

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0052359
(43) 공개일자 2012년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) D04H 1/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7005172
(22) 출원일자(국제) 2010년07월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/043880
(87) 국제공개번호 WO 2011/014754
국제공개일자 2011년02월03일
(30) 우선권주장
61/229,777 2009년07월30일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007
(72) 발명자
와케만, 마르틴 더글라스
스위스 체하-1196 글랜드 뒤 뒤 페론 70
키르호너, 올라프, 노베르트
스위스 체하-1272 제놀리어 셰민 드 트레스-
체즈-로젯
유안, 쉐메이
미국 19711 텔라웨어주 네워크 해리스 서클 51
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **내열 폴리아미드 복합 구조체 및 이들의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 복합 구조체 및 이들의 제조 방법의 분야에 관한 것이며, 특히 본 발명은 내열 폴리아미드 복합 구조체 분야에 관한 것이다.

복합 구조체는 적어도 일부가 표면 수지 조성물로 이루어진 표면을 가지며, 부직 구조체, 텍스타일, 섬유질 배팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유질 물질을 포함하며, 섬유질 물질은 매트릭스 수지 조성물로 함침된다. 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물은 a) 완전 지방족 폴리아미드로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드 수지 및 b) 2개 초과 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물로 제조된다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 일부가 표면 수지 조성물로 이루어진 표면을 가지며, 부직 구조체, 텍스타일(textile), 섬유질 배팅(batting) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 섬유질 물질 - 상기 섬유질 물질은 매트릭스 수지 조성물로 함침됨 - 을 포함하는 복합 구조체로서,

표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물이

- a) 완전 지방족 폴리아미드로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드 수지, 및
- b) 2개 초과와 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물인 복합 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 다가 알코올이 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.25 중량% 내지 대략 15 중량%의 양으로 폴리아미드 조성물에 독립적으로 존재하는 복합 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서, 하나 이상의 다가 알코올이 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.5 중량% 내지 대략 10 중량%의 양으로 독립적으로 존재하는 복합 구조체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 다가 알코올이 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 복합 구조체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 완전 지방족 폴리아미드 수지가 PA6; PA11; PA12; PA4,6; PA6,6; PA,10; PA6,12; PA10,10 및 이들의 공중합체 및 블렌드(blend)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 복합 구조체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유질 물질이 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 천연 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하는 복합 구조체.

청구항 7

제6항에 있어서, 섬유질 물질이 유리 섬유를 포함하는 복합 구조체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물이 하나 이상의 충격보강제(impact modifier), 하나 이상의 열 안정제, 하나 이상의 산화 안정제, 하나 이상의 강화제, 하나 이상의 자외선 광 안정제, 하나 이상의 난연제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 복합 구조체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 자동차, 트럭, 상업용 비행기, 항공우주산업, 철도, 가전 제품, 컴퓨터 하드웨어, 핸드헬드(hand held) 장치, 레크리에이션 및 스포츠용 구성요소, 기계용 구조적 구성요소, 빌딩용 구조적 구성요소, 광전지 또는 풍력 에너지 장비용 구조적 구성요소, 또는 기계 장치용 구조적 구성요소의 형태인 복합 구조체.

청구항 10

i) 섬유질 물질을 매트릭스 수지 조성물로 함침시키는 단계를 포함하는, 표면을 갖는 복합 구조체의 제조 방법으로서,

여기서, 섬유질 물질은 부직 구조체, 텍스타일, 섬유질 배팅 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

복합 구조체의 표면의 적어도 일부가 표면 수지 조성물로 이루어지며,

표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물이 a) 완전 지방족 폴리아미드로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드 수지 및 b) 2개 초과 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물인, 표면을 갖는 복합 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 하나 이상의 다가 알코올이 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.25 중량% 내지 대략 15 중량%의 양으로 독립적으로 폴리아미드 조성물에 존재하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 하나 이상의 다가 알코올이 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유질 물질이 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 천연 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 함침이 진공 몰딩, 인몰드(in-mold) 코팅, 크로스-다이 압출(cross-die extrusion), 인발(pultrusion), 와이어 코팅 타입 공정(wire coating type process), 라미네이션, 스탬핑(stamping), 다이어프램 성형(diaphragm forming) 또는 프레스 몰딩(press-molding)에 의해 수행되는 방법.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 복합 구조체를 성형하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 성형하는 단계가 함침시키는 단계 후에 발생하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 구조체 및 이들의 제조 방법의 분야에 관한 것이며, 특히 본 발명은 내열 폴리아미드 복합 구조체 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 필적할만하거나 월등한 기계적 성능을 가지면서 중량 저감 및 비용 절감을 위해 금속 부품을 대체할 목적으로, 섬유질 물질을 함유하는 중합체 매트릭스를 포함하는 복합 물질에 기초한 구조체가 개발되었다. 이러한 관심이 증가함에 따라, 섬유 강화 플라스틱 복합 구조체가 섬유질 물질과 중합체 매트릭스의 조합으로부터 기인한 그들의 우수한 물리적 특성 때문에 고안되었으며 다양한 최종 용도 응용에 사용된다. 복합 구조체의 특성을 최적화하기 위해 섬유질 물질의 중합체 매트릭스로의 함침을 개선하기 위한 제조 기술이 개발되었다.

[0003] 예를 들어, 자동차 및 항공우주산업 응용에서의 구조적 부품과 같은 고수요의 응용에서, 가벼운 중량, 높은 강도 및 내온도성(temperature resistance)의 독특한 조합 때문에 복합 물질이 요구된다.

[0004] 고성능 복합 구조체는 중합체 매트릭스로서 열경화성 수지 또는 열가소성 수지를 이용하여 얻을 수 있다. 열가소성계 복합 구조체는 열경화성계 복합 구조체에 대하여 몇몇 이점, 예를 들어 그들이 열과 압력을 가함으로써 후성형되거나 재처리될 수 있다는 점; 경화 단계가 필요하지 않기 때문에 복합 구조체의 제조에 필요한 시간이 감소된다는 점; 및 그들이 증가된 재활용 가능성을 갖는 점을 제시한다. 사실상, 열경화성 수지를 위

한 가교결합의 시간 소모적인 화학 반응(경화)은 열가소성 물질의 가공 동안에는 필요하지 않다.

- [0005] 열가소성 수지 중에서, 폴리아미드 수지는 복합 구조체의 제조에 특히 잘 맞다. 열가소성 폴리아미드 조성물은 자동차에 사용되는 부품, 전기/전자 부품, 가전 제품 및 가구를 비롯한 넓은 범위의 응용에서 사용하기 바람직하며, 그 이유는 그들의 우수한 기계적 특성, 내열성, 내충격성 및 내화학성 때문이며 그리고 그들이 다양한 정도의 정교함 및 복잡성(complexity and intricacy)을 갖는 다양한 물품으로 편리하고 융통성 있게 성형될 수 있기 때문이다.
- [0006] 미국 특허 제4,255,219호에는 복합체 형성에 유용한 열가소성 시트 물질이 개시되어 있다. 개시된 열가소성 시트 물질은 폴리아미드 6 및 2염기성 카복실산 또는 이들의 무수물 또는 에스테르로 제조되며, 시트를 긴 유리 섬유와 적어도 하나의 강화 매트(mat)와 함께 적층하고, 가압 하에 가열함으로써 복합체로 형성된다. 하지만, 폴리아미드 6으로 제조된 복합체는, 예를 들어, -40℃ 내지 +120℃와 같은 전형적인 최종 용도 응용 온도 범위에 걸쳐 그들의 기계적 특성의 손실을 나타낼 수 있다.
- [0007] 복합 구조체의 제조를 향상시키고, 섬유질 물질의 더 용이하고, 짧으면서 균일한 함침(impregnation)을 가능하게 하려는 목적으로, 중합체 매트릭스의 용융 점도를 감소시키기 위한 몇몇 방법이 개발되었다. 가능한 낮은 용융 점도를 가짐으로써, 중합체 조성물은 더 빠르게 유동하고, 이에 따라, 가공하기 더 용이하며, 섬유질 물질의 함침이 더 빠르고 더 나아진다. 중합체 매트릭스의 용융 점도를 감소시킴으로써, 목적하는 함침 정도에 도달하는데 필요한 제한 함침 시간이 단축될 수 있으며, 이에 의해 전반적인 제조 속도가 증가되고, 이에 따라 구조체 제조의 생산성 증가 및 더 짧은 사이클의 시간과 관련된 에너지 소모의 감소가 야기되며, 이는 또한 환경에 대한 염려에 대해서도 유익하다.
- [0008] 프랑스 특허 2,158,422호에는 저분자량 폴리아미드 매트릭스 및 강화 섬유로 제조된 복합 구조체가 개시되어 있다. 저분자량의 폴리아미드 때문에, 폴리아미드는 낮은 점도를 갖는다. 낮은 점도의 폴리아미드 매트릭스는 강화 섬유의 충분한 함침을 가능하게 한다. 그럼에도 불구하고, 저분자량 폴리아미드의 사용은 복합 구조체의 불량한 기계적 특성과 관련될 수 있다.
- [0009] 미국 특허 7,323,241호에는 강화 섬유 및 성상 구조를 갖는 분지형 폴리아미드 수지로 제조된 복합 구조체가 개시되어 있다. 성상 구조를 갖는 개시된 폴리아미드는 용융된 상태에서 높은 유동성을 나타내는 것으로 말해지며, 이에 따라 강화 섬유의 우수한 함침을 가능하게 하여, 우수한 기계적 특성을 갖는 복합 구조체를 형성한다.
- [0010] 섬유질 물질의 함침을 향상시키거나 촉진시키기 위한 고유동성 폴리아미드 조성물을 사용하는 기존의 기법은 예를 들어, 자동차 분야에서와 같은 고수요의 응용에 이상적이지 않은 복합 구조체를 야기한다. 실제로, 예를 들어, 고온 저항성 구조체를 갖기 위한 자동차 분야에서의 현재의 일반적인 요구가 있다. 이러한 고온 저항성 구조체는 이들이 자동차의 언더후드(underhood) 영역에서 종종 도달되는 것과 같이 120℃ 초과 또는 심지어는 200℃ 초과의 온도에 노출되는 경우에 이들의 기계적 특성을 유지하거나, 또는 예를 들어, 90℃와 같은 중간 온도에서의 장기간 노출 동안 이들의 기계적 특성을 유지하는데 필요하다. 플라스틱 부품이 이러한 시간 및 온도의 조합에 노출되는 경우에, 중합체의 열산화로 인해 기계적 특성이 감소하는 경향이 있는 것이 공통의 현상이다. 이러한 현상을 열노화라고 부른다.
- [0011] 불행히도, 기존의 기술은 중합체에 의한 섬유질 물질의 함침 속도의 면에서 용이하면서 효율적인 가공성, 우수한 내열성 및 장기간 고온 노출에 대한 기계적 특성의 우수한 유지력을 결합시키지 못했다.
- [0012] 우수한 용융 리올로지(rheology)를 갖는 매트릭스 수지 조성물로 용이하고 신속하면서 효율적으로 함침될 수 있는 섬유질 물질을 포함하며, 장기간 고온 노출에 대한 우수한 저항성을 나타내는 복합 구조체가 필요하다.
- 발명의 내용**
- [0013] 상기 언급된 문제는 적어도 일부가 표면 수지 조성물로 이루어진 표면을 가지며, 부직 구조체, 텍스타일, 섬유질 배팅 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 섬유질 물질을 포함하는 복합 구조체에 의해 극복될 수 있음이 관찰되었으며, 상기 섬유질 물질은 매트릭스 수지 조성물로 함침되고, 여기서, 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물은 a) 완전 지방족 폴리아미드로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드 수지 및 b) 2개 초과와 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물이다.
- [0014] 제2 태양에서, 본 발명은 복합 구조체의 제조 방법을 제공한다. 상기에 기재된 복합 구조체의 제조 방법은 i) 섬유질 물질을 매트릭스 수지 조성물로 함침시키는 단계를 포함하며, 여기서 복합 구조체의 표면의 적어도

일부는 표면 수지 조성물로 이루어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명에 따른 복합 구조체는 장기간 고온 노출 시에 우수한 내열성, 기계적 특성의 우수한 지속력을 나타내며, 섬유질 물질을 함침시키는데 사용되는 매트릭스 수지의 최적의 용융 리올로지 때문에, 효율적인 방식으로, 그리고 더 낮은 비용으로 제조될 수 있다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 어구 "약" 및 "대략"은 대상이 되는 양 또는 값이 지정된 값이거나 그 값 부근의 약간 다른 값일 수 있음을 의미하고자 한다. 이 어구는 유사한 값이 본 발명에 따른 등가의 결과 또는 영향을 조장함을 표현하고자 한다.
- [0017] 본 명세서에서 사용되는 용어 "고온 장기간 노출"은 노출 인자, 즉 시간 및 온도의 조합을 지칭한다. 자동차의 언더부드 영역에서 도달되는 조건(예를 들어, 120℃ 이상, 바람직하게는 160℃ 이상, 더욱 바람직하게는 180℃ 이상, 더더욱 바람직하게는 200℃ 이상의 온도와 500시간 이상, 바람직하게는 1000시간 이상의 노화 또는 노출에서)과 같은 중합체의 수명의 조건 하에서 또는 실험실 조건 하에서 열노화 성능을 나타내는 중합체는 더 낮은 온도에서 훨씬 더 긴 기간의 노화 또는 노출에 대해 유사한 성능을 나타내는 것으로 보여질 수 있다. 중합체 분해의 반응속도 상수의 온도 의존성은 예를 들어, 문헌[Journal of Materials Science, 1999, 34, 843-849]에서와 같은 문헌에 공지되어 있으며, 아레니우스 법칙에 의해 기재되며; 예로서, 180℃에서 500시간 동안의 노화는 80℃에서 12년 동안의 노화와 거의 동등하다.
- [0018] 본 발명은 복합 구조체 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합 구조체는 매트릭스 수지 조성물로 함침되는 섬유질 물질을 포함한다. 복합 구조체의 표면의 적어도 일부는 표면 수지 조성물로 이루어진다. 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 용어 "섬유질 물질이 매트릭스 수지 조성물로 함침된다"는 것은 매트릭스 수지 조성물이 섬유질 물질을 캡슐화하고 매립하여 매트릭스 수지 조성물에 의해 실질적으로 둘러싸인 섬유질 물질의 상호침입 네트워크(interpenetrating network)를 형성함을 의미한다. 본 명세서에서의 목적상 "섬유"라는 용어는 그 길이에 수직인 그 단면 영역을 가로지르는 폭에 대한 길이의 비가 큰 거시적으로 균질한 바디(body)로서 정의된다. 섬유 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로 원형이다. 섬유질 물질은 당업자에게 알려진 임의의 적합한 형태일 수 있으며, 바람직하게는 부직 구조체, 텍스타일, 섬유질 배팅 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된다. 부직 구조체는 랜덤 섬유 배향 또는 정렬된 섬유질 구조로부터 선택될 수 있다. 랜덤 섬유 배향의 예는 매트, 니들 매트(needled mat) 또는 펠트 형태일 수 있는 초핑된(chopped) 연속 물질을 제한없이 포함한다. 정렬된 섬유질 구조의 예는 일방향성 섬유 가닥(strand), 이방향성 가닥, 다방향성 가닥, 다축 텍스타일을 제한없이 포함한다. 텍스타일은 직조 형태, 니트, 브레이드(braid) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 섬유질 물질은 연속적인 또는 불연속적인 형태일 수 있다. 복합 구조체의 최종 용도 응용 및 요구되는 기계적 특성에 따라, 몇몇의 동일한 섬유질 물질 또는 상이한 섬유질 물질의 조합을 사용함에 의해 하나 초과인 섬유질 물질이 사용될 수 있으며, 즉, 본 발명에 따른 복합 구조체는 하나 이상의 섬유질 물질을 포함할 수 있다. 상이한 섬유질 물질의 조합의 예는 예컨대 중앙층으로 배치되는 평면의 랜덤 매트와 같은 부직 구조체, 및 외층으로 배치되는 하나 이상의 직조된 연속 섬유질 물질을 포함하는 조합이다. 그러한 조합은 복합 구조체의 처리의 개선 및 균일성의 개선을 가능하게 하여, 개선된 기계적 특성으로 이어진다. 섬유질 물질은, 물질 또는 물질의 혼합물이 매트릭스 수지 조성물과 표면 수지 조성물에 의한 함침 동안 사용되는 처리 조건을 견디다면, 임의의 적합한 물질 또는 물질의 혼합물로 제조될 수 있다.
- [0020] 바람직하게는, 섬유질 물질은 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 흑연 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 천연 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하며; 더욱 바람직하게는 섬유질 물질은 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 천연 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함하며; 더욱 더 바람직하게는 섬유질 물질은 유리 섬유, 탄소 섬유 및 아라미드 섬유 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 천연 섬유는 식물 기원 또는 동물 기원의 물질 중 임의의 것을 의미한다. 사용되는 경우, 천연 섬유는 바람직하게는 식물 공급원, 예를 들어, 종자모 (예를 들어, 목화), 줄기 식물 (예를 들어, 대마, 아마, 대나무; 인피 섬유 및 코어 섬유 둘 모두), 잎 식물 (예를 들어, 사이잘삼 및 마닐라삼), 농업 섬유 (예를 들어, 곡식 짚, 옥수수 속대, 왕겨 및 코코넛 헤어) 또는 리그노셀룰로직 섬유(lignocellulosic fiber)(예를 들어, 목재, 목섬유, 목분, 종이 및 목재-관련 물질)로부터 유도된다. 상기에 언급한 바와 같이, 하나 초과인 섬유질 물질이 사용될 수 있다. 예컨대 유리 섬유 또는 천연 섬유로 제조된 하나 이상의 중앙층 및 탄소 섬유 또는 유리 섬유로 제조된 하나 이상의 표면 층을 포함하는 복합 구조체와 같은, 상이한 섬유로 제조된 섬유질 물질의 조합이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 섬유

질 물질은 직조 구조체, 부직 구조체 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 여기서, 상기 구조체는 유리 섬유로 제조되며 유리 섬유는 직경이 8 내지 30 μm 이고 바람직하게는 직경이 10 내지 24 μm 인 E-유리 필라멘트이다.

[0021] 섬유질 물질은 열가소성 물질과 상기에 기재된 물질을 추가로 함유할 수 있으며, 예를 들어 섬유질 물질은 혼합되거나 함께 직조된 안(yarn)의 형태, 또는 직조 또는 부직 형태로의 후속 처리에 적합한 열가소성 물질로 제조된 분말이 함침된 섬유질 물질, 또는 일방향 물질로 사용하기 위한 혼합물일 수 있다.

[0022] 바람직하게는 복합 구조체, 즉 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물과 병용하는 섬유질 물질에서 섬유질 물질과 중합체 물질 간의 비는 섬유질 물질이 적어도 30%이며, 더욱 바람직하게는 섬유질 물질이 40% 내지 60%이며, 상기 백분율은 복합 구조체의 총 부피를 기준으로 하는 부피 백분율이다.

[0023] 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물은 a) 하나 이상의 폴리아미드 수지 및 b) 2개 초과 하이드록실기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물이다. 바람직하게는, 하나 이상의 폴리아미드 수지는 완전 지방족 폴리아미드로부터 선택된다. 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물은 동일하거나 상이할 수 있다. 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물이 상이한 경우, 이는 구성요소 a), 즉, 하나 이상의 폴리아미드 수지 및/또는 구성요소 b), 즉 2개 초과 하이드록실기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올이 동일하지 않고/거나 구성요소 a) 및 b)의 양이 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물에서 상이함을 의미한다. 폴리아미드 수지는 하나 이상의 다이카복실산과 하나 이상의 다이아민의 축합 생성물, 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산, 및/또는 하나 이상의 환형 락탐의 개환 중합 생성물이다. "반-방향족"이라는 용어는 지방족 카복실산 단량체(들)와 지방족 다이아민 단량체(들)를 포함하는 폴리아미드 수지를 기술하는 "완전 지방족"과 비교하여 적어도 일부의 방향족 카복실산 단량체(들) 및 지방족 다이아민 단량체(들)를 포함하는 폴리아미드 수지를 기술한다.

[0024] 완전 지방족 폴리아미드 수지는 지방족 및 지환족 단량체, 예를 들어 다이아민, 다이카복실산, 락탐, 아미노카복실산 및 이들의 반응성 등가물로부터 형성된다. 적합한 아미노카복실산은 11-아미노도데칸산을 포함한다. 본 발명의 맥락에서, "완전 지방족 폴리아미드 수지"라는 용어는 둘 이상의 그러한 단량체로부터 유도된 공중합체 및 둘 이상의 완전 지방족 폴리아미드 수지의 블렌드(blend)를 또한 지칭한다. 선형, 분지형 및 환형 단량체가 사용될 수 있다.

[0025] 완전 지방족 폴리아미드 수지에 포함되는 카복실산 단량체에는, 예를 들어, 아디프산(C6), 피멜산(C7), 수베르산(C8), 아젤라산(C9), 세바스산(C10), 도데칸이산(C12) 및 테트라데칸이산(C14)과 같은 지방족 카복실산이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 다이아민은 테트라메틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 옥타메틸렌 다이아민, 데카메틸렌 다이아민, 2-메틸헵타메틸렌 다이아민, 2-에틸테트라메틸렌 다이아민, 2-메틸옥타메틸렌 다이아민; 트라이메틸헥사메틸렌 다이아민 및/또는 이들의 혼합물을 포함하나 이로 한정되지 않는, 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 다이아민 중에서 선택될 수 있다. 완전 지방족 폴리아미드 수지의 적합한 예에는 PA6; PA6,6; PA4,6; PA6,10; PA6,12; PA6,14; P 6,13; PA 6,15; PA6,16; PA11; PA 12; PA10; PA 9,12; PA9,13; PA9,14; PA9,15; P 6,16; PA9,36; PA10,10; PA10,12; PA10,13; PA10,14; PA12,10; PA12,12; PA12,13; 12,14 및 이들의 공중합체 및 블렌드가 포함된다. 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물에 포함되는 완전 지방족 폴리아미드 수지의 바람직한 예에는 PA6, PA11, PA12, PA4,6, PA6,6, PA,10; PA6,12; PA10,10 및 이들의 공중합체 및 블렌드가 포함된다.

[0026] 폴리아미드 조성물은 하나 이상의 반-방향족 폴리아미드를 추가로 포함할 수 있다. 반-방향족 폴리아미드 수지는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 또는 고급 중합체이며, 여기서, 산 단량체의 적어도 한 부분은 하나 이상의 방향족 카복실산으로부터 선택된다. 하나 이상의 방향족 카복실산은 테레프탈산 또는 테레프탈산과 하나 이상의 다른 카복실산의 혼합물 - 아이소프탈산, 예컨대 2-메틸테레프탈산과 같은 치환된 프탈산, 및 나프탈렌다이카복실산의 비치환 또는 치환된 이성체와 같음 - 일 수 있으며, 여기서 카복실산 구성요소는 55 몰% 이상의 테레프탈산을 함유한다(몰%는 카복실산 혼합물을 기준으로 함). 바람직하게는, 하나 이상의 방향족 카복실산은 테레프탈산, 아이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 카복실산은 테레프탈산과 아이소프탈산의 혼합물이며, 여기서 혼합물은 바람직하게는 적어도 55 몰%의 테레프탈산을 함유한다. 더욱이, 하나 이상의 카복실산은 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 및 도데칸이산과 같은 하나 이상의 지방족 카복실산과 혼합될 수 있으며, 아디프산이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 반-방향족 폴리아미드 수지의 하나 이상의 카복실산 혼합물에 포함된 테레프탈산과 아디프산의 혼합물은 적어도 25 몰%의 테레프탈산을 함유한다. 반-방향족 폴리아미드 수지는 테트라메틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 옥타메틸렌 다이아민, 노나메틸렌 다이아민, 데카메틸렌 다이아민, 2-메틸헵

타메틸렌 다이아민, 2-에틸테트라메틸렌 다이아민, 2-메틸옥타메틸렌 다이아민; 트라이메틸헥사메틸렌 다이아민, 비스(p-아미노사이클로헥실)메탄; m-자일릴렌 다이아민; p-자일릴렌 다이아민 및/또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는 4개 이상의 탄소 원자를 가진 다이아민 중에서 선택될 수 있는 하나 이상의 다이아민을 포함한다. 반-방향족 폴리아미드 수지의 적합한 예에는 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 6,T), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 9,T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 10,T), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 12,T), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,T/6,6), 헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드 (6,T/6,I), 폴리(m-자일릴렌 아디프아미드) (폴리아미드 MXD,6), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,T/6,6), 헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸펜타메틸렌 테레프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,T/D,T), 헥사메틸렌 아디프아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드 코폴리아미드 (폴리아미드 6,6/6,T/6,I); 폴리(카프로락탐-헥사메틸렌 테레프탈아미드) (폴리아미드 6/6,T) 및 이들의 공중합체 및 블렌드가 포함된다. 반-방향족 폴리아미드 수지의 바람직한 예에는 PA6,T; PA6,T/6,6, PA6,T/6,I; PAMXD,6; PA6,T/D,T 및 이들의 공중합체 및 블렌드가 포함된다.

[0027] 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물은 2개 초과와 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 포함하는 폴리아미드 조성물로부터 선택된다. 바람직하게는, 하나 이상의 다가 알코올은 독립적으로, 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.25 중량% 내지 대략 15 중량%, 더욱 바람직하게는 대략 0.5 중량% 내지 대략 10 중량%, 더더욱 바람직하게는 0.5 중량% 내지 대략 5 중량%의 양으로 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물 중에 존재한다.

[0028] 하나 이상의 다가 알코올은 2개 초과와 하이드록실 기를 포함하는 지방족 하이드록실 화합물, 2개 초과와 하이드록실 기를 포함하는 지방족-지환족 화합물, 2개 초과와 하이드록실 기를 포함하는 지환족 화합물 및 2개 초과와 하이드록실 기를 갖는 당류로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0029] 다가 알코올 중의 지방족 사슬은 탄소 원자뿐만 아니라 예를 들어, 질소, 산소 및 황 원자로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 헤테로 원자도 포함할 수 있다. 다가 알코올에 존재하는 지환족 고리는 단환식일 수 있거나 또는 이환식 또는 다환식 고리 시스템의 일부일 수 있고 탄소환식 또는 복소환식일 수 있다. 다가 알코올에 존재하는 복소환식 고리는 단환식일 수 있거나 또는 이환식 또는 다환식 고리 시스템의 일부일 수 있으며 예를 들어, 질소, 산소 및 황 원자로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 하나 이상의 다가 알코올은 하나 이상의 치환체, 예를 들어, 에테르, 카복실산, 카복실산 아미드 또는 카복실산 에스테르 기를 포함할 수 있다.

[0030] 2개 초과와 하이드록실 기를 함유하는 다가 알코올의 예에는 비제한적으로 트라이올, 예컨대 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 2,3-다이-(2'-하이드록시에틸)-사이클로헥산-1-올, 헥산-1,2,6-트라이올, 1,1,1-트리스-(하이드록시메틸)에탄, 3-(2'-하이드록시에톡시)-프로판-1,2-다이올, 3-(2'-하이드록시프로폭시)-프로판-1,2-다이올, 2-(2'-하이드록시에톡시)-헥산-1,2-다이올, 6-(2'-하이드록시프로폭시)-헥산-1,2-다이올, 1,1,1-트리스-[(2'-하이드록시에톡시)-메틸]-에탄, 1,1,1-트리스-[(2'-하이드록시프로폭시)-메틸]-프로판, 1,1,1-트리스-(4'-하이드록시페닐)-에탄, 1,1,1-트리스-(하이드록시페닐)-프로판, 1,1,3-트리스-(다이하이드록시-3-메틸페닐)-프로판, 1,1,4-트리스-(다이하이드록시페닐)-부탄, 1,1,5-트리스-(하이드록시페닐)-3-메틸펜탄, 다이-트라이메틸올프로판, 트라이메틸올프로판 에톡실레이트, 또는 트라이메틸올프로판 프로폭실레이트; 폴리올, 예컨대 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨 및 트라이펜타에리트리톨; 및 2개 초과와 하이드록실 기를 갖는 당류, 예컨대 사이클로덱스트린, D-만노오스, 글루코오스, 갈락토오스, 수크로오스, 프락토오스, 자일로오스, 아라비노오스, D-만니톨, D-소르비톨, D- 또는 L-아라비톨, 자일리톨, 아이디톨, 탈리톨, 알리톨, 알트리톨, 구일리톨(gulitol), 에리트리톨, 트레이톨, 및 D-굴론산-γ-락톤 등이 포함된다.

[0031] 바람직한 다가 알코올은 적어도 1개의 원자만큼 서로 떨어져 있는 각각의 탄소 원자에 부착된 한 쌍의 하이드록실 기를 갖는 것들을 포함한다. 특히 바람직한 다가 알코올은 한 쌍의 하이드록실 기가 단일의 탄소 원자만큼 서로 떨어져 있는 각각의 탄소 원자에 부착된 것들이다.

[0032] 바람직하게는, 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물에 포함되는 하나 이상의 다가 알코올은 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨, 다이-트라이메틸올프로판, D-만니톨, D-소르비톨, 자일리톨 및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는, 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물에 포함되는 하나 이상의 다가 알코올은 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨, 펜타에리트리톨 및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된다. 더더욱 바람직하게는, 본 명세서에 기재된 폴리아미드

조성물에 포함되는 하나 이상의 다가 알코올은 다이펜타에리트리톨 및/또는 펜타에리트리톨이다.

[0033]

표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 하나 이상의 충격보강제(impact modifier), 하나 이상의 열 안정제, 하나 이상의 산화 안정제, 하나 이상의 강화제, 하나 이상의 자외선 광 안정제, 하나 이상의 난연제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0034]

바람직한 충격보강제에는 카복실-치환된 폴리올레핀, 이오노머 및/또는 이들의 혼합물을 비롯하여, 폴리아미드 조성물에 전형적으로 사용되는 것이 포함된다. 카복실-치환된 폴리올레핀은 카복실 부분이 폴리올레핀 골격 그 자체 상에 또는 측쇄 상에 부착된 폴리올레핀이다. "카복실 부분"은 카복실 기, 예를 들어 다이카복실산, 다이에스테르, 다이카복실 모노에스테르, 산 무수물, 및 모노카복실산 및 모노카복실 에스테르 중 하나 이상을 의미한다. 유용한 충격보강제에는 다이카복실-치환된 폴리올레핀이 포함되는데, 이는 다이카복실 부분이 폴리올레핀 골격 그 자체 상에 또는 측쇄 상에 부착된 폴리올레핀이다. "다이카복실 부분"은 다이카복실 기, 예를 들어 다이카복실산, 다이에스테르, 다이카복실 모노에스테르, 및 산 무수물 중 하나 이상을 의미한다. 충격보강제는 에틸렌/알파-올레핀 폴리올레핀, 에컨대 에틸렌/옥텐을 기체로 할 수 있다. 다이엔 단량체, 예를 들어 1,4-부타다이엔; 1,4-헥사다이엔; 또는 다이사이클로펜타다이엔이 폴리올레핀의 제조에 임의로 사용될 수 있다. 바람직한 폴리올레핀에는 에틸렌-프로필렌-다이엔(EPDM) 및 스티렌-에틸렌-부타다이엔-스티렌(SEBS) 중합체가 포함된다. 더욱 바람직한 폴리올레핀에는 에틸렌-프로필렌-다이엔(EPDM)이 포함되며, 여기서, 용어 "EPDM"은 에틸렌, 3 내지 10개 탄소 원자를 갖는 알파 올레핀 및 공중합성 비-공액 다이엔, 예컨대 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 다이사이클로펜타다이엔, 1,4-헥사다이엔 등의 삼원공중합체를 의미한다. 당업자에 의해 이해될 것과 같이, 충격보강제는 거기에 부착된 하나 이상의 카복실 부분을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 카복실 부분은 불포화 카복실-함유 단량체와 공중합함으로써 폴리올레핀의 제조 중에 도입될 수 있다. 에틸렌과 말레산 무수물 모노에틸 에스테르의 공중합체가 바람직하다. 카복실 부분은 또한 폴리올레핀에 카복실 부분을 포함하는 불포화 화합물, 예를 들어 산, 에스테르, 이산(diacid), 다이에스테르, 산 에스테르, 또는 무수물을 그래프팅함으로써 도입될 수 있다. 바람직한 그래프팅체는 말레산 무수물이다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 EPDM 중합체와 같은 폴리올레핀과, 카복실 부분을 포함하는 불포화 화합물이 그래프팅된 폴리올레핀의 블렌드가 충격보강제로서 사용될 수 있다. 충격보강제는 이오노머를 기체로 할 수 있다. "이오노머"는 금속 양이온, 예를 들어 아연, 나트륨 또는 리튬 등으로 중화되거나 이로 부분적으로 중화된, 카복실 기 함유 중합체를 의미한다. 이오노머의 예는 미국 특허 3,264,272호 및 4,187,358호에 기재되어 있다. 적합한 카복실 기 함유 중합체의 예에는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 에틸렌/메타크릴산 공중합체가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 카복실 기 함유 중합체는 또한 하나 이상의 추가 단량체, 예를 들어 비제한적으로 부틸 아크릴레이트로부터 유도될 수 있다. 아연 염이 바람직한 중화제이다. 이오노머는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE)로부터 상표명 설린(Surlyn)²으로 구매가능하다. 존재할 경우, 하나 이상의 충격보강제는 경우에 따라 표면 수지 조성물 또는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 30 중량%, 또는 바람직하게는 대략 3 내지 대략 25 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 5 내지 대략 20 중량%로 포함된다.

[0035]

표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 하나 이상의 열 안정제를 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 열 안정제는 바람직하게는 구리 염 및/또는 그 유도체, 장애 아민 산화방지제, 인 산화방지제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 구리 염 및/또는 할로겐화물 화합물과 조합된 유도체로부터 선택되며, 장애 페놀 산화방지제, 장애 아민 산화방지제, 인 산화방지제 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 구리 염 및/또는 그 유도체의 예에는 할로겐화구리 또는 아세트산구리; 2가 망간 염 및/또는 이들의 유도체 및 이들의 혼합물이 제한없이 포함된다. 바람직하게는, 구리 염 및/또는 유도체는 할로겐화물 화합물 및/또는 인 화합물과 조합되어 사용되며, 더욱 바람직하게는 구리 염은 요오드화물 또는 브롬화물 화합물과 조합되어 사용되며, 더욱 더 바람직하게는 요오드화칼륨 또는 브롬화칼륨과 조합되어 사용된다. 존재할 경우, 하나 이상의 열 안정제는 경우에 따라 표면 수지 조성물 또는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.1 내지 대략 3 중량%, 또는 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 1 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 0.7 중량%의 양으로 존재한다. 하나 이상의 열 안정제의 첨가는 제조 동안 복합 구조체의 열 안정성을 추가로 개선시키고(즉, 저하된 분자량의 감소가 수득됨), 아울러 사용시 그리고 시간에 따른 열 안정성을 추가로 개선시킨다. 개선된 열 안정성에 더하여, 하나 이상의 열 안정제가 존재함으로써 복합 구조체의 합침 동안 사용되는 온도의 증가를 가능하게 하여 본 명세서에 기재된 매트릭스 수지 및/또는 폴리아미드 조성물의 용융 점도를 감소시킬 수 있다. 매트릭스 수지 및/또는 폴리아미드 표면 수지 조성물의 용융 점도의 감소 결과, 합침 속도가 증가될 수 있다.

- [0036] 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은, 예를 들어 인 산화방지제(예를 들어, 포스포이트 또는 포스포나이트 안정제), 장애 페놀 안정제, 방향족 아민 안정제, 티오에스테르, 및 고온 응용이 이용되는 경우 중합체의 열 유도 산화를 방해하는 페놀계 산화방지제와 같은 하나 이상의 산화 안정제를 추가로 함유할 수 있다. 존재할 경우, 하나 이상의 산화 안정제는 경우에 따라 표면 수지 조성물 또는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.1 내지 대략 3 중량%, 또는 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 1 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 0.7 중량%로 포함된다.
- [0037] 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 유리 섬유, 유리 플레이크, 탄소 섬유, 운모, 규회석, 탄산칼슘, 활석, 하소된 점토, 카올린, 황산마그네슘, 규산마그네슘, 황산바륨, 이산화티타늄, 소듐 알루미늄 카보네이트, 바륨 페라이트, 및 티탄산칼륨과 같은 하나 이상의 강화제를 추가로 함유할 수 있다. 존재할 경우, 하나 이상의 강화제는 경우에 따라 표면 수지 조성물 또는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 1 내지 대략 60 중량%, 바람직하게는 대략 1 내지 대략 40 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 1 내지 대략 35 중량%의 양으로 존재한다.
- [0038] 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 장애 아민 광 안정제(HALS), 카본 블랙, 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아아졸, 및 벤조페논과 같은 하나 이상의 자외선 광 안정제를 추가로 함유할 수 있다.
- [0039] 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 하나 이상의 난연제, 예를 들어, 금속 산화물(여기서, 금속은 알루미늄, 철, 티타늄, 망간, 마그네슘, 지르코늄, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 구리 및 텅스텐일 수 있음), 금속 분말(여기서, 금속은 알루미늄, 철, 티타늄, 망간, 아연, 몰리브덴, 코발트, 비스무스, 크롬, 주석, 안티몬, 니켈, 구리 및 텅스텐일 수 있음), 금속염, 예를 들어, 붕산아연, 메타붕산아연, 메타붕산바륨, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘 및 탄산바륨, 금속 포스포네이트(여기서, 금속은 알루미늄, 아연 및 칼슘일 수 있음), 데카브로모다이페닐 에테르와 같은 할로젠화 유기 화합물, 폴리(브로모스티렌) 및 브롬화 폴리스티렌과 같은 할로젠화 중합체, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 폴리포스페이트, 적린 등을 추가로 함유할 수 있다.
- [0040] 매트릭스 수지 조성물의 용융 점도를 추가로 감소시키기 위한 목적으로, 본 명세서에 기재된 매트릭스 수지 조성물은 과다분지형(hyperbranched) 중합체(수지상 또는 고도의 분지형 중합체, 수지상 거대분자 또는 가지상(arborescent) 중합체로도 알려져 있는), 분자 사슬 절단제(breaking agent) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 리올로지 개질제를 추가로 포함할 수 있다. 과다분지형 중합체는 나무상 구조를 갖는 3차원 고도의 분지형 분자이다. 과다분지형 중합체는 하나의 분지화 공단량체 단위를 포함하는 거대분자이다. 분지화 단위는 분지화 층 및 임의로 핵(코어(core)로도 알려져 있음), 하나 이상의 이격층(spacing layer) 및/또는 사슬 종결 분자의 층을 포함한다. 분지화 층의 계속된 복제는 증가된 분지 다중도, 분지 밀도 및 다른 분자에 비해 증가된 수의 말단 작용기를 제공한다. 바람직한 과다분지형 중합체에는 과다분지형 폴리에스테르가 포함된다. 과다분지형 중합체의 바람직한 예는 미국 특허 제5,418,301호, 미국 특허 출원 공개 제2007/0173617호에 기재된 것들이다. 열가소성 수지에서 그러한 과다분지형 중합체의 이용은 미국 특허 제6,225,404호, 제6,497,959호, 제6,663,966호, 국제특허 공개 WO 2003/004546호, 유럽 특허 EP 1424360호 및 국제특허 공개 WO 2004/111126호에 개시된다. 이러한 문헌은 열가소성 조성물에 과다분지형 중합체성 폴리에스테르 거대분자를 첨가하면 조성물의 용융 점도의 감소로 인해 리올로지 및 기계적 특성의 개선으로 이어지며, 따라서 열가소성 조성물의 가공성의 개선으로 이어짐을 교시한다. 존재할 경우, 하나 이상의 과다분지형 중합체는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.05 내지 대략 10 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 5 중량%로 포함된다. 분자 사슬 절단제의 예는 지방족 다이카복실산 및 방향족 다이카복실산을 제한없이 포함한다. 그 구체적 예는 옥살산, 말론산, 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 및 프탈산의 이성체이다. 존재할 경우, 하나 이상의 분자 사슬 절단제는 매트릭스 수지 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.05 내지 대략 5 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 3 중량%로 포함된다.
- [0041] 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 유동 향상 첨가제, 윤활제, 대전방지제, 착색제(염료, 안료, 카본 블랙(carbon black) 등을 포함), 난연제, 핵화제, 결정화 촉진제 및 중합체 배합 분야에 알려진 다른 가공 조제를 제한없이 포함하는 개질제 및 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [0042] 상기에 기재된 충전제, 개질제 및 기타 성분들은 당업계에 잘 알려진 양 및 형태 - 입자 치수들 중 적어도 하나가 1 내지 1000 nm의 범위인 이른바 나노-물질의 형태를 포함함 - 로 존재할 수 있다.

- [0043] 바람직한 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 하기의 폴리아미드 조성물이다: a) 폴리아미드 수지, 바람직하게는 아디프산 및 1,6-헥사메틸렌디아민(PA6,6)으로 제조된 폴리아미드 공중합체, 및 b) 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.5 중량% 내지 대략 5 중량%의 다이펜타에리트릴톨을 포함하는 폴리아미드 조성물. 이러한 조성물은 하나 이상의 열 안정제를 추가로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 하나 이상의 열 안정제는 할로겐화물 화합물과 조합된 구리 염, 더욱 바람직하게는 요오드화칼륨과 조합된 요오드화구리로부터 선택된다. 존재할 경우, 하나 이상의 열 안정제는 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 대략 0.1 내지 대략 0.7 중량%의 양으로 존재한다.
- [0044] 바람직하게는, 표면 수지 조성물 및/또는 매트릭스 수지 조성물은 용융 혼합된 블렌드이며, 여기서 중합체성 성분 전부는 서로 잘 분산되며, 비중합체성 성분 전부는 중합체 매트릭스 내에 잘 분산되고 중합체 매트릭스에 의해 결합되어 블렌드가 통합된 중합체(unified whole)를 형성하게 된다. 임의의 용융 혼합 방법을 사용하여 본 발명의 중합체성 성분과 비중합체성 성분을 조합할 수 있다. 예를 들어, 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 용융 혼합기, 예를 들어 단축 또는 이축 압출기; 블렌더(blender); 단축 또는 이축 혼련기(kneader); 또는 밴버리(Banbury) 혼합기에 모두를 한꺼번에 단일 단계 첨가를 통하여 또는 단계식으로 첨가하고, 이어서 용융 혼합할 수 있다. 단계식으로 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 첨가할 때에는, 중합체성 성분 및/또는 비중합체성 성분의 일부를 먼저 첨가하고 나머지 중합체성 성분과 용융 혼합하고, 비중합체성 성분을 후속적으로 첨가하고 잘 혼합된 조성물이 얻어질 때까지 추가로 용융 혼합한다.
- [0045] 최종 용도 응용에 따라, 본 발명에 따른 복합 구조체는 임의의 형상을 가질 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 복합 구조체는 시트 구조의 형태이다. 제1 요소는 가요성일 수 있으며, 이 경우 감길(rolled) 수 있다.
- [0046] 다른 태양에서, 본 발명은 상기에 개시된 복합 구조체의 제조 방법 및 그 방법으로부터 얻은 복합 구조체에 관한 것이다. 표면을 갖는 복합 구조체의 제조 방법은 i) 섬유질 물질을 매트릭스 수지 조성물로 함침시키는 단계를 포함하며, 여기서 복합 구조체의 표면의 적어도 일부는 표면 수지 조성물로 이루어진다. 바람직하게는, 섬유질 물질은 열압착에 의해 매트릭스 수지로 함침된다. 열압착 동안, 섬유질 물질, 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물은 열과 압력을 받아, 수지 조성물이 용융되어 섬유질 물질에 침투하고, 따라서 상기 섬유질 물질을 함침시킬 수 있게 된다. 전형적으로, 열압착은 0.2 내지 10 MPa(2 내지 100 bar), 더욱 바람직하게는 1 내지 4 MPa(10 내지 40 bar)의 압력과, 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물의 용융점 초과 온도, 바람직하게는 상기 용융점을 적어도 약 20°C 초과하는 온도에서 이루어져서 적절한 함침을 가능하게 한다. 가열은 접촉 가열, 복사 가스 가열, 적외선 가열, 대류 또는 강제 대류 공기 가열, 유도 가열, 마이크로웨이브 가열 또는 이들의 조합을 비롯한 다양한 수단에 의해 행해질 수 있다.
- [0047] 폴리아미드 조성물 내에 2개 초과인 하이드록실 기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 첨가함으로써 수득되는 개선된 열 안정성 때문에, 복합 구조체의 함침 동안 사용되는 온도는 2개 초과인 하이드록실 기를 갖는 다가 알코올 없이, 폴리아미드 수지에 비해 증가될 수 있다. 온도의 증가로 수득되는 매트릭스 수지의 감소된 용융 점도는 함침 시간의 감소를 가능하게 하여, 복합 구조체의 전반적인 제조 속도를 개선시킨다.
- [0048] 함침 압력은 정적 공정에 의해 또는 연속 공정(동적 공정으로도 또한 알려짐)에 의해 가해질 수 있으며, 속도를 이유로 연속 공정이 바람직하다. 함침 공정의 예는 진공 몰딩, 인몰드(in-mold) 코팅, 크로스-다이 압출(cross-die extrusion), 인발(pultrusion), 와이어 코팅 타입 공정(wire coating type process), 라미네이션, 스탬핑(stamping), 다이어프램 성형(diaphragm forming) 또는 프레스 성형(press-molding)을 제한없이 포함하며, 라미네이션이 바람직하다. 라미네이션 동안, 가열 구역 내의 대향하는 가압된 롤러 또는 벨트를 통해 섬유질 물질, 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물에 열과 압력이 가해지며, 바람직하게는 냉각 구역에서 압력이 계속 가해져 압밀성을 완성하는 것으로 이어지고 가압된 수단에 의해 함침된 섬유질 물질을 냉각시킨다. 라미네이션 기술의 예는 캘린더링, 평판 라미네이션(flatbed lamination) 및 이중벨트 프레스 라미네이션을 제한없이 포함한다. 라미네이션이 함침 공정으로 사용될 경우, 바람직하게는 이중벨트 프레스가 라미네이션을 위해 사용된다.
- [0049] 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물은 예컨대 분말 코팅, 필름 라미네이션, 압출 코팅 또는 그 중 둘 이상의 조합과 같은 종래 수단에 의해 섬유질 물질에 적용되나, 단 표면 수지 조성물은 복합 구조체의 표면의 적어도 일부에 적용되고, 상기 표면은 복합 구조체의 환경에 노출된다.
- [0050] 분말 코팅 공정 동안, 종래의 연삭 방법에 의해 얻어진 중합체 분말이 섬유질 물질에 적용된다. 분말은 산란, 살포, 분사, 열 또는 화염 용사, 또는 유동상 코팅 방법에 의해 섬유질 물질 상에 적용될 수 있다. 선

택적으로, 분말 코팅 공정은 섬유질 물질 상에 분말을 후 소결하는 단계로 이루어진 단계를 추가로 포함할 수 있다. 매트릭스 수지 조성물 및 표면 수지 조성물은 복합 구조체의 표면의 적어도 일부가 표면 수지 조성물로 이루어지도록 섬유질 물질에 적용된다. 이어서, 가압된 구역 외측의 분말 코팅된 섬유질 물질의 선택적 예열(preheating)을 이용하여, 분말 코팅된 섬유질 물질 상에 열압착이 수행된다.

[0051] 필름 라미네이션 동안, 매트릭스 수지 조성물로 제조된 하나 이상의 필름과 표면 수지 조성물로 제조된 하나 이상의 필름 - 이는 예컨대 블로우 필름 압출, 캐스트 필름 압출 및 캐스트 시트 압출과 같은 당업계에 알려진 종래의 압출 방법에 의해 얻어짐 - 이 예컨대 층화(layering)에 의해 섬유질 물질에 적용된다. 이어서, 매트릭스 수지 조성물로 제조된 하나 이상의 필름과 표면 수지 조성물 및 하나 이상의 섬유질 물질로 제조된 하나 이상의 필름을 포함하는 어셈블리 상에서 열압착이 실시된다. 생성된 복합 구조체에서, 필름은 용융되어 섬유질 물질을 둘러싸는 중합체 연속체로서 섬유질 물질 주위에 침투한다. 압출 코팅 동안, 매트릭스 수지 조성물로 제조된 펠렛 및/또는 과립과 표면 수지 조성물로 제조된 펠렛 및/또는 과립은 용융되고, 하나 이상의 평다이(flat die)를 통해 압출되어 하나 이상의 용융 커튼(melt curtain)을 형성하고, 이는 이어서 하나 이상의 용융 커튼을 내려 놓음으로써 섬유질 물질 상에 적용된다. 이어서, 매트릭스 수지 조성물, 표면 수지 조성물 및 하나 이상의 섬유질 물질을 포함하는 어셈블리 상에서 열압착이 실시된다.

[0052] 최종 용도 응용에 따라, 단계 i) 하에서 얻어진 복합 구조체는 원하는 기하학적 형태 또는 형상으로 성형되거나 또는 시트 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 복합 구조체의 제조 방법은 복합 구조체를 성형하는 단계 ii)를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 단계는 함침 단계 i) 후에 발생한다. 단계 i) 하에 수득된 복합 구조체를 성형하는 단계는 압축 몰딩, 스탬핑, 사출 성형 장치에서의 직접적인 형성 또는 열 및/또는 압력을 사용하는 임의의 기법으로 행해질 수 있다. 바람직하게는, 압력은 유압식 몰딩 프레스를 이용하여 가해진다. 압축 몰딩 또는 스탬핑 동안, 복합 구조체는 가열된 수단에 의해 표면 수지 조성물의 용융 온도보다 높은 온도로 예열되고, 원하는 최종 기하학적 형태의 공동을 갖는 몰드를 포함하는 몰딩 프레스와 같은 형성 또는 성형 수단으로 옮겨지고, 이로써 원하는 형상으로 성형되고, 이후 표면 수지 조성물의 용융 온도보다 낮은 온도 그리고 바람직하게는 매트릭스 수지 조성물의 용융 온도보다 낮은 온도로 냉각된 후 프레스 또는 몰드로부터 제거된다.

[0053] 다른 실시형태에 따르면, 본 발명은 복합 구조체의 장기간 고온 노출에 대한 저항성을 개선시키는 방법을 제공한다. 이러한 방법은 a) 하나 이상의 폴리아미드 수지 및 b) 2개 초과 하이드록실기를 갖는 하나 이상의 다가 알코올을 블렌딩하여, 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물을 형성하는 단계, 및 본 명세서에 기재된 섬유질 물질을 폴리아미드 조성물로부터 선택되는 매트릭스 수지 조성물로 함침시켜, 표면을 갖는 복합 구조체를 형성하는 단계 - 이 표면은 적어도 일부가 본 명세서에 기재된 표면 수지 조성물로 이루어짐 - 을 포함한다.

[0054] 다른 실시형태에 따르면, 본 발명은 고온 응용을 위한 본 명세서에 기재된 복합 구조체의 용도를 제공한다.

[0055] 본 발명에 따른 복합 구조체는, 예를 들어 자동차, 트럭, 상업용 비행기, 항공우주산업, 철도, 가전 제품, 컴퓨터 하드웨어, 핸드헬드 장치, 레크리에이션 및 스포츠를 위한 구성요소, 기계용 구조적 구성요소, 빌딩용 구조적 구성요소, 광전지 또는 풍력 에너지 장비용 구조적 구성요소, 또는 기계 장치용 구조적 구성요소와 같은 매우 다양한 응용에 사용될 수 있다.

[0056] 자동차 응용의 예는 좌석 구성요소 및 좌석 프레임, 엔진 커버 브래킷, 엔진 크래들(engine cradle), 서스펜션 암(arm) 및 크래들, 스페어 타이어 웰(spare tire well), 새시 보강재, 플로어 팬(floor pan), 프론트-엔드 모듈(front-end module), 조향 컬럼 프레임, 계기판, 도어 시스템, 차체 패널 (예를 들어, 수평 차체 패널 및 도어 패널), 뒷문(tailgate), 하드톱(hardtop) 프레임 구조체, 컨버터블 톱(convertible top) 프레임 구조체, 지붕 구조체, 엔진 커버, 변속기 및 동력 전달 구성요소용 하우징, 오일 팬, 에어백 하우징 캐니스터(canister), 자동차 실내 충격 구조체, 엔진 지지 브래킷, 크로스 카 빔(cross car beam), 범퍼 빔, 보행자 안전 빔(pedestrian safety beam), 방화벽, 후방 화물 선반, 크로스 비히클 벌크헤드(cross vehicle bulkhead), 냉매 병 및 소화기와 같은 압력 용기 및 트럭 압축 공기 브레이크 시스템 용기, 하이브리드 내연 기관/전기 차량 또는 전기 차량 배터리 트레이, 자동차 서스펜션 위시본(wishbone) 및 컨트롤 암(control arm), 서스펜션 스테빌라이저 링크(suspension stabilizer link), 판스프링(leaf spring), 차량 바퀴, 레저 차량 및 모터사이클 스윙 암(swing arm), 펜더(fender), 지붕 프레임 및 탱크 플랩(tank flap)을 제한없이 포함한다.

[0057] 가전 제품의 예는 세탁기, 건조기, 냉장고, 에어컨 및 가열기를 제한없이 포함한다. 레크리에이션 및 스포츠

의 예는 인라인-스케이트 구성요소, 야구 배트, 하키 스틱, 스키 및 스노우보드 바인딩, 배낭 백(rucksack back) 및 프레임, 및 자전거 프레임을 제한없이 포함한다. 기계용 구조적 구성요소의 예는 예컨대 핸드헬드 전자 장치, 컴퓨터를 위한 하우징과 같은 전기/전자 부품을 포함한다.

[0058] 실시예

[0059] 본 발명에 따른 복합 구조체 및 비교예의 제조를 위해 하기 재료를 이용하였다.

[0060] 재료

[0061] 하기 재료는 실시예 및 비교예에 사용된 조성물을 구성한다.

[0062] 폴리아미드 1: 약 32000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 1,6-헥사메틸렌다이아민과 아디프산으로 제조된 폴리아미드. 이러한 중합체는 PA6,6로 지칭되며, 예를 들어, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 구매가능하다.

[0063] 다가 알코올: 펠스토프 스페셜리티 케미컬즈 AB(Perstorp Speciality Chemicals AB, Perstorp, Sweden)로부터 다이-펜타(Di-Penta) 93으로 구매할 수 있는 다이펜타에리트리톨.

[0064] 필름의 제조

[0065] 약 280℃ 배럴 셋팅, 약 350 rpm, 295 kg/시간의 처리량으로 작동하는 58 mm 2축 압출기에서 성분을 용융 블렌딩함으로써 표 1에 열거된 조성물을 제조하였다. 압출기를 빠져나올 때, 조성물을 냉각시키고 펠렛화하였다. 컴파운딩된 혼합물을 끈 또는 가닥의 형태로 압출하고, 수조에서 냉각하고, 과립으로 초핑하고(chopped), 수분 흡수를 막기 위하여 밀봉된 알루미늄 라이닝된 백에 넣었다. 냉각 및 절단 조건을 조절하여 재료가 0.2 % 미만의 수분 수준을 유지하는 것을 보장하였다.

[0066] 표 1에 열거된 조성물을 203 cm(80 inch) 폭의 필름 다이 및 캐스팅 롤이 장착된 2축 압출기를 사용하여 약 100 마이크론 필름으로 캐스팅하였다. 필름을 약 280℃의 용융 온도 및 약 60℃의 캐스트 롤 온도와 함께, 분당 약 90~95 피트 회전 속도 및 약 400~450 kg/시간 처리량으로 처리하였다.

[0067] 복합 구조체의 제조

[0068] 표 1에 열거된 조성물로 제조된 8개 층 및 직조된 연속 유리 섬유 텍스타일(17 마이크론의 직경, 0.4%의 실란계 사이징(sizing) 및 600 g/m²의 면적 중량과 함께 2/2 트윌(twill)(균형 조직)로 직조되는 1200 g/km의 공칭 로빙 텍스(roving tex)를 갖는 E-유리 섬유)의 3개 층을 하기의 순서로 적층함으로써 복합 구조체 C1 및 E1을 제조하였다: 표 1에 열거된 조성물로 제조된 층의 2개 층, 직조된 연속 유리 섬유 텍스타일의 1개 층, 표 1에 열거된 조성물로 제조된 층의 2개 층, 직조된 연속 유리 섬유 텍스타일의 1개 층, 표 1에 열거된 조성물로 제조된 층의 2개 층, 직조된 연속 유리 섬유 텍스타일의 1개 층 및 표 1에 열거된 조성물로 제조된 2개 층. 표 1에 열거된 복합 구조체는 약 1.5 mm의 전체 두께를 갖는다.

[0069] 역회전하는 강철 벨트가 있는 등압 이중 프레스 기계를 사용하여 복합 구조체를 제조하였으며, 이들 둘 모두는 헬드 게엠베하(Held GmbH)에 의해 제공된다. 상이한 필름을 언와인더(unwinder)로부터 이전에 정한 적층 순서로 기계에 유입시켰다. 가열 구역은 약 2000 mm 길이였으며, 냉각 구역은 약 1000 mm 길이였다. 가열 및 냉각은 압력의 해제 없이 유지하였다. 복합 구조체를 하기의 조건으로 제조하였다:

[0070] 라미네이션 속도: 1 m/분,

[0071] 기계 최대 온도: 360℃ 및

[0072] 라미네이트 압력: 4 MPa(40 bar).

[0073] 물리적 특성

[0074] 용융 점도. 용융 점도 측정 전에, 표 1에 열거된 조성물의 과립을 0.2 퍼센트 미만의 수분 수준을 갖도록 진공 건조기 내에서 100℃에서 6시간 동안 건조시켰다. 용융 점도를 1000 s⁻¹의 전단 속도 및 290℃에서 ISO 11443에 따라 측정하였다. 점도 측정을 위해 KAYENESS 모세관 유동계(Rheometer)(다이네스코(Dynisco), MA) 및 0.1 cm(0.04 inch) 직경의 모세관 다이 및 15의 L/D를 사용하였다. 조성물을 유동계 배럴 내에 도입한지 5분(=홀드 업(hold up) 시간(HUT)) 후에, 용융 점도를 측정하였다. 5개의 시편으로부터 수득된 용융 점도의 평균값을 표 1에 제공하였다.

- [0075] 굽힘 강도. 굽힘 강도는 샘플을 구부리는데 필요한 인가된 힘 대 샘플 단면적의 비를 말하며, 통상적으로, 굽힐 때 하중을 견디는(또는 지탱하는) 물질의 능력의 표시로 사용된다.
- [0076] 표 1에 열거된 복합 구조체(C1-C2 및 E1-E2)를 CNC 워터 제트 커터(water jet cutter)를 사용하여, 약 20 mm × 약 60 mm 직사각형 막대의 형상을 갖는 시험 시편으로 커팅하고, 굽힘 강도를 측정하였다.
- [0077] 하기의 조건을 사용하여 ISO 178에 따라 굽힘 시험을 수행하였다: 20 mm/분의 시험 속도, 23 mm의 스패ن(span) 길이(L), 5 mm +/- 0.1 mm의 로딩 에지(loading edge)의 반지름(R₁), 2 mm +/- 0.2 mm의 지지체의 반지름(R₂), 10 N의 예하중(preload) 및 10 mm/분의 예하중 속도.
- [0078] 시험 시편을 ISO 2578에 상술된 절차에 따라 210℃에서 재순환 공기 오븐에서 열노화시켰다. 그 다음, 굽힘 시험을 ISO 178에 따라 시행하였다. 다양한 열 노화 시간에, 시험 시편을 오븐으로부터 제거하고, 실온으로 냉각되게 하고, 시험 준비가 될 때까지 알루미늄 라이닝된 백으로 밀봉하였다. 5개의 시편으로부터 얻은 평균값을 표 1에 제공한다. 굽힘 강도의 유지는 255시간 또는 500시간 동안의 열노화 후에, 100%인 것으로 여겨지는 열노화되지 않은 시편의 값과 비교한 굽힘 강도의 백분율에 상응한다. 유지 결과는 표 1에 제공한다.

표 1

	C1	E1
중합체	PA6,6	PA6,6
DPE	-	1.5
점도	70	55
굴곡 강도		
열노화되지 않음 / MPa	685 (6)	618 (30)
255 시간 동안의 열노화 / MPa	612 (68)	694 (73)
유지%	89	112
500 시간 동안의 열노화	111 (8)	197 (38)
유지%	16	32

괄호 안의 값은 표준 편차 값을 나타낸다.

- [0079]
- [0080] 표 1은 지방족 폴리아미드 및 다가 알코올을 포함하는 조성물이 폴리아미드 중합체만을 포함하는 조성물의 용융 점도에 비해 더 낮은 용융 점도를 나타냄을 보여준다. 이러한 더 낮은 용융 점도는 다가 알코올을 혼입하면, 폴리아미드 조성물의 용융 리올로지 거동이 개선됨을 나타낸다. 상술된 바와 같이, 가능한 한 낮은 용융 점도를 가짐으로써, 폴리아미드 조성물은 더 빠르게 함침되고, 이에 따라 가공하기 더 쉽다.
- [0081] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 복합 구조체(E1), 즉 표면 수지 조성물 및 매트릭스 수지 조성물이 폴리아미드 수지 및 2개 초과 하이드록실 기를 갖는 다가 알코올을 포함하는 복합 구조체는 열노화 후에 굽힘 강도를 유지하는 한편, 비교예 복합 구조체 C1 및 C2는 굽힘 강도가 감소된다.