



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월04일
(11) 등록번호 10-1662343
(24) 등록일자 2016년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7016506
(22) 출원일자(국제) 2009년12월10일
심사청구일자 2014년12월08일
(85) 번역문제출일자 2011년07월15일
(65) 공개번호 10-2011-0103425
(43) 공개일자 2011년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/066807
(87) 국제공개번호 WO 2010/076145
국제공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
08171803.3 2008년12월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060056946 A
KR1020070093994 A*
KR1020070102739 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
프루스티, 마노란잔
독일 68161 만하임 칼-마티-스트라쎄 5
데스보이스, 필리페
독일 68535 에딘겐-네카르하우젠 에디스트라쎄 22
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이귀동, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 열 노화 내성 폴리아미드

(57) 요약

본 발명은

- A) 10 내지 99.94 중량%의 폴리아미드,
B) 0.05 내지 5 중량%의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체,
C) 0.01 내지 20 중량%의 철 분말 및
D) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제
를 포함하며, A) 내지 D)의 총 중량%가 100%인 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

샤이비츠, 마티아스

독일 69469 바인하임 빈테르가쎄 35 (1)

바우메르트, 마르틴

독일 69221 도쎌하임 얀스트라쎄 35

명세서

청구범위

청구항 1

A) 10 내지 99.94 중량%의 폴리아미드,
 B) 0.05 내지 5 중량%의, 1/0.8/0.5 내지 1/0.91/0.64의 1차, 2차, 3차 아미노기의 비를 갖는 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체,
 C) 0.01 내지 20 중량%의 철 분말 및
 D) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제
 를 포함하며, A) 내지 D)의 총 중량%가 100%인 열가소성 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 D1)로서 1 내지 45 중량%의 섬유상 또는 입자상 첨가제를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D2)로서 0.05 내지 3 중량%의 윤활제를 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D3)으로서 0.05 내지 3 중량%의 구리 함유 안정화제 또는 입체 장애 페놀, 또는 그들의 혼합물을 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D4)로서 0.05 내지 10 중량%의 니그로신을 포함하는 열가소성 성형 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A)가 나일론-6,6 또는, 나일론-6,6과 또 다른 폴리아미드로 이루어진 혼합물로 이루어진 것인 열가소성 성형 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, ASTM D1921-89, 방법 A에 따른, 성분 C)의 평균 입자 크기 d_{50} 이 450 μm 이하인 열가소성 성형 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 따른 열가소성 성형 조성물로부터 수득가능한 임의 유형의 섬유, 호일 및 성형물로부터 선택되는 물품.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은

A) 10 내지 99.94 중량%의 폴리아미드,

[0001]

[0002]

- [0003] B) 0.05 내지 5 중량%의 폴리에틸렌이민 단독중합체 또는 공중합체,
- [0004] C) 0.01 내지 20 중량%의 철 분말 및
- [0005] D) 0 내지 70 중량%의 추가의 첨가제
- [0006] 를 포함하며, A) 내지 D)의 총 중량%가 100%인 열가소성 성형 조성물에 관한 것이다.
- [0007] 추가로, 본 발명은 임의 유형의 섬유 또는 필름 및 성형물의 제조를 위한 본 발명의 성형 조성물의 용도 및 그에 의해 수득가능한 성형물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0008] 열가소성 폴리아미드, 예컨대 PA6 및 PA66은 종종 수명동안 고온에 노출되어 열 산화 분해 현상을 초래하는 성분에 대한 구조 물질로서 유리섬유-보강된 성형 조성물의 형태로 사용된다. 공지의 열 안정화제의 첨가는 열 산화 분해의 발생을 지연시킬 수는 있으나, 장시간 동안의 발생을 방지하지는 못하며, 이의 예로는 물성의 저하로 나타난다. 폴리아미드의 열 노화 내성(HAR)이 개선되는 것이 매우 바람직한데, 이는 열 응력을 겪게 되는 성분에 더 긴 수명을 제공할 수 있거나 또는 실패의 위험성을 감소시킬 수 있다. 대안으로, 개선된 HAR은 또한 더 높은 온도에서 성분의 사용을 가능케 할 수 있다.
- [0009] 문헌[Kunststoff Handbuch [Plastics Handbook] 3. Technische Thermoplaste [Engineering thermoplastics], 4. Polyamide [Polyamides], 1998 Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, edited by L. Bottenbruch, R. Binsack]에는 폴리아미드에 대한 다양한 열 안정화제의 사용이 개시되어 있다. 열가소성 중합체에서의 초분지형 폴리에틸렌이민의 사용은 예를 들어 독일 특허 출원 공개 공보 제10030553호 및 독일 특허 출원 공개 공보 제102005005847호에 개시되어 있다.
- [0010] 유럽 특허 출원 공고 공보 제1065236호에는 폴리에틸렌이민 및 올리고카르복실산이 중합 반응 중에 사용되는 미보강된 폴리아미드가 개시되어 있다. 기재된 성형 조성물은 내용매성이 개선되었으나, HAR은 완전히 만족스럽지는 않다.
- [0011] 폴리아미드 중의 원소 철 분말의 사용은 W02006/074912 및 W02005/007727에 개시되어 있다.
- [0012] 열 노화 내성은 특히 장시간의 열 응력에 대하여서는 공지의 성형 조성물에서 여전히 부적절하다.

발명의 내용

- [0013] 본 발명은 개선된 HAR 및 우수한 유동성 및 또한 우수한 물성을 갖는 열가소성 폴리아미드 성형 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 따라서, 도입부에서 정의된 성형 조성물을 발견하였다. 바람직한 실시양태는 종속청구항에서 찾을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 성형 조성물은 성분 A)로서 10 내지 99.94 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%, 특히 20 내지 80 중량%의 1종 이상의 폴리아미드를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 성형 조성물의 폴리아미드는 25℃에서 ISO 307에 의하여 96 중량% 강도의 황산 중의 0.5 중량% 강도 용액 중에서 측정한 고유 점도가 일반적으로 90 내지 350 ml/g, 바람직하게는 110 내지 240 ml/g이다.
- [0017] 분자량(중량 평균)이 5,000 이상인 반결정형 또는 무정형 수지, 예를 들어 미국 특허 제2,071,250호, 미국 특허 제2,071,251호, 미국 특허 제2,130,523호, 미국 특허 제2,130,948호, 미국 특허 제2,241,322호, 미국 특허 제2,312,966호, 미국 특허 제2,512,606호 및 미국 특허 제3,393,210호에 기재되어 있는 것이 바람직하다.
- [0018] 이의 예로는 7 내지 13 개의 고리원을 갖는 락탐, 예컨대 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및 폴리라우롤락탐으로부터 유래하는 폴리아미드 및 또한, 디카르복실산과 디아민의 반응으로 얻은 폴리아미드를 들 수 있다.
- [0019] 사용 가능한 디카르복실산은 6 내지 12개, 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산 및 방향족 디카르복실산이다. 단지 예로서 언급 가능한 산으로는 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸이산 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산을 들 수 있다.
- [0020] 특히 적절한 디아민은 6 내지 12개, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민 및 또한


m-크실릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판 또는 1,5-디아미노-2-메틸헥산을 들 수 있다.

- [0021] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리헥사메틸렌-세바스아미드 및 폴리카프로락탐 및 또한 나일론-6/6,6 코폴리아미드, 특히 5 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위의 비율을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0022] 기타의 적절한 폴리아미드는 예를 들어 독일 특허 출원 공개 공보 제10313681호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제1198491호 및 유럽 특허 출원 공개 공보 제922065호에 기재된 바와 같이 물의 존재하에서 직접 중합으로 공지된 공정에 의하여 ω -아미노알킬 니트릴, 예를 들면 아미노카프로니트릴(PA 6) 및 아디포디니트릴과 헥사메틸렌디아민(PA 66)으로부터 얻을 수 있다.
- [0023] 또한, 예를 들면 1,4-디아미노부탄과 아디프산을 고온에서 축합시켜 수득가능한 폴리아미드(나일론-4,6)를 들 수 있다. 이와 같은 구조를 갖는 폴리아미드의 제조 방법은 예를 들면 유럽 특허 출원 공개 공보 제38 094호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제38 582호 및 유럽 특허 출원 공개 공보 제39 524호에 기재되어 있다.
- [0024] 기타의 적절한 물질은 전술한 단량체중 2종 이상의 공중합화에 의하여 수득가능한 폴리아미드 및, 임의의 소정의 혼합비의 2종 이상의 폴리아미드의 혼합물이다. 나일론-6,6과 기타의 폴리아미드의 혼합물, 특히 나일론-6/6,6 코폴리아미드가 특히 바람직하다.
- [0025] 특히 이로온 것으로 입증된 기타의 폴리아미드는 반방향족 코폴리아미드, 예컨대 PA 6/6T 및 PA 66/6T이며, 여기서 트리아민 함유량이 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만이다(유럽 특허 출원 공개 공보 제299 444호 참조).
- [0026] 유럽 특허 출원 공개 공보 제129 195호 및 유럽 특허 출원 공개 공보 제129 196호에 기재된 방법은 트리아민 함유량이 낮은 바람직한 반방향족 코폴리아미드를 생성하는데 사용될 수 있다.
- [0027] 하기의 리스트가 포괄적인 것은 아니나, 언급한 폴리아미드 A) 및 본 발명을 위한 기타의 폴리아미드 A) 및 존재하는 단량체를 포함한다:
- [0028] AB 중합체:
- [0029] PA 4: 피롤리돈
- [0030] PA 6: ϵ -카프로락탐
- [0031] PA 7: 에탄올락탐
- [0032] PA 8: 카프틸로락탐
- [0033] PA 9: 9-아미노펠라르곤산
- [0034] PA 11: 11-아미노운데칸산
- [0035] PA 12: 라우롤락탐
- [0036] AA/BB 중합체:
- [0037] PA 46: 테트라메틸렌디아민, 아디프산
- [0038] PA 66: 헥사메틸렌디아민, 아디프산
- [0039] PA 69: 헥사메틸렌디아민, 아젤라산
- [0040] PA 610: 헥사메틸렌디아민, 세바스산
- [0041] PA 612: 헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산
- [0042] PA 613: 헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산
- [0043] PA 1212: 1,12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산
- [0044] PA 1313: 1,13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산
- [0045] PA 6T: 헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0046] PA MXD6: m-크실릴렌디아민, 아디프산

- [0047] AA/BB 중합체:
- [0048] PA 6I: 헥사메틸렌디아민, 이소프탈산
- [0049] PA 6-3-T: 트리메틸헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0050] PA 6/6T: (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0051] PA 6/66: (PA 6 및 PA 66 참조)
- [0052] PA 6/12: (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0053] PA 66/6/610: (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0054] PA 6I/6T: (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0055] PA PACM 12: 디아미노디시클로헥실메탄, 라우롤락탐
- [0056] PA 6I/6T/PACM: PA 6I/6T로서 + 디아미노디시클로헥실메탄
- [0057] PA 12/MACMI: 라우롤락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0058] PA 12/MACMT: 라우롤락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0059] PA PDA-T: 페닐렌디아민, 테레프탈산
- [0060] 본 발명에 의하면, 열가소성 성형 조성물은 성분 B)로서 0.05 내지 5 중량%의 1종 이상의 폴리에틸렌이민 단독 중합체 또는 폴리에틸렌이민 공중합체를 포함한다. B)의 비율은 A) 내지 D)에 기초하여 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%이다.
- [0061] 본 발명을 위하여, 폴리에틸렌이민은 예를 들어 검색어 "Aziridine" [아지리딘]하의 문헌[Ullmann Electronic Release] 또는 WO-A 94/12560에 따른 방법에 의하여 수득가능한 단독중합체 또는 공중합체이다.
- [0062] 단독중합체는 일반적으로 분해되어 산을 생성하는 화합물 또는 산 또는 루이스산의 존재하에 수성 또는 유기 용액 중에서 에틸렌이민(아지리딘)의 중합에 의하여 얻을 수 있다. 이들 단독중합체는 일반적으로 약 30%:40%:30% 비로 1차, 2차 및 3차 아미노기를 포함하는 분지형 중합체이다. 아미노기의 분포는 일반적으로 ^{13}C NMR 분광학에 의하여 측정할 수 있다. 이는 바람직하게는 1/0.8/0.5 내지 1/1.3/0.8, 특히 1/1.1/0.8 내지 1/1.2/0.8이다.
- [0063] 사용한 공단량체는 바람직하게는 2개 이상의 아미노 관능기를 갖는 화합물이다. 적절한 공단량체의 예로는 알킬렌 라디칼에서 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디아민, 바람직하게는 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민을 들 수 있다. 기타의 적절한 공단량체로는 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라아민, 디헥사메틸렌트리아민, 아미노프로필에틸렌디아민 및 비스아미노프로필에틸렌디아민을 들 수 있다.
- [0064] 폴리에틸렌이민의 평균 분자량(중량 평균)(광산란으로 측정함)은 일반적으로 100 내지 3,000,000, 바람직하게는 800 내지 2,000,000이다. 바람직한 M_w 는 900 내지 50,000, 특히 1,100 내지 25,000이다.
- [0065] 기타의 적절한 화합물은 폴리에틸렌이민과, 관능성 기로서 1종 이상의 할로히드린 단위, 글리시딜 단위, 아지리딘 단위, 이소시아네이트 단위 또는 하나의 할로젠 원자를 갖는 2관능성 또는 다관능성 가교제의 반응에 의하여 수득가능한 가교된 폴리에틸렌이민이다. 언급할 수 있는 예로는 2 내지 100개의 에틸렌 옥시드 단위 및/또는 프로필렌 옥시드 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에피클로로히드린 또는 비스클로로히드린 에테르 및 또한 독일 특허 출원 공개 공보 제19 93 17 20호 및 미국 특허 제4,144,123호에 제시된 화합물을 들 수 있다. 가교된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 특히 전술한 명세서 및 또한 유럽 특허 출원 공개 공보 제895 521호 및 유럽 특허 출원 공개 공보 제25 515호에 공지되어 있다.
- [0066] 그래프팅된 폴리에틸렌이민도 또한 적절하며, 사용할 수 있는 그래프팅제는 폴리에틸렌이민의 이미노기 또는 아미노기와 반응할 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 적절한 그래프팅제 및 그래프팅된 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 예를 들어 유럽 특허 출원 공개 공보 제675 914호에서 찾을 수 있다.
- [0067] 마찬가지로, 본 발명에 적절한 폴리에틸렌이민은 일반적으로 폴리에틸렌이민과 디카르복실산, 그의 에스테르 또는 무수물 또는 카르복사미드 또는 할로겐화카르보닐과의 반응에 의하여 수득가능한 아마이드화 중합체이다.

폴리에틸렌이민 쇠에서의 아미드화 질소 원자의 비율에 따라서, 아미드화 중합체는 언급한 가교제를 사용하여 차후에 가교될 수 있다. 아미노 관능기의 30% 이하는 아미드화되어 차후의 가교 반응에 사용할 수 있는 충분한 1차 및/또는 2차 질소 원자가 존재하도록 하는 것이 바람직하다.

- [0068] 기타의 적절한 화합물은 예를 들어 폴리에틸렌이민과 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드와의 반응에 의하여 수득가능한 알콕실화 폴리에틸렌이민이다. 이들 알콕실화 중합체는 또한 차후에 가교될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 기타의 적절한 폴리에틸렌이민으로는 히드록시기를 포함하는 폴리에틸렌이민 및 양쪽성 폴리에틸렌이민(음이온성 기의 혼입) 및 또한 일반적으로 장쇄 탄화수소 라디칼을 중합체 쇠에 혼입하여 얻은 친유성 폴리에틸렌이민을 들 수 있다. 이들 폴리에틸렌이민의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으므로, 이와 관련한 추가의 상세한 설명은 생략한다.
- [0070] 본 발명의 성형 조성물은 성분 C)로서 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%의 철 분말을 포함한다.
- [0071] 철은 다수의 동소체에서 발생한다:
- [0072] 1. α -Fe(페라이트)는 공간 중심 입방 격자를 형성하며, 자화성이며, 소량의 탄소를 용해시키며, 928°C 이하에서 순수한 철에서 발생한다. 770°C(큐리 온도)에서, 그의 강자성 성질을 상실하여 상자성을 띠며, 770°C 내지 928°C 범위내의 온도에서 철은 또한 β -Fe로 지칭한다. 정상의 온도 및 13,000 MPa 이상의 압력에서, α -Fe는 ϵ -Fe로서 공지된 것이 되며, 부피는 약 0.2 cm³/mol 감소되나, 밀도(20,000 MPa 에서)는 7.85에서 9.1로 증가된다.
- [0073] 2. γ -Fe(오스테나이트 참조)는 면심 입방 격자를 형성하며, 비자기성이며, 다량의 탄소를 용해시키며, 928°C 내지 1,398°C 범위내의 온도에서만 관찰 가능하다.
- [0074] 3. δ -Fe는 공간 중심이며, 1,398°C로부터 1,539°C의 융점에서 존재한다.
- [0075] 금속 철은 일반적으로 은백색이며, 밀도 7.874(중금속)이고, 융점 1,539°C, 비점 2,880°C; 비열(18°C 내지 100°C) 약 0.5 g⁻¹ K, 인장 강도 220 내지 280 N/mm². 수치는 화학적으로 순수한 철에만 적용된다.
- [0076] 철은 화학적으로 순수한 분말의 형태로 저온에서 수소에 의한 산화철의 환원에 의하여, 순도가 높은 분말-카르보닐 철의 형태로 150°C 내지 250°C에서 Fe(CO)₅→Fe + 5CO에서와 같이 펜타카르보닐철의 열 분해에 의하여 또는, 시트 철 또는 주철로 이루어진 가용성 애노드 또는 불용성 그라파이트를 사용하여 염화제1철 용액 또는 황산제1철 용액의 전기분해에 의하여 얻는다. 수은 캐소드에서, 황산으로 산성화된 황산제1철 용액으로부터 부착된 후, 정제에 의하여 99.99% 순도의 철을 생성할 수 있다. 철은 철광석, 철 슬래그, 구운 광석 또는 고로연진의 제련 및 고철과 합금의 재제련을 통하여 공업적으로 생성된다.
- [0077] 바람직한 철 분말 C)는 (ASTM D1921-89, 방법 A에 의한) 평균 입자 크기 d₅₀가 450 μ m 이하, 특히 20 내지 250 μ m, 매우 특히 바람직하게는 30 내지 100 μ m이다.
- [0078] 이들 생성물은 예를 들어 SCM 메탈 프로덕츠(SCM Metal Products)로부터 SCM 아이언파우더(IronPowder) A 131로서 얻을 수 있다.
- [0079] 철 입자의 특히 우수한 분포를 얻기 위하여, 중합체를 갖는 마스터배치를 사용할 수 있다. 중합체, 예컨대 폴리올레핀, 폴리에스테르 또는 폴리아미드가 적절하며, 여기서 매스터배치 중합체는 성분 A)와 동일한 것이 바람직하다. 중합체 중의 철의 중량 비율은 일반적으로 15 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다.
- [0080] 적절한 마스터배치 조성물은 예를 들어 시바 스페지알리타에텐케미 게엠베하(Ciba Spezialitaetenchemie GmbH)로부터의 셸플러스(Shelfplus) 02 2400(폴리에틸렌을 갖는 20% 강도 마스터배치, d₅₀=30 μ m)의 형태로 시판중이다.
- [0081] 본 발명의 성형 조성물은 성분 D)로서 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0082] 섬유상 또는 입자상 충전제 D1)로는 1 내지 50 중량%, 특히 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 양으로 사용되는 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 무정형 실리카, 규산칼슘, 메타규산칼슘, 탄산마그네슘, 카올린, 백악, 분말 석영, 운모, 황산바륨 및 장석을 들 수 있다.

- [0083] 바람직한 섬유상 충전제로는 탄소 섬유, 아라미드 섬유 및 티탄산칼륨 섬유를 들 수 있으며, E 유리 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이들은 로빙으로서 또는 절단 유리의 시판중인 형태로 사용될 수 있다.
- [0084] 섬유상 충전제는 열가소제와의 적합성을 개선시키기 위하여 실란 화합물로 표면 전처리될 수 있다.
- [0085] 적절한 실란 화합물은 하기 화학식을 갖는다:
- [0086] $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$
- [0087] (상기 식에서,
- [0088] X는 NH_2- , , $HO-$ 이며,
- [0089] n은 정수 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 4이며,
- [0090] m은 정수 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2이며,
- [0091] k는 정수 1 내지 3, 바람직하게는 1임).
- [0092] 바람직한 실란 화합물은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노부틸트리에톡시실란 및 또한, 치환기 X로서 글리시딜기를 포함하는 해당 실란이다.
- [0093] 표면 코팅에 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 (E를 기준으로 하여) 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.025 내지 1.0 중량%, 특히 0.05 내지 0.5 중량%이다.
- [0094] 침상 무기 충전제도 또한 적절하다.
- [0095] 본 발명을 위하여, 침상 무기 충전제는 침상 성질이 강력하게 형성된 무기 충전제이다. 이의 예로는 침상 규회석을 들 수 있다. 무기물은 바람직하게는 L/D(직경에 대한 길이) 비가 8:1 내지 35:1, 바람직하게는 8:1 내지 11:1이다. 무기 충전제는 임의로 진술한 실란 화합물로 전처리될 수 있으나, 전처리는 필수적인 것은 아니다.
- [0096] 기타의 충전제로는 카올린, 하소된 카올린, 규회석, 탈크 및 백악 및 또한 판상 또는 침상 나노충전제를 들 수 있으며, 이의 양은 바람직하게는 0.1 내지 10%이다. 이에 바람직한 물질은 보에마이트, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 질석, 헥타라이트 및 라포나이트이다. 판상 나노충전제는 종래의 방법에 의하여 유기 변형되어 유기 결합제와의 우수한 적합성을 제공한다. 판상 또는 침상 나노충전제를 본 발명의 나노복합물질에 첨가하면 기계적 강도를 추가로 증가시키게 된다.
- [0097] 본 발명의 성형 조성물은 성분 D2)으로서 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%의 윤활제를 포함할 수 있다.
- [0098] Al, 알칼리 금속 또는, 10 내지 44개의 탄소 원자, 바람직하게는 14 내지 44개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 알칼리 토금속 염 또는 에스테르 또는 아미드가 바람직하다.
- [0099] 금속 이온은 알칼리 토금속 및 Al이 바람직하고, Ca 또는 Mg가 특히 바람직하다.
- [0100] 바람직한 금속 염은 스테아르산Ca 및 몬탄산Ca 및 또한 스테아르산Al이다.
- [0101] 또한, 임의의 소정의 혼합비로 각종 염의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0102] 카르복실산은 일염기성 또는 이염기성이 될 수 있다. 그 예로는 펠라곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르가르산, 도데칸이산, 베헨산, 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산, 또한 몬탄산(30 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 혼합물)을 들 수 있다.
- [0103] 지방족 알콜은 1가 내지 4가일 수 있다. 알콜의 예로는 n-부탄올 또는 n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨을 들 수 있으며, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 특히 바람직하다.
- [0104] 지방족 아민은 일염기성 내지 삼염기성일 수 있다. 이의 예로는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디(6-아미노헥실)아민을 들 수 있으며, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 에스테르 또는 아미드는 글리세롤 디스테아레이트, 글리세롤 트리스테아레이트, 에틸렌

디아민 디스테아레이트, 글리세롤 모노팔미테이트, 글리세롤 트리라우레이트, 글리세롤 모노베헤네이트 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트이다.

[0105] 또한, 임의의 소정의 혼합비로 각종 에스테르 또는 아미드의 혼합물 또는, 에스테르와 아미드의 조합을 사용할 수 있다.

[0106] 본 발명의 성형 조성물은 성분 D3)으로서 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%의 Cu 안정화제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 특히 1:4의 비로 특히 알칼리 금속 할로겐화물과 혼합된, 바람직하게는 KI와 혼합된 할로겐화Cu(I) 또는 입체 장애 페놀 또는 그의 혼합물이다.

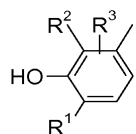
[0107] 사용된 1가 구리의 바람직한 염은 아세트산제1구리, 염화제1구리, 브롬화제1구리 및 요오드화제1구리를 들 수 있다. 물질은 폴리아미드를 기준으로 하여 5 내지 500 ppm의 구리, 바람직하게는 10 내지 250 ppm의 양으로 포함한다.

[0108] 이로온 성질은 특히 구리가 폴리아미드내에서 분자 분포로 존재할 경우 얻는다. 이는 폴리아미드를 포함하며, 1가 구리의 염을 포함하며 알칼리 금속 할로겐화물을 포함하는 고체의 균질한 용액의 형태인 농축액을 성형 조성물에 첨가할 경우 달성된다. 예를 들면, 통상의 농축액은 79 내지 95 중량%의 폴리아미드 및 21 내지 5 중량%의 요오드화구리 또는 브롬화구리 및 요오드화칼륨으로 이루어진 혼합물로 이루어진다. 고체의 균질한 용액 중의 구리 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.3 내지 3 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량%이며, 요오드화칼륨에 대한 요오드화제1구리의 몰비는 1 내지 11.5, 바람직하게는 1 내지 5이다.

[0109] 농축액에 적절한 폴리아미드는 호모폴리아미드 및 코폴리아미드, 특히 나일론-6 및 나일론-6,6이다.

[0110] 적절한 입체 장애 페놀 D3)은 원칙적으로 페놀 구조를 갖고 페놀 고리상에 1종 이상의 벌키 기를 갖는 임의의 화합물이다.

[0111] 예를 들어, 하기 화학식을 갖는 화합물을 사용할 수 있다:



[0112]

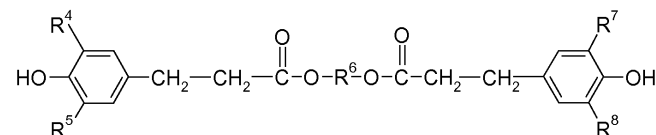
[0113] (상기 식에서,

[0114] R^1 및 R^2 는 알킬기, 치환된 알킬기 또는 치환된 트리아줄기이며, 여기서 라디칼 R^1 및 R^2 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, R^3 은 알킬기, 치환된 알킬기, 알콕시기 또는 치환된 아미노기임).

[0115] 언급한 유형의 산화방지제는 독일 특허 출원 공개 공보 제27 02 661호(미국 특허 출원 공개 공보 제4,360,617호)에 예로서 기재되어 있다.

[0116] 바람직한 입체 장애 페놀의 또 다른 군은 치환된 벤젠카르복실산, 특히 치환된 벤젠프로피온산으로부터 유도된 것이다.

[0117] 이러한 유형으로부터의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다:

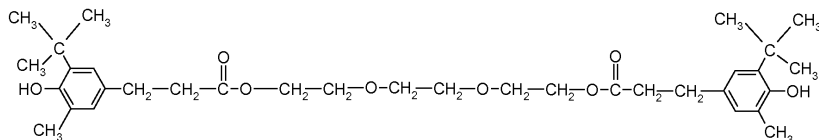


[0118]

[0119] (상기 식에서,

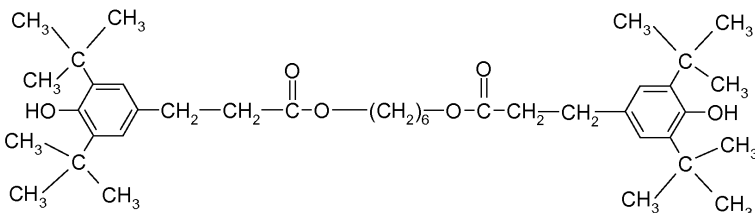
[0120] R^4 , R^5 , R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 그 자신이 치환을 가질 수 있는 (이들중 1종 이상은 벌키 기임) C_1 - C_8 알킬기이며, R^6 은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖고, 주쇄가 또한 C-O 결합을 가질 수 있는 2가 지방족 라디칼임).

[0121] 이들 화학식에 해당하는 바람직한 화합물은 하기의 것을 들 수 있다:



[0122]

[0123] [이르가녹스(Irganox)[®] 245, 시바-가이거(Ciba-Geigy)]



[0124]

[0125] [이르가녹스[®] 259, 시바-가이거]

[0126] 하기 모두는 입체 장애 페놀의 예로서 언급되어야 한다:

[0127] 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 디스테아릴 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 2,6,7-트리옥사-1-포스파비시클로[2.2.2]옥트-4-일메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐-3,5-디스테아릴티오테리아질아민, 2-(2'-히드록시-3'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질디메틸아민.

[0128] 특히 효과적인 것으로 입증되었으며 그리하여 사용되는 것이 바람직한 화합물로는 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(이르가녹스[®] 259), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 및 또한 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드(이르가녹스[®] 1098) 및 상기 기재된 바와 같이 시바 가이거로부터의 제품 이르가녹스[®] 245를 들 수 있으며, 이들은 적합성이 특히 우수하다.

[0129] 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있는 산화방지제 D)로 이루어진 양은 성형 조성물 A) 내지 D)의 총 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%이다.

[0130] 일부 경우에서, 페놀성 히드록실기에 대하여 오르토 위치에서 1개 이하의 입체 장애 기를 갖는 입체 장애 페놀이 특히 비교적 장시간에 걸쳐 확산광에서 저장에 대한 견뢰도 평가시 특히 이로운 것으로 입증되었다.

[0131] 본 발명의 성형 조성물은 성분 D4)로서 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 0.25 내지 1 중량%의 니그로신을 포함할 수 있다.

[0132] 니그로신은 일반적으로 인들린과 관련되고, 양모 염색, 양모 인쇄, 실크의 블랙 염색, 가죽, 구두약, 바니쉬, 플라스틱, 스토빙 래커, 잉크 등의 착색을 위한 및 또한 현미경 염료로서 사용되는 흑색 또는 회색 페나진 염료(아진 염료) 군의 각종 실시양태(수용성, 지용성, 석유 용해성)이다.

[0133] 니그로신은 니트로벤젠, 아닐린 및 아닐린 염산염과 금속 철 및 FeCl₃을 가열하여 공업적으로 얻는다[라틴어 niger(흑색)에서 유래함].

[0134] 성분 D4)는 유리 염기의 형태로 또는 그밖에 염(예, 염산염)의 형태로 사용될 수 있다.

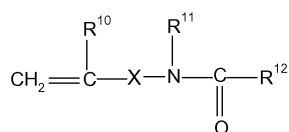
[0135] 니그로신과 관련된 추가의 세부사항은 예를 들어 [the electronic Lexikon Roempp Online(Roempp's On-line Encyclopedia), Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, 검색어 "Nigrosin"]에서 찾을 수 있다.

[0136] 기타의 통상의 첨가제 D)의 예는 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하의 양의 엘라스토머 중합체(또한

중중 충격 개질제, 엘라스토머 또는 고무로 지칭함)이다.

- [0137] 이들은 매우 일반적으로 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 클로로프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴 및, 알콜 성분에서 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 중 2종 이상으로 이루어진 것이 바람직한 공중합체이다.
- [0138] 이러한 유형의 중합체는 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Germany, 1961), pages 392-406] 및 논문[C.B. Bucknall, "*Toughened Plastics*" (Applied Science Publishers, London, UK, 1977)]에 기재되어 있다.
- [0139] 이와 같은 엘라스토머의 특징의 바람직한 유형을 하기에 기재한다.
- [0140] 이와 같은 엘라스토머의 바람직한 유형은 에틸렌-프로필렌(EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무로 공지된 것이다.
- [0141] EPM 고무는 일반적으로 잔류 이중 결합을 실질적으로 갖지 않으나, EPDM 고무는 100개의 탄소 원자당 1 내지 20개의 이중 결합을 가질 수 있다.
- [0142] EPDM 고무를 위한 디엔 단량체의 예로는 공액 디엔, 예컨대 이소프렌 및 부타디엔, 5 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 비-공액 디엔, 예컨대 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 및 1,4-옥타디엔, 고리형 디엔, 예컨대 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔 및 디시클로펜타디엔 및 또한 알케닐-노르보르넨, 예컨대 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-부틸리텐-2-노르보르넨, 2-메탈릴-5-노르보르넨 및 2-이소프로페닐-5-노르보르넨 및 트리시클로디엔, 예컨대 3-메틸트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]-3,8-데카디엔 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 1,5-헥사디엔, 5-에틸리텐노르보르넨 및 디시클로펜타디엔이 바람직하다. EPDM 고무의 디엔 함유량은 고무의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 특히 1 내지 8 중량%이다.
- [0143] EPM 및 EPDM 고무는 반응성 카르복실산 또는 그의 유도체로 그래프팅될 수 있는 것이 바람직하다. 이의 예로는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 유도체, 예컨대 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 또한 말레산 무수물을 들 수 있다.
- [0144] 에틸렌과 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 이들 산의 에스테르와의 공중합체는 바람직한 고무의 또 다른 군이다. 고무는 또한 디카르복실산, 예컨대 말레산 및 푸마르산 또는 그들 산의 유도체, 예컨대 에스테르 및 무수물 및/또는 에폭시기를 포함하는 단량체를 포함할 수 있다. 디카르복실산 유도체를 포함하거나 또는 에폭시기를 포함하는 이들 단량체는 단량체 혼합물에 디카르복실산기 및/또는 에폭시기를 포함하며 하기 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 또는 화학식 IV를 갖는 단량체를 첨가하여 고무에 혼입되는 것이 바람직하다:
- [0145] <화학식 I>
- [0146]
$$R^1C(COOR^2)=C(COOR^3)R^4$$
- [0147] <화학식 II>
-
- [0148]
- [0149] <화학식 III>
-
- [0150]
- [0151] <화학식 IV>
-
- [0152]
- [0153] (상기 식에서,

- [0154] R^1 내지 R^9 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 수소이며, m은 0 내지 20의 정수이고, g는 0 내지 10의 정수이고, p는 0 내지 5의 정수임).
- [0155] R^1 내지 R^9 는 바람직하게는 수소이며, m은 0 또는 1이고, g는 1이다. 해당 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 알릴 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르이다.
- [0156] 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 IV의 바람직한 화합물은 말레산, 말레산 무수물 및 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트 및 3차 알콜과의 에스테르, 예컨대 tert-부틸 아크릴레이트이다. 후자가 유리 카르복시기를 갖지는 않으나, 이의 양상은 유리 산의 양상과 유사하며, 그러므로 잠복 카르복시기를 갖는 단량체로 지칭한다.
- [0157] 공중합체는 50 내지 98 중량%의 에틸렌, 0.1 내지 20 중량%의 에폭시기를 포함하는 단량체 및/또는 메타크릴산 및/또는 무수물 기를 포함하는 단량체로 이루어지는 것이 이로우며, 나머지 양은 (메트)아크릴레이트이다.
- [0158] 50 내지 98 중량%, 특히 55 내지 95 중량%의 에틸렌, 0.1 내지 40 중량%, 특히 0.3 내지 20 중량%의 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, (메트)아크릴산 및/또는 말레산 무수물 및 1 내지 45 중량%, 특히 5 내지 40 중량%의 n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0159] 기타의 바람직한 (메트)아크릴레이트는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸 및 tert-부틸 에스테르이다.
- [0160] 그 외에, 사용할 수 있는 공단량체는 비닐 에스테르 및 비닐 에테르이다.
- [0161] 상기 기재된 에틸렌 공중합체는 그 자체로 공지된 방법에 의하여, 바람직하게는 고압 및 고온에서 랜덤 공중합화에 의하여 생성될 수 있다. 적절한 방법은 널리 공지되어 있다.
- [0162] 기타의 바람직한 엘라스토머는 예를 들어 논문[Blackley, "Emulsion Polymerization"]에 기재되어 있는 제법의 유화 중합체이다. 사용할 수 있는 유화제 및 촉매는 그 자체로서 공지되어 있다.
- [0163] 원칙적으로, 균질한 구조를 갖는 엘라스토머 또는 그밖에 셀 구조를 갖는 것을 사용할 수 있다. 셀형 구조는 개별적인 단량체의 첨가 순서에 의하여 결정된다. 중합체의 모폴로지는 또한 이러한 첨가 순서에 의하여 영향을 받는다.
- [0164] 엘라스토머의 고무 분획의 제조에 대하여 단지 예로서 언급될 수 있는 단량체로는 아크릴레이트, 예컨대 n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 해당 메타크릴레이트, 부타디엔 및 이소프렌 및 또한 그의 혼합물을 들 수 있다. 이들 단량체는 기타의 단량체, 예컨대 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르 및 기타의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 프로필 아크릴레이트로 공중합될 수 있다.
- [0165] 엘라스토머의 연질 또는 고무상(0℃ 미만의 유리 전이 온도)은 코어, 외부 엔벨로프 또는 중간 셀(2보다 많은 셀의 구조를 갖는 엘라스토머의 경우)이 될 수 있다. 1보다 많은 셀을 갖는 엘라스토머는 또한 고무상으로 이루어진 1보다 많은 셀을 가질 수 있다.
- [0166] 1종 이상의 경질 성분(20℃보다 높은 유리 전이 온도)이 포함되는 경우, 고무상 이외에, 엘라스토머의 구조에서, 이는 일반적으로 주요 단량체로서, 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 또는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트를 중합시켜 생성된다. 그 외에, 또한 비교적 작은 비율의 기타의 공단량체를 사용할 수 있다.
- [0167] 일부의 경우에서, 그의 표면에 반응성 기를 갖는 유화 중합체를 사용하는 것이 이로운 것으로 입증되었다. 이러한 유형의 기의 예로는 에폭시, 카르복시, 잠복 카르복시, 아미노 및 아미드기 및 또한 하기 화학식을 갖는 단량체의 부수적인 사용에 의하여 투입될 수 있는 관능기이다:



[0168]

[0169]

(상기 식에서,

- [0170] 치환기는 하기에 정의될 수 있으며,
- [0171] R^{10} 은 수소 또는 C_1-C_4 알킬기이고,
- [0172] R^{11} 은 수소, C_1-C_8 알킬기 또는 아릴기, 특히 페닐이며,
- [0173] R^{12} 는 수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_6-C_{12} 아릴기 또는 $-OR^{13}$ 이며,
- [0174] R^{13} 은 임의로 O를 포함하는 기 또는 N을 포함하는 기에 의하여 임의로 치환될 수 있는 C_1-C_8 알킬기 또는 C_6-C_{12} 아릴기이며,
- [0175] X는 화학 결합, C_1-C_{10} 알킬렌기 또는 C_6-C_{12} 아릴렌기 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---Y}$ 이며,
- [0176] Y는 O-Z 또는 NH-Z이며,
- [0177] Z는 C_1-C_{10} 알킬렌 또는 C_6-C_{12} 아릴렌기임).
- [0178] 유럽 특허 출원 공개 공보 제208 187호에 기재된 그래프트 단량체는 또한 표면에서 반응성 기를 투입하기에 적절하다.
- [0179] 기타의 예로는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 치환된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 (N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, (N,N-디메틸아미노)메틸 아크릴레이트 및 (N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0180] 고무상의 입자는 또한 가교될 수 있다. 가교 단량체의 예로는 1,3-부타디엔, 디비닐벤젠, 디알릴 프탈레이트 및 디히드로디시클로펜타디엔일 아크릴레이트 및 또한 유럽 특허 출원 공개 공보 제50 265에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0181] 또한, 그래프팅-결합 단량체로서 공지된 단량체, 즉 중합 중에 상이한 속도로 반응하는 2종 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 단량체를 사용할 수 있다. 1종 이상의 반응성 기가 기타의 단량체와 동일한 속도로 중합되지만, 기타의 반응성 기(또는 반응성 기들)는 예를 들어 상당히 더 느리게 중합하는 유형의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상이한 중합 속도는 고무에서의 소정 비율의 불포화 이중 결합을 야기한다. 또 다른 상이 이러한 유형의 고무에서 그래프팅될 경우, 고무에 존재하는 이중 결합중 적어도 일부는 그래프트 단량체와 반응하여 화학 결합을 형성하며, 즉 그래프팅된 상은 그래프트 베이스에 적어도 소정의 정도로 화학 결합을 갖는다.
- [0182] 이와 같은 유형의 그래프트-결합 단량체의 예로는 알릴기를 포함하는 단량체, 특히 에틸렌형 불포화 카르복실산의 알릴 에스테르, 예를 들어 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 디알릴 푸마레이트 및 디알릴 이타코네이트 및 이들 디카르복실산의 해당 모노알릴 화합물을 들 수 있다. 그 외에, 다양한 기타의 적절한 그래프트-결합 단량체가 존재한다. 추가의 세부사항의 경우에는 예를 들어 미국 특허 출원 공개 공보 제4,148,846호를 참조할 수 있다.
- [0183] 충격 개질 중합체에서의 이들 가교 단량체의 비율은 충격 개질 중합체를 기준으로 하여 일반적으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하이다.
- [0184] 특정의 바람직한 유화 중합체는 하기에 제시되어 있다. 우선, 코어 및 1종 이상의 외부 셀을 갖고 하기의 구조를 갖는 그래프트 중합체를 들 수 있다.

유형	코어에 대한 단량체	엔벨로프에 대한 단량체
I	1,3-부타디엔, 이소프렌, n-부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트 또는 그의 혼합물	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트
II	I로서, 그러나 가교제의 부수적인 사용	I로서
III	I 또는 II로서	n-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 에틸헥실 아크릴레이트
IV	I 또는 II로서	I 또는 III로서, 그러나, 본 명세서에 기재된 바와 같은 반응성 기를 갖는 단량체의 부수적인 사용
V	스티렌, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물	코어에 대하여 I 및 II에 기재한 바와 같은 단량체로 이루어진 제1의 엔벨로프 및, 엔벨로프에 대하여 I 또는 IV에 기재한 바와 같은 제2의 엔벨로프

[0185]

[0186]

1보다 많은 셀의 구조를 갖는 그래프트 중합체 대신에, 또한 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 n-부틸 아크릴레이트로 이루어진 균질한, 즉 단일-셀, 엘라스토머 또는 그들의 공중합체를 사용할 수 있다. 이들 생성물은 또한 가교 단량체 또는 반응성 기를 갖는 단량체의 부수적인 사용에 의하여 생성될 수 있다.

[0187]

바람직한 유화 중합체의 예로는 n-부틸 아크릴레이트-(메트)아크릴산 공중합체, n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 아크릴레이트 또는 n-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체, n-부틸 아크릴레이트로 이루어지거나 또는 부타디엔에 기초한 내부 코어와, 전술한 공중합체로 이루어진 외부 엔벨로프를 갖는 그래프트 중합체 및, 반응성 기를 공급하는 공단량체와 에틸렌의 공중합체를 들 수 있다.

[0188]

기재한 엘라스토머는 또한 기타의 통상의 방법, 예를 들면 현탁 중합에 의하여 생성될 수 있다.

[0189]

독일 특허 출원 공개 공보 제37 25 576호, 유럽 특허 출원 공개 공보 제235 690호, 독일 특허 출원 공개 공보 제38 00 603호 및 유럽 특허 출원 공개 공보 제319 290호에 기재된 바와 같은 실리콘 고무도 마찬가지로 바람직하다.

[0190]

물론, 상기 제시한 고무 유형의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

[0191]

본 발명의 열가소성 성형 조성물은 성분 D)로서 통상의 가공 조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선광에 의한 분해를 방지하는 제제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 핵 생성제, 가소제, 난연제 등을 포함할 수 있다.

[0192]

산화 지연제 및 열 안정화제의 예로는 열가소성 성형 조성물의 중량을 기준으로 하여 1 중량% 이하의 농도로 입체 장애 페놀 및/또는 포스포이트 및 아민(예, TAD), 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예컨대 디페닐아민, 이들의 각종 치환된 대표예 및 그의 혼합물을 들 수 있다.

[0193]

성형 조성물을 기준으로 하여 일반적으로 2 중량% 이하의 양으로 사용되는 UV 안정화제로는 각종 치환된 레소르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논을 들 수 있다.

[0194]

첨가할 수 있는 착색제로는 무기 안료, 예컨대 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철 및 카본 블랙 및 또한 유기 안료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌 및 또한 염료, 예컨대 안트라퀴논을 들 수 있다.

[0195]

사용할 수 있는 핵 생성제로는 나트륨 페닐포스피네이트, 산화알루미늄, 이산화규소 및 또한 바람직하게는 탈크를 들 수 있다.

[0196]

본 발명의 열가소성 성형 조성물은 그 자체로 공지된 방법에 의하여, 통상의 혼합 장치, 예컨대 스크류를 이용한 압출기, 브라베티 혼합기 또는 밴부리 혼합기내에서 출발 성분을 혼합한 후, 이를 압출시켜 생성될 수 있다. 압출물을 냉각 및 분쇄시킬 수 있다. 또한, 개별적인 성분을 예비혼합한 후, 잔존하는 출발 물질을 개별적으로 및/또는 마찬가지로 혼합된 형태로 첨가할 수 있다. 혼합 온도는 일반적으로 230℃ 내지 320℃이다.

[0197]

또 다른 바람직한 작동 방식에서, 성분 B) 내지 C) 및 또한 임의로 D)는 예비중합체와 혼합, 배합되고, 펠릿으로 만들 수 있다. 그후, 생성된 펠릿을 연속적으로 또는 회분식으로 불활성 기체하에서 성분 A)의 용점 미만의 온도에서 목적하는 점도가 얻어질 때까지 응축시켰다.

[0198]

본 발명의 열가소성 성형 조성물은 우수한 가공성과 함께 우수한 물성 및 또한 크게 개선된 용점 라인 강도 및

열 안정성을 특징으로 한다.

- [0199] 이들 물질은 임의 유형의 섬유, 필름 및 성형물의 제조에 적절하다. 일부 예로는 실린더 헤드 커버, 모터사이클 커버, 흡기관, 차지 에어 쿨러 캡, 플러그 커넥터, 기어휠, 송풍기 휠, 냉각수 탱크를 들 수 있다.
- [0200] 개선된 유동 폴리아미드는 플러그, 플러그 부품, 플러그 커넥터, 케이블-하네스 부품, 회로 마운트, 회로 마운트 부품, 3차원 사출 성형된 회로 마운트, 전기 커넥터 및 메카트로닉 부품에 사용될 수 있다.
- [0201] 자동차 내부에서의 가능한 사용은 계기판, 스티어링 컬럼 스위치, 의자 부품, 머리받침, 센터 콘솔, 기어박스 부품 및 도어 모듈을 위한 것이며, 자동차 외부에서의 가능한 사용은 도어 핸들, 외부-거울 부품, 자동차 앞유리창 와이퍼 부품, 자동차 앞유리창 와이퍼 보호 하우징, 그릴, 루프 레일, 썬루프 프레임, 엔진 커버, 실린더-헤드 커버, 흡기관(특히 흡기 매니폴드), 자동차 앞유리창 와이퍼 및 또한 외부 차체 부품을 위한 것이다.
- [0202] 키친 및 가정 부문에서의 개선된 유동 폴리아미드의 가능한 사용은 키친 장치, 예를 들면 튀김기, 다리미, 손잡이 및 또한, 가든 및 레저 부문에서의 적용예, 예를 들어 관개 시스템을 위한 부품 또는 가든 장치 및 도어 핸들의 제조를 위한 것이다.
- [0203] 하기 성분을 사용하였다:
- [0204] 성분 A/1
- [0205] ISO 307에 의하여 25℃에서 96 중량% 강도의 황산 중에서 0.5 중량% 강도 용액의 형태로 측정된 고유 점도 IV가 148 ml/g인 폴리아미드 66. [바스프 에스이(Basf SE)로부터의 울트라미드(Ultramid)[®] A27을 사용함].
- [0206] 성분 A/2
- [0207] IV가 176 ml/g인 PA 6/66(80:20)(울트라미드[®] C31-01)
- [0208] 성분 B) 폴리에틸렌이민
- | | |
|---------------------------|-------------|
| 루파졸(Lupasol) [®] | G20 |
| M _w | 1 300 |
| 1차/2차/3차 아민 | 1/0.91/0.64 |
- 루파졸[®]: 바스프 에스이의 등록상표
1차/2차/3차 아민의 비는 ¹³C NMR 분광학에 의하여 측정함
- [0209]
- [0210] 성분 C)
- [0211] 시바 스펜지알리타에텐케미 게엠베하로부터의 셀플러스 02 2400(폴리에틸렌 중의 20% 강도 Fe 분말 마스터배치, d₅₀=30 μm).
- [0212] 성분 D/1
- [0213] 유리 섬유
- [0214] 성분 D/2
- [0215] 몬탄산칼슘
- [0216] 성분 D/3
- [0217] 1:4 비의 CuI/Ki(PA 6 중의 20% 강도 마스터배치)
- [0218] 성분 D/4
- [0219] 니그로신을 갖는 40% 강도 PA6 마스터배치
- [0220] 성분 D/5
- [0221] 에틸렌-프로필렌 공중합체, 0.75 중량% MA-그래프팅됨
- [0222] (MFR: (2.16 kg/230℃) 3 g/10 min ASTM D1238)
- [0223] 성형 조성물은 ZSK 30에서 10 kg/h의 처리량으로 평편한 온도 프로파일로 약 260℃에서 생성하였다.

- [0224] 하기 테스트를 실시하였다:
- [0225] ISO 527 인장 테스트, 160℃ 내지 210℃에서 대류 오븐내에서 열 노화 이전 및 이후의 물성
- [0226] IV: c = ISO 307에 의한 96% 강도 황산 중에서의 5 g/l
- [0227] MVR: ISO 1133에 의한 275℃, 5 kg, 4 분
- [0228] 유동 나선: 280℃/70℃, 1,000 bar, 2 mm
- [0229] 내충격도 a_k (노치트 없음)는 23℃에서 ISO 179-2/1eU에 의하여 측정하였다.
- [0230] 성형 조성물의 조성 및 테스트 결과는 하기 표 1 내지 표 4에 제시하였다.

표 1

실시에	A/1 (중량%)	A/2	B	C	D/1	D/2	D/3	D/4	D/5	VZ (ml/g)	MVR (ml/10')
1	43.9	20.0	0.5	2.0	30	0.2	1.5	1.9	-	123	52.8
2	40.9	20.0	0.5	5.0	30	0.2	1.5	1.9	-	136	53.9
3	39.2	20.0	0.5	5.0	30	0.2	1.5	1.9	1.7	129	51.9
1비교예	46.4	20.0	-	-	30	0.2	1.5	1.9	-	194	13.3
2비교예	41.4	20.0	-	5.0	30	0.2	1.5	1.9	-	164	18.6
3비교예	39.7	20.0	-	5.0	30	0.2	1.5	1.9	1.7	155	19.7
4비교예	45.9	20.0	0.5	-	30	0.2	1.5	1.9	-	149	40.9

[0231]

표 2

160℃에서 열 노화후 물성

실시에	a_k (kJ/m ²)	
	0 h	1000 h
1	80	51
2	75	45.7
3	89	55.7
1비교예	92	33.4
2비교예	92	39.4
3비교예	92	46.6
4비교예	77	48

[0232]

표 3

200℃에서 열 노화후 물성

실시에	탄성률 (MPa)				항복 응력 (MPa)				파단시 인장 변형 (%)				a_k (kJ/m ²)			
	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h
1	10148	10614	10881	10832	190	200	199	187	3.1	2.8	2.9	2.8	80	-	43.1	37.4
2	10051	10581	10602	10808	184	198	192	187	3.0	3.0	2.8	2.6	75	-	46.6	40.3
3	9552	10160	10005	10408	172	189	183	182	3.2	3.4	3.0	3.0	89	-	64.2	46.0
1비교예	9913	10669	10775	10784	179	166	154	151	3.5	2.1	1.8	1.8	92	-	26.6	27.1
2비교예	10028	10599	10782	10826	177	195	188	179	3.2	3.1	2.8	2.6	92	-	49.9	32.2
3비교예	9704	10379	10300	10506	169	185	181	179	3.2	3.3	3.2	3.0	92	-	70.8	39.8
4비교예	9922	10613	10279	10700	188	183	177	178	3.2	2.4	2.2	2.3	77	-	37.7	37.3

[0233]

표 4

210℃에서 열 노화후 물성

실시예	탄성률 (MPa)				항복 응력 (MPa)				파단시 인장 변형 (%)			
	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	1000 h
1	10148	10699	10905	10921	190	200	190	180	3.1	2.8	2.5	2.9
2	10051	10651	10592	11066	184	192	178	157	3.0	2.8	2.4	1.9
3	9552	10428	10425	10494	172	187	176	164	3.2	3.2	2.6	2.2
1비교예	9913	10787	10823	10667	179	165	166	134	3.5	2.0	2.1	1.5
2비교예	10028	10868	10648	10871	177	191	176	144	3.2	3.0	2.4	1.6
3비교예	9704	10521	10121	10709	169	183	172	152	3.2	3.2	2.6	1.9
4비교예	9922	10549	10705	10709	188	188	191	166	3.2	2.5	2.6	2.0

[0234]