

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047725

(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 77/06 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 77/06 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011201

(22) 출원일자(국제) 2017년09월27일

심사청구일자 2020년04월17일

(85) 번역문제출일자 2020년04월17일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/103607

(87) 국제공개번호 WO 2019/061058

국제공개일자 2019년04월04일

(71) 출원인

에보닉 스페셜티 케미컬즈 (상하이) 컴퍼니 리미티드

중국 201507 상하이 리엔허 로드 넘버 68 케미컬 인더스트리 파크

(72) 발명자

장 홍

중국 201108 상하이 춘둥 로드 55 신광 인더스트리얼 파크

양 지안민

중국 200120 상하이 푸둥 디스트릭트 리진 로드 넘버 1111 빌딩 16 룸 302

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 거친 폴리아미드 몰딩 재료

(57) 요약

본 발명은 50 wt% 이상의 하기 구성성분의 조합으로 구성되는, 몰딩 재료에 관한 것이다:

a) 하기를 포함하는, 80 내지 95 질량부의 폴리아미드 성분

a1) 70 내지 100 wt 부의 PA PACMX 및

a2) 30 내지 0 wt 부의, 선형 지방족 폴리아미드,

b) 19 내지 4 질량부의 코어-셸 충격 개질제, 및

c) 5 내지 1 질량부의, 충격 개질제로서의 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체,

여기서, a), b) 및 c) 의 질량부는 합하여 100 임.

본 발명의 몰딩 재료는 높은 투명도 및 매우 양호한 노치 충격 강도를 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08L 51/06 (2013.01)

C08L 53/00 (2013.01)

(72) 발명자

팅 페이

중국 201108 상하이 춘둥 로드 55 신왕 인더스트리
얼 파크

왕 지성

중국 200233 상하이 웨스트 귀린 로드 레인 47 빌
딩 57 룸 501

황 이 전

대만 114 타이페이 네이후 디스트릭트 민관 이스트
로드 섹션 6 넘버 146 7에프-3

명세서

청구범위

청구항 1

50 wt% 이상의 하기 구성성분의 조합으로 구성되는, 몰딩 재료:

a) 하기를 포함하는, 80 내지 95 질량부, 바람직하게는 85 내지 95 질량부의 폴리아미드 성분:

a1) 70 내지 100 wt 부의 PA PACMX (여기서 X = 8 내지 18) 및

a2) 30 내지 0 wt 부의, 단량체 단위에 평균 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 폴리아미드, 여기서 wt 부는 합하여 100 임,

b) 하기를 포함하는, 19 내지 4 질량부, 바람직하게는 5 내지 15 질량부의 코어-셸 충격 개질제:

b1) 60 내지 100 wt% 의 부타디엔 단위 및 0 내지 40 wt% 의 스티렌 단위를 포함하는 코어, 여기서 코어는 코어-셸 충격 개질제의 60 내지 95 wt% 를 구성함; 및

b2) 80 내지 100 wt% 의 메틸 메타크릴레이트 단위 및 0 내지 20 wt% 의 개질 단량체 단위를 포함하는 셸, 여기서 셸은 코어-셸 충격 개질제의 5 내지 40 wt% 를 구성함, 및

c) 5 내지 1 질량부의, 충격 개질제로서의 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체, 여기서, a), b) 및 c) 의 질량부는 합하여 100 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, PA PACMX 가 PA PACM10, PA PACM12 및 PA PACM14, 바람직하게는 PA PACM12 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, PA PACMX 가 30% 내지 70%, 바람직하게는 35% 내지 65% 의 트랜스, 트랜스 이성질체 함량을 갖는 PACM 으로부터 제조된 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, PA PACMX 가 5 내지 40 J/g, 바람직하게는 8 내지 35 J/g 의, 20°C/min 의 가열 및 냉각 속도에서 제 2 가열에서 ISO 11357 에 따라 측정된, 융해열을 갖는 미세결정질인 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, PA PACMX 가 투명하고, 이때 헤이즈가 3% 미만, 바람직하게는 2% 미만이고, 이는 두께 2 mm 의 사출 성형 시편 상에서 ASTM D 1003 에 따라 결정되는 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 6

제 2 항에 있어서, PA PACM12 가:

- 30% 내지 70%, 바람직하게는 35% 내지 65% 의 트랜스, 트랜스 이성질체 함량을 갖는 PACM 으로부터 제조된 것 및

- 5 내지 40 J/g, 바람직하게는 8 내지 35 J/g 의, 20°C/min 의 가열 및 냉각 속도에서 제 2 가열에서 ISO 11357 에 따라 측정된, 융해열을 갖는 미세결정질인 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

코어 b1) 이 임의의 스티렌 단위를 포함하지 않고/않거나

관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 c) 가 20 내지 45 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 35 중량% 의 스티렌 비율을 갖는 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

방법 A 에 의해 DIN EN ISO 489:1999 에 따라 측정된, a) 에 따른 폴리아미드 성분 및 b) 에 따른 코어-셸 개질제 간의 20℃ 에서의 굴절률의 차이가 0.008 미만, 특히 바람직하게는 0.005 미만, 특히 바람직하게는 0.003 미만이고/이거나

방법 A 에 의해 DIN EN ISO 489:1999 에 따라 측정된, a) 에 따른 폴리아미드 성분 및 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 c) 간의 20℃ 에서의 굴절률의 차이가 0.008 미만, 특히 바람직하게는 0.005 미만, 특히 바람직하게는 0.003 미만인 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 재료가 투명하고, 이때 헤이즈가 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만이고, 이는 두께 2 mm 의 사출 성형 시편 상에서 ASTM D 1003 에 따라 측정되는 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 재료가 성분 a), b) 및 c) 및 50 wt% 이하의 추가의 통상 첨가된 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 몰딩 재료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 몰딩 재료로부터 제조된, 몰딩 물품.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 물품이 몰딩, 필름, 강모 (bristle) 또는 섬유인 것을 특징으로 하는, 몰딩 물품.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 물품이 안경 프레임, 또 다른 프레임 또는 스포츠 물품의 표면 코팅인 것을 특징으로 하는, 몰딩 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명한 폴리아미드 및 특수 코어-셸 충격 개질제 및 특수 선형 트리블록 공중합체 충격 개질제의 조합을 포함하는 몰딩 재료에 관한 것이다. 상기 몰딩 재료는 베이스 중합체에 비해 개선된 기계적 특성을 나타내고, 투명하다.

배경 기술

[0002] 30 내지 70% 의 트랜스, 트랜스-입체이성질체 함량을 갖는, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 (PACM) 및 또한 도데칸디오산으로 만들어진 투명한 폴리아미드는 DE 15 95 150 A1 에서 공지되어 있다. 35 내지 60 mol% 의 트랜스, 트랜스-비스(4-아미노시클로헥실)메탄 및 65 내지 40 mol% 의 다른 디아민 및 또한 선형 지방족 디카르복실산으로부터 만들어진 상응하는 투명한 폴리아미드는 EP 0 619 336 A2 에 기재되어 있다.

[0003] PACM 기반 폴리아미드는 유용한 성능 특징을 갖고, 예를 들어 적합한 조성에서, 이들은 투명하지만 미세결정질이고, 이에 따라 용매- 및 응력-균열-저항성이고; 이의 기계적 특성, 예를 들어 충격 강도는 높은 표준이다. 그러나, 충격 강도, 노치 감도 및 펄크 저항성은 여전히 개선이 필요하다. 이는 예를 들어 안경 프레임 또는 다른 프레임, 특히 "스포츠" 및 "디펜스" 적용분야에서 중요하다.

[0004] 본 발명은 몰딩 재료의 투명도를 유의하게 저하시키지 않으면서, 상응하는 몰딩의 노치 충격 강도를 개선하는 것을 목적으로 한다. 언급된 요건은 전형적으로 베이스 중합체의 인장 개질에 의해 충족된다. 그러나, 투명 중합체의 인장 개질은, 이러한 몰딩 재료가 인장 개질제와의 혼합의 결과로서 흐려지기 때문에 문제가 있다.

[0005] US2015/0099847A1 은 PA PACM12 및 PA12 기반의 투명한 폴리아미드 블렌드를 기재하고, 이는 양호한 투과율을 달성하지만 단지 중간 정도의 노치 충격 강도를 갖는다.

[0006] US2014/275392A1 은 PACM 또는 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (MACM) 및 테칸디카르복실산, 도데칸디카르복실산 또는 테트라데칸디카르복실산 기반의 폴리아미드 몰딩 재료를 기재하고, 이는 부가적으로 충격 개질제로서 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 포함한다. 실시예 4 및 5 는 충격 개질제로서의 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 및 PA PACM12 로부터의 몰딩 재료의 제조를 기재한다. 이러한 몰딩 재료에 의해 약 25% 의 헤이즈가 달성된다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 놀랍게도, 몰딩 재료의 헤이즈가 적합한 코어-셸 충격 개질제에 의해 추가로 개선될 수 있다는 것이 발견되었다.

[0008] 따라서, 문제점은 50 wt% 이상, 바람직하게는 60 wt% 이상, 특히 바람직하게는 70 wt% 이상, 특히 바람직하게는 80 wt% 이상, 매우 특히 바람직하게는 90 wt% 이상의 하기 구성성분의 조합으로 구성되는 몰딩 재료에 의해 해결되었다:

[0009] a) 하기를 포함하는, 80 내지 95 질량부, 바람직하게는 85 내지 95 질량부의 폴리아미드 성분:

[0010] a1) 70 내지 100 wt 부, 바람직하게는 75 내지 99 wt 부, 특히 바람직하게는 80 내지 98 wt 부, 특히 바람직하게는 85 내지 97 wt 부의 PA PACMX (여기서 X = 8 내지 18) 및

[0011] a2) 30 내지 0 wt 부, 바람직하게는 25 내지 1 wt 부, 특히 바람직하게는 20 내지 2 wt 부, 특히 바람직하게는 15 내지 3 wt 부의, 단량체 단위에 평균 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 폴리아미드,

[0012] 여기서 a1) 및 a2) 의 wt 부는 합하여 100 임,

[0013] b) 하기를 포함하는, 19 내지 4 질량부, 바람직하게는 15 내지 5 질량부의 코어-셸 충격 개질제:

[0014] b1) 60 내지 100 wt%, 바람직하게는 70 내지 100 wt% 의 부타디엔 단위 및 0 내지 40 wt%, 바람직하게는 0 내지 30 wt% 의 스티렌 단위를 포함하는 코어, 여기서 보고된 백분율은 코어를 기준으로 하고, 코어는 코어-셸 충격 개질제의 60 내지 95 wt%, 바람직하게는 70 내지 94 wt%, 특히 바람직하게는 75 내지 93 wt% 를 구성함; 및

[0015] b2) 각각의 경우 셸을 기준으로, 80 내지 100 wt%, 바람직하게는 90 내지 100 wt% 의 메틸 메타크릴레이트 단위 및 0 내지 20 wt%, 바람직하게는 0 내지 10 wt% 의 개질 단량체 단위를 포함하는 셸, 여기서 셸은 코어-셸 충격 개질제의 40 내지 5 wt%, 바람직하게는 30 내지 6 wt%, 특히 바람직하게는 25 내지 7 wt% 를 구성함, 및

[0016] c) 5 내지 1 질량부의, 충격 개질제로서의 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체,

[0017] 여기서, a), b) 및 c) 의 질량부는 합하여 100 임.

[0018] 폴리아미드에 대해 여기서 사용된 명명법은 EN ISO 1874-1 에 따른다. 따라서, PA PACMX 는 X 개의 탄소 원자를 갖는 선형 디카르복실산 및 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 (PACM) 으로부터 유래되는 단량체 단위로 구성된 폴리아미드를 기재한다. 본 발명에 따라, 상기 X 개의 탄소 원자를 갖는 선형 디카르복실산은 다음과 같을 수 있다:

[0019] X = 8: 옥탄디오산 (수베르산)

[0020] X = 9: 노난디오산 (아젤라산)

[0021] X = 10: 데칸디오산 (세바스산)

[0022] X = 11: 운데칸디오산

- [0023] X = 12: 도데칸디오산
- [0024] X = 13: 트리데칸디오산 (브라실산)
- [0025] X = 14: 테트라데칸디오산
- [0026] X = 15: 펜타데칸디오산
- [0027] X = 16: 헥사데칸디오산
- [0028] X = 17: 헵타데칸디오산
- [0029] X = 18: 옥타데칸디오산
- [0030] 한 바람직한 구현예에서, X 는 짝수이고; 또 다른 바람직한 구현예에서, X 는 10 내지 14, 특히 바람직하게는 12 이다.
- [0031] PA PACMX 는 전형적으로 알려진 방법에 따라 멜트에서 중축합에 의해 PACM 및 디카르복실산으로부터 제조된다. 그러나, 이의 유도체, 예를 들어 디카르복실산 디에스테르, 또는 PACM 으로부터 유래되는 디이소시아네이트가 또한 이용될 수 있다.
- [0032] PACM 은 시스, 시스, 시스, 트랜스 및 트랜스, 트랜스 이성질체의 혼합물로서 존재한다. 이는 다양한 이성질체 비로 시판된다. 한 바람직한 구현예에서, PACM 또는 이용된 이의 유도체의 트랜스, 트랜스 이성질체 함량은 30 내지 70%, 특히 바람직하게는 35 내지 65% 이다.
- [0033] 또 다른 바람직한 구현예에서, PA PACMX 는 미세결정질이고, 이때 20℃/min 의 가열 및 냉각 속도에서 제 2 가열에서 ISO 11357 에 따라 측정된 용해열은 5 내지 40 J/g, 특히 바람직하게는 8 내지 35 J/g 이다.
- [0034] 추가로 바람직한 것은, PA PACMX 가 투명하고, 이때 헤이즈가 3% 미만, 특히 바람직하게는 2% 미만인 경우 (특성은 모두 두께 2 mm 의 사출 성형 시편 상에서 ASTM D1003 에 따라 결정됨) 이다.
- [0035] 특히 바람직한 것은, PA PACMX 가 PA PACM12 (여기서, PACM 또는 이용된 이의 유도체의 트랜스, 트랜스 이성질체 함량은 30 내지 70%, 특히 바람직하게는 35 내지 65% 이고, 이는 미세결정질이고, 이때 20℃/min 의 가열 및 냉각 속도에서 제 2 가열에서 ISO 11357 에 따라 측정된 용해열은 5 내지 40 J/g, 특히 바람직하게는 8 내지 35 J/g 임) 인 것이다.
- [0036] a2) 에 따른 선형 지방족 폴리아미드는 개별 단량체 단위에 평균 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 폴리아미드는 디아민 및 디카르복실산의 조합, ω -아미노카르복실산 및/또는 상응하는 락탐으로부터 제조가능하다. 논의되는 단량체 단위는 이에 따라 락탐, ω -아미노카르복실산, 디아민 또는 디카르복실산으로부터 유래되는 단위이다. 하기 폴리아미드가 예로서 적합하다:
- [0037] - 평균 8 개의 탄소 원자: PA88, PA79, PA97, PA610, PA106
- [0038] - 평균 8.5 개의 탄소 원자: PA 89, PA98, PA611, PA116, PA512
- [0039] - 평균 9 개의 탄소 원자: PA99, PA810, PA108, PA612, PA126
- [0040] - 평균 9.5 개의 탄소 원자: PA910, PA109, PA811, PA118, PA613, PA136, PA514
- [0041] - 평균 10 개의 탄소 원자: PA10, PA1010, PA812, PA128, PA614, PA146
- [0042] - 평균 10.5 개의 탄소 원자: PA1011, PA813, PA138, PA516
- [0043] - 평균 11 개의 탄소 원자: PA11, PA1012, PA1210, PA913, PA139, PA814, PA148, PA616
- [0044] - 평균 11.5 개의 탄소 원자: PA1112, PA1211, PA1013, PA1310, PA914, PA149, PA815, PA617, PA518
- [0045] - 평균 12 개의 탄소 원자: PA12, PA1212, PA1113, PA1014, PA1410, PA816, PA618
- [0046] 추가로, 적합한 폴리아미드는, 적합한 공단량체 선택에 기초하여, 단량체 단위가 평균 8 내지 12 개의 탄소 원자를 포함한다는 단서를 따르는 코폴리아미드, 예를 들어 라우로락탐, 데칸디아민 및 도데칸디오산으로 구성된 코폴리아미드 (코-PA12/1012) 를 포함한다. 이용된 a2) 에 따른 성분은 또한 적절한 폴리아미드의 혼합물일 수 있고, 충분한 상호 보완성이 유리하다는 것이 이해될 것이다.
- [0047] 한 바람직한 구현예에서, a2) 에 따른 선형 지방족 폴리아미드는 반결정질이고, 이때 20℃/min 의 가열 및 냉각

속도에서 제 2 가열에서 ISO 11357 에 따라 측정된 용해열은 20 J/g 이상, 특히 바람직하게는 25 J/g 이상, 특히 바람직하게는 30 J/g 이상이다.

[0048] a2) 에 따른 선형 지방족 폴리아미드는 바람직하게는 상대적 용액 점도 n_{rel} 가 1.3 내지 2.4, 특히 바람직하게는 1.4 내지 2.2, 특히 바람직하게는 1.5 내지 2.1 이다. 여기서, n_{rel} 은 23°C 에서 m-크레졸 중 0.5 wt% 용액에서 ISO 307 에 따라 결정된다. 펄트의 특히 양호한 유동성을 달성하고자 하는 경우, 낮은 상대적 용액 점도 n_{rel} , 예를 들어 1.3 내지 1.9 범위, 바람직하게는 1.3 내지 1.8 범위, 특히 바람직하게는 1.3 내지 1.7 범위를 갖는 선형 지방족 폴리아미드를 사용하는 것이 유리하다.

[0049] 바람직하게는, a2) 에 따른 이용된 선형 지방족 폴리아미드는 PA612, PA1010, PA1012, PA11 또는 PA12, 특히 바람직하게는 PA11 또는 PA12 이다.

[0050] 바람직한 구현예에서, a) 에 따른 폴리아미드 성분은 단지 폴리아미드 a1) 으로부터 이루어지고, a2) 는 존재하지 않는다.

[0051] 코어-셸 개질제는 중량-평균 직경이 20 내지 500 nm, 바람직하게는 30 내지 400 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 350 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 300 nm 인 입자로 이루어진다. 코어는 가교결합되지 않을 수 있고; 이는 바람직하게는 가교결합된다. 셸은 가교결합되지 않을 수 있거나 가교결합될 수 있다. 가교결합은 둘 이상의 비닐기를 갖는 화합물, 예를 들어 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸아크릴레이트, 트리메타크릴레이트, 트리아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트 또는 트리알릴 이소시아누레이트의 첨가에 의한 제조 도중 달성될 수 있다. 셸은 또한 폴리아미드와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 추가의 단량체, 예를 들어 아크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트, 말레산 무수물 또는 이타콘산 무수물의 중합에 의해 혼입될 수 있다. 중합에 의해 셸로 혼입될 수 있는 추가의 개질 단량체는 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 히드록시에틸 메타크릴레이트이다.

[0052] 코어 및 셸에 더불어, 코어-셸 개질제는 또한 특정한 특성을 달성하는데 유리한 경우, 하나 이상의 중간체 셸을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 코어-셸 개질제의 제조는 예를 들어 EP0722961A1 또는 US2009/0149600 에 기재되어 있다. 적합한 유형은 시판된다.

[0054] 추가의 바람직한 구현예에서, 코어 b1) 은 임의의 스티렌 단위를 포함하지 않는다.

[0055] 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 에틸렌/부틸렌 블록 및 2 개의 스티렌 블록으로 만들어진 선형 트리블록 공중합체 (SEBS) 에 관한 것이다.

[0056] 바람직한 구현예는 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체의 스티렌 비율이 바람직하게는 20 내지 45 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 40 중량%, 매우 특히 바람직하게는 25 내지 35 중량% 인 것을 제공한다.

[0057] 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체는 바람직하게는 용융-부피 유속이 90 내지 160 ccm/10 min, 특히 바람직하게는 100 내지 150 ccm/10 min, 매우 특히 바람직하게는 110 내지 140 ccm/10 min 이다. 용융-부피 유속은 ISO 1133 에 따라 275°C 및 5 kg 에서 측정되었다.

[0058] 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체, 산 개질에 의해 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 이해해야 한다. 이러한 산 개질은 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 카르복실산 유도체, 바람직하게는 불포화 카르복실산 에스테르 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택된 카르복실산 유도체, 특히 불포화 카르복실산 및/또는 이의 무수물 (아크릴산, 메타크릴산, 알파-에틸 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 아코니트산, 테트라히드로프탈산 및/또는 부테닐숙신산으로 이루어지는 군으로부터 선택됨) 과의 그래프팅에 의해 실시되고, 즉 스티렌-에틸렌-부틸렌/스티렌 블록 공중합체는 그래프팅된 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 카르복실산 유도체를 분자 내 포함한다. 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체의 그래프팅이 수행되는 조건은 당업자에게 일반적인 지식이다.

[0059] 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 중 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 카르복실산 유도체의 비율은 바람직하게는 1.0 내지 2.3 중량%, 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.0 중량%, 매우 특히 바람직하게는 1.4 내지 1.9 중량% 이다.

[0060] 추가의 구현예에서, 충격 개질제는 관능화된 스티렌-에틸렌-부틸렌/스티렌 블록 공중합체 부분 및 비-관능화된

스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 부분으로 구성된다. 관능화된 블록 공중합체의 관능화 비율 및 관능화된 및 비-관능화된 블록 공중합체의 해당 비율은, 충격 개질제의 경우, 총 관능화 비율이 바람직하게는 1.0 내지 2.3 중량%, 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.0 중량%, 매우 특히 바람직하게는 1.4 내지 1.9 중량% 가 되도록 선택된다.

- [0061] 특히 바람직하게는, 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체의 산 개질은 말레산 무수물에 의해 실시되고, 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체의 말레산 무수물의 비율은 바람직하게는 1.0 내지 2.3 중량%, 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.0 중량%, 매우 특히 바람직하게는 1.4 내지 1.9 중량% 이다.
- [0062] 몰딩 재료의 투명도를 가능한 적게 손상시키기 위해, 코어-셸 개질제는 바람직하게는:
- [0063] 폴리아미드 성분 및 코어-셸 개질제 간의 20℃ 에서의 굴절률의 차이가 0.008 미만, 특히 바람직하게는 0.005 미만, 특히 바람직하게는 0.003 미만이고/이거나
- [0064] a) 에 따른 폴리아미드 성분 및 관능화된 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 c) 간의 20℃ 에서의 굴절률의 차이가 0.008 미만, 특히 바람직하게는 0.005 미만, 특히 바람직하게는 0.003 미만이 되도록 선택된다.
- [0065] 이러한 굴절률은 방법 A (Zeiss Abbe 모델 A 기구, Schott KL 150 B 램프, 백색 저온 광원) 에 의해 DIN EN ISO 489:1999 에 따라 결정된다. 그러나, 더 작은 범위의 입자 크기의 경우, 예를 들어 200 nm 미만, 특히 160 nm 미만의 경우, 심지어 굴절률의 비교적 큰 차이에서도 높은 투명도가 유지된다.
- [0066] 본 발명에 따른 몰딩 재료는 바람직하게는 ASTM D1003 에 따라 두께 2 mm 를 갖는 사출 성형 시편 상에서 측정된 헤이즈가 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만으로 투명하다.
- [0067] 본 발명에 따른 몰딩 재료는 구성성분으로서, a), b) 및 c) 에 따른 성분 이외에, 바람직하게는 투명도를 가능한 적은 정도로만 손상시키도록 선택된 추가의 통상 첨가된 물질, 예를 들어 난연제, 안정화제, 가소제, 유리 섬유, 충전제, 나노입자, 대전방지제, 염료, 안료, 이형제 또는 흐름 보조제를 포함할 수 있다. 이러한 추가의 구성성분의 양은 함께 전체 몰딩 재료를 기준으로 50 wt% 이하, 바람직하게는 40 wt% 이하, 특히 바람직하게는 30 wt% 이하, 특히 바람직하게는 20 wt% 이하, 매우 특히 바람직하게는 10 wt% 이하 또는 5 wt% 이하이다.
- [0068] 몰딩 재료는 적합한 혼련기 또는 컴파운딩 기계에서의 멜트 혼합, 배출 및 분쇄에 의해 제조될 수 있다. 다중상 시스템이 여기서 고려되고, 여기서 개질제는 미세하게 분산된 형태로 폴리아미드 매트릭스에 존재한다. 멜트 혼합은 혼련 어셈블리에서 선행 기술에 따라 실시되고, 일반적으로 스트랜드/압출물 형태로 배출되고, 펠렛화, 크러싱 또는 그라인딩에 의해 분쇄된다. 몰딩 재료는 사출 성형, 압출, 가압 또는 롤링과 같은 당업자에게 알려진 방법에 의해 몰딩 및 용융에 의해 몰딩 물품으로 가공될 수 있다.
- [0069] 본 발명은 또한 청구범위에 따른 혼합물로부터 제조된 몰딩 물품을 제공한다. 이는 예를 들어, 몰딩, 필름, 강모 또는 섬유이다.
- [0070] 본 발명에 따른 몰딩 물품은 특히 높은 투명도, 높은 인성 및 화학물질, 용매 및 응력 균열에 대한 높은 저항성의 조합을 특징으로 한다. 가능한 적용분야는 예를 들어 안경 프레임 또는 다른 프레임 및 또한 높은 기계적 복원력이 요구되는 성분이다. 수명은 여기서 본 발명에 따른 혼합물을 사용함으로써 증가될 수 있다. 본 발명은 나아가 예를 들어 스키 또는 스노우보드와 같은 스포츠 물품의 외부 코팅을 위해 보다 높은 품질의 필름을 제조하는 것을 가능하게 한다. 이는 예를 들어 감소된 스퍩 카운트 (speck count) 에서 명백하다.
- [0071] 본 발명은 하기 실시예에 의해 설명된다.
- [0072] 하기 재료가 실시예에서 이용되었다:
- [0073] PA PACM12: 48% 의 트랜스, 트랜스-입체이성질체 함량을 갖는 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 및 또한 도데칸디오산으로부터 제조된 미세결정질 폴리아미드; $n_{rel} = 1.8$; 융해열 19 J/g, 이는 US-A-5360891 의 개시에 따라 제조될 수 있음
- [0074] 코어-셸 개질제: Paraloid EXL 2690 (Dow Chemical Company; 단지 부타디엔 단위만 검출가능하고 스티렌 단위는 검출불가능한 약 80 wt% 정도의 코어 및 본질적으로 메틸 메타크릴레이트 단위로부터 구성된 약 20 wt% 정도의 셸로 이루어지는 것으로 분석에 의해 나타남)
- [0075] SEBS 개질제: Kraton FG1901 (Kraton Polymers LLC, USA; 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (30 wt% 스티렌을 가짐, 1.7 wt% 말레산 무수물과 그래프트됨), 275℃ 및 5 kg 에서 MVR 130 ccm/10 min)

Coperion ZSK-26mc 공회전 이축 압출기에서 펠트 혼합물을 제조하고, 배출하고, 펠렛화하여 표 1에 나타난 레시피에 따른 중합체 복합물을 수득하였고, 여기서 폴리아미드를 압출기의 메인 포트에 공급한 후 280℃에서 혼합하고, 충격 개질제를 압출기로 사이드 피더를 통해 공급하였다.

펠렛 형태의 중합체 복합물을 사출 성형기 Engel VC 650/200 (용융 온도 280℃; 몰드 온도 60℃)에서 가공하여, 기계적 성능 시험 및 헤이즈 값 시험용 시편을 제조하였다.

온도 (23±2)℃, 상대 습도 (50±10)%에서, ISO 인장 시편, 유형 1A, 170mm×10mm×4mm에서, ISO 527에 따라 Zwick Z020 재료 시험 시스템에 의해 항복 인장 응력, 파단시 인장 변형 및 탄성도의 인장 모듈러스를 결정하였다.

온도 (23±2)℃, 상대 습도 (50±10)%에서, 인장 시편 ISO 527 유형 1A (이는 두 말단으로 절단됨), 80mm×10mm×4mm에서, ISO 179/1eA (샤르피)에 따라, CEAST Resil Impactor 6967.000에 의해 노치 충격 강도를 결정하였다.

크기 55mm×30mm의 2mm 두께 플레이트에서, ASTM D1003 (CIE C 광원)에 따라 KONICA MINOLTA 로부터의 분광 광도계 CM-3600d에 의해, 23℃에서 헤이즈 값을 결정하고, 헤이즈 값을 백분율로 나타내었다.

전체 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1: 레시피 및 성능

레시피						
	레퍼런스	E1	E2	E3	CE1	CE2
PA PACM 12	100%	85%	80%	90%	85%	90%
Kraton FG1901		3%	1%	5%	15%	10%
Paraloid EXL 2690		12%	19%	5%		
성능						
인장 모듈러스 (MPa)	1400	1130	1050	1120	1160	1300
항복 응력 (MPa)	57.2	44.3	39.9	48.4	44.8	49.1
파단시 변형 (%)	246.4	184.0	136.5	179.8	191.9	149.1
노치 충격 강도 (kJ/m ²)	12	56	32	75	60	60
헤이즈 값 (%)	1.0	9.0	3	12	25.3	16.3

굴절률 (20℃) PA PACM12: 1.516

굴절률 (20℃) Paraloid EXL 2690: 1.514

굴절률 (20℃) Kraton FG1901: 1.507

PA PACM12 (레퍼런스 1)에 비해, 본 발명의 E1-E3은 약간 감소된 투명도 및 매우 양호한 노치 충격 강도를 나타낸다.

CE1-2에 비해, 본 발명의 E1 및 E3은 개선된 투명도를 나타내고, 거의 감소되지 않은 노치 충격 강도를 나타낸다.