



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0037496
(43) 공개일자 2012년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
G03C 1/005 (2006.01) *C08K 5/435* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7004473
(22) 출원일자(국제) 2010년07월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년02월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/042859
(87) 국제공개번호 WO 2011/011577
국제공개일자 2011년01월27일
(30) 우선권주장
12/507,758 2009년07월22일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون
마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
초우, 리차드, 티.
미국 19707 텔라웨이주 호케씬 톰슨 드라이브 173
벤클러, 히버트, 베논
미국 19808 텔라웨이주 월밍تون 크로스포크 드라이
브 아파트먼트 3비 2901
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이오노머를 함유하는 폴리아미드 조성물

(57) 요 약

조성물 및 이를 포함하는 물품이 개시되는데, 여기서 조성물은 폴리아미드, 모노카르복실산 및 다이카르복실산 또는 그 유도체를 함유하는 에틸렌 공중합체의 이오노머, 및 셀론아미드를 포함하거나 또는 이들을 포함하는 블렌드이다.

특허청구의 범위

청구항 1

조성물의 중량을 기준으로, 약 40 내지 약 70%의 폴리아미드, 약 60 내지 약 30%의 이오노머, 및 약 2 내지 약 20%의 설폰아미드를 포함하거나 또는 이들로부터 제조되며,

이오노머는 에틸렌, 적어도 α, β -불포화 C₃-C₈ 모노카르복실산; 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 다이카르복실산 또는 그 유도체; 및 선택적으로 알킬(메트)아크릴레이트의 사슬 내 공중합된 공단량체들로부터 유도되는 공중합체를 포함하거나 또는 그 공중합체이며;

모노카르복실산에는 아크릴산 또는 메타크릴산이 포함되고; 다이카르복실산 또는 그 유도체에는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말레산 무수물, 푸마르산 무수물, 이타콘산 무수물, 하나 이상의 말레산의 C₁₋₄ 알킬 하프 에스테르(half ester), 하나 이상의 푸마르산의 C₁₋₄ 알킬 하프 에스테르, 하나 이상의 이타콘산의 C₁₋₄ 알킬 하프 에스테르, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함되고;

조합된 카르복실산 작용기들은 하나 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온에 의해 염으로 적어도 부분적으로 중화되는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체의 중량을 기준으로, 모노카르복실산의 공중합된 단위는 약 0.5 내지 약 20%로 존재하고, 다이카르복실산 또는 그 유도체의 공중합된 단위는 약 0.5 내지 약 15%로 존재하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 공중합된 단위는 0.1 내지 약 30 중량%로 공중합체에 존재하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 공중합체의 총 중량을 기준으로, 공중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산과 다이카르복실산 또는 그 유도체의 총합이 약 4 내지 약 26%이고 총 공단량체 함량이 50%를 초과하지 않는 것인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 다이카르복실산 또는 그 유도체에는 하나 이상의 말레산의 C₁₋₄ 알킬 하프 에스테르가 포함되고, 폴리아미드에는 나일론-6, 나일론-11, 나일론-12, 나일론 6, 12, 나일론-66, 나일론-610, 나일론-612, 나일론-1010, 및 나일론-1212 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 설폰아미드는 알킬 아릴 설폰아미드이고, 알킬 기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 설폰아미드는 n-부틸 벤젠 설폰아미드인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 이오노머의 일부는 공중합된 다이카르복실산의 단위를 포함하지 않는 제2 이오노머로 치환되는 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 추가 열가소성 물질을 포함하지 않는 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 비-이오노머성 열가소성 물질을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 약 50 내지 약 70 중량%의 폴리아미드 및 약 30 내지 약 50 중량%의 이오노머를 포함하며, 바람직하게는 폴리아미드 대 이오노머의 중량비는 약 3:2인 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 특징지워진 바와 같은 조성물을 포함하거나 또는 이로부터 제조되며, 단층 필름, 단층 시트, 다층 필름 또는 다층 시트이며, 적어도 하나의 층은 상기 조성물을 포함하는 물품.

청구항 13

제12항에 있어서, 승온에 처해질 때 가요성인 물품.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 필름 또는 시트는 제직 텍스타일 또는 부직 텍스타일에 부착되는 물품.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서, 호스,튜브류 또는 파이프를 포함한 프로파일(profile)인 물품.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리아미드, 에틸렌 공중합체 및 가소제를 포함하는 조성물, 및 그 조성물로부터 제조되는 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

폴리아미드(나일론)는 많은 산업적 응용에서 널리 사용된다. 개질을 통해, 폴리아미드의 특성은 의도하는 성능에 맞추어질 수 있다. 예를 들어, 가요성은 폴리아미드 물질의 고유 특징이 아니다. 일부 응용, 예를 들어 자동차 튜브류 또는 호스의 경우, 가요성은 중요한 특징이다. 폴리아미드의 수소-결합을 파괴하는 가소제는 폴리아미드의 가요성을 향상시키는 데 효과적인 것으로 알려져 있다. N-부틸벤젠 설폰아미드와 같은 설폰아미드로 가소화된 폴리아미드 조성물이 알려져 있다(미국 특허 제4801633호 및 미국 특허 제6190769호). 가소화된 나일론-11 및 나일론-12는 튜브류, 호스, 파이프, 필름, 사출 성형 부품 등과 같은 많은 응용에서 찾아진다.

[0003]

폴리아미드의 화학적 성질에 따라, 무기 염 용액에 대한 노출이 폴리아미드의 응력 균열(stress cracking)(“염 응력 균열”, 문헌[M. G. Wyzgoski and G. E. Novak, Journal of Material Science, 1707-1714 (1987); Stress Cracking of Nylon Polymers in Aqueous Salt Solutions] 참조)을 일으키는 것으로 알려져 왔다. 아미드 기 대 메틸렌 기의 비가 낮은 폴리아미드, 예를 들어 나일론-11 및 나일론-12는 염 응력 균열을 받기 쉽지 않다. 반면에, 아미드 기 대 메틸렌 기의 비가 높은 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6 및 나일론-66은 염 용액에 노출될 때 균열되기가 매우 쉽다. 아미드 기 대 메틸렌 기의 비가 높은 폴리아미드에 가소제가 존재함으로써 폴리아미드가 염 응력 균열을 훨씬 더 받기 쉽게 한다. 따라서, 가소제로 개질된 고도로 가요성인 나일론-6은 염 응력 균열에 대한 불량한 저항성으로 인해 단지 제한적인 산업적 응용만을 갖는다. 대신에, 탁월한 내염응력균열성(salt stress crack resistance)을 갖는 가소화된 나일론-11 및 나일론-12가 사용되어 왔다. 그러나, 나일론-11 및 나일론-12를 기재로 한 제품은 이를 중합체의 높은 가격으로 인해 고가이다.

[0004]

미국 특허 출원 공개 제2007/0083033A1호는 융점이 240°C 이하이고 아민 말단이 적어도 30 μeq/g이고 고유 점도가 1.2 이상이고 선택적으로 가소제를 함유하는 내가수분해성 코폴리아미드를 개시한다.

[0005]

가소제를 포함함으로써 가요성은 달성하지만 폴리아미드의 다른 특성 중 일부를 손상시킬 수 있다. 예를 들어, 가소화된 폴리아미드는 저온 충격 인성이 여전히 부족하다. 폴리아미드 조성물 중 가소제의 양이 증가함에 따라, 가소제의 일시적인 특성(fugitive property)은 더 많이 우려가 된다. 가소제는 시간이 지남에 따라 조성물로부터 침출되는 것으로 알려져 있으며, 이는 가요성을 비롯한 특성의 열화로 이어질 수 있다. 또한, 가소제의

침출은 가소화된 조성물과 접촉하는 물질의 오염으로 이어질 수 있다.

[0006] 폴리아미드를 충격 개질제, 예를 들어 밀레이트화 EP 고무로 개질하는 것이 업계의 일반적인 관행이다. 충격 개질제로 개질된 폴리아미드는 탁월한 저온 인성을 달성할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5648423호는 그래프트-개질된 에틸렌/1-부텐 공중합체로 강인화된 폴리아미드 조성물을 개시한다. 낮은 모듈러스의 충격 개질제(연성 개질제)가 존재함으로써 또한 가요성을 향상시키지만, 이는 가소제가 포함되는 것보다 훨씬 덜 효과적이다. 또한, 연성 충격 개질제가 존재함으로써 내마모성 및 내스크래치성 - 이는 폴리아미드의 바람직한 고유 속성임 - 을 손상시킬 수 있다.

[0007] 충격 개질제 및 가소제 둘 모두를 포함하는 것은 가요성 및 저온 인성 둘 모두를 그리고 어쩌면 다른 이점을 획득하기 위한 것으로 보고되어 왔다. 그러나, 이러한 트레이드-오프(trade-off) 중 하나는 개질된 폴리아미드의 불균질한 성질로 인한 광학적 투명성의 손실이다. 미국 특허 제6913043호는 PA-11 및 PA-12와 같은 폴리아미드, 4 내지 10 중량%의 가소제 및 선택적으로 최대 25 중량%의 니트릴 부타디엔 고무를 포함하는 조성물 - 이는 해양 오일 및 가스 생산 및 다른 응용에 사용되는 파이프에 유용함 - 을 개시한다. 이들 응용에 있어서는 투명성이 문제가 안 되지만, 다른 응용, 예를 들어 바닥재와 같은 장식 표면 상의 포장층 또는 마모층에 있어서는 투명성이 매우 중요할 수 있다. 이러한 접근은 우수한 광학적 투명성을 갖는 고도로 가요성인 강인화된 폴리아미드를 획득하는 데 여전히 불충분하다.

[0008] 따라서, 우수한 광학적 투명성, 높은 인성, 및 높은 내마모성 및 내스크래치성을 갖는 고도로 가요성인 폴리아미드를 개발하는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 조성물은 더 용이하게 이용가능한 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6 (이는 원가가 훨씬 더 낮음)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0009] 최근에, 새로운 유형의 이오노머가 미국 특허 제5700890호에 개시되었는데, 상기 특허에서는 전형적인 이오노머에 사용되는 모노카르복실산에 더하여 다이카르복실산 또는 그 유도체를 단량체로서 사용하여 중화된 에틸렌 산 공중합체를 제조한다. 이를 "무수물 이오노머" 공중합체는 알킬 아크릴레이트 공단량체를 추가로 함유할 수 있다.

[0010] 미국 특허 출원 공개 제2005/0203253A1호, 제2005/020762A1호 및 제2006/0142489A1호는 무수물 이오노머로 강인화된 폴리아미드를 개시한다.

발명의 내용

[0011] 조성물 또는 블렌드는, 조성물의 중량을 기준으로, 약 40 내지 약 70%의 폴리아미드, 약 60 내지 약 30%의 이오노머, 및 약 2 내지 약 20%의 세로아미드를 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어지거나 또는 이들로부터 제조되는데, 여기서 이오노머는 에틸렌, 적어도 α , β -불포화 C₃-C₈ 모노카르복실산, 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 다이카르복실산 또는 그 유도체; 및 선택적으로 알킬 (메트)아크릴레이트의 사슬 내 공중합된 공단량체들로부터 유도되는 공중합체를 포함하거나 또는 그 공중합체이고; 조합된 카르복실산 작용기들은 하나 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온에 의해 염으로 적어도 부분적으로 중화된다.

[0012] 조성물은 탁월한 내염응력균열성을 갖는, 굴곡 탄성률이 344.7 내지 1034.2 MPa (50 내지 150 ksi)의 범위인 가요성 폴리아미드 조성물일 수 있다. 이는 아미드 기 대 메틸렌 기의 비가 높은 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6 및 나일론-66의 불량한 내염응력균열성에 대처한다.

[0013] 가요성 폴리아미드 조성물은 탁월한 충격 인성을 갖는다.

[0014] 가요성 폴리아미드 조성물은 탁월한 내염응력균열성, 탁월한 충격 인성, 및 우수한 광학적 투명성을 갖는다. 이는 아미드 기 대 메틸렌 기의 비가 높은 폴리아미드, 예를 들어 나일론-11 및 나일론-12의 충족되지 않은 요구에 대처한다.

[0015] 또한, 상기 조성물을 포함하거나 이로부터 제조된 물품 - 이는 중합체성 필름일 수 있음 - 이 제공된다. 중합체성 필름은 하나 초과의 층을 포함할 수 있으며, 제직 텍스타일 또는 부직 텍스타일에 부착될 수 있다. 물품은 튜브류, 호스, 파이프, 사출 성형 부품 등을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 달리 기술되지 않는 한, 모든 백분율, 부 및 비는 중량 기준이다. 또한, 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 목록으로 주어질 때, 이는 범위가 별도로

개시되는지와는 상관없이 임의의 상한 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 한계치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다. 성분이 하한치가 0인 범위로 존재하는 것으로 표시될 경우, 그러한 성분은 선택적인 성분이다 (즉, 그 성분은 존재할 수도 있고 존재하지 않을 수도 있다). 존재하는 경우, 그러한 선택적인 성분은, 바람직하게는 조성물 또는 중합체의 총 중량의 약 0.1 중량% 이상의 양으로 포함된다.

[0017] 재료, 방법 또는 기계는 "본 기술 분야의 숙련자에게 알려진", "통상적인"이라는 용어 또는 동의어 또는 동의구와 함께 본 명세서에 기술되는 경우, 이 용어는 본 출원의 출원 시점에 통상적인 재료, 방법 및 기계가 이러한 설명에 의해 포함되는 것을 의미한다. 또한, 현재는 통상적이진 않지만 본 기술 분야에서 유사한 목적에 적합한 것으로 인식될 수 있는 재료, 방법 및 기계도 포함된다.

[0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "공중합체"는 둘 이상의 공단량체의 공중합으로부터 생긴 공중합된 단위를 포함하는 중합체를 말하며, 그의 구성 공단량체 또는 그의 구성 공단량체의 양과 관련하여 기재될 수 있으며, 예를 들어 "에틸렌과 15 중량%의 아크릴산을 포함하는 공중합체"와 같이 기재될 수 있다. 그러한 기재는 공중합된 단위로서 공단량체를 지칭하지 않는다는 점에서; 공중합체에 대한 통상적인 명명법, 예를 들어 국제 순수 및 응용 화학 연맹(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 명명법을 포함하지 않는다는 점에서; 제법 한정 물건 용어법(product-by-process terminology)을 사용하지 않는다는 점에서; 또는 다른 이유로 비공식적인 것으로 간주될 수 있다. 그러나, 공중합체를 그의 성분 공단량체 또는 그의 성분 공단량체의 양과 관련하여 설명하는 것은 이 공중합체가 명시된 공단량체의 공중합된 단위를 (명시될 경우에는 그 명시된 양으로) 함유함을 의미한다. 당연한 결과로서, 제한된 상황에서 그렇다고 명시적으로 기술하지 않는다면, 공중합체가 주어진 공단량체를 주어진 양으로 함유하는 반응 혼합물의 생성물이 아니라는 것이 된다.

[0019] 열가소성 수지는 가압 하에서 가열될 때 유통할 수 있는 중합체성 물질이다.

[0020] 당업자에게 알려진, 락탐 또는 아미노산으로부터 제조되는, 나일론으로도 불리는 임의의 폴리아미드(PA로 약칭)가 조성물에 사용될 수 있다. 락탐 또는 아미노산과 같은 단일 반응물로부터의 폴리아미드 - AB 타입 폴리아미드로 불림 - 는 문헌[Nylon Plastics (edited by Melvin L. Kohan, 1973, John Wiley and Sons, Inc.)]에 개시되어 있으며, 이 폴리아미드에는 나일론-6, 나일론-11, 나일론-12, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다. 하나 초과의 락탐 또는 아미노산으로부터 제조되는 폴리아미드에는 나일론-6,12가 포함된다. 자주 사용되는 폴리아미드에는 나일론-6, 나일론-11, 나일론-12 및 나일론-6,12, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다. 바람직한 폴리아미드는 AB 타입의 것이다.

[0021] 본 조성물에 유용한 다른 잘 알려진 폴리아미드에는 다이아민과 이산(diacid)의 축합으로부터 제조된 것 - AABB 타입 폴리아미드 (나일론-66, 나일론-610, 나일론-612, 나일론-1010, 및 나일론-1212를 포함함)로 불림 - 뿐만 아니라 다이아민과 이산의 조합으로부터 제조된 것, 예를 들어 나일론-66/610, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다. 나일론-66과 나일론-6의 혼합물을 기재로 한 폴리아미드는 나일론-66이 폴리아미드 혼합물의 40 중량% 미만으로 존재한다면 유용할 수 있다.

[0022] 폴리(*m*-자일렌 아디프아미드) (예를 들어, 미츠비시 가스 케미칼 아메리카 인크.(Mitsubishi Gas Chemical America Inc.)로부터의 나일론 MXD6) 또는 헥사메틸렌 다이아민과 아이소프탈산/테레프탈산으로부터 제조되는 무정형 폴리아미드 (예를 들어, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company; 듀폰)로부터의 셀라(SELAR) PA)를 비롯한 비-지방족 폴리아미드가 사용될 수 있다.

[0023] 폴리아미드 및 그 제조 방법은 당업자에게 잘 알려져 있으므로, 그 제조에 대한 개시는 간결성을 위하여 본 명세서에서 생략한다.

[0024] (메트)아크릴산은 아크릴산, 메타크릴산, 또는 이를 둘 모두를 말한다. (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이를 둘 모두를 말한다.

[0025] "시트" 및 "필름"은 조성물이 단층 또는 다층의 대체로 평면 형태로 가공되는 물품을 설명하기 위하여 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 가공 방법 및/또는 두께가 용어 "시트" 또는 "필름" 중 어느 것이 본 명세서에서 사용될지에 영향을 줄 수 있지만, 어느 용어든지 그러한 대체로 평면 물품을 설명하는 데 사용될 수 있다.

[0026] 이오노머는 에틸렌의 사슬 내 공중합된 단위, α, β -불포화 C₃-C₈ 모노카르복실산의 사슬 내 공중합된 단위, 및

적어도 2개의 카르복실산 기를 갖는 C₄-C₈ 불포화 산, 적어도 2개의 카르복실산 기를 갖는 C₄-C₈ 불포화 산의 환형 무수물, 및 적어도 2개의 카르복실산 기를 갖는 C₄-C₈ 불포화 산의 모노에스테르(여기서, 다이카르복실릭 부분의 하나의 카르복실 기는 에스테르화될 수 있고, 나머지 하나는 카르복실산임)로부터 선택되는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 다이카르복실산 공단량체의 사슬 내 공중합된 단위를 포함하며; 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온, 예를 들어 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 또는 아연 이온, 또는 그러한 양이온들의 조합을 포함하는 염으로 적어도 부분적으로 중화된다.

[0027] α, β-불포화 C₃-C₈ 모노카르복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산일 수 있으며, 모노카르복실산은 공중합체의 약 0.5 내지 약 20 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 4 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 공중합체에 존재할 수 있다.

[0028] 이오노머는 에틸렌계 불포화 다이카르복실산 또는 그 유도체를 공중합체의 약 0.5 내지 약 15%, 또는 약 3% 내지 약 12%, 또는 약 4% 내지 약 10%의 양으로 포함할 수 있다. 불포화 다이카르복실산 공단량체에는, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 및 말레산의 C₁-C₄ 알킬 모노에스테르(예를 들어, 에틸 수소 말레이트), 푸마르산의 C₁-C₄ 알킬 모노에스테르, 이타콘산의 C₁-C₄ 알킬 모노에스테르 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다.

[0029] 다이카르복실산 또는 그 유도체는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말레산 무수물, 푸마르산 무수물, 이타콘산 무수물, 말레산 모노에스테르, 푸마르산 모노에스테르, 이타콘산 모노에스테르, 또는 이들의 둘 이상의 조합이다.

[0030] 이오노머는 또한 선택적으로 알킬(메트)아크릴레이트(여기서, 알킬 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 가짐), 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트와 같은 다른 공단량체를 포함할 수 있다. 알킬(메트)아크릴레이트는, 존재할 경우, 공중합체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 약 30%, 또는 약 0.1 내지 약 15%일 수 있다. 선택적인 알킬(메트)아크릴레이트는 더 연성인 수지를 제공하며, 이 수지는 중화 후에 더 연성인 이오노머를 형성한다.

[0031] 알킬(메트)아크릴레이트가 0%인 이오노머에 주목해야 한다.

[0032] 이오노머는 에틸렌 산 공중합체로부터 제조되는데, 이 공중합체에서 (메트)아크릴산 단량체와 다이카르복실산 단량체의 총 합은 공중합체의 총 중량을 기준으로 약 4 내지 약 26%일 수 있으며 총 공단량체 함량은 50%를 초과하지 않는다.

[0033] 산 공중합체는 고압 자유 라디칼 중합에 의해 얻어질 수 있는데, 이 중합에서 공단량체들은 모든 공단량체들을 동시에 부가함으로써 에틸렌과 직접 공중합된다. 이러한 공정은 단량체들로부터 유도되는 "사슬 내" 공중합된 단위들을 공중합체에 제공하는데, 여기서 상기 단위들은 중합체 골격 또는 사슬 내로 포함된다. 이를 공중합체는, 흔히 자유 라디칼 반응에 의해, 중합 후 그래프팅 반응(post-polymerization grafting reaction)을 통해 산 공단량체가 기존의 중합체 사슬에 부가되는 그래프트 공중합체와는 구별된다. 에틸렌계 불포화 다이카르복실산 공단량체를 포함하는 일부 비-중화된 에틸렌 산 공중합체가(예를 들어, 미국 특허 제5902869호에) 알려져 있는데, 이는 이들의 이오노머성 유도체인 것으로(예를 들어, 미국 특허 제5700890호에) 알려져 있다.

[0034] 예에는 에틸렌, 메타크릴산 및 에틸 수소 말레이트(E/MAA/EHM)의 공중합체, 에틸렌, 아크릴산 및 말레산 무수물(E/AA/MAH)의 공중합체, 에틸렌, 메타크릴산, 에틸 수소 말레이트 및 에틸 아크릴레이트(E/MAA/EHM/EA)의 공중합체, 에틸렌, 아크릴산, 말레산 무수물 및 메틸 아크릴레이트(E/AA/MAH/MA)의 공중합체, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다.

[0035] 이를 공중합체는 하나 이상의 알칼리 금속, 전이 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되어 염을 형성할 수 있다.

[0036] 에틸렌 산 공중합체의 중화는, 먼저 에틸렌 산 공중합체를 제조하고 이 공중합체를 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 전이 금속의 양이온을 포함하는 염기성 화합물(들)로 처리함으로써 달성될 수 있다. 공중합체는 공중합체 내의 이용가능한 카르복실산 기의 약 10 내지 약 99.5%가 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 바륨 이온, 납 이온, 주석 이온, 아연 이온, 알루미늄 이온, 또는 그러한 양이온들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 이온에 의해 염으로 중화되도록 중화될 수 있다. 예를 들어, 이용가능한 카르복실산 기의 약 10 내지 약 70 또는 약 35 내지 약 70%가 나트륨 이온, 아연 이온, 리튬 이온, 마그네슘 이온 및 칼슘 이온; 그리고 더 바람직하게는 나트륨 이온, 아연 이온 또는 마그네슘 이온으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 이온을 갖는 염기성 화합물에 의한 처리에 의해 이온화(중화)될 수 있다. 예에는 양이온으로서

나트륨 이온 또는 아연 이온을 포함하는 무수물 이오노머가 포함된다. 공중합체로부터 무수물 이오노머를 제조하는 방법은 당업계에 (예를 들어, 미국 특허 제5,700,890호에) 알려져 있다.

[0037] 블렌드는 약 50 내지 약 70%, 또는 약 55 내지 약 65%의 폴리아미드 및 약 30 내지 약 50%, 35 내지 약 55%, 약 35 내지 약 45%의 무수물 이오노머를 포함하거나, 이들로 본질적으로 이루어지거나, 이들로 이루어지거나 또는 이들로부터 제조될 수 있으며, 이들 모두는 상기 블렌드의 총 중량을 기준으로 한다.

[0038] 폴리아미드와 무수물 이오노머가 약 3:2 또는 약 1:1 또는 약 2:3의 비로 존재하는 블렌드에 주목해야 한다.

[0039] 설폰아미드는 폴리아미드와 무수물 이오노머의 블렌드에 첨가될 때, 사용 조건 하에서, 특히 승온에 처해질 때, 블렌드가 그의 가요성을 유지하도록 가소제로서 사용될 수 있다. 설폰아미드는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2 내지 약 20%, 그리고 바람직하게는 약 5 내지 약 15%의 양으로 사용될 수 있다. 설폰아미드는 알킬 아릴 설폰아미드 (여기서, 알킬 기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가짐), 예를 들어 n-메틸 벤젠 설폰아미드, n-에틸 벤젠 설폰아미드, n-프로필 벤젠 설폰아미드, n-아이소프로필 벤젠 설폰아미드, n-아이소부틸 벤젠 설폰아미드, n-부틸 벤젠 설폰아미드, 또는 이들의 둘 이상의 조합일 수 있다. n-부틸 벤젠 설폰아미드는 용이하게 이용가능하며, 이는 조성물로부터 제조되는 물품에 최적의 가요성을 제공한다.

[0040] (1) 폴리아미드; (2) (a) 에틸렌의 사슬 내 공중합된 단위; (b) α, β -불포화 C_3-C_8 모노카르복실산의 사슬 내 공중합된 단위; (c) 적어도 하나의 다이카르복실산 또는 그 유도체의 사슬 내 공중합된 단위; 및 선택적으로 (d) 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 사슬 내 공중합된 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 이오노머; 및 (3) 설폰아미드로 본질적으로 이루어지며, 임의의 추가 열가소성 물질을 포함하지 않는, 본 명세서에 기재된 조성물에 주목해야 한다.

[0041] 조성물 또는 블렌드는 선택적으로 폴리아미드, 이오노머 및 설폰아미드와 블렌딩된 추가 열가소성 물질을 포함하여, 에틸렌 산 공중합체 내의 단량체들의 백분율을 변화시키는 것 이외에도 조성물에 존재하는 추가 성분들의 양 및 유형을 조작함으로써 조성물의 특성을 더 용이하게 개질할 수 있게 하거나; 또는 더 적은 수의 베이스 수지 - 이는 이후에 개질되어 원하는 특성을 얻을 수 있음 - 를 제조하거나 조성물의 일부를 덜 비싼 물질로 치환 할 수 있게 함으로써 조성물을 더 용이하고 더 저가로 제조할 수 있게 한다. 원하는 이점을 유지하기 위하여, 추가 열가소성 물질은 전체 조성물의 최대 약 30%, 예를 들어 1 내지 10, 15 또는 20%의 양으로 조성물에 존재할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 열가소성 물질에는 비-이오노머 및/또는 이오노머가 포함된다.

[0042] 예를 들어, 전술한 이오노머의 일부는 단지 모노카르복실산 단위만을 포함하는 통상적인 이오노머(들)로 치환될 수 있다. 조성물 또는 블렌드는 하나 이상의 E/X/Y 공중합체 (여기서, E는 에틸렌이고, X는 C_{3-8} α, β -에틸렌 계 불포화 모노카르복실산이고, Y는 상기에 개시된 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트임) 또는 그 이오노머를 추가로 포함할 수 있다. E/X/Y 공중합체의 중량을 기준으로, X는 약 2 내지 약 30%로 존재하고 Y는 0 내지 약 40%로 존재하며, 여기서 카르복실산은 상기에 개시된 하나 이상의 금속 이온에 의해 염으로 적어도 부분적으로 중화될 수 있다. Y가 공중합체의 약 0.1 내지 약 40 중량%로 존재하는 E/X/Y 삼원공중합체에 주목해야 한다. 또한, Y가 공중합체의 0 중량%인 E/X/Y 공중합체 (즉, E/X 이원공중합체)에도 주목해야 한다.

[0043] 그러한 E/X/Y 공중합체 또는 이오노머가 첨가될 때, E/X/Y 공중합체는 조성물의 성분 (2) 중의 다이카르복실산 (들)으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 이오노머의 최대 절반 (50 중량%)까지 대체할 수 있다. (산 공중합체, 산 공중합체의 이오노머, 또는 이들의 조합을 포함하는) E/X/Y 공중합체의 비제한적인 예시적인 예에는 E/15MAA, E/19MAA, E/15AA, E/19AA, E/15MAA, E/19MAA, E/10MAA/4iBA, E/10MAA/9.8iBA, E/9MAA/23nBA, E/15MAA/Na, E/19MAA/Na, E/15AA/Na, E/19AA/Na, E/15MAA/Mg, E/19MAA/Li, E/10MAA/4iBA/Na, E/10MAA/9.8iBA/Zn 및 E/9MAA/23nBA/Mg (여기서, E는 에틸렌을 나타내고, MAA는 메타크릴산을 나타내고, AA는 아크릴산을 나타내고, iBA는 아이소부틸 아크릴레이트를 나타내고, nBA는 n-부틸 아크릴레이트를 나타내고, 숫자는 공중합체에 존재하는 공단량체의 중량%를 나타내고, 원자 기호는 중화 양이온을 나타냄)가 포함된다.

[0044] (1) 폴리아미드; (2) (a) 에틸렌의 사슬 내 공중합된 단위; (b) α, β -불포화 C_3-C_8 모노카르복실산의 사슬 내 공중합된 단위; (c) 적어도 하나의 다이카르복실산 또는 그 유도체의 사슬 내 공중합된 단위; 및 선택적으로 (d) 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 사슬 내 공중합된 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 이오노머; 및 (3) 설폰아미드로 본질적으로 이루어지며, 적어도 하나의 다이카르복실산 또는 그 유도체의 사슬 내 공중합된 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 (2)의 이오노머의 일부가 모노카르복실산의 사슬 내 공중합된 단위를 갖고 공중합된 다이카르복실산 단위를 갖지 않는 공중합체 (전술한 E/X/Y 공중합체)를 포함하는 이오노머로 치

환되며, 다른 비-이오노머성 열가소성 물질을 포함하지 않는, 본 명세서에 기재된 조성물에 주목해야 한다.

[0045] 비-이오노머에는 코폴리에테르아미드, 탄성중합체 폴리올레핀, 스티렌 다이엔 블록 공중합체 (예를 들어, 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS)), 열가소성 탄성중합체, 열가소성 폴리우레탄 (예를 들어, 폴리우레탄), 폴리에테르 에스테르, 폴리아미드에테르, 폴리에테르-우레아, PEBA (폴리에테르-블록-아미드를 기재로 한 블록 공중합체의 패밀리, 아토켐(Atochem)에 의해 상업적으로 공급됨), 스티렌(에틸렌-부틸렌)-스티렌 블록 공중합체 등, 폴리에스테르, 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 에틸렌/프로필렌 공중합체), 에틸렌 공중합체 (비닐 아세테이트, (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 에폭시-작용화된 단량체, CO 등을 비롯한 하나 이상의 공단량체, 말레산 무수물로 작용화된 중합체, 또는 에폭시화를 가짐), 그래프팅, 탄성중합체, 예를 들어 EPDM, 메탈로센 촉매된 PE 및 공중합체, 열경화성 탄성중합체의 분쇄된 분말, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다.

[0046] 조성물 또는 블렌드는, 조성물 또는 블렌드의 중량을 기준으로, 0.0001 내지 약 10%의 선택적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 이 첨가제에는 안정제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 가수분해 안정제, 정전기 방지제, 염료 또는 안료, 충전제, 난연제, 윤활제, 보강제 예컨대 유리 섬유 및 플레이크(flake), 가공 보조제, 블로킹 방지제, 이형제, 또는 이들의 둘 이상의 조합이 포함된다. (1) 폴리아미드; (2) (a) 에틸렌의 사슬 내 공중합된 단위; (b) α, β -불포화 C_3-C_8 모노카르복실산의 사슬 내 공중합된 단위; (c) 적어도 하나의 다이카르복실산 또는 그 유도체의 사슬 내 공중합된 단위; 및 선택적으로 (d) 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 사슬 내 공중합된 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 이오노머; 및 (3) 세론아미드로 이루어지며, 전술한 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 본 명세서에 기재된 조성물에 주목해야 한다.

[0047] 블렌드는 당업자에게 알려진 임의의 수단, 예를 들어 건식 블렌딩/혼합, 압출, 공압출에 의해 제조되어 조성물을 제조할 수 있다. 조성물은 당업자에게 알려진 다양한 수단에 의해 물품으로 성형될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 압출, 라미네이팅, 성형 (예를 들어, 사출 성형, 블로우 성형 또는 오버몰딩), 절단, 밀링 등이 행해져 원하는 형상 및 크기의 물품을 제공할 수 있거나, 또는 시트 또는 필름으로 캐스팅 또는 블로잉될 수 있다.

[0048] 열가소성 조성물을 포함하는 물품은 또한 추가로 가공될 수 있다. 예를 들어, 조성물의 부분(예를 들어, 펠렛(pellet), 슬러그(slug), 로드(rod), 로프(rope), 시트(sheet) 및 성형 또는 압출된 물품이 있지만 이로 한정되지 않음)은 열성형 작업에 처해질 수 있는데, 이 열성형 조작에서 조성물은 열, 압력 및/또는 다른 기계적 힘을 받아 형상화된 물품을 생성하게 된다. 압축 성형이 추가 가공의 한 예이다.

[0049] 필름과 같은 다층 구조체는 폴리아미드, 무수물 이오노머 및 가소제 조성물을 포함하는 층과 상기 조성물 이외의 조성물을 포함하는 적어도 하나의 다른 층으로부터 제조될 수 있다. 이를 층은 공압출될 수 있거나, 또는 이들은 독립적으로 형성되고 이어서 서로 부착되어 물품을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물로부터 제조된 층이 부착되는 추가 층은 열가소성 수지를 포함하거나 또는 이로부터 제조되어 구조층을 제공하거나, 물품의 보호를 제공하거나 또는 물품의 외관을 개선할 수 있다. 예에는 상기에 개시된 이오노머 또는 비-이오노머를 적어도 하나의 추가 층으로서 포함하는 다층 필름이 포함된다.

[0050] 용융 압출된 중합체는 당업자에게 알려진 임의의 기술을 사용하여 필름으로 변환될 수 있다. 예를 들어, 필름은 또한 공압출에 이어 하나 이상의 다른 층 상으로 라미네이팅을 행함으로써 제조될 수 있다. 다른 변환 기술은, 예를 들어 블로운 필름 압출, 캐스트 필름 압출, 캐스트 시트 압출 및 압출 코팅이다.

[0051] 다층 필름은 공압출에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 조성물 또는 그 성분의 과립을 압출기 내에서 용융시켜 용융된 중합체성 수지를 생성하고, 이를 다이 또는 한 세트의 다이로 통과시켜 용융된 중합체의 층들을 형성하며, 이는 층류(laminar flow)로서 처리된다. 용융된 중합체를 냉각시켜 층상 구조체를 형성한다.

[0052] 필름은 필름의 즉각적인 급랭 또는 캐스팅 이후에 추가로 배향될 수 있다. 이 방법은 용융된 중합체의 층류를 (공)압출하는 단계, (공)압출물을 급랭시키는 단계 및 급랭된 (공)압출물을 적어도 한 방향으로 배향시키는 단계를 포함한다. 필름은 1축 배향될 수 있거나, 또는 기계적 특성 및 물리적 특성의 만족스러운 조합을 달성하기 위해 필름의 평면 내에서 서로 수직한 두 방향으로 연신시킴으로써 2축 배향될 수 있다.

[0053] 배향 및 연신은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 그에 대한 설명은 간략함을 위해서 본 명세서에서 생략한다.

[0054] 단층 또는 다층 필름은 열성형에 의해 형상화된 물품으로 추가로 가공될 수 있다. 예를 들어, 다층 구조체의 시트는 휴대용 통신 장치를 위한 케이싱 요소로 성형될 수 있다.

[0055] 물품은 또한 층들의 일부 또는 전부를 기재 상으로 압출 코팅 또는 라미네이팅함으로써 제작될 수 있는데, 여기

서 필름은 표면 층이며 이는 그 표면의 일면이 임의의 다른 물체에 부착되지 않음을 의미한다. 물품의 예에는 스크래치-노출된 물체 상에서 투명한 보호 내스크래치성 필름 또는 시트 또는 외부(상부) 층으로 변환된, 예를 들어 자동차 내부 또는 외부 용도로, 바닥 타일 또는 시트를 위한, 스포츠 용품을 위한, 또는 건조된 연마 용품을 위한 포장 필름으로서, 투명한 내스크래치성 층으로 변환된 조성물을 포함하는 물품이 포함된다.

[0056] 기재는 폴리비닐 클로라이드, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 프로필렌 다이엔 (EPDM) 탄성중합체, 폴리프로필렌, 에틸렌 공중합체, 세룰로오스 물질, 목재 섬유, 이오노머, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 스티렌 중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 부직포 물질, 비중합체 물질(예를 들어, 유리, 종이, 목재, 석재, 또는 금속 포일) 또는 이들의 둘 이상의 조합을 포함하거나 이들로부터 유도되는 필름 또는 시트일 수 있다.

[0057] 필름 또는 시트는, 예를 들어 공압출, 압출 코팅 또는 임의의 라미네이팅 기술에 의해 기재에 라미네이팅될 수 있다.

[0058] 필름 또는 시트에는, 예를 들어 물품 상에서 투명, 반투명 및/또는 인쇄된 장식 또는 보호 내스크래치성 필름 또는 시트로서 사용될 수 있는 단층 또는 다층 필름 또는 시트가 포함된다.

[0059] 장식 필름은 장식 및 표면 보호를 제공하기 위하여 많은 소비자 물품에 대한 표면 처리재로서 사용될 수 있다. 이들 필름은 전통적인 코팅과 비교하여 이들의 적용 용이성 및 내구성으로 인해 코팅, 페인트 및 래커와 같은 다른 표면 처리재를 점점 더 대신해 오고 있다. 이들은 통상적인 다단계 코팅 방법과 비교하여 더 경제적이고 환경적으로 적합한 선택사항을 제공한다. 장식 필름은 또한 전통적인 코팅보다 더 자유로운 디자인 및 고객맞춤(customization)을 가능하게 한다. 이들 필름에는 이들을 소비자 물품에 적용하기 전에 인쇄, 엠보싱 등과 같은 것에 의해 장식 요소가 구비될 수 있다. 다층 필름, 예를 들어 광택 금속 효과 또는 다른 효과의 충전제를 갖는 이른바 "래커 필름"(lacquer film)이 또한 사용될 수 있다.

[0060] 다층 구조체는 형상화된 물품에 부착되어 보호 층을 제공할 수 있다. 예를 들어, 다층 구조체는 열 및/또는 압력에 의해 열성형되고 기재에 부착되어 자동차 부품 또는 스포츠 용품을 형성할 수 있다. 상기에 개시된 다층 구조체를 포함하는 물품의 예에는 바닥재, 가구 필름, 스키 상부 층, 자동차 내부 상부 층, 자동차 외부 내스크래치성 상부 층, 또는 계단의 단(step)을 위한 피복재(covering)가 포함될 수 있다.

[0061] 통상, 바닥 피복재의 하부 층은 폴리비닐 클로라이드, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체, 또는 EPDM일 수 있으며, 이들은 점토, CaCO_3 또는 활석과 같은 충전제로 고도로 (30 내지 95%로) 충전될 수 있다. 표면 층과 하부 층 사이에서, 폴리에스테르 또는 폴리프로필렌 부직포 층이 포함될 수 있다. 충전된 하부 층과 표면 층 사이에 유리 섬유가 사용될 수 있다. 표면 층은 인쇄 가능한 필름 층이 표면 층과 기재 사이에 포함될 수 있도록 투명하거나 비쳐 보일 수 있다. 많은 경우에, 프린트는 표면 층에 적용(역 인쇄(reverse printing))되거나 또는 하부 층에 적용되거나 또는 충전된 하부 층과 표면 층 사이에 삽입되는 중간 층(중합체 필름일 수 있음)에 적용될 수 있다. 그 경우에, 접착제 층이 삽입될 수 있다.

[0062] 목재 바닥재(예를 들어, 파켓(parkett))에서, 하부 층은 천연 재료(목재 또는 코르크)이며, 이는 어떤 종류의 색상으로 인쇄될 수 있다. 목재와 표면 층 사이에, 이 색상에 잘 따를 수 있는 접착제 층을 삽입하는 것이 바람직할 수 있다. 임의의 공지된 접착제가 사용될 수 있다.

[0063] 기재가 목재 또는 목재 섬유 또는 목분(wood flour)인 목재 바닥재용 표면 피복재는 말레산-그래프트된 에틸렌 공중합체, 예를 들어 에틸렌 비닐 아세테이트, 레귤러 설린(SURLYN)(등록상표) (즉, 다이카르복실산 공단량체를 포함하지 않는 이오노머), 또는 에틸렌 메틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 표면 층의 두께는 100 내지 200 μm 일 수 있고, 전체 다층 구조체의 두께는 300 내지 600 μm 일 수 있다.

[0064] 가구에서, 기재는 MDF (폴리비닐 클로라이드를 사용하는 것과 같은 압축 성형 목재), 압축 목재, 또는 폴리우레탄으로 코팅된 폴리프로필렌 필름 또는 시트일 수 있다. 그러한 다층 구조체의 두께는 200 μm 일 수 있다.

[0065] 스키 상부 층으로서 사용될 때, 다층 구조체는 최대 1000 μm 두께일 수 있다. 표면 층은 스키 기재 - 이는 목재로부터 ABS까지 임의의 것일 수 있음 - 와 함께 공압출될 수 있다.

[0066] 자동차 내부 부품 상부 층에 대한 적용에서, 다층 구조체는 폴리프로필렌 또는 금속 기재에 부착될 수 있다.

[0067] 자동차 외부 내스크래치성 상부 층에 관하여, 기재는 투명하거나 착색된 이오노머일 수 있고 표면 층은 투명하

여 내스크래치성 또는 내스커프성(scuff-resistance)을 제공한다.

[0068] 다층 구조체는 또한 계단의 단을 위한 피복재로서 사용될 수 있는데, 여기서 표면 층은 예를 들어 감압 접착제를 사용하여 기재 - 이는 계단, 즉 목재, 금속, 암석 또는 석재임 -에 부착될 수 있다.

[0069] 다층 구조체는 또한 다른 마모 및 스크래치 노출된 물체, 예를 들어 건조 수프 믹스(dry soup mix)와 같은 단단한 연마 물체가 들어 있는 포장 구조체에서의 밀봉 층에 사용될 수 있다. 여기서, 표면 층은 또 다른 기재 또는 또 다른 필름 또는 시트 구조체에 가열 밀봉될 수 있다. 그러한 또 다른 기재는 금속 표면, 금속, 금속 포일, 판지, 석재, 가죽(leather), 또는 상기에 개시된 임의의 기재일 수 있다.

[0070] 장식 필름은 스키, 스노우보드, 부츠, 신발, 라켓 등과 같은 스포츠 용품에 사용될 수 있다. 텍스타일(textile), 접시류(flatware), 바닥재 및 가전 제품과 같은 많은 다른 소비자 물품은 또한 장식 필름을 포함할 수 있다. 자동차, 모터사이클 및 다른 차량의 부품은 장식 필름으로 장식될 수 있다. 필름은 또한 간판(sign), 버스, 트럭, 화차(railroad car)에 적용하기 위한 광고 매체로서 사용될 수 있다. 필름은 또한 바닥 또는 건물 외관(facade)의 대면적 장식용으로 사용될 수 있다.

[0071] 폴리아미드-12 및 폴리아미드-12 탄성중합체는 이들 장식 필름 응용에 바람직하며, 투명성, 기계적 특성 및 내화학성의 우수한 조합을 제공할 수 있다.

[0072] 조성물은 또한 사출 성형, 오버몰딩 또는 압축 성형에 의해 형상화된 기재에 부착될 수 있다. 예를 들어, 이 조성물을 포함하는 필름은 사출 주형 내에 놓여지고 부품의 별크 중합체성 물질은 필름 뒤에서 사출되어 단일 조작으로 장식된 물품을 제공할 수 있다.

[0073] 이 조성물은 또한 프로파일 압출에 의해 형상화될 수 있다. 프로파일(profile)은 특정 형상을 갖는 것에 의해 정의되며, 그 제작 공정에 의해 프로파일 압출로 알려져 있다. 프로파일은 필름 또는 시트가 아니며, 따라서 프로파일의 제조 공정은 캘린더링 또는 냉각 롤의 사용을 포함하지도 않고 프로파일은 사출 성형 공정에 의해 제조되지도 않는다. 프로파일은 용융 압출 공정에 의해 제작되는데, 이 용융 압출 공정은 열가소성 용융물을 다이(멘드릴을 갖는 환상 다이)의 오리피스를 통해 (공)압출하여 원하는 형상을 유지할 수 있는 압출물을 형성하는 것으로 시작된다. 이 압출물은 전형적으로 원하는 형상을 유지하면서 최종 치수로 연신되고, 이어서 공기 또는 수조에서 급랭되어 형상을 경화시킴으로써, 프로파일을 생성한다. 간단한 프로파일의 형성에서, 압출물을 바람직하게는 어떠한 구조적 보조 없이도 형상을 유지한다. 프로파일의 일반적인 형상은 튜브류 또는 호스이다. 단층 또는 다층 튜브류가 제조될 수 있다.

[0074] 액체와 증기의 수송을 위한 튜브 조립체는 당업계에 잘 알려져 있다. 튜브류의 투명성은 수송되는 유체의 시각적 관찰을 위하여 바람직할 수 있다. 더욱이, 튜브류의 용도에 따라서, 극히 낮은 온도 및/또는 극히 높은 온도에 대한 노출이 있을 수 있다. 본 명세서에 기재된 조성물은 인성, 가요성 및 투명성의 우수한 조합을 제공하며, 이는 이 조성물이 튜브류와 같은 프로파일의 제조에 적합하게 한다.

[0075] 이 조성물은 프로파일 압출되어, 공조용 호스; 냉각용 호스; 식품 및 음료, 압축 공기 또는 기체, 페인트, 화학물질, 예를 들어 용매, 알칼리, 묽은 광산 또는 유기산 등, 석유 제품, 연료 및 오일을 비롯한 유체의 분배 및 수송 장비; 냉매 라인, 그리스 라인, 수압 라인, 자동차 호스 또는 튜브류, 실험실 용도, 계기류 등과 같은 물품을 제공할 수 있다.

[0076] 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물은 작동 중에 표면 온도가 최대 약 90°C까지 될 수 있는 호스를 위한 중합체성 조성물로서 사용될 수 있다. 이 조성물은 이전의 조성물과 비교하여 원하는 굴곡 탄성률 및 개선된 에이징 특성(aging)을 제공한다.

[0077] 몇몇 튜브형 형상에 대해서는, 섬유 또는 금속 보강재와 같은 지지 수단이 형상 유지에 도움이 되도록 사용될 수 있다. 보강재는 조성물의 베이스 튜브의 외부 표면 주위를 둘러싸거나 또는 중합체성 물질의 층들 사이에 포함된 브레이딩된(braided) 보강 층의 형태일 수 있다. 이 보강 층은 브레이딩된 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 아라미드 섬유를 포함할 수 있다. 이 보강 층을 조성물에 부착시키기 위해 접착제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,130,139호는 폴리아미드-11을 그러한 보강 층에 접합시키기 위한 접착제로서 사용되는 가교결합된 폴리우레탄을 개시한다. 일부 경우에, 보강 재료의 스트랜드(strand)들 또는 브레이드(braid)들 사이의 공극을 채우도록 열가소성 물질이 용융 가공될 수 있으며, 그 결과 조성물의 층 내에 매립된 보강 재료가 생성되게 된다.

[0078] 오일 또는 가스 파이프라인용 가요성 파이프 또는 라이너는 또한 조성물을 포함할 수 있다. 해양의 오일 또는

가스 광상(deposit)의 작업에서는, 플랫폼 주위의 다양한 장치를 연결시키기 위하여 가요성 파이프를 사용하는 것이 필요하다. 파이프는 어찌면 20년만큼이나 오랜 기간 동안 고온의 오일, 가스, 물 및 이들 생성물 중 둘 이상의 혼합물을 견뎌내야 한다. 탁월한 내염응력균열성이 또한 이들 응용에 중요하다. 이들 파이프는 나선으로, 예를 들어 인터로킹된 스트립으로 감겨진 프로파일링된 금속 테이프에 의해 형성된 불투과성이 아닌 금속 내충 - 이는 파이프 형상을 제공함 - 과, 밀봉을 제공하기 위하여 이러한 층 위에 압출된 중합체성 조성물, 및 마지막으로 다른 보호 및 보강 층, 예를 들어 금속 섬유 플라이(ply) 및 고무 플라이로 이루어질 수 있다.

[0079] 미국 특허 제6913043호, 국제특허 공개 W02004/052993호, W02007/041722호 및 W02007/041723호는 종래의 폴리 아미드 조성물을 사용하는 다양한 파이프 및 튜브류 용도 및 구성을 기재한다. 본 명세서에 개시된 조성물은 그러한 응용 및 구성에서의 사용을 위한 대안적인 폴리아미드 조성물로서 사용될 수 있다.

실시예

[0081] 하기의 실시예는 단지 예시적이며, 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

재료

[0083] 하기에 열거된 재료에 대하여, 상대 점도(RV)는 상업적인 공급처에 의해 보고되었다.

[0084] N-12-A: 아르케마 인크.(Arkema Inc.)로부터 상표명 릴산(RILSAN)(등록상표) AESNO TL로 입수가능한, 융점이 180°C인 나일론-12 압출 등급.

[0085] N-12-B: 아르케마 인크.로부터 상표명 릴산(등록상표) AMNO로 입수가능한, 융점이 180°C인 나일론-12 성형 등급.

[0086] N-6-A: 바스프(BASF)로부터 상표명 울트라미드(ULTRAMID)(등록상표) B27-E01로 입수가능한, ISO 307에 따라 측정된 RV가 2.62 내지 2.83인 나일론-6.

[0087] N-6-B: 바스프로부터 상표명 울트라미드(등록상표) B32로 입수가능한, ISO 307에 따라 측정된 RV가 3.09 내지 3.22인 나일론-6.

[0088] N-6-C: 바스프로부터 상표명 울트라미드(등록상표) B35로 입수가능한, ISO 307에 따라 측정된 RV가 3.19 내지 3.41인 나일론-6.

[0089] AI-1: 에틸렌, 11 중량%의 메타크릴산 및 6 중량%의 에틸 수소 말레에이트를 포함하며, 이용가능한 카르복실산 부분의 명목상 60%가 아연 양이온에 의해 염으로 중화된 무수물 이오노머 삼원공중합체.

[0090] MAG-1: 듀폰으로부터 상표명 푸사본드(FUSABOND)(등록상표) 493D로 입수가능한, 밀도가 0.86 g/cc이고 MFI가 1.6인 말레산 무수물-그래프트된 선형 저밀도 폴리에틸렌.

[0091] Ion-1: 에틸렌 및 15 중량%의 메타크릴산을 포함하며, 이용가능한 카르복실산 부분의 명목상 60%가 아연 양이온에 의해 중화된 공중합체.

[0092] 아연 스테아레이트, 상업용 등급, 가공 보조제로서 사용됨.

[0093] N-부틸벤젠 세틸아미드, 유니텍스 케미칼 코포레이션(Unitex Chemical Corp.)의 유니플렉스(UNIPLEX) 214.

압출/가공 조건

[0095] 모든 샘플을, 전형적으로 260°C의 배럴 온도 설정치 및 300 rpm의 스크류 속도를 갖는 30 mm 이축 압출기에서 제조하였다. 폴리아미드, 개질제 및 아연 스테아레이트(사용될 경우)를 압출기의 후방 단부에서 공급하고, 이어서 압출기 스크류 내의 강력한 혼련 섹션에 공급하여 이들 성분들을 분배하였다. 초기 혼합 섹션 후에 압출기 배럴 내로 가소제를 주입하고, 이 액체 주입에 이어 추가의 강력한 혼합 요소가 뒤따르게 하였다. 압출기로부터의 용융 스트랜드를 물로 급랭시키고, 수집 및 후속의 성형 및 평가를 위하여 펠릿으로 잘랐다.

사출 성형

[0097] 표준 스크류 및 노즐을 사용하여, 42.5 g (1.5 oz) 아르버그(Arburg) 또는 170.1 g (6 oz) 니세이(Nissei) 사출 성형기에서 시험 시편을 성형하였다. 배럴 설정치는 전형적으로 260°C였으며, 주어진 샘플의 용융 점도에 맞추게 하도록 사출 압력 및 사이클 시간을 조절하였다.

시험에 이용된 방법

- [0099] 굴곡 탄성률은 사출 성형된 시편을 사용하여 ASTM D790에 따라 측정하였다.
- [0100] 인장 강도 및 파단 신율은 25.4 cm/min (10 in/min)의 크로스헤드 속도를 사용하여 ASTM D1708 "마이크로인장 시편의 사용에 의한 플라스틱의 인장 특성에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by use of Microtensile Specimens)에 따라 측정하였다. 시편의 시험 면적은 폭 0.47 cm (0.185 인치) × 두께 0.32 cm (0.125 인치) × 길이 2.22 cm (0.875 인치)였다.
- [0101] 노치 아이조드 충격(notched Izod impact)은 사출 성형된 시편으로 ASTM D256을 사용하여 측정하였다. 플렉스 바(flex bar; 12.7 cm (5 인치) × 1.3 cm (0.5 인치) × 0.32 cm (0.125 인치))를 (주형으로의 용융물 입구에 가장 가까운) "게이트 단부"(gate end) 및 (주형으로의 용융물 입구로부터 가장 멀리 떨어진) "원격 단부"(far end)"로 차르고 ASTM D256 표준에 따라 노치 가공하였다. 보고된 아이조드 충격은 게이트 시편 및 원격 시편의 아이조드 충격 결과치의 평균이었다. 온도가 주위 온도 이하인(sub-ambient) 샘플을 액체 이산화탄소 챔버 내에서 명시된 온도에서 컨디셔닝하고 이어서 즉시 측정하였다.
- [0102] 광학 시험을 위하여, 압출된 캐스트 필름 또는 압축 성형된 필름을 사용하였다. 260°C 배럴 설정치를 갖는 이 축 압출기를 사용하여 약 0.25 mm (10 밀(mi1)) 두께의 압출된 캐스트 필름을 제조하였다. 온도가 260°C로 설정된 가열된 프레스를 사용하여 0.25 mm (10 밀) 체이스(chase)로 275.8 MPa (40,000 psi)로 압축하여 압축 성형된 필름을 제조하였다. 표 3 및 표 4에서, "C"는 캐스트 필름을 나타내고 "M"은 압축 성형된 필름을 나타낸다.
- [0103] 광학 특성은 헌터랩 컬러퀘스트(HunterLab Colorquest) XE 분광광도계의 계기(모드, 투과; 색상 스케일, C.I.E XYZ; 광원/각도, D65/10°)를 사용하여 ASTM D1003에 따라 측정하였다. 투과 탁도(transmission haze)는 투과 시 관측된, 거의 투명한 시편의 표면으로부터의 광의 전방 산란으로서 정의된다. 탁도를 측정할 때, 하기 식에 따라 확산 산란된 광의 백분율을 전광선투과율(total light transmitted)과 비교한다:
- $$\text{탁도}(\%) = \frac{Y_{\text{확산}}}{Y_{\text{전체}}} \times 100.$$
- [0104] 환경적 응력 균열 시험은 ASTM D1693에 따라 측정하였다. 이 시험의 목적은 응력 균열 또는 "새김눈"(nick)에 의해 샘플 내로 도입된 응력을 인위적으로 자극함으로써 화합물의 내화학성을 측정하는 것이다. 이어서, 샘플을 구부리고 실온에서 168시간 동안 50 중량% 염화아연의 화학 용액에 처해지게 한다. 각각의 조성물 샘플에 대해 10개의 시편을 사용하였다. 시험 시편의 크기는 길이 3.8 cm (1.5 인치) × 폭 1.3 cm (0.5 인치) × 두께 0.32 cm (0.125 인치)였다. 시험 시편에 새김눈이 형성되게 하였으며, 이어서 새김눈이 형성된 면을 위로 하여 구부러진 형상으로 유지되도록 하여 홀더 내로 넣었다. 이어서, 시편을 50 중량% 수성 염화아연 용액 내에 침지하였다. 시편의 파괴를 나타내는 균열의 형성에 관하여 시편을 주기적으로 검사하였다. 168시간의 종료 후, 시험된 10개의 시편 중 파괴된 시편의 총 개수의 백분율을 기록하였다. 예를 들어, 80%는 10개의 시편 중 8개가 파괴되었음을 의미한다.
- [0105] 실시예 1 내지 실시예 11과 비교예 C1 내지 비교예 C3
- [0106] 표 1에 요약된 성분들을 사용하여, 전술한 바와 같이 나일론-6을 사용한 조성물을 제조하고 시험 시편으로 가공하였다. 그 특성은 표 2에 요약되어 있다.

표 1

예	나일론 6		개질제		아연 스테아레이 트	가소제
		%		%		
C1	N-6-A	88	없음	0	0	12
C2	N-6-C	94	없음	0	0	6
C3	N-6-C	88	없음	0	0	12
C4	N-6-A	55.2	MAG-1	36.8	0	8
C5	N-6-A	52.8	MAG-1	35.2	0	12
C6	N-6-A	52.8	Ion-1	35.2	0	12
7	N-6-A	55.93	AI-1	37.365	0.705	6
8	N-6-A	54.74	AI-1	36.57	0.69	8
9	N-6-A	52.8	AI-1	35.2	0	12
10	N-6-A	52.36	AI-1	34.98	0.66	12
11	N-6-A	52.36	Ion-1 AI-1	17.49 17.49	0.66	12
12	N-6-B	55.93	AI-1	37.365	0.705	6
13	N-6-B	54.74	AI-1	36.57	0.69	8
14	N-6-C	52.36	Ion-1 AI-1	17.49 17.49	0.66	12
15	N-6-C	55.93	AI-1	37.365	0.705	6
16	N-6-C	54.74	AI-1	36.57	0.69	8
17	N-6-C	53.55	AI-1	35.78	0.675	10
18	N-6-C	52.36	AI-1	34.98	0.66	12

[0108]

표 2

예	굴곡 탄성률 (Mpa (Kpsi))	업 응력 균열 (%)	노치 야이 조드, kg cm/cm (ft·lb/in)		
			실온	0°C	-20°C
C1	999.7 (145.0)	100*	3.3 (0.6)	Na	Na
C2	1500.3 (217.6)	80		9.2 (1.7)	1.6 (0.3)
C3	792.9 (115.0)	100*	4.9 (0.9)	Na	Na
C4	343.4 (49.8)	Na	82.9 (15.27)	102.6 (18.9)	113.2 (20.85)
C5	249.6 (36.2)	Na	78.7 (14.50)	766.2 (14.1)	117.8 (21.7)
C6	475.0 (68.9)	Na	129.0 (23.76)	87.3 (16.08)	17.4 (3.20)
7	684.6 (99.3)	0	Na	41.8 (7.7)	15.2 (2.8)
8	582.6 (84.5)	0	Na	101.0 (18.6)	16.3 (3.0)
9	502.6 (72.9)	Na	143.2 (26.38)	109.4 (20.1)	15.0 (2.76)
10	355.1 (51.5)	Na	121.9 (22.45)	41.6 (7.67)	26.6 (4.89)
11	372.3 (54.0)	Na	131.2 (24.16)	Na	Na
12	644.7 (93.5)	0	Na	121.1 (22.3)	32.6 (6.0)
13	521.2 (75.6)	0	Na	140.0 (25.8)	24.4 (4.5)
14	336.5 (48.8)	Na	128.1 (23.59)	Na	Na
15	634.3 (92.0)	0	Na	141.2 (26.0)	25.0 (4.6)
16	474.4 (68.8)	0	Na	146.6 (27.0)	60.8 (11.2)
17	405.4 (58.8)	0	132.5 (24.4)	123.8 (22.8)	128.1 (23.6)
18	360.6 (52.3)	100	139.0 (25.6)	130.0 (23.9)	134.7 (24.8)

[0109]

[0110] 가소화된 나일론 6 (비교예 C1, 비교예 C2, 비교예 C3)은 심지어 주위 온도에서도 불량한 내염응력균열성 및 불량한 내충격성을 가졌다. 심지어 12% 가소제의 사용에도, 이를 물질은 높은 굴곡 탄성률을 가졌다. 12 중량%의 가소제를 함유하는 비교예 C1 및 비교예 C3은 1시간 이내에 ZnCl₂ 염 시험에 실패하였다.

[0111] 가소제 및 무수물 이오노머 AI-1로 개질된 나일론-6의 모든 실시예는 굴곡 탄성을 및 인성(노치 아이조드에 의해 나타난 바와 같음)에 있어서 상당한 개선을 보여주었다. 적당한 양(10% 이하)으로 가소제를 포함하는 실시예 7, 실시예 8, 실시예 12, 실시예 13, 실시예 15, 실시예 16 및 실시예 17은 균형잡힌 특성을 보여주었는데, 높은 가요성 및 저온에서의 탁월한 내충격성을 획득하였으며, 가장 중요하게는 탁월한 ZnCl₂ 내염응력균열성을 달성하였다. 높은 가소제 충전율(12%)을 갖는 실시예 18은 심지어 저온에서도 인성이 탁월하였지만, 불량한 ZnCl₂ 내염응력균열성을 보여주었다.

[0112] 표 3에 요약된 바와 같이, 말레산 무수물 그래프트 공중합체 또는 단지 모노카르복실산 공단량체만을 갖는 통상적인 이오노머로 개질된 가소화된 나일론-6으로부터 제조된 필름 - 이는 저온에서 탁월한 인성을 보여주었음 - 은 높은 탁도 및 감소된 투과 광으로 인해 광학 품질이 손상되었다. 또한, 말레산 무수물 그래프트 공중합체로 개질된 가소화된 나일론-6으로부터 제조된 필름 샘플은 손톱 스크래치에 의해 평가된 내스크래치성이 불량한 것으로 나타났다. 대조적으로, 실시예 9는 탁월한 인성 및 우수한 광학 특성 둘 모두를 제공하였다.

표 3

예		광학 특성	
		탁도 (%)	진광선투과율 (%)
C4	"M"	56.76	82.86
C5	"M"	77.86	75.62
C6	"M"	59.81	86.02
9	"M"	34.51	93.16

[0113]

실시예 19

[0114] 52.36%의 나일론 N-6-C, 34.98%의 무수물 이오노머 AI-1, 0.66%의 아연 스테아레이트 및 12%의 n-부틸 벤젠설폰아미드를 포함하는 조성물을 40 mm 이축 압출기에서 배합하고, 금弢시키고, 펠릿화하였다. 이 재료를 약 70 °C에서 건조시키고, 이어서 약 1.68 m/min (5.5 ft/min)으로 범용 스크류를 갖는 3.8 cm (1.5 인치) 일축 압출기에서 1.3 cm (0.5 인치) 직경의 튜브류 (0.11 cm (0.043 인치)의 벽 두께)로 압출하였다. 압출기 배럴 온도 설정치는 210°C 내지 243°C였으며, 어댑터 및 다이 온도 설정치는 240°C였다. 용융 온도는 224°C에서 측정하였으며, 재료는 용융 강도가 탁월하였다. 새로 압출된 튜브류를 단거리에 걸쳐 공기를 통과시키고, 진공 챔버를 통과시킴으로써 진공 사이징 처리(vacuum sizing)하고, 물에서 금弢시켰다. 튜브류는 탁월한 내스크래치성과 함께 반광택 외관을 가졌다. 표면 감촉에 기초하면, 가소제는 중합체 밖으로 이동되지 않은 것 같다.

[0115] 실시예 22, 실시예 23, 실시예 26 및 실시예 27과, 비교예 C20, 비교예 C21, 비교예 C24 및 비교예 C25

[0116] 표 4에 요약된 성분들을 사용하여 전술한 바와 같이 나일론 12를 사용한 조성물을 제조하고 시험 시편으로 가공하였다. 전술한 바와 같이, 필름을 제조하고 이들의 광학 특성을 측정하였다. "TLT"는 전광선투과율(Total Light Transmitted)을 의미한다. 기계적 특성이 표 5에 요약되어 있다.

표 4

예	나일론 12	개질제	나일론 (%)	개질제 (%)	가소제 (%)		탁도 (%)	TLT (%)
C20	N-12-A	없음	88.0	0	12	"C"	4.42	91.64
C21	N-12-A	MAG-1	52.8	35.2	12	"M"	71.54	84.1
22	N-12-A	AI-1	55.2	36.8	8	"M"	36.83	92.44
23	N-12-A	AI-1	52.8	35.2	12	"M"	39.65	92.98
C24	N-12-B	없음	88.0	0	12	"C"	7.92	92.92
C25	N-12-B	MAG-1	52.8	35.2	12	"C"	59.03	87.34
26	N-12-B	AI-1	55.2	36.8	8	"C"	12.81	91.02
27	N-12-B	AI-1	52.8	35.2	12	"C"	13.1	90.67

[0117]

표 5

예	굴곡 탄성률 (Pa (Kpsi))	인장 강도 (Pa (Kpsi))	파단 신율 (%)	扭转 아이조드, kg cm/cm (ft·lb/in)		
				실온 (23°C)	0°C	-20°C
C20	383.3 (55.6)	40.0 (5.8)	357	109.1 (20.1)	48.9 (9.0)	4.9 (0.9)
C21	175.1 (25.4)	22.1 (3.2)	251	39.6 (7.3)	59.7 (11.0)	93.4 (17.2)
22	511.6 (74.2)	37.2 (5.4)	237	103.7 (19.1)	103.7 (19.1)	100.5 (18.5)
23	370.9 (53.8)	29.6 (4.3)	211	76.2 (14.0)	103.7 (19.1)	110.2 (20.3)
C24	514.3 (74.6)	41.4 (6.0)	404	3.3 (0.6)	3.8 (0.7)	1.6 (0.3)
C25	187.5 (27.2)	22.1 (3.2)	412	50.5 (9.3)	70.0 (12.9)	95.6 (17.6)
26	412.3 (59.8)	32.4 (4.7)	375	102.6 (18.9)	117.8 (21.7)	58.1 (10.7)
27	371.6 (53.9)	31.7 (4.6)	391	83.6 (15.4)	110.8 (20.4)	70.6 (13.0)

[0119]

[0120] 가소화된 나일론-12 (실시예 C20 및 실시예 C24)는 광 투과율이 우수하고 탁도가 매우 낮은 우수한 광학 특성을 가졌지만, 저온에서 불량한 내충격성을 보여주었다.

[0121]

가소제 및 MAG-1로 개질된 나일론-12 (비교예 C21 및 비교예 C25)는 저온에서 탁월한 인성을 보여주었지만, 높은 탁도 및 감소된 투과 광으로 인해 광학 품질이 손상되었다. 이들 필름 샘플은 본질적으로 불투명하였다. 또한, 이들 필름 샘플은 손톱 스크래치에 의해 평가된 내스크래치성이 불량한 것으로 나타났다.

[0122]

가소제가 첨가된 무수물 이오노며 개질된 나일론-12 (실시예 22, 실시예 23, 실시예 26 및 실시예 27)는 낮은 탁도 및 우수한 광 투과율을 유지하면서 높은 가요성, 우수한 내스크래치성 및 심지어 저온에서도 탁월한 내충격성의 균형잡힌 특성을 보여주었다.