

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 77/00(45) 공고일자 1991년 10월 19일
(11) 공고번호 특 1991-0008746

(21) 출원번호	특 1987-0014877	(65) 공개번호	특 1988-0007666
(22) 출원일자	1987년 12월 22일	(43) 공개일자	1988년 08월 29일
(30) 우선권주장	945,518 1986년 12월 23일 미국(US)		
(71) 출원인	이 아이 듀우판 디 네모아 앤드 캄파니 제임즈 제이 플린 미합중국 데라웨아주 19898 월밍턴시 제10앤드 마켓 스트리아츠		

(72) 발명자
베닛 노우어 앱스테인
미합중국 데라웨아주 19809 월밍턴시 하노버 로오드 509
(74) 대리인
차운근, 차순영

심사관 : 정순성 (책자공보 제2536호)**(54) 다중상 열가소성 혼합물 및 그 제조방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

다중상 열가소성 혼합물 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 예기치않게 양호한 충격 인성을 가지며 복잡하고 얇은 금형안으로 용이하게 유동하는 높은 용융 유동성을 갖는 열가소성 폴리아미드 조성물과 이 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

열가소성 폴리아미드는 양호한 신장성; 인장 시험에서 예증되는 바와 같은 높은 파단 에너지; 낙창 시험, 예를들면 가드너 충격 시험에서 예증되는 바와 같은 높은 인성충격 강도 및 높은 에너지 흡수성을 갖는다. 그러나 인성면에서, 폴리아미드는 균열 생장 저항에 결함이 꽤 있다. 이 결함으로 성형된 또는 압출된 부품에 때때로의 돌발적인 고장, 취성파괴, 노치 강도가 나타난다. 연성 방식으로 보다는 균열 생장에 관한 취성 방식으로 파쇄되는 폴리아미드의 이러한 경향은 사용시 중대한 제한을 초래한다. 폴리아미드는 노치아이조드 시험, ASTM D-256-56 따라 수행할때 취성면에서 그 특징이 있다. 보통의 노치 변경 10밀을 사용할때, 성형 건조된 폴리헥사메틸렌 아디프아미드(나일론 66)는 그 노치 아이조드 값이 약 1ft.lb/노치의 인치(53J/m)이다.

최근에, 강화제를 보통의 분자량(즉, 10,000 이상 및 보통의 용융 유동성 즉, 200gm/10분 미만, 일반적으로 100gm/10분 미만)을 갖는 폴리아미드와 혼합함으로써 균열 생장에 대한 저항성을 크게 증진시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

이러한 발견에 대해서는 앱스테인(Epstein)의 미합중국 특허 제4,174,358호에 기술되어 있다. 이 특허에서, 0.01-200g/10분(ASTM D-1238을 사용하여 280°C에서 하중 2160g으로 시험)의 보통의 범위의 용융 유동성과 5,000 이상, 일반적으로 10,000 이상(가장 낮은 예는 10,300이다)의 분자량을 갖는 폴리아미드가, 매우 강화된 폴리아미드 물질을 얻기 위해 접착 자리를 갖는 낮은 인장 모듈러스 공중합체의 작은 입자들과 혼합되었다.

보통 높은 용융 유동성(즉 200g/10분 이상)을 지니며, 저분자량(용융 유동을 용이하게 하는)(즉 8,000미만)인 폴리아미드를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 사용에 있어서 용융된 폴리아미드는 매우 얇은 금형들 예를들면 기기 콘소울, 펜 배럴 등의 금형내로 유동되어야 한다. 그러나 일반적으로 당업자들은, 분자량이 10,000 미만이고 용융 점도가 1,000포이즈 미만인(또는 용융 유동성이 약 70g/10분 이상이거나 고유점도가 1dL/gm인) 직쇄지방족 열가소성 폴리아미드는 가공이 용이하다는 잇점은 있으나 일상적인 사용시에는 깨지기 쉬어, 심지어 공업분야 및 학술회에서 조차도 이러한 물질에 거의 주의를 기울이지 않는다는 것을 알고 있다.

사출 성형을 위한 통상의 강화 폴리아미드, 즉 낮은 유동성과 높은 분자량을 갖는 폴리아미드들이 기록된 공보된 특허들이 있는바, 이 물질들의 인성은 실질적으로 진보되었으나, 인성뿐만 아니라 얇은 부분들과 긴 유동 통로가 있는 복잡한 형상의 큰 부품으로 쉽게 성형될 수 있는 유동성이 큰 물질들인 폴리아미드를 제공하는 중요한 문제에 대해서는 거의 주의가 기울어지고 있지 않고 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 용융 유동성이 크고, 분자량이 낮은 강화된 폴리아미드를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 이러한 강화된 폴리아미드를 산출하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 강화 폴리아미드는, a) 60-90중량%(바람직하게는 70-90중량%)의 폴리아미드 매트릭스(이

때, 폴리아미드 매트릭스의 적어도 50중량%(바람직하게는 7중량%)가 지방족 성분들로 구성되고 매트릭스내의 폴리아미드들의 수평균 분자량이 3,000-8,000, 바람직하게는 5,000이다)와 b) 상보적으로 10-40중량%(바람직하게는 10-30%)의 적어도 하나의 유기중합성 강화제(이때, 이것의 인장모듈러스는 10,000psi(703kg/cm^2) 미만, 혹은 강화제 혼합물에 대해서는 평균 모듈러스가 10,000psi미만, 바람직하게는 5,000psi(351.5kg/cm^2) 미만이고, 가장 바람직하게는 3,000psi(210.9kg/cm^2) 미만(단일 강화제 혹은 그 혼합물에 대해)이고; 이것의 수 평균 입자 크기는 1,000나토미터 미만, 바람직하게는 500나토미터 미만이다)로 구성되는 다중상 열가소성 혼합물로서, 본 발명의 혼합물은 2ft.lbs/in(10.87kg-cm/cm) 이상의 노치 아이조드를 가지며, 노치 아이조드(ft.lbs/in), 인장 강도(수천 lb/in^2) 및 유동성(g/10분)의 굽이 5,000 이상, 바람직하게는 10,000 이상이되도록 하는 인장 강도 및 용융 유동성을 가지며, 고무내에 함입된 또는 그래프트된 폴리아미드 매트릭스 0.5-15중량%, 바람직하게는 1-7중량%를 갖는다.

본 발명의 방법은, 1. 수평균 분자량이 10,000 이상이고, 고유 정도가 0.7dI/gm 이상인 고분자량 폴리아미드 또는 폴리아미드들의 혼합물과, 그래프트 자리를 가지며 인장 모듈러스가 10,000psi(703kg/cm^2) 미만인 유기 중합성 강화제 또는 평균 인장 모듈러스가 10,000psi 미만, 바람직하게는 5,000psi 미만, 가장바람직하게는 300psi 미만인 강화제의 혼합물을 폴리아미드에서 강화제를 분산시키기에 충분한 전단력하의 분산장치에서 혼합하고; 2. 전체 매트릭스의 수평균 분자량이 8,000 미만이도록 수평균 분자량이 5,000 미만이고 고유점도가 0.5 미만인, 트란스아미드화에 의해 반응하는 저분자량 폴리아미드를 단계 1)에서 얻어진 혼합물내로 혼합시키는 것으로 구성된다.

고분자량 및 저분자량 폴리아미드들은 트란스 아미드화로부터 형성된 매트릭스에서 폴리아미드 매트릭스 중 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 75%가 지방족 성분으로 구성되도록 선택된다.

저분자량 폴리아미드는 충분히 낮은 분자량 및 충분히 높은 불균형화 말단 및 캡화된 말단 또는 충분히 높은 말단기 불균형도를 지녀 고분자량 폴리아미드와 반응한 후 폴리아미드 매트릭스를 산출하도록 선택되는 것이 바람직한 바, 상기 불균형화 말단 및 임의의 캡화된 말단의 합은 폴리아미드 10^6g 당 적어도 200당량이거나, 혹은 말단기 불균형도는 적어도 약 1.9/l 또는 이 이상이며, 상기 말단들의 합은 100 이상이다. 상기 말단기 불균형도 또는 불균형화 및 캡화된 말단들의 고농도는, 보강되지 않은 조성물을 사용하여 낮은 성형 압력에서 표면 불완전성(표면의 뒤틀림)을 피하는데 필요한 낮은 수분 수준에서의 성형 조작시 폴리아미드 매트릭스를 저분자량으로 유지시키는데 편리하다.

본 발명 혼합물의 잇점은 통상의 고분자량 폴리아미드를 성형시키는데 필요한 압력에서 이들을 성형시킬 수 있다는 것이다.

통상의 폴리아미드는 일반적으로 100-1,000파스칼 초의 용융 점도(즉, 5-70g/10분의 용융 유동성)를 갖고, 1,000psi(70.3kg/cm^2) 이상의 사출 압력이 폴리아미드를 성형시키는데 필요하다.

즉, 이것은 값비싼 특정 고압력 성형 장비의 사용을 필요로 한다.

이와는 달리, 본 발명의 폴리아미드 혼합물은 약 5-50파스칼 초(50-500포이즈)의 용융 점도와 100g/10분 이상, 일반적으로 200g/10분 이상의 용융 유동성을 가지며, 1,000psi 미만의 사출 압력에서 성형될 수 있다.

그들의 점성이 낮기 때문에, 본 발명의 조성물들은 통상적으로 사용된 것보다 더 낮은 정도의 성형 압력에서 처리할 수 있어 금형 및 성형 기계에 있어서의 큰 절약뿐만 아니라 실질적으로 성형되는 폴리아미드수지들의 범위를 확장시킬 수 있다.

또한 이들이 보통 고농도 예를들면 50부피%의 성유 보강물을 포함할때는 통상의 압력에서 사출성형될 수 있다.

본 발명의 강화 다중상 열가소성 조성물에서, 폴리아미드 매트릭스는 조성물의 60-90중량%이며, 절반이상, 바람직하게는 75중량% 이상의 폴리아미드가 지방족이다. 폴리아미드는 수평균 분자량이 3,000-8,000이고, 바람직하게는 말단기 불균형도가 적어도 약 1.9/l 또는 그 이상이고, 불균형화 및 캡화된 말단들의 합이 중합체 10^6g 당 100g이거나, 혹은 폴리아미드 10^6g 당 불균형화 말단 및 캡화된 말단의 합이 적어도 200당량 이상이다. 강화제는 상보적으로 10-40중량%이고 보강 폴리아미드를 비롯한 폴리아미드 매트릭스 0.5-15%에 그래프트된다. 강화제 중합체 상은 인장모듈러스가 10-10,000psi($0.703-703\text{kg/cm}^2$)이고 직쇄 또는 측쇄 중합체이다. 강화제는 바람직하게는 1미크론 미만, 가장 바람직하게는 0.5미크론 미만의 수평균으로 분산되는데, 조성물의 5%를 구성하는 큰 입자 크기를 갖는 강화제의 두번째 성분이 혼성물의 성능에 중요한 차이를 만들지 않는다는 것을 주지해야 한다.

본 발명의 강화 조성물들은 인성(바람직하게는 적어도 5ft.lbs/in(27.22kg-cm/cm)의 노치 아이조드 및 가공성(ASTM D-1238-73에 의해 280°C 및 2160g 하중에서 적어도 100g/10분, 일반적으로는 적어도 200g/10분의 용융 유동성)의 우수한 조화값을 가지며 낮은 압력[일반적으로 1,000psi(70.3kg/cm^2), 바람직하게는 500psi(35.15kg/cm^2)]하에서 긴 유동 길이를 갖는 크고 얇은 부품으로 성형될 수 있다.

상기 조성물들의 유용성은 저분자량 물질의 예기치 않은 우수한 인성과 결합된 매우 높은 용융 유동성의 양호한 조합으로부터 유도된다. 이 높은 유동성의 강화 열가소성 조성물들은 낮은 압력하에서 캐비넷, 기구 콘소울, 자동차 외부부품, 트랙터 및 트럭 콘소울, 썰매, 신장구, 보트, 펜배럴, 지붕창 및 그 유사물, 및 큰 표면적과 얇은 단면들을 갖는 다양한 부품들과 같이 넓은 범위의 유용한 제품들로 성형될 수 있다.

본 발명의 조성물들을 제조하는데 사용된 고분자량 폴리아미드들과 저분자량 폴리아미드들은 이 기술분야에 잘 알려져 있고 보통 나일론으로 언급되는 반결정성 수지들을 포함한다. 적당한 폴리아미드에는 미합중국 특허 제2,071,250호; 제2,071,251호; 제2,130,523호; 제2,130,943호; 제2,241,322

호; 제2,312,966호; 제2,512,606호; 및 제3,393,210호에 기술된 것들이 있다.

고분자량 폴리아미드들은 탄소수 4-14를 함유하는 디아민과 탄소수 4-12를 함유하는 포화 디카르복실산동량을 축합시키거나 탄소수 4-12를 함유하는 락탐들을 축합시킴으로써 제조할 수 있다.

저분자량 폴리아미드는 상기한 말단기들을 갖도록 초과량의 이산 또는 디아민 및/또는 상당한 양의 일관능성 산 또는 아민을 함유하는 제제를 사용하여 통상의 장비내에서 중합시킴으로써 제조된다. 또 다른 방법에 있어서, 저분자량 폴리아미드는 상기한 바와 같은 올리고머 또는 단량체성 일 및 이관능성 산 또는 아민들의 존재하에서 일반적으로 융점 이상의 온도에서 고분자량 나일론을 탈중합시킴으로써 제조할 수 있다. 임의적으로 물 및 촉매를 첨가할 수 있다.

고분자량이나 저분자량의 폴리아미드의 예에는 폴리헥사메틸렌 아디프아미드(나일론 66), 폴리헥사메틸렌아셀라아미드(나일론 69), 폴리헥사메틸렌 세바카이드(나일론 610), 및 폴리헥사메틸렌 도데카노아미드(나일론 612), 락탐들의 고리 열림에 의해 생산된 폴리아미드, 즉, 폴리카프로락탐, 폴리라우릭락탐, 폴리-11-아미노데칸산, 비스(피라아미노시클로헥실)메탄 도데카노아미드가 있다.

또한 지방족 폴리아미드가 처음에 제조된 조성물의 매트릭스의 절반 이상, 바람직하게는 75%이상을 구성하는 한, 상기 중합체들중 둘을 공중합시킴으로써 또는 상기 중합체들 또는 그 성분들을 삼중합함으로써 제조된 폴리아미드를 예를들면, 폴리헥사메틸렌 아디프아미드/폴리카프로락탐 공중합체 또는 아디프산/이소프탈산/헥사메틸렌디아민 공중합체, 및 폴리아미드들의 혼합물들을 본 발명에 사용할 수 있다.

바람직하게는, 폴리아미드들은 융점이 200°C 이상인 직쇄이다.

안정한 낮은 수평균 분자량을 유지하기 위해서, 폴리아미드 매트릭스가 적어도 약 1.9/I 또는 그 이상의 말단들의 불균형도와 폴리아미드 10^6 g당 불균형화 말단 적어도 100당량을 갖거나 폴리아미드 10^6 g당 불균형화 말단들 및 캐핑화된 말단들 최소한 200당량을 함유하는 것이 편리하다.

본 발명의 폴리아미드 혼합물을 사용한 낮은 성형 압력에서, 성형 혼합물내의 통상적으로 허용 가능한 수분 준위(약 0.18%)가 표면에 결함을 야기한다. 그러므로, 0.1%미만의 수분 준위가 바람직하다. 이 낮은 수분 준위에서, 균형화된, 비캡핑화된 말단들을 갖는 폴리아미드는 용융물에서 중합하여 상용하는 평형분자령에 접근할 것이다. 저분자령에서 수지들의 안정화를 위해서, 수지들은 아민 또는 카르복실 말단들(불균형 말단들) 또는 캡핑화된 말단들 과정을 가져야 한다. 불균형화 말단 및 캐핑화된 말단의 합이 적어도 200당량/폴리아미드 10^6 g이 되기 때문에 충분하도록 저분자량 폴리아미드가 불균형화 말단 및 캐핑화된 말단들의 조합을 갖는 것이 바람직하다.

예를 들면

아민달단=150eq/ 10^6 gm이고,

산 말단=50eq/ 10^6 gm이면,

불균형 말단=100eq/ 10^6 gm

이고, 캐핑화된 말단의 수가 1100이면, 합은 말단 2100이다.

본 발명의 조성물은 폴리아미드와 적어도 하나의 강화 중합체의 조합물에 의해 강화된다.

용어 "적어도 하나의 강화제"이란 필수적 입자 크기를 갖는 단일한 불연속적 입자들에 공존하는 하나 또는 그 이상의 중합체들을 의미한다.

강화 중합체 또는 중합체들의 혼합물은, (a) 폴리아미드 매트릭스 0.5-15중량%, 바람직하게는 1-7중량%가 강화 중합체에 그래프트되거나 함입되도록 하는 폴리아미드 매트릭스에 그래프트된 자리; 및 (b) 약 10-10,000psi(0.703-703kg/cm²), 바람직하게는 약 10-5,000psi(0.703-351.5kg/cm²), 가장 바람직하게는 약 10-3,000psi(0.703-210.9kg/cm²) 범위의 부가적인 인장 모듈러스를 가져야 한다.

폴리아미드는 조성물에서 연속적인 상이며 강화 중합체는 폴리아미드 매트릭스에 그래프트된 연질분산상의 기능을 수행한다. 경화 중합체는 탄성중합체이지만, 탄성중합체가 아닌 몇몇 열가소성 중합체들도 본 조성물에 효과적이다. 강화중합체들은 측쇄 또는 직쇄이고 폴리아미드 매트릭스에의 그래프트에 의한 것이 아닌 가교결합은 그들의 기능에 필요하지 않은 그러한 조성물이고 사실상 과도한 가교결합은 해롭다.

바람직하게는 강화제 입자들은 소각 X-선 산란(SAXS)에 의해 측정하여 평균 크기가 1000nm 미만, 가장 바람직하게는 500nm미만이다.

소요의 인장 모듈러스 분산 입자 크기를 가지며 폴리아미드 매트릭스의 0.5-15중량%, 일반적으로 7중량% 미만의 그래프트 자리들을 갖는 임의의 강화 중합체 상은 열가소성 조성물에 높은 유동성을 과도하게 부여함이 없이 소요의 인성 특성을 제공할 것이다.

바람직하게는, 그래프트 자리의 금속 중화 카르복실, 인접카르복실, 무수물 또는 에폭시 관능기로서 강화제에 존재할 것이나 설폰산 또는 아민과 같은 다른 관능성 자리들도 효과적이다.

이 자리들은 필수적인 그래프팅을 제공하는 양으로 존재한다.

그래프트 자리의 농도는 하기와 같다 :

- (i) 자리들이 금속 중화 카르복실 자리들이고 자리들이 25-65% 중화된 경우 혼합물의 1.6-2.4중량%;
- (ii) 자리들이 인접 카르복실 또는 무수물 자리들인 경우 혼합물의 0.02-0.1중량% 및 (iii) 그래프트

자리들이 에폭시 자리인 경우 혼합물의 0.4-1.6중량%.

몇몇 강화제의 예에는 하기의 (1), (2), (3) 및 (4)의 중합체들이 있다 : (1) (a) 탄소수 3-10의 알파, 베티-에틸렌형 불포화 디카르복실산, (b) 알코올 성분이 탄소수 1-29인 상기 모노에스테르화 에스테르, (c) (a)의 디카르복실산의 무수물, 및 (d) 금속 이온으로의 중화에 의해 이온화된 카르복실기 0-100%를 갖는 (a) 및 (b)의 디카르복실산의 금속염 및 상기 디카르복실산의 모노에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 불포화 단량체에 그래프트된, 적어도 하나의 부가적인 비공역 불포화 탄소-탄소결합을 가지며 탄소수 4-14의 측쇄, 직쇄 및 고리 탄화수소 화합물들로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 불포화 단량체, 탄소수 3-6의 적어도 하나의 알파-올레핀 및 에틸렌의 중합체로서, 바람직하게는, 이 중합체는 에틸렌, 프로필렌 및 1,4-헥사디엔 및 임의로 노로보나디엔의 공중합체일 수 있고, 이 공중합체는 푸마르산, 말레인산, 말레인산 무수물, 에스테르의 알킬기가 탄소수가 1-3인 상기 산의 모노알킬 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 불포화 단량체에 그래프트된다(상기 중합체 중 하나는 그래프트된 "노르멜"(듀퐁Co)이다); (2) 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 아연 이온으로부터 선택된 금속 이온으로 중화시킴으로써 이온화된 1,4-부텐디온산의 에스테르 0-100%를 갖고 에스테르의 알킬기가 탄소수 1-6인 1,4-부텐디온산의 모노알킬 에스테르 약 0.0025-0.077몰(중합체 100g당) 및 에틸렌, 메틸 또는 에틸 아크릴레이트의 공중합체(예를들면, 이러한 중합체 중 하나는 "Vamac"(듀퐁사)이다) ; (3) 단위들의 0.2-25몰%가 알파, 베타-에틸렌형 불포화 모노-또는 디카르복실산으로부터 유도되고, 상기 단위들의 산기들중 적어도 10%가 1-3가를 갖는 금속이온들로 중화되고, ROI H 또는 탄소수 1-8의 알킬인 식 $RCH=CH_2$ 의 알파-올레핀으로부터 유도된 단위들의 이온성 공중합체들(바람직하게는 이 공중합체는 에틸렌 및 아크릴산 또는 메타크릴산으로 제조되며, 이러한 중합체 중의 하나는 "Surlyn"(듀퐁 Co)이다); 및 (4) 그래프트 자리 및 소요의 모듈러스를 얻기 위해 충분한 양의 알킬 아크릴레이트, 부타디엔 또는 치환 부타디엔, 이소프렌, 이소부틸렌 또는 유사한 고무 산출단량체들을 함유하는 유기 중합체.

강화 폴리아미드 조성물에 유용한 특정 중합체에는 에틸렌/이소부틸 아크릴레이트/메타크릴산의 아연염; 아연, 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 안티모니 또는 칼륨염으로 0-100%중화된 말레인산 무수물의 에틸렌/메틸 아크릴레이트/모노에틸 에스테르; 에틸렌/이소부틸 아크릴레이트/메타크릴산 및 말레인산 무수물의 에틸렌/메틸 아크릴레이트/모노에틸 에스테르 및 그 아연염의 혼합물; 에틸렌/메틸 아크릴레이트/메타크릴산 및 이것의 아연염; 에틸렌/비닐아세테이트/메타크릴산의 아연염; 에틸렌/비닐 아세테이트/메타크릴산의 아연염; 에틸렌/비닐 아세테이트 및 에틸렌/이소부틸 아크릴레이트/메타크릴산의 아연염의 혼합물; 에틸렌/이소부틸 아크릴레이트 및 에틸렌/이소부틸 아크릴레이트/메타크릴산의 아연염의 혼합물; 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌/비닐 아세테이트의 혼합물; 에틸렌/비닐 아세테이트/말레인산 무수물; 말레인산 무수물의 에틸렌/비닐 아세테이트 모노에틸 에스테르; 에틸렌/비닐 아세테이트/글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔-g-말레인산 무수물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔-g-나딕산 무수물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 및 에틸렌/말레인산 무수물의 혼합물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 및 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔-g-말레인산 무수물의 혼합물; 아연 로시네이트로 중화된 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔/말레인산 무수물; 에틸렌/프로필렌/14-헥사디엔-g-푸마르산; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔노르보나디엔-g-말레인산 무수물; 말레인산 무수물의 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔/노르보다니엔-g-모노에틸에스테르; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔/노르보나디엔-g-푸마르산; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 및 말레인산 무수물의 에틸렌/모노에틸 에스테르의 혼합물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 및 에틸렌/말레인산 수소 부틸의 혼합물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔 및 에틸렌/말레인산 무수물의 혼합물; 부타디엔/아크릴로니트릴 및 스티렌/말레인산 무수물의 혼합물; 스티렌/부타디엔 및 에틸렌/말레인산 무수물의 혼합물; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔/노르보나디엔 및 스티렌/말레인산 무수물의 혼합물; 이소프렌/프탈산 무수물; 천연고무 및 말레인산 무수물의 에틸렌/모노에틸 에스테르; 푸마르산의 부틸 아크릴레이트/모노 에틸 에스테르; 에틸아크릴레이트/푸마르산; 에틸렌/프로필렌 및 말레인산 무수물의 에틸렌/모노에틸 에스테르의 혼합물; 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노르보넨-g-푸마르산; 말레인산의 에틸렌/프로필렌/디시클로펜타디엔-g-모노에틸 에스테르; 에틸렌/프로필렌/5-프로필렌-2-노르보넨-g-말레인산 무수물; 에틸렌/프로필렌/테트라하이드로인덴-g-푸마르산; 에틸렌/프로필렌/1,4-헥사디엔/5-에틸리덴-2-노르보넨-g-푸마르산(소요의 모듈러스를 성취하기에 적합하고 폴리아미드에 그래프트된 단량체들의 분포와 농도를 지님)이 있다.

적어도 하나는 그래프트 자리들의 원이고 다른 것은 희석제인 둘 또는 그 이상의 강화제 중합체들을 함께 혼합시킬 수 있다. 고분자량 폴리아미드와 중합체들을 별개로 또는 조합하여 섞어서 혼합할 수 있으나, 그래프트 자리들을 함유하는 중합체는 다른 중합체들과 조합되기 전에 폴리아미드 매트릭스 수지와 조합되어서는 안된다. 에틸렌/프로필렌/디엔 중합체에서, 280°C 및 종하중 2160g에서 ASTM D-1238에 의해 측정시 0.5-400g/10분 및 그 이상의 용융 유동성과 등가의 분자량이 효과적이다.

본 발명의 조성물의 용융 유동성은 280°C 및 하중 2160g에서 ASTM D-1238에 의해 측정시 100g/10분이상, 바람직하게는 200g/10분 이상이며, 노치 아이조드에 의해 특성화되는 인성은 2ft lbs/in(10.87 kg-cm/cm)이상, 바람직하게는 5 이상, 가장 바람직하게는 80이상이다. 유동성이 1,000g/10분 이상이면 유출시간이 5초보다 작아서 정확하게 결정하기 어렵다. 샘플웨일의 수분 준위를 0.05중량% 미만으로 유지시키기 위해 신중을 기할 때 개개의 측정치들은 평균 약 50% 이상을 넘지 않았다.

본 발명의 조성물의 기계적 성질과 가공성의 균형은 인장 강도(T.S.; 수천 lb/in²), 노치 아이조드(lb/in), 및 유동성(gm/10분)의 곱으로써 표시될 수 있다.

동일한 유니트에서, "Zytel" 101, 상업적인 비개질 나일론 및 "Zytel" 801, 상업적인 강화 나일론의 이 곱은 500-1,000범위이다. 본 발명은 조성물에 대해서는, 이 세개의 곱은 적어도 5,000, 바람직하게는 10,000이고 최소 노치 아이조드가 2ft/lbin(10.87kg-cm/cm)이다. 이것은 상업적 조성물보다 여러배 좋다.

본 발명의 조성물들은 열, 자외선 분해 및 산화 방지제 및 안정제; 윤활제 및 금형 방출제, 염료 및 안료를 비롯한 착색제, 성유 및 입자 총전제 및 보강제, 핵 형성제, 발포제, 가소제 등과 같은 하나

또는 그 이상의 통상의 첨가제들에 의해 개질 시킬 수 있다.

바람직한 보강 충전제는 유리 섬유이다. 본 발명의 조성물의 특히 가치있는 점은 이러한 보강 충전제를 일반적으로 높은 준위로 함유하면서 유동성을 충분하게 유지할 수 있다는 것이다.

본 발명의 강화 조성물들은 높은 전단률을 산출하기 위해서 적어도 하나의 역 피치와 일반적으로 2-5의 반죽 블록을 갖는 워너 프흐라이더러 압출기(Werner pfleiderer extruder)와 같은 다중-스크루 우 압출기 또는 브라벤더, 반버리 밀 또는 이와 유사한 것과 같은 기타 통상의 분산 장치내에서 균일한 혼합물로 폴리아미드 및 적어도 하나의 강화제 중합체를 폐쇄 시스템에서 융용 혼합 시킴으로써 제조할 수 있다.

[실시예들-일반적인 절차]

고분자량 폴리아미드들은 통상의 방법으로 제조한다. 저분자량 폴리아미드는 표2에 주어진 성분들을 사용하여 통상의 방법에 의해 제조한다.

고분자량 폴리아미드 및 강화제를 건조 혼합하고, 압출하여 강화제를 분산시킨다.

다음에 저분자량 폴리아미드를 첨가하여 폴리아미드 메트릭스의 분자량을 감소시킨다.

고분자량 폴리아미드/강화제 혼합물과 저분자량 폴리아미드를 건조 형태로 적당한 비율로 무게를 단 후 혼합한다.

다음, 혼합물을 호우퍼를 질소로 블랭킷하고 진공 포트를 약 25-30in(635-762mm) 진공으로 유지시킨 28 또는 83mm 트리-로발 또는 30mm 바이-로발 워너 프흐라이더러 압출기에서 혼합한다.

비축출된 나일론 6을 사용한 몇몇 실험에서, 진공 포트를 잔류 단량체로 막아서 감압 진공을 야기한다.

이러한 경우들에 있어서, 잔류 카프로락탐은 최종 생성물의 모듈러스를 감소시킨다. 작은 기계상에서의 압출기 배럴 온도는 공급 말단의 약 100°C에서부터 압출기의 앞쪽 끝에서 약 260-270°C까지 그리고 다이에서 280°C까지 상승시켜 혼합물의 융점을 280°C-약 360°C 범위로 만든다.

몇몇 경우에, 압출기의 뒤에서 첫 번째 혼합물을 제조하고 저분자량 물질을 측류로 공급함으로써 단일 압출로 본 조성물을 형성한다.

비이딩 배출 압출기를 수중 켄칭시키고, 절삭하고, 성형하기 전에 80°C에서 밤새 진공 건조시킨다. [N₂방출과 함께 Hg 약 20-25in(508-635mm)].

1/2×5×1/8in(12.7×127×3.175mm)의 시험봉과 인장 봉을 60Z(170.1g) 사출성형 기구에서 성형시킨다. 보유 시간은 보통 약 5-6분이다.

방사선방형으로 잘 유동하기 때문에, 수압 시스템의 보조로상의 반발력을 감소시켜서 감압에서 조작할 수 있고 저압력을 읽기 위해 게이지를 설치한다.

뒤 배럴 온도를 270-280°C로 하고 앞에의 배럴 온도를 280°C로 올린다. 한편, 노즐 온도는 280-290°C로 한다. 금형들을 약 90°C의 주입 온도를 갖는 물로 가열한다.

20/20 또는 20/30 성형 주기[램진출시간(초)/유지시간(초)] 및 빠른 사출로 성형을 수행한다. 성형된 봉들을 건조-성형 상태로 실온에서 다음의 시험방법을 사용하여 시험한다.

[실시예들-시험방법]

노치 아이조드 인성 : ASTM D-256-56은 다음과 같이 수행하나 3개의 봉들의 평균값은 각각의 말단에서 얻는다.

인장강도 : ASTM D-638-58T

신장율 : ASTM D-638-58T

굽힘계수 : ASTM D-790-58T

중합체들의 인장모듈러스 : ASTM D-882(50% RH)

융융 유동성 : 280°C 및 하중 2160g에서의 ASTM D-1238-73, 융융인덱서에서의 보유시간은 성형 봉에 대해서는 3분, 성형 수지에 대해서는 8분이다.

입자크기 : 인 텅스텐산으로 염색한 거의 100nm두께의 슬라이스상에서의 투사 전자 현미경(TEM) 및 소각 X-선 산란(SAXS).

입자크기는 다음 기술에 따라 소각 X-선 산란으로 결정한다 : 소각 X-선 산란(SAXS) 자료는 본세 및 하르트 자이트(fur physik, 189, 151(1966)에 의해 고안되어 매사츄세츠 벌링تون 소재의 어드번스트 메탈스 리서어치 코오포레이션에 의해 AMR 모델 6-220 X-선 소각 산란측 각기로 상업적으로 제작된 것과 같은 고-분해 기기상에서 획득한다. 분산된 강화제 입자들을 함유하는 폴리아미드의 적합한 샘플은 Cuk α (파장=0.1542nm) X-선 비임 약 1/e(1/2.71828 또는 0.368)을 투과시키는 두께의 성형물(일반적으로 사출-성형 인장 또는 굽힘 봉)로 구성된다. 이것이 투과 자료(X-선 비임을 샘플의 두께를 통해 표면을 따라 수선으로 통과시켜 얻어진 자료)의 최적의 두께이고, 전형적인 샘플에 대해서는 일반적으로 80밀(0.08in 또는 약 2mm)이다. 전형적인 성형물은 보통 너무 두꺼우나 (1/8in(3.175mm) 또는 그 이상) 텁질 또는 분쇄에 의해 얇게 할 수 있다.

산란된 X-선 세기 자료는 8-600초의 아크(arc; 2-세타(θ)] 범위에서 얻어진다. AMR 기기는 초단위로 측정된다; 이것은 0.002° - 0.16° 또는 4×10^{-5} - 3×10^{-3} 라디안 범위에 상응한다. 적당한 단계 크기 범

위는 산란 각 증가에 따라 2초의 아크로부터 상승한다; 단계 크기 2, 4, 8 및 16초에서의 20점은 81 점에서의 각 범위를 포함할 것이다.

이들은 "슬릿-도포(slit-smeared)" 결과들이고 기기적 백그라운드를 매끄럽게 하고 제거한 후, 자료 해석 전에 "피복-제거(desmeared)"해야 한다. 이 작업을 위해서, 자료를 쉬미트 및 하이트, *Acta Cryst.* 13, 480(1960); P.W. 쉬미트, *Acta Cryst.* 19, 938(1965)의 방법에 의해 피복-제거하여 0.005° -0.07° 2-세타로부터 그 범위를 포함시킨다. (관찰된 자료의 0.07° -0.16° 로부터의 실험 각 범위는 단지 0.07° 미만의 보유 결과들을 피복-제거시키는데 필요하다.) 이 피복-제거되는 세기 결과들은 $I(h)$ 로 나타낼 수 있다:

$$h = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = k \times 2\theta$$

여기서, $\theta = (2\theta)/20$ 이고, $\sin\theta$ 는 이 작은 각에서의 라디안으로 나타낸 θ 이고, $\lambda = \text{CuK}\alpha$ 방사의 파장이다. 이 세기 결과를 각각의 피복-제거의 세기에 그점에서 관찰된 각의 제곱을 곱하여 "불변" 편각, $h^2 I(h)$ 로 전환시킨다.

불변 편각의 구성은 산란을 일으키는 분산된 입자들이 수백나모미터의 직경을 갖는다면 0.04° 2-세타 미만의 각에서 최대가 되는 것을 특징으로 한다. 입자-크기 분포가 혼소하다면(거의 단일분포), 입자 직경이 최대의 위치에 반비례 한다: 직경 = $4.87/2\theta_{\max}$ nm. 분포가 일정 너비를 갖는다면, 최대 위치는 더 낮은 각으로 옮겨갈 것이고 분포의 너비를 고려해야 한다. 여기에 기술된 결과에 있어서, 관찰된 불변-편 각 곡선이 로그-정상의 입자-크기 분포의 모델을 가정하여 유도된 이론 곡선에 맞는다.

전형적인 분포에 있어서, 가장 가능한 입자 크기는 불변 편각의 최대 위치를 기준으로 계산된 $2/3$ - $3/4$ 이다.

상기한 방식으로 입자-크기 분포를 특성화하기 위해서, 두 개의 측정치를 불변-편각 곡선상에 만든다.

최대의 각 위치(2-세타), h_m 를 측정하고 절반 높이의 각 위치 h_h 를 측정한다.

절반높이는 세로축상의 최대의 $\frac{1}{2}$ 인 불변-편각 곡선상의 지점이고 최대의 높은 각 면상에 있다. 주어진 로그-정상 모델에 있어서, 상대적 항으로 표시된 분포의 너비는 단지 이들 두 각들의 비 (R_h): $R_h = h_h/h_m$ 의 함수이다(R_h 는 약 1.57보다 큰 값을 가져야 한다. 이것이 상기값보다 상당히 작다면, 곡선의 최대는 입자들의 조밀한 규칙적 패킹으로부터 발생한 입자간 간섭에 의해 더 큰 각에 위치할 것이다).

로그-정상 분포는 종양에서의 크기에 대한 분포의 1-시그마에서의 크기의 비(R_s)로 특징지워질 수 있다. 이 작업을 위해서, R_s 항은 컴퓨터-발생 자료에 대해 삼항식 회귀절에 의해 R_h 로부터 결정된다.

이 식은 $R_s = 1.19056 + 1.84535 R_h - 0.33524 R_h^2 + 0.030186 R_h^3$ 이다($R_h = 1.57280$ 이고 $R_s = 1.00$ 일 때 분포는 단일 분산이다. R_s 가 1.0보다 작으면 물리적 의미가 없다).

각각의 분포비(R_s)에 있어서, 단일분산 "분포"에 상응하는 불편 최대의 위치로부터 유도된 외관 크기를 보정하는데 사용할 수 있는 인자(F)가 있다. 또한 삼항식 절은 컴퓨터-발생 모델로부터 측정할 수 있다:

$$F = 1.48725 - 0.4283 R_s - 0.062415 R_s^2 + 0.022482 R_s^3$$

단일분산 구형 입자들로부터의 산란 곡선은 $I(h) = K[\exp(-h^2 R_0^2 / 3)]$ 에 의해 매우 낮은 각으로 접근 할 수 있다. 여기서 R_0 는 선회 반경이다(A. 커니어 & G. 포르넷.X-선의 소각 산란, John Wiley & Sons, Inc 뉴욕(1955) 25면 참조). 불변 편각은 $K h^2 [\exp(-h^2 R_0^2 / 3)]$ 이다. 이 식의 미분로부터 최대의 조건은 $h_m^2 R_0^2 / 3 = 1$, 또는 $R_0 = \sqrt[3]{3/h_m}$ 이다. $h_m = \frac{2\pi \sin\theta_{\max}}{\lambda} = \frac{\lambda}{2 \cdot 2\theta_{\max}}$ 를 치환하면 $R_0 = \frac{\lambda}{2 \cdot 2\theta_{\max}}$ 이다.

여기서 $\lambda \text{CuK}\alpha = 0.15418 \text{nm}$ 이므로, 2θ 가 라디안이면 $R_0 = 0.042502/2\theta_{\max}$ 이고, 2θ 가 $^{\circ}$ (도)이면 $R_0 = 2.4352/2\theta_{\max}$ 이다. 이 조작에 사용된 근사치에 대해서는, 지수(가우스)절은 불변 편각의 최대로 표시되는 것과 같이 높은 각으로 확장되지 않으며 더욱 좋은 근사치가 $R_0 = 2.182/2\theta_{\max}$ (여기서 2θ 는 $^{\circ}$ (도)이다)로 주어진다. 회귀 반경(R_0)의 함수로 표시될 때 구형의 직경(D)는 $D = 2(\sqrt[3]{3}) R_0$ 이므로 D_m (nm)은 $5.6339/2\theta_{\max}$ 이다. D_m 은 모든 입자들이 동일한 크기일 때, 단일분산 "분포"내의 입자들의 직경이다. 상기한 바와같이 모델화된 크기들이 한정되어 분포할 때, 특정 직경(D_c)은 D_m 으로부터 유도된다: $D_c = F \cdot D_m$.

SAXS 법은 중간값을 결정하는데는 편리한 방법이지만, 1,000nm미만의 중간 입자 크기에만 적용할 수 있다. TEM은 1,000nm이상과 미만의 입자 크기에 사용할 수 있다. SAXS 법이 사용되지 않은 여러 실시례에서, 입자들은 "컨티넷(quantimet)"상 분석을 사용하여 계수한다. 결과들은 하기 표 A에 나타냈다.

[표 A]

실시예	수평균 가장자리 크기 (μm)	부피평균 가장자리 크기 (μm)	계수된 입자들의 수
15	0.22	1.12	754
16	0.24	0.95	879
35	0.32	2.38	683
38	0.49	2.63	372
54	0.26	1.10	746

이론들이 아직은 다소 추리적이라 하더라도 수 평균은 더욱 의미있는 것으로 생각될 수 있다.

바람직하게는 수 평균이 1,000nm 미만(1미크로 미만), 더욱 바람직하게는 500nm미만(0.5미크론 미만)일 것이다.

그래프트 및 함입된 폴리아미드의 준위

두께가 거의 2밀인 생성물의 필름을 포름산 90%를 10%에 90분간 1번, 10분간 2번 침지시키고, 종류 수로 두 번 행구고 건조시켜서 결정한다. 잔류(그래프트된) 나일론은 켈달(kjehldall)법에 의해 질소를 측정하여 결정한다.

그래프트 준위에 관한 방법은 까다로워서 근사치를 얻는다.

예를들면, 기계적으로 트랩화된 나일론을 그래프트된 것으로 분석한다.

고유점도 : 30°C에서 물에 용해된 90% 포름산 100ml당 0.5gm으로 측정한다.

수 평균 분자량 : 폴리아미드 원료의 분자량은 말단기 분석으로 결정한다. 매트릭스의 분자량은 폴리아미드 성분들의 분자량으로부터 계산된다.

아세트암드 캡화된 말단기들의 결정

저분자량 폴리아미드에서 아세트아미드 말단기들을 결정하는 방법은 폐쇄된 튜우브내 150°C에서 16시간동안 에탄올내 p-톨루엔설폰산 일수화물과의 반응을 이용한다. 이 반응에서, 아세트아미드기는 아세트산으로 가수분해되고 동시에 에스테르화되어 초산에틸을 생성한다. 생성된 초산 에틸의 양은 모세관 기체 크로마토그래피로 측정한다.

카르복실 및 아민 말단의 결정

카르복실 말단들은 170±5°C에서 벤질 알코올에 폴리아미드를 용해시키고 끓은 NaOH로 폐놀프탈레이인 종말점까지 적정함으로써 결정한다. 아민 말단들은 폐놀 85/메탄올 15 혼합물에 폴리아미드를 용해시키고 끓은 과염산으로 폐놀프탈레이인 종말점까지 적정함으로써 결정한다.

[실시예들]

다음의 실시예, 대조 시험 및 비교 시험은 표 형식으로 나타났다. 다른 언급이 없는 한 백분율은 중량에 관한 것이다.

사용된 고분자량 폴리아미드의 목록 및 명세를 표 1에 나타냈다.

사용된 저분자량 폴리아미드 희석제의 목록 및 명세를 표 2에 나타냈다.

사용된 강화제의 목록 및 명세를 표 3에 나타냈다.

본 발명의 실시예들은 표 형태로 표 4에 나타냈다.

수행한 대조 시험은 표 5에 나타냈다.

임의 비교 시험은 표 6에 나타냈다.

실시예, 대조 시험 및 비교 시험의 제조에 대한 상세한 것은 표 7에 나타냈다.

실시예, 대조 시험 및 비교에 대한 설명은 다음과 같다: 실시예1은 저분자량 폴리아미드를 도입하기 위해서 30mm 압출기상에 부 공급기를 사용하는 것에 대해 예시하고 있다. 고분자량 폴리아미드내의 강화제의 농축물을 압출기 뒤로 공급한다. 이 조성물은 280°C의 온도에서 약 300포이즈의 정도와 $1,000\text{s}^{-1}$ 의 전단률을 갖는다. 그 유동 속도는 56gm/10분이다. 농축물과 희석제를 공급하는데 사용되는 두 개의 부피측정식 공급기로부터의 공급속도의 기록 때문에 농도에 다소의 모호성이 있다. 이러한 사실은 어느 정도까지 부 공급이 이루어지는 다른 실시예에도 적용된다. 실시예 2는 사용된 강화

제와 저분자량 폴리아미드를 첨가하기 위해서 부 공급보다 건조 혼합을 사용한다는 점에서 실시예 1과 다르다. 실시예 3은 실시예 2와 같다.

저분자량 폴리아미드를 25% 이상 갖는 모든 혼합물에서, 혼합은 일정하지 않아서 불규칙한 결과를 유도한다. 그러므로, 최종 생성물의 분자량이 감소 또는 유동에 있어서의 소요의 증가를 얻기 위해서, 충분히 낮은 분자량의 성분과 함께 저분자량 25% 또는 그 미만을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 문제에도 불구하고, 본 발명의 다수의 유용하고 흥미로운 실시예들은 25% 이상의 희석물 준위에서 만들어졌다.

실시예 4의 농축물은 과도한 정도 상승을 야기하지 않고 폴리아미드와 충분히 그래프팅되도록 선택된 충분한 농도의 그래프트 자리를 갖는 강화제와 비추출 나일론 6으로 만들어 진다. 7/1/0.5 비율의 CuI/KI/알루미늄 디스테아레이트 0.3%를 열 안정제로서 첨가한다. 기계적 성질의 뛰어난 조합이 적당히 양호한 유동과 함께 얻어진다.

이 실험은 실시예 5 및 실시예 6에서 반복한다. 결과의 다양성은 40/60비율의 농축물내에서 함께 공급된 희석제의 28mm 압출기상에서의 혼합 문제에 기인하는 것으로 보인다.

실시예 7 및 8은 전 조성물에 있어 실시예 5 및 6과 유사하지만 인성이 더 크다. 저분자량 폴리아미드의 분자량을 인자 2로 감소시킴으로써 저분자량 폴리아미드를 더 작은 양으로 사용할 수 있다. 저분자량 물질에 요구되는 저부피 분액이 작을수록 혼합을 더 잘 할 수 있다.

실시예 9는 실시예 10과 동일한 조성물로 28mm 압출기상에서 제조된 농축물을 사용하여 만든다. 결과가 농축물이 더욱 큰 기계에서 제조된 실시예 10에서 얻어진 것들과 유사하더라도 굽힘 모듈러스는 실시예 10의 140,000psi(9842kg/cm²)에 비해 200,000psi(14060kg/cm²)이다.

작은 기계에서는 큰 기계에서보다 더욱 효과적으로 비추출된 6단량체가 제거되므로 가소화 효과가 제거되는 것으로 보인다. 28mm 압출기에서 실시된 실시예 10 및 11은 30mm의 부공급으로 실시된 실시예 7 및 8과 조성면에서 동일하다.

저분자량 폴리아미드 중량이 25% 이하인 경우에는 압출기에 따라 차이가 없다.

계산된 수평균 분자량이 5,000 미만인 실시예 12는 여전히 유연하여 유동성이 매우 높다.

이 물질은 400psi 사출 압력에서 광택 가공물로 성형된다.

실시예 13은 약간 높은 분자량의 저분자량 폴리아미드로서 유사한 결과를 얻는다. 실시예 14는 실시예 12와 같다. 실시예 15와 16은 농축물 제조시의 스크루우 속도를 제외하고는 동일하다. 실시예 15의 농축물은 286rpm에서 제조한다. 실시예 16의 농축물은 240rpm에서 제조한다. 실시예 15의 농축물의 융점은, 다이에서 용융물로 삽입된 열전쌍 탐침체로 측정했을 때 353°C이다. 이 두 샘플들의 희석 단계로부터의 용융물 가닥은 극히 거칠어서 혼합이 잘안된 것을 나타낸다. 혼합 문제는 고농도 뿐만 아니라 강화된 혼합물의 비교적 높은 관능성에 의해 발생된 농축물의 높은 정도와 저점도 희석제의 비교적 높은 부피비로부터 발생한다. 혼합 문제에도 불구하고 이 물질들의 인성은 매우 좋다. 실시예 17은 최종 조성물내의 나일론 66의 양의 증가를 설명한다.

실시예 18 및 19는 인성 및 유동성의 양호한 조합을 얻기 위해서, 다수의 아세트아미드 말단과 함께 매우 낮은 분자량의 저분자량 폴리아미드를 사용하는 것을 보여준다. 실시예 20에서, 농축물에서의 매트릭스는 나일론 66과 공중합체 66/6을 포함하는 반면; 그 다음 실시예에서, 매트릭스는 나일론 66으로 전부 구성된다.

이들 두 실험에서, "캐닉스"정지 혼합기를 압출기 끝에 부착시켜 혼합을 돋는다.

실시예 21에서, 폴리아미드 매트릭스는 실시예 20에서 보다 약간 높은 분자량을 갖는다.

아세트아미드 말단을 함유하는 저분자량 폴리아미드를 부 공급하여 제조된 실시예 22의 생성물은 실시예 1보다 덜 강인하지만 유동성이 더 좋다.

실시예 23, 24, 25 및 26은 매트릭스내에 단지 나일론 66만을 함유한다.

기계적 성질은 좋다.

나일론 66 및 6 또는 공중합체 66/6의 혼합물이 존재하는 조성물들은 유동성 및 인성의 우수한 조합을 갖는 경향이 있다.

실시예 25B는 성형 기계의 배럴내에서 통상의 5 또는 6분이 아닌 약 15분의 보유 시간으로 성형되었다. 280°C에서의 이 보유 시간에서 강화제는 응집하기 시작하여 기계적 성질에 역효과를 준다. 이 문제가 발생하는 시간은 조성물에 따라 다르다.

실시예 27은 성형 기계내의 보유 시간에 대한 효과를, 나일론 66 및 비추출된 나일론 6의 혼합물을 함유하는 조성물로 약 5, 10 및 15분(각각 A, B 및 C) 동안 실시함으로써 예증하는 것이다. 실시예 28A, B, C는 또한 보유 시간의 동일한 변경에 대한 효과를 예증하는 것이다.

이 두 세트는 분자량 및 유동성의 변화 효과를 보여준다.

실시예 29는 비교적 높은 분자량의 폴리아미드로 제조된 농축물을 함유하고, 상당량의 저분자량 폴리아미드로 희석하여 기계적 성질과 유동성의 좋은 조합을 얻었다.

실시예 30은 기계적 성질과 유용성의 뛰어난 조합 뿐만 아니라 다양성의 범위를 예증하는 것이다.

실시예 31은 농축물내의 비추출 나일론 6과 함께, 페닐 포스핀산, 중합 촉매 및 물을 함유하는 폴리아미드를 사용할 수 있다는 것을 예증하는 것이다.

실시예 32-49는 농축물들을 제조하기 위해 강화제들의 여러 가지 조합 및 비추출된 나일론 6을 사용하여 제조한다. 저분자량 폴리아미드에는 나일론 66 및 60이 있다. 실시예 46 및 48은 높은 산 말단을 갖는다. 높은 관능성 (2중량%에 가까운 무수물)을 갖는 강화제 저농도(약 2%)가 첨가된 실시예들은 때때로 불규칙한 결과를 나타낸다. 여러 실시예에서 최대 강화제 입자 크기는 수미크론(약5미크론)이다.

이 기술분야에 능숙한 사람들은 미크론 범위내의 더 작은 입자 크기가 일반적으로 바람직하다는 것을 알지만, 그래프트 자리 및 강화제의 모듈러스가 조절되는 한 저분자량 매트릭스에 대해서는 이것이 중요한 변수는 아니다.

표 A를 참고로 하면 수 평균 입자 크기가 1,000nm 미만, 바람직하게는 500nm미만이며, 이보다 더 큰 입자들이 존재할 수도 있다. 25%이상에서는 혼합에 있어 적어도 부분적으로 문제 발생소지가 되기 때문에 저분자량 폴리아미드 첨가제 25% 이상을 사용하는 경우에는 결과가 일정하지 않으나 3,100과 같이 낮은 수 평균 분자량의 매트릭스를 지닌 첨가제 준위 28%에서는 우연한 생성물이 제조된다(실시예43참조). 혼합 문제를 감소시키기 위해 상기 실험들에 사용되지 않은 한가지 방법은 단계적 희석을 이용하는 것이다. 강화 물질로 동일한 처리 단계를 통해 수행된 실시예 43, 대조 7, 표 6의 매트릭스는 노치아이조드 0.25ft lbs/in(1.36kg-cm/cm), 인장강도 4.9Kpsi(344kg/cm²) 및 신장을 1.3%를 갖는다.

실시예 49-53은 매트릭스로서 단지 폴리아미드 공중합체를 함유하는 농축물을 사용하여 기계적 성질과 유동성의 뛰어난 조합을 얻을 수 있다는 것을 예증한다.

실시예 5는 부정형 폴리아미드 함량이, 존재하는 총 나일론의 약 20%일 때 부정형 폴리아미드의 첨가 효과를 예증하는 것이다. 부정형 함량의 준위가 높을수록 인성에 역효과를 미친다.

실시예 55는 고무함량 28%의 실험에서 유동성이 크게 단지 1/3으로서 매우 크지만, 본 발명의 생성물을 생성하기 위해 아크릴 강화제를 사용할 수 있다는 것을 예증한다.

실시예 56은, 만족스러운 생성물은 농축물이 압출기의 후면끝에서 제조되고 희석제가 측류로서 첨가되는 단일 압출 공정으로 얻어질 수 있다는 것을 예증한다.

이 실험에서 정지 혼합기를 사용하여 더욱 혼합시킬 수 있다.

적당한 압출기 스크루우 디자인을 선택함으로써 정지 혼합기를 사용하지 않고도 좋은 생성물을 충분히 얻을 수 있다.

실시예 57 및 58은, 두 개의 다른 스크루우 속도에서 작동되는 단일 스크루우 압출기가 좋은 생성물의 생성을 위해 강화된 농축물을 희석하는데 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 59는 단일 스크루우 압출기의 사용을 농축물을 희석하고 생성물을 성형하기 위해 스크루우 사출 성형 기계를 사용하는데까지 확장할 수 있으나, 두 개의 유동치 1070 및 209g/10분에 의해 제시되는 바와 같이 제한된 혼합으로 생성물의 다양성이 문제가 되는 것을 보여준다.

본 발명의 조성물들은 보강재로서 특히 적당하다. 유리 보강재는 실시예 45의 생성물 40%와 OCF P353B 유리 60%를 함유하는 조성물로 묘사된다.

조성물은 5,800psi(407.74kg/cm²) 사출 압력에서 1/8인치(3.175mm) 시험 봉으로 성형될 수 있다.

이 봉은 입구끝에서 6.8ft lbs/in(37.01kg-cm/cm)와 이와 먼쪽의 끝에서 8.1ft lbs/in(44.09kg-cm/cm)의 노치 아이조드를 갖는다. 모듈러스는 1,840,000psi(129352kg/cm²)이다.

본 발명의 조성물은 기계적 성질과 유동성의 개선된 조합을 얻기 위해서 상업용 조성물과 혼합될 수 있다. 상업용 폴리아미드/유리 보강 조성물, 즉 "Zytel" 80G43L은 실시예 45의 생성물을 첨가함으로써 43-33%의 유리로 희석될 수 있다. 아이조드 인성은 상업용 폴리아미드 생성물, 즉 "Zytel" 80G33L과 동일하고, 용융 유동성은 5.6g/10분이고 이에 반해서 이 시험에서 "Zytel" 80G33L은 유동성이 없었다. 무기물 충전 및 비보강된 조성물에서 유사한 이점을 기대할 수 있다.

[대조시험]

대조 시험 1 및 2는, 일정한 강화제 농도에서의 분자량 효과를 조사하기 위해서 표4중의 실시예 4와 비교하였다. 이들 경우에 고분자량 희석제를 농축물내로 혼합시키는 것은 비교적 쉬우나, 입자 크기나 노치 아이조드에 대한 어떤 이점을 볼 수 없었다. 이 일련의 실험에서, 폴리아미드 매트릭스 분자량의 3배 이상의 범위에서 인성은 본질적으로 영향을 받지 않는다는 뛰어난 결론을 얻었다. 대조 시험 3은 본 발명의 전형적인 값 미만 약 2등급 아래의 전형적인 유동성을 갖는 선행 기술의 다른 예이다. 대조 시험 4는 대조시험 3의 나일론 66매트릭스이다.

대조 시험 5는 표 6의 강화된 물질과 비교되는 비-강화된 폴리아미드 매트릭스이다.

ST811 HS는 비추출된 나일론 6의 매트릭스를 갖는 선행 기술의 예이다.

또한 유동성은 매우 낮다.

[강화 및 비강화된 물질의 비교]

본 발명의 이점들의 특히 극적인 예는 표 6에 나타났다. 두개의 비강화 물질(대조 시험 7 및 8)은 강화 샘플 실시예 43 및 45와 동일한 방법으로 처리되었다. 비강화 물질은 기계적 부품으로서 상업적 가치가 없는 낮은 신장을과 노치 아이조드 인성을 갖는다. 그러나 본 발명의 기술에 의해 강화되면 인성은 극적으로 증진되었고 용융 유동성을 매우 높았다.

[표 1]

고분자량 폴리아미드

번호	조성물	COOH 말단기	NH ₂ 말단기	IV(2)	CALC M _n
H1	66나일론	75	46	1.01	16,500
H2	66나일론	98	75	0.77 0.76	11,500
H3	77.5/22.5 66/6나일론 공중합체	33	33	1.56	30,000
H4	66나일론	41	24	1.65 1.55	31,000
H5	6나일론(비추출)	35	41	1.24	26,300
H6	73/27 66/6나일론 공중 합체(1)	58	51	1.05	17,900
H7	73/27 66/6나일론 공중 합체	58	51	1.06	17,900
H8	6나일론(비추출)	43	54	1.19	20,600
H9	부정형	123	41	0.32	12,200

말단기 단위=eq/1,000,000gm

(1) 0.025% 스테아린산 구리

(2) 고유 점도

[표 2]

가압중합에 의해 제조된 저분자량 폴리아미드

번호	66나일론 염 LBS	HMB(3)	아세트산 LBS	COOH 말단기	NH ₂ 말단기	아세트아미드 말단기	CALC M _n
L 1	37.8	1.04	0.65	30	189	310 (calc)	3780
L 2	37.8	1.04	0.65	22	201	310 (calc)	3750
L 3	37.8	1.04	0.65	28	189	276	4060
L 4	37.8	2.08	1.3	40	354	620 (calc)	1950
L 5	100	11.9	7.4	11	420	864	1540
L 6	100	3.57	2.2	25	214	338	3470
L 7	100	5.94	3.7	10	526	526	1890
L 8	100	11.9	7.4	6	504	874	1440
L 9	100	11.9	7.4	9	546	947	1330
L10	100 (1)	11.9	7.4	10	522	949	1350
L11	100	11.9	7.4	12	606	951	1275
L12	100	5.9	10.5	316	12	1219	1290
L13	100		9 (2)	788	13		2500
L14	100	11.9	7.4	15	375	999	1440
L15	100	11.9	7.4	20	431	999	1380
L16	37.8	1.38	0.87	50	254	368	2980

매트릭스 L1-L10, L16은 0.008% 소포제 'Dow Corning B' 를 함유한다.

매트릭스 L5-L15은 0.004% 소포제 'Carbowax 8000' 을 함유한다.

(1) 나일론 66염 대신에 카프로락탐

(2) 아세트산대신에 아디프산

(3) 헥사메틸렌디아민

[표 3]

강화제

번호	조성물	용융유동성 (2) gm/10분	인장모듈러스 ASTM D882 Kpsi
T1	E/P/헥사디엔/노르보나디엔-g-MAnh ca68/ca27/4.1/0.4/-1.69(산: 무수물)	1	1.146
T2	E/nBa/MAA 70.7/21/8.3(54-55% 아 연증화)	9	3.837
T3	E/P/헥사디엔/노르보나디엔-g-MAnh ca68/ca27/4.1/0.4/-0.34(산: 무수물)	2.4	1.659
T4	E/P/헥사디엔/노르보나디엔 ca68/26/ca6.3/0.15	0.3	1.027
T5	시안아크릴 C(1)(아메리칸 시아나미드)	0.6	0.07
T6	T8, 50%/T9, 50%	1.5	1.152
T7	T1, 50%/T9, 50%	0.6	0.784
T8	E/P/헥사디엔/노르보나디엔-g-MAnh ca68/ca27/4.1/0.4/-2.45(산: 무수물)	5	1.587
T9	E/P/헥사디엔 53/ca42/ca4.7	2.9	0.13

(1) 5MA3000(ARCO)-스티렌/말레인산 무수물 공중합체(25%Ma) 2%(중량) 사용함

(2) ASTM D 1238 조건 G

시안아크릴 C-폴리아크릴 고무

E-에틸렌

P-프로필렌

nBa-n-부틸아크릴레이트

MAA-메타크릴산

[표 4]

실시예

번호	강화제 번호	메트릭스 번호	% IMWN(1)	메트릭스 리스 Mn	메트릭스 불균형+ 강화된 밀단	밀단 기비	그레프 준위 %	SAXS	최대 TEM 입자크기 (nm)	유동성 gm/10분	% 물 (4)	입구폭 IZoD ft lbs/in	입구면폭 IZoD ft lbs/in	인장강도 인장 IZoD (Kpsi)	신장률 % (5)	굽힘계수 (Kpsi)	굽 (5)
1	T6, 20% L1, 50%	50	5600	294	4.2	5.71	241	700	56	0.024	14.8 (80.56 kg-cm/cm)	14.6 (79.47 kg-cm/cm)	6.5 (457.0 kg/cm ²)	57	257 (18067.1 kg/cm ²)	5100	
2	T2, 02% L1, 50%	50	5600	294	4.2	5.18	306	3600	660	0.017	3.2 (17.42)	3.4 (18.57)	7.4 (521.0)	24	270 (18981)	15700	
3	T2, 20% L1, 50%	50	5600	294	4.2	3.01	382	1700	460	0.005	3.2 (17.42)	3.3 (17.96)	7.4 (521.0)	25	290 (18278)	10300	
4	T3, 16. H5, 43. 8% L2, 40. 0%	40	6800	238	4.1	1.58	403	600	480	0.018	14.6 (79.47)	14.9 (81.10)	6.8 (478.0)	80	274 (18981)	47000	
5	T3, 16. H5, 43. 8% L3, 40.0	40	7200	213	3.5	7.01	335	1400	610	0.02	7.2 (39.19)	7.6 (534.3)	51 (534.3)	100	32000 (12654)		
6	T3, 16. H5, 43. 8% L3, 40.0	40	7200	213	3.5	5.5	349	1000	600	0.04	4.9 (26.67)	6.6 (35.92)	6.7 (471.0)	51	201 (471.0)	19300	
7	T 3 . H5, 54% 21% L4, 25%	25	5300	299	3.8	3.42	282	1300	400	0.002	12.1 (65.86)	12.2 (66.41)	5.4 (376.62)	132 (9279.6)	26400		
8	T 3 . H5, 58% 22% L4, 20%	20	6300	244	3.3	5.86	284	800	190	0.007	13.5 (73.48)	14.2 (77.29)	5.3 (372.6)	120 (8717.2)	1300		
9	T3, 21. H5, 54. 0% L4, 25. 0%	25	5300	300	3.8	4.82	262	800	470	0.004	13.4 (72.94)	13.2 (71.85)	6.1 (428.8)	49	204 (428.8)	3000	

10	T3, 21.	H5, 54.	25	5300	300	3.8	2.75	333	1700	630	0.017	11.8 (64.23)	12.5 (67.90)	5.4 (379.6)	102	141 (9912.3)	4000
		0%															
		L4, 25.															
11	T3, 22.	H5, 57.	20	6200	246	3.4	3.11	329	1100	270	0.008	13.1 (71.29)	13.8 (79.76)	5.2 (365.7)	123	132 (9279.5)	1600
		4%															
		L4, 20.															
12	T3, 19.	H5, 50.	30	4600	352	4.3	2.40	349	1500	580	0.021	10.8 (58.79)	11 (59.88)	5.6 (393.7)	99	146 (10263.8)	3200
		6%															
		4%															
		L4, 30.															
13	T3, 18.	H5, 46.	35	6000	249	3.2	3.71	347	1200	510	0.013	9.7 (52.80)	10.1 (54.98)	6 (421.8)	100	162 (11388.6)	2800
		2%															
		8%															
		L16, 35.															
14	T3, 19.	H5, 50.	30	4600	352	4.3	1.78	341	1300	590	0.012	8.9 (54.98)	8.7 (47.36)	6.1 (428.8)	72	181 (12724.3)	3200
		6%															
		4%															
		L4, 30%															
15	T7, 26%	H3, 39.	35	6000	271	3.3	5.56	865/ 258(2)	2000	180	0.025	16.2 (88.18)	16.1 (87.64)	5.4 (379.6)	62	200 (14060)	1500
		0%															
		L16, 35%															
16	T7, 26%	H3, 39.	35	6000	271	3.3	3.02	930/ 252(2)	1500	140	0.016	16.2 (88.18)	16.3 (88.72)	5.4 (379.62)	71	193 (13567.9)	1200
		0%															
		L16, 35%															
17	T3, 22.	H3, 24.	30	4500	353	3.6	3.71	282	1500	550	0.015	10.7 (58.24)	10.4 (56.61)	6.7 (471.01)	22	247 (17364.1)	3200
		0%															
		H1, 12.															
		H4, 12.															
		0%/ L4, 30.															
18	T3, 23.	H5, 61.	15	6300	259	3.8	4.24	326	1500	220	0.019	11 (59.88)	11.6 (63.14)	5.4 (379.62)	85	169 (11880.7)	1200
		8%															
		L5, 15.															
19	T3, 23.	H5, 59.	18	5500	303	4.4	2.8	329	1300	350	0.028	10.3 (55.95)	10.3 (56.06)	5.5 (386.65)	89	182 (12794.6)	2000
		0%															
		L5, 18.															
20	T3, 26.	H6, 31.	12	6500	191	1.9	4.02	509	1300	170	0.032	12 (65.32)	11.9 (64.77)	5.6 (393.68)	37	214 (15044.2)	1700
		0%															
		H1, 31.															
		0%															
		L5, 12.															
21	T3, 26.	H4, 31.	12	7100	139	1.9	5.82	359	2400	110	0.014	12.2 (66.41)	12.6 (68.58)	6 (421.80)	39	242 (17012.6)	8100
		0%															
		H1, 31.															
		0%															
		L5, 12.															
22	T3, 18%	H5, 47%	35	6900	228	3.7	3.76	367	600	250	0.008	9.7 (52.80)	9.6 (52.25)	6.7 (471.01)	60	160 (11248.0)	1500
		L6, 35%															
23	T3, 36.	H1, 31%/ H4, 31%	12	7100	139	1.9	5.22	336	2400	83	0.02	14 (76.20)	14 (76.20)	6.4 (449.92)	37	244 (17153.2)	7400
		0%															
		L5, 12%															
24	T3, 25.	H4, 29.	18	5300	284	2.7	6.12	402	1400	320	0.018	8 (43.55)	10.3 (56.06)	6.4 (449.92)	20	261 (18348.3)	1600
		0%															
		H1, 29.															
		0%															
		L5, 18.															

25A	T3, 26, H4, 31.	12	7100	187	1.9	9.57	349	2500	89	0.012	14	14.2 (77.29)	6.3 (442.89)	31	252 (17715.6)	7800
	0%															
	0%															
	H1, 31.															
	0%															
	L5, 12.															
	0%															
25B	T3, 26, H4, 31.	12	7100	187	1.9	4.41	3.82	1300	140	0.002	10.3 (55.95)	10.4 (56.61)	5.8 (407.74)	24	230 (16169.0)	8600
	0%															
	0%															
	H1, 31.															
	0%															
	L5, 12.															
	0%															
26	T3, 25, H1, 59.	15	5600	233	2	3.74	471	3600	290	0.017	9.7 (52.80)	9.9 (53.89)	6.2 (435.86)	12.6	248 (17434.4)	17400
	5%															
	L5, 15.															
	0%															
27A	T3, 24, H5, 63.	12	7400	207	3.2	5.09	309	1700	110	0.003	12.1 (65.86)	12.9 (70.22)	5.6 (393.68)	131	121 (8506.3)	7300
	6%															
	4%															
	L5, 12.															
	0%															
27B	T3, 24, H5, 63.	12	7400	207	3.2	3.73	310	1400	130	0.003	11.2 (60.96)	11.8 (64.23)	5.4 (379.62)	115	118 (8295.4)	7700
	6%															
	4%															
	L5, 12.															
	0%															
T4, 17.	H8, 51.	27	3400	521	7.2	4.07	348	1000	1050	0.021	16.2 (88.18)	15.6 (84.91)	5.7 (400.71)	38	211 (14833.3)	9500
	5%															
	T1, 4, L9, 27.															
	4%															
T4, 13.	H8, 46.	28	3100	585	8.3	4.04	311	1400	830	0.001	11.9 (64.77)	11.6 (63.14)	5.3 (372.59)	28	192 (13497.6)	3600
	0%															
	8%															
	T3, 10, L11, 28%															
	1%															
	T1, 2.															
	2%															
T4, 13.	H8, 46.	28	3100	553	8.3	3.14	304	1200	820	0.026	13.3 (72.39)	12.4 (67.50)	5.4 (379.62)	30	190 (13357.0)	5600
	0%															
	8%															
	T3, 10, L11, 28.															
	1%															
	0%															
	T1, 2.															
	2%															
T4, 13.	H8, 49.	24	3500	491	3.3	2.26	299	1300	1410	0.027	3.4 (18.51)	3.3 (17.96)	5.3 (372.6)	25	183 (12864.9)	2500
	7%															
	4%															
	T3, 10, L12, 24.															
	6%															
	0%															
	T1, 2.															
	2%															
T4, 13.	H8, 49.	24	3500	512	7.1	4	318	1000	800	0.009	13.2 (71.85)	13.4 (72.94)	5.3 (372.6)	37	196 (13778.8)	5600
	7%															
	4%															
	T3, 10, L11, 24.															
	6%															
	0%															
	T1, 2.															
	3%															
T4, 14.	H8, 51.	21	6800	216	6.2	2.12	367	2300	1080	0.01	4.4 (23.95)	7.2 (39.19)	4.9 (344.47)	26	185 (13005.1)	2300
	2%															
	4%															
	T3, 11, L13, 21.															
	1%															
	0%															
	T1, 2.															
	4%															
T4, 13.	H8, 49.	24	3500	512	701	3.89	309	1400	830	0.006	12.9 (70.22)	12.4 (67.50)	5.3 (372.3)	29	197 (13849.1)	5600
	7%															
	4%															
	T3, 10, L11, 24.															
	6%															
	0%															
	T1, 2.															
	3%															

T4, 14. H8, 51. 2%/ T3, 11. L13, 21. 1% T1, 2. 4%	21	6800	216	6.2	3.4	367	3300	1060	0.016	2.1 (11.43)	5.1 (27.76)	4.8 (337.44)	27	174 (12232.2)	1000
T4, 13. H7, 33. 7%/ T3, 10. H3, 16. 6% T1, 2. L10, 24. 2%	24	3700	474	5.5	3.24	507	2200	430	0.012	4.5 (24.49)	4.4 (23.95)	4 (281.20)	44	118 (8295.4)	7700
T3, 26. H7, 33. 6%/ H3, 16. 3% L11, 24. 0%	24	3500	502	6.1	3.96	575	2400	480	0.014	11 (59.88)	11 (59.88)	4.9 (344.47)	25	180 (12654.0)	2000
T4, 13. H7, 37. 7%/ T3, 10. H3, 12. 6% T1, 2. L11, 24. 3%	24	3500	501	5.6	3.05	634	1900	520	0.014	10.2 (55.52)	11.3 (61.51)	4.8 (337.44)	26	190 (13357.0)	2500
T4, 13. H7, 39. 7%/ T3, 10. H3, 9. 6% T1, 2. L11, 24. 3%	24	3500	501	5.8	2.88	633	2400	480	0.009	2.6 (14.25)	4.6 (25.04)	4.8 (337.44)	20	187 (13146.1)	6000
T4, 13. H7, 33. 7%/ T3, 10. H3, 16. 6% T1, 2. L11, 24. 3%	24	3500	502	6.1	2.94	619	2300	630	0.005	11.2 (60.96)	11.6 (63.14)	4.8 (337.44)	25	187 (13146.1)	4000
T4, 13. H3, 34. 7%/ T3, 16. H9, 15. 6% T1, 2. L14, 24. 3%	24	3900	427	3.2	3.36	>1000	2500	310	0.006	10.8 (58.79)	11.1 (60.42)	5.6 (393.68)	41	204 (14341.2)	1800
T7, 25. H1, 29. 4%/ H3, 29. 65% L12, 15. 3%	15.3	5200	324	3.2	3.16	419(3)	930	550	0.003	3.5 (19.05)	3.6 (19.60)	6.3 (442.89)	45	1200	
T4, 19. H8, 55. 0% T1, 4. L9, 21. 7% 0%	21	4100	415	5.6	2.64	339	800	320	0.004	17.8 (96.89)	18 (97.98)	5.6 (593.68)	46	200 (14060.0)	3200
T4, 19. H8, 55. 0% T1, 4. L9, 21. 7% 0%	21	4100	415	5.6	2.32	371	1200	330	0.001	15.4 (83.83)	15.3 (83.128)	4.9 (344.47)	36	183 (12864.9)	2400
T4, 19. H8, 55. 0% T1, 4. L9, 21. 7% 0%	21	4100	415	5.6	2.78	419	1900	310	0.001	3.5 (19.05)	3.8 (20.68)	4.8 (337.44)	27	180 (12654.0)	5200
T3, 22. H4, 26. 5% H3, 26. 3% L7, 25. 0%	25	5200	328	6.6	3.73	732/ 226(2)	1800	320	0.009	11.1 (60.42)	11.3 (61.51)	6.4 (449.92)	26	247 (17364.1)	2200
T3, 22. H5, 52. 5% L7, 25. 0%	25	5100	339	7.2	2.47	268	1000	390	0.01	12.3 (66.95)	12.2 (66.41)	5.5 (386.65)	78	193 (13567.9)	2200

T3, 25. H3, 29. 5% 8% H1, 29. 8% L8, 15. 0%	15	5700	265	3	3.6	313	2500	130	0.029	11.4 (62.05)	11.4 (62.05)	3.0 (366.55)	41	661 (14552.1)	8300
T3, 22. H8, 52. 5% 5% L7, 25. 0%	25	4900	339	6.3	3.7	238	900	500	0.016	12.1 (65.86)	12 (65.32)	6.5 (456.95)	36	239 (16801.7)	3800
T4, 20. H8, 59. 4% 5% T1, 5. L9, 15. 1% 0%	15	5300	307	4.2	3.37	374	1000	230	0.018	19.2 (104.51)	19.4 (105.60)	5.9 (414.77)	47	221 (15606.6)	2600
T4, 19. H8, 55. 0% 3% T1, 4. L9, 21% 7%	21	4100	415	5.6	3.64	359	900	520	0.019	17.8 (96.89)	18.3 (99.61)	5.9 (414.77)	50	222 (15606.6)	5800
T4, 23. H8, 59. 8% 5% T1, 1. L9, 15. 7% 0%	15	5300	307	4.2	1.74	>1000	4700	260	0.013	11.4 (62.05)	11.8 (64.23)	5.2 (365.56)	58	203 (14270.9)	1500
T3, 25. H8, 59. 5% 5% L10, 15. 0%	15	5300	307	4.1	3.44	257	1400	370	0.016	10.2 (55.52)	10.2 (55.52)	5.9 (414.77)	29	201 (14130.3)	2000
T4, 23. H8, 59. 0% 5% T1, 2. L10, 15. 6% 0%	15	5300	307	4.1	2.53	539	3200	480	0.01	14.9 (81.10)	15 (81.65)	5.3 (372.59)	63	196 (13778.8)	3500
T4, 23. H8, 59. 6% 5% T1, 1. L10, 15. 7% 0%	15	5300	307	4.1	1.77	>1000	3900	420	0.019	4 (21.77)	11 (59.88)	5 (315.50)	49	205 (15411.5)	8400
T4, 20. H8, 59. 4% 5% T1, 5. L10, 15. 11% 0%	15	5300	307	4.1	3.81	348	1000	280	0.022	18.1 (98.52)	18.8 (102.33)	5.8 (407.74)	39	206 (14481.8)	2800
T7, 18. H8, 53. 2% 2% L9, 24. 0%	24	3800	469	6.4	4.07	346	1200	770	0.008	16.3 (88.72)	15.8 (86.00)	5.6 (393.68)	46	205 (14411.5)	7000
56 T3, 25% H1, 30%/ H3, 30% L15, 15%	15	5600	271	2.5	2.74	653	4200	310	0.008	9.2 (50.08)	9.5 (51.71)	6.4 (449.92)	31	223 (15676.9)	18000
57 T3, 23. H5, 60. 5% 5% L15, 16. 0%	16	5500	299	3.8	2.78	377	1400	430	0.015	11.4 (62.05)	11.7 (63.69)	5.2 (365.7)	66	130 (9139.0)	2500
58 T3, 23. H5, 60. 5% 5% L15, 16. 0%	16	5500	299	3.8	3.36	311	2200	200	0.009	11.7 (63.69)	13.2 (71.85)	4.4 (309.32)	93	90 (6327.0)	10000
59 T3, 23. H5, 61. 0% 2% L8, 15. 0%	15	6000	275	4.5	5.74	352	2400	210	0.004	14 (76.20)	14.6 (79.47)	4.6 (323.38)	120	130	1500

(1) LMWN : 저분자량 나일론

(2) 이형분포

(3) 상당수의 입자 > 1000nm

(4) 유동성 측정을 위한 수분(%)

(5) (입구쪽 아이조드) × (인장강도) × (유동성)

[표 5]

대조 실험

T4.20. H8.59. 4% T1.5. L10.15. 11% %	15	5300	307	4.1	3.81	348	1000	280	0.022	18.1 (98.52)	18.8 (102.33)	5.8 (407.74)	39 (14481.8)	206 2000
T7.18. H8.53. 2% L9.24. 0% %	24	3800	469	6.4	4.07	346	1200	770	0.008	16.3 (88.72)	15.8 (86.00)	5.6 (393.68)	46 (14411.5)	205 2000
T3.25% H1.30%/ H3.30% L15.15% %	15	5600	271	2.5	2.74 2.93	653	4200	310	0.008	9.2 (50.08)	9.5 (51.71)	6.4 (449.92)	31 223 1000	223 1000
T3.23. H5.60. 5% L15.16. 0% %	16	5500	299	3.8	2.78	377	1400	430	0.015	11.4 (62.05)	11.7 (63.69)	5.2 (365.7)	66 130 2500	130 2500
T3.23 H5.60. 5% L15.16. 0% %	16	5500	299	3.8	3.36	311	2200	200	0.009	11.7 (63.69)	13.2 (71.85)	4.4 (309.32)	93 90 1000	90 1000
T3.23. H5.61. 0% 2% L8.15. 0% %	15	6000	275	4.5	5.74	352	2400	210	0.004	14 (76.20)	14.6 (79.47)	4.6 (323.38)	120 130	130

(1) 대조 : 강화제 없음

(2) LMWN-저분자량 나일론

(3) 유동성 측정을 위한 수분(%)

(4) (입구쪽 아이조드) × (인장강도) × (유동성)

(5) 정상값 1.0

[표 6]

강화 및 및 비강화 실시예들의 비교

번호 번호 (S)	강화제 번호(S)	메트릭스 L (2)	% M W N	메트 리스 Mn 불균형+ 강화된 밀단	메트릭스 밀단 비	그래프 준위 %	SAXS (nm)	최대 TEM 입자크기	유동성 gm/10분 (3)	% 률 (3)	입구쪽IZOD (ft lbs/in)	입구면쪽IZOD (ft lbs/in)	인장강도 Kpsi (Kpsi)	인장강도 신장률 % (513.2)	굽힘계수 (Kpsi) (4)	굽 (4)
C1 T3.16. H5.43. 8% H1.40. 0% %	40	20500	11	1.2	12.36	247	2400	27	0.006	13.8 (75.12) kg-cm/cm	15.4 (83.83) kg-cm/cm	7.6 (543.3) kg/cm ²	95 (16661.1) kg/cm ²	237 2830		
C2 T3.16. H5.43. 8% H2.40. 0% %	40	16200	8	1.1	4 %	294	1400	49	0.03	13.1 (17.31)	14.7 (80.82)	7.4 (52.2)	80 (16591.8)	236 4750		
C3 T4.10. H1.81. 0% T1.9. 0% %	0	16500	29	1.6	5.61	385	1500	8	0.022	18.3 (99.61)	20.7 (112.67)	7.3 (513.2)	50 (16239.3)	231 1070		
C4 (1) H1.100. 0% %	0	16500	29	1.6	(1)	(1)	(1)	94	0.024	1.2(5) (6.532)	0.7 (3.810)	12.4 (871.7)	38 (28471.5)	405 920		
C5 (1) H8.71% L11.29% %	29	3800	456	6.3	(1)	(1)	(1)	2330	0.026	0.25 (1.361)	0.25 (1.361)	8.5 (597.6)	2.82 (25308)	360 4950		
C6 T3.28% H5.72% %	26300	5	1.2	11.74			1400	6	0.013	19.7 (107.23)	20.2 (110.0)	7.1 (499.1)	266 (6397.3)	91 840		

(1) 비교 : 강화제 없음

(2) LMWN-저분자량 나일론

(3) 유동성 측정을 위한 수분(%)

(4) (입구쪽 아이조드) × (인장강도) × (유동성)

[표 7]

제조방법 및 물질코드

번호	장화제번호(들)	메트릭스번호(들)	% 안정제(4)	농축물 EXT_TYPE	농축물 EXT.RPM	LMWN(5) 첨가 EXT_TYPE	LMWN(5) 첨가 EXT.RPM
1	16, 20%	H3, 30% L1, 50%	0	28mm	300	30mm	377
2	12, 20%	H3, 30% L1, 50%	0	28mm	300	28mm	286
3	12, 20%	H3, 30% L1, 50%	0	28mm	300	28mm	284
4	13, 16.8%	H5, 43.2% L2, 40.0%	0.216	83mm	290	28mm	284
5	13, 16.8%	H5, 43.2% L3, 40.0%	0.216	83mm	290	28mm	284
6	13, 16.8%	H5, 43.2% L3, 40.0%	0.5	83mm	290	28mm	286
7	13, 21%	H5, 54% L4, 25%	0.5	83mm	290	30mm	377
8	13, 22%	H5, 58% L4, 20%	0.5	83mm	290	30mm	377
9	13, 21.0%	H5, 54.0% L4, 25.0%	0.5	28mm	286	30mm	286
10	13, 21.0%	H5, 54.0% L4, 25.0%	0.5	83mm	290	28mm	286
11	13, 22.4%	H5, 57.4% L4, 20.0%	0.5	83mm	290	28mm	286
12	13, 19.6%	H5, 50.4% L4, 30.0%	0.5	83mm	290	28mm	286
13	13, 18.2%	H5, 46.8% L16, 35.0%	0.5	83mm	290	28mm	286
14	13, 19.6%	H5, 50.4% L4, 30%	0.5	83mm	290	28mm	285
15	17, 26%	H3, 39.0% L16, 35%	0.5	28mm	286	28mm	285
16	17, 26%	H3, 39.0% L16, 35.0%	0.5	28mm	240	28mm	285
17	13, 22.0%	H3, 24.0% / H1, 12.0% H4, 12.0% / L4, 30.0%	0.5	28mm	286	28mm	285
18	13, 23.8%	H5, 61.2% L5, 15.0%	0.5	83mm	290	28mm	280
19	13, 23.0%	H5, 59.0% L5, 18.0%	0.5	83mm	290	28mm	280
20	13, 26.0%	H6, 31.0% / H1, 31.0% L5, 12.0%	0.31	28mm	280	28mm	280
21	13, 26.0%	H4, 31.0% / H1, 31.0% L5, 12.0%	0.31	28mm	284	28mm	280
22	13, 18%	H5, 47% L6, 35%	0.5	83mm	290	28mm	400
23	13, 26.0%	H1, 31% / H4, 31% L5, 12%	0.5	28mm	284	28mm	280
24	13, 25.0%	H4, 29.0% / H1, 29.0% L5, 18.0%	0.5	28mm	280	28mm	284

25A	13, 26.0%	H4, 31.0%/H1, 31.0% L5, 12.0%	0.5	28mm	284	28mm	284
25B	13, 26.0%	H4, 31.0%/H1, 31.0% L5, 12.0%	0.5	28mm	284	28mm	384
26	13, 25.5%	H1, 59.5% L5, 15.0%	0.5	28mm	284	28mm	284
27A	13, 24.6%	H5, 63.4% L5, 12.0%	0.5	83mm	290	28mm	280
27B	13, 24.6%	H5, 63.4% L5, 12.0%	0.5	83mm	290	28mm	380
27C	13, 24.6%	H5, 63.4% L5, 12.0%	0.5	83mm	290	28mm	280
28A	14, 19.0% 11, 4.7%	H8, 55.3% L9, 21.0%	0	28mm	284	28mm	284
28B	14, 19.0% 11, 4.7%	H8, 55.3% L9, 21.0%	0	28mm	284	28mm	284
28C	14, 19.0% 11, 4.7%	H8, 55.3% L9, 21.0%	0	28mm	284	28mm	284
29	13, 22.5%	H4, 26.3%/H3, 26.3% L7, 25.0%	0.5	28mm	284	28mm	284
30	13, 22.5%	H5, 52.5% L7, 25.0%	0	28mm	284	28mm	284
31	13, 25.5%	H3, 29.8%/H1, 29.8% L8, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
32	13, 22.5%	H8, 52.5% L7, 25.0%	0.5	28mm	284	28mm	284
33	14, 20.4% 11, 5.1%	H8, 59.5% L9, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
34	14, 19.0% 11, 4.7%	H8, 55.3% L9, 21%	0	28mm	284	28mm	284
35	14, 23.8% 11, 1.7%	H8, 59.5% L9, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
36	13, 25.5%	H8, 59.5% L10, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
37	14, 23.0% 11, 2.6%	H8, 59.5% L10, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
38	14, 23.8% 11, 1.7%	H8, 59.5% L10, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
39	14, 20.4% 11, 5.1%	H8, 59.5% L10, 15.0%	0	28mm	284	28mm	284
40	17, 18.2%	H8, 53.2% L9, 24.0%	0	28mm	284	28mm	284
41	14, 17.5 11, 4.4%	H8, 51.1% L9, 27.0%	0	28mm	284	28mm	284
42	14, 13.0%/13, 10. 1% 11, 2.2%	H8, 46.8% L11, 28%	0	28mm	284	28mm	284
43	14, 13.0%/13, 10. 1% 11, 2.2%	H8, 46.8% L11, 28.0%	0	28mm	200	28mm	280
44	14, 13.7%/13, 10. 6% 11, 2.2%	H8, 49.4% L12, 24.0%	0	28mm	200	28mm	280
45	14, 13.7%/13, 10. 6% 11, 2.3%	H8, 49.4% L11, 24.0%	0	28mm	200	28mm	284

46	14, 14.2%/13, 11. 1%, 2.4% 11, 2.3%	H8, 51.4% L13, 21.0%	0	28mm	284	28mm	284
47	14, 13.7%/13, 10. 6%, 2.3% 11, 1.2%	H8, 49.4% L11, 24.0%	0	28mm	284	28mm	284
48	14, 14.2%/13, 11. 1%, 2.4% 11, 1.2%	H8, 51.4% L13, 21.0%	0	28mm	284	28mm	284
49	14, 13.7%/13, 10. 6%, 1.2% 11, 1.2%	H7, 33.1%/H3. 16.3% L10, 24.0%	0	28mm	200	28mm	280
50	13, 26.6%	H7, 33.1%/H3. 16.3% L11, 24.0%	0	28mm	280	28mm	284
51	14, 13.7%/13, 10. 6%, 2.3% 11, 2.3%	H7, 37.0%/H3. 12. 4% L11, 24.0%	0	28mm	280	28mm	284
52			0	28mm	280	28mm	284
53			0	28mm	280	28mm	284
54			0	28mm	284	28mm	284
55			0	28mm	280	28mm	280
56	17, 25.4%	H1, 30%/H3, 30% L15, 16.0%	0	30mm	300		
			1단계	1단계			
57	13, 23.5%	H5, 60.5% L15, 16.0%	0	83mm	290	2단계 30 스쿠루우	
58	13, 23.5%	H5, 60.5% L15, 16.0%	0	83mm	290	2단계 60 스쿠루우	
59	13, 23.8%	H5, 61.2% L8, 15.0%	0	83mm	290	(2)	
C1	13, 16.8%	H5, 43.2% H1, 40.0%	0	83mm	290	28mm	286
C2	13, 16.8%	H5, 43.2% H2, 40.0%	0	83mm	290	28mm	286
C3	14, 10.0% 11, 9.0%	H1, 81.0%	0	28mm	200		
C4	(3)	H, 100.0%	0	28mm	200		
C5	(3)	H8, 71% L11, 29%	0			28mm	284
C6	13, 28%	H5, 72%	0	83mm	290		
C7	(3)	H8, 62.6% L11, 37.4%	0			28mm	280
C8	(3)	H8, 67.3% L11, 32.7%	0			28mm	280

- (1) 물 0.75% +페닐포스핀산 0.15%첨가 압출
- (2) 비추출, 건조혼합 및 성형
- (3) 대조시험, 강화제 없음
- (4) 안정제-KI/CuI/알루미늄 디스테아레이트-7/1/0.5
- (5) IMWN-저분자량 나일론

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 폴리아미드 매트릭스의 50중량% 이상이 지방족 성분들로 구성되고 매트릭스내의 폴리아미드(들)의 수평균 분자량이 3,000-8,000인 폴리아미드 매트릭스 60-90%, 및 b) 상보적으로, 1000nm 이하의 수평균 입자 크기를 지니며, 10,000psi(703Kg/cm^2) 미만의 인장모듈러스를 갖는 하나이상의 유기중합성 강화제 또는 10,000psi(703Kg/cm^2) 미만의 평균 모웬러스를 지니는 상기 강화제 혼합물 10-40중량%로 구성되며; 2ft.1bs/in(10.8Kg-cm/cm) 이상의 노치 아이조드를 갖고, 노치 아이조드(ft.1bs/in^2), 인장강도($\text{수천}1\text{b/in}^2$) 및 용융 유동성(g/10분)의 곱이 5,000보다 크도록 하는 인장강도 및 용융 유동성을 갖고, 강화제 내에 합입된 또는 강화제 그래프트된 폴리아미드 매트릭스 0.5-1.5중량%를 갖는 다중상 열가소성 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리아미드 매트릭스의 75중량% 이상이 지방족인 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리아미드 매트릭스가 전적으로 지방족 폴리아미드로 구성된 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리아미드 매트릭스가 본질적으로 나일론 66 또는 나일론 6 또는 그 혼합물로 구성된 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리아미드 매트릭스의 불균형화 말단 및 캡화된 말단들의 합이 폴리아미드 10^6 g당 200당량 이상이거나, 말단기 불균형도가 1.9/1 또는 그 이상이고 상기 말단들의 합이 100보다 큰 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 강화제가 측쇄, 직쇄 및 고리탄화수소 화합물로 구성된 근으로 부터 선택된 하나이상의 불포화 단량체, 하나이상의 알파-올레핀, 및 에틸렌의 종합체인 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 종합체 강화제가 에틸렌, 프로필렌 및 1,4-헥사디엔 및 임의의 노르보나디엔의 공중합체이고, 이 공중합체에는 푸마르산, 말레인산, 및 말레인산 무수물로 구성된 균으로부터 선택된 불포화 단량체가 그래프트된 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 강화제가 소요의 모셴러스를 얻는데 충분한 알킬 아크릴레이트, 부타디엔 또는 치환 부타디엔, 이소프렌, 이소부틸렌 또는 유사한 고무 생성 단량체와 그래프트 자리들을 함유하는 유기 종합체인 혼합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 있어서, 인성, 인장강도 및 유동성이 곱이 10,000보다 큰 혼합물.

청구항 10

- a) 수평균 분자량이 10,000보다 크고, 고유점도가 $0.7d1/gm$ 보다 큰 고분자량폴리아미드 또는 폴리아미드들의 혼합물과 금속 중화 카르복실, 인접 디카르보닐, 무수물 또는 에폭시기들로부터 선택된 그래프트 자리를 갖고 인장 모셴러스가 10,000 미만인 유기 종합체 강화제 또는 평균인자 모셴가 10,000미만인 강화제의 혼합물을, 투과 전자 현미경(TEM)으로 측정시 1,000nm 미만의 강화제 최대 입자 크기로 폴리아미드내에 강화제를 분산시키기에 충분한 전단력하에 용융 압출기에서 혼합하고;
- b) 5,000미만의 수평균 분자량 및 0.5 이하의 고유점도를 지니는, 트란스아미드화에 의해 반응하며, 상기 a)의 폴리아미드와 반응후 평균 분자량이 8,000 미만인 폴리아미드 매트릭스를 생성시키기에 충분히 낮은 분자량을 갖도록 선택된, 저분자량 폴리아미드를 단계 a)에서 산출된 혼합물내로 혼합시키는 것으로 구성된 방법.