



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0021180

(43) 공개일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/06 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 77/06 (2013.01)
C08J 3/226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7000056
(22) 출원일자(국제) 2014년06월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년01월04일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2014/051293
(87) 국제공개번호 WO 2014/199045
국제공개일자 2014년12월18일
(30) 우선권주장
1355539 2013년06월14일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르코마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 퐁롱브, 뤼 데스띠엔느
도르브 420
(72) 발명자
브롤레이, 베노이트
프랑스 에프-27170 보몬트-레-로거 뤼 에스티 니
콜라스 44
시코트, 오드
프랑스 에프-27300 베르네 비스 뤼 샤누안느 포르
15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

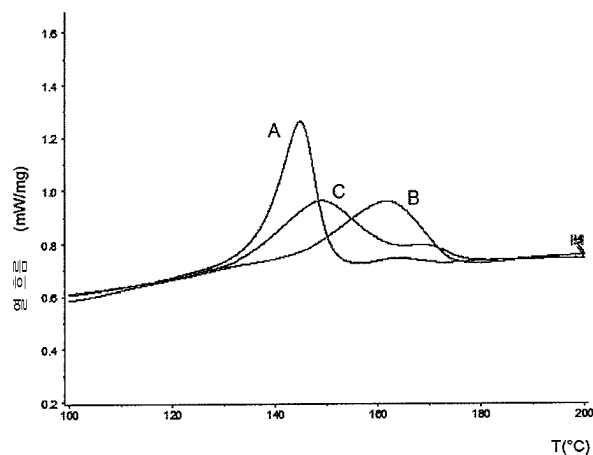
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 MXD. 10으로부터 제조된 조성물

(57) 요약

본 발명은 제1 폴리아미드, 제1 폴리아미드와 상이한 제2 폴리아미드 및 0.1 내지 5 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하는 조성물로서, - 제1 폴리아미드가 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리아미드는 용점 T_{f1} 을 나타내고; - 제2 폴리아미드는 $T_{f1}-40^{\circ}\text{C}$ 이상의 용점 T_{f2} 를 나타내는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물을 생산하는 방법 및 여러 품목을 생산하기 위한 이의 용도에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 7/06 (2013.01)

C08K 7/24 (2013.01)

C08J 2377/02 (2013.01)

C08J 2377/06 (2013.01)

(72) 발명자

테크래메르, 나딘

프랑스 에프-27170 뷰몬텔 코테 드하르코트 18

데이라일, 이브스

프랑스 에프-27000 에브뢰 뒤 보리스 비안 1

장콜라스, 니오넬

프랑스 에프-27300 멘네발 뒤 로제리 22

명세서

청구범위

청구항 1

제1 폴리아미드, 제1 폴리아미드와 상이한 제2 폴리아미드 및 0.1 내지 5 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하는 조성물로서,

— 제1 폴리아미드가 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리아미드는 용점 T_{f1} 을 나타내고;

— 제2 폴리아미드는 $T_{f1}-40^{\circ}\text{C}$ 이상의 용점 T_{f2} 를 나타내는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 탄소-기반 나노충전제가 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙, 그래핀(graphene) 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브인 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 조성물이 0.2 내지 2 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하고, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하는 조성물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 폴리아미드가 $T_{f1}-40^{\circ}\text{C} \leq T_{f2} < T_{f1}+60^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $T_{f1}-40^{\circ}\text{C} \leq T_{f2} < T_{f1}+20^{\circ}\text{C}$, 더욱 특히 바람직하게는 $T_{f1}-30^{\circ}\text{C} \leq T_{f2} \leq T_{f1}+10^{\circ}\text{C}$ 이도록 하는 용점 T_{f2} 를 나타내거나; 제2 폴리아미드는 폴리우데칸아미드인 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 폴리아미드가 제1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 합에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 비율로 존재하는 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 폴리아미드가 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드이고, 상기 코폴리아미드 중 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위의 몰비율이 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상인 조성물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 보강재, 유리하게는 섬유, 바람직하게는 유리 섬유 및/또는 탄소 섬유를 포함하고, 조성물 중 보강재의 중량 비율이 바람직하게는 70% 이하, 유리하게는 15 내지 65%, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 60%인 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 표준 ASTM D257에 따라 측정되는 경우, $10^{10} \Omega/\text{sq}$ 이상, 바람직하게는 $10^{12} \Omega/\text{sq}$ 이상의 표면 저항률(surface resistivity)을 나타내는 조성물.

청구항 9

제1 폴리아미드 및 제1 폴리아미드와 상이한 제2 폴리아미드를 포함하는 조성물의 결정화를 위한 핵형성제로서의 탄소-기반 나노충전제의 용도로서,

- 제1 폴리아미드가 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리아미드는 용점 Tf_1 을 나타내고;
- 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C}$ 이상의 용점 Tf_2 를 나타내는 용도.

청구항 10

제 9항에 있어서, 탄소-기반 나노충전제가 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙, 그래핀 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브인 용도.

청구항 11

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 탄소-기반 나노충전제가 총 조성물에 대해 0.2 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 양으로 사용되는 용도.

청구항 12

제 9항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 폴리아미드가 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^{\circ}\text{C}$, 더욱 특히 바람직하게는 $Tf_1-30^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^{\circ}\text{C}$ 이도록 하는 용점 Tf_2 를 나타내거나; 제2 폴리아미드가 폴리우테칸아미드인 용도.

청구항 13

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 폴리아미드가 제1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 합에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 비율로 존재하는 용도.

청구항 14

제 9항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 폴리아미드가 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드이고, 상기 코폴리아미드 중 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위의 몰비율이 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상인 용도.

청구항 15

제 9항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 추가로 보강재, 유리하게는 섬유, 바람직하게는 유리 섬유 및/또는 탄소 섬유를 포함하고, 조성물 중 보강재의 중량 비율이 바람직하게는 70% 이하, 유리하게는 15 내지 65%, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 60%인 용도.

청구항 16

제 9항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-기반 나노충전제가 분말 형태의 탄소-기반 나노충전제로 사용되거나, 탄소-기반 나노충전제가 제2 폴리아미드의 마스터배치 중에 혼입된 형태로 사용되는 용도.

청구항 17

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 제조하는 방법으로서, 제2 폴리아미드를 포함하는 마스터배치 및 탄소-기반 나노충전제를 제공한 후, 상기 마스터배치를 제1 폴리아미드와, 경우에 따라, 보강재와 용융 블렌딩, 바람직하게는 컴파운딩(compounding)하는 것을 포함하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 제2 폴리아미드와 탄소-기반 나노충전제의 용융 블렌딩에 의한, 바람직하게는 컴파운딩에 의한 마스터배치의 예비 제조 단계를 포함하는 방법.

청구항 19

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 제조하는 방법으로서, 제1 폴리아미드를 제2 코폴리아미드와, 그리고 탄소-기반 나노충전제와, 경우에 따라, 보강재와 동시에 용융 블렌딩, 바람직하게는 컴파운딩하는 것을 포함하는 방법.

청구항 20

제 17항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 냉각 및 결정화를 포함하며, 조성물이 바람직하게는 과립의 형태로 수거되는 방법.

청구항 21

단층 구조물 또는 다층 구조물의 적어도 한 층을 형성하기 위한, 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 22

제 21항에 있어서, 구조물이 섬유, 필름, 파이프, 중공체 또는 사출 성형된 부분의 형태인 용도.

청구항 23

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 사출 성형 단계를 포함하여, 대상(object)을 제조하는 방법.

청구항 24

바람직하게는 사출 성형에 의해 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 제조된 대상.

청구항 25

제 24항에 있어서, 수송을 위한, 특히 자동차, 버스, 트럭, 기차, 배 또는 항공기를 위한 기계 부품, 및 건설 산업을 위한 품목, 가정용 품목, 전기 제품, 전자 제품, 의료 품목 또는 스포츠 품목, 특히 스키 품목을 위한 기계적 부분인 대상.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

발명의 분야

[0002]

본 발명은 폴리아미드, 및 특히 폴리아미드 MXD.10으로부터의 폴리아미드를 기반으로 한 조성물, 이의 제조 방법, 이의 성형 방법, 및 이의 용도, 특히 여러 대상(object), 예컨대 표준 소비재, 예를 들어, 전기, 전자 또는 자동차 장비, 의료 및 수술 장비, 포장 또는 스포츠 품목의 제조에서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

기술적 배경

[0004]

지금까지 알려진 폴리아미드 중에서, 일부는 특히 이들의 높은 인장 및 굴곡 탄성률에 기인한, 이들의 주목할 만한 기계적 성질의 결과에 따른 큰 이점을 나타낸다.

[0005]

특히 3 GPa 정도의 높은 인장 탄성률을 나타내는 세미방향족 폴리아미드인 폴리프탈아미드 (PPA)가 언급될 수 있다. 이는 또한 MXD과 아디프산의 축합 생성물인 폴리아미드 MXD.6의 경우에도 그러하며, MXD는 메타-자일릴렌디아민(임의로 소량의 파라-자일릴렌디아민 또는 PXD와 혼합됨)을 나타낸다.

[0006]

PPA 및 MXD.6가 기계적 성질 (특히 높은 인장 탄성률)에 있어서 매우 만족스럽지만, 이들은 두 가지 주요 단점을 나타낸다:

[0007]

— 첫째, 이들의 높은 융점에 비추어, PPA 및 MXD.6는 높은 변태 온도(transformation temperature) (전형적으로 280°C 초과)를 나타낸다. 에너지-집약적인 것 이외에, 높은 변태 온도에서의 사용은 이러한 온도에서 분해하는 특정 보강재 및/또는 첨가제가 PPA 또는 MXD.6를 기반으로 하는 조성물에 도입되는 것을 제한한다.

[0008]

— 둘째, 마찬가지로 높은 이들의 유리 전이 온도 (Tg) 및 이들의 느린 결정화 속도에 따라, PPA 또는 MXD.6를 기반으로 하는 물질의 성형이 최대 결정화를 얻고, 이에 따라 물질에 최적의 기계적 및 치수적 안정성 성질을 부여하기 위해 비교적 높은 몰드 온도, 전형적으로 120°C 내지 130°C (Tg보다 30 내지 40°C 높음)에서 작업할

것을 요한다.

- [0009] 더욱 특히, PPA 또는 MXD.6을 기반으로 하는 물질의 사출 성형에 의한 성형 동안, 열교환 유체로서 오일을 사용하는 몰드(mold)를 사용하는 것이 필요하며, 이러한 몰드는 열교환 유체로서 물을 사용하는 몰드에 비해 사용이 더욱 제한적이고, 성형기(molder)에서 덜 멀리 퍼진다.
- [0010] MXD.6를 기반으로 하는 조성물의 결정화를 최적화하기 위해, 논문(제목: *Effect of Nucleating Additives on Crystallization of Poly(m-xylylene adipamide)* and published in the review Polymer Engineering and Science in 2007, pp. 365-373)은, 융점이 250℃ 정도인 문제의 탈크 및 PA 6.6의 경우에 핵형성제의 도입을 제공한다.
- [0011] MXD과 세바스산 (테칸디온산)의 축합 생성물인 폴리아미드 MXD.10는 또한 우수한 기계적 성질, 및 특히 높은 인장 탄성률을 나타낸다.
- [0012] MXD.10가 PPA 또는 MXD.6의 융점보다 낮은 융점(대략 193℃의 융점)을 나타냄에 따라, 200℃ 내지 270℃, 및 더욱 일반적으로 210℃ 내지 260℃의 그것의 변태 온도가 PPA 및MXD.6의 변태 온도보다 낮으며, 이는 에너지 소비를 제한한다. 추가로, PPA 및 MXD.6의 변태 온도에서 분해되는 특정 보강재 및/또는 첨가제를 포함하는, MXD.10를 기반으로 하는 조성물을 예상할 수 있다.
- [0013] 추가로, MXD.10의 밀도는 PPA 또는 MXD.6에 대해 일반적으로 관찰되는 밀도보다 낮다. 따라서, MXD.10를 기반으로 하는 조성물로부터 얻어진 대상은 PPA 또는 MXD.6을 기반으로 하는 조성물로부터 얻어진 것들과 비교하여 보다 경량인 이점을 나타낸다.
- [0014] 다른 한편, PPA 또는 MXD.6의 경우에서와 같이, 높은 몰드 온도 (전형적으로 120℃ 정도)가 생성물의 최대 결정화를 보장하고, 이에 따라 최적의 기계적 및 치수적 안정성 성질을 부여하기 위해 사출 성형에 의한 그것의 성형 동안에 필요하다.
- [0015] MXD.10을 기반으로 하는 조성물의 성형 조건을, 특히 사출 성형에 의한 성형 동안 냉각 단계의 시간을 줄임으로써 개선시키기 위해, 문헌 EP 0 272 503는 100 중량부의 폴리아미드 MXD.10를 포함하는 조성물에 MXD.10의 융점보다 대략 20 내지 30℃ 더 높은 융점을 지닌 1 내지 20 중량부의 결정질 폴리아미드를 첨가하는 것을 제공한다.
- [0016] 이에 따라 결정질 폴리아미드는 상기 언급된 탈크와 같은 무기 충전제 타입의 어떠한 다른 핵형성제의 부재 시에 핵형성제로서 거동한다.
- [0017] 문헌 EP 0 272 503에서, 최상의 성형 조건, 특히 빠른 사이클은 130℃의 몰드 온도에 대해서 얻어진다.
- [0018] 추가로, 문헌 WO 2011/010039는 $Tf_1-40^{\circ}C$ 내지 $Tf_1+20^{\circ}C$ 의 융점 Tf_2 를 지닌 제2 폴리아미드를 포함하는, 융점 Tf_1 을 지닌 MXD.10 타입의 폴리아미드를 기반으로 한 조성물을 기술하고 있다. 상기 제2 폴리아미드는 핵형성제로서 작용한다. 그것이 조성물의 결정화를 제어가능하게 한다.
- [0019] 그러나, 결정질 물질의 기계적 및 치수적 안정성 성질을 유지하면서 폴리아미드를 기반으로 하는, 그리고 특히 MXD.10 등을 기반으로 하는 조성물의 결정화 속도를 성공적으로 촉진시키는 것이 여전히 필요하다.

발명의 내용

- [0020] 발명의 요약
- [0021] 본 발명은 우선 제1 폴리아미드, 제2 폴리아미드 및 0.1 내지 5 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하는 조성물로서,
- [0022] — 제1 폴리아미드가 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리아미드는 융점 Tf_1 을 나타내고;
- [0023] — 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^{\circ}C$ 이상의 융점 Tf_2 를 나타내는 조성물에 관한 것이다.
- [0024] 일 구체예에 따르면, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙, 그래펜(graphene) 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브이다.
- [0025] 일 구체예에 따르면, 조성물은 0.2 내지 2 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함하고, 바람직하게는 0.5 내지

1.5 중량%의 탄소-기반 나노충전제를 포함한다.

- [0026] 일 구체예에 따르면, 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^{\circ}\text{C}$, 더욱 특히 바람직하게는 $Tf_1-30^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^{\circ}\text{C}$ 이도록 하는 용점 Tf_2 를 나타내거나; 제2 폴리아미드는 폴리운데칸아미드이다.
- [0027] 일 구체예에 따르면, 제2 폴리아미드는 제1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 합에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 비율로 존재한다.
- [0028] 일 구체예에 따르면, 제1 폴리아미드는 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드이고, 상기 코폴리아미드 중 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위의 몰비율은 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다.
- [0029] 일 구체예에 따르면, 조성물은 추가로 보강재, 유리하게는 섬유, 바람직하게는 유리 섬유 및/또는 탄소 섬유를 포함하고, 조성물 중 보강재의 중량 비율은 바람직하게는 70% 이하, 유리하게는 15 내지 65%, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 60%이다.
- [0030] 일 구체예에 따르면, 조성물은 표준 ASTM D257에 따라 측정되는 경우, $10^{10} \Omega/\text{sq}$ 이상, 바람직하게는 $10^{12} \Omega/\text{sq}$ 이상의 표면 저항률(surface resistivity)을 나타낸다.
- [0031] 본 발명은 또한 제1 폴리아미드 및 제2 폴리아미드를 포함하는 조성물의 결정화를 위한 핵형성제로서의 탄소-기반 나노충전제의 용도로서,
- [0032] — 제1 폴리아미드가 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리아미드는 용점 Tf_1 을 나타내고;
- [0033] — 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C}$ 이상의 용점 Tf_2 를 나타내는 용도에 관한 것이다.
- [0034] 일 구체예에 따르면, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙, 그래핀 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는, 탄소-기반 나노충전제는 탄소 나노튜브이다.
- [0035] 일 구체예에 따르면, 탄소-기반 나노충전제는 총 조성물에 대해 0.2 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 함량으로 사용된다.
- [0036] 일 구체예에 따르면, 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+60^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $Tf_1-40^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 < Tf_1+20^{\circ}\text{C}$, 더욱 특히 바람직하게는 $Tf_1-30^{\circ}\text{C} \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^{\circ}\text{C}$ 이도록 하는 용점 Tf_2 를 나타내거나; 제2 폴리아미드는 폴리운데칸아미드이다.
- [0037] 일 구체예에 따르면, 제2 폴리아미드는 제1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 합에 대해 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 비율로 존재한다.
- [0038] 일 구체예에 따르면, 제1 폴리아미드는 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드이고, 상기 코폴리아미드 중 메타-자일릴렌디아민의, 또는 메타-자일릴렌디아민과 파라-자일릴렌디아민의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 형성되는 단위의 몰비율은 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다.
- [0039] 일 구체예에 따르면, 조성물은 추가로 보강재, 유리하게는 섬유, 바람직하게는 유리 섬유 및/또는 탄소 섬유를 포함하고, 조성물 중 보강재의 중량 비율은 바람직하게는 70% 이하, 유리하게는 15 내지 65%, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 60%이다.
- [0040] 일 구체예에 따르면, 탄소-기반 나노충전제는 탄소-기반 나노충전제의 분말 형태로 사용되거나, 탄소-기반 나노충전제는 제2 폴리아미드의 마스터배치(masterbatch)에 혼입된 형태로 사용된다.
- [0041] 본 발명은 또한 상기 기술된 바와 같은 조성물을 제조하는 방법으로서, 제2 폴리아미드를 포함하는 마스터 배치 및 탄소-기반 나노충전제를 제공한 후, 상기 마스터배치를 제1 폴리아미드와, 경우에 따라, 보강재와 용융 블렌딩, 바람직하게는 컴파운딩(compounding)하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0042] 일 구체예에 따르면, 상기 방법은 제2 폴리아미드와 탄소-기반 나노충전제의 용융 블렌딩, 바람직하게는 컴파운딩에 의한 마스터배치의 예비 제조 단계를 포함한다.

- [0043] 일 구체예에 따르면, 상기 방법은 제1 폴리아미드를 제2 코폴리아미드와, 그리고 탄소-기반 나노충전제와, 경우에 따라, 보강재와 동시에 용융 블렌딩, 바람직하게는 컴파운딩하는 것을 포함한다.
- [0044] 일 구체예에 따르면, 조성물은 과립의 형태로 수거된다.
- [0045] 본 발명은 또한 단층 구조물 또는 다층 구조물의 적어도 하나의 층을 형성하기 위한 상기 기술된 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0046] 일 구체예에 따르면, 구조물은 섬유, 필름, 파이프, 중공체 또는 사출 성형된 부분의 형태이다.
- [0047] 본 발명은 또한 상기 기술된 사출 성형 조성물의 단계를 포함하여, 대상을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명은 또한 상기 기술된 조성물로부터, 바람직하게는 사출 성형에 의해 제조된 대상에 관한 것이다.
- [0049] 일 구체예에 따르면, 대상은 수송을 위한, 특히 자동차, 버스, 트럭, 기차, 배 또는 항공기를 위한 기계 부품, 및 건설 산업을 위한 품목, 가정용 품목, 전기 제품, 전자 제품, 의료 품목 또는 스포츠 품목, 특히 스키 품목이다.
- [0050] 본 발명은 당해 기술 상태의 단점을 극복할 수 있도록 한다. 본 발명은 더욱 특히 결정질 물질의 기계적 및 치수적 안정성 성질을 유지하면서 당해 기술 상태에 관련하여, 특히 문헌 WO 2011/010039에 관련하여 가속화된 결정화 속도를 나타내는, 폴리아미드 MXD.10 또는 MXD.10 단위를 포함하는 코폴리아미드를 기반으로 하는 조성물을 제공한다.
- [0051] 본 발명은 또한 통상적인 핵형성제, 예컨대 탈크의 사용과 관련한 결정화 속도에서의 가속화를 제공한다.
- [0052] 결정화 속도에서의 가속화는 주입 사이클 시간을 감소시키고, 생산성을 증가시키는 것을 가능하게 한다.
- [0053] 이는 제1 폴리아미드의 용점에 가까운 용점을 나타내는 제 2 반결정질 폴리아미드 이외에, 핵형성제로서 탄소-기반 나노충전제를 사용함으로써 달성되며, 상기 제2 폴리아미드는 또한 탄소-기반 나노충전제와 공동으로 핵형성제로서 작용한다.
- [0054] 본 발명에 따른 조성물은 탁월한 기계적 성질, 특히 3 GPa 정도의 인장 탄성률을 갖는 물질 또는 대상을 얻도록 할 수 있으며, 상기 조성물은 추가로 동시에
- [0055] — 폴리아미드 MXD.10의 변태 온도 정도의 변태 온도, 즉, 유리하게는 210℃ 내지 260℃(및 이에 따라 PPA 및 MXD.6의 변태 온도보다 낮고, PPA 또는 MXD.6의 변태 온도에서 분해되는 보강재 및/또는 첨가제의 도입에 상용성임);
- [0056] — 몰드 온도, 특히 열교환 유체로서 물 사용에 상용성이고, 이에 따라 전형적으로 100℃ 미만, 바람직하게는 90℃ 미만인 사출 성형 공정에 의한 성형을 위한 몰드 온도를 나타낸다.
- [0057] 제2 폴리아미드 및 탄소-기반 나노충전제의 공동 존재는 폴리아미드 MXD.10를 기반으로 하는 조성물의 결정화를 효과적으로 제어가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 본 발명에 따른 두 개의 조성물(B, C) 및 비교 조성물 (A)과 관련하여 주사 시차 열량측정법 측정을 나타내는 그래프이다 — 하기 실시예 참조. 온도(℃)는 가로좌표 상에 나타나며, 열 흐름(heat flow)(mW/mg)은 세로좌표 상에 나타난다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 본 발명의 구체예의 설명
- [0060] 본 발명은 이제 더욱 자세히 기술되나, 하기 기재는 암시적으로 제한되지 않는다.
- [0061] 폴리아미드
- [0062] 본 발명에 따른 조성물의 제1 폴리아미드는 식 MXD.10의 호모폴리아미드, 또는 일반식 MXD.10/Z에 해당하는 코폴리아미드, 다시 말해, MXD.10 단위 및 다른 단위 Z를 포함하는 코폴리아미드(코폴리아미드는 단 하나의 다른(반복) 단위 Z를 포함하거나, 몇몇 경우에 둘 이상의 다른 상이한 단위 Z를 포함할 수 있는 것으로 이해됨)이다.

- [0063] 단위 Z (또는 각각의 단위 Z)는 특히 아미노산으로부터 얻은 단위, 락탐으로부터 얻은 단위 또는 C_a 디아민 및 C_b 이산(diacid)의 축합에 상응하는 단위(여기서, a는 디아민의 탄소 수를 나타내고, b는 이산의 탄소 수를 나타냄)일 수 있다.
- [0064] 호모폴리아미드는 메타-자일릴렌디아민 (또한, MXD 또는 1,3-자일릴렌디아민으로서 알려져 있음)의, 또는 MXD와 파라-자일릴렌디아민 (또한, PXD 또는 1,4-자일릴렌디아민으로서 알려져 있음)의 혼합물의 세바스산과의 축합으로부터 유도되며, MXD가 혼합물 중에서 우세하며, 세바스산은 선형 지방족 C_{10} 이산이다.
- [0065] 코폴리아미드는
- [0066] - MXD의, 또는 MXD과 PXD의 혼합물(MXD가 혼합물 중 우세함)의,
- [0067] - 선형 지방족 C_{10} 이산인 세바스산의, 그리고
- [0068] - α, ω -아미노카르복실산, 락탐 또는 C_a 디아민 및 C_b 이산 중 적어도 하나의 축합으로부터 유도된다.
- [0069] MXD.10/Z 코폴리아미드에서 단위 Z의 몰비율은 예를 들어, 0.1 내지 10%, 유리하게는 0.5 내지 5%일 수 있다.
- [0070] 단위 Z가 α, ω -아미노카르복실산의 축합 잔류물을 나타내는 경우, 그러한 잔류물은 예를 들어, 9-아미노노난산 ($Z=9$), 10-아미노데칸산 ($Z=10$), 12-아미노도데칸산 ($Z=12$) 및 11-아미노운데칸산 ($Z=11$) 및 또한 이의 유도체, 특히 N-헵틸-11-아미노운데칸산으로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 단위 Z가 락탐의 축합 잔류물을 나타내는 경우, 그것은 특히 카프로락탐 ($Z=6$) 및 라우릴락탐 ($Z=12$)으로부터 선택될 수 있다.
- [0072] 단위 Z가 C_a 디아민의, 그리고 C_b 이산의 축합 잔류물을 나타내는 경우, C_a 디아민은 선형 또는 분지형 지방족 디아민, 지환족 디아민 또는 또한 방향족 디아민일 수 있다. C_b 이산은 선형 또는 분지형 지방족 디카르복실산, 지환족 이산 또는 또한 방향족 이산일 수 있다.
- [0073] a는 C_a 디아민의 탄소 수를 나타내고, b는 C_b 디카르복실산의 탄소 수를 나타내는 것으로 지정된다. a 및 b는 바람직하게는 각각 6 내지 36의 값을 갖는다.
- [0074] 본 발명에 따른 조성물은 단지 하나의 제1 폴리아미드 또는 임의로 상기 정의된 바와 같은 수 개의 제1 폴리아미드를 포함할 수 있다.
- [0075] 제2 폴리아미드는 제1 폴리아미드와 차별되는 폴리아미드이다.
- [0076] 제2 폴리아미드는 $Tf_1-40^\circ C$ 이상(바람직하게는 $Tf_1+60^\circ C$ 미만)의 융점 Tf_2 를 나타내며, Tf_1 은 제1 폴리아미드의 융점이다.
- [0077] 융점은 표준 ISO 11357 3에 따라 측정된다.
- [0078] 제2 폴리아미드는 융점이 없는 비정질 폴리아미드와 달리 반결정질 폴리아미드이다.
- [0079] 본 발명의 유리한 버전(version)에 따르면, 융점 Tf_2 는 $Tf_1-40^\circ C \leq Tf_2 < Tf_1+20^\circ C$; 바람직하게는 $Tf_1-30^\circ C \leq Tf_2 \leq Tf_1+10^\circ C$ 가 되는 것이다.
- [0080] 본 발명의 유리한 버전에서, 상기 제2 폴리아미드는 PA 11 (폴리운데칸아미드), PA 12 (폴리라우로아미드), PA 10.10 (폴리데카메틸렌 세바스아미드), PA 10.12 (폴리데카메틸렌 도데칸디아미드), PA 6 (폴리카프로락탐), PA 6.10 (폴리헥사메틸렌 세바스아미드), PA 6.12 (폴리헥사메틸렌 도데칸디아미드), PA 6.14 (폴리헥사메틸렌 테트라데칸디아미드) 및 PA 10.14 (폴리데카메틸렌 테트라데칸디아미드)로부터 선택된다. PA 11, PA 12, PA 10.10 및 PA 10.12가 상대적으로 낮은 융점($Tf_1+20^\circ C$ 미만)을 나타내어 개선된 결정화를 야기하기 때문에 바람직하다. PA 11가 특히 바람직하다.
- [0081] 또한, 상기 정의된 바와 같은 둘 이상의 제2 폴리아미드의 사용을 고려하는 것도 가능하다.
- [0082] 본 발명에 따른 조성물은 제1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 총 중량에 대해 0.1 내지 20%, 유리하게는 1 내지 10%의 중량 비율로 상기 제2 폴리아미드를 포함한다.

- [0083] 제1 폴리아미드 및/또는 제2 폴리아미드는 전부 또는 일부가 바이오기반이고, 다시 말해, 바이오매스(biomass)로부터 유도되고, 표준 ASTM D6866에 따라 측정되는 유기 탄소를 포함할 수 있다. 이러한 가정 하에, 본 발명에 따른 조성물은 그 자체가 부분적으로 바이오기반이며, 이는 화석 출발 물질로부터 유도된 폴리아미드(들), 예컨대 PPA, 및 MXD.6 기반 폴리아미드를 기반으로 하는 조성물과 관련하여 이점을 나타내는 것으로 간주될 수 있다.
- [0084] 특히, 단위 MXD.10 및/또는 단위 Z의 세바스산은 바이오기반일 수 있다. 유사하게, 제2 폴리아미드는 제2 폴리아미드가 캐스터유(castor oil)로부터 기원하는 폴리아미드인 PA11인 특정 경우에서와 같이, 바이오기반일 수 있다.
- [0085] 탄소-기반 나노충전제
- [0086] 탄소-기반 나노충전제가 본 발명에 따라 폴리아미드 조성물의 결정화를 위한 핵형성제로서 사용된다.
- [0087] "탄소-기반 나노충전제"는 주로 탄소로 구성되고, 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하, 더욱 특히 바람직하게는 20 nm 이하 중 적어도 하나의 치수(최소 치수)를 나타내는 충전제를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0088] 바람직하게는, 탄소-기반 나노충전제의 최소 치수는 0.4 nm 이상, 바람직하게는 1 nm 이상이다.
- [0089] 탄소-기반 나노충전제는 특히 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙, 그래펜 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 이들은 이방성 나노충전제이고, 이에 따라, 특히 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 그래펜 또는 이들의 혼합물이다. 특히 바람직하게는, 이들은 탄소 나노튜브이다.
- [0090] 탄소 나노튜브는 종축에 대해 배치된 그라파이트 면, 또는 종축에 대해 동심으로 배치된 수 개의 그라파이트 면(또는 시트)을 포함하는 중공의 관형 구조물이다.
- [0091] 탄소 나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 타입일 수 있다. 이중벽 나노튜브는 특히 문헌(Flahaut et al. in *Chem. Comm.* (2003), p. 1442)에 의해 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 다중벽 나노튜브는 문헌 WO 03/02456에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0092] 탄소 나노튜브는 일반적으로 0.4 내지 100 nm, 바람직하게는 1 내지 50 nm, 여전히 우수하게는 2 내지 30 nm, 심지어 10 내지 15 nm 범위의 평균 직경(종축에 수직임, 평균 값은 종축에 따른 선형 평균 및 나노튜브 어셈블리에 대한 통계 평균임), 및 유리하게는 0.1 내지 10 μm 의 길이를 갖는다. 길이/직경 비는 바람직하게는 10 초과이고, 가장 흔하게는 100 초과이다. 이들 값은 폴리머 매트릭스로 도입되기 전의 탄소 나노튜브에 대한 것이다. 이는 폴리머 매트릭스에 혼입되는 동안, 나노튜브는 파괴되는 경향이 있고, 이에 따라 최종 조성물에서 감소된 길이(예를 들어, 5 내지 10의 길이/직경의 비)를 나타내기 때문이다.
- [0093] 비표면은 예를 들어, 100 내지 300 m^2/g , 유리하게는 200 내지 300 m^2/g 의 값을 갖고, 이들의 벌크 밀도는 특히 0.05 내지 0.5 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.2 g/cm^3 의 값을 가질 수 있다. 다중벽 나노튜브는 예를 들어, 5 내지 15 장의 시트(또는 벽), 더욱 바람직하게는 7 내지 10 장의 시트를 포함할 수 있다. 이들 나노튜브는 처리되거나, 처리되지 않을 수 있다.
- [0094] 탄소 나노튜브의 치수 및 특히 평균 직경은 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy)에 의해 측정될 수 있다.
- [0095] 미정제 탄소 나노튜브의 예는 특히 상표명 Graphistrength[®] C100로 Arkema 사에 의해 판매되는 것이다.
- [0096] 이들 탄소 나노튜브는 이들이 본 발명의 상황에 사용되기 전에 정제되고/거나 처리(예를 들어, 산화)되고/거나 그라인딩(grinding)되고/거나 작용성화될 수 있다.
- [0097] 탄소 나노튜브의 그라인딩은 특히 냉각 조건 하에서 또는 고온 조건 하에서 수행될 수 있으며, 볼(ball), 해머, 에지 러너(edge runner), 나이프 또는 가스 제트 밀(gas jet mill)과 같은 장치, 또는 나노튜브의 얇힌 망상구조의 크기를 줄일 수 있는 어떠한 그 밖의 그라인딩 시스템에 사용되는 공지된 기술에 따라 수행될 수 있다. 상기 그라인딩 단계는 가스 제트 그라인딩 기술에 따라, 특히 공기 제트 밀에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0098] 미정제 또는 그라인딩된 탄소 나노튜브는 그러한 나노튜브에서 이들의 제조 공정으로부터 유래되는 잔류 가능한 무기 및 금속성 불순물, 예컨대, 예를 들어, 철을 없애도록 황산 용액을 사용하여 세척함으로써 정제될 수 있다. 나노튜브 대 황산의 중량비는 특히 1:2 내지 1:3의 값을 가질 수 있다. 정제 작업은 추가로 90°C 내지 120°C 범위의 온도에서, 예를 들어, 5 내지 10 시간의 기간 동안에 수행될 수 있다. 이 작업에는 유리하게는

정제된 탄소 나노튜브를 물로 행구고, 건조시키는 단계들이 뒤따를 수 있다. 대안의 형태에서, 탄소 나노튜브는 전형적으로 1000℃ 초과인, 고온 열처리에 의해 정제될 수 있다.

[0099] 탄소 나노튜브의 산화는 유리하게는 탄소 나노튜브를 0.5% 내지 15 중량%의 NaOCl, 바람직하게는 1% 내지 10 중량%의 NaOCl를 포함하는 소듐 하이포클로라이트(sodium hypochlorite)용액과, 예를 들어, 1:0.1 내지 1:1 범위의 탄소 나노튜브 대 소듐 하이포클로라이트의 중량 비로 접촉되게 함으로써 수행된다. 산화는 유리하게는 60℃ 미만의 온도, 바람직하게는 주위 온도에서 수분 내지 24시간 범위의 시간 동안에 수행된다. 이러한 산화 작업에는 유리하게는 산화된 나노튜브가 여과되고/거나 원심분리되고, 세척되고, 건조되는 단계들이 뒤따른다.

[0100] 탄소 나노튜브의 작용성화(functionalization)는 이들의 표면에 비닐 모노머와 같은 반응성 단위를 그래프팅(grafting)시킴으로써 수행될 수 있다. 탄소 나노튜브의 구성 물질은 그 표면으로부터 산소 포함기를 제거하도록 의도되는 산소가 없는 무수 매질 중에서 900℃ 초과로 열 처리에 주어진 후 라디칼 중합 개시제로서 사용된다. 따라서, 특히 폴리아미드 중 탄소 나노튜브의 분산을 용이하게 할 목적으로 탄소 나노튜브의 표면에서 메틸 메타크릴레이트 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 중합하는 것이 가능하다.

[0101] 바람직하게는 본 발명에서 미정제 탄소 나노튜브, 즉, 산화되거나 정제되거나 작용성화되지 않고, 어떠한 다른 화학적 및/또는 열 처리에 주어지지 않은 탄소 나노튜브가 사용되며, 이는 임의로 그라인딩된다.

[0102] 용어 "그래핀"은 평평하고, 분리되고, 독립된 그래파이트 시트지만, 또한 압출에 의해 1 내지 수십 개의 시트를 포함하고, 평평하거나 다소 물결 모양 구조를 나타내는 집합체(assemblage)를 나타내는데 사용된다. 따라서, 이러한 정의는 FLG (Few Layer Graphenes), NGP (Nanosized Graphene Plates), CNS (Carbon NanoSheets) 또는 GNR (Graphene NanoRibbons)을 포함한다.

[0103] 또한, 본 발명에 따라 사용되는 그래핀은 화학적 산화 또는 작용성화의 추가 단계로 처리되지 않는 것이 바람직하다.

[0104] 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에 따라 사용되는 그래핀은 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition) 또는 CVD에 의해 얻어진다. 이는 특징적으로 50 nm 미만, 바람직하게는 15 nm 미만, 더욱 바람직하게는 5 nm 미만의 두께, 및 마이크론 미만, 바람직하게는 10 nm 내지 1000 nm 미만, 바람직하게는 50 내지 600 nm, 더욱 바람직하게는 100 내지 400 nm의 측면 치수를 갖는 입자의 형태로 제공된다. 각각의 이들 입자는 일반적으로 1 내지 50 개의 시트, 바람직하게는 1 내지 20 개의 시트, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 개의 시트, 심지어 1 내지 5 개의 시트를 포함하며, 이러한 시트는 예를 들어, 조음과 처리 동안에 개별 시트의 형태로 서로 분리될 수 있다.

[0105] CVD에 의해 그래핀을 제조하는 방법은 일반적으로 가스상 탄소 공급원, 특히 탄화수소, 예컨대 에틸렌, 메탄 또는 아세틸렌의 비활성 가스, 예컨대 아르곤 또는 질소의 스트림 하에서의 분해를 포함하며, 비활성 가스 중 탄화수소의 희석도는 예를 들어, 대략 1:5이다. 이러한 분해는 900 내지 1000℃, 바람직하게는 960 내지 1000℃의 온도에서, 일반적으로 대기압에서, 촉매 상에서 분말 형태로 수행된다. 촉매는 특히 비활성 기재 상에 지지되어 있거나 지지되어 있지 않은 금속 촉매일 수 있다. 촉매는 예를 들어, 임의로 철과 혼합되고, 일반적으로 10% 미만의 마그네시아에 대한 코발트의 몰비로 마그네시아(magnesia) 상에 지지되는 코발트일 수 있다. 촉매는 일반적으로 코발트 염 및 임의로 알코올 또는 글리콜 중의 철 염의 용액을 사용하여 지지체를 함침시킨 후, 용매를 증발시킴에 의해, 그리고 하소 단계에 의해 제조된다.

[0106] 본 발명에 따른 그래핀을 생성하기 위한 또 다른 CVD 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0107] a) 화학식 AFe_2O_4 (여기서, A는 적어도 2가를 나타내는 혼합 원자가를 지닌 적어도 하나의 금속 원소이고, 이중 하나는 +2이며, 특히 코발트, 구리 또는 니켈로부터 선택됨)의 혼합된 옥사이드를 포함하는, 그래핀을 합성하기 위한 활성 촉매를 합성 반응기에 도입하고, 임의로 상기 반응기 내 유동층으로서 배치하는 단계로서, 촉매는 스핀넬(spinel) 구조인 단계,

[0108] b) 반응기에서 상기 촉매를 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 800℃, 심지어 610 내지 800℃의 온도로 가열하는 단계,

[0109] c) 가스상 탄소 공급원을 단계 b)의 촉매와, 임의로 유동층으로 접촉시키고, 가스상 탄소 공급원을 500 내지 800℃, 바람직하게는 610 내지 800℃의 온도에서 촉매적으로 분해시키는 단계로서, 가스상 공급원은 C_1 - C_{12} 알코올 및 C_1 - C_{12} 탄화수소, 예컨대 알칸 또는 알켄, 바람직하게는 에틸렌로부터 선택되며, 환원제, 예컨대 수소의 스트림, 및 임의로 비활성 가스와 혼합될 수 있는 단계,

- [0110] d) 단계 c)에서 생성된 그래펜을 반응기의 출구에서 회수하는 단계.
- [0111] 탄소 나노섬유는 필라멘트 형태의 물체이다. 탄소 나노튜브와 달리, 탄소 나노섬유는 중공 물체가 아니다. 예를 들면, 탄소 나노섬유는 헤링본(herringbone) 구조 (중축의 양쪽에 대칭적으로 배향된 그래펜 스택), 또는 판상 또는 층상 구조(축에 수직으로 적층된 그래펜 시트), 또는 적층된 컵 구조로도 알려져 있는 원뿔형 구조(그 자체 상에 감겨진 연속 그래펜 시트), 또는 "대나무-유사" 구조(그래파이트 시트에 의해 분리되는 구획이 형성된, 직경에서의 주기적 변동을 나타내는 섬유), 또는 리본 구조(감겨지지 않고 중축에 평행하게 배향된 그래펜 시트), 또는 관형 구조(다중벽 탄소 나노튜브의 구조와 유사함)를 지닐 수 있다.
- [0112] 탄소 나노섬유는 평균 직경 (중축에 대해 수직이고, 평균 값은 중축을 따르는 선형 평균 및 나노섬유의 어셈블리에 대한 통계 평균임)이 0.4 내지 100 nm, 바람직하게는 1 내지 50 nm, 더욱 우수하게는 2 내지 30 nm, 심지어 10 내지 15 nm 범위이고, 유리하게는 길이가 0.1 내지 10 μm 이다. 길이/직경 비는 바람직하게는 10 초과, 매우 흔하게는 100 초과이다. 이들 값은 폴리머 매트릭스에 도입되기 전의 탄소 나노섬유에 대한 것이다. 이는 폴리머 매트릭스에 혼입되는 동안, 나노섬유가 파괴되는 경향이 있고, 이에 따라 최종 조성물에서 감소된 길이(예를 들어, 5 내지 10의 길이/직경의 비)를 나타내기 때문이다.
- [0113] 탄소 나노섬유의 치수 및 특히 평균 직경은 주사 전자 현미경에 의해 측정될 수 있다.
- [0114] 본 발명과 관련하여 사용될 수 있는 카본 블랙은 평균 직경이 100 nm 이하, 예를 들어, 10 nm 내지 100 nm인 입자로 이루어진 분말의 형태로 제공된다. 평균 직경은 투과 전자 현미경으로 통계적 관찰에 의해 측정될 수 있다.
- [0115] 조성물 중 탄소-기반 나노충전제의 중량 함량(조성물로부터의 총 중량과 관련하여)은 0.1 내지 0.2%; 또는 0.2 내지 0.3%; 또는 0.3 내지 0.4%; 또는 0.4 내지 0.5%; 또는 0.5 내지 0.6%; 또는 0.6 내지 0.7%; 또는 0.7 내지 0.8%; 또는 0.8 내지 0.9%; 또는 0.9 내지 1.0%; 또는 1.0 내지 1.1%; 또는 1.1 내지 1.2%; 또는 1.2 내지 1.3%; 또는 1.3 내지 1.4%; 또는 1.4 내지 1.5%; 또는 1.5 내지 1.6%; 또는 1.6 내지 1.7%; 또는 1.7 내지 1.8%; 또는 1.8 내지 1.9%; 또는 1.9 내지 2.0%; 또는 2.0 내지 2.1%; 또는 2.1 내지 2.2%; 또는 2.2 내지 2.3%; 또는 2.3 내지 2.4%; 또는 2.4 내지 2.5%; 또는 2.5 내지 2.6%; 또는 2.6 내지 2.7%; 또는 2.7 내지 2.8%; 또는 2.8 내지 2.9%; 또는 2.9 내지 3.0%; 또는 3.0 내지 3.1%; 또는 3.1 내지 3.2%; 또는 3.2 내지 3.3%; 또는 3.3 내지 3.4%; 또는 3.4 내지 3.5%; 또는 3.5 내지 3.6%; 또는 3.6 내지 3.7%; 또는 3.7 내지 3.8%; 또는 3.8 내지 3.9%; 또는 3.9 내지 4.0%; 또는 4.0 내지 4.1%; 또는 4.1 내지 4.2%; 또는 4.2 내지 4.3%; 또는 4.3 내지 4.4%; 또는 4.4 내지 4.5%; 또는 4.5 내지 4.6%; 또는 4.6 내지 4.7%; 또는 4.7 내지 4.8%; 또는 4.8 내지 4.9%; 또는 4.9 내지 5.0%일 수 있다.
- [0116] 그 밖의 첨가제
- [0117] 본 발명의 유리한 버전에 따르면, 조성물은 추가로 보강재를 포함할 수 있다.
- [0118] 본 발명의 조성물로의 보강제의 첨가는 본 조성물로부터 얻어진 물질의 기계적 성질 중 일부, 특히 인장 탄성률을 개선시키는 것을 가능하게 한다. 보강제의 특성 및 양은 인장 탄성률에 대해 요망되는 값으로 조절되며, 이는 따라서 3 GPa보다 매우 현격하게 큰, 예를 들어, 유리 섬유의 경우에 20 GPa 정도의 값을 달성할 수 있다.
- [0119] 보강제는 비즈, 단섬유 또는 장섬유, 직조 또는 부직포 연속 섬유, 직조 또는 부직포 매트 또는 또한 폴리머 매트릭스와 결합되는 경우에 인장 탄성률을 증가시킬 수 있도록 하는 그라인딩된 물질 또는 가루를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0120] 보강제는 예를 들어, 유리 비즈, 유리 또는 탄소 섬유일 수 있는 섬유, 고분자 섬유, 천연 섬유 (예를 들어, 식물 또는 동물 섬유) 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0121] 탄소 섬유는 특히 5 내지 15 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0122] 유리하게는, 보강제는 바이오기반, 다시 말해, 바이오매스로부터 유도되고, 표준 ASTM D6866에 따라 측정되는 유기 탄소를 포함할 수 있다.
- [0123] 본 발명과 관련하여 사용될 수 있는 바이오기반 보강제는 하기와 같다:
- [0124] — 씨(목화, 케이폭(kapok))의 종자모로부터 기원하는 섬유, 식물 줄기(아마, 대마, 황마, 모시 등)로부터 추출된 인피(bast) 섬유 또는 잎(사이잘(sisal), 아바카(abaca) 등), 몸통(마닐라 삼, 일반적으로 나무)으로부터,

또는 과일 껍질(코코넛 등)으로부터 추출된 하드(hard) 섬유를 포함하는 식물 섬유,

[0125] — 털, 예컨대 동물 플리스(fleece)로부터, 그리고 분비물, 예컨대 실크로부터 기원하는 동물 섬유,

[0126] — 바이오기반 출발 물질로부터 유도되는 탄소 섬유,

[0127] — 바이오기반 출발 물질로부터 유도되는 고분자 섬유,

[0128] — 수피(bark), 껍질 또는 씨(헤이즐넛, 월넛 등)로부터의, 동물 갑피(크랩 등)로부터의, 또는 종자(벼 등)로부터의 그라인딩된 물질.

[0129] 본 발명에 따른 조성물의 변태 온도는 보강재의, 예를 들어, 특정 식물 섬유의 광범위한 선택을 가능하게 하며, 이는 특히 이러한 식물 섬유를 포함하는 조성물로부터 얻어진 물질 또는 대상이 특정 다른 보강재의 밀도와 비교하여 이들 식물 섬유의 감소된 밀도의 결과로서 이들 다른 보강재를 포함하는 조성물로부터 얻어진 것들보다 더욱 경량이라는 이점을 나타내기 때문에, 실제 경제적 및 기술적 이점을 나타낸다.

[0130] 본 발명의 특정 대안적인 형태에서, 보강재는 유리하게는 섬유, 바람직하게는 유리 섬유 및/또는 탄소 섬유이다.

[0131] 바람직하게는, 상기 보강재의 중량 비율은 본 발명에 따른 조성물의 총 중량에 대해 0 내지 70%, 유리하게는 15 내지 65%, 바람직하게는 20 내지 60%이다.

[0132] 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 난연제, 예컨대, 예를 들어, $Mg(OH)_2$, 멜라민 피로포스페이트, 멜라민 시아누레이트, 암모늄 폴리포스페이트, 포스핀산 또는 디포스핀산의 금속염 또는 또한 포스핀산 또는 디포스핀산 중 적어도 하나의 금속 염을 포함하는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0133] 상기 염은 예를 들어, 알루미늄 메틸에틸포스피네이트 및 알루미늄 디에틸포스피네이트로부터 선택될 수 있다. 이러한 금속염을 함유하는 혼합물은 상표명 Exolit OP1311, OP1312, OP1230 및 OP1314로 Clariant 사에 의해 판매된다.

[0134] 본 발명에 따른 조성물의 변태 온도는 실제 경제적 및 기술적 이점을 나타내는 난연제의 광범위한 선택을 가능하게 한다.

[0135] 바람직하게는, 난연제의 중량 비율은 본 발명에 따른 조성물의 총 중량에 대해 0 내지 35%, 유리하게는 10 내지 30%, 바람직하게는 15 내지 25%의 값을 갖는다.

[0136] 조성물은 또한 폴리아미드를 기반으로 하는 조성물에 보편적으로 사용되는 하나 이상의 그 밖의 첨가제(상기 기술된 임의의 보강재 및 난연제를 제외함)를 포함할 수 있다.

[0137] 이러한 첨가제의 선택은 본 발명에 따른 조성물의 변태 온도가 낮아짐에 따라 PPA 또는 MXD.6를 기반으로 하는 조성물에 대해서보다 더 광범위하다.

[0138] 유리하게는, 첨가제는 바이오기반, 다시 말해, 바이오매스로부터 유도되고, 표준 ASTM D6866에 따라 측정되는 유기 탄소를 포함할 수 있다.

[0139] 본 발명의 조성물에 도입될 수 있는 첨가제의 양 및 특성은 요망하는 효과에 따라 조절된다.

[0140] 비제한적으로, 충전제, 염료, 안정화제, 특히 UV 안정화제, 가소제, 충격 개질제, 계면활성제, 안료, 형광 증백제, 산화방지제, 윤활제, 천연 왁스 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제가 언급될 수 있다.

[0141] 충전제 중에서, 실리카, 카올린, 마그네시아(마그네시아), 슬래그(slag) 및/또는 산화티탄이 언급될 수 있다.

[0142] 조성물 중에 전도성 충전제, 예컨대 예를 들어, 그래파이트를 포함하는 것을 고려하는 것도 가능하다. 이러한 충전제는 본 발명의 조성물에, 그리고 이에 따라 상기 조성물로부터 얻어진 물질에 대해 전기 전도성 성질을 부여하는 것이 가능하다.

[0143] 그러나, 본 발명의 바람직한 버전에서, 조성물에는 본질적으로 전기 전도성 충전제가 없거나, 전기 전도성 충전제가 완전히 없다. 특히, 핵형성체로서 조성물 중에 존재하는 탄소-기반 나노충전제가 이들이 전기 전도성 충전제의 기능을 제공할 수 있을 정도의 양으로 존재한다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 절연성이다. 다시 말해, 조성물의 성형 후, 측정되는 표면 저항률이 $10^{10} \Omega/\text{sq}$ 이상, 바람직하게는 $10^{12} \Omega/\text{sq}$ 이상이다. 또한, 표준 ASTM D257에 따라 측정되는 경우, 바람직하게는 $10^{18} \Omega/\text{sq}$ 이하이다.

- [0144] 본 발명의 의미 내에 있는 유리한 조성물은 하기 상이한 화합물의 하기 중량 비율을 포함할 수 있다:
- [0145] — 10 내지 99.9%의 제1 폴리아미드 및 제2 폴리아미드 (바람직하게는 PA 11)(제2 폴리아미드의 중량 비율은 제 1 폴리아미드와 제2 폴리아미드의 합에 대해 0.1 내지 20%를 나타냄)
- [0146] — 0.1 내지 5%의 탄소-기반 나노충전제,
- [0147] — 0 내지 70%의 유리 및/또는 탄소 섬유,
- [0148] — 0 내지 35%의 난연제,
- [0149] — 총 100%를 달성하도록 하는 0 내지 20%, 바람직하게는 0 내지 10%의 그 밖의 첨가제.
- [0150] 본 발명에 따른 조성물의 제조
- [0151] 본 발명에 따르면, 조성물은 폴리머, 탄소-기반 나노충전제 및 임의의 보강제 및 그 밖의 첨가제의 균질한 블렌드를 얻는 것을 가능하게 하는 어떠한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0152] 이들 방법 중에서, 용융 압출, 컴팩팅(compacting) 또는 롤밀에서의 니딩(kneading)이 특히 언급될 수 있다.
- [0153] 더욱 특히, 본 발명에 따른 조성물은 당업자들에게 알려져 있는 장치, 예컨대 이중 나사 압출기, 코-니더(co-kneader) 또는 혼합기에서 컴파운딩에 의해 폴리머를 탄소-기반 나노충전제 및 임의의 첨가제 (보강 섬유 포함)와 용융 블렌딩시킴으로써 제조된다. 이후, 과립이 얻어진다. 바람직하게는, 과립은 크기가 밀리미터이다. 과립은 예를 들어, 2 내지 3 mm 대략의 길이(최대 치수) 및 대략 2 mm의 직경(길이에 대해 수직)을 가질 수 있다.
- [0154] 제 1 구체예에 따르면, 조합되는 화합물은 바람직하게는 컴파운딩에 의해 동시에 블렌딩된다.
- [0155] 제 2 구체예에 따르면, 먼저 제2 폴리아미드가 마스터배치를 제조하기 위해 탄소-기반 나노충전제와 블렌딩된다. 이후, 제 2 단계에서, 이 마스터배치가 제1 폴리아미드 및 임의의 첨가제 (보강 섬유 포함)와 블렌딩된다. 각각의 2 단계는 바람직하게는 컴파운딩에 의해 수행된다.
- [0156] 상기 제 2 구체예의 대안적인 형태에서, 제2 폴리아미드 및 탄소-기반 나노충전제를 포함하는 예비제조된 마스터배치(예를 들어, Arkema 사에 의해 시판되는 과 같은 마스터배치, 특히 Graphistrength[®] C M3-20 명칭으로, PA11 마스터배치)가 제공된다.
- [0157] 놀랍게도, 이러한 마스터배치의 사용이 조성물의 결정화 속도의 촉진에 있어서 우수한 결과를 얻을 수 있도록 하는 것으로 나타났으며, 이는 이론에 결부되고자 하지 않지만, 탄소-기반 나노충전제가 마스터배치와 마스터배치와 제1 폴리아미드와의 블렌딩 단계 동안에 제1 폴리아미드 중에 적절하게 분포됨을 암시한다.
- [0158] 상기 기술된 제조 공정에 의해 얻어지는 본 발명에 따른 조성물은 특히 사출 성형 프레스(injection-molding press) 또는 압출기와 같은 장치를 사용하여, 당업자들에게 공지되어 있는 후속 용도 또는 후속 변형을 위해 변형될 수 있다.
- [0159] 본 발명에 따른 조성물은 또한 중간 과립화 단계의 부재 하에 이중 나사 압출기 공급부, 당업자들에게 알려져 있는 처리 방식에 따른 사출 성형 프레스 또는 압출기에 도입될 수 있다.
- [0160] 본 발명에 따른 조성물의 용도
- [0161] 본 발명에 따른 조성물은 구조물을 형성하는데 사용될 수 있다.
- [0162] 이러한 구조물은 그것이 본 발명에 따른 조성물 만으로 형성되는 경우, 단층일 수 있다.
- [0163] 이러한 구조물은 또한 그것이 적어도 두 개의 층을 포함하는 경우, 그리고, 구조물의 형성하는 상이한 층들 중 적어도 하나가 본 발명에 따른 조성물로 형성되는 경우 다층 구조물일 수 있다.
- [0164] 단층이거나 다층이거나 간에 구조물은 특히 섬유, 필름, 파이프, 중공체 또는 사출 성형된 부분의 형태로 제공될 수 있다. 본 발명은 그 자체로 사출 성형 공정에 의해 얻어지는 대상 또는 그 일부의 생산을 특히 잘 되게 한다.
- [0165] 특히 사출 성형에 의해, 압출에 의해, 공압출에 의해, 또는 멀티-사출 성형에 의해 상기 기술된 바와 같은 적어도 하나의 조성물로부터 대상을 제조하는 것이 가능하다.

- [0166] 제조 공정은 바람직하게는 사출 성형 단계를 포함한다.
- [0167] 본 발명에 따른 조성물로부터 얻어진 물질 또는 대상의 기계적 성질 (특히 인장 탄성률)은 조성물의 개선된 우수한 결정화로 인해 특히 사출 성형에 의한 성형 단계 동안의 선택되는 몰드 온도와 거의 완전히 무관하다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 열교환 유체로서 물에 의해서 조절되거나 오일에 의해서 조절되거나 간에 몰드의 어떠한 타입에 의해 성형될 수 있다는 이점을 제공한다. 특히, 100℃ 미만, 유리하게는 90℃ 미만의 몰드 온도에서 사출 성형에 의한 성형 단계를 고려할 수 있다.
- [0168] 심지어 35℃에 이르기까지의 범위의 몰드 온도가 고려될 수 있다. 대조적으로, 100℃ 초과 몰드 온도, 예컨대 PPA 또는 MXD.6로 일반적으로 사용되는 몰드 온도에 의존하는 것이 가능하다.
- [0169] PPA 또는 MXD.6를 기반으로 하는 조성물과 비교하여, 본 발명에 따른 조성물은 에너지를 덜 소비하고, 변태 온도 및 몰드의 온도가 유리하게 더 낮다.
- [0170] 본 발명에 따른 조성물로부터 제조된 대상은 수송 분야(특히 자동차, 버스, 트럭, 기차, 배 또는 항공기 등을 위한 기계 부품), 건설 산업, 가정용 부문, 전기 제품, 전자 제품, 의료 또는 스포츠(특히 스키) 분야에 사용될 수 있다.
- [0171] 본 발명에 따른 조성물이 PPA 또는 MXD.6를 기반으로 하는 조성물보다 더 낮은 밀도를 나타냄에 따라, 이러한 조성물로부터 얻어진 대상은 이에 따라 그러한 것 및 동일 부피에 대해 보다 경량이다.
- [0172] 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 전기 및 전자 제품의 구성요소, 예컨대 캡슐화 솔레노이드(encapsulated solenoid), 펌프, 전화기, 컴퓨터, 프린터, 팩스기, 모뎀, 모니터, 리모콘, 카메라, 회로 차단기, 전기 케이블 잭, 광섬유, 스위치 또는 멀티미디어 시스템의 일부 또는 전부의 생산에 사용될 수 있다. 이들 전기 및 전자 제품의 구성요소는 이러한 제품의 구조적 부분(케이싱, 하우징 등) 뿐만 아니라, 이들의 임의의 관련 액세서리(이어폰, 연결 소자, 케이블 등)를 포함한다.
- [0173] 또한, 차량 장비, 예컨대 파이프 커넥터(pipe connector), 펌프, 엔진 후드 아래의 사출 성형된 부분 또는 펜더(fender)의 사출 성형된 부분, 계기판 또는 도어 트림 타입(door trim type)의 일부 또는 전부의 생산에 사용될 수 있다.
- [0174] 또한, 의료 또는 수술 장비, 포장, 또는 또한 스포츠 또는 레저 장비, 예컨대 자전거 부분(안장, 페달 등)의 일부 또는 전부를 생산하기 위해 또는 예를 들어 신발의 경질 구성요소를 형성하는데 사용될 수 있다.
- [0175] 또한, 가정용 설비(에어 컨디셔너 등), 또는 가전 제품(커피 메이커, 오븐, 세탁기, 식기 세척기 등)의 구성요소의 일부 또는 전부를 생산하는데 사용될 수 있다.
- [0176] 실시예
- [0177] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으면서 본 발명을 예시한다.
- [0178] 폴리아미드를 기반으로 하는 조성물을 하기 화합물들로부터 제조한다:
- [0179] — 호모폴리아미드 PA MXD.10: 57%의 바이오기반 탄소를 포함하고, 193℃의 용점을 나타내는 폴리머, 공급사 Arkema.
- [0180] — 폴리아미드 PA 11: 100%의 바이오기반 탄소를 포함하고, 185℃의 용점을 나타내는 폴리머, 공급사 Arkema.
- [0181] — 탈크: 스테믹(Steamic) OOS DG, 공급사 Luzenac.
- [0182] — 유리 섬유: CT FT 692의 명칭으로 판매되는 보강재, 공급사 Asahi.
- [0183] — 산화방지제: 명칭 Irganox 1010, 공급사 Ciba.
- [0184] — 칼슘 스테아레이트: 윤활제, 공급사 BASF.
- [0185] — 탄소 나노튜브 (CNTs): 명칭 Graphistrength[®] C100 또는 C M3-20, 공급사 Arkema.

[0186] 조성물의 포물레이션(중량 비율로) 및 제조 공정은 하기와 같다:

	조성물 A (비교)	조성물 B (본 발명)	조성물 C (본 발명)
PA MXD.10	44%	44%	44%
PA 11	4.3%	4.3%	4.3%
유리 섬유	50%	50%	50%
탈크	1%	-	-
CNT	-	1%	1%
산화방지제 스테아레이트	0.7%	0.7%	0.7%
제조 공정	1 단계	2 단계	1 단계

[0187]

[0188] 1-단계 제조 공정은 260℃에서 Leitstriz 압출기 내의 모든 화합물들을 컴파운딩하는 것을 기반으로 한다.

[0189] 2-단계 제조 공정은 260℃에서 Werner 40 이중 나사 압출기 내의 PA MXD.10, 유리 섬유, 산화방지제, 스테아레이트 및 마스터배치를 컴파운딩하는 것을 기반으로 한다. 마스터배치는 PA 11 및 탄소 나노튜브를 포함한다. Graphistrength® C M3-20의 명칭으로 Arkema로부터 입수할 수 있는 마스터배치는 PA 11 및 Graphistrength® C100 탄소 나노튜브를 Buss 코-니더(co-kneader)에서 블렌딩함으로써 제조된다.

[0190] 냉각에 이어 압출 동안에 시차 주사 열량측정법에 의해 비등온 조건(anisothermal condition) 하에서 각각의 조성물 A, B 및 C의 결정화 속도를 모니터링하였다. 얻어진 곡선을 도 1에 도시하였다. 이들 조건 하에서 MXD.10 호모폴리아미드는 결정화되지 않음이 주지되어야 한다.

[0191] 결정화 피크 온도 및 결정화 개시 온도가 하기에서 요약된다:

	결정화 피크 온도	결정화 개시 온도
조성물 A	145°C	153°C
조성물 B	165°C	177°C
조성물 C	150°C	177°C

[0192]

[0193] 따라서, 탄소 나노튜브의 존재는 결정화 속도(조성물의 냉각 동안에 보다 높은 온도에서 발생하는 결정화)를 가속화시키는 것으로 밝혀졌다.

[0194] 대상은 조성물 A, B 및 C로부터 출발하여 115℃의 몰드 온도로 사출 성형에 의해 제조되었다. 두 가지 타입의 대상을 제조하였다: 2 mm의 두께를 지닌 대상 (표준 ISO 527 1BA) 및 1 mm의 두께를 지닌 대상 (100 mm × 100 mm 시트). 조성물 B 및 C는 기준 조성물 A와 관련하여 사이클 시간을 20% 만큼 감소시키는 것을 가능하게 하는 것으로 밝혀졌다.

도면

도면1

