



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0100970  
(43) 공개일자 2014년08월18일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08L 77/00</i> (2006.01) <i>C08L 23/08</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 25/08</i> (2006.01) <i>C08L 25/16</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 35/06</i> (2006.01) <i>C08K 3/08</i> (2006.01)<br/> <i>C08K 3/16</i> (2006.01) <i>C08K 3/32</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 79/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7017175<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2012년11월14일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 (85) 번역문제출일자 2014년06월23일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/072531<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2013/075982<br/>                 국제공개일자 2013년05월30일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 11190751.5 2011년11월25일<br/>                 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바스프 에스이</b><br/>                 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:<br/>                 67056)</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>가브리엘 클라우스</b><br/>                 독일 64347 그리샤임 칼슈트라쎄 39<br/> <b>프루스티 마노란잔</b><br/>                 독일 68167 만하임 칼-마티-슈트라쎄 5<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>김진희, 김성기</b></p> |
|--|--|

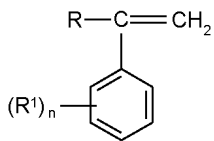
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **중공 성형 가능한 폴리아미드 화합물**

**(57) 요약**

본 발명은

- A) 10~99.7 중량%의 폴리아미드,
- B) 1~30 중량%의 충격 보강제,
- C) 0.1~10 중량%의,
  - C<sub>1</sub>) 50~95 중량%의, 하기 화학식 I의 스티렌 또는 치환된 스티렌, 또는 이들의 혼합물



(상기 화학식에서, R은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 수소 원자이고, R<sup>1</sup>은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며, n은 0, 1, 2 또는 3의 값을 가짐), 및

- C<sub>2</sub>) 5~50 중량%의, 1 이상의 디카르복실산 무수물로부터 유도된 구조 단위
- 의 공중합체,
- D) 0.001~20 중량%의 철 분말,
  - E) 0.05~3 중량%의 구리 함유 안정화제,
  - F) 100 ppm~5 중량%의 인 함유 무기 산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 혼합물,
  - G) 0~2 중량%의 폴리에틸렌이민 단독 중합체 또는 공중합체, 및
  - H) 0~60 중량%의 추가의 첨가제
- 를 포함하며, 여기서 A)~H)의 총 중량%는 100%인 열가소성 몰딩 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

**마우머트 마틴**

싱가포르 275981 싱가포르 로럴 우드 애비뉴 396

**귄데르버그 노르베르트**

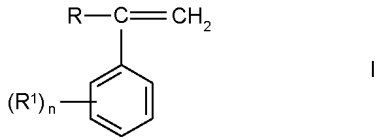
독일 67346 슈파이어 나하티갈렌베그 44

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- A) 10~99.7 중량%의 폴리아미드,
- B) 1~30 중량%의 충격 보강제(impact modifier),
- C) 0.1~10 중량%의,
  - C<sub>1</sub>) 50~95 중량%의, 하기 화학식 I의 스티렌 또는 치환된 스티렌, 또는 이들의 혼합물



(상기 화학식에서, R은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 수소 원자이고, R<sup>1</sup>은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며, n은 0, 1, 2 또는 3의 값을 가짐), 및

- C<sub>2</sub>) 5~50 중량%의, 1 이상의 디카르복실산 무수물로부터 유도된 구조 단위
- 의 공중합체,
- D) 0.001~20 중량%의 철 분말,
  - E) 0.05~3 중량%의 구리 함유 안정화제,
  - F) 100 ppm~5 중량%의 인 함유 무기 산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 혼합물,
  - G) 0~2 중량%의 폴리에틸렌이민 단독 중합체 또는 공중합체,
  - H) 0~60 중량%의 추가의 첨가제
- 를 포함하며, 여기서 A)~H)의 총 중량%는 100%인 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 2**

- 제1항에 있어서,
- A) 20~99.5 중량%,
  - B) 1~30 중량%,
  - C) 0.1~10 중량%,
  - D) 0.001~20 중량%,
  - E) 0.05~3 중량%,
  - F) 100 ppm~5 중량%,
  - G) 0.01~2 중량%,
  - H) 0~50 중량%
- 를 포함하며, 여기서 A)~H)의 총 중량%는 100%인 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 C)로서, 스티렌(C<sub>1</sub>) 및 말레산 무수물(C<sub>2</sub>)의 공중합체를 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C)로서, 단위  $C_1:C_2$ 의 비가 1:1~8:1인 공중합체를 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C)의 몰 질량( $M_w$ )이 5,000~25,000 g/mol인 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 인의 옥소산의 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 B)로서,

B<sub>1</sub>) 35~89.9 중량%의 에틸렌,

B<sub>2</sub>) 10~60 중량%의 1-옥텐 또는 1-부텐 또는 프로필렌, 또는 이들의 혼합물, 및

B<sub>3</sub>) 0.05~5 중량%의 작용성 단량체(functional monomer)로서, 카르복실산기, 카르복실산 무수물 기, 카르복실산 에스테르 기, 카르복사미드기, 카르복시미드기, 아미노기, 히드록시기, 에폭시기, 우레탄기 및 옥사졸린기 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 작용성 단량체,

의 공중합체 I, 또는

B<sub>1</sub>) 50~98 중량%의 에틸렌,

B<sub>4</sub>) 2~50 중량%의, 1~18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 (메트)아크릴레이트, 및

B<sub>5</sub>) 0~20 중량%의, 카르복실산 무수물 기 및 에폭시기 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 작용성 단량체

의 공중합체 II, 또는

이들의 혼합물

을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, B<sub>3</sub>)이 0.05~5 중량%의 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 또는 이의 무수물인 공중합체 I을 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 II로서, 아연으로 72% 이하의 정도로 중화된 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체를 포함하는 열가소성 몰딩 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 열가소성 몰딩 조성물의, 임의의 유형의 몰딩, 특히 중공 몰딩의 제조를 위한 용도.

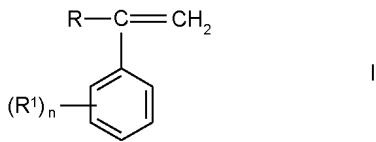
**청구항 11**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 몰딩 조성물로부터 얻을 수 있는 몰딩.

**명세서**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은
- [0002] A) 10~99.7 중량%의 폴리아미드,
- [0003] B) 1~30 중량%의 충격 보강제,
- [0004] C) 0.1~10 중량%의,
- [0005] C<sub>1</sub>) 50~95 중량%의, 하기 화학식 I의 스티렌 또는 치환된 스티렌, 또는 이들의 혼합물



- [0006] (상기 화학식에서, R은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 수소 원자이고, R<sup>1</sup>은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며, n은 0, 1, 2 또는 3의 값을 가짐), 및
- [0008] C<sub>2</sub>) 5~50 중량%의, 1 이상의 디카르복실산 무수물로부터 유도된 구조 단위
- [0009] 의 공중합체,
- [0010] D) 0.001~20 중량%의 철 분말,
- [0011] E) 0.05~3 중량%의 구리 함유 안정화제,
- [0012] F) 100 ppm~5 중량%의 인 함유 무기 산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 혼합물,
- [0013] G) 0~2 중량%의 폴리에틸렌이민 단독 중합체 또는 공중합체, 및
- [0014] H) 0~60 중량%의 추가의 첨가제
- [0015] 를 포함하며, 여기서 A)~H)의 총 중량%는 100%인 열가소성 몰딩 조성물에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명은 또한 이러한 유형의 몰딩 조성물의, 임의의 유형의 몰딩을 제조하기 위한 용도, 및 이렇게 얻을 수 있는 몰딩, 특히 자동차류용의 임의의 유형의 내부 부재에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0017] PA6 및 PA66과 같은 열가소성 폴리아미드는 종종 이의 수명 동안 고온(elevated temperature)에 노출되는 부재에 대한 구성 재료로서 유리 섬유 보강 몰딩 조성물의 형태로 사용되며, 이로 인해 열산화 분해 현상이 일어난다. 공지된 열 안정화제의 첨가는 열산화 분해의 발생을 지연시킬 수는 있지만, 장기간 동안 이를 방지할 수는 없고, 이의 예는 기계적 특성의 저하에서 보인다. 열 노화(heat-aging, HAR)에 대한 폴리아미드의 내성을 개선시켜 이것이 열 응력을 받는 부재에 대한 수명을 제공할 수 있게 하거나 실패 위험을 감소시킬 수 있도록 하는 것이 매우 요망된다. 대안으로서, 개선된 HAR이 또한 더 높은 온도에서의 부재의 사용을 가능하게 할 수 있다.
- [0018] 폴리아미드에 원소 철 분말을 사용하는 것이 DE-A 26 02 449, JP-A 09/221590, JP-A 2000/86889(각각의 경우 충전제로서), JP-A 2000/256 123(장식성 첨가제로서), 및 WO 2006/074912, 및 WO 2005/007727(안정화제로서)로부터 공지되어 있다.
- [0019] WO 2011/051123, WO 2011/051121 및 WO 2010/076145는 특정 철 분말과 다른 안정화제의 추가의 조합을 개시한다.
- [0020] 몰딩의 표면은 완전히 만족스럽지는 않은데, 왜냐하면 열 노화 공정으로 공극이 생성되어 발포를 일으키기 때문이다.
- [0021] 상기 언급한 첨가제는 분자량 감소를 일으키고, 이는 사출 성형에 의한 처리를 가속화한다.
- [0022] 공지된 몰딩 조성물은 중공 몰딩의 제조에는 적절하지 않은데, 왜냐하면 특히 용융 안정성이 부적당하기 때문이다.

[0023] 중공 성형 가능한 폴리아미드 몰딩 조성물이 US 4,966,941, EP-A 295 906, CA 1,323,953 및 DE-A 10042176에 개시되어 있다.

[0024] 그러나, HAR 및 용융 안정성이 만족스럽지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0025] 따라서, 본 발명의 목적은 개선된 HAR, 및 열 노화 후의 양호한 표면, 및 또한 양호한 기계적 특성을 갖는 열가소성, 중공 성형 가능한 폴리아미드 몰딩 조성물을 제공하는 것이다. 중공 성형 동안 용융 안정성을 개선시키고 중공 몰딩의 표면을 개선하는 것이 특별한 목적이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 표현 "용융 안정성"은 용융 강도 뿐 아니라 열 안정성(소정 기간에 걸친 몰 질량 변경)도 의미한다.

[0027] 따라서, 서론에 정의된 몰딩 조성물이 발견되었다. 바람직한 구체에는 독립항에서 찾을 수 있다.

[0028] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 A)로서 10~99.7 중량%, 바람직하게는 20~99.5 중량%, 특히 30~94 중량%, 매우 특히 바람직하게는 30~88 중량%의 1 이상의 폴리아미드를 포함한다.

[0029] 본 발명의 몰딩 조성물의 폴리아미드의 고유 점도는 ISO 307에 따라 25℃에서 96 중량% 황산 중 0.5 중량% 용액에서 측정시, 일반적으로 90~350 ml/g, 바람직하게는 110~240 ml/g이다. IV가 150 ml/g보다 큰, 바람직하게는 165 ml/g보다 큰 폴리아미드가 특히 바람직하다.

[0030] 분자량(중량 평균)이 5000 이상인 반결정질 또는 비정질 수지, 예컨대 하기 US 특허에 기재된 것들이 바람직하다: 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 및 3 393 210.

[0031] 이의 예는 7~13환원을 갖는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드, 예컨대 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및 폴리라우로락탐, 및 또한 디카르복실산과 디아민의 반응을 통해 얻어지는 폴리아미드이다.

[0032] 사용 가능한 디카르복실산은 6~12개, 특히 6~10개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산, 및 방향족 디카르복실산이다. 여기서 단지 예로서 언급할 수 있는 산은 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 도데칸디온산 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이다.

[0033] 특히 바람직한 디아민은 6~12개, 특히 6~8개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 및 또한 m-크실렌디아민(예, BASF SE 제조의 Ultramid® X17, MXDA:아디프산의 몰비 1:1), 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노시클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 2,2-디(4-아미노시클로헥실)프로판 또는 1,5-디아미노-2-메틸헥탄이다.

[0034] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리헥사메틸렌세바크아미드 및 폴리카프로락탐, 및 또한 나일론-6/6,6 코폴리아미드, 특히 5~95 중량%의 카프로락탐 단위의 비율을 갖는 것(예, BASF SE 제조의 Ultramid® C33)이다.

[0035] 다른 적절한 폴리아미드는 ω-아미노알킬 니트릴, 예컨대 아미노카프로니트릴(PA 6), 및 예컨대 DE-A 10313681, EP-A 1198491 및 EP 922065에 기재된 바의, 물의 존재 하에 직접 중합으로서 공지된 것을 통한 아디포니트릴과 헥사메틸렌디아민(PA 66)으로부터 얻을 수 있다.

[0036] 예로서 고온에서의 1,4-디아미노부탄과 아디프산의 축합을 통해 얻을 수 있는 폴리아미드(나일론-4,6)를 언급할 수 있다. 이 구조의 폴리아미드의 제조 공정은 예로서 EP-A 38 094, EP-A 38 582 및 EP-A 39 524에 기재되어 있다.

[0037] 다른 적절한 재료는 상기 언급한 단량체 중 2 이상의 공중합을 통해 얻을 수 있는 폴리아미드, 및 임의의 소정의 혼합 비의 2 이상의 폴리아미드의 혼합물이다. 나일론-6,6과 다른 폴리아미드의 혼합물, 특히 나일론-6/6,6 코폴리아미드가 특히 바람직하다.

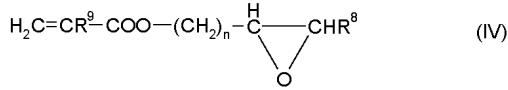
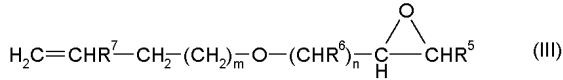
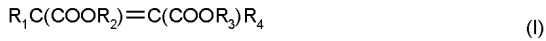
[0038] 특히 유리한 것으로 밝혀진 다른 폴리아미드는 예컨대 트리아민 함량이 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만인 PA 6/6T 및 PA 66/6T와 같은 반방향족 코폴리아미드이다(EP-A 299 444 참조). EP-A 19 94 075는 고온에 대해 내성인 다른 폴리아미드를 개시한다(PA 6T/6I/MXD6).

[0039] EP-A 129 195 및 129 196에 기재된 공정은 트리아민 함량이 낮은 바람직한 반방향족 코폴리아미드의 제조에 이

용될 수 있다.

- [0040] 완전하지 않은 하기 리스트는 본 발명의 목적을 위한 언급된 폴리아미드 A) 및 다른 폴리아미드 A)를 포함하고, 단량체가 포함된다.
- [0041] AB 중합체:
- [0042] PA 4 피롤리돈
- [0043] PA 6 ε-카프로락탐
- [0044] PA 7 에타노락탐
- [0045] PA 8 카프릴로락탐
- [0046] PA 9 9-아미노펠라르곤산
- [0047] PA 11 11-아미노운데칸산
- [0048] PA 12 라우로락탐
- [0049] AA/BB 중합체:
- [0050] PA 46 테트라메틸렌디아민, 아디프산
- [0051] PA 66 헥사메틸렌디아민, 아디프산
- [0052] PA 69 헥사메틸렌디아민, 아젤라산
- [0053] PA 610 헥사메틸렌디아민, 세바크산
- [0054] PA 612 헥사메틸렌디아민, 데칸디카르복실산
- [0055] PA 613 헥사메틸렌디아민, 운데칸디카르복실산
- [0056] PA 1212 1, 12-도데칸디아민, 데칸디카르복실산
- [0057] PA 1313 1, 13-디아미노트리데칸, 운데칸디카르복실산
- [0058] PA 6T 헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0059] PA 9T 1, 9-노난디아민, 테레프탈산
- [0060] PA MXD6 m-크실렌디아민, 아디프산
- [0061] AA/BB 중합체:
- [0062] PA 6I 헥사메틸렌디아민, 이소프탈산
- [0063] PA 6-3-T 트리메틸헥사메틸렌디아민, 테레프탈산
- [0064] PA 6/6T (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0065] PA 6/66 (PA 6 및 PA 66 참조)
- [0066] PA 6/12 (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0067] PA 66/6/610 (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0068] PA 6I/6T (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0069] PA PACM 12 디아미노디시클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0070] PA 6I/6T/PACM PA 6I/6T + 디아미노디시클로헥실메탄으로서
- [0071] PA 12/MACMI 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0072] PA 12/MACMT 라우로락탐, 디메틸디아미노디시클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0073] PA PDA-T 페닐렌디아민, 테레프탈산

- [0074] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 B)로서 1~30 중량%, 바람직하게는 5~25 중량%, 특히 10~25 중량%의 충격 보강제 (중중 고무 또는 엘라스토머 중합체라고 칭함)를 포함한다.
- [0075] 예로서
- [0076] B<sub>1</sub>) 35~89.9 중량%의 에틸렌,
- [0077] B<sub>2</sub>) 10~60 중량%의 1-옥텐 또는 1-부텐 또는 프로필렌, 또는 이들의 혼합물, 및
- [0078] B<sub>3</sub>) 0.05~5 중량%의 작용성 단량체로서, 카르복실산기, 카르복실산 무수물 기, 카르복실산 에스테르 기, 카르복사미드기, 카르복시미드기, 아미노기, 히드록시기, 에폭시기, 우레탄기 및 옥사졸린기 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 작용성 단량체
- [0079] 로 구성된 공중합체 I, 또는
- [0080] B<sub>1</sub>) 50~98 중량%의 에틸렌,
- [0081] B<sub>4</sub>) 2~50 중량%의, 1~18개의 탄소 원자를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 (메트)아크릴레이트, 및
- [0082] B<sub>5</sub>) 0~20 중량%의, 카르복실산 무수물 기 및 에폭시기 및 이들의 혼합물의 군에서 선택되는 작용성 단량체
- [0083] 의 공중합체 II, 또는
- [0084] 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0085] 작용기 B<sub>3</sub>)의 비율은 100 중량%의 B)를 기준으로 0.05~5 중량%, 바람직하게는 0.2~4 중량%, 특히 0.3~3.5 중량%이다.
- [0086] 특히 바람직한 성분 B<sub>3</sub>)은 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산 또는 이러한 유형의 산의 작용성 유도체로 구성된다.
- [0087] 적절한 화합물은 원칙적으로 아크릴산 또는 메타크릴산의 1차, 2차 및 3차 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬 에스테르 중 임의의 것이지만, 1~12개의 탄소 원자, 특히 2~10개의 탄소 원자를 갖는 에스테르가 바람직하다.
- [0088] 여기서 예는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸헥실, 옥틸 및 데실 아크릴레이트 및 상응하는 메타크릴레이트이다. 이들 중에서, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0089] 올레핀 중합체가 에스테르 대신에 또는 그에 더하여, 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 산 작용성 및/또는 잠재성 산 작용성 단량체(latent acid-functional monomer), 또는 에폭시기를 갖는 단량체를 포함하는 것도 가능하다.
- [0090] 단량체 B<sub>3</sub>)의 언급할 수 있는 다른 예는 이들 산의 아크릴산, 메크릴산, 3차 알킬 에스테르, 특히 tert-부틸 아크릴레이트, 및 디카르복실산, 예컨대 말레산 및 푸마르산, 및 이들 산의 유도체, 및 또한 이의 모노에스테르이다.
- [0091] 표현 "잠재성 산 작용성 단량체"는 중합 조건 하에서 또는 올레핀 중합체의 몰딩 조성물에의 혼입 동안 유리산기를 형성하는 화합물을 의미한다. 이의 언급할 수 있는 예는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산의 무수물, 특히 말레산 무수물, 및 상기 언급한 산의 3차 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-알킬 에스테르, 특히 tert-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 메타크릴레이트이다.
- [0092] 하기 화학식 I-IV의 화합물을 단량체 혼합물에 첨가하여 산 작용성 또는 잠재성 산 작용성 단량체 및 에폭시기를 포함하는 단량체를 올레핀 중합체에 혼입하는 것이 바람직하다.



[0093]

[0094] 상기 식 중, 라디칼 R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup>는 수소, 또는 1~6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, m은 0~20의 정수이며, n은 0~10의 정수이다.

[0095] R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup>에 대해 수소가 바람직하고, m에 대해서는 값 0 또는 1이 바람직하며, n에 대해서는 값 1이 바람직하다. 상응하는 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 그리고 각각 알케닐 글리시딜 에테르 또는 비닐 글리시딜 에테르이다.

[0096] 화학식 I, II, III 및 IV의 바람직한 화합물은 성분 B<sub>3</sub>)으로서의 말레산 및 말레산 무수물, 및 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에폭시화 에스테르이고, (성분 B<sub>3</sub>으로서) 글리시딜아크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

[0097] 50~89.8 중량%의 에틸렌, 바람직하게는 55~85.7 중량%,

[0098] 10~50 중량%의 1-부텐, 바람직하게는 14~44 중량%,

[0099] 0.2~2 중량%의 아크릴산 또는 말레산 또는 말레산 무수물, 바람직하게는 0.3~1 중량%,

[0100] 또는

[0101] 40~69.9 중량%의 에틸렌, 바람직하게는 50~64.9 중량%,

[0102] 30~60 중량%의 1-옥텐, 바람직하게는 35~49 중량%

[0103] 0.05~2 중량%의 아크릴산 또는 말레산 또는 말레산 무수물, 바람직하게는 0.1~1 중량%

[0104] 의 올레핀 중합체 I이 특히 바람직하다.

[0105] 상기 기재된 에틸렌 공중합체는 바람직하게는 고압 및 고온에서의 랜덤 공중합을 통해 그 자체로 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0106] 에틸렌 공중합체의 용융 지수는 일반적으로 1~80 g/10 min(2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정) 범위이다.

[0107] 이들 에틸렌-α-올레핀 공중합체의 몰 질량은 10,000~500,000 g/mol, 바람직하게는 15,000~400,000 g/mol(Mn, PS 보정으로 1,2,4-트리클로로벤젠 중에서 GPC에 의해 측정)이다.

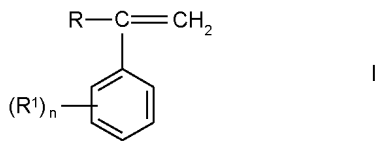
[0108] 하나의 특정한 구체예는 단일 활성점 촉매(single-site catalyst)로서 공지된 것에 의해 제조된 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 사용한다. 추가의 상세 설명은 US 5,272,236에서 찾을 수 있다. 여기서 에틸렌-α-올레핀 공중합체는 4보다 작은, 바람직하게는 3.5보다 작은, 폴리올레핀에게는 좁은 분자량 다분산(polydispersity)을 갖는다.

[0109] 사용에 바람직한 상업적으로 입수 가능한 B는 Exxon, Kraton 및 DuPont 제조의 Exxelor® VA 1801 또는 1803, Kraton® G 1901 FX 또는 Fusabond® N NM493 D, 및 또한 Mitsui 제조의 Tafmer®MH 7010이다.

[0110] 물론 상기 기재된 고무 유형의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0111] B<sub>1</sub>) 50~98 중량%, 특히 55~95 중량%의 에틸렌,

- [0112] B<sub>5</sub>) 0.1~40 중량%, 특히 0.3~20 중량%의 글리시딜아크릴레이트 및/또는 글리시딜메타크릴레이트, (메트)아크릴산, 및/또는 말레산 무수물, 및
- [0113] B<sub>4</sub>) 1~45 중량%, 특히 5~40 중량%의 n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트
- [0114] 로 구성된 공중합체 II가 특히 바람직하다.
- [0115] 다른 바람직한 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에스테르는 메틸, 에틸, 프로필 및 이소부틸 또는 tert-부틸 에스테르이다.
- [0116] 이들과 함께 사용할 수 있는 다른 공단량체는 비닐 에스테르 및 비닐 에테르이다.
- [0117] 상기 기재된 에틸렌 공중합체는 바람직하게는 고압 및 고온에서 랜덤 공중합에 의해 그 자체로 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다. 적절한 공정은 잘 알려져 있다.
- [0118] 다른 바람직한 엘라스토머는 에멀전 중합체이며, 이의 제조는 예컨대 Blackley에 의한 논문 "Emulsion Polymerization"에 기재되어 있다. 사용할 수 있는 유화제 및 촉매는 그 자체로 공지되어 있다.
- [0119] 단위 B<sub>5</sub>)를 포함하지 않지만 산 성분 B<sub>4</sub>)가 Zn으로 중화된 공중합체 II가 특히 바람직하다. 아연으로 72% 이하의 정도로 중화된 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체(DuPont으로부터 Surlyn® 9520으로서 입수 가능)가 여기서는 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 C)로서, 0.1~10 중량%, 바람직하게는 0.25~5 중량%, 특히 0.5~3 중량%의,
- [0121] C<sub>1</sub>) 50~95 중량%, 바람직하게는 60~85 중량%의, 하기 화학식 I의 스티렌 또는 치환된 스티렌, 또는 이들의 혼합물



- [0122]
- [0123] (상기 화학식에서, R은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 수소 원자이고, R<sup>1</sup>은 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며, n은 0, 1, 2 또는 3의 값을 가짐), 및
- [0124] C<sub>2</sub>) 5~50 중량%, 바람직하게는 15~40 중량%의, 1 이상의 디카르복실산 무수물로부터 유도된 구조 단위
- [0125] 의 공중합체를 포함한다.
- [0126] 바람직한 라디칼 R은 메틸, 에틸 및 수소이다.
- [0127] 바람직한 라디칼 R<sup>1</sup>은 메틸 및 에틸이다.
- [0128] 바람직한 성분 C<sub>1</sub>)은 스티렌, α-메틸스티렌, 및 이들의 혼합물이다.
- [0129] 당업자에게 공지되고 종래 기술에 기재된 디카르복실산 무수물 중 임의의 것을 성분 C<sub>2</sub>)로서 사용할 수 있고; 말레산 무수물, 메틸말레산 무수물, 이타콘산 무수물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고; 말레산 무수물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0130] 성분 C)로서, 스티렌(C<sub>1</sub>) 및 말레산 무수물(C<sub>2</sub>)의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] 단위 C<sub>1</sub>:C<sub>2</sub>에 대한 비가 1:1~8:1, 바람직하게는 2:1~5:1인 공중합체 C)가 바람직하다.
- [0132] 이러한 유형의 공중합체는 일반적으로 자유 라디칼 중합을 통해 얻을 수 있다.
- [0133] 가능한 용매의 예는 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 사용하는 60°C에서의 N,N-디메틸포름아미드 /DMF[Baruah S.D., Laskar N.C. Styrene-maleic anhydride copolymers: Synthesis characterization, and thermal properties. J. Appl. Polymer Science 60 (1996), 649-656 참조], 또는 그 외에 톨루엔[예컨대 Vora R.A. et al., Synthesis and characterization of Styrene-maleic anhydride copolymers, J. Polym. Mater.

12 (1995), 111-120]이다.

- [0134] 적절한 재료는 몰 질량( $M_w$ )이 약 65,000~180,000 g/mol이고 말레산 무수물 함량이 15~28%(Polyscope)인 상업적인 고분자량 공중합체 C)이다.
- [0135] 몰 질량( $M_w$ )이 5000~25,000 g/mol, 바람직하게는 8000~15,000 g/mol인 공중합체 C)가 바람직하다. 이러한 유형의 제품은 Cray Valley로부터 상표 SMA®로, 또는 BASF SE로부터 Joncryl® ADR 3229로 얻을 수 있다.
- [0136] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 D)로서, 0.001~20 중량%, 바람직하게는 0.05~10 중량%, 특히 0.1~5 중량%의, 바람직하게는 입자 크기가 10  $\mu\text{m}$ ( $d_{50}$  값) 이하인 철 분말을 포함한다. 바람직한 철 분말은 펜타카르보닐 철의 열 분해를 통해 얻을 수 있다.
- [0137] 철은 다수의 동소체가 존재한다:
- [0138] 1.  $\alpha$ -Fe(페라이트)는 중심에 공간이 있는(space-centered) 입방 격자를 형성하고, 자화성(magnetizable)이며, 소량의 탄소를 용해시키고, 928°C 이하에서 순수한 철을 생성시킨다. 770°C(큐리 온도)에서, 이는 강자성 특성을 잃어서, 상자성(paramagnetic)이 되고; 770~928°C의 온도 범위에서 철은 또한  $\beta$ -Fe로 지칭된다. 상온 및 13,000 MPa 이상의 압력에서,  $\alpha$ -Fe는 부피가 약 0.20  $\text{cm}^3/\text{mol}$  감소하여  $\epsilon$ -Fe로서 공지된 것이 되며, 이 때 밀도는 7.85에서 9.1(20,000 MPa에서)로 증가한다.
- [0139] 2.  $\gamma$ -Fe(오스테나이트)는 면심(face-centered) 입방 격자를 형성하며, 비자성이고, 대량의 탄소를 용해시키며, 928~1398°C의 온도 범위에서만 관찰 가능하다.
- [0140] 3. 중심에 공간이 있는  $\delta$ -Fe는 1398°C~1539°C의 용점 사이에 존재한다.
- [0141] 철 금속은 일반적으로 실버-화이트이며, 밀도가 7.874  $\text{g}/\text{cm}^3$ (중금속), 용점 1539°C, 비점 2880°C; 비열(18~100°C) 약 0.5  $\text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$ , 인장 강도 220~280  $\text{N}/\text{mm}^2$ 이다. 상기 값은 화학적으로 순수한 철에 적용된다.
- [0142] 철은 철광, 철 슬래그, 연소 광석 또는 고로회(blast-furnace-flue dust)의 제련에 의해, 그리고 파편(scrap) 또는 합금의 재제련(resmelting)에 의해 산업적으로 제조된다.
- [0143] 본 발명의 철 분말은 바람직하게는, 바람직하게는 150~350°C의 온도에서, 펜타카르보닐 철의 열 분해를 통해 제조된다. 이렇게 얻을 수 있는 입자는 바람직하게는 구형 또는 거의 구형[사용되는 다른 용어는 구과상(spherulitic)임]이다.
- [0144] 바람직한 철 분말의 입자 크기 분포는 하기 기재된 바와 같고, 여기서 입자 크기 분포는 고도로 회석된 수성 현탁액 중에서의 레이저 산란(예컨대 Beckmann LS13320 장비 사용에 의함)에 의해 측정된다. 분쇄 및/또는 체질을 임의로 하기 기재된 입자 크기(및 분포)로 조정하는 데에 사용할 수 있다.
- [0145]  $d_{xx}$ 는, 입자의 총 부피의 XX%가 그 값보다 작음을 의미한다.
- [0146]  $D_{50}$  값: 10  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 1.6~8  $\mu\text{m}$ , 특히 2.9~7.5  $\mu\text{m}$ , 매우 특히 3.4~5.2  $\mu\text{m}$
- [0147]  $d_{10}$  값: 바람직하게는 1~5  $\mu\text{m}$ , 특히 1~3  $\mu\text{m}$ , 매우 특히 1.4~2.7  $\mu\text{m}$
- [0148]  $d_{90}$  값: 바람직하게는 3~35  $\mu\text{m}$ , 특히 3~12  $\mu\text{m}$ , 매우 특히 6.4~9.2  $\mu\text{m}$ .
- [0149] 성분 D)의 철 함량은 바람직하게는 97~99.8 g/100 g이고, 바람직하게는 97.5~99.6 g/100 g이다. 다른 금속의 함량은 바람직하게는 1000 ppm 이하, 특히 100 ppm 이하, 매우 특히 10 ppm 이하이다.
- [0150] Fe 함량은 일반적으로 적외선 분광 분석계에 의해 측정한다.
- [0151] C 함량은 바람직하게는 0.01~1.2 g/100 g, 바람직하게는 0.05~1.1 g/100 g, 특히 0.4~1.1 g/100 g이다. 바람직한 철 분말 중 이 C 함량은 열 분해 공정 후 수소가 감소되지 않은 철 분말에 적절하다.
- [0152] C 함량은 일반적으로 산소 스트림 중 견본의 연소 후 생성된  $\text{CO}_2$  가스의 IR 검출(Juwe 제조의 Leco CS230 또는 CS-mat 6250 이용)을 통해 ASTM E1019에 기초한 방법에 의해 측정한다.
- [0153] 질소 함량은 바람직하게는 1.5 g/100 g 이하, 바람직하게는 0.01~1.2 g/100 g이다.

- [0154] 산소 함량은 바람직하게는 1.3 g/100 g 이하이고, 바람직하게는 0.3~0.65 g/100 g이다.
- [0155] N 및 O는 흑연 오븐에서 견본을 약 2100℃로 가열하여 측정된다. 여기서 견본에 포함된 산소가 CO로 전환되어 IR 검출기에 의해 측정된다. 반응 조건 하에서 N 함유 화합물로부터 유리된 N이 캐리어 gas와 함께 배출되고, 이를 열 전도도(TC) 검출기에 의해 검출하여 기록한다(양 방법은 ASTM E1019에 기초함).
- [0156] 탭(tap) 밀도는 바람직하게는 2.5~5 g/cm<sup>2</sup>, 특히 2.7~4.4 g/cm<sup>2</sup>이다. 이는 일반적으로 분말이 예컨대 용기에의 충전 및 진동에 의해 압착된 후의 밀도를 의미한다.
- [0157] 더 바람직한 철 분말은 인산철, 아인산철 또는 SiO<sub>2</sub>의 표면 코팅을 가질 수 있다.
- [0158] DIN ISO 9277에 따른 BET 표면적은 바람직하게는 0.1~10 m<sup>2</sup>/g, 특히 0.1~5 m<sup>2</sup>/g이고, 바람직하게는 0.2~1 m<sup>2</sup>/g, 특히 0.4~1 m<sup>2</sup>/g이다.
- [0159] 특히 양호한 철 입자의 분포를 얻기 위해서는, 중합체를 포함하는 마스터배치를 사용할 수 있다. 이 목적에 적절한 중합체는 폴리올레핀, 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 같은 것들이고, 여기서의 마스터배치 중합체가 성분 A)와 동일한 것이 바람직하다. 중합체 중 철의 질량 기준 비율은 일반적으로 15~80 질량%, 바람직하게는 20~40 질량%이다.
- [0160] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 E)로서, 0.05~3 중량%, 바람직하게는 0.1~1.5 중량%, 특히 0.1~1 중량%의 Cu 안정화제, 바람직하게는 Cu(I) 할라이드, 특히 알칼리 금속 할라이드, 바람직하게는 KI과의 혼합물, 특히 1:4 비율의 혼합물을 포함한다.
- [0161] 사용되는 1가 구리의 바람직한 염은 아세트산제1구리, 염화제1구리, 브롬화제1구리 및 요오드화제1구리이다. 재료는 이를 폴리아미드를 기준으로 5~500 ppm, 바람직하게는 10~250 ppm의 구리의 양으로 포함한다.
- [0162] 구리가 폴리아미드에 분자로 분포하여 존재할 때 유리한 특성이 특히 얻어진다. 폴리아미드를 포함하고 1가 구리의 염을 포함하고 고상의 균질한 용액 형태의 알칼리 금속 할라이드를 포함하는 농축물을 몰딩 조성물에 첨가하는 경우, 이것이 달성된다. 예로서, 통상적인 농축물은 79~95 중량%의 폴리아미드, 및 21~5 중량%의, 요오드화구리 또는 브롬화구리 및 요오드화칼륨으로 구성된 혼합물로 구성된다. 고상의 균질 용액 중 구리 농도는 용액의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.3~3 중량%, 특히 0.5~2 중량%이고, 요오드화제1구리 대 요오드화칼륨의 몰비는 1~11.5, 바람직하게는 1~5이다.
- [0163] 특히 적절한 농축물은 PA6 및/또는 PA66을 사용하는 것들이다.
- [0164] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 F)로서, 100 ppm~5 중량%, 바람직하게는 500 ppm~1 중량%, 특히 0.01~0.3 중량%의 인 함유 무기산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 유도체 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0165] 바람직한 산은 인의 옥소산, 예컨대 차아인산(포스핀산), 아인산, 인산 및 이들의 혼합물이다.
- [0166] 이들 염에 적절한 금속 양이온은 전이 금속 양이온 또는 알칼리 금속 양이온 또는 알칼리 토금속 양이온이고, 여기서의 칼슘, 바륨, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 망간, 알루미늄 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0167] 특히 바람직한 염은 차아인산나트륨, 차아인산망간(II) Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 차아인산알루미늄 및 이들의 혼합물이다.
- [0168] 인의 옥소산의 적절한 바람직한 에스테르 유도체(아인산염 또는 이의 염)은 치환기로서 1~4개의 탄소 원자를 갖는 동일 또는 상이한 알킬 라디칼, 또는 6~14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 보유하는 것들이다.
- [0169] 바람직한 화합물의 예는 BASF SE로부터 Irgamod®로서 얻을 수 있는 아인산칼슘, 및 BASF SE로부터 Irgamod® 295로서 얻을 수 있는 아인산디에틸이다.
- [0170] 본 발명에서, 열가소성 몰딩 조성물은 성분 G)로서, 0~2 중량%의 1 이상의 폴리에틸렌이민 단독 중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. G)의 비율은 바람직하게는 A)~H)를 기준으로 0.01~2 중량%, 특히 0.1~1 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1~0.5 중량%이고, 여기서의 분지쇄형 폴리에틸렌이민이 바람직하다.
- [0171] 본 발명의 목적을 위해, 표현 "폴리에틸렌이민"은 예로서 키워드 "아지리딘"으로 Ullmann Electronic Release에서의 공정에 의해 또는 WO-A 94/12560에 따라 얻을 수 있는 단독 중합체 또는 공중합체를 의미한다.
- [0172] 단독 중합체는 일반적으로 분해되어 산을 제공하는 화합물, 또는 루이스산 또는 다른 산의 존재 하에, 수용액 또는 유기 용액 중에서 에틸렌이민(아지리딘)의 중합을 통해 얻을 수 있다. 이들 단독 중합체는 일반적으로 1차, 2차 및 3차 아미노기를 약 30%:40%:30%의 비로 포함하는 분지쇄형 중합체이다. 아미노기의 분포는 일반적

으로  $^{13}\text{C}$  NMR 분광학에 의해 측정할 수 있다. 이는 바람직하게는 1/0.7-1.4/0.3-1.1 내지 1/0.8-1.3/0.5-0.9이다.

[0173] 사용되는 공단량체는 바람직하게는 2개 이상의 아미노 작용기를 갖는 화합물이다. 적절한 공단량체의 언급할 수 있는 예는 알킬렌 라디칼에 2~10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디아민이며, 여기서는 에틸렌디아민 및 프로필렌디아민이 바람직하다. 추가로 적절한 공단량체는 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌헵타민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라민, 디헥사메틸렌트리아민, 아미노프로필에틸렌디아민 및 비스아미노프로필에틸렌디아민이다.

[0174] 폴리에틸렌이민의 평균 분자량(중량 평균)은 일반적으로 100~3,000,000, 바람직하게는 500~2,000,000(광 산란에 의해 측정)이다. 바람직한 분자량  $M_w$ 는 700~1,500,000, 특히 1,000~500,000이다.

[0175] 다른 적절한 화합물은 폴리에틸렌이민과 작용기로서 1 이상의 할로히드린 단위, 글리시딜 단위, 아지리딘 단위, 이소시아네이트 단위, 또는 하나의 할로겐 원자를 갖는 이작용성 또는 다작용성 가교제의 반응을 통해 얻을 수 있는 가교된 폴리에틸렌이민이다. 언급할 수 있는 예는 2~100개의 산화에틸렌 단위 및/또는 산화프로필렌 단위를 갖는 폴리알킬렌 글리콜의 에피클로로히드린 또는 비스클로로히드린 에테르, 및 DE-A 19 93 17 20 및 US 4 144 123에 기재된 화합물이다. 가교된 폴리에틸렌이민의 제조 공정은 특히 상기 언급한 명세서, 및 또한 EP-A 895 521 및 EP-A 25 515로부터 공지되어 있다.

[0176] 그래프트된 폴리에틸렌이민도 적절하며, 사용할 수 있는 그래프트화제(grafting agent)는 폴리에틸렌이민의 아미노 또는 이미노 기와 반응할 수 있는 화합물 중 임의의 것을 포함한다. 적절한 그래프트화제 및 그래프트된 폴리에틸렌이민의 제조 공정은 예로서 EP-A 675 914에 기재되어 있다.

[0177] 본 발명의 목적에 또한 적절한 폴리에틸렌이민은 일반적으로 폴리에틸렌이민과 카르복실산, 이의 에스테르 또는 무수물, 또는 카르복사미드, 또는 카르보닐 할라이드의 반응을 통해 얻을 수 있는 아미드화 중합체이다. 폴리에틸렌이민쇄 내 아미드화 질소 원자의 비율의 함수로서, 아미드화 중합체를 이어서 언급한 가교제를 사용하여 가교시킬 수 있다. 후속 가교 반응에 이용 가능한 충분한 1차 및/또는 2차 질소 원자가 존재하도록, 아미노 작용기의 30% 이상이 여기서는 아미드화되는 것이 바람직하다.

[0178] 다른 적절한 화합물은 예로서 폴리에틸렌이민과 산화에틸렌 및/또는 산화프로필렌의 반응을 통해 얻을 수 있는 알콕시화 폴리에틸렌이민이다. 이러한 알콕시화 중합체도 이어서 가교시킬 수 있다.

[0179] 언급할 수 있는 본 발명의 다른 적절한 폴리에틸렌이민은 히드록시기를 포함하는 폴리에틸렌이민, 및 양쪽성 폴리에틸렌이민(음이온기의 혼입) 및 또한 일반적으로 장쇄 탄화수소 라디칼을 중합체쇄에 혼입하여 얻어지는 친지성 폴리에틸렌이민이다. 이들 폴리에틸렌이민의 제조 공정은 당업자에게 공지되어 있으며, 따라서 이와 관련한 추가의 상세 설명은 상당수 존재한다.

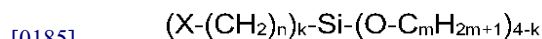
[0180] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 H)로서, 60 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0181] 언급할 수 있는 섬유 또는 미립자 충전제 H)는 1~50 중량%, 특히 5~40 중량%, 바람직하게는 10~40 중량%의 양으로 사용되는 탄소 섬유, 유기 섬유, 유리 구슬, 비정질 실리카, 규산칼슘, 메타규산칼슘, 탄산마그네슘, 카울린, 초크, 분말 석영, 마이카, 황산바륨 및 장석(feldspar)이다.

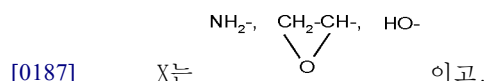
[0182] 언급할 수 있는 바람직한 섬유 충전제는 탄소 섬유, 아라미드 섬유 및 티탄산칼륨 섬유이고, E 유리 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이들은 조방사(roving)로서 또는 상업적으로 입수 가능한 절단 유리(chopped glass)의 형태로 사용될 수 있다.

[0183] 섬유 충전제는 열가소성과의 양립성을 개선하기 위해 실란 화합물로 표면 예비 처리될 수 있다.

[0184] 적절한 실란 화합물은 하기 화학식을 갖는다:

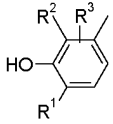


[0186] 식 중,



- [0188] n은 2~10, 바람직하게는 3~4의 정수이고,
- [0189] m은 1~5, 바람직하게는 1~2의 정수이며,
- [0190] k는 1~3, 바람직하게는 1의 정수이다.
- [0191] 바람직한 실란 화합물은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노부틸트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란 및 아미노부틸트리에톡시실란, 및 또한 글리시딜기를 치환기 X로서 포함하는 상당하는 실란이다.
- [0192] 표면 코팅에 일반적으로 사용되는 실란 화합물의 양은 0.01~2 중량%, 바람직하게는 0.025~1.0 중량%, 특히 0.05~0.5 중량%(H 기준)이다.
- [0193] 장 유리 섬유도 성분 H)로서 적절하고, 이들은 조방사로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 조방사로서 사용되는 유리 섬유의 직경은 6~20  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10~18  $\mu\text{m}$ 이고, 여기서 유리 섬유의 단면은 원형, 타원형 또는 다각형이다. 특히, E 유리 섬유가 본 발명에 사용된다. 그러나, 다른 유형의 유리 섬유, 예컨대 A, C, D, M, S 또는 R 유리 섬유 중 임의의 것 또는 이의 임의의 소정 혼합물, 또는 E 유리 섬유와의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0194] L/D(길이/직경) 비는 100~4,000, 특히 350~2,000, 매우 특히 350~700인 것이 바람직하다.
- [0195] 침상 광물 충전제도 적절하다.
- [0196] 본 발명의 목적을 위해, 침상 광물 충전제는 바늘 특성이 강하게 발현된 광물 충전제이다. 예는 침상 규회석이다. 광물은 바람직하게는 L/D(길이 대 직경) 비가 8:1~35:1, 바람직하게는 8:1~11:1이다. 광물 충전제는 적절한 경우 상기 언급한 실란 화합물로 예비 처리할 수 있지만, 예비 처리는 필수적이지는 않다.
- [0197] 언급할 수 있는 다른 충전제는 카올린, 소성 카올린, 규회석, 탈크 및 초크, 및 또한 층상 또는 침상 나노 충전제이며, 이의 양은 바람직하게는 0.1~10%이다. 이 목적에 바람직한 재료는 뵘사이트(boehmite), 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 질석(vermiculite), 헥토라이트 및 라포나이트(laponite)이다. 층상 나노 충전제는 종래 기술 방법에 의해 유기적으로 개질하여 유기 결합제와의 양호한 친화성을 부여한다. 층상 또는 침상 나노 충전제의 본 발명의 나노 복합체에의 첨가는 기계적 강도의 추가의 증가를 제공한다.
- [0198] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 H)로서, 0.05~3 중량%, 바람직하게는 0.1~1.5 중량%, 특히 0.1~1 중량%의 윤활제를 포함할 수 있다.
- [0199] 10~44개의 탄소 원자, 바람직하게는 12~44개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 에스테르 또는 아미드, 또는 Al, 알칼리 금속, 또는 알칼리 토금속 염이 바람직하다.
- [0200] 금속 이온은 바람직하게는 알칼리 토금속 및 Al이고, Ca 또는 Mg가 특히 바람직하다.
- [0201] 바람직한 금속 염은 스테아르산Ca 및 몬탄산Ca, 및 또한 스테아르산Al이다.
- [0202] 임의의 소정 혼합비의 다양한 염의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0203] 카르복실산은 일염기성 또는 이염기성일 수 있다. 언급할 수 있는 예는 펠라르곤산, 팔미트산, 라우르산, 마르가르산, 도데칸디온산, 베헨산, 특히 바람직하게는 스테아르산, 카프르산 및 또한 몬탄산(30~40개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 혼합물)이다.
- [0204] 지방족 알콜은 1가 내지 4가일 수 있다. 알콜의 예는 n-부탄올 또는 n-옥탄올, 스테아릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리스리톨이며, 글리세롤 및 펜타에리스리톨이 바람직하다.
- [0205] 지방족 아민은 일염기성 내지 삼염기성일 수 있다. 이의 예는 스테아릴아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디(6-아미노헥실)아민이며, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민이 특히 바람직하다. 바람직한 에스테르 또는 아미드는 상당하는 이스테아르산글리세롤, 삼스테아르산글리세롤, 디스테아르산에틸렌디아민, 일팔미트산글리세롤, 삼라우르산글리세롤, 일베헨산글리세롤 및 사스테아르산펜타에리스리톨이다.
- [0206] 다양한 에스테르 또는 아미드, 또는 에스테르와 아미드의 혼합물을 임의의 소정 혼합비로 병용할 수도 있다.
- [0207] 적절한 입체 장애 페놀 H)는 원칙적으로 페놀 구조를 가지며 페놀 고리 상에 1 이상의 벌키한 기를 갖는 화합물 중 임의의 것이다.

[0208] 예로서, 하기 화학식의 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다:



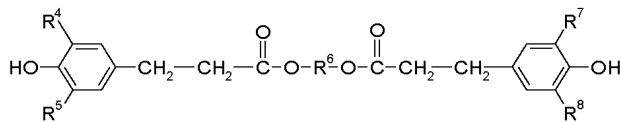
[0209]

[0210] 상기 식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬기, 치환된 알킬기 또는 치환된 트리아졸기이며, 여기서 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일 또는 상이할 수 있고, R<sup>3</sup>은 알킬기, 치환된 알킬기, 알콕시기 또는 치환된 아미노기이다.

[0211] 언급한 유형의 산화 방지제는 예로서 DE-A 27 02 661(US-A 4 360 617)에 기재되어 있다.

[0212] 바람직한 입체 장애 페놀의 다른 군은 치환된 벤젠카르복실산, 특히 치환된 벤젠프로피온산으로부터 유도된 것들이다.

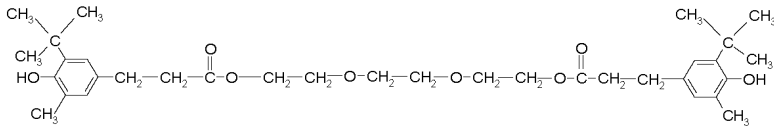
[0213] 이러한 부류로부터의 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다:



[0214]

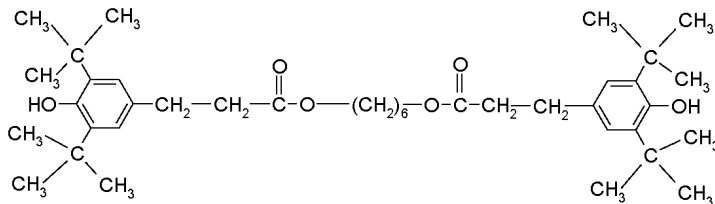
[0215] 상기 식 중, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 서로 독립적으로 치환기(이들 중 1 이상은 별키한 기임)를 가질 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬기이고, R<sup>6</sup>은 1~10개의 탄소 원자를 가지며 주쇄가 또한 C-O 결합을 가질 수 있는 2가 지방족 라디칼이다.

[0216] 이 화학식에 해당하는 바람직한 화합물은 하기의 것이다:



[0217]

[0218] (BASF SE 제조의 Irganox® 245)



[0219]

[0220] (BASF SE 제조의 Irganox® 259)

[0221] 하기 모두를 입체 장애 페놀의 예로서 언급할 수 있다:

[0222] 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리스리틸 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 디스테아릴 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 2,6,7-트리옥사-1-포스파비시클로[2.2.2]옥트-4-일메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐-3,5-디스테아릴티오트리아질아민, 2-(2'-히드록시-3'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질디메틸아민.

[0223] 특히 효과적인 것으로 밝혀지고 이에 따라 바람직하게 사용되는 화합물은 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(Irganox® 259), 펜타에리스리틸 테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 및 또한 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트(Irganox® 1098), 및 특히 양호한 적절성을 갖는 Ciba Geigy 제조의 상기 기재된 제품 Irganox® 245이다.

- [0224] 개별적으로 또는 혼합물로서 사용할 수 있는 산화 방지제 H)의 포함량은 몰딩 조성물 A)~G)의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 3 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량% 이하, 특히 0.1~1 중량%이다.
- [0225] 일부 경우, 1개 이하의 입체 장애 기를 페놀성 히드록시기에 대해 오르토 위치에 갖는 입체 장애 페놀이 특히 비교적 장기간에 걸쳐 희미한 조명(diffuse light)에 보관시의 변색성을 평가할 때 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0226] 바람직한 성분 H)는 P 함유 치환기 뿐 아니라 입체 장애 페놀 시스템을 가지며, 예로서 BASF SE 제조의 Irgafos®168, Irgafos® TPP, Irgafos® TNPP 또는 Irgafos® P-EPQ(아인산염)로서 상업적으로 입수 가능하다.
- [0227] 본 발명의 몰딩 조성물은 성분 H)로서, 0.05~5 중량%, 바람직하게는 0.1~2 중량%, 특히 0.25~1.5 중량%의 니그로신을 포함할 수 있다.
- [0228] 니그로신은 인둘린(indulin)과 관련되며 울 염색, 울 인쇄, 실크의 블랙 염색에, 가죽, 신발 광택제(shoe polish), 바니시, 플라스틱, 스토빙 래커(stoving lacquer), 잉크 등의 착색을 위해, 그리고 또한 검경 염료(microscopy dye)로서 사용되는 블랙 또는 그레이 페나진 염료(아진 염료)의 군의 일반적으로 다양한 구체예(수용성, 지용성, 석유 가용성)이다.
- [0229] 니그로신은 니트로벤젠, 아닐린 및 염화아닐린을 금속 철 및 FeCl<sub>3</sub>(Latin niger로부터의 명칭 = 블랙)과 함께 가열하여 산업적으로 얻어진다.
- [0230] 성분 H)는 유리 염기의 형태로 또는 그 외에 염(예컨대 염화수소염)의 형태로 사용할 수 있다.
- [0231] 니그로신과 관련된 추가의 상세 설명은 예컨대 electronic Lexikon Roempp Online [Roempp's On-line Encyclopedia], Version 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006에서 키워드 "Nigrosin"으로 찾을 수 있다.
- [0232] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 성분 H)로서 종래의 가공 보조제, 예컨대 안정화제, 산화 지연제, 열에 의한 분해 및 자외선광에 의한 분해를 방지하는 제제, 윤활제 및 이형제, 착색제, 예컨대 염료 및 안료, 조핵제(nucleating agent), 가스제 등을 포함할 수 있다.
- [0233] 산화 지연제 및 열 안정화제로서 언급할 수 있는 예는 열가소성 몰딩 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 농도의, 입체 장애 아인산염(예컨대 TAD), 히드로퀴논, 방향족 2차 아민, 예컨대 디페닐아민, 이들 군의 다양한 치환된 대표물, 및 이들의 혼합물이다.
- [0234] 언급할 수 있는 UV 안정화제는 다양한 치환된 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸 및 벤조페논이며, 이들은 일반적으로 몰딩 조성물을 기준으로 2 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- [0235] 첨가할 수 있는 착색제는 무기 염료, 예컨대 이산화티탄, 울트라마린 블루, 산화철 및 카본블랙, 및 또한 유기 염료, 예컨대 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌 및 또한 염료, 예컨대 안트라퀴논이다.
- [0236] 언급할 수 있는 방염제는 인, 및 P 및 N 함유 화합물이다.
- [0237] 사용될 수 있는 조핵제는 페닐아인산나트륨, 산화알루미늄, 이산화규소, 및 또한 바람직하게는 탈크 분말이다.
- [0238] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 출발 성분을 종래의 혼합 장치, 예컨대 스크류를 기반으로 하는 압출기, 브라벤더(Brabender) 믹서 또는 밴버리 믹서에서 혼합한 후 이를 압출하는 것에 의한, 그 자체로 공지된 공정에 의해 제조할 수 있다. 압출물을 냉각시키고 분쇄할 수 있다. 개별 성분을 예비 혼합한 후 나머지 출발 물질을 개별적으로 및/또는 마찬가지로 혼합된 형태로 첨가하는 것도 가능하다. 혼합 온도는 일반적으로 230~320℃이다.
- [0239] 다른 바람직한 조각 모드에 있어서, 성분 B)~G), 및 또한 적절한 경우 H)를 혼합하고, 배합하고, 예비 중합체와 함께 펠렛화할 수 있다. 결과로 나온 펠렛을 그 다음 소정 점도에 도달할 때까지 성분 A)의 용점 이하의 온도에서 불활성 가스 하에서 연속식으로 또는 회분식으로 고상 축합시킨다.
- [0240] 장 유리 섬유로 보강된 본 발명의 폴리아미드 몰딩 조성물은 세장형 장섬유로 보강된 펠렛의 공지된 제조 공정에 의해, 특히 연속 섬유 스트랜드(조방사)를 중합체 용융물로 완전히 포화시킨 후 냉각 및 절단하는 폴트루전(pultrusion)에 의해 제조할 수 있다. 바람직하게는 펠렛 길이가 3~25 mm, 특히 5~14 mm인, 이러한 식으로 얻어진 세장형 장섬유로 보강된 펠렛을 일반적인 가공 방법(예컨대 사출 성형, 압축 성형)에 의해 추가로 가공하여 몰딩을 얻을 수 있다.

- [0241] 펠트루전 후의 펠렛의 바람직한 L/D 비는 바람직하게는 2~8, 특히 3~4.5이다.
- [0242] 비공격적(non-aggressive) 가공 방법을 이용함으로써 몰딩에서 특히 양호한 특성을 달성할 수 있다. 표현 "비공격적"은 본 명세서의 문맥에서 특히, 과잉의 섬유 파단 및 부수적인 섬유 길이의 심한 감소의 실질적인 감소를 의미한다. 사출 성형의 경우, 이는 직경이 크고 압축 비가 낮은, 특히 2보다 작은 스크류, 및 치수가 큰 (generously dimensioned) 노즐 채널 및 공급 채널의 선호적인 사용을 의미한다. 주의를 기울여야 하는 보완적인 인자는, 세장형 펠렛을 빠르게 용융시키도록(접촉 가열) 높은 실린더 온도가 사용되는 것, 및 섬유가 전단 (shear)에 과잉으로 노출되어 과잉 분쇄되지 않는 것이다. 이들 기준을 본 발명에서 채용시, 단섬유로 보강된 몰딩 조성물로부터 제조된 필적하는 몰딩에 비해 평균 섬유 장 몰딩이 얻어진다. 이는 특히 인장 계수 및 탄성 계수, 최종 인장 강도 및 노치(notched) 내충격성과 관련된 특성에서의 추가의 개선을 제공한다.
- [0243] 예컨대 사출 성형을 통한 몰딩의 가공 후의 섬유 길이는 일반적으로 0.5~10 mm, 특히 1~3 mm이다.
- [0244] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 특히 압출 중공 성형 공정(SD 흡인 중공 성형 또는 3D 적용 공정) 또는 사출 신장 중공 성형에서의 양호한 용융 강도 및 양호한 가공성과 함께, 양호한 기계적 특성, 및 또한 현저히 개선된 용접선 강도 및 표면, 및 또한 열 안정성(특히 HAR)을 특징으로 한다.
- [0245] 이들 재료는 임의의 유형의 몰딩의 제조에 적절하다.
- [0246] 일부 예를 하기에 언급한다:
- [0247] - 파이프
- [0248] - 저장기(reservoir)/탱크
- [0249] - 터보 차저(turbo-charger) 파이프(차가운 쪽 및 뜨거운 쪽), (차지-에어 파이프)
- [0250] - 에어 덕트
- [0251] - 통풍 호스/파이프(예컨대 크랭크실용)
- [0252] - 태양열 에너지/열 교환기
- [0253] - 공기 조절 기술
- [0254] - 컴프레서/컴팩션(compaction)/펌프
- [0255] - 오븐
- [0256] - 과열 스틱
- [0257] - 오일 통기 또는 냉각수용 파이프 및 호스
- [0258] - 공기 조절용 파이프 및 호스
- [0259] - 벨로우(bellow)
- [0260] - 공명기 하우징
- [0261] - 예컨대 충격 흡수기용 캡슐, 슬리브
- [0262] - 케이싱
- [0263] - 축압기
- [0264] **실시예**
- [0265] 하기 성분을 사용하였다:
- [0266] 성분 A/1
- [0267] ISO 307에 따라 25°C에서 96 중량% 황산 중 0.5 중량% 용액에서 측정된 고유 점도 IV가 205 ml/g인 나일론-6,6(BASF SE 제조의 Ultramid® A34 사용).
- [0268] 성분 A/2
- [0269] IV가 250 ml/g인 PA 6(BASF SE 제조의 Ultramid® B40).

- [0270] 성분 B)
- [0271] 아연으로 약 70% 정도로 중화된 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체(90/10)(DuPont 제조의 Surlyn®)
- [0272] 성분 C)
- [0273] 스티렌-말레산 무수물 공중합체(3:1)(Cray Valley 제조의 SMA® 3000P)
- [0274]  $M_w = 9500 \text{ g/mol}$
- [0275]  $M_n = 3800 \text{ g/mol}$
- [0276] 성분 D)
- [0277] PA 66 중 25% 마스터배치 형태로 사용된, Fe, C, N 및 O 함량의 측정을 위한 설명의 철 분말 CAS No. 7439-89-6(11 페이지 참조).

Fe	g/100 g	97.7 이상	IR 검출
C	g/100 g	1.0 이하	IRS
N	g/100 g	1.0 이하	TCD
O	g/100 g	0.6 이하	IRS

- [0278]
- [0279] 입자 크기 분포: (Beckmann LS13320을 이용한 레이저 산란)
- [0280]  $d_{10}$  1.4~2.7  $\mu\text{m}$
- [0281]  $d_{50}$  2.9~4.2  $\mu\text{m}$
- [0282]  $d_{90}$  6.4~9.2  $\mu\text{m}$
- [0283] BET 표면적 0.44  $\text{m}^2/\text{g}$ (DIN ISO 9277)
- [0284] 성분 E)
- [0285] 1:4의 비의 CuI/KI(PA 6 중 20% 마스터배치)
- [0286] 성분 F)
- [0287]  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{x} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- [0288] 성분 G)

Lupsdol®	WF
$M_w$	25,000
1차/2차/3차 아민	1/1.2/0.76

- [0289]
- [0290] Lupasol® = BASF SE의 등록 상표
- [0291]  $^{13}\text{C}$  NMR 분광학을 1차/2차/3차 아민 비의 결정에 이용하였다.
- [0292] 성분 H/1
- [0293] 유리 섬유(두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 절단 유리 섬유).
- [0294] 성분 H/2
- [0295] 니그로신(PA 6 중 40%)
- [0296] 물딩 조성물(<0.05%로 예비 건조)을 처리량 10 kg/h 및 약 280°C의 플랫폼 온도 프로파일로 (ZSK) MC26에서 제조하였다.
- [0297] - 회전 속도 300 rpm

- [0298] - 다이 직경 4 mm
- [0299] 하기 측정을 실시하였다:
- [0300] 조도 측정 Rz
- [0301] Rz는 DIN EN ISO 4287에 따른 최대 조도 프로파일 높이로서 알려진 것이다.
- [0302] Rz는 5개의 개별 측정으로부터 얻은 최대 프로파일 높이로부터의 산술 평균으로서 결정되었다.
- [0303] 개별 측정에 대한 샘플링 길이  $I_r$ 는 2.5 mm, 컷오프 파장은  $\lambda_c = 2.5$  mm, 횡단 길이  $l_t$ 는 15 mm이고, 총 측정 길이는  $I_n = 12.5$  mm였다. 횡단 속도  $v_t$ 는 0.5 mm/s였다. TK300 센서(Hommelwerke)를 이용하였고, 센서 팁 직경  $r_{SP_{max}}$ 는 5  $\mu$ m였고, 디지털화 간격  $\Delta x_{max}$ 는 1.5  $\mu$ m였다.
- [0304] 등급 4: < 30  $\mu$ m
- [0305] 등급 3: 30~50  $\mu$ m
- [0306] 등급 2: 50~70  $\mu$ m
- [0307] 등급 1: > 70  $\mu$ m
- [0308] 새김(sagging) 시험 - 패리슨(parison)의 안정성
- [0309] 모세관 유량계에 의한 튜브의 수직 압출, 및 압출을 중지한 후의 고유 중량 하에서의 튜브 직경 및 길이 변화의 모니터링
- [0310] 이 목적을 위해 환형 다이(치수: 원통형 깍 내의 길이 L 10 mm, 내경: 8 mm, 외경 9 mm)를 Goettfert 제조의 모세관 유량계와 함께 사용하였다.
- [0311] 실험 변수:
- [0312] Goettfert Rheograph 2003 모세관 유량계
- [0313] 온도: 275 °C
- [0314] 유량계 내 용융 시간: 5 min
- [0315] 저장기 직경: 12 mm
- [0316] 램(ram) 전진 속도: 20 mm/s
- [0317] 압출 시간: 5 s
- [0318] 절차:
- [0319] 30 g의 중합체를 275°C에서 Goettfert Rheograph 2003에 충전하였다.
- [0320] 용융 후 램을 이용하여 견본을 압축하였다.
- [0321] 스케일 지시기가 17.2 cm가 될 때까지 램을 하향 이동시켰다.
- [0322] 그 다음, 다이 출구를 세척하고, 램들 17 cm로 하향 이동시켰다.
- [0323] 여기서 다이 아래쪽에 약 1 cm 길이의 압출 스트랜드가 형성되었고, 이는 제거하지 않았다.
- [0324] 5 분의 용융 시간 후, 기계가 5 분 동안 20 mm/s에서 램 전진을 개시하였다. 다이로부터 배출된 스트랜드를 비디오 카메라로 촬영하였다.
- [0325] 필름에서 램의 중지를 확인하기 위해, 레이저 포인터를 압출 공정의 지속 기간 동안 필름에 (수동으로) 투영하였다. 스트랜드 뒤의 견본을 확인하는 저울에 의해, 필름의 후속 검사를 통해 램이 중지된 순간의 스트랜드 길이를 평가할 수 있었다.
- [0326] 스트랜드의 새김이 중지되자 마자, 촬영을 중지하고, 시험을 종료하였다.
- [0327] 결과로 나온 튜브를 냉각 후 제거하였다.

[0328] 견본 스트랜드의 중량, 길이 및 직경을 측정하였다.

[0329] 직경에 대해, 캘리버(caliber) 게이지를 이용하여 견본 상의 구슬 아래 약 2 cm의 최대 직경을 측정하였다.

[0330] 평가:

[0331] 패리슨의 내변형성을 새깅 비 SR의 계산을 통해 정량하였다. SR은, 완전한 냉각 후의 튜브의 길이(L2)로의 압출 시간(L1) 5 초 후 램 전진이 종료된 후에, 압출된 튜브의 길이의 비를 계산하는 것을 수반한다:

$$SR = \left( \frac{L2}{L1} - 1 \right) \cdot 100 \%$$

[0332]

중공 몰딩 성능의 시각적 평가

[0333]

기준:

[0334]

1. 패리슨의 새깅(전체 부재 길이에 대한 벽 두께의 축 차이).

[0335]

2. 다이로부터의 출구 상의 팽윤[여기서 팽윤은 부재 내 (소정 다이 간극에 대한) 평균 벽 두께를 측정함].

[0336]

3. 표면 품질, 내부 및 외부.

[0337]

4. 스파이더의 용접선 하류의 용접

[0338]

등급 매기기: 1(결함) 내지 5(매우 양호)

[0339]

기계적 물성:

[0340]

인장 시험을 ISO 5274-2에 따라 500 및 1,000 시간 동안 200℃에서, 그리고 또한 500 및 1,000 시간 동안 220℃에서 열 노화 전후에 실시하였다.

[0341]

하기 표는 몰딩 조성물의 구성 및 시험 결과를 나타낸다.

[0342]

표 1

실시에	성분(중량%)									
	A/1	B	C	D	E	G	H/1	F	A/2	H/2
비교예 1	64	20	1				15			
비교예 2	69.25			4	1.5	0.25	15		10	
비교예 3	48.25	20	1	4	1.5	0.25	15		10	
본 발명의 실시예 1	48.4	20	1	4	1.5		15	0.1	10	
본 발명의 실시예 2	46.5	20	1	4	1.5		15	0.1	10	1.9
본 발명의 실시예 3	48.15	20	1	4	1.5	0.25	15	0.1	10	
본 발명의 실시예 4	46.25	20	1	4	1.5	0.25	15	0.1	10	1.9

[0343]

표 2

	새킹 비 SR [%]	표면 조도 RZ [등극]	중공 성형 성능 [등극]	열 노화 전의 인장 시험			200°C에서의 500 시간 동안의 열 노화 후의 인장 시험		
				항복 응력 [MPa]	파단 인장 변형률 [%]	탄성 계수 [MPa]	항복 응력 [MPa]	파단 인장 변형률 [%]	탄성 계수 [MPa]
비교예 1	3.6	2	4	193.64	6.0	4814	100.33	3.42	5180
비교예 2	> 100	4	1	128.17	3.01	5944	98.8	1.7	6405
비교예 3	> 100	3	1	107.79	7.5	4695	107.17	8.79	4854
본 발명의 실시에 1	9.3	3	5	99.65	9.04	4895	107.67	8.88	4994
본 발명의 실시에 2	10.6	3	5	96.61	6.91	4870	112.95	7.2	5092
본 발명의 실시에 3	7.4	4	4	9915	9.37	4914	107.4	9.24	4953
본 발명의 실시에 4	16.7	4	4	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정

표 3

	200°C에서의 1000 시간 동안의 열 노화 후의 인장 시험			220°C에서의 500 시간 동안의 열 노화 후의 인장 시험			220°C에서의 1000 시간 동안의 열 노화 후의 인장 시험		
	항복 응력 [MPa]	파단 인장 변형률 [%]	탄성 계수 [MPa]	항복 응력 [MPa]	파단 인장 변형률 [%]	탄성 계수 [MPa]	항복 응력 [MPa]	파단 인장 변형률 [%]	탄성 계수 [MPa]
비교예 1	67.19	1.6	5194	68.08	1.84	5036	45.37	1.33	4971
비교예 2	103.29	1.83	6362	99.66	1.68	6565	95.22	1.56	6684
비교예 3	103.17	7.25	4740	98.73	4.72	4889	105.59	4.42	4806
본 발명의 실시예 1	103.66	8.76	4858	99.85	8.7	4980	92.92	8.16	4849
본 발명의 실시예 2	108.2	7.04	5027	102.29	7.87	5069	96.6	4.5	4992
본 발명의 실시예 3	104.62	8.03	4846	100.68	7.81	4957	102.09	6.57	5017
본 발명의 실시예 4	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정	미측정