



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0133232
(43) 공개일자 2015년11월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 77/06</i> (2006.01) <i>C08K 7/14</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 51/06</i> (2006.01)
 <i>C08L 77/02</i> (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 <i>C08L 77/06</i> (2013.01)
 <i>C08K 7/14</i> (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7029658
 (22) 출원일자(국제) 2014년03월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년10월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2014/027451
 (87) 국제공개번호 WO 2014/152538
 국제공개일자 2014년09월25일
 (30) 우선권주장
 61/788,900 2013년03월15일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 버텔러스 스페셜티즈 인코포레이티드
 미국 46204 인디애나주 인디애나폴리스 스위트
 1800 노스 일리노이 스트리트 201
 (72) 발명자
 아두르, 아쇼크, 엠.
 미국, 오하이오 44145, 웨스트레이크 힐리어드 블
 러바드 31230
 (74) 대리인
 강명구</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **충격-개질된 폴리아미드 조성물**

(57) 요약

다음에 포함하는 폴리아미드 조성물: (i) 폴리아미드, (ii) 올레핀-말레산 무수물 공중합체 (그 자체로 또는 마스터 배치 형태로), 및 (iii) 충격 개질제 (또는 선택적인 상용화제를 가지는 탄성 중합체), 및 폴리아미드 조성물 제조 방법이 본 명세서에 개시되며, 이는 주변 및 낮은 온도에서의 강화된 충격 강도를 나타내고 우수한 열적, 인장 및 굴곡 특성으로 높게 평가된다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/0869 (2013.01)

C08L 51/06 (2013.01)

C08L 77/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 혼합물을 배합하는 단계를 포함하는 공정에 의하여 생성된 폴리아미드 조성물.

폴리아미드,

올레핀-말레산 무수물 공중합체, 및

충격 개질제.

청구항 2

다음의 단계를 포함하는 공정에 의해 생성된 폴리아미드 조성물:

(a) 캐리어 수지 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하는 마스터 배치 조성물 제조;

(b) 폴리아미드와 마스터 배치 조성물 및 충격 개질제 배합.

청구항 3

제2항에 있어서, 캐리어 수지는 충격 개질제인 폴리아미드 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 마스터 배치 제조는 다음의 단계를 포함하는 폴리아미드 조성물:

(a) 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 말레산 무수물 단량체, 탄성 중합체, 및 과산화물 촉매의 혼합물 제조; 및

(b) 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 존재 하에서 충격 개질제 형성.

청구항 5

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 조성물은 충격 개질제를 포함하지만 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하지 않는 제2 폴리아미드 조성물과 비교하여 적어도 하나의 향상된 기계적 특성을 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 향상된 기계적 특성은 충격 강도인 폴리아미드 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 폴리아미드 조성물은 폴리아미드와 비교하여 굴곡 탄성율, 파단 연신율, 및 인장 강도로 부터 선택된 적어도 하나의 추가적인 향상된 기계적 특성을 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아미드 조성물은 충격 개질제를 포함하지만 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하지 않는 제2 폴리아미드 조성물의 기계적 특성과 일치하는 기계적 특성을 가지며, 폴리아미드 조성물 중의 충격 개질제의 레벨은 제2 폴리아미드 조성물 중의 충격 개질제의 레벨보다 더 낮은 폴리아미드 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드는 나일론-6, 나일론 6-6, 나일론-6 및 나일론 6-6의 공중합체, 나일론-9, 나일론-10, 나일론-11, 나일론-12, 나일론 6-10, 방향족 폴리아미드, 탄성 중합체성 폴리아미드, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 폴리아미드 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드는 나일론-6, 나일론 6-6, 나일론-6 및 나일론 6 6의 공중합체, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 폴리아미드 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드는 재생된 폴리아미드인 폴리아미드 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-옥텐, 부타디엔, 스티렌, 이소프렌, 1-헥센, 1-도데센, 도데센-1, 및 1-테트라데센으로부터 선택되는 폴리아미드 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀은 에틸렌인 폴리아미드 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 1:1 교호 올레핀-말레산 무수물 공중합체인 폴리아미드 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 약 1000 내지 약 900,000 범위의 무게 평균 분자량을 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 약 60,000의 무게 평균 분자량을 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 약 400,000의 무게 평균 분자량을 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 안정제를 추가로 포함하는 폴리아미드 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 하나 이상의 안정제 각각은 아이오딘화 제일구리, 아이오딘화 포타슘, 트리스 (2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 및 N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피온아미드))로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 폴리아미드 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서, 하나 이상의 안정제 각각은 약 0.01 내지 약 1.0% w/w의 농도를 독립적으로 가지는 폴리아미드 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 상용화제를 추가로 포함하는 폴리아미드 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 탄성 중합체는 말레산 무수물 그래프트된 탄성 중합체인 폴리아미드 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, UV 안정제, 할로겐화된 또는 비-할로겐화된 난연제 첨가제, 보강재, 열 안정제, 광 안정제, 중합 조절제, 가소제, 윤활제, 유동성 개질제, 마찰 개질제, 블록킹 방지제, 산화 방지제, 대전 방지제, UV 흡수제, 안료, 및 염료로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 폴리아미드 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 보강재는: 유리, 탄소, 흑연, 셀룰로오스, 방향성 고융점 중합체로부터 제조된 미네랄 또는 섬유, 직물, 로빙 필라멘트, 튜브 및 원사인 폴리아미드 조성물.

청구항 25

제23항의 폴리아미드 조성물로부터 제조된 용품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 출원은 35 U.S.C. § 119(e)하에 2013년 3월 15일자 미국 가출원번호 제 61/788,900호의 우선권을 주장한다. 상기 문헌의 내용 전체는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.

배경 기술

[0003]

폴리아미드 (나일론) 열가소성 수지(Polyamide (nylon) thermoplastic resins)는 가공성 및 성능 특성의 우수한 균형을 제공하여, 이에 따라 널리 사용된다. 입수 가능한 많은 유형의 나일론 중, 가장 통상적으로 사용되는 나일론은 폴리아미드-6 및 폴리아미드-6, 6이다. 그러나, 이러한 수지에 있어 일부 최종-용도의 적용은 주변 또는 낮은 온도에서 향상된 충격 성능을 필요로 한다. 이러한 적용을 위해, 폴리아미드는 대체로 "강인화제"("toughener")로 또한 불리는 충격 개질제(impact modifier)에 의해 강인화된다. 충격 강도(impact strength) 또는 저항(resistance)의 형태로, 중합체 강인성(toughness)은 "파괴"("failure") 없이 급격한 부하의 인가를 견딜 수 있는 물질 또는 가공된 물품의 능력의 척도이다.

[0004]

이러한 목적을 위해 사용될 수 있는 예시적인 폴리아미드 충격 개질제는 그래프트된-말레산 무수물 탄성 중합체(elastomer) 또는 삼원 공중합체(terpolymer)이며, 여기서 말레산 무수의 레벨은 대체로 5% 미만이고 전형적으로는 0.8 내지 2%의 범위이다. 말레산-무수물 그래프트된 탄성 중합체의 종류로부터의 예로는 반응기 TPO로도 불리는 열가소성 올레핀 (TPO), 에틸렌 및 프로필렌으로부터 반응기에서 생산된 고무 공중합체 (EPR), 또는 에틸렌, 프로필렌 및 디엔-개질제의 고무 삼원 공중합체 (EPDM), 알파-올레핀 등과 에틸렌의 플라스틱머, 여기서 상기 모두는 오프-라인에서 말레산 무수물과 그래프트되며, 전형적인 말레산 무수물 함량이 1-5%의 범위인 에틸렌, 아크릴산 에스테르 및 말레산 무수물의 랜덤 삼원 공중합체이다. EPDM의 경우, 전형적으로 EPDM 고무의 제조에 현재 사용되는 디엔은 1-12% 레벨에서 디사이클로펜타디엔 (DCPD), 에틸리덴 노르보르넨 (ENB), 및 비닐 노르보르넨 (VNB)이 사용된다. 다른 예로는 부타디엔, 이소프렌, 프로필렌, 에틸렌, 부텐 및 옥텐과 같은 단량체의 공중합체로부터 생성된 말레산-무수물 그래프트된 올레핀 열가소성 탄성 중합체 (TPE)를 포함하고, 이는 성능에 있어서 탄성 중합체처럼 거동하지만 성능 열가소성과 같이 가공한다. 스티렌 유형의 개질제, 예컨대 그래프트된 말레산-무수기를 가지는 스티렌, 에틸렌 및 부틸렌의 선형 삼중-블록 공중합체가 또한 종종 사용된다. 충격 개질제의 또 다른 예로는 삼원 공중합체, 예컨대 에틸렌-아크릴레이트 에스테르-말레산 무수물 삼원 공중합체이고, 여기서 아크릴레이트 에스테르는 메틸, 프로필, 부틸 및 다른 아크릴레이트 에스테르이다. 강인화제 중의 나일론 및 탄성 중합체성 상이 제한되어 있거나 상호 작용을 하지 않는 경우에 강성의 폴리아미드 상(phase)에서부터 충격 에너지를 견딜 수 있는 탄성 중합체성 상으로 압력이 전달되지 않기 때문에, 말레산 무수물작용기를 상용화하지 않은 이러한 탄성 중합체성 물질은 화합물에 충격 강도 향상을 제공할 수 없음은 당업자에게 공지되어있다. 폴리아미드에 충격 저항을 제공하기 위한 이러한 말레산-그래프트된 탄성 중합체의 사용은

수 십 년간 상업적으로 사용되어 왔고 앞서 미국 특허 제 4,174,358호 및 4,594,386호에 기재되어 있다. 사용되
는 다른 충격 개질제는 The Dow Chemical Company의 Paraloid[®] 제품 라인과 같은 아크릴계 코어-셀 유형이다.
폴리아미드에 잘 작용하는 등급(grade)은 말레산 무수물펜던트기 또는 이소시아네이트기를 가지는 중합체 또는
공중합체이다. 때때로 설린(Surllyn)과 같은 이오노머 또한 폴리아미드 중의 충격 개질제로서 사용되지만, 오직
낮은 온도 충격이 요구되지 않는 최종 용도 적용을 위해서만 사용된다. 상용화제 (즉, 비혼화성 고분자 블렌드
에 첨가될 경우, 블렌드의 계면 특성을 변형시키고 이의 모폴로지를 안정화시키는 중합체 또는 공중합체)는 상
용화 작용기를 포함하지 않는 탄성 중합체성 물질과 함께 첨가될 수 있다.

[0005]

"우수한" 강인화제의 첨가는 15-25 중량% 사이의 레벨에서 사용될 경우 노치된 아이조드 충격 강도(notched
Izod impact strength) 동안 실온에서 800 J/m (15 ft-lb/in.) 초과와 전형적인 값을 가지며, 테스트 샘플의
"파단 없음("no break")를 야기한다. 노치된 아이조드 방법 또는 샤르피(Charpy) 충격 방법에 의해 측정된 충
격 강도는 테스트하는 온도에 따라 달라진다. 나일론 개질제의 사용은 실온에서 높은 강인성 값을 제공할 수 있
지만, 오직 -30 °C 아래에서 강인성의 낮은 레벨을 달성한다. 전형적으로, 더 많은 강인화제가 첨가될수록
특성, 예로써, 굴곡 탄성률 및 인장 강도가 상당히 감소하면서 강인화된 폴리아미드의 강성(stiffness), 그리고
연화점 및 열 변형 온도 (HDT)와 같은 열적 특성이 감소한다. 또한 근본적인 충격 개질제가 더 탄성 중합체성이
거나 이의 유리 전이 온도 (T_g)가 낮을수록 낮은 온도에서 이의 충격 강도는 더 우수하다. 강인화된 폴리아미드
가 유리 섬유, 규회석(wollastonite) 또는 탈크 미네랄 필러 및/또는 난연제와 같은 보강재(reinforcement)로
보강되어 폴리아미드 복합재를 형성하는 경우 물리적 특성에서 동일한 추세가 발견된다.

발명의 내용

[0006]

이러한 충격 개질제가 폴리아미드 내로 배합되는(compounded) 경우, 다른 특성, 예컨대 인장 강도, 인장
탄성률, 굴곡 탄성률 강도, 뿐만 아니라 열적 특성, 예컨대 열 변형 온도 (HDT) 및 연화점에 부정적인 영향을
미치는 것은 일반적으로 플라스틱 배합 산업에서 허용된다. 그러나 최종 사용자의 관점에서, 이러한 부정적인
효과를 완화시키는 재료 조성물을 가지는 폴리아미드 화합물의 필요성이 여전히 존재한다. 다른 기계적 특성의
현저한 감소를 유발하지 않고 (즉, 그러한 개질된 폴리아미드 화합물로부터 생성된 부품 및 그러한 조성물로부터
생성되어 성형 또는 압출된 용품의 충격 특성을 유지하거나 심지어 향상시킴), 폴리아미드 화합물의 높은 충
격 성능 값을 산출하는 조성물에 대한 필요성이 시장 내에 존재한다. 다음을 포함하는 폴리아미드 조성물이 본
명세서에 기재된다:

[0007]

a. 폴리아미드,

[0008]

b. 올레핀-말레산 무수물 공중합체 (직접적으로 또는 마스터 배치 배합물(master batch formulation)의 형태로
첨가될 수 있음), 및

[0009]

c. 충격 개질제 (또는 선택적인 상용화제를 가지는 탄성 중합체).

[0010]

또한 배합 압출기 내의 처리 온도에서 폴리아미드 조성물을 배합하여 실온 및 낮은 온도에서 높은 값의 충격 강
도를 가지는 충격 개질된 폴리아미드 생성이 본 명세서에 기재된다. 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물은
충격 개질제 단독으로 사용하여 제조된 폴리아미드 조성물과 비교하여 놀랍게 향상된 기계적 특성을 가진다.

[0011]

용어 "탄성 중합체성 물질"("elastomeric material") 및 "탄성 중합체" ("elastomer")는 본 명세서에서 상호
교환적으로 사용될 것이며 일반적으로 전형적인 탄성 중합체의 특성(약 200% 초과와 인장 신율, 파손을 나타내
지 않는 아이조드 충격 강도, 약 3% 아래의 결정화도, 및 0 °C 아래의 유리 전이 온도)을 나타내는 중합체 물질
을 지칭한다. 탄성 중합체로서 사용하는 예시적인 중합체는 에틸렌-아크릴레이트 에스테르 공중합체 (예로써,
에틸렌 및 n-부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 또는 에틸 아크릴레이트 등의 공중합체), 여기서 공-단량
체 함량은 18% 초과이며, 열가소성 올레핀 (TPO), 및 열가소성 탄성 중합체 (TPE)를 포함하지만, 이에 제한되지
는 않는다. TPO 및 TPE의 예로는 플라스토머, 플렉소머(flexomer), 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 (EPR), 에틸
렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체 고무 (EPDM), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 스티렌-에틸렌-부텐-스티렌 블록
공중합체 (SEBS)로 불리는 수화된 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-옥텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에
틸렌-4 메틸 펜텐-1 공중합체, 및 0.900 g/ml 아래의 비중을 가지는 에틸렌-부텐 공중합체 등을 포함한다. 보다
낮은 분자량 및 보다 높은 용융 지수를 가지는 등급의 선택은 처리 동안 고 토크(torque) 조건을 최소화할 수 있
을 수 있고 및/또는 보다 넓은 공정 창(pr ocess window)을 제공할 수 있다.

[0012]

선택적인 상용화제는 다음 중 하나로부터 선택된 그래프트된 작용기를 가지는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같

은 올레핀 반-결정성 열가소성 물질로부터 선택될 수 있다: 무수물, 산 염화물, 카르복실산, 이소시아네이트, 및 다른 반응기. 그러한 중합체의 예로는 Addivant의 Polybond[®] 1001 및 3200, DuPont의 Nucrel[®] 및 Fusabond[®], The Dow Chemical Co.의 Amplify[®] 및 Primacor[®], Exxon Mobil Chemicals의 Exxelor[®] 등이다.

[0013] 제3 성분(c)으로서 상용화제를 가지는 탄성 중합체가 사용될 수 있거나 기존의 충격 개질제가 사용될 수 있는 것이 본 명세서에 기재된다.

[0014] 조성물에 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 첨가함으로써 다른 기계적 특성, 예컨대 인장 강도, HDT 및 굴곡 탄성률의 향상과 함께, 높은 값의 충격 강도를 가지는 폴리아미드 조성물이 생성될 수 있는 놀라운 발견이 본 명세서에 기재된다. 충격 개질제의 단독 첨가와 관련된 이러한 다른 기계적 특성의 약화와는 대조적이다.

[0015] 폴리아미드를 가지며, 향상된 인장 강도, 충격 강도 및 다른 기계적 특성을 가지는 중합체 배합물의 형성을 위하여 매우 높은 반응성의 첨가제인 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 사용은 PCT 국제 출원 제 WO 2012/024268A1호 및 관련 미국 특허 출원 2013/0150517에 이미 기재되어 있다. 폴리아미드 조성물, 및 이의 제조 공정이 본 명세서에 기재되고, 여기서 폴리아미드, 충격 개질제 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 조합은 놀랍게도 폴리아미드 조성물 중의 충격 개질제를 포함하는 예상되는 부정적인 효과의 완화를 야기하고, 이에 따라 실온 및 낮은 온도에서 조성물에 기계적 특성, 예컨대 인장 강도, 인장 탄성률, 인장 신율, 굴곡 탄성률, 굴곡 강도, 열 뒤틀림 온도 (heat distortion temperature, HDT), 연화점 뿐만 아니라 충격 강도의 전체적인 바람직한 조합을 제공한다.

[0016] 또 다른 구체예에서, PCT 국제 출원 제 WO 2014/008330 A2호에 기재된 바와 같이 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 캐리어 수지(carrier resin)과 함께 사전 혼합되어 폴리아미드에 첨가될 수 있는 마스터 배치를 형성할 수 있다.

[0017] 하나 이상의 탄성 중합체 또는 강인화제 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체와 배합된 폴리아미드를 포함하는 중합체 배합물이 본 명세서에 기재된다. 상기 조성물은 단일 단계에서 모든 성분을 혼합하거나 마스터 배치 중에 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 혼합하고 이후 마스터 배치와 폴리아미드를 혼합함으로써 제조될 수 있는 것으로 인식된다. 마스터 배치 접근법의 일부 바람직한 바람직한 특징은 다음을 포함한다: 최종 조성물에 올레핀-말레산 무수물 공중합체 첨가제의 혼입의 향상된 균일성 및 가공 동안 최종 중합체 조성물의 처리 토크의 감소. 마스터 배치를 형성하기 위하여 사용되는 캐리어 수지의 바람직한 특징은 다음을 포함한다: 캐리어 수지는 첨가제와 반응하지 않고, 첨가제는 캐리어 수지로부터 상 분리를 하지 않고, 캐리어 수지는 배합되는 중합체로부터 상 분리를 하지 않고, 마스터 배치의 캐리어 수지는 처리 온도 및 전형적으로 폴리아미드 가공에 사용되는 가공 조건 하에서 열적으로 안정적으로 유지하고, 전체 조성물은 폴리아미드의 충격 및 강성을 향상시키는데 유용해야 한다. 또 다른 구체예에서, 폴리아미드 조성물은 올레핀-말레산 무수물 공중합체/탄성 중합체 마스터 배치를 배합함으로써 생성되고, 이는 탄성 중합체를 가지는 올레핀-말레산 무수물 공중합체와, 폴리아미드 또는 나일론 및 선택적으로 또 다른 탄성 중합체 및/또는 상용화제를 혼합함으로써 제조된다.

[0018] 본 명세서에 기재된 예시적인 구체예는 당업자에게 공지된 기기를 사용하여 배합하는 압출과 같은 가공 방법의 사용을 포함한다. 플라스틱 산업에서, 배합(compounding)은 하나 이상의 단계에서 하나 이상의 중합체와 하나 이상의 첨가제를 혼합하여 플라스틱 화합물을 생성하는 공정이다. 공급 원료는 펠릿, 분말 및/또는 액체일 수 있지만, 압출 및 사출 성형과 같은 다른 플라스틱-형성 공정에 사용될 수 있도록 생성물은 대체로 펠릿 형태이다.

[0019] 본 명세서에 기재된 방법의 다른 예시적인 구체예는 완성된 용품(article), 예컨대 필라멘트, 섬유, 필름, 시트, 및 성형 부품으로 혼합물을 배합하는 직접적인 압출을 포함한다. 배합하는 단계는 혼합물의 하나 이상의 성분 사이의 반응을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 다른 첨가제는 최종 용도 적용에 따라 사용될 수 있다. 그러한 첨가제는 하나 이상의 산화 방지제, UV 안정제, 또는 UV 흡수제, 할로겐화된 또는 비-할로겐화된 난연제 첨가제, 보강제, 예컨대 유리, 탄소, 흑연, 셀룰로오스 및 다른 천연 물질로부터 제조된 미네랄 또는 섬유, 직물, 로빙 필라멘트, 튜브 및 원사를 포함하고; 및/또는 방향성 고융점 중합체 (경우에 따라, 아라미드(aramid)로 지칭됨)가 포함된다. 가스제, 윤활제, 유동성 개질제, 마찰 개질제, 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제가 또한 선택적으로 첨가될 수 있다. 예시적인 첨가제로는 착색제, 열 안정제, 광 안정제, 중합 조절제, 가스제, 윤활제, 유동성 개질제, 난연제, 보강제(reinforcing agent), 마찰 개질제, 블록킹 방지제, 산화 방지제, 대전 방지제, 안료, 염료, 필러 또는 이의 혼합물을 포함한다.

- [0021] 본 명세서에 기재된 조성물에 사용된 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 분자 사슬당 하나 또는 두 개의 말레산 무수기를 가지는 그래프트된 공중합체가 아니라, 중합체의 주 사슬에 다수의 말레산 무수기를 가지는 참 공중합체이다. 한 구체예에서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 올레핀 및 말레산 무수물의 교호(alternating) 공중합체이다. 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-옥텐, 부타디엔, 스티렌, 이소프렌, 스티렌, 1-헥센, 1-도데센, 1-테트라데센 및 다른 알켄으로부터 선택될 수 있다. 메틸 및 부틸 아크릴레이트와 같은 다른 공중합체는 또한 말레산 무수물과 함께 사용될 수 있다.
- [0022] 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 올레핀-말레산 무수물은 약 1:1의 에틸렌 대 말레산 무수물의 몰비를 가지는 에틸렌 말레산 무수물 교호 공중합체 (EMA) 일 수 있다. 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 올레핀-말레산 무수물은 약 1:99 내지 약 99:1의 에틸렌 대 말레산 무수물의 몰비를 가지는 에틸렌 말레산 무수물 교호 공중합체 (EMA) 일 수 있다. 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 약 1:50 내지 약 50:1; 약 1:20 내지 약 20:1; 약 1:10 내지 약 10:1; 약 1:5 내지 약 5:1; 및 약 1:2 내지 약 2:1의 에틸렌 대 말레산 무수물의 몰비를 가지는 비-교호 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [0023] 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 약 1000 내지 약 900,000; 약 20,000 내지 약 800,000; 약 40,000 내지 약 600,000; 약 50,000 내지 약 500,000; 또는 약 60,000 내지 약 400,000 범위의 무게 평균 분자량을 가질 수 있다. 본 명세서에 기재된 임의의 방법 또는 조성물에서, 선택된 1:1 교호 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 상표 ZeMac[®] E-60 (Vertellus Specialties Inc., E60)로 판매되는 것과 같이 약 60,000의 분자량을 가지는 에틸렌 및 말레산 무수물의 1:1 교호 공중합체 (1:1 EMA)일 수 있고, 또는 선택된 1:1 EMA는 상표 ZeMac[®] E-400 (Vertellus Specialties Inc., E400)로 판매되는 것과 같이 약 400,000의 분자량을 가질 수 있다.
- [0024] 올레핀-말레산 무수물 공중합체는 전형적으로 가변적인 분자량을 가지는 분말이고, 압출 공정 동안 사슬-연장제로서 작용하며 폴리아미드와 반응할 수 있다.
- [0025] 본 명세서에 기재된 올레핀-말레산 무수물 공중합체 마스터 배치를 포함하는 임의의 공정 또는 조성물에서, 마스터 배치는 하나 이상의 첨가제, 열적으로 안정한 고 용융흐름 중합체 및 상용성 캐리어 수지를 포함한다. 캐리어 수지로서 사용하기 위한 예시적인 중합체는 에틸렌-에스테르 공중합체 (예로써, 에틸렌 및 n-부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 또는 에틸 아크릴레이트 등의 공중합체); 아민 말단기가 (예로써, 아세틸 또는 다른 적절한 기로써) 캡핑되거나, 말단기가 카르복실산기이며 아민이 아닌 폴리아미드; 말단기가 아민이 아닌 폴리설폰아미드; 말단기가 카르복실산기이며 알코올이 아닌 폴리카보네이트; 및 말단기가 카르복실산기이며 알코올이 아닌 폴리에스테르; 또는 이의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0026] 다른 첨가제는 또한 최종 용도 적용에 기초하여 조성물에 사용될 수 있다. 예시적인 첨가제는 폴리아미드를 위한 산화 방지제, 핵 형성제, 착색제, 가소제, 윤활제, 유동성 개질제, 마찰 개질제, 다른 가공조제, 및 열 안정제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에 기재된 예시적인 예에 나타난 바와 같이, 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 강인화제 (탄성 중합체), 및 폴리아미드를 단일 단계로 배합한 것과 비교하여, 폴리아미드를 올레핀-말레산 무수물 공중합체 마스터 배치 및 강인화제와 배합(compounding)으로써 형성된 폴리아미드 배합물의 기계적 특성 강화에서 예기치 않은 증가가 발견된다. 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하지만 충격 개질제를 가지지 않는 폴리아미드 조성물은 WO 2012/024268 A1에 기재되어 있고, 상기 문헌의 개시는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.
- [0027] 본 명세서에 기재된 조성물은 폴리아미드의 사슬 연장으로 인하여 폴리아미드의 다른 기계적 특성, 예컨대 굴곡 탄성률 및 인장 강도를 실질적으로 감소시키지 않고 충격 특성 및 인장 신율을 증가시키는 것으로 여겨진다. 본 명세서에 기재된 조성물의 예시적인 적용은 재생된 폴리아미드 또는 나일론을 업그레이드하는 것이다. 이러한 맥락에서 용어 "재생된"("recycled")은 재가공된(reprocessed), 재분쇄된(regrind), 및 재생된(reclaimed) 폴리아미드 뿐만 아니라 "오프-스펙"("off-spec") 폴리아미드를 포함할 수 있다. 본 명세서에 기재된 조성물은 또한 버진(virgin) 폴리아미드의 특성을 향상시키는데 사용될 수 있다.
- [0028] 사출 성형이 본 명세서에 기재된 조성물의 최종 전환을 위하여 통상적으로 적용되는 공정 중 하나로서 사용되는 하지만, 본 명세서에 기재된 조성물은 블로우 성형, 회전 성형, 섬유 형성, 필름, 프로파일 및 시트 압출 및 열성형(thermoforming)과 같은 다른 공정에서도 유용함을 유념해야 한다.
- [0029] 폴리아미드, 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 탄성 중합체 및 선택적인 안정제 및 다른 첨가제를 포함하는 조성

물이 본 명세서에 기재된다. 또한 에틸렌-말레산 무수물 공중합체 및 선택적인 안정제를 가지는 하나 이상의 탄성 중합체 또는 강인화제를 포함하는 조성물이 본 명세서에 기재된다. 안정제 패키지는 개별적으로 또는 조합으로 사용되는 첨가제를 포함한다. 예시적인 안정제는 N, N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피온아미드)]와 같은 하나 이상의 페놀성 산화 방지제(예컨대 Irganox[®] 1098 및 BNX1098), 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트와 같은 포스파이트(예컨대 Irgaphos[®] 168 및 Benefos[®] 1680), 아이오딘화 제일구리 (CuI), 및/또는 아이오딘화 포타슘 (KI)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 중합체 배합 분야 내 숙련가가 폴리아미드를 위한 적절한 첨가제 또는 안정제의 조합, 가공 조건, 및 폴리아미드 조성물의 의도된 용도를 선택할 수 있음이 이해된다. 한 예시적인 구체예에서, 안정제는 전체 중합체 배합물의 약 0.01% 내지 약 5.0% w/w, 또는 최종 조성물에서 약 0.1% 내지 약 2.0% w/w; 또는 약 0.25% 내지 1.0% w/w 및 마스터 배치에서 약 1.0% 내지 약 30% w/w 또는 약 5.0 내지 약 15% w/w의 범위로 존재할 수 있다.

[0030] 가소제, 윤활제, 착색제, 유동성 개질제, 마찰 개질제, UV 안정제, 난연제, 보강제, 필러 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제는 적용 요건에 따라 본 명세서에 기재된 폴리아미드 조성물에 선택적으로 선택적으로 첨가될 수 있다.

[0031] 한 구체예에서, 본 명세서에 기재된 바와 같이 폴리아미드를 탄성 중합체, 및 올레핀-말레산 무수물 중합체와 배합함으로써 폴리아미드의 중합체 조성물을 생성하는 방법은 폴리아미드의 분자량 증가 및/또는 인장 강도, 굴곡 탄성률, 및 열 변형 온도와 같은 다른 특성의 향상뿐 아니라, 실질적으로 향상된 충격 강도 및 (인장 신율로 알려진) 신축성 성능을 야기하는 바람직한 구조적 변화를 야기한다.

[0032] 본 명세서에 기재된 배합된 폴리아미드를 생성하는 방법의 예시적인 구체예에서, 선택적으로 상기 방법은 배합된 폴리아미드의 사출 성형과 같이 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 조성을 전환시키는 단계를 추가로 포함한다. 선택적으로, 폴리아미드는 사출 성형 동안 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 마스터배치와 직접적으로 조합될 수 있다.

[0033] 본 명세서에 기재된 조성물은 대체로 펠릿 형태로 형성되어, 이후 다른 플라스틱-형성 공정, 예컨대 압출, 열성형, 블로우 성형, 및/또는 사출 성형에서 사용된다. 저 벌크 밀도 분말을 취급하기 위하여 장착된 공급기가 압출기에 장착된 경우, 더 낮은 용융 온도에서 더 우수한 혼합을 제공하므로 본 명세서에 기재된 조성물의 제조를 위한 이축 압축기 또는 연속 혼합기의 사용은 바람직하다. 이들 중 대부분은 혼합, 수송, 배기, 및 첨가제 공급을 위한 부분(segment)으로 구성된 배럴(barrel) 및 축을 가진다. 캐리어 수지가 더욱 유연성일 때 컴파운딩을 위하여 단축 압출기, 진동축(oscillating screw) 압출, 연속 혼합기, 밴버리(Banbury) 혼합기, 및 유성(planetary) 압출기와 같은 다른 플라스틱 배합 장비를 또한 이용하는 것이 유리할 수 있다. 각각의 부분 또는 구역의 온도, 공급 속도, 체류 시간 및 축 속도와 같은 가공 파라미터가 각각의 적용에 대하여 당해 분야의 숙련가에 의하여 변형될 수 있다.

[0034] 폴리아미드는 전형적으로 디카르복실산과 디아민의 반응에 의하여 또는 락탐의 고리 열림에 의하여 형성되는 축합 공중합체이다. 다양한 폴리아미드가 탄소의 개수를 조정하여 생성될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 명명법은 첫 번째로 디아민 중의 탄소 원자의 개수 및 두 번째로 디에스드 중의 탄소 원자의 개수를 표기한다. 그러므로, 폴리아미드-6,6은 디아민에 의하여 제공된 여섯 개의 탄소, 및 디에스드로부터의 여섯 개의 탄소를 가지고, 폴리아미드-6,12는 디아민에 의하여 제공된 여섯 개의 탄소, 및 디에스드로부터의 제공된 열두 개의 탄소를 가질 것이다. 폴리아미드-6은 고리-열림 중합 (즉, 카프로락탐의 고리-열림 중합)에 의하여 형성된 동중중합체이다. 폴리아미드는 또한 나일론-9, 나일론-12, 나일론-11, 나일론 4,6, 나일론 6,10, 또는 본 명세서에 나열된 임의의 폴리아미드일 수 있다.

[0035] 한 구체예에서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체 (예로써, ZeMac) 는, 개질되지 않은 탄성 중합체 (예를 들어, 플렉소머 또는 플라스틱으로 통상적으로 알려진 메탈로센 에틸렌-옥텐 공중합체)에 말레산 무수물 단량체 및 과산화물 촉매 첨가제를 포함하는 말레산 무수물-그래프트된 충격 개질제 생성 공정 동안 혼입될 수 있다. 말레산 무수물-그래프트된 충격 개질제 형성에 사용되는 전형적인 조건 하에서, 올레핀-말레산 무수물 공중합체가 말레산 무수물-그래프트된 충격 개질제에 공유결합으로 상당히 혼입되지 않는 것은 분야 내 숙련가에게 예상된다. 결과적인 조성물은 이후 나일론과 배합되어 충격 개질된 조성물을 형성한다.

[0036] 본 발명의 몇 가지 예시적인 구체예는 다음의 열거된 항에 의하여 기재된다:

[0037] * 폴리아미드; 하나 이상의 탄성 중합체; 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하는 혼합물 배합 단계를 포

합하는 공정에 의하여 생성된 폴리아미드 조성물.

- [0038] * 다음을 포함하는 혼합물 배합 단계를 포함하는 공정에 의하여 생성된 폴리아미드 조성물
- [0039] (a) 폴리아미드,
- [0040] (b) 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 및
- [0041] (c) 충격 개질제.
- [0042] * 다음의 단계를 포함하는 공정에 의하여 생성된 폴리아미드 조성물:
- [0043] (a) 탄성 중합체 충격 개질제 및 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하는 마스터 배치 조성물을 제조; 및
- [0044] (b) 폴리아미드와 마스터 배치 조성물의 배합.
- [0045] * 충격 개질제 올레핀-말레산 무수물 공중합체 마스터 배치 조성물이 다음의 단계를 포함하는 공정에 의하여 제조되는 전술하는 항의 폴리아미드 조성물:
- [0046] (a) 올레핀-말레산 무수물 공중합체, 말레산 무수물 단량체, 탄성 중합체, 및 과산화물 촉매의 혼합물 제조; 및
- [0047] (b) 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 존재 하에서 충격 개질제 형성.
- [0048] * 충격 개질제를 포함하지만 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하지 않는 제2 폴리아미드 조성물과 비교하여, 폴리아미드 조성물이 적어도 하나의 향상된 기계적 특성을 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0049] * 폴리아미드 조성물이 충격 개질제를 포함하지만 올레핀-말레산 무수물 공중합체를 포함하지 않는 제2 폴리아미드 조성물의 기계적 특성과 일치하는 기계적 특성을 가지고, 폴리아미드 조성물 중의 충격 개질제의 레벨은 제2 폴리아미드 조성물 중의 충격 개질제의 레벨보다 낮은 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0050] * 향상된 기계적 특성이 충격 강도인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0051] * 폴리아미드와 비교하여 조성물이 굴곡 탄성률, 파단 연신율, 및 인장 강도로부터 선택된 적어도 하나의 추가적인 향상된 기계적 특성을 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0052] * 폴리아미드가 나일론-6, 나일론 6-6, 나일론-6 및 나일론 6-6의 공중합체, 나일론-9, 나일론-10, 나일론-11, 나일론-12, 나일론 6-10, 방향족 폴리아미드, 탄성 중합체성 폴리아미드, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0053] * 폴리아미드가 나일론-6, 나일론 6-6, 나일론-6 및 나일론 6-6의 공중합체, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0054] * 폴리아미드가 재생된 폴리아미드인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0055] * 올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-옥텐, 부타디엔, 스티렌, 이소프렌, 1-헥센, 1-도데센, 도데센-1, 및 1-테트라데센으로부터 선택되는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0056] * 올레핀이 에틸렌인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0057] * 올레핀-말레산 무수물 공중합체가 1:1 교호 올레핀-말레산 무수물 공중합체인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0058] * 올레핀-말레산 무수물 공중합체가 약 1000 내지 약 900,000 범위의 무게 평균 분자량을 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0059] * 올레핀-말레산 무수물 공중합체가 약 60,000의 무게 평균 분자량을 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물
- [0060] * 공중합체가 약 400,000의 무게 평균 분자량을 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0061] * 하나 이상의 안정제를 추가로 포함하는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0062] * 하나 이상의 안정제 각각이 아이오딘화 제일구리, 아이오딘화 포타슘, 트리스 (2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 및 N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피온아미드))으로 구성된 그룹으로

부터 독립적으로 선택되는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.

- [0063] * 하나 이상의 안정제 각각이 독립적으로 약 0.01 내지 약 1.0% w/w의 농도를 가지는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0064] * 상용화제를 추가로 포함하는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0065] * 탄성 중합체가 말레산 무수물 그래프트된 탄성 중합체인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0066] * 충격 개질제가 말레산 무수물의 레벨이 약 0.5% 내지 약 5%인 그래프트된-말레산 무수물 탄성 중합체 또는 그래프트된-말레산 무수물 삼원 공중합체로부터 선택되는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0067] * 말레산 무수물의 레벨이 약 0.8% 내지 약 2%인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0068] * 말레산-무수물 그래프트된 탄성 중합체는 열가소성 올레핀 (TPO), 반응기에서 에틸렌 및 프로필렌으로부터 생성된 고무 공중합체 (EPR), 에틸렌, 프로필렌 및 디엔-개질제의 고무 삼원 공중합체 (EPDM), 및 에틸렌과 알파-올레핀의 플라스틱머로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 각각은 말레산 무수물과 그래프트된 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0069] * 말레산-무수물 그래프트된 탄성 중합체가 에틸렌, 아크릴산 에스테르 및 말레산 무수물의 랜덤 삼원 공중합체이고, 말레산 무수물의 레벨은 약 1% 내지 약 5%인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0070] * EPDM이 디사이클로펜타디엔 (DCPD), 에틸리렌 노르보르넨 (ENB), 또는 비닐 노르보르넨 (VNB)이고, EPDM의 레벨은 약 1% 내지 약 12%인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0071] * 충격 개질제가 에틸렌-아크릴레이트 에스테르-말레산 무수물 삼원 공중합체인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0072] * 아크릴레이트 에스테르가 메틸, 프로필, 또는 부틸 아크릴레이트 에스테르인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0073] * UV 안정제, 할로겐화된 또는 비-할로겐화된 난연제 첨가제, 보강제, 열 안정제, 광 안정제, 중합 조절제, 가소제, 윤활제, 유동성 개질제, 마찰 개질제, 블록킹 방지제, 산화 방지제, 대전 방지제, UV 흡수제, 안료, 및 염료로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0074] * 보강제가, 유리, 탄소, 흑연, 셀룰로오스, 방향성 고융점 중합체로부터 제조된 미네랄 또는 섬유, 식물, 로빙 필라멘트, 튜브 및 원사인 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물.
- [0075] * 전술하는 항 중 어느 한 항의 폴리아미드 조성물로부터 제조된 용품.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0076] 방법 및 실시예
- [0077] 재료:
- [0078] 재생된 품질인 폴리아미드 6 (등급 PA6 NG320HSL)를 Jamplast Inc. 로 부터 획득하고 수령한 그대로 사용했다. 사용된 다른 폴리아미드-6는 Ultramid® B3S 및 Ultramid® B24 N02로 지칭되는 BASF의 프라임 (버진 나일론-6으로도 지칭됨) 등급이었다. 사용된 폴리아미드-6,6는 Ultramid® A3K로 지칭되는 BASF의 프라임 (버진 나일론-66으로도 지칭됨) 등급이었다. 모든 등급이 건조하게 유지되도록 주의하였다.
- [0079] 60,000의 무게 평균 분자량 (MW_w)을 가지는 Vertellus Specialties Inc.의 1:1 에틸렌-말레산 무수물 교호 공중합체 등급 ZeMac® E-60 (E-60)을 예시적인 실시예에서 사용하였다. 400,000의 무게 평균 분자량 (MW_w)을 가지는 Vertellus Specialties Inc.의 1:1 에틸렌-말레산 무수물 교호 공중합체 등급 ZeMac® E-400 (E-400)을 또한 다른 예시적인 실시예에서 사용하였다.
- [0080] DuPont의 Fusabond® N493 (에틸렌-옥텐-g-MAh), Addivant의 Royaltuf® 485 (EPDM-g-MAh) 및 The Dow Chemical Co.의 Amplify GR216 (말레산 무수물로 그래프트된 플라스틱머)를 상업적으로 입수 가능한 충격 개질체로서 사용하였다.
- [0081] Lion Copolymer의 Royalene® IM7200 펠릿, 110 g/min의 용융 지수를 가지는 ExxonMobil Chemicals의 Optema™ 등급 TC 141, 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 수지 및 Lotryl® 등급 28BA175 인 에틸렌-부틸 아크릴레이트

공중합체를 말레산 무수물을 그래프트 하지 않은 탄성 중합체의 대표로서 사용하였다.

[0082] The Dow Chemical Co.의 Amplify® GR205 (말레산 무수물로 그래프트된 고밀도 폴리에틸렌)을 상용화제로서 사용된 대표 비-탄성 중합체성 그래프트 공중합체로서 사용하였다

[0083] 110 g/min의 용융 지수를 가지는 ExxonMobil Chemicals의 *Optema*® 등급 TC 141, 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 수치 및 The Dow Chemical Co.의 Amplify® GR216 (말레산 무수물로 그래프트된 플라스틱)을 마스터 배치 배합물을 위한 캐리어 수치로서 사용하였다.

[0084] 사용된 유리 섬유 등급은 NEG의 ECS 03 T275H 이었고 배합하는 동안 측면 공급기로 하위 공급하였다.

[0085] 테스트:

[0086] 다음의 표 1은 사용된 테스트 방법 및 해당하는 ASTM 방법을 나타낸다.

[0087] 표 1

표 1

테스트	ASTM 방법 & 조건
인장 강도, & 신율	실온에서 (23 °C) D 638
굴곡 탄성률 & 강도	실온에서 (23 °C) D 790
노치된 아이조드 충격 강도	실온에서 (23 °C & -30 °C) D 256
노치된 샤르피 충격 강도	실온에서 (23 °C & -30 °C) ISO 179-2/2
열 변형 온도 (HDT)	실온에서 (23 °C) ASTM D648

[0089] 탄성 중합체, 올레핀-말레산 무수물 및 폴리아미드와 배합(compounding)

[0090] 역방향-회전 치합형 이축 압출기 (Berstorff 25 mm.)를 사용하여 220, 235, 255, 245, 240, 240, 240, 및 260 °C의 온도 프로파일로 배합을 수행하였고 수조에서 냉각시키고 펠릿화하였다. 배합을 위하여 2개의-공급기 시스템을 사용하여 호퍼에 공급하였다. 첨가제(예로써, 산화 방지제 및 열 안정제와 같은 안정제)는 올레핀-말레산 무수물 공중합체와 사전 혼합되고 한 공급기를 통하여 공급되는 동안, 캐리어 수치 및 본 명세서에 기재된 다른 펠릿은 다른 공급기를 통하여 공급되었다. 결과적인 펠릿을 12 시간 동안 70 °C에서 건조하여 잔류 수분을 제거하였다. 배합물은 표 2에 나타난다. 사용된 버진 나일론-6은 Ultramid® B3S이었고 사용된 EPDM 펠릿은 Royalene® IM 7200 이었고, 모두 본 명세서에 기재된다. 상용화제의 선택적인 사용을 나타내는 사용된 고밀도 폴리에틸렌 그래프트된 말레산 무수물은 Amplify® GR 205 (POE-g-MAh)이었다. 사용된 안정제 및 사용된 에틸렌-말레산 무수물 교호 공중합체 또한 본 명세서에 기재되어 있다.

표 2

실시예 #	버진 나일론-6	EPDM 펠릿	E-60	E-400	POE-g-MAh	안정제 패키지			
						CuI	KI	포스파이트 안정제	힌더드 페놀 AO
1 (대조)	74%	25%	-	-	-	0.01%	0.09%	0.4%	0.5%
2	72%	25%	2.0%	-	-	0.01%	0.09%	0.4%	0.5%
3	72%	25%	-	2.0%	-	0.01%	0.09%	0.4%	0.5%
4	72%	25%	-	-	2.0%	0.01%	0.09%	0.4%	0.5%

[0091]

표 3

실시예 #	ASTM D638			ASTM D 790		ASTM D256		ISO 179-2/2	
	인장 강도 @ 항복 (MPa)	인장 신율 (%)	인장 탄성률 (MPa)	굴곡 탄성률 (MPa)	굴곡 강도 @ 파단 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 °C (ft-lb/in)	아이조드 충격 강도 @ -30 °C (ft-lb/in)	샤르피 충격 강도 @ 23 °C (KJ/m ²)	샤르피 충격 강도 @ -30 °C (KJ/m ²)

[0092]

1 (대조)	37.77	8.57	1492.6	1402.8	29.96	0.82 (CB)	0.55 (CB)	6.47 (CB)	6.31 (CB)
2	45.96	7.27	1703	1913.3	63.77	1.21 (CB)	0.74 (HB)	7.16 (CB)	5.60 (CB)
3	46.58	10.18	1701.8	1871.5	62.74	1.24 (CB)	0.73 (HB)	9.54 (CB)	9.53 (CB)
4	37.6	29.25	1404.2	1498.8	50.08	2.93 (CB)	1.80 (CB)	30.70 (NB)	31.1 (NB)

[0093]

CB는 완전한 파단(complete break)을 나타내고, HB는 표본의 일부는 파단된 반면 나머지는 파단되지 않은 것을 나타내고 NB는 충격 강도 값에 대한 파단 없음(no break)을 나타낸다.

[0094]

배합 및 테스트 이후, 획득된 결과는 표 3에 나타난다. 예를 들어 데이터 2, 3 및 4는 실시예 1 (대조)과 비교하여 대부분의 특성의 향상을 나타낸다. 전체적인 충격 강도는 향상되고; 실시예 4에서 상용화제를 가지는 조성물에 대하여 더 많이 향상되며, 실시예 2 및 3에서 비-상용화된 조성물에 대해서는 덜 향상된다. 실시예 3에서 조성물에 대한 인장 강도는 실시예 4에서의 조성물에 대한 인장 강도보다 훨씬 더 높다. 유사하게, 파단 시 굴곡 강도 또한 실시예 2 및 3의 조성물에서 더 높다. 예기치 않은 결과는 전형적으로 감소하는 인장 강도 및 굴곡 탄성률과 같은 다른 특성이 본 발명의 조성물 중 탄성 중합체 성분 25%임에도 불구하고 증가한 것이다. 본 명세서에 기재된 공정 및 조성물은 플라스틱 및 탄성 중합체의 조합과 같은 다른 탄성 중합체 시스템을 사용하여 확장되어 본 발명의 에틸렌-말레산 무수물 교차 공중합체의 존재 하에서 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0095]

표 4 및 6에 기재된 추가적인 배합 실시예는 버진 폴리아미드-6 와 함께 역방향-회전 치합형 이축 압출기 (Coperion ZSK-40)를 사용하여 230, 240, 240, 240, 240, 250, 250, 250, 250, 250, 245, 240 °C의 온도 설정으로 수행하였고 버진 폴리아미드-6,6는 243, 254, 262, 268, 274, 281, 280, 276, 271, 274 °C의 온도 설정을 사용하여 측면 공급기를 통해 NEG의 유리 섬유와 함께 공급되었다 (등급 ECS 03 T275H). 이러한 실험 모두에서, 상업적으로 입수 가능한 그래프트된 말레산 무수물 공중합체 Fusabond® N493 (PE-g-MAH) 및 Royaltuf® 485 (EPDM-g-MAH)을 사용하였다.

표 4

[0096]

실시예 #	버진 나일론-6	E-60	PE-g-MAH	EPDM-g-MAH
9 (대조)	85.0%	-	15%	-
10	84.36%	0.64%	15%	-
11(대조)	85.0%	-	-	15%
12	84.36%	0.64%	-	15%

[0097]

표 5는 표 4에 나타난 조성물의 배합 및 사출 성형 이후 획득된 재료에 대한 테스트 결과를 나타낸다. 실시예 9 및 11는 실온 및 -30 °C의 낮은 온도 모두에서의 기계적 특성을 E-60를 포함하는 실시예 10 및 12로부터 획득된 특성과 비교하기 위한 대조군이다. 실시예 10 및 12 모두는 낮은 온도 충격 저항, 인장 강도, 신율 및 굴곡 탄성률에서의 향상 뿐만 아니라 실온 충격 저항에서도 현저한 향상을 나타낸다.

표 5

[0098]

실시예 #	ASTM D638		ASTM D790	ASTM D256	
	인장 응력 @ 항복 (MPa)	인장 신율 @ 파단 (%)	굴곡 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 °C (ft-lb/in)	아이조드 충격 강도 @ -30 °C (ft-lb/in)
9 (대조)	54.5	9.7	1923.6	9.51	3.05
10	58.9	25.7	1950.9	12.6	3.21
11(대조)	56.7	13.9	2053.6	12.8	2.49
12	56.8	28.4	2058.9	16.6	2.95

[0099]

표 6은 30% 유리 섬유를 포함하는 나일론 6-6 과 함께, 올레핀-말레산 무수물 공중합체 (E-60)과 함께 충격 개

질제로 또한 공지된 상업적으로 입수 가능한 그래프트된 말레산 무수물 공중합체 Fusabond® N493 (PE-g-MAh) 및 Royaltuf® 485 (EPDM-g-MAh)의 조성물을 나타낸다.

표 6

실시예 #	버진 나일론-6,6	유리 섬유	E-60	PE-g-MAh	EPDM-g-MAh
13 (대조)	62.5%	30%	-	7.5%	-
14	62.0%	30%	0.5%	7.5%	-
15 (대조)	62.5%	30%	-	-	7.5%
16	62.0%	30%	0.5%	-	7.5%

표 7에서 E-60을 포함하는 실시예 14 및 16은 E-60을 가지지 않는 이들 각각의 대조군 (실시예 13 및 15)과 비교된다. E-60이 나일론, 유리 섬유 및 충격 개질제 사이에서 계면제(interfacial agent)로 작용하여 온도 충격 저항을 포함하는 모든 낮은 기계적 특성에서 향상을 산출하는 것으로 고려된다.

표 7

실시예 #	ASTM D638		ASTM D790	ASTM D256	
	인장 응력 @ 항복 (MPa)	인장 신율 @ 파단 (%)	굴곡 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 °C (ft-lb/in)	아이조드 충격 강도 @ -30 °C (ft-lb/in)
13 (대조)	146.0	5.13	6808.9	2.91	2.02
14	149.7	5.33	6667.3	3.36	2.09
15 (대조)	149.8	4.99	6768.3	2.93	2.06
16	149.8	5.09	7262.9	3.15	2.34

마스터 배치 접근법을 사용한 재생 및 버진 폴리아미드를 가지는 조성물의 제조:

전형적으로 두 단계로 이루어진 마스터 배치 접근법을 사용하여 제조된 조성물이 또한 본 명세서에 기재된다. 단계 1에서, 마스터 배치는 올레핀-말레산 무수물 공중합체와 탄성 중합체성 물질을 혼합함으로써 제조되고, 단계 2에서, 마스터 배치는 폴리아미드로 "렛 다운"되거나 추가적으로 폴리아미드로 배합된다. 단계 1 또는 2 중 하나에서, 추가적인 성분은 조성물에 포함될 수 있다.

단계 1 -일반적인 배합된 마스터 배치 제조

상기 외에도, 본 발명의 조성물은 마스터 배치 접근법을 사용하여 제조된다. 표 8은 각각의 마스터 배치 (MB) MB-1, MB-2 및 MB-3의 조성물을 나타내고; 공정은 역방향-회전 치합형 이축 압출기(Berstorff 25 mm.)를 사용하여 140, 150, 155, 155, 155, 155, 170 °C의 온도 프로파일로 수행하였고 스탠드 내의 결과물을 수조에서 냉각시키고 펠릿화하였다. 표 8은 또한 역방향-회전 치합형 이축 압출기 (Berstorff 52 mm.)를 사용하는 두 단계 공정으로 수행된 배합의 조성물 마스터 배치 MB-4를 나타낸다. 각각의 단계에서, 일정한 공급을 얻고 아민 말단-캡핑된 나일론-6과의 임의의 격렬한 반응을 피하기 위하여, ZeMac® E-60 분말 대 아민 말단-캡핑된 나일론-6 (Ultramid® B24 N02)의 비율이 변화된다. 모든 단계에서, 150, 200, 230, 230, 200, 200, 200, 200, 200, 230 °C의 동일한 온도 프로파일을 사용하였고 스탠드를 수조에서 냉각시키고 펠릿화하였다. 배합을 위하여 2개의-공급기 시스템을 사용하여 호퍼에 공급하였다. 첨가제 (예로써, 안정제, 산화 방지제, 선택적으로 윤활제 분말)는 올레핀-말레산 무수물 공중합체와 사전 혼합되고 한 공급기를 통하여 공급되는 동안 캐리어 수지 및 본 명세서에 기재된 다른 펠릿 다른 공급기를 통하여 공급되었다. 결과적인 펠릿을 12 시간 동안 70 °C에서 건조하여 잔류 수분을 제거하였다. 올레핀-말레산 무수물 공중합체로 마스터 배치를 생성하기 위하여 사용된 배합물은 표 8에 나타난다.

표 8

재료	MB-1	MB-2	MB-3	MB-4
Optema TC141	25.0	25.0	-	-
Lotryl 28BA175	-	-	45.0	-

Ultramid [®] B24 N02	-	-	-	75.0
Amplify [®] GR216	-	50	-	-
ZeMac [®] E60	25.0	10.0	25.0	25.0
아이오딘화 제일구리 (CuI)	0.20	0.20	0.20	-
아이오딘화 포타슘 (KI)	1.80	1.80	1.80	-
BNX [®] 1098 ¹	2.00	2.00	2.00	-
Benefos [®] 1680 ²	6.00	6.00	6.00	-
Acrawax [®] C ³	5.00	5.00	20.0	-
Polybond [®] 3200	12.50	-	-	-
DOW [®] LLDPE DNDB-1077 NT 7	22.50	-	-	-

[0108]

*MB= 마스터 배치 재료

[0109]

¹ N, N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피온아미드)]

[0110]

² 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0111]

³ N,N' 에틸렌 비스-스테아로아미드

[0112]

단계 2A - 재생된 폴리아미드-6을 가지는 마스터 배치 및 탄성 중합체의 배합물의 배합:

[0113]

표 8에 나타난 마스터 배치 MB-1 및 MB-2 배합물은 제2 단계에서 역방향-회전 치합형 이축 압출기 (Coperion ZSK-40)에서 230, 240, 240, 240, 240, 250, 250, 250, 250, 250, 245, 240 °C의 온도 설정을 사용하여 재생된 폴리아미드-6과 추가로 배합되었다. 배합물 모두의 세트는 표 9에 나타난다.

표 9

[0114]

실시예	재생된 나일론-6	MB1	MB2	PE-g-MAh
17 (대조)	100.0%	-	-	-
18 (대조)	90.00%	-	-	10%
19	90.00%	2.50%	-	7.5%
20	95.00%	-	5.00%	-
21	93.75%	-	6.25%	-

[0115]

인장, 굴곡 및 아이조드 충격 강도는 표 1에 나열된 방법을 사용하여 측정하였다. 배합된 펠릿을 12 시간 동안 70 °C에서 건조시켜 잔류 수분을 제거한 후 기계적 테스트를 수행하였고; 샘플을 ASTM 프로토콜에 기재된 바와 같이 테스트 표본을 컨디셔닝한 후 성형된 그대로 사용하였다. 흡수된 모든 수분이 0.01%-0.3% 건조 수준임을 보장하도록 평형까지 건조시킨 후 수분 흡수 테스트를 수행하였다.

[0116]

표 10은 실온에서 배합된 재생된 폴리아미드-6에 대한 인장, 굴곡 및 노치된 아이조드 충격 강도를 나타낸다. 일반적으로, 탄성 중합체는 충격 강도를 강화시키지만 강성을 감소시키는 것으로 공지되어 있다.

표 10

[0117]

실시예 #	ASTM D638		ASTM D790	ASTM D256
	인장 응력 @ 항복 (MPa)	인장 신율 @ 파단 (%)	굴곡 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 °C (ft-lb/in)
17 (대조)	63.60	17.21	2640.0	1.30
18 (대조)	55.62	12.60	1966.7	7.73
19	58.70	61.59	2300.8	14.5
20	64.03	40.62	2366.8	2.87
21	62.23	45.83	2376.3	4.30

[0118] 표 10에 나타난 결과, 예를 들어 말레산 무수물-그래프트된 탄성 중합체 (Fusabond® N493)와 배합된 재생된 폴리아미드-6인 18 (대조)은 실시예 17(대조)에 나타난 대조 샘플의 조성물에 비교하여 향상된 아이조드 충격 강도를 나타낸다. 그러나, 인장 및 굴곡 특성 모두는 더 낮다. 심지어 인장 신율도 더 낮다. 실시예 19에서와 같이 제조된 마스터 배치와 캐리어 수지로써 탄성 중합체를 조합은 높은 충격 강도 및 향상된 인장 강도, 신율 및 굴곡 탄성률을 야기한다. 놀랍게도, 2.5 중량%의 소량의 마스터 배치와 7.5 중량%의 탄성 중합체 (실시예 11)의 조합은 동일한 전체 중량% (실시예 19)에서 강인화제 단독으로 사용한 경우와 비교하여 충격 강도를 두 배로 생산할 뿐만 아니라, 20-25 중량%의 우수한 상용의 충격 개질제를 포함하는 조성물로부터 획득된 충격 강도와 유사한 충격 강도를 생산한다.

[0119] 실시예 20 및 21의 배합물로 획득된 결과는 아이조드 충격 강도가 실시예 17(대조)과 비교할 경우 두 배를 초과하는 것을 입증한다. 충격 강도가 탄성 중합체가 단독으로 또는 마스터 배치와 조합으로 사용된 경우만큼 높지는 않지만, 전체적으로 인장 강도 및 충격 강도가 향상되고, 이는 많은 적용에 있어서 매우 바람직하다.

[0120] 단계 2B - 버진 폴리아미드-6 및 폴리아미드-6, 6을 가지는 마스터 배치 및 탄성 중합체 배합물의 배합:

[0121] 표 8에 나타난 배합된 마스터 배치 MB-2 및 MB-3를 제 2 단계에서 역방향-회전 치합형 이축 압출기 (Coperion ZSK-40)에서 230, 240, 240, 240, 250, 250, 250, 250, 250, 245, 240 °C의 온도 설정을 사용하여 버진 폴리아미드-6 와 함께 재-배합하였다. 배합물은 표 11에 나타난다.

표 11

[0122]

실시예 #	버진 나일론-6	MB-2	MB-3	PE-g-MAh	EPDM-g-MAh
22 (대조)	85.0%	-	-	15.00%	-
23	87.5%	6.25%	-	6.25%	-
24	85.0%	-	2.50%	12.50%	-
25	87.0%	-	2.50%	10.50%	-
26 (대조)	75.0%	-	-	25.00%	-
27	77.4%	5.60%	-	17.00%	-
28 (대조)	85.0%	-	-	-	15.00%
29	87.5%	6.25%	-	-	6.25%
30	85.0%	-	2.50%	-	12.50%
31	87.0%	-	2.50%	-	10.50%
32 (대조)	75.0%	-	-	-	25.00%
33	77.4%	5.60%	-	-	17.00%

[0123] 표 12는 버진 폴리아미드-6 중 15% 및 25% 레벨에서 사용된 두 상이한 상용의 충격 개질제를 포함하는 대조 샘플 (실시예 22, 26, 28 및 32)의 기계적 특성을 나타낸다. 실시예 23-25, 27, 29-31 및 32 에서의 마스터 배치 첨가의 결과는 이들 각각의 대조 샘플과 비교하여, 인장 강도, 신율 및 굴곡 탄성률의 현저한 증가와 함께 적당하게 증가하거나 유지된 충격 저항을 나타낸다. 결과적인 폴리아미드-6는 일반적으로 초강인성 나일론-6(super-tough nylon-6)으로 공지된 것보다 우수한 것으로 고려될 것이다.

표 12

[0124]

실시예 #	ASTM D638		ASTM D790	ASTM D256
	인장 응력 @ 항복 (MPa)	인장 신율 @ 파단 (%)	굴곡 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 °C (ft-lb/in)
22 (대조)	51.3	10.2	1837.1	13.3
23	55.5	32.8	2008.1	14.2
24	56.3	43.9	2191.9	14.3
25	56.1	21.7	2011.6	13.2
26 (대조)	39.1	18.1	1468.3	13.4
27	49.0	69.9	1905.1	17.7
28 (대조)	49.6	23.5	1870.6	14.4
29	60.9	21.5	2415.7	14.8
30	53.0	66.7	1942.7	16.1
31	61.9	49.9	2384.4	15.3

32 (대조)	38.3	35.6	1570.9	18.4
33	46.8	67.7	1909.3	19.3

[0125]

표 13은 버진 폴리아미드-6 와 유사한 기기를 사용하지만, 243, 254, 262, 268, 274, 281, 280, 276, 271, 274 ℃ 상이한 온도 프로파일이 사용되어, 충격 개질제 및 마스터 배치와 배합된 버진 폴리아미드-6 ,6의 조성물을 나타낸다.

표 13

[0126]

실시예 #	버진 나일론-6,6	MB-2	MB-3	MB-4	PE-g-MAh	EPDM-g-MAh
34 (대조)	85.0%	-	-	-	15.0%	-
35	87.5%	6.00%	-	-	6.5%	-
36	85.0%	-	2.40%	-	12.5%	-
37	85.0%	-	-	2.40%	12.5%	-
38 (대조)	85.0%	-	-	-	-	15.0%
39	87.5%	6.00%	-	-	-	6.5%
40	85.1%	-	2.40%	-	-	12.5%
41	87.1%	-	2.40%	-	-	10.5%
42 (대조)	75.0%	-	-	-	-	25.0%
43	75.0%	-	2.00%	-	-	23.0%

[0127]

표 14는 표 13의 배합된 조성물의 기계적 특성을 나타낸다. 올레핀-말레산 무수물 공중합체의 마스터 배치의 존재 하에서 버진 폴리아미드-6,6는 버진 폴리아미드-6에서 획득된 (표 12) 바와 매우 유사한 충격 저항 향상 및 다른 기계적 특성 강화의 경향을 나타낸다. 실시예 35이 유일한 예외로, 이의 대조(실시예 34)와 비교하여 충격 저항이 미세하게 감소하는 경우이며; 그러나 다른 기계적 특성은 상당히 향상된다. 다른 실시예에서, 대조 샘플 (실시예 34 & 38)과 비교하여, 실시예 36 및 40는 충격 개질제 (Fusabond 및 Royaltuf) 중 하나의 유형과 조합으로 사용될 경우 MB-3의 존재 하에서 매우 뚜렷한 충격 저항 강화를 나타낸다.

표 14

[0128]

실시예 #	ASTM D638		ASTM D790	ASTM D256
	인장 응력 @ 항복 (MPa)	인장 신율 @ 파단 (%)	굴곡 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 @ 23 ℃ (ft-lb/in)
34 (대조)	53.0	19.1	1945.2	11.3
35	62.2	27.5	2186.8	11.4
36	58.9	28.2	2145.3	14.8
37	60.3	23.7	2147.5	12.6
38 (대조)	53.2	29.2	2069.0	12.5
39	64.7	26.1	2278.3	11.0
40	58.7	31.0	2111.1	15.6
41	61.7	27.9	2188.8	12.5
42 (대조)	39.4	53.2	1469.0	19.1
43	44.9	42.2	1583.4	19.4

[0129]

표 15에 나타난 대조 실시예 44, 49 및 52에서 발견될 수 있는 바와 같이, 탄성 중합체 또는 충격 개질제의 존재는 일반적으로 더 낮은 열 변형 /열 뒤틀림 온도 (HDT)를 초래한다. 본 명세서에 기재된 공정 및 조성물은 놀랍게도 탄성 중합체 또는 충격 개질제와 배합된 버진 나일론의 HDT를 심지어 증가시켰다. 표 15는 탄성 중합체 또는 충격 개질제의 존재 하에서 버진 나일론-6 및 나일론-66의 HDT 상에서의 ZeMac® E-60의 조성물 및 효과 및 이의 마스터 배치를 나타낸다.

표 15

실시에 #									ASTM D648
	버진 나일론-6	버진 나일론-6,6	PE-g-MAh	EPDM-g-MAh	E-60	MB-2	MB-3	MB-4	HDT @ 66psi (°C)
44 (대조)	85.00%	-	15.0%	-	-	-	-	-	148.8
45	86.87%	-	12.5%	-	0.625%	-	-	-	157.8
46	87.50%	-	6.25%	-	-	6.25%	-	-	153.3
47	85.10%	-	12.5%	-	-	-	-	2.4%	153.3
48	87.10%	-	10.5%	-	-	-	-	2.4%	155.3
49 (대조)	85.00%	-	-	15.0%	-	-	-	-	145.9
50	86.87%	-	-	12.5%	0.625%	-	-	-	161.9
51	87.10%	-	-	10.5%	-	-	-	2.4%	157.7
52 (대조)	-	85.00%	15.0%	-	-	-	-	-	187.6
53	-	86.90%	12.5%	-	0.60%	-	-	-	203.4
54	-	87.25%	6.25%	-	-	6.50%	-	-	214.0
55	-	85.10%	12.5%	-	-	-	2.4%	-	213.7
56	-	85.10%	12.5%	-	-	-	-	2.4%	206.9

표 15의 실시예 45-48, 50-51 및 53-56는 이들 각각의 대조 샘플과 비교한 경우 증가된 HDT 값을 나타낸다. 표 15의 일부 조성물은 실시예 45, 48, 50, 51, 53 및 56을 제외하고 표 11 및 표 13에 나타난 바와 유사하다. 마스터 배치 및 충격 개질제를 포함하며 표 11 및 13과 유사한 표 15의 실시예는 높은 충격 저항 값을 나타낼 뿐만 아니라 강화된 기계적 및 열적 특성을 나타낸다.

조성물을 가지는 용품의 제조

본 명세서에서 본 발명의 조성물은 분야 내 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여 용품으로 형성될 수 있다. 예시적인 실시예로는 사출 성형, 블로우 성형, 압출 등을 포함한다. 표 11의 폴리아미드-6 조성물은 다양한 형태, 예컨대 개 뼈다귀 및 명판으로 사출 성형된다. 성형은 다음의 기기 및 공정 조건을 사용하여 수행한다:

i. 35 mm의 직경을 가지고, L/D 비율이 20/1인 표준 단축이 장착된 Vandorn Intelect 110T 사출 성형기;

ii. 증가하는 프로파일을 가지는 225-250 °C 사이의 배럴 온도;

iii. 238 °C의 노즐 온도;

iv. 83 °C의 주형 온도;

v. 인장봉을 위한 ASTM D638 타입I을 위한 주형;

vi. 4.25 in X 4.25 in X 0.125 in의 명판 규격을 가지는 주형;

vii. 100 RPM의 축 회전 속도;

viii. 1-1.5 in/sec의 속도로 사출;

ix. 2300 psi의 특정 사출 압력 및 800 psi의 유지 압력;

x. 8-10 초의 유지 시간.

높은 값의 충격 저항, 기계적 특성, 열적 특성을 가지는 폴리아미드 조성물의 생산 방법 및 용품으로의 조성물의 사용 방법의 몇 예시적인 구체예가 본 명세서에 기재되지만, 구체예는 단지 본 발명의 기재된 발명의 비 제한적인 실시예로써 제공된다. 본 명세서에 기재된 구체예의 많은 변경 및 수정이 본 개시의 관점에서 명백해질 것이다. 따라서, 변경 및 수정이 당업자에 의해 이루어질 수 있고, 균등물이 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 이의 요소로 대체될 수 있음은 이해되어야 한다.

또한, 대표적인 구체예를 설명하면서, 본 개시는 단계의 특정 순서로서 방법 및/또는 공정을 제시할 수 있었다. 그러나 상기 방법 또는 공정이 본 명세서에 설정된 단계들의 특정 순서에 의존하지 않고 확장되도록, 상기 방법이나 공정이 기재된 단계들의 특정 순서에 제한되지 않아야 한다. 단계들의 다른 순서들도 가능함은 이해될 것이다. 이에 따라 본 명세서에 개시된 단계들의 특정 순서는 특허청구범위 상의 제한으로 간주하여서는 안 된다. 또한, 방법 및/또는 공정에 관련된 특허청구범위가 기술된 순서로 이들의 단계들을 수행하는 것으로 제한되어서

는 안 되며, 상기 순서는 변경될 수 있으며 본 발명의 사상 및 범위 내에 포함되는 것으로 이해될 것이다.