



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월08일

(11) 등록번호 10-2120506

(24) 등록일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/36 (2006.01) A43B 13/04 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 69/36 (2013.01)

A43B 13/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7004981

(22) 출원일자(국제) 2013년08월27일

심사청구일자 2018년07월10일

(85) 번역문제출일자 2015년02월26일

(65) 공개번호 10-2015-0052033

(43) 공개일자 2015년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/051972

(87) 국제공개번호 WO 2014/037647

국제공개일자 2014년03월13일

(30) 우선권주장

12.58232 2012년09월04일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060096006 A*

US20050058789 A1

JP2005111691 A

US20080119632 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아르코마 프랑스

프랑스 에프-92700 플롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420

(72) 발명자

블롱델 필리프

프랑스 에프-27300 베르나이 레지덩스 르 몽 졸리 코트 생 미셸 넘버2

브리쵸 티에리

프랑스 에프-27300 카오르세 생 니콜라 슈맹 드 라 그랑드 마레 6

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 코폴리아미드, 상기 코폴리아미드를 포함하는 조성물 및 그 용도

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식을 갖는 2 개 이상의 상이한 반복 단위를 포함하는 코폴리아미드에 관한 것이다:

A/X.Y

(식 중

- A 는 하나 이상의 아미노산으로부터 취득되는 단위 및 하나 이상의 락탐으로부터 취득되는 단위로부터 선택되는 지방족 반복 단위이고,
- X.Y 는 하나 이상의 시클로지방족 디아민과 하나 이상의 디카르복실산의 중축합으로부터 취득되는 반복 단위임)

본 발명에 따르면, 단위 A 의 중량 기준 비율은 91% 이상이다. 본 발명은 또한 이러한 코폴리아미드를 포함하는 조성물 및, 특히 스포츠 신발의 바닥창에서의 그 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 77/02 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

C08G 2410/00 (2013.01)

C08L 2203/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식으로 나타내는 2 개 이상의 상이한 반복 단위를 포함하는 코폴리아미드로서:

A/X.Y

(식 중:

- A 는 하나 이상의 아미노산으로부터 취득되는 단위 및 하나 이상의 락탐으로부터 취득되는 단위로부터 선택되는 지방족 반복 단위이고,
- X.Y 는 탄소수 4 내지 36 또는 탄소수 6 내지 18 의 하나 이상의 시클로지방족 디아민과, 탄소수 4 내지 36 또는 탄소수 6 내지 18 의 이소프탈산 (I) 및 나프텐산으로부터 선택되는 하나 이상의 디카르복실산의 중축합으로부터 취득되는 반복 단위를 나타냄)

상기 일반식 A/X.Y 는 코폴리아미드가 반복 단위 A 및 반복 단위 X.Y 를 포함하는 것을 의미하고,

코폴리아미드 A/X.Y 중 단위 A 의 중량 비율이 91% 이상인 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반복 단위 A 가 탄소수 9 내지 12 의 아미노카르복실산, 또는 11-아미노운데칸산 (11) 으로부터 취득되는 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 반복 단위 A 가 탄소수 9 내지 12 의 락탐, 또는 라우릴락탐 (12) 으로부터 취득되는 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단위 X.Y 의 시클로지방족 디아민이 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 (B), p-비스(아미노시클로헥실)메탄 (P) 및 이소포론디아민 (IPD) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 코폴리아미드가 식 11/B.I, 12/B.I, 11/P.I, 12/P.I, 11/IPD.I 또는 12/IPD.I 로 나타내고,

여기서, 11 은 11-아미노운데칸산, 12 는 라우릴락탐, B 는 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄, P 는 p-비스(아미노시클로헥실)메탄, IPD 는 이소포론디아민, I 는 이소프탈산인 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 9

반복 단위 A 및 X.Y 를 생성하는 공단량체의 중축합 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 4 항

및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 코폴리아미드의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 코폴리아미드를 하나 이상 포함하는 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 또한 하나 이상의 첨가제를 포함하고, 이 첨가제가 충전제, 섬유, 염료, 안정화제, UV 안정화제, 가소제, 충격 개질제, 계면활성제, 안료, 광학 증백제, 산화방지제, 천연 왁스, 및 그 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단층 구조물 또는 다층 구조물의 하나 이상의 층을 제조하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 단층 구조물 또는 다층 구조물의 하나 이상의 층을 제조하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 구조물이 섬유, 필름, 시트, 튜브, 중공체, 성형 부품 또는 사출-성형 부품의 형태인 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 구조물이 섬유, 필름, 시트, 튜브, 중공체, 성형 부품 또는 사출-성형 부품의 형태인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 4 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 성형품, 또는 신발 바닥창 또는 신발 바닥창의 부재, 또는 스포츠 신발의 신발 바닥창 또는 신발 바닥창의 부재를 생산하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 코폴리아미드.

청구항 17

제 10 항에 있어서, 투명 성형품, 또는 신발 바닥창 또는 신발 바닥창의 부재, 또는 스포츠 신발의 신발 바닥창 또는 신발 바닥창의 부재를 생산하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

바닥창을 포함하는 신발로서, 상기 바닥창이 제 1 항 내지 제 4 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 코폴리아미드 또는 제 1 항 내지 제 4 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 코폴리아미드를 포함하는 조성물로 전부 또는 일부 제조되는 신발.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코폴리아미드, 그의 제조 방법 및 특히 투명성, 장식 용이성 및 반복 스트레스에 대한 기계적 강도를 겸비하는 각종 물품의 제조에 있어서의 그 용도에 관한 것이다. 이들 물품 중에서는 스포츠 용품, 보다 특히 스포츠 신발 등의 통상의 소비자 제품을 언급할 수 있다.

[0002] 또한 본 발명은 상기 코폴리아미드를 포함하는 조성물, 및 또한 특히 상기 언급한 물품의 전부 또는 일부의 제조에 있어서의 이 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0003] 마지막으로, 본 발명은 이 코폴리아미드 또는 이 조성물을 이용하는 신발, 특히 스포츠 신발에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 신발 분야, 특히 스포츠 분야에 있어서, 현재, "Ross Flex" 시험으로서 알려진 피로 시험을 만족시키고 또한 투명한, 비교적 견고한 바닥창 (sole) 을 제조하는 것이 추구되고 있다.
- [0005] 본 명세서에서, 용어 "바닥창" 은 통상 허용되는 의미내에서의 바닥창을 의미하지만, 또한 신발 및 충격-흡수 시스템의 부재, 특히 중창 또는 겹창도 의미한다.
- [0006] 각종 열가소성 중합체는 현재 스포츠 신발 바닥창의 제조 시장에서 입수가능하다. 이들 중합체 중에는, 폴리아미드, 특히 무정형 폴리아미드가 통용된다.
- [0007] 이러한 폴리아미드는 매우 양호한 기계적 특성을 갖고 또한 투명하기 때문에 특히 유리하다. 그러나, "Ross Flex" 피로 시험을 만족시키지 않아, 따라서 반복된 힘이 가해지는 부품의 제조에 사용될 수 없다.
- [0008] 더욱이 피로 시험을 만족시키는 다른 투명 중합체들이 통상 스포츠 신발 바닥창의 제조에 사용된다: 이들은 상품명 Pebax[®] 으로 알려진, 폴리아미드 블록 및 폴리에테르 블록을 함유하는 공중합체이다. 그러나, 이들 중합체는 필요한 요구사항에 비해 지나치게 유연하다.
- [0009] 따라서 상기 언급한 세가지 기준, 즉:
- [0010] - 충분히 견고하고 1000 내지 1500 MPa (표준 ISO... 에 따른 측정) 의 굴곡 탄성률을 갖는 것,
 - [0011] - 투명하고, 즉 75% 이상의 투광률의 계수 (560 nm 의 파장에서 2 mm 의 판 두께에 대해 측정) 를 갖는 것, 및
 - [0012] - 후술하게 되는 "Ross Flex" 피로 시험을 만족하는 것
- [0013] 을 동시에 만족할 수 있는 중합체를 발견하고자 하는 진정한 필요가 존재한다.
- [0014] 문헌 US 2008/0 119 632 에는 인쇄가능한 투명 물품의 제조를 위한 코폴리아미드를 포함하는 투명 조성물이 기재되어 있다. 이들 물품은 보다 특히 스키 어퍼 (ski upper) 제조를 위한 필름 형태의 것이다. 상기 조성물의 코폴리아미드는 다음을 포함한다:
- [0015] - 선형 지방족 디아민 및 선형 지방족 디카르복실산으로 이루어진 등몰 혼합물로서, 8 내지 12 의 평균 탄소수를 포함하는 혼합물 65 몰% 내지 99 몰%,
 - [0016] - 시클로지방족 디아민 및 디카르복실산의 등몰 혼합물 1 몰% 내지 35 몰%.
- [0017] 이러한 코폴리아미드는 상기 언급한 강성, 투명성 및 피로의 세가지 기준을 만족한다. 그러나, 성형에 의한 이러한 코폴리아미드의 전환 또는 형성은 전적으로 만족스러운 것은 아니다. 특히, 코폴리아미드가 몰드의 벽에 들러붙기 때문에, 성형된 물질에서 기포 형성이 관찰되는 것 뿐만 아니라 탈형 작업도 어렵다. 결국, 성형에 의한 신발 바닥창의 제조를 위하여 이러한 코폴리아미드를 이용하는 것은 고려되지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 따라서 본 발명의 목적은, 특히 신발 바닥창 등의 성형품의 제조를 위하여, 상기 강성, 투명성 및 피로의 세가지 기준을 동시에 만족시키고 성형에 의해 용이하게 사용될 수 있는 중합체를 제안하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적은 이하의 일반식에 상응하는 2 개 이상의 상이한 반복 단위를 포함하는 코폴리아미드에 의해 달성된다:
- [0020] A/X.Y
- [0021] (식 중:
- [0022] • A 는 하나 이상의 아미노산으로부터 수득되는 단위 및 하나 이상의 락탐으로부터 수득되는 단위로부터 선택되는 지방족 반복 단위이고,

- [0023] • X.Y 는 탄소수 4 내지 36, 유리하게는 탄소수 6 내지 18 의 하나 이상의 시클로지방족 디아민과 하나 이상의 디카르복실산의 중축합으로부터 수득되는 반복 단위를 나타냄).
- [0024] 본 발명에 따르면, 코폴리아미드 A/X.Y 중의 단위 A 의 중량 비율은 91% 이상이다.
- [0025] 특히, 코폴리아미드 A/X.Y (반복 단위 A 및 X.Y 는 상기 정의한 바와 같음) 중의 반복 단위 A 의 중량 함량 91% 에서 및 그 이상에서, 변형 조건에 상관없이 강성, 투명성 및 피로 기준이 달성되는 것이 관찰된다. 특히, 성형에 의한 이행이 전부 만족스럽다: 성형된 물질의 뒤틀림이 관찰되지 않는다. 91% 미만의 중량 함량의 경우, 한편, 코폴리아미드는 "Ross Flex" 피로 시험을 더 이상 만족시키지 않는 것이 관찰된다.
- [0026] 본 발명의 다른 특징, 양태, 대상 및 이점은 이어지는 설명 및 실시예를 이해함에 따라 보다 더 명확해질 것이다.
- [0027] 특히, 본 발명은 또한 코폴리아미드의 제조 방법, 그의 용도 및 또한 이러한 코폴리아미드를 포함하는 조성물 및 이러한 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명은 또한 신발, 특히 스포츠 신발에 관한 것이다.
- [0029] 이전 단락에서 뿐만 아니라 본 명세서의 나머지에서도 사용되는 "...내지..." 및 "... 에서... 까지"를 포함하는" 이라는 용어는 언급된 한계치를 각각 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명에 따른 코폴리아미드는 하기 일반식에 상응하는 2 개 이상의 상이한 반복 단위를 포함한다:
- [0031] A/X.Y
- [0032] (식 중:
- [0033] • A 는 하나 이상의 아미노산으로부터 수득되는 단위 및 하나 이상의 락탐으로부터 수득되는 단위로부터 선택되는 지방족 반복 단위이고,
- [0034] • X.Y 는 탄소수 4 내지 36, 유리하게는 탄소수 6 내지 18 의 하나 이상의 시클로지방족 디아민과 하나 이상의 디카르복실산의 중축합으로부터 수득되는 반복 단위를 나타냄).
- [0035] 코폴리아미드 A/X.Y 에서, 반복 단위 A 의 중량 비율은 91% 이상이다. 따라서, 반복 단위 X.Y 의 함유량은 9% 이하이다.
- [0036] 이와 같은 단위 A 의 중량 비율은 유리하게는 91.5% 내지 99%, 유리하게는 91.5% 에서 97% 까지, 보다 바람직하게는 92% 내지 95%, 특히 92% 에서 94% 까지, 유리하게는 92% 에서 93.3% 까지이며, 100% 까지의 나머지부분은 반복 단위 X.Y 의 중량 비율에 해당한다.
- [0037] 반복 단위 A
- [0038] 본 발명의 제 1 변형예에서, 반복 단위 A 는 탄소수 9 내지 12 의 아미노카르복실산으로부터 수득된다. 따라서 9-아미노노난산 (9 로 표시), 10-아미노데칸산 (10 으로 표시), 11-아미노운데칸산 (11 로 표시) 및 12-아미노도데칸산 (12 로 표시) 으로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 바람직하게는, 반복 단위 A 는 11-아미노운데칸산 (11) 으로부터 수득된다.
- [0040] 본 발명의 제 2 변형예에서, 반복 단위 A 는 탄소수 9 내지 12 의 락탐으로부터 수득된다. 따라서, 데카노락탐 (10 으로 표시), 운데카노락탐 (11 로 표시) 및 라우로락탐 또는 라우릴락탐 (12 로 표시) 으로부터 선택될 수 있다.
- [0041] 바람직하게는, 반복 단위 A 는 라우릴락탐 (12) 으로부터 수득된다.
- [0042] 보다 특히 바람직하게는, 반복 단위 A 는 단일 아미노카르복실산 또는 단일 락탐으로부터 수득된다.
- [0043] 그러나, 이러한 동일 단위 A 를 수득하기 위해서는, 2 종 이상의 아미노카르복실산의 혼합물, 2 종 이상의 락탐의 혼합물뿐 아니라, 1, 2 또는 그 이상의 아미노카르복실산과 1, 2 또는 그 이상의 락탐의 혼합물의 사용도 모두 고려될 수 있다.

- [0044] 반복 단위 X.Y
- [0045] 반복 단위 X.Y 는 하나 이상의 시클로지방족 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 중축합으로부터 획득되는 단위이다.
- [0046] 시클로지방족 디아민 및 디카르복실산의 몰 비율은 바람직하게는 화학양론비이다.
- [0047] 시클로지방족 디아민 및 디카르복실산은 각각 4 내지 36 개의 탄소 원자, 유리하게는 6 내지 18 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0048] 시클로지방족 디아민은 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)에탄, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)부탄, 통상 BMACM 또는 MACM 이라고 하는 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 또는 3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 (이하 B 로 표시), 통상 PACM 이라고 하는 p-비스(아미노시클로헥실)메탄 (이하 P 로 표시), 통상 PACP 라고 하는 이소프로필리덴디(시클로헥실아민), 이소포론디아민 (이하 IPD 로 표시) 및 통상 BAMN 이라고 하는 2,6-비스(아미노메틸)노르보르난으로부터 선택될 수 있다.
- [0049] 유리하게는, 단위 X.Y 의 시클로지방족 디아민은 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 (B), p-비스(아미노시클로헥실)메탄 (P) 및 이소포론디아민 (IPD) 으로부터 선택된다.
- [0050] 본 발명의 유리한 구현예에서, 단위 X.Y 의 시클로지방족 디아민은 바이시클로지방족 디아민이며, 특히 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 (B) 및 p-비스(아미노시클로헥실)메탄 (P) 로부터 선택된다.
- [0051] 디카르복실산은 선형 또는 분지형 지방족 디카르복실산, 시클로지방족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산으로부터 선택될 수 있다.
- [0052] 유리하게는, 디카르복실산은 선형 지방족 디카르복실산, 시클로지방족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산으로부터 선택될 수 있다.
- [0053] 디카르복실산이 지방족 및 선형인 경우, 숙신산 (4), 펜탄디오산 (5), 아디프산 (6), 헵탄디오산 (7), 옥탄디오산 (8), 아젤라산 (9), 세바스산 (10), 운데칸디오산 (11), 도데칸디오산 (12), 브라실산 (13), 테트라데칸디오산 (14), 헥사데칸디오산 (16), 옥타데칸디오산 (18), 옥타데센디오산 (18), 에이코산디오산 (20), 도코산디오산 (22) 및 탄소수 36 의 지방족 이량체로부터 선택될 수 있다.
- [0054] 상기 언급한 지방산 이량체는, 특히 문헌 EP 0 471 566 에 기재되어 있는 바와 같이, 장쇄 탄화수소 사슬을 함유하는 불포화 일염기성 지방산 (예컨대 리놀레산 및 올레산) 의 올리고머화 또는 중합에 의해 획득되는 이량체화된 지방산이다.
- [0055] 유리한 양태에서, 단위 X.Y 의 디카르복실산은 아디프산 (6), 데칸디오산 (10), 도데칸디오산 (12) 및 테트라데칸디오산 (14) 으로부터 선택되는 지방족 디카르복실산이다.
- [0056] 코폴리아미드 A/X.Y 에 대한 모든 가능한 조합들 중에서, 지방족 디카르복실산이 사용되는 경우에는, 11/B.6, 11/P.6, 11/IPD.6, 12/B.6, 12/P.6, 12/IPD.6, 11/B.10, 11/P.10, 11/IPD.10, 12/B.10, 12/P.10, 12/IPD.10, 11/B.14, 11/P.14, 11/IPD.14, 12/B.14, 12/P.14, 12/IPD.14 등으로부터 선택되는 식 중 하나에 상응하는 코폴리아미드가 특히 선택될 것이다.
- [0057] 디카르복실산이 시클로지방족일 경우, 이하의 탄소 골격을 포함할 수 있다: 노르보르닐메탄, 시클로헥산, 시클로헥실메탄, 디시클로헥실메탄, 디시클로헥실프로판, 디(메틸시클로헥실) 또는 디(메틸시클로헥실)프로판을 포함할 수 있다.
- [0058] 디카르복실산이 방향족인 경우, 테레프탈산 (T 로 표시), 이소프탈산 (I 로 표시) 및 나프텐산으로부터 선택될 수 있다.
- [0059] 유리한 양태에서, 단위 X.Y 의 디카르복실산은 방향족 디카르복실산, 바람직하게는 이소프탈산 (I) 이다.
- [0060] 코폴리아미드 A/X.Y 에 대한 모든 가능한 조합들 중에서, 방향족 디카르복실산이 사용되는 경우에는, 11/B.T, 11/B.I, 12/B.T, 12/B.I, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T, 12/P.I, 11/IPD.T, 11/IPD.I, 12/IPD.T 및 12/IPD.I 로부터 선택되는 식 중 하나에 상응하는 코폴리아미드가 특히 선택될 것이며, 보다 특히 11/B.T, 11/B.I, 12/B.T, 12/B.I, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T 및 12/P.I, 유리하게는 11/B.T, 11/P.T, 11/P.I, 12/P.T 및 12/P.I 로부터 선택되는 식 중 하나에 상응하는 코폴리아미드가 선택될 것이다.

- [0061] 유리하게는, 반복 단위 X.Y 는 하나 이상의 시클로지방족 디아민, 특히 바이시클로지방족 디아민, 및 단일 디카르복실산으로부터 수득되며, 이 디카르복실산은 바람직하게는 방향족 디카르복실산이다.
- [0062] 바람직하게는, 반복 단위 X.Y 는 단일 시클로지방족 디아민, 특히 바이시클로지방족 디아민, 및 단일 디카르복실산으로부터 수득되며, 이 디카르복실산은 바람직하게는 방향족 디카르복실산이다.
- [0063] 그러나, 이러한 동일 반복 단위 X.Y 를 수득하기 위해서는, 1, 2 또는 그 이상의 시클로지방족 디아민의 혼합물, 특히 1, 2 또는 그 이상의 바이시클로지방족 디아민과 1, 2 또는 그 이상의 디카르복실산과의 혼합물을 사용하는 것이 모두 고려될 수 있다.
- [0064] 보다 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리아미드는 오직 2 개의 반복 단위 A 및 X.Y 로 이루어진다:
- 반복 단위 A 는 단일 아미노카르복실산 또는 단일 락탐 중 하나로부터 수득되는 단위이고,
 - 반복 단위 X.Y 는 단일 시클로지방족 디아민, 특히 단일 바이시클로지방족 디아민, 및 단일 디카르복실산의 중축합으로부터 수득되고, 이 디카르복실산은 바람직하게는 방향족 디카르복실산이다.
- [0067] 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 코폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 반복 단위 A 및 X.Y 를 생성하는 공단량체의 중축합 단계를 하나 이상 포함하며, 즉 하나 이상의 아미노카르복실산 및/또는 하나 이상의 락탐과 하나 이상의 디카르복실산, 특히 바이시클로지방족 디아민, 및 하나 이상의 디카르복실산, 특히 선형 지방족 디카르복실산, 시클로지방족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산으로부터 선택되는 디카르복실산의 중축합 단계를 하나 이상 포함한다.
- [0068] 본 발명은 또한 앞서 기재된 바와 같은 코폴리아미드를 하나 이상 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0069] 본 발명에 따른 조성물은, 자금 기재한 코폴리아미드 이외에, 하나 이상의 제 2 중합체를 포함할 수 있다.
- [0070] 유리하게는, 이 제 2 중합체는 반결정질 폴리아미드, 무정형 폴리아미드, 반결정질 코폴리아미드, 무정형 코폴리아미드, 폴리에테르아미드 및 폴리에스테르아미드, 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0072] 이 첨가제는 특히 충전제, 섬유, 염료, 안정화제 (특히 UV 안정화제), 가소제, 충격 개질제, 계면활성제, 안료, 광학 증백제, 산화방지제 및 천연 왁스, 및 그 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0073] 충전제 중에서는, 특히 탄소, 실리카, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 팽창 흑연, 산화티탄 및 유리 비드를 언급할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 본 발명에 따른 조성물은 구조물의 제조에 사용될 수 있다.
- [0075] 이 구조물은 본 발명에 따른 코폴리아미드로만 또는 조성물로만 형성될 경우 단층일 수 있다.
- [0076] 이 구조물은 또한 2 개 이상의 층을 포함하는 경우 및 구조물을 형성하는 각종 층들 중 하나 이상이 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 조성물로 형성되는 경우에 다층 구조물일 수 있다.
- [0077] 그 구조물은, 단층이거나 다층일 경우, 특히 섬유, 필름, 시트, 튜브, 중공체, 성형 부품 또는 사출 성형 부품의 형태일 수 있다.
- [0078] 이러한 구조물은, 특히 필름 또는 시트 형태일 경우, 장식될 수 있다. 이들 구조물은 부품 제조를 위해 오버-인젝션 (over-injection) 성형 단계를 실시하여 물품 제조에 사용될 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 투명 성형 물품의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 물품은 신발 바닥창 또는 신발 바닥창의 구성 요소, 특히 스포츠 신발 바닥창 또는 스포츠 신발 바닥창의 부재일 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 본 발명에 따른 조성물은 또한 스키 어퍼의 제조에 사용될 수 있으며; 특히 그 코폴리아미드 또는 조성물은 필름 또는 시트 (이는 임의로 장식될 수 있음) 로 변형될 수 있으며, 이후 오버몰딩 프로세스를 통해 사용될 수 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 본 발명에 따른 조성물은 또한 광발전 패널의 제조에도 사용될 수 있다.
- [0082] 최종적으로는, 본 발명은 신발, 특히 스포츠 신발에 관한 것이며, 이 신발은 바닥창을 포함한다. 본 발명에

따르면, 이 바닥창은 본 발명에 따른 코폴리아미드 또는 조성물로 전부 또는 일부 이루어진다.

[0083] 본 명세서에서, 용어 "바닥창" 은 통상 허용되는 의미내에서의 바닥창을 의미하지만, 또한 신발 및 충격-흡수 시스템의 부재, 특히 중창 또는 겔창도 의미한다는 것을 상기시킨다.

[0084] 본 발명을 하기 실시예에서 설명할 것이며, 이 실시예는 단지 예시 목적으로 제시되며, 명백히 비제한적인 것이다.

[0085] [실시예]

[0086] 본 발명에 따른 코폴리아미드 I1 및 I2 및 비교 코폴리아미드 C1 내지 C3 의 제조

[0087] 폴리아미드 I1, I2, C1, C2 및 C3 의 합성에 사용된 공단량체는 다음과 같다:

- [0088] - 11-아미노운데칸산 (A11 로 표시)
- [0089] - 데칸디아민 (DA10 으로 표시)
- [0090] - 데칸디오산 (DC10 으로 표시)
- [0091] - 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (B 로 표시)
- [0092] - 이소프탈산 (I 로 표시)
- [0093] - 아디프산 (DC6 로 표시)

[0094] 이들 각종 코폴리아미드의 몰 비율 및 중량 비율은 하기 표 1 에 보고되어 있다.

[0095] 이제, 상기 제조 방법 (모든 합성 코폴리아미드로 바꿔놓을 수 있음) 을 코폴리아미드 I1 에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0096] 코폴리아미드 I1 을 이하의 각종 화합물의 중량 함량으로부터 제조하였다:

- [0097] - 30.54 kg 의 11-아미노운데칸산 (25 몰)
- [0098] - 1.45 kg 의 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (1 몰)
- [0099] - 1.01 kg 의 이소프탈산 (1 몰)
- [0100] - 214.5 g 의 스테아르산
- [0101] - 6.6 g 의 수중 50% 의 아인산 (H_3PO_2)
- [0102] - 4 kg 의 물

[0103] 상기 공단량체를 92 리터 오토클레이브 반응기 안에 넣고, 이를 밀폐하고 나면, 질소 하에 불활성으로 만들고 교반 (40 rpm) 하에 240 °C 에서 30 bar 의 압력 하에서 가열한다. 이후, 압력을 대기압으로 낮추어 270 °C 의 온도를 얻는다. 이후, 반응기를 질소로 플러싱함으로써 탈기시켜 1.10 내지 1.60 dl/g 의 고유 점도를 제공하는 커풀을 달성한다 (고유 점도는 메타-크레졸 중에 25 °C 에서 용해된 0.5 g 의 코폴리아미드를 이용하여 측정함).

[0104] 이후, 수득한 코폴리아미드를 막대 형태로 압출시키고, 실온의 물 탱크에서 냉각시킨 후 과립화한다.

[0105] 이후, 수득한 과립을 진공 하에 12 시간 동안 80 °C 에서 건조시켜, 0.1% 미만의 수분 함량을 달성한다.

[0106] 수행된 시험

[0107] 투명성의 측정: 2 mm 두께 판을 코폴리아미드 I1, I2 및 C1 내지 C3 으로 제조하였다. 표준 ISO 13468 에 따라, 코폴리아미드로 제조한 2 mm 판 위에서 560 nm 의 파장에서 투과 또는 반사된 광의 백분율을 측정하였다. 코폴리아미드는 투광률 70% 및 그 이상에서 투명한 것으로 고려된다.

[0108] 굴곡 탄성률: 인장 시험편을 코폴리아미드 I1, I2 및 C1 내지 C3 으로부터 제조하여 표준 ISO 527 에 따라, 굴곡 탄성률 값을 측정하였다. 목적하는 굴곡 탄성률은 1000 내지 1500 MPa 이어야 한다.

[0109] "Ross Flex" 피로 시험: 본 시험은 표준 ASTM D1052 에 따라 실시한다. 2 mm 두께의 부품을 코폴리아미드 I1, I2 및 C1 내지 C3 으로 제조하였다. 이들 부품을 직경 2.5 mm 로 구멍을 뚫은 후, 23 °C 및 50% 상대

습도에서 15 일 동안 컨디셔닝시켰다. 이 "Ross Flex" 시험에 의해, -10 ℃ 의 온도에서 부품 구멍을 60° 로 접을 때 파손이 발생하는 횟수를 측정한다. 사이클 수가 50 000 이상일 경우 부품은 이 시험 조건을 만족시키는 것으로 고려된다.

[0110] 성형에 의한 변형의 평가:

[0111] 코폴리아미드 I1, I2 및 C1 내지 C3 을 250 내지 270 ℃ 의 온도에서 40 ℃ 의 몰드 내에서 사출시키고, 25 초 동안 이 몰드 내에서 유지시켰다. 20 초의 냉각 시간 후, 부품을 몰드로부터 탈형하였다. 성형 부품의 외관과 관련하여 탈형 단계 중에 이루어진 관찰사항을 하기 표 1 에 취합한다.

표 1

예	C1	C2	C3	I1	I2
A11	20	-	-	25	26
DA10	-	10.75	13.5	-	-
DC10	-	10.75	13.5	-	-
B	1	1	1	1	1
I	1	1	1	1	-
DC6	-	-	-	-	1
단위 A (중량%)	90.8	90.8	92.6	92.5	93.1
투명성 (%)	80	90	85	80	78
굴곡 탄성률(MPa)	1175-1282	> 1000	> 1000	1142-1295	> 1000
Ross Flex	파괴	파괴	> 50 000	> 50 000	> 50 000
성형	++	-	기포, 들러붙음	++	++
뒤틀림	있음	있음	없음	없음	없음

[0112]

[0113] 코폴리아미드 I1 및 I2 는, 본 발명에 따르면, 투명성, 강성 및 "Ross Flex" 시험의 기준을 만족시키는 것이 관찰된다. 또한, 성형된 물질 내에 기포 형성이 관찰되고 코폴리아미드가 몰드의 벽에 들러붙는 점에 의해서 탈형 단계가 곤란한 비교예 C3 에 반하여, 성형에 의한 변형이 모두 만족스럽다. 코폴리아미드 C2 및 C3 의 경우, 결정화가 느린 것이 관찰되는데, 이는 장시간의 사이클 시간을 시사한다. 또한, 성형 부품 상에서 흐름 자국이 관찰된다.