



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월19일

(11) 등록번호 10-1484320

(24) 등록일자 2015년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 77/00 (2006.01) C08G 69/40 (2006.01)

B29B 9/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030425

(22) 출원일자(국제) 2007년06월11일

심사청구일자 2012년02월27일

(85) 번역문제출일자 2008년12월12일

(65) 공개번호 10-2009-0016584

(43) 공개일자 2009년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2007/051406

(87) 국제공개번호 WO 2007/144531

국제공개일자 2007년12월21일

(30) 우선권주장

0605286 2006년06월14일 프랑스(FR)

60/838,021 2006년08월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020084830 A

KR1020020063133 A

KR100511186 B1

EP00628602 B2

전체 청구항 수 : 총 51 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 개선된 광학 특성을 갖는, 아미드 단위 및 에테르 단위를 포함하는 비정질 내지 반결정질 공중합체 기재의 혼화물 및 합금

(57) 요약

총 100 중량% 인 하기를 포함하는 투명 혼화물 또는 합금: (A) 1 내지 99 중량% 의 하나 이상의 구성 공중합체로 비정질이거나 반결정질까지의 범위인 결정화도를 가지고; 하기를 포함함: (A1) 하나 이상의 시클로지방족 단위 중 아미드 단위; (A2) 유연성 에테르 단위; (B) 99 내지 1 중량% 의 하기로부터 선택되는 하나 이상의 구성 중합체: (Ba) 아미드 단위 (Ba1) 및 에테르 단위 (Ba2) 를 포함하는 반결정질 코폴리아미드, (Bb) 에테르 단위가 없는 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드, (Bc) 비정질 또는 약한 결정질인 에테르 단위가 없는 투명 폴리아미드 또는 코폴리아미드, 및 상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금; 및 (C) 상기 (A) 및 (B) 에서 사용되는 것 이외에 0 내지 50 중량% 의 폴리아미드, 코폴리아미드, 에테르 단위를 포함하는 코폴리아미드 중 하나 이상 또는 상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금. 수득된 혼화물 또는 합금은 2 mm 의 두께인 판에 대해 560 nm 에서 투과율이 50 % 초과인 것과 같은 높은 투명도를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

전체를 100 중량% 로 하여 하기를 포함하는 투명 혼화물 또는 합금:

(A) 1 내지 99 중량% 의 하기의 하나 이상의 구성 공중합체:

- 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서의 투과율이 65% 초과인 높은 투명도를 나타내고;
- 75 °C 이상의 유리 전이 온도를 나타내고;
- 비정질이거나 반결정질까지의 범위인 결정화도를 나타내고;
- 하기를 포함함:

(A1) 하나 이상의 시클로지방족 단위를 포함하는 아미드 단위;

(A2) 유연성 에테르 단위;

(B) 99 내지 1 중량% 의 하기로부터 선택되는 하나 이상의 구성 중합체:

(Ba) 65 °C 미만의 유리 전이 온도 (T_g) 를 갖는 아미드 단위 (Ba1)을 포함하고 에테르 단위 (Ba2) 를 포함하는 반결정질 코폴리아미드;

(Bb) 100 °C 초과인 용점 (M.p.) 을 갖는 에테르 단위가 없는 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드;

(Bc) 75 °C 초과인 유리 전이 온도 (T_g) 를 갖고, ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 25 J/g 미만 (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 인 비정질이거나 유사비정질 (quasiamorphous) 인, 에테르 단위가 없는 투명 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및

상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금; 및

(C) 0 내지 50 중량% 의 하기로부터 선택되는 하나 이상의 구성 성분:

(Ca) 상기 (A) 및 (B) 에서 사용되는 것 이외에 폴리아미드, 코폴리아미드, 에테르 단위를 포함하는 코폴리아미드 중 하나 이상 또는 상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금;

(Cb) 열가소성 중합체 및 공중합체에 대한 하나 이상의 통상의 첨가제;

(A), (B) 및 (C) 의 조성물에 참여하는 단위 또는 단량체의 선택과 단위 또는 단량체의 비율의 선택은 수득된 혼화물 또는 합금이 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 50 % 초과인 높은 투명도를 나타내는 것으로 함.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 비정질인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 J/g 이하 (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 인 결정화도를 갖는 유사비정질 (quasiamorphous) 인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 내지 30 J/g (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 인 결정화도를 갖는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 90 °C 이상의 유리 전이 온도 (T_g) 를 나

타내는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 75% 초과인 투명도를 나타내는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 아미드 단위 (A1) 를 포함하고 에테르 단위 (A2) 를 포함하는 성분 공중합체 (A) 가 폴리아미드-폴리에테르 블록의 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 아미드 단위 (A1) 가 50 중량% 초과와 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 등몰 조합으로 구성되고, 디아민(들)은 50 중량% 초과와 시클로지방족이고, 디카르복실산(들)은 50 중량% 초과와 선형 지방족이고, 아미드 단위가 50 중량% 미만이지만 하나 이상의 다른 폴리아미드 공단량체를 포함할 수 있는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 시클로지방족 디아민(들)이 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (BMACM), 파라-아미노디시클로헥실메탄 (PACM), 이소포론디아민 (IPD), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 (BACM), 2,2-비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)프로판 (BMACP) 또는 2,6-비스(아미노메틸)노르보르난 (BAMN) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 단지 하나의 시클로지방족 디아민을 디아민으로 사용하여 아미드 단위 (A1) 을 제조하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 하나 이상의 비시클로지방족 디아민이 아미드 단위 (A1) 의 단량체의 조성물에, 상기 조성물의 디아민에 대해 30 몰% 이하의 비율로 참여하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 지방족 디카르복실산(들)이 탄소수 6 내지 36 인 지방족 디카르복실산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 13

제 8 항에 있어서, 하나 이상의 비지방족 디카르복실산이 아미드 단위의 단량체의 조성물에, 상기 조성물의 디카르복실산에 대해 15 몰 % 이하의 비율로 참여하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 비지방족 디카르복실산이 방향족 이산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 15

제 8 항에 있어서, 아미드 단위 (A1) 의 단량체의 조성물에 50 중량% 미만으로 포함할 수 있는 하나 이상의 다른 폴리아미드 공단량체가 락탐 및 α, ω -아미노카르복실산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 락탐(들)이 6 개 이상의 탄소를 갖는 락탐으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

는 합금.

청구항 17

제 15 항에 있어서, α, ω -아미노카르복실산(들)이 6 이상의 탄소를 갖는 것들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 공중합체 (A) 가 아미드 당 탄소의 수가 평균 9 이상인 아미드 단위 (A1) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 19

제 7 항에 있어서, 성분 중합체 (A) 의 폴리아미드 블록이 BMACM.6, BMACM.9, BMACM.10, BMACM.12, BMACM.14, BMACM.16, BMACM.18 및 그의 혼화물 또는 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 20

제 7 항에 있어서, 폴리아미드 블록의 수-평균 분자량이 500 내지 12000 g/몰인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 21

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 에테르 단위 (A2) 가 하나 이상의 폴리알킬렌 에테르 폴리올로부터 수득되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 폴리알킬렌 에테르 폴리올이 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리프로필렌 글리콜 (PPG), 폴리트리메틸렌 글리콜 (P3G), 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG) 및 그의 혼화물 또는 그의 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 23

제 7 항에 있어서, 유연성 폴리에테르 블록이 NH_2 사슬 말단을 포함하는 폴리옥시알킬렌 서열을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 24

제 7 항에 있어서, 폴리에테르 블록의 수-평균 분자량이 200 내지 4000 g/몰인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 25

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 중합체 (B) 가 코폴리아미드 (Ba) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 코폴리아미드 (Ba) 가 100 °C 초과 용점, 및 65 °C 미만의 유리 전이 온도 (T_g) 를 갖고, 하기를 포함하는 것으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금;

(Ba1) 지방족 또는 50 중량% 초과 지방족 아미드 단위;

(Ba2) 에테르 단위.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 아미드 단위 (Ba1) 및 에테르 단위 (Ba2) 를 포함하는 코폴리아미드 (Ba) 가 폴리아미드-폴리에테르 블록의 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 28

제 26 항에 있어서, 아미드 단위 (Ba1) 이 50 중량% 초과인, 락탐, α, ω -아미노카르복실산, 및 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 등몰 조합으로부터 선택되는 하나 이상으로 구성되고, 디아민(들)이 50 중량% 초과인 선형 지방족 디아민이고, 아미드 단위가 50 중량% 미만이나 하나 이상의 다른 폴리아미드 공단량체를 포함할 수 있는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 29

제 25 항에 있어서, 성분 공중합체 (B) 가 아미드 당 탄소수가 평균 9 이상인 선형 지방족 특성의 아미드 단위 (Ba1) 을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 30

제 27 항에 있어서, 아미드 단위 (Ba1) 가 PA 12, PA 11, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14 및 PA 6.18 로부터 선택되는 선형 지방족 폴리아미드 블록인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 31

제 26 항에 있어서, 에테르 단위 (Ba2) 가 제 21 항의 에테르 단위 (A2) 를 나타내는 것으로부터 선택되고, 상기 혼화물 또는 합금의 에테르 단위 (A2) 와 동일한 특성 및 동일한 크기 또는 중량인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 32

제 25 항에 있어서, 코폴리아미드 (Ba) 가 ISO DSC (델타 Hm (2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 25 J/g (중량은 존재하는 아미드 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 이상인 결정화도를 갖는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 33

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 아미드 단위 (A1) 가 상기 성분 공중합체 (A) 의 50 중량% 이상을 나타내고, 아미드 단위 (Ba1) 가 코폴리아미드 (Ba) 의 50 중량% 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 34

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 에테르 단위 (A2) 가 상기 성분 공중합체 (A) 의 15 중량% 이상을 나타내고, 에테르 단위 (Ba2) 가 코폴리아미드 (Ba) 의 15 중량% 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 35

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 반결정질 폴리아미드 및 코폴리아미드 (Bb) 가 150 °C 초과인 융점 (M.p.) 을 갖는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 36

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 반결정질 폴리아미드 (Bb) 가 PA12, PA11, PA10.10, PA10.12, PA10.14, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14 및 PA 6.18 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 37

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 폴리아미드 (Bc) 가 디아민 BMACM, PACM, IPD 및 C14, C12, C10 디카르복실산 기체의 폴리아미드, 그의 공중합체 또는 혼화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 38

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 중합체 (B) 가 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼화

물 또는 합금:

- 투명 비정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드;
- 투명 비정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 에테르 단위를 갖는 반결정질 코폴리아미드;
- 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 에테르 단위를 갖는 반결정질 코폴리아미드.

청구항 39

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 통상의 첨가제(들)가 착색제, 안정화제, 조핵제, 가소제, 내 충격성 개선제 및 보강제로부터 선택되고, 상기 첨가제(들)이 공중합체 (A), (B) 또는 (C) 와 동일한 굴절 지수를 갖는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 40

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 및 (B) 의 성분 중합체의 특성 및 비율이, 수득된 조성물이 비정질이고, 75 °C 초과와 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 41

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 및 (B) 의 성분 중합체의 특성 및 비율이, 수득된 조성물이 반결정질이고, 유리 전이 온도 (T_g) 초과에서는 충분히 고체 상체로 유지되고, 용점 M.p. 초과에서만 액화되기에 충분한 결정화도를 보장하기 위해 100 °C 초과와 용점 M.p. 를 가지고 ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 J/g 초과 (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 42

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (A), (B) 및 (C) 의 조성물에 참여하는 단위 또는 단량체의 선택뿐만 아니라 상기 단위 또는 상기 단량체의 비율의 선택이, 수득된 혼화물 또는 합금이 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 75% 초과와 투과율을 갖는 높은 투명도를 나타내는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 43

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 또는 (Ba) 에서, 유연성 에테르 단위가 상기 혼화물 또는 합금에 대해 대전방지 특성 및 방수-통기 특성인 것으로 선택되고, 전체적인 대전방지 효과를 강화시키기 위해 제 3 의 대전방지 첨가제, 및 다른 중합체들과의 혼화 상용성을 증가시킬 수 있게 하는 첨가제를 상기 혼화물 또는 합금에 첨가하는 것이 가능하고, 그 결과 단독으로 또는 제 3 의 대전방지 첨가제 및 첨가제가 첨가된 혼화물 또는 합금이 이후 대전방지 또는 방수-통기 특성의 증가를 부여하기 위한 또 다른 중합체 또는 물질의 첨가제로서 특이적으로 사용되는 것이 가능한 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 44

제 43 항에 있어서, 첨가된 혼화물 또는 합금이 투명이고, 상기 혼화물 또는 합금의 성분이 그의 굴절지수가 첨가되는 중합체 또는 물질의 굴절지수와 동일하도록 선택되는 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 45

과립 형태인 성분 (A) 및 (B) 를 배합하고, 이어서 상기 혼화물을 230 내지 330 °C 의 온도에서 사출성형기로 사출 성형하여 목표한 물체 및 시험 시편을 수득하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에서 정의된 혼화물 또는 합금의 제조 방법.

청구항 46

성분 (A) 및 (B) 가 압출기에서 230 내지 330 °C 의 온도에서 용융 상태로 배합되고, 이어서 과립의 형태로 회수하고, 과립을 230 내지 330 °C 의 온도에서 사출 성형기로 사출 성형하여 목표한 물체 및 시험 시편을 수득하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에서 정의된 혼화물 또는 합금의 제조 방법.

청구항 47

제 46 항에 있어서, 상기 성분 (Ba) 가 첨가제를 포함하는 하기를 특징으로 하는 제조 방법:

- 제 1 단계에서, 성분 (Ba) 가 용융 상태로, 압출기에서 상기 첨가제와 혼련되고, 이어서 조성물이 과립의 형태로 회수되고;
- 제 2 단계에서, 제 1 단계에서 수득된 조성물이 성분 중합체 (A) 의 과립과 혼련됨.

청구항 48

건조 혼화물의 형태로 또는 압출기에서 혼합한 후 제조될 수 있는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 정의된 혼화물 또는 합금을 포함하는 조형품.

청구항 49

제 40 항에 따른 혼화물 또는 합금으로 이루어진 제품으로서, 한 종류의 스포츠 용품 또는 한 종류의 스포츠 용품의 부품, 한 종류의 스포츠 장치, 레크레이션 또는 자체 조립용 제품, 기후에 의한 공격 및 기계적 공격에 견디는 한 종류의 고속도로 장치 또는 부품, 보호용 제품, 또는 모터 차량용 부품인 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 50

제 39 항에 있어서, 안정화제가 열 안정화제 또는 UV 안정화제인 것을 특징으로 하는 혼화물 또는 합금.

청구항 51

제 49 항에 있어서, 한 종류의 스포츠 용품의 부품은 스포츠 슈즈의 부품이고, 한 종류의 스포츠 장치는 아이스 스케이트, 스키 바인딩, 라켓, 스포츠 배트, 보드, 말편자, 오리발 또는 골프공이며, 보호용 제품은 헬멧 바이저, 안경 또는 안경테이고, 모터 차량용 부품은 헤드라이트 보호기, 백미러, 전천후 모터 차량, 또는 탱크의 소형부품인 것을 특징으로 하는 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아미드 단위 및 유연성 폴리에테르 단위 기재이고, 비정질이거나 반결정질까지의 범위인 결정화도를 갖는 공중합체를 포함하는 신규 투명 혼화물 또는 합금에 관한 것이다.

[0002] 본 발명을 더욱 잘 특징화하고 과제를 해결하기 위해, 존재하는 5 종류의 폴리아미드 물질이 언급될 것이다. 용어 "폴리아미드 물질" 은 폴리아미드, 코폴리아미드 및 폴리아미드의 합금 기재 또는 폴리아미드 기재의 조성물을 의미하는 것으로 이해된다.

배경기술

[0003] (1) 충격-개선된 폴리아미드 물질 (고충격 PA)

[0004] 이들은 통상적으로 약 20 중량% 인 소량의 엘라스토머를 갖는 폴리아미드의 합금이다. 상기 폴리아미드는 통상적으로 반결정질 폴리아미드이다. 상기 합금은 단독인 폴리아미드에 대해 훨씬 개선된, 통상적으로 3 배 이상 우수한, 매우 우수한 충격강도를 장점으로 갖는다. 또한 우수한 내약품성 및 가열 (60 °C) 하의 변형에 대해 만족할 만한 내성을 갖는다. 그러나 구성 성분에 대한 문제일 수 있는, 불투명이라는 단점을 갖는다.

[0005] (2) 투명성 비정질 폴리아미드 물질 (TR amPA)

[0006] 이들은 통상적으로 75 °C 초과와 유리 전이 온도 T_g 를 가져, 비정질이나 매우 반결정질은 아니며, 딱딱하고 (굴곡 탄성율 ISO > 1300 MPa) 이고, 60 °C 에서의 가열 하에 변형되지 않는 투명 물질이다. 그러나, 이들은 충격-개선된 폴리아미드에 비해 훨씬 더 적은 노치 샤르피 (notched Charpy) ISO 충격 (통상적으로 5 배 적음) 을 나타내면서 충격에 대해 상당히 내성이 없고, 전형적인 비정질 특성으로 인하여 내약품성이 우수하지 않다. 또한 투명 반결정질 (또는 미정질) 폴리아미드가 존재하며 (그러나 덜 빈번하게 나타나는 물질임), 상

기 물질은 또한 상당히 딱딱하고, ISO > 1000 MPa 의 굴곡 탄성율을 갖는다.

[0007] (3) 폴리에테르-블록-아미드 및 에테르 및 아미드 단위를 포함하는 공중합체 (PEBA)

[0008] 이들은 에테르 단위 및 아미드 단위 기재의 코폴리아미드이다: 폴리에테르 아미드 및 특히 폴리에테르-블록-아미드 (PEBA). 이들은 매우 유연한 내충격성 물질이나, 에테르 단위가 없는 폴리아미드 동족체와 같은 상당히 낮은 투명도 (2 mm 의 두께에 대해 560 nm 에서 45 내지 65 % 의 광투과율) 를 갖는다. Arkema 의 Pebax 제품이 그의 예이다.

[0009] (4) 반결정질 폴리아미드 (PA)

[0010] 이들은 통상적으로 선형 지방족 폴리아미드이다. 이들의 결정화도는 스펙클라이트의 존재에 따라 반영되고, 스펙클라이트의 크기는 물질의 투명도가 너무 높지않도록 (560 nm 에서 75% 미만의 광투과율) 가 되지않도록 충분히 크다. PA11, PA12 및 PA6.12가 그의 예이다.

[0011] (5) 투명 반결정질 폴리아미드 (TR scPA)

[0012] 이들은 더욱 상세하게는 스펙클라이트의 크기가 투명도를 유지하기에 충분히 작은 미정질 폴리아미드이다.

[0013] 바로 위에 제시된 다섯 종류의 폴리아미드의 다양한 특성을 하기의 표 A 에 요약하였다.

[0014] **표 A의 정의:**

[0015] (a) 투명도: 두께 2 mm 를 갖는 광택있는 시트에 대해 560 nm 에서 투과율을 측정하여 특징화한다.

[0016] (b) 충격/파단 강도: 고속 굽힘 시험 또는 노치 샤르피 충격 ISO179 으로 특징화한다.

[0017] (c) 유연성: 굴곡 탄성율 ISO178 로 특징화한다.

[0018] (d) 온도 안정성: 폴리아미드가 약 60 °C 의 고온 대기 및 비교적 큰 중력의 효과하에 위치한 경우, 변형되지 않는 능력. 비정질 또는 본질적 비정질 중합체에 있어서, 온도 안정성은 Tg (유리 전이 온도) 가 증가하고, 75 °C 를 초과하면서 더 우수하게 된다. 본질적으로 반결정질 중합체에 있어서, 온도 안정성은 M.p. (융점) 가 증가하고 100 °C 를 초과하면서, 특히 엔탈피가 결정화도를 반영하는 용해 엔탈피가 증가하여 더 우수하게 된다.

[0019] (e) 내약품성: 화학 물질 (알코올 등) 과 접촉시, 특히 응력 하에 위치한 경우, "응력 균열" 이라 불리는 손상 (변형, 균열, 분리, 파손) 이 되지 않는 폴리아미드의 능력.

[0020] (f) 탄성 피로: 깨지지 않고 여러번 굽혀지는 폴리아미드의 능력, 탄성 반동, 예를 들어 "Ross-Flex" 시험.

[0021] (g) 가공성, 사출 성형 능력: 사출 성형 방법에 의해 쉽게 가공 (짧은 순환 주기, 성형기로부터의 용이한 제거, 변형되지 않는 성분) 되는 폴리아미드의 능력.

발명의 상세한 설명

[0022] 본 발명의 목적은 가열 (60 °C) 하에 변형에 잘 작용하거나 내성이 있고/있거나 우수한 내약품성을 갖는, 지나치게 딱딱하지 않으며 심지어 매우 유연한, 내충격성인 신규 투명 조성물을 발견하는 것이다. 교대 굽힘 (피로) 에 대한 저항 능력 및 사출 성형에 의해 쉽게 가공되는 능력은 또한 바람직한 특성이다. 달리 말하면, 본 발명의 목적은 상기 앞의 세 종류 (고충격 PA, TR amPA, PEBA) 의 장점 대부분, 또는 적어도 대다수를 조합한 조성물을 발견하는 것이다.

[0023] PEBA 공중합체는 반응성 카르복실 말단을 포함하는 폴리아미드 서열과 폴리에테르 폴리올 (폴리에테르 디올) 인 반응성 말단을 포함하는 폴리에테르 서열의 공중축합 (copolycondensation) [폴리아미드 블록과 유연성 폴리에테르 블록 간의 결합은 에스테르 결합임] 으로부터 취득되는 경우 폴리에테르에스테르아미드의 특정 종류에 속하거나 대안적으로 폴리에테르 서열이 아민 말단을 포함하는 경우 폴리에테르아미드의 종류에 속한다.

[0024] 다양한 PEBA 의 물리적 특성, 예컨대, 유연성, 내충격성 또는 사출 성형에 의한 가공의 용이성이 알려져 있다.

[0025] PEBA 투명도의 개선은 이미 다양한 연구 주제가 되었다.

[0026] 반결정질 PEBA 간의 혼화물이 제조되었으나 취득된 투명도의 개선은 크지 않고, 75% 훨씬 미만의 투과율 (2 mm 의 두께를 갖는 광택이 있는 시트를 통과하여 560 nm 에서) 을 유지한다. 블록-PA12/블록-PTMG 유형의 50 °C 미만의 Tg 를 갖는 반결정질 PEBA 와 블록-PA11/블록-PTMG 유형의 50 °C 미만의 Tg 를 갖는 또 다른 반결정

질 PEBA 의 혼화물의 경우, 투명도의 개선은 시각적으로 물체가 현저히 불투명한 것에 해당하는 2 mm 의 두께에 대해 560 nm 에서 49 % 의 최대 투과율에 도달한다. 상기 유형의 혼화물은 실제로 단지 불투명이 덜 중요할 것인 얇은 물체에 대해서만 적절할 것이다.

[0027] 통상적으로, 에테르 및 아미드 단위를 포함하는 공지된 공중합체는 반결정질 및 선형 지방족 폴리아미드 서열 (예를 들어, Arkema 의 제품 "Pebax") 로 구성된다.

[0028] 본 출원인은 놀랍게도 시클로지방족 특성 (및 따라서 비선형 지방족 특성) 의 폴리아미드 단량체를 사용하는 경우에 비해, 비정질 공중합체 (A) 를 산출하는 유연성 폴리에테르와 공중합되는 경우, 및 이어서 수득된 상기 공중합체를 또 다른 폴리아미드 (B), 특히 공지된 반결정질 PEBA (또는 에테르 및 아미드 단위를 포함하는 다른 공지된 공중합체) 와 배합되는 경우, 훨씬 개선된 특성을 갖는 투명 조성물이 수득된다는 것을 발견하였다. 특히, 60 °C 에서 가열 하의 변형에 대해 내성을 갖는 물질을 수득하였다. 이러한 조성물은 개선된 내충격성 및 개선된 유연성을 갖는다. 이러한 조성물은 특히 Tg가 놀랍게도 실질적으로 변하지 않고 유지되는 비정질 성분 (A) 의 특성, 및 특히 용점 및 용해 엔탈피가 놀랍게도 실질적으로 변하지 않고 유지되는 반결정질 PEBA 의 특성을 조합하였다. 이러한 조성물은 실질적으로 성분 각각의 결점을 나타내지 않는다; 특히, (A) 의 열악한 교대 굴절 피로 성능 ("Rossflex") 및 (B) 의 낮은 투명도를 나타내지 않는다.

[0029] 선행 기술에서, 중합체의 투명 혼화물 (또는 합금) 는 상기 언급된 특성을 개선하기 위해 시도되었다. 예를 들어, EP 550 308 및 EP 725 101 은 불투명 반결정질 폴리아미드와 조합된 투명 비정질 폴리아미드의 합금을 개시하고, 여기서 조합은 투명하고 덜 단단한 물질을 산출한다. 그러나 상기 물질은 매우 단단하게 (> 1200 MPa의 ISO 굴곡 탄성율) 유지되고, 적절한 충격 특성 (고충격 폴리아미드가 50 이상인 것에 비해, 약 7 kJ/m² 의 ISO 노치 샤르피 충격) 을 갖는다. 더욱이, 그의 Tg 는 비정질 성분 단독인 경우에 비해 급격하게 감소한다. 예를 들어, 170 °C 의 Tg 를 갖는 비정질 폴리아미드와 30% 의 반결정질 PA12 의 혼화물인 Arkema 의 Cristamid MS1100 은 110 °C 의 Tg 를 갖는다. 더욱 상세하게는, 상기 혼화물은 존재하는 PA12 가 양에 대해서조차, 성분 PA 12 의 용점 및 용해 엔탈피를 더이상 가지지 않는다. 상기 유형의 물질의 또 다른 예는 주성분, Grilamid TR90 의 Tg 보다 훨씬 미만의 Tg 를 갖는 Grilamid TR90LX (Ems) 이다.

[0030] 또 다른 공지된 개선 가능성은 비정질 폴리아미드, 아미드 단위 및 에테르 단위 기재의 반결정질 공중합체와의 배합으로 이루어진다. 그러나, 수득된 투명도의 레벨은 이전의 경우보다 훨씬 낮고, 허용가능한 투명도를 수득하기 위해 혼화물을 강하게 가열하는 것이 필요하다. 더욱이, 이러한 혼화물은 본 발명의 혼화물보다 훨씬 더 딱딱한 임의의 경우에서, 실질적으로 딱딱하게 남아있다는 결점을 여전히 갖는다. 또한 이러한 혼화물은 본 발명의 혼화물보다 교대 굴곡 피로 ("Rossflex") 가 현저히 낮다는 결점을 갖는다.

[0031] 투명 비정질 중합체 대신에, 상기 공중합체 (A) 가 사용되는 경우 및 반결정질 폴리아미드, 특히 에테르 단위 및 아미드 단위를 포함하는 반결정질 코폴리아미드 (예를 들어, 폴리에스테르에테르아미드 또는 폴리에테르-블록-아미드 PEBA) 와 혼합되는 경우, 그렇게 수득된 물질은 투명하고, 60 °C 의 가열 하의 변형에 내성을 가질 뿐만 아니라 또한 현저히 덜 단단하고 더욱 내충격성인 물질이다. 또한 상기 혼화물은 상기 공중합체 (A) 단독인 경우에 비해 개선된 내약품성 및 개선된 탄성 피로 강도를 갖는다.

[0032] 따라서 내충격성이고, 지나치게 딱딱하지 않으며 심지어 매우 유연하고, 가공하기 용이하며, 가열 (60 °C) 하의 변형에 우수한 내성 및/또는 우수한 내약품성 및/또는 우수한 피로 강도를 갖는 신규 투명 조성물을 발견하는 것으로 이루어지는 과정은, 공중합체 (A) 를 다른 폴리아미드, 유리하게는 반결정질 폴리아미드, 또는 훨씬 더 유리하게는 에테르 단위와 공중합된 형태, 특히 PEBA 와 혼화물 또는 합금의 형태로 조합하여 사용하는 것으로 해결될 수 있다.

실시예

[0139] 하기의 참조에, 실시예, 비교예 및 시험에서 달리 언급하지 않는 한, % 는 중량 % 이고, 사용되는 약자는 하기와 같다:

[0140] - BMACM: 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄

[0141] - PACM: 다양한 비의 이성질체로 발견되는 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄; 따라서 Air Products 사의 "PACM20" 과 트랜스-트랜스 이성질체를 45% 초과로 포함하는 트랜스-트랜스 이성질체가 풍부한 PACM, BASF사의 Dicycan, "PACM45" 을 구별할 수 있음.

- [0142] - TA: 테레프탈산 (디카르복실산)
- [0143] - IA: 이소프탈산 (디카르복실산)
- [0144] - LA12: 락탐 12
- [0145] - C14: 테트라데칸디오산 (디카르복실산)
- [0146] - C12: 도데칸디오산 (디카르복실산)
- [0147] - C10: 세바크산 (디카르복실산)
- [0148] - PTMG: 폴리에테르, 즉 폴리테트라메틸렌 글리콜
- [0149] - PTMG 650: 650 g 의 중량을 갖는 PTMG
- [0150] - PTMG 1000: 1000 g 의 중량을 갖는 PTMG
- [0151] - PEBA 12/PTMG 2000/1000 은 2000 g 의 중량을 갖는 폴리아미드 12 의 블록 및 1000 g 의 중량을 갖는 PTMG 폴리에테르의 유연성 블록을 포함하는 공중합체임.
- [0152] - PEBA 12/PTMG 4000/1000 은 4000 g 의 중량을 갖는 폴리아미드 12 의 블록 및 1000 g 의 중량을 갖는 PTMG 폴리에테르의 유연성 블록을 포함하는 공중합체임.
- [0153] - PEBA 12/PTMG 5000/650 은 5000 g 의 중량을 갖는 폴리아미드 12 의 블록 및 650 g 의 중량을 갖는 PTMG 폴리에테르의 유연성 블록을 포함하는 공중합체임.
- [0154] - PEBA 11/PTMG 5000/650 은 5000 g 의 중량을 갖는 폴리아미드 11 의 블록 및 650 g 의 중량을 갖는 PTMG 폴리에테르의 유연성 블록을 포함하는 공중합체임.
- [0155] - PEBA 12/PEG 4500/1500 은 4500 g 의 중량을 갖는 폴리아미드 12 의 블록 및 1500 g 의 중량을 갖는 PEG 폴리에테르의 유연성 블록을 포함하는 공중합체임.
- [0156] - PA11 BESHVO : 45000 내지 50000 g/몰의 중량-평균 분자량을 갖는 Arkema의 폴리아미드 11.
- [0157] - PA12 AESNO : 45000 내지 50000 g/몰의 중량-평균 분자량을 갖는 폴리아미드 12.
- [0158] - BMACM, TA/BMACM, IA/ LA12 : 170 °C 의 Tg 및 1 BMACM; 0.7 TA; 0.3 IA; 1 LA12 의 물조성을 갖는 비정질 폴리아미드.
- [0159] - PEG: 폴리에틸렌 글리콜
- [0160] - PE: 폴리에테르
- [0161] - 이산 혼합물의 경우, 그의 비율은 물로 나타냄.
- [0162] 하기의 표에서 정의:
- [0163] - 점도의 증가: 중합되고, 이어서 중합기의 교반기 모터의 토크 또는 전력의 증가에 의해 반영되는, 충분한 중량 및 그에 따른 충분한 점도의 중합체를 제조하는 능력을 나타낸다. 상기 점도의 증가는 질소 또는 진공 하에 생성된다. 상기 점도의 증가는 가능할 수 있거나 (하기의 표에 "네" 로 기록됨) 가능하지 않을 수 있다 (하기의 표에 "아니오" 로 기록됨).
- [0164] >> Tg: DSC (DSC = 시차 주사 열량계) 에 의한 이차 경로에서의 변화점
- [0165] Tg: DMA 에 따라 측정되는 유리 전이 온도. 탄젠트 델타의 피크에 의해 제시되는 온도이다.
- [0166] >> 투명도: 2 mm 의 두께를 갖는 광택이 있는 시트에 대해 560 nm 의 파장에서 광 투과율을 측정하여 특정화한다. % 로 표현된 투과되는 광의 양을 측정하였다.
- [0167] >> 불투명도-투명도: 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 의 파장에서 투과 또는 반사되는 광의 대조비 또는 %에 해당한다.
- [0168] >> 굴곡 탄성율: 80×10×4 mm bar 에 대한 ISO (MPa) 에 따라 또는 DMA 측정 동안 획득된 23°C 에서 획득되는 E' 계수에 따름.

- [0169] > 탄성율: 계수 α (알파): 시간의 함수로서 진폭의 분석 동안 도식적으로 측정됨. 값이 높을수록 물질은 더욱 반응성이고 탄성이다.
- [0170] > 피로: Ross-Flex 시험 ASTM 1052. 2.5 mm 의 직경을 갖는 구멍이 뚫린 2 mm 의 두께를 갖는 평판 시험 시편을 상기 구멍의 레벨에서 90° 로 교대로 -10 ° C 로 구부려, 깨지지 않고 최대한 가능한 수의 주기를 견디는 것이 목적이다.
- [0171] > 온도 안정성: 폴리아미드가 약 60 ° C 의 고온 대기 및 비교적 큰 중량의 효과하에 위치하는 경우 변형되지 않는 능력. 비정질 또는 본질적으로 비정질 중합체에 대해, 온도 안정성은 Tg (유리 전이 온도)가 증가하고 75 ° C 초과하면 더욱 양호해진다. 본질적으로 반결정질 중합체에 대해, 온도 안정성은 M.P. (융점)이 증가하고, 100 ° C 초과하면, 특히 결정화도를 반영하는 용해 엔탈피가 증가하면서 더욱 양호해진다.
- [0172] > 과단점 신장 (%): ISOR527 에 대한 장력
- [0173] > 점도: 메타크래졸에 25 ° C 에서 용해된 0.5 g 에서의 고유점도 (dl/g)
- [0174] > 황변: 과립에 대한 황색 지수 (Yellow Index: YI) 의 측정을 포함한다.
- [0175] > 대전방지 효과: 대전방지 효과는 100 V 의 연속 전압하에 65% 의 상대 습도 및 20 ° C 에서 ASTM D257 에 따른 표면 저항 (ohm)의 측정에 의해 특징화된다.
- [0176] > 수증기에 대한 방수-통기성 또는 투과성: 25 μ m 의 두께를 갖는 필름에 대해 38 ° C 및 50% 의 상대 습도에서 표준 ASTM 96 E BW 에 따라 평가된다.
- [0177] > M.p.: 이차 가열 동안, ISO DSC 에 따른 융점 측정.
- [0178] > C.t.: 냉각 단계 동안, ISO DSC 에 따른 결정화 온도 측정.
- [0179] > DSC: 시차 주사 열량계, ISO 11357.
- [0180] > DMA: 동적 기계적 분석, ISO 6721.
- [0181] > 내약품성 시험 (ESC 에탄올). 2 mm 의 두께를 갖는 덤벨을 180° 로 구부리고, 상당히 농축된 에탄올 수용액에 담겼다. 에탄올 농도는 % 로 나타낸다. 덤벨이 깨지거나 갈라지는 것을 관찰하였다. 깨짐 또는 갈라짐을 유발하지 않는 최고 농도의 용액을 기준으로서 선택하였다. 숫자가 클수록, 물질이 더욱 우수하다.
- [0182] > 사출 성형 능력의 시험. 조성물은 1200 bar 의 제시된 압력에서, 2 mm 의 두께를 갖는 나선형 몰드에서 사출 성형되었다. 이어서 물질이 채워질 몰드의 길이를 측정하였다 (mm 로).
- [0183] > 노치 샤르피 충격 시험. 표준 ISO179 에 따른 노치 바에서 수행된다.
- [0184] > 반결정질: 반결정질 중합체, 특히 폴리아미드는, 유리 전이 온도 (Tg) 의 초과에서 본질적으로 고체 상태를 유지하는 것을 의미하는 10 J/g 초과, 바람직하게는 25 J/g 초과 (ISO DSC 의 이차 가열 동안 측정됨) 의 명확한 용해 엔탈피를 갖는 융점을 갖는 중합체이다.
- [0185] > 비정질: 비정질 중합체, 특히 폴리아미드는 융점을 갖지 않거나 융점이 표기되지 않는, 즉, ISO DSC 의 이차 가열 동안 측정하여, 10 J/g 미만의 용해 엔탈피를 갖는 중합체이다. 따라서, 상기 중합체는 유리 전이 온도 Tg 초과에서 고체 상태로 남아있다.
- [0186] ● 본 발명에 따른 (A) + (B) 이성분계 혼합물의 예
- [0187] 공중합체 (A) 의 제조, 시험 1 내지 7
- [0188] 과정: 이것은 2 차 단계의 시험이다. PEBA 를 하기의 과정에 따라 시클로지방족 디아민 기재의 PA 블록으로부터 제조하였다: 시클로지방족 디아민 및 이산을 80 L 의 오토클레이브에 채웠다. 반응기를 질소로 퍼지고 밀폐하고, 압력하에 260 ° C 로 40 rev/분으로 교반하면서 가열하였다. 한 시간 동안 유지한 후, 압력을 대기압으로 감소시키고, 폴리에테르 및 촉매를 첨가하였다. 반응기를 진공하에 30 분 동안 놓아두어 50 mbar 에 도달하도록 하였다 (필요하다면 20 mbar). 커플의 증가는 약 두 시간 지속되었다. 점성이 생기면, 반응기를 대기압으로 되돌리고, 생성물을 과립화하고 진공하의 75 ° C 에서 건조하였다.
- [0189] 시험 5

- [0190] 하기를 제 1 단계에 대해 채웠다
- [0191] - BMACM: 16.446 kg
- [0192] - C10 산 (세바크산): 15.085 kg
- [0193] - 물: 0.5 kg
- [0194] 이어서, 제 2 단계에 3.51 kg의 PTMG 650 및 45.5 g의 촉매 [지르코늄 부톡시드: $Zr(OBu)_4$]를 첨가하였다.
- [0195] 하기의 표 1에서, PACM 45는 45% 초과 트랜스-트랜스 이성질체를 갖는 PACM에 해당하고, 참조예 2는 229 °C의 용점 및 26 J/g의 엔탈피를 갖는 생성물이다.
- [0196] 표 2는 반결정질 PEBA (Ba)의 혼화물에 해당한다. 이것은 투명도가 결코 50%를 넘지 않는다는 것을 발견하였다.
- [0197] 표 3은 투명 비정질 PA 및 반결정질 PEBA (Ba)의 혼화물에 해당한다. 비정질 폴리아미드는 시클로지방족이고, 상기 공중합체 (A)에 유사한 폴리아미드 단위를 포함한다. PEBA는 하기에 언급된 실시예에서와 동일하다. 반결정질 PEBA 및 비정질 PA간의 혼화물의 투명도는 75% 훨씬 미만이고, 피로 거동은 PEBA의 피로 작용보다 훨씬 나쁘다.
- [0198] 표 4는 투명 비정질 PA 및 반결정질 PA의 혼화물에 해당한다. BMACM.TA/BMACM.IA/LA12는 1몰의 BMACM; 0.7몰의 TA; 0.3몰의 IA; 1몰의 LA12인 몰 조성을 갖는 비정질 폴리아미드이다. 반결정질 PA는 투명 조성물이지만, Tg를 저하시키는 것으로 제시될 것이다; 그 이유는, 고온 조건하의 기계적 강도인 HDT가 비례하여 감소할 것이기 때문이다.
- [0199] 표 5는 (A) 및 반결정질 PEBA (Ba)의 혼화물에 해당한다. DMA는 비교예 12(표 4의 비교예 10 및 11과는 다름)에 대해, Tg 또는 M.p. 및 엔탈피가 현저히 감소하지 않고, 후자는 PA12(반결정질)의 양에 대한 것임을 나타낸다. 따라서 온도 안정성은 매우 잘 유지된다. 유연성 (E' 탄성율)과 동일한 범위에 있는 PEBA와 비교하여, 훨씬 우수한 투명도를 획득하였다. 이러한 예는 사출 성형을 매우 용이하게 한다 (성분에 대한 부족 없음). 성형은 275 °C에서 수행되었다.
- [0200] 표 6은 (A) 및 반결정질 PA (Bb)의 혼화물에 해당한다. 또한 반결정질 PA에 매우 소량의 상기 공중합체 (A)을 넣어 현저히 개선된 투명도를 가질 수 있다. (A) 단독에 비해 내약품성이 개선되었다. 성형은 295 °C에서 수행되었다.
- [0201] 표 7은 (A) 및 반결정질 PEBA (Ba)의 혼화물에 해당한다. 성형은 280 °C에서 수행되었다.
- [0202] 표 8은 대전방지 및 방수-통기성 혼화물에 해당한다.
- [0203] 공중합체 시험 3은 폴리에테르 공단량체의 존재에 따라 비정질 동종 폴리아미드 BMACM.14(비교예 7)와 본질적으로 구분된다. 따라서, 비교 혼화물(비교예 6 및 6b)로 획득된 투명도 결과와 대조적으로, 불투명 유연성 반결정질 PEBA(실시예 1 내지 3)와 배합하여 투명도를 얻을 수 있게 된다는 것을 놀랍게도 발견하였다. 따라서, 유연성 PEBA의 피로 작용 및, 투명도 및 충격 특성을 조절할 수 있게 되었다.
- [0204] 또한 공지된 혼화물(141 °C의 Tg를 갖는 비교예 7 대조군에 비교한, 115 °C의 Tg를 갖는 비교예 10)와 달리, 높은 Tg(95 °C의 Tg를 갖는 비교예 12 대조군에 비교한, 95 °C의 Tg를 갖는 실시예 1 내지 3)를 유지할 수 있도록 하는 조성물이 놀랍게도 발견되었다. 온도 안정성이 더 잘 유지되었다.
- [0205] ● 본 발명에 따른 (A)+(B)+(C) 삼성분계 혼화물의 예:
- [0206] 삼성분계 혼화물은 특정 최적화가 가능하다. 반결정질 폴리아미드의 첨가하여 내약품성을 훨씬 더 개선하고, PEBA를 첨가하여 충격 및 탄성 특성을 개선할 수 있다. 따라서, 삼성분계 혼화물이 존재한다. 표 9는 삼성분계 혼화물에 해당한다.
- [0207] 또 다른 유리한 삼성분계 조합은 투명 비정질 폴리아미드 및 상기 공중합체 (A)의 혼합 사용으로, 불투명 반결정질 폴리아미드(두 개의 성분, 투명 비정질 PA 및 상기 공중합체 A에 의해 제조될 수 있음)를 투명하고, 최종 조성물은 만족스러운 내충격성(상기 공중합체 (A)의 공현으로)을 가질 수 있으나 충분한 유연성은 되지 않는다(상기 공중합체 (A)의 존재로 인하여 딱딱한 투명 비정질 폴리아미드 BMACM.14가 유연화를 보상함).

[0212]

표 3: 비교예 4 내지 6 및 6b (투명 비정질 PA 및 반결정질 PEBA (Ba) 의 혼합물)

조성	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 6b
참조에 1	100	0	70	30
PEBA 12/PTMG (2000/1000)	0	100	30	70
특성				
2 mm의 두께에 대한 560 nm에서의 투명도	91	39	62	40
Ross-Flex 피로 작용 (주기)	≤5000	>50 000	≤10 000	

[0213]

[0214]

표 4: 비교예 7 내지 11 (투명 비정질 PA 및 반결정질 PA 의 혼합물)

조성	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
참조에 1	100			80	
BMACM.TA/BMACM.IA/LA12		100			70
특성					
PA12 AESNO			100	20	30
M.p.	없음	없음	178	실질적으로 없음 (엔탈피 <10 J/g)	실질적으로 없음 (엔탈피 <10 J/g)
Tg	141	170	54	115	120
2 mm의 두께에 대한 560 nm에서의 투명도	91	90	10	90	90

[0215]

[0216]

표 5: 실시예 1 내지 3, 비교예 1b, 5 내지 12 ((A) 및 반결정질 PEBA (Ba) 의 혼합물)

조성	비교예 12	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 5	비교예 1b
시험3	100	70	50	30	0	0
PEBA 12/PTMG 2000/1000	0	30	50	70	100	100
PEBA 12/PTMG 5000/650						
특성						
2 mm 의 두께에 대한 560 nm 에서의 투명도	91	88	84.5	77	39	44
M.p. (DSC에 의한)	없음	163	163	163	163	
PA12의 종량에 대한 엔탈피(J/g) (온도 안정성 반영)(DSC에 의한)	0		60	62	61	
Tg (온도 안정성 반영) (DMA에 의해 측정됨, 피크 탄젠트 델타)	95	95	95	95		<50
23°C에서의 E' (MPa)(DMA에 의한), 유연성	690	560	430	350	150	460
Ross-Flex 피로 거동 (주기)	20 000	100 000	130 000	>150 000	>150 000	50 000
사출 성형 능력	151	177				
노치 샤르피 충격 ISO179	깨짐	깨짐없음				

[0217]

[0218]

표 6: 실시예 4 내지 6, 비교예 14 및 15 ((A) 및 반결정질 PA (Bb) 의 혼합물)

조성	비교예 14	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 15
PA11 BESHVO	100	95	75	30	
시험2		5	25	70	100
특성					
2mm에 대한 560nm에서의 투과율	44	54	69	81	91
ESC 에탄올				100	91

[0219]

[0220]

표 7: 비교예 1B 및 실시예 A ((A) 및 반결정질 PEBA (Ba) 의 혼합물)

조성	비교예 1B	실시예 A
PEBA 12/PTMG 5000/650	100	75
시험 2		25
특성		
2mm에 대한 560nm에서의 투과율	23	75

[0221]

[0222] 표 8: 실시예 7 (대전방지 및 방수-통기성 혼화물)

조성	실시예 7
PEBA 12/PEG 4500/1500	30
시험 7	70
특성	
표면 저항 (대전방지 효과)	9×10^9
수증기에 대한 투과성 (방수-통기성)	7500
560nm에서의 투과율	66

[0223]

[0224] 표 9: 삼성분계 혼화물, 실시예 8

조성	실시예 8
시험 2	50
PEBA 12/PTMG 4000/1000	30
PA11 BESHVO	20
특성	
560nm에서의 투과율	81

[0225]

[0226] 표 10, 실시예 9

조성	실시예 9
시험 3	15
참조에 1	15
PA11 BESHVO	70
특성	
560nm에서의 투과율	71

[0227]

[0228] 투명 비정질 폴리아미드 (BMACM.14) 에 더 우수한 내충격성 및 더 우수한 내약품성을 부여하는 것이 요구되는 경우, 또한 하기의 실시예에 의해 예시되는 조성이 고려될 수 있다. 시험 2 는 PACM45.14 가 그의 결정화도에 비추어, 내약품성을 부여할 것이기 때문에 유연성 및 내충격성을 제공할 것이다.

[0229] 표 11, 실시예 10 및 11

조성	실시예 10	실시예 11
시험 2	30	30
참조에 1	70	50
참조에 2		20
특성		
560nm에서의 투과율	82	75

[0230]

[0231] 실시예 3 에 대해, 대부분의 탄성 특성 (Ross-Flex) 을 유지하면서 감소된 유연성이 요구되는 경우, 덜 유연한 폴리에테르-부족 PEBA 를 택하는 것보다 동일한 유연성 및 폴리에테르-풍부 PEBA 2000/1000 을 유지하고 소량의 단단한 비정질 PA 를 도입하여 유연성을 감소시키는 것이 바람직하다.

[0232] 표 12, 실시예 D

조성	실시예 D
시험 3	30
참조에 1	10
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60
특성	
560nm에서의 투과율	56

[0233]

[0234] 또한 비정질 PA 대신에 반결정질 지방족 PA 를 사용하는 것이 가능하여, 내약품성을 개선시키는 장점을 가질 수

있을 것이다.

표 13, 실시예 E 및 F

조성	실시예 E	실시예 F
시험 3	30	30
PA11 BESHVO	10	50
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60	20
특성		
560nm에서의 투과율	66	55

도면의 간단한 설명

한 장으로 첨부된 도면은 고충격 폴리아미드 (고충격 PA), 투명 비정질 폴리아미드 (TR amPA) 및 에테르 단위를 포함하는 코폴리아미드 엘라스토머 (PEBA) 인, 존재하는 세 종류의 폴리아미드 물질보다 더욱 유리한 특성을 각각 조합한 본 발명의 유리한 조성물 또는 물질의 세 개의 신규축이 나타내는, 충격 (세로좌표) 및 강성 (가로좌표) 의 그래프이다. 상기 그래프에서, 본 발명의 세 개의 신규축은 1, 1a, 1b; 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e; 및 3, 3a, 3b, 3c 로 표시된 점에 의해 나타나고, 공중합체 (A) 는 D 및 M 로 표시된 점에 의해 예증된다.

따라서 상기 그래프는 현저히 구별되고, 유리한 특성의 조합을 각각 나타내고, 따라서 가지고 있는 문제에 대해 더욱 상세하게 대응할 수 있는 투명 조성물의 세 개의 축을 나타낸다. 축 중에서, 가지고 있는 문제에 훨씬 더 상세하게 대응하기 위해, 조성을 훨씬 더 미세하게 변화시켜 특성의 프로파일을 최적화할 수 있다.

용어 "가지고 있는 문제" 는 물론 투명도, 내충격성, 유연성 레벨, 가열 하의 변형에 대한 내성 또는 내약품성의 특성이 수득되나, 가지고 있는 문제에 더욱 상세하게 대응하기 위해 상기 특성의 각각이 상이한 중요성을 가질 수 있다는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

하기의 조성 파라미터는 이러한 목적인 특성의 중요성에 따라 조절되어, 최종적으로 조절될 것이다:

- 공중합체 (A) 의 특성: 특히 에테르 단위 및/또는 폴리에테르 절편이 증가하는 것과 비례하게 유연성 및 내충격성을 증가시킬 뿐만 아니라 Tg 및 그에 따른 온도 안정성을 변화시킬 수 있는 폴리에테르의 특성 (친수성 및 PEBA 의 대표적인 다른 특성), 및 또는 아미드 단위 및/또는 폴리아미드 절편의 특성, 및 결국에는 Tg 를 변화하도록 하는 아미드 단위의 레벨을 증가시킬 수 있다. 또한 이러한 파라미터의 변화는 과제에 더욱 유리하게 대응하고/하거나 다른 과제에 대응할 수 있는 다른 특성에 영향을 미친다;

- 공중합체 (A) 의 레벨: 공중합체 (A) 의 레벨이 높은 경우, Tg 가 더욱 높아져 가열 (60 °C) 하의 변형에 대한 내성에 유리하다;

- 혼화물의 다른 성분(들) (성분 B) 의 특성: 성분 B 는 내충격성 및 유연성에 유리할 것인 매우 유연성 PEBA 일 수 있다; 성분 B 는 혼화물을 특히 제조하기 쉽게하고, 모든 성분을 조화롭게 절충하는 적절한 유연성 PEBA 일 수 있다; 성분 B 는 특히 내약품성을 증가시킬 것인, 실제로 폴리아미드일 수 있는 상당히 강성 PEBA 일 수 있다; 성분 B 는 개선된 충격 특성을 갖는 투명 물질을 산출할 것인 지방족 및 반결정질 (또는 미정질, 즉 반결정질, 충분히 미세하여 빛을 회절시키지 않고 투명 물질을 생성하는 스페큘라이트 결정 구조의 형태인 결정질), 심지어 반결정질이 두드러지는 PA로 형성된 조성물일 수도 있다; 예를 들어, 내충격성을 개선하면서 최소한의 강성을 유지하는 것이 필요한 경우, 비정질 PA 와 중간 특성을 유발할 수 있는 비정질 PA (심지어 반결정질이 두드러짐) 로 형성된 조성물일 수도 있다;

- 혼화물의 다른 성분(들) (성분 B) 의 비율: 높은 비율의 유연성 PEBA 는 유연성 및 내충격성을 개선한다; 높은 비율의 반결정질 폴리아미드는 내약품성을 개선한다;

- 상기 공중합체 (A) 의 혼화물의 사용: 매우 연성인 공중합체 및 덜 연성인 공중합체의 사용은 강성의 특정 레벨을 유지하면서, 내충격성을 증가시키는데 유리할 수 있다.

- 다른 폴리아미드, 코폴리아미드에 대한 혼화물 또는 합금의 사용: 특히 PEBA 와 PA 를 배합하여 높은 내충격성 및 높은 내약품성의 유리한 조합을 생성할 수 있고/있거나 특히 촉매화된 폴리아미드 (특히 인 화합물, 예컨

대 H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 에 의해 촉매화됨) 를 사용하여 취득되는 더 우수한 레벨의 투명도를 생성할 수 있다.

- 폴리아미드에 대한 통상의 첨가제 사용: 높은 투명도를 유지하기 위해 유사한 굴절 지수로 유리하게 선택된 안정화제, 착색제, 가소제 또는 충격 개질제.

본 발명에 따른 조성물은 하기의 표 A 에 요약될 수 있는 장점의 조합에 기여한다.

약자 :

· TR amPA: 투명 및 비정질 (또는 유사비정질) 폴리아미드

· PA: 반결정질 폴리아미드

· TR scPA: (미정질) 투명 반결정질 폴리아미드

표 A

폴리아미드 종류	투명도 (a)	충격/파단 강도 (b)	유연성 (c)	온도 안정성 (d)	내약품성 (e)	탄성 피로 (f)	가공성 (g)
(1) 고충격 PA	---	+++	+	++	+++	+	+++
(2) TR amPA	+++	-	- 내지 ---	++ 내지 +++	- 내지 ---	-- 내지 +	-
(3) PEBA	-- 내지 +	+ 내지 +++	+ 내지 +++	+ 내지 ++	+ 내지 ++	+++	++ 내지 +++
(4) PA	-- 내지 -	+	+	++	+++	+	+++
(5) TR scPA	++ 내지 +++	+	- 내지 +	- 내지 +	+ 내지 +++	- 내지 +	-
본 발명	++ 내지 +++	+ 내지 +++	+ 내지 +++	+ 내지 ++	+ 내지 ++	- 내지 ++	++

--- = 매우 나쁨 내지 +++ = 매우 우수함으로 등급화함

따라서 본 발명의 주제는 전체를 100 중량% 으로 하여 하기를 포함하는 투명 혼화물 또는 합금이다;

(A) 1 내지 99 중량% 의 하기와 같은 하나 이상의 구성 공중합체:

- 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 65 % 초과인 높은 투명도를 나타내고;

- [0054] - 75 °C 이상의 유리 전이 온도를 나타내고;
- [0055] - 비정질이거나 반결정질까지의 범위에 있는 결정화도를 나타내고;
- [0056] - 하기를 포함함:
- [0057] (A1) 하나 이상의 시클로지방족 단위를 포함하는 아마이드 단위;
- [0058] (A2) 유연성 에테르 단위;
- [0059] (B) 99 내지 1 중량%의 하기로부터 선택되는 하나 이상의 구성 중합체:
- [0060] (Ba) 75 °C 미만의 유리전이 온도 (T_g) 를 갖는 아마이드 단위 (Ba1) 을 포함하고 에테르 단위 (Ba2)를 포함하는 반결정질 코폴리아미드;
- [0061] (Bb) 100 °C 초과와 용점 ($M.p$) 을 갖는 에테르 단위가 없는 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드;
- [0062] (Bc) 75°C 초과와 유리 전이 온도 (T_g) 를 갖고, ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 25 J/g 미만 (중량이 존재하는 아마이드 단위 및 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아마이드 단위에 해당함) 인 에테르 단위가 없는 비정질이거나 약한 결정질인 투명 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금; 및
- [0063] (C) 상기 (A) 및 (B) 에서 사용되는 것 이외에 0 내지 50 중량% 의 폴리아미드, 코폴리아미드, 에테르 단위를 포함하는 코폴리아미드 중 하나 이상 또는 상기 폴리아미드 또는 코폴리아미드 기재의 합금; 및/또는 열가소성 중합체 및 공중합체에 대한 통상의 하나 이상의 첨가제;
- [0064] (A), (B) 및 (C)의 조성물에 참여하는 단위 또는 단량체의 선택 및 또한 혼화물 또는 합금을 생성하는 상기 단위 또는 상기 단량체의 비율의 선택은 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 50% 초과인 높은 투명도를 나타내는 것으로 함.
- [0065] 성분 공중합체 (A) 는 비정질일 수 있다. 또한 이것은 ISO DSC (델타 Hm(2))의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 J/g (중량은 존재하는 아마이드 단위 또는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아마이드 단위에 해당함) 이하인 것과 같은 결정화도를 갖는 유사비정질일 수 있다; 마지막으로, 이것은 ISO DSC (델타 Hm(2))의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 내지 30 J/g, 바람직하게는 10 내지 25 J/g (중량은 존재하는 아마이드 단위 또는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아마이드 단위에 해당함) 인 것과 같은 결정화도 (중간 결정화도로서 언급됨) 를 가질 수 있다. 상기 물질은 즉, 이차 가열시 0 내지 10 J/g 의 용해 엔탈피를 갖고 그의 T_g 초과에서 더 이상 고체가 아닌 비정질 또는 본질적으로 비정질 중합체와 T_g 초과에서 고체 상태를 유지하여 그의 형태를 정확히 유지하는 중합체인 실제 반결정질 중합체 사이의 중간 거동을 갖는 생성물이다. 따라서, 중간체 거동을 갖는 이러한 생성물은 다소 고체 상태이나 T_g 초과에서 쉽게 변형될 수 있다. T_g 가 높기 때문에 상기 T_g 초과에서 사용되지 않는 한, 상기 물질이 유리하고, 내약품성에 있어서도 비정질 물질보다 더욱 우수하다.
- [0066] 용어 "델타 Hm(2)" 는 ISO 표준에 따른 DSC (DSC 는 시차주사 열량계임) 의 이차 가열 동안의 용해 엔탈피를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0067] 성분 공중합체 (A) 는 90 °C 이상의 유리 전이 온도 (T_g) 를 나타낼 수 있다.
- [0068] 성분 공중합체 (A) 는 또한 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 75 % 초과인 것과 같은 투명도를 나타낼 수 있다.
- [0069] 아마이드 단위 (A1) 및 에테르 단위 (A2) 를 포함하는 성분 공중합체 (A) 는 폴리아미드-폴리에테르 블록의 형태로 제공될 수 있다.
- [0070] 단위 (A1) 은 주로 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 등몰 조합으로 구성될 수 있고, 디아민(들)은 주로 시클로지방족이고, 디카르복실산(들)은 주로 선형 지방족이고, 아마이드 단위가 임의로 적은 함량이지만 하나 이상의 다른 폴리아미드 공단량체를 포함할 수 있다. 용어 "주로" 는 "50 중량% 초과와 비율 (> 50%)" 을 의미하는 것으로 이해된다. 표현 "적은 함량" 은 50 중량% 미만의 비율 (< 50%)" 을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0071] 시클로지방족 디아민(들)은 유리하게는 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (BMACM), 파라-아미노디시클로헥

실메탄 (PACM), 이소포론디아민 (IPD), 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 (BACM), 2,2-비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)프로판 (BMACP) 또는 2,6-비스(아미노메틸)노르보르난 (BAMN) 으로부터 선택될 수 있다.

[0072] 유리하게는, 단지 하나의 시클로지방족 디아민, 특히 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄은 아마이드 단위 (A1) 를 제조하기 위해 디아민으로서 사용된다.

[0073] 하나 이상의 비시클로지방족 디아민은 아마이드 단위 (A1)의 단량체의 조성물에 상기 조성물의 디아민에 대해 30 몰% 이하의 비율로 참여할 수 있다. 비시클로지방족 디아민으로서, 선형 지방족 디아민, 예컨대, 1,4-테트라메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,9-노나메틸렌디아민 및 1,10-데카메틸렌디아민을 언급할 수 있다.

[0074] 지방족 디카르복실산(들)은 탄소수 6 내지 36, 바람직하게는 탄소수 9 내지 18 의 지방족 디카르복실산, 특히 1,10-데칸디카르복실산 (세바크산), 1,12-도데칸디카르복실산, 1,14-테트라데칸디카르복실산 및 1,18-옥타데칸디카르복실산으로부터 선택될 수 있다.

[0075] 하나 이상의 비지방족 디카르복실산은 상기 조성물의 디카르복실산에 대해 15% 이하의 비율로 아마이드 단위의 단량체 조성물에 참여할 수 있다. 바람직하게는, 비지방족 디카르복실산은 방향족 이산, 특히 이소프탈산 (I), 테레프탈산 (T) 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0076] 아마이드 단위 (A1) 의 단량체의 조성물에 적은 함량으로 참여하는 단량체(들)은 락탐 및 α, ω -아미노카르복실산 으로부터 선택될 수 있다.

[0077] 락탐은 예를 들어, 카프로락탐, 오에난토락탐 및 라우릴락탐으로부터 선택된다.

[0078] α, ω -아미노카르복실산은 예를 들어, 아미노카프로산, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산 또는 12-아미노도데칸산으로부터 선택된다.

[0079] 유리하게는, 성분 공중합체 (A) 는 아마이드 당 탄소 수가 평균 9 이상인 아마이드 단위 (A1) 을 포함한다.

[0080] 폴리아미드 블록은 예를 들어, BMACM.6, BMACM.9, BMACM.10, BMACM.12, BMACM.14, BMACM.16, BMACM.18 및 그의 혼합물로부터 선택된다.

[0081] 폴리아미드 블록의 수-평균 분자량은 유리하게는 500 내지 12000 g/몰, 바람직하게는 2000 및 6000 g/몰 이다.

[0082] 에테르 단위 (A2) 는 예를 들어, 하나 이상의 폴리알킬렌 에테르 디올, 특히 폴리알킬렌 에테르 디올, 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 폴리프로필렌 글리콜 (PPG), 폴리트리메틸렌 글리콜 (PO3G), 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG) 및 그의 혼합물 또는 그의 공중합체로부터 선택되는 것으로부터 생성된다.

[0083] 유연성 폴리에테르 블록은 NH_2 사슬 말단을 포함하는 폴리옥시알킬렌 서열을 포함할 수 있고, 상기 서열은 폴리에테르 디올로서 언급되는 α, ω -디히드로옥실레이트 지방족 폴리옥시알킬렌 서열의 시아노아세틸화에 의해 수득될 수 있다. 더욱 상세하게는, Jeffamine 이 사용될 수 있다 (예를 들어, Huntsman의 제품명 Jeffamine® D400, D2000, ED 2003 또는 XTJ 542. 또한 특허 JP 2004346274, JP 2004352794 및 EP 1 482 011 참조).

[0084] 폴리에테르 블록의 수-평균 분자량은 유리하게는 200 내지 4000 g/몰, 바람직하게는 300 내지 1100 g/몰이다.

[0085] 공중합체 (A) 는 하기의 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0086] - 제 1 단계에서, 폴리아미드 블록 PA가 하기의 중축합에 의해 제조됨:

[0087] ○ 디카르복실산으로부터 선택된 사슬-제한제의 존재하;

[0088] ○ 디아민(들);

[0089] ○ 디카르복실산(들); 및 적절하게는, 락탐 및 α, ω -아미노카르복실산으로부터 선택된 단량체(들)을 사용하는 경우; 이어서

[0090] - 제 2 단계에서, 수득된 폴리아미드 블록 PA 는 축매의 존재 하에 폴리에테르 블록 PE 와 반응함.

[0091] 본 발명의 공중합체에 대한 통상적인 두 단계의 제조 방법이 알려져 있고, 예를 들어, 프랑스 특허 FR 2 846 332 및 유럽 특허 EP 1 482 011 에 개시된다.

[0092] PA 블록의 형성 반응은 통상적으로 180 내지 300 °C, 바람직하게는 200 내지 290 °C 에서 수행되고, 반응기의 압력은 5 내지 30 bar 로 설정되고, 약 2 내지 3 시간 동안 유지된다. 압력은 반응기를 대기 압력으로 하여

서서히 감소시키고, 과잉의 물은 예를 들어 한 시간 또는 두 시간에 걸쳐 증류제거된다.

- [0093] 제조된 카르복실산 말단을 포함하는 폴리아미드, 폴리에테르 및 촉매를 순서대로 첨가하였다. 폴리에테르는 하나 이상의 경우에 촉매와 마찬가지로 첨가될 수 있다. 유리한 형태에 따라서, 모든 폴리에테르가 일차로 첨가되고, 폴리에테르의 OH 말단과 폴리아미드의 COOH 말단의 반응은 에스테르 결합의 형성 및 물의 제거로 개시된다. 가능한 만큼의 물을 증류에 의해 반응 매질로부터 제거하고, 이어서 촉매를 폴리아미드 블록과 폴리에테르 블록의 결합을 완성하기 위해 도입하였다. 상기 이차 단계는 바람직하게는 15 mmHg (2000 Pa) 이상의 진공 하에 반응물 및 수득된 공중합체가 용융 상태인 온도에서, 교반하여 수행되었다. 예를 들어, 상기 온도는 100 내지 400 °C, 통상적으로는 200 내지 300 °C 일 수 있다. 반응은 교반기에서 용융 중합체에 의해 가해진 비틀림 커플을 측정하거나 교반기에 의해 소비된 전력을 측정하여 관찰된다. 반응의 종료는 커플 또는 전력의 목표 값에 의해 결정된다.
- [0094] 또한 합성 동안, 적기라고 판단되는 시점에서, 항산화제로서 사용되는 하나 이상의 분자, 예를 들어, Irganox® 1010 또는 Irganox®245 를 첨가할 수 있다.
- [0095] 또한 중축합을 수행하기 위해 개시 시점에, 하기의 모든 단량체가 첨가되는 것과 같은 단일 단계의 공중합체 (A) 의 제조 방법이 고려될 수 있다:
- [0096] - 디아민(들);
- [0097] - 디카르복실산(들); 및
- [0098] - 적절하게는, 다른 폴리아미드 공단량체 또는 공단량체들;
- [0099] - 디카르복실산으로부터 선택되는 사슬-제한제의 존재 하;
- [0100] - PE (폴리에테르) 블록의 존재 하;
- [0101] - 유연성 PE 블록과 PA 블록 간의 반응을 위한 촉매의 존재 하.
- [0102] 유리하게는, 디아민(들)의 화학양론에 대해 과잉으로 도입되는 상기 카르복실산이 사슬-제한제로서 사용된다.
- [0103] 유리하게는, 티타늄, 지르코늄 및 hafnium에 의해 형성된 기로부터 선택되는 금속의 유도체 또는 인산, 차아인산 또는 붕산과 같은 강산이 촉매로서 사용된다.
- [0104] 중축합은 240 내지 280 °C 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0105] 또한 유연성 에테르 단위가 조성물에 대전방지 및 방수-통기 특성 (즉, 수증기는 통과하도록 하나, 액체인 물은 통과하도록 하지 않음)을 유리하게 증가시키는데 장점을 부여하는, 높은 친수 특성, 바람직하게는 PEG, PPG 또는 PO3G 유형 특성의 폴리에테르 블록이 되도록 선택되는 공중합체 (A) 가 또한 선택될 수 있다. 더욱이, 상기 조성물에는 전반적인 대전방지 효과를 강화하기 위해 제 3 의 대전방지 첨가제, 및 또한 다른 중합체와 배합 상용성을 증가시킬 수 있게하는 첨가제가 첨가될 수 있다. 단독으로 또는 그렇게 첨가된 공중합체 (A) 는 본 발명의 혼화물 또는 합금의 대전방지 또는 방수-통기 특성을 증가시키는데 관여한다.
- [0106] 중합체 (B) 는 100 °C 초과, 바람직하게는 150 °C 초과의 융점, 및 65 °C 미만의 유리 전이 온도 (Tg)를 갖고, 하기를 포함하는 반결정질 코폴리아미드 (Ba) 일 수 있다:
- [0107] (Ba1) 지방족 또는 주로 지방족 아미드 단위;
- [0108] (Ba2) 에테르 단위.
- [0109] 아미드 단위 (Ba1) 및 에테르 단위 (Ba2) 를 포함하는 코폴리아미드 (Ba) 는 유리하게는 폴리아미드-폴리에테르 블록의 형태로 제공될 수 있다.
- [0110] 아미드 단위 (Ba1) 는 락탐 또는 α, ω -아미노카르복실산 및/또는 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 등몰 조합으로 주로 구성될 수 있으며, 디아민(들)은 주로 선형 지방족 디아민이고, 아미드 단위는 적은 함량이나, 하나 이상의 다른 폴리아미드 공단량체를 임의로 포함할 수 있다.
- [0111] 성분 공단량체 (B) 는 유리하게는 아미드 당 탄소 수가 평균 9 이상인 선형 지방족 특성의 아미드 단위 (Ba1) 를 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 언급된 선형 지방족 폴리아미드 블록은 PA 12, PA 11, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 6.10, PA 6.12,

PA 6.14 및 PA 6.18로부터 선택될 수 있고, 특히 PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14 및 PA 6.18로부터 선택된다.

- [0113] 에테르 단위 (Ba2) 는 에테르 단위 (A2) 로 상기 나타난 것으로부터 선택될 수 있고, 유리하게는 상기 혼화물 또는 합금의 에테르 단위 (A2) 와 동일한 특성 및 유사한 크기 또는 중량일 수 있다.
- [0114] 공중합체 (Ba) 는 특히 ISO DSC (델타 Hm(2)) 의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 25 J/g (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리 아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 이상인 결정화도를 가질 수 있다.
- [0115] 유리하게는, 아미드 단위 (A1) 은 상기 성분 공중합체 (A) 의 50 중량% 이상을 나타내고, 아미드 단위 (Ba1) 은 코폴리아미드 (Ba) 의 50 중량% 이상을 나타낸다.
- [0116] 유리하게는, 에테르 단위 (A2) 는 상기 성분 공중합체 (A) 의 15 중량% 이상을 나타내고, 단위 (Ba2) 는 (Ba) 의 15 중량% 이상을 나타낸다.
- [0117] 반결정질 폴리아미드 및 코폴리아미드 (Bb) 는 특히 150 °C 초과의 융점 (M.p) 를 갖는다.
- [0118] 이들은 PA12 및 PA11로부터 선택될 수 있다. 또한 PA10.10, PA10.12, PA10.14, PA 6.10, PA6.12, PA6.14 및 PA6.18로부터 선택될 수도 있다.
- [0119] 투명 비정질 또는 유사비정질 폴리아미드 (Bc) 는 BMACM.12, BMACM.14, PACM.12, IPD.12, BMACM.12/12 유형의 폴리아미드, 더욱 통상적으로는 디아민 BMACM, PACM, IPD 및 C14, C12, C10 디카복실산 기체의 폴리아미드, 그의 공중합체 또는 혼화물로부터 선택될 수 있다.
- [0120] 성분 중합체 (B) 는 본질적으로 하기로 구성될 수 있다:
- [0121] - 투명 비정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드, 특히 폴리아미드 BMACM.12, PACM.12, IPD.12 또는 PA12 를 갖는 코폴리아미드의 합금;
- [0122] - 에테르 단위를 갖는 투명 비정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 반결정질 코폴리아미드;
- [0123] - 에테르 단위를 갖는 반결정질 폴리아미드 또는 코폴리아미드 및 반결정질 코폴리아미드.
- [0124] 통상의 첨가제(들)은 착색제, 안정화제, 예컨대, 열 안정화제 및 UV 안정화제, 조색제, 가스제, 내충격성 개선제 및 보강제로부터 선택될 수 있으며, 상기 첨가제(들)은 바람직하게는 공중합체 (A), (B) 또는 임의로 (C) 와 유사한 굴절 지수를 갖는다.
- [0125] (A) 및 (B) 및, 적절하다면 성분 중합체 (C) 의 특성 및 비율은 수득된 조성물이 비정질이고, 75 °C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 것과 같을 수 있다.
- [0126] 동일하게는, (A) 및 (B) 및, 적절하다면 (C) 의 성분 중합체의 특성 및 비율은 수득된 조성물이 유리 전이 온도 (Tg) 초과에서 충분히 고체 상태를 유지하고, 단지 융점 M.P. 초과에서만 액체화되기에 충분한 결정화도를 보장하기 위해, 100 °C 초과, 바람직하게는 150 °C 초과의 융점 M.p. 를 가지고, ISO DSC (델타 Hm(2))의 이차 가열 동안 용해 엔탈피가 10 J/g 초과, 바람직하게는 25 J/g (중량은 존재하는 아미드 단위 또는 존재하는 폴리아미드의 양에 대한 것이고, 용융은 아미드 단위에 해당함) 초과인 반결정질인 것과 같을 수 있다.
- [0127] 더욱이, 유리하게는 (A), (B) 및 (C) 의 조성물에 포함되는 단위 또는 단량체의 선택뿐만 아니라 상기 단위 또는 상기 단량체의 비율의 선택은 수득한 혼화물 또는 합금이 2 mm 의 두께를 갖는 시트를 통과하는 560 nm 에서 투과율이 75% 초과인 것과 같은 높은 투명도를 나타내는 것과 같다.
- [0128] (A) 또는 (Ba), 바람직하게는 (A) 및 (Ba) 에서 본 발명에 따른 혼화물 또는 합금의 특히 유리한 특징에 따르면, 유연성 에테르 단위는 상기 혼화물 또는 합금에 대한 대전방지 특성 및 수증기는 통과시키나 액체의 물은 통과시키지 않도록 하는 방수-통기 특성을 부여하는 매우 친수성, 바람직하게는 PEG 의 폴리에테르 블록 또는 PPG 또는 P03G 유형 특성을 갖는 그의 공중합체인 것으로 선택될 수 있고, 추가적으로 전반적인 대전방지 효과를 강화하기 위한 제 3 의 대전방지 첨가제, 및 다른 중합체와의 혼화 상용성을 증가시킬 수 있게하는 첨가제를 상기 혼화물 또는 합금에 첨가하는 것이 가능하고, 그 결과 단독으로 또는 그렇게 첨가된 혼화물 또는 합금이 대전방지 또는 방수-통기 특성의 증가를 부여하기 위한 또 다른 중합체 또는 물질의 첨가제로서 특이적으로 사용되는 것이 가능하다.
- [0129] 특히, 첨가된 혼화물 또는 합금은 유리하게는 투명일 수 있고, 상기 혼화물 또는 합금의 성분은 그의 굴절 지수

와 첨가된 중합체 또는 물질의 굴절 지수와 매우 근사하도록 선택될 수 있다.

- [0130] 본 발명에 따른 혼화물 또는 합금을 제조하기 위해, 과립의 형태로 성분 (A), (B) 및 적절하게는 (C) 를 배합하고, 이어서 상기 혼화물을 230 내지 330 ℃ 의 온도에서 사출-성형기로 사출 성형하여 목표하는 물체 또는 시험 시편으로 수득할 수 있다.
- [0131] 성분 (A), (B) 및 적절하게는 (C) 는 또한 특히 압출기에서, 230 내지 330 ℃ 에서, 용융 상태로 배합할 수 있고, 과립의 형태로 회수되고, 이어서 과립을 230 내지 330 ℃ 의 온도에서 사출성형기로 사출 성형하여 목표한 물체 및 시험 시편으로 수득할 수 있다.
- [0132] 혼화물 또는 합금이 성분 (Ba) 와 첨가제를 포함하는 경우, 본 발명의 방법은 유리하게는 하기의 단계를 포함한다:
- [0133] - 성분 (Ba) 가 상기 첨가제와 용융 상태로 특히 압출기에서 배합되고, 이어서 조성물이 과립의 형태로 회수되는 일차 단계;
- [0134] - 일차 단계에서 수득된 조성물이 성분 중합체 (A) 의 과립과 배합되는 이차 단계.
- [0135] 본 발명의 또다른 주제는 조형품이며, 건조 혼화물의 형태 또는 압출기에서 혼합된 후 제조될 수 있는, 상기 언급된 것과 같은 혼화물 또는 합금을 포함하는 특히, 투명 또는 반투명 조형물, 예컨대, 섬유, 직물, 필름, 시트, 로드, 파이프 또는 사출-성형된 성분이다.
- [0136] 따라서, 본 발명에 따른 혼화물 또는 합금은 우수한 투명도, 우수한 내충격성 및 기계적 공격 및 화학 물질, UV 복사 및 열에 의한 공격에 대해 우수한 내구성을 동시에 갖는, 이미 제조된 물품, 특히 스포츠 용품 또는 스포츠 용품의 부품에 유리하다. 상기 스포츠 용품 중에서, 스포츠 신발, 아이스 스케이트 또는 다른 겨울 및 산악 스포츠 장비, 스키 바인딩, 라켓, 스포츠 배트, 보드, 말편자, 오리발과 같은 스포츠 장치, 골프공 또는 레크레이션용 차량, 특히 추운-날씨 활동을 위해 의도된 것의 부품이 언급될 수 있다.
- [0137] 또한 통상적으로 레크레이션용 용품, 스스로 조립할 수 있는 용품, 기후의 공격 및 기계적 공격에 견디는 고속도로 장치 및 용품, 또는 보호용 제품, 예컨대, 헬멧 바이저, 안경 및 안경테가 언급될 수 있다. 또한 비제한적인 예로서, 기계적 공격 및 화학 물질에 의한 공격에 견디는 헤드라이트 보호기, 백미러, 전천후 모터 차량, 탱크, 특히 모페드, 모터바이크 또는 스쿠터와 같은 모터 차량용 부품, PMMA 나사 및 볼트, 기계적 공격 및 화학 물질에 의한 공격에 견디는 화장 제품, 립스틱 튜브, 압력 게이지 또는 기능성 보호 부품, 예컨대 가스 용기를 언급할 수 있다.
- [0138] 하기의 예들은 그의 범위에만 제한되지 않고 본 발명을 예증한다.

