



등록특허 10-2232673



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월29일
(11) 등록번호 10-2232673
(24) 등록일자 2021년03월22일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) *C08L 73/00* (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 77/00 (2013.01)
C08J 5/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7009308
- (22) 출원일자(국제) 2014년09월12일
심사청구일자 2019년07월18일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월08일
- (65) 공개번호 10-2016-0056917
- (43) 공개일자 2016년05월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/069553
- (87) 국제공개번호 WO 2015/039975
국제공개일자 2015년03월26일

- (30) 우선권주장
13184671.9 2013년09월17일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
US05175210 A*
US06150474 A*
US20130144001 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 폴리케톤 및 고무를 함유하는 폴리아미드계 조성물

(57) 요 약

본 발명은 폴리아미드, 폴리케톤 및 고무를 포함하는 폴리아니드 조성물에 관한 것이며, 여기서 폴리케톤은 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 본 발명의 폴리아미드 조성물은 아연 염 및 글리콜 둘 다에 대하여 개선된 기계적 특성 및 화학적 저항성을 가지고 나타내며, 따라서 자동차 적용을 위한 물품의 제조에 특히 유용하다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/08 (2013.01)

C08L 23/16 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

C08L 73/00 (2013.01)

C08L 77/02 (2013.01)

C08L 77/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 적어도 하나의 폴리아미드[폴리아미드(A)];
- 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 4 중량%의 양의 적어도 하나의 폴리케톤[폴리케톤(K)]; 및
- 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 35 중량%의 양의 적어도 하나의 고무[고무(R)]
를 포함하는 폴리아미드 조성물[조성물(C)].

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 2 종의 폴리아미드의 배합물을 포함하는 폴리아미드 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리아미드(A)는 폴리(ϵ -카프로락탐)(PA 6), 폴리(테트라메틸렌 아디프아미드)(PA 46), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(PA 66), 폴리(헥사메틸렌 데칸디아미드)(PA 610), 폴리(데카메틸렌 데칸디아미드)(PA1010), 폴리(데카메틸렌 도데칸디아미드)(PA1012), 및 폴리(도데카메틸렌 도데칸디아미드)(PA1212)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아미드 조성물.

청구항 4

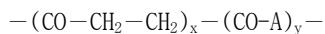
제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 아미노카르복실산[아미노산(AN)]을 포함하는 혼합물(M3)의 축합물인 적어도 하나의 폴리아미드(A)를 포함하며, 상기 아미노산(AN)은 6-아미노헥산산, 9-아미노노난산, 10-아미노데칸산, 11-아미노운데칸산, 및 12-아미노도데칸산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리아미드 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리케톤(K)은 지방족인 폴리아미드 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리케톤(K)은 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 것인 폴리아미드 조성물.



상기 식에서, A는 적어도 3 개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 탄화수소기를 의미하고, x/y 비는 적어도 2이다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고무(R)는 에틸렌 공중합체 고무인 폴리아미드 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 고무(R)는 에틸렌 아크릴산(EAA) 공중합체인 폴리아미드 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물(C)은 가소제를 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 양으로 함유하는 것인 폴리아미드 조성물.

청구항 10

조성물(C)을 압출 성형함으로써, 또는 조성물(C)을 사출 성형함으로써, 제1항 또는 제2항의 폴리아미드 조성물로부터 생성된 물품.

청구항 11

임의의 형상화 기법, 또는 압출, 사출 성형, 열성형 몰딩, 압축 성형 및 블로우 성형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기법에 의해, 제1항 또는 제2항에 따른 조성물(C)을 형상화함으로써 물품을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 형상화 기법은 압출을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 물품은 필름, 배관, 자동차 부품, 엔진 부품 및 전기/전자 부품 중 임의의 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명**기술 분야****[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2013년 9월 17일 출원된 유럽 출원 번호 13184671.9에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 참고로 본 명세서에 포함되어 있다. 본 명세서에 참고로 포함되어 있는 임의의 특허, 특히 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불분명하게 할 수 있을 정도로 본 출원의 기재와 상충한다면, 본 출원의 기재가 우선할 것이다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 주로 개선된 화학적 저항성 및 기계적 특성을 가지는 폴리아미드계 조성물에 관한 것이다. 조성물은 적어도 하나의 폴리케톤 성분 및 고무 첨가제를 추가로 포함하며, 구체적으로 자동차 물품 제조의 용도에 있어서 특히 유리하다.

배경기술

[0005] 폴리아미드는 다수의 산업적 적용에서 널리 사용되는 합성 중합체이다. 구체적으로, 폴리아미드의 잘 알려진 용도는 자동차 부품의 제조 분야에 있으며, 자동차 부품은 강성도, 기계적 강도, 치수 안정성, 및 자동차 부품이 노출되는 환경에 대한 물리적/화학적 저항성에 대한 높은 필요 조건을 가진다. 이를 필요 조건을 충족하기 위하여, 보통 폴리아미드는 다양한 첨가제의 첨가에 의해 또는 폴리아미드와 다른 중합체 물질의 배합에 의해 변형될 것이 요구된다.

[0006] 예를 들어, US 5486594(SHELL OIL COMPANY; 1994년 6월 11일 출원)는 나일론 6, 나일론 11 및 나일론 12로부터 선택되는 폴리아미드를 80 중량% 내지 85 중량%, 나일론 강인화제로서 폴리케톤을 15 중량% 내지 20 중량% 포함하는 변형된 폴리아미드 조성물을 기재한다. 현저하게, US 5486594의 실시예에서 관찰되는 바와 같이, 변형된 폴리아미드 조성물 중 폴리케톤 첨가제의 양은 적어도 15 중량%에 달하는 것이 요구되며, 그렇지 않으면 원하는 충격 강인화 효과는 일어나지 않을 것이다.

[0007] 그럼에도 불구하고, 가교 또는 분해의 위험이 있으므로, 폴리아미드 조성물에 상당한 양의 폴리케톤을 배합하는 것은 어려운 것으로 알려져 있다. 더욱이, (가열 또는 빛 조사에 의한) 폴리케톤의 경화 특성으로 인하여, 자동차 부품에서 이러한 중합체의 과도한 사용은 자동차 부품의 재활용 어려움을 상승시킬 것이다.

[0008] 이러한 배합 문제를 해결하는 것을 목표로, US 6150474(EMS-INVENTA AG; 1998년 12월 22일 출원)는 폴리아미드

가 명확히 과잉인 COOH 기를 가지도록 제조된 폴리아미드-폴리케톤 배합 조성물을 제공한다. 보다 구체적으로, US 6150474의 실시예로부터 밝혀진 바와 같이, 안정적인 폴리아미드-폴리케톤 배합물은 NH₂ 말단-기 농도가 15 μeq/g 미만이고 카르복실 말단-기 농도가 적어도 80 μeq/g인 폴리아미드에 있어서만 달성되었다. 비교하면, 이러한 말단-기 농도 기준을 충족하지 않는 배합물 샘플은 분해 반응으로 인하여 압출성을 나타내지 않았다.

[0009] 상기 언급한 조제/압출 어려움 외에도, 소량의 폴리케톤과 배합된 폴리아미드계 조성물은 또한 염류 장해로 유도된 부식 균열이 생기기 쉬운 것으로 발견되는데, 상기 부식 균열은 상기 폴리아미드계 조성물을 차량 구성 요소에 있어서 덜 바람직한 물질로 만드는 특성이다. 이는, 더 추운 기후에서, 차량 구성 요소가 때때로 눈 및 얼음을 녹이는 데 사용되는 염화나트륨 또는 염화칼슘과 같은 염에 노출되기 때문이다.

[0010] 게다가, 소량의 폴리케톤과 배합된 폴리아미드계 조성물은 또한 확실한 글리콜 저항성을 제공하지 못하며, 상기 글리콜 저항성을 동결방지제에 노출되는 차량 부품에 있어서 중요한 특성이다.

[0011] 그러므로, 조제 및 재활용이 용이한 조성물에서 양호한 압출성 및 우수한 화학적 저항성을 제공함으로써 종래 기술의 한계를 회피하는, 새롭고 개선된 폴리아미드-폴리케톤 배합물을 가질 필요성을 느꼈다.

[0012] 이제 본 출원인은 폴리아미드계 조성물에서 고무 성분 및 소량의 폴리케톤을 조합함으로써 상기 기술적 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0013] 따라서, 본 발명은

- 적어도 하나의 폴리아미드[폴리아미드(A)];

- 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 양으로 적어도 하나의 폴리케톤[폴리케톤(K)]; 및

- 적어도 하나의 고무[고무(R)]

를 포함하는 폴리아미드 조성물[조성물(C)]에 관한 것이다.

[0018] 본 출원인은 놀랍게도 상기 폴리아미드 조성물에 고무 성분 및 소량의 폴리케톤의 조합 첨가가 혼합 및 압출이 용이한 중합체 배합물을 유리하게 제공한다는 것을 발견하였다. 더욱이, 이와 같은 중합체 배합물로 생성된 물품은 매우 균형잡힌 강성도, 기계적 강도 및 치수 안정성을 나타내었고, 글리콜 및 염 균열 둘 다에 대하여 우수한 화학적 저항성을 나타내었다.

[0019] 게다가, 본 출원인은 또한 폴리아미드/폴리케톤 혼합물을 고무 성분을 혼입시킴으로써, 그렇지 않으면 자동차 용도에 맞추기 위한 압출 목적 또는 특성 변형에 필요한 유독성 가소제(예를 들어, N-부틸벤젠설폰아미드, 즉 “BBSA”)의 대량 사용을 감소시키거나 심지어 제거하는 것이 가능하다는 것을 발견하였다.

폴리아미드(A)

[0021] 본 발명의 목적을 위하여, 용어 “폴리아미드”는 중합체 사슬의 필수적인 부분으로서 반복적인 아미드기(-NH-CO-)를 가지는 임의의 중합체를 의미하는 것으로 의도된다.

[0022] 구체적으로, 폴리아미드(A)는

- 적어도 하나의 이산(diacid)[산(DA)](또는 이의 유도체) 및 적어도 하나의 디아민[아민(NN)](또는 이의 유도체)을 포함하는 혼합물(M1);

- 적어도 하나의 락탐[락탐(L)]을 포함하는 혼합물(M2);

- 적어도 하나의 아미노카르복실산[아미노산(AN)]을 포함하는 혼합물(M3); 및

- 이들의 조합

- [0027] 으로부터 선택되는 적어도 하나의 혼합물이다.
- [0028] 산(DA) 유도체는 특히 아미드 기를 형성할 수 있는 염, 무수물, 에스테르 및 산 할로겐화물을 포함하고; 유사하게, 아민(NN) 유도체는 특히 동일하게 아미드기를 형성할 수 있는 아민의 염을 포함한다.
- [0029] 상기 산(DA)은 2 개의 반응성 카르복실산기를 포함하는 방향족 디카르복실산[산(AR)] 또는 2 개의 반응성 카르복실산기를 포함하는 지방족 디카르복실산[산(AL)]일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 디카르복실산이 하나 이상의 방향족기를 포함할 때, 디카르복실산은 “방향족”으로 간주된다.
- [0030] 산(AR)의 비제한적인 예로는 특히 프탈산(이소프탈산(IA), 및 테레프탈산(TA)을 포함함), 2,5-페리딘디카르복실산, 2,4-페리딘디카르복실산, 3,5-페리딘디카르복실산, 2,2-비스(4-카르복시페닐)프로판, 비스(4-카르복시페닐)메탄, 2,2-비스(4-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-카르복시페닐)케톤, 4,4'-비스(4-카르복시페닐)설폰, 2,2-비스(3-카르복시페닐)프로판, 비스(3-카르복시페닐)메탄, 2,2-비스(3-카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-카르복시페닐)케톤, 비스(3-카르복시페녹시)벤젠, 나프탈렌 디카르복실산(2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 1,4-나프탈렌 디카르복실산, 2,3-나프탈렌 디카르복실산, 1,8-나프탈렌 디카르복실산을 포함함)이 있다.
- [0031] 산(AL) 중에서, 특히 옥살산(HOOC-COOH), 말론산(HOOC-CH₂-COOH), 석신산[HOOC-(CH₂)₂-COOH], 글루타르산[HOOC-(CH₂)₃-COOH], 2,2-디메틸-글루타르산[HOOC-C(CH₃)₂-(CH₂)₂-COOH], 아디프산[HOOC-(CH₂)₄-COOH], 2,4,4-트리메틸-아디프산[HOOC-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-COOH], 피멜산[HOOC-(CH₂)₅-COOH], 수베르산[HOOC-(CH₂)₆-COOH], 아젤라산[HOOC-(CH₂)₇-COOH], 세바스산[HOOC-(CH₂)₈-COOH], 운데칸이산[HOOC-(CH₂)₉-COOH], 도데칸이산[HOOC-(CH₂)₁₀-COOH], 테트라데칸이산[HOOC-(CH₂)₁₁-COOH], 옥타데칸이산[HOOC-(CH₂)₁₆-COOH]이 언급될 수 있다.
- [0032] 바람직하게, 폴리아미드(A)의 제조에 사용되는 산(DA)은, 가능하게는 상기 상술된 바와 같은 소량의 산(AR)과 조합되는, 상기 상술된 바와 같은 산(AL)일 것이다. 산(AL)의 바람직한 예는 아디프산, 세바스산, 및 도데칸이산을 포함한다.
- [0033] 아민(NN)은 일반적으로 지방족 알킬렌 디아민, 방향족 디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0034] 상기 지방족 알킬렌 디아민은 통상적으로 2 개 내지 18 개의 탄소 원자를 가지는 지방족 알킬렌 디아민이다.
- [0035] 상기 지방족 알킬렌 디아민은 유리하게 1,2-디아미노에탄, 1,2-디아미노프로판, 프로필렌-1,3-디아민, 1,3-디아미노부탄, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,4-디아미노-1,1-디메틸부탄, 1,4-디아미노-1-에틸부탄, 1,4-디아미노-1,2-디메틸부탄, 1,4-디아미노-1,3-디메틸부탄, 1,4-디아미노-1,4-디메틸부탄, 1,4-디아미노-2,3-디메틸부탄, 1,2-디아미노-1-부틸에탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노-옥탄, 1,6-디아미노-2,5-디메틸헥산, 1,6-디아미노-2,4-디메틸헥산, 1,6-디아미노-3,3-디메틸헥산, 1,6-디아미노-2,2-디메틸헥산, 1,9-디아미노노난, 1,6-디아미노-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디아미노-2,4,4-트리메틸헥산, 1,7-디아미노-2,3-디메틸헵탄, 1,7-디아미노-2,4-디메틸헵탄, 1,7-디아미노-2,5-디메틸헵탄, 1,7-디아미노-2,2-디메틸헵탄, 1,10-디아미노데칸, 1,8-디아미노-1,3-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-1,4-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-2,4-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-3,4-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-4,5-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-2,2-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-3,3-디메틸옥탄, 1,8-디아미노-4,4-디메틸옥탄, 1,6-디아미노-2,4-디에틸헥산, 1,9-디아미노-5-메틸노난, 1,11-디아미노운데칸 및 1,12-디아미노도데칸, 1,13-디아미노트리데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0036] 지방족 알킬렌 디아민은 바람직하게 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노-옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 디아민을 포함한다. 더 바람직하게, 지방족 알킬렌 디아민은 1,6-디아미노헥산, 1,10-디아미노데칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 디아민을 포함한다.
- [0037] 방향족 디아민은 바람직하게 메타-페닐렌 디아민, 메타-자일릴렌 디아민 및 파라-자일릴렌 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0038] 바람직하게, 폴리아미드(A)의 제조에 사용되는 아민(NN)은, 가능하게는 상기 상술된 바와 같은 소량의 방향족 디아민과 조합되는, 상기 상술된 바와 같은 지방족 알킬렌 디아민일 것이다.

[0039] 바람직한 혼합물(M1)은

- 아디프산 및 1,6-디아미노헥산의 혼합물;
- 아디프산, 테레프탈산 및 1,6-디아미노헥산의 혼합물;
- 세바스산 및 1,6-디아미노헥산의 혼합물;
- 세바스산 및 1,10-디아미노데칸의 혼합물;
- 도데칸이산 및 1,10-디아미노데칸의 혼합물; 및
- 도데칸이산 및 1,12-디아미노도데칸의 혼합물

[0046]로부터 선택된다.

[0047] 폴리아미드(A)의 제조에 사용하기에 적합한 락탐(L)은 β -락탐 또는 ε -카프로락탐 중 임의의 것일 수 있다.

[0048] 바람직한 혼합물(M2)은 ε -카프로락탐을 포함한다.

[0049] 폴리아미드(A)의 제조에 사용하기에 적합한 아미노산(AN)은 6-아미노-헥산산, 9-아미노노난산, 10-아미노데칸산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0050] 혼합물(M1), 혼합물(M2), 혼합물(M3) 및 이들의 조합 중 임의의 것에, 2 개 초과의 카르복실산 및 아민기를 포함하는 하나 이상의 다작용성 산/아민 단량체, 예를 들어 3 개 이상의 카르복실산기를 가지는 폴리카르복실산, 3 개 이상의 아민기를 가지는 폴리아민, 2 개의 카르복실기 및 하나 이상의 아민기를 포함하는 다작용성 이산, 2 개의 아민기 및 하나 이상의 카르복실산기를 포함하는 다작용성 디아민을 첨가하는 것은 또한 본 발명의 범주 내에 있다. 상기 다작용성 산/아민 단량체의 혼입은 일반적으로 분지형 구조, 별 모양 또는 나무 모양, 예컨대 특히 WO 97/24388(NYLTECH ITALIA [IT]; 1997년 7월 10일 공개) 및 WO 99/64496(NYLTECH ITALIA [IT]; 1999년 12월 16일 공개)에 기재된 것을 초래한다.

[0051] 또한 하나 이상의 말단 캐핑제[제제(M)]가 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서, 폴리아미드(A)의 제조를 위하여 혼합물(M1), 혼합물(M2), 혼합물(M3) 및 이들의 조합 중 임의의 것에 첨가될 수 있음이 추가로 이해된다. 제제(M)는 일반적으로 단지 하나의 반응성 카르복실산기를 포함하는 산[산(MA)] 및 단지 하나의 반응성 아민기를 포함하는 아민[제제(MN)]으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0052] 산(MA)은 바람직하게 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 스테아르산, 사이클로헥산카르복실산, 벤조산으로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 아세트산 및 벤조산으로부터 선택된다.

[0053] 아민(MN)은 바람직하게 메틸아민, 에틸아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0054] 폴리아미드(A)의 바람직한 예는 폴리(ε -카프로락탐)(PA 6), 폴리(테트라메틸렌 아디프아미드)(PA 46), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)(PA 66), 폴리(헥사메틸렌 데칸디아미드)(PA 610), 폴리(데카메틸렌 데칸디아미드)(PA1010), 폴리(데카메틸렌 도데칸디아미드)(PA1012), 및 폴리(도데카메틸렌 도데칸디아미드)(PA1212)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0055] 더 바람직하게, 조성물(C)은 상기 기재된 기로부터 선택되는 적어도 2 종의 폴리아미드(A)의 배합물, 예를 들어 이로 제한되는 것은 아니지만 PA 610 및 PA 1010의 배합물을 함유한다.

[0056] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 폴리아미드(A)는 상대 점도가 약 3이며, 이는 압출 적용에 특히 적합하다. 그럼에도 불구하고, 또한 조성물(C) 중 더 낮거나 더 높은 상대 점도를 가지는 폴리아미드를 사용하는 것도 가능하다.

[0057] 본 명세서에서 사용된 “상대 점도”는 25°C에서 모세관 점도계에서 측정된 용액 및 용매 점도의 비율을 말한다. 용매는 96% 황산이고, 용액은 상기 용매에 용해된 1.0 중량%의 폴리아미드 중합체이다.

[0058] 폴리아미드(A)는 특히 성형(star) 또는 H형 거대분자 사슬, 분지형 또는 고차분지형 중합체를 포함하는 중합체일 수 있으며, 적절하다면 선형 거대분자 사슬을 포함하는 중합체일 수 있다. 이와 같은 성형 또는 H형 거대분자 사슬을 포함하는 중합체는, 예를 들어 FR 2743077, FR 2779730, US 5959069, EP 0632703, EP 0682057 및 EP

0832149의 문헌에 기재되어 있다.

[0059] 폴리아미드(A)는 무작위 나무형의 중합체, 바람직하게는 무작위 나무 구조를 나타내는 코폴리아미드일 수 있다. 무작위 나무 구조를 가지는 이러한 코폴리아미드 및 이의 제조 공정은 특히 WO 99/03909의 문헌에 기재되어 있다. 폴리아미드(A)는 또한 WO 00/68298의 문헌에 기재된 것의 유형의 고분지형 코폴리아미드일 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 상기 기재된 바와 같은 선형, 성형, H형 및 나무형의 열가소성 중합체와 고분지형 코폴리아미드의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0060] 폴리아미드(A)는 30 meq/kg 내지 100 meq/kg의 다수의 말단 산기를 나타낼 수 있다. 폴리아미드(A)는 30 meq/kg 내지 100 meq/kg의 다수의 말단 아민기를 나타낼 수 있다.

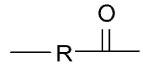
[0061] 본 발명에 따른 조성물(C)은 일반적으로 폴리아미드(A)를 조성물의 총 중량에 대하여 30 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 90 중량%, 더 바람직하게는 70 중량% 내지 85 중량%로 함유한다.

폴리케톤(K)

[0063] 본 발명에 따라서 사용되는 폴리케톤(K)은 지방족 및/또는 방향족, 바람직하게는 지방족일 수 있다.

[0064] 폴리케톤(K)은 하기 화학식 a의 반복 단위를 포함하며,

[화학식 a]

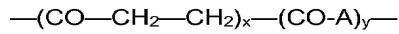


[0066] 여기서, R은 탄화수소기를 나타낸다. 폴리케톤(K)이 방향족 폴리케톤일 때, R은 각각의 경우에서 독립적으로 6 개 내지 30 개의 탄소를 가지는 치환 또는 비치환 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 기이며, 예시적인 방향족기는 폐닐, 톨릴, 나프틸, 및 비페닐을 포함한다.

[0068] 통상적으로, 폴리케톤(K)은 지방족 폴리케톤이며, 이 경우에 R은 각각의 경우에서 독립적으로 2 개 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 선택적으로 치환된, 에틸렌계 불포화 탄화수소기이다. 바람직하게, 지방족 폴리케톤(K)은 에틸렌 및 산화탄소의 공중합체, 또는 에틸렌, 프로필렌 및 산화탄소의 공중합체로부터 선택된다.

[0069] 폴리케톤(K)의 바람직한 부류는 하기 화학식 b의 반복 단위를 포함하며,

[화학식 b]



[0072] 여기서, A는 적어도 3 개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 탄화수소기, 예컨대 프로필렌 $-\text{CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)}-$, 폐닐렌 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 아릴 에테르 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4-$ 라디칼을 의미한다. x/y 비는 적어도 2일 수 있다. 상기 반복 단위는 폴리케톤(K)의 주 사슬에서 무작위로 분포될 수 있다.

[0073] 폴리케톤(K)의 수평균 몰 질량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때, 1000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 유리하게는 20,000 g/mol 내지 90,000 g/mol일 수 있다. 폴리케톤(K)의 녹는점은 175°C 내지 300°C, 일 반적으로는 200°C 내지 270°C일 수 있다.

[0074] 이를 폴리케톤의 합성은 US 4843144, US 4880903 및 US 3694412의 특허에 기재되어 있다. 특히 팔라듐(II)을 이용하는 촉매작용을 통한 기체상 에틸렌 및/또는 프로필렌과 일산화탄소의 반응에 의해 얻어지는 지방족 폴리케톤이 선호된다.

[0075] 본 발명에 따른 조성물(C)은 일반적으로 폴리케톤(K)을 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 내지 4 중량%로 포함한다.

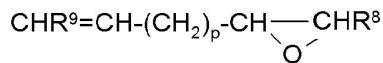
고무(R)

[0077] 통상적으로, 본 발명에 따른 조성물(C)은 고무(R)를 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%로 함유한다.

[0078] 본 명세서에서 사용된 용어 “고무”는 열 및 적당한 가황제의 도움에 의한 것으로서 경화 또는 가황될 수 있는 합성 고무 및 천연 고무를 포함하는 탄성중합체 물질 또는 고무상 물질을 표시하는 것이다.

- [0079] 고무(R)는 공액 디엔의 동종중합체 및 공중합체로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 고무(R)는 주 성분으로서 알코올 성분에 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 클로로프렌, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르와 같은 단량체 중 적어도 2 개로 구성된 공중합체로부터 선택된다.
- [0080] 고무(R)의 선택에 있어서, 폴리아미드 상의 아민 또는 카르복실 말단기에의 부착을 생성하는 반응성 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 적당한 반응성 성분은 올레핀계 불포화 카르복실산 및 이의 무수물이다.
- [0081] 고무(R)의 바람직한 유형 중 일부는 하기에 기재되어 있다.
- [0082] 고무(R)의 제1 바람직한 그룹은 특히
- 바람직하게는 에틸렌/프로필렌 비가 40:60 내지 90:10의 범위 내에 있는 에틸렌-프로필렌(EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무, 예컨대 US 5030689(BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 1991년 7월 9일 공개)에 기재된 것; 및
 - 에틸렌 아크릴산(EAA) 공중합체 및 에틸렌 메타크릴산(EMAA) 공중합체, 바람직하게는 EAA 공중합체를 포함하는, 에틸렌파, 아크릴산 및/또는 메타크릴산 및/또는 이들 산의 에스테르의 공중합체
- [0083] 를 포함하는 에틸렌 공중합체 고무[고무(ER)]이다.
- [0084] EPM 고무는 일반적으로 사실상 더 이상 이중 결합을 가지지 않지만, EPDM 고무는 100 개의 탄소 원자 당 1 개 내지 20 개의 이중 결합을 가질 수 있다.
- [0085] EPDM 고무에 적당한 디엔 단량체는 예를 들어 공액 디엔, 예컨대 이소프렌 및 부타디엔; 5 개 내지 25 개의 탄소 원자를 가지는 비공액 디엔, 예컨대 펜타-1,4-디엔, 헥사-1,4-디엔, 헥사-1,5-디엔, 2,5-디메틸헥사-1,5-디엔 및 옥타-1,4-디엔; 사이클릭 디엔, 예컨대 사이클로펜타디엔, 사이클로헥사디엔, 사이클로옥타디엔 및 디사이클로펜타디엔; 및 또한 알케닐노르보르넨, 예컨대 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-부틸리텐-2-노르보르넨, 2-메트알릴-5-노르보르넨, 2-이소프로페닐-5-노르보르넨; 및 트리사이클로디엔, 예컨대 3-메틸트리사이클로[5.2.1.0.2.6]-3,8-데카디엔 또는 이들의 혼합물이다. 1,5-헥사디엔, 5-에틸리텐노르보르넨 및 디사이클로펜타디엔이 선호된다. EPDM 고무의 디엔 함량은 바람직하게 고무 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 50중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 8 중량%이다.
- [0086] 또한, 에틸렌파, 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에스테르의 공중합체에 있어서, 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 바람직한 에스테르는 메틸, 에틸, 프로필 및 i- 또는 t-부틸 에스테르이다.
- [0087] 추가적으로, 상기 기재된 고무(ER)는 디카르복실산(예를 들어, 말레산 및 푸마르산) 또는 이들의 유도체(예를 들어, 에스테르 및 무수물), 및/또는 에폭시기로 그래프팅되어, 그래프팅된 에틸렌 공중합체의 부류를 생성할 수 있으며, 이는 이후에 '고무(GER)'로 지칭한다. 고무(GER)의 제조에 있어서, 디카르복실산 유도체 및 에폭시기는 일반식 I 또는 II 또는 III 또는 IV의 디카르복실-함유 단량체 및 에폭시-함유 단량체의 단량체 혼합물을 첨가함으로써 중합체 사슬에 혼입될 수 있으며,
- [0088] [일반식 I]
- $$\text{R}^1\text{C}(\text{COOR}^2)\text{C}=\text{C}(\text{COOR}^3)\text{R}^4$$
- [0089] [일반식 II]
- $$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \backslash \\ \text{C}=\text{C} \\ / \\ \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
- [0090] [일반식 III]
- $$\text{CHR}^7=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CHR}^6)_n-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\diagdown}\overset{\text{O}}{\diagup}-\text{CHR}^5$$

[0096] [일반식 IV]



[0097] 여기서, R^1-R^9 는 각각 수소 또는 1 개 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킬이고, m 은 0 내지 20의 정수이며, n 은 0 내지 10의 정수이고, p 는 0 내지 5의 정수이다. 바람직하게, R^1-R^9 는 각각 수소이고, m 은 0 또는 1이며, n 은 1이다. 해당하는 화합물은 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물, 알킬 글리시딜 에테르 및 비닐 글리시딜 에테르이다.

[0099] 일반식 I, II 및 III의 바람직한 화합물은 말레산, 말레산 무수물 및 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에폭시-함유 에스테르이며, 특히 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 선호된다.

[0100] 고무(GER)의 에틸렌 함량은 일반적으로 50 중량% 내지 98 중량%의 범위 내에 있으며, 에폭시-함유 단량체의 비율 및 아크릴산 및/또는 메타크릴산 에스테르의 비율은 각각 1 중량% 내지 49 중량%의 범위 내에 있다.

[0101] 고무(GER)의 선택에 있어서,

[0102] 에틸렌 50 중량% 내지 98 중량%, 특히 60 중량% 내지 95 중량%,

[0103] 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, 아크릴산 및/또는 말레산 무수물 0.5 중량% 내지 40 중량%, 특히 3 중량% 내지 20 중량%, 및

[0104] n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트 1 중량% 내지 45 중량%, 특히 10 중량% 내지 35 중량%

[0105] 의 공중합체가 특히 선호된다.

[0106] 상기 기재된 고무(ER)는 임의의 통상적인 방식으로, 예를 들어 고압 하 고온에서 랜덤 공중합에 의해 제조될 수 있다.

[0107] 고무(R)의 제2 바람직한 그룹은, 예를 들어 DE 1694173 A 및 DE 2348377 A에 기재된 바와 같은 부타디엔, 부타디엔/스티렌, 부타디엔/아크릴로니트릴 및 아크릴산 에스테르와의 그래프트 공중합체를 포함한다. 이들 중에서 구체적인 예는 ABS 중합체, 예컨대 EP 022216 A에 기재된 것들을 포함한다.

[0108] 제3의 바람직한 그룹으로서, 고무(R)는 또한

[0109] 그래프팅 기재(기재 중합체)로서 유리 전이 온도가 -20°C 미만인 아크릴레이트 고무 25 중량% 내지 98 중량%, 및

[0110] 그래프트 표면(그래프트 시스)으로서 동종중합체 또는 공중합체의 유리 전이 온도가 25°C 초과인 공중합가능 에틸렌계 불포화 단량체 2 중량% 내지 75 중량%

[0111] 의 그래프트 중합체일 수 있으며, 이는 이후에 '고무(GAR)'로 지칭한다.

[0112] 고무(GAR)의 그래프팅 수율, 즉 사용되는 그래프트 단량체의 양에 대한 그래프팅된 단량체의 양의 비는 일반적으로 20% 내지 80%의 범위에 있다.

[0113] 고무(GAR)의 그래프팅 기재는, 추가 공단량체의 최대 40 중량%까지 존재할 수 있는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 고무를 포함한다. 아크릴산 및 메타크릴산의 C₁-C₈-에스테르 및 이들의 할로겐화 유도체 및 또한 방향족 아크릴산 에스테르 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 고무(GAR)의 그래프팅 기재에 적당한 공단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 비닐 C₁-C₆-알킬 에테르이다.

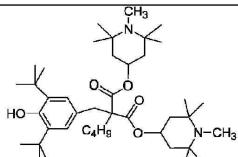
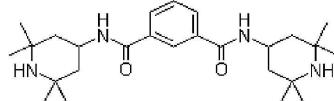
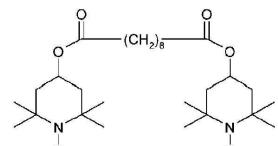
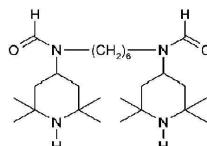
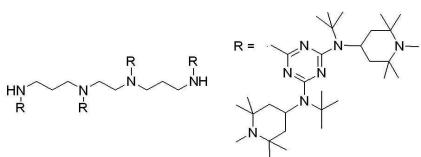
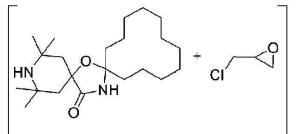
[0114] 고무(GAR)의 그래프팅 기재는 비가교되거나, 부분적으로 또는 완전히 가교될 수 있다. 가교는 예를 들어 바람직하게 0.02 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.05 중량% 내지 2 중량%의, 하나 초과의 이중 결합을 가지는 가교 단량체의 공중합에 의해 얻어진다. 바람직한 가교 단량체는 트리알릴 시아누레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리아크릴로일헥사하이드로-스트리아진 및 트리알킬벤젠을 포함한다.

[0115] 고무(GAR)의 그래프팅 기재 중 가교 단량체가 2 개 초과의 중합가능 결합을 가진다면, 가교 단량체의 양을 그래프팅 기재를 기준으로 1 중량% 이하로 제한하는 것이 유리하다.

- [0116] 고무(GAR)의 특히 바람직한 그래프팅 기재는 겔 함량(25°C의 디메틸포름아미드 중에서 결정됨)이 60 중량% 초과인 에멀젼 중합체이다. 고무(GAR)의 기타 다른 유용한 그래프팅 기재는 디엔 코어를 가지는 아크릴레이트 고무, 예컨대 EP 50262 A에 기재된 것이다.
- [0117] 고무(GAR)의 적당한 그래프트 단량체는 특히 스티렌, ε -메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물, 특히 1:1 내지 9:1 중량비의 스티렌 및 아크릴로니트릴의 혼합물이다.
- [0118] 고무(R)는 바람직하게 유리 전이 온도가 -30°C 미만, 특히 -40°C 미만이다.
- [0119] 또한 본 발명의 조성물(C)에서 고무(R)의 상기 명시한 유형의 혼합물을 사용하는 것이 가능함은 용이하게 이해될 것이다.
- [0120] 충전제(F)
- [0121] 선택적으로, 본 발명의 조성물(C)은 폴리아미드계 조성물의 제조에서 통상적으로 사용되는 충전제(F)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 충전제(F)는 임의의 강화제 또는 증량제일 수 있으며, 바람직하게는 탄산칼슘, 유리 섬유, 유리 플레이크, 유리 비드, 탄소 섬유, 활석, 운모, 규회석, 하소 점토, 카올린, 규조토, 황산마그네슘, 규산마그네슘, 황산바륨, 이산화티타늄, 탄산나트륨알루미늄, 아철산바륨, 티탄산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0123] 형태학적 관점으로부터 충전제(F)는 섬유상 충전제 및 미립자 충전제로부터 선택될 수 있다.
- [0124] 바람직하게, 충전제는 섬유상 충전제로부터 선택된다. 섬유상 충전제 중에서, 유리 섬유가 바람직하며; 상기 섬유는 쟁트 스트랜드(chopped strand) A-, E-, C-, D-, S- 및 R-유리 섬유를 포함한다. 원형 및 비원형 단면을 가지는 유리 섬유가 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 표현 “비원형 단면을 가지는 유리 섬유”는 유리 섬유의 길이 방향에 대하여 수직으로 놓이고 단면에서 가장 긴 직선 거리에 해당하는 장축, 및 장축에 대하여 수직인 방향으로 단면에서의 직선 거리에 해당하는 단축을 가지는 단면을 가지는 유리 섬유를 나타내는 데 사용된다. 섬유의 비원형 단면은 고치형의 형상, 직사각형 형상, 타원형 형상, 다각형 형상, 장타원형 형상 등을 포함한 다양한 형상을 가질 수 있다. 장축 대 단축의 길이 비는 바람직하게 약 1.5:1 내지 약 6:1, 더 바람직하게는 약 2:1 내지 약 5:1, 훨씬 더 바람직하게는 약 3:1 내지 약 4:1이다.
- [0125] 바람직한 구현예에서, 유리 섬유, 더 구체적으로 원형 단면 유리 섬유가 충전제(F)로서 사용될 것이다.
- [0126] 조성물(C)은 충전제(F)를 조성물(C)의 총 중량에 대하여 적어도 15 중량%, 바람직하게는 적어도 20 중량%로 포함할 것이다.
- [0127] 또한, 조성물(C)은 보통 충전제(F)를 조성물(C)의 총 중량에 대하여 60 중량% 이하, 바람직하게는 55 중량% 이하, 더 바람직하게는 50 중량% 이하로 포함한다.
- [0128] 조성물(C)이 충전제(F)를 조성물(C)의 총 중량에 대하여 약 10 중량% 내지 약 40 중량%로 포함하였을 때, 특히 양호한 결과가 얻어졌다.
- [0129] 선택적인 공동-안정화제(S)
- [0130] 조성물(C)은 또한, 본 명세서에서 '공동-안정화제(S)'로 지칭하는, 하나 이상의 열 안정화제 또는 산화방지제를 포함할 수 있다.
- [0131] 조성물(C)에서 사용될 때, 공동-안정화제(S)는 일반적으로 장애 아민 화합물, 장애 폐놀 화합물, 및 인 화합물 및 구리-함유 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0132] 표현 “장애 아민 화합물”은 본 기술분야에서의 통상적인 의미에 따라서 사용되며, 일반적으로 당업계에 잘 공지된 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘의 유도체를 의미하는 것으로 의도된다. 본 발명에 따른 조성물의 장애 아민 화합물은 저분자량 또는 고분자량을 가질 수 있다.
- [0133] 저분자량의 장애 아민 화합물은 통상적으로 분자량이 900 g/mol 이하, 바람직하게는 800 g/mol 이하, 더 바람직하게는 700 g/mol 이하, 훨씬 더 바람직하게는 600 g/mol 이하, 가장 바람직하게는 500 g/mol 이하이다.
- [0134] 저분자량 장애 아민 화합물의 예는 하기 표 A에 열거되어 있다.

[0135]

[표 A]

화학식
(a1)

(a2)

(a3)

(a4)

(a5)

(a6)


[0136]

(a7)	
(a8)	
(a9)	
(a10)	
[0137]	(a11)

(a12)

[0138]

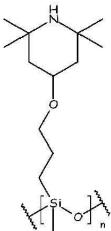
[0139]

이들 저분자량 화합물 중에서, 장애 아민은 바람직하게 화학식 (a1), (a2), (a11) 및 (a12)에 해당하는 것으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 장애 아민은 화학식 (a1), (a2), 및 (a12)에 해당하는 것으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 물론 더 바람직하게, 장애 아민은 화학식 (a2)에 해당하는 것이다.

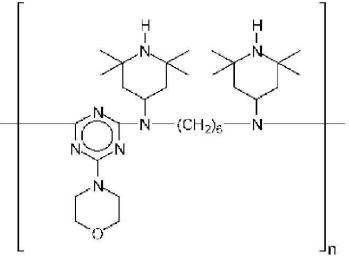
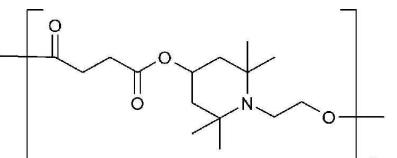
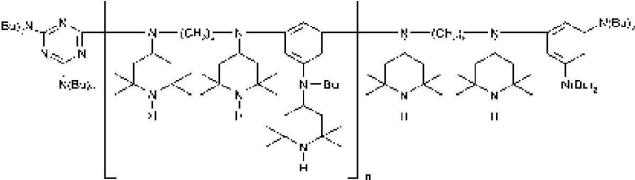
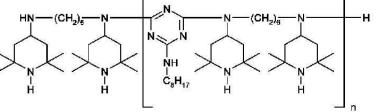
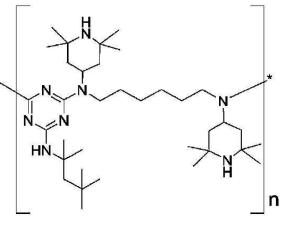
[0140] 고분자량의 장애 아민 화합물은 통상적으로 중합체이며, 통상적으로 분자량이 적어도 1000 g/mol, 바람직하게는 적어도 1100 g/mol, 더 바람직하게는 적어도 1200 g/mol, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 1300 g/mol, 가장 바람직하게는 적어도 1400 g/mol 이다.

[0141] 고분자량 장애 아민 화합물의 예는 하기 표 B에 열거되어 있다.

[0142] [표 B]

화학식	
(b1)	
(b2)	

[0143]

	
(b3)	
(b4)	
(b5)	
(b6)	

[0144]

표 B의 화학식 (b1) 내지 (b6)에서 “n”은 중합체에서 반복 단위의 수를 나타내며, 보통 4 이상의 정수이다.

[0145]

이들 고분자량 화합물 중에서, 장애 아민은 바람직하게 화학식 (b2) 및 (b5)에 해당하는 것으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 고분자량 장애 아민은 화학식 (b2)에 해당하는 것이다.

[0146]

사용된다면, 장애 아민 화합물은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 유리하게는 적어도 0.01 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.05 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 양으로 존재한다.

[0147]

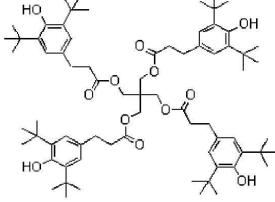
유사하게, 존재한다면, 장애 아민 화합물은 또한 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 유리하게는 3.5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.6 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0148]

표현 “장애 폐놀 화합물”은 본 기술분야에서의 통상적인 의미에 따라서 사용되며, 일반적으로 당업계에 잘 공지된 오르토-치환 폐놀의 유도체, 특히 (이로 제한되는 것은 아니지만) 디-tert-부틸-폐놀 유도체를 의미하는 것으로 의도된다.

[0150] 장애 폐놀 화합물의 예는 하기 표 C에 열거되어 있다.

[표 C]

(d1) 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), 특히 BASF로부터 Irganox® 1010 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함	
(d2) 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert.-부틸-4-하이드록시-페닐)프로피오네이트],	

[0152]

<p>특히 BASF로부터 Irganox® 1035 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	
<p>(d3) 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로파오네이트, 특히 BASF로부터 Irganox® 1076 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	
<p>(d4) N,N' -헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로파온아미드)), 특히 BASF로부터 Irganox® 1098 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	
<p>(d5) 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 특히 BASF로부터 Irganox® 1330 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	
<p>(d6) 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-, C7-C9 분지형 알킬에스테르, 특히 BASF로부터 Irganox® 1135 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	
<p>(d7) 헥사메틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-</p>	

<p>4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 특히 BASF로부터 Irganox® 259 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함</p>	
<p>(d8) 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질) 이소시아누레이트, 특히 BASF로부터 Irganox® 3114 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함</p>	
<p>(d9) 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, 특히 BASF로부터 Irganox® 565 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함</p>	
<p>(d10) 특히 BASF로부터 Irganox® 1425 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함</p>	
<p>(d11) 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀, 특히 BASF로부터 Irganox® 1520 안정화제로서 상업적으로 입수 가능함</p>	
<p>(d12) 2,4-비스(도데실티오메틸)-6-메틸페놀,</p>	

<p>특히 BASF로부터 Irganox® 1726 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	<p>The chemical structure of Irganox 1726 is a bisphenol A derivative. It features a central benzene ring with two hydroxyl groups at the 4 and 4' positions. Each hydroxyl group is connected to a long, branched thioether chain. One chain consists of a cyclohexane ring attached to a propylidene group, which is further attached to a dodecyl group. The other chain is a dodecyl group attached directly to the benzene ring.</p>
<p>(d13) 트리에틸렌 글리콜 비스(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 특히 BASF로부터 Irganox® 245 안정화제로서 상업적으로 입수가능함</p>	<p>The chemical structure of Irganox 245 is a bisphenol-based antioxidant. It consists of two 4-hydroxy-2,6-di-tert-butylphenol units linked by a central carbon atom. Each phenol unit has a hydroxyl group at the para position and a tert-butyl group at the meta position. The central carbon atom is bonded to two methylene groups, each of which is further bonded to a carboxylic acid group (-COOH) and an ethoxy group (-OCH2CH3).</p>

[0155]

[0156] 조성물(C)에서 특히 효과적인 것으로 밝혀진 장애 폐놀 화합물은 상기 명시된 바와 같은 화학식 (d4)의 N,N'-헥산-1,6-디일비스(3-(3,5-디-tert.-부틸-4-하이드록시페닐프로피온아미드))이다.

[0157] 사용된다면, 장애 폐놀 화합물은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 유리하게는 적어도 0.01 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.05 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 양으로 존재한다.

[0158] 유사하게, 존재한다면, 장애 폐놀 화합물은 또한 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 유리하게는 3.5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더 바람직하게는 2.5 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.8 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.6 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0159] 공동-안정화제(S)는 알칼리 또는 알칼리토 금속 차아인산염, 아인산 에스테르, 포스포나이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 인 화합물일 수 있다.

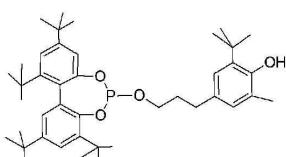
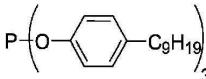
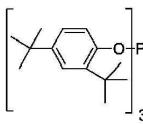
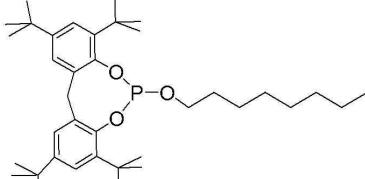
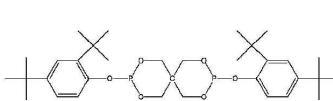
[0160] 차아인산나트륨 및 차아인산칼슘이 바람직한 알칼리 또는 알칼리토 금속 차아인산염이다.

[0161] 아인산 에스테르는 화학식 P(OR)₃으로 표현될 수 있는 한편, 포스포나이트는 화학식 P(OR)₂R로 표현될 수 있으며, 여기서 각각의 R은 동일 또는 상이할 수 있고 통상적으로 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₂ 알케닐, C₆₋₄₀ 사이클로알킬, C₇₋₄₀ 사이클로알킬렌, 아릴, 알카릴 또는 아릴알킬 모이어티로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

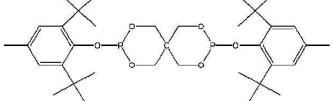
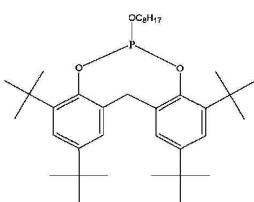
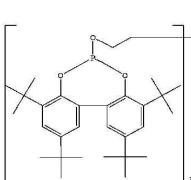
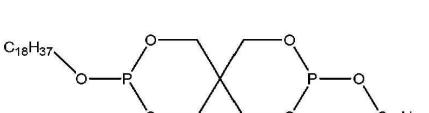
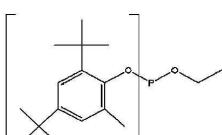
[0162] 아인산 에스테르의 예는 하기 표 D에 열거되어 있다.

[0163]

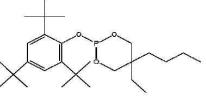
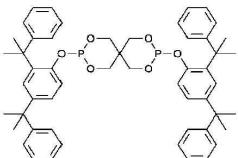
[표 D]

화학식	
(e1)	
(e2)	
(e3)	
(e4)	
(e5)	
(e6)	

[0164]

	
(e7)	
(e8)	
(e9)	
(e10)	
(e11)	

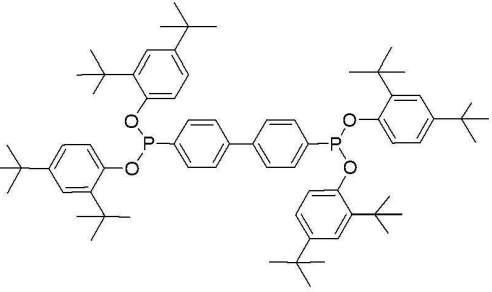
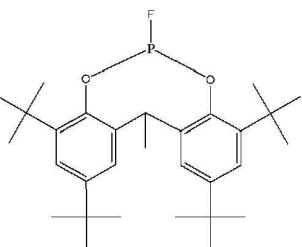
[0165]

	
(e12)	

[0166]

[0167] 포스포나이트의 예는 하기 표 E에 열거되어 있다.

[표 E]

화학식	구조
(f1)	
(f2)	

[0169]

[0170] 조성물(C)에서 사용될 때, 인 화합물은 바람직하게 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 0.01 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.05 중량%의 양으로 존재한다.

[0171]

인 화합물은 또한 바람직하게 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 중량% 이하의 양으로 존재한다.

- [0172] 본 발명의 실시에서 공동-안정화제(S)로서 유용한 구리-함유 안정화제는 구리 화합물 및 알칼리 금속 할로겐화물을 포함하는 것으로 특징지어질 수 있다. 더 구체적으로, 구리-함유 안정화제는 필수적으로 산화구리(I), 산화구리(II), 구리 염(I), 예를 들어 아세트산구리, 스테아르산구리, 구리 유기 칙화합물, 예컨대 구리 아세틸아세토네이트, 구리 할로겐화물 등; 및 알칼리 금속 할로겐화물[할로겐화물(M)]로 이루어진 군으로부터 선택되는 구리 화합물[화합물(Cu)]로 이루어질 것이다. 바람직하게, 구리-함유 안정화제는 필수적으로 요오드화구리 및 브롬화구리로부터 선택되는 구리 할로겐화물로 이루어질 것이며, 알칼리 금속 할로겐화물은 바람직하게 리튬, 나트륨 및 칼륨의 요오드화물 및 브롬화물로부터 선택될 것이다.
- [0173] 특히 바람직한 조합은 CuI와 KI의 조합이다.
- [0174] 구리-함유 안정화제는 바람직하게 구리(I) 화합물[화합물(Cu)]과 알칼리 금속 할로겐화물[할로겐화물(M)]을 1:99 내지 30:70, 바람직하게는 5:95 내지 20:80, 더 바람직하게는 10:90 내지 15:85의 화합물(Cu):할로겐화물(M)의 중량비로 포함할 것이다. 특히 효과적인 것으로 밝혀진 화합물(Cu):할로겐화물(M)의 중량비는 약 0.15(즉, 약 13:87에 해당함)이다.
- [0175] 존재할 경우 조성물(C)에서 화합물(Cu)과 할로겐화물(M)의 합한 중량은 조성물(C)의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2.5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1.5 중량%에 이를 것이다.
- [0176] 사용될 경우 구리-함유 안정화제에서 화합물(Cu)의 양은 일반적으로 조성물(C)에서 약 25 ppm 내지 약 1000 ppm, 바람직하게는 약 50 ppm 내지 약 500 ppm, 더 바람직하게는 약 75 ppm 내지 약 150 ppm 수준의 구리를 제공하는 데 충분할 것이다.
- [0177] 선택적인 가소제
- [0178] 선택적으로, 조성물(C)은 또한 가공 보조제로서 가소제를 함유한다. 적당한 가소제는 벤젠설폰아미드 유도체, 예컨대 N-부틸벤젠설폰아미드(BBSA), 에틸톨루엔설폰아미드 또는 N-사이클로헥실톨루엔설폰아미드; 하이드록시벤조산의 에스테르, 예컨대 2-에틸헥실-파라-하이드록시벤조에이트 및 2-데실헥실-파라-하이드록시벤조에이트; 올리고에톡실화 테트라하이드로푸르푸릴 알코올과 같은 테트라하이드로푸르푸릴 알코올의 에스테르 또는 에테르; 및 시트르산 또는 하이드록시말론산의 에스테르, 예컨대 올리고에톡실화 말로네이트로부터 선택될 수 있다. 또한 데실헥실-파라-하이드록시벤조에이트 및 에틸헥실-파라-하이드록시벤조에이트가 언급될 수 있다. 상기 그룹 중에서, N-부틸벤젠설폰아미드(BBSA)가 효과적인 가소제로 고려되며, 널리 사용된다.
- [0179] 본 발명의 조성물(C)의 상당한 이점은 상기 언급한 가소제 중 임의의 것을 사용하지 않거나, 또는 일반적으로 권고되는 양보다 훨씬 더 적은 수준을 이용하여 양호한 가공성(특히, 압출성)이 제공되는 것이다. 상기 언급한 바와 같은 다수의 가소제, 예컨대 BBSA는 유독성이면서 환경 비친화적인 것으로 알려져 있기 때문에, 이는 특별한 의미가 있다.
- [0180] 따라서, 바람직한 일 구현예에서, 조성물(C)은 가소제를 조성물(C)의 총 중량에 대하여 단지 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 양으로 함유한다.
- [0181] 기타 다른 선택적인 첨가제
- [0182] 조성물(C)은 또한 윤활제, 착색제, 안료, 대전 방지제, 난연제, 조핵제, 촉매 등을 포함하여, 당업계에서 일반적으로 사용되는 기타 다른 통상적인 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0183] 조성물(C)의 제조
- [0184] 본 발명은 추가로 상기 상술된 바와 같은 조성물(C)을 만드는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 폴리아미드(A), 폴리케톤(K) 및 고무(R)를 임의의 기타 다른 선택적인 성분의 존재 하에서 용융-배합하는 단계를 포함한다.
- [0185] 본 발명의 조성물(C)은 일반적으로 고온 조건 하에서, 예를 들어 폴리아미드 수지를 용융된 매질로서 유지하는데 충분한 온도에서 단축 압출기 또는 이축 압출기에서, 또는 저온 조건 하에서 특히 기계식 믹서에서 다양한 성분을 배합함으로써 얻어진다. 일반적으로 얻어진 배합물들은 막대 형태로 압출되며, 이는 조각으로 절단되어 과립을 형성한다. 조성물(C)의 비중합체 화합물/첨가제는, 특히 중합체 매트릭스와 고온 또는 저온 배합함으로써, 조성물(C)의 제조 공정 중 임의의 시점에 첨가될 수 있다. 구체적으로, 이를 비중합체 화합물/첨가제는 매트릭스, 예컨대 플라스틱 매트릭스 중 농축된 혼합물의 형태로 또는 순수한 형태로 용융된 중합체 매트릭스에 첨가될 수 있다.
- [0186] 조성물(C)은 바람직하게, 예를 들어 플라스틱을 형성하기 위한 임의의 공정, 예컨대 사출 성형, 회전 성형, 소

결 또는 주조, 압출 공정, 예컨대 압출/블로우 성형 및 필름-형성, 및 스피닝 공정에서 사용되는, 과립 또는 분말의 형태로 성형될 조성물이다. 사출 성형이 또한 가능하지만, 유리하게 조성물(C)은 압출 성형 공정을 통해 물품을 성형하는 데 사용될 수 있다.

[0187] 따라서 본 발명은 또한 본 발명의 조성물(C)을 형성함으로써 성형 또는 압출된 물품의 제조 공정, 및 조성물(C)을 사출 성형 또는 압출 성형함으로써 생성된 물품에 관한 것이다.

조성물(C)의 용도

[0189] 일 양태에서, 본 발명은 자동차 및 전기/전자 적용을 위한 조성물(C)의 용도에 관한 것이다.

[0190] 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 조성물(C)을 형상화함으로써 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 물품의 예로는 필름 또는 배관, 자동차 부품 또는 엔진 부품 또는 전기/전자 부품이 있다. “형상화”는, 예를 들어 압출, 사출 성형, 열성형 몰딩, 압축 성형 또는 블로우 성형과 같은 임의의 형상화 기법을 의미한다. 바람직하게, 물품은 압출에 의해 형상화된다.

[0191] 조성물(C)에 의해 형상화된 압출 또는 몰딩된 물품은 특히 고충격 필요 조건; 고온에 대한 저항성; 및 화학 작용제, 예컨대 냉각수 및 염에 대한 저항성과 같은 필요 조건 중 하나 이상을 충족하는 다수의 차량 구성 요소에서의 적용에 유리하다. 구체적인 압출 또는 성형된 물품은 연료관, 가요성 호스 및 튜브, 과형관, 냉각수 및 탈기용 파이프, 공기 제동 시스템, 차지 에어 쿨러(charge air cooler; CAC); 실린더 헤드 커버(cylinder head cover; CHC); 오일 팬; 서모스탯 및 히터 하우징과 냉각수 펌프를 포함한 엔진 냉각 시스템; 머플러 및 촉매 변환기를 위한 하우징을 포함한 배기 시스템; 공기 흡입 매니폴드(air intake manifold; AIM); 및 타이밍 체인 벨트 프론트 커버로 이루어진 군으로부터 선택된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0192] 구현예의 기재

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명된다. 하기 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것일 뿐, 본 발명의 범주를 한정하는 것이 아님이 이해되어야 한다.

[0194] 실시예

[0195] 물질

[0196] (1) 폴리아미드:

[0197] PA 6: Hyosung Corp에 의해 제조됨, 1031 BRT(상대 점도* = 3.1)

[0198] PA 610: Nexas-Fibers AG에 의해 제조됨(상대 점도 = 3.7)

[0199] PA 1010: Shandong Dongchen Engineering Plastic Co., Ltd.에 의해 제공되는 고점도 폴리아미드

[0200] (2) 폴리케톤: Hyosung Corp에 의해 제조된 지방족 폴리케톤으로서, 에틸렌, 프로필렌 및 산화탄소의 공중합체이며, M630A로 명명됨

[0201] (3) 고무: EscorTM 5050, Exxon Mobile Chemical Corp.에 의해 제조된 EAA 고무

[0202] (4) 산화방지제: Irganox[®] 1098, 0.2% 농도

[0203] (5) 열 안정화제: CuI/KI 유형 마스터 배치, 0.3% 농도

[0204] (6) 윤활제: EAA 올리고머 ACP-540, 0.5% 농도

[0205] (7) 냉각수 A: Dex-Cool[®]로 식별되는 Texaco 상업용 제형;

[0206] 냉각수 B: GS Caltex Corporation 사에 의해 제조된 GS Caltex 냉각수

[0207] * 상기 기재와 일치하여, 상대 점도는 25°C에서 모세관 점도계에서 측정된 용액 및 용매 점도의 비율이며, 여기서 용매는 96%황산이고, 용액은 상기 용매에 용해된 1.0 중량%의 폴리아미드 중합체이다.

[0208] 화학적 저항성 특성의 측정

ZnCl₂ 염 저항성 테스트

[0210] 본 테스트에서 사용된 시편은 사출 성형된 물품으로부터 절단된 사출 성형된 테스트 바였으며, 각각은 80 X 10 X 2 mm의 치수를 가진다. 테스트 바를 U 형상으로 구부리고, 내부 너비가 18 mm인 홀더 내에 위치시켰다. 홀더를 대형 용기에 넣었으며, 상기 용기는 테스트 바를 완전히 침지시키는 50 중량%의 ZnCl₂ 용액으로 미리 채웠다. 이 후, 용기를 공기 순환 오븐에 72 시간 동안 넣었으며, 오븐은 90°C의 온도를 유지하였다. 그 다음, 시편 홀더 중 테스트 바를 용기로부터 꺼내서 동일한 공기 순환 오븐에 90°C에서 추가 24 시간 동안 넣어 두고, 그 후 테스트 바의 균열을 조사하였다.

글리콜 저항성 테스트

[0212] 130°C에서 504 시간 동안(냉각수 A를 사용), 또는 146°C에서 144 시간 동안(냉각수 B를 사용) 50 부피%의 냉각 수 수용액에 침지시켜 노화시킨 1A 유형 시편을 사용하여, 인장강도를 ISO 527-2에 따라서 측정하였다.

실시예 1 내지 3

[0214] 표 1에 나타낸 바와 같이 양 또는 중합체 성분이 다양하고 각각 상기 상술된 바와 동일한 산화방지제, 열 안정 화제, 및 윤활제를 포함한 기타 다른 첨가제를 1 중량%로 포함하는 적어도 하나의 폴리아미드 중합체, 폴리케톤 및 고무 성분의 배합물을 Coperion 이축 압출기를 사용하여 제조한다. 이 후, 이들 샘플을 캐비티(cavity)가 2 개인 ISO 금형을 사용하여 사출 성형하였다. 이렇게 성형된 물품을 표 2에 나타낸 바와 같이 기계적 특성 및 화학적 특성에 대하여 각각 테스트하였다(성형된 상태로 건조).

비교예 1 내지 4

[0216] 이들 비교예에서, 다양한 폴리아미드/폴리케톤 배합물을 고무 성분만 없이 실시예 1 내지 3과 동일한 방식으로 만들었다. 이들 배합물도 또한 캐비티가 2 개인 ISO 금형을 사용하여 사출 성형하였다. 표 2에 비교예 1 내지 4로 나타낸, 이로부터 이렇게 성형된 물품을 기계적 특성 및 화학적 특성에 대하여 각각 테스트하였다(성형된 상태로 건조).

표 1

	폴리케톤 (중량%)	고무 (중량%)	PA 6 (중량%)	PA 610 (중량%)	PA1010 (중량%)
실시예 1	2	15	82	--	--
비교예 1	2	--	97	--	--
실시예 2	2	15	--	82	--
비교예 2	2	--	--	97	--
실시예 3	2	15	--	55	27
비교예 3	2	--	--	65	32
비교예 4	--	--	--	66	33

표 2

	EI ⁰ %	I.I ¹ kJ/m ²	C.I. ² kJ/m ²	글리콜 저항성 (A) ³	글리콜 저항성 (B) ⁴	ZnCl ₂ 염 저항 성
실시예 1	86.5	15.0	16.1	51.8%	44.4%	작은 균열
비교예 1	65.4	4.8	2.8	45.6%	파손됨	깊은 균열
실시예 2	97.1	10.4	10.3	77.6%	78.9%	균열 없음
비교예 2	43.7	4.9	4.5	75.3%	77.2%	작은 균열
실시예 3	137.2	7.4	7.8	72.9%	77.1%	균열 없음
비교예 3	135.9	4.9	3.5	56.8%	74.7%	균열 없음
비교예 4	101.9	4.3	3.1	52.3%	65.5%	작은 균열

[0219] ⁰EI = 연신율

[0220] ¹I.I. = 아이조드 충격

[0221] ²C.I. = 샤르피 충격

[0222] ³글리콜 저항성(A): 130°C에서 504 시간 동안 냉각수 A의 50 부피% 수용액을 사용하여 테스트함

[0223] ⁴글리콜 저항성(B): 146°C에서 144 시간 동안 냉각수 B의 50 부피% 수용액을 사용하여 테스트함

[0224] 상기 실험 데이터는, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물이 글리콜 및 염 카열 둘 다에 대하여 우수한 화학적 저항성을 가지는 것과 함께, 기계적 특성의 균형이 상당히 개선되었다는 것을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물은 다양한 산업 분야, 특히 염 및/또는 내한제에 노출되는 자동차 부품에 널리 적용될 것이다.