



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0032001
(43) 공개일자 2011년03월29일

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7004583

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/052219

(87) 국제공개번호 WO 2010/014791

국제공개일자 2010년02월04일

(30) 우선권주장

61/137,345 2008년07월30일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

팔머, 로버트, 제이.

프랑스 에프-74520 존지에-에빠니 몽 시옹

코바야시, 토시카즈

미국 19317 펜실바니아주 채즈 포트 밀브룩 درا
이브 116

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 폴리하이드록시 중합체를 포함하는 내열성 열가소성 용품

(57) 요약

(a) 용점 및/또는 유리 전이를 갖는 폴리아미드 수지; (b) 하나 이상의 폴리하이드록시 중합체(들) 0.25 내지 20 중량%; (c) 2차 아릴 아민, 장애 아민 광안정제, 장애 페놀, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 광안정제(들) 0 내지 3 중량%; (d) 하나 이상의 보강제(reinforcement agent) 10 내지 약 60 중량%; 및; (e) 중합체성 강인화제(toughener) 0 내지 20 중량%를 포함하는 열가소성 폴리아미드 조성물을 포함하며; 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 170℃의 시험 온도에 노출되고 ISO 527-2/1A에 따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노출된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 50%인, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이 개시된다. 210℃에서 500시간의 시험 기간동안 시험시 인장강도 유지율이 적어도 70%인, 열가소성 폴리아미드 조성물을 포함하는, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이 또한 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(f) 용점 및/또는 유리 전이를 갖는 폴리아미드 수지;

(g) 수평균 분자량이 적어도 2000이며 에틸렌/비닐 알코올 공중합체 및 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리하이드록시 중합체(들) 0.25 내지 20 중량%;

(h) 열중량 분석에 의해 측정시 10% 중량 손실 온도가 상기 용점이 존재하는 경우 상기 폴리아미드 수지의 상기 용점의 30℃ 미만보다 높거나 또는 상기 용점이 존재하지 않는 경우 적어도 250℃이며, 2차 아릴 아민, 장애 아민 광안정제, 장애 페놀, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 광안정제(들) 0 내지 3 중량%;

(i) 하나 이상의 보강제(reinforcement agent) 10 내지 약 60 중량%; 및

(j) 카르복실산의 반응성 작용기 및/또는 금속 염을 포함하는 중합체성 강인화제(toughener) 0 내지 20 중량%를 포함하는 열가소성 폴리아미드 조성물

- 여기서, 모든 중량 백분율은 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 함 - 을 포함하며; 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 170℃의 시험 온도에 노출되고 ISO 527-2/1A에 따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노출된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 50%인, 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 하기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 폴리아미드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품:

폴리(펜타메틸렌 데칸다아미드)(PA510), 폴리(펜타메틸렌 도데칸다아미드)(PA512), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다아미드)(PA6/66), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 데칸다아미드)(PA6/610), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 도데칸다아미드)(PA6/612), 폴리(헥사메틸렌 트라이데칸다아미드)(PA613), 폴리(헥사메틸렌 펜타데칸다아미드)(PA615), 폴리(ϵ -카프로락탐/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/4T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/10T), 폴리(ϵ -카프로락탐/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/12T), 폴리(헥사메틸렌 데칸다아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA610/6T), 폴리(헥사메틸렌 도데칸다아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA612/6T), 폴리(헥사메틸렌 테트라데칸다아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA614/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/6I/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 데칸다아미드)(PA6/66/610), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 도데칸다아미드)(PA6/66/612), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 데칸다아미드/헥사메틸렌 도데칸다아미드)(PA6/66/610/612), 폴리(2-메틸펜타메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA D6/66/6T), 폴리(2-메틸펜타메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 헥산다아미드)(PA D6/66), 폴리(데카메틸렌 데칸다아미드)(PA1010), 폴리(데카메틸렌 도데칸다아미드)(PA1012), 폴리(데카메틸렌 데칸다아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1010/10T), 폴리(데카메틸렌 데칸다아미드/도데카메틸렌 데칸다아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1010/1210/10T/12T), 폴리(11-아미노데칸아미드)(PA11), 폴리(11-아미노데칸아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/4T), 폴리(11-아미노데칸아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/6T), 폴리(11-아미노데칸아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/10T), 폴리(11-아미노데칸아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/12T), 폴리(12-아미노도데칸아미드)(PA12), 폴리(12-아미노도데칸아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/4T), 폴리(12-아미노도데칸아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/6T), 폴리(12-아미노도데칸아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/10T), 폴리(도데카메틸렌 도데칸다아미드)(PA1212), 및 폴리(도데카메틸렌 도데칸다아미드/도데카메틸렌 도데칸다아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1212/12T)로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 반방향족 폴리아미드를 포함하며, 상기 용점이 210℃ 미만인 그룹 (I) 폴리아미드;

폴리(테트라메틸렌 헥산다아미드)(PA46), 폴리(ϵ -카프로락탐)(PA 6), 폴리(헥사메틸렌 헥산다아미드/ ϵ -카프로락탐)(PA 66/6), 폴리(헥사메틸렌 헥산다아미드)(PA 66), 폴리(헥사메틸렌 헥산다아미드/헥사메틸렌 테

칸다디아미드)(PA66/610), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 도데칸다디아미드)(PA66/612), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/데카메틸렌 데칸다디아미드)(PA66/1010), 폴리(헥사메틸렌 데칸다디아미드)(PA610), 폴리(헥사메틸렌 도데칸다디아미드)(PA612), 폴리(헥사메틸렌 테트라데칸다디아미드)(PA614), 폴리(헥사메틸렌 헥사데칸다디아미드)(PA616), 및 폴리(테트라메틸렌 헥산다이아미드/2-메틸펜타메틸렌 헥산다이아미드)(PA46/D6)로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 폴리아미드를 포함하며, 상기 용점이 적어도 210℃인 그룹 (II) 폴리아미드;

(aa)

i. 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 20 내지 약 35 몰%의 반방향족 반복 단위; 및

(bb)

ii. 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii. 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 65 내지 약 80몰%의 지방족 반복 단위를 포함하며, 상기 용점이 적어도 210℃인 그룹 (III) 폴리아미드;

(cc)

i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 50 내지 약 95 몰%의 반방향족 반복 단위; 및

(dd)

ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 5 내지 약 50 몰%의 지방족 반복 단위를 포함하는 그룹 (IV) 폴리아미드;

(ee)

ii) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 95 몰% 초과와 반방향족 반복 단위; 및

(ff)

ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 5 몰% 미만의 지방족 반복 단위를 포함하며, 상기 용점이 적어도 260℃인 그룹 (V) 폴리아미드; 및

폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(6I/6T) 및 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(6I/6T/66)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 용점을 갖지 않는 그룹 (VI) 폴리아미드.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (II) 폴리아미드; 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 및 그룹 (IV) 폴리아미드

아미드와 그룹 (V) 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 폴리아미드의 블렌드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 공안정제(들)는 0.1 내지 약 3 중량%로 존재하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드의 블렌드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드의 블렌드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (III) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드의 블렌드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 폴리하이드록시 중합체(들)는 에틸렌/비닐 알코올 공중합체를 포함하며 비닐 알코올 함량이 40 내지 75 몰%이고 나머지 몰%는 에틸렌인 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 9

제1항에 있어서, 적어도 하나의 공안정제는 하나 이상의 2차 아릴 아민인 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 열가소성 폴리아미드 조성물은 원자 흡수 분광법으로 측정할 때 25 ppm 미만의 구리를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 11

제1항에 있어서, 차지 에어 쿨러(charge air cooler); 실린더 헤드 커버; 오일 팬; 엔진 냉각 시스템, 서모스탯 및 히터 하우징, 냉각제 펌프, 머플러, 촉매변환기용 하우징; 흡기 매니폴드; 및 타이밍 체인 벨트 프론트 커버로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 12

(a) 용점 및/또는 유리 전이를 갖는 폴리아미드 수지;

(b) 수평균 분자량이 적어도 2000이며 에틸렌/비닐 알코올 공중합체 및 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리하이드록시 중합체(들) 0.25 내지 20 중량%;

(c) 열중량 분석에 의해 측정시 10% 중량 손실 온도가 상기 용점이 존재하는 경우 상기 폴리아미드 수지의 상기 용점의 30℃ 미만보다 높거나 또는 상기 용점이 존재하지 않는 경우 적어도 250℃이며, 2차 아릴 아민, 장애 아민 광안정제, 장애 페놀, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공안정제(들) 0 내지 3 중량%;

(d) 하나 이상의 보강제 10 내지 약 60 중량%; 및

(e) 카르복실산의 반응성 작용기 및/또는 금속 염을 포함하는 중합체성 강인화제 0 내지 20 중량%를 포함하는 열가소성 폴리아미드 조성물

- 여기서, 모든 중량 백분율은 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 함 - 을 포함하며; 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 210℃의 시험 온도에 노출되고 ISO 527-2/1A에

따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노출된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 70%인, 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 하기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 폴리아미드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품:

폴리(테트라메틸렌 헥사다이아미드)(PA46), 폴리(ϵ -카프로락탐)(PA 6), 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드/ ϵ -카프로락탐)(PA 66/6), 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드)(PA 66), 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드/헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA66/610), 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA66/612), 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드/데카메틸렌 데칸다이아미드)(PA66/1010), 폴리(헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA610), 폴리(헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA612), 폴리(헥사메틸렌 테트라데칸다이아미드)(PA614), 폴리(헥사메틸렌 헥사데칸다이아미드)(PA616), 및 폴리(테트라메틸렌 헥사다이아미드/2-메틸펜타메틸렌 헥사다이아미드)(PA46/D6)로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 폴리아미드를 포함하며, 상기 용점이 적어도 210℃인 그룹 (II) 폴리아미드;

(aa)

i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 20 내지 약 35 몰%의 반방향족 반복 단위; 및

(bb)

ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 65 내지 약 80몰%의 지방족 반복 단위를 포함하며, 상기 용점이 적어도 210℃인 그룹 (III) 폴리아미드;

(cc)

i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 50 내지 약 95 몰%의 반방향족 반복 단위; 및

(dd)

ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 5 내지 약 50 몰%의 지방족 반복 단위를 포함하는 그룹 (IV) 폴리아미드;

(ee)

i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 95 몰% 초과와 반방향족 반복 단위; 및

(ff)

ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및

iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 5 몰% 미만의 지방족 반복 단위를 포함하며, 상기 용점이 적어도 260℃인 그룹 (V) 폴리아미드; 및

폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(6I/6T) 및 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/

헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(6I/6T/66)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 융점을 갖지 않는 그룹 (VI) 폴리아미드.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하나 이상의 공안정제(들)는 0.1 내지 약 3 중량%로 존재하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 및 그룹 (IV) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 폴리아미드의 블렌드를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 개선된 열안정성을 갖는 성형 및 압출 폴리아미드 열가소성 용품 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리아미드에 기초한 고온 수지는 바람직한 내화학적, 가공성 및 내열성을 갖는다. 그로 인해 까다로운 고성능 자동차 및 전기/전자 응용에 특히 매우 적합하다. 자동차의 언더후드(underhood) 영역은 150℃ 초과, 심지어 200℃ 초과 온도에서 흔히 도달하기 때문에, 자동차 분야에서 현재의 일반적인 요구는 내열성 구조체를 갖는 것이다. 자동차의 언더후드 응용에서 또는 전기/전자 응용에서와 같이, 플라스틱 부품이 이러한 고온에 장기간 노출되는 경우에, 중합체의 열산화로 인해 기계적 특성이 일반적으로 감소하는 경향이 있다. 이러한 현상을 열노화라고 부른다.

[0003] 열노화 특성을 개선하기 위한 시도에 있어서, 통상적인 관행은 열가소성 폴리아미드 조성물에 열안정제(산화방지제라고도 함)를 첨가하는 것이었다. 이러한 열안정제의 예에는 페놀 산화방지제, 아민 산화방지제 및 인계 산화방지제가 포함된다. 폴리아미드 조성물의 경우에는, 3가지 유형의 열안정제가 고온에 노출시 조성물의 기계적 특성을 유지하는 데 통상적으로 사용된다. 한 가지는 앞서 언급한 바와 같이 인계 상승제와 선택적으로 조합되는 페놀 산화방지제를 사용하는 것이고, 인계 상승제와 선택적으로 조합되는 방향족 아민을 사용하는 것이고, 세 번째는 구리염 및 유도체를 사용하는 것이다. 페놀 산화방지제는 최대 120℃의 노화 온도에서 열가소성 조성물의 기계적/물리적 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다.

[0004] 미국 특허 제5,965,652호는 원위치에서(in situ) 형성되는 콜로이드성 구리를 함유하는 열적으로 안정한 폴리아미드 성형 조성물을 개시한다. 그러나, 개시된 조성물은 오직 140℃에서의 열노화에 대해서만 충격강도의 유지를 나타낸다.

[0005] 영국 특허 제839,067호는 유기 강염기의 구리 염 및 할라이드를 포함하는 폴리아미드 조성물을 개시한다. 그러나, 개시된 조성물은 오직 170℃에서의 열노화에 대해서만 개선된 굽힘 열안정성(bending heat stability) 성능을 나타낸다.

[0006] 현존 기술은 장기간 열노화 저항성의 불량한 개선을 가져올 뿐만 아니라, 개선된 열노화 특성도, 예를 들어 자동차 언더후드 응용 및 전기/전자 응용에서와 같이 더 높은 온도에 대한 노출을 수반하는 더욱 까다로운 응용에는 충분하지 않다.

[0007] 미국 특허 출원 공개 제2006/0155034호 및 미국 특허 출원 공개 제2008/0146718호는 섬유 보강제와 함께 열안정제로서의 금속 분말을 포함하는 폴리아미드 조성물을 개시한다. 개시된 조성물은 215℃에서 장기간 열노화시 개선된 기계적 특성, 예를 들어, 인장강도 및 파단신율(elongation at break)을 나타낸다. 그러나, 그러한 금속 분말은 고가일 뿐만 아니라 자연 연소하기 쉽기 때문에 고도로 불안정하다.

[0008] 유럽 특허 제1041109호는 폴리아미드 수지, 융점이 150 내지 280℃인 다가 알코올을 포함하며, 유동성 및 기계적 강도가 우수하고 사출 용접(injection welding) 기술에 유용한 폴리아미드 조성물을 개시한다.

- [0009] 불행히도, 현존 기술을 사용하면, 폴리아미드 조성물에 기초한 성형된 용품은 장기간의 고온 노출시 그의 기계적 특성이 허용가능하지 않게 열화되거나, 또는 고비용 열안정화제의 사용으로 인해 매우 고가이다.
- [0010] 용품을 제조하는 데 적합하며 장기간의 고온 노출 후에 우수한 기계적 특성을 나타내는 저비용 폴리아미드 조성물이 여전히 요구된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0011] (a) 용점 및/또는 유리 전이를 갖는 폴리아미드 수지;
- [0012] (b) 수평균 분자량이 적어도 2000이며 에틸렌/비닐 알코올 공중합체 및 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리하이드록시 중합체(들) 0.25 내지 20 중량%;
- [0013] (c) 열중량 분석에 의해 측정시 10% 중량 손실 온도가 상기 용점이 존재하는 경우 상기 폴리아미드 수지의 상기 용점의 30℃ 미만보다 높거나 또는 용점이 존재하지 않는 경우 적어도 250℃이며, 2차 아릴 아민, 장애 아민 광안정제, 장애 페놀, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공안정제(들) 0 내지 3 중량%;
- [0014] (d) 하나 이상의 보강제(reinforcement agent) 10 내지 약 60 중량%; 및
- [0015] (e) 카르복실산의 반응성 작용기 및/또는 금속 염을 포함하는 중합체성 강인화제(toughener) 0 내지 20 중량%를 포함하는 열가소성 폴리아미드 조성물
- [0016] - 여기서, 모든 중량 백분율은 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 함 - 을 포함하며; 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 170℃의 시험 온도에 노출되고 ISO 527-2/1A에 따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노출된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 50%인, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이 개시된다.
- [0017] 상기에 개시된 바와 같이, 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고, 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 210℃의 시험 온도에 노출되고, ISO 527-2/1A에 따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노출된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 70%인, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이 또한 개시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 목적을 위하여, 달리 명시되지 않는다면, "고온"은 170℃ 이상, 바람직하게는 210℃ 이상, 가장 바람직하게는 230℃ 이상의 온도를 의미한다.
- [0019] 본 발명에서, 달리 명시되지 않는다면, "장기간"은 500시간 이상, 바람직하게는 1000시간 이상의 노출 기간을 말한다.
- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "고도의 열안정성"이라는 용어는, 본 명세서에 개시된 폴리아미드 조성물 또는 조성물로부터 제조된 용품에 적용될 때, 공기 분위기에서, 170℃의 시험 온도에서 적어도 500시간의 시험 기간 동안 오븐에서 공기 오븐 노화(AOA) 조건에 노출시킨 다음 ISO 527-2/1A 방법에 따라 시험한, 폴리아미드 조성물로 이루어진 4 mm 두께 성형 시험 막대가 물리적 특성(예를 들어, 인장강도)을 유지하는 것을 말한다. 시험 막대의 물리적 특성은 동일한 조성 및 형상을 갖는 비노출 대조군과 비교하여, "% 유지율"로 나타낸다. 다른 바람직한 실시 형태에서, 시험 온도는 210℃이고, 시험 기간은 500시간이고, 노출된 시험 막대는 인장강도의 % 유지율이 적어도 70 %이다. 본 명세서에서 "고도의 열안정성"은 170℃의 시험 온도에서 적어도 500시간의 시험 기간동안 노출될 때 상기 성형된 시험 막대가 평균적으로 50%의 인장강도 유지율을 충족시키거나 초과함을 의미한다. 소정 노출 온도 및 기간에서 물리적 특성의 더 높은 유지율을 나타내는 조성물이 더 우수한 열안정성을 갖는다.
- [0021] "170℃에서" 및 "210℃에서"라는 용어는 시험 막대가 노출되는 환경의 공칭 온도를 말하며; 실제 온도는 공칭 시험 온도로부터 +/- 2℃만큼 변화할 수 있는 것으로 이해된다.
- [0022] "(메트)아크릴레이트"라는 용어는 아크릴레이트 에스테르 및 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 의미이다.
- [0023] 본 발명에 사용되는 폴리아미드 수지는 용점 및/또는 유리 전이를 갖는다. 본 명세서에서 용점 및 유리 전이

온도는 제1 가열 스캔의 10℃/분의 스캔 속도에서 시차주사열량계(DSC)로 측정된 것과 같으며, 융점은 흡열 피크의 최대치에서 취하고 유리 전이 온도는, 분명하다면, 엔탈피 변화의 중간점으로 생각된다.

- [0024] 다양한 실시 형태에 유용한 폴리아미드는 하나 이상의 다이카르복실산과 하나 이상의 다이아민의 축합 생성물, 및/또는 하나 이상의 아미노카르복실산, 및/또는 하나 이상의 환형 락탐의 고리-열림 중합 생성물이다. 적합한 환형 락탐은 카프로락탐 및 라우로락탐이다. 폴리아미드는 완전히 지방족이거나 반방향족(semi-aromatic)일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 수지 조성물에 사용되는 완전히 지방족인 폴리아미드는 지방족 및 지환족 단량체, 예를 들어, 다이아민, 다이카르복실산, 락탐, 아미노카르복실산, 및 그의 반응성 등가물로부터 형성된다. 적합한 아미노카르복실산은 11-아미노도데칸산이다. 적합한 락탐은 카프로락탐 및 라우로락탐이다. 본 발명의 맥락에서, "완전히 지방족인 폴리아미드"라는 용어는 둘 이상의 그러한 단량체로부터 유도된 공중합체 및 둘 이상의 완전히 지방족인 폴리아미드의 블렌드를 또한 말한다. 선형, 분지형, 및 환형 단량체가 사용될 수 있다.
- [0026] 완전히 지방족인 폴리아미드에 포함되는 카르복실산 단량체에는, 예를 들어, 아디프산(C6), 피멜산(C7), 수베르산(C8), 아젤라산(C9), 데칸이산(C10), 도데칸이산(C12), 트라이데칸이산(C13), 테트라데칸이산(C14), 및 펜타데칸이산(C15)과 같은 지방족 카르복실산이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 다이아민은 테트라메틸렌 다이아민, 헥사메틸렌 다이아민, 옥타메틸렌 다이아민, 데카메틸렌 다이아민, 도데카메틸렌 다이아민, 2-메틸펜타메틸렌 다이아민, 2-에틸테트라메틸렌 다이아민, 2-메틸옥타메틸렌다이아민; 트라이메틸헥사메틸렌다이아민, 메타-자일릴렌 다이아민, 및/또는 그 혼합물을 포함하나 이로 한정되지 않는, 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 다이아민 중에서 선택될 수 있다.
- [0027] 반방향족 폴리아미드는 방향족 기를 포함하는 단량체로부터 형성되는, 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 또는 그 이상의 중합체이다. 하나 이상의 방향족 카르복실산은 테레프탈레이트, 또는 테레프탈레이트와 하나 이상의 다른 카르복실산, 예를 들어, 아이소프탈산, 프탈산, 2-메틸 테레프탈산 및 나프탈산의 혼합물일 수 있다. 추가로, 하나 이상의 방향족 카르복실산은 상기에 개시된 바와 같은 하나 이상의 지방족 다이카르복실산과 혼합될 수 있다. 대안적으로, 방향족 다이아민, 예를 들어, 메타-자일릴렌 다이아민(MXD)이 반방향족 폴리아미드를 제공하는 데 사용될 수 있으며, 그 예는 MXD 및 아디프산을 포함하는 단일중합체인, MXD6이다.
- [0028] 본 명세서에 개시된 바람직한 폴리아미드는 단일중합체 또는 공중합체이며, 여기서, 공중합체라는 용어는 둘 이상의 아미드 및/또는 다이아미드 분자 반복 단위를 갖는 폴리아미드를 말한다. 단일 중합체 및 공중합체는 그의 각각의 반복 단위에 의해 식별된다. 본 명세서에 개시된 공중합체의 경우에, 반복 단위는 공중합체에 존재하는 반복 단위의 몰%가 감소하는 순서로 열거된다. 하기 목록은 단일중합체 및 공중합체 폴리아미드(PA) 중의 단량체 및 반복 단위를 식별하는 데 사용되는 약어를 나타낸다:
- [0029] HMD 헥사메틸렌 다이아민(또는 이산과 조합되어 사용되는 경우 6)
- [0030] T 테레프탈산
- [0031] AA 아디프산
- [0032] DMD 데카메틸렌다이아민
- [0033] 6 € -카프로락탐
- [0034] DDA 데칸이산
- [0035] DDDA 도데칸이산
- [0036] I 아이소프탈산
- [0037] MXD 메타-자일릴렌 다이아민
- [0038] TMD 1,4-테트라메틸렌 다이아민
- [0039] 4T TMD 및 T로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0040] 6T HMD 및 T로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0041] DT 2-MPMD 및 T로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0042] MXD6 MXD 및 AA로부터 형성된 중합체 반복 단위

- [0043] 66 HMD 및 AA로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0044] 10T DMD 및 T로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0045] 410 TMD 및 DDA로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0046] 510 1,5-펜탄다이아민 및 DDA로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0047] 610 HMD 및 DDA로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0048] 612 HMD 및 DDDA로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0049] 6 ϵ -카프로락탐으로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0050] 11 11-아미노운데칸산으로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0051] 12 12-아미노도데칸산으로부터 형성된 중합체 반복 단위
- [0052] 본 기술 분야에서 용어 "6"은, 단독으로 사용될 때, ϵ -카프로락탐으로부터 형성된 중합체 반복 단위를 나타낸다는 것에 주의한다. 대안적으로 T와 같은 이산과 조합하여 사용될 때 "6"은, 예를 들어, 6T에서 "6"은 HMD를 말한다. 다이아민 및 이산을 포함하는 반복 단위에서는, 다이아민이 먼저 표시된다. 더욱이, "6"이 다이아민과 조합하여 사용될 때, 예를 들어, 66에서, 첫 번째 "6"은 다이아민 HMD를 말하고, 두 번째 "6"은 아디프산을 말한다. 마찬가지로, 다른 아미노산 또는 락탐으로부터 유도되는 반복 단위는 탄소 원자의 개수를 나타내는 1개의 숫자로 표시된다.
- [0053] 일 실시 형태에서, 폴리아미드 조성물은 다음 그룹들로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아미드를 포함한다:
- [0054] 폴리(펜타메틸렌 데칸다이아미드)(PA510), 폴리(펜타메틸렌 도데칸다이아미드)(PA512), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA6/66), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA6/610), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA6/612), 폴리(헥사메틸렌 트라이데칸다이아미드)(PA613), 폴리(헥사메틸렌 펜타데칸다이아미드)(PA615), 폴리(ϵ -카프로락탐/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/4T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/10T), 폴리(ϵ -카프로락탐/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/12T), 폴리(헥사메틸렌 데칸다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA610/6T), 폴리(헥사메틸렌 도데칸다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA612/6T), 폴리(헥사메틸렌 테트라데칸다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA614/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA6/6I/6T), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA6/66/610), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA6/66/612), 폴리(ϵ -카프로락탐/헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 데칸다이아미드/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA6/66/610/612), 폴리(2-메틸펜타메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA D6/66/6T), 폴리(2-메틸펜타메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA D6/66), 폴리(데카메틸렌 데칸다이아미드)(PA1010), 폴리(데카메틸렌 도데칸다이아미드)(PA1012), 폴리(데카메틸렌 데칸다이아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1010/10T), 폴리(데카메틸렌 데칸다이아미드/도데카메틸렌 데칸다이아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1010/1210/10T/12T), 폴리(11-아미노운데칸아미드)(PA11), 폴리(11-아미노운데칸아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/4T), 폴리(11-아미노운데칸아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/6T), 폴리(11-아미노운데칸아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/10T), 폴리(11-아미노운데칸아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA11/12T), 폴리(12-아미노도데칸아미드)(PA12), 폴리(12-아미노도데칸아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/4T), 폴리(12-아미노도데칸아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/6T), 폴리(12-아미노도데칸아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA12/10T), 폴리(도데카메틸렌 도데칸다이아미드)(PA1212), 및 폴리(도데카메틸렌 도데칸다이아미드/도데카메틸렌 도데칸다이아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA1212/12T)로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 반방향족 폴리아미드를 포함하며, 용점이 210°C 미만인 그룹 (I) 폴리아미드; 폴리(테트라메틸렌 헥산다이아미드)(PA46), 폴리(ϵ -카프로락탐)(PA 6), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/ ϵ -카프로락탐)(PA 66/6), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA 66), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA66/610), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA66/612), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/데카메틸렌 데칸다이아미드)(PA66/1010), 폴리(헥사메틸렌 데칸다이아미드) (PA610), 폴리(헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA612), 폴리(헥사메틸렌 테트라데칸다이아미드)(PA614), 폴리(헥사메틸렌 헥사데칸다이아미드) (PA616), 및

폴리(테트라메틸렌 헥산다이아미드/2-메틸펜타메틸렌 헥산다이아미드) (PA46/D6)로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 폴리아미드를 포함하며, 융점이 적어도 210℃인 그룹 (II) 폴리아미드;

- [0055] (aa)
- [0056] (i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 20 내지 약 35 몰%의 반방향족 반복 단위; 및
- [0057] (bb)
- [0058] (ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및
- [0059] (iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 65 내지 약 80 몰%의 지방족 반복 단위를 포함하며, 상기 융점이 적어도 210℃인 그룹 (III) 폴리아미드;
- [0060] (cc)
- [0061] (i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 50 내지 약 95 몰%의 반방향족 반복 단위; 및
- [0062] (dd)
- [0063] (ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민; 및
- [0064] (iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 적어도 하나로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 약 5 내지 약 50 몰%의 지방족 반복 단위를 포함하는 그룹 (IV) 폴리아미드;
- [0065] (ee)
- [0066] (i) 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된, 95 몰% 초과와 반방향족 반복 단위; 및
- [0067] (ff)
- [0068] (ii) 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상기 지방족 다이아민;
- [0069] (iii) 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 락탐 및/또는 아미노카르복실산으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 5 몰% 미만의 지방족 반복 단위를 포함하며, 융점이 적어도 260℃인 그룹 (V) 폴리아미드; 및
- [0070] 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(6I/6T) 및 폴리(헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(6I/6T/66)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 융점을 갖지 않는 그룹 (VI) 폴리아미드.
- [0071] 그룹 (I) 폴리아미드는 융점이 210℃ 미만인 되는 정도로 반방향족 반복 단위를 가질 수 있으며, 일반적으로 이 그룹의 반방향족 폴리아미드는 40 몰% 미만의 반방향족 반복 단위를 갖는다. 반방향족 반복 단위는 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 다이카르복실산 및 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이아민으로 이루어진 군 중 하나 이상으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 것으로서 정의된다.
- [0072] 일 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (II) 폴리아미드로부터 선택되며, 적어도 500시간의 시험 기간 동안 상기 시험 온도는 적어도 210℃이고, 동일한 조성 및 형상의 비노화된 대조군과 비교하여, 상기 인장강도 유지율은 적어도 70%인 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다.
- [0073] 다른 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지가 폴리(테트라메틸렌 헥산다이아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA46/4T), 폴리(테트라메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA46/6T), 폴리(테트라메틸렌 헥

산다이아미드/2-메틸헨타메틸렌 헥산다이아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA46/D6/10T), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA66/6T), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA66/6I/6T), 및 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/2-메틸헨타메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA66/D6/6T)로 이루어진 군으로부터 선택되는 그룹 (III) 폴리아미드로부터 선택되는, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다. 가장 바람직한 그룹 (III) 폴리아미드는 PA 66/6T이다.

[0074] 더욱 바람직한 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (III) 폴리아미드로부터 선택되며, 적어도 500시간의 시험 기간 동안 상기 시험 온도는 적어도 210℃이고, 동일한 조성의 비노화된 대조군과 비교하여, 상기 인장강도 유지율은 적어도 70%인 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다.

[0075] 다른 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지가 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA4T/66), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/ε-카프로락탐)(PA4T/6), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 도데칸다이아미드)(PA4T/612), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA4T/D6/66), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA6T/DT/66), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA6T/66), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 데칸다이아미드)(PA6T/610), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 테트라데칸다이아미드)(PA6T/614), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드/노나메틸렌 데칸다이아미드)(PA9T/910), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드/노나메틸렌 도데칸다이아미드)(PA9T/912), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드/11-아미노노데칸아미드)(PA9T/11), 폴리(노나메틸렌 테레프탈아미드/12-아미노도데칸아미드)(PA9T/12), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/11-아미노노데칸아미드)(PA 10T/11), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/12-아미노도데칸아미드)(PA10T/12) 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/데카메틸렌 데칸다이아미드)(PA10T/1010), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/데카메틸렌 도데칸다이아미드)(PA10T/1012), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/테트라메틸렌 헥산다이아미드)(PA10T/46), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/ε-카프로락탐)(PA10T/6), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA10T/66), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 도데칸다이아미드)(PA12T/1212), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드/ε-카프로락탐)(PA12T/6), 및 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 헥산다이아미드)(PA12T/66)로 이루어진 군으로부터 선택되는 그룹 (IV) 폴리아미드로부터 선택되는, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이며; 가장 바람직한 그룹 (IV) 폴리아미드는 PA6T/66이다.

[0076] 더욱 바람직한 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (IV) 폴리아미드로부터 선택되며, 적어도 500시간의 시험 기간 동안 상기 시험 온도는 적어도 210℃이고, 동일한 조성의 비노화된 대조군과 비교하여, 상기 인장강도 유지율은 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 % 및 90 %인 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다.

[0077] 다른 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지가 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/DT), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/6T), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/10T), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/12T), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/DT/6T), 폴리(테트라메틸렌 테레프탈아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드)(PA4T/6T/DT), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드)(PA6T/DT), 폴리(헥사메틸렌 헥산다이아미드/헥사메틸렌 아이소프탈아미드)(PA 6T/6I), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드) PA6T/10T, 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6T/12T), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드/폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6T/DT/10T), 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/데카메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA6T/10T/12T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA10T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA10T/4T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드)(PA10T/DT), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA10T/12T), 폴리(데카메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드/(데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA10T/DT/12T), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA12T), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드)/테트라메틸렌 테레프탈아미드)(PA12T/4T), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드)/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA12T/6T), 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드)/데카메틸렌 테레프탈아미드)(PA12T/10T), 및 폴리(도데카메틸렌 테레프탈아미드)/2-메틸헨타메틸렌 테레프탈아미드)(PA12T/DT)로 이루어진 군으로부터 선택되는 그룹 (V) 폴리아미드로부터 선택되는, 성형 또는 압출된 열가소성 용품이며; 가장 바람직한 그룹 (V) 폴리아미드는 PA6T/DT이다.

[0078] 더욱 바람직한 실시 형태는 상기 폴리아미드 수지는 그룹 (V) 폴리아미드로부터 선택되며, 적어도 500시간의 시

험 기간 동안 상기 시험 온도는 적어도 210℃이고, 동일한 조성의 비노화된 대조군과 비교하여, 상기 인장강도 유지율은 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 % 및 90 %인 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다.

[0079] 다양한 실시 형태에서, 폴리아미드는 각각 그룹 (I) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (V) 폴리아미드 또는 그룹 (VI) 폴리아미드이다.

[0080] 폴리아미드는 또한 둘 이상의 폴리아미드의 블렌드일 수 있다. 바람직한 블렌드에는 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (II) 폴리아미드; 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (I) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드, 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드와 그룹 (VI) 폴리아미드, 및 그룹 (IV) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함된다.

[0081] 바람직한 블렌드에는 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (V) 폴리아미드가 포함되며, 특정 바람직한 블렌드에는 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드)(PA 66)와 폴리(헥사메틸렌 테레프탈아미드/2-메틸펜타메틸렌 테레프탈아미드)(PA 6T/DT)가 포함된다.

[0082] 다른 바람직한 블렌드에는 그룹 (II) 폴리아미드와 그룹 (III) 폴리아미드가 포함되며 특정 바람직한 블렌드에는 폴리(ϵ -카프로락탐)(PA6)과 폴리(헥사메틸렌 헥사다이아미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드)(PA66/6T)가 포함된다.

[0083] 다른 실시 형태는 상기에 개시된 바와 같은 열가소성 폴리아미드 조성물을 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품이며, 여기서 상기 폴리아미드 조성물로부터 제조되고 공기 분위기에서 500시간의 시험 기간 동안 210℃의 시험 온도에 노출되고 ISO 527-2/1A에 따라 시험된 성형된 4 mm 시험 막대는, 동일한 조성 및 형상의 비노화된 대조군과 비교하여, 평균적으로 인장강도 유지율이 적어도 70%이다. 이러한 시험 요건을 충족시키는 열가소성 폴리아미드 조성물은 "AOA 210℃/ 500 시간 시험의 요건을 충족한다"라고 말한다.

[0084] AOA 210℃/ 500 시간 시험의 요건을 충족하는 열가소성 폴리아미드 조성물은 하나 이상의 폴리아미드 수지를 포함하며, 상기 폴리아미드 수지는 상기에 개시된 바와 같은 그룹 (II) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (V) 폴리아미드 및 그룹 (VI) 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 폴리아미드를 포함한다.

[0085] 다양한 실시 형태에서, AOA 210℃/ 500 시간의 요건을 충족하는 열가소성 폴리아미드 조성물은 각각 그룹 (II) 폴리아미드, 그룹 (III) 폴리아미드, 그룹 (IV) 폴리아미드, 그룹 (V) 폴리아미드 및 그룹 (VI) 폴리아미드이다.

[0086] 성형 또는 압출된 열가소성 용품은 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 중합체성 물질에 대해 측정시; 수평균 분자량(M_n)이 적어도 2000이며, 에틸렌/비닐 알코올 공중합체 및 폴리(비닐 알코올)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리하이드록시 중합체 0.25 내지 20 중량%를 포함한다. 바람직하게는 폴리하이드록시 중합체는 M_n 이 5000 내지 50,000이다.

[0087] 일 실시 형태에서, 폴리하이드록시 중합체는 에틸렌/비닐 알코올 공중합체(EVOH)이다. EVOH는 비닐 알코올 반복 단위 함량이 10 내지 90 몰%, 바람직하게는 30 내지 80 몰%, 40 내지 75 몰%, 50 내지 75 몰%, 및 50 내지 60 몰%일 수 있으며, 나머지 몰%는 에틸렌이다. 열가소성 조성물을 위해 적합한 EVOH는 니폰 고세이(Nippon Gosei)(일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능한 소아르놀(Soarnol)(등록상표) A 또는 D 공중합체 및 일본 도쿄 소재의 쿠라레이(Kuraray)로부터 입수가 가능한 에발(EVAL)(등록상표) 공중합체이다.

[0088] 일 실시 형태에서, 폴리하이드록시 중합체는 폴리(비닐 알코올) 중합체(PVOH)이다. 열가소성 조성물을 위해 적합한 PVOH 중합체는 쿠라레이 유럽 게엠베하(Kuraray Europe GmbH)로부터 입수가 가능한 모비올(Mowiol)(등록상표) 브랜드 수지이다.

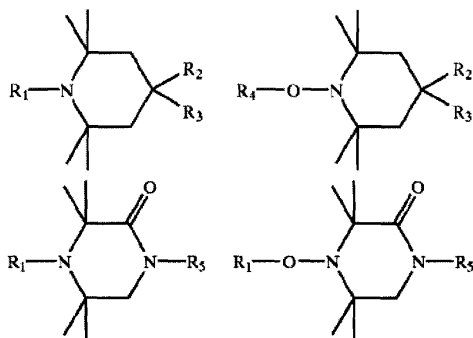
[0089] 성형 또는 압출된 열가소성 용품은 열가소성 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%, 1 내지 10 중량%, 및 바람직하게는 1 내지 7 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량%의 폴리하이드록시 중합체를 포함할 수 있다.

[0090] 폴리아미드 조성물은 열중량 분석(TGA)에 의해 측정시 10% 중량 손실 온도가, 용점이 존재하는 경우 폴리아미드 수지의 용점의 30℃ 미만보다 높거나 또는 상기 용점이 존재하지 않는 경우 적어도 250℃이며, 2차 아릴 아민,

장애 페놀 및 장애 아민 광안정제(HALS), 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공안정제(들) 0 내지 3 중량%를 포함할 수 있다.

- [0091] 본 발명을 위해, TGA 중량 손실은 0.8 mL/초의 적정 유량으로, 공기 퍼지 스트림(air purge stream)에서, 10℃/분의 가열 비율을 사용하여, ASTM D 3850-94에 따라 측정될 것이다. 하나 이상의 공안정제(들)는 TGA에 의해 측정시, 10% 중량 손실 온도가 바람직하게는 적어도 270℃, 더욱 바람직하게는 290℃, 320℃, 및 340℃, 가장 바람직하게는 적어도 350℃이다.
- [0092] 하나 이상의 공안정제는 폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.1 또는 약 0.1 내지 3 또는 약 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 또는 약 0.1 내지 1 또는 약 1 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 0.1 또는 약 0.1 내지 0.7 또는 약 0.7 중량%로 존재한다.
- [0093] 본 발명에 유용한 2차 아릴 아민은 휘발성이 낮은 고분자량 유기 화합물이다. 바람직하게는, 고분자량 유기 화합물은 열중량 분석(TGA)에 의해 측정시 10% 중량 손실 온도가 적어도 290℃, 바람직하게는 적어도 300℃, 320℃, 340℃, 가장 바람직하게는 적어도 350℃인 것과 함께, 분자량이 적어도 260 g/몰, 바람직하게는 적어도 350 g/몰인 것을 추가로 특징으로 하는 2차 아릴 아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 것이다.
- [0094] 2차 아릴 아민은 질소 원자에 화학적으로 결합된 2개의 탄소 라디칼 - 탄소 라디칼 중 적어도 하나, 바람직하게는 둘 모두가 방향족임 - 을 포함하는 아민 화합물을 의미한다. 바람직하게는, 적어도 하나의 방향족 라디칼, 예를 들어, 페닐, 나프틸 또는 헥테로방향족 기는, 바람직하게는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 포함하는, 적어도 하나의 치환체로 치환된다.
- [0095] 적합한 2차 아릴 아민의 예에는 미국 코네티컷주 미들버리 소재의 유니로얄 케미칼 컴퍼니(Uniroyal Chemical Company)로부터 나우가드(Naugard) 445로 구매가능한 4,4' 다이(α, α'-다이메틸벤질)다이페닐아민; 유니로얄 케미칼 컴퍼니로부터 아미노스(Aminox)로 구매가능한, 다이페닐아민과 아세톤의 반응의 2차 아릴 아민 축합 생성물; 및 유니로얄 케미칼 컴퍼니로부터 나우가드 SA로 또한 입수가능한 파라-(파라톨루엔설포닐아미도) 다이페닐아민이 포함된다. 다른 적합한 2차 아릴 아민에는 인도 캘커타 소재의 아이씨아이 러버 케미칼스(ICI Rubber Chemicals)로부터 입수가능한 N,N'-다이-(2-나프틸)-p-페닐렌다이아민이 포함된다. 다른 적합한 2차 아릴 아민에는 4,4'-비스(α, α'-3차옥틸)다이페닐아민, 4,4'-비스(α-메틸벤즈하이드릴)다이페닐아민, 및 유럽특허 제 0509282 B1호로부터의 다른 것들이 포함된다. 폴리아미드 조성물을 위해 바람직한 공안정제는 2차 아릴 아민이다.
- [0096] 장애 페놀은 방향족 부분이 페놀의 하이드록실 기를 치환체로 갖는 탄소에 바로 인접한 위치들 중 적어도 하나, 바람직하게는 둘 모두에서 치환된 적어도 하나의 페놀기를 포함하는 유기 화합물을 의미한다. 하이드록실 기에 인접한 치환체는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로부터 적합하게 선택되는 알킬 라디칼이며, 바람직하게는 3차 부틸 기일 것이다. 장애 페놀의 분자량은 적합하게는 적어도 약 260, 바람직하게는 적어도 약 500, 더욱 바람직하게는 적어도 약 600이다. 특히, 제형을 성형하는 데 이용되는 가공 온도에서, 휘발성이 낮은 장애 페놀이 가장 바람직하며, 10% TGA 중량 손실 온도가 적어도 290℃, 바람직하게는 적어도 300℃, 320℃, 340℃, 가장 바람직하게는 적어도 350℃인 것을 추가로 특징으로 할 수 있다.
- [0097] 적합한 장애 페놀 화합물에는, 예를 들어, 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(CIBA Specialty Chemicals)로부터 이르가노스(Irganox)(등록상표) 1010으로 구매가능한, 테트라키스(메틸렌(3,5-다이-(tert)-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)) 메탄, 및 시바 스페셜티 케미칼스로부터 이르가노스(등록상표) 1098로 또한 입수가능한 N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-다이-(tert)-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)가 포함된다. 다른 적합한 장애 페놀에는 둘 모두 시바 스페셜티 케미칼스로부터 각각 이르가노스(등록상표) 1330 및 259로 입수가능한, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6 트리스(3,5-다이-(tert)-부틸-4-하이드록시벤질) 벤젠 및 1,6-헥사메틸렌 비스(3,5-다이-(tert)-부틸-4-하이드록시 하이드로신나메이트)가 포함된다. 폴리아미드 조성물을 위한 바람직한 공안정제는 장애 페놀이다. 이르가노스 1098이 본 조성물을 위한 가장 바람직한 장애 페놀이다.
- [0098] 장애 아민 광 안정제(HALS)는 하나 이상의 장애 아민 유형 광 안정제(HALS)일 수 있다.

[0099] HALS는 하기 일반식의 화합물 및 그 조합이다:



[0100]

[0101]

이러한 식에서, R₁ 내지 R₅는 독립적인 치환체이다. 적합한 치환체의 예는 수소, 에테르 기, 에스테르 기, 아민 기, 아마이드 기, 알킬 기, 알케닐 기, 알킬닐 기, 아르알킬 기, 사이클로알킬 기 및 아릴 기이며, 치환체는 한편 작용기를 포함할 수 있고; 작용기의 예는 알코올, 케톤, 무수물, 이민, 실록산, 에테르, 카르복실 기, 알데하이드, 에스테르, 아마이드, 이미드, 아민, 니트릴, 에테르, 우레탄 및 이들의 임의의 조합이다. 장애 아민 광 안정제는 또한 중합체 또는 올리고머의 일부를 형성할 수 있다.

[0102]

바람직하게는, HALS는 치환된 피페리딘 화합물로부터 유도된 화합물, 특히, 알킬-치환된 피페리딘, 피페리딘 또는 피페라진 화합물, 및 치환된 알콕시피페리딘 화합물로부터 유도된 임의의 화합물이다. 이러한 화합물의 예는: 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리돈; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀; 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸 피페리딘)-(3',5'-다이-tert-부틸-4'-하이드록시벤질) 부틸말로네이트; 다이-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 세바케이트(티누빈(Tinuvin)(등록상표) 770, MW 481); N-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀과 석신산의 올리고머(티누빈(등록상표) 622); 시아누르산과 N,N-다이(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-헥사메틸렌 다이아민의 올리고머; 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 석시네이트; 비스-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 세바케이트(티누빈(등록상표) 123); 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘) 세바케이트(티누빈(등록상표) 765); 티누빈(등록상표) 144; 티누빈(등록상표) XT850; 테트라키스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-1,2,3,4-부탄 테트라카르복실레이트; N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-헥산-1,6-다이아민(키마소르브(Chimasorb)(등록상표) T5); N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민; 2,2'-[(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘)-이미노]-비스-[에탄올]; 폴리((6-모르폴린-S-트라이아진-2,4-다이일)(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-이미노헥사메틸렌-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-이미노)(시아소르브(Cyasorb)(등록상표) UV 3346); 5-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-2-사이클로-운데실-옥사졸(호스타빈(Hostavin)(등록상표) N20); 1,1'-(1,2-에탄-다이-일)-비스-(3,3',5,5'-테트라메틸-피페라지논); 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로(4,5)데칸-2, 4-다이온; 폴리메틸프로필-3-옥시-[4(2,2,6,6-테트라메틸)-피페리딘]실록산(우바실(Uvasil)(등록상표) 299); 1,2,3,4-부탄-테트라카르복실산-1,2,3-트리스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)-4-트라이데실에스테르; 알파-메틸스티렌-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘) 말레이미드와 N-스테아릴 말레이미드의 공중합체; 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 베타, 베타, 베타, 베타-테트라메틸-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸-3,9-다이에탄올, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘 에스테르와의 중합체(마크(Mark)(등록상표) LA63); 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘 에스테르와의 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸-3,9-다이에탄올, 베타, 베타, 베타', 베타'-테트라메틸-중합체(마크(등록상표) LA68); D-글루시톨, 1,3:2,4-비스-O-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘리렌)-(HALS 7); 7-옥사-3,20-다이아자다이스피로[5.1.11.2]-헹네이코산-21-온-2,2,4,4-테트라메틸-20-(옥시라닐메틸)의 올리고머(호스타빈(등록상표) N30); 프로판이산, [(4-메톡시페닐)메틸렌]-,비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘) 에스테르(산두보르(Sanduvor)(등록상표) PR 31); 포름아미드, N,N'-1,6-헥사다이일비스[N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)(우비놀(Uvinul)(등록상표) 4050H)]; 1,3,5-트라이아진-2,4,6-트리아진, N,N''-[1,2-에탄다이일비스 [[[4,6-비스[부틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노]-1,3,5-트라이아진-2-일] 이미노]-3,1-프로판다이일]]-비스[N',N''-다이부틸-N',N''-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)](키마소르브(Chimasorb)(등록상표) 119 MW 2286); 폴리[[6-[(1,1,3,33-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)-이미노]-1,6-헥사다이일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)이미노]](키마소르브(등록상표) 944 MW 2000-3000); 1,5-다이옥사스피로

(5,5) 운데칸 3,3-다이카르복실산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐) 에스테르(시아소르브(등록상표) UV-500); 1,5-다이옥사스피로 (5,5) 운데칸 3,3-다이카르복실산, 비스 (1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐) 에스테르(시아소르브(등록상표) UV-516); N-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐-N-아미노-옥사미드; 4-아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘. 1,5,8,12-테트라키스[2',4'-비스(1",2",2",6"-펜타메틸-4"-피페리디닐(부틸)아미노)-1',3',5'-트리아진-6'-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸; HALS PB-41(클래리언트 휘닝그 에스.에이.(Clariant Huningue S. A.)); 나일로스텝(Nylostab)(등록상표) S-EED(클래리언트 휘닝그 에스.에이.); 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-다이온; 우바소르브(Uvasorb)(등록상표) HA88; 1,1'-(1,2-에탄-다이-일)-비스-(3,3',5,5'-테트라-메틸-피페라지논)(굿-라이트(Good-rite)(등록상표) 3034); 1,1'1"-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트라이일 트리스((사이클로헥실이미노)-2,1-에탄다이일)트리스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논)(굿-라이트(등록상표) 3150) 및; 1,1',1"-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트라이일 트리스((사이클로헥실이미노)-2,1-에탄다이일)트리스(3,3,4,5,5-테트라메틸피페라지논)(굿-라이트(등록상표) 3159)이다. 티누빈(등록상표) 및 키마스소르브(등록상표) 재료는 시바 스펙터티 케미칼로부터 입수가능하며, 시아소르브(등록상표) 재료는 사이텍 테크놀로지 코퍼레이션(Cytec Technology Corp.)으로부터 입수가능하고; 우바실(등록상표) 재료는 그레이트 레이크스 케미칼 코퍼레이션(Great Lakes Chemical Corp.)으로부터 입수가능하고; 산두보르(등록상표), 호스타빈(등록상표), 및 나일로스텝(등록상표) 재료는 클래리언트 코퍼레이션(Clariant Corp.)으로부터 입수가능하고; 우비눌(등록상표) 재료는 바스프(BASF)로부터 입수가능하고; 우바소르브(등록상표) 재료는 파르테시파치오니 인더스티리알리(Partecipazioni Industriali)로부터 입수가능하고; 굿-라이트(등록상표) 재료는 비.에프. 굿리치 코퍼레이션(B.F.Goodrich Co.)으로부터 입수가능하다. 마크(등록상표) 재료는 아사히 덴카 코퍼레이션(Asahi Denka Co.)으로부터 입수가능하다.

[0103] 열가소성 폴리아미드 조성물을 위한 바람직한 공안정제는 HALS이다. 바람직한 HALS에는 분자량이 약 1000 초과, 바람직하게는 약 2000 초과인 고분자량 올리고머성 또는 중합체성 HALS가 포함된다.

[0104] 다른 특정 HALS는 다이-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트(티누빈(등록상표) 770, MW 481) 나일로스텝(등록상표) S-EED(클래리언트 휘닝그 에스.에이.); 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민, N,N' "-[1,2-에탄다이일비스 [[4,6-비스[부틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)아미노]-1,3,5-트리아진-2-일] 이미노]-3,1-프로판다이일]]-비스[N',N"-다이부틸-N',N"-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)(키마스소르브(등록상표) 119 MW 2286) ; 및 폴리[[6-[(1,1,3,33-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-다이일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-이미노]-1,6-헥산다이일 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]](키마스소르브(등록상표) 944 MW 2000-3000)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0105] 2차 아릴 아미노 HALS의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 실시 형태는 적어도 2가지의 공안정제, 2차 아릴 아민으로부터 선택된 적어도 하나; 및 상기에 개시된 바와 같은 HALS의 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하며, 공안정제 혼합물의 총 중량%는 적어도 0.5 중량%, 바람직하게는 적어도 0.9 중량%이다.

[0106] 성형 또는 압출된 열가소성 용품은 10 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 12.5 내지 55 중량% 및 15 내지 50 중량%의 하나 이상의 보강제를 포함한다. 보강제는 임의의 충전제일 수 있으나, 바람직하게는 탄산칼슘, 원형 및 비원형 단면을 갖는 유리 섬유, 유리 박편, 유리 비드, 탄소 섬유, 활석, 운모, 규회석, 하소된 점토(calclined clay), 카울린, 규조토, 마그네슘 실레이트, 마그네슘 실리케이트, 바륨 실레이트, 이산화티타늄, 나트륨 알루미늄 카르보네이트, 바륨 페라이트, 칼륨 티타네이트 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0107] 비원형 단면을 갖는 유리 섬유는, 유리 섬유의 종방향에 수직으로 놓여지며 단면의 최장 선형 거리에 해당하는 장축을 갖는 단면을 갖는 유리 섬유를 말한다. 비원형 단면은 장축에 수직인 방향에서 단면의 최장 선형 거리에 해당하는 단축을 갖는다. 섬유의 비원형 단면은 고치형(8자 모양) 형상, 직사각형 형상; 타원 형상; 개략적인 삼각형 형상; 다각형 형상; 장방형(oblong) 형상을 포함한 다양한 형상을 가질 수 있다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 단면은 다른 형상을 가질 수 있다. 장축의 길이 대 단축의 길이의 비는 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 6:1이다. 이러한 비는 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 5:1이고, 더 더욱 바람직하게는 약 3:1 내지 약 4:1이다. 적합한 유리 섬유는 유럽 특허 제0 190 001호 및 유럽 특허 제0 196 194호에 개시된다.

[0108] 성형 또는 압출된 열가소성 용품은, 선택적으로, 카르복실산의 반응성 작용기 및/또는 금속 염을 포함하는 중합체성 강인화제를 0 내지 50 중량% 포함한다. 일 실시 형태에서, 성형 또는 압출된 열가소성 용품은 에틸렌, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 선택적으로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 에스테르의 공중합체; 불포화 카르복실산 무수물로 그래프트된, 에틸렌/ α -올레핀 또는 에틸렌/ α -올레핀/다이엔 공중합체; 에틸렌, 2-아이소시아

나토에틸 (메트)아크릴레이트, 및 선택적으로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 에스테르의 공중합체; 및 Zn, Li, Mg 또는 Mn 화합물과 반응하여 상응하는 이오노머를 형성한, 에틸렌과 아크릴산의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 내지 20 중량%의 중합체성 강인화제를 포함한다.

- [0109] 본 발명에서, 폴리아미드 조성물은 또한 본 기술 분야에서 통상 사용되는 기타 첨가제, 예를 들어, 기타 열안정제 또는 산화방지제, 대전방지제, 블로잉제, 윤활제, 가소제, 및 착색제와 안료를 포함할 수 있다.
- [0110] 기타 열안정제에는 구리 안정제, 및 그 혼합물이 포함된다.
- [0111] 본 발명의 성형 또는 압출된 열가소성 용품의 상당한 이점은 통상적인 구리 열안정제를 사용하지 않고도 고도의 열안정성이 제공된다는 것이다. 구리 열안정제는 승온에서 장기간에 걸쳐 부식제로서 작용하는 경향이 있으며; 일부 환경에서는 실제로 반방향족 중합체의 분해를 야기한다. 따라서, 다른 실시 형태는 상기 폴리아미드 조성물이 원자 흡수 분광법으로 측정할 때 25 ppm 미만의 구리를 포함하는 성형 또는 압출된 열가소성 용품이다.
- [0112] 본 명세서에서, 폴리아미드 조성물은 용융 블렌딩에 의한 혼합물이며, 여기서, 모든 중합체성 성분은 적절히 혼합되고, 모든 비중합체성 성분은 중합체 매트릭스 중에 적절히 분산된다. 임의의 용융 블렌딩 방법이 본 발명의 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 혼합하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 용융 혼합기, 예를 들어, 단축 압출기 또는 이축 압출기, 교반기, 단축 또는 이축 혼련기(kneader), 또는 밴버리(Banbury) 혼합기 내로 공급할 수 있으며, 첨가 단계는 모든 성분을 한번에 첨가하거나 배치식(batch)으로 점진적으로 첨가하는 것일 수 있다. 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 배치식으로 점진적으로 첨가하는 경우, 중합체성 성분 및/또는 비중합체성 성분의 일부를 먼저 첨가한 다음, 적절하게 혼합된 조성물이 얻어질 때까지, 이어서 첨가되는 나머지 중합체성 성분 및 비중합체성 성분과 용융 혼합한다. 보강 충전제가 긴 물리적 형상(예를 들어, 긴 유리 섬유)을 나타내는 경우, 보강된 조성물을 제조하기 위해 인발 압출 성형(drawing extrusion molding)이 사용될 수 있다.
- [0113] 상기에 개시된 바와 같은 폴리아미드 조성물을 갖는 폴리아미드 조성물은 그로부터 제조된 성형 또는 압출된 용품의 고온에서의 장기간 열안정성을 증가시키는 데 유용하다. 용품의 장기간 열안정성은 다양한 시험 기간동안 다양한 시험 온도에서 4 mm 두께 시험 샘플을 노출(공기 오븐 노화)시켜 평가될 수 있다. 본 명세서에 개시된 조성물에 대한 오븐 시험 온도는 170℃ 및 500 시간 시험 기간; 및 210℃ 및 500 시간이다. 시험 샘플을, 공기 오븐 노화 후에, ISO 527-2/1A 시험 방법에 따라 인장강도 및 파단신율에 대해 시험하고; 성형된 상태에서 건조된(dry as molded; DAM), 동일한 조성 및 형상을 갖는 비노출 대조군과 비교한다. DAM 대조군과의 비교는 인장강도 유지율 및/또는 파단신율 유지율을 제공하므로, 다양한 조성물이 장기간 열안정성 성능에 대해 평가될 수 있다.
- [0114] 다양한 실시 형태에서, 열가소성 폴리아미드 조성물은 인장강도의 AOA 170℃/ 500 시간 유지율이 DAM 비노출 대조군과의 비교에 기초하여, 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 60, 70, 80, 및 90%이다.
- [0115] 다양한 실시 형태에서, 열가소성 폴리아미드 조성물은 인장강도의 AOA 210℃/ 500 시간 유지율이 DAM 비노출 대조군과의 비교에 기초하여, 적어도 70 %, 바람직하게는 적어도 80, 및 90%이다.
- [0116] 다른 태양에서, 본 발명은 고온 응용을 위한 상기에 개시된 폴리아미드 조성물의 용도와 관련된다.
- [0117] 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 열가소성 조성물을 형상화하여 용품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 용품의 예는 필름 또는 라미네이트, 자동차 부품 또는 엔진 부품 또는 전기/전자 부품이다. "형상화"는 예를 들어, 압출, 사출성형, 열형성 성형, 압축 성형 또는 블로우 성형과 같은 임의의 형상화 기술을 의미한다. 바람직하게는, 용품은 사출 성형 또는 블로우 성형에 의해 형상화된다.
- [0118] 본 발명에 개시된 성형 또는 압출된 열가소성 용품은 하나 이상의 하기 요건을 충족시키는 다수의 차량 부품에 응용될 수 있다: 고충격 요건; 상당한 중량 감소(예를 들어, 통상적인 금속에 비하여); 내고온성; 오일 환경에 대한 저항성; 냉각제와 같은 화학제에 대한 저항성; 더욱 밀집되고 통합된 디자인을 가능하게 하는 소음 감소. 특정의 성형 또는 압출된 열가소성 용품이 차지 에어 쿨러(charge air cooler, CAC); 실린더 헤드 커버(cylinder head cover, CHC); 오일 팬(oil pan); 서모스탯(thermostat) 및 히터 하우징 및 냉각제 펌프를 포함한 엔진 냉각 시스템; 머플러 및 촉매변환기용 하우징을 포함한 배기 시스템; 흡기 매니폴드(air intake manifold, AIM); 및 타이밍 체인 벨트 프론트 커버로 이루어진 군으로부터 선택된다. 장기간 고온 노출에 대해 요구되는 기계적 저항성을 설명하는 일례로서, 차지 에어 쿨러가 언급될 수 있다. 차지 에어 쿨러는 엔진 연소 효율을 개선시키는 차량 라디에이터의 부품이다. 차지 에어 쿨러는 급기의 온도를 감소시키고 터보차저에서의 압축 후 공기의 밀도를 증가시키므로 더 많은 공기가 실린더로 들어갈 수 있게 하여 엔진 효율을 개선시킨다.

차지 에어 쿨러로 들어올 때 유입 공기의 온도는 200℃ 초과될 수 있기 때문에, 이러한 부품은 고온 하에서 장기간 동안 우수한 기계적 특성을 유지하는 조성물로 제조할 필요가 있다.

[0119] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 설명한다. 하기 실시예는 단지 설명을 목적으로 하는 것이며 본 발명을 그에 제한하기 위해 사용되는 것이 아님을 이해하여야만 한다.

[0120] [실시예]

[0121] 방법

[0122] 컴파운딩 방법 A

[0123] 표에 열거된 성분들을 약 310℃ 배럴 설정에서 작동하는 30 mm 이축 압출기(코페리온(Coperion)의 ZSK 30)에서 약 300 rpm의 스크류 속도, 13.6 kg/시간의 처리량(throughput) 및 수동 측정된 약 355℃의 용융 온도를 사용해 용융 블렌딩하여, PA 6T/66을 사용한 실시예들 및 비교예들을 제조하였다. 스크류 사이드 공급기(screw side feeder)를 통해 용융물에 유리 섬유를 첨가하였다. 표에 나타낸 성분의 양은 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 중량%로 제공한다.

[0124] 컴파운딩된 혼합물을 끈 또는 가닥의 형태로 압출하고, 수조에서 냉각하고, 과립으로 초핑하고, 수분 흡수를 막기 위하여 밀봉된 알루미늄 라이닝된 백에 넣는다. 냉각 및 절단 조건을 조절하여 재료가 0.15 중량% 미만의 수분 수준을 유지하는 것을 보장하였다.

[0125] 컴파운딩 방법 B

[0126] 표에 열거된 성분들을 약 280℃에서 작동하는 40 mm 이축 압출기(베스토프(Berstorff) ZE40)에서 약 300 rpm의 스크류 속도 및 110 kg/시간의 처리량을 사용해 용융 블렌딩하여, PA 66 및 PA 66/6T를 사용한 실시예들 및 비교예들을 제조하였다. 스크류 사이드 공급기(screw side feeder)를 통해 용융물에 유리 섬유를 첨가하였다. 표에 나타낸 성분의 양은 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 중량%로 제공한다.

[0127] 컴파운딩된 혼합물을 끈 또는 가닥의 형태로 압출하고, 수조에서 냉각하고, 과립으로 초핑하고, 수분 흡수를 막기 위하여 밀봉된 알루미늄 라이닝된 백에 넣는다. 냉각 및 절단 조건을 조절하여 재료가 0.15 중량% 미만의 수분 수준을 유지하는 것을 보장하였다.

[0128] 물리적 특성 측정

[0129] 기계적 인장 특성, 즉, E-모듈러스, 파단응력(인장강도) 및 파단변형율(파단신율)을 ISO 527-2/1A에 따라 측정하였다. 측정은 사출 성형된 ISO 인장 막대에서 행하였다. PA 6T/66 시험 막대에 대한 주형 온도는 90 내지 100℃였고; 수지 둘 모두에 대해 용융 온도는 325 내지 330℃였다. PA 66 및 PA 66/6T 주형 온도는 100℃였고, 용융 온도는 295 내지 300℃였다;

[0130] 5 mm/분의 시험 속도(인장강도 및 연신율)에서, ISO 527/1A에 따라 시험 막대의 두께는 4 mm, 폭은 10 mm였다. 인장 모듈러스는 1 mm/분에서 측정하였다.

[0131] 공기 오븐 노화(AOA)

[0132] ISO 2578에 상세히 설명된 절차에 따라, 재순환 공기 오븐(헤라우스(Heraeus) 타입 UT6060)에서 시험 막대를 노출시켰다, 즉, 열노화시켰다. 다양한 시험 시간에, 오븐으로부터 시험 막대를 꺼내고, 실온으로 냉각되게 하고 시험이 준비될 때까지 알루미늄 라이닝된 백에 넣고 밀봉하였다. 그 다음, 인장 기계적 특성을 츠위크(Zwick) 인장 장치를 사용하여 ISO 527에 따라 측정하였다. 5개의 시편으로부터 얻은 평균값을 표에서 제공한다.

[0133] 인장강도(TS) 및 파단신율(EL)의 유지율은 100%인 것으로 간주되는 대조군 막대의 값과 비교한, 500 시간 및 1000 시간 동안 열노화 후의 인장강도 및 파단신율의 백분율에 해당한다. 대조군 막대는 시험 막대와 동일한 조성 및 형상이나, 성형된 상태에서 건조되며(dry as molded; DAM) AOA 조건에 노출되지 않는다.

[0134] 재료

[0135] PA66은 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours and Company)로부터 상표명 자이텔(Zytel)(등록상표) 101NC010으로 구매가능한, 상대 점도가 46 내지 51 범위이고 용점이 약 263℃인, 1,6-헥산이산 및 1,6-헥사메틸렌디아민으로 제조된 지방족 폴리아미드를 말한다.

[0136] PA 6T/66은 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가능한 HTN502

NC010, 용점이 약 310℃이고, ASTM D2857 방법에 따른 고유 점도(IV)가 0.9 내지 1.0의 범위(전형적으로 0.9 6)인, 테레프탈산, 아디프산 및 헥사메틸렌다이아민으로부터 제조된 (두 가지 산은 55:45의 몰비로 사용됨) 코 폴리아미드를 말한다.

- [0137] PA66/6T는 하기 절차에 따라 제공된, 1,6-헥산이산과 테레프탈산(각각 75/25 몰비) 및 1,6-헥사메틸렌다이아민으로 제조된 반방향족 폴리아미드를 말한다: 폴리아미드 66 염 용액(1781.7 kg(3928 lb), 51.7 중량%, pH of 8.1) 및 pH가 7.6인 25.2 중량%의 폴리아미드 6T 염 용액 1327.2 kg(2926 lb)을, 통상적인 소포제 100 g, 차아인산나트륨 20 g, 중탄산나트륨 220 g, 80% HMD 수용액 2476 g, 및 빙초산 1584 g과 함께 오토클레이브에 충전하였다. 그 다음, 압력이 265 psia까지 증가되게 하면서 용액을 가열하였고, 그 시점에서 증기를 배기하여 265 psia에서 압력을 유지하고 배치의 온도가 250℃에 도달할 때까지 가열을 계속하였다. 그 다음, 배치 온도가 280 내지 290℃로 더욱 증가되게 하면서 압력을 6 psia로 천천히 감소시켰다. 그 다음, 20분 동안 압력을 6 psia에서 유지하였고 온도를 280 내지 290℃에서 유지하였다. 마지막으로, 중합체 용융물을 가닥으로 압출하고, 냉각하고 펠렛으로 절단하였다. 생성된 폴리아미드 66/6T는 용점이 약 268 +/- 1℃이고 상대 점도 (ASTM D-789 방법에 따름)가 42 +/- 2이다.
- [0138] 유리 섬유 A, 4.5 mm 길이 쪼핑된(chopped) 유리 섬유는, 프랑스 오웬스 코닝 베트로텍스(Owens Corning Vetrotex)로부터 입수가 가능한 OCV 983을 말한다.
- [0139] 유리 섬유 D는 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피피지 인더스트리즈로부터 입수가 가능한 PPG 3540 쪼핑된 유리 섬유를 말한다.
- [0140] 소아르놀(Soarnol)(등록상표) A는 니폰 고세이(Nippon Gosei)(일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능한, 약 56 몰%의 비닐 알코올 반복 단위를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 말한다.
- [0141] 소아르놀(등록상표) D는 니폰 고세이(일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능한, 약 71 몰%의 비닐 알코올 반복 단위를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 말한다.
- [0142] 에발(EVAL) E105B는 일본 소재의 쿠라레이 컴퍼니, 리미티드(Kuraray Co., Ltd)로부터 입수가 가능한, 약 56 몰%의 비닐 알코올 반복 단위를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 말한다.
- [0143] 에발 F101B는 일본 소재의 쿠라레이 컴퍼니, 리미티드로부터 입수가 가능한, 약 68 몰%의 비닐 알코올 반복 단위를 갖는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 말한다.
- [0144] Cu 열안정제는 0.5부의 스테아레이트 왁스 결합제 중의 7부의 요오드화칼륨과 1부의 요오드화구리의 혼합물을 말한다.
- [0145] 나우가드(등록상표) 445 장애 아민은 미국 코네티컷주 미들버리 소재의 유니로얄 케미칼 컴퍼니로부터 구매가능한 4,4' 다이(. α, α-다이메틸벤질)다이페닐아민을 말한다.
- [0146] 이르가녹스(등록상표) 1098은 미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 인크(Ciba Speciality Chemicals Inc)로부터 입수가 가능하다.
- [0147] 키마스소르브(등록상표) 944는 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 공급되는, (폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-다이일][(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-이미노]-1,6-헥사다이일[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노]])를 말한다.
- [0148] 키마스소르브(등록상표) 119는 시바 스페셜티 케미칼스에 의해 공급되는, (1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민, N,N' "-[1,2-에탄다이일비스 [[4,6-비스[부틸(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)아미노]-1,3,5-트리아진-2-일] 이미노]-3,1-프로판다이일]]-비스[N',N"-다이부틸-N',N"-비스(1,2,2,6,6- 펜타메틸-4-피페리디닐))을 말한다.
- [0149] 흑색 안료 A는 PA66 담체 중의 40 중량% 니그로신 흑색 안료 농축물을 말한다.
- [0150] 흑색 안료 B는 PA6 담체 중의 25 중량% 카본 블랙을 말한다.
- [0151] 왁스 OP는 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 클래리언트 코퍼레이션에 의해 제조되는 윤활제이다.
- [0152] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 C-1 내지 비교예 C-3
- [0153] PA6T/66 조성물에 대한 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 C-1 내지 비교예 C-3의 조성을 표 1에 열거한다. 210℃ 및 230℃에서 500시간 및 1000시간 AOA 후의 인장 특성, 및 물리적 특성의 유지율을 표 1에 열거한다.

더 높은 값의 인장강도(TS)는 더 우수한 기계적 특성을 의미한다. 더 높은 % 인장강도 유지율은 비교적 더 높은 열안정성을 나타낸다.

[0154] 표 1의 데이터는 3 중량% 및 6 중량%의 소아르놀(등록상표) D EVOH를 갖는 실시예 1 및 실시예 2가 통상적인 구리 안정제를 갖는 비교예 1에 필적하는 % 인장강도 유지율을 갖는다는 것을 나타낸다. 게다가, 실시예 1 및 실시예 2는 EVOH를 갖지 않는 비교예 C-2보다 상당히 더 고도의 열안정성을 갖는다.

[0155] 3 중량% 및 6 중량%의 소아르놀(등록상표) A EVOH를 갖는 실시예 3 및 실시예 4가 또한 비교예 1에 필적하는 % 인장강도 유지율을 갖는다. 게다가, 실시예 3 및 실시예 4는 EVOH를 갖지 않는 비교예 C-2보다 상당히 더 고도의 열안정성을 갖는다.

[0156] 이것은 놀라운 예상외의 결과이며 낮은 수준의 EVOH 공중합체를 포함하는 PA6T/66 조성물은 구리 안정제를 사용하지 않고도 고도의 열안정성을 가질 수 있음을 입증한다.

[0157] [표 1]

예	C-1	C-2	C-3	1	2	3	4
PA6T/66	64.35	63.95	64.25	61.75	58.75	61.75	58.75
소아르놀 D				3	6		
소아르놀 A						3	6
나우가드 445			0.5				
왁스 OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
구리 열안정제	0.4						
유리 섬유 D	35	35	35	35	35	35	35
AOA 210℃							
TS (MPa) 0 시간	219	225	208	214	215	215	214
TS (MPa) 500 시간	169	112	134	155	161	158	172
TS (MPa) 1000 시간	135	89	96	121	128	128	144
500 시간 TS 유지율 (%)	77	51	64	72	75	73	80
1000 시간 TS 유지율 (%)	62	40	46	57	60	60	67
EI (%) 0 시간	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
EI (%) 500 시간	1.6	1.3	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7
EI (%) 1000 시간	1.3	1.0	1.2	1.2	1.3	1.2	1.4
500 시간 EI 유지율 (%)	70	56	68	65	70	74	74
1000 시간 EI 유지율 (%)	57	43	55	52	57	52	61
AOA 230℃							
TS (MPa) 0 시간	219	225	208	214	215	215	214
TS (MPa) 500 시간	147	83	98	115	125	121	148
TS (MPa) 1000 시간	101	76	77	81	92	91	98
500 시간 TS 유지율 (%)	67	37	47	54	58	56	69
1000 시간 TS 유지율 (%)	46	34	37	38	43	42	46
EI (%) 0 시간	2.3	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
EI (%) 500 시간	1.6	1.0	1.2	1.1	1.3	1.1	1.4
EI (%) 1000 시간	1.3	0.9	0.9	0.8	1	0.9	1
500 시간 EI 유지율 (%)	70	56	55	48	57	48	61
1000 시간 EI 유지율 (%)	57	39	41	35	43	39	43

[0158] 모든 표에서: TS = 인장강도; EI = 파단신율

[0159] 실시예 5 내지 실시예 10

[0160] 실시예 5 내지 실시예 10은 PA6T/66 조성물의 열안정성에 대한 EVOH 공중합체와 조합된 공안정제의 영향을 나타낸다.

[0161] 실시예 5 내지 실시예 10의 조성, 210℃ 및 230℃에서 500시간 및 1000시간 AOA 후의 인장 특성, 및 물리적 특성의 유지율을 표 2에 열거한다.

[0162] 실시예 5 내지 실시예 7은 PA6T/66 조성물의 열안정성에 대한 다양한 수준의 EVOH의 존재 시 2차 아릴 아민 공안정제의 영향을 나타낸다. 실시예 5 내지 실시예 7은 210℃/500시간의 AOA에서 83% 내지 85% 유지율의 % 인장강도 유지율을 나타내고; 이것은 EVOH 단독(실시예 1 및 실시예 2는 72% 내지 75% 유지율을 나타냄) 및 2차 아릴 아민 단독(C-3는 64%유지율을 나타냄)보다 상당히 더 높다.

[0163] 실시예 8 및 실시예 10은 두 가지 상이한 공안정제, 2차 아릴 아민(나우가드(등록상표) 445) 및 HALS(키마스소르브(등록상표) 안정제)의 존재 시, 2차 아릴 아민 및 EVOH 단독(실시예 5 내지 실시예 7)과 비교하여 EVOH가 열안정성의 개선을 보인다는 것을 나타낸다.

[0164] 실시예 9는 EVOH의 존재 시 장애 페놀의 영향을 나타낸다.

[0165] [표 2]

예	5	6	7	8	9	10
PA6T/66	61.25	58.25	55.25	60.55	61.25	60.55
소아르놀(등록상표) D	3	6	9	3	3	3
카마스소르브(등록상표) 944FDL				0.7		
카마스소르브(등록상표) 119FL						0.7
나우가드(등록상표) 445	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
왁스 OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
이르가녹스(등록상표) 1098					0.5	
유리 섬유 D	35	35	35	35	35	35
AOA 210℃						
TS (MPa) 0 시간	212	224	221	202	212	210
TS (MPa) 500 시간	178	185	188	182	183	185
TS (MPa) 1000 시간	152	162	178	155	162	159
500 시간 TS 유지율 (%)	84	83	85	90	86	88
1000 시간 TS 유지율 (%)	72	72	81	77	76	76
EI (%) 0 시간	2.3	2.3	2.3	2.1	2.2	2.2
EI (%) 500 시간	1.8	1.9	2.1	2	2.1	2
EI (%) 1000 시간	1.6	1.7	2	1.8	1.8	1.8
500 시간 EI 유지율 (%)	78	83	91	95	95	91
1000 시간 EI 유지율 (%)	70	74	87	86	82	82
AOA 230℃						
TS (MPa) 0 시간	212	224	221	202	212	210
TS (MPa) 500 시간	148	161	171	135	155	152
TS (MPa) 1000 시간	118	145	162	125	148	125
500 시간 TS 유지율 (%)	70	72	77	67	73	72
1000 시간 TS 유지율 (%)	56	65	73	62	70	60
EI (%) 0 시간	2.3	2.3	2.3	2.1	2.2	2.2
EI (%) 500 시간	1.4	1.5	1.8	1.3	1.5	1.5
EI (%) 1000 시간	1.3	1.4	1.6	1.2	1.4	1.2
500 시간 EI 유지율 (%)	61	65	78	62	68	68
1000 시간 EI 유지율 (%)	57	61	70	57	64	55

[0166]

[0167] 실시예 11 내지 실시예 15

[0168] 실시예 11 내지 실시예 15는 PA6T/66 조성물의 열안정성에 대한, 바람직한 실시 형태에서 50 내지 60 몰%의 비닐 알코올 반복 단위를 갖는 소아르놀(등록상표) A EVOH 공중합체와 조합된 공안정제의 영향을 나타낸다.

[0169] 실시예 11 내지 실시예 15의 조성, 210℃ 및 230℃에서 500시간 및 1000시간 AOA 후의 인장 특성, 및 % 인장 특성 유지율을 표 3에 열거한다.

[0170] 실시예 11 내지 실시예 13은 PA6T/66 조성물의 열안정성에 대한 다양한 수준의 소아르놀(등록상표) A EVOH의 존재 시 2차 아릴 아민 공안정제의 영향을 나타낸다. 실시예 11 내지 실시예 13은 210℃/500시간의 AOA 후에 87% 내지 100 % 유지율의 % 인장강도 유지율을 나타내며; 이것은 소아르놀(등록상표) A 단독(실시예 3 및 실시예 4는 73 내지 80 % 유지율을 나타냄) 및 2차 아릴 아민 단독(C-3은 64% 유지율을 나타냄)보다 상당히 더 높다. 이것은 놀라운 예상외의 결과이며 C-1(77% 유지율)에 나타난 통상적인 구리 안정제와 비교하여 열안정성에 있어서 상당한 개선을 나타낸다.

[0171] 실시예 14 및 실시예 15는 두 가지 상이한 공안정제, 2차 아릴 아민(나우가드(등록상표) 445) 및 HALS(키마스소르브(등록상표) 안정제)의 존재 시 소아르놀(등록상표) A EVOH의 영향을 나타낸다.

[0172] [표 3]

예	11	12	13	14	15
PA 6T/66	61.25	58.25	55.25	60.55	60.55
카마스소르브(등록상표) 944FDL				0.7	
소아르놀(등록상표) A	3	6	9	3	3
카마스소르브(등록상표) 119FL					0.7
나우가드(등록상표) 445	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
왁스 OP	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
유리 섬유 D	35	35	35	35	35
AOA 210℃					
TS (MPa) 0 시간	214	207	206	216	215
TS (MPa) 500 시간	186	206	206	188	192
TS (MPa) 1000 시간	161	202	205	170	168
500 시간 TS 유지율 (%)	87	100	100	87	89
1000 시간 TS 유지율 (%)	75	98	100	79	78
EI (%) 0 시간	2.2	2.4	2.4	2.2	2.1
EI (%) 500 시간	1.9	2.5	2.5	2.1	2
EI (%) 1000 시간	1.7	2.4	2.4	2	1.9
500 시간 EI 유지율 (%)	86	104	104	95	95
1000 시간 EI 유지율 (%)	77	100	100	91	90
AOA 230℃					
TS (MPa) 0 시간	214	207	206	216	215
TS (MPa) 500 시간	151	193	196	155	161
TS (MPa) 1000 시간	131	185	183	129	135
500 시간 TS 유지율 (%)	71	93	95	72	75
1000 시간 TS 유지율 (%)	61	89	89	60	63
EI (%) 0 시간	2.2	2.4	2.4	2.2	2.1
EI (%) 500 시간	1.5	2.3	2.3	1.5	1.5
EI (%) 1000 시간	1.3	2.1	2.1	1.3	1.3
500 시간 EI 유지율 (%)	68	96	96	68	71
1000 시간 EI 유지율 (%)	59	88	88	59	62

[0173]

[0174] 실시예 16 및 비교예 C-4 및 비교예 C-5

[0175] PA66 조성물에 대한 실시예 16 및 비교예 C-4 및 비교예 C-5의 조성을 표 4에 열거한다. 210℃에서 500시간 및 1000시간 AOA 후의 인장 특성, 및 물리적 특성의 유지율을 표 4에 열거한다. 실시예 16은 PA 66 중의 5 중량%의 EVOH가 EVOH를 갖지 않는 C-4 또는 통상적인 구리 안정제를 갖는 C-5와 비교할 때 % 인장강도 유지율의 상당한 개선을 제공한다는 것을 나타낸다.

[0176] [표 4]

예	C-4	C-5	16
PA 66	70.00	63.50	58.80
유리 섬유 A	30.00	35.00	35.00
흑색 안료 B		0.60	0.60
흑색 안료 A		0.60	0.60
구리 열안정제		0.30	
에발 E105B			5.00
인장 특성 DAM			
인장 모듈러스 [MPa]	9385.0	11129	11569
인장강도 [MPa]	199.8	226.8	219.6
파단신율 [%]	3.9	3.4	3.3
210℃에서 500 시간 AOA			
인장 모듈러스 [MPa]	9810.2	11137	11339
인장강도 [MPa]	94.2	134.7	165.8
TS 유지율 (%)	47.2	59.4	75.5
파단신율 [%]	1.2	1.4	1.8
210℃에서 1000 시간 AOA			
인장 모듈러스 [MPa]	5123	6775	7074
인장강도 [MPa]	12.8	70.0	56.0
TS 유지율 (%)	6.4	30.9	25.5
파단신율 [%]	0.3	1.5	1.1

[0177]

[0178] 실시예 17 내지 실시예 19 및 비교예 C-6

[0179] PA66/6T 조성물에 대한 실시예 17 내지 실시예 19 및 비교예 C-6의 조성을 표 5에 열거한다. 210℃ 및 230℃에서 500시간 및 1000시간 AOA 후의 인장 특성, 및 물리적 특성의 유지율을 표 5에 열거한다.

[0180] 실시예 17 및 실시예 18은 PA66/6T 중의 5 중량%의 EVOH가 통상적인 구리 안정제를 갖는 C-6과 비교할 때 필적하는 % 인장강도 유지율을 제공한다는 것을 나타낸다. 또한, 실시예 19는 EVOH의 존재 시 2차 아릴 아민 공안정제의 영향을 나타낸다. 실시예 19는 통상적인 구리 안정화된 조성물(C-5), 및 안정제로서 오직 EVOH만을 함유하는 실시예 17 및 실시예 18과 비교하여 열안정성에 있어서 상당한 놀라운 개선을 나타낸다.

[0181] [표 5]

예	C-6	17	18	19
PA 66/6T	68.85	58.80	58.80	58.30
유리 섬유 A	30.00	35.00	35.00	35.00
흑색 안료 B		0.60	0.60	0.60
흑색 안료 A	0.70	0.60	0.60	0.60
구리 열안정제	0.45			
에발 E105B		5.00		5.00
에발 F101B			5.00	
나우가드(등록상표) 445				0.50
인장 특성 DAM				
인장 모듈러스 [MPa]	8791	10583	10745	10814
인장강도 [MPa]	198.6	214.7	216.0	212.3
파단신율 [%]	3.7	3.6	3.5	3.6
210℃에서 500 시간 AOA				
인장 모듈러스 [MPa]	8353	10489	10887	10762
인장강도 [MPa]	148.0	158.9	157.3	204.6
TS 유지율 (%)	74.5	74.0	72.8	96.4
파단신율 [%]	1.9	1.8	1.7	2.7
210℃에서 1000 시간 AOA				
인장 모듈러스 [MPa]	9142	8479	9161	10655
인장강도 [MPa]	86.0	56.0	62.0	146.0
TS 유지율 (%)	43.3	26.1	28.7	68.8
파단신율 [%]	1.1	0.8	0.8	1.7

[0182]