



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0082561  
(43) 공개일자 2017년07월14일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C08L 77/06</i> (2006.01) <i>C08G 69/14</i> (2006.01)<br/> <i>C08G 69/26</i> (2006.01) <i>C08L 25/10</i> (2006.01)<br/> <i>C08L 51/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C08L 77/06</i> (2013.01)<br/> <i>C08G 69/14</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7014955<br/> (22) 출원일자(국제) 2015년11월04일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2017년05월31일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/075733<br/> (87) 국제공개번호 WO 2016/071409<br/> 국제공개일자 2016년05월12일<br/> (30) 우선권주장<br/> 1460652 2014년11월04일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>아르코마 프랑스</b><br/> 프랑스 에프-92700 퐁롱브 뒤 데스티엔느 도르브 420</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>말레 프레드리크</b><br/> 프랑스 에프-69007 리옹 뒤 알폰스 도테 7</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **충격 개질된 투명 폴리아미드 폴리머 조성물**

**(57) 요약**

충격 개질된 투명 폴리아미드 폴리머 조성물. 본 발명은 충격 개질된 폴리아미드 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 다단계 폴리머를 포함하는 충격 개질된 투명 폴리아미드 조성물에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 투명 폴리아미드 조성물에서 충격 개질제로서의 다단계 폴리머의 용도에 관한 것이다. 조성물은 충격 개질제 중 방향족 단위의 함량 (mol%) 이 폴리아미드 중 방향족 단위의 함량만큼 높으며, 플러스 또는 마이너스 10 mol% 인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

*C08G 69/26* (2013.01)

*C08L 25/10* (2013.01)

*C08L 51/04* (2013.01)

*C08L 2201/10* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) 투명 폴리아미드 PA 및

b) 다단계 폴리머

를 포함하는 폴리아미드 폴리머 조성물로서,

조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물:

$$|k - l| \leq t$$

[식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족 단량체의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터 t 는 최대 10 임].

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 파라미터 t 가 최대 1 인 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 7 J/g 미만의 용융 엔탈피를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 최대 3 J/g 의 용융 엔탈피를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 화학식 (1):



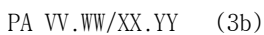
[식 중, XX 는 디아민을 나타내고, YY 는 이산을 나타냄]

또는 화학식 (2):



[식 중, Z 는 락탐 L 및/또는 아미노산 A 를 나타내고, XX 는 디아민을 나타내고, YY 는 디카르복실산을 나타냄]

또는 화학식 (3b)



[식 중, VV 및 XX 는 디아민을 나타내고, WW 및 YY 는 디카르복실산을 나타냄]

또는 화학식 (4)



[식 중, Z 는 락탐 L 및/또는 아미노산 A 를 나타내고, XX 및 UU 는 디아민을 나타내고, YY 및 TT 는 디카르복실산을 나타냄]

로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 화학식 (1):

PA XX.YY (1)

[식 중, XX 는 디아민을 나타내고, YY 는 이산을 나타냄]

로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 화학식 (2):

PA Z/ XX.YY (2)

[식 중, Z 는 락탐 L 및/또는 아미노산 A 를 나타내고, XX 는 디아민을 나타내고, YY 는 디카르복실산을 나타냄]

로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 화학식 (3b)

PA VV.WW/XX.YY (3b)

[식 중, VV 및 XX 는 디아민을 나타내고, WW 및 YY 는 디카르복실산을 나타냄]

로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드 PA 가 화학식 (4)

PA Z/ XX.YY / UU.TT (4)

[식 중, Z 는 락탐 L 및/또는 아미노산 A 를 나타내고, XX 및 UU 는 디아민을 나타내고, YY 및 TT 는 디카르복실산을 나타냄]

로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 10

제 5 항 또는 제 7 항 또는 제 9 항에 있어서, 락탐 L 이  $\gamma$ -피롤리돈, 피페리딘,  $\epsilon$ -카프로락탐, 엔안토락탐, 카프틸로락탐, 펠라르고락탐, 데카노락탐, 운테카노락탐 및 라우로락탐 및 바람직하게는 라우로락탐으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 11

제 5 항 또는 제 7 항 또는 제 9 항에 있어서, 아미노카르복실산 A 가 9-아미노노난산, 10-아미노데칸산, 12-아미노도데칸산 및 11-아미노운데칸산 및 그 유도체, 특히 N-헵틸-11-아미노운데칸산 중에서, 및 바람직하게는 12-아미노도데칸산 및 11-아미노운데칸산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 12

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 디아민 XX, VV 및 UU 가 선형 또는 비선형 지방족 디아민, 또는 시클로지방족 디아민, 또는 부분적으로 방향족 구조를 갖는 디아민으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 13

제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 이산이 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 시클로지방족 산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 14

제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (1) 로 표시되는 폴리아미드 PA 가 TMD.T, TMD.I, TMD.18, TMD.14, TMD.12, TMD.10, MPMD.T, MPMD.I, MPMD.18, MPMD.14, MPMD.12, MPDM.10, B.10, B.11, B.12, B.13, B.14, B.16, B.18, B.19, B.20, B.21, B.I, P.10, P.11, P.12, P.13, P.14, P.16, P.18, P.19, P.20, P.I, 및 P.21 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 15

제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2) 로 표시되는 폴리아미드 PA 가 11/B.I, 11/B.T, 12/B.I, 12/B.T, 11/B.10, 12/B.10, 11/P.10, 12/P.10, 11/B.12, 12/B.12, 11/P.12, 12/P.12, 11/B.14, 12/B.14, 11/P.14, 12/P.14, 11/B.18, 12/B.18, 11/P.18, 및 12/P.18 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 16

제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (3b) 로 표시되는 폴리아미드 PA 가 6.10/B.I, 6.10/B.T, 10.10/B.I, 10.10/B.T, 6.12/B.I, 6.12/B.T, 10.12/B.I, 10.12/B.T, 6.10/P.I, 6.10/P.T, 10.10/P.I, 10.10/P.T, 6.12/P.I, 6.12/P.T, 10.12/P.I, 10.12/P.T, 6.10/B.10, 6.10/B.12, 6.10/B.14, 6.10/B.18, 10.10/B.10, 10.10/B.12, 10.10/B.14, 10.10/B.18, 10.12/B.10, 10.12/B.12, 10.12/B.14, 10.12/B.18, 6.10/P.10, 6.10/P.12, 6.10/P.14, 6.10/P.18, 10.10/P.10, 10.10/P.12, 10.10/P.14, 10.10/P.18, 10.12/P.10, 10.12/P.12, 10.12/P.14, 10.12/P.18, B.10/P.10, B.12/P.12, 및 B.14/P.14 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 17

제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (4) 로 표시되는 폴리아미드 PA 가 12/B.I/B.T, 11/B.I/B.T, 12/P.I/P.T, 11/P.I/P.T, 12/B.10/B.I, 12/B.10/B.T, 11/B.10/B.I, 11/B.10/B.T, 12/B.12/B.I, 12/B.12/B.T, 11/B.12/B.I, 11/B.12/B.T, 12/P.10/P.I, 12/P.10/P.T, 11/P.10/P.I, 11/P.10/P.T, 12/P.12/P.I, 12/P.12/P.T, 11/P.12/P.I, 11/P.12/P.T, 11/B.10/B.14, 11/P.10/P.14, 11/B.12/B.14, 11/P.12/P.14, 12/B.10/B.14, 12/P.10/P.14, 12/B.12/B.14, 12/P.12/P.14, 11/B.10/B.12, 11/P.10/P.12, 12/B.10/B.12, 12/P.10/P.12, 11/P.12/B.12, 12/P.12/B.12, 11/P.10/B.10, 및 12/P.10/B.10 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 PA 가 방향족 관능기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 적어도 하나의 제 2 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서, 제 2 폴리머가 반결정질 폴리아미드, 비결정질 폴리아미드, 반결정질 코폴리아미드, 비결정질 코폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르아미드 및 이들의 블렌드로부터 선택될 수 있는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 다단계 폴리머가 유리 전이 온도가 0℃ 미만인 폴리머 (A1) 를 포함하는 하나의 단계 (A) 및 유리 전이 온도가 적어도 60℃ 인 폴리머 (B1) 를 포함하는 하나의 단계 (B) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 22

제 21 항에 있어서, 유리 전이 온도가 60℃ 초과인 폴리머 (B1) 이 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 외부층을

형성하는 다단계 방법의 마지막 단계에서 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서, 폴리머 (A1) 이 이소프렌 또는 부타디엔 유래의 폴리머성 단위를 적어도 50wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 24

제 21 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (B1) 이 (메트)아크릴 폴리머인 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 25

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (B1) 이 C1 내지 C12 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 단량체를 적어도 70wt% 포함하고, 더 바람직하게는 폴리머 (B1) 이 단량체 C1 내지 C4 알킬 메타크릴레이트 및/또는 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체를 적어도 80 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 26

제 21 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (B1) 의 유리 전이 온도  $T_g$  가 60°C 내지 150°C 인 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 27

제 21 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (A1) 이 부타디엔 호모폴리머인 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 28

제 21 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (A1) 이 부타디엔-스티렌 코폴리머인 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 29

제 21 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 (B1) 이 스티렌 또는 다른 방향족 단량체를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물.

#### 청구항 30

조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 투명 폴리아미드 폴리머 조성물의 제조 방법으로서, 투명 폴리아미드 PA 와 다단계 폴리머를 블렌딩하는 단계를 포함하는 투명 폴리아미드 폴리머 조성물의 제조 방법:

$$|k - l| \leq t$$

[식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족 단량체의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터 t 는 최대 10 임].

#### 청구항 31

제 30 항에 있어서, 파라미터 t 가 최대 1 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 32

충격 개질된 투명 폴리아미드 조성물을 위한 사출 성형 화합물로서의 제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 따른 또는 제 30 항 또는 제 31 항에 따른 방법에 의해 수득되는 폴리머 조성물의 용도.

#### 청구항 33

적어도 하나의 영역 또는 하나의 층에 제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 물품.

## 청구항 34

제 33 항에 있어서, 물품이 성형물, 포일, 프로파일, 튜브, 할로우 바디, 또는 광학적 가변 필터, 또는 광학 렌즈, 바람직하게는 안과용 렌즈, 특히 바람직하게는 스펙트럼 필터 효과를 갖는 부재, 예를 들어 안경 렌즈, 태양 렌즈, 교정 렌즈, 광학 필터, 검사 안경, 스포츠 고글 또는 스키 고글의 형태, 차양, 보안경, 사진 기록, 유량계, 파열 디스크, 디스플레이, 광학 데이터 저장소, 하우징 또는 하우징 부품, 특히 먼도기, 제모기, 측정 장치, 또는 건물 또는 차량 내 창문용, 또는 장식용 부재 또는 구조적 부재, 예를 들어 안경테 또는 안경 다리의 형태, 장난감, 운동화의 일부 형태, 또는 골프 장비 특히 골프 공, 또는 커버, 특히 휴대폰 케이스 형태, 전자 기기의 일부, 기억 매체, 적외선 키, 이동가능한 재생 장치, 개인 휴대 정보 단말기, 스마트폰, 코팅, 특히 포장재, 장식품, 또는 스포츠 장비의 코팅, 또는 클래딩, 바람직하게는 자동차 분야에서의 클래딩인 것을 특징으로 하는 물품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 충격 개질된 폴리아미드 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 특히, 본 발명은 다단계 (multistage) 폴리머를 포함하는 충격 개질된 투명 폴리아미드 조성물에 관한 것이다.
- [0003] 더 특히, 본 발명은 투명 폴리아미드 조성물에서 충격 개질제로서의 다단계 폴리머의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0004] [기술적 문제]
- [0005] 고성능 폴리머 중에서, 투명 폴리아미드는 많은 기계적 특성, 예컨대 충격 강도, 인장 강도 및/또는 압축 강도, 외부 공격 (예컨대 열, 화학물질, 자외선, 등) 에 대한 높은 내성, 뿐만 아니라 투명성을 나타내기 때문에 특히 유리하다. 결과적으로, 예를 들어, 안경테, 각종 하우징, 자동차 부품, 외과용 재료, 포장재 또는 스포츠 용품과 같은 폴리아미드 기반 물품이 출현하였다.
- [0006] 높은 광투과성을 갖는 투명 폴리아미드 분야에서, 유리 전이 온도만을 갖는 비결정질 폴리머 및 유리 전이 온도 및 용융점을 갖는 미결정질 폴리머의, 2 가지 유형의 폴리머가 공지되어 있다.
- [0007] 비결정질 폴리아미드 및 미결정질 폴리아미드는 향상된 투명성을 갖지만, 23℃ 에서 14 kJ/m<sup>2</sup> 내지 18 kJ/m<sup>2</sup> 의 범위를 넘지 않는 샤르피에 따른 노치 충격 강도를 갖는다.
- [0008] 본 발명의 목적은 증가한 내충격성을 갖는 투명 폴리아미드 폴리머 조성물을 제안하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물의 광학 특성을 여전히 허용하면서 증가한 내충격성을 갖는 투명 폴리아미드 폴리머 조성물을 제안하는 것이다. 광학 특성은 특히 불투명도 (헤이즈) 를 최소화하고 성형에 의해 충격 개질된 폴리아미드 조성물로부터 제조된 성형품의 광 투과율을 최대화하는 것에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 또한 다른 기계적 특성을 여전히 허용하면서 증가한 내충격성을 갖는 투명 폴리아미드 폴리머 조성물을 제공하는 것이다. 다른 기계적 특성은 특히 충격 개질된 투명 폴리아미드 조성물로부터 제조된 성형품의 내충격성을 향상시키면서 모듈러스의 중요한 감소를 회피하는 것에 관한 것이다.
- [0011] [발명의 배경] 선행 기술
- [0012] 문헌 EP 0725101 은 투명한 무색 비결정질 폴리아미드 및 성형품을 개시한다. 노치 내충격성은 23℃ 에서 단지 12 kJ/m<sup>2</sup> 이다. 조성물은 충격 개질제를 포함하지 않는다.
- [0013] 문헌 EP 1369447 은 향상된 투명성, 내화학물질성 및 높은 영구 피로 강도를 갖는 투명 폴리아미드 성형 재료를 개시한다. 성형물은 에틸렌 글리시딜 메타크릴레이트 또는 폴리에틸렌이 그래프트된 말레산 무수물 또는 프로필렌으로 제조된 터폴리머와 같은 충격 개질제를 포함할 수 있다.
- [0014] 문헌 EP 1847569 는 투명 폴리아미드 성형 조성물을 개시한다. 성형 조성물은 충격 강도를 증가시키기 위해 적어도 하나의 투명 호모폴리아미드 및/또는 코폴리아미드 및 폴리에스테르아미드를 포함한다. 비교예 중 하나로서, 코어-셸 충격 개질제가 사용된다.

[0015] 문헌 US2009/0247699 는 무(無)바니쉬, 고풍택 표면을 갖는 단단한 케이스를 위한 폴리아미드 성형 화합물을 개시한다. 성형 화합물은 두 가지 비결정질 코폴리아미드 및 적어도 하나의 충격 개질제를 포함한다. 바람직한 충격 개질제는 메타크릴레이트, 부타디엔 및 스티렌 기반 코어-셸 충격 개질제 (MBS 코폴리머) 이다.

[0016] 문헌 US2014/275392 는 폴리아미드 성형 화합물 및 이로부터 제조된 성형품을 개시한다. 폴리아미드 성형 화합물은 충격 개질제로서 관능화 블록코폴리머를 포함한다. 코어-셸 폴리머는 비교예에서만 충격 개질제로서 다른 폴리머성 재료 사이에서 사용된다.

## 발명의 내용

[0017] [발명의 간단한 설명]

[0018] 놀랍게도,

[0019] a) 투명 폴리아미드 PA 및

[0020] b) 다단계 폴리머

[0021] 를 포함하는 폴리머 조성물로서, 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물이 적어도 75% 의 광 투과율 (2 mm 두께의 시트에 대해) 을 가지면서 충격 강도 증가를 갖는다는 것을 발견하였다:

$$[0022] |k - l| \leq t$$

[0023] [식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터 t 는 최대 10 임].

[0024] 놀랍게도,

[0025] a) 투명 폴리아미드 PA 및

[0026] b) 다단계 폴리머

[0027] 를 포함하는 폴리머 조성물로서, 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물이 30% 미만의 헤이즈 (2 mm 두께의 시트에 대해) 를 여전히 가지면서 충격 강도 증가를 갖는다는 것을 발견하였다:

$$[0028] |k - l| \leq t$$

[0029] [식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터 t 는 최대 10 임].

[0030] 놀랍게도,

[0031] a) 투명 폴리아미드 PA 및

[0032] b) 다단계 폴리머

[0033] 를 포함하는 폴리머 조성물로서, 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물이 30% 미만의 헤이즈 및 적어도 75% 의 광 투과율 (2 mm 두께의 시트에 대해) 을 여전히 가지면서 충격 강도 증가를 갖는다는 것을 추가로 발견하였다:

$$[0034] |k - l| \leq t$$

[0035] [식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터 t 는 최대 10 임].

[0036] 놀랍게도, 또한 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물의 제조 방법으로서, 투명 폴리아미드 PA 와 다단계 폴리머를 블렌딩하는 단계를 포함하는 폴리머 조성물의 제조 방법이, 다단계 폴리머를 포함하지 않는 동일한 조성물과 비교하여, 적어도 75% 의 광 투과율을 갖고 25% 미만의 헤이즈 (2 mm 두께의 시트에 대해) 를 여전히 가지면서 충격 강도 증가를 갖는 폴리머 조성물을 산출함을 발견하였다:

$$[0037] |k - l| \leq t$$

[0038] [식 중, k 는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, l 은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의



비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].

[0039] **[본 발명의 상세한 설명]**

[0040] 제 1 양태에 있어서, 본 발명은

[0041] a) 투명 폴리아미드 및

[0042] b) 다단계 폴리머

[0043] 를 포함하는 폴리아미드 폴리머 조성물로서, 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다:

[0044]  $|k - l| \leq t$

[0045] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].

[0046] 제 2 양태에 있어서, 본 발명은

[0047] a) 용융 엔탈피  $\Delta H$  가 최대 7 J/g 인 투명 폴리아미드 및

[0048] b) 다단계 폴리머

[0049] 를 포함하는 폴리아미드 폴리머 조성물로서, 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다:

[0050]  $|k - l| \leq t$

[0051] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].

[0052] 제 3 양태에서, 본 발명은 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물의 제조 방법으로서, 투명 폴리아미드 PA 와 다단계 폴리머의 블렌딩 단계를 포함하는 폴리머 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0053]  $|k - l| \leq t$

[0054] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].

[0055] 사용되는 바와 같은 용어 "투명" 은 560 nm 에서 2 mm 두께의 플레이트에서 측정된 광 투과율이 적어도 75% 임을 의미한다 (ISO 13468-1/1996).

[0056] 사용되는 바와 같은 용어 "코폴리머" 는 폴리머가 적어도 2 개의 상이한 단량체로 이루어짐을 의미한다.

[0057] 사용되는 바와 같은 "다단계 폴리머" 는 다단계 중합 방법에 의해 순차적 방식으로 형성된 폴리머를 의미한다.

바람직한 것은 조성이 상이한 적어도 2 개의 단계로서, 제 1 폴리머가 제 1 단계 폴리머이고 제 2 폴리머가 제 2 단계 폴리머이며, 즉, 제 2 폴리머가 제 1 에멀전 폴리머의 존재 하에 에멀전 중합에 의해 형성되는 다단계 에멀전 중합 방법이다.

[0058] 사용된 바와 같은 용어 "(메트) 아크릴" 은 모든 종류의 아크릴 및 메타크릴 단량체를 의미한다.

[0059] 사용된 바와 같은 용어 "(메트)아크릴 폴리머" 는 (메트)아크릴 폴리머가 (메트)아크릴 폴리머의 50wt% 이상을 구성하는 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 폴리머를 본질적으로 포함하는 것을 의미한다.

[0060] 본 발명의 조성물의 폴리아미드에 관하여, 이는 비결정질 또는 미결정질 폴리아미드이다.

[0061] 폴리아미드가 ISO 11357-3/2011 에 따른 동적 시차 열량측정법 (시차주사 열량측정법, DSC) 에서 20 K/min 의 가열 속도에서, 최대 7 J/g, 바람직하게는 3 J/g 및 더 바람직하게는 최대 1 J/g 의 용융 엔탈피  $\Delta H$  를 나타내는 경우, 비결정질로 지칭한다.

[0062] 폴리아미드가 동적 시차 열량측정법 (시차주사 열량측정법, DSC) 에서 유리 전이 온도  $T_g$  및 용융점과 적어도 7 J/g 의 용융 엔탈피  $\Delta H$  를 나타내는 경우 및 이들이 투명할 경우, 미결정질로 지칭한다.

[0063] 본 발명에 따른 조성물의 폴리아미드는 적어도 100℃의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 갖는다.  $T_g$ 는 ISO 11357-2/2013에 따라서 동적 시차 열량측정법(시차주사 열량측정법, DSC)으로 측정된다. ISO 11357-2/2013에 따라서 측정되는 폴리아미드의 유리 전이 온도는 바람직하게는 108℃ 내지 192℃ 및 더 바람직하게는 118℃ 내지 172℃이다.

[0064] 본 발명에 따른 조성물의 폴리아미드는 투명하다. 투명하다는 560 nm에서 측정되는 2 mm 두께 시트의 광 투과율(ISO 13468-1/1996)이 적어도 75%, 더 바람직하게는 적어도 80%, 유리하게는 적어도 85% 및 특히 바람직하게는 적어도 90%임을 의미한다.

[0065] 본 발명의 조성물의 폴리아미드(PA)는 호모폴리아미드 또는 코폴리아미드로부터 선택된다.

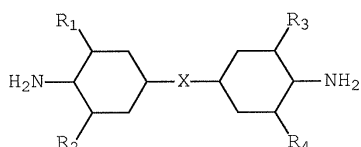
[0066] 본 발명의 조성물의 호모폴리아미드는 락탐 또는 아미노카르복실산으로부터 제조되지 않는다. 본 발명의 호모폴리아미드는 디아민 및 디카르복실산으로부터 제조된다. 이 호모폴리아미드의 일반 화학식(1)은 하기와 같다:

[0067] PA XX.YY (1)

[0068] 식 중, XX는 디아민을 나타내고, YY는 간단하게 이산으로도 불리는 디카르복실산을 나타낸다.

[0069] 디아민 XX는 선형 또는 비선형 지방족 디아민, 또는 시클로지방족 디아민, 또는 부분적으로 방향족 구조를 갖는 디아민이다. 바람직하게는, 디아민은 지방족 분지형 또는 시클로지방족이다.

[0070] XX 디아민은 시클로지방족 디아민일 수 있다. 시클로지방족 디아민 중에서, 2개의 고리를 포함하는 것들이 바람직하다. 이들은 특히 하기 일반 화학식에 해당한다:



[0071]

[0072] [식 중:

[0073] R1 내지 R4는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로부터 선택되는 동일하거나 상이한 기를 나타내고, X는 단일 결합 또는 하기로 구성된 2가 기를 나타낸다:

[0074] - 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 지방족 사슬,

[0075] - 탄소수 6 내지 12의 시클로지방족기,

[0076] - 탄소수 6 내지 8의 시클로지방족기로 치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 지방족 사슬 또는

[0077] - 시클로헥실 또는 벤질기를 갖는 선형 또는 분지형 디알킬로 구성된 탄소수 8 내지 12의 기].

[0078] 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 폴리아미드의 시클로지방족 디아민은 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)에탄, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)프로판, 비스(3,5-디알킬-4-아미노시클로헥실)부탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄(BMACM 또는 MACM), p-비스(아미노시클로헥실)메탄(PACM) 및 이소프로필렌디(시클로헥실아민)(PACP)으로부터 선택된다.

[0079] 시클로지방족 디아민의 비포괄적인 목록은 문헌 "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405)에서 찾을 수 있다.

[0080] 보다 더 바람직하게는, 및 투명 코폴리아미드를 획득하기 위하여, 시클로지방족 디아민은 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄(BMACM 또는 MACM), p-비스(아미노시클로헥실)메탄(PACM) 및 이소프로필렌디(시클로헥실아민)(PACP)으로부터 선택된다.

[0081] XX 디아민은 부분적으로 방향족 구조를 가질 수 있다. 아릴방향족 디아민 중에서, 1,3-자일릴렌디아민(메타-자일릴렌디아민 또는 MXDA로도 공지됨), 1,4-자일릴렌디아민(파라-자일릴렌디아민 또는 PXDA로도 공지됨) 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.

[0082] 화학식(1)의 XX 디아민은 지방족 및 선형일 수 있으며, 일반 화학식  $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$ 를 갖는다. 바람직하게는, XX 디아민은 부탄디아민(a=4), 펜탄디아민(a=5), 헥산디아민(a=6), 헵탄디아민(a=7), 옥탄디아민

(a=8), 노난디아민 (a=9), 데칸디아민 (a=10), 운데칸디아민 (a=11), 도데칸디아민 (a=12), 트리데칸디아민 (a=13), 테트라데칸디아민 (a=14), 헥사데칸디아민 (a=16), 옥타데칸디아민 (a=18), 옥타데센디아민 (a=18), 에 이코산디아민 (a=20), 도코산디아민 (a=22), 및 이량체 지방 이산으로부터 수득된 디아민 중에서 선택된다.

- [0083] 화학식 (1)의 XX 디아민은 지방족 및 분지형일 수 있다. 바람직하게는, XX 디아민은 2-메틸-1,5-펜타메틸렌디아민, 트리메틸-1,6-헥산디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 및 이들의 이성질체 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0084] 화학식 (1)의 이산 YY는 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 시클로지방족 산이다.
- [0085] YY 디카르복실산은 지방족 및 선형일 수 있으며, 일반 화학식  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_b-\text{COOH}$ 를 갖는다. 바람직하게는, 이는 4 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는다. 더 바람직하게는, 이는 세바스산 (b=8, 10 개의 탄소 원자), 도데칸디오산 (b=10, 12 개의 탄소 원자), 테트라데칸디오산 (b=12, 14 개의 탄소 원자), 옥타데칸디오산 (b=16, 18 개의 탄소 원자), 및 b=34 인 이량체 지방 이산 (36 개의 탄소 원자) 중에서 선택될 수 있다.
- [0086] 상기 언급된 이량체 지방산은 특히 문헌 EP 0 471 566 에 기재된 바와 같이 긴 탄화수소 사슬을 포함하는 불포화 1염기 지방산 (예컨대 리놀레산 및 올레산)의 올리고머화 또는 중합에 의해 수득되는 이량체화 지방산이다.
- [0087] YY 디카르복실산은 방향족일 수 있다. 바람직하게는, 이는 테레프탈산, 이소프탈산, 치환된 방향족 디카르복실산, 예를 들어 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 5-t-부틸이소프탈산 중에서 선택된다.
- [0088] YY 디카르복실산은 적어도 하나의 시클로헥산 고리를 갖는 시클로지방족일 수 있다. 바람직하게는, 이 시클로지방족 이산은 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 1,2-시클로헥산디카르복실산이다.
- [0089] 화학식 (1)의 XX 디아민 및 YY 이산의 몰비는 바람직하게는 화학량론적이다.
- [0090] 화학식 (1)을 따르는 호모폴리아미드에 대해 예상될 수 있는 조합 중에서, (디아민 XX로서, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (BMACM)을 문자 B로 나타내고, p-비스(아미노시클로헥실)메탄 (PACM)을 문자 P로 나타내고, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌디아민을 문자 MPMD로 나타내고, 트리메틸-1,6-헥산디아민을 문자 TMD로 나타내고; 이산 또는 일반 화학식  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$  (y 개의 메틸렌기를 포함)의 이산 YY로서, 이소프탈산을 문자 I로 나타내거나 이산의 탄소 원자를 숫자 y+2로 나타냄), 하기 호모폴리아미드가 특히 뚜렷한 관심이 대상이다: TMD.T, TMD.I, TMD.18, TMD.14, TMD.12, TMD.10, MPMD.T, MPMD.I, MPMD.18, MPMD.14, MPMD.12, MPMD.10, B.10, B.11, B.12, B.13, B.14, B.16, B.18, B.19, B.20, B.21, B.I, P.10, P.11, P.12, P.13, P.14, P.16, P.18, P.19, P.20, P.I, 및 P.21. 바람직하게는 호모폴리아미드는 TMD.T, TMD.I, MPMD.T, MPMD.I, B.12, B.14, B.18, P.12, P.14, 및 P.18, 더 바람직하게는 TMD.T, TMD.I, MPMD.T, MPMD.I, B.12, B.14, P.12, 및 P.14로부터 선택된다.
- [0091] 코폴리머 폴리아미드로도 불리는 본 발명의 조성물의 코폴리아미드는 적어도 2 개의 구별되는 반복 단위를 포함하며, 이들 구별되는 단위는 2 개의 해당 단량체 또는 공단량체로부터 형성된다. 따라서, 코폴리아미드는 아미노산, 락탐, 디카르복실산 및 디아민으로부터 선택되는 2 개 이상의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된다.
- [0092] 본 발명에 따른 코폴리아미드는 적어도 2 개의 단위 (각각 "Z" 및 "XX.YY"로 표시됨)를 포함하고 (즉, 적어도 포함한다) 하기 일반 화학식 (2)에 해당한다:
- [0093]  $\text{PA Z/XX.YY}$  (2)
- [0094] 식 중, Z는 락탐 L 및/또는 아미노산 A를 나타내고, XX는 디아민을 나타내고, YY는 디카르복실산을 나타낸다.
- [0095] 디아민은 선형 또는 비선형 지방족 디아민, 또는 시클로지방족 디아민, 또는 부분적으로 방향족 구조를 갖는 디아민이다. 바람직하게는, 디아민은 지방족 분지형 또는 시클로지방족이다.
- [0096] 이산은 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 시클로지방족 산이다.
- [0097] 바람직하게는, 본 발명의 조성물에서 화학식 (2)를 따르는 코폴리아미드는, Z의 몰 함량이 6 mol% 내지 82 mol%이고, 디아민 XX의 몰 함량이 9 mol% 내지 47 mol%이고, 또한 이산 YY의 몰 함량이 9 mol% 내지 47 mol%이다. 더 바람직하게는, Z의 몰 함량은 8 mol% 내지 40 mol%이고, 디아민 XX의 몰 함량은 30 mol% 내지 46 mol%이고, 이산 YY의 몰 함량은 또한 30 mol% 내지 46 mol%이다.

- [0098] 이러한 몰 함량의 선택은, 대다수의 경우, 높은 광 투과율을 갖는 코폴리아미드를 수득할 수 있게 한다.
- [0099] 락탐 L 은  $\gamma$ -피롤리돈 (락탐 4), 피페리딘 (락탐 5),  $\epsilon$ -카프로락탐 (락탐 6), 엔안토락탐 (락탐 7), 카프릴로락탐 (락탐 8), 펠라르고락탐 (락탐 9), 데카노락탐 (락탐 10), 운데카노락탐 (락탐 11) 및 라우로락탐 (락탐 12) 으로부터, 바람직하게는 라우로락탐으로부터 선택된다.
- [0100] 아미노카르복실산 A 는 9-아미노노난산, 10-아미노데칸산, 12-아미노도데칸산 및 11-아미노운데칸산 및 그 유도체, 특히 N-헵틸-11-아미노운데칸산, 바람직하게는 12-아미노도데칸산 및 11-아미노운데칸산 중에서 선택된다.
- [0101] 하나의 아미노산 A 또는 락탐 L 대신에, 2, 3 개 또는 그 이상의 아미노산 및/또는 락탐의 혼합물을 예상할 수도 있다. 그러나, 형성된 코폴리아미드는 각각 3, 4 개 또는 그 이상의 단위를 포함할 것이다. 3 개 이상의 구별되는 단위를 포함하는 이러한 코폴리아미드의 특정 경우는 화학식 (2) 로 기재된다.
- [0102] 화학식 (2) 의 XX 디아민은 화학식 (1) 에 대해 주어진 디아민과 동일한 디아민 중에서 선택된다.
- [0103] 화학식 (2) 의 YY 이산은 화학식 (1) 에 대해 주어진 이산과 동일한 이산 중에서 선택된다.
- [0104] 화학식 (2) 의 XX 디아민 및 YY 이산의 몰비는 바람직하게는 화학량론적이다.
- [0105] 일반 화학식 (2) 의 코폴리아미드에 대해 예상될 수 있는 조합 중에서, 11-아미노운데칸산으로부터 생성되는 단위가 숫자 11 로 표시되고, 라우로락탐로부터 생성되는 단위가 숫자 12 로 표시되고, 테레프탈산으로부터 생성되는 단위가 문자 T 로 표시되는, 하기 코폴리아미드가 특히 뚜렷한 관심의 대상이다: 11/B.I, 11/B.T, 12/B.I, 12/B.T, 11/B.10, 12/B.10, 11/P.10, 12/P.10, 11/B.12, 12/B.12, 11/P.12, 12/P.12, 11/B.14, 12/B.14, 11/P.14, 12/P.14, 11/B.18, 12/B.18, 11/P.18, 및 12/P.18.
- [0106] 바람직하게는, 화학식 (2) 의 코폴리아미드는 11/B.I, 11/B.T, 12/B.I, 12/B.T, 11/B.10, 11/P.10, 11/B.12, 12/B.12, 11/P.12, 12/P.12 및 11/B.14, 더 바람직하게는 11/B.I, 12/B.I, 11/B.10, 11/P.10, 11/B.12, 12/B.12 로부터 선택된다.
- [0107] 본 발명의 조성물의 폴리아미드의 제 3 대안적 형태에 있어서, 코폴리아미드 PA Z/ XX.YY 의 일반 화학식 (2) 에서 (공)단량체 또는 단위 Z 는 하기 화학식 (3a) 에 해당하는 단위이고:
- [0108] VV.WW (3a)
- [0109] 코폴리아미드는 하기 화학식 (3b) 에 해당한다:
- [0110] VV.WW/XX.YY (3b)
- [0111] 식 중, VV 는 디아민을 나타내고, WW 는 디카르복실산을 나타낸다.
- [0112] 디아민은 선형 또는 비선형 지방족 디아민, 또는 시클로지방족 디아민, 또는 부분적으로 방향족 구조를 갖는 디아민이다.
- [0113] 이산은 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 시클로지방족 산이다.
- [0114] 매우 명확하게는, XX.YY 및 VV.WW 공단량체 또는 단위가 엄밀히 동일한 특정 경우는, 이것이 이미 화학식 (1) 의 호모폴리아미드이기 때문에, 화학식 (3a) 및 (3b) 에서 배제된다.
- [0115] VV 디아민은 시클로지방족 디아민일 수 있다. XX.YY 공단량체 또는 단위의 디아민에 대한 시클로지방족 디아민으로서 상기 기재된 것이 참조될 수 있다.
- [0116] VV 디아민은 부분적인 방향족 구조를 가질 수 있다. XX.YY 공단량체 또는 단위의 디아민에 대한 부분적인 방향족 디아민으로서 상기 기재된 것이 참조될 수 있다.
- [0117] VV 디아민은 지방족 및 선형일 수 있으며, 일반 화학식  $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$  를 갖는다. 바람직하게는, XX 디아민은 부탄디아민 ( $a=4$ ), 펜탄디아민 ( $a=5$ ), 헥산디아민 ( $a=6$ ), 헵탄디아민 ( $a=7$ ), 옥탄디아민 ( $a=8$ ), 노난디아민 ( $a=9$ ), 데칸디아민 ( $a=10$ ), 운데칸디아민 ( $a=11$ ), 도데칸디아민 ( $a=12$ ), 트리데칸디아민 ( $a=13$ ), 테트라데칸디아민 ( $a=14$ ), 헥사데칸디아민 ( $a=16$ ), 옥타데칸디아민 ( $a=18$ ), 옥타데센디아민 ( $a=18$ ), 에이코산디아민 ( $a=20$ ), 도코산디아민 ( $a=22$ ), 및 이량체 지방 이산으로부터 수득된 디아민 중에서 선택된다.
- [0118] VV 디아민은 지방족 및 분지형일 수 있다. 바람직하게는, VV 디아민은 2-메틸-1,5-펜타메틸렌디아민, 트리메틸-1,6-헥산디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 및 이들의 이성질체 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

- [0119] WW 디카르복실산은 지방족 및 선형일 수 있으며, 일반 화학식  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_b-\text{COOH}$  를 갖는다. 바람직하게는, 이는 4 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는다. 더 바람직하게는, 이는 세바스산 ( $b=8$ , 10 개의 탄소 원자), 도데칸디오산 ( $b=10$ , 12 개의 탄소 원자), 테트라데칸디오산 ( $b=12$ , 14 개의 탄소 원자), 옥타데칸디오산 ( $b=16$ , 18 개의 탄소 원자), 및  $b=34$  인 이량체 지방 이산 (36 개의 탄소 원자) 중에서 선택될 수 있다.
- [0120] WW 디카르복실산은 방향족일 수 있다. 바람직하게는, 이는 테레프탈산, 이소프탈산, 치환된 방향족 디카르복실산, 예를 들어 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 5-*t*-부틸이소프탈산 중에서 선택된다.
- [0121] WW 디카르복실산은 적어도 하나의 시클로헥산 고리를 갖는 시클로지방족일 수 있다. 바람직하게는, 이 시클로지방족 이산은 1,4-시클로헥산디카르복실산, 또는 1,2-시클로헥산디카르복실산이다.
- [0122] 화학식 (3a) 의 VV.WW 공단량체 또는 단위의 WW 이산의 바람직한 선택을 위해, 화학식 (2) 에 기재된 XX.YY 공단량체 또는 단위의 YY 이산에 대해 바람직한 이산으로서 상기 기재된 것이 참조될 수 있다.
- [0123] 화학식 (3a) 및 (3b) 의 VV 디아민 및 WW 이산의 물비는 바람직하게는 화학량론적이다.
- [0124] 조성물 VV.WW/XX.YY 의 코폴리아미드에 대해 예상될 수 있는 조합 중에서, ( $w$  개의 탄소 원자를 포함하는 WW 이산을 숫자  $w$  로 나타냄), 특히 6.10/B.I, 6.10/B.T, 10.10/B.I, 10.10/B.T, 6.12/B.I, 6.12/B.T, 10.12/B.I, 10.12/B.T, 6.10/P.I, 6.10/P.T, 10.10/P.I, 10.10/P.T, 6.12/P.I, 6.12/P.T, 10.12/P.I, 10.12/P.T, 6.10/B.10, 6.10/B.12, 6.10/B.14, 6.10/B.18, 10.10/B.10, 10.10/B.12, 10.10/B.14, 10.10/B.18, 10.12/B.10, 10.12/B.12, 10.12/B.14, 10.12/B.18, 6.10/P.10, 6.10/P.12, 6.10/P.14, 6.10/P.18, 10.10/P.10, 10.10/P.12, 10.10/P.14, 10.10/P.18, 10.12/P.10, 10.12/P.12, 10.12/P.14, 10.12/P.18, B.10/P.10, B.12/P.12, 및 B.14/P.14, 더 바람직하게는 B.12/P.12, B.10/P.10, B.14/P.14, 10.10/B.I, 10.12/B.I, 10.10/B.10, 10.10/P.10, 10.10/B.12, 10.10/P.12, 10.12/P.12, 10.12/B.12, 10.12/B.10, 및 10.12/P.10 바람직하게는 10.10/B.I, 10.10/B.T, 10.12/B.I, 10.12/B.T, 10.10/P.I, 10.10/P.T, 10.12/P.I, 10.12/P.T, 6.10/B.10, 10.10/B.10, 10.12/B.10, 6.10/P.10, 10.10/P.10, 10.12/P.10, 10.10/B.12, 및 10.12/B.12, 더 바람직하게는 10.10/B.I, 10.12/B.I, 10.10/B.10, 10.10/P.10, 10.10/B.12, 10.10/P.12, 10.12/P.12 및 10.12/B.12로부터 선택되는 화학식 중 하나에 해당하는 코폴리아미드가 선택될 것이다.
- [0125] 본 발명의 추가 양태에 있어서, 일반 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3) 으로 기재된 코폴리아미드는 하기 화학식 (4) 에서 UU.TT 로 표시되는 제 3 단위 적어도 하나를 추가적으로 포함한다:
- [0126]  $Z/ \text{XX.YY} / \text{UU.TT} \quad (4)$
- [0127] 식 중, UU 는 디아민을 나타내고, TT 는 디카르복실산을 나타내고, Z 는 락탐 L 및/또는 아미노산 A 를 나타낸다.
- [0128] 화학식 (4) 의 XX 디아민은 화학식 (1) 에 대해 주어진 디아민과 동일한 디아민 중에서 선택된다.
- [0129] 화학식 (4) 의 YY 이산은 화학식 (1) 에 대해 주어진 이산과 동일한 이산 중에서 선택된다.
- [0130] 화학식 (4) 의 디아민 UU 는 선형 또는 비선형 지방족 디아민, 또는 시클로지방족 디아민, 또는 부분적으로 방향족 구조를 갖는 디아민이다. 바람직하게는, 디아민 UU 은 지방족 분지형 또는 시클로지방족이다.
- [0131] 이산 TT 는 지방족 디카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산, 또는 시클로지방족 산이다. 바람직하게는, 화학식 (4) 의 이산 YY 또는 TT 중 적어도 하나는 방향족 디카르복실산이다.
- [0132] 화학식 (4) 의 Z 에 대한 락탐 L 및/또는 아미노산 A 는 앞에 정의한 바와 동일하다.
- [0133] 매우 명확하게는, XX.YY 및 UU.TT 공단량체 또는 단위가 엄밀히 동일한 특정 경우는 배제된다.
- [0134] 본 발명의 유리한 버전에서, Z 의 몰 함량은 10 mol% 내지 82 mol% 이고, 디아민 혼합물 XX+UU 의 몰 함량은 9 mol% 내지 45 mol% 이고, 이산 혼합물 YY+TT 의 몰 함량은 또한 9 mol% 내지 45 mol% 이다.
- [0135] 본 발명의 바람직한 버전에서, Z 의 몰 함량은 10 mol% 내지 46 mol% 이고, 디아민 XX 의 몰 함량은 27 mol% 내지 45 mol% 이고, 이산 YY 의 몰 함량은 또한 27 mol% 내지 45 mol% 이다.
- [0136] 이러한 몰 함량의 선택은, 대다수의 경우, 높은 광 투과율을 갖는 코폴리아미드를 수득할 수 있게 한다.
- [0137] 화학식 (4) 의 UU 디아민 및 TT 이산의 물비는 바람직하게는 화학량론적이다.



- [0138] 화학식 (2) 및 (4)의 설명에서, 용어 "적어도"는 본 발명에 따른 코폴리아미드가 첫 번째 2 단위를 포함하는 2 및 3 단위를 각각 갖는 명시된 화학식을 포함하지만, 이 2 단위 또는 3 단위의 화학식이 또 다른 상이한 단위를 추가적으로 포함하는 코폴리아미드의 화학식에 포함될 수 있음을 의미한다. 따라서, 본 발명에 따른 코폴리아미드는 4, 5, 또는 6 등의 상이한 단위를 나타낼 수 있으며, 단, 이들은 적어도 2 단위 Z/ XX.YY 또는 3 단위 Z/ XX.YY / UU.TT 를 포함한다.
- [0139] 조성 Z/ XX.YY / UU.TT 의 코폴리아미드에 대해 예상될 수 있는 조합 중에서, (t 개의 탄소 원자를 포함하는 TT 이산을 숫자 t 로 나타냄), 특히 12/B.I/B.T, 11/B.I/B.T, 12/P.I/P.T, 11/P.I/P.T, 12/B.10/B.I, 12/B.10/B.T, 11/B.10/B.I, 11/B.10/B.T, 12/B.12/B.I, 12/B.12/B.T, 11/B.12/B.I, 11/B.12/B.T, 12/P.10/P.I, 12/P.10/P.T, 11/P.10/P.I, 11/P.10/P.T, 12/P.12/P.I, 12/P.12/P.T, 11/P.12/P.I, 11/P.12/P.T, 11/B.10/B.14, 11/P.10/P.14, 11/B.12/B.14, 11/P.12/P.14, 12/B.10/B.14, 12/P.10/P.14, 12/B.12/B.14, 12/P.12/P.14, 11/B.10/B.12, 11/P.10/P.12, 12/B.10/B.12, 12/P.10/P.12, 11/P.12/B.12, 12/P.12/B.12, 11/P.10/B.10, 및 12/P.10/B.10, 바람직하게는 12/B.I/B.T, 11/B.I/B.T, 12/P.I/P.T, 11/P.I/P.T, 12/B.10/B.I, 11/B.10/B.I, 12/B.10/B.T, 11/B.10/B.T, 11/B.10/B.12, 11/P.10/P.12, 12/B.10/B.12, 12/P.10/P.12, 12/P.10/P.T, 11/P.10/P.I, 12/P.10/P.I, 및 11/P.10/P.T, 더 바람직하게는 12/B.I/B.T, 11/B.I/B.T, 12/P.I/P.T, 11/P.I/P.T, 12/B.10/B.I, 11/B.10/B.I, 12/B.10/B.T, 및 11/B.10/B.T로부터 선택되는 화학식 중 하나에 해당하는 코폴리아미드가 선택될 것이다.
- [0140] 한 바람직한 구현예에서, 화학식 (1), 또는 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3b), 또는 화학식 (4)를 따르는 투명 PA는 방향족 관능기를 포함하지 않는다.
- [0141] 화학식 (1), 또는 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3b), 또는 화학식 (4)를 따르는 투명 PA의 조성물은 적어도 하나의 제 2 폴리머를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0142] 유리하게는, 이 제 2 폴리머는 반결정질 폴리아미드, 비결정질 폴리아미드, 반결정질 코폴리아미드, 비결정질 코폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르아미드 및 이들의 블렌드에서 선택될 수 있다.
- [0143] 본 발명에 따른 조성물의 다단계 폴리머는 그 폴리머 조성이 상이한 적어도 2 개의 단계를 갖는다. 다단계 폴리머는 방향족기를 포함하는 단량체를 0 내지 50 wt% 포함한다.
- [0144] 다단계 폴리머는 바람직하게는 구형 폴리머 입자의 형태이다. 이들 입자는 코어 셸 입자 또는 코어 셸 폴리머로도 불린다. 제 1 단계는 코어를 형성하고, 제 2 또는 모든 후속 단계는 각각의 셸을 형성한다.
- [0145] 구형 폴리머 입자에 관하여, 이는 20 nm 내지 500 nm의 중량 평균 입자 크기를 갖는다. 폴리머의 중량 평균 입자 크기는 바람직하게는 20 nm 내지 400 nm, 더 바람직하게는 20 nm 내지 350 nm 및 유리하게는 20 nm 내지 300 nm이다.
- [0146] 폴리머 입자는 유리 전이 온도가 0°C 미만인 폴리머 (A1)을 포함하는 적어도 하나의 층 (A) 및 유리 전이 온도가 60°C 초과인 폴리머 (B1)을 포함하는 또 다른 층 (B)를 포함하는 다층 구조를 갖는다. 바람직하게는 유리 전이 온도가 60°C 초과인 폴리머 (B1)은 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 외부층이다.
- [0147] 본 발명에 따른 폴리머 입자는 다단계 방법, 예컨대 2 또는 3 단계 또는 그 이상의 단계에 의해 수득된다.
- [0148] 바람직하게는 층 (A)의 유리 전이 온도가 0°C 미만인 폴리머 (A1)은 다층 구조를 갖는 폴리머 입자를 위한 코어를 형성하는 다단계 방법의 제 1 단계에서 제조된다. 바람직하게는 폴리머 (A1)은 유리 전이 온도가 -5°C 미만, 더 바람직하게는 -15°C 미만, 유리하게는 -25°C 미만이다.
- [0149] 바람직하게는 유리 전이 온도가 60°C 초과인 폴리머 (B1)은 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 외부층을 형성하는 다단계 방법의 마지막 단계에서 제조된다.
- [0150] 중간 단계 또는 중간 단계들에 의해 수득되는 추가적인 중간층 또는 층들이 존재할 수 있다.
- [0151] 다단계 폴리머의 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>는 예를 들어 열 기계적 분석으로서 동적 방법에 의해 추정될 수 있다.
- [0152] 폴리머 (A1) 및 층 (A)는 방향족기를 갖는 단량체를 0wt% 내지 50wt% 미만 포함한다. 폴리머 (B1) 및 층 (B)는 방향족기를 갖는 단량체를 0wt% 내지 50wt% 미만 포함한다.
- [0153] 한 구현예에서 폴리머 (B1) 및 층 (B)는 방향족기를 갖는 단량체를 포함하지 않는다.
- [0154] 유리 전이 온도가 0°C 미만인 폴리머 (A1)에 관하여, 이는 이소프렌 또는 부타디엔 유래의 폴리머성 단위를 적

어도 50wt% 포함하고, 단계 (A) 는 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 가장 내부 층이다. 다시 말해서, 폴리머 (A1) 를 포함하는 단계 (A) 는 폴리머 입자의 코어이다.

- [0155] 예를 들어, 폴리머 (A1) 의 코어로서 이소프렌 호모폴리머 또는 부타디엔 호모폴리머, 이소프렌-부타디엔 코폴리머, 이소프렌과 최대 98wt% 의 또 다른 비닐 단량체 또는 단량체들의 코폴리머 및 부타디엔과 최대 98 wt% 의 또 다른 비닐 단량체 또는 단량체들의 코폴리머가 언급될 수 있다. 비닐 단량체는 폴리머 (A1) 이 방향족기를 갖는 단량체를 50wt% 미만으로 포함하는 한, 스티렌, 알킬스티렌, 아크릴로니트릴, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 부타디엔 또는 이소프렌 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0156] 폴리머 (A1) 은 가교될 수 있다. 본 발명에서 유용한 가교 단량체 또는 가교제는 방향족 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디비닐벤젠 및 디비닐톨루엔, 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 트리메타크릴레이트, 트리아크릴레이트, 알릴 카복실레이트, 예컨대 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트, 및 디 및 트리-알릴 화합물, 예컨대 디알릴 프탈레이트, 디알릴 세바케이트, 및 트리알릴 트리아진을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0157] 한 구현예에서, 폴리머 (A1) 로 제조된 코어는 부타디엔 호모폴리머이다.
- [0158] 또 다른 구현예에서, 폴리머 (A1) 로 제조된 코어는 부타디엔-스티렌 코폴리머이다.
- [0159] 한 바람직한 구현예에서, 폴리머 (A1) 는 가교제 이외의 스티렌 또는 다른 방향족 단량체를 포함하지 않는다.
- [0160] 더 바람직하게는, 이소프렌 또는 부타디엔 유래의 폴리머성 단위를 적어도 50wt% 포함하는 폴리머 (A1) 의 유리 전이 온도  $T_g$  는  $-100^{\circ}\text{C}$  내지  $10^{\circ}\text{C}$ , 보다 더 바람직하게는  $-80^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$  및 유리하게는  $-70^{\circ}\text{C}$  내지  $-20^{\circ}\text{C}$  이다.
- [0161] 폴리머 (B1) 에 관하여, 이중 결합을 갖는 단량체 및/또는 비닐 단량체를 포함하는 호모폴리머 및 코폴리머가 언급될 수 있다. 바람직하게는, 폴리머 (B1) 은 (메트)아크릴 폴리머이다.
- [0162] 바람직하게는, 폴리머 (B1) 은 C1 내지 C12 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 단량체를 적어도 70wt% 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 폴리머 (B1) 은 단량체 C1 내지 C4 알킬 메타크릴레이트 및/또는 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체를 적어도 80wt% 포함한다.
- [0163] 가장 바람직하게는, 폴리머 (B1) 의 아크릴 또는 메타크릴 단량체는, 폴리머 (B1) 가 적어도  $60^{\circ}\text{C}$  의 유리 전이 온도를 갖는 한, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0164] 폴리머 (B1) 은 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴 또는 메타크릴산, 이러한 산 유래 아미드, 예컨대, 예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 2-메톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 관능성 단량체를 포함할 수 있다.
- [0165] 폴리머 (B1) 은 가교될 수 있다. 본 발명에서 유용한 가교 단량체 또는 가교제는 방향족 다관능성 비닐 화합물, 예컨대 디비닐벤젠 및 디비닐톨루엔, 다가 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 트리메타크릴레이트, 트리아크릴레이트, 알릴 카복실레이트, 예컨대 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트, 및 디 및 트리-알릴 화합물, 예컨대 디알릴 프탈레이트, 디알릴 세바케이트, 및 트리알릴 트리아진을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0166] 유리하게는, 폴리머 (B1) 은 메틸 메타크릴레이트 유래의 단량체 단위를 적어도 70wt% 포함한다.
- [0167] 한 바람직한 구현예에서, 폴리머 (B1) 은 가교제 이외에 스티렌 또는 다른 방향족 단량체를 포함하지 않는다.
- [0168] 바람직하게는, 폴리머 (B1) 의 유리 전이 온도  $T_g$  는  $60^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$  이다. 폴리머 (B1) 의 유리 전이 온도는 더 바람직하게는  $80^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ , 유리하게는  $90^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$  및 더 유리하게는  $100^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$  이다.
- [0169] 바람직하게는, 폴리머 (B1) 은 이전 단계에서 제조된 폴리머 상에 그래프트된다.
- [0170] 특정 구현예에서, 폴리머 (B1) 은 가교된다.
- [0171] 본 발명에 따른 조성물의 다단계 폴리머는 적어도 2 개의 단계를 포함하는 다단계 방법에 의해 수득된다. 이러한 방법은 예를 들어 문헌 US2009/0149600 또는 EP0722961 에 기재되어 있다.
- [0172] 바람직하게는, 단계 (A) 동안 제조되는 유리 전이 온도가  $0^{\circ}\text{C}$  미만인 폴리머 (A1) 은 다단계 방법의 제 1 단계

이다.

- [0173] 바람직하게는, 단계 (B) 동안 제조되는 유리 전이 온도가 60℃ 초과인 폴리머 (B1) 은 다단계 방법의 단계 (A) 후에 제조된다.
- [0174] 더 바람직하게는, 단계 (B) 동안 제조되는 유리 전이 온도가 60℃ 초과인 폴리머 (B1) 은 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 외부층이다.
- [0175] 단계 (A) 및 단계 (B) 사이에 추가적인 중간 단계가 존재할 수 있다.
- [0176] 각각의 폴리머 (A1) 및 (B1) 의 샘플을 수득하기 위해, 각각의 단계의 각각의 폴리머의 유리 전이 온도  $T_g$  를 개별적으로 더 쉽게 추정하고 측정하기 위해, 이들은 다단계 방법에 의해서가 아니라 단독으로 제조될 수 있다.
- [0177] 단계 (A) 에 포함된 층의 폴리머 (A1) 의 완전한 다단계 폴리머에 대한 중량비  $r_b$  는 적어도 60wt%, 바람직하게는 적어도 70wt%, 더 바람직하게는 적어도 75wt% 이다.
- [0178] 단계 (B) 에 포함된 외부층의 폴리머 (B1) 의 완전한 다단계 폴리머에 대한 중량비  $r_b$  는 적어도 5wt%, 바람직하게는 적어도 6wt%, 더 바람직하게는 적어도 7wt% 이다.
- [0179] 본 발명에 있어서, 완전한 다단계 폴리머에 대한 폴리머 (B1) 를 포함하는 외부 단계 (B) 의 비  $r_b$  는 최대 30wt% 이다.
- [0180] 바람직하게는 완전한 다단계 폴리머에 대한 폴리머 (B1) 의 비는 5wt% 내지 30wt% 이다.
- [0181] 본 발명의 추가 양태는 투명 폴리아미드를 위한 충격 개질제로서의 상기 기재한 바와 같은 다단계 폴리머의 용도이다.
- [0182] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물에 관하여, 조성물은
- [0183] a) 투명 폴리아미드 및
- [0184] b) 다단계 폴리머
- [0185] 를 포함하고,
- [0186] 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 한다:
- [0187]  $|k - l| \leq t$
- [0188] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].
- [0189] 바람직하게는  $t$  는 최대 7, 더 바람직하게는 최대 5, 보다 더 바람직하게는 최대 3 및 유리하게는 최대 1 이다.
- [0190] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은 1wt% 내지 80wt%, 바람직하게는 2wt% 내지 70wt%, 더 바람직하게는 3wt% 내지 50wt%, 유리하게는 3wt% 내지 30wt% 및 더 유리하게는 3wt% 내지 25wt% 의 다단계 폴리머를 포함한다.
- [0191] 투명 폴리아미드는 화학식 (1), 또는 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3b), 또는 화학식 (4) 에 따라서 선택된다.
- [0192] 바람직하게는 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은
- [0193] a) 투명 폴리아미드 및
- [0194] b) 유리 전이 온도가 0℃ 미만인 폴리머 (A1) 를 포함하는 하나의 단계 (A) 및 유리 전이 온도가 적어도 60℃ 인 폴리머 (B1) 을 포함하는 하나의 단계 (B) 를 포함하는 다단계 폴리머
- [0195] 를 포함하고,
- [0196] 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 한다:
- [0197]  $|k - l| \leq t$
- [0198] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의



비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].

- [0199] 투명 폴리아미드는 화학식 (1), 또는 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3b), 또는 화학식 (4) 에 따라서 선택된다.
- [0200] 유리 전이 온도가  $0^{\circ}\text{C}$  미만인 폴리머 (A1) 을 포함하는 하나의 단계 (A) 및 유리 전이 온도가 적어도  $60^{\circ}\text{C}$  인 폴리머 (B1) 를 포함하는 하나의 단계 (B) 를 포함하는 다단계 폴리머는 다단계 방법에 의해 수득된다.
- [0201] 바람직하게는 단계 (A) 동안 제조되는 유리 전이 온도가  $0^{\circ}\text{C}$  미만인 폴리머 (A1) 은 다단계 방법의 제 1 단계이다.
- [0202] 바람직하게는 단계 (B) 동안 제조되는 유리 전이 온도가  $60^{\circ}\text{C}$  초과인 폴리머 (B1) 은 다단계 방법의 단계 (A) 후에 제조된다.
- [0203] 더 바람직하게는 단계 (B) 동안 제조되는 유리 전이 온도가  $60^{\circ}\text{C}$  초과인 폴리머 (B1) 은 다층 구조를 갖는 폴리머 입자의 외부층이다.
- [0204] 다단계 폴리머의 바람직하고 유리한 변형 및 다단계 방법에 의해 수득되는 폴리머의 제조 방법은 앞에 정의한 바와 동일하다.
- [0205] 폴리머 (A1) 및 (B1) 각각을 포함하는 각각의 단계 (A) 및 (B) 는 앞에 정의한 바와 동일하다.
- [0206] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은  $23^{\circ}\text{C}$  에서의 샤르피에 따른 노치 충격 강도가 적어도  $30\text{ kJ/m}^2$  , 바람직하게는 적어도  $40\text{ kJ/m}^2$  및 더 바람직하게는 적어도  $50\text{ kJ/m}^2$  이다.
- [0207] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은  $2\text{ mm}$  두께의 시트에 대한  $560\text{ nm}$  에서의 광 투과율이 적어도 75%, 바람직하게는 적어도 80% 및 더 바람직하게는 적어도 88% 이다.
- [0208] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은  $2\text{ mm}$  두께의 시트에 대한 헤이즈가 최대 30%, 바람직하게는 최대 20% 및 더 바람직하게는 최대 10% 이다.
- [0209] 본 발명의 또 다른 양태는 조성이 하기 식을 충족시키는 것을 특징으로 하는 폴리머 조성물의 제조 방법으로서, 투명 폴리아미드 PA 와 다단계 폴리머를 블렌딩하는 단계를 포함하는 폴리머 조성물의 제조 방법이다:
- [0210]  $|k - l| \leq t$
- [0211] [식 중,  $k$  는 폴리아미드 PA 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고,  $l$  은 다단계 폴리머 중 방향족기의 mol% 의 비를 나타내고, 파라미터  $t$  는 최대 10 임].
- [0212] 투명 폴리아미드는 화학식 (1), 또는 화학식 (2) 및/또는 화학식 (3b), 또는 화학식 (4) 에 따라 선택된다.
- [0213] 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리머 조성물은 다단계 방법에 의해 수득되는 다단계 폴리머를 1wt% 내지 80wt%, 바람직하게는 2wt% 내지 70wt%, 더 바람직하게는 3wt% 내지 50wt%, 유리하게는 3wt% 내지 30wt%, 더 유리하게는 3wt% 내지 25wt% 포함한다.
- [0214] 본 발명에 따른 폴리아미드 폴리머 조성물은 제한되지 않는다. 오히려 폴리아미드 조성물에 대한 모든 현재의 첨가제가 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 첨가제는 무기 및 유기 안정제, 특히 항산화제, 오존분해방지제, 광보호제, UV 안정제, UV 흡수제 또는 UV 차단제, 윤활제, 착색제, 마킹제, 안료, 카본 블랙, 흑연, 티타늄 디옥사이드, 아연 술피드, 아연 옥사이드, 바륨 술피드, 탄소 섬유, 유리 섬유, 유리 비드, 탄소 나노튜브, 광색제, 대전 방지제, 몰드 이형제, 광학 증백제, 할로젠-함유 난연제, 무(無)할로젠 난연제, 천연층 실리케이트, 합성층 실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0215] 본 발명의 추가 양태는 투명 물품의 제조를 위한 폴리아미드 폴리머 조성물의 용도이다.
- [0216] 본 발명의 또 다른 양태는 충격 개질된 사출 성형 화합물을 위한 폴리아미드 폴리머 조성물의 용도이다.
- [0217] 본 발명의 추가 양태는 상기 기재한 바와 같은 폴리아미드 폴리머 조성물로 구성된 적어도 하나의 영역 또는 하나의 층을 갖는 투명 물품이다. 이는 특히 바람직하게는 성형물, 포일, 프로파일, 튜브, 할로우 바디, 또는 광학적 가변 필터, 또는 광학 렌즈, 바람직하게는 안과용 렌즈, 특히 바람직하게는 스펙트럼 필터 효과를 갖는 부재, 예를 들어 안경 렌즈, 태양 렌즈, 교정 렌즈, 광학 필터, 검사 안경, 스포츠 고글 또는 스키 고글의 형태, 차양, 보안경, 사진 기록, 유량계, 광열 디스크, 디스플레이, 광학 데이터 저장소, 하우징 또는 하우징 부품, 특히 면도기, 제모기, 측정 장치, 또는 건물 또는 차량 내 창문용, 또는 장식용 부재 또는 구조적 부재,

예를 들어 안경테 또는 안경 다리의 형태, 장난감, 또는 운동화의 일부 형태, 또는 골프 장비 특히 골프 공, 또는 커버, 특히 휴대폰 케이스 형태, 전자기기의 일부, 기억 매체, 적외선 키, 이동가능한 재생 장치, 개인 휴대 정보 단말기, 스마트폰, 코팅, 특히 포장재, 장식품, 또는 스포츠 장비의 코팅, 또는 클래딩, 바람직하게는 자동차 분야에서의 클래딩이다.

[0218] 물품은 색, 특히 색 구배, 반사 방지 코팅, 스크래치-방지 코팅, 광학-필터 코팅, 편광 코팅, 산소-차단 코팅, 또는 이들 코팅의 조합을 가질 수 있다.

[0219] 본 발명은 또한 상기 기재한 바와 같은 폴리아미드 폴리머 조성물의 제조 방법을 제공한다. 방법은 특히 펠렛 형태의 호모폴리아미드 및/또는 코폴리아미드, 및 또한 분말, 과립, 압축된 분말 또는 마스터배치 형태의 다단계 폴리머를 혼합하고, 이들을 220℃ 내지 350℃ 범위의 용융물 온도를 갖는 압출기에서 성형하여 압출물을 수득하고, 적합한 펠렛화기로 절단하여 펠렛을 수득하고, 바람직하게는 압출기 상의 용융물 필터를 사용하여 투명 성형물을 위한 성형 조성물로부터 오염물을 제거하는 것을 포함하는 것이며, 적합한 용융물 필터는 시트 형태 또는 캔들 필터 형태로 체로부터 구성될 수 있는 것들이며, 배합 방법 동안, 성형 조성물의 개질에 바람직한 첨가제, 예를 들어 가공 안정제, 색 안료, UV 흡수제, 열 안정제, 난연제, 기타 투명 폴리아미드를 첨가할 수 있다.

[0220] 본 발명은 또한 상기 기재한 바와 같은 폴리아미드 폴리머 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0221] 폴리아미드 성형 화합물의 제조를 위해, 성분은 예를 들어 일축 또는 이축 압출기 또는 스크류 혼련기와 같은 통상의 배합기에서 혼합된다. 이에 의하여, 성분은 개별적으로 공급물에 계량되거나 건조 블렌드의 형태로 공급된다. 방법은 특히 펠렛 형태의 호모폴리아미드 및/또는 코폴리아미드, 및 또한 분말, 과립, 압축된 분말 또는 마스터배치 형태의 다단계 폴리머를 혼합하는 것을 포함하는 방법이다.

[0222] 첨가제는 바로 또는 마스터배치의 형태로 사용될 수 있다. 마스터배치의 캐리어 물질은 바람직하게는 폴리올레핀 또는 폴리아미드에 관한 것이다. 폴리아미드 중에서, 특히 PA 6, PA 12, PA11, 또는 본 발명에 기재된 폴리아미드 또는 코폴리아미드가 적합하다.

[0223] 건조 블렌드 제조를 위해, 건조된 과립 및/또는 가능하게는 추가의 첨가제가 함께 혼합된다. 이 혼합물은 텀블 혼합기, 드럼 후프 혼합기 또는 텀블 건조기를 사용하여 10-40 분 동안 균질화된다. 수분의 흡수를 회피하기 위해, 이는 건조 보호 기체 하에 실현될 수 있다.

[0224] 배합은 이축 압출기 COPERION ZSK 26 MC 에서 220℃ 내지 310℃ 의 설정 실린더 온도에서 실현된다. 노즐 앞에서, 진공을 적용할 수 있거나 대기에서의 탈기를 수행할 수 있다. 용융물은 바람직하게는 압출기 상의 용융물 필터를 사용하여 투명 성형물을 위한 성형 조성물로부터 오염물을 제거하여, 적합한 펠렛화기에 의해 압출, 냉각 및 절단되며, 적합한 용융물 필터는 시트 형태 또는 캔들 필터 형태로 체로부터 구성될 수 있는 것들이다. 과립은 12-24 시간 동안 80 내지 120 °C 에서 질소 하에 또는 진공에서 건조되어 물 함량이 0.1 wt% 미만에 도달하도록 한다.

[0225] 본 발명은 또한 상기 기재한 바와 같은 폴리아미드 성형 조성물을 압출 방법, 사출 블로우 성형 방법, 사출 성형 방법, 또는 인-몰드-코팅 방법으로 성형하여, 물품을 수득하는 것을 포함하는, 상기 기재한 바와 같은 물품의 제조 방법을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0226] [방법]

[0227] 본 발명에 기재된 폴리아미드 폴리머 조성물로부터의 시험 샘플을 사출 성형기 ENGEL VC 500/160 TECH 에서 제조하였다. 270 °C 내지 300 °C 의 실린더 온도를 사용하였다. 몰드 온도는 65 °C 였다. 광 투과율 및 헤이즈 측정에 사용되는 플레이트의 경우, 폴리싱된 몰드를 사용하였다.

[0228] 폴리아미드의 유리 전이 온도

[0229] 폴리아미드의 유리 전이 온도 Tg 는 20 K/min 의 가열 속도에서 ISO 11357-2/2013 표준에 따라 TA Q2000 장치를 사용하여 펠렛에서 측정하였다.

[0230] 다단계 폴리머의 유리 전이 온도

[0231] 다단계 폴리머의 유리 전이 온도 (Tg) 는 열 기계적 분석을 실현할 수 있는 장비로 측정하였다.

Rheometrics Company 가 제안한 RDAII "RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER" 를 사용하였다. 열 기계적 분석은 온도, 적용된 스트레인 (strain) 또는 변형의 함수로 샘플의 점탄성 변화를 정확하게 측정한다. 장치는 온도 변화의 제어 프로그램 동안 스트레인을 고정시키면서 샘플 변형을 연속적으로 기록한다. 온도의 함수로, 탄성 모듈러스 ( $G'$ ), 손실 모듈러스 및 탄젠트 델타를 도출하여 결과를 수득하였다. 탄젠트 델타의 미분값이 0 일 때,  $T_g$  는 탄젠트 델타 곡선에서 관측되는 보다 높은 온도 값이다.

- [0232] 폴리아미드 조성물의 인장 모듈러스는 ISO 시편 : ISO/CD 3167, 유형 A1, 170x20/10x4 mm, 23 °C 의 온도에서 ISO 527-2/2012 표준에 따라 측정하였다.
- [0233] 샤르피에 따른 노치 충격 강도는 ISO 시편 : ISO/CD 3167, 유형 B1, 80x10x4 mm, 23 °C 및 -30 °C 의 온도에서 ISO 179-2/1997/\*eA 표준에 따라 측정하였다.
- [0234] 광 투과율
- [0235] 광 투과율은 분광광도측정기 Konica-Minolta CM-3610A 에서, 표준 ASTM D 1003/1997 에 따라, 두께 2 mm 의 플레이트 100x100 mm 에서, 560 nm 에서 광원 D65 를 사용하여 측정하였다. 투과율은 조사 광량의 % 로 표시된다.
- [0236] 헤이즈
- [0237] 헤이즈 값은 분광광도측정기 Konica-Minolta CM-3610A 에서, 표준 ASTM D 1003/1997 에 따라, 두께 2 mm 의 플레이트 100x100 mm 에서, CIE 표준 광원 유형 C 를 사용하여 측정하였다. 헤이즈 값은 조사 광량의 % 로 표시된다.
- [0238] **[실시예]**
- [0239] 원료
- [0240] PA1 은 물비가 10/90 이고  $T_g$  가 150 °C 인 화학식 (2) 기반의 코폴리아미드 PA 11/B.10 이다. PA1 은 방향족 단위를 함유하지 않는다.
- [0241] PA2 는 물비가 35/20/45 인 화학식 (4) 기반의,  $T_g$  가 170°C 인 코폴리아미드 PA 12/B.I/B.T 이다.
- [0242] 다단계 충격 개질제 (IM) 는 US 2009/149600 또는 EP 0722961 에 따라 합성될 수 있다.
- [0243] 실시예 1 및 2 의 제 1 다단계 충격 개질제는 US 2009/149600 에 기재된 합성에 따라 제조하였다. 다단계 폴리머는 스티렌 또는 방향족 단량체 단위를 포함하지 않는 다단계 폴리머 MBS1 을 수득하기 위해, 제 1 단계로서 US2009/149600 의 실시예 1 및 제 2 단계로서 실시예 6 에 따라 합성하였다.
- [0244] 실시예의 제 2 다단계 충격 개질제는 약 33wt% 스티렌 또는 방향족 단량체 단위를 포함하는 다단계 폴리머 MBS2 를 수득하기 위해, EP 0722961 에 따라 제조하였다.
- [0245] 비교예 1 은 충격 개질되지 않은 코폴리아미드 PA1 이다.
- [0246] 실시예 1 은 화합물 PA1 중 5wt% 의 MBS1 을 포함하는 화합물이다.
- [0247] 실시예 2 는 PA1 중 10wt% 의 MBS1 을 포함하는 화합물이다.
- [0248] 실시예 3 은 PA1 중 15wt% 의 MBS1 을 포함하는 화합물이다.
- [0249] 비교예 2 는 충격 개질되지 않은 코폴리아미드 PA2 이다.
- [0250] 실시예 4 는 PA2 중 5wt% 의 MBS2 를 포함하는 화합물이다.
- [0251] 실시예 5 는 PA2 중 10wt% 의 MBS2 를 포함하는 화합물이다.
- [0252] 실시예 6 은 PA2 중 15wt% 의 MBS2 를 포함하는 화합물이다.

[0253] 표 1 폴리아미드 PA1 및 MBS1 을 포함하는 조성물의 특성

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
	PA1	PA1	PA1	PA1
조성물 중 다단계 폴리머 MBS1 의 Wt%	0	5	10	15
23°C 에서의 내충격성 / [kJ/m <sup>2</sup> ]	10	25	35	54
-30°C 에서의 내충격성 / [kJ/m <sup>2</sup> ]	8	13	21	44
인장 모듈러스 [MPa]	1690	1630	1518	1421
헤이즈 [%]		4.6	8.9	13.6
광 투과율 [%]	90.5	88.9	87.3	86.2

[0254]

[0255] 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 3 의 내충격성은 상당히 증가했지만, 모듈러스, 광 투과율 및 헤이즈의 감소는 허용 가능하다.

[0256] 표 2 폴리아미드 PA2 및 MBS2 를 포함하는 조성물 조성의 특성

	비교예 2	실시예 4	실시예 5	실시예 6
	PA2	PA2	PA2	PA2
조성물 중 다단계 폴리머 MBS2 의 Wt%	0	5	10	15
23°C 에서의 내충격성 / [kJ/m <sup>2</sup> ]	15	32	43	37
-30°C 에서의 내충격성 / [kJ/m <sup>2</sup> ]	15	20	21	19
인장 모듈러스 [MPa]	2100	1930	1901	1697
헤이즈 [%]	0.6	4.7	11.9	15.6
광 투과율 [%]	90.9	88.9	87.7	87.0

[0257]

[0258] 본 발명에 따른 실시예 4, 5 및 6 의 내충격성은 상당히 증가하지만, 모듈러스, 광 투과율 및 헤이즈의 감소는 허용 가능하다.