



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년10월26일  
(11) 등록번호 10-0990277  
(24) 등록일자 2010년10월20일

(51) Int. Cl.  
C08L 79/02 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-0132334  
(22) 출원일자 2006년12월22일  
심사청구일자 2008년12월13일  
(65) 공개번호 10-2007-0066974  
(43) 공개일자 2007년06월27일  
(30) 우선권주장  
05 028 288.8 2005년12월23일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP0469693 A

(73) 특허권자  
이엠에스-케미 에이지  
스위스 씨에이치-7013 도마트/이엠에스, 라이세노  
에르 스트라쎄  
(72) 발명자  
호프만, 보스  
스위스 씨에이치-7013 도마트/이엠에스 바이아 쿤  
크라스 4  
스토펠만, 게오르그  
스위스 씨에이치-7402 보나두즈 가사 샤블렌 2  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박중만

전체 청구항 수 : 총 19 항

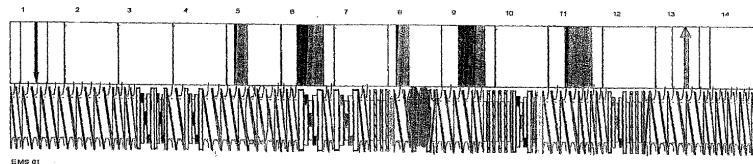
심사관 : 이상우

**(54) 성형 화합물 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

열가소성수지 매트릭스로서 30~80 중량%의 폴리아미드와, 10~69 중량%의 에틸렌 공중합체와 에틸렌-공중합체-중합체 골격 위에  $\alpha$ ,  $\beta$  에틸렌-불포화된 모노- 및/또는 디카르복실산 또는 그의 유도체의 그래프팅에 의하여 얻어진 화합물로부터 선택되는 1~10 중량%의 친화제를 함유하는 상기 열가소성수지 매트릭스에 결합되고, 교차-결합되고 분산된 탄성중합체상을 포함하는 성형 화합물.

**대표도**



실린더 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
화합물 생성의 온도 (°C)	120	180	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	200	200	200

30/25 5 x 5/54  
2 x 30/25  
KB46/54  
KB46/54  
5/54  
KB46/54  
4 x 5/54  
2 x 30/25  
KB46/72  
30/25  
KB46/72  
30/25  
3 x TMC 22.5/18  
KB46/18 U  
5/54  
KB46/54  
30/18 U  
2 x 5/54  
30/25  
5 x TMC 22.5/18  
KB46/54  
KB46/72 U  
2 x 5/54  
30/25  
30/18  
30/25  
KB46/54  
3 x TMC 22.5/18  
30/18 U  
2 x 5/54  
5 x 30/25

(72) 발명자

**케르데츠, 자노스**

독일 데-65719 호프하임 임 람게반 27

**프리츠, 한스-제랄드**

독일 데-73066 유흥겐 고텐베그 10

**진, 판**

독일 데-70569 슈트트가르트 뵘블링거 스트라쎬  
398

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

열가소성수지 매트릭스로서 30~80 중량%의 폴리아미드와,

10~69 중량%의 에틸렌 공중합체와 에틸렌-공중합체-중합체 골격에  $\alpha, \beta$  에틸렌-불포화된 모노 또는 디카르복실산 또는 그의 유도체의 그래프팅에 의하여 얻어진 화합물로부터 선택되는 1~10 중량%의 친화제를 함유하는, 상기 열가소성수지 매트릭스에 결합되고, 교차-결합되고 분산된 탄성중합체상을 포함하는 성형 화합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 친화제는 성형 화합물에 대하여 1~7 중량%가 첨가되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 교차-결합되고, 분산된 탄성중합체상의 평균 입자 직경은 0.2~3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 분산된 탄성중합체 상의 교차-결합은 라디칼적으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 교차-결합은 "인-시튜"로 수행되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 과산화물-개시된 라디칼 교차-결합이 수행되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 분산된 탄성중합체상의 교차-결합은 방사선의 도입에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체는 에틸렌 비닐아세테이트(EVA)인 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 중합체 골격상의 그래프팅을 위한 유리체는 말레익 안하이드라이드(MAH), (메타)아크릴산, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 그리고 메틸(메타)아크릴레이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 부분적으로 결정성의 폴리아미드가 폴리아미드로서 사용되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 폴리아미드는 PA 6, PA 66, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 9T, PA 6T, PA 6I, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 이들의 혼합물 또는 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 체적 농도비  $\lambda_3 = \Phi_{DP} / \Phi_{CP}$ , 그리고

복합 점도비  $\lambda_1 = \eta_{DP} / \eta_{CP}$  가  $\lambda_3 / \lambda_1 < 1$ 의 관계에 있고,

DP는 분산을 CP는 연속상을 나타내는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 적어도 어느 한 항에 따른 폴리아미드, 공중합체 그리고 친화제가 혼합장치에서 혼합되어 분산된 탄성중합체상의 교차-결합이 수행되는 것을 특징으로 하는 성형 화합물의 제조방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 혼합장치는 롤러, 멀티롤러 장치, 용해기, 인접 혼합기 또는 혼합 사출성형기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 혼합장치로 트윈-스크류 사출성형기가 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 17**

제14항에 있어서, 상기 교차-결합은 성형 화합물의 유리체에 라디칼 개시제를 첨가함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 18**

제14항에 있어서, 상기 교차-결합은 성형 화합물의 형성 동안이나 형성 후에 방사선의 도입에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제13항 중 적어도 어느 한 항에 있어서, 상기 성형 화합물을 성형용품의 제조에 사용하는 것을 특징으로 하는 성형 화합물.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0004] 본 발명은 열가소성수지수지 매트릭스 및 상기 열가소성수지 매트릭스에 결합된, 교차결합되고, 분산된 탄성중합체상(elastomer phase)을 포함하는 성형 화합물에 관한 것으로서, 상기 교차결합된 탄성중합체상은 에틸렌 공중합체와, 그래프트(grafted) 에틸렌 공중합체를 기본으로 하는 친화제(compatibility agent)를 또한 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 유형의 성형 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0005] 열가소성수지 매트릭스와 분산 탄성중합체상을 포함하는 열가소성수지 성형 화합물은 종래 기술로부터 잘 알려져 있다. 이들 물질의 성질은 특히 분산 탄성중합체상에 의하여 결정된다.
- [0006] 독일특허 DE 103 45 043 A1에서, 마이크로겔을 함유하는 조성물이 개시되어 있고, 이 조성물은 열가소성수지상, 즉 열가소성수지 물질과, 분산상으로서 교차결합된 마이크로겔을 포함하고, 이들 마이크로겔은 방사 효과에 의하여 교차결합되지 않았다. 마이크로겔의 교차결합은 매트릭스 내의 삽입에 앞서 이루어진다.
- [0007] 독일특허 DE 103 45 043 A1에서, 열가소성수지 물질 내에 마이크로겔이 삽입됨으로써 열가소성수지 탄성중합체

조성물이 얻어지고, 상기 탄성중합체 조성물에서 분산된 상의 형태학적 조절은 상기 물질의 제조로부터 공간적으로 그리고 일시적으로 분리된다.

[0008] 독일특허 EP 0 469 693 A2에서, 내충격성 폴리아미드 성형 화합물이 또한 개시되고, 이 성형 화합물은 열가소성수지 매트릭스, 즉, 부분 결정성의 폴리아미드와 분산상으로서의 에틸렌 공중합체로부터 구성된다. 여기에서는 분산 탄성중합체 상의 교차결합은 언급되지 않았다.

[0009] 그러나, 종래 기술에 설명된 열가소성수지 성형 화합물은, 그들의 물리적 성질, 특히 화학적 저항에 대하여, 여기서는 특히 가능한 낮은 오일 팽창(oil swelling)에 대하여, 여전히 적절한 결과를 갖지 않는다는 것이 밝혀졌다. 가능한 낮은 오일 팽창은 많은 응용 경우에, 특히 자동차 분야, 오일- 또는 휘발유-전도 시스템에서 중요하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 물리적 성질, 특히 오일 팽창에 대하여 종래 기술로부터 알려진 성형 화합물보다 우수한 성질을 갖는 신규한 열가소성수지 성형 화합물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 열가소성수지 성형 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011]

### 발명의 구성 및 작용

[0012] 상기한 본 발명의 목적은 성형 화합물에 대한 특허청구범위 제1항의 특징과 제조방법에 대한 제14항의 특징에 의하여 달성된다. 종속항들은 본 발명의 유리한 이점들을 보여준다.

[0013] 본 발명에 따르는 성형 화합물은, 열가소성수지 매트릭스에 결합된, 교차결합되고 분산된 탄성중합체상을 갖는 것을 특징으로 한다. 따라서, 본 발명에서는 상기 교차결합되고, 분산된 탄성중합체상은, 10~69 중량%의 에틸렌 공중합체와, 에틸렌-공중합체-중합체 골격 위에  $\alpha$ ,  $\beta$  에틸렌-불포화된 모노- 및/또는 디카르복실산 또는 그의 유도체의 그래프팅에 의하여 얻어진 화합물로부터 선택되는 1~10 중량%의 친화제를 함유하는 것이 필수적이다. 상기 성형 화합물에 각각 관련되는 표시된 중량에서 본 발명의 실질적인 중요성은 친화제에 있다.

[0014] 폴리아미드의 농도는 30~80 중량%, 바람직하게는 40~60 중량%, 특히 바람직하게는 45~55 중량%이다.

[0015] 상기 기술한 바와 같이, 결합되고, 교차-결합되고 분산된 탄성중합체상을 갖는 성형 화합물은 그 물리적 성질에서, 특히 오일 팽창에 대하여 종래 기술에서 알려진 것에 대하여 현저한 방법으로 우수하다는 것이 밝혀졌다. 또한, 본 발명에 따르는 성형 화합물의 충격강도, 파괴응력, 탄성률 및 파괴신장율과 같은 다른 물리적 성질이 결과적으로 비우호적으로 영향을 받지 않는다는 것은 놀라운 사실이다.

[0016] 따라서, 본 발명에 따르는 성형 화합물의 경우, 상기 친화제에 대하여 표시된 중량비가 유지되어야 하는 것은 필수적이다. 함량이 너무 많으면, 즉 함량이 10 중량%를 넘으면, 명백하게 상기 폴리아미드상의 교차-결합을 초래하고, 그 결과 분산된 탄성중합체상은 더 큰 입자를 갖고, 이는 오일 팽창의 증가를 초래한다. 적은 함량, 즉 함량이 1 중량% 이하이면, 마찬가지로 만족스럽지 않은 결과를 초래한다. 따라서, 본 발명에 따르는 성형 화합물의 경우, 친화제는 1~7 중량%, 특히 바람직하게는 1~5 중량%의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0017] 폴리아미드-탄성중합체 혼합물에서, 친화제의 일부는 분산 탄성중합체상과 연속적인 폴리아미드상 내에 모두 존재한다. 두 상에서, 화학적 연결은 서로 독립적으로 일어난다. 탄성중합체상에서, 연결은 라디칼 교차-결합의 구조 안에서 일어나고, 반면에 폴리아미드상에서는, 친화제의 그래프팅된 기능성 그룹은 폴리아미드 말단(end) 그룹과 반응한다. 또한, 분산상의 표면에 존재하는 친화제의 기능성 그룹은 폴리아미드 매트릭스 말단 그룹과 반응한다. 마지막으로 언급한 반응은 두 상의 좋은 결합을 확실하게 하고, 이는 원하는 성질의 생성을 위하여 요구된다.

[0018] 상기 기술한 바와 같이, 본 발명에 따르는 성형 화합물에서, 표시된 중량이 친화제에 대하여 유지되면, 분산상에 대하여 균일한 입자 직경이 달성되고, 상기 직경은 0.2~3  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 본 발명에 따르는 성형 화합물의 우수한 특성은 표시된 0.2~3  $\mu\text{m}$ 의 범위, 바람직하게는 0.5~3  $\mu\text{m}$ 의 범위의 상기 분산상의 균일한 입자 크기 분포에 분명하게 기인한다. 따라서, 입자 크기의 조절은, 상기에서 언급한 바와 같이, 물질에 대한 친화제의 첨가량에 의하여 영향을 받는다.

[0019] 더욱이, 입자 크기는 공정변수 및, 다음에서 언급되듯이 혼합물의 생성 동안의 유동학적 조건에 의하여 영향을 받는다.

[0020] 따라서, 형태학적 조절에 대하여 큰 중요성은 폴리아미드/탄성중합체의 점도비에 있다. 특성비  $\lambda_3/\lambda_1$ 의 크기가 중요하다:

[0021] 
$$\lambda_3 = \Phi_{DP} / \Phi_{CP}, \text{ 그리고}$$

[0022] 
$$\lambda_1 = \eta_{DP} / \eta_{CP}$$

[0023] 여기서  $\lambda_3$ 는 체적농도비를 그리고  $\lambda_1$ 은 복합 점도비를 나타낸다. DP는 분산(탄성중합체)을 CP는 연속상(폴리아미드)을 나타낸다.

[0024] 폴리아미드와 에틸렌 공중합체의 점도가 정확한 비율로 있으면, 대표적인 전단 속도는 혼합 원소 및 반죽 블록과 스크류 디자인의 적절한 선택에 의하여 찾아낼 수 있고, 이 속도는 주어진 조건 하에서 탄성중합체상의 충분한 분산을 가능하게 한다. 특성비가  $\lambda_3/\lambda_1 < 1$  이면, 연속 PA(폴리아미드) 매트릭스 내에 미소 분산 분포된 상으로서 상기 공중합체를 함유하는 2상 시스템이 형성된다.

[0025] 동적 교차-결합 동안에, 평행하게 진행되는 교차-결합 과정으로 인하여 탄성중합체상의 점도가 일정하게 증가되는 것이 항상 유지되어야 한다. 반면에, 체적 농도비는 이 과정에서 일정하게 유지되고, 점도비는 분산 분포된 상의 교차-결합으로 인하여 더 큰 값으로 변화된다. 조건  $\lambda_3/\lambda_1 < 1$ 이 이 과정의 시작시에 이미 이행되었으면, 좋은 분산을 위한 전제조건은 심지어는 더 많이 개선되고, 즉, PA 매트릭스 내에서 미세하고, 미소 분산 분포되고 더 많이 교차-결합된 탄성중합체상의 입자를 얻는 것이 더 쉽다.

[0026] 샘플의 유동학적 조사를 위하여, 리오메트릭스(Rheometrics) DSR 800 타입의 회전점도계(rheometer)가 사용되었다.

[0027] 저장 및 손실율과 복합점도는  $10^{-2}$  내지  $10^3$  (rad/s) 사이의 주파수 범위에서 각각 일정한 온도(200~250 °C)에서 판단되었다.

[0028] 복합점도를 결정하기 위한 방법은 다음에서 발견된다:

[0029] Flow behaviour of materials and material mixtures, Huthig & Wepf Press Basel-Heidelberg-New York, 1986.

[0030] 본 발명에 따르는 성형 화합물들은 교차-결합되고, 미소 분산된 탄성중합체상을 함유하고, 이 상은 적어도 60%, 바람직하게는 적어도 80%, 그리고 특히 바람직하게는 90% 이상의 겔분율(gel proportion)을 가진다.

[0031] 그래프팅에 의하여 입수할 수 있는 친화제의 겔분율은 바람직하게는 5% 미만, 특히 바람직하게는 1% 미만이다.

[0032] 본 발명에 따르는 성형 화합물은 분산 탄성중합체상의 교차-결합이 근본적으로 "인-시튜(in-situ)"로 생성되는 방식으로 바람직하게 얻어질 수 있다. 이 목적을 위하여, 유리체(educts), 즉 바람직하게는 라디칼 개시제(radical initiator)를 갖는 폴리아미드, 에틸렌 공중합체 및 친화제는 과산화물 개시제(peroxide initiator)와 혼합되고, 그리고 교차-결합이 상기 혼합 동안에 수행된다. 선택적으로, 상기 유리체, 즉 폴리아미드, 공중합체 및 친화제 만이 먼저 혼합되고, 그리고 교차-결합이 상기 혼합 동안에 또는 입자 형성의 말미에서 또는 성형부 형성 동안에 에너지가 풍부한 방사선의 도입에 의하여 이어서 실행된다.

[0033] 재료의 관점에서, 본 발명은 폴리아미드에 대하여 이 분야의 기술에서 잘 알려지고, 열가소성수지 매트릭스를 생성하기에 적합한 모든 폴리아미드를 포함한다.

[0034] 폴리아미드(PA)로서, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 락탐 또는 4~18개의 탄소원자, 바람직하게는 6~12개의 탄소원자를 갖는  $\omega$ -아미노 카르복실산, 또는 중축합물 (polycondensates)이 사용되고, 중축합물은 4~44개의 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복실산, 8~24개의 탄소원자를 갖는 시클로지방족 디카르복실산 그리고 8~20개의 탄소원자를 갖는 방향족 디카르복실산을 포함하는 그룹으로부터 적어도 하나의 디카르복실산과 결합하여, 4~18개의 탄

소원자를 갖는 지방족 디아민 그룹, 7~22개의 탄소원자를 갖는 시클로지방족 디아민의 그룹으로부터 적어도 하나의 디아민의 중축합으로부터 얻어질 수 있다.

- [0035] 상기  $\omega$ -아미노 카르복실산 또는 락탐은  $\epsilon$ -아미노카프로산( $\epsilon$ -aminocaproic acid), 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산,  $\epsilon$ -카프로락탐, 에난톨락탐(enantholactam), 라우린락탐으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 중합체 또는 중축합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0036] 본 발명에 적합하고 디카르복실산과 결합되는 디아민은, 예를 들어, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(p-아미노시클로헥실)메탄, m- 또는 p-크실렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 2-메틸-1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸이고, 그리고 디카르복실산은 석신산, 글루타르산, 아디핀산, 수베린산(suberic acid), 피멜린산(pimelic acid), 옥탄디옥산(octanedioic acid), 아제라인산(azelaic acid), 세바신산(sebacic acid), 도데칸디카르복실산, 옥타데칸디카르복실산, 4-시클로헥산디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌디카르복실산으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.
- [0037] 본 발명에 따르는 성형 화합물들을 위한 (코)폴리아미드의 구체적인 예는, PA 6, PA 66, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 6T, PA 6I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 12I, 사용된 상기 단량체를 기본으로 하는 이들의 공중합체 또는 혼합물을 포함하는 그룹으로부터의 호모- 또는 코폴리아미드이다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따르면, PA 12T/12, PA 10T/12, PA 12T/106 및 PA 10T/106 의 폴리아미드도 바람직하다. 또한, 예를 들어 PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA MACMI, PA MACMT, PA 66/6I/6T, PA MXD 6/6, PA 6T/66, PA 6/6T, PA 6/6I, PA 6T/6I, PA 6I/6T 또는 이들의 혼합물도 마찬가지로 선호되는 성형 화합물이다.
- [0039] 그러나, 본 발명에 따르는 폴리아미드 성형 화합물은 또한 적어도 20%의 폴리아미드 성분의 비율 외에 추가적인 성분으로서 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리실록산, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴레메타크릴레이트 또는 폴리올레핀 단편을 함유하는 폴리아미드 블록 공중합체를 함유한다. 이러한 중합체류의 대표적인 것으로서, 폴리에테르아미드, 폴리에테르에스테르아미드 그리고 폴리에스테르아미드가 언급될 수 있고, PA 12가 폴리아미드 단편으로서 특히 바람직하다.
- [0040] 에틸렌 공중합체의 경우, 바람직하게는 프로펜, 부텐, 펜텐, 헥센, 옥텐, 데센, 운데센, 부타디엔, 스티렌, 아크릴로니트릴, 이소프렌, 이소부틸렌, (메타)아크릴산의 유도체, 비닐아세테이트, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로펜 및 2-클로로부타디엔이 공단량체(comonomers)로서 사용된다.
- [0041] 에틸렌 공중합체의 경우, 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(EVA)가 사용되는 것이 특히 바람직하다. 바람직하게는, EVA 공중합체는 20~80%, 바람직하게는 30~70%, 특히 40~60%의 비닐아세테이트 함량을 가진다. 또한 부분적으로 비누화된 EVA 공중합체가 사용될 수 있고, 여기서 비누화 정도는 최대 50%이다. EVA 공중합체는 또한 다른 공단량체를 포함할 수 있다.
- [0042] 에틸렌 공중합체를 기본으로 하는 친화제의 경우, 에틸렌에 대한 공단량체로서 바람직하게는 프로펜, 부텐, 펜텐, 헥센, 옥텐, 데센, 운데센, 부타디엔, 스티렌, 아크릴로니트릴, 이소프렌, 이소부틸렌, (메타)아크릴산의 유도체, 비닐아세테이트, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로펜 및 2-클로로부타디엔이 사용된다.
- [0043] 친화제에 대하여, 중합체 골격은 마찬가지로 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(EVA)인 것이 바람직하다. 적합한 그래프트 시약은 말레익 안하이드라이드, (메타)아크릴산, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 그리고 또한 메틸(메타)아크릴레이트이다. 이들 시약중 말레익 안하이드라이드(MAH)가 바람직하다. 폴리아미드-EVA 혼합물이 EVA 중합체 골격을 기본으로 하는 친화제로서 그리고 MAH가 그래프트 시약으로서 사용되는 경우, 친화제로서는 예를 들어, 유럽 듀폰사의 FUSABOND MC190D (0.76% MAH) 또는 MC250D (1.38% MAH)와 같은 상업적 MAH-그래프트 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체가 적합하다.
- [0044] BVA 공중합체 골격을 기본으로 하는 바람직한 친화제는 다음과 같은 바람직한 성질을 가진다:
- [0045] 비닐아세테이트 함량: >35 몰%
- [0046] MVI: (190°C/2.16 kg)>20



- [0047] 그래프트도: 0.2~3% (특히 0.5~1.5%)
- [0048] 겔분율: <5 %, 바람직하게는 <1 %.
- [0049] 물론, 본 발명에 따르는 열가소성수지 폴리아미드 성형 화합물은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 알려진 통상의 첨가제를 단독으로 또는 조합하여 추가로 함유할 수 있고, 이들 첨가제는 충격방지제, 이종(foreign) 중합체, 접착제, 내화제, 유리 및 탄소섬유와 같은 강화제, UV 또는 열안정화제, 내후 안정화제, 미네랄, 가공조제(processing aids), 결정화 촉진제 또는 억제제, 항산화제, 블록방지제(antiblocking agents), 윤활제, 성형이형제, 내염제, 염료, 착색제 그리고 카본 블랙 또는 그라파이트, 카본-나노피브릴 또는 박편 형태의 나노입자와 같은 표시재료 및 충전제로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 각각의 응용을 위하여 필요한 것으로서 폴리아미드를 위하여 알려진 모든 첨가제에 해당한다.
- [0050] 또한, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, AN- 및 ABS-중합체, 기능화된 코폴리올레핀 그리고 이오노머(ionomers)와 같은 다른 보통의 중합체가 특정 목적을 위하여 앞서 설명된 성형 화합물에 첨가될 수 있다.
- [0051] 또 다른 첨가제로서, 충격보강제가 본 발명에 따르는 열가소성수지 폴리아미드 성형 화합물들에 첨가된다. 이들은, 예를 들어, 낮은 유리 천이 온도의 폴리올레핀을 기본으로 하는 공중합체로서, 아크릴산을 포함하고 말레익 안하이드라이드로 그래프트될 수 있다. 특히, 에틸렌-프로필렌 코폴리올레핀 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 또는 아크릴레이트 고무와 같은 충격보강제가 여기에서 특히 언급될 수 있다.
- [0052] 바람직한 실시예에서, 성형 화합물은 나노스케일 충전제를 추가로 함유한다. 본 발명의 특별한 실시예에서, 나노스케일 충전제는 실리콘 디옥사이드 또는 실리콘 디옥사이드 하이드레이트 중 하나이다. 폴리아미드 성형 화합물 내에는, 특정 나노스케일 충전제가 일 실시예에서 균일하게 분산된 층-형상의 물질로서 존재한다. 매트릭스에의 삽입전에, 이들 충전제는 0.7~1.2 nm의 층두께와 5 nm에 이르는 광물층의 중간층 공간을 가진다.
- [0053] 본 발명은 또한 위에서 설명된 것과 같은 성형 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다(제14항).
- [0054] 본 발명에 따르는 방법은 성형 화합물을 제조하기 위한 유리체(edicts), 즉, 폴리아미드, 공중합체 그리고 또한 친화제가 혼합장치에서 혼합되고, 분산 탄성중합체상의 교차-결합이 수행되는 것을 특징으로 한다. 상기 분산 탄성중합체상의 교차-결합은 기본적으로 두 가지의 다른 방법으로 실행될 수 있다.
- [0055] 한편, 성형 화합물을 제조하기 위한 유리체, 즉 폴리아미드, 공중합체 그리고 또한 친화제의 첨가에 의하여, 라디칼 개시제, 바람직하게는 과산화물 개시제가 동시에 첨가되도록 상기 교차-결합을 수행하는 것이 가능하다. 제조과정 동안에 이러한 개시제의 첨가에 의하여, 분산 탄성중합체상의 교차-결합이 유효하게 될 뿐만 아니라 동시에 상기 탄성중합체상의 폴리아미드에 대한 결합이 유효하고, 즉 친화제가 그래프트된 기능성 그룹을 통하여 폴리아미드의 말단 그룹과 화학적으로 반응한다. 상기 분산상의 "인-시투" 교차-결합의 결과로서, 분산상의 균일한 입자 크기가 표시된 크기 범위, 즉 >0.2~3 μm의 크기, 바람직하게는 >0.5 μm~3 μm의 크기로 분명하게 달성된다. 본 발명에 따르는 방법에서 "인-시투" 반응의 결과로서, 위에서 보인 것처럼 균일한 입자 크기 분포가 달성되고, 이는 본 발명에 따르는 성형 화합물의 물리적 성질을 위하여 필수적이라는 것이 강조되어야만 한다.
- [0056] 대안으로서, 과산화물 개시제를 갖지 않고서 에너지의 도입에 의하여 해당 교차-결합을 달성하는 것도 가능하다. 이러한 변형의 장점은 교차-결합이 혼합과정 동안에 실행되고, 또한 중합체 과립 또는 성형부의 형성 후에만 수행될 수 있다는 사실에 있다. 본 발명에 따르는 방법의 경우, 롤러, 멀티롤러 장치, 용해기, 인접 혼합기(intimate mixers) 또는 혼합 사출성형기와 같은 모든 혼합장치가 기본적으로 혼합장치로서 적합하다. 그러나, 트윈-스크류 사출성형기가 혼합장치로서 바람직하고, 여기서 다시 낮은 나선의 그리고 또한 공간적으로 분리된 입자형태의 반죽 블럭을 가진 이송 요소를 갖는 트윈-스크류 사출성형기가 바람직하다. 그러한 트윈-스크류 사출성형기의 스크류 속도는 바람직하게는 150~400 min<sup>-1</sup>이다. 공급 구역의 온도는 120 °C 미만이어야 한다.
- [0057] 또한 본 발명은 열가소성으로 처리가능한 성형용품을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 성형 화합물의 사용과, 본 발명에 따르는 조성물로부터 얻어질 수 있는 성형용품에 관한 것이다.
- [0058] 이러한 유형의 성형용품의 예는: 플러그 연결, 댐핑(damping), 특히 진동 및 충격 댐핑 소자, 음향 댐핑 소자, 프로파일, 필름, 특히 댐핑 필름, 패키징 필름 또는 다층 패키징 필름의 개별적 층, 푸트 매트(foot mats), 신발 내피(shoe inserts), 부츠, 특히 스키 부츠, 스키 어퍼(ski uppers), 신발 밑창, 전자 부품, 전자 부품용 하우징, 도구, 장식용 성형용품, 복합재료 등을 포함한다.



[0059] 상기 성형용품은 특히 유체-전달 파이프 (가스 및/또는 액체), 특히 오일- 및 연료-전달 파이프, 자동차 산업 용 정전기 방지 마감재 및 용기를 갖는 파이프, 매끄럽고 울퉁불퉁한 파이프, 파이프 섹션, 파이프 연결 피스 (인렛, 벤딩, 필링, 디스차지), 유연성 호스, 호스를 연결하기 위한 피팅, 주름 파이프 및 매체-전달 파이프, 다층 파이프의 부품(외부, 중간, 내부층), 컨테이너, 컨테이너의 부품(예: 클로저), 다층 컨테이너의 개별층, 자동차 산업에서의 덮개 또는 크랭크 하우스링 부분, 유압 파이프, 브레이크 파이프, 브레이크액 용기, 냉각 파이프를 포함한다. 상기 성형 부품은 사출성형, 압출성형 또는 취입성형(blow-moulding)의 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0060] 이하 본 발명을 실시예와 도면을 참조하여 보다 상세히 설명한다.

[0061] 실시예

[0062] 메가컴파운더(ZSK 40)에 의한 PA12-EVA-혼합물 생성

[0063] PA12-EVA-혼합물 생성은 2단계의 방법의 구성으로 먼저 설명된다. 제1 부분 단계에서는 말레익 안하이드라이드(MAH)를 EVA 공중합체에 그래프팅시켜 친화제가 생성된다. 제2 부분 단계에서는 합성 고무상의 동적 교차-결합(dynamic cross-linkage)이 원하는 형태의 형상의 생성과 동시에 이루어진다.

[0064] 50:50의 PA12-EVA 질량 농도비와  $n=300 \text{ min}^{-1}$ 의 스크류 속도에 의하여 점도비를 이루어, 열가소성수지 탄성중합체 혼합물이 생성되고, 이는 연속된 PA12 매트릭스와 여기에 끼워진 고 교차-결합된 EVA 입자를 포함한다. PA12-EVA 상호 작용의 증대를 위하여, 사전 제조한 EVA-g-MAH가 친화제로서 구성 시스템에 첨가된다. PA12-EVA 혼합물은 베르너 앤드 플라이데러사(Coperion Werner & Pfleiderer)의 ZSK 40 L/D =56 형태의, 같은 방향으로 회전하는 트윈-스크류 압출기에 의하여 제조되었다. 사용된 중합체를 표 1에 상세히 나타내었다.

[0065] 실시예 1

[0066] 방법 단계 1: MAH와 EVA 공중합체의 그래프팅

[0067] 제1 방법 부분단계에서는 농축성 MAH의 EVA 공중합체로의 라디칼 그래프팅 반응이 일어난다. 본 공정의 공정변수를 표 2에 정리하였다. MAH와 2,5-디(t-부틸-퍼옥시)-2,5-디메틸헥산(DHBP)를 EVA와 함께 사전 혼합한다. 이 물질을 중량 측정시스템(gravimetric metering system)에 의하여 트윈-스크류 압출기 ZSK 25 - L/D = 44에 연속적으로 공급한다. 0.2 부의 DHBP를 2.0 부의 MAH에 첨가한다. 스크류 속도는  $150 \text{ min}^{-1}$ 이다.

[0068] 생성된 그래프트 공중합체를 표 1에 나타내었다.

[0069] 표 1

[0070] 사용된 중합체

중합체	밀도 ( $p_{20^\circ\text{C}}$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	융점 $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	과괴 응력 (MPa)	과괴 신장율 (%)	탄성율 (MPa)	쇼어 A (D)	MVI ( $\text{ml}/10$ $\text{min}$ )	특별 성질
레바멜트 500	약 1	40	5	1000	-	33 (A)	7.6 (230 $^\circ\text{C}$ /2.16 kg)	VA=50 $\pm$ 1.5 중 량%
글리라미드 L16A (PA12)	1.01	178	50	200-300	1100	70 (D)	65 (230 $^\circ\text{C}$ /2.16 kg)	NH2-말단 그룹=100 $\mu$ eq/g
EVA-g-MAH (실시예1)	0.96	50	5	1000	-	46 (A)	21 (190 $^\circ\text{C}$ /2.16 kg)	VA=40 $\pm$ 1.5 중 량%; MAH =0.7 중량%

[0072] VA=비닐아세테이트 농도; MAH=말레익 안하이드라이드

[0073] 표 2

[0074] EVA 공중합체의 그래프팅 반응을 위한 일반 하우징 요구 온도

[0075]

실린더 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
온도 프로파일(℃)	100	150	180	200	200	200	190	190	180	180	170

[0076] 저장율(storage modulus( $G'(\omega)$ )), 상실율(loss modulus( $G''(\omega)$ )) 및 복합 점도(complex viscosity ( $\eta^*(\omega)$ ))의 물리적 특성 함수를 포함하는 유동학 검사는, 2.0 % MAH 및 0.2% DHBP(MAH:DHBP = 10:1)로 얻어진 MAH 그래프트 EVA 공중합체는 여전히 열가소성수지 변형 거동을 보이므로 과산화물-개시된 EVA 사전 교차-결합이 일어나지 않음을 명료하게 나타낸다.

[0077] MAH 그래프트도의 결정

[0078] MAH 그래프트도(graft degree)는 EVA-g-MAH의 산소량을 결정함으로써(CHN 분석) 결정된다.

[0079]  $[O]_{total} - [O]_{EVA} = [O]_{\text{그래프트된 MAH}}$

[0080]  $[O]_{\text{그래프트된 MAH}} \times [(C + H)/O]_{MAH} = [C + H]_{\text{그래프트된 MAH}}$

[0081]  $MAH \text{ 그래프트도} = [MAH]_{EVA-g-MAH} = [O]_{\text{그래프트 MAH}} + [C+H]_{\text{그래프트 MAH}}$

[0082] 겔분율(gel proportion)의 결정

[0083] 교차-결합된 EVA상과 친화제 EVA-g-MAH의 겔분율은 클로로포름으로 고온 추출하여 결정한다. 또한, 샘플은 끓는 클로로포름에 15시간 동안 환류시키면서 추출한다. 용해되지 않은 분율을 분리시킨 다음에, 나머지 부분을 일정한 무게가 될 때까지 건조시키고 이어 무게를 측정한다. 최초 무게에 대한 불용성 잔류물의 무게 비율이 겔분율이고 이는 %형태로 표기한다.

[0084] 생성된 EVA-g-MAH의 그래프트도는 0.7 %이고, 겔분율은 1% 미만이다.

[0085] 실시예 2~4

[0086] 방법 단계 2: PA-EVA 가황물의 반응 친화성 및 동적 EVA 교차-결합 및 형상 생성

[0087] PA12-EVA 혼합물은 ZSK 40-L/D = 56 형태의, 같은 방향으로 회전하고 톱니바퀴가 촘촘히 연결되어 있는 트윈-스크류 압출기로 생성된다. 실제 이용되는 공정 개념의 경우, 반응성 친화공정(reactive compatibilisation process)이 혼합물 생성에 결합되어 일-단계의 공정을 이룬다. EVA-g-MAH와 PA12의 아미노 말단 그룹 사이의 결합 반응이나 PA12-EVA 혼합물의 분산상의 동적 교차-결합을 이루기 위해서, 적은 나선과 공간적으로 분리되고 과립화된 반죽 블록 세트를 갖는 이송 요소 (conveying element)를 설치한다.

[0088] 이러한 측정으로 인하여, 스크류 채널(screw channel)의 충전도와 압출기에서의 구성물의 체재시간(dwelling time)과 스크류의 전단 효과가 증가한다.

[0089] 도 1에는 혼합물의 생성에 전형적인 축 실린더 온도 프로파일과 사용한 스크류의 기하학적 구조를 나타내었다. 스크류 속도는  $290 \text{ min}^{-1}$ 이다. 공급 영역의 온도는 최대한 낮게 유지되어야 하고, 이는 교차결합제(cross-linking agent)가 고온에서는 증발하기 때문이다.

[0090] EVA 공중합체, 친화제(EVA-g-MAH)와 PA12를 압출기의 1번 영역에 2개의 중량 측정 시스템으로 중량적으로 공급한다. 압출기에 들어가는 교차결합제는 미량측정 (micrometering) 기기를 사용하여 측정하고, 기본 성분내의 과산화물의 자발적인 분해를 피하기 위하여 낮은 질량 온도( $160 \text{ }^\circ\text{C} < T_m < 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )로 균일하게 분포한다. 적당한

축 실린더 온도 프로파일의 선택에 의하여, 가소화(plastifying) 온도는 이송 방향으로 증가하고, 열적으로 개시된 과산화물의 분해가 시작된다. 분산상의 과산화물 개시로 인한 라디칼 가황화(vulcanisation)와 용융된 중합체 성분의 분리, 분포공정과 친화공정은 교차-결합된 세립 분산상태의 합성 고무상을 포함하는 중합체 혼합을 초래한다.

[0091] 탄성중합체상을 가장 작은 입자( $0.2 \leq d_p \leq 3.0 \mu\text{m}$ )로 계속 효과적으로 분리하거나 분산시키기 위하여, 교차-결합 반응이 고변형 응력과 변형속도 하에서 발생하여야 한다. 이러한 목적을 위한 공정과 방법변수는, 정밀하게 배치된 혼합 요소와 넓고 집중적인 반죽 블록 그리고 동시에 국부적 반응 특이성 질량 체제시간을 포함하는 모듈 형태의 스크류 설계에 의하여 얻어질 수 있다.

[0092] 실시예 2~4에서 사용된 중합체 - 글리라미드(Grilamid) L 16A와 레바멜트(Levameit) 500의 특성 점도비는  $\lambda_3/\lambda_1 = 0.7$  이다

[0093] 이러한 산출에서, 100 rad/s의 주파수에서의 복합 점도가 기본을 이룬다.

[0094] 표 3에는 실시예에 의하여 선택된 제제 배치를 열거하였다.

[0095] 교차-결합을 하지 않는 혼합물과 비교하면, PA12와 EVA를 포함하는 혼합물은 기계적 성질에 관하여 어떠한 불리함도 실질적으로 보여주고 있지 않다. 탄성율(modulus of elasticity), 파괴응력(breaking stress)과 파괴신장율(breaking elongation)은 같은 범위에 속하고 탄성중합체상의 교차결합도와는 거의 독립적이다. 대조적으로, EVA 영역의 교차결합도가 커질수록 오일의 팽창이 현저하게 감소한다. EVA 량을 동일하게 하면, 혼합물의 팽창도(swelling degree)(실시예 4)는 단지 2.1% 이고, 3.5 인자(factor)로 교차-결합되지 않은 혼합물(실시예 2)보다 더 작다.

[0096] 표 3

[0097] ZKS 40 압출기로 제조된 PA12-EVA 혼합물의 제제와 성질

실시예	2	3	4
성분	V50/47/3-L16-EV50-EVA-g-MAH	V50/47/3-L16-EV50-EVA-g-MAH-DI 0.25	V50/47/3-L16-EV50-EVA-g-MAH-DI 0.6
EVA(레바멜트 500)	47	47	47
PA12(글리라미드 L16A)	50	50	50
EVA-g-MAH	3	3	3
과산화물 DIPP	0	0.25	0.60
성질			
쇼아 A, 15 sec	94	95	95
탄성율, MPa	541	432	474
파괴응력, MPa	26	26.6	24
파괴신장율, %	192	150	179
오일 팽창도, DIN 53521 IRM 903 oil, 70°C/22 h, %	7.3	5.1	2.1
MVI, 230°C/10 kg, ml/10 min	27.8	46	16.9

[0099] EVA-g-MAH를 첨가하게 되면 분산상의 입자 직경이 3의 인자로 감소한다. 친화제가 없으면 비균질 크기 분포의 범위가 3~10  $\mu\text{m}$ 로 되고, 이는 더 큰 입자 크기가 우세함을 보여준다. 친화제 EVA-g-MAH를 첨가하게 되면 0.2~3  $\mu\text{m}$  사이 범위의 입자 직경의 균일한 분포가 더 현저해진다.

[0100] 친화제의 영향을 도 2와 3에 나타난 REM 영상으로 확인할 수 있다. 도 2는 1000배로 확대한 영상으로서, 친화제 없이 실시예 4와 같은 조건으로 얻어진 PA12-EVA 혼합물(글리라미드 L16A:레바멜트 500 = 50:50)의 형상을 보여준다. EVA 입자 크기는 대부분 3  $\mu\text{m}$ 보다 훨씬 크다. 이에 반하여 도 3은 실시예 4의 PA12-EVA 혼합물의 REM 영상을 나타내고, 3  $\mu\text{m}$ 보다 훨씬 작은 입자 크기의 탄성중합체상이 관찰한 부분에서 균일하게 분포되어 있다. 덩어리 형태의 큰 탄성중합체 영역은 발생되지 않는다.

[0101] 그러나, 친화제의 농도가 너무 높으면 폴리아미드상의 교차-결합을 초래하므로 친화제의 농도에 세심한 주의를 기울여야 한다. 더 큰 입자가 형성됨으로써 오일 팽창도 증가한다.

[0102] 친화제, 즉 EVA-g-MAH는 성형 화합물 대비 1~10 중량%의 농도, 바람직하게는 1~7 중량%, 그리고 특히 1~5 중량%의 농도로 사용된다.

[0103] 다음의 표 4에서는, 본 발명에 따른 성형 화합물의 제조에 적합한 다양한 과산화물을 열거하였다.

[0104] EVA의 교차-결합에 특히 적합한 과산화물은 DHPB와 DIPP이다. EVA는 자유 아세트산(0.1 중량%까지)을 함유하고 있으므로, EVA 교차-결합을 이루기 위하여는 중화를 위하여 염기로 마그네슘 옥사이드를 첨가하는 것이 유리하다. 이와 같은 첨가가 없으면, 과산화물 부분이 불균형적으로 분해가 되고 더 이상 라디칼 형성이 이루어지지 않는다.

[0105] 표 4

[0106] EVA 교차-결합에 적합한 과산화물의 성질.

Peroxides	Chemical structure	Half change value (t <sub>1/2</sub> )	Active oxygen number	Mol mass (g/mol)
Peroxybenzoicacid-(2-methyl-2-butylester) TAPB 90%		1 min (160°C)	7.68 Ea = 143 kcal/mol	208.3
Peroxybenzoicacid-tert-butylester TBPB		1 min (166°C)	8.2 Ea = 34.1 kcal/mol	194.2
Dicumyl peroxide DCUP		0.2 min (196°C) 1 min (177°C)	5.9 Ea = 36.4 Kcal/mol	270.4
t-butylcumyl peroxide BCUP		0.2 min (196°C) 1 min (180°C) 1h (140°C)	7.7 Ea = 154 KJ/mol	208
2,5-di(tert-butyl-(peroxy)-2,5-dimethylhexane* DHPB		1 min (190°C) 6min (159°C) 10 h (119°C)	11.02 Ea = 39.1 Kcal/mol	290.4
1,3-di(2-tert-butylperoxyisopropyl)-benzene TBPDB or DIPP*		1 min (190°C) 10 h (119)	9.45	338.5
di-t-butylperoxide DTBP		1 min (190°C) 1 h (146°C)	10.9 Ea = 152 kJ/mol	146.2
2,5-bis-(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne DYBP		1 min (193°C) 10 h (129°C)	11.17 Ea = 154 kJ/mol	286.4

[0107]

[0108] 실시예 5

[0109] 실시예 3 및 실시예 4와 유사하게, 글리라미드 L16A, 레바멜트 500 그리고 실시예 1에서 얻어진 친화제 EVA-g-MAH 성분을 포함하는 동적으로 교차-결합된 PA12-EVA 혼합물이 생성된다. 오일 팽창과 기계적 성질은 DIN 인장 시험 막대(DIN tensile test bar)에서 판단된다.

[0110] 또한, 실시예 5의 혼합물에 의하여 8 x 1의 치수의 모노파이프가 노키아 메일러퍼(Maillefer) Coex5 파이프 압출기 상에서 다양한 사출 속도로 제조되었다. 실린더 온도는 200~220 °C, 스크류 속도는 75 rpm(40 m/s) 또는 112 rpm (60 m/s)이고 질량 온도(mass temperature)는 217 °C 이었다. 40 과 60 m/s의 두 가지 사출속도에 대하여, 해당 파이프 성질이 판단되었다. 표 5에 해당 결과를 표시하였다.

[0111] 파이프 치수와 무관한 비교 응력(comparative stress)은 아래와 같이 파열 압력(rupture pressure)으로 계산한다.

[0112]  $VS = P_B * d_m / 20 * S_{min}$

[0113]  $P_B$  = 과열 압력 [bar]

[0114]  $d_m = d_1 - s_{min}$ , 평균 파이프 직경 [mm]

[0115]  $d_1$  = 외경 [mm]

[0116]  $s_{min}$  = 최소 파이프 벽 두께 [mm]

[0117] VS = 비교 응력 [MPa]

[0118] 표 5

GRILAMID L16A NATUR	중량%			50
LEVAMELT 500	중량%			45
실시예1의 Eva-G-MAH	중량%			5
과산화물 DHBP	중량%			0.5

[0120]

오일 팽창				
중량 증가	DIN 53521	div	중량%	1.35
	14d, 23℃			
	IRM 903 oil			

[0121]

기계적 성질				
탄성률	ISO 527	건조	MPa	400
수축응력	ISO 527	건조	MPa	13.2
수축 신장률	ISO 527	건조	%	7.4
분해(tear)강도	ISO 527	건조	MPa	18.3
분해신장율	ISO 527	건조	%	154
충격강도 샤르피	ISO 179, 23℃	건조	kJ/m <sup>2</sup>	nb
충격강도 샤르피	ISO 179, -30℃	건조	kJ/m <sup>2</sup>	nb
노치충격강도 샤르피	ISO 179, 23℃	건조	kJ/m <sup>2</sup>	nb
노치충격강도 샤르피	ISO 179, -30℃	건조	kJ/m <sup>2</sup>	7.7

[0122]

열적 성질				
MVR	275 ℃/5kg	건조	cm <sup>3</sup> /10 min	18
융점	-	건조	℃	177.5
용융 엔탈피	-	건조	J/g	28.6
결정화 온도	-	건조	℃	156.2
결정화 엔탈피	-	건조	J/g	26.6
결정화 속도	-	건조	J/g/min	19.3

[0123]

파이프 압출 성형 40 m/min				
직경	외부	건조	mm	7.95
벽 두께	최소	건조	mm	0.89
파괴압력	DIN 73378 (23℃)	건조	bar	30.1
파괴압력	SAE J2260 (23℃) (ZnCl <sub>2</sub> )	건조	bar	29.7
비교응력	23℃	건조	MPa	11.9
파괴압력	DIN 73378 (115℃)	건조	bar	10.6
비교응력	115℃	건조	MPa	4.2

[0124]

파이프 압출 성형 60 m/min				
직경	외부	건조	mm	8.00
벽 두께	최소	건조	mm	0.90
과괴압력	DIN 73378 (23℃)	건조	bar	30.6
과괴압력	SAE J2260 (23℃) (ZnCl <sub>2</sub> )	건조	bar	30.6
비교응력	23℃	건조	MPa	12.1
과괴압력	DIN 73378 (115℃)	건조	bar	11.0
비교응력	115℃	건조	MPa	4.34.3

**발명의 효과**

[0125]

본 발명에 의하면, 물리적 성질, 특히 오일 팽창에 대하여 종래 기술로부터 알려진 성형 화합물보다 우수한 성질을 갖는 신규한 열가소성수지 성형 화합물이 제공된다. 또한 본 발명의 성형 화합물에 의하여 열가소성으로 처리가능한 다양한 성형용품을 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0001]

도 1은 압출기의 스크류 평면 및 결합 및 교차-결합 반응을 위하여 요구되는 하우징 온도를 보여준다.

[0002]

도 2는 친화제 없이 실시예 4와 동일한 조건 하에서 얻어진 PA12-EVA 혼합물(글리라미드 L16A:레바멜트 500 = 50:50)의 1000배 확대된 REM 영상을 보여준다.

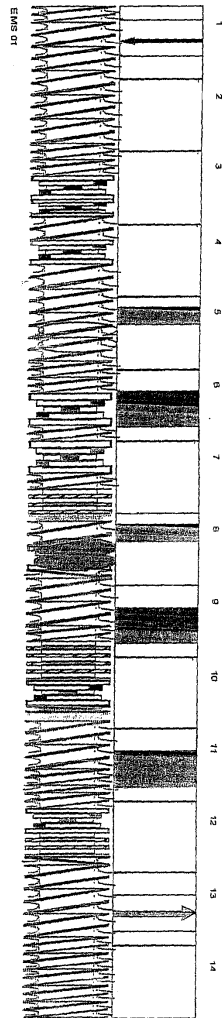
[0003]

도 3은 실시예 4의 PA12-EVA 혼합물(글리라미드 L16A:레바멜트 500 = 50:47)의 1000배 확대된 REM 영상을 보여준다.



도면

도면1



신린단 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
온도 프로파일 (0°C)	120	180	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	200	200	200

38/38  
5 x 54/54

2 x 38/38

KB45/5/54

KB45/5/36  
54/54

KB45/5/54

4 x 54/54

2 x 38/38

KB45/5/72

38/38

KB45/5/72

38/38

3 x TIME 22.5/18

KB45/5/18 L

54/54

KB45/5/54

38/18 L

2 x 54/54

38/38

5 x TIME 22.5/18

KB45/5/54

KB45/5/18

KB45/5/18 L

2 x 54/54

38/38

38/18

38/38

KB45/5/54

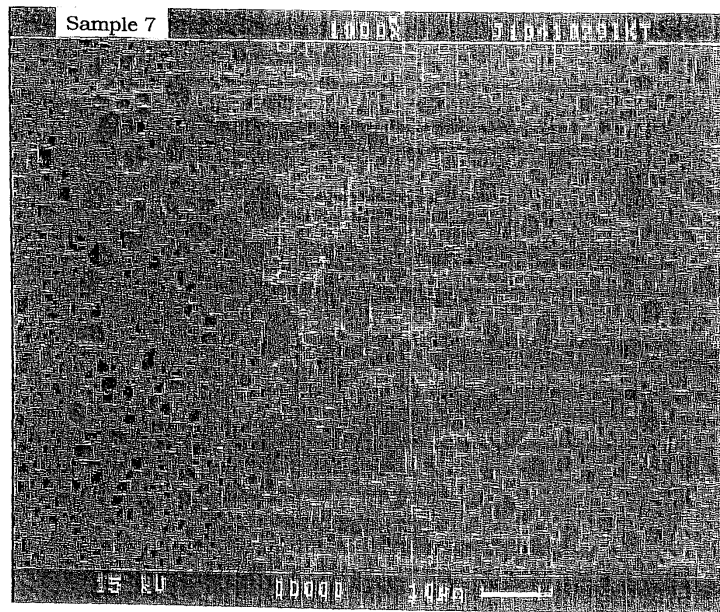
3 x TIME 22.5/18

38/18 L

3 x 54/54

5 x 38/38

도면2



도면3

