



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월22일

(11) 등록번호 10-2667488

(24) 등록일자 2024년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/46 (2006.01) B29C 64/153 (2017.01)

B33Y 70/00 (2020.01) C08J 3/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/3465 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)

C09B 67/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 5/46 (2013.01)

B29C 64/153 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-7023295

(22) 출원일자(국제) 2017년02월16일

심사청구일자 2022년02월15일

(85) 번역문제출일자 2018년08월13일

(65) 공개번호 10-2018-0109934

(43) 공개일자 2018년10월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/053526

(87) 국제공개번호 WO 2017/140795

국제공개일자 2017년08월24일

(30) 우선권주장

16156545.2 2016년02월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040034493 A

US20050123759 A1

WO2010120977 A1

KR1020080074150 A

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자

가브리엘 클라우스

독일 64347 그리스하임 베를리너 스트라세 20

그람리히 시몬

독일 69493 히르슈베르크 카를-뎀 베크 4

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 10 항

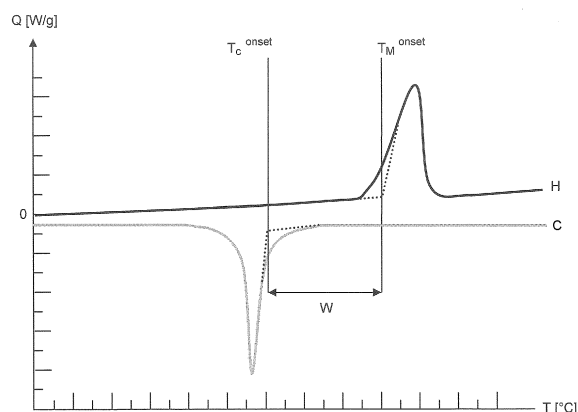
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 및 첨가제를 포함하는 폴리아미드 조성물

(57) 요약

본 발명은, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 선택적 레이저 소결 공정, 사출 성형 공정, 성형품 제조 및 압출 공정에서의 폴리아미드 조성물 (PC)의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2023.05)

C08J 3/12 (2021.05)

C08K 5/0041 (2013.01)

C08K 5/3465 (2013.01)

C08K 5/357 (2013.01)

C08L 77/00 (2013.01)

C09B 67/0097 (2013.01)

(72) 발명자

오스테르만 라이너

독일 45657 렉클린하우젠 엘퍼 베크 100

리히터 플로리안

독일 68199 만하임 이줄데스트라쎄 10

다브보우스 라파엘

스위스 4125 리헨 라이날레 6

마이어 토마스

독일 68199 만하임 라인개르텐스트라쎄 18

슈로프 볼프강

독일 67271 노일라이닝겐 인 텐 쉘메넥케른 38

명세서

청구범위

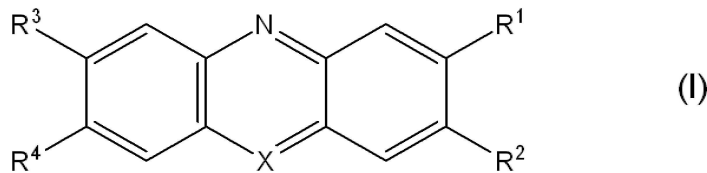
청구항 1

소결 분말로 사용하기 위한 폴리아미드 조성물 (PC)로서,

상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 1 내지 200 μm 범위의 입자 크기를 갖는 분말의 형태로 존재하며,

상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하고,

상기 하나 이상의 첨가제 (A)는 하기 일반식 (I)의 화합물로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC):



상기 식에서,

R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^5R^6 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

이때 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^2 및 R^4 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X는 N, O^+ , 또는 S^+ 를 나타내고;

X가 O^+ 또는 S^+ 를 나타내는 경우, 일반식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,

이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 설페이트, 설파이트, 포스페이트, 및 포스포이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)의 중량%의 합을 기준으로, 95 내지 99.9 중량%의 상기 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 0.1 내지 5 중량%의 상기 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 3

제 1 항에 있어서,

폴리아미드 조성물 (PC) 중에 존재하는 하나 이상의 폴리아미드 (P)가, PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 510, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA 1313, PA 6T, PA MXD6, PA 6I, PA 6-3-T, PA 6/6T, PA 6/66, PA 66/6, PA 6/12, PA 66/6/610, PA 61/6T, PA PACM 12, PA 61/6T/PACM, PA 12/MACMI, PA 12/MACMT, PA PDA-T, 및 상기 폴리아미드 중 2종 이상으로 구성된 코폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 4

제 1 항에 있어서,

폴리아미드 조성물 (PC) 중에 존재하는 하나 이상의 폴리아미드 (P)가, 폴리아미드 6(PA 6), 폴리아미드 66(PA 66), 폴리아미드 6/66(PA 6/66), 폴리아미드 66/6(PA 66/6), 폴리아미드 610(PA 610), 폴리아미드 6/6T(PA 6/6T), 폴리아미드 12(PA 12), 및 폴리아미드 1212(PA 1212)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 5

제 1 항에 있어서,

일반식 (I)의 화합물의 치환기가 하기와 같이 정의되는, 폴리아미드 조성물 (PC):

R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H 및 C_{1-} 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-} 내지 C_5 -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_{1-} 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X는 N 또는 S^+ 이고;

X가 S^+ 를 나타내는 경우, 일반식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,

이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드 및 아이오다이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

폴리아미드 조성물 (PC) 중에 존재하는 하나 이상의 첨가제 (A)가 뉴트럴 레드 및 메틸렌 블루로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 7

제 1 항에 있어서,

폴리아미드 조성물 (PC)이 추가의 첨가제 (fA)를 포함하고, 상기 추가의 첨가제 (fA)는 안정화제(stabilizer), 염료, 안료, 충전제, 보강제, 충격 보강제 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 8

제 7 항에 있어서,

폴리아미드 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 60 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC).

청구항 9

제 1 항에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)을 사용하는 선택적 레이저 소결 공정.

청구항 10

제 1 항에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)로부터 성형품(molded article)을 제조하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 선택적 레이저 소결 공정, 사출 성형 공정(injection molding process), 성형품 제조 및 압출 공정에서의 폴리아미드 조성물 (PC)의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로토타입의 신속한 제공은 최근에 종종 추구되는 대상이다. 이러한 소위 "신속한 프로토타입 형성"을 위한 특히 적합한 공정은 선택적 레이저 소결이다. 이 경우, 플라스틱이 챔버 내에서 레이저 빔으로 선택적으로 조사되고, 분말이 용융되고, 이 용융된 입자가 합일되고 재응고된다. 반복적인 플라스틱 분말의 적용 및 후속적인 레이저 조사는 3 차원 성형품의 모델링을 가능하게 한다.

[0003] 그러나, 모든 플라스틱 분말이 선택적 레이저 소결 공정에 사용되기에 적합한 것은 아니다. 종종 사용되는 플라스틱 분말은 폴리아미드이다. 그러나, 이 폴리아미드 중 일부가 선택적 레이저 소결 동안에 증가된 수축 또는 심지어 뒤틀림(warpage)을 나타내기 때문에, 수득된 컴포넌트(component)를 사용하거나 후속 공정을 거치는 것이 어려울 수 있다.

[0004] 높은 내화학적 및 우수한 기계적 성질로 인해, 페인트-유사 피복재를 금속 위에 생산하기 위한 미분(pulverulent) 코팅제로서 폴리아미드를 사용하는 것 또한 알려져있다. 이때 코팅은, 예를 들어 유동층 소결 공정, 화염 분무 공정, 또는 정전기 코팅 공정에 의해 수행된다.

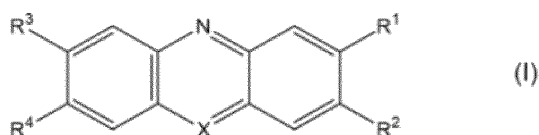
[0005] 이 경우에 바람직한 것은, 좁은 입자 크기 분포, 구형, 및 매끄러운 표면을 갖는 폴리아미드 분말이다. 전술한 특성을 갖는 폴리아미드 분말은 용이하게 유동화될 수 있고, 따라서, 코팅 공정에 특히 적합하다.

[0006] 따라서, 예를 들어, 코팅 매질로서 및 선택적 레이저 소결 공정에서 사용하기에 적합한 폴리아미드 조성물의 제 공에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 신규한 폴리아미드 조성물을 제공하는 것이다. 상기 폴리아미드 조성물은 특히 성형품의 제조에 적합해야 한다.

[0008] 이 목적은, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)에 의해 달성되며, 상기 하나 이상의 첨가제 (A)는 하기 일반 화학식 (I)의 화합물로부터 선택된다:



[0009]

[0010] 상기 식에서,

- [0011] R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^5R^6 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0012] 이때 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0013] R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0014] 이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0015] X는 N, O^+ , 또는 S^+ 를 나타내고;
- [0016] X가 O^+ 또는 S^+ 를 나타내는 경우, 일반 화학식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반 화학식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,
- [0017] 이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 셀페이트, 셀파이트, 포스페이트, 및 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0018] 놀랍게도, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)이 선택적 레이저 소결 공정에서 사용하기에 적합함이 확인되었다. 상기 폴리아미드 조성물 (PC)로 제조된 성형품은, 설사 있더라도 현저히 감소된 뒤틀림을 나타냈다.
- [0019] 또한, 놀랍게도, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)이 선택적 레이저 소결 공정, 사출 성형 공정 및 압출 공정에서의 용도에 적합함이 밝혀졌다. 이와 같이 제조된 성형품은 개선된 염색견뢰도(colorfastness)를 보인다.
- [0020] 또 다른 이점은, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)이 선택적 레이저 소결 공정에서 사용되는 경우에 상기 조성물이 재사용될 수 있다는 점이다. 선택적 레이저 소결 동안 용융되지 않은 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은, 심지어 복수의 레이저 소결 사이클 후에도 제 1 소결 주기와 유사한, 유익한 소결 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1에, 가열 실행(H) 및 냉각 실행(C)을 포함하는 DSC 다이어그램이 예시로서 도시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)은 이하 본원에서 더 구체적으로 설명된다.
- [0023] 폴리아미드 조성물 (PC)
- [0024] 본 발명에 따르면, 폴리아미드 조성물 (PC)은 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함한다.
- [0025] 본 발명에서 "하나 이상의 폴리아미드 (P)"는 정확하게 하나의 폴리아미드 (P) 또는 둘 이상의 폴리아미드 (P)의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0026] 이는 "하나 이상의 첨가제 (A)"에도 동일하게 적용된다. 본 발명에서 "하나 이상의 첨가제 (A)"는 정확하게 하나의 첨가제 (A) 또는 둘 이상의 첨가제 (A)의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0027] 폴리아미드 조성물 (PC)은, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)를 임의의 원하는 양만큼 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리아미드 조성물 (PC)은, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 95 내지 99.9 중량%의 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 0.1 내지 5 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함한다.
- [0028] 특히 바람직하게는, 폴리아미드 조성물 (PC)은, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 97.5 내지 99.5 중량%의 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 0.5 내지 2.5 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함한다.
- [0029] 가장 바람직하게는, 폴리아미드 조성물 (PC)은, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가

제 (A)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 99 내지 99.5 중량%의 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 0.5 내지 1 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함한다.

- [0030] 따라서, 본 발명은 또한, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A)의 중량%의 합을 기준으로, 95 내지 99.9 중량%의 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 0.1 내지 5 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공한다.
- [0031] 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 임의의 원하는 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 분말 형태로 존재한다. 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 특히 바람직하게는 1 내지 200 μm , 더 바람직하게는 10 내지 150 μm , 가장 바람직하게는 20 내지 120 μm 의 입자 크기를 갖는 분말로서 존재한다.
- [0032] 따라서, 본 발명은 또한, 1 내지 200 μm 의 입자 크기를 갖는 분말로서 존재하는 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공한다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은,
- [0034] 10 내지 30 μm 범위의 D10 값,
- [0035] 25 내지 70 μm 범위의 D50 값, 및
- [0036] 50 내지 150 μm 범위의 D90 값을 갖는다.
- [0037] 특히 바람직하게는, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은,
- [0038] 10 내지 30 μm 범위의 D10 값,
- [0039] 40 내지 60 μm 범위의 D50 값, 및
- [0040] 80 내지 100 μm 범위의 D90 값을 갖는다.
- [0041] 이와 관련하여, 본 발명의 문맥에서 "D10 값"은, 입자의 총 부피를 기준으로 10 부피%의 입자는 D10 값보다 작거나 같고, 입자의 총 부피를 기준으로 90 부피%의 입자는 D10 값보다 클 때의 입자 크기를 의미하는 것으로 이해된다. 유사하게, "D50 값"은, 입자의 총 부피를 기준으로 50 부피%의 입자는 D50 값보다 작거나 같고, 입자의 총 부피를 기준으로 50 부피%의 입자는 D50 값보다 클 때의 입자 크기를 의미하는 것으로 이해된다. 유사하게, "D90 값"은, 입자의 총 부피를 기준으로 90 부피%의 입자는 D90 값보다 작거나 같고, 입자의 총 부피를 기준으로 10 부피%의 입자는 D90 값보다 클 때의 입자 크기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0042] 입자 크기를 결정하기 위해, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)이 압축 공기 또는 용매, 예컨대 물 또는 에탄올 중에서 건조 상태로 현탁되고, 이 현탁액이 분석된다. D10, D50, 및 D90 값은 말번 마스터사izer(Malvern Mastersizer) 2000을 사용한 레이저 회절에 의해 측정되고, 미(Mie) 이론 및 프라운호퍼(Fraunhofer) 근사에 의해 평가된다.
- [0043] 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은, 상기 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 상기 하나 이상의 첨가제 (A) 이외에, 추가의 첨가제 (fA)를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 0.1 내지 60 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다. 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은, 각각의 경우, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.25 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 0.3 내지 30 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다.
- [0045] 따라서, 본 발명은 또한, 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공하고, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 상기 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 60 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다.
- [0046] 상기 폴리아미드 조성물 (PC)이 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A), 및 추가의 첨가제 (fA)의 중량% 값의 합이 100%가 되도록 상기 폴리아미드 조성물 (PC) 중에 존재하는 하나 이상의 폴리아미드 (P)의 중량%의 값이 상응하게 감소된다.
- [0047] 상기 폴리아미드 조성물 (PC)이 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 경우, 상기 폴리아미드 조성물은, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A), 및 추가의 첨가제 (fA)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 35 내지 99.8 중량%의 폴리아미드 (P), 0.1 내지 5 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A), 및 0.1 내지 60 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다.

- [0048] 바람직하게는, 상기 폴리아미드 조성물은, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A), 및 추가의 첨가제 (fA)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 상기 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 57.5 내지 99.0 중량%의 폴리아미드 (P), 0.5 내지 2.5 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A), 및 0.25 내지 40 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다.
- [0049] 가장 바람직하게는, 상기 폴리아미드 조성물은, 각각의 경우, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A), 및 추가의 첨가제 (fA)의 중량%의 합을 기준으로, 바람직하게는 폴리아미드 조성물 (PC)의 총 중량을 기준으로, 69 내지 99.2 중량%의 폴리아미드 (P), 0.5 내지 1 중량%의 하나 이상의 첨가제 (A), 및 0.3 내지 30 중량%의 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다.
- [0050] 상기 폴리아미드 조성물 (PC) 중에 존재하는, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A), 및 선택적으로 존재하는 추가의 첨가제 (fA)의 중량% 값의 합은 일반적으로 100%이다.
- [0051] 적합한 추가의 첨가제 (fA)는 그 자체로 당업자에게 공지되어 있다. 상기 추가의 첨가제 (fA)는 바람직하게는, 안정화제(stabilizer), 염료, 안료, 충전제, 강화제, 충격 보강제, 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0052] 따라서, 본 발명은 또한, 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공하고, 상기 추가의 첨가제 (fA)는 안정화제, 염료, 안료, 충전제, 보강제, 충격 보강제, 및 가소제로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0053] 적합한 안정화제는, 예를 들어 페놀, 탈크, 알칼리 토금속 실리케이트, 입체적으로 가리워진(sterically hindered) 페놀, 포스파이트 및 알칼리 토금속 글리세로포스페이트이다.
- [0054] 적합한 염료 및 안료는 예를 들어 전이 금속 산화물 또는 니그로신이다.
- [0055] 적합한 충전제는, 예를 들어 유리 비드(bead), 유리 섬유, 카울린, 규회석(wollastonite), 백운모(muscovite), 금운모(phlogopite), 탄소 섬유, 탄소 나노 튜브, 및 백악(chalk)이다.
- [0056] 적합한 충격 보강제는, 예를 들어 에틸렌 프로필렌(EPM) 또는 에틸렌 프로필렌 다이엔(EPDM) 고무 또는 열가소성 우레탄을 기재로 한 중합체 및 또한 이오노머 또는 스티렌계 고무이다.
- [0057] 폴리아미드 (P)
- [0058] 적합한 폴리아미드 (P)는 일반적으로, 70 내지 350 ml/g, 바람직하게는 70 내지 240 ml/g의 점도를 갖는다. 본 발명에 따르면, 점도 값은, 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 폴리아미드 (P) 용액으로부터 25°C에서 ISO 307에 따라 결정된다.
- [0059] 바람직한 폴리아미드 (P)는 반결정질(semicrystalline) 폴리아미드이다. 적합한 폴리아미드 (P)는 500 내지 2,000,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 500,000 g/mol, 특히 바람직하게는 10,000 내지 100,000 g/mol의 중량-평균 분자량(M_w)을 갖는다. 상기 중량-평균 분자량(M_w)은 ASTM D4001에 따라 측정된다.
- [0060] 적합한 폴리아미드 (P)는 예를 들어 7 내지 13 개의 고리 원(member)을 갖는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 (P)를 포함한다. 적합한 폴리아미드 (P)는 다이카르복시산과 다이아민의 반응에 의해 수득되는 폴리아미드 (P)를 추가로 포함한다.
- [0061] 락탐으로부터 유도되는 폴리아미드 (P)의 예는, 폴리카프로락탐, 폴리카프릴로락탐 및/또는 폴리라우로락탐으로부터 유도되는 폴리아미드를 포함한다.
- [0062] 적합한 폴리아미드 (P)는 ω -아미노알킬니트릴로부터 수득가능한 것들을 추가로 포함한다. 바람직한 ω -아미노알킬니트릴은 폴리아미드 6을 생성하는 아미노카프로니트릴이다. 또한, 다이니트릴은 다이아민과 반응할 수 있다. 본원에서 바람직한 것은 아디포다이니트릴 및 헥사메틸렌다이아민으로, 이들은 중합하여 폴리아미드 66을 제공한다. 니트릴의 중합은 물의 존재 하에 수행되며, 직접 중합으로도 알려져 있다.
- [0063] 다이카르복시산 및 다이아민으로부터 수득가능한 폴리아미드 (P)이 사용되는 경우, 6 내지 36 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 12 개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 다이카르복시산 알칸(지방족 다이카르복시산)이 사용될 수 있다. 방향족 다이카르복시산 또한 적합하다.
- [0064] 다이카르복시산의 예로는 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸다이오익산(dodecandioic acid) 및 또한 테레프탈산 및/또는 이소프탈산이 포함된다.
- [0065] 적합한 다이아민은, 예를 들어 4 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는 알칸 다이아민, 바람직하게는 6 내지 12 개의

탄소 원자를 갖는 알칸 다이아민, 특히 6 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알칸 다이아민, 및 방향족 다이아민, 예컨대 m-자일틸렌다이아민, 다이(4-아미노페닐)메탄, 다이(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-다이(4-아미노페닐)프로판, 2,2-다이(4-아미노사이클로헥실)프로판, 및 1,5-다이아미노-2-메틸펜탄을 포함한다.

[0066] 바람직한 폴리아미드 (P)는, 폴리헥사메틸렌 아디파미드, 폴리헥사메틸렌 세바카미드 및 폴리카프로락탐 및 또한 코폴리아미드 6/66이고, 이는 특히 5 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위를 갖는다.

[0067] 또한, 적합한 것은 본원에서 상기 및 하기 기술된 단량체 둘 이상의 공중합에 의해 수득가능한 폴리아미드 (P) 또는 임의의 바람직한 혼합 비의 복수의 폴리아미드 (P)의 혼합물이다. 특히 바람직한 혼합물은 폴리아미드 66 및 다른 폴리아미드 (P)의 혼합물, 특히 코폴리아미드 6/66이다.

[0068] 따라서, 적합한 폴리아미드 (P)는 지방족, 반방향족(semiaromatic) 또는 방향족 폴리아미드 (P)이다. "지방족 폴리아미드"라는 용어는, 지방족 단량체만으로 구성된 폴리아미드 (P)를 의미하는 것으로 이해된다. 용어 "반방향족 폴리아미드"는 지방족 및 방향족 단량체 둘 다로 구성된 폴리아미드 (P)를 의미하는 것으로 이해된다. 용어 "방향족 폴리아미드"는 방향족 단량체로만 구성된 폴리아미드 (P)를 의미하는 것으로 이해된다.

[0069] 이하의 비제한적인 목록은, 본 발명에 따른 공정에 사용하기 적합한 상술한 및 추가의 폴리아미드 (P) 및 존재하는 단량체를 포함한다.

[0070] ● AB 중합체:

[0071]	PA 4	피롤리돈
[0072]	PA 6	ϵ -카프로락탐
[0073]	PA 7	에난톨락탐(enantholactam)
[0074]	PA 8	카프틸로락탐
[0075]	PA 9	9-아미노펠라곤산(9-aminopelargonic acid)
[0076]	PA 11	11-아미노운데칸산
[0077]	PA 12	라우로락탐

[0078] ● AA/BB 중합체:

[0079]	PA 46	테트라메틸렌다이아민, 아디프산
[0080]	PA 66	헥사메틸렌다이아민, 아디프산
[0081]	PA 69	헥사메틸렌다이아민, 아젤라산
[0082]	PA 610	헥사메틸렌다이아민, 세바스산
[0083]	PA 612	헥사메틸렌다이아민, 데칸다이크ارب옥시산
[0084]	PA 613	헥사메틸렌다이아민, 운데칸다이크ارب옥시산
[0085]	PA 1212	도데칸-1,12-다이아민, 데칸다이크ارب옥시산
[0086]	PA 1313	트라이데칸-1,13-다이아민, 운데칸다이크ارب옥시산
[0087]	PA 6T	헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산
[0088]	PA 9T	노닐다이아민, 테레프탈산
[0089]	PA MXD6	m-자일틸렌다이아민, 아디프산
[0090]	PA 6I	헥사메틸렌다이아민, 이소프탈산
[0091]	PA 6-3-T	트라이메틸헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산
[0092]	PA 6/6T	(PA 6 및 PA 6T 참조)
[0093]	PA 6/66	(PA 6 및 PA 66 참조)

- [0094] PA 6/12 (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0095] PA 66/6/610 (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0096] PA 6I/6T (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0097] PA PACM 12 다이아미노다이사이클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0098] PA 6I/6T/PACM PA 6I/6T 및 다이아미노다이사이클로헥실메탄
- [0099] PA 12/MACMI 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0100] PA 12/MACMT 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0101] PA PDA-T 페닐렌다이아민, 테레프탈산
- [0102] 따라서, 본 발명은, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가, PA 4, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 11, PA 12, PA 46, PA 66, PA 69, PA 510, PA 610, PA 612, PA 613, PA 1212, PA1313, PA 6T, PA MXD6, PA 61, PA 6-3-T, PA 6/6T, PA 6/66, PA 66/6, PA 6/12, PA 66/6/610, PA 6I/6T, PA PACM 12, PA 6I/6T/PACM, PA 12/MACMI, PA 12/MACMT, PA PDA-T, 및 상술한 폴리아미드 둘 이상으로 구성된 코폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공한다.
- [0103] 바람직하게는, 하나 이상의 폴리아미드 (P)는, 폴리아미드 6(PA 6), 폴리아미드 66(PA 66), 폴리아미드 6/66(PA 6/66), 폴리아미드 66/6(PA 66/6), 폴리아미드 610(PA 610), 폴리아미드 6/6T(PA 6/6T), 폴리아미드 12(PA 12), 및 폴리아미드 1212(PA 1212)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0104] 특히 바람직한 폴리아미드 (P)는 폴리아미드 6(PA 6) 및/또는 폴리아미드 66(PA 66)이고, 폴리아미드 6(PA 6)이 특히 바람직하다.
- [0105] 따라서, 본 발명은 또한, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가, 폴리아미드 6(PA 6), 폴리아미드 66(PA 66), 폴리아미드 6/66(PA 6/66), 폴리아미드 66/6(PA 66/6), 폴리아미드 610(PA 610), 폴리아미드 6/6T(PA 6/6T), 폴리아미드 12(PA 12), 및 폴리아미드 1212(PA 1212)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 폴리아미드 조성물 (PC)를 제공한다.
- [0106] 첨가제 (A)
- [0107] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 첨가제 (A)는 일반 화학식 (I)의 화합물로부터 선택되고, 이 식에서,
- [0108] R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^5R^6 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0109] 이때 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0110] R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_{10} -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0111] 이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_{10} -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0112] X는 N, O^+ , 또는 S^+ 를 나타내고;
- [0113] X가 O^+ 또는 S^+ 를 나타내는 경우, 일반 화학식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반 화학식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,
- [0114] 이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 셀레이트, 셀파이트, 포스페이트, 및 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0115] 당업자는, 일반 화학식 (I)의 화합물이 양전하를 갖는 경우에 일반 화학식 (I)에 존재하는 음이온 Y^- 가 일반적으로 양전하를 상쇄한다는 것을 이해할 것이다. 이는, 예를 들어, 일반 화학식 (I)의 화합물이 양전하를 갖고 음이온 Y^- 가 클로라이드인 경우, 일반 화학식 (I)의 양전하 및 음이온 Y^- 의 음전하가 서로 상쇄됨을 의미한다. 일반 화학식 (I)의 화합물이 양전하를 갖고 음이온 Y^- 가 예를 들어 포스페이트인 경우, 이 음이온은 삼중 음전하

를 떼낸다. 이 전하들 중 하나는 일반 화학식 (I)의 화합물의 양전하를 상쇄하고, 나머지 두 개의 음전하는 또 다른 일반 화학식 (I)의 화합물의 양전하를 상쇄한다. 이는 당업자에게 공지되어 있다.

[0116] 바람직하게는, 일반 화학식 (I)의 화합물의 치환기는 아래와 같이 정의된다:

[0117] R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0118] R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 - 내지 C_5 -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0119] 이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0120] X는 N 또는 S^+ 를 나타내고;

[0121] X가 S^+ 를 나타내는 경우, 일반 화학식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반 화학식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,

[0122] 이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 및 요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0123] 따라서, 본 발명은, 일반 화학식 (I)의 화합물의 치환기가 아래와 같이 정의된 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공한다:

[0124] R^1 및 R^3 은 서로 독립적으로 H, C_1 - 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0125] R^2 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_1 - 내지 C_5 -알킬 및 NR^7R^8 으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0126] 이때 R^7 및 R^8 은 서로 독립적으로 H 및 C_1 - 내지 C_5 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0127] X는 N 또는 S^+ 를 나타내고;

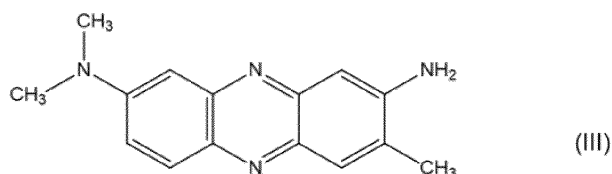
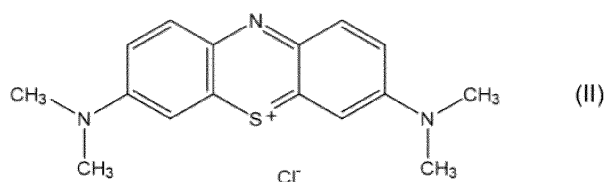
[0128] X가 S^+ 를 나타내는 경우, 일반 화학식 (I)의 화합물은 양 전하를 갖고, 일반 화학식 (I)의 화합물은 또한 음이온 Y^- 를 포함하고,

[0129] 이때 Y^- 는 하이드록사이드, 클로라이드, 브로마이드, 및 요오다이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0130] 본 발명과 관련하여, 하이드록사이드는 OH^- 를 의미하고, 클로라이드는 Cl^- 을 의미하고, 브로마이드는 Br^- 을 의미하고, 요오다이드는 I^- 을 의미하고, 설페이트는 SO_4^{2-} 를 의미하고, 설파이트는 SO_3^{2-} 를 의미하고, 포스페이트는 PO_4^{3-} 를 의미하고, 포스파이트는 PO_3^{3-} 를 의미하는 것으로 이해된다.

[0131] C_1 - 내지 C_{10} -알킬은, 하나의 자유 원자가(자유 라디칼) 및 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 포화 및 불포화, 바람직하게는 포화 탄화수소를 의미하는 것으로 이해된다. 상기 탄화수소는 선형 또는 환형, 바람직하게는 선형일 수 있다. 마찬가지로, 이는 환형 성분 및 선형 성분을 포함할 수 있다. 이러한 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 헥실, 및 사이클로헥실이다. 상응하는 설명이 C_1 내지 C_5 -알킬에도 적용된다.

[0132] 특히 바람직하게는, 하나 이상의 첨가제 (A)는 하기 화학식 (II) 및 화학식 (III)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0133]

[0134]

상기 화학식 (II)의 화합물은 메틸렌 블루로도 알려진 염료이다. 다른 이름은 N,N,N',N'-테트라메틸렌티오닌 클로라이드 및 베이직 블루(basic blue) 9(색 지수 52015; CAS 번호 61-73-4/122965-43-9 (수산화물))이다.

[0135]

상기 화학식 (III)의 화합물은 뉴트럴 레드(neutral red)로도 알려진 염료이다. 뉴트럴 레드는 3-아미노-7-다이메틸아미노-2-메틸페네진 하이드로클로라이드/톨릴렌 레드(색 지수 50040; CAS 번호 553-24-2)로도 알려져 있다.

[0136]

따라서, 특히 바람직하게는, 하나 이상의 첨가제는 뉴트럴 레드 및 메틸렌 블루로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0137]

따라서, 본 발명은, 존재하는 하나 이상의 첨가제 (A)가 뉴트럴 레드 및 메틸렌 블루로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리아미드 조성물 (PC)을 제공한다.

[0138]

폴리아미드 조성물 (PC)의 제조

[0139]

폴리아미드 조성물 (PC)은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다.

[0140]

이는 바람직하게는 혼합(compounding) 또는 침전(precipitation)에 의해 제조된다.

[0141]

혼합 및 침전 공정은 당업자에게 공지되어 있다.

[0142]

예를 들어, 하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)는 압출기에서 혼합되고, 이후 압출되고, 압출물은 선택적으로 이어서 펠릿화될 수 있다.

[0143]

하나 이상의 폴리아미드 (P), 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)의 혼합 이후, 분쇄되어 분말 형태의 폴리아미드 조성물 (PC)이 수득될 수 있다. 상기 폴리아미드 조성물 (PC)을 분쇄하기 위한 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 분쇄기(mill)에 도입되어 그 안에서 분쇄될 수 있다.

[0144]

적합한 분쇄기는 당업자에게 공지된 모든 분쇄기, 예를 들어 분류 분쇄기, 대향 제트 분쇄기, 해머 분쇄기, 볼 분쇄기, 진동 분쇄기, 및 로터(rotor) 분쇄기를 포함한다.

[0145]

마찬가지로, 분쇄기 내에서의 분쇄는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들면, 불활성 가스 하에서 및/또는 액체 질소 냉각 하에 분쇄될 수 있다. 액체 질소 하의 냉각이 바람직하다.

[0146]

분쇄되는 동안의 온도는 자유롭게 선택 가능하다. 분쇄는 바람직하게는 액체 질소의 온도, 예를 들어 -210℃ 내지 -195℃ 범위의 온도에서 수행된다.

[0147]

상기 폴리아미드 조성물 (PC)이 침전에 의해 제조되는 경우, 일반적으로 하나 이상의 폴리아미드 (P)가 용매 (S)와 혼합되고, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가 선택적으로 가열에 의해 용매 (S)에 용해되어 폴리아미드 용액 (PS)이 수득된다. 폴리아미드 (P)는 용매 (S)에 부분적으로 또는 완전히 용해될 수 있다. 바람직하게는, 폴리아미드 (P)는 용매 (S) 중에 완전히 용해된다. 따라서, 바람직하게는, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가 용매 (S) 중에 완전히 용해된 폴리아미드 용액 (PS)이 수득된다. 하나 이상의 폴리아미드 (P)와 용매 (S)의 혼합물에 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)가 첨가된다. 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)의 첨가 시점은 중요하지 않다. 그러나, 이 첨가는 일반적으로 폴리아미드 조성물 (PC)의 침전 전에 수행된다. 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)는, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가

용매 (S)와 혼합되기 전에 용매 (S)에 첨가될 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)는, 하나 이상의 폴리아미드 (P)가 용매 (S)에 용해되기 전에 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 용매 (S)의 혼합물에 첨가될 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)는 폴리아미드 용액 (PS)에 첨가될 수 있다.

[0148] 상기 폴리아미드 용액 (PS)은 일반적으로 하나 이상의 첨가제 (A)를 용해된 형태로 포함한다. 하나 이상의 첨가제 (A)는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 완전히 용해된 형태로 존재할 수 있지만, 하나 이상의 첨가제 (A)는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 부분적으로 용해된 형태로 존재할 수도 있다. 하나 이상의 첨가제 (A)는 바람직하게는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 완전히 용해된 형태로 존재한다.

[0149] 추가의 첨가제 (fA)는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 부분적으로 또는 완전히 용해된 형태로 존재할 수 있다. 마찬가지로, 이는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 현탁된 형태로 존재할 수도 있다. 추가의 첨가제 (fA)가 폴리아미드 용액 (PS) 중에 현탁된 형태로 존재하는 경우, 상기 폴리아미드 용액 (PS)은 분산 매질(연속 상)을 형성하고 추가의 첨가제 (fA)는 분산 상(disperse phase)을 형성한다. 추가의 첨가제 (fA)의 일부는 폴리아미드 용액 (PS) 중에 용해된 형태로 존재하고, 추가의 첨가제 (fA)의 또 다른 부분은 폴리아미드 용액 (PS) 중에 현탁된 형태로 존재하는 것이 가능함이 이해될 것이다.

[0150] 이어서, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)으로부터 폴리아미드 조성물 (PC)을 침전시킬 수 있다.

[0151] 침전은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 따라서, 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은, 예를 들어, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)을 냉각시키거나, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)으로부터 용매 (S)를 증류적으로 제거하거나, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)에 침전제 (PA)를 첨가함으로써, 침전될 수 있다. 상기 폴리아미드 조성물 (PC)은 바람직하게는 하나 이상의 첨가제 (A)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)를 냉각시킴으로써 침전된다.

[0152] 사용된 용매 (S)는 정확하게 하나의 용매일 수 있다. 마찬가지로, 2 종 이상의 용매를 용매 (S)로서 사용할 수도 있다. 적합한 용매 (S)는, 예를 들어 알코올, 락탐, 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 용매 (S)는 바람직하게는 알코올 및 락탐으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0153] 본 발명에 따르면, "락탐"은, 일반적으로 환 내에 3 내지 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 사이클릭 아미드를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 락탐은, 예를 들어 프로피오-3-락탐(β -락탐, β -프로피오락탐), 부티로-4-락탐(γ -락탐, γ -부티로락탐), 2-피페리돈(δ -락탐, δ -발레로락탐), 헥사노-6-락탐(ϵ -락탐, ϵ -카프로락탐), 헵타노-7-락탐(ζ -락탐, ζ -헵타노락탐), 옥타노-8-락탐(η -락탐, η -옥타노락탐), 노나노-9-락탐(θ -락탐, θ -노나노락탐), 데카노-10-락탐(ω -데카노락탐), 운데카노-11-락탐(ω -운데카노락탐) 및 도데카노-12-락탐(ω -도데카노락탐)을 의미하는 것으로 이해된다.

[0154] 락탐은 비치환되거나 또는 적어도 일치환될 수 있다. 적어도 일치환된 락탐이 사용되는 경우, 그의 질소 원자 및/또는 고리 탄소 원자는 서로 독립적으로, C₁- 내지 C₁₀-알킬, C₅- 내지 C₆-사이클로알킬 및 C₅- 내지 C₁₀-아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나, 둘, 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0155] 적합한 C₁-C₁₀-알킬 치환기는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차-부틸, 및 삼차-부틸이다. 적합한 C₅- 내지 C₆-사이클로알킬 치환기는 예를 들어 사이클로헥실이다. 바람직한 C₅- 내지 C₁₀-아릴 치환기는 페닐 및 안트라닐이다.

[0156] 바람직하게는, 비치환된 락탐, γ -락탐(γ -부티로락탐), δ -락탐(δ -발레로락탐) 및 ϵ -락탐(ϵ -카프로락탐)을 사용한다. 특히 바람직한 것은 δ -락탐(δ -발레로락탐) 및 ϵ -락탐(ϵ -카프로락탐)이고, ϵ -카프로락탐이 특별히 바람직하다.

[0157] 용매 (S)는 바람직하게는, 각각의 경우, 상기 용매 (S)의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상의 락탐, 특히 바람직하게는 25 중량% 이상의 락탐, 특별히 바람직하게는 30 중량% 이상의 락탐, 및 가장 바람직하게는 40 중량% 이상의 락탐을 포함한다.

[0158] 또한, 용매 (S)가 락탐으로 이루어지는 경우가 가장 바람직하다.

[0159] 또한, 용매 (S)는 각각의 경우, 상기 용매 (S)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 80 중량% 미만, 특히 바람직

하계는 75 중량% 미만, 특별히 바람직하계는 70 중량% 미만, 가장 바람직하계는 60 중량% 미만의 물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0160] 용매 (S)의 물 함량의 하한은, 각각의 경우, 상기 용매 (S)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 0 내지 0.5 중량%, 바람직하계는 0 내지 0.3 중량%, 특히 바람직하계는 0 내지 0.1 중량%이다.

[0161] 하나 이상의 폴리아미드 (P)는 임의의 원하는 온도에서 용매 (S)에 용해될 수 있다. 하나 이상의 폴리아미드 (P)는 바람직하계는 가열로써 용매 (S)에 용해된다. 용해되는 동안의 온도는, 예를 들면 80℃ 내지 200℃, 바람직하계는 90℃ 내지 190℃, 특히 바람직하계는 120℃ 내지 180℃이다.

[0162] 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)에서 폴리아미드 조성물 (PC)의 침전이 냉각에 의해 수행되는 경우, 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)는 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 냉각될 수 있다. 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)은 임의의 원하는 온도로 냉각될 수 있다. 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)은 바람직하계는 20℃ 내지 80℃, 특히 바람직하계는 20℃ 내지 75℃의 온도로 냉각될 수 있다.

[0163] 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)이 냉각되는 온도는 폴리아미드 (P)가 용매 (S)에 용해되는 온도 미만으로 이해될 것이다.

[0164] 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함하는 폴리아미드 용액 (PS)을 냉각시킴으로써 폴리아미드 조성물 (PC)이 침전되는 경우, 폴리아미드 조성물 (PC)의 특히 미세한 입자를 형성하기 위해 폴리아미드 용액 (PS)이 예를 들어 냉각되는 동안 교반될 수 있다.

[0165] 본 발명에 따르면, 폴리아미드 조성물 (PC)은 하나 이상의 폴리아미드 (P) 및 하나 이상의 첨가제 (A), 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함한다. 폴리아미드 조성물 (PC)은 하나 이상의 폴리아미드 (P) 이외에 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)를 포함할 수 있다. 마찬가지로, 하나 이상의 폴리아미드 (P)는 하나 이상의 첨가제 (A) 및 선택적으로 추가의 첨가제 (fA)로 적어도 부분적으로 코팅될 수도 있다.

[0166] 일반적으로, 폴리아미드 (P)는 초기에 용매 (S)에 용해되어 용액을 형성한다. 용해는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들어 상술한 바와 같이 수행될 수 있지만, 하나 이상의 첨가제 (A)가 첨가되지 않는 것이 바람직하다. 이어서, 상기 용액으로부터 폴리아미드 (P)를 침전시키고 건조시켜 폴리아미드 (P)의 분말을 얻는다. 적합한 침전 방법은 당업자에게 공지된 모든 방법, 예를 들어 폴리아미드 용액 (PS)에 대해 상술한 방법을 포함한다.

[0167] 이어서, 수득한 폴리아미드 (P) 분말을 하나 이상의 첨가제 (A)의 용액과 접촉시킨 후에 건조시켜 소결 분말 (SP)을 얻는다. 하나 이상의 첨가제 (A)를 용해시키되, 바람직하계는, 폴리아미드 (P)에 대한 용해도가 있더라도 낮은, 당업자에게 알려진 모든 용매들, 예를 들어 물 및/또는 알코올이 하나 이상의 첨가제 (A)의 용액의 용매로서 적합하다. 당업자에게 공지된 모든 방법이 폴리아미드 (P)의 분말을 하나 이상의 첨가제 (A)의 용액과 접촉시키는데 적합하다. 접촉은 일반적으로 10 내지 30℃ 범위의 온도에서 수행된다.

[0168] *폴리아미드 조성물 (PC)의 용도*

[0169] 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)은 성형품의 제조에 사용될 수 있다.

[0170] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 성형품을 제조하기 위한 용도를 제공한다.

[0171] 성형품은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 선택적 레이저 소결 공정, 사출 성형 공정, 또는 압출 공정에 의한다. 이들 방법은 그 자체로 당업자에게 공지되어 있다.

[0172] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 사출 성형 공정에서의 용도를 제공한다.

[0173] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 압출 공정에서의 용도를 제공한다.

[0174] 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)은 당업자에게 공지된 임의의 압출 공정에서 사용될 수 있다. 예는 반제품 및 필름의 생산 또는 취입(blow) 성형이다.

[0175] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 취입 성형 공정에서의 용도를 제공한다.

[0176] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 압출 공정에서 반제품을 제조하기 위한 용도를 제공

한다.

- [0177] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 필름 압출 공정에서의 용도를 제공한다.
- [0178] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 선택적 레이저 소결 공정에서의 용도를 제공한다.
- [0179] 선택적 레이저 소결의 공정은 그 자체로서 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 US 6,136,948 및 WO 96/06881에 기재되어 있다.
- [0180] 레이저 소결에서, 소결성 분말의 제 1 층은 분말 베드(bed) 상에 위치되고 레이저 빔으로 간단히 국소적으로 조사된다(irradiated). 레이저 빔에 의해 조사된 소결성 분말의 일부만이 선택적으로 용융된다(선택적 레이저 소결). 용융된 소결성 분말이 합일되어 조사된 영역에서 균질한 용융물을 형성한다. 이어서, 이 영역이 다시 냉각되고 소결성 분말이 재응고된다. 이어서, 상기 분말 베드가 제 1 층의 층 두께만큼 하강되고, 소결성 분말의 제 2 층이 적용되고, 선택적으로 레이저에 노출되고 용융된다. 이는 소결성 분말의 제 2 층 상부를 제 1 층 하부와 결합시키고; 제 2 층 내의 소결성 분말의 입자 또한 용융에 의해 서로 결합된다. 분말 베드의 하강, 소결성 분말의 도포 및 소결성 분말의 용융의 반복은 3 차원 성형품의 제조를 가능하게 한다. 레이저 빔의 특정 영역의 선택적인 조사는 예를 들어 공동(cavity)을 갖는 성형품의 제조를 가능하게 한다. 용융되지 않은 소결성 분말 자체가 지지체 물질로서 작용하기 때문에 추가적인 지지체 물질은 필요하지 않다.
- [0181] 선택적 레이저 소결에서, 레이저 조사에 의해 용융 가능하고 당업자에게 공지된 모든 분말이 소결성 분말로서 적합하다. 본 발명에 따르면, 폴리아미드 조성물 (PC)은 선택적 레이저 소결에서 소결성 분말로서 사용된다.
- [0182] 폴리아미드 조성물 (PC)은, 소결성 분말로도 지칭될 수 있는 소결 분말로서 사용된다.
- [0183] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)의 소결 분말로서의 용도를 제공한다.
- [0184] 선택적 레이저 소결에 적합한 레이저는, 당업자에게 공지되어 있으며 예를 들어 섬유 레이저, Nd:YAG 레이저(네오디뮴-도핑된 이트륨 알루미늄 가넷(garnet) 레이저) 및 이산화탄소 레이저를 포함한다.
- [0185] 선택적 레이저 소결 공정에서 특히 중요한 것은, 소결성 분말의 용융 범위, 소위 "소결 윈도우 (W)"다. 소결성 분말이 본 발명에 따른 폴리아미드 조성물 (PC)인 경우, 소결 윈도우 (W)는 본 발명의 문맥에서 폴리아미드 조성물 (PC)의 "소결 윈도우 (W_{sp})"로 지칭된다. 소결성 분말이 폴리아미드 조성물 (PC)에 존재하는 하나 이상의 폴리아미드 (P)인 경우, 소결 윈도우 (W)은 본 발명의 문맥에서 하나 이상의 폴리아미드 (P)의 "소결 윈도우 (W_p)"로 지칭된다.
- [0186] 소결성 분말의 소결 윈도우 (W)는 예를 들어 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정될 수 있다.
- [0187] 시차 주사 열량계에서, 샘플, 이 경우에 소결성 분말의 샘플 및 기준물(reference)의 온도는 시간에 따라 선형적으로 변화한다. 이 목적을 위해, 샘플 및 기준물에 열이 공급/제거된다. 샘플을 기준물과 동일한 온도로 유지하는데 필요한 열량 Q가 측정된다. 기준물에 공급/제거된 열의 양(Q_b)이 기준 값이 된다.
- [0188] 샘플이 흡열 상태 변화를 거치는 경우, 샘플을 기준물과 같은 온도로 유지하기 위해 추가의 열량 Q가 공급되어야 한다. 발열 상태 변화가 일어나는 경우, 샘플을 기준물과 같은 온도로 유지하기 위해 열량 Q가 제거되어야 한다. 측정치로부터, 샘플에 공급/제거되는 열량 Q를 온도 T의 함수로 플롯팅한 DSC 다이어그램을 얻을 수 있다.
- [0189] 측정은, 일반적으로 초기에 가열 실행(H)을 수행하는 것을 포함하며, 즉 샘플 및 기준물은 선형적으로 가열된다. 샘플의 용융(고체/액체 상태 변화) 중에 샘플을 기준물의 온도와 동일하게 유지하기 위해 추가 열량 Q가 공급되어야 한다. DSC 다이어그램은 피크, 소위 용융 피크를 나타낸다.
- [0190] 냉각 실행(C)은 일반적으로 가열 실행(H)에 뒤이어 측정된다. 본원에서, 샘플 및 기준물은 선형적으로 냉각되고, 즉 샘플 및 기준물에서 열이 제거된다. 샘플의 결정화/응고 동안(액체/고체 상태 변화) 열이 방출되기 때문에 샘플을 동일한 온도로 유지하기 위해서는 더 많은 양의 열량 Q가 제거되어야 한다. 냉각 실행(C)의 DSC 다이어그램은 용융 피크에 대해 반대 방향의 피크인, 소위 결정화 피크를 나타낸다.
- [0191] 도 1에, 가열 실행(H) 및 냉각 실행(C)을 포함하는 이러한 DSC 다이어그램이 예시로서 도시되어 있다. 용융 개시 온도(T_m^{onset}) 및 결정화 개시 온도(T_c^{onset})를 결정하기 위해, DSC 다이어그램이 사용될 수 있다.

- [0192] 용융 개시 온도 (T_M^{onset})를 결정하기 위해, 용융 피크 미만의 온도에서 가열 실행(H)의 기준선에 대해 접선을 그린다. 용융 피크의 최대치에서의 온도보다 낮은 온도에서 용융 피크의 제 1 변곡점에 대해 제 2 접선을 그린다. 두 접선들은 이들이 교차할 때까지 외삽된다. 교차점의 온도 축으로의 수직 외삽이 용융 개시 온도 (T_M^{onset})를 나타낸다.
- [0193] 결정화의 개시 온도 (T_C^{onset})를 결정하기 위해서는 결정화 피크보다 높은 온도에서 냉각 실행(C)의 기준선에 대해 접선을 그린다. 결정화 피크의 최소치에서의 온도보다 더 높은 온도에서 결정화 피크의 변곡점에 대해 제 2 접선을 그린다. 두 접선들은 이들이 교차할 때까지 외삽된다. 교차점의 온도 축으로의 수직 외삽이 결정화의 개시 온도 (T_C^{onset})를 나타낸다.
- [0194] 소결 윈도우 (W)는 용융 개시 온도(T_M^{onset})와 결정화 개시 온도(T_C^{onset}) 간의 차이이다. 즉, 하기와 같다:
- [0195]
$$W = T_M^{\text{onset}} - T_C^{\text{onset}}.$$
- [0196] 본 발명의 문맥에서, 용어 "소결 윈도우 (W)", "소결 윈도우 (W)의 크기" 및 "용융 개시 온도(T_M^{onset})와 결정화 개시 온도(T_C^{onset}) 간의 차이"는 동일한 의미를 갖고, 동의어로 사용된다.
- [0197] 폴리아미드 조성물 (PC)의 소결 윈도우 (W_{SP}) 및 하나 이상의 폴리아미드 (P)의 소결 윈도우 (W_P)의 결정은 상술한 바와 같이 수행된다. 폴리아미드 조성물 (PC)의 소결 윈도우 (W_{SP}) 결정 시, 샘플로서 폴리아미드 조성물 (PC)가 사용되고, 하나 이상의 폴리아미드 (P)의 소결 윈도우 (W_P)의 경우, 샘플로서 하나 이상의 폴리아미드 (P)가 사용된다.
- [0198] **실시예**
- [0199] 다음 성분을 사용했다.
- [0200] 폴리아미드 (P):
- [0201] (P1) 폴리아미드 12(PA 2200, EOS)
- [0202] (P2) 폴리아미드 6(울트라미드(Ultramid)® B27, 바스프(BASF) SE)
- [0203] 첨가제 (A):
- [0204] (A1) 뉴트럴 레드(3-아미노-7-다이메틸아미노-2-메틸페나진 염산염, 칼 로스(Carl Roth), 프루카(Fluka), 알파 아에사(Alfa Aesar))
- [0205] 소결 분말의 제조
- [0206] 표 1은, 소결 분말이 침전 또는 분쇄에 의해 제조되었는지를 나타낸다.
- [0207] 표 1에 나타난 성분들의 분쇄로써 제조된 소결 분말에 대하여, 이 성분들을 표 1에 나타난 비율로 2 축 압출기 (ZSK 40)에서 200 rpm, 240℃의 배럴 온도 및 50 kg/cm²의 처리량으로 혼합하고, 이어서 압출물을 펠릿화했다. 이로써 수득한 펠릿화된 물질을 극저온 분쇄하여 소결 분말 (SP)을 얻었다.
- [0208] 소결 분말을 침전으로써 제조하기 위해, 표 1에 기술한 양의 폴리아미드 (P)를, 각 경우, 용매의 총 중량을 기준으로 40 중량%의 카프로락탐 및 60 중량%의 물로 이루어진 용매 중에 120℃에서 2 시간, 160℃에서 2 시간, 175℃에서 0.5 시간 동안 온도를 상승시켜 용해시킨 다음, 냉각시켜 침전시켰다. 물로 세척하고 건조시킨 후, 폴리아미드 (P)를 분말로써 수득했다. 이어서, 이로써 수득한 폴리아미드 (P)의 분말을, 표 1에 명시된 비율의 첨가제 (A) 및 폴리아미드 (P)를 사용하여, 첨가제 (A)의 용액과 접촉시켰다. 상기 첨가제 (A)의 용액에 사용된 용매는 물이었다. 건조시킨 후, 소결 분말 (SP)을 수득했다.

표 1

실시예	(P1) [중량%]	(P2) [중량%]	(A1) [중량%]	제조
C1	100	-	-	-
C2	-	100	-	분쇄
C3	-	100	-	침전
E4	-	99.875	0.125	침전
E5	-	99.5	0.5	침전

도 1에 기술한 바와 같이 소결 분말의 용융 개시 온도(T_m^{onset}) 및 결정화 개시 온도(T_c^{onset})를 결정했다. 이로부터 소결 윈도우 (W)를 결정했다.

비틀림을 결정하기 위해 인장 막대(bar) 또한 제조했다.

인장 막대의 제조

표 2에 나타난 온도에서 소결 분말을 건설 공간 내에 0.1 mm의 층 두께로 도입시켰다. 이어서, 표 2에 나타난 레이저 출력 및 나타난 점 간격으로 상기 소결 분말을 레이저로 조사했고, 조사하는 동안의 샘플에 대한 레이저 속도는 표 2에 나타난 바와 같았다. 점 간격은 레이저 트랙 간격 또는 레인(lane) 간격으로도 알려져 있다. 선택적 레이저 소결에서, 스캐닝은 일반적으로 스트라이프로 수행된다. 점 간격은 스트라이프들의 중심들 사이의 거리, 즉 2 개의 스트라이프의 레이저 빔의 2 개의 중심 사이의 거리를 나타낸다.

표 2

실시예	온도 [°C]	레이저 출력 [W]	레이저 속도 [m/s]	점 간격 [mm]
C1	171	11	5	0.15
C2	209	18	5	0.2
C3	201	23	5	0.2
E4	201	18	5	0.15
E5	208	15	5	0.15

비틀림의 결정

수득한 소결 막대의 비틀림을 결정하기 위해, 오목한 면을 아래로 하여 평면(planat surface) 상에 소결 막대를 놓았다. 그 후, 상기 평면과 소결 막대의 중앙의 상부 엣지 사이의 거리(a_m)를 결정했다. 소결 막대 중앙의 두께(d_m) 또한 측정했다. 이어서, 하기 공식으로 비틀림(%)을 결정했다.

$$V = 100 \cdot (a_m - d_m) / d_m$$

소결 막대의 치수는 일반적으로 길이가 80 mm, 너비가 10 mm, 두께가 4 mm였다.

표 3에 소결 윈도우 (W) 및 비틀림의 측정 결과를 나타냈다.

표 3

실시예	T_m^{onset} [°C]	T_c^{onset} [°C]	소결 윈도우 W [K]	비틀림 [%]
C1	178.7	152.5	26.2	-
C2	207.4	190.7	16.7	50
C3	214.1	188.8	25.3	20
E4	213.2	181.3	31.9	-
E5	211.5	175.6	35.9	5

표 3으로부터, 소결 분말 (SP)에서 하나 이상의 첨가제 (A)의 사용이 소결 윈도우를 현저하게 넓힘을 명백하게

알 수 있다. 또한 비틀림이 현저히 감소되었다.

도면

도면1

