



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월31일

(11) 등록번호 10-2061016

(24) 등록일자 2019년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/08 (2006.01) C08G 69/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)

F17C 1/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 69/08 (2013.01)

C08G 69/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7011820

(22) 출원일자(국제) 2013년10월08일

심사청구일자 2018년07월26일

(85) 번역문제출일자 2015년05월06일

(65) 공개번호 10-2015-0067308

(43) 공개일자 2015년06월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/070907

(87) 국제공개번호 WO 2014/056887

국제공개일자 2014년04월17일

(30) 우선권주장

1202704 2012년10월10일 프랑스(FR)

1262536 2012년12월21일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001510216 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 가스 저장 탱크

(57) 요약

본 발명은 분지형 폴리아미드 및 충격 보강제를 함유한 고점도 폴리아미드 조성물을 포함한 라이너가 구비된 가스 저장 탱크, 특히 CNG, 메탄 및/또는 수소의 저장 탱크, 및 상기 탱크의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 상기 조성물은 두 가지 상이한 종류의 아미드 관능기들을 형성하기 위한 반응성 관능기를 3개 이상 포함한 다관능성 단량체, 선형 폴리아미드의 제조에 통상 사용되는 이관능성 단량체, 및 선택적으로 이관능성 단량체들 사이의 반응에서 생성되는 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C08L 23/02 (2013.01)
C08L 51/06 (2013.01)
C08L 77/02 (2013.01)
F17C 1/16 (2013.01)
C08G 2390/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

EP2457952 A1
W02011124547 A1
US6867256 B1
W02012076677 A1
US20090203845 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

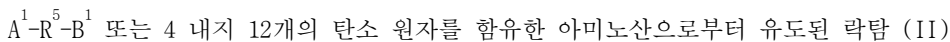
a) 적어도

- 하기 일반 화학식 (I)로 표시되는 1종 이상 또는 1종의 다관능성 단량체



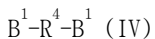
(화학식에서: n은 양끝 값이 포함된 2 내지 10인 정수이고; R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 공유 결합, 지방족, 아릴지방족, 방향족 또는 알킬방향족 탄화수소계 라디칼을 나타내고; R은 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 치환 또는 비치환된 지환족 라디칼, 또는 여러 개의 방향족 핵 및/또는 헤테로 케톤을 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 방향족 라디칼이고; A는 아민 또는 아민염 관능기, 또는 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타내고; B는 A가 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타내는 경우에 아민 또는 아민염 관능기를 나타내고, A가 아민 또는 아민염 관능기를 나타내는 경우에 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타냄), 및

- 하기 일반 화학식 (II):



의 1종 이상의 이관능성 단량체

- 선택적으로, B가 아민 또는 등가의 관능기인 경우, 화학식 (III)으로 표시되는 1종 이상 또는 1종의 이관능성 단량체, 또는 B가 산 또는 등가의 관능기인 경우, 화학식 (IV)의 단량체



(화학식에서: A^1 및 B^1 은, 각각, 산, 에스테르 또는 산 염화물 관능기, 또는 아민 또는 아민염 관능기를 나타내고; R^3 , R^4 및 R^5 는 불포화기를 포함할 수 있는 선형 또는 분지형 알킬, 치환 또는 비치환된 방향족, 알킬아릴, 아릴알킬 또는 지환족 탄화수소계 라디칼을 나타냄)

사이의, 또는 동일 단량체 사이의 반응의 결과로 얻어지는 랜덤 트리 유형 구조를 가지는 코폴리아미드, 또는, 조성물의 총 중량을 기준으로 65 중량% 내지 90 중량% 범위의 함량으로 존재하는 상기 코폴리아미드;

b) 1종 이상의 충격 보강제;

c) 선택적으로, 1종 이상의 사슬연장제; 및

d) 선택적으로, 0 내지 5 중량%의 첨가제

를 포함하거나 또는 상기로 이루어진 조성물을 포함하거나 또는 상기 조성물로 이루어진 라이너를 포함하는, 가스 저장 탱크.

청구항 2

제1항에 있어서, 라디칼 R은 방향족 라디칼인 탱크.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)의 단량체는 A가 아민 관능기를 나타내고, B가 산 관능기를 나타내고, n이 2이고, R이 방향족 라디칼을 나타내고, R^1 및 R^2 가 공유결합을 나타내는 화합물인 탱크.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)의 단량체는 5-아미노이소프탈산인 탱크.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 단량체는 6-아미노운데칸디온산인 탱크.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)의 다관능성 단량체의 함량은 코폴리아미드 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 0.1 몰% 내지 0.5 몰% 범위인 탱크.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드는 화학식 (II)의 이관능성 단량체를 공중합체 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 98 몰% 내지 99.8 몰% 범위의 함량으로 포함하는 것인 탱크.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 코폴리아미드는 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)의 이관능성 단량체를 코폴리아미드 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 0.001 몰% 내지 0.5 몰%, 또는 0.05 몰% 내지 0.4 몰% 범위의 함량으로 포함하는 것인 탱크.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 코폴리아미드에 포함되는 화학식 (I)의 다관능성 단량체에 대한 화학식 (III) 또는 (IV)의 이관능성 단량체의 몰비가 0.15 내지 1 범위에 속하는 것인 탱크.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물은 사슬연장제를 함유하지 않는 것인 탱크.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 충격 보강제는 폴리아미드와 반응성인 관능기가 함유된 충격 보강제인 탱크.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 충격 보강제는, 무수말레인산-그래프트된 폴리에틸렌, 무수말레인산-그래프트된 폴리프로필렌, 무수말레인산-그래프트된 폴리부텐, 무수말레인산-그래프트된 폴리이소프렌, 무수말레인산-그래프트된 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 무수말레인산-그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 에틸렌의 무수말레인산-그래프트된 고무, 부틸렌의 무수말레인산-그래프트된 고무, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-말레이미드 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 및 이들의 수소화 형태로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀을 포함하거나 또는 이들 로 구성되는 것인 탱크.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 충격 보강제는

- 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀, 또는 5 중량% 내지 20 중량% 범위, 또는 8 중량% 내지 15 중량% 범위에 속하는 함량의 상기 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀과,

- 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌-부텐 공중합체, 폴리에틸렌-옥텐 공중합체, 폴리에틸렌-부타디엔 공중합체 중에서 선택될 수 있는 비-그래프트된(ungrafted) 폴리올레핀, 또는 5 중량% 내지 20 중량% 범위, 또는 8 중량% 내지 15 중량% 범위에 속하는 함량의 상기 비-그래프트된 폴리올레핀

의 혼합물인 탱크.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 가스 저장 탱크의 제조 방법이며, 블로우-성형 또는 압출 블로우-성형으로 상기 라이너를 제조하는 단계와, 상기 라이너를 구조적 구성요소들에 조립하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 라이너를 복합재 코팅층으로 코팅하는 단계를 포함하며, 상기 복합재는 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 이관능성 단량체가 ϵ -카프롤락탐인 탱크.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2012년 10월 10일에 출원된 프랑스 특허출원 번호 제FR 12 02704호와 2012년 12월 21일에 출원된 프랑스 특허출원 번호 제FR 12 62536호의 우선권을 주장하며, 이들 출원의 전체 내용을 사실상 본원에 참조로 통합한다.

[0002] 본 발명은 분지형 폴리아미드를 함유한 고점도 폴리아미드 조성물을 포함한 라이너가 구비된 가스 저장 탱크, 및 상기 탱크의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 상기 조성물은 두 가지 상이한 종류의 아미드 관능기들을 형성하기 위한 반응성 관능기를 3개 이상 포함한 다관능성 단량체와, 선형 폴리아미드의 제조에 통상 사용되는 아미노산 또는 락탐 종류의 이관능성 단량체 사이의 반응에서 생성되는 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드를 포함한다. 이에 수득되는 코폴리아미드는 대응되는 선형 폴리아미드보다 매우 낮은 용융흐름지수를 가진다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 가스 저장 탱크, 구체적으로 CNG로 알려진 압축 천연 가스를 저장하기 위한 가스 저장 탱크는 가압 하의 유체 또는 가스를 보관하기 위해 구조적 복합 섬유로 둘러싸인 얇은 비-구조적 라이너 형태이다. 라이너는 특히 유체 또는 가스와 복합체 사이의 격벽으로 역할을 하여, 복합 섬유의 구조에서의 누출 및/또는 다른 분해 현상을 방지한다.

[0004] 일반적으로 선형 기술은 섬유로 강화된 중합체 형태의 복합체에 대해 기재하고 있다. 가장 흔하게 사용되는 라이너는 폴리에틸렌에 기반한다. 이러한 유형의 탱크는 특정 측면, 특히 무게 측면에서 금속 탱크보다 유리하지만, 특정 물성들, 가령 투과성, 복합층의 보호 및/또는 내구성 측면에서는 만족스럽지 못한 것으로 드러날 수 있다. 구체적으로, 이들 탱크는 만족스럽거나 심지어 최적의 물성을 가진 탱크를 공급 가능하게 하는 서비스 주기의 수와 관련하여 만족스럽지 못한 것으로 드러날 수 있다.

[0005] 더 최근에, 폴리아미드-기반 라이너가 WO 제2012/076 677호에 기재된 적이 있다. 그러나, 상기 문헌은 특히 조해제를 포함한 복합 조성물에 대해 기재하며, 특히 변형 단계 동안의, 즉 라이너의 제조 단계 동안의 온도 측면에서 복잡한 시행 과정을 포함한다.

[0006] 특허문헌 US 제2009/0 203 845호는 폴리아미드(구체적으로, PA6), 코폴리아미드(구체적으로, PA6/66) 및 충격 보강제를 기재로 한 조성물이 함유된 라이너를 포함하는 수소 탱크에 관한 것이다. 이러한 라이너는 사출 성형 및/또는 레이저 용접을 통해 얻어진다. 이들 라이너는 가스, 구체적으로 CNG에 대한 투과성이 만족스럽지 못할 수 있고, 라이너 제조 방법이 용이하지 않을 수 있으며, 특히 두 가지 상이한 폴리아미드의 존재로 인해 상대적으로 높은 변형 온도가 요구될 수도 있다. 또한, 상기 문헌에 기재된 조성물은 사출 성형 공정에 적합하다.

[0007] 특허문헌 DE 제202010017414호에는 1종 이상의 (코)폴리아미드, 충격 보강제, 사슬연장제 및 폴리올레핀 아크릴 에스테르 공중합체로 이루어진 다성분 조성물이 기재되어 있다. 이들 조성물은 특히 상대적으로 낮은 점도를 가지며, 블로우 성형법에 의해 라이너를 얻는데 있어서 만족스럽지 못할 수 있다. 특히 이러한 조성물은 상대적으로 복잡한 조성물 및/또는 상대적으로 높은 함량의 사슬연장제를 포함한다.

[0008] 더욱이, 2D 또는 3D 압출 블로우-성형 공정에 있어서 주요 관건들 중 하나는 양호한 일관성 및 양호한 점착력을 가지며, 또한 압출시 양호한 용융강도, 즉 중력에 대한 충분한 저항을 갖는 패리슨(예비성형체)을 생성이다. 이러한 공정에서 패리슨에 양호한 강도를 부여하는 기준 플라스틱은 가령 단층 제리칸(jerrykan)을 생성하기 위한

폴리에틸렌, 이룰테면 고밀도 폴리에틸렌이다.

[0009] 이에 따라, 액체 및 가스를 보관하기 위한 용도의 중공체의 설계는 다양한 작업 조건 하에서 누출방지 및 안전을 더 잘 보장할 수 있는 기술 쪽으로 급속하게 발달되고 있다. 또한 단층 압출 블로우-성형법과 같은 간단한 시행 방법을 제안하는 동시에 이들 중공체의 불투과성을 극대화시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 불투과성, 시행 용이성 및 다양한 기타 물성(이룰테면, 특히 저온에서의 탄성 기계적 물성 및 충격 강도) 면에서 고성능 품질을 갖춘, 가스 또는 유체 수송 용도의 중공체 개발이 요망된다.

과제의 해결 수단

[0011] 이에 따라 본 발명은 위에 언급한 문제점들을 완전히 또는 일부 해결하고, 특히 단순하며 저렴한 성분들을 포함한 조성물을 제공하고자 하는 것으로서, 이로써 가스 저장 탱크 내에 사용되며 가스류, 구체적으로는 CNG, 즉 메탄, 및/또는 수소에 대한 투과성이 매우 낮은 라이너를 얻을 수 있고, 이러한 라이너는 특히 블로우-성형 또는 압출 블로우-성형에 의한 대량 생산을 위해 선택된 기술을 통해 매우 용이하게 변형될 수 있다.

[0012] 따라서, 본 발명에 사용되는 조성물은 대량 생산을 위해 선택되는 방법인 압출 블로우-성형에 의한 생산에 특히 적합한 동시에, 양호한 충격 강도 물성과 더불어, 가스류, 특히 CNG, 메탄 및/또는 수소에 대해 매우 양호한 투과성을 갖는다. 마지막 두 물성은 본 발명과 관련하여, 즉 가압 가스 탱크를 위한 라이너의 경우에 매우 중요하다.

[0013] 또한, 사용되는 조성물은 매우 "간단"하다. 즉, 해당 조성물은 특히 매우 적은 성분을 포함하며, 사슬연장제 없이도, 아크릴 종류이거나 또는 개질형 폴리올레핀에 기반한 엘라스토머 없이도, 및/또는 혼화제 없이도 양호한 결과를 제공할 수 있다.

[0014] 게다가, 본 발명에 따른 조성물을 사용하는 압출 블로우-성형 공정은 수행하기 수월하고 매우 가격 경쟁력이 있는 확실한 기술이다.

[0015] 제1 양태에 따르면, 본 발명의 주제는

[0016] a) 적어도

[0017] - 하기 일반 화학식 (I)에 상응하는 1종 이상, 또는 심지어 1종의 다관능성 단량체

[0018] $(AR^1)-R-(R^2B)_n$ (I)

[0019] (화학식에서: n은 양끝 값이 포함된 2 내지 10인 정수이고; R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 공유 결합, 지방족, 아릴지방족, 방향족 또는 알킬방향족 탄화수소계 라디칼을 나타내고; R은 선형 또는 분지형 지방족 라디칼, 치환 또는 비치환된 지환족 라디칼, 여러 개의 방향족 핵 및/또는 헤테로 케톤을 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 방향족 라디칼이고; A는 아민 또는 아민염 관능기, 또는 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타내고; B는 A가 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타내는 경우에 아민 또는 아민염 관능기를 나타내고, A가 아민 또는 아민염 관능기를 나타내는 경우에 산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 아미드 관능기를 나타냄), 및

[0020] - 하기 일반 화학식 (II)에 상응하는 1종 이상 또는 심지어 1종의 이관능성 단량체:

[0021] $A^1-R^5-B^1$ 또는 상응하는 락탐 (II)

[0022] - 선택적으로, B가 아민 또는 등가의 관능기인 경우, 화학식 (III)에 상응하는 1종 이상 또는 심지어 1종의 이관능성 단량체, 또는 B가 산 또는 등가의 관능기인 경우, 화학식 (IV)의 단량체

[0023] $A^1-R^3-A^1$ (III) 또는

[0024] $B^1-R^4-B^1$ (IV)

- [0025] (화학식에서: A^1 및 B^1 은, 각각, 산, 에스테르 또는 산 염화물 관능기, 및 아민 또는 아민염 관능기를 나타내고; R^3 , R^4 및 R^5 는 불포화기를 포함할 수 있는 선형 또는 분지형 알킬, 치환 또는 비치환된 방향족, 알킬아릴, 아릴 알킬 또는 치환족 탄화수소계 라디칼을 나타냄)
- [0026] 사이의, 또는 심지어 동일 단량체 사이의 반응의 결과로 얻어지는 랜덤 트리 유형 구조를 가지며, 특히, 조성물의 총 중량을 기준으로 65 중량% 내지 90 중량% 범위의 함량으로 존재하는 코폴리아미드;
- [0027] b) 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 30 중량% 범위의 함량으로 존재하는 1종 이상의 충격 보강제;
- [0028] c) 선택적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위의 함량으로 존재하는 1종 이상의 사슬연장제; 및
- [0029] d) 선택적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 5 중량%, 구체적으로는 최대 총 함량 2 중량%로 존재하며, 특히 윤활제, 난연제, 가소제, 촉매, 광 및/또는 열 안정화제, 항산화제, 대전방지제, 염료, 매트제 및 성형 첨가제 중에서 선택되는 첨가제
- [0030] 를 포함하거나 심지어 상기로 이루어진 조성물을 포함하거나 심지어 상기 조성물로 이루어진 라이너를 포함하는, 가스 저장 탱크, 구체적으로는 CNG 및/또는 수소용 저장 탱크이다.
- [0031] 상기 탱크는 일반적으로 상기 가스를 200 bar 이상까지의 압력에 보관한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명의 주제는 또한 위에 상술한 바와 같은 가스 저장 탱크의 제조 방법으로서, 블로우-성형 또는 압출 블로우-성형으로 상기 라이너를 제조하는 단계와, 상기 라이너를 구조적 구성요소들에 조립하는 단계를 포함한다.
- [0033] 구체적으로, 판상 시편 상에서, 23°C, 200 bar 하에 측정하였을 때, 유리하게 본 발명에 의한 가스 저장 탱크의 라이너의 메탄에 대한 투과성은 $12 \text{ Ncm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$ 이하, 바람직하게는 $10 \text{ Ncm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$, 특히 $5 \text{ Ncm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$ 이하, 또는 심지어 $2.5 \text{ Ncm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$ 이하, 구체적으로는 $1 \text{ Ncm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$ 이하이다.
- [0034] 메탄에 대한 투과성은 TesTneT Engineering GmbH D-80802 Munich: # 110315_stu_Pruanweisung Plattenpermeation CH_4 Rev02의 사내 절차에 따라 구할 수 있다.
- [0035] 또한, 유리하게, 본 발명에 의한 가스 저장 탱크의 라이너의, 원통형 탱크에 대해 최대 허용되는 메탄 침투율은 $0.25 \text{ cm}^3/(1 \times \text{h})$ 이하, 바람직하게는 $0.2 \text{ cm}^3/(1 \times \text{h})$ 이하, 더욱더 바람직하게는 $0.1 \text{ cm}^3/(1 \times \text{h})$, 구체적으로 $0.05 \text{ cm}^3/(1 \times \text{h})$ 이하이다. 상기 원통형 탱크에 대해 최대 허용되는 메탄 침투율은 "Rule 110 of the EEC-UNO - Uniform prescriptions relating to authorization: I. 차량 엔진에 압축 천연 가스(CNG)를 공급하기 위한 특별 구성원; II. 상기 구성원들의 설치와 관련하여 엔진에 압축 천연 가스(CNG)를 공급하기 위해 지정된 유형의 특별 구성원이 장착된 차량", Additive 109: rule 110 - Rule의 원문에 대한 Complement 6 - 발효 날짜: 2007년 6월 18일"에 따라 측정되며, 이는 다음 주소의 인터넷상에서 찾아볼 수 있고: http://eur-lex.europa.eu/Notice.do?mode=dbl&lang=en&ihtmlang=en&lng1=en_fr&lng2=bg,cs,da,de,el,en,es,et,fi,fr,hu,lt,lt,lv,mt,nl,pl,pt,ro,sk,sl,sv,&val=467490:cs&page=, 더 구체적으로는 Annex 3, Appendix A, 시험 방법, A2에서 찾아볼 수 있다. 이러한 시험 방법은 아래와 같다:
- [0036] "본 시험은 CNG-4 유형의 설계에서만 요구된다. 가공된(finished) 병에 압축 천연 가스 또는 90% 질소와 10% 헬륨의 혼합물을 작동 압력에서 채운 다음, 밀폐실에 넣고, 실온에서 밀봉시킨다. 충분히 긴 기간 동안 어떠한 누출 현상이라도 감시하여, 안정된 침투율이 확립될 수 있게 한다. 병 1 리터당(물 함량) 매시간 천연 가스 또는 헬륨의 침투율은 0.25 ml 미만이어야 한다".
- [0037] 본 발명에 의한 가스 저장 탱크의 라이너의 최대 두께는 8 mm일 수 있다. 상기 탱크의 두께는 1 내지 6 mm, 더 우선적으로는 2 내지 4 mm일 수 있다.
- [0038] 라이너는 다층 조립체로 만들어질 수 있지만, 바람직하게는 단층 구조이며, 위에 상술한 바와 같이 상기 단층은 바람직하게 상기 조성물로 만들어진다.
- [0039] 본 발명의 가스 저장 탱크는 50 리터 이하의 저장 용량을 가질 수 있으며, 이 경우 "소형"이라 지칭된다. 가장 구체적으로, 이 경우, 위에 상술한 바와 같이 라이너의 코폴리아미드는 사슬연장제를 함유하지 않을 수 있다.

- [0040] 랜덤 트리 유형의 구조를 가진 상기 코폴리아미드는 특히 특허출원 WO 제99/03909호에 기술된 것과 같을 수 있다.
- [0041] 본 발명의 우선적 특징에 따르면, 라디칼 R은 방향족 라디칼이고, R^1 및 R^2 각각은 공유결합을 나타낸다. 또한, 화학식 (I)의 B 관능기와 A 관능기는 각각 산 관능기와 아민 관능기이고, 산 관능기의 숫자 n은 유리하게 2이다.
- [0042] 따라서, 본 발명의 적합하고 바람직한 다관능성 단량체는, 특히, 150℃를 초과하는 온도에서 열적으로 안정적인 단량체이다. 예로써, 화학식 (I)에 따른 다관능성 단량체를 언급할 수 있으며, 화학식에서 R은 방향족 라디칼, 이를테면 아미노프탈산, 구체적으로 5-아미노이소프탈산을 나타내거나 또는 선형 지방족 라디칼, 이를테면 3-아미노피멜 2가산 또는 6-아미노운데칸디온산을 나타낸다. 또한 α -아미노산, 이를테면 아스파르트산 또는 글루탐산을 언급할 수 있다. 열안정성이 충분히 적절하다면 천연 아미노산 역시 다관능성 단량체로 사용가능하다.
- [0043] 특히 상응하는 선형 폴리아미드에 대등한 기계적 물성 수준을 갖는 코폴리아미드를 수득하기 위해, 화학식 (I)의 다관능성 단량체와, 화학식 (II)의 이관능성 단량체 및 화학식 (III) 또는 (IV)의 이관능성 단량체의 총합 사이의 몰비는 0.01% 내지 0.5%, 바람직하게는 0.05% 내지 0.4% 범위일 수 있다.
- [0044] 가장 구체적으로, 본 조성물은 화학식 (I)의 다관능성 단량체를 코폴리아미드 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 0.1 몰% 내지 0.5 몰%, 구체적으로는 0.1 몰% 내지 0.35 몰% 범위의 함량으로 포함한다.
- [0045] 화학식 (II)의 이관능성 단량체는 선형 열가소성 폴리아미드를 제조하는데 사용되는 단량체이다. 따라서, 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한 탄화수소계 사슬을 포함한 ω -아미노알칸 화합물, 또는 상기 아미노산으로부터 유도된 락탐(이를테면, ϵ -카프롤락탐)을 언급할 수 있다. 본 발명의 바람직한 이관능성 단량체는 ϵ -카프롤락탐이다. 말할 나위 없이, 이들 단량체의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0046] 가장 구체적으로, 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드는 화학식 (II)의 이관능성 단량체를 공중합체 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 98 몰% 내지 99.8 몰% 범위의 함량으로 포함한다.
- [0047] 구체적으로
- [0048] - 특히 선형, 분지형 또는 환형의 지방족 라디칼,
- [0049] - 치환 또는 비치환된 방향족 라디칼, 및
- [0050] - 알킬아릴 또는 아릴알킬 라디칼
- [0051] 중에서 선택되는 화학식 (III) 또는 (IV)의 이관능성 단량체의 탄화수소계 라디칼 R^3 또는 R^4 는 6 내지 20개의, 특히 8 내지 16개의 탄소 원자를 포함할 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 이관능성 단량체는 지방족 2가산 또는 일차 디아민(즉, 두 아민 관능기는 sp^3 탄소에 의해 연결됨)이다. 가장 구체적으로, 이관능성 단량체는:
- [0053] - 6 내지 12개의 탄소 원자를 함유한 포화 지방족 디카복실산, 예컨대 아디프산, 아젤라산, 세바신산 또는 도데칸산,
- [0054] - 6개 이상, 특히 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함한 포화 선형 지방족, 지환족, 또는 분지형 일차 디아민으로서, 헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 이소포론디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산 및 2,6-디아미노-1-메틸사이클로헥산 중에서 선택될 수 있고, 가장 구체적으로는 이소포론디아민 또는 지환족 디아민,
- [0055] - sp^3 탄소에 의해 연결된 아민 관능기들을 포함하는 일차 알킬방향족 디아민, 예컨대 약자 MXD로 쓰이는 m-크실렌디아민
- [0056] 중에서 선택된다.
- [0057] 가장 구체적으로, 본 조성물은 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)의 이관능성 단량체를 코폴리아미드 내 단량체의 총 몰수를 기준으로 0.001 몰% 내지 0.5 몰%, 구체적으로는 0.05 몰% 내지 0.4 몰% 범위의 함량으로 포함한다.
- [0058] 코폴리아미드는 화학식 (III) 또는 (IV)의 이관능성 단량체를 화학식 (I)의 다관능성 단량체를 기준으로 0.15

내지 1, 특히 0.2 내지 0.8, 또는 심지어 0.3 내지 0.7, 구체적으로는 약 0.5의 물비로 포함할 수 있다.

- [0059] 구체적으로, 상기 공중합체는 압출 블로우-성형을 통해 해당 용도에 적합한 점도를 가진다. 공중합체가 이관능성 단량체를 함유하지 않는 경우, 높은 점도를 지닌 조성물에 이르기 위해서는 특히 가공 단계에서 중합반응 조건에 주의를 기울여야 한다.
- [0060] 이관능성 단량체의 존재는, 특히 진공 하에서의 최종 가공 단계에서 중합반응 조건이 부족한 경우에도, 만족스럽거나 심지어 우수한 점도 수준을 지닌 중합체를 수득 가능하게 함으로써, 압출 블로우-성형에 만족스러운 용융점도를 얻게 된다.
- [0061] 이들 이관능성 단량체는 또한 분자량과 관계없이 트리형 공중합체 내 말단기의 함량을 조절 가능하게 할 수 있다.
- [0062] 아울러, 이관능성 단량체의 존재는 엘라스토머와의 혼용성 향상을 가능하게 할 수 있다. 이는 특히 저온에서의 충격 강도 물성 향상으로 이어질 수 있다.
- [0063] 그러므로, 본 발명의 주제는 또한
- [0064] - 트리형 공중합체의 용융점도 및/또는
- [0065] - 충격 보강제 및 트리형 공중합체와의 혼용성
- [0066] 을 증가시키기 위한 보조제로서의 이관능성 단량체의 용도일 수 있으며, 이때 상기 트리형 공중합체는 구체적으로 위에 정의된 바와 같이, 및/또는 위에 정의된 함량 및/또는 비율로, 적어도 하나의
- [0067] - 1종 이상의 다관능성 단량체, 및
- [0068] - 1종 이상의 이관능성 단량체
- [0069] 사이의, 또는 심지어 동일 단량체 사이의 중합반응에 의해 수득된다.
- [0070] 구체적으로, 코폴리아미드는
- [0071] - 0.1% 내지 0.5% 범위에 속하는 함량의, 화학식 (I)의 다관능성 단량체, 구체적으로 5-아미노이소프탈산,
- [0072] - 98.0% 내지 99.8% 범위에 속하는 함량의, 화학식 (II)의 이관능성 단량체, 구체적으로 ϵ -카프롤락탐, 및
- [0073] - 선택적으로, 0.05% 내지 0.45% 범위에 속하는 함량의, 화학식 (III) 또는 (IV)의 이관능성 단량체, 구체적으로 이소포론디아민
- [0074] 을 포함하거나 심지어 이들로 구성되며, 상기 백분율은 코폴리아미드를 구성하는 단량체들의 총 물수를 기준으로 한 몰 백분율이다.
- [0075] 본 경우에서, 몰 백분율은 중합체를 구성하는 단량체들의 총 물수를 기준으로 하는 것임을 이해한다.
- [0076] 유리하게, 코폴리아미드의 용융점도는 25s^{-1} , 270°C 에서 $1500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, 구체적으로는 $1800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, 특히 $2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상, 또는 심지어 $2200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이상이다.
- [0077] 바람직하게 코폴리아미드의 용융흐름지수 또는 MFI는 275°C , 2160 g 의 하중에서 측정하였을 때 $5\text{ g}/10\text{분}$ 미만이고, 유리하게 코폴리아미드의 분자 질량 분포 지수 D는 2를 초과한다. 분자 질량의 분포 지수 D는 중합체의 중합도 DP_n 과 관능성 인자 F의 함수이다.
- [0078] 다관능성 단량체의 부재 하에 중합반응이 수행되는 경우, 상기 중합반응은 특히 락탐의 중합반응을 위한 표준 시행 조건에 따라 수행된다.
- [0079] 이러한 중합 공정은:
- [0080] - 단량체와 다관능성 단량체의 혼합물을 압력 하에 교반하면서 가열하는 단계와,
- [0081] - 상기 혼합물을 정해진 시간 동안 임의의 압력 및 온도 하에 유지시키고, 적합한 장치를 이용하여 수증기를 제거한 다음, 혼합물의 용융점보다 높은 온도에서, 특히 수증기의 자동 압력 하에, 질소 하에 또는 진공 하에서 정해진 시간 동안 분해 및 유지하고, 이로써 형성된 물을 제거하여 중합반응을 지속시키는 단계
- [0082] 를 포함한다.

- [0083] 폴리아미드가 열역학적 평형 상태에 이를 때까지 중합반응을 수행하는 것이 전적으로 가능하다.
- [0084] 다관능성 단량체와 이관능성 단량체를 중합반응의 초기에 첨가하는 것이 선호된다. 이 경우, 이관능성 단량체와 다관능성 단량체의 혼합물의 중합반응이 시행된다.
- [0085] 중합반응 초기에, 도중에 또는 말미에, 가령, 촉매(이를테면, 구체적으로 인-기반 촉매), 소포제, 및 열 또는 광 안정화제와 같은 일반 첨가제들을 첨가하는 것이 전적으로 가능하다.
- [0086] 중합반응으로부터 배출되는 즉시 중합체를 유리하게는 물로 냉각시키고, 압출한 다음, 절단시켜 그래놀을 제조할 수 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 중합 공정을 전부 연속식 또는 회분식 방식으로 수행할 수 있으며, 특히 소형 라이너의 경우에는 연속식 방식으로 수행하는 것이 유리하다.
- [0088] 본 조성물은, 본 발명의 개질형 폴리아미드 외에, 1종 이상의 다른 폴리아미드 또는 코폴리아미드를 포함할 수 있다. 그러나, 본 조성물 내 포함되는 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드의 함량은 중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 특히 60 중량% 이상, 구체적으로는 75 중량% 이상, 가장 구체적으로는 90 중량% 이상, 또는 심지어 95 중량% 이상이다.
- [0089] 유리한 일 변형예에 따르면, 본 조성물은 단독 폴리아미드로서 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드만 포함한다.
- [0090] 본 발명에 따른 조성물은 앞서 정의된 바와 같은 랜덤 트리 유형의 폴리아미드, 및 1종 이상의 충격 보강제를 포함한다. 이들은 폴리아미드 조성물의 충격 강도를 개질할 수 있는 화합물이다. 이들 충격 보강제는 폴리아미드와 반응하는 관능기를 우선적으로 포함한다.
- [0091] 본 발명에 따르면, "폴리아미드와 반응하는 관능기"란 용어는 구체적으로는 공유 결합, 이온 결합 또는 수소 결합 상호작용 또는 반 데르 발스 결합에 의해 폴리아미드의 산 관능기 또는 아민 관능기와 반응할 수 있거나 화학적으로 상호작용할 수 있는 기를 의미한다. 이러한 반응기는 충격 보강제가 폴리아미드 매트릭스 내에 양호하게 분산되도록 보장할 수 있다. 양호한 분산 상태는 일반적으로 매트릭스 내 평균 크기 0.1 내지 1 μm 의 충격 보강제 입자가 분산될 때 얻어진다.
- [0092] 바람직하게는 폴리아미드의 ΔGT 의 산 또는 아민 성질에 따라 폴리아미드와 반응하는 관능기를 포함한 충격 보강제를 사용한다. 이와 같이, 예를 들어, ΔGT 가 산이라면, 폴리아미드의 산 관능기와 구체적으로는 공유 결합, 이온 결합 또는 수소 결합 상호작용 또는 반 데르 발스 결합에 의해 반응할 수 있거나 화학적으로 상호작용할 수 있는 반응성 관능기를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 이와 같이, 예를 들어, ΔGT 가 아민이라면, 폴리아미드의 아민 관능기와 구체적으로는 공유 결합, 이온 결합 또는 수소 결합 상호작용 또는 반 데르 발스 결합에 의해 반응할 수 있거나 화학적으로 상호작용할 수 있는 반응성 관능기를 사용하는 것이 바람직할 것이다.
- [0093] 폴리아미드와 반응성인 관능기가 함유된, 특히 아민 성질의 ΔGT 를 갖는 충격 보강제를 우선적으로 사용한다.
- [0094] 예를 들어 에틸렌/아크릴산(EAA)과 관련하여, 충격 보강제는 자체 내에 폴리아미드와 반응하는 관능기를 매우 잘 포함할 수 있다.
- [0095] 예를 들어 무수말레인산과 그래프트된 에틸렌/프로필렌/디엔(EPDM)에 대해, 일반적으로 그래프트 또는 중합반응을 통해 폴리아미드와 반응하는 관능기를 충격 보강제에 첨가하는 것도 가능하다.
- [0096] 본 발명에 따르면, 다음과 같은 단량체 또는 이들의 혼합물 중에서 적어도 하나를 포함한 올리고머성 또는 중합성 화합물인 충격 보강제를 사용할 수도 있다: 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소프렌, 디엔, 아크릴레이트, 부타디엔, 스티렌, 옥텐, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 비닐아세테이트, 비닐에스테르, 이를테면, 아크릴산 에스테르와 메타크릴산 에스테르, 및 글리시딜 메타크릴레이트. 본 발명에 따른 이들 화합물은 위에 언급한 단량체 외에 다른 단량체를 또한 포함할 수 있다.
- [0097] 선택적으로 엘라스토머 기재(base)로 알려져 있는 충격 보강제의 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌, 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무, 에틸렌 및 부텐 고무, 에틸렌 및 아크릴레이트 고무, 부타디엔 및 스티렌 고무, 부타디엔 아크릴레이트 고무, 에틸렌 및 옥텐 고무, 부타디엔 아크릴로니트릴 고무, 에틸렌-아크릴산(EAA) 생성물, 에틸렌-비닐아세테이트(EVA) 생성물, 에틸렌-아크릴산 에스테르(EAE) 생성물, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS) 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 공중합체, 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 유형의 코어/셸 엘라

스토머, 또는 위에 열거한 엘라스토머 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [0098] 위에 열거한 기들 외에, 충격 보강제는 폴리아미드와 반응하는, 일반적으로 그래프트되거나 중합된 관능기, 이를테면, 구체적으로, 다음과 같은 관능기를 또한 포함할 수 있다: 산(이를테면, 카복실산, 염화산), 에스테르(구체적으로, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 아이오노머, 글리시딜기(구체적으로, 에폭시, 글리시딜 에스테르), 무수물(구체적으로, 무수말레인산), 옥사졸린, 말레이미드, 또는 이들의 혼합물.
- [0099] 엘라스토머 상의 이러한 관능기들은 예를 들면 엘라스토머의 제조 동안 공단량체의 사용을 통해 획득된다.
- [0100] 폴리아미드와 반응하는 관능기를 포함한 충격 보강제로서, 구체적으로는, 에틸렌, 아크릴산 에스테르 및 글리시딜 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 에틸렌 및 부틸 에스테르 아크릴레이트의 공중합체, 에틸렌, n-부틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체, 에틸렌 및 무수말레인산의 공중합체, 무수말레인산과 그래프트된 스티렌-말레이미드 공중합체, 무수말레인산으로 개질된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체, 무수말레인산과 그래프트된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 무수말레인산과 그래프트된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 및 이들의 수소화 형태를 언급할 수 있다.
- [0101] 가장 구체적으로, 본 조성물은 충격 보강제로서 1종 이상의 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀을 포함하거나 심지어 이들로 구성된 충격 보강제를 포함한다. 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀 중에서, 무수말레인산-그래프트된 폴리에틸렌, 무수말레인산-그래프트된 폴리프로필렌, 무수말레인산-그래프트된 폴리부텐, 무수말레인산-그래프트된 폴리이소프렌, 무수말레인산-그래프트된 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 무수말레인산-그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 에틸렌의 무수말레인산-그래프트된 고무, 부틸렌의 무수말레인산-그래프트된 고무, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-말레이미드 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 무수말레인산-그래프트된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 및 이들의 수소화 형태를 언급할 수 있다. 유리한 일 변형예에 따르면, 본 조성물은 충격 보강제로서,
- [0102] - 5 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로 8 중량% 내지 15 중량% 범위에 속하는 함량의, 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀(그 중에서도 위에 열거한 것들을 언급할 수 있음)과,
- [0103] - 구체적으로 5 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로 8 중량% 내지 15 중량% 범위에 속하는 함량의, 특히 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌-부텐 공중합체, 폴리에틸렌-옥텐 공중합체, 폴리에틸렌-부타디엔 공중합체 중에서 선택된 비-그래프트된 폴리올레핀
- [0104] 의 혼합물을 포함하거나 심지어 상기 혼합물로 구성된다.
- [0105] 전체 조성물 내 충격 보강제(들)의 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 30 중량%, 또는 심지어 10 중량% 내지 30 중량%, 우선적으로는 10 중량% 내지 29 중량%, 특히 13 중량% 내지 28 중량% 범위일 수 있다.
- [0106] 본 발명에 따른 조성물은 랜덤 트리 유형의 구조를 가진 코폴리아미드, 및 충격 보강제를 포함하며, 특히 대형 라이너, 구체적으로 100 리터를 넘는 라이너의 경우에는 사슬연장제를 또한 포함할 수 있다.
- [0107] 이들 연장제는 보통 폴리아미드의 아민 말단기 또는 산 말단기와 반응할 수 있다. 두 폴리아미드 사슬을 연결함으로써 개질된 폴리아미드의 점도를 증가시키도록, 사슬연장제는 폴리아미드의 말단기들과 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 포함한다. 비스-락탐의 사용에 대해 특히 특허문헌 US 제2 682 526호에 언급되어 있다.
- [0108] 특히 언급할 수 있는 본 발명에 따른 사슬연장제로, 2가 알코올(이를테면, 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올), 하이드로퀴논 비스-하이드록시에틸 에테르, 디에폭사이드(이를테면, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르), 에폭사이드 관능기를 포함한 중합체, 무수물 관능기를 포함한 중합체, 비스-N-아실 비스카프롤락탐(이를테면, 이소프탈로일 비스카프롤락탐(IBC), 1,1'-카보닐 비스카프롤락탐(이러한 DSM 제품은 Allinco이란 명칭으로 불림), 아디포일 비스카프롤락탐(ABC), 테레프탈로일 비스카프롤락탐(TBC)), 디페닐 카보네이트, 비스옥사졸린, 옥사졸리논, 디이소시아네이트, 유기 포스파이트(이를테면, 트리페닐 포스파이트 및 카프롤락탐 포스파이트), 비스-케텐이민, 및 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 사슬연장제가 있다.
- [0109] 구체적으로 대형 라이너, 특히 100 리터보다 큰 라이너의 경우, 본 조성물은 폴리아미드 사슬연장제(들)를 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위, 특히 0.5 중량% 내지 1.5 중량% 범위의 함량으로 포함할 수 있다. 본 조성물은 폴리아미드 사슬연장제(들)를 조성물의 총 중량을 기준으로 0.8 중량% 내지 2.5 중량% 범위, 특히 1 중량% 내지 1.5 중량% 범위의 함량으로 포함할 수 있다.

- [0110] 그러나, 특정 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 사슬연장제를 함유하지 않는다. "함유하지 않는"이란 표현은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 이하, 특히 0.001 중량% 이하인 함량, 구체적으로는 트리형 폴리아미드의 중량을 기준으로 0.05 중량% 이하, 특히 0.001 중량% 이하의 함량을 의미한다. 구체적으로 "함유하지 않는"이란 표현은 조성물의 총 중량을 기준으로 0 중량%를 의미한다.
- [0111] 본 발명에 따른 조성물은 성형 대상 폴리아미드 조성물을 제조하는데 보통 사용되는 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 윤활제, 난연제, 가소제, 촉매, 광 및/또는 열 안정화제, 항산화제, 대전방지제, 염료 및 안료(카본 블랙 및 니그로신 포함), 매트화제, 성형 보조제 또는 기타 통상적인 첨가제를 언급할 수 있다.
- [0112] 이들 첨가제는 개질형 폴리아미드에, 또는 냉각 또는 용융 상태의 혼합물에, 예컨대 중합반응 동안 각 충전제 또는 첨가제에 적합하게 구성된 수단을 통해 첨가될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 한 특징에 따르면, 본 발명의 조성물은 일반적으로 단일축 또는 이축 압출기 내에서 본 발명에 따른, 일반적으로 용융 상태의 폴리아미드를 다양한 첨가제와 혼합시켜 취득되며, 이어서 상기 혼합물을 막대 형태로 압출시키고, 이어서 그레놀 형태로 절단시킨다. 후속으로는, 생성된 그레놀을 용융시키고, 용융된 조성물을 적절한 성형 장치, 사출-성형 장치 또는 압출 장치로 공급하여 성형 부품을 제조한다.
- [0114] 이와 같이 본 발명에 따른 조성물은, 축적 헤드부를 이용하거나 이용하지 않고, 연속식 또는 회분식 압출 블로우-성형 기법을 통해 부품을 제조하는데 사용된다. 이는 조성물의 낮은 용융점지수 덕분에, 블로우-성형 단계 이전에, 압출시 패리슨의 뒤틀림 현상이 제한될 수 있기 때문이다. 본 발명은 또한 본 명세서에 기술된 폴리아미드 조성물을 사용하여 압출 블로우-성형법으로 가스-불투과성 라이너를 얻는 방법에 관한 것이다.
- [0115] 가장 구체적으로, 본 조성물은 친핵제, 즉 폴리아미드와 혼합되었을 때 용융 혼합물 내 결정 성장을 가능하게 하는 작용제를 함유하지 않는다. 이러한 작용제는 특히:
- [0116] - 미세활석, 및/또는
- [0117] - 본 발명의 트리형 폴리아미드보다 특히 10℃ 이상, 구체적으로는 20℃, 또는 심지어 50℃ 높은 용융점을 갖는 폴리아미드
- [0118] 일 수 있다.
- [0119] 가장 구체적으로, 본 조성물은 폴리아미드 46, 4T 및/또는 410을 함유하지 않고/않거나, 미세활석을 함유하지 않는다.
- [0120] 구체적인 일 구현예에 따르면, 본 조성물은
- [0121] - 조성물의 총 중량을 기준으로 65 중량% 내지 90 중량% 범위에 속하는 함량의, 본 명세서에서 정의된 바와 같은 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드
- [0122] - 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 34 중량%, 특히 10 중량% 내지 30 중량% 범위에 속하는 함량의 충격 보강제, 구체적으로는 전술된 바와 같이, 특히 1종 이상의 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀, 구체적으로 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀(들)과 비-그래프트된 엘라스토머(들)의 혼합물,
- [0123] - 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위에 속하는 함량의 1종 이상의 사슬연장제, 및
- [0124] - 선택적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위에 속하는 함량의 1종 이상의 첨가제
- [0125] 를 포함하거나 심지어 이들로 구성된다.
- [0126] 또 다른 구체적인 구현예에 따르면, 본 조성물은
- [0127] - 조성물의 총 중량을 기준으로 65 중량% 내지 90 중량% 범위에 속하는 함량의, 본 명세서에서 정의된 바와 같은 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드
- [0128] - 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 34 중량%, 특히 10 중량% 내지 30 중량% 범위에 속하는 함량의 충격 보강제, 구체적으로는 전술된 바와 같이, 특히 1종 이상의 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀, 구체적으로 무수말레인산-그래프트된 폴리올레핀(들)과 비-그래프트된 엘라스토머(들)의 혼합물, 및
- [0129] - 선택적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2 중량% 범위에 속하는 함량의 1종 이상의 첨가제
- [0130] 를 포함하거나 심지어 이들로 구성되며, 특히 본 조성물은 사슬연장제를 함유하지 않는다.

- [0131] 유리하게 본 발명에 의한 가스 저장 탱크의 라이너는 위에 정의된 바와 같은 조성물을 압출 블로우-성형시켜 제조된다.
- [0132] 압출 블로우-성형 공정은 단속적으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 소형 라이너에 대해서는, 패리슨의 쓰루풋(처리)을 중단하지 않으면서 압출 공정을 연속적으로 수행하는 것인 상기 두 번째 선택안이 더 널리 사용된다.
- [0133] 본 발명의 목적상, "패리슨"이란 용어는 용융 폴리아미드 조성물을 다이에 통과시키고, 헤드부가 다이에서 종료되는 압출기 내에서 균질화시킴으로써 얻어지는 제품을 의미한다. 패리슨은 특히 밀폐형 단면을 가지며, 이러한 단면은 바람직하게 원형이거나 타원형이다. 패리슨은 성형법으로 형성된다. 즉, 몰드의 적어도 두 부분 사이에 삽입시킨 다음, 이들 부분을 밀폐시키고, 정해진 온도에서 정해진 시간 동안 가압하여 형성된다.
- [0134] 따라서 본 발명은 위에 상술한 바와 같은 가스 저장 탱크의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 압출 블로우-성형법에 의해 폴리아미드 라이너를 제조하는 단계, 및 상기 라이너를 구조적 구성요소들에 조립하는 단계를 포함한다.
- [0135] 폴리아미드 라이너의 제조에 적합한 압출기 스크류는 하기 특징부들을 가질 수 있다:
- [0136] - 공급 영역, 압축 영역 및 균질화 영역을 포함한 3개 이상의 영역을 포함하는 단일축 압출기 스크류;
- [0137] - 스크류 전체 길이의 20% 내지 40%에 상응하는 길이를 갖는 압축 영역; 및/또는
- [0138] - 3 내지 4의 압축율.
- [0139] 본 탱크는, 전술된 바와 같은 라이너 외에, 일반적으로 하나 이상의 구조적 구성요소를 포함한다. 가스 저장 탱크의 구조적 완전성 및/또는 내후성에 기여하는 한, 상기 구조적 구성요소의 형상에 대한 특별한 제약은 없다.
- [0140] 이러한 구조적 구성요소는 라이너 상의 외부 코팅층 형태일 수 있다. 이 구현예에 따르면, 상기 외부 코팅층은 특히 섬유강화 복합 재료로 만들어진 코팅층이다.
- [0141] 이 구현예에 따르면, 유리하게 탱크의 제조 방법은 상기 라이너를 탄소 섬유 및/또는 유리 섬유를 포함한 복합재 코팅층으로 코팅하는 단계를 포함한다.
- [0142] 여기에 참조로 통합된 모든 특허, 특허출원, 및 공개문헌의 개시물과 본원의 명세서가 상반되어 용어의 의미를 불명확하게 할 수 있을 정도인 경우, 본 명세서가 우선한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0143] 본 발명의 다른 상세사항 또는 이점들은 오로지 예시로 주어지는 하기 실시예들을 통해 더 분명하게 명백해질 것이다.
- [0144] 사용된 화합물들은 아래와 같다:
- [0145] - 특허출원 WO 제99/03909호에 따라 0.185 몰%의 5-아미노이소프탈산 및 99.8%의 ϵ -카프롤락탐을 사용하여 수득된 랜덤 트리 유형의 폴리아미드 PA6 - 상기 폴리아미드는 5 내지 10 g/10분의 용융흐름지수(MFI)(2160 g의 하중 하에 275°C에서 표준법 ASTM D1238에 따라 측정함)와, 200 내지 230 ml/g의 점도지수(PN-EN ISO 307 방법에 따라 포름산 내에서 결정됨)를 가진다. 이러한 랜덤 트리 유형의 폴리아미드는 특히 가공 면에서 최적화된 조건 하에 수득되므로, 본 발명에 적합한 점도를 가지지만, 이관능성 단량체를 포함하되 특히 가공 단계와 관련하여 덜 최적화된 중합반응 조건 하에 수득되는 랜덤 트리 유형의 코폴리아미드에 의해서도 대등한 결과를 얻는 것이 가능함;
- [0146] - PCS 공정(고체 상태에서의 후-중합 축합 반응)을 통해 수득되며, 220 ml/g의 VI(표준법 ISO 307에 따라 90% 포름산 내에서 결정됨)를 갖는 선형 폴리아미드 6;
- [0147] - 충격 보강제: Exxelor VA1801(무수말레인산-그래프트된 에틸렌성 공중합체), Bondyram 7103(무수말레인산-그래프트된 에틸렌성 공중합체), Exact 9071(비-그래프트된 에틸렌성 공중합체);
- [0148] - 사슬연장제: Araldite GT7071;
- [0149] - 노블락 S 타입의 페놀성 수지;
- [0150] - 첨가제들: EBS 왁스, 폴리에틸렌 중의 50% 카본블랙 마스터배치 및 PA 6 중의 40% 니그로신 마스터배치, 그리

고 마스터배치 형태의 열안정화제.

[0151] 하기 재료들을 배기 기능을 갖춘 베르너 앤 플라이데러(Werner and Pfleiderer) ZSK 40 유형의 이축 압출기 (L/D=36)에서 용융-블렌딩하여 폴리아미드 제제들을 제조하였다:

[0152] - 트리 유형의 폴리아미드 PA6,

[0153] - 20 중량% 내지 25 중량%의 충격 보강제,

[0154] - 0 또는 1 중량%의 사슬연장제,

[0155] - 0 또는 5 중량%의 노블락 S, 및

[0156] - 2 중량%의 다른 성분들, 이를테면 안정화제, 윤활제 및 염료(카본블랙 및 니그로신).

[0157] 압출 매개변수들은 다음과 같다: 상승 프로파일 250 내지 270°C의 압출 온도; 스크류의 회전 속도 = 250 rpm; 조성물 처리량 = 40 kg/h.

표 1

제제 (총 중량에 대한 중량퍼센트)	1	2	3	4	5	CE-1	CE-5
트리형 PA6	78	78	73	72	68	100	
선형 PA6							68
엘라스토머 VA1801	20		25	25	25		25
Bondyram 7103		10					
Exact9071		10					
Araldite				1			
노블락 S					5		5

[0159] 상기 제제들의 각종 기계적, 유동학적 및 가스-차단 물성을 측정하고, 그 결과를 아래의 표에 제공하였다.

표 2

제제	1	2	3	4	5	CE-1	CE-5
MFI (g/10분) (10 kg, 275°C)	11	5	1.2	0.5	3.5	nm	22
23°C에서의 노치 샤르피 충격(kJ/m ²)	105	108	118	120	113	6	68
-40°C에서의 노치 샤르피 충격(kJ/m ²)	31	29	61	60	58	4	28
25 s ⁻¹ 및 270°C에서의 점도(Pa.s)	2550	3300	5100	6100	4500	1100	1150
CH ₄ 투과율 Ncm ³ /(m ² /h)(*)	0.25	nm	nm	nm	nm	0.2	nm

[0161] nm는 "미측정"을 의미한다.

[0162] (*): 두께 2 mm의 평판에서 측정함

[0163] 용융흐름지수(MFI)는 표준법 ISO 1133에 따라 측정하였다; 노치 샤르피 충격은 표준법 ISO 179-1/1eA에 따라 측정하였다; CH₄ 투과율 측정은 TesTneT Engineering GmbH D-80802 Munich: # 110315_stu_Prufanweisung Plattenpermeation CH₄ Rev02의 사내 절차에 따라 수행되었다.

[0164] 용융점도는 Gottfert 2002 모세관 유변측정기를 사용하여 측정하였다. 프로그램된 속도로 이동하는 피스톤을 이용하여 용융 중합체를 길이 L(30mm) 및 직경 D(1mm)의 모세관에 밀어 넣어 통과시켰다. 이에 따른 유량을 측정하였으며, 이로부터 겉보기 점도를 도출할 수 있다. 전단 구배 스캔을 5000 s⁻¹ 내지 10 s⁻¹로 수행하였다.

[0165] 본 발명에 따른 조성물 실시예들은 충격 보강제를 함유하지 않는 조성물, 그리고 선형 폴리아미드-함유 조성물 및 충격 보강제-함유 조성물(CE-1 및 CE-5)에 비해, 25 s⁻¹의 전단 구배에서 겉보기 점도의 높은 증가를 나타내

었다.

- [0166] 무수말레인산-그래프트된 엘라스토머 및 비-그래프트된 엘라스토머의 혼합물과, 트리형 PA6을 조합하면, 우수한 유동학적 물성을 지닌 제제가 생성된다.
- [0167] 25% 엘라스토머를 포함한 트리형 PA6 폴리아미드에 사슬연장제를 첨가하면, 겉보기 점도가 약 20% 증가된다.
- [0168] 연료-차단 물성을 지닌 것으로 선행 기술에 공지되어 있는 노볼락 유형의 수지를 5 질량%의 비율로 첨가하여도 상기 제제의 기계적 물성이나 겉보기 점도에 현저한 영향을 미치지 않는다.
- [0169] 이렇게 얻은 높은 점도 덕분에 압출 블로우-성형법으로 물품(특히, 대형 물품)을 용이하게 제조할 수 있으며, 수득되는 물품의 품질이 매우 양호하게 된다. 아울러, 가장 구체적으로는 무수말레인산-그래프트된 엘라스토머와 비-그래프트된 엘라스토머의 혼합물인 충격 보강제를 트리 유형의 PA6과 사용하는 경우, 조성물의 비용이 특히 유리해진다.
- [0170] 본 발명에 따른 조성물들은 특히 선형 PA(트리형 PA의 것에 대등한 VI를 가짐)-함유 조성물 및 충격 보강제-함유 조성물 또는 분지형 PA를 단독으로 함유한 조성물에 비해 -40℃에서의 우수한 충격 강도, 및 높은 점도를 가진다.