



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월17일
(11) 등록번호 10-2303470
(24) 등록일자 2021년09월13일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)
C08K 7/02 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0045258</p> <p>(22) 출원일자 2015년03월31일
심사청구일자 2020년02월19일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0113922</p> <p>(43) 공개일자 2015년10월08일</p> <p>(30) 우선권주장
14162674.7 2014년03월31일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2002038005 A*
JP2014503675 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
이엠에스-패턴트 에이지
스위스, 체하-7013 도멧/이엠에스, 비아 이노바티
바 1</p> <p>(72) 발명자
바이어 안드레아스
스위스 7013 도멧/이엠에스 수르 라이벤 1
호프만 보토
스위스 7013 도멧/이엠에스 비아 카푸사 12
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 폴리아미드 몰딩 조성물, 이의 제조 방법 및 이들 폴리아미드 몰딩 조성물의 용도

(57) 요약

다음 성분들을 포함하는 폴리아미드 몰딩 조성물 및 이의 용도, 및 이로부터 제조되는 몰딩:

- (A) 270℃ 이상의 융점을 가지는 반결정성 반방향족 폴리아미드 또는 이들 폴리아미드의 혼합물;
- (B) 옥시라닐 아크릴레이트 및/또는 옥시라닐 메타크릴레이트와, 하나 이상의 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머, 또는 이들 코폴리머들의 혼합물;
- (C) 하나 이상의 섬유 강화제;
- (D) 하나 이상의 열 안정화제;
- 여기서 (B)의 비율은 성분 (A) 및 (B)의 합으로 구성되는 100 중량%를 기준으로 하여 1 내지 15 중량% 범위이고, 단, 상기 폴리아미드 몰딩 조성물은 그래프팅된 충격 보강제를 함유하지 않음.

(52) CPC특허분류

C08K 3/014 (2018.01)

C08K 7/02 (2013.01)

C08L 23/00 (2013.01)

C08G 2120/00 (2013.01)

(72) 발명자

람베르츠 니콜라이

스위스 7402 보나두즈 비아 살렌스 32

하더 필리프

스위스 7000 쿠어 살루페르슈트라세 11

헤켈 만프레드

스위스 7013 도맷/이엠에스 비아 투아르가 6

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아미드 몰딩 조성물로서,

(M) 다음 비율의 (A) 및 (B)로 구성되는 혼합물, 32 내지 84.9 중량%:

(A) 270℃ 이상의 용점을 가지고, 존재하는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여 52 몰% 이상 함량의 테레프탈산 및 존재하는 디아민 전체를 기준으로하여 100 몰%의 4 내지 18 개의 탄소 원자를 가지는 지방족 디아민을 가지는, 반결정성, 반방향족 폴리아미드 또는 이들 폴리아미드의 혼합물, 85 내지 97 중량%;

(B) 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와, 하나 이상의 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 하나 이상의 다른 모노머의 코폴리머, 또는 이들 코폴리머의 혼합물, 3 내지 15 중량%;

여기서 A 및 B의 합이 상기 성분 (M) 100%를 제공함;

(C) 섬유 강화제 15 내지 65 중량%;

(D) CuI 및 KI만을 기재로 하는 열 안정화제 0.1 내지 3.0 중량%;

(E) 성분 (C) 및 (D)와는 상이한 보조제 및/또는 첨가제, 및/또는 (A) 및 (B)와는 상이한 폴리머, 0 내지 25 중량%

로 구성되고, 그래프팅된 충격 보강제를 함유하지 않으며,

(M), (C) 및 (D)의 합이 100 중량%를 구성하거나, 또는 (M), (C), (D) 및 (E)의 합이 100 중량%를 구성하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

각각의 경우, 성분 (M) 100%를 이루는 (A) 및 (B)의 합을 기준으로 하여, 존재하는 상기 성분 (A)의 비율이 88 내지 97 중량% 범위, 또는 89 내지 97 중량% 범위, 또는 90 내지 97 중량% 또는 92 내지 97 중량% 범위이고,

상기 성분 (B)의 비율은 이에 상응하여 3 내지 12 중량% 범위, 또는 3 내지 11 중량% 범위, 또는 3 내지 10 중량% 범위, 또는 3 내지 8 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아미드 몰딩 조성물 내 (M)의 비율은 35 내지 79.8 중량%, 또는 40 내지 74.75 중량%, 또는 45 내지 69.8 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성분 (A)는, 사용되는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여, 테레프탈산의 함량이 54 몰% 이상, 또는 57 몰% 이상인 테레프탈산, 및 추가적인 이산(diacid)으로서 조합되는 18 몰% 이상, 또는 26 몰% 이상인 이소프탈산, 및 4 내지 18개의 탄소 원자, 또는 6 내지 12개의 탄소 원자의 사슬 길이를 가지는 하나 이상의 선형 지방족 디아민 또는 1,6-헥사메틸렌디아민 및/또는 1,10-데칸디아민으로부터 선택되는 하나 이상의 선형 지방족 디아민을 기재로 하는 반방향족 폴리아미드, 또는

상기 성분 (A)는 사용되는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여 62 내지 82 몰% 함량의 테레프탈산을 가지는 6T/6I

인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성분 (B)는, 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 하나 이상의 다른 불포화 모노머의 코폴리머이고,

글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물의 농도는 상기 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 5 내지 15 중량%, 또는 7 내지 14 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 다른 불포화 모노머는,

단일불포화 올레핀, 또는

2 내지 8 개의 탄소 원자를 가지는 α -올레핀 및/또는 4 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 아세테이트인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 코폴리머 (B)는, 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와 함께, 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 불포화 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 성분 (B)는, 글리시딜 메타크릴레이트 및 에텐, 및 임의로 추가의 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머이고,

에텐의 함량은 50 내지 95 중량%, 또는 65 내지 93 중량% 범위이고, ISO 1133에 따라 2.16 kg의 중량을 적용하여 190°C에서 측정된 용융지수(MFR)가, 2 내지 20 g/10분, 또는 3 내지 15 g/10분 범위인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 성분 (C)는, 상기 몰딩 조성물 내 존재하는 상기 성분 (C)의 비율이 20 내지 60 중량%, 또는 25 내지 55 중량%, 또는 30 내지 45 중량% 범위이고,

상기 성분 (C)는 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 이들 섬유들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 성분 (C)는 원형 단면을 가지는 유리 섬유, 비-원형 단면을 가지는 유리 섬유, 또는 이들 유리 섬유들의 혼합물이고,

원형 단면을 가지는 유리 섬유는 3 내지 12 μm , 또는 5 내지 13 μm , 또는 5 내지 12 μm 범위의 직경을 가지고, 비-원형 단면을 가지는 유리 섬유는 제1 단면축 대 이에 수직인 제2 단면축의 치수비가 2.5 초과, 또는 2.5 초과 내지 6, 또는 3 내지 5이고, 상기 제1 단면축의 길이는 5 내지 35 μm , 또는 12 내지 30 μm 이고, 상기 제2 단

면축의 길이는 3 내지 17 μm , 또는 4 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

성분 (D)는, 상기 몰딩 조성물 내 존재하는 상기 성분 (D)의 비율이 0.15 내지 2 중량%, 또는 0.17 내지 1.5 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

성분 (E)는 상기 몰딩 조성물 내 존재하는 상기 성분 (E)의 비율이 0 내지 15 중량%, 또는 2 내지 10 중량% 범위이고,

성분 (E)는, 활석, 운모, 실리카이트, 석영, 티타늄 디옥사이드, 울라스토나이트, 카울린, 비정질 실리카, 탄산 마그네슘, 수산화마그네슘, 초크, 석회, 장식, 황산바륨, 고체 또는 중공 글라스 비드 또는 그라운드 글라스, 또는 그라운드 글라스, 편평 유리 섬유, 영구 자성 또는 자화가능한 금속 화합물 및/또는 합금, 난연제 또는 할로젠-무함유 난연제, 지방족 폴리아미드, 또는 나일론-6 및/또는 비정질 반방향족 폴리아미드, 또는 PA 6I/6T, 광안정화제, UV 안정화제, UV 흡수제 또는 UV 차단제, 윤활제, 염료, 조색제, 메탈릭 안료, 대전방지제, 전도성 첨가제, 금형 이형제, 형광 증백제, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 임의로 표면 처리된 형태의 충전제인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 폴리아미드 몰딩 조성물로 만들어진 몰딩으로서,

전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 또는, 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 또는 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 및 이의 조합 중 어느 하나에 사용되는, 몰딩.

청구항 14

제13항에 따른 몰딩의 제조 방법으로서,

상기 몰딩이 사출 성형 공정, 취입 성형(blow-moulding) 공정, 또는 압출 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항에 따른 몰딩을 사용하는 방법으로서,

상기 몰딩을, 전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 또는 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 또는 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 또는 이의 조합, 또는 전자 장치 또는 휴대 장치의 부분 또는 전체 하우징에 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드 몰딩 조성물, 이의 제조 방법 및 이들 폴리아미드 몰딩 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반결정성(semicrystalline), 반방향족(semiaromatic) 폴리아미드 또는 코폴리아미드는 고온 적용을 위하여 개발되고 있으며, 특히 반지방족(semialiphatic) 테레프탈아미드 단위 함량이 50 몰%이상일 때 특히 우수한 열기계적 특성을 나타낸다. 이러한 유형의 폴리아미드의 용점은 일반적으로 270 내지 340°C 범위이다. 이러한 폴리

아미드를 기재로 한 몰딩 조성물은 종종 특히 인성, 즉 파단 인장 변형, 파괴 에너지, 내충격성 및 노치 내충격성에 있어서, 그들의 조성에 의하여 측정되는 약점을 나타낸다. 나아가, 특히 섬유 강화 몰딩 조성물의 경우, 가공 방향에 수직으로 측정되는 기계적 특성이 다소 좋지 않고 가공 방향보다 현저히 좋지 않다. 전형적인 충격 보강제, 즉 예를 들어 혼화성을 이유로 말레산 무수물 그래프팅된 것들을 포함하는 스티렌 코폴리머, 폴리올레핀 또는 폴리올레핀-코-아크릴레이트를 사용함으로써 길이 방향으로 내충격성 또는 파괴 에너지를 약간 증가시킬 수 있으나, 한계 인장 강도의 현저한 감소가 동시에 있다. 이러한 유형의 충격 보강제의 첨가는 가공 방향에 수직인 기계적 특성을 개선시키지 않으며, 대신 일반적으로 이에 불리한 영향을 미친다.

[0003] WO-A-2000/73375는 0.1 내지 30 중량%의 모노머 베어링 산, 무수물 또는 에폭시기를 가지는 폴리올레핀을 포함하는 중축합물에 대한 할로젠-무함유 난연제 첨가를 기재하고 있다. 상기 폴리올레핀의 중축합물체의 첨가는 발화시험에서 잔염 시간을 감소시킬 뿐만 아니라, 거의 동일한 수준의 기계적 특성을 유지한다. 이는 변성 폴리올레핀의 첨가가 중축합물의 기계적 특성의 개선을 가져오지 않음을 의미한다. 에폭시기를 가지는 변성 폴리올레핀은 폴리에스테르에 대하여 제안되며, 말레산 무수물기를 가지는 폴리에틸렌-코- α -올레핀은 폴리아미드에 대하여 제안된다.

[0004] DE-A-100 30 716는 과량의 아미노기를 가지는 지방족 폴리아미드 및 2종의 충격 보강제(IM)의 혼합물을 포함하는 폴리아미드 몰딩 조성물을 기재하고 있으며, 여기서 첫번째 IM 성분은 무수물기를 가지는 SEBS 또는 폴리올레핀이고 두번째 IM 성분은 다음 모노머로 구성되는 코폴리머이다: (1) α -올레핀, (2) (메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트 및 (3) 올레핀 불포화 카르복시산 무수물, 카르복시미드, 에폭시드, 옥사졸린 또는 옥사지논. 상기 비강화 제제는 자동차 분야에서 페트롤 라인에 요구되는 유형의 특히 높은 저온 내충격성을 특징으로 한다. 충격 보강제와 지방족 폴리아미드에 대하여 발견되는 결과적인 기계적 특성 간의 관계는 고용융점, 섬유 강화 반방향족 폴리아미드 몰딩 조성물에 적용가능하지 않다.

[0005] EP-A-0 350 689는 난연제로서 적린을 사용하는 반방향족 폴리아미드를 기재로 하는 폴리아미드 몰딩 조성물에 관한 것이다. 상기 몰딩 조성물은 임의로 유리 섬유로 강화될 수 있고, 임의로 40 중량% 이하의 충격 보강 폴리머(IM)를 포함한다. 사용가능한 매우 많은 충격 보강제를 포함하는 광범위한 목록 내에서, 무엇보다 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함하는 코폴리머에 대하여 언급된다. 실시예들은 충격 보강제를 전혀 사용하지 않고, IM의 첨가로부터 유도될 수 있는 임의의 가능한 효과에 대한 기재 또한 없다. WO-A-2000/24830는 자동차 분야에서 전기 커넥터 제조를 위한, 반방향족 폴리아미드 및 충격 보강제를 포함하는 몰딩 조성물을 기재한다. 폴리프탈아미드에 대하여 전형적인 낮은 표면 조도, 높은 치수 안정성, 및 고온 내열성이 우수한 성형성과 함께 언급된다. 카르복시산 또는 카르복시산 무수물로 그래프팅을 통하여 변성된 폴리올레핀이 충격 보강제로서 기재된다. 실시예들은 섬유 강화 몰딩 조성물을 사용하지 않는다.

[0006] WO-A-2004/092274는 몰딩 조성물의 낮은 수준의 유리 섬유 강화를 가져올 수 있는, 취입 성형을 위한 충격 보강된 폴리프탈아미드에 관한 것이다. 광범위한 폴리머가 충격 보강제로서 사용될 수 있으며, 예는 각각 올레핀 불포화 모노머와 그래프팅을 통하여 변성된 폴리올레핀, 폴리스티렌-폴리올레핀 블록 코폴리머 및 폴리올레핀-아크릴레이트 코폴리머이다. 상기 몰딩 조성물은 파리손(parison)의 생산 동안 낮은 새그비(sag ratio)를 나타내도록 의도된다.

[0007] DE 198 41 234 C1은 열역학적으로 서로 혼화가능하지 않은 두 성분들로 이루어지는 가역적 서모트로픽 플라스틱 몰딩 조성물에 관한 것으로, 여기서 첫번째 성분은 투명한 플라스틱으로 구성된다. 두번째 성분은 무엇보다 에틸렌-코-글리시딜 메타크릴레이트 코폴리머(EGMA)일 수 있다. 비정질 폴리아미드 PA MACM12 및 EGMA 코폴리머의 비강화 혼합물이 사용되고, 두번째 성분의 농도가 증가할수록 노치 내충격성이 증가하고 투명도가 감소한다. 이들 몰딩 조성물의 투명도는 또한 온도의 함수로 변화한다.

[0008] US2013338260은 a) 반결정성 폴리아미드 수지, b) 두 개 이상의 에폭시기를 가지는 폴리에폭시 화합물 - 상기 화합물의 평균 분자량은 8000 미만임, 및 폴리액시드, 액시드 알콜 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 카르복시산 화합물 - 상기 카르복시산 화합물의 평균 분자량은 2000 미만임, 및 임의로, d) 강화제, e) 폴리머 경화제 및 f) 기타 첨가제를 포함하는 믹스드-인-더-멜트 열가소성 조성물을 개시한다. 270 °C 미만의 용점을 가지는 나일론-6,6/6,T와 같은 시스템이 비교예에서 1 중량%의 작은 비율로 에틸렌/부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 코폴리머와 함께 사용된다.

[0009] EP 2 325 260는 다음 성분들을 가지는 폴리아미드 몰딩 조성물을 개시한다: a) (a1) 1,6-헥산디아민 및 1,10-데칸디아민, 및 (a2) 테레프탈산, 및 8 내지 18 개의 탄소 원자를 가지는 디카르복시산, 라우로락탐, 아미노라우르산 및/또는 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기타 폴리아미드-형성 모노머로

구성되는 코폴리아미드 40 내지 90 중량%; (b) 고분자 가소제 10 내지 40 중량%, 단 이들은 어느 정도 저분자량 가소제로 대체될 수 있음; (c) 첨가제 및/또는 부가적인 물질 0 내지 20 중량%. 특히 자동차 산업을 위한 연료 라인, 냉매 라인, 오일 라인 또는 우레아 라인의 생산을 위한, 이러한 유형의 몰딩 조성물의 용도, 및 몰딩 제 공을 위한 제조 공정이 또한 기재된다.

[0010] EP 0 368 281은 다음 성분들을 포함하는 폴리아미드 수지 조성물을 개시한다: (A) (a) 방향족 디카르복시산 성분, (b) 하나 이상의 지방족 디아민 성분 또는 지환식 디아민 성분을 포함하는 디아민 성분을 포함하는 방향 족 폴리아미드 수지; (B) 상기 방향족 폴리아미드 수지의 100 중량부를 기준으로 하여, 0.5 내지 50 중량부의 올레핀 코폴리머, 상기 올레핀 코폴리머는 α -올레핀 성분 및 α, β -불포화 글리시딜 카르복실레이트 성분을 상 기 코폴리머를 기준으로 하여 1 내지 30%의 양으로 포함함. 상기 폴리아미드 수지 조성물은 또한 상기 폴리아 미드 수지 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 200 중량부의 폴리아릴레이트를 포함할 수 있으며, 상기 폴리아 릴레이트는 비스페놀 및 방향족 디카르복시산 또는 이의 유도체의 중합 생성물이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 무엇보다, 바람직하게는 240℃ 이상의 영역의 높은 HDT A (1.80 MPa) 열변형 온도 및/또는 바 람직하게는 130℃ 이상의 영역의 HDT C (8 MPa) 뿐아니라, 높은 한계 인장 강도 및 파단 인장 변형률, 및 개선 된 기계적 특성, 즉 가공 방향에 수직으로 높은 한계 인장 강도, 파단 인장 변형률 및 파괴 에너지를 가지는, 고용융점, 특히 반결정성 및 반방향족 폴리아미드를 기재로 한 개선된 몰딩 조성물을 제공하는 것이다. 40 중 량%의 유리 섬유로 강화된 몰딩 조성물의 열변형 온도가: 바람직하게는 250℃ 이상의 HDT A 및/또는 바람직하게 는 140℃ 이상의 HDT C인 것을 의도한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적은 다음 구성 성분들을 포함하는 폴리아미드 몰딩 조성물을 제공함으로써 달성된다:
- [0013] (A) 270℃ 이상의 융점을 가지는 반결정성 반방향족 폴리아미드 또는 이들 폴리아미드의 혼합물;
- [0014] (B) 옥시라닐 아크릴레이트 및/또는 옥시라닐 메타크릴레이트, 바람직하게는 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글 리시딜 메타크릴레이트 형태와 하나 이상의 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머, 또는 이들 코폴리머들의 혼 합물;
- [0015] (C) 하나 이상의 섬유 강화제;
- [0016] (D) 하나 이상의 열 안정화제.
- [0017] 여기서 (B)의 비율은 성분 (A) 및 (B)의 합으로 구성되는 100 중량%를 기준으로 하여 1 내지 15 중량% 범위이다.
- [0018] 또한, 변성된, 즉 그래프팅된 충격 보강제는 상기 폴리아미드 몰딩 조성물의 구성 성분으로서 제외된다. 본 발 명의 목적을 위한 폴리아미드 몰딩 조성물로부터 제외되는 충격 보강제에 있어서, 용어 "그래프팅된"은 폴리머 의 보강제(충격 보강제)가 바람직하게는 저분자량, 불포화 화합물, 예를 들어 말레산 무수물과 그래프트 반응을 통하여, 즉 그래프팅을 통하여 생산되었으며, 반응성 작용기가 상기 그래프팅 반응을 통하여 폴리머 내로 도입 됨을 의미한다. 따라서, 그래프팅된 충격 보강제는 작용기들이 예를 들어 스티렌 코폴리머, 폴리올레핀 또는 불포화 화합물을 가지는 폴리올레핀 코폴리머의 자유-라디칼 그래프팅을 통하여 생산된, 반응성 작용기들을 가 지는 폴리머들이다. 표현 "불포화 화합물"은 예로서 불포화 카르복시산, 예를 들어, 이타콘산, 또는 불포화 카 르복시산 무수물, 예를 들어 말레산 무수물을 의미한다. 제외되는 화합물의 예는 따라서, 특히 이러한 방식으 로 변성된 폴리올레핀 또는 폴리올레핀 코폴리머이다.
- [0019] 이러한 그래프팅된 폴리올레핀 또는 그래프팅된 폴리올레핀 코폴리머는 특히가공 방향에 수직으로 기계적 특성 들을 개선시키지 않고 그 반대로 일반적으로 이를 손상시키므로, 그의 사용은 본 발명에 따라 제외된다.
- [0020] 앞서 열거된 종래 기술 문헌들 중 어떠한 것도 청구되는 구성을 가지는 폴리아미드 몰딩 조성물을 기재하지 않 고 있다. 또한, 상기 몰딩들은 예로서 필렛(fillet)을 포함하거나 내부 압력이 가하여지는 중공체이거나 높은 충격 하중에 노출되므로, 어떻게 고용융점을 가지는 섬유 강화 반방향족 폴리아미드 몰딩 조성물의 가공 방향에 수직으로 기계적 특성들이 개선될 수 있는지, 및 그러한 폴리아미드 몰딩 조성물이 섬유 방향에 수직으로 높은

하중을 견뎌야 하는 몰딩 분야에 특히 적합함에 대하여도 시사하는 바가 없다. 특히, 종래 기술 문헌들은 당업자로 하여금 그러한 유형의 몰딩 조성물이 높은 열변형 온도 및 높은 내충격성 및 노치 내충격성과 함께, 그러한 적용에 요구되는 우수한 길이 방향 및 가로 방향 특성들에 도달할 수 있음을 가정하고 있지 않다.

- [0021] 따라서, 본 발명의 실질적인 원리는 무엇보다, 예기치 않게, 실제로 제안된 특정 조성물이 높은 열변형 온도뿐 아니라 첫번째로 길이 방향으로 높은 한계 인장 강도 및 파단 인장 변형률 및 두번째로 종래 기술과 비교하여 현저히 개선된 가공 방향에 수직인 기계적 특성들, 특히 한계 인장 강도, 파단 인장 변형률 및 파괴 에너지를 가질 수 있으며, 소정의 강화 수준에서(성분 (C)의 비율) 우수한 가공성을 유지한다는 발견에 있다.
- [0022] 제1 바람직한 구현예에 따르면, 상기 폴리아미드 몰딩 조성물은 다음 성분들을 다음 비율로 포함하도록 구성된다:
- [0023] (M) 다음 비율의 (A) 및 (B)로 구성되는 혼합물 32 내지 84.9 중량%:
- [0024] (A) 270℃ 이상의 용점을 가지는 반결정성 반방향족 폴리아미드 또는 이들 폴리아미드의 혼합물 85 내지 99 중량%;
- [0025] (B) 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와 하나 이상의 올레핀성 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 하나 이상의 다른 모노머의 코폴리머, 또는 이들 코폴리머들의 혼합물 1 내지 15 중량%;
- [0026] 여기서 A 및 B의 합이 상기 성분 (M) 100%를 제공함;
- [0027] (C) 섬유 강화제 15 내지 65 중량%;
- [0028] (D) 열 안정화제 0.1 내지 3.0 중량%;
- [0029] (E) 성분 (C) 및 (D)와는 상이한 보조제 및/또는 첨가제, 및/또는 (A) 및 (B)와는 상이한 폴리머 0 내지 25 중량%.
- [0030] 상기 폴리아미드 몰딩 조성물은 언급된 성분들로 구성되는 것, 즉 (M), (C), (D) 및 (E)의 합이 100 중량%를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0031] (M)의 비율은 바람직하게는 35 내지 79.8 중량% 범위이고, 바람직하게는 40 내지 74.75 중량% 또는 45 내지 69.8 중량% 범위이다.
- [0032] 상기 성분 (M)에서, 성분 (A) 및 (B)의 비율이 다음과 같은 것이 바람직하다: 각각의 경우 성분 (M) 100%로서 (A) 및 (B)의 합을 기준으로 하여, 존재하는 성분 (A)의 비율은 88 내지 98 중량%, 또는 85 내지 97 중량%, 바람직하게는 89 내지 97 중량% 범위이고, 특히 바람직하게는 90 내지 97 중량% 또는 92 내지 97 중량% 범위이고, 및/또는 존재하는 성분 (B)의 비율은 2 내지 12 중량% 또는 3 내지 15 중량%, 바람직하게는 3 내지 11 중량% 범위이고, 특히 바람직하게는 3 내지 10 중량% 또는 3 내지 8 중량% 범위이다.
- [0033] 본 발명에 따라 사용되는 270℃ 이상의 용점을 가지는 상기 반결정성, 반방향족 폴리아미드 (**성분 A**)는 바람직하게는 폴리프탈아미드, 특히 각각의 경우 존재하는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여, 52 몰% 이상, 바람직하게는 54 몰% 이상, 특히 바람직하게는 57 몰% 이상 함량의 테레프탈산, 및 존재하는 디아민 전체를 기준으로 하여, 70 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상 및 특히 바람직하게는 100 몰%의 4 내지 18 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 지방족 디아민을 가지는 폴리아미드이다. 상기 테레프탈산의 함량은 존재하는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여 바람직하게는 52 내지 100 몰%, 특히 바람직하게는 54 내지 82 몰% 또는 57 내지 74 몰%이다.
- [0034] 본 발명의 반방향족 폴리아미드 내에, 상기 테레프탈산 외에, 6 내지 36 개의 탄소 원자를 가지는 기타 방향족 지방족 또는 지환식 디카르복시산을 사용할 수 있다. 적합한 방향족 디카르복시산은 나프탈렌디카르복시산(NDA) 및 이소프탈산(IPA)이다. 적합한 지방족 디카르복시산은 아디프산, 수베르산, 아젤라익산, 세바신산, 운데칸디온산, 도데칸디온산, 브라실릭산, 테트라데칸디온산, 헵타데칸디온산, 헥사데칸디온산, 옥타데칸디온산, 및 36 개의 탄소 원자를 가지는 이량체이다. 적합한 지환식 디카르복시산은 cis- 및 trans-시클로헥산-1,4-디카르복시산 및/또는 cis- 및/또는 trans-시클로헥산-1,3-디카르복시산(CHDA)이다.
- [0035] 선형 또는 분지형일 수 있는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 가지는 적합한 지방족 디아민은 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민 (MPMD), 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민 (OMDA), 1,9-노난디아민 (NMDA), 2-메틸-1,8-옥탄디아민 (MODA), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 (TMHMD), 2,4,4-트리메틸헥

사메틸렌디아민 (TMHMD), 5-메틸-1,9-노난-디아민, 1,10-데칸디아민, 1,11-운데칸디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,12-도데칸디아민, 및 1,13-트리데칸디아민, 1,14-테트라데칸디아민, 1,16-헥사데칸디아민, 및 1,18-옥타데칸디아민, 및 이의 혼합물이다.

[0036] 상기 폴리아미드 (A)는 또한, 4 내지 12 개의 탄소 원자를 가지는 상기 지방족 디아민 외에, 소량의, 바람직하게는 30 몰% 이하의 (디아민 총량을 기준으로 하여), 특히 바람직하게는 20 몰% 이하의 지환식 디아민, 예를 들어, 1,4-시클로헥산디아민, 1,3-비스(아미노메틸)-시클로헥산 (BAC), 이소포론디아민, 노르보르난디메틸아민, 4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄 (PACM), 2-(4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판 (PACP) 및 3,3'-디메틸-4,4'-비스(아미노디시클로헥실)메탄 (MACM), 및 방향지방족 디아민, 예를 들어, 파라- 및 메타-자일렌디아민 (MXDA)을 포함할 수 있다.

[0037] 성분 A는 30 몰% 이하의 (모노머 총량을 기준으로 하여) 임의로 부가적으로 존재하는 락탐 및 아미노산을 포함하는 것이 바람직하다. 적합한 화합물의 예는 카프로락탐 (CL), α , ω -아미노운데칸산 (AUA), 라우로락탐 (LL) 및 ω -아미노도데칸산 (ADA)이다.

[0038] 바람직한 대표적인 성분 (A)는 다음 폴리아미드들이다: 6T/MPMDT, 6T/MPMDT/6I, 6T/6I/66, PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/66, 6T/610, 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA10T/106, PA10T/12, PA10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, 및 이들의 혼합물. 특히, 성분 (A)의 반방향족 폴리아미드는 다음 군으로부터 선택된다: PA 6T/6I, 6T/MPMDT, PA 6T/10T, PA 6T/10T/6I, 및 이들의 혼합물.

[0039] 따라서, 본 발명에 따르면 다음 반방향족 코폴리아미드가 성분 (A)의 고융점 폴리아미드로서 특히 바람직하다:

[0040] · 55 내지 75 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 단위 및 25 내지 45 몰%의 헥사메틸렌이소프탈아미드 단위를 가지는 반결정성 나일론-6,T/6,I;

[0041] · 62 내지 73 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 단위 및 25 내지 38 몰%의 헥사메틸렌이소프탈아미드 단위를 가지는 반결정성 나일론-6,T/6,I;

[0042] · 68 내지 72 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 단위 및 28 내지 32 몰%의 헥사메틸렌이소프탈아미드 단위를 가지는 반결정성 나일론-6,T/6,I;

[0043] · 52 몰% 이상의 테레프탈산 및 48 몰% 이하의 이소프탈산, 특히 100 몰%의 테레프탈산, 및 헥사메틸렌디아민, 노난디아민, 메틸옥탄디아민, 데칸디아민 및 도데칸디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 두 개 이상의 디아민의 혼합물로부터 제조되는 반결정성 폴리아미드;

[0044] · 70 내지 100 몰%의 테레프탈산 및 0 내지 30 몰%의 이소프탈산, 및 헥사메틸렌디아민 및 도데칸디아민의 혼합물로부터 제조되는 반결정성 폴리아미드;

[0045] · 52 몰% 이상의 테레프탈산 및 48 몰% 이하의 데칸디온산 또는 도데칸디온산, 및 헥사메틸렌디아민, 노난디아민, 메틸옥탄디아민, 데칸디아민 및 도데칸디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디아민으로부터 제조되는 반결정성 폴리아미드;

[0046] · 10 내지 60 몰%, 바람직하게는 10 내지 40 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 (6,T) 단위 및 40 내지 90 몰%, 바람직하게는 60 내지 90 몰%의 데카메틸렌테레프탈아미드 (10,T) 단위를 가지는 반결정성 나일론-6,T/10,T;

[0047] · 52 내지 90 몰%, 바람직하게는 52 내지 72 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 (6,T) 단위 및 5 내지 43 몰%, 바람직하게는 10 내지 30 몰%의 헥사메틸렌이소프탈아미드 (6,I) 단위 및 5 내지 43 몰%, 바람직하게는 18 내지 38 몰%의 데카메틸렌테레프탈아미드 (10,T) 단위를 가지는 반결정성 나일론-6,T/10,T/6,I;

[0048] · 60 내지 85 몰%의 헥사메틸렌테레프탈아미드 (6,T) 단위 및 15 내지 40 몰%의 헥사메틸렌이소프탈아미드 (6,I) 단위를 가지고, 또한 5 내지 15 중량%의 카프로락탐을 포함하는 반결정성 나일론-6,T/6,I/6.

[0049] 상기 성분 (A)는 사용되는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여 62 내지 82 몰%의 테레프탈산 함량 또는 66 내지 78 몰%, 매우 바람직하게는 특히 68 내지 74 중량%의 테레프탈산 함량을 가지고, 270 내지 340°C 범위 융점, 특히 280 내지 325°C 범위의 융점을 가지는 반방향족 폴리아미드 PA6T/6I인 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 성분 (A)는

[0051] · 20 내지 250 mmol/kg, 바람직하게는 30 내지 150 mmol/kg, 특히 바람직하게는 35 내지 150 mmol/kg 범위의

말단 아미도기 농도, 및/또는

- [0052] · 20 내지 250 mmol/kg, 바람직하게는 20 내지 200 mmol/kg, 특히 바람직하게는 35 내지 150 mmol/kg 범위의 말단 카르복시기 농도, 및/또는
- [0053] · 10 내지 150 mmol/kg, 바람직하게는 20 내지 90 mmol/kg, 특히 바람직하게는 25 내지 80 mmol/kg 범위의 블록킹된 말단기 농도 - 여기서 특히, 말단 아미노기가 단일작용성 카르복시산, 바람직하게는 방향족 모노카르복시산에 의하여 블록킹됨, 및/또는
- [0054] · 40 내지 100 ppm, 바람직하게는 50 내지 90 ppm, 특히 60 내지 85 ppm 범위의 인 함량
- [0055] 을 가지는 것이 바람직하다.
- [0056] 폴리아미드 PA 6T/6I (성분 A)와 관련하여, 말단 아미도기 함량 및 카르복시기 함량 간의 차이 크기는 140 mmol/lg 이하, 특히 120 mmol/kg 이하인 것이 바람직하며, 여기서 말단 아미노 및 말단 카르복시기 전체는 바람직하게는 180 mmol/kg 이상, 특히 바람직하게는 200 mmol/lg 이상이다.
- [0057] 또한, 폴리아미드 A의 모든 말단기들 전체, 즉 말단 아미노, 말단 카르복시 및 블록킹된 말단기 전체는 바람직하게는 200 내지 300 mmol/kg, 특히 220 내지 280 mmol/kg이다.
- [0058] 20 내지 80%, 바람직하게는 30 내지 60%, 특히 35 내지 55%의 폴리아미드 A 내 말단 아미노기가 블록킹된 말단기 형태를 취하며, 여기서 말단 아미노기는 바람직하게는 모노카르복시산, 특히 방향족 모노카르복시산에 의하여 블록킹된다.
- [0059] 상기 몰딩 조성물의 특성 및 이의 제조와 관련하여, 상기 폴리아미드 (A)의 용액 점도 (η_{rel})가 1.4 내지 1.8, 특히 바람직하게는 1.45 내지 1.7이고, 및/또는 상기 폴리아미드 (A)의 유리 전이 온도 T_g 가 100℃ 이상, 바람직하게는 110℃ 이상, 특히 바람직하게는 120℃ 이상인 것이 유리한 것으로 입증되었다. 마찬가지로, 상기 반결정성 폴리아미드 (A)의 용점이 270 내지 340℃ 범위, 특히 280 내지 330℃ 범위이고, 그의 융합 엔탈피가 30 내지 70 J/g, 특히 40 내지 65 J/g 범위인 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- [0060] 일반적으로, 상기 성분 (A)는, 각각의 경우 4 내지 18 탄소 원자 범위, 바람직하게는 6 내지 12 탄소 원자 범위의 사슬 길이를 가지는, 특히 바람직하게는 1,6-헥사메틸렌디아민 및/또는 1,10-데칸디아민으로부터 선택되는 하나 이상의 선형 지방족 디아민을 기준으로 하여, 바람직하게는 18 몰% 이상, 바람직하게는 26 몰% 이상의 비율의 추가적인 이염기산으로서 이소프탈산과 조합되는, 각각의 경우 사용되는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여, 52 몰% 이상, 바람직하게는 54 몰% 이상, 특히 57 몰% 이상 함량의 테레프탈산계 반방향족 폴리아미드인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 상기 성분 (A)는 사용되는 디카르복시산 전체를 기준으로 하여 62 내지 82 몰% 함량의 테레프탈산을 가지는 6T/6I로서 선택된다.
- [0061] 성분 (B)는 펜던트 사슬 내에 에폭시기를 가지는 폴리머이다. 에폭시기를 함유하는 모노머 및 하나 이상의 다른 모노머로 구성되는 코폴리머가 바람직하며, 여기서 두 모노머 모두 하나 이상의 중합가능한 탄소-탄소 이중 결합을 포함한다. (B)의 농도는 성분 (A) 및 (B)의 합을 기준으로 하여 2 내지 12 중량%, 특히 3 내지 11 중량% 또는 3 내지 10 중량% 범위인 것일 바람직하다. 1 중량% 미만에서, 성분 (B)의 효과는 미미하고 성분 (B)의 이점들은 몰딩 조성물 내에서 거의 영향을 미치지 않으며; 15 중량% 이상에서, 강성도의 가파른 감소가 있으며, 몰딩 조성물은 과도한 용융 점도 (과도하게 낮은 MVR 값)로 인하여 더 이상 적합하게 가공가능하지 않다. 터폴리머 또한 포함될 수 있다.
- [0062] 바람직하게는 에폭시기 함유 모노머는 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트이다. 기타 C-C 이중 결합을 가지는 모노머는 바람직하게는 알켄 (비고리형 알켄, 시클로알켄, 폴리엔), 아크릴 모노머 및 비닐 모노머로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 비고리형 알켄, 아크릴산 에스테르 및 비닐 아세테이트이다.
- [0063] 따라서, 성분 (B)로서, 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트, 및 하나 이상의 비방향족 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 하나 이상의 다른 불포화 모노머, 즉 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 성분 (B)는 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트 및 하나 이상의 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머인 것이 바람직하며, 여기서 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 농도는 상기 코폴리머를 기준으로 하여 5 내지 15 중량%, 바람직하게는 6 내지 14 중량%, 특히 바람직하게는 7 내지 13 중량% 범위이다. 상기 코폴리머가 5 중량% 미만의 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메

타크릴레이트를 포함하는 경우, 성분 (B)의 반응성이 불충분하고 원하는 기계적 특성이 얻어지지 않는다. 성분 (B) 내 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트의 농도가 15 중량%를 초과하는 경우, 가공성, 표면 품질 및 기계적 특성의 열화 증가가 일어난다.

[0064] 또한, 상기 다른 올레핀 불포화 모노머는 단일불포화 올레핀, 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 가지는 α -올레핀, 또는 (메트)아크릴산 에스테르 또는 비닐 모노머인 것이 바람직하다. 특히, 상기 코폴리머 (B)는 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와 함께, 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 비닐 아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀 불포화 모노머를 포함한다. 성분 (B)가 글리시딜 메타크릴레이트 및 에텐, 및 임의로 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머이고, 여기서 에텐의 함량이 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 65 내지 93 중량%, 특히 바람직하게는 80 내지 95 중량% 또는 85 내지 94 중량% 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0065] 구체적인 예는 에틸렌 및 글리시딜 아크릴레이트; 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌, 메틸 메타크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌, 에틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머이다.

[0066] 특히 바람직한 것은

[0067] · 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 7 내지 14 중량% 함량의 글리시딜 메타크릴레이트를 가지는, 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머;

[0068] · 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 71 내지 88 중량%의 에틸렌, 5 내지 15 중량%의 비닐 아세테이트 및 7 내지 14 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머;

[0069] · 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 56 내지 73 중량%의 에틸렌, 20 내지 30 중량%의 메틸 아크릴레이트 및 7 내지 14 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머;

[0070] · 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 51 내지 78 중량%의 에틸렌, 15 내지 35 중량%의 부틸 아크릴레이트 및 7 내지 14 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머.

[0071] 따라서, 성분 (B)는 일반적으로 바람직하게는 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 하나 이상의 다른 불포화 모노머의 코폴리머이며, 여기서 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 또는 이의 혼합물의 농도는 바람직하게, 상기 코폴리머 내 모든 모노머의 총량을 기준으로 하여, 5 내지 15 중량% 범위, 바람직하게는 7 내지 14 중량% 범위이다. 다른 불포화 모노머는 단일불포화 올레핀, 바람직하게는 2 내지 8 탄소 원자를 가지는 α -올레핀 및/또는 4 내지 12 탄소 원자를 가지는 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 비닐 아세테이트이다.

[0072] 상기 코폴리머 (B)는 글리시딜 아크릴레이트 및/또는 글리시딜 메타크릴레이트와 함께, 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 불포화 모노머를 포함하는 것이 바람직하다.

[0073] 매우 바람직한 구현예에 따르면, 화합물 (B)는 글리시딜 메타크릴레이트 및 에텐, 및 임의로 다른 올레핀 불포화 모노머의 코폴리머이며, 여기서 에텐의 함량은 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 65 내지 93 중량% 범위이다.

[0074] 성분 (B)의 용융 지수 (MFR)는 ISO 1133에 따라 2.16 kg의 중량을 적용하여 190℃에서 측정하여, 2 내지 20 g/10분, 바람직하게는 3 내지 15 g/10분 범위인 것이 바람직하다.

[0075] 본 발명에 따라 사용가능한 특히 바람직한 성분 (B)의 예는 제품명 Lotader AX 하에 Arkema로부터 입수가능한 시스템, 특히 AX8840 (92% 에텐 및 8% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머) 또는 AX9000 (67% 에텐, 25% 메틸 아크릴레이트 및 8% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머)이다. 마찬가지로 DuPont으로부터의 Elvaloy 제품, 특히 Elvaloy PTW (67%의 에텐, 28%의 부틸 아크릴레이트 및 5%의 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머), 및 Sumitomo로부터 입수가능한 Igetabond 제품, 특히 Igetabond E (88%의 에텐 및 12%의 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머)가 바람직하다.

[0076] 상기 몰딩 조성물은 또한 섬유, 예를 들어 유리 섬유 또는 탄소 섬유 형태의 섬유 강화재를 바람직하게는 15 내

지 65 중량%의 농도로 포함한다 (성분 (C)). 상기 몰딩 조성물은 20 내지 60 중량%, 특히 25 내지 55 중량% 또는 30 내지 45 중량%의 섬유 강화재를 포함하는 것이 바람직하다.

[0077] 사용되는 성분 (C)는 유리 섬유, 예를 들어 단섬유 (예를 들어, 0.2 내지 20 mm 길이의 절단 유리) 또는 연속-필라멘트 섬유 (로빙)로서 알려진 것들의 형태를 취하는 것이 바람직하다. 상기 유리 섬유는 다양한 단면적을 가질 수 있으며, 원형 단면적 (둥근 섬유) 또는 비-원형 단면적 (편평 섬유)을 가지는 유리 섬유가 바람직하다.

[0078] 본 발명에 따른 폴리아미드 몰딩 조성물의 바람직한 일 구현예의 특징은 성분 (C)가 유리 섬유들만으로 구성되며, 그 존재하는 비율은 몰딩 조성물을 기준으로 하여 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 25 내지 55 중량% 또는 25 내지 45 중량% 범위이다.

[0079] 원형 단면을 가지는 유리 섬유, 즉 둥근 유리 섬유의 직경은 3 내지 20 μm , 바람직하게는 5 내지 13 μm , 특히 바람직하게는 5 내지 10 μm 범위이다. 이들은 바람직하게는 짧은 유리 섬유 (0.2 내지 20 mm, 바람직하게는 2 내지 12 mm 길이의 절단 유리) 형태로 사용된다.

[0080] 편평 유리 섬유, 즉 비-원형 단면을 가지는 유리 섬유의 경우, 제1 단면축 대 이에 수직하는 제2 단면축의 치수 비가 2.5 이상, 바람직하게는 2.5 내지 6, 특히 3 내지 5 범위인 것들을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 (편평) 유리 섬유의 단면은 계란형, 타원형, 잘록한 부분을 가지는 타원형 ("코콘" 섬유), 다각형, 직사각형 또는 거의 직사각형이다. 사용되는 편평 유리 섬유의 다른 특징은 제1 단면축의 길이가 바람직하게는 5 내지 35 μm , 특히 12 내지 30 μm 범위이고, 제2 단면축의 길이가 바람직하게는 3 내지 17 μm , 특히 4 내지 10 μm 범위라는 것이다. 상기 편평 유리 섬유는 최고 가능한 충전 밀도, 즉 유리의 단면이 최대 가능한 정화도로 그 유리 섬유 단면을 둘러싸는 가상의 직사각형을 채우는 정도가 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 특히 바람직하게는 85%이다.

[0081] 본 발명의 몰딩 조성물은 또한 원형 및 비-원형 단면을 가지는 유리 섬유들의 혼합물을 이용함으로써 강화될 수 있으며, 여기서 편평 유리 섬유의 비율이 바람직하게는 우세, 즉 섬유 전체의 50 중량% 이상을 구성한다.

[0082] 성분 (C)는 E 유리 섬유 (ASTM D578-00에 따르면, 이들은 52 내지 62%의 이산화규소, 12 내지 16%의 산화알루미늄, 16 내지 25%의 산화칼슘, 0 내지 10%의 붕소, 0 내지 5%의 산화마그네슘, 0 내지 2%의 알칼리 금속 산화물, 0 내지 1.5%의 이산화티타늄 및 0. 내지 0.3%의 산화철로 구성되고; 이들의 특성은 바람직하게는 밀도 $2.58 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$, 인장탄성률 70 내지 75 GPa, 인장 강도 3000 내지 3500 MPa 및 과단 인장 변형률 4.5 내지 4.8%이다), A 유리 섬유 (63 내지 72%의 이산화규소, 6 내지 10%의 산화칼슘, 14 내지 16%의 산화나트륨 및 산화칼륨, 0 내지 6%의 산화칼슘, 14 내지 16%의 산화나트륨 및 산화칼륨, 0 내지 6%의 산화알루미늄, 0 내지 6%의 산화붕소, 0 내지 4%의 산화마그네슘), C 유리 섬유 (64 내지 68%의 이산화규소, 11 내지 15%의 산화칼슘, 7 내지 10%의 산화나트륨 및 산화칼륨, 3 내지 5%의 산화알루미늄, 4 내지 6%의 산화붕소, 2 내지 4%의 산화마그네슘), D 유리 섬유 (72 내지 75%의 이산화실리콘, 0 내지 1 %의 산화칼슘, 0 내지 4%의 산화나트륨 및 산화칼륨, 0 내지 1%의 산화알루미늄, 21 내지 24%의 산화붕소), 현무암 섬유 (대략적인 조성: 52%의 SiO_2 , 17%의 Al_2O_3 , 9%의 CaO , 5%의 MgO , 5%의 Na_2O , 5%의 산화철, 및 기타 금속 산화물들을 가지는 미네랄 섬유), AR 유리 섬유 (55 내지 75%의 이산화규소, 1 내지 10%의 산화칼슘, 11 내지 21%의 산화나트륨 및 산화칼륨, 0 내지 5%의 산화알루미늄, 0 내지 8%의 산화붕소, 0 내지 12%의 이산화티타늄, 1 내지 18%의 산화지르코늄, 0 내지 5%의 산화철), 및 이의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0083] 상기 성분 (C)의 바람직한 구현예는 3원 시스템 이산화규소-산화알루미늄-산화마그네슘 또는 4원 시스템 이산화규소-산화알루미늄-산화마그네슘-산화칼슘을 기제로 하는 고강도 유리 섬유에 의하여 제공되며, 여기서 이산화규소, 산화알루미늄 및 산화마그네슘의 함량들의 합은 상기 유리의 전체 조성을 기준으로 하여 78 중량% 이상, 바람직하게는 87 중량% 이상, 특히 바람직하게는 92 중량% 이상이다.

[0084] 58 내지 70 중량%의 이산화규소(SiO_2), 15 내지 30중량%의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 5 내지 15중량%의 산화마그네슘(MgO), 0 내지 10중량%의 산화칼슘(CaO) 및 0 내지 2중량%의 기타 산화물들, 예를 들어, 이산화지르코늄 (ZrO_2), 산화붕소(B_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 또는 산화리튬(Li_2O)의 조성을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 다른 구현예에서, 상기 고강도 유리 섬유의 조성은 60 내지 67중량%의 이산화규소(SiO_2), 20 내지 28중량%의 산화알루미늄(Al_2O_3), 7 내지 12중량%의 산화마그네슘(MgO), 0 내지 9중량%의 산화칼슘(CaO) 및 0 내지 1.5중량%의 기타 산화물들, 예를 들어, 이산화지르코늄(ZrO_2), 산화붕소(B_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 또는

산화리튬(Li_2O)이다.

- [0085] 특히, 상기 고강도 유리 섬유는 다음과 같은 것이 바람직하다: 62 내지 66 중량%의 이산화규소(SiO_2), 22 내지 27 중량%의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 8 내지 12 중량%의 산화마그네슘(MgO), 0 내지 5 중량%의 산화칼슘(CaO) 및 0 내지 1 중량%의 기타 산화물들, 예를 들어, 이산화지르코늄(ZrO_2), 산화붕소(B_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 또는 산화리튬(Li_2O).
- [0086] 상기 고강도 유리 섬유의 특성들은 바람직하게는 3700 MPa 이상, 바람직하게는 3800 이상 또는 4000 MPa의 인장강도, 4.8%, 바람직하게는 4.9 이상 또는 5.0%의 파단 인장변형률, 및 75 GPa 초과, 바람직하게는 78 또는 80 GPa 이상의 인장 탄성률이며, 이들 유리의 특성들은 직경 10 μm 및 길이 12.7 mm의 개별 섬유 (pristine 단일 섬유) 상에서 23°C 온도 및 상대 습도 50%에서 측정될 것이다. 이들 성분 (C)의 고강도 유리 섬유의 구체적인 예는 995 사이클을 가지는 Owens Corning으로부터의 S 유리 섬유, Nittobo,로부터 T 유리 섬유, 3B로부터 HiPertex, Sinoma Jinjing Fiberglass로부터 HS4 유리 섬유, Vetrotex로부터 R 유리 섬유, 및 AGY로부터 S-1 및 S-2 유리 섬유이다.
- [0087] 본 발명에 따라 사용되는 예를 들어 로빙 (연속 필라멘트 섬유)으로 사용되는 유리 섬유는 8 내지 20, 바람직하게는 12 내지 18 μm 의 직경 (둥근 유리 섬유의 경우) 또는 제2 단면축 (편평 유리 섬유의 경우)을 가지며, 상기 유리 섬유의 단면은 원형, 계란형, 타원형, 잘못된 부분(들)을 가지는 타원형, 다각형, 직사각형 또는 거의 직사각형일 수 있다. 단면축들의 비, 즉 제1 단면축 대 제2 단면축의 비가 2.5 내지 5인 유리 섬유로서 알려진 것들이 특히 바람직하다. 상기 연속 필라멘트 섬유는 상기한 유형의 유리로부터 제조되어 왔으며, 본원에서 E 유리 및 고강도 유형의 유리를 기제로 한 연속-필라멘트 섬유가 바람직하다. 이러한 연속 필라멘트 섬유는 연장된 장섬유-강화 펠렛의 공지된 제조 공정에 의하여, 특히 상기 연속-필라멘트 유리 스트랜드 (로빙)이 폴리머 매트릭스에 의하여 완전히 포화된 다음 냉각되고 절단되는 인발 공정에 의하여 본 발명의 폴리아미드 몰딩 조성물 내로 혼입된다. 이와 같이 하여 수득된 바람직하게는 3 내지 25 mm, 특히 4 내지 12 mm의 펠렛 길이를 가지는 연장된 장섬유-강화 펠렛은 일반적인 가공 방법 (예를 들어, 사출 성형, 압축)에 의하여 추가로 가공되어 몰딩을 제공할 수 있다.
- [0088] 성분 (C)로서, 그 조성이 실질적으로 이산화규소, 산화알루미늄 및 산화마그네슘 성분을 기제로 하고, 산화마그네슘(MgO)의 비율이 5 내지 15 중량%이고 산화칼슘의 비율이 0 내지 10 중량%인, 제1 단면축 대 제2 단면축의 비가 2.5 이상인 비원형 단면을 가지는 E 유리 (편평 섬유), 및/또는 원형 또는 비원형 단면을 가지는 고강도 유리 섬유로 이루어지는 유리 섬유가 바람직하다.
- [0089] 편평 E 유리 섬유 형태의 성분 (C)의 유리 섬유의 특성은 바람직하게는 2.54 내지 2.62 g/cm^3 의 밀도, 70 내지 75 GPa의 인장 탄성률, 3000 내지 3500 MPa의 인장강도 및 4.5 내지 4.8%의 파단 인장변형률이고, 상기 기계적 특성들은 직경 10 μm 및 길이 12.7 mm의 개별 섬유 상에서 23°C에서 상대 습도 50%로 측정된 것이다.
- [0090] 본 발명의 유리 섬유는 아미노- 또는 에폭시실란 화합물계 커플링제를 포함하고 열가소성 수지, 특히 폴리아미드에 적합한 크기로 제공될 수 있다.
- [0091] 따라서, 일반적으로, 본 발명의 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 성분 (C)는 상기 몰딩 조성물 내에 존재하는 상기 성분 (C) 비율이 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 55 중량%이며, 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 이들 섬유의 혼합물, 바람직하게는 유리 섬유, 특히 바람직하게는 원형 단면을 가지는 유리 섬유, 비원형 단면을 가지는 유리 섬유, 또는 이들 유리 섬유의 혼합물이고, 본원에서 원형 단면을 가지는 유리 섬유의 직경은 3 내지 12 μm , 바람직하게는 5 내지 13 μm , 특히 바람직하게는 5 내지 12 μm 범위이고, 비원형 단면을 가지는 유리 섬유 내에 제1 단면축 대 이에 수직하는 제2 단면축의 치수비는 2.5 이상, 바람직하게는 2.5 내지 6 또는 3 내지 5인 것이 특히 바람직하고, 여기서 제1 단면축의 길이는 바람직하게는 5 내지 35 μm , 바람직하게는 12 내지 30 μm 이고, 제2 단면축의 길이는 바람직하게는 3 내지 17 μm , 바람직하게는 4 내지 10 μm 이다.
- [0092] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 성분 (D)로서 하나 이상의 열안정화제를 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 특히 0.15 내지 2 중량% 또는 0.17 내지 1.5 중량%의 농도로 포함한다.
- [0093] 바람직한 일 구현예에서, 상기 열안정화제는 다음으로 이루어지는 군으로부터 선택된다:
- [0094] · 1가 또는 2가 구리의 화합물, 예를 들어, 무기 또는 유기산과 또는 1가 또는 2가 페놀과 1가 또는 2가 구리의

염, 1가 또는 2가 구리 산화물, 또는 암모니아, 아민, 아마이드, 락탐, 시아나이드 또는 포스핀과 구리 염의 착물, 바람직하게는 할로겐화수소산 또는 시안화수소산의 Cu(I) 또는 Cu(II) 염, 또는 지방족 카르복시산의 구리 염. 1가 구리 화합물 CuCl, CuBr, CuI, CuCN 및 Cu₂O, 및 2가 구리 화합물 CuCl₂, CuSO₄, CuO, 구리(II) 아세테이트 또는 구리(II) 스테아레이트가 특히 바람직하다. 구리 화합물이 사용되는 한, 구리의 양은 바람직하게는 성분 (A) 내지 (E)의 합을 기준으로 하여, 즉 몰당 조성물을 기준으로 하여, 0.02 내지 0.5 중량%, 특히 0.03 내지 0.35 중량% 및 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.25 중량%이다.

[0095] 상기 구리 화합물들은 상업적으로 구입가능하거나 또는 그의 제조가 당업자에게 공지되어 있다. 상기 구리 화합물은 그대로 또는 농축물 형태로 사용될 수 있다. 본원에서 용어 농축물은 상기 구리염을 고농도로 포함하는, 성분 (A1) 또는 (A2)로서 바람직하게는 동일한 화학적 특성의 폴리머를 의미한다. 농축물의 사용은 전형적인 방법이고, 매우 소량의 출발 물질이 정량되고자 할때 특히 종종 사용된다. 상기 구리 화합물은 유리하게 기타 금속 할라이드, 특히 NaI, KI, NaBr, KBr와 같은 알칼리 금속 할라이드와 조합하여 사용되며, 금속 할라이드 대 구리 할라이드의 몰비는 0.5 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 특히 바람직하게는 3 내지 7이다.

[0096] · 2차 방향족 아민계 안정화제, 여기서 존재하는 안정화제의 양은 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 중량%임,

[0097] · 입체 장애 페놀계 안정화제, 여기서 존재하는 안정화제의 양은 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1 중량%임, 및

[0098] · 포스파이트 및 포스포나이트, 및

[0099] · 상기 언급한 안정화제들의 혼합물.

[0100] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 2차 방향족 아민계 안정화제의 특히 바람직한 예는 페닐렌디아민과 아세톤의 첨가생성물 (Nugard A), 페닐렌디아민과 리놀렌의 첨가생성물, Nugard 445, N,N'-디나프틸-p-페닐렌디아민, N-페닐-N'-시클로헥실-p-페닐렌디아민 또는 이의 2 이상의 혼합물이다.

[0101] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 입체 장애 페놀계 안정화제의 바람직한 예는 N,N'-헥사메틸렌-비스-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미드, 글리콜 비스(3,3-비스(4'-히드록시-3'-tert-부틸페닐)부타노에이트, 2,1'-티오에틸 비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 4-4'-부틸리덴 비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌 글리콜 3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트 및 이의 2 이상의 혼합물이다.

[0102] 바람직한 포스파이트 및 포스포나이트는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(tert-부틸)페닐) 펜타에리스리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐) 4,4'-비페닐렌-디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트이다. 트리스[2-tert-부틸-4-티오(2'-메틸-4'-히드록시-5'-tert-부틸)페닐-5-메틸] 페닐 포스파이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트가 특히 바람직하다.

[0103] CuI 및 KI만을 기재로 하는 열안정화 시스템이 특히 바람직하다. 구리 또는 구리 화합물을 첨가하는 것 뿐 아니라 기타 전이 금속 화합물, 특히 원소 주기율표의 VB, VIB, VIIB 또는 VIIIB 족의 금속 염 또는 금속 산화물들을 사용하는 것 또한 가능하다. 또한, 본 발명의 몰당 조성물에 원소 주기율표의 VB, VIB, VIIB 또는 VIIIB 족의 전이 금속, 예를 들어 철 분말 또는 강철 분말을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0104] 따라서, 일반적으로, 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 성분 (D)는 몰당 조성물 내 존재하는 상기 성분 (D)의 비율이 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%이며, 다음 군으로부터 선택되는 시스템이다: 1가 또는 2가 구리 화합물, 2차 방향족 아민계 안정화제, 입체 장애 페놀계 안정화제, 포스파이트, 포스포나이트 및 이의 혼합물.

[0105] 성분 (E)는 바람직하게는 성분 (C) 및 (D)와 다른 첨가제 및/또는 보조제 및/또는 (A) 및 (B)와 다른 폴리머로

서, (C)와 다른 기타 충전제 (E1), (A) 및 (B)와 다른 기타 폴리머 (E2), 부가적 물질 (E3), 및 난연제 (E4)를 포함한다.

[0106] 임의로, 성분 (C)의 섬유 강화제와 다른, 성분 (E1)으로서, 상기 몰딩 조성물을 기준으로 하여 0 내지 25 중량%의 상기 몰딩 조성물에 첨가되는 기타 충전제가 있을 수 있다. 상기 성분 (E1)은 또한 다음 군으로부터 선택되는, 임의로 표면 처리된 형태의 충전제를 포함할 수 있다: 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 티타늄 디옥사이드, 올라스토나이트, 카울린, 비정질 실리카, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 초크, 석회, 장석, 황산바륨, 고체 또는 중공 글라스 비드 또는 그라운드 글라스 섬유, 영구 자성 또는 자화가능한 금속 화합물 및/또는 합금, 및 이들의 혼합물. 5 내지 100 μm 범위의 평균 직경을 가지는 글라스 마이크로비드가 상기 몰딩에 등방성 경향을 보이는 특성을 제공하여 저휨성 몰딩의 생산을 허용하므로, 충전제로서 특히 바람직하다.

[0107] 상기 몰딩 조성물은 (A) 및 (B)와 다른 기타 폴리머 (E2)를 포함할 수 있으며, 비변성 충격 보강제, 지방족 폴리아미드, 특히 PA6, 및 비정질 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 6I/6T가 바람직하다.

[0108] 상기 몰딩 조성물은 또한 글리시딜-아크릴레이트- 및/또는 글리시딜-메타크릴레이트-함유 코폴리머 (성분 B)와 비변성, 즉 그래프팅되지 않은 충격 보강제 (E2)의 혼합물을 포함할 수 있으며, B 대 E2의 비는 바람직하게는 5:1 내지 1:1 범위이다.

[0109] 바람직한 비변성 충격 보강제는 α -올레핀계 폴리올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌, 스티렌 코폴리머, 특히 SEBS, SEP 블록 코폴리머, 및 폴리올레핀-알킬 (메트)아크릴레이트 코폴리머이다. 에틸렌 및 메틸아크릴레이트, 에틸렌 및 메틸 메타크릴레이트, 및 에틸렌 및 부틸 아크릴레이트의 코폴리머들이 특히 바람직하다.

[0110] 그러나, 특히, (B)와 조합하여, 성분 (B)의 정의에 상응하지 않는 임의의 기타 충격 보강제 성분, 즉 성분 E2조차도 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0111] 본 발명의 몰딩 조성물은 예를 들어 광안정화제, UV 안정화제, UV 흡수제 또는 UV 차단제, 윤활제, 염료, 조색제, 메탈릭 안료, 대전방지제, 전도성 첨가제, 금형 이형제, 광학 증백제 및 언급한 부가적인 물질들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 기타 부가적인 물질들 (E3)을 포함할 수 있다. 본 발명의 몰딩 조성물은 예를 들어 카본 블랙 및/또는 카본 나노튜브를 대전방지제로서 사용할 수 있다. 그러나, 카본 블랙은 또한 상기 몰딩 조성물의 흑색 착색을 개선하기 위하여 사용될 수도 있다.

[0112] 본 발명의 몰딩 조성물은 UL 94 V-0 방화 분류를 달성하도록 성분 (E4)로서 난연제, 특히 할로젠-무함유, 인-함유 난연제를 임의로 포함한다. 상기 난연제 (E4)를 상기 몰딩 조성물을 기준으로 하여 8 내지 18 중량%, 바람직하게는 9 내지 16 중량% 및 특히 바람직하게는 10 내지 15 중량% 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] 포스파젠, 포스핀 염 및/또는 디포스핀 염의 난연제, 및 임의로 질소-함유 상승제를 사용하는 것이 바람직하며, 후자는 바람직하게는 멜라민 또는 멜라민 축합물, 특히 멜렘, 멜람, 멜론 또는 멜라민과 폴리인산의 반응 생성물, 또는 멜라민과 폴리인산의 축합 생성물, 및 이들의 혼합물, 특히 멜라민 폴리포스페이트로부터 선택된다.

[0114] 포스핀산 및/또는 디포스핀산의 금속염 및/또는 이들의 폴리머 형태의 성분 (E4)의 난연제가 바람직하며, 상기 금속 이온은 원소 주기율표의 2 또는 3 주족 또는 전이족으로부터 이고, 유기 부분은 바람직하게는 선형 또는 분지형 C1-C10 알킬, 및/또는 아릴, 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌이다. 알루미늄, 칼슘, 바륨 및 아연이 금속 이온으로서 특히 바람직하다.

[0115] 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 몰딩 조성물은 난연제를 함유하지 않으며, 특히 인-함유 난연제를 함유하지 않는다.

[0116] 따라서, 일반적으로, 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 성분 (E)는 상기 몰딩 조성물 내 존재하는 상기 성분 (E)의 비율이 바람직하게는 0 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 10 중량%이고, 다음 군으로부터 선택되는 임의로 표면 처리된 형태의 충전제이다: 활석, 운모, 실리케이트, 석영, 티타늄 디옥사이드, 올라스토나이트, 카울린, 비정질 실리카, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 초크, 석회, 장석, 황산바륨, 고체 또는 중공 글라스 비드 또는 그라운드 글라스, 특히 그라운드 글라스, 편평 유리 섬유, 영구 자성 또는 자화가능한 금속 화합물 및/또는 합금, 난연제, 특히 할로젠-무함유 난연제, 지방족 폴리아미드, 특히 나일론-6 및/또는 비정질 반방향족 폴리아미드, 특히 PA 6I/6T, 광안정화제, UV 안정화제, UV 흡수제 또는 UV 차단제, 윤활제, 염료, 조색제, 메탈릭 안료, 대전방지제, 전도성 첨가제, 금형 이형제, 형광 증백제, 및 이들의 혼합물.

[0117] 본 발명의 열가소성 몰딩 조성물은 우수한 내열성, 길이 방향으로 및 가공 방향에 수직으로 우수한 기계적

특성, 및 높은 내충격성 및 노치드 내충격성을 나타낸다. 이러한 몰딩 조성물은 따라서 임의의 유형의 몰딩 생산에, 특히 이하 언급되는 적용에 적합하다. 본 발명의 몰딩 조성물은 상기 몰딩 또는 성분들이 섬유 (이는 강화 섬유 (C)를 의미함) 방향에 수직으로 높은 하중에 노출되어 특히 응력에 영향을 미치거나, 높은 파괴 에너지를 가져야 하는 적용에 특히 적합하다. 이는 예를 들어 벨트 시스템, 도어 및 해치백 록과 같은 고응력 자동차 부품, 수동 또는 자동 기어-시프트 시스템 및 브레이크 시스템의 부품, 네일 앤 스크루, 압력 밸브, 유압식 부품, 밸브 블록, 피팅, 가정용 장치, 엔진 베어링 또는 커피 머신 부품에 적용된다.

- [0118] 본 발명은 나아가 몰딩, 특히 다음 분야에서 사용하기 위한 부품의 제조를 위한, 상기한 폴리아미드 몰딩 조성물의 용도를 제공한다:
- [0119] 따라서, 본 발명은 나아가, 바람직하게는 다음 분야들 중 어느 하나에서 사용하기 위한, 상기한 폴리아미드 몰딩 조성물로 만들어진 몰딩을 제공한다:
- [0120] 전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 및 특히 바람직하게, 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 특히 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 및 이의 조합.
- [0121] 본 발명은 또한 상기 몰딩의 제조 방법으로서, 상기 몰딩이 사출-성형 공정, 취입-성형 공정 또는 압출 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0122] 본 발명은 또한 다음 분야들 중 임의의 분야에서 상기 몰딩의 용도를 제공한다:
- [0123] 전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 및 특히 바람직하게, 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 특히 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 및 이의 조합, 특히 전자, 특히 바람직하게는 휴대 장치의 부분 또는 전체 하우징.
- [0124] 따라서, 본 발명은 몰딩, 특히 다음 분야들에서 사용하기 위한 부품의 제조를 위한, 상기한 바와 같은 폴리아미드 몰딩 조성물의 용도를 제공한다:
- [0125] 전기 설비 분야
- [0126] · 통합된 전기적 기능(몰드형 인터커넥트 소자: MID)이 있거나 없는 전동식 수공구용 정지 요소 및/또는 조절 요소
- [0127] · 동종 형태, 즉 단일 재료로 이루어지거나, 재료들의 조합으로 이루어진 하이브리드 부품으로서 해머 드릴용 커넥팅 로드 및/또는 피스톤
- [0128] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 앵글 그라인더, 드릴링 기계, 전기 평삭기, 또는 연삭기용 하우징 또는 기어박스 하우징, 여기서 몇몇 기능적 영역 (예를 들어, 동력 전달 영역, 슬라이딩 영역, 장식된 가시적 영역, 그립 영역)은 상용가능하거나 상용불가능한 다른 물질로 이루어질 수 있음 (예를 들어, 조절된 박리 또는 변형, 소정의 파손 부위, 동력 제한 또는 토크 제한에 대하여)
- [0129] · 도구 수용 장치, 예를 들어, 척(chuck) 및/또는 고정 시스템
- [0130] · 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 재봉틀 하우징 또는 슬라이딩 테이블
- [0131] 위생 용품 분야
- [0132] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 구강 세척기, 칫솔, 콤포트 토일렛, 샤워 박스, 전동 칫솔 세트용 (예를 들어, 펌프, 기어 시스템, 밸브용) 하우징 및/또는 기능적 요소
- [0133] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 펌프 하우징, 밸브 하우징 또는 수도 계량기 하우징
- [0134] 가정용 장비 분야
- [0135] · 냉장고, 냉동 박스
- [0136] · 오븐, 조리 기구, 음식물 스팀기

- [0137] · 식기 세척기용
- [0138] · 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 기계적, 전기적 또는 전기 기계적 잠금 시스템, 볼트 시스템 또는 센서용 하우징 및/또는 기능적 요소
- [0139] 자동차 분야
- [0140] · 조절 요소/스위치 (예를 들어, 백미러 조절, 좌석 위치 조절, 조명, 방향계에 대한)
- [0141] · 예를 들어 좌석 점유에 대한 내장형 센서
- [0142] · 외장형 센서 (예를 들어, 주차 보조, 초음파 또는 레이더를 사용하는 거리-측정 장치에 대한)
- [0143] · 엔진 구획 내 센서 (예를 들어, 진동 센서 또는 노크 센서)
- [0144] · 내외부 조명
- [0145] · 내부 또는 외부의 모터 및/또는 구동 요소 (예를 들어, 안락감 기능, 외부 백미러 조절, 메인 헤드램프 조절 및/또는 재조절, 조향각 전조등을 위한)
- [0146] · 차량 구동 조절 시스템 (예를 들어, 유체 유동 및/또는 예를 들어 연료, 공기, 냉매, 윤활제 조절을 위한)용
- [0147] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 하우징 및/또는 홀더
- [0148] · 예를 들어 차량 내 여단이문, 슬라이딩 도어, 본넷 또는 엔진-구획 커버, 해치백, 차량 윈도우에 대한 잠금 시스템, 볼트 시스템, 폐쇄 시스템
- [0149] · 수동 및 자동 기어박스 내 기어 선택을 위한 기계적, 공압식, 유압식 기능적 요소 및 브레이크 시스템 내 동일한 유형의 요소용
- [0150] · 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 기계적 기능적 요소 및/또는 센서 하우징
- [0151] 기계 공학
- [0152] · 표준 치수 또는 특정 디자인 또는 동종 형태의 ISO 표준 부품 및/또는 기계 요소 (예를 들어, 스크류, 너트, 볼트, 웨지, 샤프트, 기어휠)
- [0153] · 표준 치수 또는 특정용도 디자인 또는 하이브리드 부품으로서 ISO 표준 부품 및/또는 기계 요소 (예를 들어, 스크류, 너트, 볼트, 웨지, 샤프트), 여기서 몇몇 기능적 영역 (예를 들어, 전동 영역, 슬라이딩 영역, 장식된 가시적 영역)은 상용가능 또는 상용불가능한 다른 물질로 이루어질 수 있음 (예를 들어, 조절된 박리 또는 변형, 소정의 파손 부위, 동력 제한 또는 토크 제한을 위하여)
- [0154] · 기계적 장치, 예를 들어, 스탠드-장착 드릴링 기계, 테이블-장착 드릴링 기계, 밀링 기계 또는 금속 가공 및/또는 목재가공용 콤비 기계용 스탠드, 스탠드 피트, 베이스
- [0155] · 삽입 부품, 예를 들어, 나선식 부위
- [0156] · 셀프 태핑 나사
- [0157] 전력 공학 및 구동 기술 분야:
- [0158] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 태양 전지용 프레임, 하우징, 지지 부품 (기판) 및/또는 고정 요소
- [0159] · 컬렉터용 조절 및/또는 재조절 요소 (예를 들어, 베어링, 힌지, 조인트, 텐션 로드, 스톱 로드용)
- [0160] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 펌프 하우징 및/또는 밸브 하우징
- [0161] 의료 설비 분야
- [0162] · 모니터링 장치 및/또는 생체 기능 지지를 위한 장치용 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 프레임, 하우징, 지지 부품
- [0163] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 단일 용도 기구, 예를 들어, 가위, 클램프, 포셉, 나이프-핸들

- [0164] · 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 골절 부위의 일시적 또는 비상 고정을 위한 구조
- [0165] · 통합된 전기적 기능(MID)이 있거나 없는 보행보조기 및/또는 동종 형태 또는 하이브리드 부품으로서 모니터 로딩에 대한 센서.
- [0166] 추가적인 구현예들이 종속 청구항들에 제공된다.

발명의 효과

- [0167] 본 발명의 조성물은 높은 열변형 온도뿐 아니라 첫번째로 길이 방향으로 높은 한계 인장 강도 및 파단 인장 변형률 및 두번째로 종래 기술과 비교하여 현저히 개선된 가공 방향에 수직인 기계적 특성들, 특히 한계 인장 강도, 파단 인장 변형률 및 파괴 에너지를 가질 수 있으며, 소정의 강화 수준에서(성분 (C)의 비율) 우수한 가공성을 유지한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0168] 본 발명의 바람직한 구현예가 이하 본 발명의 실시예를 참조로 하여 기재되며, 이는 단지 예시를 위한 것이며 제한적인 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0169] 표 1에 따른 실시예들은 이하 명시되는 물질들을 사용하였다:
- [0170] PA 타입 A: 폴리아미드 PA 6T/6I (6T 대 6I 단위 비 70:30, $n_{rel} = 1.58$, 종결 아미노기: 60 mmol/kg, 종결 카복시기: 150 mmol/kg, 융점 325℃)
- [0171] GMA 코폴리머 1: Lotader AX8840, 92% 에텐 및 8% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머, MRF = 5 g/10분 (ISO 1133, 190℃/2.16 kg), Arkema
- [0172] GMA 코폴리머 2: Lotader AX8900, 67% 에텐, 25% 메틸 아크릴레이트 및 8% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머, MRF = 6 g/10분 (ISO 1133, 190℃/2.16 kg), Arkema
- [0173] GMA 코폴리머 3: Elvaloy PTW, 67% 에텐, 28% 부틸아크릴레이트 및 5% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머, MFR = 12 g/10분 (ISO 1133, 190℃/2.16 kg), DuPont
- [0174] GMA 코폴리머 4: Igetabond E, 88% 에텐 및 12% 글리시딜 메타크릴레이트의 코폴리머, MFR = 3 g/10분 (ISO 1133, 190℃/2.16 kg), Sumitomo
- [0175] IM-1: Tafmer MH7010, 말레산 무수물 그래프팅된 에텐 및 부텐의 코폴리머, Mitsui
- [0176] IM-2: Fusabond N MN493D, 말레산 무수물 그래프팅된 에텐 및 옥텐의 코폴리머, DuPont
- [0177] IM-3: Kraton EG1901gt, 말레산 무수물 그래프팅된 에텐, 부텐 및 스티렌의 블록 코폴리머, KRATON Polymers Group
- [0178] IM-4: Paraloid BTA753, 부타디엔, 메틸메타크릴레이트 및 스티렌의 코폴리머, Rohm & Hass
- [0179] IM-5: Lotader 4700, 말레산 무수물 그래프팅된 에텐 및 에틸 아크릴레이트의 코폴리머, Arkema
- [0180] IM-6: Lotryl29MA03, 에텐 및 메틸 아크릴레이트의 코폴리머, Arkema
- [0181] IM-7: Lucofin 1494 H, 말레산 무수물 그래프팅된 에텐 및 부틸 아크릴레이트의 코폴리머, Lucobit Thermoplastic Polyolefins
- [0182] 유리 섬유 타입 A: Vetrotex 995 E 유리의 절단 유리 섬유, 길이 4.5 mm 및 직경 10 μm (원형 단면), Owens Corning Fiberglas
- [0183] 첨가제: 카울린, 요오드화칼륨의 혼합물 (몰딩 조성물을 기준으로 0.18%), 요오드화구리 (몰딩 조성물을 기준으로 0.06%).
- [0184] 표 1, 2 및 3의 조성을 가지는 몰딩 조성물들을 Werner and Pfleiderer ZSK 25 이축 압출기 내에서 제조하였다. 성분들 A 및 C 내지 E를 공급 구역 내로 주입하였다. 유리 섬유 (B)를 다이 업스트림의 사이드 공급 장치 3 배럴 장치에 의하여 폴리머 멜트 내로 주입하였다.
- [0185] 배럴 온도를 350℃까지 상승하는 프로필로 설정하였다. 150 내지 200 rpm에서 10 kg의 스루풋이 달성되었다.

컴파운드된 재료들을 직경 3 mm의 다이로부터 스트랜드로서 배출하고 수냉각 후 펠릿화하였다. 펠릿화 및 110℃에서 24 시간 동안 건조한 후, 상기 펠릿들의 특성을 측정하고 테스트 샘플을 제조하였다.

[0186] 테스트 샘플들을 250℃ 내지 350℃로 실린더 온도가 설정되고 나사 원주속도가 15 m/분인 Arburg Allrounder 사출 성형기 내에서 제조하였다. 몰드 온도는 80 내지 130℃였다.

[0187] 다음 테스트 샘플 상에서 다음 표준에 따라 측정을 수행하였다.

[0188] **인장 탄성률**을 인장 속도 1 mm/분으로 ISO 527에 따라 측정하였고, 항복 응력, **한계 인장 강도**, **파단 인장변형률** 및 **파괴 에너지**를 인장 시험 속도 50 mm/분 (비강화 변형예) 또는 인장 시험 속도 5 mm/분 (강화 변형예)으로 23℃ 온도에서, 테스트 샘플로서 ISO 인장 표본, 표준: ISO/CD 3167, type A1, 170 x 20/10 x 4 mm을 사용하여 ISO 527에 따라 측정하였다. 특정 BIAx 테스트 샘플(Noss' Ovra Staff Magazine에 공표됨, 2006, 12월, No. 12, Volume 29, EMS-CHEMIE AG)을 이용하여 상기한 인장 시험을 수행함으로써, 가공 방향에 수직인 인장 탄성률, 한계 인장 강도, 파단 인장 변형률 및 파괴 에너지를 측정하였다.

[0189] 샤르피 **내충격성** 및 **노치드 내충격성**을 ISO 시험 표본, 표준: ISO/CD 3167, type B1, 80 x 10 x 4 mm 상에서 23℃ 온도에서 ISO 179에 따라 측정하였다.

[0190] 열적 특성 (**용점 (T_m)**, **융합 엔탈피 (ΔH_m)**, **유리 전이 온도 (T_g)**)을 펠릿 상에서 ISO 표준 11357-11-2에 근거하여 측정하였다. 시차 주사 열량 측정법(DSC)에 사용된 가열 속도는 20℃/분이었다.

[0191] 0.5 중량% m-크레졸 용액을 사용하여 DIN EN ISO 307에 따라 20℃에서 **상대 점도 (η_{rel})**를 측정하였다. 사용된 샘플은 펠릿들을 포함하였다.

[0192] MVR (멜트 볼륨-유속)을 ISO 1133에 따라 340℃에서 10 kg 하중으로 펠릿 상에서 측정하였다.

[0193] **열변형 온도**를 ISO 75에 따라 80 x 10 x 4 mm ISO 충격 표본 상에서 HDT A (1.8 MPa) 및 HDT C (8 MPa) 형태로 측정하였다.

표 1

[0194] 실시예 IE1 내지 IE6의 조성 및 특성

성분	단위	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
PA 타입 A	중량%	53.6	56.6	53.6	53.6	53.6	53.6
GMA 폴리머 1	중량%	6	3	3			
GMA 폴리머 2	중량%				6		
GMA 폴리머 3	중량%					6	
GMA 폴리머 4	중량%						6
IM-6	중량%			3			
유리 섬유 타입 A	중량%	40	40	40	40	40	40
Additives	중량%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	23	48	43	18	56	15
ISO 인장탄성률	MPa	12 000	12 900	12 400	12 100	11 900	12 400
ISO 한계 인장강도	MPa	206	210	211	190	183	214
ISO 파산 인장변형률	%	2.8	2.5	2.7	2.5	2.3	2.9
ISO 파괴에너지	J	10.5	9.7	11	8.5	7.7	10.9
횡방향 인장탄성률	MPa	7400	8300	7300	6500	6800	7500
횡방향 한계 인장강도	MPa	97	81	101	83	84	102
횡방향 파단 인장변형률	%	1.7	1.2	1.8	1.5	1.5	1.9
횡방향 파괴 에너지	J	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.5
내충격성, 23℃	kJ/m ²	90	78	91	78	68	92
노치드 내충격성, 23℃	kJ/m ²	14	12	13	12	10	15
HDT A (1.8 MPa)	℃	260	265	257	254	250	260
HDT C (8 MPa)	℃	146	142	144	143	142	145

표 2

[0195]

본 발명의 실시예 IE7 내지 IE9 및 비교예 CE1 내지 CE3의 조성 및 특성

성분	단위	IE7	IE8	IE9	CE1	CE2	CE3
PA 타입 A	중량%	62.6	59.6	76.1	59.6	53.6	53.6
GMA 폴리머 1	중량%	7	10	8.5			
IM-4	중량%						6
IM-5	중량%					6	
유리 섬유 타입 A	중량%	30	30	15	40	40	40
첨가제	중량%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	22	6	23	62	50	82
ISO 인장탄성률	MPa	9300	8600	5500	13 800	12 300	12 900
ISO 한계 인장강도	MPa	177	148	125	237	147	215
ISO 파단 인장변형률	%	3.1	2.7	3.9	2.3	1.5	2.3
ISO 파괴에너지	J	10.2	7.4	10.5	9.6	3.6	8.8
횡방향 인장탄성률	MPa	5600	5900	5000	9400	6800	9000
횡방향 한계 인장강도	MPa	106	103	116	74	62	58
회방향 파단 인장변형률	%	2.6	2.9	4.4	0.8	1.0	0.6
회방향 파괴에너지	J	0.7	0.8	1.5	0.1	0.2	0.1
내충격성, 23℃	kJ/m ²	78	83	73	69	46	64
노치드 내충격성, 23℃	kJ/m ²	13	14	11	10	9	9
HDT A (1.8 MPa)	℃	-	-	-	280	263	276
HDT C (8 MPa)	℃	-	-	-	145	145	145

표 3

[0196]

비교예 CE4 내지 CE9의 조성 및 특성

성분	Unit	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9
PA 타입 A	중량%	53.6	53.6	53.6	53.6	69.6	84.6
IM-1	중량%			6			
IM-2	중량%		6				
IM-3	중량%	6					
IM-7	중량%				6		
유리 섬유 타입 A	중량%	40	40	40	40	30	15
첨가제	중량%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MVR 340/10	cm ³ /10min	55	52	53	68	74	68
ISO 인장탄성률	MPa	11 800	12 000	11 700	12 500	10 700	6700
ISO 한계 인장강도	MPa	145	127	113	148	198	123
ISO 파단 인장변형률	%	1.9	1.6	1.5	1.6	2.3	2.0
ISO 파괴에너지	J	5.3	3.7	3.2	4.0	7.4	3.7
횡방향 인장탄성률	MPa	5900	5800	4900	7100	7700	6300
횡방향 한계 인장강도	MPa	70	66	59	74	74	76
회방향 파단 인장변형률	%	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0	1.3
회방향 파괴에너지	J	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
내충격성, 23℃	kJ/m ²	45	40	33	39	53	28
노치드 내충격성, 23℃	kJ/m ²	9	9	8	8	9	5.4
HDT A (1.8 MPa)	℃	245	253	237	256	-	-
HDT C (8 MPa)	℃	138	143	139	140	-	-

[0197]

40 중량%의 유리 섬유로 강화된 본 발명의 몰딩 조성물의 열변형 온도 (HDT A 및 HDT C)는 비-충격보강된 몰딩 조성물(CE1)과 비교하여 15 내지 35℃ 감소되나, 전형적인 IM이 공급된 몰딩 조성물 (CE2-CE7)의 수준이다. 이들 중, 단지 CE3만이 대개 높은 수치를 나타내며, 여기서 충격 보강제는 278℃의 HDT A를 가지는 코어-셸 시스템이다. 250 내지 265℃ 범위의 HDT A 및 135 내지 146℃ 범위의 HDT C는 우수하다.

- [0198] 한계 인장강도는 마찬가지로 비보강된 몰딩 조성물 CE1이 더 낮으나, 그 수치들은 전형적인 IM에 대한 것들보다 여전히 더 나은 것이다: 113 내지 148 MPa와 비교하여 183 내지 210 MPa. 또한, IM-4를 함유하는 몰딩 조성물은 예외적으로 215 MPa의 한계 인장강도를 달성한다.
- [0199] 본 발명에 따라 보강된 몰딩 조성물은 2.3 내지 2.9%의 높은 파단 인장변형률을 달성하는 반면, 전형적인 IM으로 보강된 몰딩 조성물은 단지 1.5 내지 1.9% 범위의 인장 변형률을 달성한다. 코어-셸 물질 IM-4로 보강된 몰딩 조성물 CE3은 2.3%의 파단 인장변형률을 달성하며, 이는 비보강된 몰딩 조성물의 것과 동일한 것이다.
- [0200] 가공 방향에 평행한 파괴 에너지는 본 발명의 실시예의 경우 종래 기술의 몰딩 조성물보다 더 높다. IM-4를 이용하여 제조된 몰딩 조성물 CE3은 다시 예외이다. 비보강된 변형예 CE2과 비교하여 파괴 에너지의 개선이 단지 본 발명의 성분 B의 사용에 의하여 달성될 수 있다.
- [0201] 가공 방향에 수직인 한계 인장강도, 파단 인장변형률 및 파괴에너지에 대한 수치들은 본 발명이 몰딩 조성물의 경우 항상 우수하다. 또한, 코어-셸 물질 IM-4로 보강된 제품이 이러한 (가공 방향에 수직으로 측정된) "횡방향 특성들"의 측면에서 더 낮음이 분명하다. 본 발명의 몰딩 조성물은 또한 내충격성 및 노치드 내충격성에 있어서 비교예에 대하여 현저히 우수하다. 여기서 또한, 상기 코어-셸 시스템 IM-4는 실패한다.
- [0202] 따라서, 본 발명의 몰딩 조성물들만이 다음 요구조건들을 동시에 충족시킨다:
- [0203] · 우수한 열변형 온도 (HDT A가 245℃ 이상, 바람직하게는 250℃ 이상, 및 HDT C가 130℃ 이상, 바람직하게는 140℃ 이상)
- [0204] · 가공 방향으로 높은 한계 인장강도(UTS_{long}) 및 파단 인장변형률(TSB_{long}) (UTS_{long} (40% GF) \geq 160 MPa, 바람직하게는 \geq 180 MPa; $TSB_{long} \geq$ 2.3%, 바람직하게는 \geq 2.5%)
- [0205] · 가공 방향으로 높은 길이 방향 파괴에너지 (FE_{long}) ($FE_{long} \geq$ 7, 바람직하게는 \geq 9)
- [0206] · 가공방향에 수직으로 높은 한계 인장강도 (UTS_{trans}) 및 파단 인장변형률 (TSB_{trans}) (UTS_{trans} (40% GF) \geq 75 MPa, 바람직하게는 \geq 80 MPa; $TSB_{trans} \geq$ 1.0%, 바람직하게는 1.5%)
- [0207] · 가공 방향에 수직으로 높은 파괴 에너지 (FE_{trans}) ($FE_{trans} \geq$ 0.2, 바람직하게는 \geq 0.3) 및
- [0208] · 실온에서 높은 내충격성 (IR) 및 노치드 내충격성 (NIR) ($IR \geq 65 \text{ kJ/m}^2$, 바람직하게는 $\geq 70 \text{ kJ/m}^2$; $NIR \geq 9 \text{ kJ/m}^2$, 바람직하게는 $\geq 11 \text{ kJ/m}^2$).
- [0209] 상기 모든 실시예들은 섬유 강화재를 포함하고, 이러한 성분(C)은 본 발명에 따른 폴리아미드 몰딩 조성물의 필수적인 구성 성분이다. 놀랍게도, 상기 폴리아미드 몰딩 조성물이 실제로 섬유 강화재를 포함하는 경우에만, 상기 성분(B)의 존재가 그 폴리아미드 몰딩 조성물의 특성에 유리한 영향을 미친다는 것이 발견되었다. 이는 유리 섬유가 몰딩 조성물 내에 존재하지 않는 이하 제시되는 비교예 CE10-CE12에 의하여 입증된다.

표 4

성분	단위	CE10	CE11	CE12
PA 타입 A	중량%	89.3	89.3	99.2
IM 1	중량%	10		
GMA 폴리머 1	중량%		10	
유리 섬유 타입 A	중량%	0	0	0
첨가제	중량%	0.7	0.7	0.8
길이방향 인장탄성률	MPa	3800	3500	4200
길이방향 한계 인장강도	MPa	115	117	128
길이방향 파단 인장변형률	%	11	12	3.4
길이방향 파괴에너지	J	5.2	5.4	1.1
횡방향 인장탄성률	MPa	3300	3200	4100
횡방향 한계 인장강도	MPa	119	116	123
횡방향 파단 인장변형률	%	12	13	3.2
횡방향 파괴 에너지	J	5.5	5.5	1.0
내충격성, 23℃	kJ/m^2	NF	NF	50

노치드 내충격성, 23℃	kJ/m^2	22	21	4.5
---------------	-----------------	----	----	-----

[0211]

비교예 CE10 내지 CE12의 비강화 몰딩 조성물에 대하여, 가공(사출 성형) 방향으로 및 이에 수직으로 기계적 특성에 관한 차이가 있다면 이는 단지 아주 적다고 할 수 있다. 폴리머 PA 타입 A (PA 6T/6I, 상기 참조)의 경우 내충격성 및 노치드 내충격성 값들은 첨가되는 충격 보강제 유형과 무관하게 현저히 좋아진다. 또한, 파단 인장변형률 및 파괴 에너지는 사출 성형 방향으로뿐 아니라 이에 수직으로도 비교예 CE12와 비교하여 현저히 개선된다. 또한, 횡방향 및 길이 방향 한계 인장강도에 있어서 구별가능한 차이는 거의 없다. 따라서, 비강화 폴리머, 예를 들어 PA 타입 A로 고려가 제한된다면, 특히 가공 방향에 수직으로 기계적 특성들을 개선시킬 충격 보강제를 찾을 동기가 없다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

제13항에 따른 몰딩을 사용하는 방법으로서,

상기 몰딩을, 전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 또는 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 또는 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 및 이의 조합, 또는 전자 장치 또는 휴대 장치의 부분 또는 전체 하우징에 사용하는 방법.

【변경후】

제13항에 따른 몰딩을 사용하는 방법으로서,

상기 몰딩을, 전기 설비, 운동 용품, 광학 장비, 위생 용품, 가정용 장비, 통신 기술, 자동차 기술, 에너지 및 구동 기술, 기계 공학, 의료 설비, 또는 상기 모든 경우에서, 하우징 또는 하우징 부품, 기능적 요소, 매체의 운송 또는 저장을 위한 장치의 형태, 또는 중공체, 하중 지지(load-bearing) 요소, 프레임 요소, 프로파일의 형태, 또는 이의 조합, 또는 전자 장치 또는 휴대 장치의 부분 또는 전체 하우징에 사용하는 방법.