

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 77/00

(45) 공고일자 1995년 10월 12일
(11) 공고번호 특 1995-0011912

(21) 출원번호	특 1987-0009371	(65) 공개번호	특 1988-0002945
(22) 출원일자	1987년 08월 27일	(43) 공개일자	1988년 05월 12일
(30) 우선권 주장	202581 1986년 08월 28일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미토모카가꾸교교 가부시끼가이샤 모리 히데오 일본국 오사카 오사카-시 히가시-구 키따하마 5쵸메 15반지		
(72) 발명자	오마에 타다유키 일본국 지바 지바시 이나게히가시 6-10-2-409 토요시마 요시끼 일본국 지바 이찌하라-시 시이즈 832-4 마시따 겐따로 일본국 지바 이찌하라-시 아오바다이 4-9-3 야마구찌 노부루 일본국 지바 이찌하라-시 유스다이니시 1-9 까와끼따 토시오 일본국 오사카 이바라끼-시 쿠와따-쵸 2-1 남부 진쇼 일본국 지바 이찌하라-시 유스다이니시 1-9		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 정순성 (책자공보 제4164호)

(54) 열가소성 수지 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

열가소성 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 수지 조성물은 광범위한 온도범위에서 특징적으로 유연하고 견고하며, 탁월한 DHL 양은 물론이고 기계적 특성 및 열적 특성과 같은 특성의 우수한 균형을 지니고, 자동차 범퍼, 방음장치용 기어, 스포츠화 밑창, 튜브, 호스 등의 제조에 유용하다.

연질 비닐 클로라이드 수지, 에틸렌, 비닐 아세테이트 수지, 열가소성 우레탄 수지, 나일론 12 등은 여태까지 경질 고무 또는 피혁과 같은 성형 제품을 제공하는 재료로서 사용되어 왔다. 그러나 이들은 예를들어 연질 비닐 클로라이드 수지 및 나일론 12에서의 내냉성, 에틸렌/비닐 아세테이트 수지에서의 내마모성 및 열가소성 우레탄 수지에서의 성형 능력과 같은 개선점을 여전히 요구하는 몇몇 특성을 갖는다. 이러한 특성들은 그의 효용을 이용하는데 방해가 된다.

일본국 특허 공보 제22468/1981호에 기재된 바대로, 적절한 강성 및 유연성을 갖는 폴리아미드를 기본으로하는 탄성체는 폴리아미드 수지를 이온성 에틸렌 공중합체와 혼합시켜 수득할 수 있다. 상기 폴리아미드를 기본으로하는 탄성체는 폴리아미드 수지가 본래 갖는 내열성 및 내마모성 이외에도 비교적 개선된 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도를 갖고 있으나, 상기 개선점은 여전히 충분하지 않다. 또한 이는 그의 고강성 때문에 빈약한 고무 탄성도를 갖는다.

한편 일본국 특허원(OP1)제 125153/80호에 기재된 바대로, 폴리아미드 수지와 에틸렌 및 불포화 카복실산의 공중합체와의 혼합물은 가열하에 유기 과산화물의 존재하에서 혼합시킴으로써 가교결합될 수 있다.(본 명세서에 사용된 "OP1"란 용어는 미심사 공고 특허원을 나타낸다). 그러나 상당히 개선됐음에도 불구하고 그의 내충격성은 여전히 불충분하고, 착색 위험이 있다.

또한 일본국 특허원(OP1) 제 240749/85호에 53 내지 86.6몰%의 에틸렌 단위, 13 내지 45몰%의 알킬 아크릴레이트 단위 및 0.2 내지 5몰%의 말레산 무수물 단위로 이루어진 공중합체 및 1급 또는 2급 폴리아민을 함유하는 아민-가교결합성 고무 조성물을 제안한다. 그러나 상기 문헌에는 폴리아미드 수지를 함유하는 조성물에 대해서 기술되어 있지 않다.

또한 본 발명자들의 연구에 따라서, 상기 가교결합성 고무 조성물은 그의 굴곡 모듈러스(JIS K7203에서 정의됨)가 500 내지 15,000kg/cm² 이어야 하는 다양한 종류의 자동차부품, 스포츠화 밑창 등에 사용하기에 적합한 강성을 갖는 성형제품을 제공할 수 없을 뿐만 아니라, 실제적 내열온도의 견지로 부터도 불만족스러운 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 목적은 특정 성분들로 이루어진 에틸렌 공중합체를 함유하는 조성물을 사용하여 상기한 문제들을 해결하고, 폴리아미드를 기본으로하는 탄성체의 특성인 우수한 내열성, 내마모성 및 내화학약품성 이외에도 우수한 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도, 및 고무탄성과 강성 사이의 우수한 균형을 지니며, 또한 실제적 효용의 관점에서 유용한 범위인 500 내지 15,000kg/cm²의 굴곡 모듈러스(JIS K7203에서 정의됨)를 지닌 열가소성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명자들은 폴리아미드 수지와 효과적으로 혼합될 수 있는 에틸렌 공중합체를 함유하는 조성물을 광범위하고 상세하게 연구 및 조사하여, 특정 성분들로 이루어진 에틸렌 공중합체를 함유하는 조성물을 다작용성 화합물과 용융 가교결합시킴으로써, 우수한 내열성, 내마모성, 내화학약품성, 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도, 및 고무 탄성/강성 균형을 갖는 다양한 성형제품에 유용한 조성물을 수득할 수 있었고, 따라서, 본 발명을 완수하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 JIS K7203에서 정의된 500 내지 15,000kg/cm²의 굴곡 모듈러스를 갖는 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은, (A) 폴리아미드 수지 20 내지 60중량부; 및 (B) (a) 40 내지 90중량%의 에틸렌 단위, (b) 5 내지 60중량%의 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위, 및 (c) 0.3 내지 10중량%의 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체 80 내지 40중량부로 이루어지는 혼합물과 (C) 상기 성분(A) 및 (B)의 합계중량 100중량부를 기준하여, 분자내에 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 아미노 그룹에 대해 반응성인 적어도 2개의 작용성 그룹을 함유하는 다작용성 화합물 0.01 내지 20중량부를 용융 반축하에 부분가교결합시켜 수득될 수 있다.

본 발명의 성분 (A)인 폴리아미드 수지로서는, 적어도 3원환의 락탐, 중합가능한 W-아미노산, 및 이염기성 산 및 디아민을 중축합시켜 수득된 다양한 폴리아미드를 사용할 수 있다.

특히 언급될 수 있는 것은 ϵ -카프로락탐, 아미노카프로산, 에탄토락탐, 7-아미노헵타노산, 노나메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, m-크실렌디아민등)과 디카복실산(예를들어 테레프탈산, 이소프탈산, 에디프산, 세박산, 도데칸이염기성산, 글루타르산 등)의 중축합으로 수득된 중합체, 또는 그의 공중합체이다.

특정 예로는 지방족 폴리아미드 수지(예를 들어 폴리아미드 4.6, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6 폴리아미드 6.10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 폴리아미드 6.12)와 방향족 폴리아미드 수지(예를 들어 폴리(헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드), 폴리(헥사메틸렌 이소프탈아미드), 및 크실렌 그룹-함유 폴리아미드)가 있다.

이들중에서 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6, 및 폴리아미드 12가 바람직하다.

상기한 것 이외에 열용융 접착제로 사용되는 시판용인 융점 80 내지 200°C의 다양한 공중합성 나일론 수지도 단독으로 사용하거나 200°C이상의 융점을 갖는 폴리아미드와 함께 사용할 수 있다.

본 발명의 성분(B)인 에틸렌 공중합체는 단량체 성분으로 (a) 에틸렌 단위, (b) α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위, 및 (c) 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위로 이루어져 있다. 에틸렌 단위 (a)의 비율은 40 내지 90중량%, 바람직하게는 65 내지 90중량%이고; α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위 (b)의 비율은 5 내지 60중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량%이며; 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위 (c)의 비율은 0.3 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 5중량%이다.

단량체 성분 (b)인 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위는 아크릴산, 메타크릴산 등과 같은 탄소수 3 내지 8의 불포화 카복실산의 알킬 에스테르이다. 특정예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트 등이 있다. 이들중에서 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트가 바람직하다.

에틸렌 공중합체 (B)는 또한 상기 단량체 성분을 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 등과 같은 기타의 공중합 가능한 단량체와 공중합시켜 수득된 에틸렌 공중합체를 성능이 역으로 작용하지 않는 한 포함한다.

단량체 성분 (C)인 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위는 다음과 같다.

말레산 무수물의 부분적 금속 이온화에 적합한 금속종으로는 주기율표상의 IA족, IB족, IIA족, IIB족 또는 IIIA족의 금속, 또는 VII족의 4주기 금속을 사용할 수 있고, 예를들어 Na, K, Cu, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Al, Fe, Co, Ni등이다. 이들중에서 Na, Mg, K, Ca, Ba 및 Zn이 특히 바람직하다.

금속이온의 형성제로는 다양한 유기산염, 산화물, 하이드록시카보네이트, 유리 금속, 금속 수소화물, 금속 알콕사이드 또는 유기 금속 화합물을 사용할 수 있고, 유기산염 및 아미노산염이 바

람직하다.

특정으로는 탄소수 8 내지 24의 고급 지방족 카복실산(예를들어 2-에틸헥산노산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 리그노세르산등)의 금속염과 아스파르트산, 글루탐산 등과 같은 다양한 아미노산의 금속염이 있다. 이들중에서 스테아르산 또는 글루탐산의 금속염이 바람직하다.

형성시킨 금속 이온의 양은 말레산 무수물의 몰당 바람직하게는 0 내지 80몰%, 더욱 바람직하게는 0 내지 70몰%이다. 금속이온의 형성량이 80몰%를 초과하면 충격강도가 저하된다.

본 발명에 사용된 성분(B)인 에틸렌 공중합체중의 에틸렌 단위 (a)의 비율이 40중량% 미만일 경우에는 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도와 폴리아미드 수지와 함께 조성물로 제제화한 경우의 성형능력에 대해 만족스러운 결과가 수득될 수 없다.

또한 90중량%를 초과한 경우에는 폴리아미드 수지와와의 화합성이 감소되며 성형제품의 충격강도 및 외양에 역효과를 초래시킨다.

또한 에틸렌 공중합체 (B)중의 단량체 성분 (b)인 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위의 비율이 5중량% 미만이거나 60중량%를 초과한 경우에는 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도에 대해 만족스러운 결과가 수득될 수 없다.

더우기 에틸렌 공중합체 (B)중의 단량체 성분 (C)인 말레산 무수물 단위 또는 부분이온화 말레산 무수물 단위의 비율이 0.3중량% 미만이거나 10중량%를 초과한 경우에는 내냉성, 특히 저온에서의 충격강도가 감소하며, 또한 성형제품의 성형능력 및 외양에 역효과를 초래시킨다.

JIS K6760에서 정의된, 에틸렌 공중합체 (B)의 용융지수는 0.1 내지 200g/10분, 바람직하게는 0.5 내지 100g/10분이다. 용융지수가 0.1g/10분 미만일 경우에는 성형제품의 성형능력 및 외양균일성이 감소된다. 200g/10분을 초과한 경우에는 기계적 특성이 바람직하지 않게 감소된다.

본 발명에 사용된 성분 (C)인 다작용성 화합물, 즉 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 아미노 그룹에 대해 반응성인 적어도 2개의 작용성 그룹을 분자내에 함유하는 다작용성 화합물로는 에틸렌 공중합체(B) 또는 폴리아미드 수지 (A)에 대한 분자내 가교결합반응을 수행할 수 있는 화합물이면 특성의 제한없이 사용할 수 있다. 다작용성 화합물의 특정예는 예를 들어 아미노 그룹, 에폭시 그룹, 디하이드록옥사졸릴 그룹, 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 하이드록실 그룹중에서 선택된 적어도 2개의 작용성 그룹을 분자내에 함유하는 화합물이다. 이들 화합물중의 적어도 하나를 사용할 수 있다. 다작용성 화합물 (C)의 분자량에 제한은 없으며 고분자량 화합물도 포함될 수 있다.

다작용성 화합물(즉 성분(C))로서 분자내에 적어도 2개의 아미노 그룹을 함유하는 폴리아민을 기본으로 하는 화합물의 특정예는 하기한 바와 같다.

예를 들어 1, 6-헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 1, 4-디아미노부탄, 1, 3-디아미노프로판, 에틸렌디아민, 폴리테트라디아민 등과 같은 지방족디아민; 헥사메틸렌디아민 카바메이트, 에틸렌디아민 카바메이트 등과 같은 지방족디아민 카바메이트; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 에틸아미노에틸아민, 메틸아미노프로필아민, 2-하이드록시에틸아미노프로필아민, 아미노에틸에탄올아민, 1, 2-비스(3-아미노프로폭시)-2, 2-디에틸프로판, 1, 3, 6-트리아미노메틸헥산, 이미노 비스프로필아민, 메틸이미노비스프로필아민, 비스(헥사메틸렌)트리아민 등과 같은 지방족 폴리아민; 메틸디아민, N-아미노에틸피페라진, 1, 3-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄 등과 같은 지방족 폴리아민; m-크실릴렌디아민, 테트라클로로-P-크실릴렌디아민 등과 같은 방향족 환을 갖는 지방족 폴리아민; m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 4, 4'-메틸렌디아닐린, 디아미노 디페닐설폰, 벤지딘, 4, 4'-비스(0-톨루이딘), 4, 4'-티오디아닐린, 0-페닐렌디아민, 디아니시딘, 메틸렌비스(0-클로로아닐린), 2, 4-톨루엔디아민, 비스(3, 4-디아미노 페닐)설폰, 디아미노디톨릴설폰, 4-클로로-0-페닐렌디아민, 4-메톡시-6-메틸-m-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민 등과 같은 방향족 아민; 1, 3-비스(r-아미노 프로필)-1, 1, 3, 3-테트라메틸실록산 등과 같은 실리콘을 함유하는 폴리아민; 아민-개질된 실리콘 오일; 말단 작용성 그룹으로 아미노 그룹을 갖는 부타디엔/아크릴로 니트릴 공중합체; 및 N, N, N', N'-테트라메틸헥사메틸렌 디아민, N, N, N', N'', N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 등과 같은 3급 아민 화합물을 사용할 수 있다. 또한 에틸렌 단위와 α , β -불포화 카복실산 N, N-디알킬아미노알킬 에스테르 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체 (예를 들어 에틸렌과 N, N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 등); 에틸렌단위와 N, N-디알킬아미노알킬 α , β -불포화 카복실산 아미드 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체(예를 들어 에틸렌과 N, N-디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체 등); 디하이드라지드 화합물(예를 들어 석신산 디하이드라지드, 애디프산 디하이드라지드, 이소프탈산 디하이드라지드, 에이코산디카복실산 디하이드라지드 등); 디아미노말레오니트릴; 및 멜라민 등도 사용할 수 있다.

성분 (C)로서 분자내에 적어도 2개의 에폭시 그룹을 함유하는 화합물의 특정예는 하기한 바와 같이 에폭시-함유 올레핀 공중합체 및 소위 에폭시 화합물로 대변될 수 있다.

올레핀 공중합체로서는 올레핀과 글리시딜 메타크릴레이트 및/또는 글리시딜 아크릴레이트의 공중합체를 사용할 수 있다. 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부틸렌, 펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 도데센-1 등이 있다. 이들중에서 에틸렌이 바람직하다. 또한 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르, 카복실산 비닐 에스테르 등도 공중합체 성분으로 함유될 수 있다.

특정예는 아크릴산, 메타크릴산 등의 알킬 에스테르로서 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 등이고, 또한 글리시딜 메타크릴레이트-개질된 에틸렌/프로필렌 고무, 에틸렌/메틸 아크릴레이트/글

리시딜 메타크릴 레이트 공중합체 고무등도 포함한다.

중합방법으로는 랜덤 공중합, 블록 공중합 및 그래프트 공중합을 위한 방법중 어느것도 사용할 수 있다. 올레핀 공중합체중의 글리시딜 메타크릴레이트 및/또는 글리시딜 아크릴레이트의 함량은 5 내지 50중량%로 선택되며, 이 범위를 벗어나면 제품의 물리적 특성을 개선하는 본 발명의 효과가 만족스럽지 않게 된다.

에폭시 화합물의 특징으로는 비스페놀 A, 레솔시놀, 하이드로퀴논 등과 같은 비스페놀의 글리시딜 에테르, 또는 그의 할로겐화 비스페놀의 글리시딜 에테르가 있고 에폭시 수지가 바람직하다.

이들 에폭시화합물은 단독으로나 그의 2개 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

에폭시 화합물은 일반적으로 아민, 산무수물, 폴리머캡탄, 페놀수지 등과 같은 경화제와 화합시켜 사용되지만 본 발명에서는 통상 아무런 경화제로 사용되지 않고, 단 에폭시 그룹 성분에 대한 활성 수소의 비율이 등몰량이거나 미만일 경우에 상기한 경화제의 사용은 허용될 수 있다.

에폭시 화합물의 특징으로는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르형 수지, 글리시딜아민형 수지, 하이단도인형 에폭시 수지, 트리글리시딜 이소시아우레이트 등이 있다.

분자내에 적어도 2개의 디하이드로옥사졸린 그룹을 함유하는 화합물의 예는 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린), 스티렌과 비닐 옥사졸린의 공중합체 등이다.

또한 성분 (C)로서 분자내에 적어도 2개의 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물의 특징으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 애디프산, 세박산, 도데칸이영기성산, 에틸렌과 아크릴산의 공중합체, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스(안하이드로 트리멜리테이트), 이소부틸렌과 말레산 무수물의 공중합체, 스티렌과 말레산 무수물의 공중합체, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체의 비누화 생성물 등이 있다.

본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 제1성분인 성분 (A)로서 60 내지 20중량부의 폴리아미드수지와 제2성분인 성분 (B)로서 40 내지 80중량부의 에틸렌 공중합체를 함유한다. 폴리아미드 수지 성분 (A)의 양이 20중량부 미만인 경우에 강성 및 내열성이 만족스럽지 않고, 60중량부를 초과한 경우에는 충격강도가 불충분하게 된다.

본 발명에 가해지는 성분 (C)인 다작용성 화합물의 양은 다작용성 화합물중의 작용성 그룹의 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 아미노 그룹에 대한 반응성을 고려하여 조정되어야 하지만, 통상 폴리아미드 수지 성분 (A) 및 에틸렌 공중합체 성분 (B)의 합계 중량의 100중량부를 기준하여 0.01 내지 20중량부이다. 양이 0.01중량부 미만일 경우에 내열성 및 강성 등과 같은 기계적 특성이 효과적으로 개선될 수 없는 한편, 20중량부를 초과하면 더이상의 효과를 기대할 수 없게 된다.

본 발명의 성분 (C)인 다작용성 화합물의 부가로 현저한 개선 효과가 초래될 수 있는 이유는, 완만한 가교 결합 작용에 의해 우수한 물리적 특성을 갖는 중합체가 미세분산된 상태로 형성될 수 있는 점에 있는 것으로 간주될 수 있다. 또한 결과적으로 열변형 내성에서의 개선뿐만 아니라 충격강도의 개선 및 강성증가가 초래될 수 있다는 것도 본 발명의 전혀 예기치 않은 효과이다. 이는 보통 충격강도의 개선이 강성감소 및 열변형내성 저하를 초래시키기 때문이다.

또한 본 발명에서 적당량의 가교결합 추진제를 가교결합 반응을 추진시킬 목적으로 가할 수 있다. 가교결합 추진제로서는 3급 아민(예를들어 트리에탈아민, 트리-n-부틸아민 등), 알칼올아민(예를들어 디에탄올아민, 트리에탈올아민 등), 디페닐구아니딘 등이 있다.

본 발명의 수지 조성물은 또한 기타 성분으로서 예를들어 색소, 염료, 보강제, 충전제, 열안정화제, 산화방지제, 내기후재료, 핵형성제, 윤활제, 정전기방지제, 난연제, 가소제 등과 같은 첨가제 또는 기타 중합체를 이들이 성형능력, 물리적 특성 등에 역으로 작용하지 않는한 함유할 수 있다.

특히 다양한 표면-처리된 유리섬유, 탄소섬유, 탈크, 탄산칼슘 등과 같은 보강제 또는 충전제를 본 발명의 수지 조성물에 가한 경우에는 고충격 강도는 물론이고 고강도를 갖는 매우 유용한 재료가 수득될 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 제조하는 방법은 성분전부를 용융상태에서 반죽하는 방법으로 이루어진다. 성분들을 화합시키는 방법에 특정한 제한은 없다. 폴리아미드 수지 성분 (A), 에틸렌 공중합체 성분 (B) 및 다작용성 화합물 (C)전부를 일시에 함께 혼합시킨 후 용융상태서 반죽할 수 있다. 이와 달리 다작용성 화합물 (C)를 용융상태의 미리 제조된 폴리아미드 수지 성분 (A) 및 에틸렌 공중합체 (B)의 혼합물에 가한 후 용융상태에서 반죽할 수 있다.

상기한 것 이외에 성분 (C)의 일예인 분자내에 적어도 2개의 아미노 그룹을 함유하는 화합물을 폴리아미드 수지 성분 (A)와 용융상태에서 반죽하여 미리 마스터 펠렛(master pellets)을 제조한 후, 본 발명의 수지 조성물 생성시에 적당량으로 화합시킬 수 있다.

반버리(Banbury) 혼합기, 압출기, 롤 및 반죽기와 같은 일반적 반죽 용기를 용융 반죽의 수행시에 사용할 수 있다. 반죽전에 회전 혼합기 또는 헨셀(Henschel) 혼합기와 같은 장치를 사용하여 수지성분들을 분말 또는 펠렛의 형태로 균일하게 혼합시키는 것이 바람직하다. 경우에 따라 혼합을 생략할 수도 있고, 수지 성분들 일정량을 각기 반죽 용기에 공급할 수도 있다.

반죽된 수지 조성물은 사출성형 및 압출성형과 같은 다양한 성형방법에 의해 성형시킨다. 예비반죽 단계없이 수지 성분들을 사출성형 또는 압출성형시에 건조 혼합시키고 직접 반죽하여 용융 및 가공 공정중에 성형시키는 방법을 사용하는 것도 본 발명의 영역내에 포함된다.

본 발명에서 수지 조성물을 용융 반죽시킨 후에 성형시켜 수득한 성형제품의 JIS K7203에서 정의된

굴곡 모듈러스는 500 내지 15,000kg/cm²이다.

본 발명의 목적은 범퍼 등과 같은 자동차부품, 스포츠화, 작업화 등과 같은 일용품 및 튜브 호스 등과 같은 기계 부품으로 유용한 유연하고 견고한 폴리아미드를 기본으로하는 탄성체를 제공하는데 있다. 바람직한 굴곡모듈러스 500 내지 15,000kg/cm²이다.

굴곡 모듈러스 500kg/cm² 미만인 경우에 성형제품은 본 발명의 목적에 부합하기에는 너무 부드러운 한편, 15,000kg/cm²를 초과한 경우에는 강성이 너무 높아 역시 본 발명의 목적에 부합될 수 없게 된다.

본 발명은 하기 실시예로 더 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

실시예에서 물리적 특성은 하기한 방법에 따라 측정한다.

열변형 내성(열색)은 캔틸레버상의 시료를 열기 오븐에서 100℃에서 2시간 동안 방치시킨 경우에 발생한 휨의 정도로 측정한다(시료 형태 : 100×20×2mm).

굴곡 모듈러스는 JIS K7203에 따라 측정한다(2mm)

파단시 인장강도 및 신도는 JIS K6301에 따라 측정한다(두께 : 2mm)

이조드 충격강도(노치)는 JIS K7110 에 따라 측정한다(두께 : 4mm, 측정온도 : -40℃).

약어 "NB"란 시료가 50kg.cm/cm보다 큰 이조드 충격강도(노치)를 갖고 파괴되지 않음을 나타낸다.

용융지수는 JIS K6760에 따라 측정한다(190℃, 2160g).

하기 실시예 및 비교실시예에서는 하기한 폴리아미드 수지 및 에틸렌 공중합체를 각기 성분 (A) 및 (B)로 사용한다.

(A)폴리아미드 수지 :

- (1) Ube Industries, Ltd.에 의해 제조된 UBE 나일론 1013B(폴리아미드 6).
- (2) Ube Industries, Ltd.에 의해 제조된 UBE 나일론 2020B(폴리아미드 6.6).
- (3) Plate Bonn GmbH에 의해 제조된 플라트아미드 H005(폴리아미드(6, 6.6, 12)공중합체).

(B) 에틸렌 공중합체 :

본인 계열의 에틸렌 공중합체(Sumike CdF Chimie Company Limited에 의해 제조)를 포함하여 하기한 에틸렌 공중합체 (1) 내지 (4)는 프랑스 특허 제 1,323,379호 및 프랑스 특허원 제 81/01430 및 84/13137호에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다.

- (1) 본인 AX8060(E/EA/MAH=69.9/27.0/3.1 중량비, MI : 32g/10분)
- (2) 본인 AX8040(E/EA/MAH=72.8/26.0/1.2 중량비, MI : 9g/10분)
- (3) 본인 TX8030(E/EA/MAH=87.5/10.0/2.5 중량비, MI : 4.4g/10분)
- (4) 에틸렌 공중합체 (1) : (E/MAH=97.0/3.0 중량비, MI : 5g/10분)
- (5) 본인 AX8040 개질생성물(100중량부의 본인 AX8040 및 1.2중량부의 스테아르산 나트륨(말레산무수물 단위 몰당 0.32몰)을 혼합시키고 용융 반죽시킨후 혼합물을 출구를 지닌 30mmφ 단일 스크루 압출기를 통해 230℃에서 펠렛화하여 제조됨)(MI : 3g/10분) 상기 약어들은 하기한 의미를 갖는다 : E : 에틸렌, EA : 에틸 아크릴레이트, MAH : 말레산 무수물, MI : 용융지수.

(C)다작용성 화합물 :

- (1) 핵사메틸렌디아민 카바메이트
- (2) 핵사메틴렌디아민
- (3) 메틸렌 아닐린
- (4) 테트라에틸렌펜타민
- (5) Sumitomo Chemical Company, Limited에 의해 제조된 본드 퍼스트 E(에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트(88/12중량비) 공중합체, MI : 3g/10분)
- (6) E-DAM 공중합체(에틸렌/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(72/28중량비)공중합체, MI : 100g/10분)
- (7) Mitsubishi Petrochemiacal Co.,Ltd에 의해 제조된 유칼론 EAA-510W(에틸렌/아크릴산(80/20중량비)공중합체, MI : 300g/10분)
- (8) E-VA 비누화 생성물(에틸렌/비닐 아세테이트(57/43중량비)공중합체의 비누화 생성물, 비누화율=99%, MI : 35g/10분).
- (9) MB-1(5중량부의 핵사메틸렌디아민 카바메이트 및 95중량부의 플라트아미드 H005를 출구를 지닌 30mmφ 단일 스크루 압출기를 사용하여 200℃에서 용융 반죽시켜 제조된 매스터 배치. 플라트아미드 H005는 Plate Bonn GmbH에 의해 제조된 공중합성 폴리아미드(비중 : 1.08, 융점 : 115-125℃).

(10) MB-2-(10중량부의 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스)-옥사졸린) 및 90중량부의 아크리프트 CM4008을 출구를 지닌 30mm ø 단일 스크루 압출기를 사용하여 200℃에서 용융 반죽시켜 제조된 매스터 배치, 아크리프트 CM4008은 Sumitomo Chemical Limited에 의해 제조된 에틸렌/메틸 메타크릴레이트(81.19 중량비)공중합체(MI : 7g/10분).

(11) MB-3(5중량부의 피로멜리트산 무수물 및 95중량부의 아크리프트 CM4008을 출구를 지닌 30mm ø 단일 스크루 압출기를 사용하여 200℃에서 용융 반죽시켜 제조된 매스터 배치).

[실시에 1 내지 15와 17 내지 24 및 비교실시에 12]

표 1 및 2에 나타난 폴리아미드 수지 (A) 및 에틸렌 공중합체 (B)를 출구를 지닌 30mm ø 단일 스크루 압출기를 사용하여 소정 온도(폴리아미드 6인 경우에 260℃; 폴리아미드 6.6인 경우에 280℃; 및 플라트아미드 H005인 경우에 200℃; 및 플라트아미드 H005인 경우에 200℃)에서 용융 반죽시킨 후에 다작용성 화합물(C)을 가하여 더 용융반죽시켜, 다양한 수지 조성물을 수득한다.

수지 조성물의 각각을 건조시킨 후, 3.5온스 사출성형기(Nissei Plastic Industrial Co.,Ltd. 에 의해 제조된 모델 FS 75(N)를 사용하여 소정의 실린더 온도(폴리아미드 6인 경우에 230℃; 폴리아미드 6.6인 경우에 280℃; 및 플라트아미드 H005인 경우에 200℃)에서 금속성형 온도를 70℃로 되게 하여 성형시켜, 물리적 특성의 측정을 위한 시료를 수득한다.

열변형 내TJD, 굴곡 모듈러스, 파단시 인장강도 및 신도, 및 이조드 충격강도(노치)의 결과는 표 1 내지 4에 나타난다.

[실시에 16]

표2에 나타난 폴리아미드 수지(A), 에틸렌 공중합체(B) 및 다작용성 화합물(C)를 출구를 지닌 30mm ø 단일 스크루FN 압출기를 사용하여 260℃에서 일시에 용융 반죽시켜 수지 조성물을 수득한다. 실시예 1에서와 같은 물리적 특성에 대한 측정의 결과는 표2에 나타난다.

[비교실시에 1]

다작용성 화합물(C)를 가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 용융 반죽시켜 수득된 생성물에 대해 물리적 특성을 측정한다. 측정 결과는 표 4에 나타난다.

[비교실시에 2 내지 11]

표 4에 나타난 화학 비율을 사용하여 비교실시에 1에서와 같이 용융 반죽시켜 물리적 특성을 측정한다. 측정 결과는 표 4에 나타난다.

실시예와 비교실시에의 비교로부터, 본 발명의 수지 조성물은 저온에서의 충격강도에 우수하고 열변형이 적으며 파단시 인장강도가 크고 기계적 특성과 열적 특성사이의 우수한 균형을 갖고 있다.

[표 1]

번호	조 성 물				파단시 인장특성			이 조 드 충격강도 (-40℃) (V-노치)
	(A)	(B)	(C)	열변형내성 (100℃×2시간)	굴곡모듈러스	강도	신도	
	(중량부)	(중량부)	(중량부)	(mm)	(kg/cm ²)	(kg/cm ²)	(%)	
실시예 1	폴리아미드 6 30	본딩* AX8060 70	핵사메틸렌 디아 민 카바 제이트 0.50	53	1200	160	100	NB
2	40	60	0.49	10	1800	200	130	NB
3	55	45	0.48	7	5000	340	180	NB
4	40	60	0.09	14	1500	180	150	NB
5	40	60	1.99	8	1900	220	120	NB
6	40	60	핵사메틸렌 디 아민 0.51	15	1600	180	140	NB
7	40	60	에틸렌디아닐린 0.94	18	1500	170	150	NB
8	40	60	테트라에틸렌 펜타민 0.50	16	1550	180	150	NB
9	40	본딩AX8040 계질생성물	핵사메틸렌디아 민 카바제이트 0.50	9	2100	220	140	NB

[표 2]

번호	조 성 물				과단시 인장특성			이 조 드 충격강도 (-40℃)
	(A) 폴리아미드수지 (중량부)	(B) 에틸렌공중합체 (중량부)	(C) 다작용성화합물 (중량부)	열변형내성 (100℃×2시간) (mm)	굴곡모듈러스 (kg/cm ²)	강도 (kg/cm ²)	신도 (%)	
실시예 10	폴리아미드 6 40	본단* TX8030 60	핵사에틸렌 디아 민 카바레이트 0.49	4	10500	420	140	NB
· 11	· 50	· 50	· 0.41	4	12400	500	170	NB
· 12	· 58	· 42	· 0.35	3	14500	550	170	NB
· 13	폴리아미드 6.6 40	본단* AX8060 60	· 0.49	9	2400	224	140	NB
· 14	· 30	· 70	· 0.50	20	1440	172	90	NB
· 15	플라트리아미드 H 005 40	본단* AX8060 60	핵사에틸렌 디아 민 카바레이트 1.07	13	1500	320	400	NB
· 16	폴리아미드 6 50	본단* AX8060 60	· 0.49	15	1300	140	220	NB
· 17	폴리아미드 6 30	· 60	MB-1 10	11	1100	150	150	NB
· 18	폴리아미드 6.6 30	· 60	MB-1 10	10	1470	170	160	NB

[표 3]

번호	조 성 물				과단시 인장특성			이 조 드 충격강도 (-40℃)
	(A) 폴리아미드수지 (중량부)	(B) 에틸렌공중합체 (중량부)	(C) 다작용성화합물 (중량부)	열변형내성 (100℃×2시간) (mm)	굴곡모듈러스 (kg/cm ²)	강도 (kg/cm ²)	신도 (%)	
실시예 19	폴리아미드 6 50	본단* AX8060 45	본드 퍼스트 E 5	12	1800	125	150	NB
· 20	· 50	· 45	E-DAM 공중 합체 5	15	1100	100	170	NB
· 21	· 50	· 45	유칼롤 EAA -510W 5	15	1200	110	160	NB
· 22	· 50	· 45	EVA 비누화 생성물	20	1000	100	160	NB
· 23	· 50	· 40	MB-2 10	13	1500	110	170	NB
· 24	· 50	· 40	MB-3 10	14	1300	110	150	NB

[표 4]

번호	조 성 물				과단시 인장특성			이 조 드 충격강도 (-40℃)
	(A) 폴리아미드수지 (중량부)	(B) 에틸렌공중합체 (중량부)	(C) 다작용성화합물 (중량부)	열변형내성 (100℃×2시간) (mm)	굴곡모듈러스 (kg/cm ²)	강도 (kg/cm ²)	신도 (%)	
비교실시예 1	폴리아미드 6 30	본단* AX8060 70	-	79	400	40	330	NB
· 2	· 40	· 60	-	73	500	50	260	NB
· 3	· 50	· 50	-	72	600	80	190	24
· 4	· 55	· 45	-	70	900	100	130	21
· 5	· 40	본단* AX8040 개질생성물 60	-	72	540	55	250	NB
· 6	· 40	본단* AX8030 60	-	9	2500	185	200	NB
· 7	· 50	· 50	-	8	4100	220	160	35
· 8	· 58	· 42	-	7	5300	320	110	20
· 9	폴리아미드 6.6 40	본단* AX8060 60	-	71	660	56	170	NB
· 10	· 30	· 70	-	75	480	43	230	NB
· 11	플라트리아미드 H005 40	본단* AX8040 60	-	67	700	150	460	NB
· 12	폴리아미드 6 50	에틸렌 공중 합체(1) · 50	핵사에틸렌 디아민 카바레이트 0.50	6	9500	250	110	9

본 발명은 그의 특정 실시양태에 대해 상세히 기술되었지만 본 분야의 전문가에게는 본 발명의 개념 및 영역을 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변법이 이루어질 수 있다는 점은 자명할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)폴리아미드 수지 20 내지 60중량부; 및 (B) (a) 40 내지 90중량%의 에틸렌 단위, (b) 5 내지 60 중량%의 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위, 및 (c) 0.3 내지 10중량%의 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체 80 내지 40중량부로 이루어지는 혼합물과, (C)상기 성분 (A) 및 (B)의 합계중량 100중량부를 기준하여, 분자내에 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 아미노 그룹에 대해 반응성인 적어도 2개의 작용성 그룹을 함유하는 다 작용성 화합물 0.01 내지 20중량부를 용융 반축하에 부분가교결합시켜 수득할 수 있는, JIS K7203으로 정의된 굴곡 모듈러스가 500 내지 15,000kg/cm²인 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌 공중합체 (B)가 (a) 65 내지 90중량%의 에틸렌 단위, (b) 10 내지 35중량%의 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위, 및 (C) 1 내지 5중량%의 말레산 무수물 단위 또는 부분 이온화 말레산 무수물 단위로 이루어지는 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 에틸렌 공중합체 (B)중의 부분 이온화 말레산 무수물 단위 (c)가 탄소수 8 내지 24의 지방산의 금속염 또는 아미노산의 금속염에 의해 이온화된 단위인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 다작용성 화합물 (C)가 분자내에 아미노 그룹, 에폭시 그룹, 디하이드록옥사졸린 그룹, 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 하이드록실 그룹 중에서 선택된 적어도 2개의 작용성 그룹을 함유하는 화합물중의 적어도 하나인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 다작용성 화합물 (C)가 분자 내에 적어도 2개의 아미노 그룹을 함유하는 폴리아민을 기본으로 하는 화합물인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 폴리아민을 기본으로 하는 화합물이 지방족 디아민 카바메이트인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 다작용성 화합물 (C)가 에틸렌 단위 및 α , β -불포화 카복실산 N, N-디알킬미노알킬 에스테르 단위로 이루어지거나 에틸렌 단위 및 N, N-디알킬 아미노알킬, α , β -불포화 카복실산 아마이드 단위로 이루어지는 에틸렌 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 다작용성 화합물(C)가 에틸렌 단위 및 α , β -불포화 카복실산 글리시딜 단위로 이루어지거나; 에틸렌 단위 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위로 이루어지거나; 에틸렌 단위, α , β -불포화 카복실산 글리시딜 단위 및 카복실산 비닐 에스테르 단위로 이루어지는 에틸렌 공중합체인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 다작용성 화합물 (C)가 2, 2'-(1, 3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린)인 열가소성 수지 조성물.