

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
B32B 27/08  
B32B 27/32

(11) 공개번호 10-2005-0090131  
(43) 공개일자 2005년09월12일

(21) 출원번호 10-2005-7011323  
(22) 출원일자 2005년06월17일  
번역문 제출일자 2005년06월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/040620  
국제출원일자 2003년12월17일

(87) 국제공개번호 WO 2004/058502  
국제공개일자 2004년07월15일

(30) 우선권주장 60/435,090 2002년12월20일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 플렉스만, 에드먼드, 아더  
미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 크레스트필드 로드 10  
그를리치, 스테판  
스위스 씨에이취-1218 르 그랑드 사콘넥스 루에 손넥스 19  
리치만, 김벌리, 엘.  
미국 63116 미주리주 세인트루이스 페더러 플레이스 3800  
스카라무찌노, 파스칼  
스위스 씨에이취-1004 로잔 세민 두 보이시 19

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 개선된 표면 특성을 가진 폴리옥시메틸렌 블렌드 기재 및그위에 하나 이상의 층을 포함하는 층상 물품, 및 그의제조 방법

#### 요약

본 발명은 (a) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량%, 부착 촉진을 위한 기재의 표면 상 또는 근방에서의 하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 기재; 및 (b) 기판에 부착된 하나 이상의 층을 포함하는 물품에 관한 것이다.

#### 색인어

층상 물품, 비아세탈 열가소성 중합체, 폴리옥시메틸렌, 개선된 표면 부착성

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 폴리옥시메틸렌 블렌드 기재 (그위에 부착된 하나 이상의 불연속 또는 조연속 (cocontinuous) 층을 가짐)을 포함하는 층상 물품에 관한 것으로, 상기 기재는 개선된 표면 부착성을 제공하여 예컨대 페인트, 열가소성 탄성체, 부착제 등의 코팅 또는 오버몰딩과 같은 하나 이상의 층의 도포를 가능하게 하는 조성물의 블렌드를 포함한다.

### 배경기술

폴리옥시메틸렌 조성물은 그들이 가진 우수한 물리적 특성으로 인해 엔지니어링 수지로서 유용하여 다양한 최종 용도를 위한 바람직한 재료가 되게 한다. 폴리옥시메틸렌 조성물로 제조된 물품은 통상적으로 매우 바람직한 물리적 특성, 예컨대 고강성도, 고강도 및 내용매성을 가진다. 그러나, 그 고결정성 표면때문에 그러한 제품은 또한 낮은 수준의 부착성을 가져, 불가능하지 않은 경우에도 그 표면에 용이하게 페인팅, 부착 또는 인쇄, 및 그러한 물품을 열가소성 중합체로 오버몰딩 하는 것, 또는 기재의 표면에 다른 타입의 층을 부착시키는 것이 어렵다.

폴리옥시메틸렌 조성물은 일반적으로, 포름알데히드의 또는 포름알데히드 시클릭올리고머 (예컨대 트리옥산, 그의 말단은 에스테르화 또는 에테르화에 의해 엔드-캡핑됨)의 단일중합체, 및 포름알데히드의 또는 포름알데히드 시클릭 올리고머의 옥시알킬렌기 (주쇄에 2이상의 인접한 탄소원자를 가짐)와의 공중합체에 기초한 조성물을 포함하는 것으로 이해되며, 여기서 이 공중합체의 말단기는 히드록실기이거나 에스테르화 또는 에테르화에 의해 엔드-캡핑될 수 있다. 코모노머의 비율은 20 중량% 이하일 수 있다. 예컨대 20,000 내지 100,000과 같은 상대적으로 고분자량의 폴리옥시메틸렌에 기초한 조성물은, 예컨대 압축 성형, 사출 성형, 압출, 블로우 성형, 스탬핑 및 열성형과 같은 열가소성 물질에 통상적으로 사용되는 임의의 기술에 의해 반마감 및 마감 물품을 제조하는데 유용하다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 요약

본 발명은 (a) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량%, 하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 기재; 및 (b) 기재에 부착된 하나 이상의 층을 포함하는 물품에 관한 것으로, 상기 주어진 중량%는 a) 및 b)의 총중량에 대한 것이다.

본 발명은 또한 (i) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량% 및 하나 이상의 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 매트릭스를 블렌딩하는 단계; (ii) 상기 매트릭스를 기재로 성형하는 단계; 및 (iii) 상기 기재에 하나 이상의 층을 부착시키는 단계를 포함하는 상기 물품 제조 방법에 관한 것이다.

#### 발명의 상세한 기재

본 발명은 (a) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량%, 부착 촉진을 위한 기재의 표면 상 또는 근방에서의 하나 이상의 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 기재; (b) 상기 기재의 표면에 부착된 하나 이상의 불연속 또는 조연속층을 포함하는 물품에 관한 것이다.

통상적으로, 폴리옥시메틸렌계 기재는 그 표면에서 낮은 수준의 부착성을 가지므로, 예컨대 자동차 산업용 "장식" 부품 (이제 제한되지는 않으나, 소프트 터치 버튼 및 스위치 등이 포함됨); 가전 제품; 소비 물품 (이에 제한되지는 않으나 페인트된 스키 바인딩, 크롬도금된 향수병용 캡 등); 건축 자재; 가구, 패션; 및 산업 용도 (이에 제한되지는 않으나 고무찰 권베이어, 밀봉 클립 등)과 같은 상업적 목적용의 층상 물품을 제조하는 것이 어렵다.

부가적으로, 예컨대, 에칭, 불꽃 이온화, 샌딩, 표면 세정, UV 노광 등과 같은 예비처리 또는 표면 개질 기술을 사용하는 것은 또한 기재와 하나 이상의 부가층 사이의 부착성을 더 증가시킨다. 예비처리에 의해 제공된 개선된 부착성은 더 가혹한 시험 중 몇가지 (이에 제한되지는 않으나, 나이프 블레이드로의 스크래칭, 페인트된 부분의 에이징 등)에서 더 좋은 시험 등급을 받을 수 있다.

용어 "층(들)" "층상" 또는 그의 파생어는, 본원에 사용된 바와 같이, 기재에 부착되는 오버몰딩 층 및(또는) 페인트 또는 접착제의 층 등을 지칭하는 것을 의미한다.

본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "부착된", "부착성" 및 그의 파생어는, 표면 사이에 존재하는 부착성을 의미하는 것으로, 여기서 기계적 부착성으로도 알려진 체결력에 의해 부착제는 부착물을 고정한다. 부착성, 기계적 결합 또는 체결의 수준은

박리 테스트, 크로스-해치 테스트 또는 부착물의 타입 및 그 최종 용도에 적합한 기타 테스트에 의해 측정될 수 있다. 박리 테스트에 따르면, 부착된 탄성체 또는 기타 오버몰딩은 선형 인치당 2 파운드 이상의 값을 가져야 한다. 크로스-해치 테스트에 따르면, 부착된 페인트 또는 기타 인쇄/장식 층은 2 이상의 값을 가지나, 상업적인 용도를 위해서는 그 최소한계는 더 높을 수 있다.

본원에 사용된 용어 "불연속"은 기재의 표면 영역에 걸쳐 불연속 또는 부분적인 방식으로 기재에 부착된 층(본원에 정의된 바와 같음)을 지칭한다. 예컨대, 연속적이지 않고(않거나) 전체 기재를 커버하지 않는 패턴(예컨대, 이에 제한되지는 않으나, 줄무늬, 폴카 도트형, 격자 등)인 인쇄, 페인팅, 오버몰딩이 불연속 층이다. 불연속 층은 "조연속"으로 분류될 수 없는 임의의 층이다.

본원에 사용된 용어 "조연속"은 기재의 표면 영역에 걸쳐 중단되지 않거나 연속적인 방식으로 (즉, "층"과 조연속인) 기재에 부착된 층(본원에 정의된)을 지칭한다. 예컨대, 기재의 표면 영역의 딥-코팅, 페인팅 또는 크롬-도금 등은 기재와 조연속 층을 형성할 것이다. 조연속 층은 기재의 표면 영역에 부착되고, 층에는 파단점이 없다 (즉, 층이 단일 단위이다).

본원에 사용된 바와 같이, 용어 "준결정성"은 DSC에서 가열될 때 Tg가 아닌 용융점을 나타내는 중합체 물질을 지칭할 것이다

### **폴리옥시메틸렌 성분**

기재의 폴리옥시메틸렌 성분으로는, 포름알데히드의 또는 포름알데히드 시클릭 올리고머(그의 말단기는 에스테르화 또는 에테르화에 의해 엔드-캡핑됨)의 단일중합체, 및 포름알데히드 또는 포름알데히드 시클릭 올리고머와 기타 단량체 (주쇄에 2이상의 인접한 탄소원자를 가지는 옥시알킬렌기를 제공함)와의 공중합체(이 공중합체의 말단기는 히드록실기이거나 에스테르화 또는 에테르화에 의해 엔드-캡핑될 수 있음)가 포함된다.

본 발명에 따른 기재는 통상적으로 약 99.5-40 중량%, 바람직하게는 약 99.5-55 중량%의 폴리옥시메틸렌 중합체를 포함한다.

본 발명의 기재에서 사용된 폴리옥시메틸렌은 분지형 또는 선형일 수 있으며, 약 10,000 내지 100,000, 바람직하게는 약 20,000 내지 약 90,000, 더욱 바람직하게는 약 25,000 내지 약 70,000의 범위의 수평균 분자량을 가질 것이다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (m-크레졸, 160 °C, 명목상 60 내지 100 Å의 기공 크기를 가짐, 듀폰 PSM 2모드 컬럼 키트)에 의해 측정할 수 있다. 일반적으로, 고분자량 폴리옥시메틸렌은 제2 상 물질로부터 더 높은 정도로 비폴리옥시메틸렌 성분으로 분리되고, 따라서 부가말단 (addend)이 더 높은 부착성을 나타낼 수 있다. 원하는 물리적 또는 공정 특성에 따라, 더 높은 또는 더 낮은 평균 분자량을 가지는 폴리옥시메틸렌이 사용될 수 있더라도, 상기한 중량평균의 폴리옥시메틸렌이 고강성도, 고강도 및 내용매성과 같은 다른 물리적 특성과 표면 부착성의 최적 균형을 제공하는데 바람직하다.

폴리옥시메틸렌을 그 수평균 분자량에 의해 특징지우는 것 이외에, 그 멜트 유속에 의해 특징지어질 수 있다. 본 발명의 블렌드에 사용하기 적합한 폴리옥시메틸렌은 0.1-40 g/10분의 멜트 유속을 가질 것이다 (ASTM-D-1238, Procedure A, Condition G에 따라 1.0mm (0.0413) 직경의 오리피스의 조건에서 측정함). 바람직하게는 본 발명의 블렌드에서 사용된 폴리옥시메틸렌의 멜트 유속은 약 0.5-35 g/10분일 것이다. 가장 바람직한 폴리옥시메틸렌은 약 1-20 g/10분의 멜트 유속을 가진다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 기재에서 사용된 폴리옥시메틸렌은 단일중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 공중합체는 하나 이상의 코모노머, 예컨대 폴리옥시메틸렌 조성물을 제조하는데 일반적으로 사용되는 것을 함유할 수 있다. 더 일반적으로 사용되는 코모노머로는, 2-12 탄소 원자의 알킬렌 옥사이드 및 이들의 포름알데히드와의 시클릭 부가 생성물이 포함된다. 코모노머의 양은 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 2 중량% 이하일 것이다. 가장 바람직한 코모노머는 에틸렌 옥사이드이다. 일반적으로, 폴리옥시메틸렌 단일중합체가 그 높은 강성도 및 강도로 인해 공중합체에 비해 바람직하다. 바람직한 폴리옥시메틸렌 단일중합체로는 말단 히드록실기가 화학 반응에 의해 엔드-캡핑되어 에스테르 또는 에테르기, 바람직하게는 아세테이트 또는 메톡시기를 각각 형성한 것들이 포함된다.

폴리옥시메틸렌은 성형, 에이징, 열저항성 등을 개선하기 위해 폴리옥시메틸렌 조성물에 첨가되는 것으로 알려진 첨가제, 성분, 개질제를 함유할 수도 있다.

### **열가소성 중합체 성분**

하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체는 압출 및 사출 성형 공정에서 그 자체로 또는 다른 것들과 조합하여 일반적으로 사용되는 열가소성 중합체들로부터 선택될 수 있다. 이들 중합체는 중합체 조성물에서 소량의 성분 (즉, 공정 보조제, 충격 개질제, 안정화제)으로서 사용하는 것으로 알려진 이들 수지와는 달리 당업계의 당업자에게 압출 및 사출 성형 등급 수지로서 알려져 있다.

본 발명에 따른 기재는 일반적으로 약 0.5-60 중량%, 바람직하게는 약 5-20 중량%의 하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체를 포함한다. 본 발명의 폴리옥시메틸렌/열가소성 중합체 블렌드 기재는 기재의 표면 상에 또는 근방에, 비아세탈 중합체가 통상적으로 부착성을 촉진시키기 위해 존재하는 영역을 함유한다. 열가소성 중합체는 이 특정 영역에 존재하는데, 이는 비상용성 유체의 유동하는 혼합물에서 가장 낮은 점도를 가진 액체는 가장 높은 전단 영역으로 이동하는 경향이 있을 것이기 때문이다. 예컨대, 사출 성형의 경우, 몰드 공동의 벽이 높은 전단 영역이고 따라서 더 높은 농도의 저점도 중합체 멜트가 상기 부분의 표면에 또는 근방에 어느정도 농축된다.

준결정성 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리올레핀도 또한, 각각이 부착성을 촉진하기 위해 폴리옥시메틸렌과 블렌드될 수 있도록 본 발명에서 단독으로 또는 서로와 조합하여 사용될 수도 있다. 예컨대, 상대적으로 낮은 용융점을 가진 폴리아미드는 일정 수준의 결정도를 유지하지만 그들의 낮은 점도, 고극성 및 수소결합은 그들을 본 발명의 목적에 유용하게 한다. 폴리올레핀, 바람직하게는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (EVA) 및 에틸렌 부틸 아크릴레이트 카본 모노옥사이드 삼원공중합체 (EBACO)와 같은 극성 공중합체 및 삼원공중합체는 폴리옥시메틸렌 기재 및 다양한 표면 처리 사이에 표면 부착성을 발현하는데 유용한 것으로 밝혀졌다. 준결정성 폴리에스테르는 일반적으로 폴리아세탈의 용융점 근방 또는 미만의 용융점을 가진 것들 (예컨대 폴리카프로락톤 또는 폴리락티산 등)을 포함한다.

비아세탈 열가소성 중합체는 열가소성 중합체 또는 하나 이상의 열가소성 중합체의 블렌드로서 조성물내에 혼입될 수 있다. 열가소성 중합체의 블렌드는 예컨대, 강인성 또는 폴리옥시메틸렌과 주요 수지의 상용성과 같은 특성을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 열가소성 폴리우레탄은 통상적으로 이 목적을 위해 사용된다. 그러나 바람직하게는, 기재는 하나의 부가적 또는 대체적 중합체, 예컨대 비정질 열가소성 중합체 또는 준결정성 중합체를 포함한다.

그것이 열가소성 중합체로서 또는 하나 이상의 블렌드로서 혼입되었는지 여하간에, 조성물내에 모든 비아세탈 열가소성 중합체(들)의 중량%는 상기 중량% 범위를 초과하지 않을 것이다.

용어 "열가소성"은, 중합체가 가열될 때 유동가능한 상태로 연화되어 압력하에서 고온의 공동에서 저온의 몰드로 주입 또는 이송될 수 있으며 몰드내에서 냉각되면 몰드의 형태를 가지며 경화되는 것을 의미할 것이다. 열가소성 중합체는 문헌 [Handbook of Plastics and Elastomers (published by McGraw-Hill)]에서 이러한 방식으로 정의되어 있다.

용어 "비정질"은, 중합체가 명확한 결정성 용융점을 가지지 않고 측정할만한 용해열도 역시 가지지 않는 것을 의미할 것이다 (물론 상기 멜트로부터 매우 느린 냉각을 통해 또는 충분한 어닐링을 통해, 약간의 결정도가 발생할 수 있다). 용해열은 편리하게는 시차 주사 열량기 (DSC)상에서 측정할 수 있다. 적합한 열량기는 듀폰 캄파니의 990 써멀 어널리라이저, 셀 베이스 II를 가진 파트넘버 990000, 파트넘버 990315 및 DSC셀, 파트 넘버 900600이다. 이 장치로써, 용해열을 분당 20 °C의 가열속도에서 측정할 수 있다. 다르게는 시료를 예측되는 용융점 위의 온도로 가열하고, 액체 질소로 시료 자켓을 냉각시켜 시료를 재빨리 냉각시킨다. 용해열을 제1차 이후의 임의의 가열 사이클상에서 측정하고, 실험 오차내의 일정한 값이어야 한다. 비정질 중합체는 본원에서 이러한 방법에 의해 1 cal/g 미만의 용해열을 가지는 것으로 정의된다. 참조로, 약 17,000의 분자량을 가진 준결정성 66 나일론 폴리아미드는 약 16 cal/g의 용해열을 가진다.

본 조성물에서 유용한 열가소성 중합체는, 폴리옥시메틸렌이 멜트가공되는 온도에서 멜트가공가능하여야 한다. 폴리옥시메틸렌은 보통 약 170 내지 260 °C, 바람직하게는 185 내지 240 °C, 가장 바람직하게는 200 내지 230 °C의 용융온도에서 멜트가공된다.

용어 "멜트 가공가능"은, 열가소성 중합체가 폴리옥시메틸렌의 특정 멜트 가공가능한 온도에서 멜트 배합될 수 있도록 연화하거나 또는 충분한 유동성을 가지는 것을 의미할 것이다.

열가소성 중합체의 최소 분자량은 본 블렌드에 중요하다고 여겨지지 않지만, 단 중합체는 10 이상의 중합도를 가지고 중합체는 폴리옥시메틸렌이 멜트가공되는 온도에서 멜트가공성 (즉, 압력하에의 유동성)이어야 한다. 열가소성 중합체의 최대 분자량은, 상기 열가소성 중합체 자체가 현재의 표준 기술에 의해 사출 성형이 불가능하게 높지는 않아야 한다. 사출 성형 공정에서 사용될 중합체에 대한 최대 분자량은 각각의 개별, 구체적인 열가소성 중합체에 따라 변동될 것이다. 그러나, 사출 성형 공정에서 사용하기 위한 상기 최대 분자량은 당업계의 당업자에 의해 용이하게 인식될 수 있다.

3상 블렌드를 위한 최적 물리특성을 실현하기 위해, 폴리옥시메틸렌 중합체 및 비아세탈 열가소성 중합체가 동일한 온도 및 압력조건하에서 조화된 멜트 점도를 가지는 것이 바람직하다.

본 발명의 블렌드에 사용하기 적합한 사출성형 및 압출 등급인 비정질 비아세탈 열가소성 중합체는 당업계에 공지되어 있으며, 시판중인 것에서 선택되거나 당업계에서 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러한 적절한 비정질 열가소성 중합체의 예로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 주로 불포화된 고무로 강화된 SAN 공중합체 (예컨대, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 수지), 주로 포화된 고무로 강화된 SAN 공중합체 (예컨대, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌 수지 (AES)), 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌 에테르, 고충격 스티렌 수지 (HIPS), 아크릴 중합체, 이미드화 아크릴 수지, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 폴리술폰, 스티렌 아크릴로니트릴 말레산 무수물 수지, 스티렌 아크릴 공중합체, 및 이들의 유도체와 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된 것들이 포함된다. 바람직한 비정질 열가소성 중합체로는 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 주로 불포화된 고무로 강화된 SAN 공중합체 (예컨대, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 수지), 주로 포화된 고무로 강화된 SAN 공중합체 (예컨대, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌 수지 (AES)), 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌 에테르, 고충격 스티렌 수지 (HIPS), 아크릴 중합체, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 폴리술폰 및 이들의 유도체와 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된 것들이 포함된다. 더욱 바람직한 비정질 열가소성 중합체는 SAN, ABS, AES, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, HIPS, 아크릴 중합체로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직한 비정질 열가소성 중합체는 SAN 공중합체, ABS 수지, AES 수지, 및 폴리카르보네이트이다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 SAN 공중합체는 당업계에서 잘 공지되어 있다. SAN 공중합체는 일반적으로 스티렌 및 아크릴로니트릴을 공중합시킴으로써 생성된 랜덤, 비정질, 선형 공중합체일 수 있다. 바람직한 SAN 공중합체는 10,000의 최소 분자량을 가지며, 20-40% 아크릴로니트릴 및 60-80% 스티렌으로 이루어진다. 더욱 바람직한 SAN 공중합체는 25-35% 아크릴로니트릴, 65-75% 스티렌으로 이루어진다. SAN 공중합체는 시판 중이거나 당업계의 당업자에게 공지된 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 비정질 열가소성 SAN 공중합체는 문헌[Engineering Plastics, volume 2, published by ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio (1988), page 214-216]에 추가로 기재되어 있다.

본원에서 유용한 사출 성형 및 압출 등급 수지인 비정질 열가소성 ABS 및 AES 수지는 당업계에 공지되어 있다. ABS 수지는 아크릴로니트릴 및 스티렌을 부타디엔 또는 주로 부타디엔인 고무의 존재하에서 중합시켜 생성한다. 바람직하게는 ABS 수지는 50-95%의 SAN 매트릭스(20-40% 아크릴로니트릴 및 60-80% 스티렌으로 이루어짐), 및 5-50%의 부타디엔 고무 또는 주로 부타디엔인 고무 (예컨대, 스티렌 부타디엔 고무 (SBR))를 포함한다. 더욱 바람직하게는 그것은 60-90%의 SAN 매트릭스 (더욱 바람직하게는 25-35% 아크릴로니트릴 및 65-75% 스티렌으로 이루어짐), 및 10-40%의 부타디엔 고무를 포함한다. AES 수지는 주로 포화된 고무의 존재하에 아크릴로니트릴 및 스티렌을 중합시킴으로써 생성된다. 바람직한 그리고 더욱 바람직한 AES 수지는, 고무성분이 부타디엔 또는 주로 부타디엔인 고무가 아니고 주로 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 것을 제외하면 바람직한 그리고 더욱 바람직한 ABS 수지와 동일하다. 다른  $\alpha$ -올레핀 및 불포화 잔기는 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무에 존재할 수 있다. ABS 및 AES 공중합체 모두 시판중이거나 당업계의 당업자에게 공지된 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 비정질 열가소성 ABS 수지는 상기한 문헌[Engineering Plastics, page 109-114]에 추가로 기재되어 있다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 폴리카르보네이트는 당업계에 공지되어 있으며, 반복적인 카르보네이트 기  $-O-C(CO)-O-$ 를 가지는 것으로 가장 기본적으로 정의될 수 있으며, 추가로 카르보네이트 기에 부착된 페닐기를 항상 가질 것이다 (US 3,070,563 참조).

본 발명은 또한, 폴리카프로락톤 및 폴리락티산의 사용도 고려한다. 폴리카프로락톤은 시클릭 에스테르의 중합체이다. 바람직하게는, 적합한 폴리카프로락톤은 약 43,000의 수평균 분자량 및 80 °C, 44 psi에서 1.9 g/10 분의 멜트 유동성을 가지는 것이다. 바람직한 폴리락티산은 약 155 °C의 용융점을 가지는 것이다.

비정질 열가소성 폴리카르보네이트는 시판중이거나, 당업계의 당업자에게 공지된 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 시판성 및 기술정보의 가용성에 근거하여 가장 바람직한 방향족 폴리카르보네이트는 비스(4-히드록시페닐)-2,2-프로판의 폴리카르보네이트로서, 비스페놀-A 폴리카르보네이트로 알려져 있다. 비정질 열가소성 폴리카르보네이트는 상기 인용된 문헌[Engineering Plastics, pages 149-150]에 추가로 기재되어 있다.

본원에 유용한 비정질 또는 준결정성 열가소성 폴리아미드는 당업계에서 공지되어 있다. 이들은 US 4,410,661에 기재되어 있다. 구체적으로는, 이들 비정질 또는 준결정성 열가소성 폴리아미드는 8-18 탄소원자를 함유하는 하나 이상의 방향족 디카르복실산; 및 (i) 2-12 탄소수의 노르말 지방족 직쇄 디아민, (ii) 4-18 탄소수의 분지형 지방족 디아민, 및 (iii) 하

나 이상의 시클로지방족 (바람직하게는 시클로헥실) 잔기를 함유하는 8-20 탄소수의 시클로지방족 디아민으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 디아민으로부터 수득되며, 여기서 임의로 50 중량% 이하폴리아미드가, 4-12 탄소원자를 함유하는 락탐 또는  $\Omega$ -아미노산, 또는 4-12 탄소원자를 함유하는 지방족 디카르복실산 및 2-12 탄소원자를 함유하는 지방족 디아민의 중합 염으로부터 수득되는 단위로 이루어질 수 있다.

용어 "방향족 디카르복실산"는 카르복시기가 페닐렌, 나프탈렌 등과 같은 방향족 링에 직접 결합되는 것을 의미할 것이다.

용어 "지방족 디아민"은 아민기가 알킬렌과 같은 비방향족 함유 사슬에 결합된 것을 의미할 것이다.

용어 "시클로지방족 디아민"은 아민기가 3-15 탄소원자를 포함하는 시클로지방족 링에 결합된 것을 의미할 것이다. 6 또는 12 탄소수의 시클로지방족 링이 바람직하다.

열가소성 폴리아미드의 바람직한 예로는, 나일론 6, 610, 612 등의 공중합체 및 삼원공중합체를 포함하는 약 180 °C 미만의 용융점을 갖는 것들이 포함된다.

비정질 또는 준결정성 열가소성 폴리아미드는 200 °C에서 105 dyne/cm<sup>2</sup>의 전단 응력에서 측정할 때 50,000 포아즈 미만, 바람직하게는 20,000 포아즈 미만의 멜트 점도를 나타낸다. 비정질 또는 준결정성 폴리아미드는 시판중이거나 상기한 조성비로 공지된 중합체 축합 방법에 의해 제조될 수 있다. 고분자량의 중합체를 형성하기 위해, 사용된 디산의 총 몰수는 사용된 디아민의 총몰수와 거의 같게 하여야 한다.

유리 디카르복실산 이외에, 클로라이드와 같은 이들의 유도체도 열가소성 폴리아미드를 제조하는데 사용될 수 있다.

비정질 또는 준결정성 열가소성 폴리아미드를 제조하기 위한 중합반응은 멜트 중합, 용액 중합 및 계면 중합 기술과 같은 공지된 중합 기술에 따라 수행될 수 있으나, 멜트 중합 방법에 따라 수행하는 것이 바람직하다. 이 방법은 고분자량을 가진 폴리아미드를 생성한다. 상기 중합반응에서, 디아민 및 산 또는 시클릭 아미드가, 디아민 성분 및 디카르복실산 성분의 비가 실질적으로 등몰이 되도록 혼합된다. 멜트 중합에서, 상기 성분들은 얻어지는 폴리아미드의 용융점 이상이고 그의 분해 온도 미만인 온도로 가열된다. 가열 온도는 약 170 내지 300 °C의 범위에 있다. 압력은 진공 내지 300 psi의 범위에 있을 수 있다. 출발 단량체의 첨가 방법은 중요하지 않다. 예컨대, 디아민 및 산의 조합의 염이 제조되어 혼합될 수 있다. 또한, 디아민의 혼합물을 물에 분산시키고, 온도를 가열하면서 산의 혼합물의 지정량을 상기 분산액에 첨가하여 나일론 염의 혼합물 용액을 형성시키고 이 용액을 중합 반응시키는 것도 가능하다.

필요한 경우, 1가 아민 또는 바람직하게는 유기산을 출발 염의 혼합물 또는 그의 수용액에 점도 조절제로서 첨가할 수 있다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 폴리아릴레이트는 당업계에서 공지되어 있으며, US 4,861,828에 기재되어 있다. 구체적으로, 본 발명의 조성물에서 사용된 비정질 열가소성 폴리아릴레이트는, 하나 이상의 2가 페놀 또는 그의 유도체; 및 하나 이상의 방향족 디카르복실산 또는 그의 유도체로부터 유도된 방향족 폴리에스테르이다. 비정질 열가소성 폴리아릴레이트가 유도되는 각 성분은 방향족 링에 직접 결합된 관능기(들) (즉, 히드록실 또는 카르복실)을 가진다. 2가 페놀은 US 4,187,358에 기재된 비스페놀 (구조 1:  $\text{-HO-C}_6\text{H}_3\text{(X)-OH}$ )일 수 있다.

1 내지 5 탄소원자를 함유하는 X에 대한 알킬렌 기의 적합한 예로는, 메틸렌 기, 에틸렌 기, 프로필렌 기, 테트라메틸렌 기 및 펜타메틸렌 기가 포함된다. 2 내지 7 탄소 원자를 함유하는 X에 대한 알킬리덴 기의 적합한 예로는, 에틸리덴 기, 프로필리덴 기, 이소프로필리덴 기, 이소부틸리덴 기, 펜틸리덴 기, 시클로펜틸리덴 기 및 시클로헥실리덴 기가 포함된다. 1 내지 5 탄소원자를 함유하는 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 R<sub>1'</sub> 내지 R<sub>4'</sub>의 알킬기의 적합한 예로는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 및 네오펜틸기가 포함된다.

적합한 비스페놀의 예로는 4,4'-디히드록시-디페닐 에테르, 비스(4-히드록시-2-메틸페닐)에테르, 비스(4-히드록시-3-클로로페닐)-에테르, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시-페닐)술폰, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)-메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-에탄, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 3,3,3',3'-테트라메틸 스피로비스-1,1'-인단-6,6'-디올 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-n-부탄이 포함된다. 비스페놀 A인 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판이 가장 바람직하다.

사용될 수 있는 비스페놀의 관능 유도체의 통상적인 예는 1 내지 3 탄소원자를 함유하는 지방족 모노카르복실산과의 디에스테르 및 알칼리 금속 염이다. 지방족모노카르복실산의 적합한 예로는, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등이 포함된다. 바람직한 비스페놀의 관능 유도체는 나트륨 염, 칼륨 염, 및 디아세테이트 에스테르이다.

비스페놀은 개별적으로 또는 2이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 또한, 혼합된 염 또는 혼합된 카르복실레이트 에스테르가 사용될 수 있다.

바람직하게는, 60 내지 0 몰%의 테레프탈산 및(또는) 그의 관능 유도체; 40 내지 100 몰%의 이소프탈산 및(또는) 그의 관능 유도체의 혼합물이 비스페놀과 반응한 산 성분으로서 사용되어 본 발명의 조성물에서 사용되는 폴리아릴레이트를 제조한다. 더욱 바람직하게는 0 내지 50 몰%의 테레프탈산 및(또는) 그의 관능 유도체; 및 100 내지 50 몰%의 이소프탈산 및(또는) 그의 관능 유도체의 혼합물이 사용된다. 비스페놀 대 테레프탈산 및 이소프탈산 유닛의 합계의 몰비는 실질적으로 등몰, 예컨대 약 1:0.95 내지 1.2, 바람직하게는 약 1:1, 가장 바람직하게는 1:1이다. 히드록시 벤조산 및 히드록시 나프토산과 같은 방향족 히드록시 산 및 기타 디카르복실산 (방향족 및 지방족 모두)도 또한 소량 성분으로서 폴리아릴레이트 구조내로 혼입될 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 테레프탈산 또는 이소프탈산의 관능 유도체의 예로는 산 할라이드 및 디아릴 에스테르가 포함된다. 산 할라이드의 바람직한 예로는, 테레프탈로일 디클로라이드, 이소프탈로일 디클로라이드, 테레프탈로일 디브로마이드 및 이소프탈로일 디브로마이드가 포함된다. 디아릴 에스테르의 바람직한 예로는, 디페닐 테레프탈레이트 및 디페닐 이소프탈레이트가 포함된다.

비정질 열가소성 폴리아릴레이트 제조에서, 디페닐 카르보네이트와 같은 카르보네이트 결합을 갖는 화합물; 또는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜과 같은 지방족 글리콜이 최대 50 몰%, 바람직하게는 최대 25 몰%로 또한 그와 공중합되어 성형 특성을 개선시킬 수 있다. 폴리아릴레이트의 반응성 및 가능하게는 안정성을 변화시키기 위해, 단관능성 성분이 폴리아릴레이트에 포함되어 분자량을 제한하거나 반응성 말단의 비율을 감소시킬 수 있다.

본 발명의 조성물에서 유용한 비정질 열가소성 폴리아릴레이트는 시판 중이거나, 몇가지 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 계면 중합 방법은 방향족 디카르복실산 클로라이드의 물에 비상용성인 유기 용매에의 용액을 비스페놀의 알칼리 수용액과 혼합시키는 것을 포함한다. 용액 중합 방법은 비스페놀 및 디산 클로라이드를 유기 용매중에서 가열하는 것을 포함한다. 하나의 멜트 중합 방법은 디페닐 에스테르 또는 방향족디카르복실산 및 비스페놀을 가열시키는 것을 포함한다. 또다른 멜트 중합 방법은 방향족디카르복실산 및 비스페놀의 디에스테르 (예컨대, 디아세테이트 에스테르)를 가열하는 것을 포함한다. 이들 방법은 US3,884,990, US3,946,091, US4,052,481 및 US4,485,230에 자세히 기재되어 있다.

본원에서 유용한 비정질 열가소성 폴리페닐렌 에테르 (PPE) 및 폴리페닐렌 옥사이드 (PPO)는 당업계에서 공지되어 있다. PPE 단일중합체는 빈번히 PPO로 지칭된다. 단일중합체의 화학 조성은 폴리 (2,6-디메틸-4,4'-페닐렌 에테르) 또는 폴리(옥시-(2-6-디메틸-4,4'-페닐렌)):-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-. PPE의 화학 조성은 PPO의 공중합체일 수 있다. PPE 및 PPO는 상기 문헌[pages 183-185, Engineering Plastics]에 추가로 기재되어 있다. PPE 및 PPO 모두 시판중이거나 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 이들은 높은 멜트 점도로 인해 폴리스티렌과의 블렌드로서 통상적으로 판매된다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 고충격 스티렌 (HIPS) 수지는 당업계에 공지되어 있다. HIPS는 통상적으로 중합 반응을 개시하기 전에 20% 미만의 폴리부타디엔 고무 또는 기타 불포화된 고무를 스티렌 단량체에 용해시켜 생성된다. 폴리스티렌은 중합체의 연속상을 형성하고, 고무상은 폴리스티렌으로 폐쇄된 별개의 입자로서 존재한다. HIPS 수지는 상기 문헌[pages 194-199, Engineering-Plastics]에 추가로 기재되어 있다. HIPS 수지는 시판중이거나 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 용이하게 제조될 수 있다.

본원에서 유용한, 압출 및 사출 성형 등급의 아크릴의 비정질 열가소성 중합체는 당업계에서 공지되어 있다. 비정질 열가소성 아크릴 중합체는 광범위한 배열의 중합체를 포함하며, 여기서 주요 단량체 성분은 에스테르-아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 2군에 속한다. 비정질 열가소성 아크릴 중합체는 상기 문헌[pages 103-108, Engineering Plastics]에 기재되어 있다. 아크릴의 비정질 열가소성 중합체의 분자량은, 현재의 표준 기술에 의해 사출 성형가능하기 위해, 200,000 이하이어야 한다. 비정질 열가소성 아크릴 중합체는 시판중이거나, 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 용이하게 제조될 수 있다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 이미드화 아크릴 수지는 당업계에서 공지되어 있다. 비정질 열가소성 이미드화 아크릴 수지는, 암모니아 또는 1차 아민을 아크릴 중합체 (예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트)와 반응시켜 이미드화 아크릴 수지(폴리글루타르이미드로도 알려짐)를 형성시킴으로써 제조된다.

이미드화 아크릴 수지는 약 10% 이상, 바람직하게는 약 40% 이상의 이미드 기를 함유할 것이며, 예컨대 US 4,246,374 및 UK 2101139B에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 대표적인 이미드 중합체로는, 이미드화 폴리 (메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리 (메틸 아크릴레이트); 메틸 메타크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트와, 부타디엔, 스티렌, 에틸렌, 메타크릴산 등과 같은 코모노머와의 이미드화 공중합체가 포함된다.

비정질 열가소성 이미드화 아크릴 수지는 또한 US 4,874,817에 기재되어 있다. 비정질 열가소성 이미드화 아크릴은 시판중이거나 또는 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 용이하게 제조될 수 있다.

본원에서 유용한 스티렌 말레산 무수물의 비정질 열가소성 공중합체는 당업계에 공지되어 있다. 스티렌 말레산 무수물 공중합체는 스티렌 단량체와 소량의 말레산 무수물과의 반응에 의해 생성된다. 비정질 열가소성 스티렌 말레산 무수물 공중합체는 상기 문헌[pages 217-221, Engineering Plastics]에 추가로 기재되어 있다. 이들은 시판중이거나 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 제조될 수 있다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 폴리술폰은 당업계에 공지되어 있다. 이는 비스페놀 A 및 4,4'-디클로로디페닐술폰으로부터 친핵 치환 반응에 의해 생성된다. 이는 상기 문헌[pages 200-202 in Engineering Plastics]에 추가로 기재되어 있다. 폴리술폰은 시판중이거나 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 용이하게 제조될 수 있다.

본원에 유용한 비정질 열가소성 스티렌 아크릴로니트릴 말레산 무수물 공중합체와 스티렌 아크릴 공중합체는 당업계에 공지되어 있다. 이들은 시판중이거나 당업계의 당업자에 의해 공지된 기술로부터 제조될 수 있다.

비정질 또는 준결정성 열가소성 중합체도 또한 그러한 중합체에 통상적으로 포함되는 추가 성분, 개질제, 안정화제, 및 첨가제를 함유할 수 있다.

본 발명의 블렌드에서 사용되기에 적합한 열가소성 폴리우레탄은 시판중인 것들 또는 당업계에서 공지된 방법에 의해 제조될 수 있는 것들로부터 선택될 수 있다 (예컨대, 문헌[Rubber Technology, 2nd edition, edited by Maurice Morton (1973), Chapter 17, Urethane Elastomers, D. A. Meyer, pp. 453-6] 참조). 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르- 또는 폴리에테르-폴리올과 디이소시아네이트와의 반응 및 임의로 사슬 연장제 (예컨대, 저분자량 폴리올, 바람직하게는 디올, 또는 우레아 결합을 형성시키는 디아민)와 상기 성분들과의 추가 반응으로부터 유도된다. 열가소성 폴리우레탄은 일반적으로 소프트 세그먼트 (예컨대, 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올), 및 하드 세그먼트 (통상적으로 저분자량 디올 및 디이소시아네이트로부터 유도됨)으로 이루어진다. 하드 세그먼트가 없는 열가소성 폴리우레탄이 사용될 수는 있지만, 가장 유용한 것들은 소프트 및 하드 세그먼트 양쪽 모두를 함유할 것이다.

본 발명의 블렌드에서 유용한 열가소성 폴리우레탄의 제조에서, 약 500 이상, 바람직하게는 약 550 내지 약 5,000, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 3,000을 가진 소프트 세그먼트 중합체 물질, 예컨대 2가 폴리에스테르 또는 폴리알킬렌 에테르 디올이 실질적으로 선형인 (약간의 분지상은 존재할 수 있음) 폴리우레탄 중합체가 얻어지도록 하는 비율로 유기 디이소시아네이트와 반응된다. 약 250 미만의 분자량을 가진 디올 사슬 연장제도 또한 혼입될 수 있다. 중합체에서 이소시아네이트 대 히드록실의 몰비는 바람직하게는 약 0.95 내지 1.08, 더욱 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 가장 바람직하게는 0.95 내지 1.00이다. 추가로, 단관능성 이소시아네이트 또는 알코올이 폴리우레탄의 분자량을 조절하기 위해 사용될 수 있다.

적합한 폴리에스테르 폴리올로는 하나 이상의 2가 알코올의 하나 이상의 디카르복실산과의 폴리에스테르화 생성물이 포함된다. 적합한 폴리에스테르 폴리올로는 또한 폴리카르보네이트 폴리올이 포함된다. 적합한 디카르복실산으로는 소량의 방향족 디카르복실산을 포함하는, 아디프산, 숙신산, 세바신산, 수베르산, 메틸아디프산, 글루타르산, 피멜릭산, 아젤라인산, 티오디프로피온산, 시트라코닉산 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 2가 알코올로는, 에틸렌 글리콜, 1,3- 또는 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸펜탄디올-1,5, 디에틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,5-헥산디올, 1,2-도데칸디올, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

또한, 히드록시카르복실산, 락톤, 및 시클릭 카르보네이트, 예컨대 입실론-카프로락톤 및 3-히드록시부티르산이 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다.



바람직한 폴리에스테르로는 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트), 이들 아디페이트와 폴리 입실론-카프로락톤의 혼합물이 포함된다.

적합한 폴리에테르 폴리올로는 하나 이상의 알킬렌 옥사이드와 활성 수소를 가지는 소량의 하나 이상의 화합물 (예컨대, 물, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3- 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 이들의 혼합물)과의 축합 생성물이 포함된다. 적합한 알킬렌 옥사이드 축합물로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물의 것들이 포함된다. 적합한 폴리알킬렌 에테르 글리콜은 테트라하이드로푸란로부터 제조될 수도 있다. 또한, 적합한 폴리에테르 폴리올은 코모노머, 특히 랜덤 또는 블록 코모노머로서, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드 및(또는) 테트라하이드로푸란 (THF)로부터 유도된 에테르 글리콜을 함유할 수 있다. 다르게는, 소량의 3-메틸 THF와의 THF 폴리에테르 공중합체도 사용될 수 있다.

바람직한 폴리에테르로는 폴리(테트라메틸렌 에테르) 글리콜 (PTMEG), 폴리(프로필렌 옥사이드) 글리콜, 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합체, 및 테트라하이드로푸란와 에틸렌 옥사이드의 공중합체가 포함된다. 기타 적합한 중합체 디올로는 주로 탄화수소성인 것, 예컨대 폴리부타디엔 디올이 포함된다.

적합한 유기 디이소시아네이트로는 1,4-부틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 시클로헥틸렌-1,3-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 시클로헥실렌-1,4-디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4- 및 2, 6-톨루엔 디이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트), 2,2-디페닐프로판-4,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 1,4-나프틸렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 아조벤젠-4,4'-디이소시아네이트, m- 또는 p- 테트라메틸자일렌 디이소시아네이트, 및 1-클로로벤젠-2,4-디이소시아네이트가 포함된다. 4,4'-메틸렌 비스(페닐이소시아네이트), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 2,4-톨루엔 디이소시아네이트가 바람직하다.

아디필 클로라이드 및 피페라진으로부터 유도된 것들을 포함하는 2차 아미드 결합, 및 PTMEG 및(또는) 부탄디올의 비스-클로로포르메이트로부터 유도된 것들을 포함하는 2차 우레탄 결합도 또한 폴리우레탄에 존재할 수 있다.

열가소성 폴리우레탄의 제조에서 사슬 연장제로 사용하기에 적합한 2가 알코올은, 산소 또는 황 결합에 의해 중단되거나 또는 중단되지 않는 탄소 사슬을 함유하는 것들을 포함하며, 이와 같은 것들로는 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 이소프로필-a-글리세틸 에테르, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 1,4-부탄디올, 2,5-헥산디올, 1,5-펜탄디올, 디히드록시시클로펜탄, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 4,4'-시클로헥산디메틸올, 티오디글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 하이드로퀴논의 디히드록시에틸 에테르, 수소화 비스페놀 A, 디히드록시에틸 테레프탈레이트, 디히드록시메틸 벤젠 및 이들의 혼합물이 포함된다. 1,4-부탄디올 테레프탈레이트의 히드록실 말단 올리고머도 또한 사용되어 폴리에스테르-우레탄-폴리에스테르 반복 구조를 나타낼 수 있다. 디아민도 또한 우레탄 결합을 나타내는 사슬 연장제로서 사용될 수 있다. 1,4-부탄디올, 1,2-에탄디올 및 1,6-헥산디올이 바람직하다.

열가소성 폴리우레탄의 제조에서, 이소시아네이트 대 히드록실의 비는 1에 근사해야하며, 반응은 1단계 또는 2단계 반응일 수 있다. 촉매가 사용될 수 있으며, 반응은 니트 또는 용매중에서 수행될 수 있다.

상기 블렌드, 특히 열가소성 폴리우레탄의 수분 함량은 달성된 결과에 영향을 미칠 수 있다. 물은 폴리우레탄과 반응하여 분해시키고 이로써 그의 유효 분자량 및 그의 고유 및 멜트 점도를 감소시킨다고 알려져 있다. 따라서, 많이 건조될 수록 더 바람직하다. 어느 경우에도, 블렌드 및 블렌드의 개별 성분의 수분 함량은 특히 사출 성형 및 다른 멜트 공정 단계 중에 물이 배출될 수 없는 경우, 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 수분을 함유해야 한다. 열가소성 폴리우레탄은 또한 열가소성 폴리우레탄에 첨가되는 것으로 알려진 첨가제, 성분 및 개질제를 함유할 수 있다. 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌부타디엔-스티렌 공중합체, 및 폴리카르보네이트 중 임의의 것을 폴리옥시메틸렌에 첨가하는 것이 폴리옥시메틸렌의 몰드 수축을 감소시키는 것으로 나타났다.

## **부가적인 충 성분**

일반적으로, 본 발명의 기재는 페인트로 코팅되거나 열가소성 탄성체, 접착제 등으로 오버몰딩되어 기재에 하나 이상의 층이 부착될 수 있도록 할 수 있다. 상기 부착은 상기한 바와 같이 주로 폴리아세탈 기재의 표면 상에 또는 근방에서 하나 이상의 비정질 또는 준결정성 열가소성 성분 또는 중합체의 존재 및 분포로 인해 촉진된다.

오버몰딩에 적합한 물질의 예로는, 이에 제한되지는 않으나, 극성 및 비극성 물질 모두가 포함된다. 그러한 비극성 물질로는, 이제 제한되지는 않으나, 열가소성 올레핀 (TPO), 크라톤(등록상표), 열가소성 탄성체 (TPE-S), 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 포함된다. 그러한 극성 물질로는, 이에 제한되지는 않으나, 열가소성 폴리우레탄 (TPU), 설린(등록상표), 하이트렐(등록상표) 및 극성 올레핀이 포함된다.

인쇄/페인팅에 적합한 물질의 예로는, 용매, 수성 라텍스, 에폭시, 우레탄, 분말 코팅 아크릴 페인트 또는 잉크 등이 포함될 수 있다.

접착을 위한 적합한 물질의 예로는 용매-계 접착제, 라텍스, 에폭시, 수퍼 접착제 등이 포함된다.

일반적으로, 본 발명의 하나 이상의 부착된 층은 조연속 또는 불연속일 수 있다.

다양한 종래의 방법이 하나 이상의 부가층을 기재에 부착시키기 위해 사용될 수 있으며, 그러한 방법으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 습식 페인팅, 분말 코팅, 투-샷 성형, 삽입 성형, 공압출, 접착화 및 메탈화가 포함된다.

습식 페인팅 방법은, 스프레이, 브러싱 등과 같은 당업계에서 공지된 방법을 통해 도포되는 수계 또는 용매계 페인트를 사용한다.

당업계에서 공지된 분말 코팅 방법, 예컨대 유동화베드 또는 정전기 유동화 베드에서의 딥핑 또는 정전기적 스프레이는, 페인트 또는 기타 플라스틱일 수 있으며 기재의 표면 상에 증착되고 고온에서 경화/용융될 수 있는, 미세하게 분쇄된 건조 고체 수지성 분말을 사용한다.

2샷 성형 방법은 당업계에서 공지되어 있으며 통상적으로, 공동의 한 부분이 2샷 사출 성형 기계의 제1 배럴로부터 기재 물질로 채워진 후, 상기 몰드가 개방되어 회전하거나 또는 활동부가 공동을 변형하도록 개방되고, 몰드가 다시 닫힌 후 이 신규 공동이 제2 배럴로부터 층 물질로 채워지는 식으로 수행된다.

삽입 성형 방법은 당업계에서 공지되어 있으며 종래의 성형 기계를 사용할 수 있다. 여기서 성형된 부분은 이어서 수동으로 또는 자동으로 또다른 몰드 (층 물질이 "상부상에" 또는 기재의 주위에 성형됨)안으로 삽입된다 (이 기술은 상기 부분이 2단계사이에서 몰드로부터 박출되는 것을 요구한다). 상기 방법에서, 상기 부분은 2샷 사이에서 박출되지 않는다.

당업계의 당업자에게 잘 알려진 공압출 방법은 필름, 시트, 프로파일, 튜빙, 와이어 코팅 및 압출 코팅의 압출을 가능하게 한다.

접착화는 당업계에서 공지된 임의의 방법 (수동 및(또는) 기계적 방법을 포함)에 의해 수행될 수 있다.

메탈화 방법으로는 예컨대 전기도금과 같이 당업계에서 공지된 방법을 포함하며, 이에 제한되지는 않으나 다양한 층의 증착을 위한 화학적 및 전기화학적 방법의 혼합물을 사용하는 크롬 도금 방법을 포함한다,

### **물품의 제조 방법**

본 발명은 추가로 (i) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량% 및 하나 이상의 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 매트릭스를 블렌딩하는 단계; (ii) 상기 매트릭스를 기재로 성형하는 단계; 및 (iii) 상기 기재에 하나 이상의 층을 부착시키는 단계를 포함하는 상기 물품 제조 방법에 관한 것이다.

상기 매트릭스는 종래에 공지된 임의의 기계를 사용하여 블렌드될 수 있다. 그러나 바람직하게는, 매트릭스는 공회전식 트윈 스크루 압출기를 사용하여 블렌드된다.

기재는 당업계에서 공지된 이론에 따라 종래 공지된 방법 (예컨대, 압출, 공압출, 2샷 성형, 삽입 성형 등) 중 임의의 것을 사용하여 성형될 수 있다.

상기 기재에 하나 이상의 층을 부착시키는 것은 상기한 바와 같이, 공지된 임의의 방법에 따라 수행될 수 있다.

### 실시예

본 발명은 다음 실시예에서 더 정의되며, 여기서 모든 부 및 퍼센트는 중량부 및 중량퍼센트이다. 본 발명의 바람직한 실시태양을 나타내는 이들 실시예는 단지 도시 목적으로 주어졌다고 여겨져야 한다. 이들 실시예 및 상기 기재로부터, 당업계의 당업자는 본 발명의 필수적인 특성을 알아낼 수 있으며, 그 사상 및 범위로부터 벗어남 없이 본 발명의 다양한 변화 및 변형물을 만들어 다양한 용도 및 조건에 적용하도록 할 수 있다.

일반적으로, 부착성은 열가소성 탄성체 층의 경우 박리 테스트를 사용하여 측정하였던 반면에, 페인트/인쇄층의 부착성 수준은 크로스-해치 페인트 부착 테스트를 사용하여 측정하였다.

통상적으로, "박리"는 부착제 결합 라인 (물질이 부착제에 의해 붙어있는 라인)에 수직인 방향으로 인장응력을 가하는 것이다. 또한, "박리 강도"는 부착제의 강도를 나타내는 것으로 결합된 테스트 시료의 점진적 분리에 요구되는 결합 라인을 따라 측정된 단위 테스트 시료의 폭 당 평균 힘으로 정의되고, 폭의 인치당 파운드로 기재된다 (미터식으로는 밀리미터당 뉴튼).

2샷 성형 방법 또는 삽입 사출 성형 방법을 사용하여 제조된 본 발명의 다양한 실시태양을 그 오버몰딩의 박리 강도를 평가하기 위해 테스트하였다. 이들 성형 방법을 사용하여 제조된 시료를 종래의 표준 인장 테스트 기계 (예컨대 인스트론 인장 테스트 기계)상에서 L-타입 박리 테스트 (일반적으로 90도 박리 테스트로 지칭됨)를 사용하여 박리시험하였다. 통상적인 시료는 약 6 인치의 길이, 약 1/8 인치의 두께 및 약 1 인치의 폭을 가진 기재를 포함하였다. 상기 기재에 부착된 부가층은 약 1 인치의 폭 및 약 1/8인치의 두께를 가졌다. 부가적으로, 기재의 말단 또는 시료의 말단의 부분을 지나 연장된 부착된 층의 길이는 당겨올려져서, 층의 일부가 기재와 접촉하지 않고 인장 기계에 부착되도록 한다.

일반적으로 상기 방법은 수평적으로 이동가능한 시료 홀더 (예컨대, 썰매, 바퀴, 또는 롤러)상에 고정된 위치에 기재 및 부착된 층을 가지는 것을 포함한다. 상기 부착된 층의 연장된 말단부는 인장 기계의 상측 가로대에 클램핑되어 기재와 박리되는 추가의 층 사이에 90도 각도가 되도록 한다. 상기 가로대가 상향으로 이동하고 추가의 층은 박리된다; 상기 가로대가 수직방향으로 이동함에 따라 기재를 위한 시료 홀더는 수평방향으로 이동하여 박리 각도를 일정하게 한다. 가로대가 물질로부터 먼쪽으로 부착된 층을 박리하기 시작함에 따라, 부착 인자가 점진적으로 측정된다.

통상적으로, 크로스-해치 부착성 테스트 (DIN EN ISO2409 및 ASTM-D3359-83, Method B의 변형 버전)를, 기재가 형성된 후 페인트로 코팅되도록 수행하였다. 100개의 소형 사각형 (약 1/16 인치 × 1/16 인치)을, 90 각도로 날이 있는 장치 (예컨대, 가르드코 코포레이션에서 제조한 가르드코(등록상표) 모델 P-A-T 커터 블레이드)로 2개의 금을 그어 부착된 층에 새겼다. 상기 금의 깊이는 조심스럽게 모니터하여 금이 단지 부착 층만을 침투하고 기재안으로는 상당한 두께로 연장되지 않도록 하였다. 이어서 일정량의 적합한 테이프, 예컨대 페르마셀 99 테이프 (New Brunswick, NJ에 소재한 페르마셀 코포레이션 제조)를 코팅된 기재상에 사각형 안에 도포하여 평가될 전체 영역이 커버되도록 하였다. 이어서 테이프를 제거하고, 테이프 제거로 인한 페인트의 박리도를 평가하였다. 상기 부착성 테스트 결과의 분류에서 ASTM D 3359 테스트를 일부 변형하였다. 본 발명에 따른 테스트는 "0" 값을 박리가 일어나지 않은 시료들 (즉, 레이저(razor) 절단 말단에서도)을 분류하기 위해 사용하였고 따라서 이는 가장 높은 수준의 부착성을 나타내며, "5"의 값은 65% 초과 박리가 관찰된 경우에 지정하였고, 기타 테스트 부분은 변형하지 않았다.

### 실시예 1- 높은 폴리옥시메틸렌-함량 기재에 부착된 페인트

표 1은 실시예에서 사용된 다양한 타입의 기재의 조성물을 기재하고 있다. 각 기재를 단일 페인트 (페인트 I 또는 페인트 K)로 페인트하였고, 크로스-해치 테스트를 수행하여 결과를 평가하였다. 크로스-해치 테스트 결과도 표 1에 나타나있다. 시료 1은 대조군을 나타내고, 시료 2-8은 본 발명의 실시예이다.

대조군의 기재는 100%의 폴리아세탈 단일중합체 ( $M_w=38,000$ )을 포함하는 기재 (시료 타입 1)이었다. 이 대조군 기재를 페인트 I으로 페인트하여 부착된 층을 형성시키고, 본원에 기재된 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였다. 테이프를 도포하고 이어서 제거할 때, 2의 값이 평가되었고, 이는 중간 수준의 부착성을 나타내는 것이다. 각각 시료 타입 1 기재를 사용하는 2차 테스트 및 3차 테스트를 페인트 K로 페인트하고, 다시 본원에 기재된 크로스-해치 테스트한 결과 2 및 3의 값을 각각 나타내었다.

시료 타입 2는 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000) 및 10%의 열가소성 폴리우레탄 (에틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트와 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐)을 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 1의 부착성 수준을 나타내었다.

시료 타입 3은 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000) 및 10%의 폴리카프로락톤 (MW=43,000)을 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 0의 부착성 수준 (박리가 일어나지 않음을 의미)을 나타내었다.

시료 타입 4는 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000) 및 10%의 폴릴락틱산 (155 °C의 용융점을 가짐)을 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 1의 부착성 수준을 나타내었다.

시료 타입 5는 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000) 및 10%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐)을 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 0의 부착성 수준을 나타내었다. 시료 타입 5의 조성을 가지는 또다른 기재를 사용하고 부착 층을 페인트 K로 하여 2차 테스트를 수행하여, 2의 부착성 수준을 얻었다. 시료 타입 5의 기재를 사용하고 그 기재에 페인트 I을 부착시켜 3차 테스트를 수행하여, 1의 부착성 수준을 얻었다.

시료 타입 6은 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000) 및 1%의 폴리아세탈 공중합체 (4.5%의 에틸렌 옥사이드기를 가짐, Mn=22,000); 1%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 8%의 나일론 66/610/6 (154 °C의 용융점, Mn=40,000)를 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 0의 부착성 수준을 나타내었다. 시료 타입 6의 조성을 가지는 또다른 기재를 사용하고 부착 층을 다시 페인트 K로 하여 2차 테스트를 수행하여, 0의 부착성 수준을 얻었다. 시료 타입 6의 기재를 사용하고 그 기재에 페인트 I을 부착시켜 3차 테스트를 수행하여, 4의 부착성 수준을 얻었다. 시료 타입 7 및 8 뿐만 아니라 본 시료에서, 페인트 I은 페인트 K에 비해 부착성 감소를 나타내었다. 이는 각 예에서 사용된 첨가제와 페인트 I과의 상이한 상호작용의 결과로 여겨진다. 따라서, 공급자는 이를 고려할 필요가 있다.

시료 타입 7은 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000) 및 1%의 폴리아세탈 공중합체 (4.5% 에틸렌 옥사이드기, Mn=22,000); 1%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 8%의 나일론 66/610/612/6 (116 °C의 용융점, Mn=18,000)를 포함하는 기재였다. 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 1차 테스트하였을 때 0의 부착성 수준을 나타내었다. 시료 타입 7의 조성을 가지는 또다른 기재를 사용하고 부착 층을 다시 페인트 K로 하여 2차 테스트를 수행하여, 1의 부착성 수준을 얻었다. 시료 타입 7의 기재를 사용하고 그 기재에 페인트 I을 부착시켜 3차 테스트를 수행하여, 3의 부착성 수준을 얻었다.

시료 타입 8은 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000) 및 1%의 폴리아세탈 공중합체 (4.5% 에틸렌 옥사이드기, Mn=22,000); 1%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 8%의 열가소성 폴리에스테르 폴리 에테르 탄성체 (41 % PBT 하드세그먼트/59% 에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 소프트 세그먼트를 함유함)를 포함하는 기재였다. 1차 테스트에서 기재에 도포된 부착 층은 페인트 K였고, 이는 크로스-해치 테스트에 따라 테스트하였을 때 1의 부착성 수준을 나타내었다. 시료 타입 8의 조성을 가지는 또다른 기재를 사용하고 부착 층을 다시 페인트 K로 하여 2차 테스트를 수행하여, 0의 부착성 수준을 얻었다. 시료 타입 8의 기재를 사용하고 그 기재에 페인트 I을 부착시켜 3차 테스트를 수행하여, 4의 부착성 수준을 얻었다.

표 1.

시료 타입	% POM	% 비아세탈	% 기타	I	K
1	100	-	-	2	2.3
2	90	10	-		1
3	90	10	-		0
4	90	10	-		1
5	90	10	-	1	0.2
6	90	-	10	4	0.0
7	90	-	10	3	0.1

8	90	-	10	4	1.0
---	----	---	----	---	-----

페인트 I = 스프레이 에나멜 1244 메탈릭 골드 페인트 (테스토르 코포레이션 제조)

페인트 K = TS-5 올리브 드랩 페인트 (타미야 유럽 GMBH 제조)

#### 실시예 2 - 낮은 폴리옥시메틸렌-함량 기재에 부착된 페인트

표 2에서, 이 실시예에 사용된 다양한 타입의 기재가 나타내어 있다. 부착성에 대한 크로스-해치 테스트의 결과는 표 3에 제공된다. 사용된 페인트에 대한 기재도 이하에 제공된다. 각 기재를 한 타입의 페인트만으로 페인트하여, 각 기재는 그에 부착된 단일층의 페인트를 가졌다.

시료 타입 9는 100%의 폴리아세탈 단일중합체(MW=65,000)를 포함하는 기재를 지정하였다. 시료 타입 9의 두 기재를 사용하였고, 여기서 이 타입의 기재로 테스트된 부착 층은 페인트 B 및 F였다.

시료 타입 10은 100%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000)를 포함하는 기재를 지정하였다. 다양한 타입의 기재를 테스트하였고, 여기서 각각에 부착된 층은 페인트 F, G, H, I, J, K, L, M, N, P, Q, R, S, T 및 U 중 하나였다.

시료 타입 11은 100%의 핵화 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000)를 포함하는 기재를 지정하였다. 이 타입의 기재를 페인트 B로 페인트하여 부착 층을 형성하였다.

시료 타입 12는 60%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000); 10%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 10%의 압출 등급 ABS (멜트 유동= 3.9) 및 20%의 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체 (멜트 유동=25g/10 분, 445 °F에서 3.8 kg 중량)를 포함하는 기재를 지정하였다. 이 타입의 2개의 기재를 하나는 페인트 B를 사용하여, 다른 하나는 페인트 F를 사용하여 페인트하여 부착 층을 형성하였다.

시료 타입 13은 55%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000); 15%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=3.9)를 포함하는 기재를 지정하였다. 이 타입의 기재에 부착된 층은 페인트 B, F, G, H, I, J, K, L, M, N, P, Q, R, S, T, 또는 U 중 하나였다.

시료 타입 14는 55%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000) 및 15%의 열가소성 폴리우레탄 (에틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=3.9)를 포함하는 기재를 지정하였다. 본 실시예에서 기재에 부착된 층은 페인트 F였다.

시료 타입 15는 55%의 폴리아세탈 공중합체 (4.5% 에틸렌 옥사이드기, Mn=22,000); 15%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4' 메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=3.9)를 포함하는 기재를 지정하였다. 이 타입의 2개의 기재를 테스트하였고, 여기서 각 기재에 부착된 층은 페인트 F 또는 K였다.

시료 타입 16는 55%의 폴리아세탈 공중합체 (1.4% 에틸렌 옥사이드 기, Mn=20,800); 15%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=3.9)를 포함하는 기재를 지정하였다. 페인트 K를 부착 층으로 가지는 단일 기재를 테스트하였다.

시료 타입 17은 55%의 폴리아세탈 단일중합체(MW=38,000); 5%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 이소시아네이트를 가짐); 10%의 침전화 CaCO<sub>3</sub> (0.7 마이크론의 입자 크기 및 2% 스테아르산으로 코팅됨); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=3.9)를 포함하는 기재를 지정하였다. 기재에 부착된 층은 페인트 F였다.

**표 2.**

시료 타입	% POM	% 비아세탈	% 기타
9	100	-	-
10	100	-	-

11	100	-	-
12	60	10	10+20
13	55	15	30
14	55	15	30
15	55	15	30
16	55	15	30
17	55	5	10+30

표 3.

시료 타입	부착된 페인트 층															
	B	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P	Q	R	S	T	U
9	5	5														
10		5	5	4	2	4	2,3	5	5	5	5	5	4	5	4	5
11	5															
12	2	0														
13		0	0	0	0	1	0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14		0														
15		0					0									
16							0									
17		0														

페인트 기호표:

B = 러스트-올림 하드 햇, 스프레이, 피니쉬 아카바도 세이프티 블루 V2124.

F = 에어르보-패시픽 녹방지 페인트, 스프레이, 303 글로스 세이프티 블루, 자일렌, 아세톤, 미네랄 스피리트, 에틸 벤젠.

G = 스프레이 에나멜, 팩트라 레이싱 피니쉬, RC287 브라이트 레드, PC용 (테스토르 코포레이션 제조).

H = 스프레이 에나멜, 1224 글로스 그린, 석유 증류물, 액화 석유 고압가스 (테스토르 코포레이션 제조).

I = 스프레이 에나멜, 1244 메탈릭 골드, 알코올, 톨루엔, 석유 고압가스 (테스토르 코포레이션 제조).

J = 스프레이 에나멜, 130030 레퍼 오렌지, 탄화수소 고압가스, 석유 증류물, 케톤 & 에스테르 용매 (테스토르 코포레이션 제조).

K = TS-5 올리브 드롭 (타미야 유럽 GMBH 제조).

L = 플라스틱-코트 트림 블랙 611, 아세톤, 자일렌.

M = 플라스틱-코트 클래식 락커 346 브라이트 레드.

N = 플라스틱-코트 플렉서블 범퍼 & 트림, 1892 라이트 그레이 프라이머, 아세톤, 자일렌, 톨루엔.

상기 열거한 페인트 각각은 에어로졸 스프레이 페인트였다. 그러나, 이들 페인트는 예로서 사용된 것이고, 본 발명을 에어로졸 스프레이 페인트의 사용에 제한하지 않는다.

### 실시예 3- 접착제

대조군 시료 18-21에서, 약 6 인치의 길이 및 약 1/8 인치의 두께를 가진 동일한 PVC 인장 바를 시판중인 PVC 시트로부터 편칭하였다. 테브를 제거하고, 좁은 중앙 부위를 각각 전단 방식 (lap shear fashion)으로 각각 접착하여 약 1 인치의 시료 중 오버랩이 있도록 하였다.



시료 18-21은 접착되기 전에 프라이머를 사용하지 않았다. 접착되지 않은 시료를 제외하면, 접착전에 모두 시료를 글로스 표면이 제거될 때까지 미세 석질 샌드페이퍼를 사용하여 가볍게 닦았다. 접착 후, 모든 시료를 24시간동안 C-클램프를 사용하여 클램핑하였다.

폴리옥시메틸렌을 폴리옥시메틸렌에, 그리고 폴리옥시메틸렌을 PVC에 접착시키는 대조군 시료는, 테스트될 수 없을 정도로 약한 부착성을 나타내었다. 이들 시료는 부착성 부족으로 인해 인스트론 테스트 기계로 클램핑되는 동안 파단되었다.

시료 22-26는 55%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000); 15%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=2.5)를 포함한다. 이들 시료를 테스트할 때 0.2 인치/분으로 인장시키고, 인장하는 동안 느슨한 슬리브에 의해 꼬이지 않게 하였다.

표 4.

시료	부착제	프라이머	응력 (최대, Kpsi)	파단점에서의 변형률
18 (대조군)	없음	없음	8.4	54.9
19 (대조군)	B 타입	없음	6.0	5.6
20 (대조군)	C 타입	없음	4.2	2.5
21 (대조군)	D 타입	없음	5.8	4.1
22	B 타입	P 타입	5.3	31.0
23	C 타입	C 타입	5.9	40.1
24	D 타입	없음	5.0	4.0
25	D 타입	C 타입	5.6	30.2
26	D 타입	P 타입	5.8	39.0
27	D 타입	P 타입	5.8	37.6

#### 접착제:

타입 B - 하르베이의 MP-6, #01800, 다목적-ABS, PVC, CPVC (Omaha, NE 소재 윌리엄 H. 하르베이 코. 제조).

타입 C - IPS 웰드-온 PVC 700, #10082 (Gardinia, CA 소재 IPS 코포레이션 제조).

타입 D - 오아티 #31128 CPVC 시멘트 (Cleveland, OH 소재 오아티 코포레이션 제조).

#### 프라이머:

타입 C - IP 웰드-온 C-65 클리너 - PVC, CPVC, ABS, 스티렌 #10204 (Gardinia, CA 소재 IPS 코포레이션 제조).

타입 P - 하르베이의 퍼플 프라이머 - PVC, CPVC (Omaha, NE 소재 윌리엄 H. 하르베이 코. 제조).

#### 실시예 4-오버몰딩

시료 타입 28-36는 판 금형 (1/8 인치 × 4 인치 × 6 인치)에서 성형된 기재였다. 이들 기재를, 이어서 표 5, 6 및 7에 기재된 열가소성 탄성체에 의해 성형된 동일한 길이 및 폭 치수의 1/4 인치 깊이의 삽입될 금형 안으로 삽입하였다. 부착된 층을 가진 기재를 상기 박리 테스트에 따라 테스트하였다. 그후, 몇개의 기재를 2차로 다른 인장 기계 및 다른 장소에서 테스트하였다. 1차 장소에서는 인스트론 모델 4202 (New Ulm, MN 소재 인스트론 코포레이션)를 사용하였고, 2차 장소에서는 즈위크 모델 Z2.5 (Zwick GMBH)을 사용하였다.

시료 타입 28은 100%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000)를 포함하는 기재이다.

시료 타입 29는 90%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000); 및 10%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐)을 포함하는 기재이다.

시료 타입 30은 70%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=65,000); 및 30%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4'-메틸렌 비스페닐 이소시아네이트를 가짐)을 포함하는 기재이다.

시료 타입 31은 95%의 핵화 폴리아세탈 단일중합체 (MW= 65,000); 및 5%의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (40% 비닐 아세테이트를 가지며, 멜트 지수가 55임)을 포함하는 기재이다.

시료 타입 32는 90%의 폴리아세탈 공중합체 (1.3% 에틸렌 옥사이드 기, Mn=28,300); 및 10%의 페놀-포름알데히드 열가소성 수지 (Mn=1000, Tg=80 °C)를 포함하는 기재이다.

시료 타입 33은 80%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000); 및 20%의 고충격 폴리스티렌 (멜트 유동=3.5g/10 분, 200 °C에서 5.0 Kg 중량, ASTM D1238)를 포함하는 기재이다.

시료 타입 34는 90%의 폴리아세탈 공중합체 (1.3% 에틸렌 옥사이드 기, Mn=28,300); 및 10%의 아연 이오노머의 67% 에틸렌/24% n-부틸 아크릴레이트/9% 메타크릴산 (멜트 지수=25)를 포함하는 기재이다.

시료 타입 35는 50%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000); 20%의 부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4' 메틸렌 비스페닐 이소시아네이트; 및 30%의 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체(멜트 유동=25g/10분, 445 °C에서 3.8 Kg 중량)를 포함하는 기재이다.

시료 타입 36은 55%의 폴리아세탈 단일중합체 (MW=38,000); 15%의 열가소성 폴리우레탄 (부틸렌 아디페이트 소프트 세그먼트 및 4,4' 메틸렌 비스페닐 이소시아네이트); 및 30%의 압출 등급 ABS (멜트 유동=2.5)를 포함하는 기재이다.

오버몰딩 실시예 전부는 상기 지정된 시료 타입을 가지는 기재를 사용하였으나, 다양한 오버몰딩 물질이 기재 상에 부착되었고 이후에 상기한 박리 테스트를 수행하였다.

#### 실시예 4(a)- 폴리에스테르 폴리에테르 열가소성 탄성체로의 오버몰딩

본 실시예에서, 기재에 부착된 오버몰딩 층은 36% 하드 PBT 세그먼트/67% 소프트 PTMEG 세그먼트를 가진 폴리에스테르 폴리에테르 열가소성 탄성체로서, 190 °C의 용융점, 및 40D의 쇼어 D 경도를 가졌다. 박리 테스트의 결과는 이하의 표 5에 나타내어져 있다.

**표 5.**

시료 타입	% POM	% 비아세탈	% 기타	1차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)	2차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-
30	70	30	0	5-15	19
31	95	5	0		-
32	90	10	0	3-6	-
33	80	20	0	2-4	-
34	90	10	0	1-3	-
35	50	20	30	5-8	-
36	55	15	30	6-12	20

#### 실시예 4(b) 열가소성 폴리우레탄으로의 오버몰딩

**표 6.**

시료 타입	% POM	% 비아세탈	% 기타	1차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)	2차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-



30	70	30	0	8-16	22
31	95	5	0		-
32	90	10	0	2-3	-
33	80	20	0	3	-
34	90	10	0		-
35	50	20	30	10	-
36	55	15	30	3-6	6

실시예 4(c)-스티렌 부타디엔 블록 공중합체으로 오버몰딩

표 7.

시료 타입	% POM	% 비아세탈	% 기타	1차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)	2차 부착력 결과 (파운드/선형 인치)
28	100	0	0		-
29	90	10	0		-
30	70	30	0	23	23
31	95	5	0	24	24
32	90	10	0		-
33	80	20	0	18	18
34	90	10	0		-
35	50	20	30	20	20
36	55	15	30	23	23

### 산업상 이용 가능성

폴리옥시메틸렌에 기초한 조성물은, 예컨대 압축 성형, 사출 성형, 압출, 블로우 성형, 스탬핑 및 열성형과 같은 열가소성 물질에 통상적으로 사용되는 임의의 기술에 의해 반마감 및 마감 물품을 제조하는데 유용하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

(a) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량%; 부착 촉진을 위한 기재의 표면 상 또는 근방에서의 하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 기재; 및

(b) 상기 기재에 부착된 하나 이상의 층

을 포함하는 물품.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리옥시메틸렌 중합체가 분지형 또는 선형인 물품.

#### 청구항 3.

제2항에 있어서, 폴리옥시메틸렌 중합체가 약 10,000 내지 약 100,000의 범위내의 수평균 분자량을 가진 물품.

#### 청구항 4.

제3항에 있어서, 폴리옥시메틸렌 중합체가 약 25,000 내지 약 70,000의 범위내의 수평균 분자량을 가진 물품.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 기재가 약 0.5 내지 약 20 중량%의 하나 이상의 부가적인 비아세탈 중합체를 포함하는 물품.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 비아세탈 중합체가 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 수지로 강화된 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌 수지로 강화된 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌옥사이드 및 이들의 블렌드, 폴리페닐렌 에테르 및 이들의 블렌드, 고충격 스티렌 수지, 아크릴 중합체, 이미드화 아크릴 수지, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 폴리술폰, 스티렌 아크릴로니트릴 말레산 무수물 수지, 및 스티렌 아크릴 공중합체, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 물품.

#### 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 하나 이상의 비아세탈 중합체가 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌 수지, 및 폴리카르보네이트로 이루어진 군에서 선택된 물품.

#### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 비아세탈 중합체가 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리올레핀으로 이루어진 군에서 선택된 준결정성 중합체인 물품.

#### 청구항 9.

제1항에 있어서, 하나 이상의 층이 기재와 조연속성인 물품.

#### 청구항 10.

제1항에 있어서, 하나 이상의 층이 기재와 불연속성인 물품.

#### 청구항 11.

제1항에 있어서, 하나 이상의 층이 열가소성 탄성체, 열가소성 올레핀, 열가소성 우레탄, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택된 물품.

#### 청구항 12.

제1항에 있어서, 하나 이상의 층이 용매, 수성 라텍스, 에폭시, 우레탄, 및 분말 코팅 아크릴로 이루어진 군에서 선택된 물품.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 하나 이상의 층이 용매-계 부착제, 라텍스, 에폭시, 및 수퍼 부착제로 이루어진 군에서 선택된 방법.

### 청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 기재가 에칭, 불꽃 이온화, 샌딩, 표면 세정, 및 UV 노광으로 이루어진 군에서 선택된 표면 개질 기술로 예비처리된 것인 물품.

### 청구항 15.

(i) 폴리옥시메틸렌 중합체 99.5-40 중량% 및 하나 이상의 비아세탈 열가소성 중합체 0.5-60 중량%를 포함하는 매트릭스를 블렌딩하는 단계;

(ii) 상기 매트릭스를 기재로 성형하는 단계; 및

(iii) 상기 기재에 하나 이상의 층을 부착시키는 단계

를 포함하는 제1항의 물품 제조 방법.