(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 67/02
C08G 81/02
H01B 3/42

(45) 공고일자 2000년03월02일
(11) 등록번호 10-0242280
(24) 등록일자 1999년11월09일

(21) 출원번호	10-1994-0701358	(65) 공개번호	특1994-0703890
(22) 출원일자	1994년04월23일	(43) 공개일자	1994년12월12일
번역문제출일자	1994년04월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/08956	(87) 국제공개번호	WO 93/08234
(86) 국제출원일자	1992년10월26일	(87) 국제공개일자	1993년04월29일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 그리스 모나코 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	7/781.459 1991년10월24일 미국(US)		

(73) 특허권자 이.아이,듀우판드네모아앤드캄파니
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤 마킷트스트리트 1007
(72) 발명자 하우스만,카를하인쯔
스위스연방체하-2 노이카텔사블론스57
휀-바,기아
미합중국 19707 델라웨어주 호케신밀크릭로드 3940
(74) 대리인 주성민

심사관 : 권오식

(54) 와이어 코팅용 열가소성 폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물

요약

본 발명은 고온 내성 와이어 코팅 용도에 유용한 폴리부틸렌 테레프탈레이트 기재 열가소성 중합체를 제공하는 것이다. 일반적으로 이 조성물은 a) 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 40-65 중량%; b) 반응성기를 함유하는 에틸렌 공중합체인 중합체 그라프트제 1-30 중량% ; c) 에틸렌 공중합체 이오노머 0-20 중량% ; d) 코폴리에스테르 우레탄, 코폴리에테르 에스테르, 밀레산 무수물과 그라프트될 수 있는 수소화도니 스티렌/디엔 블록 공중합체, 말레산 무수물의 부가물 및 에틸렌 또는 아크릴산 개질 엘라스토머 기재 중합체의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 함유하는 4개 성분의 알로이이다.

명세서

[발명의 명칭]

와이어 코팅용 열가소성 폴리부틸렌 테레프탈레이트 조성물

[관련의 출원의 상호 참조]

본 출원은 1991년 10월 24일 출원된 미합중국 특허 출원 제07/781,459호의 부분계속 출원이다.

[발명의 배경]

[발명의 분야]

본 발명은 와이어 코팅(wire coating) 용도에 유용하고, 특히 할로겐을 함유하지 않으며, 고온 내성 와이어 코팅 용도에 유용한 열가소성 조성물에 관한 것이다.

[해결해야할 문제 및 선행 기술]

오늘날 고성능 자동차의 보닛 아래의 부품들의 밀도 증가로 인하여 이와 같은 용도에 사용되는 와이어 및 케이블의 절연 재료의 온도 요건이 점점 더 요구되고 있다. 이는 전류 작업 호스(horse)로서 중요하며, 폴리 염화 비닐(PVC)는 점점 더 환경적으로 위험한 것으로 인정되고 있어서 당 업계에서는 할로겐을 함유하지 않고, 열가소성이고, 오늘날의 자동차의 요건을 충족 시키며 동시에 PVC를 대체할 수 있는 요건은 최소 변색, 양호한 내약품성 및 양호한 저온 가요성을 나타내면서 135。C 에서 3000시간 노화 후 충분한 신도를 보유하는 것등으로 이루어져 있다.

유럽 공개 특허 출원 제290,588호(살트맨(Saltman)에 기재된 몇몇 재료는 상기 요건을 충족시키는 것으로 개시되어 있다. 이 특허 출원은 3가지 성분, 공업용 열가소제(예, 나일론, 폴리에스테르, 코폴리에스테르 에테르, 코폴리에스테르 에스테르 또는 폴리카르보네이트), 이오노머 및 중합체 그라프트제를 용융 그라프트시킴으로써 제조된 엘라스토머성 열가소성 중합체를 기재하고 있다. 구체적으로, 상기 특허 출원은

대체로

a) 적어도 1종의 열가소성 수지 25-50 용적%;

b) 적어도 1종의 에틸렌 공중합체 E/X/Y(여기서, E는 50 중량%를 초과하는 에틸렌이고, X는 1-35중량%의 산 함유 불포화 모노카르복실산이고, Y는 적어도 1종의 알킬 아크릴레이트, 알킬메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소, 이산화황 또는 이들의 혼합물(여기서, 알킬 및 에테르기는 1-12개의 탄소원자를 함유함)로 부터 유도된 0-49중량%의 잔기이고, 추가로, 여기서, 산 함유 잔기의 산기는 금속 이온에 의해 0-100% 중화됨) 10-74용적 %;

c) 성분 b)의 산 함유 잔기와 반응하고 또한 성분 a)의 반응성 그라프트 부위와 반응하는 에폭시드, 이소시아네이트, 아지리딘, 실란, 알킬화제 중 적어도 1종으로부터 선택된 반응성 기를 함유하는 적어도 1종의 중합체 그라프트제 1-50 용적%로 이루어진 중합체 알로이(alloy)를 기재하고 있다.

상기 유럽 공개 특허 제290,588호는 양호한 고온 특성을 갖는 다양한 엘라스토머성 열가소성 중합체 조성물을 기재하고 있다. 와이어 및 케이블(W 및 C) 코팅에 있어서, 이와 같은 코팅은 135℃에서 3000시간 노화(ageing) 후 저분해성을 나타내어야 한다. 반응성 기를 전혀 함유하지 않는 다른 열가소성 수지는 미합중국 특허 제 4,871,810호(살트맨)에 기재되어 있다.

공업용 열가소제가 나일론 6 또는 나일론 6.6을 기재로 하고 50%의 공업용 열가소성 수지, 5%의 성분 c) 및 45% 의 성분 b)를 함유하는, 유럽 공개 특허 제290,588호의 알로이는 탁월한 노화 특성, 양호한 내마모성 탁월한 저온 가요성 및 양호한 내가수분해성을 나타낸다. 또한, 내약품성이 뛰어나다. 이런 특성들을 갖기 때문에 상기 재료는 135。C - 140。C 의 온도의 연속 사용이 요구되는 보닛 아래에 사용될 수 있다.

보다 고온, 즉 약 150。C에서 나일론을 기재로한 재료는 현저한 분해성을 나타내기 때문에 보닛 아래에의 유용성이 적다. 따라서, 폴리에스테르 기재 알로이와 같은 고온 내성을 갖는 유럽 공개 특허 제290,588호의 공업용 중합체를 사용해야 한다. 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)는 보다 높은 고온 내성, 보다 양호한 습윤전기 특성을 가지며, 노화 후 보다 적은 변색을 나타내는 것으로 공지되어 있기 때문에 기초 공업용 열가소제로 선택되고 있고, 보다 낮은 내마모성이 공지된 단점이다. 그러나, 압출된 와이어 코팅에 있어서 PBT 기재 알로이의 노화 성능은 조성이 동일한 플라크 원료(plague stock)보다 열악한 것으로 발견되었다.

[발명의 요약]

본 발명은 용융 블렌딩에 의해 형성된 부분 그라프트 가요성 열가소성 중합체를 제공하고 있으며, 이 중합체는

(a) 폴리(1,4-부틸렌)테레프탈레이트 40-65 중량%;

(b) 에틸렌 50 중량% 이상. (i) 탄소수 4-11의 의 불포화 에폭시드, (ii) 탄소수 2-11의 불포화 이소 시아네이트, (iii) 알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 알콕시 또는 알킬 실란 (iv) 알킬 할라이드, (v) 알킬 α-할로 케톤 또는 알데히드 및 (vi) 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반응성 잔기 0.5-1.5 중량%, 및 1종 이상의 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소 및 이산화황 (여기서, 알킬 및 에테르기는 1-12개의 탄소수를 가짐) 중에서 선택된 잔기 0-49 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 1-30 중량%;

(c) 에틸렌 50 중량% 이상, 산 함유 불포화 모노카르복실산 1-35 중량%, 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소 및 이산화황 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-49 중량%로 이루어지고, 추가로, 여기서, 산기의 0-100%가 금속 이온에 의해 중화된 것인 에틸렌 공중합체 0-20 중량%, 및

(d) (i) 코폴리에스테르 에스테르 및 코폴리에테르 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 엘라스토머 0-25 중량%; (ii) 3개 이상의 서열을 가지며, 스티렌 함량이 50 중량% 미만이고, 임의로 말레산 무수물로 그라프트될 수 있는 S-(D-S)n (여기서, n은 정수이고, S는 폴리스티렌 블록이고, D는 수소화된 이소프렌 블록 또는 수소화된 부타디엔 블록임) 구조의 스티렌/디엔 블록 공중합체 0-45중량%; (iii) 말레산 무수물과, 에틸렌, 1종 이상의 C_3 내지 C_6 알파올레핀 및 1종 이상의 비공액 디엔의 공중합체와의 부가물 0-25중량%, 또는 (iv) 아크릴 개질 엘라스토머 기재 중합체 (여기서, 엘라스토머 부분은 1종 이상의 C_1 내지 C_{15} 알킬 아크릴레이트 50중량% 이상, 1종 이상의 그라프트 결합 단량체 0-5 중량%, 교차 결합 단량체 0-5 중량% 및 전체가 100 중량% 되는 잔여부를 구성하는 1종 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 혼합물로부터 중합된 것임) 0-25중량% 중 1종 이상으로 이루어지며, 여기서,

(1) (a)-(d)의 총합은 100%이고;

(2) (a) 및 (d)(i)의 총 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않으며,

(3) (c) 가 0% 인 경우, (d) 는 (i), (iii) 및 (iv) 일 수 없고 (ii)는 10-45 중량% 일 수 있다

본 발명은 또한 상기 조성물이 코팅된 전기 전도성 와이어로 이루어진 절연 와이어를 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 조성몰은 폴리(1,4-부틸렌) 테페프탈레이트(PBT)를 기재로 하는 부분 그라프트 가요성 열가소성 3 또는 4 성분 알로이이다. 이 PBY 알로이는 와이어 코팅으로서 압출되는 경우 최소 변색 및 150。C에서 3000 시간 노화 후 기계적 특성의 보존(예, 파단시 신도가 50% 이상 보존됨)을 나타낸다.

용어 '부분 그라프트된'은 본 발명의 조성물에서 그라프트제가 한계 성분 (즉, 본 발명의 정의에 의해 허용되는 것보다 더 다량의 그라프트제를 첨가하면 추가 그라프트 및 처리 곤란한 조성물이 생성됨)임을 나

타내는 것을 의미한다.

구체적으로, 본 발명은 PBT 를 기재로 한 부분 그라프트된 가요성 열가소성 조성물에 관한 것이다.

상기 3 또는 4개 성분을 고전단하에서 서로 용융 블렌딩시킨다. 여러가지 성분들을 먼저 통상적으로 '솔트 및 페퍼(salt and pepper)' 블렌드, 즉 각각의 성분들의 펠릿 블렌드라 칭하는 방식으로 서로 혼합시키거나, 또는 여러가지 성분들을 동시 또는 별도 계량을 경유해서 서로 혼합시키거나, 또는 여러가지 성분들을 압출기 밴버리(Banbury), 버스 나이더(Buss Kneader), 파렐(Farrel) 연속 믹서 또는 기타 혼합 장치 등의 혼합 장치의 하나 이상의 부분에 1회 이상 통과시켜 분할 및 블렌딩시킬 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 성분을 연쇄적으로 첨가할 수 있는 2개 이상의 공급 대역을 갖는 압출기를 사용할 수 있다. 이 경우에 열가소제 및 중합체 그라프트 성분을 먼저 혼합하고, 이어서 산 함유 공중합체를 하류로 첨가하는 것이 종종 유리하다. 이런 방법은 중합체 그라프트 성분 및 산 함유 공중합체 사이의 반응 전에 열가소제 및 중합체 그라프트 성분 사이의 그라프트 반응을 촉진시킨다. 그러나, 첨가 순서는 본 발명에 의한 고온 특성에 아무런 영향을 미치지 않는다. 고 전단력은 그라프트 반응에 필요한 모든 성분들의 적당한 분산을 제공한다. 또한, 본 발명의 조성물을 얻기 위해서는 충분한 혼합이 필수적이다. 본 발명의 조성물에 필요한 형태는 연속상들 중 적어도 하나는 열가소제, 즉 성분 (a) 이어야 한다는 것이다.

본 발명에 유용한 PBT 염기 열가소성 수지(a)는 7500을 초과, 바람직하기로는 10,000을 초과하는 수평균 분자량을 갖는다. 이동 수지는 시판된다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 조성물 및 다른 세가지 성분들의 함량에 따라 다른 바람직한 함량을 갖는 40-65중량%의 PBT 를 함유한다. 바람직하기로는, 조성물은 50 내지 65 중량%의 PBT 를 함유하며, 조성물 중 폴리에스테르의 총 함량이 65%를 초과하지 않으면, 조성물은 너무 딱딱하고 노화 특성이 떨어진다.

본 발명의 조성물에 유용한 중합체 그라프트제(b)는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 비닐 글리시딜 에테르 및 글리시딜 이타코네이트 등의 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드, 비닐 이소시아네이트 및 이소시아나토-에틸 메틸아크릴레이트 등의 탄소수 2-11의 불포화 이소시아네이트, 아지리딘, 알콕시 또는 알킬 실란 등의 실란, 알킬 할라이드 등의 알킬화제 또는 a -할로 케톤 또는 알데히드 또는 옥시졸린 중에서 선택된 1종 이상의 반응성 잔기로 공중합된 에틸렌 공중합체이며, 추가로 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 일산화탄소, 이산화황 및(또는) 비닐 에테르(여기서, 알킬기는 1-12개의 탄소수를 갖는 것임)를 함유할 수 있다. 구체적으로, 중합체 그라프트제는 에틸렌 50 중량% 이상, (i)는 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드, (ii) 탄소수 2-11의 불포화 이소시아네이트, (iii) 알킬기가 1-12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알킬 실란, (iv) 알킬 할라이드, (v) 알킬 α -할로 케톤 또는 알데히드 및 (vi) 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반응성 잔기 0.5-15중량% 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소, 이산화황(여기서, 알킬 및 에테르기는 1-12개의 탄소수를 가짐) 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-49중량%의 공중합체이다.

본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직한 중합체 그라프트제는 에틸렌/글리시딜 아크릴레이트, 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/글리시딜 아크릴레이트, 에틸렌/메틸아크릴레이트/글리시딜 아크릴레이트 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트, 에틸렌/n-부틸 아크리레이트/글리시딜 메타 크릴레이트 및 에틸렌/메틸아크릴레이트/글리시딜 메타프릴레이트 공중합체가 있다. 본 발명의 조성몰에 사용하기에 가장 바람직한 그라프트제는 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 및 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이드로부터 유도된 공중합체이다.

바람직한 중합체 그라프트제는 에틸렌 55중량% 이상, 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드 1-10중량%, 및 1종 이상의 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물(여기서, 알킬기는 1내지 8개의 탄소수를 가짐) 0-35 중량%의 공중합체이다. 바람직한 불포화 에폭시드는 공중합체 중에 1-7중량%의 농도로 존재한다. 바람직하기로는, 에틸렌 함량은 60중량%을 초과하며, 제3의 잔기는 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중에서 선택된다.

본 발명의 조성물 중의 중합체 그라프트제의 농도는 다른 성분의 특성 및 함량에 따라 좌우되며, 1-30 중량%, 바람직하게는 2 또는 5 내지 15 또는 20 중량% 이거나 또는 심지어는 30 중량% 까지이다.

본 발명에서 유용한 에틸렌 공중합체 (c)는 에틸렌 50 중량% 이상, 산 함유 불포화 모노카르복실산 1-35 중량%, 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화산소 및 이산화황 중 1종 이상으로부터 선택된 성분 0-49 중량% 로 이루어지고, 추가로, 여기서, 산기의 0-100%가 금속 이온에 의해 중화된다.

바람직한 에틸렌 공중합체는 에틸렌 60중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n- 부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로 부터 선택된 성분 0-25 중량%로 이루어지고, 추가로, 산기가 리튬, 칼륨, 나트륨, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 알루미늄 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 0-70%, 바람직하게는 30-70% 중화된다.

적당한 에틸렌 공중합체는 에틸렌/아크릴산, 에틸렌/메타크릴산, 에틸렌/아크릴산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴산/n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴산/이소부틸 아크릴레이트, 에틸렌/에틸렌/메타크릴산/메틸 메타크리레이트, 에틸렌/아크릴산/n-부틸 메타 크릴레이트 아크릴산/메틸 메타크릴레이트, 에틸렌/아크릴산/에틸 비닐 에테르, 에틸렌/메타크릴산/부틸 비닐 에테르, 에틸렌/아크릴산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴산/메틸 아크릴레이트, 에틸렌/메타크릴산/에틸 비닐에테르 및 에틸렌/아크릴산/부틸 비닐 에테르이다. 본 발명의 조성물에 사용하기 위해 가장 바람직한 에틸렌 공중합체는 에틸렌/메타크릴산, 에틸렌/아크릴산 공중합체, 에틸렌/메타크릴산/n-부틸 아크릴레이트 및 에틸렌/메타크릴산/메타크릴레이트 삼원중합체이다.

본 발발명의 조성물 중의 에틸렌 공중합체의 농도는, 에틸렌 공중합체가 0% 존재하는 경우에 스티렌/디엔 블록 공중합체 (d)(ii)를 이용하여 3-성분 조성물을 얻을 수 있다는 전제하에, 0-20 중량%이다. 또한, 에틸렌 공중합체가 15 중량% 이상 함유되는 경우에는, 열가소성 엘라스토머 (d)(i) 및 (또는) 스티렌/디엔 블록 공중합체 (d)(ii)가 조성물 중에 존재하여야 한다. 본 발명의 조성물 중에서 바람직한 에틸렌 공중합체의 농도는 다른 성분의 특성 및 함량에 따라 좌우되지만, 일반적으로 5-15 중량%이다.

본 발명의 조성물에 유용한 열가소성 엘라스토머(d)(i)는 코폴리에스테르 에스테르 및 코폴리에테르 에스테르이다. 코폴리에테르 에스테르가 바람직하며, 이에 대해서는 회셀 (Hoeschele)의 미합중국 특허 제4,221,703호에 기재되어 있으며, 본 명세서에서는 이 문헌을 참고 인용한다. 바람직한 코폴리에테르 에스테르는 디메틸테레프탈레이트, 1,4-부탄디올, 및 분자량 약 600-2000의 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)글리콜 또는 분자량 약 600-1500의 폴리(에틸렌옥사이드) 글리콜로부터 제조된다. 임의로, 이들 중합체에서 디메틸 테레프탈레이트 약 30 몰% 이하, 바람직하게는 5-20 몰%는 디메틸 테레프탈레이트 또는 디메틸 이소프탈레이트로 대체 할 수 있다. 다른 바람직한 코폴리에스테르는 디메틸 테레프탈레이트, 1,4-부탄디올, 및 분자량 약 600-1600의 폴리(프로필렌 옥사이드)글리콜로부터 제조되는 것이다. 디메틸 테레프탈레이트 30 몰% 이하, 바람직하게는 10-25 몰%는 디메틸 이소프탈레이트로 대체 할 수 있거나 또는 부탄디올은, 단쇄 에스테르 단위 30% 이하, 바람직하게는 10-25%가 이들 폴리(프로필렌 옥사이드) 글리콜 중합체 중의 네오펜틸 글리콜로부터 유도될 때까지, 네오펜틸 글리콜로 대체할 수 있다.

코폴리에스테르 에테르는 헌티엔스(Huntjens)의 유럽 특허 제013461호에 기재되어 있으며, 본 명세에서는 이 문헌을 참고 인용한다. 바람직한 코폴리에스테를 에스테르는 다양한 분자량의 폴리부틸렌 아디페이트 및 분자량 500-5000의 지방족 또는 방향족 디이소시아네이트, 특히 톨루엔 디이소시아네이트로부터 제조된다.

본 발명의 조성물에서 열가소성 엘라스토머의 농도는 0-25중량%이다. 일반적으로, 이들 엘라스토머는 에틸렌 공중합체(c)가 15 중량% 이상의 농도로 사용될 때 사용된다. 엘라스토머는 고내마모성, 고가요성, 저탈색성, 압출 후의 개선된 노화성능 및 개선된 내약품성을 얻기 위해 열가소성 PBT 상을 보충하는데 사용된다. 와이어 코팅 응용 분야에 사용되는 경우, 전체 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않아야 한다. 와이어 코팅에 응용하기 위해 특히 유리한 조성물은 (a) PBT 40-65 중량%, (b) 바람직한 공중합체 그라프트제 2 내지 30 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 0-20 중량% 및 (d) 바람직한 코폴리에테르 에스테르 10-25 중량%로 이루어진다. 또다른 특히 유익한 조성물은 (a) PBT 40-65중량%, (b) 바람직한 그라프트제 5-20 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 10-20 중량%, 및 (d) 바람직한 코폴리에테르 에스테르 10-20 중량%로 이루어 진다. 또다른 유익한 조성물은 (a) PBY 40-65%, (b) 바람직한 공중합체 그라프트제 2-30 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 0 내지 20 중량%, (d)(i) 바람직한 코폴리에테르 에스테르 5-15% 중량 및 (iv) 바람직한 아크릴산 개질 엘라스토머(하기 중합체 기준) 5-15 중량%로 이루어진다. 또다른 유익한 조성물은 (a) PBT 40-65 중량%, (b) 바람직한 중합체 그라프트제 2-30 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 0-20 중량%, 및 (d)(i) 바람직한 코폴리에테르 에스테르 5-15 중량%, (iii) 하기 에틸렌 공중합체의 바람직한 무수 말레산 부가물 5-15 중량%로 이루어진다.

본 발명의 조성물에서 스티렌/디엔 블록 공중합체(d)(ii) 의 농도는 0-45 중량% 이다. 일반적으로, 이들 공중합체는 조성물 중의 에틸렌 공중합체(c)의 전부 또는 일부를 대체한다. 유용한 스티렌/디엔 블록 공중합체는 카스텔레인(Castelein)의 미합 중국 특허 제4,548,988호에 기재되어 있으며, 본 명세서에서는 이 문헌을 참고 인용한다. 일반적으로, 이 공중합체는 3 이상의 S-(D-S)n (여기서, n은 정수이고, S는 폴리스티렌 블록이고, D는 수소화된 이소프렌 블록 또는 수소화된 부타디엔 블록이며, 스티렌 함량은 50 중량% 미만임) 구조를 가진다. 임의로, 이들 블록 공중합체는 무수 말레산 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%를 함유하는 부가물을 형성하기 위해 무수 말레산과 그라프트시킬 수 있다. (미합중국 특허 제 4,578,429호 참조).

와이어 코팅에 응용하기 위해 특히 유익한 조성물은 (a) PBT 50-65 중량%, (b) 바람직한 중합체 그라프트제 5-15 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 0-10 중량% 및 (d) 바람직한 스티렌/디엔 블록 공중합체 20-45 중량%로 이루어진다.

본 발명의 조성물에서 무수 말레산과 에틸렌 공중합체(d)(iii) 부가물의 농도는 0-25 중량%이다. 무수 말레산과 에틸렌 공중합체의 유용한 부가물 및 이들의 제조에 대해서는 케이우드(Caywood)의 미합중국 특허 제3,884,887호 및 미합중국 제 31,680호에 기재되어 있으며, 본 명세서에서는 이 문헌을 참고로 인용한다. 이러한 에틸렌의 엘라스토머 공중합체는 에틸렌, 적어도 1종의 C_3-C_6 알파-올레핀, 바람직하게는 프로필렌, 및 적어도 1종의 비공액 디엔, 바람직하게는 1,4-헥사디엔 단독 또는 1,4-헥사디엔과 2,5-노르보르나디엔으로 이루어진다. 부가물의 무수 말레산 함량은 0.5 내지 9 중량%, 바람직하게는 1 내지 4 중량%이고; 부가물의 고유 점도는, 30。C의 퍼클로로에틸렌 100ml 중에 용해시킨 부가물 0.1g 에 대해 측정하였을때, 1 이상, 바람직하게는 1.5 이상이다. 와이어 코팅에 응용하기 위해 특히 유익한 조성물은 (a) PBT 50-65 중량%, 및 (b) 바람직한 중합체 그라프트제 5-15 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 5-10 중량%, 및 (d) 에틸렌 공중합체의 바람직한 무수 말레산 부가물 10-25 중량%로 이루어진다.

본 발명의 조성물에서 아크릴산 개질 엘라스토머를 기재로 하는 중합체(d)(iv)의 농도는 0-25 중량%이다. 일반적으로, 이들 중합체는 또한 저농도의 에틸렌 공중합체(c)와 함께 이용된다. 유용한 아크릴산 개질 엘라스토머를 기재로 하는 중합체 및 이들의 제조에 대해서는 둔켈 버러(Dunkelberger)의 미합중국 특허 제4,167,505호에 기재된 것들이 가장 바람직하다.

아크릴산-엘라스토머 중합체는 적어도 1종의 C_1-C_{15} 알킬 아크릴레이트 50 중량% 이상, 적어도 1종의 그라프트 연결 단량체 0-5 중량% 이상, 가교 결합 단량체 0-5 중량% 및 최종적으로 100 중량%가 되게 하는 양의 적어도 다른 중합성 에틸렌성 불포화 단량체로 이루어지는 단량체 혼합물로부터 중합되는 엘라스토머 부분을 갖는다. 적당한 그라프트 연결 단량체 및 가교 결합 단량체는 미합중국 특허 제 4,167,505호의 칼럼 3, 라인 34-48에 기재되어 있다.

바람직한 중합체는 (1) n-부틸 아크릴레이트 79-99.5부, 1종 이상의 중합성 모노에틸렌계 또는 공액 디에틸렌계 불포화 단량체 0-10부, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 0.1-5부 및 디알릴말레에이트 0.1-5부로 이루어진 단량체 혼합물로 중합된 중합체로 이루어진 제 1 아크릴 엘라스토머 단계 70-80 중량부, 및

(2) 메틸, 메타크릴레이트 80-100 중량부, 다른 모노에틸렌계 불포화 단량체 1-20부 및 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 0-5부로 이루어진 단량체 혼합물로부터의 상기 제 1 단계 엘라스토머 단계 존재하에 중합된 경질 셀 최종 단계 중합체 20-30 중량%를 갖는 엘라스토머 기재 아크릴 코어/셀 중합체이다.

와이어 코팅에 응용하기 위해 특히 유익한 조성물은 (a) PBT 50-65 중량%, (b) 바람직한 중합체 그라프트제 5-20 중량%, (c) 바람직한 에틸렌 공중합체 5-15 중량%, 및 (d)가장 바람직한 아크릴산 개질 엘라스토머를 기재로 하는 중합체 15-25 중량%로 이루어진다.

본 발명의 조성물은 성분 (a)-(d)의 전체 함량이 100%이다. 물론, 본 발명의 조성물은 다른 성분들이 성분 (a)-(d) 100 중량부 당 100 중량부 이하라는 전제하에서 통상의 열가소성 물질 합성시에 보편적으로 사용되는 것과 같은 다른 성분을 함유 할 수 있다. 이러한 다른 성분들의 예는 카본 블랙, 금속 불활성화제, 유리 섬유, 그래파이트 섬유, 케블라® (KEVLAR® : 아라미드(aramid) 섬유, 유리구, 가소제, 윤활제, 실리카, 이산화티탄, 안료, 점토, 운모 및 기타 다른 광물 충전제, 난연제, 산화방지제, 자외선 안정화제, 열 안정화제, 가공 보조제, 접착제 및 점착제이다.

또한, 본 발명은 다음 실시예에 의해 구체적으로 이해할 수 있으며, 이 실시예에서 부 및 %는 달리 언급되지 않는한 중량 단위이고, 온도는 섭씨이다.

본 발명은 용융 블렌딩법에 의해 제조되어, 자동차 제조에 이용하기 위한 외아어 및 케이블 절연체에 응용하기 위해 보닛 아래에 바람직하게 이용되는 그라프트 성분을 함유하는 PBT 를 기재로 하느 열가소성 엘라스토머 조성물이다. 이 조성물은 높은 내온도성, 양호한 저온 가요성, 우수한 내약품성 및 높은 내마모성을 나타낸다.

본 발명의 조성물 및 와이어의 절연체를 제조하기 위한 방법은 ;

1. 모든 주요 성분을 조심스럽게 건조시키는 것.

2. 텀블 블렌더에서 산화 방지제와 함께 펠릿 블렌드를 제조하는 것.

3. 쌍 스크루 압출기에서 블렌드를 용융 블렌딩 및 용융 그라프트시키는 것.

4. 스트랜드 절단기에 의해 스트랜드를 펠릿화시키는 것.

5. 펠릿을 건조시키는 것.

6. 블렌드를 와이어 상으로 압출시키는 것.

7. 시험 플라크를 사출 성형시키는 것으로 이루어진다. 와이어 코팅에 응용하는 것 이외에, 상기 블렌드는 사출 성형 및 증가된 점도로 인해 블로우(blow) 성형 응용분야에서 유용성을 나타내었다.

[공정 단계에 대한 설명]

1. 다음과 같은 방법으로 펠릿 블렌드를 제조하였다.

통상적으로, 폴리에스테르는 진공 하에서 110℃ 에서 3시간 동안 건조시키고, 열가소성 코폴리에스테르는 100℃ 에서 3시간 동안, 엘라스토머 성분은 80℃에서 수시간동안, 이오노머는 건조 질소 퍼지하에서 40℃ 에서 적어도 24시간 동안 건조시켰다. 모든 성분들의 수분 함량은 0.05%보다 높지 않아야 한다.

2. 건조 후, 성분들의 중량을 측정하고, 펠릿을 블렌딩시키고, 산화방지제를 첨가하엿다. 이어서, 이들을 팀블 블렌더에서 혼합시켰다.

3. 용융 블렌딩을 하는데에는, 24mm 베르스토르프(Berstorff) 이축 압출기를 사용하였다. 고 전단 스크루 디자인을 사용해서 조성물을 용융 블렌딩시킴으로써 성분들을 친밀하게 혼합시키고 유리한 특성을 얻었다.

본 발명의 조성물에 사용된 온도 프로필은 다음과 같다.

대역	1	2	3	4	5	6	다이	용융
온도 (℃)	200	235	235	235	235	240	240	255-270

일반적으로, 스크루 속도는 180-200rpm 이었으며, 이 속도는 약 7-14kg/h의 혼합 속도를 초래한다. 용융 그라프트된 조성물은 또한 상이한 크기의 쌍 스크루 압출기를 사용하고 내부 혼합기(브라벤더 (Brabender))를 사용하며 밴버리(Banbury)및 파렐(Farell) 연속 혼합기를 사용하며, 혼합 장치의 상이한 포오트(port) 를 통해 조성물의 성분을 공급시킴으로써 제조할 수 있다.

4. 압출된 스트랜드를 수조에서 냉각시키고, 스트랜드 절단기를 이용하여 펠릿으로 절단하였다.

5. 펠릿화된 수지를 110。C에서 적어도 3시간 동안 건조시켜서 수분 함량이 0.05% 미만이 되도록 한 후, 가열 밀봉된 백에 넣었다.

6. 와이어 상으로 압출하였다. 조성물을 와이어 상으로 압출하기 위해 30mm 메일레퍼(Maillefer) 와이어 코팅 라인을 사용하였다. 일반적으로, 배리어(barrier) 스크루(''리세(ELISE)''로 표시)를 압출하는데 사용하지만, 압축비율이 2:1 내지 4:1 인 계량 스크루 뿐만 아니라 매독스(Maddox) 혼합 헤드를 갖는 계량 스크루가 바람직하다. 최대 스크루 속력에서 압출기의 생산량은 약 7.5kg/h이었다/. 코팅 공정에는, 가압 압출 장치가 부착된 B + H 75 크로스헤드가 사용되었다. 그러나, 튜우빙(tubing) 압출도 가능하며, 양호한 결과를 제공하는 것으로 발견되었다. 가압 압출에서는 와이어 직경에 비해 일반적으로 20% 나 더 큰 직경을 갖는 다이가 선택되었다.

다음과 같은 온도 프로필이 적용되었다;

	1	2	3	4	어댑트	크로스헤드	다이	용융	스톡
T(℃)	210	235	240	240	250	250	250	249	275

스트랜드화된 나(裸) 구리 와이어 상에 물질을 압축시켰다. 두 개의 구조체가 사용되었다. AWG 20, 7s (외경 = 0.97㎜) 및 19 x 0.23(0.75 ㎟)(외경 = 1.12㎜).

절연 스트리핑 장치를 이용해서 구리 와이어로부터 조성물을 스트리핑시켰다.

이 방법에 의해 얻어진 튜브(벽 두께 = 0.25-0.35㎜)를 공기 순환 오븐 중에서 실온에서 (상대 습도 50%) 24시간 동안 노화시켰다.

각 조성물에 대해 여러가지 물리적 특성을 측정하였다. 달리 언급되지 않는 한, 시료는 다음과 같이 제조해서 시험하였다. 에틸렌 공중합체 및 그라프트제의 용융 지수는 ASTM D-1238에 따라서 측정하였다. 실온, 150。C, 165。C 및 180。C에서의 인장 특성(단성 계수, 인장 강도 및 신장성)을 프로시져(Procedure) IEC 540-5.1에 의해 측정하였다. 파단시 인장 강도의 보존율은 실온에서의 눈금과 비교하여 승온에서 표시된 각각의 눈금으로 부터 계산하였다. 모든 시료는 상대습도 50%에서 적어도 24시간 동안 컨디셔닝(conditioning) 시켰다.

기타 다른 시험은 랩 시험(DIN 72551-part 5 item 3.4.8) 및 긁기 마모성 시험 (DIN 72551-part 5 item 3.3.3)이 있다. 실시예에서 사용된 열가소성 물질, 그라프트제, 에틸렌 공중합체 및 첨가제는 다음과 같다.

다음 실시예에서, 성분 a)-d)의 모든 %는 중량 단위로 나타낸 것이다. 모든 첨가제는 성분 a)-d)의 중량을 기준으로 하여 100당 부로서 나타낸 것이다.

실시예에서 사용된 성분 및 첨가제는 다음과 같다.

a = 밀도(g/cc) 1.34 및 용융 지수 (중량 2160g) 8 (240。C)의 폴리부틸렌 테레프탈레이트.

b = 에틸렌 64.9 중량%, n-부틸 아크릴레이트 28 중량%, 및 글리시딜 메타크릴레이트 5.25 중량%로 이루어지는 밀도 (g/cc) 0.94 및 용융 지수 (190 。C/2.16 kg(g/10분)) 20.0 의 공중합체.

c = 에틸렌 66.9 중량%, n -부틸 아크릴레이트 24.5 중량%, 및 Na 이온으로 약 50%에서 중화된 메타크릴산 8.6 중량%로 이루어진 공중합체. 이 중합체는 밀도(g/cc)가 0.94이고 용융 지수 (190。C/2.16kg(g/10분))가 1.0 이다.

d (1) = 코폴리에스테르 에스테르 엘라스토머(아르니텔®(Arnitel®) UM 550: A_{KZO} N.V. 제품).

(2) = 부틸렌 테레프탈레이트 단위 75 중량% 및 폴리테트라메틸렌 에테르 (1000 Mn) 테레프탈레이트 25 중량%로 이루어지며 용융 지수 (220。C/2160g) 13의 코폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

(3) = 스티렌/디엔 블록 공중합체 (크라톤®(Kraton®) FG 1902 X; Shell Chemicals 제품).

(4) = 에틸렌 약 68 중량%, 프로필렌 26 중량%, 1,4-헥사디엔 6.3 중량% 및 무수 말레산 1.5 - 2%를 함유시키기 위해 푸마르산으로 그라프트된 2.5-노르보르나디엔 0.13 중량%의 에틸렌 공중합체의 무수 말레산 부가물(용융 지수 (1-5g/10분)).

(5) 아크릴산 개질 폴리카르본아미드 엘라스토머(파라로이드®(Paraloid®) EXL 3373; Rohm and Hass Company 제품).

사용된 첨가제는 모든 실시예에 대해서 동일하며; 시판 1급 및 2급 산화방지제와 금속 불활성화제의 블렌드이다.

[표 I]

폴리부틸렌 테레프탈레이트 열가소성 엘라스토머 조성물

실시예 번호	중량% a	중량% b	중량% c	중량% d 성분(번호)	중량% 첨가제
대조 1	50.0	2.5	47.5	-	2.3
대조 2	50.0	5.0	45.0	-	2.3
대조 3	62.5	4.5	33.0	-	2.3
대조 4	50.0	5.0	45.0	-	3.8
1	50.0	20.0	15.0	15(2)	3.8
2	50.0	25.0	10.0	15(2)	3.8
3	50.0	30.0	5.0	15(2)	3.8
4	40.0	20.0	15.0	25(2)	3.8
5	50.0	20.0	10.0	20(2)	3.8
6	50.0	20.0	15.0	15(1)	3.8
7	50.0	25.0	10.0	15(1)	3.8
대조 5	65.5	5.0	-	30(4)	3.8
8	65.0	5.0	10.0	20(4)	3.8
9	50.0	5.0	-	45(3)	3.8
10	65.0	5.0	-	30(3)	3.8
11	50.0	10.0	15.0	25(5)	3.8
12	50.0	20.0	5.0	25(5)	3.8
13	60.0	20.0	5.0	15(5)	3.8
대조 6	50.0	5.0	45.0	--	3.8
14	50.0	25.0	10.0*	15(2)	3.8
15	50.0	20.0	15.0	7.5(2)	3.8
16	60.0	10.0	10.0	7.5(2)	3.8
17	50.0	25.0	10.0	15(2)	17.8**
18	50.0	27.0	8.0	15(2)	17.8**
19	50.0	25.0	0	25(2)	3.8

* 0% 중화; 용융지수 : 30.

** 난연제는 테트라데카브로모디스페녹실벤젠 10% 및 Sb_2O_3 4%를 함유한다.

시험 플라크 및 이 조성물로부터 제조된 코팅 와이어에 대해 물리적 특성을 측정하였다. 그 결과를 표 II에 나타내었다.

[표 II]

표 I의 조성물의 물리적 특성

실시예 번호	플라크 (제조된 상태의 것) 인장 강도 (파단시) 23℃MPa	플라크 (제조된 상태의 것) 신장율(%) 23℃	와이어 튜브 (제조된 상태의 것) 인장 강도 (파단시) 23℃MPa	와이어 튜브 (제조된 상태의 것) 신장율(%) 23℃	플라크(노화됨) 인장 강도 165℃/2주	플라크(노화됨) 신장율(%) 165℃/2주	플라크(노화됨) 인장 강도 180℃/1주	플라크(노화됨) 신장율(%) 180℃/1주	튜브 와이어(스트리핑 및 노화됨) 인장 강도 165℃/2주	튜브 와이어(스트리핑 및 노화됨) 신장율(%) 165℃/2주	튜브 와이어(스트리핑 및 노화됨) 인장 강도 180℃/1주	튜브 와이어(스트리핑 및 노화됨) 신장율(%) 180℃/1주
대조 1	---	---	1.7	349	---	---	---	---	20.5		20.	76
대조 2	25.8	318	3.0	305	25.5	279	21.4	178	21.3	82	24.	12
대조 3	26.9	255	6.0	316	28.5	239	29.0	132	26.1	151	28.	95
대조 4	25.2	257	8.4	259	27.2	231	25.7	205	21.1	165	19.	54
1	29.5	230	2.4	244	32.8	172	32.8	177	27.1	124	26.	108
2	32.5	276	2.3	187	32.6	198	---	---	27.7	124	28.	116
3	---	---	9.5	130	---	---	---	---	24.2	114	25.	84
4	---	---	22	234	---	---	---	---	25.3	121	25.	88
5	---	---	4.4	208	---	---	---	---	28.6	108	29.	73
6	20.9	200	2.4	231	23.8	160	---	---	27.6	126	28.	113
7	---	---	0.0	214	---	---	---	---	24.7	145	23.	93
대조 5	---	---	0.0	158	---	---	---	---	23.0	96	24.	70
8	27.9	240	2.6	225	28.4	167	---	---	28.6	122	25.	58
9	---	---	0.8	308	---	---	---	---	24.0	220	23.	199
10	---	---	0.0	230	---	---	---	---	28.7	119	29.	110
11	---	---	9.1	166	---	---	---	---	22.5	111	21.	55
12	18.7	191	6.2	120	27.1	182	---	---	21.1	116	20.	111
13	---	---	1.3	107	---	---	---	---	26.0	84	26.	74
대조 6	---	---	3.5	75	---	---	---	---	22.5	173	21.	103
14	---	---	3.6	325	---	---	---	---	33	168	33	149
15	---	---	4.9	284	---	---	---	---	28.1	155	27.	136
16	---	---	2.7	203	---	---	---	---	27.3	148	22.	60
17	---	---	6.6	259	---	---	---	---	27.9	135	25	5
18	---	---	22	174	---	---	---	---	26.3	84	31	109
19	---	---	5.4	423	---	---	---	---	33.5	224	31.	205

표 II (계속)

표 I의 조성물의 물리적 특성

실시예 번호	튜브 색상 (180℃/1주 후)	튜브 내마모성 (%)	와이어 상에서 3000h/150℃ 노화후, 튜브의 인장 강도 및 신장성			
			랩 시험	인장 강도 보존율	신장성 보존율	와이어 코팅 처리
대조 1	암갈색	443	통과 합격	---	0	양호
대조 2	흑색	492	불합격	102	2	양호
대조 3	암갈색	485	합격	108	5	양호
대조 4	암갈색	577	합격	93	19	양호
1	황갈색	1507	합격	124	53	양호
2	엷은 황갈색	1735	합격	124	53	양호
3	엷은 황갈색	1149	합격	---	---	양호
4	엷은 황갈색	1825	합격	115	30	양호
5	엷은 황갈색	1990	합격	119	40	양호
6	엷은 갈색	1171	합격	108	34	양호
7	엷은 갈색	952	합격	125	71	양호
대조 5	황색	842	합격	82	9	불량
8	황색	1141	합격	121	58	양호
9	황색	212	합격	87	43	양호
10	황색	336	합격	124	25	양호
11	선황색	1195	합격	116	58	양호
12	선황색	868	합격	136	99	양호
13	황색	986	합격	134	131	양호
대조 6	엷은 황색	117	---	---	---	
14	암갈색	953	---	---	---	
15	갈색	969	합격	90.7	50	
16	엷은 황색	1005	합격	99.6	36	
17	엷은 황갈색	1529	합격	94.6	42	
18	엷은 황갈색	n/a	11/3/92*	---	---	
19	황갈색	1118	합격	---	---	

* 시험 결과는 11/92로 예상됨

상기 실시예의 결과는 본 발명의 조성물이 대조 조성물에 비해 와이어 상에서의 노화 후 신장성 보존율이 더 양호하다는 것을 나타낸다. 본 발명의 조성물은 대조 조성물에 비해 색상 보존이 더 양호하다. 성분 (c)를 감소시켜서 성분 (d) 및 (또는) (b) 로 부분적으로 대체했을 때, 와이어에 대한 코팅의 노화 특성은 플라크에 대한 동일 특성의 측정치에 비해 개선되었다(특히 신장성 및 변색성).

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리(1,4-부틸렌) 테레프탈레이트 40-65 중량%;

(b) 에틸렌 50 중량% 이상, (i) 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드, (ii) 탄소수 2-11의 불포화 이소시아네이트, (iii) 알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 알콕시 또는 알킬 실란 (iv) 알킬 할라이드, (v) 알킬 α-할로 케톤 또는 알데히드 및 (vi) 옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반응성 잔기 0.5-15 중량%, 및 1종 이상의 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소 및 이산화황 (여기서, 알킬 및 에테르기는 1-12개의 탄소수를 가짐) 중에서 선택된 잔기 0-49 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 1-30 중량%;

(c) 에틸렌 50 중량% 이상, 산 함유 불포화 모노카르복실산 1-35 중량%, 및 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 일산화탄소 및 이산화황중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-49 중량%로 이루어지고, 산기의 0-100%가 금속 이온에 의해 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-20 중량% ; 및

(d) (i) 코폴리에스테르 에스테르 및 코폴리에테르 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 엘라스토머 0-25 중량%; (iii) 말레산 무수물과, 에틸렌, 1종 이상의 C_3-C_6 알파올레핀 및 1종 이상의 비공액 디엔의 공중합체와의 부가물 0-25 중량%; 또는 (iv) 아크릴 개질 엘라스토머 기재 중합체(여기서, 엘라스토머 부분은 1종 이상의 C_1 내지 C_{15} 알킬 아크릴레이트 50% 이상, 1종 이상의 그라프트 결합 단량체 0-5 중량%, 교차 경합 단량체 0-5 중량% 및 전체가 100 중량% 되는 잔여부를 구성하는 1종 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 혼합물로부터 중합된 것임) 0-25 중량% 중 1종 이상으로 이루어지며, 여기서,

(1) (a)-(d) 의 총합은 100%이고;

(2) (a) 및 (d)(i)의 총 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않는, 용융 블렌딩에 의해 형성된 부분 그라프트된 가요성 열가소성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (a)가 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 그라프트제(b)가 에틸렌 55 중량% 이상, 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드 1-10 중량%, 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트(여기서, 알킬기는 각각 1-8개의 탄소수를 가짐) 중 1종 이상 0-35 중량%의 공중합체인 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 중합체 그라프트제(b) 가 에틸렌 55중량% 이상, 탄소수 4-11의 불포화 에폭시드 1-10중량%, 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트(여기서, 알킬기는 각각 1-8개의 탄소수를 가짐) 중 1종 이상 0-35 중량% 의 공중합체인 조성물.

청구항 5

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서, 중합체 그라프트제 (b)가 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체 및 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서, 에틸렌 공중합체(c)가 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25 중량% 로 이루어지고, 산기의 30-70%가 리튬, 칼륨, 나트륨, 아연, 알루미늄, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 에틸렌 공중합체 (c)가 에틸렌 60중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25 중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 리튬, 칼륨, 나트륨, 아연, 알루미늄, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 조성물.

청구항 8

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서,

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리 (1,4-부틸렌) 테레프탈레이트 40-65 중량%;

(b) 에틸렌 55중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35 중량% 의 공중합체인 중합체 그라프트제 2-30 중량%;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25 중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 나트륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-20 중량% ; 및

(d) (i) 부틸렌테레프탈레이트 단위 75% 및 폴리테트라메틸렌 에테르(1000Mn) 테레프탈레이트 25%를 갖는 코폴리에테르 에스테르로 이루어진 코폴리에테르 에스테르 10-25 중량%로 이루어지며, 여기서

(1) (a)-(d)의 총합은 100%이고,

(2) (a) 및 (d)(i)의 총 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않는 것인 조성물.

청구항 9

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서,

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리(1,4-부틸렌) 테레프탈레이트 50-60 중량%;

(b) 에틸렌 55 중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 5-15 중량%;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크

릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 나트륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-10 중량% 및

(d) (i) 코폴리에스테르 에스테르 및 코폴리에테르 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 엘라스토머 0-25 중량%; (iii) 말레산 무수물과, 에틸렌, 1종 이상의 C_3-C_6 알파올레핀 및 1종 이상의 비공액 디엔의 공중합체와의 부가물 0-25 중량%, 또는 (iv) 아크릴 개질 엘라스토머 기재 중합체(여기서, 엘라스토머 부분은 1종 이상의 C_1 내지 C_{15} 알킬 아크릴레이트 50 중량% 이상, 1종 이상의 그라프트 결합 단량체 0-5 중량%, 교차 결합 단량체 0-5 중량% 및 전체가 100 중량% 되는 잔여부를 구성하는 1종 이상의 중합성 에틸렌계 불포화 단량체를 함유하는 단량체 혼합물로부터 중합된 것임) 0-25 중량% 중 1종 이상으로 이루어지며, 여기서

(a) - (d)의 총합은 100% 인 조성물.

청구항 10

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서,

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리(1,4-부틸렌)테레프탈레이트 50-65 중량%;

(b) 에틸렌 55 중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 5-15 중량% ;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 리튬, 나트륨, 아연, 알루미늄, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-10 중량% ; 및

(d) (iii) 말레산 무수물 함량이 0.5-9중량%이고 30℃에서 퍼클로로에틸렌 100ml 중에 용해시킨 부가물 0.1g 에 대해 측정한 고유 점도가 1 이상인, 말레산 무수물과, 에틸렌, 프로필렌 및 1종 이상의 비공액 디엔의 공중합체와의 부가물 10-25 중량% 로 이루어지며, 여기서

(a)-(d) 의 총합의 100%인 조성물,

청구항 11

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서,

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리(1,4 부틸렌) 테레프탈레이트 50-65 중량%;

(b) 에틸렌 55 중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 5-20중량% ;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량% , 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 나트륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-15 중량% ; 및

(d) (iv) (1) n-부틸 아크릴레이트 79-99.5부, 1종 이상의 중합성 모노에틸렌계 또는 공액 디에틸렌계 불포화 단량체 0-10부, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 0.1-5부 및 디알릴 말레에이트 0.1-5부로 이루어진 단량체 혼합물로부터 중합된 중합체로 이루어진 제 1 아크릴 엘라스토머성단(stage) 70-80 중량부, 및

(2) 메틸 메타크릴레이트 약 80-100 중량부, 다른 모노에틸렌계 불포화 단량체 0-20부 및 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 0-5부로 이루어진 단량체 혼합물로부터의 상기 제 1 엘라스토머성단 존재하에 중합된 경질 셸 최종단 중합체 20-30 중량부를 갖는 아크릴 코어/셸 중합체 15-25 중량%로 이루어진 것인 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서,

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리 (1,4-부틸렌) 테레프탈레이트 40-65 중량% ;

(b) 에틸렌 55 중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 2-30 중량% ;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로 부터 선택된 잔기 0-25 중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 나트륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-20 중량%; 및

(d) (i) 부틸렌테레프탈레이트 단위 75% 및 폴리테트라메틸렌 에테르 (1000 Mn) 테레프탈레이트 25%를 갖는 코폴리에스테르 에스테르로 이루어진 코폴리에테르 에스테르 5-15 중량%, 및

(iv) (1) n-부틸 아크릴레이트 79-99.5부, 1종 이상의 중합성 모노에틸렌계 또는 공액 디에틸렌계 불포화 단량체 0-10부, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 0.1-5부 및 디알릴 말레에이트 0.1-5부로 이루어진 단량체 혼합물로부터 중합된 중합체로 이루어진 제1 아크릴 엘라스토머성단 70-80 중량부, 및

(2) 메틸 메타크릴레이트 80-100 중량부, 다른 모노에틸렌계 불포화 단량체 0-20부 및 모노에틸렌계 불포화 카르복실산 0-5부로 이루어진 단량체 혼합물로부터 상기 제1 엘라스토머성단 존재하에 중합된 경질

셸 최종단 중합체 20-30중량부를 갖는 아크릴 코어/셸 중합체 5-15 중량%로 이루어지며, 여기서

(1) (a)-(d)의 총합의 100%이고,

(2) (a) 및 (d)(i)의 총 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않는 것인 조성물.

청구항 13

제1항, 2항, 3항 또는 4항에 있어서

(a) 7500 이상의 수평균 분자량을 갖는 폴리(1,4-부틸렌) 테레프탈레이트 40-65 중량% ;

(b) 에틸렌 55 중량% 이상, 글리시딜 메타크릴레이트 1-10 중량% 및 n-부틸 아크릴레이트 0-35 중량%의 공중합체인 중합체 그라프트제 2-30 중량%;

(c) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25 중량%로 이루어지고, 산기의 30-70%가 나튜륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-20 중량%; 및

(d) (i) 에틸렌 60 중량% 이상, 아크릴산 또는 메타크릴산 5-15 중량%, 및 메틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 및 n-부틸 아크릴레이트 중 1종 이상으로부터 선택된 잔기 0-25 중량%로 이루어지고 , 산기의 30-70%가 나트륨, 아연, 마그네슘 및 칼슘 중에서 선택된 1종 이상의 금속 이온으로 30-70% 중화된 것인 에틸렌 공중합체 5-15 중량% ;

(iii) 말레산 무수물의 함량이 0.5-9 중량%이고 30℃ 에서 퍼클로로에틸렌 100ml 중에 용해시킨 부가물 0.1g에 대해 측정한 고유 점도가 1 이상인, 말레산 무수물과, 에틸렌, 프로필렌 및 1종 이상의 비공액 디엔의 공중합체의 부가물 5-15 중량%로 이루어지며, 여기서,

(1) (a)-(d) 의 총합은 100%이고,

(2) (a) 및 (d)(i)의 총 폴리에스테르 함량은 70%를 초과하지 않는 것인 조성물.

청구항 14

제1항 2항, 3항 또는 4항에 있어서, 총 폴리에스테르 함량이 65 중량%를 초과하지 않는 것인 조성물.

청구항 15

제1항 내지 11항중 어느 한 항에 기재된 조성물로 코팅된 전기 전도성 와이어를 포함하는 절연 와이어.