

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0087723 (43) 공개일자 2010년08월05일
<p>(51) Int. Cl.  <i>B32B 27/08</i> (2006.01) <i>B32B 27/34</i> (2006.01)  <i>B32B 27/36</i> (2006.01) <i>B32B 27/40</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7011079</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월19일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년05월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/065826</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/065853          국제공개일자 2009년05월28일</p> <p>(30) 우선권주장          07022558.6 2007년11월21일          유럽특허청(EPO)(EP)</p>		<p>(71) 출원인          디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.          네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1</p> <p>(72) 발명자          호이벨 판 덴 파울 빌렘 얀          네덜란드 엔엘-6225 케이케이 마스트리히트 가펠          란 37          티센 파스칼 마리아 후베르트 피에르          네덜란드 엔엘-6191 엔티 베크 그로트겐호우터스          트라트 42</p> <p>(74) 대리인          김창세, 장성구</p>

전체 청구항 수 : 총 15 항

#### (54) 다층 구조물

#### (57) 요약

본 발명은, 폴리아미드 부분 또는 층을 폴리에스터 부분 또는 층에 접착시키는 방법 또는 공정, 폴리아미드 물질로 구성된 제 1 부분 또는 층 및 폴리에스터 물질로 구성된 부분 또는 층을 포함하는 다층 구조물 및 다성분 부분에 관한 것이다. 상기 폴리에스터 물질은 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터 및/또는 폴리우레탄 엘라스토머 및 열가소성 폴리에스터를 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 중합체 물질, 및 폴리에스터 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 폴리에스터 물질을 상호 접착시키는 방법으로서, 상기 방법이

- a. 상기 중합체 물질로, 열가소성 폴리아미드를 포함하며 연화 온도 TA를 갖는 폴리아미드 물질(A)을 선택하는 단계,
- b. 상기 폴리에스터 물질로,
  - (X) 우레탄 연결기(linkage)를 포함하는 열가소성 폴리에스터; 및/또는
  - (Y) 폴리우레탄 경질 블록과 중합체 연질 블록을 포함하는 폴리우레탄 엘라스토머, 및 열가소성 폴리에스터를 포함하며 연화 온도 TB를 갖는 폴리에스터 물질(B)을 선택하는 단계,
- c. 상기 폴리아미드 물질(A)을 온도 T1으로 가열하고, 상기 폴리에스터 물질(B)을 온도 T2로 가열하되, 이때
  - i. T1이 TA보다 높고, T2가 TB보다 높거나,
  - ii. T1이 TA보다 높고, T2가 TB보다 낮고,  $(T1+T2)/2 > TB$ 이거나, 또는
  - iii. T1이 TA보다 낮고, T2가 TB보다 높고,  $(T1+T2)/2 > TA$ 인 단계,
- d. T1이 TA보다 높은 경우 상기 폴리아미드 물질(A)을 T1에서 가공하고/하거나 T2가 TB보다 높은 경우 상기 폴리에스터 물질(B)을 T2에서 가공하는 단계,
- e. 상기 폴리아미드 물질(A)과 폴리에스터 물질(B)을 접촉시킴으로써 상기 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)이 서로 직접 접촉하는 계면 영역(Z)을 형성하는 단계, 및
- f. 상기 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)을, (A)와 (B) 사이에 직접 접촉을 유지하면서 TA 및 TB보다 낮은 온도로 냉각시키는 단계

를 포함하며,

상기에서 TA 및 TB가 시차 주사 열량법(DSC)(2회 수행, 10℃/분)에 의해 측정되는, 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (X)의 열가소성 폴리에스터가

- i. 우레탄 연결기를 포함하는 직쇄형 열가소성 폴리에스터; 및/또는
- ii. 폴리에스터 경질 블록, 중합체 연질 블록 및 우레탄 연결기를 포함하는 코폴리에스터 엘라스토머를 포함하는, 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 코폴리에스터 엘라스토머가 폴리에터 연질 블록, 폴리에스터 연질 블록 및/또는 폴리카보네이트 연질 블록, 및/또는 PBT 또는 PET로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 경질 블록, 및/또는 메틸렌-다이페닐-다이이소시아네이트로부터 유도된 우레탄 연결기를 포함하는, 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

-O-C-N-R-N-C-O-의 식으로 표시되는 상기 우레탄 연결기의 함량이 폴리에스터 조성물 B 내 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량% 범위에 있는, 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이

폴리아미드 물질(A)로 이루어진 제 1 층 또는 부분(I), 및

폴리에스터 물질(B)로 이루어진 제 2 층 또는 부분(II)

을 포함하는 다층 구조물 및/또는 다성분 물체의 제조에 이용되며,

이때 상기 제 1 층 또는 부분(I)과 제 2 층 또는 부분(II)이 계면 영역(Z)을 가로질러 서로 직접 접촉하는, 방법.

#### 청구항 6

폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 폴리아미드 물질(A)로 이루어진 제 1 층(I), 및

(X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터; 및/또는

(Y) 폴리우레탄 경질 블록과 중합체 연질 블록을 포함하는 폴리우레탄 엘라스토머, 및 열가소성 폴리에스터

를 포함하는 폴리에스터 물질(B)로 이루어진 제 2 층(II)

을 포함하는 다층 구조물로서,

이때 상기 제 1 층(I)과 제 2 층(II)이 계면 영역(Z)을 가로질러 서로 직접 접촉하고 접촉되어 있는, 다층 구조물.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 폴리에스터 물질이 우레탄 연결기를 포함하는 코폴리에스터 엘라스토머를 포함하는, 다층 구조물.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 코폴리에스터 엘라스토머가 폴리에스터 경질 블록(E), 중합체 연질 블록(S) 및 우레탄 연결기(U)를 포함하고(TPE-EUS), 상기 연질 블록이 폴리에터, 폴리에스터 및/또는 폴리카보네이트를 포함하는, 다층 구조물.

#### 청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 우레탄 연결기의 중량이 상기 폴리에스터 물질(B) 내 중합체 성분의 총 중량에 대해 20 중량% 이하인, 다층 구조물.

#### 청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

150 mm/분의 이동 속도(displacement speed)를 이용하는 T-박리 시험으로써 측정된 상기 층(I) 및 층(II) 사이의 접착성이 0.25 N/mm 이상인, 다층 구조물.

#### 청구항 11

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 구조물이, 층(II)과 직접 접촉하며 제 2 폴리에스터 물질(C)로 이루어진 제 3 층(III)을 포함하되, 층(II)이 층(I)과 층(III) 사이의 접착 또는 연결 층을 구성하는, 다층 구조물.

#### 청구항 12

제 6 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 구조물이 다층 호스(hose), 다층 튜브, 다층 필름 또는 다층 쉬트인, 다층 구조물.

### 청구항 13

제 1 부분 또는 층(I) 및 제 2 부분 또는 층(II)을 포함하며 (I) 및 (II) 중 하나 이상이 3차원 부분인 다성분 물체로서,

상기 제 1 부분 또는 층(I)이, 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 폴리아미드 물질(A)로 이루어지고,

상기 제 2 부분 또는 층(II)이,

(X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터; 및/또는

(Y) 폴리우레탄 경질 블록과 중합체 연질 블록을 포함하는 폴리우레탄 엘라스토머, 및 열가소성 폴리에스터

를 포함하는 폴리에스터 물질(B)로 이루어지고,

이때 상기 제 1 부분 또는 층(I)과 제 2 부분 또는 층(II)이 계면 영역(Z)을 가로질러 서로 직접 접촉하고 접촉되어 있는, 다성분 물체.

### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 다성분 물체가 2K 몰딩 부분(moulded part)이거나, 또는 폴리아미드 물질(A)로 제조되며 폴리에스터 물질(B)로 적어도 부분적으로 피복된 표면적을 갖는 네트 형상의 바디를 포함하는 오버몰딩 부분(overmoulded part)인, 다성분 물체.

### 청구항 15

제 6 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항 또는 제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 다층 구조물 또는 상기 다성분 부분이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 성분을 포함하고/하거나 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 다층 구조물 또는 다성분 물체.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아미드 부분 또는 층을 폴리에스터 부분 또는 층에 접착하는 방법 또는 공정에 관한 것이다. 또한 본 발명은 다층 구조물, 예컨대 튜브, 호스, 필름 및 쉬트에 관한 것이고, 특히 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체, 예컨대 열가소성 폴리아미드 또는 엘라스토머 폴리아미드를 포함하는 중합체 조성물 또는 중합체 물질로 이루어진 층, 및 폴리에스터 중합체 또는 그의 공중합체, 예컨대 열가소성 폴리에스터 또는 코폴리에스터 엘라스토머를 포함하는 중합체 조성물로 이루어진 제 2 층을 포함하는 다층 구조물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 중합체 물질로 제조된 제 1 부분, 및 폴리에스터 조성물로 제조된 부분을 포함하는 다성분 부분에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 일반적으로 다층 구조물은 상이한 기능을 수행하거나 상이한 성질들을 상기 다층 구조물에 부여하는 상이한 물질들로 이루어진 층들을 포함한다. 이런 다층 구조물은 예컨대 WO 02/14727 A1에 공지되어 있다. WO 02/14727 A1의 공지된 다층 구조물은, 내부로부터 외부 방향으로 내부 폴리아미드 층, 폴리에틸렌 및 말레산 무수물 공중합체로 제조된 연결(linking) 층, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 층 및 엘라스토머 성질을 갖는 폴리에터 에스터 공중합체 층의 다층 구조를 갖는, 모터 차량 유체, 예컨대 연료를 수송하기 위한 플라스틱 튜브에 관한 것이다.

[0003] 상기 문헌에서 폴리아미드는, 탄화수소와의 양호한 상용성(화학 반응 또는 용해의 부재), 연료 액체 중의 성분

들에 대한 장벽(barrier), 및 기계적 강도와 같은 성질을 위해 사용된다. 폴리에틸렌/말레산 무수물 공중합체는 폴리아미드와 HDPE 사이의 접착을 위해 사용된다. HDPE는 연료 중의 알콜에 대한 장벽이고 튜브를 기계적으로 강화시킨다. 폴리에터 에스터 공중합체는 가요성과 내충격성 및 내마모성을 부여하고 액체 예컨대 오일 및 염 용액에 대해 보호한다.

[0004] 실제로, 알콜 장벽을 필요로 하지 않는 몇몇 분야에서, WO 02/14727 A1의 플라스틱 튜브의 주된 기능은 내부 폴리아미드 층 및 외부 폴리에터 에스터 층에 의해 이미 성취되었다. 실제로, 비용 및 복잡성 감소의 이유로, 가능한 한 적은 층(few layer)을 갖는 플라스틱 튜브 및 다른 플라스틱 제품을 갖는 것이 바람직하다.

[0005] 다층 구조물이 갖는 일반적 문제는 상이한 물질들로 이루어진 층들 사이의 접착성이다. 이는 하나 이상의 폴리아미드 층을 포함하는 다층 구조물의 경우에서 전형적이다. 더욱이, 폴리에터 에스터(일반적으로 폴리에스터를 가짐)의 다른 물질, 예컨대 HDPE에 대한 접착성뿐만 아니라 폴리아미드에 대한 접착성도 일반적으로 불량하다. 이런 문제를 극복하기 위해, 종종 소위 접착 층 또는 결합-층(tie-layer)이 사용된다.

[0006] WO 02/14727 A1에서, 폴리아미드 층과 HDPE 층 사이의 연결 층은 접착 층이다. 그러나, 폴리에터 에스터 층과 HDPE 층 사이에는, 비록 접착성 문제가 예상될 수 있지만, 접착 층이 사용되지 않는다.

[0007] 또한 불충분한 접착성 또는 접착성 결여의 동일한 문제가, 열가소성 폴리에스터 및/또는 코폴리에터 에스터가 예컨대 2K-몰딩 부분 및 오버몰딩 부분에서의 폴리아미드와 조합되어야 하는 다른 제품에서도 관찰된다. 또한 코폴리에스터 엘라스토머는 또한 TPE-E로서 및 코폴리에스터 블록 공중합체로서 공지되어 있다. WO 02/14727 A1에서의 폴리에터 에스터 공중합체는 이런 코폴리에스터 엘라스토머이다.

### 발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은 다층 구조물 및/또는 다성분 몰딩 물체에서의 폴리에스터 물질과 폴리아미드 사이에서의 접착성을 증가시키는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은, 중합체 물질과 폴리에스터 물질 사이의 개선된 접착성을 보이며, 중합체 폴리아미드로 구성된 부분 또는 층, 및 폴리에스터 물질로 구성된 제 2 부분 또는 층을 포함하는 다층 구조물 및 다성분 물체를 제공하는 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이런 목적은 본 발명에 따른 방법, 다층 구조물 및 다성분 물체에 의해 성취되며, 이때 폴리에스터 물질은

[0011] (X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터, 및/또는

[0012] (Y) 폴리우레탄 엘라스토머 및 열가소성 폴리에스터

[0013] 를 포함한다.

[0014] 본원에서 열가소성 폴리에스터는, 그의 연화 온도보다 높은 온도에서 가공될 수 있는 임의의 열가소성 폴리에스터일 수 있다. 적합하게는, 상기 열가소성 폴리에스터는 직쇄형 열가소성 폴리에스터 또는 그의 공중합체이다. 본원에서 직쇄형 열가소성 폴리에스터는, 다이카복실산 및 단쇄 다이올로부터 유도된 반복 단위로 본질적으로 이루어진 중합체인 것으로 이해된다. 임의로, 특히 본 발명에 따라 적용가능한 경우, 직쇄형 열가소성 폴리에스터는 또한 우레탄 기로 개질될 수도 있다.

[0015] 이런 직쇄형 열가소성 폴리에스터는 또한 소량의 다른 단위, 예컨대 삼작용성 이상의 알콜 및 삼작용성 이상의 카복실산으로부터 유도된 소량의 단위를 또한 포함할 수 있다. 또한 소량의 다른 반복 단위가 존재할 수도 있다. 광학적 우레탄 기 외에, 직쇄형 열가소성 폴리에스터는 바람직하게는 상기 폴리에스터의 총 중량에 대해 90 중량% 이상의, 다이카복실산 및 단쇄 다이올로부터 유도된 반복 단위로 이루어진다.

[0016] 상기 열가소성 폴리에스터에서, 다이카복실산 및 단쇄 다이올로부터 유도된 반복 단위에 기반한 폴리에스터 및 다른 반복 단위에 기반한 중합체의 공중합체가 또한 사용될 수 있다.

[0017] 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 폴리에스터 공중합체는 코폴리에스터 엘라스토머이다. 상기 코폴리에스터 엘

라스토머는 전형적으로 폴리에스터 경질 블록(E) 및 중합체 연결 블록(S)을 포함하며, 이때 상기 폴리에스터 경질 블록(E)은 다이카복실산 및 단쇄 다이올로부터 유도된 반복 단위에 기반한다.

- [0018] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 선택 (X)의 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터는,
- [0019] (i) 우레탄 연결기를 포함하는 직쇄형 열가소성 폴리에스터, 및/또는
- [0020] (ii) 우레탄 연결기를 포함하는 코폴리에스터 엘라스토머
- [0021] 를 포함한다.
- [0022] 본원에서 (i) 및 (ii)는 우레탄 연결기를 포함하지 않는 열가소성 폴리에스터, 예컨대 코폴리에스터 엘라스토머 또는 직쇄형 열가소성 폴리에스터, 또는 이들의 혼합물과 임의로 블렌딩되며, 이들 코폴리에스터 엘라스토머 및 직쇄형 열가소성 폴리에스터 각각은 임의로 우레탄 연결기를 포함하지 않는다. 또한, 선택 (Y)의 폴리우레탄 엘라스토머와 조합되어 존재하는 열가소성 폴리에스터는 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 직쇄형 열가소성 폴리에스터일 수 있고, 이들 각각은 임의로 우레탄 연결기를 포함하지 않을 수 있다.
- [0023] 특정 실시양태에서, 상기 열가소성 폴리에스터는 폴리우레탄 및 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 직쇄형 열가소성 폴리에스터의 블렌드이다. 폴리우레탄 및 폴리에스터의 이런 블렌딩된 조합물은 접착성 및 기계적 성질의 목적하는 조합에 좌우되어 용이하게 제어 및 최적화될 수 있는 2개의 성분의 비율로 용이하게 배합 및 제조되는 장점을 갖는다.
- [0024] 코폴리에스터 엘라스토머(ii)는 폴리에스터 경질 블록(E) 및 중합체 연결 블록(S) 외에, 우레탄 연결기(U)를 포함한다. 간결하고 이해하기 쉽게 하기 위해, 이런 코폴리에스터 엘라스토머는 본원에서 TPE-EUS로 지칭될 것이다. 구별을 위해, 폴리에스터 경질 블록(E) 및 중합체 연결 블록(S)을 포함하지만 우레탄 연결기를 포함하지 않는 코폴리에스터 엘라스토머는 본원에서 TPE-ES로 지칭될 것이다. 폴리우레탄 엘라스토머는 본원에서 폴리우레탄 경질 블록(U) 및 중합체 연결 블록(S)을 포함하는 열가소성 엘라스토머인 것으로 고려되고, 본원에서 TPU로서 지칭될 것이다. 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터는, 상기 열가소성 폴리에스터가 연결 블록을 포함하지 않는다는 점에서 TPE-EUS와 상이하다. 이런 폴리에스터는 또한 PEU로서 본원에서 지칭될 것이다.
- [0025] TPE-EUS, 특히 직쇄형 TPE-EUS는 기계적 성질 및 접착성의 조합의 관점에서 특히 바람직하다. 일반적으로, 분지형 TPE-EUS는, 과단 성질에서 보다 적은 신율 때문에 바람직하지 않다.
- [0026] 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 중합체 물질, 및 폴리에스터 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하는 폴리에스터 물질을 상호 접착시키는, 본 발명에 따른 방법은,
- [0027] a. 상기 중합체 물질로, 열가소성 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함하며 용융 온도 또는 연화 온도 TA를 갖는 폴리아미드 물질(A)을 선택하는 단계,
- [0028] b. 상기 폴리에스터 물질로, 용융 온도 또는 연화 온도 TB를 가지며,
- [0029] (X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터; 및/또는
- [0030] (Y) 폴리우레탄 경질 블록(U)과 중합체 연결 블록(S)을 포함하는 폴리우레탄 엘라스토머(TPU), 및 열가소성 폴리에스터
- [0031] 를 포함하는 폴리에스터 물질(B)을 선택하는 단계,
- [0032] c. 상기 폴리아미드 물질(A)을 온도 T1으로 가열하고, 상기 폴리에스터 물질(B)을 온도 T2로 가열하되, 이때
- [0033] i. T1이 TA보다 높고, T2가 TB보다 높거나,
- [0034] ii. T1이 TA보다 높고, T2가 TB보다 낮고,  $(T1+T2)/2 > TB$ 이거나, 또는
- [0035] iii. T1이 TA보다 낮고, T2가 TB보다 높고,  $(T1+T2)/2 > TA$ 인 단계,
- [0036] d. T1이 TA보다 높은 경우 상기 폴리아미드 물질(A)을 T1에서 가공하고/하거나 T2가 TB보다 높은 경우 상기 폴리에스터 물질(B)을 T2에서 가공하는 단계,
- [0037] e. 상기 폴리아미드 물질(A)과 폴리에스터 물질(B)을 접촉시킴으로써 상기 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)이 서로 직접 접촉하는 계면 영역(Z)을 형성하는 단계, 및

- [0038] f. 상기 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)을, (A)와 (B) 사이에 직접 접촉을 유지하면서 TA 및 TB보다 낮은 온도로 냉각시키는 단계
- [0039] 를 포함한다.
- [0040] 이 방법에서, 단계 a-b는 단계 c-e에 선행하고, 단계 c-e는 단계 f에 선행하고, 단계 a 및 b는 동시에 또는 개별적으로, 이 순서로 또는 역 순서로 수행될 수 있고, 단계 c, d 및 e는 동시에 또는 개별적으로, 이 순서로 또는 임의의 역 순서로 수행될 수 있다.
- [0041] 전술된 바와 같이, 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터(선택 X)는,
- [0042] i 우레탄 연결기를 갖는 직쇄형 열가소성 폴리에스터(PEU), 및/또는
- [0043] ii 폴리에스터 경질 블록(E), 중합체 연결 블록(S) 및 우레탄 연결기(U)를 포함하는 코폴리에스터 엘라스토머(TPE-EUS)
- [0044] 일 수 있으며,
- [0045] 이들 각각, 즉 PEU(i의 경우) 및 TPE-EUS(ii의 경우)는, 열가소성 폴리에스터, 예컨대 폴리에스터 경질 블록(E) 및 중합체 연결 블록(S)을 포함하는 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 직쇄형 열가소성 폴리에스터와 임의로 블렌딩될 수 있고, 각각 임의로 우레탄 연결기를 포함하지 않을 수 있다.
- [0046] 또한, 폴리우레탄 경질 블록(U) 및 중합체 연결 블록(S)을 포함하는 폴리우레탄 엘라스토머(TPU)와 조합된 열가소성 폴리에스터는 코폴리에스터 엘라스토머 또는 직쇄형 열가소성 폴리에스터, 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 각각 임의로 우레탄 연결기를 포함하지 않을 수 있다.
- [0047] 폴리아미드 물질(A)에서의 폴리아미드 중합체가 용융 온도(TmA)를 갖는 반-결정질 폴리아미드 중합체이거나 또는 이런 반-결정질 중합체를 포함하는 경우, 연화 온도 TA는 그 용융 온도로 표시된다. 폴리아미드 물질(A)에서의 폴리아미드 중합체가 주 유리 전이 온도(TgA)를 갖는 비정질 폴리아미드 중합체로 이루어진 경우, 연화 온도 TA는 그 유리 전이 온도로 표시된다.
- [0048] 유사하게, 폴리에스터 물질(B)에서의 폴리에스터 중합체가 용융 온도(TmB)를 갖는 반-결정질 폴리에스터 중합체이거나 또는 이런 반-결정질 중합체를 포함하는 경우, 연화 온도 TB는 그 용융 온도로 표시된다. 중합체 물질(B)에서의 폴리에스터 중합체가 주 유리 전이 온도(TgB)를 갖는 비정질 중합체로 이루어진 경우, 연화 온도 TB는 그 유리 전이 온도로 표시된다.
- [0049] 바람직하게는, 폴리아미드 물질(A)은 용융 온도(TmA)를 갖는 반-결정질 폴리아미드 중합체를 포함한다. 또한 바람직하게는, 폴리에스터 물질(B)은 용융 온도(TmB)를 갖는 반-결정질 폴리에스터 중합체이다. 이런 바람직한 경우들이 조합되는 경우, 본 발명에 따른 방법의 단계 d는 하기와 같이 나타낼 수 있다:
- [0050] 상기 폴리아미드 물질(A)을 온도 T1으로 가열하고, 상기 폴리에스터 물질(B)을 온도 T2로 가열하되, 이때
- [0051] i. T1이 TmA보다 높고, T2가 TmB보다 높거나,
- [0052] ii. T1이 TmA보다 높고, T2가 TmB보다 낮고,  $(T1+T2)/2 > TmB$ 이거나, 또는
- [0053] iii. T1이 TmA보다 낮고, T2가 TmB보다 높고,  $(T1+T2)/2 > TmA$ 인 단계.
- [0054] 본원에서 전술 및 후술되고 본 발명 전체에 걸쳐 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)의 용융 온도 또는 유리 전이 온도는 시차 주사 열량법(DSC)(2회 수행, 10℃/분)에 의해 결정된 용융 온도 및 유리 전이 온도를 가리킴을 주지해야 한다. 용융 온도는 질소 하에 하기와 같은 온도 프로파일을 이용하여 ASTM D3418-97에 따라 측정된다: 10℃/분의 속도로 실온으로부터 250℃로 가열하고; 물질을 250℃에서 2분간 유지시키고; 그 물질을 10℃/분의 속도로 -100℃로 냉각시키고; 그 물질을 -100℃에서 2분간 유지시키고; 그 물질을 10℃/분의 속도로 250℃로 가열한다. 용융 온도는 상기 제 2 가열에서 상기 용융 범위에 속하며 최대 용융 속도를 보이는 온도로서 결정된다. 유리 전이 온도는, 상기 제 2 가열에서 동일 온도 프로파일을 이용하여 ASTM E 1356-91에 따라 측정되고, 모(parent) 열 곡선의 변곡점에 상응하는, 모 열 곡선의 (시간에 대한) 1차 도함수(derivative)의 피크에서의 온도로서 결정되는 온도인 것으로 본원에서 이해된다. 230℃ 이상의 용융 온도를 갖는 물질의 경우, 250℃의 최대 온도는 300℃로 증가된다. 유사하게, 280℃ 이상의 용융 온도를 갖는 물질의 경우, 250℃의 최대 온도는 350℃로 증가된다.



- [0055] 본 발명에 따른 방법에 의해 포함된 단계들과 관련하여 상기 폴리에스터 물질(B)의 중합체 또는 중합체들 중 하나에서의 우레탄 기의 효과는, 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B) 사이에 보다 우수한 접착성이 수득된다는 것이다. 이런 접착성은, 우레탄 기가 존재하지 않는 상응하는 방법의 경우보다 전형적으로 우수하다. 개선된 접착성은 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B) 사이에 추가의 단속적 접착 층 또는 결합 층을 요구하지 않으면서 성취된다. 한편 열가소성 폴리에스터 및/또는 폴리에스터 엘라스토머를 포함하는 폴리에스터 물질, 이런 폴리에스터 물질로부터 제조된 다층 구조물 및 다성분 물체의 고온 성질은 유지되거나 심지어는 개선된다.
- [0056] 대조적으로, 예컨대 WO 02/14727 A1의 폴리에터 에스터 공중합체의 경우, 이런 양호한 접착성은 본 발명에 따른 방법에 따르지 않고서는 수득되지 않을 것이다.
- [0057] 상기 층 또는 부분(I)을 구성하는 폴리아미드 물질(A)은 열가소성 폴리아미드 중합체 또는 그의 공중합체를 포함한다. 상기 열가소성 폴리아미드는 연화 온도보다 높은 온도에서 가공될 수 있고, 다중 물질 제품의 제조에 적합한, 예컨대 바람직하게는 다층 호스, 다층 튜브, 다층 필름 및 다층 쉬트뿐만 아니라 2K 몰딩 부분(moulded part) 또는 오버몰딩 부분(overmoulded part)에서 사용되는 임의의 폴리아미드 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 특히 직쇄형 열가소성 폴리아미드 및 폴리아미드 엘라스토머가 사용될 수 있다. 적합하게는, 열가소성 폴리아미드는 지방족 또는 반-방향족 폴리아미드의 단독중합체 또는 공중합체이다. 마찬가지로, 상기 열가소성 폴리아미드는 비정질 또는 반-결정질 폴리아미드이다.
- [0058] 적합한 직쇄형 열가소성 폴리아미드의 예는 PA6, PA8, PA10, PA11, PA12, PA46, PA66, PA4T, PA6T, PA8T, PA9T, PA6I, PA612, 및 이들의 임의의 코폴리아미드 및 혼합물이 있다. 바람직하게는, 상기 폴리아미드는 PA6, PA66, PA10, PA10, PA11, PA12 및 PA612, 및 이들의 임의의 공중합체 및/또는 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0059] 폴리아미드 엘라스토머는 전형적으로 반-결정질 폴리아미드 절편으로 이루어진 경질 블록 및 중합체 연질 블록을 포함하는 폴리아미드 중합체이며, 일반적으로 TPE-A로 지칭된다. 마찬가지로, 중합체 연질 블록은 폴리에터 절편으로 이루어진다. 이런 폴리아미드 엘라스토머는 또한 폴리에터아미드 블록 공중합체로서 공지되어 있다. 적합하게는, 상기 코폴리아미드 엘라스토머는 코폴리에터아미드 블록 공중합체이며, 이는 예컨대 아르케마(Arkema)의 상표명 페박스(PEBAX) 또는 테구싸의 상표명 베스트아미드(Vestamid), 및 우베(Ube)의 상표명 우베스타(Ubesta) XPA로서 입수가 가능하다.
- [0060] 바람직하게는 본 발명에 따른 방법뿐만 아니라 다층 구조물 및 다성분 물체서 사용된 폴리아미드 물질(A)은 열가소성 폴리아미드 및/또는 코폴리아미드 엘라스토머(TPE-A)를 포함한다.
- [0061] 폴리아미드 물질(A)은 다른 성분을 포함할 수 있고, 임의로 하나 이상의 다른 중합체 성분 및/또는 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 상기 폴리아미드 물질(A)에 임의로 존재하는 첨가제 및 다른 성분은 다중-물질 제품에서 적합하게 사용되는 임의의 첨가제 또는 성분일 수 있다. 상기 폴리아미드 조성물 내에 포함될 수 있는 첨가제는 폴리아미드 몰딩 조성물 및 적층된 제품, 필름 및 쉬트 제조 분야의 당업자에게 공지된 통상의 첨가제를 포함한다. 적합한 첨가제는, 예컨대 안정화제, 예를 들면 UV 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 착색제, 가공 보조제, 예를 들면 몰드 이형제 및 윤활제, 유동 개선 첨가제, 예를 들면 폴리아미드 올리고머, 내충격성을 개선하는 시약, 충전제, 강화제, 예를 들면 탄소 섬유 및 유리 섬유, 및 난연제, 예를 들면 할로겐 함유 난연제, 할로겐 부재 난연제 및 난연제 시너지스트(synergist)가 있다. 폴리아미드 조성물은 폴리아미드 외에 임의로 중합체를 또한 함유할 수 있다.
- [0062] 강화제는 사출 성형 제품용 조성물에서 종종 사용되며, 다층 제품에서는 단지 매우 이례적으로 사용됨을 주지해야 한다.
- [0063] 바람직하게는 상기 중합체 물질 A는
- [0064] a) 30 내지 100 중량%의 열가소성 폴리아미드 중합체,
- [0065] b) 상기 열가소성 폴리아미드 중합체 외의 기타 중합체 성분 0 내지 25 중량%(상기 b)의 중량%는 상기 열가소성 폴리아미드 및 기타 중합체 성분의 총 중량에 대한 것이다),
- [0066] c) 0 내지 50 중량%의 강화제(reinforcing agent),
- [0067] d) 0 내지 50 중량%의 무기 충전제 및/또는 난연제, 및



- [0068] e) 0 내지 20 중량%의 기타 첨가제
- [0069] 를 포함하며,
- [0070] 상기에서 a), c), d) 및 e)의 중량%는 중합체 물질 A의 총 중량에 대한 것이다.
- [0071] 본 발명에서 사용된 TPE-EUS, TPE-ES 및 TPU에서의 연결 블록은 조성에 있어서 매우 다양한 중합체들로부터 선택될 수 있다. 상기 연결 블록은 예컨대 폴리에터 연결 블록, 폴리에스터 연결 블록, 및/또는 폴리카보네이트 연결 블록을 포함할 수 있다. 폴리에터 연결 블록을 갖는 TPE-EUS는 또한 본원에서 코폴리에터-우레탄-에스터 엘라스토머로서 지칭될 것이다. 폴리에스터 연결 블록을 갖는 TPE-EUS는 또한 본원에서 코폴리에스터-우레탄-에스터 엘라스토머로서, 폴리카보네이트 연결 블록을 갖는 TPE-EUS는 또한 본원에서 코폴리카보네이트-우레탄-에스터 엘라스토머로서 지칭될 것이다.
- [0072] 코폴리에터-우레탄-에스터 엘라스토머의 경우 본원에서 고 융점의 결정질 또는 반-결정질 방향족 또는 반-방향족 폴리에스터의 블록으로 이루어진 경질 절편 및 저 융점의 폴리에터의 블록으로 이루어진 연질 절편을 함유하는 블록 공중합체로서, 이때 상기 경질 절편 및 연질 절편은 우레탄 기 또는 우레탄 연결기로 연결 또는 교번(alternate)될 수 있는 것으로 이해된다. 적합하게는, 상기 코폴리에터-우레탄-에스터 엘라스토머는 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위로 구성된 경질 폴리에스터 절편, 및 폴리글리콜에터(또한 폴리(알킬렌 옥사이드)로 공지됨)로 구성된 연질 절편으로 제조된다. 상기 코폴리에터 에스터 엘라스토머에서 적합한 연질 절편인 폴리(알킬렌 옥사이드)의 예는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 폴리(테트라메틸렌 옥사이드), 및 이들의 랜덤 공중합체 및 블록-공중합체이다. 코폴리에터-우레탄-에스터 엘라스토머뿐만 아니라 이들의 제조는 예컨대 PCT 특허 출원 WO 99/51656에 기재되어 있다.
- [0073] 코폴리에스터-우레탄-에스터 엘라스토머의 경우 본원에서 고 융점의 결정질 또는 반-결정질 방향족 또는 반-방향족 폴리에스터의 블록으로 이루어진 경질 절편 및 저 융점의 폴리에스터 다이올의 블록으로 이루어진 연질 절편을 함유하는 블록 공중합체로서, 이때 상기 경질 절편 및 연질 절편은 우레탄 기 또는 우레탄 연결기로 연결 또는 교번될 수 있는 것으로 이해된다. 적합하게는, 상기 코폴리에스터-우레탄-에스터 엘라스토머는 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위로 구성된 경질 폴리에스터 절편, 및 지방족 다이올 및 지방족 다이카복실산 또는 락톤, 또는 이들의 조합물로 구성된 연질 절편으로 제조된다. 코폴리에스터-우레탄-에스터 엘라스토머뿐만 아니라 그의 제조는 예컨대 유럽 특허 EP 0102115 B1에 기재되어 있다.
- [0074] 코폴리카보네이트-우레탄-에스터 엘라스토머의 경우 본원에서 고 융점의 결정질 또는 반-결정질 방향족 또는 반-방향족 폴리에스터의 블록으로 이루어진 경질 절편 및 저 융점의 폴리카보네이트 함유 중합체 성분의 블록으로 이루어진 연질 절편을 함유하는 블록 공중합체로서, 이때 상기 경질 절편 및 연질 절편은 우레탄 기 또는 우레탄 연결기로 연결 또는 교번될 수 있는 것으로 이해된다. 적합하게는, 상기 코폴리카보네이트-우레탄-에스터 엘라스토머는 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위로 구성된 경질 폴리에스터 절편, 및 지방족 카보네이트로 구성된 반복 단위로 구성된 연질 절편으로 제조된다. 임의로, 상기 연질 절편은 랜덤하게 분포된 지방족 카보네이트의 반복 단위 및 지방족 다이올 및 지방족 다이카복실산으로부터 또는 락톤으로부터 또는 이들의 조합으로부터 유도된 반복 단위로 구성된다. 코폴리카보네이트-우레탄-에스터 엘라스토머뿐만 아니라 그의 제조는 예컨대 유럽 특허 EP 0846712 B1에 기재되어 있다.
- [0075] TPE-ES 및 TPE-EUS의 경질 절편에서의 방향족 다이카복실산은 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 다이카복실산 및 바이페닐 다이카복실산 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 경질 절편은, 방향족 다이카복실산 외에, 기타 다이카복실산 예컨대 지환족 다이카복실산을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 기타 다이카복실산은 소량으로, 즉 상기 경질 블록 중의 다이카복실산의 총 몰량에 대해 50 몰% 미만, 바람직하게는 25 몰% 미만, 보다 바람직하게는 10 몰% 미만으로 존재한다.
- [0076] 상기 지방족 다이올은 예컨대 에틸렌 다이올(또한 에틸렌 글리콜로서 공지됨), 프로필렌 다이올, 부틸렌 다이올(또한 1,4-부탄 다이올로서 공지됨), 헥사메틸렌 다이올, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 경질 절편은 바람직하게는 테레프탈산을 포함하는 방향족 다이카복실산 및 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-부탄 다이올을 포함하는 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위로 구성된다. 보다 바람직하게는, 상기 경질 절편은 테레프탈산 및 1,4-부탄 다이올로 제조된다.
- [0077] 본 발명에서 사용된 열가소성 폴리에스터는, 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 에스터 반복 단위를, 지방족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위와 임의로 조합하여 포함한다. 상기 지방족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위의 몰량은 바람직하게는 열가소성 폴리에스터에서

의 에스터 반복 단위의 총 몰량의 50% 미만, 보다 바람직하게는 25% 미만, 보다 더 바람직하게는 10% 미만이다. 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 에스터 반복 단위의 경우, 상기 TPE-ES 및 TPE-EUS에 대해 상술된 것과 동일한 성분들 및 이들의 바람직한 실시양태가 사용될 수 있다.

- [0078] 바람직하게는, 우레탄 연결기를 포함하지 않는 열가소성 폴리에스터는 PBT 또는 PET이다. 또한 바람직하게는, 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터는 PBT 또는 PET로부터 유도된다.
- [0079] 본 발명에서 사용되는 TPE-EUS 및 TPU는 우레탄 연결기, 즉 PEU를 포함하는 열가소성 폴리에스터와 같은 우레탄 연결기를 포함한다. 우레탄 연결기는 이작용성 이소시아네이트 또는 다이이소시아네이트로부터 유도될 수 있고, 다이이소시아네이트와 예컨대 장쇄 다이올 및 단쇄 다이올과의 반응에 의해 형성될 수 있다. 상기 중합체의 제조에 사용되는 다이이소시아네이트는 약간 소량의 보다 높은 작용성의 이소시아네이트 및/또는 모노작용성 이소시아네이트로 이루어질 수 있다. 다이이소시아네이트는 식  $\text{OCN-R-NCO}$ 로 표시될 수 있다. 우레탄 기는 식  $\text{-O-C(O)-NH-}$ 로 화학적으로 표시된다. 다이이소시아네이트로부터 유도된 우레탄 연결기는 식  $\text{-O-C(O)-NH-R-NH-C(O)-O-}$ 의 구조를 갖는 반복 단위로 표시될 수 있다.
- [0080] 양 식  $\text{OCN-R-NCO}$  및  $\text{-O-C(O)-NH-R-NH-C(O)-O-}$ 에서, R은 지방족 다이라디칼 잔기, 지방족-방향족 다이라디칼 잔기 또는 방향족 다이라디칼 잔기를 나타낼 수 있다.
- [0081] 상기 지방족 다이라디칼 잔기는 선형, 분지형 또는 환형 또는 이들의 조합, 예컨대 바람직하게는 2 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 바이라디칼일 수 있다.
- [0082] 사용될 수 있으며 본 발명에서의 우레탄 연결기가 유도될 수 있는 다이이소시아네이트는 예컨대 방향족 다이이소시아네이트, 예컨대 톨루엔다이이소시아네이트(TDI)(R =  $\text{-C}_6\text{H}_3(\text{-CH}_3)\text{-}$ ), 페닐 다이이소시아네이트(R =  $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ) 및 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트 또는 다이페닐메탄- 다이이소시아네이트(MDI)(R =  $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ), 지방족-방향족 다이이소시아네이트, 예컨대 테트라메틸자일리렌 다이이소시아네이트(TMXDI)(R =  $\text{-(CH}_3)_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3)_2\text{-}$ ), 및 지방족 다이이소시아네이트 예컨대 헥산 다이이소시아네이트 또는 헥사메틸렌- 다이이소시아네이트(HMDI)(R =  $\text{-(CH}_2)_6\text{-}$ ), 사이클로헥산 다이이소시아네이트(CHDI)(R =  $\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-}$ ) 또는 이소포론/다이이소시아네이트(IPDI)(R =  $\text{-C}_6\text{H}_7(\text{-CH}_3)_3\text{-}$ )이다. 바람직하게는, 다이이소시아네이트는 방향족 다이이소시아네이트, 보다 바람직하게는 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(MDI)이다. MDI의 장점은 폴리에스터 물질(B)의 가공 동안 제품의 열적 안정성에 보다 잘 기여한다는 것이다. 본 발명에 따른 방법 및 제품에서 사용되는 중합체 중의 MDI의 장점은 TPE-EUS, 및 TPU 및/또는 PEU를 각각 포함하는 다층 제품 및 다성분 제품 각각의 열적 안정성에 기여하는 것이다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법에서 사용되거나 그로 제조된 층 또는 부분을 포함하는 제품에 존재하는 우레탄 연결기는 넓은 범위에 걸쳐 변하는 양으로 폴리에스터 조성물(B)에 존재할 수 있다. 우레탄 연결기의 양을 계산하기 위해, 반복 단위  $\text{-O-C(O)-NH-R-NH-C(O)-O-}$ 의 구조가 사용될 수 있다. 오히려, 실용적 이유로, 반복 단위가 유도되는 다이이소시아네이트에 대한 화학식을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 계산된 양은 장쇄 및 단쇄 다이올의  $\text{-OH}$  말단 기로부터 유래한 O 및 H 원자는 형식적으로 배제된다. 이렇게 함으로써, 우레탄 연결기는 식  $\text{-O-C-N-R-N-C-O-}$ 로 표시될 수 있다.
- [0084] 폴리에스터 조성물(B)에서의 TPE-EUS, PEU 및 TPU 각각의 함량뿐만 아니라 이들의 우레탄 연결기의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 그 양은 예컨대 TPE-EUS, PEU 및/또는 TPU와 다양한 양의 폴리우레탄 연결기를 포함하지 않는 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 열가소성 폴리에스터를 블렌딩시킴에 의해 변할 수 있다.
- [0085] 놀랍게도, 이러한 매우 적은 함량을 갖는 우레탄 연결기에서도, 접착성에 대한 효과가 관찰된다. 이는 매우 적은 우레탄 함량의 TPE-EUS 및 PEU의 사용, 또는 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 열가소성 폴리에스터와의 블렌드 중의 매우 적은 함량의 TPU의 사용을 가능케 한다. TPE-EUS 및 PEU가 다른 코폴리에스터 엘라스토머 및/또는 열가소성 폴리에스터와 블렌딩되는 경우, TPE-EUS 또는 PEU 그 자체 중의 우레탄 연결기의 양은 접착성에서의 감지가능한 증가가 관찰될 수 있도록 보다 높게 될 필요가 있을 수 있다.
- [0086] 이 효과는 양의 증가와 함께 증가하는 반면, 우레탄 연결기가 보다 더 높은 경우에서, 접착성의 증가는 수평화될 수 있고, 접착성에서의 추가적 증가가 관찰되지 않을 수 있다. 동시에, 하지만 항상 그러한 것은 아니지만, 다른 상대적 성질들이 희생될 수도 있다. 그러므로, 식  $\text{-O-C-N-R-N-C-O-}$ 로 표시되는 우레탄 연결기의 함량은 폴리에스터 물질(B)에서의 중합체 성분의 총 중량에 대해 20 중량% 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상

기 우레탄 연결기는 폴리에스터 물질(B)에서의 중합체 성분의 총 중량에 대해 0.5 내지 15 중량%, 또는 1 내지 10 중량%, 보다 더 바람직하게는 2 내지 6 중량%의 양으로 존재한다.

[0087] 우레탄 연결기의 보다 낮은 최대량의 장점은 폴리에스터의 고온 안정성 및 기계적 성질 및/또는 코폴리에스터 엘라스토머의 저온 가요성이 보다 우수하게 유지되는 것이다.

[0088] TPE-EUS에서의 경질 및 연질 블록의 양, 및 이들의 비도 또한 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 경질 블록의 양은, 그 양이 하기 범위를 벗어날 수도 있지만, 예컨대 20 내지 80 중량% 범위일 수 있고, 연질 절편은 80 내지 20 중량%의 잔량을 구성한다. TPE-EUS가 보다 연질이고 보다 가요성일 필요가 있는 경우, 보다 높은 양의 연질 블록 및 보다 낮은 양의 경질 블록이 존재할 것이다. 경질 및 강성의 TPE-EUS가 요구되는 경우, 그 반대의 경우가 될 것이다. 바람직하게는, 경질 블록의 양은 경질 블록 및 연질 블록의 총 합에 대해 30 내지 70 중량% 범위, 연질 절편은 70 내지 30 중량% 범위에 있고, 보다 바람직하게는 각각 40 내지 60 중량% 및 60 내지 40 중량% 범위에 있다. 명료성을 위해, 이들 중량%에서 우레탄 연결기의 중량 및 양은 포함되지 않음을 주지해야 한다.

[0089] TPE-EUS에서의 연질 블록, 경질 블록 및 우레탄 연결기의 양은 개별적 블록의 길이 및 사용된 다이이소시아네이트의 유형을 변화시킴에 의해 조절될 수 있다. 코폴리에스터 엘라스토머의 제조 분야의 당업자는 일상적 실험에 의해 바람직한 양을 확인할 수 있다.

[0090] 폴리에스터 물질(B)은 바람직하게는 TPE-EUS를 포함한다. 폴리에스터 물질(B)은 여러 가지 중합체들의 혼합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 또 다른 중합체 성분 또는 다른 중합체 성분들 외에 TPE-EUS를 포함한다. 바람직하게는 TPE-EUS는 폴리에스터 물질(B)에서의 중합체 성분의 총 중량에 대해 15 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 90 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 75 중량% 범위의 양으로 본원에서 존재한다.

[0091] 바람직하게는, 다른 중합체는 TPE-ES이다. 바람직한 실시양태에서, 폴리에스터 물질(B)은 1:4 내지 4:1, 보다 바람직하게는 1:2 내지 2:1의 중량 비의 TPE-EUS 및 TPE-ES의 블렌드를 포함하고, 그의 우레탄 연결기의 함량은 폴리에스터 물질(B)에서의 중합체 성분의 총 중량에 대해 2 내지 6 중량% 범위에 있다. TPE-EUS를 또 다른 TPE-E와 블렌딩시킴에 의해, 폴리에스터 엘라스토머의 고온 기계적 성질뿐만 아니라 저온 가요성 모두를 잘 유지하면서 TPE-EUS 단독의 경우보다 더 우수한 접착성이 획득됨이 관찰되었다.

[0092] 바람직하게는 TPE-ES는 코폴리에스터 에스터 엘라스토머이다. 코폴리에스터 에스터 엘라스토머는 널리 사용되며 모든 코폴리에스터 엘라스토머에서의 광범위한 적용분야가 있다. 이들 코폴리에스터 엘라스토머는 열가소성 폴리아미드 및 폴리아미드 엘라스토머에 접착성이 불량한 문제를 가지나, 본 발명에 따라 예컨대 TPE-EUS를 첨가 또는 이와 블렌딩시킴에 의해 이들 물질은 상기 폴리아미드 (공)중합체에 접착될 수 있다.

[0093] 코폴리에스터 에스터 엘라스토머는 본원에서 고 융점 결정질 또는 반-결정질 방향족 또는 반-방향족 폴리에스터의 블록으로 이루어진 경질 절편 및 저 융점 폴리에스터의 블록으로 이루어진 연질 절편을 함유하는 블록 공중합체로 이해된다. 적합하게는, 코폴리에스터 에스터 엘라스토머는 방향족 다이카복실산 및 지방족 다이올로부터 유도된 반복 단위로 구성된 경질 폴리에스터 절편, 및 폴리에틸렌글리콜(또한 폴리(알킬렌 옥사이드)로 공지됨)로 구성된 연질 절편으로 제조된다. 상기 코폴리에스터 에스터 엘라스토머에서 적합한 연질 절편인 폴리(알킬렌 옥사이드)의 예는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 폴리(테트라메틸렌 옥사이드), 및 이들의 랜덤 공중합체 및 블록-공중합체이다.

[0094] 또한 바람직하게는, 코폴리에스터 에스터 엘라스토머에서의 연질 절편은 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)로 구성된다. 코폴리에스터 에스터 엘라스토머 및 그의 제조에 대한 포괄적 기재는 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 12, pages 76-177 (1985)] 및 상기 문헌에 보고된 참고문헌에서 찾을 수 있다.

[0095] 폴리에스터 물질(B)은 전술된 열가소성 폴리에스터, 코폴리에스터 엘라스토머 및 TPU 외에 다른 중합체 성분 및 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 폴리에스터 물질(B)에 임의로 존재하는 첨가제 및 다른 성분은 폴리에스터 물질 또는 그로 제조된 다중-물질 제품에 적합하게 사용되는 임의의 첨가제 또는 성분일 수 있다. 상기 폴리에스터 조성물 내에 포함될 수 있는 첨가제는 폴리에스터 몰딩 조성물 및 적층된 제품, 필름 및 쉬트 제조 분야의 당업자에게 공지된 통상의 첨가제를 포함한다. 적합한 첨가제는, 예컨대 안정화제, 예를 들면 UV 안정화제, 열 안정화제, 항산화제, 착색제, 가공 보조제, 예를 들면 몰드 이형제 및 윤활제, 유동 개선 첨가제, 예를 들면 폴리아미드 올리고머, 내충격성을 개선하는 시약, 충전제, 강화제, 예를 들면 탄소 섬유 및 유리 섬유, 및 난연제, 예를 들면 할로젠 함유 난연제, 할로젠 부재 난연제 및 난연제 시너지스트(synergist)가 있다. 폴리에

스터 조성물은 폴리에스터 및 TPU 외에 임의로 중합체를 또한 함유할 수 있다. 강화제는 사출 성형 제품용 조성물에서 종종 사용되며, 다층 제품에서는 단지 매우 이례적으로 사용됨을 주지해야 한다.

- [0096] 바람직하게는 상기 폴리에스터 물질(B)은
- [0097] a) 30 내지 100 중량%의, 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터, 및/또는 TPU + 열가소성 폴리에스터
- [0098] b) 상기 열가소성 폴리에스터 및 TPU 외의 기타 중합체 성분 0 내지 25 중량%(상기 b)의 중량%는 상기 열가소성 폴리에스터, TPU 및 기타 중합체 성분의 총 중량에 대한 것이다),
- [0099] c) 0 내지 50 중량%의 강화제,
- [0100] d) 0 내지 50 중량%의 무기 충전제 및/또는 난연제, 및
- [0101] e) 0 내지 20 중량%의 기타 첨가제
- [0102] 를 포함하며,
- [0103] 상기에서 a), c), d) 및 e)의 중량%는 폴리에스터 물질(B)의 총 중량에 대한 것이다.
- [0104] 본 발명의 방법에 따른 방법에서, 단계 a-b는 중합체 조성물(A) 및 폴리에스터 조성물(B)이 선택되는 경우 단계 c-e에 선행하고, 여기서 A 및 B가 가열되고, 가공되고, 서로 접촉한 후, 단계 f에서 냉각된다. 이 공정에서, 단계 a 및 b는 동시에 또는 개별적으로, 이 순서로 또는 역 순서로 수행될 수 있다.
- [0105] 또한, 단계 c, d 및 e는 동시에 또는 개별적으로, 이 순서로 또는 임의의 역 순서로 수행될 수 있다. 예컨대, 양 물질 A 및 B는 별개의 압출 장치로 공급될 수 있고, 여기서 상기 물질들은 가열되고, 이어서 압출된 후, 접촉된다. 이러한 가공 순서는 다성분 부분의 2K 사출 성형 또는 다성분 필름 및 스위트의 공압출에 유익하게 적용된다.
- [0106] 다르게는, 상기 두 물질은 부분들로 개별적으로 성형될 수 있고, 이러한 부분들은 서로 접촉된 후, 예컨대 진동 용접 또는 레이저 용접에 의해 함께 열적으로 용접된다.
- [0107] 물질 A 및 B의 용융 온도 또는 연화 온도 TA 및 TB는 각각 넓은 범위에 걸쳐 상이할 수 있다. 물질 A 및 B, 및 이에 사용된 중합체는 유사하거나 상이한 용융 온도를 가질 수 있다.
- [0108] 상기 공정은 물질 조합물에서 유익하게 적용되며, 여기서 TA 및 TB 각각은 150℃ 이상, 보다 바람직하게는 175℃ 이상, 또는 190℃ 이상, 또는 더욱 바람직하게는 200℃ 이상이다. 바람직하게는, TA 및 TB 중 하나 이상은 260℃ 이하, 보다 바람직하게는 240℃ 이하, 보다 더 바람직하게는 220℃ 이하이다.
- [0109] 보다 높은 최소 온도는 상기 방법으로 제조된 제품의 보다 우수한 고온 성질을 유지하게 한다. TA 및 TB 중 하나 이상에서 보다 낮은 최대 용융 온도는 보다 넓은 가공 윈도우(window)를 갖는 가공 용이성 및 우레탄 연결기의 분해 위험성의 감소를 가능케 한다.
- [0110] 중합체의 가열은 여러 가지 방식으로 수행될 수 있으며, 이의 선택은 적용되는 공정의 기능으로 행해질 수 있다. 예컨대 T1이 TA보다 높고 T2가 TB보다 높게 물질을 가열하는 것은 2K 사출 성형 또는 공압출 공정에 유익하게 적용될 수 있다.
- [0111] T1이 TA보다 높고 T2가 TB보다 낮고  $(T1+T2)/2 > TB$ 가 되도록 A 및 B를 가열한 후 이어서 A를 가공하거나, T1이 TA보다 낮고 T2가 TB보다 높고  $(T1+T2)/2 > TA$ 가 되도록 A 및 B를 가열한 후 이어서 B를 가공하는 방법은 상기 물질들 중 하나의 층이 다른 물질 상에 적용되는 공정, 예컨대 필름 캘린더링 공정 또는 부분 오버몰딩 공정에 서 유익하게 적용될 수 있다.
- [0112] 본 발명에 따른 방법에서, T1 및 T2는, TA 및 TB에 대한 요건에 충족되도록 하는 조건 하에 널리 변할 수 있다. 바람직하게는 A 및 B는, T1이 TA보다 0 내지 50℃ 높은 범위로,  $(T1+T2)/2$ 가 TB보다 0 내지 50℃ 높은 범위가 되도록 가열되거나, 또는 T2가 TB보다 0 내지 50℃ 높은 범위로,  $(T1+T2)/2$ 가 TA보다 0 내지 50℃ 높은 범위가 되도록 가열된다. 보다 바람직하게는, 이들 범위 각각은 개별적 기준 온도 TA 또는 TB보다 5 내지 40℃, 또는 10 내지 30℃, 또는 더 바람직하게는 15 내지 25℃ 높게 되도록 한정된다.
- [0113] 본 발명에 따른 방법은 다층 구조물 및/또는 다성분 물체의 제조에 유익하게 적용될 수 있다. 특히 상기 방법은 폴리아미드 물질(A)로 이루어진 제 1 층 또는 부분(I) 및 폴리에스터 물질(B)로 이루어진 제 2 층 또는 부분(II)을 포함하되, 이때 상기 제 1 층 또는 부분(I)과 제 2 층 또는 부분(II)이 계면 영역(Z)을 가로질러 서로



직접 접촉하는 다층 구조물 및/또는 다성분 물체의 제조에 이용될 수 있다.

- [0114] 본 발명에 따른 방법을 이용하여 제조될 수 있는 제품은 다층 호스, 다층 튜브, 다층 필름 및 다층 쉬트와 같은 다층 구조물, 및 2K 몰딩 부분 또는 오버몰딩 부분과 같은 다성분 물체를 포함한다.
- [0115] 삽입된 또는 단속적 접착 또는 결합 층의 제거 결과는, 제조 공정이 단순해지고, 인벤토리(inventory)가 감소될 수 있고, 제조 설정이 보다 단순 및 저렴해지고, 폴리아미드 물질(A) 및 폴리에스터 물질(B)의 조합 성질이 이러한 단속적 접착 또는 결합 층의 성질에 의해 희생될 필요가 없고, 다층 구조물이 보다 얇은 단면으로 제조될 수 있고, 코폴리에스터 층으로의 폴리아미드 부분의 오버몰딩 이전에 또 다른 층을 먼저 적용할 필요가 없다는 중요한 결론을 갖는다.
- [0116] 추가로 후술되는 본 발명에 따른 다층 구조물 및 다성분 물체는, 전술된 본 발명에 따른 방법과 동일한 방식으로 변할 수 있으며 동일한 바람직한 실시양태를 가질 수 있는 많은 공통 파라미터를 갖는다.
- [0117] 또한 본 발명은, 폴리아미드 물질(A)로 이루어진 층(I) 및 폴리에스터 물질(B)로 이루어진 층(II)을 포함하는, 상기 기재된 다층 구조물에 관한 것으로서, 이때 상기 폴리에스터 물질(B)은 전술된 선택 (X) 및 (Y)에 따른 폴리에스터 물질을 포함하고, 바람직하게는
- [0118] (X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터; 및/또는
- [0119] (Y) 폴리우레탄 엘라스토머 및 열가소성 폴리에스터를 포함하고,
- [0120] 이때 상기 중합체 층(I)과 폴리에스터 층(II)이 계면 영역(Z)을 가로질러 서로 직접 접촉하고 접촉되어 있다.
- [0121] 본원에서 X 및 Y 각각의 열가소성 폴리에스터는 바람직하게는 직쇄형 열가소성 폴리에스터 및/또는 코폴리에스터 엘라스토머이고, Y의 경우 임의로 우레탄 연결기를 포함하지만, 이와는 다르게, X의 경우에는 항상 우레탄 연결기를 포함한다.
- [0122] 상기 폴리에스터 층과 폴리아미드 층 사이의 접착성은 예컨대 ASTM 표준 방법 D1876-00e1에 따른 T-박리 시험에 의한 박리 시험으로 측정될 수 있다.
- [0123] 바람직하게는, 본원에서 추가로 후술되는 T-박리 시험으로 측정 시, 층(I) 및 층(II) 사이의 접착성은 0.20 N/mm 이상, 보다 바람직하게는 0.40 N/mm 이상이다.
- [0124] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 다층 구조물은 층(II)과 직접 접촉하며 폴리에스터 물질(C)로 이루어진 제 3 층(III)을 포함하되, 층(II)이 층(I)과 층(III) 사이의 접착 또는 연결 층을 구성한다.
- [0125] 이 실시양태에서 층(I)과 층(III) 사이의 층(II)의 효과는, "외부" 층들에 의해 부여된 다성분 층의 다른 성질들이 잘 유지되면서, 달리 접착되기 매우 어려운 두 물질들인 폴리아미드 층(I)과 폴리에스터 층(III) 사이에 개선된 접착성이 수득된다는 것이다.
- [0126] 폴리에스터 층(III)은 연결 블록 없이 직쇄형 폴리에스터를 임의로 포함하거나 직쇄형 폴리에스터인 폴리에스터, 및/또는 코폴리에스터 엘라스토머, 바람직하게는 코폴리에스터 엘라스토머를 포함한다. 직쇄형 폴리에스터 및/또는 코폴리에스터 엘라스토머의 유형, 조합 및 비의 선택에 의해, 층(III)의 성질, 예컨대 경도는, 층(II)의 존재에 의해 층(I)과 폴리에스터 층(III) 사이의 접착성의 약화 없이 의도대로 조정될 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따른 다층 구조물은 적합하게는 다층 호스, 다층 튜브, 다층 필름 또는 다층 쉬트이다.
- [0128] 본 발명에 따른 다층 구조물은, 상기 다층 구조물이 의도되는 제품의 요구에 따라 많은 양태로 변할 수 있다.
- [0129] 예컨대 층(I) 및 (II), 및 임의적 층 (III)의 두께는 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 상기 층들 각각의 두께는 예컨대 필름의 경우 1  $\mu\text{m}$  정도 또는 그보다 더 적을 수 있을 뿐만 아니라 튜브의 경우 10 mm 정도 또는 그보다 더 클 수 있다. 바람직하게는 상기 두께는 5  $\mu\text{m}$  내지 5 mm, 10  $\mu\text{m}$  내지 2 mm, 25  $\mu\text{m}$  내지 1 mm, 50  $\mu\text{m}$  내지 0.5 mm, 또는 100  $\mu\text{m}$  내지 250  $\mu\text{m}$  범위에 있다.
- [0130] 또한 본 발명은, 폴리아미드 물질(A)로 이루어진 제 1 부분 또는 층(I) 및 폴리에스터 물질(B)로 이루어진 제 2 부분 또는 층(II)을 포함하며 (I) 및 (II) 중 하나 이상이 3차원 부분인 전술된 다성분 물체에 관한 것으로서, 상기 폴리에스터 물질(B)이
- [0131] (X) 우레탄 연결기를 포함하는 열가소성 폴리에스터, 및/또는

- [0132] (Y) 폴리우레탄 엘라스토머(TPU) 및 열가소성 폴리에스터를 포함하며, 이때 상기 (I)과 (II)가 계면 영역(Z)을 가로질러 서로 직접 접촉하고 접촉되어 있다.
- [0133] 또한 본원에서 X 및 Y 각각의 열가소성 폴리에스터는 바람직하게는 직쇄형 열가소성 폴리에스터 및/또는 코폴리에스터 엘라스토머이고, Y의 경우 임의로 우레탄 연결기를 포함하지만, 이와는 다르게, X의 경우에는 항상 우레탄 연결기를 포함한다.
- [0134] 상기 다성분 물체는 적합하게는 2K 몰딩 부분이거나, 또는 폴리아미드 물질(A)로 제조되며 폴리에스터 물질(B)로 적어도 부분적으로 피복된 표면적을 갖는 네트 형상의 바디를 포함하는 오버몰딩 부분이다.
- [0135] 본 발명은 하기 실시예 및 비교예를 이용하여 추가로 예시된다.
- [0136] [실시예]
- [0137] 물질
- [0138] 하기 물질들이 사용되었다.
- [0139] TPE-ES: PBT 경질 블록 및 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG)계 폴리에터 연결 블록을 갖는 TPE-E. 쇼어 D 63, 용융 온도 210℃.
- [0140] TPE-EUS-1: PBT 경질 블록 및 폴리카보네이트 연결 블록 및 MDI에 기반한 우레탄 연결부 5%를 갖는 TPE-E. 쇼어 D 55, 용융 온도 190℃.
- [0141] TPE-EUS-2: PBT 경질 블록 및 폴리카보네이트 연결 블록 및 MDI에 기반한 우레탄 연결부 5%를 갖는 TPE-E. 쇼어 D 55, 용융 온도 195℃.
- [0142] PA: 표준 등급 폴리아미드 6. 용융 온도 220℃.
- [0143] 샘플 제조
- [0144] 상기 물질들을 그대로 또는 표 1에 기재된 비로 블렌딩하여 사용하고, 공-압출하여, PA로 이루어진 2개의 외부 층들 및 TPE-EUS-1, TPE-EUS-2 또는 TPE-E, 또는 TPE-EUS-1 및 TPE-E의 조합물로 이루어진 중간 층으로 구성된 3층 필름을 제조하였다.
- [0145] 공-압출에서는 하기 조건들이 적용되었다. 다층 필름으로의 물질들의 가공은 콜린(Collin) 다층 주조 필름 라인 상에서 수행되었다. 상기 장비는 3개의 압출기(A, B 및 C로 표시. 압출기 B는 사용하지 않음), 공급 블록 및 다이로 구성되었다. 상기 공급 블록은, 채널 B가 차단된 5층 대칭적 A-B-C-B-A 필름 가공기로 구성되었다. 상기 다이는 300 mm 폭 및 0.5 mm 높이의 슬릿 개구를 가졌다. 압출기 A 및 C의 설정은 다음과 같다: A: 외부 층들에 대해 사용되는 3 구역 스크루를 갖는 30/25D 압출기, 및 C: 중심 또는 장벽 층에 대한 3 구역 혼합 스크루를 갖는 30/30D 압출기. 상기 필름은 두 개의 동일한 폴리아미드 층들 사이에 개재된 폴리에스터 층을 갖는 대칭적 A-C-A 적층 필름으로서 제조되었다. 폴리아미드 물질에서(압출기 A) 온도 프로파일은, 온도가 압출기 헤드에서 대략 270℃까지 점진적으로 증가하도록 적용되었다. 폴리에스터 물질에서(압출기 C) 온도 프로파일은, 온도가 압출기 헤드에서 대략 270℃까지 점진적으로 증가하도록 적용되었다. 공급 블록 및 다이는 250℃로 설정되었고, 제조된 포일(foil)의 두께는 약 100  $\mu$ m이었다.
- [0146] 시험: T-박리 시험에 의한 접착성
- [0147] 폴리에스터 층과 폴리아미드 층 사이의 접착성을 측정하기 위해 적용된 방법은 ASTM 표준 방법 D1876-00e1에 따른 T-박리 시험이다. T-박리 시험을, 시험 제어 유닛, 테스트엑스퍼트(testXpert) II, V2.01 소프트웨어 및 100 N, 캡(kap)-Z로드(Load)-셀이 구비된 쾅비크(Zwick) Z010 인장기 또는 유사 장치 상에서 수행하였다. 상기 시험은 주변 온도( $\pm 23^{\circ}\text{C}$ )에서 150 mm/분의 일정 속도로 횡방향으로 이동(traverse displacement)시킴으로써 수행하였다. 측정된 접착력(N)은 시험 샘플의 폭에 대한 보정에 의해 정규화된 접착력(N/mm)으로 정규화되었다.
- [0148] 시험 결과
- [0149] 3-층 필름의 조성 및 그에 사용된 물질과 박리 시험에서 이들 필름을 사용하여 수득된 결과를 표 1에 요약하였다.



[0150] [표 1]

3 층 필름의 조성 및 실시예 I-VI(EX-I 내지 EX-VI) 및 비교예 A(CE-A)에 대한  
박리 시험에서의 결과

	CE-A	EX-I	EX-II	EX-III	EX-IV	EX-V	EX-VI
외부 층(A) PA	100	100	100	100	100	100	100
중심 층(C)							
TPE-ES	100	95	90	75	50	-	-
TPE-EUS-1		5	10	25	50	100	
TPE-EUS-2							100
우레탄 함량(중량%)	0	0.25	0.5	1.25	2.5	5	5
접착력 (N/mm)	0.006 (5)	0.011 (8)	0.017 (3)	0.195 (145)	1.489 (63)	1.306 (43)	1.34 (49)
접착성	-	+/-	+/-	+	++	++	++

[0151]

[0152] 비교예 B 내지 D

[0153] PA 상에서의 TPE-EUS 및 TPE-ES의 오버몰딩

[0154] 오버몰딩 실험을 아르부르크(Arburg) 150 사출 성형기 상에서 수행하였다. 먼저 플레이트를, 폴리아미드-6에 대한 표준 사출 성형기 및 표준 사출 성형 조건을 이용하여 PA 물질로 몰딩하였다. 플레이트의 크기는 120 x 120 x 2 mm이었다. 사출 조건은 다음과 같다: 스크루 온도 설정은 주입구에서 220℃, 다이에서 250℃가 되게 점진적으로 상승시키고, 사출 속도는 150 mm/분이었고, 몰드 온도는 40℃이었고, 보유 시간(holding time)은 1 초이었고, 보유 압력(holding pressure)은 30 bar였다. 오버몰딩 실험에서, PA 플레이트가 기재로서 사용된 경우 몰드 크기를 120 x 120 x 4 mm로 변경한다. PA 플레이트를 몰드의 폐쇄 면에 삽입하고, 그 후 오버몰딩 수지를 PA 플라크(plaque)에 대해 몰딩한다. 오버몰딩 조건은 다음과 같다: 스크루 온도는 주입구로부터 다이로 220℃로부터 250℃로 상승시키고, 주입 속도는 150 mm/분이고, 몰드 온도는 40℃이고, 보유 시간은 5초이고, 보유 압력은 30 bar이다.

[0155] 시험 결과

[0156] 오버몰딩된 플라크의 조성 및 그에 사용된 물질과 이들 플라크를 사용하여 수득된 결과를 표 2에 요약하였다.

[0157] [표 2]

오버몰딩된 플라크의 조성 및 접착 결과

	CE-B	CE-C	CE-D
기재 층	PA	PA	PA
오버몰딩 층	TPE-ES	TPE-EUS-1	TPE-EUS-2
우레탄 함량(중량%)	0	5	5
접착성	없음	없음	없음

[0158]