

# (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 23/00

(11) 공개번호 특1998-087136  
(43) 공개일자 1998년12월05일

(21) 출원번호	특1998-017724
(22) 출원일자	1998년05월16일
(30) 우선권주장	97108014.8 1997년05월16일 유럽(EP)
(71) 출원인	어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엘.피. 칼루자 마이클 이. 미국, 오하이오 44311-1059, 아크론, 388 사우스 메인 스트리트
(72) 발명자	우하디 트라졸라 벨기에, 리에게, 베-4020, 글로에제너, 크바이, 5 호리웅 자크 벨기에, 킬프, 35, 애버뉴 네프 이슴 에른스트 반 벨기에, 1390 그레즈 두아소, 35 뤼 드 뻬띠 사르
(74) 대리인	목영동, 목선영

심사청구 : 없음

## (54) 비극성 열가소성 탄성중합체의 고 빈도 용접 방법

### 요약

본 발명은 탄성중합체가 극성 개질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 비극성 열가소성 탄성중합체의 고 빈도 용접 방법에 관한다. 또한 본 발명은 상기 방법으로 얻을 수 있는 조형품에 관한다.

### 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적당한 개질제를 포함하는 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물의 고 빈도 용접 방법에 관한다. 또한 본 발명은 본 발명 방법으로 얻을 수 있는 조형품에 관한다.

열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 및 완전히 가교결합되거나 부분적으로 가교결합된 또는 가교결합되지 않은 올레핀계 고무 및/또는 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 및/또는 이의 할로겐화된 유도체를 포함하는 종래의 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물은 임의로 통상적인 첨가제의 존재 하에 접착제를 사용하여 단지 함께 접착될 수 있거나 핫 에어 또는 핫 플레이트 방법으로 열 용접되어야한다. 이들 종래의 방법은 접착 방법에서는 접착 표면을 개질시킬 필요(예를들어 초벌칠, 코로나 처리, 에칭등), 적당한 접착제들의 선택 그리고 핫 에어 및 핫 플레이트 방법에서는 상대적으로 느린 속도, 표면을 태우지 않고 적당하게 용접시키기 위한 온도 조절의 어려움과 같은 몇가지 단점이 있다.

그러나 고 빈도 용접은 이들 열가소성 탄성중합체로는 실행할 수 없다. 그러나, 공업상 이들 열가소성 탄성중합체를 고 빈도 용접 방법에 접근가능하도록 만들 필요가 있다.

고 빈도 용접 방법은 널리 공지되어 있으며 물질을 함께 열-밀봉하는 정립된 방법으로서 용이하게 실시할 수 있다. 상기 방법은 적절한 접착이 필요한 팽창용품(보트, 컨테이너, 구명선, 오일-북등), 자동차 부품, 자동차 보조물, 사무용품 및 학용품, 텐트장비, 방수복, 포장품과 같은 다수의 공업 분야에서 다른 다수의 목적으로 사용된다.

제US-A-4,728,566호는 하나 이상의 표면층이 이에 HF-결합되어 있는 중합체 발포체를 포함하는 복합재료 제품에 관한 것인데 여기서 HF-결합은 상기 발포체 및 상기 표면층 사이에 HF-결합가능한 중합체 필름에 의하여 행해지고 상기 HF-결합가능한 중합체 필름은 카본 모놀사이드-함유 올레핀 공중합체를 포함하고 및 상기 중합체 발포체는 여러 가지 발포된 중합체로 이루어진 그룹에서 선택된다. 표면층은 중합체, 섬유, 가죽, 셀룰로즈 제품, 나무, 유리 물질, 금속 포일, 종이 및 발포체 및 하나 이상의 ECO, ECOAA, ECOMAA 및 ECOVA를 포함하는 HF-결합가능한 중합체 필름을 포함하는 그룹에서 선택된다.

제US-A-2,667,437호는 고정된 전도성 중합체로 덮힌 한쌍의 핫 전극에 두 가지의 개질되지 않은 비극성

열가소성물질을 노출시켜 이들을 열-용접하는 방법을 기술하고 있다.

제US-A-4,268,388호는 제US-A-2,667,437호에 기술된 것과 거의 동일한 용접-방법에 관한다.

제US-A-3,336,173호는 HF-용접가능한 제품을 얻기 위하여 비극성 열가소성 물질에 폴리아미드를 가하는 것에 대하여 기술하고 있는데 비극성 열가소성 물질 및 극성 폴리아미드의 상용성 부족으로 인한 배합물의 매우 빈약한 특성은 고려하지 않고 있다.

제EP-A-0 028 106호는 염소화된 PE/클로로설폰화된 PE에 HF-용접 촉진제로서 특정한 역청질 석유 분급물을 사용하는 것에 대하여 기술하고 있다.

이용할 수 있는 선행기술은 비극성 열가소성 탄성중합체가 고빈도 용접 방법에 의하여 어떻게 용접될 수 있는지는 제시하고 있지 않다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

이제 놀랍게도 효과량의 상용성 극성 개질제를 상기 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물에 가한 후에 종래의 고 빈도 용접 방법에 의하여 비극성 열가소성 탄성중합체들을 함께 용접시킬 수 있음이 밝혀졌다.

상용성이란 중합체 즉 열가소성 탄성중합체의 전체적인 물리적 특성을 유지하기 위하여 개질제가 중합체-매트릭스와 혹종의 상호작용을 갖는 것을 의미한다.

열가소성 탄성중합체는 필름, 시트, 보드, 압출된 제품, 성형 또는 취입성형된 부품등과 같은 혹종의 조형품의 형태일 수 있을 것이다.

상세하게, 본 발명은 비극성 열가소성 탄성중합체가 개질제로서 (i)관능화된 중합체 및 폴리아미드의 총 중량을 기준으로 하여 약 10-90 중량%의 관능화된 중합체와 약 90-10 중량%의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체 또는 (ii)(i)에 기술한 양의 관능화된 중합체 및 폴리아미드 또는 (iii)(i) 및 (ii)의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 비극성 열가소성 탄성중합체의 고 빈도 용접 방법에 관한다. 관능화된 중합체가 관능화된 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.3 중량% 이상의 하나 이상의 관능 그룹-함유 단량체를 함유하는 것이 바람직하다.

효과적인 양으로서 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물 100 중량부 당 3 중량부 이상의 (i),(ii) 또는 (iii)을 가하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 7중량부 이상의 (i),(ii) 또는 (iii)을 가한다. 대부분 비극성 열가소성 탄성중합체 100 중량부당 60 중량부 이하, 더 바람직하게는 40 중량부 이하의 (i),(ii) 또는 (iii)을 가하는 것이 충분하다.

비극성 열가소성 탄성중합체는 바람직하게는 (A)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 또는 (b)완전히 가교결합되거나 부분적으로 가교결합된 또는 가교결합되지 않은 올리펜계 고무 및 임의로 (c)통상적인 첨가제 ; (B)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체와 임의로 화합된 (b)스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 및/또는 할로겐화된 이의 유도체 또는 (c)통상적인 첨가제 및 (C)(A) 및 (B)의 혹종의 배합물에서 선택된다.

본 발명에서 비극성 열가소성 탄성중합체 또는 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물은 임의의 첨가제를 포함하는 열가소성 탄성중합체 조성물을 의미한다.

구체적으로, 본 발명은 관능화된 중합체가 관능화된 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.3 중량% 이상의 하나 이상의 관능 그룹-함유 단량체를 함유하는 것을 조건으로, 하기 100 중량부의 (A), (B) 또는 (C)에 (i)관능화된 중합체 및 폴리아미드의 총 중량을 기준으로 하여 약 10-90 중량%의 관능화된 중합체와 약 90-10 중량%의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체 또는 (ii)(i)에 기술한 양의 관능화된 중합체 및 폴리아미드 또는 (iii)(i) 및 (ii)의 혼합물에서 선택된 3중량부 이상의 극성 상용성 첨가제를 가하는 것을 특징으로 하며, (A)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 또는 (b)완전히 가교결합되거나 부분적으로 가교결합된 또는 가교결합되지 않은 올리펜계 고무 및 임의로 (c)통상적인 첨가제 ; (B)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체와 임의로 화합된 (b)스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 및/또는 할로겐화된 이의 유도체 또는 (c)통상적인 첨가제 및 (C)(A) 및 (B)의 혹종의 배합물을 포함하는 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물의 제품 또는 제품들의 고 빈도 용접 방법에 관한다.

비극성 열가소성 탄성중합체 (A), (B) 또는 (C)에 바람직한 (i),(ii) 또는 (iii)의 양은 상기 언급되어 있다.

### 발명의 구성 및 작용

#### 1. 열가소성 탄성중합체

##### (i) 열가소성 탄성중합체(A)

폴리올레핀:

본 발명 조성물 (A), (B) 또는 (C)에 사용하기 적당한 폴리올레핀은 열가소성 정질 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 이들은 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 5-메틸-1-헥센, 이들의 혼합물 및 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트와 이들의 공중합체와 같이  $C_{2-7}$ 을 갖는 모노올레핀 단량체로부터 제조된다.

그러나  $C_{3-6}$ 을 갖는 단량체들이 바람직하고 프로필렌이 바람직하다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때 폴리프로필렌은 프로필렌의 단독중합체 및 약 1-20 중량%의 에틸렌 및/또는  $C_{4-16}$ 의  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 함유할 수 있는 폴리프로필렌의 리액터 공중합체 및/또는 랜덤 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함

한다. 폴리프로필렌은 고 정질 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌일 수 있다. 본 발명의 실시예에 시판되는 폴리올레핀을 사용할 수 있을 것이다. 본 발명에 관하여 사용할 수 있는 추가의 폴리올레핀은 고밀도, 저밀도, 선형 저밀도, 매우 저밀도의 폴리에틸렌 및 에틸렌과 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트의 공중합체이다.

상기 언급한 폴리올레핀은 종래의 Ziegler/Natta 촉매 시스템 또는 메탈로센을 베이스로 하는 촉매 시스템에 의하여 제조될 수 있다.

유용한 조성물(A)를 제공하는 것으로 밝혀진 폴리올레핀의 양은 폴리올레핀(a) 및 고무(b)의 총량이 폴리올레핀(a), 고무(b) 및 임의의 첨가제(c)의 총량을 기준으로 하여 약 35 중량% 이상인 것을 조건으로 일반적으로 약 8-90 중량%이다. 폴리올레핀의 함량은 바람직하게는 약 10-60 중량%일 것이다.

열가소성 탄성중합체 조성물(B)에 임의로 사용할 수 있는 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체는 상기 언급한 것과 동일한 폴리올레핀으로부터 선택된다. 조성물(B)에 사용되는 폴리올레핀의 양은 조성물(B)의 총량을 기준으로 하여 약 60 중량% 이하일 수 있다.

올레핀계 고무: 적당한 모노올레핀 공중합체 고무는 바람직하게는 하나 이상의 폴리엔 통상적으로는 디엔과 공중합된 둘 이상의  $\alpha$ -올레핀 비극성 고무상 공중합체를 포함한다. 포화 모노올레핀 공중합체 고무, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무(EPDM)를 사용할 수 있다. EPDM 고무와 같은 불포화 모노올레핀 고무가 더 적당하다. EPDM은 에틸렌, 프로필렌 및 컨주게이팅되지 않은 디엔의 삼중합체이다. 만족할만한 컨주게이팅되지 않은 디엔은 5-에틸렌-2-노보넨(ENB); 1,4-헥사디엔; 5-메틸렌-2-노보넨(MNB); 1,6-옥타디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 1,3-싸이클로펜타디엔; 1,4-싸이클로헥사디엔 및 싸이클로펜타디엔(DCPD)을 포함한다.

부틸 고무 또한 본 발명 조성물에 유용하다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때 부틸 고무는 이소올레핀 및 컨주게이팅된 모노올레핀의 공중합체, 컨주게이팅된 모노올레핀을 함유하거나 함유하지 않는 이소올레핀, 디비닐 방향족 단량체의 삼중합체 및 이러한 공중합체 및 삼중합체의 할로겐화된 유도체를 포함한다.

유용한 부틸 고무 공중합체는 다량의 이소올레핀 및 소량의, 통상적으로 약 30중량% 미만의 컨주게이팅된 멀티올레핀을 포함한다. 바람직한 공중합체는 이소부틸렌과 같은 약 85-99.5 중량%의  $C_{4-7}$  이소올레핀 및 약 이소프렌, 부타디엔, 디메틸 부타디엔 및 피페릴렌과 같은 15-0.5 중량%의  $C_{4-14}$ 의 멀티올레핀을 포함한다. 본 발명에 유용한 시판 부틸 고무, 클로로부틸 고무, 브로모부틸 고무는 이소부틸렌 및 할로부틸-유도체를 위해 약 3% 미만의 할로겐을 함유하는 소량의 이소프렌의 공중합체이다. 기타의 부틸 공중합체 및 삼중합체 고무는 제US-A-4 916 180호의 명세서에 예시되어 있다.

본 발명의 올레핀계 고무의 범주에 드는 또다른 적당한 공중합체는 파라-알킬스티렌 및  $C_{4-7}$  이소모노올레핀의 공중합체, 바람직하게는 이의 할로겐화된 유도체이다. 공중합체, 주로 파라-알킬스티렌내 할로겐의 양은 약 0.1-10 중량%이다. 바람직한 예는 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌의 브롬화된 공중합체이다. 이들 공중합체에 대하여는 제US-A-5 162 445호에 더 완전히 기술되어 있다.

본 발명에 적당한 또다른 올레핀계 고무는 천연고무이다. 천연고무의 주요 구성성분은 선형 중합체인 시스-1,4-폴리이소프렌이다. 이것은 통상적으로 발연시트 및 크레이프의 형태로 시판된다. 합성 폴리이소프렌을 또한 사용할 수 있다. 또 폴리부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔-공중합체 고무 또한 사용할 수 있다.

단일한 올레핀계 고무보다는 상기한 종류의 올레핀계 고무의 배합물을 사용할 수 있다.

또다른 적당한 고무는 니트릴 고무이다. 니트릴 그룹-함유 고무의 예에는 에틸렌 불포화 니트릴 화합물 및 컨주게이팅된 디엔을 포함하는 공중합체 고무를 포함한다. 또한 공중합체 고무는 공중합체 고무의 컨주게이팅된디엔 단위가 할로겐화된 것일 수 있을 것이다.

에틸렌 불포화 니트릴 화합물의 구체적인 예에는 아크릴로니트릴,  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴,  $\alpha$ -플루오로아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 포함된다. 이들 중에서 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

컨주게이팅된 디엔의 예에는 1,3-부타디엔, 2-클로로부타디엔 및 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌)이 포함된다. 이들 중에서 부타디엔이 특히 바람직하다.

특히 바람직한 니트릴 고무는 약 10-50%의 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔의 공중합체를 포함한다.

본 발명에 관한 다른 적당한 고무는 폴리클로로프렌 고무와 같은 폴리클로린화된 부타디엔을 베이스로 한다. 이들 고무는 Neoprene<sup>TM</sup> 및 Bayprene<sup>TM</sup>이란 상표명하에 시판된다.

본 발명 조성물의 제조시, 조성물(A)내 올레핀계 고무의 양은 폴리올레핀(a), 고무(b) 및 임의의 첨가제(c)의 중량을 기준으로 하여 폴리올레핀(a) 및 고무(b)의 총량이 약 35 중량% 이상이 되는 것을 조건으로 하여 일반적으로 약 70-10 중량%이다. 올레핀계 고무의 함량은 약 50-10 중량%일 것이다.

#### (ii) 열가소성 탄성중합체(B)

열가소성 탄성중합체(B)는 임의로 완전히 또는 부분적으로 수소화되는 컨주게이팅된 디엔과 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 또는 이들의 혼합물이다. 일반적으로 이러한 블록 공중합체는 블록 공중합체를 기준으로 하여 약 10-50 중량%, 더 바람직하게는 약 25-35 중량%의 스티렌 및 약 90-50 중량%, 더 바람직하게는 약 75-35 중량%의 컨주게이팅된 디엔을 함유할 수 있을 것이다. 그러나 약 30 중량%의 스티렌 및 약 70 중량%의 컨주게이팅된 디엔을 함유하는 블록 공중합체가 가장 바람직하다. 컨주게이팅된 디엔은 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물에서 선택된다. 이들 블록 공중합체는 업계에 공지되어 있고 시판되고 있다.

임의로 블록 공중합체는 폴리올레핀 또는 통상적인 첨가제 또는 이들의 혼합물과 추가적으로 화합될 수 있을 것이다. 따라서, 열가소성 탄성중합체(B)는 블록 공중합체(a) 및 (b)의 총중량을 기준으로 하여 약 60 중량% 이하의 (b)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 또는 첨가제 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 열가소성 폴리올레핀은 열가소성 탄성중합체(A)의 상황에서 상기 언급한 것들에서 선택된다.

### (iii) 열가소성 탄성중합체(C)

하기 언급하는 개질제로 개질될 수 있는 또다른 열가소성 탄성중합체는 폴리올레핀, 고무 및 임의로 첨가제를 포함하는 열가소성 탄성중합체(A)와 블록 공중합체, 임의로 폴리올레핀 및/또는 첨가제를 포함하는 열가소성 탄성중합체(B)의 배합물이다.

바람직한 배합물(C)은 (A) 및 (B)의 총량을 기준으로 하여 각각 약 5-95 중량%의 (A) 및 약 95-5 중량%의 (B)를 함유한다. 이들 배합물은 업계에 공지된 통상적인 배합-공정으로 제조할 수 있다.

## II. 첨가제

폴리올레핀, 고무 및 공중합체 성분 외에, 본 발명 조성물(A) 및 (B)는 경화제를 포함하고 보강 및 비보강 충전재, 가소제, 산화방지제, 안정화제, 고무 가공 오일, 증량제 오일, 윤활제, 블록킹방지제, 대전방지제, 왁스, 발포제, 안료, 난연제 및 고무 합성 업계에 공지된 기타 가공 보조제를 또한 포함할 수 있을 것이다. 이러한 첨가제는 폴리올레핀(a), 고무(b) 및 첨가제(c) 총 조성물의 약 65 중량% 이하를 구성할 수 있다. 이용할 수 있는 충전재 및 증량제는 칼슘 카보네이트, 진흙, 실리카, 탈크, 티타늄 디옥사이드, 카본 블랙등과 같은 종래의 무기물을 포함한다. 고무 가공 오일은 일반적으로 파라핀계, 나프텐계 또는 석유 분급물에서 유도된 방향족 오일이다. 오일은 조성물에 존재하는 특정 고무 또는 고무들과 함께 통상적으로 사용되는 것들에서 선택된다.

## III. 개질제

본 발명에 따라 개질제로서 사용되는 관능화된 중합체는 관능화된 폴리올레핀 또는 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 관능화된 블록-공중합체에서 선택된다. 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 관능화된 블록-공중합체에서 컨주게이팅된 디엔은 수소화되거나 수소화되지 않거나 부분적으로 수소화될 수 있을 것이다.

열가소성 탄성중합체내 관능화된 중합체 및 폴리아미드 공중합체의 존재는 열가소성 탄성중합체 및 특히 상기 언급한 것들의 용접가능성을 현저하게 개선시킨다. 관능화된 중합체 및 폴리아미드 공중합체는 관능화된 중합체 및 폴리아미드를 축합 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 형태의 반응은 당업자에 공지되어 있다(F. Ide 및 A. Hasegawa, J. Appl. Polym. Sci., 18(1974) 963 ; S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda 및 M. Aoyagi, Polym. Networks Blends, 1(1991) 51 ; S.J. Park, B.K. Kim 및 H.M. Heong, Eur. Polym. J., 26(1990) 131). 이들 참고문헌에 기술된 반응은 아래 언급하는 다른 관능화된 중합체에 용이하게 적용할 수 있다.

관능화된 폴리올레핀의 폴리올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 4-메틸-1-펜텐과 같은 알파-올레핀 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체일 수 있다. 폴리올레핀 중에서는 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 및 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 프로필렌-에틸렌 랜덤 또는 블록 공중합체 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA) 및 및 Zn- 및 Na-함유 염과 같은 이들의 이온성 유도체 및 EMA와 같은 에틸렌-(메트)아크릴레이트 공중합체가 바람직하다.

전통적으로 음이온성 중합에 의하여 제조되고 컨주게이팅된 디엔이 할로겐화되거나 할로겐화되지 않거나 부분적으로 할로겐화될 수 있는 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체에서 컨주게이팅된 디엔은 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물에서 선택된다. 구체적인 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌 블록 공중합체는 SBS, SIS, SIBS, SEBS 및 SEPS 블록 공중합체이다.

관능화된 중합체는 그래프팅 또는 공중합에 의하여 합체된 하나 이상의 관능 그룹을 함유한다. 본 발명에 사용되는 관능화된 중합체는 바람직하게는 상기 언급한 바와 같이 폴리올레핀 또는 블록 공중합체에서 선택된 중합체 주쇄 상에서 한 종류 이상의 관능 그룹-함유 단량체를 그래프팅시켜 얻어지는 것들이다. 그러나 한 종류의 관능 그룹-함유 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

관능 그룹-함유 단량체는 카복실산, 디카복실산, 이들의 무수물과 같은 유도체, 옥사졸린- 또는 에폭시-그룹 함유 단량체 또는 아미노- 또는 하이드록시-그룹 함유 단량체에서 선택된다.

하나 또는 둘의 카복시산을 함유하는 단량체들의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산 또는 이들의 유도체와 같이 분자 당 C<sub>3-20</sub>을 갖는 것들이 있다.

분자 및 이들의 무수물(존재할 경우) 당 C<sub>4-10</sub>을 갖는 불포화 디카복실산 단량체는 바람직한 그래프팅 단량체이다. 이들 그래프팅 단량체는 예를들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 싸이클로헥스-4-엔-1,2-디카복실산, 바이싸이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복실산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 알릴-숙신산 무수물, 4-메틸싸이클로헥스-4-엔-1,2-디카복실산 무수물 및 바이싸이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복실산 무수물을 포함한다.

옥사졸린-그룹 함유 단량체의 예에는 옥사졸, 리시놀옥사졸린 말레이네이트, 비닐옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린등이 있다.

에폭시-그룹 함유 단량체의 예에는 6이상, 바람직하게는 7의 탄소 원자를 함유하는 불포화 카복실산 에스테르의 에폭사이드가 있다. 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타아크릴레이트가 특히 바람직하다.

아미노-그룹 함유 단량체의 예에는 상기 언급한 바와 같은 불포화 카복실산 무수물과 1차 및/또는 2차 디아민의 반응-생성물이 있다.

하이드록시-그룹 함유 단량체의 예에는 상기 언급한 바와 같은 불포화 카복실산 무수물과 1차 또는 2차 아미노-알콜(1차 또는 2차 아민)의 반응 생성물이 있다.

얻어지는 관능화된 중합체내에 아민 또는 하이드록시 그룹이 존재하는 경우 이러한 형태의 관능 중합체를 폴리아미드와 결합시키기 위하여 디이소시아네이트와 같은 커플링제가 필요할 수 있을 것이다.

여러 가지 공지된 방법을 사용하여 염기성 중합체에 그래프팅 단량체를 그래프트시킬 수 있다. 예를 들어, 이것은 라디칼 개시제를 함유하거나 함유하지 않는 용매의 존재 또는 부재하에 약 15~300°C의 고온에서 그래프팅 단량체 및 중합체를 가열시켜 수행할 수 있다. 또다른 비닐 단량체가 그래프팅 반응시 존재할 수 있을 것이다. 이 반응에 사용할 수 있는 적당한 용매에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠 및 쿠엔이 포함된다. 사용할 수 있는 적당한 라디칼 개시제에는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필-벤젠 하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드 및 메틸에틸 케톤 퍼옥사이드가 포함된다.

관능화된 중합체는 또한 폴리올레핀과 관련하여 상기 언급한 단량체와 관능 그룹-함유 단량체의 공중합에 의하여 제조할 수 있다.

따라서 얻어지는 관능화된 중합체에서, 관능 그룹-함유 단량체의 양은 관능화된 중합체의 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.3-10 중량%, 더 바람직하게는 0.3-5 중량%, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 이상이다.

폴리아미드는 바람직하게는  $\epsilon$ -카프로락탐, 아미노카프로산, 에난토락탐, 7-아미노헵타노산, 11-아미노운데카노산 등의 중합체 또는 디아민(이글테렌, 부탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, m-크실렌디아민등)과 디카복실산(이글테렌, 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 세바산, 도데칸이염기산, 글루타르산등)의 다중축합으로 얻은 중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 배합물에서 선택된다. 구체적인 예에는 지방족 폴리아미드 수지(이글테렌, 폴리아미드 4.6, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6, 폴리아미드 6.10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 폴리아미드 6.12) 및 방향족 폴리아미드 수지(이글테렌, 폴리(헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드), 폴리(헥사메틸렌 이소프탈아미드), 크실렌-그룹 함유 폴리아미드 및 무정질 폴리아미드)가 포함된다. 이들 중에서 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6 및 폴리아미드 12가 바람직하다.

이처럼 관능화된 중합체 및 폴리아미드의 공중합체를 먼저 제조한 다음 가공 전에 열가소성 탄성중합체 조성물과 용융-혼합하거나 건조-배합시킬 수 있음을 인지하여야 한다. 이와는 다르게, 관능화된 중합체 및 폴리아미드와 열가소성 탄성중합체 조성물을 한단계로 용융 혼합시킬 수 있다. 이러한 용융-혼합은 열가소성 탄성중합체의 제조시 다운 스트림 상에서 또는 Banbury, 싱글 또는 더블 스크류 압출기내 두 번째 패스에서 제조될 수 있다.

관능화된 중합체의 양은 바람직하게는 약 20-70 중량%이고 폴리아미드의 양은 약 80-30 중량%이다. 그러나 가장 바람직하게는 관능화된 중합체의 양은 약 30-60 중량%, 폴리아미드의 양은 약 70-40 중량%인데 이러한 양 모두는 관능화된 중합체 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로 한 것이다.

공중합체로서 또는 상기 언급한 바와 같은 아직 그래프트되지 않은 반응물로서 탄성중합체에 가해질 경우 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 반응에 의하여 얻을 수 있는 공중합체의 양 및 관능화된 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌 블록-공중합체(수소화되거나 수소화되지 않거나 부분적으로 수소화됨) 및 열가소성 탄성중합체내 폴리아미드(TPE)의 반응에 의하여 얻을 수 있는 공중합체의 양은 상기 정의한 바와 같은 비극성 열가소성 탄성중합체 (A), (B) 또는 (C) 100 중량부당 3 중량부[(i),(ii) 또는 (iii)] 이상이다.

상기 기술한 조성물의 가공 및 특정 개질된 용접가능한 열가소성 탄성중합체의 제조에 관한 것은 그 내용이 본원에 참고문헌으로 완전히 포함되어 있는 제W0-A-95/26380호에 언급되어 있다.

#### IV. 고 빈도 용접

중합체의 고 빈도 용접 기술은 업계에 널리 공지되어 있다. 추가의 정보에 대하여는 이미 출판된 문헌 예를들어 1986년 독일 함부르크 Herfurth GmbH(편집자)가 펴낸 U.W. Rische의 Hochfrequenzschweißen in der Kunststofftechnik 및 본원에 인용된 참고문헌들에 언급되어 있다.

본 발명 방법은 필름(두께 300  $\mu$ m), 시트(두께 300  $\mu$ m-2mm), 보드(두께 약 2mm 이상), 압출된 프로파일/호스, 성형 또는 취입성형된 부품 또는 흑종의 기타 형태의 제품의 표면을 영구적으로 함께 용접하는데 유리하게 사용할 수 있다.

본 발명은 다음 실시예를 참고로 하면 보다 잘 이해가 될 것인데 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이지 한정하려는 의도는 아니다.

#### (V. 실시예)

본 실시예에서는 다음 약어를 사용하였음 :

S 211-55 : 경도 55를 갖는 Santoprene™ 고무(폴리프로필렌 및 완전히 경화된 EPDM 및 통상적인 경화제), 미국, 아크론, 어드밴스트 엘라스토머 시스템즈

MHA-PP : 1.5 중량%의 그래프트된 그래프트된 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 폴리프로필렌

Ultramid™ B3 : 폴리아미드 6(BASF)

Kraton™ G 1650 : 약 27%의 스티렌을 함유하는 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 블록 공중합체(Shell)

Kraton™ G 1901 : 말레산 무수물 그래프트된 SEBS 고무(약 2 중량%의 말레산 무수물 및 약 30 중량%의 스티렌)

Flexon™ 876 : 가공 오일(Esso)

표준 고 빈도 장치(예를 들어 Schwalbach 또는 Herfurth GmbH, 모두 독일)를 사용하여 샘플들의 용접을 행하였다.

용접에 다음 조건을 사용하였다 :

빈도 : 27.120 MHz

총 에너지 : 5 kW

용접 시간 : 8 sec

냉각 시간 : 10 sec

용접된 샘플(압출된 스트립)들은 2mm의 두께를 가졌다.

다음의 100% 응집은 필링 테스트시 용접된 시트의 접촉면 상에서 분리가 일어나지 않으나 용접된 시트 중 하나 또는 둘다에서 인열이 일어남을 의미한다.

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
	중량%	중량%	중량%	중량%
Santoprene™ 211-55	80	86	90	94
MHA-PP	10	7	5	3
Ultramid B3	10	7	5	3
고 빈도 용접 결과	100% 응집	100% 응집	100% 응집	100% 응집 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> 두번의 고 빈도 용접 사이클을 적용하여 얻은 100% 응집임.

실시예 5:

[표 2]

Kraton™ G 1650	41.5 중량%
Flexon 876	16.6 중량%
CaCO <sub>3</sub>	24.9 중량%
Kraton™ G 1901	5 중량%
Ultramid™ B3	12 중량%
총	100 중량%

이러한 일반적인 SEBS 화합물에 대해서 행한 고 빈도 용접(표 2)은 우수한 계면 결합을 보이고 결합부가 아닌 열가소성 탄성중합체 부분에 인열이 일어났다.

### 발명의 효과

이제 놀랍게도 효과량의 상용성 극성 개질제를 상기 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물에 가한 후에 종래의 고 빈도 용접 방법에 의하여 비극성 열가소성 탄성중합체들을 함께 용접시킬 수 있음이 밝혀졌다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

효과량의 극성 개질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 비극성 열가소성 탄성중합체 조성물을 포함하는 제품 또는 제품들의 고 빈도 용접 방법.

#### 청구항 2

관능화된 중합체가 관능화된 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.3 중량% 이상의 하나 이상의 관능 그룹-함유 단량체를 함유하는 것을 조건으로, (i)관능화된 중합체 및 폴리아미드의 총 중량을 기준으로

하여 약 10-90 중량%의 관능화된 중합체와 약 90-10 중량%의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체 또는 (ii)(i)에 기술한 양의 관능화된 중합체 및 폴리아미드 또는 (iii)(i) 및 (ii)의 혼합물에서 극성 개질제를 선택하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비극성 열가소성 탄성중합체 100 중량부당 3 중량부 이상의 극성 개질제를 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비극성 열가소성 탄성중합체가

(A)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 또는 (b)완전히 가교결합되거나 부분적으로 가교결합된 또는 가교결합되지 않은 올리펜계 고무 및 임의로 (c)통상적인 첨가제 ; (B)(a)열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체와 임의로 화합된 (b)스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 및/또는 할로겐화된 이의 유도체 및/또는 (c)통상적인 첨가제 및 (C)(A) 및 (B)의 혹종의 배합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 비극성 열가소성 탄성중합체 (A), (B) 또는 (C) 100 중량부당 3-60 중량부의 극성 개질제(i), (ii) 또는 (iii)을 가하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 폴리올레핀이  $C_{2-7}$  단량체의 단독중합체 또는 공중합체 또는 이들의 (메트)아크릴레이트의 공중합체 및/또는 비닐 아세테이트에서 선택된 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 공중합체가 에틸렌과 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트의 공중합체인 방법.

### 청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 고무가 EPDM 고무, EPM 고무, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 이소노올레핀 및 파라-알킬스티렌의 공중합체 또는 이들의 할로겐화된 유도체, 천연 또는 합성 고무, 폴리이소프렌 폴리부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔-공중합체 고무, 니트릴 고무, 폴리클로로프렌 고무 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

### 청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록-공중합체가 약 10-50 중량%의 스티렌 및 약 90-50 중량%의 컨주게이팅된 디엔을 함유하는 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 컨주게이팅된 디엔이 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 방법.

### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 블록 공중합체의 컨주게이팅된 부분적으로 또는 완전히 할로겐화되는 방법.

### 청구항 12

제4항, 제5항 및 제9항에 있어서, 블록-공중합체가 블록 공중합체, 폴리올레핀 및/또는 첨가제의 총 중량을 기준으로 하여 약 60 중량% 이하의 열가소성 폴리올레핀 또는 통상적인 첨가제 또는 이들의 혼합물과 화합되는 방법.

### 청구항 13

제4항 또는 제5항에 있어서, (A) 및 (B)의 배합물이 (A)+(B)의 총중량을 기준으로 하여 약 5-95 중량%의 (A)를 함유하는 방법.

### 청구항 14

제2항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 관능화된 중합체가 관능화된 폴리올레핀 또는 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 관능화된 블록-공중합체에서 선택(여기서 컨주게이팅된 디엔은 할로겐화되거나 할로겐화되지 않거나 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있음)되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 관능화된 중합체가 카복실산, 디카복실산 또는 이들의 유도체, 옥사졸린-그룹 함유 단량체, 에폭시-그룹 함유 단량체, 아미노- 또는 하이드록시-그룹 함유 단량체에서 선택된 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌 그래프팅 단량체의 블록-공중합체 또는 폴리올레핀 상에서 그래프팅에 의하여 얻어질 수 있는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 디카복실산 단량체의 유도체가 이들의 무수물에서 선택되는 방법.

**청구항 17**

제2항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아미드가  $\epsilon$ -카프로락탐, 아미노카프로산, 에난토락탐, 7-아미노-헵타노산, 11-아미노운데카노산의 중합체, 디아민과 디카복실산의 다중축합에 의하여 얻어지는 중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 배합물에서 선택되는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 용접 방법으로 얻어질 수 있는 조형품.