(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B32B 25/14

(45) 공고일자 1995년04월27일
(11) 공고번호 특1995-0004151

(21) 출원번호	특1991-0023746	(65) 공개번호	특1992-0011716
(22) 출원일자	1991년12월21일	(43) 공개일자	1992년07월24일
(30) 우선권주장	90-404883 1990년12월21일 일본(JP)		
	91-319373 1991년12월03일 일본(JP)		
(71) 출원인 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고
일본국 도오꾜도 지요다구 가스미가세끼 3쪼오메 2-5

(72) 발명자 하마따 순이찌
일본국 도오꾜도 지요다구 가스미가세끼 3쪼오메 2-5 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 내
요네꾸라 가쓰요시
일본국 도오꾜도 지요다구 가스미가세끼 3쪼오메 2-5 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 문기상, 조기호

심사관 : 정낙승 (책자공보 제3950호)

(54) 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

2층 열가소성 엘라스토머 쉬트

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 2층 연가소성 텔라스토머 쉬트(elastomer sheet)에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 진공성형성이 우수하고, 유연감(soft touch)이 우수한 성형품을 제공할 수 있는 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트에 관한 것이다.

폴리염화비닐(PVC)수지는 현재까지 자동차 내장 트립용 재료로서 널리 사용돼 왔다. 그러나, 폴리염화비닐 수지로된 자동차 트립은 내연성, 내저온성, 열노화성, 차광성, 흐립 방지성, 방향성, 유연감의 부족 및 값싸 보이는 외관등의 각종 물성에 문제점이 있다. 이런 이유로, 상기 물성들이 우수한 폴리올레핀 열가소성 엘라스토머가 상기 폴리염화비닐 수지의 대체물로서 크게 주목되고 있다.

진공성형 쉬트용으로 상기 폴리올레핀 열가소성 엘라스토머를 사용하는 경우, 진공성형성의 관점에서, 상기 폴리올레핀 열가소성 엘라스토머중 고무함량을 감소시켜야 한다. 그러나 고무함량이 낮은 폴리올레핀 열가소성 엘라스토머제 쉬트를 진공성형하면, 얻어진 성형품이 빳빳하고, 유연감이 부족하다.

본 발명은, 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해소하려는 것이며, 본 발명의 목적은, 진공성형성이 우수하고, 유연감이 우수한 성형품을 제조할 수 있는 2층 열가소성 엘라스토머를 제공하는데 있다.

본 발명에 의하면, 표피층[I]과 이면층[II]으로 구성되고, 상기 표피층이, 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 합계 100중량부에 대해서 상기 (A) 1~85중량부와 상기 (B) 99~15중량부를 함유한 연가소성 엘라스토머로 구성돼 있고, 상기 이면층[II]이, 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 합계 100중량부에 대해서, 상기 (A) 6~90중량부, 상기 (B) 94~10중량부 함유한 열가소성 엘라스토머로 구성돼 있으며: 상기 표피층(I)의 열가소성 엘라스토머중의 상기 α-올레핀 공중합체고무(B)의 함량(Is)과, 상기 이면층(II)의 열가소성 엘라스토머중의 상기 α-올레핀 공중합체 고무함량(IIB)간의 차이[I_B)-(II_B)]가 5~85중량부의 범위내인 것이 특징인 2층 열가소성 엘라스트머 쉬트가 제공된다.

상기 표피층[I]을 구성하는 열가소성 엘라스토머에 광안정화제를 첨가하고, 상기 이면층[II]을 구성하는열가소성 엘라스트머에 단연제를 첨가하면, 내광성과 난연성이 우수하고, 누출발생이 없는 성형품을 제조할수 있는 2층 열가소성 멜라스트머 쉬트를 얻을 수 있다.

이와 동시에, 상기 2층 열가소성 엘라스트머. 쉬트는, 우수한 발포성과 유연감을 갖는 성형품을 제

공할 수있다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트를 구체적으로 설명한다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는, 표피층[I]과 이면층[II]으로 구성되며 이 층들은, 폴리올레핀(A)함량과 α-올레핀 공중합체 고무(B) 함량이 다른 상이한 종류의 열가소성 엘라스토머(TPE)로 구성돼있다.

상기 폴리올레핀 수지(A)의 예를들면, 에틸렌 또는 프로필렌의 단독중합체와, 에틸렌 또는 프로필렌과 소량의 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체(예, 프로필렌-에틸렌, 공중합체, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-4-메틸-1-펜텐 공중합체)가 있다.

상기 소량의 다른 공중합 가능한 단량체로서는, 초산비닐, 아크릴산 에틸 밋 메타크릴산을 들 수 있다.

본 발명에서, 상기 폴리올레핀 수지의 용융 수지(melt Index)(ASTNI-D-1238-65T,230℃)는 바람직하게는 0.1~100의 법위내, 더욱 바람직하게는 5~50이다.

상기 폴리올레핀 수지로서, 폴리에틸렌(특히, 저밀도 폴리에틸렌)과 폴리프로필렌의 혼합비가 10/90~70/30인 혼합물(폴리에틸렌/폴리프로필렌)을 사용함으로써, 성형성과 제조된 쉬트의 손상 방지성을 높일 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 α-올레핀 공중합체 고무(B)는, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 프로필렌-에틸렌 공중합체 고무, 에틸렌-프로필렌 비공액 디엔 공중합체 고무, 프로필렌-에틸렌 비공액 디엔공중합체 고무, 에틸렌-부타디엔 공중합체 고무 및 프로필렌-부타디엔 공중합체 고무등과 같이, 올레핀을 주성분으로 하는 비정질 탄성 공중합체이다. 또한, 상기 α-올레핀 공중합체 고무는, 유기 퍼옥시드와 혼합하여 가열혼련시에 가교결합에 의해시 유동성이 감소되거나 또는 상실되는 고무이다.

상기 비공액 디엔은 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 디시클로옥타디엔, 메틸렌 노르보넨, 에틸리덴 노르보넨등의 일반명이다. 이러한 공중합체 고무들중에서, 에틸렌-프로필렌 비공액디엔 공중합체 고무, 특히 에틸렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 공중합체 고무는 내열성, 인장특성 및 내충격성이 우수한 열가소성 엘라스트머 성형품을 얻을 수 있으므로 본 발명에서 바람직하게 사용된다.

상기 공중합체 고무의 무니(Mooney)점도[ML_{1+4} (100℃)]는 바람직하게는 10~120범위내, 더 바람직하게는 40~80의 범위내이다. 상기 범위내의 무니점도를 갖는 공중합체 고무를 사용하는 경우에는, 인장특성이 높은 열가소성 엘라스트머 제품을 얻을 수 있다.

상기 공중합체 고무의 요드가(불포화도)는 바람직하게는 16 이하이다.

본 발명의 2층 연가소성 엘라스토머 쉬트의 상기 표피층[I]을 구성하는 열가소성 엘라스토머에서, 상기폴리올레핀 수지(A)와 상기 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 사용량은, 상기 수지(A)와 상기 고무(B)의 합계 100중량부당, 상기 수지(A)는 1~85중량부, 바람직하게는 20~80중량부, 더욱 바람직하게는 30~50중량부이고, 상기 고무(B)는, 99~15중량부, 바람직하게는 80~20중량부, 더 바람직하게는 70~50중량부이다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트의 이면층[II]을 구성하는 열가소성 엘라스토머에서는 상기 폴리올레핀 수지(A)의 사용량은, 이 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 합계 100중량부당, 6~90중량부, 바람직하게는 20~80중량부, 더 바람직하게는 30~50중량부이고, 상기 α-올레핀 공중합체고무(B) 의 사용량은, 94~10중량부, 바람직하게는 80~20중량부, 더욱 바람직하게는 70~50중량부이다.

상기 표피층(I)의 열가소성 엘라스토머중의 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 함량(Is)과 상기 이면층(II)의 열가소성 엘라스트머중의 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 함량(IIs)간의 차이[(I_B)-(II_B)]는5~85중량부, 바람직하게는 10~70중량부, 더 바람직하게는 15~50중량부이다.

상기 α-올레핀 공중합체 고무(B)함량이 상기 범의내의 차이가 있는 2종의 열가소성 엘라스토머를 사용하면, 진공성형성이 우수하고, 유연감이 특히 양호한 성형품을 제조할 수 있는 2층 쉬트를 얻을 수 있다.

본 발명에서, 2층 쉬트를 구성하는 상기 표피층[I]과 이면층[II]의 열가소성 엘라스트머는 상기 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B)의에, 퍼옥시드 비가고성 탄화수소 검 고무(C) 및/또는 광유(Inineral oil) 유연제(D)를 함유할 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 상기 퍼옥시드 비가교성 탄화수소 검고무(C)는, 가교결합 안된 탄회수소계 검고무이고, 퍼옥시드와 혼합해서 가열하에 혼련해도 유동성이 감소되지 않는다. 상기 검고무의 예를들면, 폴리이소부틸렌, 부틸고무(IIR), 프로필렌 함량이 70몰% 이상인 프로필렌-에틸렌 공중합체 고무 및, 아탁틱(atactlc)폴리프로필렌등이 있다. 이들중 폴리이소부틸렌과 부틸고무는 성능이 양호하고 취급이 용이하므로 가장 바람직하다.

상기 퍼옥시드 비가교성 탄화수소 검고무(c)는, 열가소성 엘라스트머 조성물의 유동성을, 향상시키는 효과가 있다. 본 발명에서는 무니점도[MLI+/100℃)]가 60 이하인 퍼옥시드 비가교성 탄화수소 검고무가 적합하게 사용된다.

본 발명에서, 상기 퍼옥시드 비가교성 탄화수소 검고무(c)의 사용량은, 상기 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B>의 합계 100중량부당, 5~100중량부, 바람직하게는 10~50중량부, 더욱 바람직하게는 15~40중량부이다.

본 발명에서 사용할 수 있는 광유유연제(D)는, 고무의 분자간 인력을 약화시켜, 압연 처리중 고무의 가공을 용이하게 하고, 충전제로서 가해진 카본 블랙, 화이트카본등의 분산성을 돕거나, 또는 가황 고무의 강성을 저하시켜 유연성과는 그 탄성을 증가시키는데 동상 사용되는 고비점 석유유분이다. 광유 유연제는, 파라핀계, 나프텐계, 방향족계 등으로 분류된다.

상기 나프텐계 광유 유연제를 함유한 열가소성 엘라스트머 조성물로부터 얻어진 성형물은, 파라핀계 광유유연제를 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물로부터 얻어진 성형품에 비해서 표면 점착성이 더 작으므로 본 발명에서는, 파라핀계 광유 유연계보다 상기 나프텐계 광유 유연제가 더 바람직하게 사용된다.

본 발명에서, 상기 광유 유연제(D)의 사용량은, 상기 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 합계 100중량부당, 5~100중량부, 바람직하게는 10~80중량부, 더욱 바람직하게는 20~70중량부이다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는 본 발명의 목적은 손상치 않는한, 다른 첨가제를 함유할 수있다. 상기 첨가제를 예를들면, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 플리에딜렌, 아이소탁틱(isotactic)폴리프로필렌 및 프로필렌-α-올레핀 공중합체등의 폴리올레핀 플라스틱 ; 탄산칼슘, 규산칼슘, 점토, 카올린, 탈크, 실리카, 규조토, 운모분말, 아스베스트스, 알루미나, 황산바륨, 황산알미늄, 황산칼슘, 염기성 탄산마그네슘, 이황학몰리브덴, 흑연, 유리밸브(glass bulb) 및 시라슈 발룬(shlrasuballoon)등의 무기충전제 및, 카본블랙, 산화티탄, 아연화, 블러드 레드(blood red), 울트라마린 블루, 밀로리 블루(milorl blue), 아조 안료, 니트로소안료, 레이크(lake) 안료 ALC 프탈로시아닌 안료등의 착색제등이 있다

또한, 본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트에는, 기존의 연안정제, 예를들어 페놀계, 아황산계, 페닐알간계, 아인산계, 및 아민계 등의 열안정제와, 노화방지제, 내후방지제, 대전방지제, 금속성 비누 및 왁스등의 윤활제를 첨가할 수 있다. 이들은. 종래의 폴리올레핀 수지 또는 α-올레핀 공중합체 고무에 대해서 통상 사용되는 양으로 첨가할 수 있다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스트머 쉬트의 표피층[Ⅰ]을 구성하는 열가소성 엘라스토머에 자외선 흡수제등의 열안정제, 광흡수제 및 힌더드(hindered>아민을 첨가하고 상기 이면층[Ⅱ]을 구성하는 열가소성 엘라스토머에 난연제를 가하면, 내광성과 난연성이 우수하고 상품가치를 현저히 손상하는 누출발생이 없는 성형품을 제공할 수 있는 2층 열가소성 엘라스토어 쉬트를 얻을 수 있다.

그러나, 광안정제와 난연제를 함께 가하여 종래 기술에 의하여 동일의 열가소성 엘라스토머에 존재하게하면, 누출 발생을 방지할 수 없다.

본 발명에서 사용할 수 있는 광안정제와 난연제는 종래의 폴리올레핀 염가소성 엘라스토머에 통상 사용되는 것이며, 특별한 제한이 없다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 광안정제의 구체 예를들면, 펜타에리스리톨-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]로 대표되는 힌더드 페놀계 산화방지제와 비스(2,2,6,6-테트라베딘-4-피페리딜)세바케이트로 대표되는 힌더드 아민계 광안정제를 들 수 있다.

상기의 힌더드 아민계 광안정제를 사용하는 경우, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로 벤조트리아졸로 대표되는 벤조트리아졸계 광안정제를 조합 사용할 수 있다. 힌더드 페놀계 산화방지제와 힌더드 아민계 광안정제를 단독으로 또는 조합 사용할 수 있다.

본 발명에서 상기 광안정제의 사용량은 통상 0.01~0.3phr, 바람직하게는 0.05~0.2phr이다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 난연제의 구체 예를들면, 산화안티몬과 수산화 알미늄으로 대표되는 무기단연제와; 데카브로모디페닐 에테르와 염화 올리에틸렌으로 대표되는 할로겐계 난연제를 들 수 있다.

상기 유기 난연제와 할로겐계 난연제는 단독으로, 또는 조합해서 사용할 수 있다. 무기 난연제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 통상, 10~200phr, 바람직하게는 5~150phr이다. 상기 할로겐계 난연제를 사용하는경우, 그 사용량은 동상 10~100phr, 바람직 하게는 25~55phr이다.

상기 열가소성 엘라스토머는, 예를들어, 유기퍼옥시드 존재하에서 상기 성분들의 혼합물을 동적 상태로 염처리함으로써 부분가교 결합시켜 얻을 수 있다. 상기에서 "동적상태로 열처리"한다함은, 용융된 상태에서 혼합물을 혼련하는 것을 의미한다.

본 발명의 열가소성 엘라스트머를 제조하는데 사용할 수 있는 유기퍼옥시드의 구체 예를들면, 디큐밀 퍼옥시드, 디-t -부틸퍼옥시드, 2,5 - 디메틸 - 2,5 - 디 (t - 부틸퍼 옥시) 헥 산, 2,5 - 디메틸 - 2,5 - 디 (t - 부틸퍼옥시) 헥신-3, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, n-부틸--4,4--비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 벤조일 퍼옥시드, p-클로로벤조일 퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥시드, t-부딜퍼옥시 벤조에이트, t-부틸퍼벤조에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디아세틸 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드 및, t-부틸큐밀퍼옥시드등이 있다.

이들중, 방향성과 스코칭(scorchmg)안정성의 면에서, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸 -2,5 -디 (t -부틸퍼옥시) 헥신 - 3, 1,3 -비 스 (t -부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 1,1-비스(t-부딜퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)밥레레이트가 바람직하

며, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필) 벤젠이 가장 바람직 하다.

본 발명에서 사용되는 유기퍼옥시드의 사용량은, 통상, 상기 성분(A),(B) 및 (C)의 합계량에 대해서,0.05～3중량%, 바람직하게는 0.1～1중량96, 더 바람직하게는 0.1～0 5중량%의 범위내이다.

유기퍼옥시드양이 상기 범위내이면, 얻어진 열가소성 엘라스토머가, 내열성, 인장특성, 탄성회복, 내충격성등 고무에 요구되는 물성등이 우수하고, 또한 강도와 성형성이 우수하다.

상기 혼련장치로는, 압출기가 본 발명에서 사용된다. 특히 페쇄 압출기가 바람직하게 사용된다. 혼련은, 질소 또는 탄산가스등의 불활성가스의 분위기중에서 행하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 상기 혼련은, 사용된 유기퍼옥시드의 반감기가 1분이 안되도록 하는 온도(통상 150～280℃,바람직하게는 170～240℃)에서, 1～20분, 바람직하게는 1～10분간 행한다. 이 혼련공정에서 가해지는 전단력은 전단속도로 환산하여, 10～$10^4$$sec_{-1}$, 바람직하게는$10^2$～103$sec^{-1}$이다.

본 발명에서 상기 유기퍼옥시드를 사용하여 부분 가교결합 처리하는데 있어서, 황, P-퀴논디옥심, P,P'-디벤조일 퀴논디옥심, N-메틸-N, 4-디니트로소아닐린, 니트로벤젠, 디페닐 구아니딘 및 트리메틸을 프로판-N,N'-m-페닐렌 디말레이미드등의 가교 결합조제와: 디비닐벤젠, 트리아릴 시아누레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴러에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리베타크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트등의 다관능성 메타크릴레이트 단량체와: 비닐 부티레이트와 비닐 스테아레이트등의 다관능성 비닐단량체를 첨가할 수 있다.

이 화합물들을 사용함으로써, 균일하고 온화한 가교결합 반응을 기대할 수 있다. 상기 화합물들중에서, 디비닐 벤젠은, 취급이 용이하고, 처리되는 블렌드의 주성분들인 폴리올레핀 수지와 α-올레핀 공중합체고무와 상용성이므로, 본 발명에서 가장 바람직하게 사용된다. 또한, 디비닐벤젠은 유기퍼옥시드에 대해 용해 작용을 하며, 퍼옥시드의 분산조제로서 기능하며, 따라서, 가교 효과가 균일하고 유동성과 물성간의 균형이 양호한 조성물을 얻을 수 있다.

본 발명에서, 상기 가교결합 조제 또는 다관능성 비닐단량체의 사용량은, 처리되는 블렌드의 합계량에 대해서 0.1～2중량%, 바람직하게는 0.3～1중량%이다. 이러한 양으로 사용하면, 유동성이 높고, 성형공정에서 열변화에 의한 물성변화가 없는 조성물을 얻을 수 있다.

3급아민(예, 트리에틸아민, 트리부틸아민 및, 2,4,6-트리스(디메틸아미노)페놀)과 나프텐산염(예, 알미늄, 고발트, 바나듐, 동, 칼슘, 질코늄, 망간, 마그네슘, 납 및 수은등과의 염)등의 분해촉진제를 사용하여, 유기퍼옥시드의 분해를 촉진할 수 있다.

상기 설명한 바와같이, 상기 열가소성 엘라스토머는, 유기퍼옥시드 존재하에서 동적상태로 열처리하면,부분적으로 가교결합된다.

본 발명에서, 상기 "열가소성 엘라스토머가 부분적으로 가교결합된다"함은, 하기 방법으로 측정한 겔 함량이 20% 이상, 바람직하게는 20～95.5%, 더 바람직하게는 45～98% 임을 의미한다

겔 함량의 측정

열가소성 엘라스토머 시로 100mg을 계량하고 0.5㎜×0.5㎜×0.5㎜의 크기로 절편화한다. 이 시험편들을 밀폐용기대의 23℃ 시클로헥산 30m1 중에서 48시간 침지시킨후, 상기 용기로부더 잔유물을 꺼내어 여과지상에 올려놓고, 시험편의 중량이 일정해질 때까지 72시간동안 실온에서 건조시킨다.

상기 건조된 잔유물의 중량으로부터, 중합체 성분이의의 시클로헥산-불용성 성-분(섬유상 충전제, 충전제, 안료등)의 총중량과 시클로헥산중 침지전 시험편에 함유된 폴러올레핀 수지 성분의 중량을 감하여, 얻은 값을 "보정된 최종중량(Y)"으로 한다.

다른 한편, 시험편중에 함유된 α-올레핀 공증합체 고무의 중량, 즉, 시험편의 중량으로부터, α-을레핀 공중합체 고무이외의 시클로헥산 가용성 성분(1)(즉, 광유, 가소제)의 중량과, 상기 폴리올레핀 수지 성분(2)의 중량과, 중합체 성분이외의 시클로헥산-불용성 성분(3)·(즉, 섬유상 충전제, 충전제 및 안료)의중량을 강하여 얻어진 값을 "보정된 초기중량(X)"으로 한다

상기 겔함량은 하기식에 의해 구해진다.

$$겔함량(중량\%)=\frac{보정된\ 최종중량(Y)}{보정된\ 초기중량(X)}\times 100$$

본 발명에서, 상기 광안정제와 난연제는, 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조공정을 이루는 임의의 단계에서 첨가된다. 그러나 유기퍼옥시드 존재하에서 동적상태로 열처리한후 즉시, 또는 시간경과에 따라서 압출기 또는 밴부리믹서를 사용하여 상기 난연제를 열가소성 엘라스토머에 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명에서, 열가소성 엘라스트머로 구성된 표피층[I]은, 진공성형 성형품의 표피층을 구성한다. 진공성형 성형품의 표피층을 구성하는 표피층[I]의 두께는 통상,0 01～50㎜, 바람직하게는 0.10～20㎜인한편, 상기 진공성형 성형품의 내층을 구성하는 이면층[II]의 두께는 통상 0 01～100㎜, 바람직하게는 0.10～50㎜이다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는 예를들어 종래 알려진 압출적층법 또는 사출성형법을 사용하여, 상기 2종의 열가소성 엘라스트머를 서로 접합시킴으로써 얻을 수 있다.

또는,2층 쉬트의 표피층[I]과 이면층[II]을 구성하는 성형돼 있는 2종의 쉬트를, 이 두 쉬트중 적어

도 하나의 융점 이상의 온도에서, 컬린더(calender)를 성형기, 압축성형기로 접합시킴으로써, 본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트를 얻을 수 있다.

또한 2층 쉬트의 표피층[I] 또는 이면층[II]을 구성하는 성형된 쉬트를, 압출성형 또는 캘런더링에 의해 상기 2층 쉬트의 이면층[II] 또는 표피층[I]을 구성하는 쉬트를 제조할시에 이 쉬트에 접합시킴으로써, 본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트를 얻을 수 있다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는 통상 다른 코어(core) 재료로써 진공성형함으로써 유연성이 특출한 성형품이 얻어진다.

본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는 진공성형성이 우수하고, 유연감이 우수한 성형품을 제공할 수있다.

또한, 본 발명의 2층 열가소성 엘라스트머 쉬트는 유연감, 가요성 및 따뜻한 외관을 나타낸다.

상기 효과들을 갖는 본 발명의 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트는, 자동차 내장기기 판넬등의 각종 트림용으로 광범위하게 사용 할 수 있다.

본 발명을 하기 실시예들로써 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이들 실시예에 한정되지 않는다.

먼저, 실시예와 비교예에 의해 얻어진 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트와, 이 2층 쉬트의 성분들을 사용하여 단층 쉬트들의 진공성형성(성형성)과 유연성의 평가방법을 설명한다.

[평가방법]

(1) 진공성형성(성형성)평가

쉬트의 연신성이 250%와 400%가 될때까지, 쉬트를 주름형성 주형으로 진공성형하고, 쉬트 파단 발생을 관찰한다.

주름형성조건 : 상, 하부 히터를 쉬트의 표면온도가 150℃가 되도록 조작한다.

(2) 유연감의 평가

진공 성형풍의 표면을 손가락으로 만져서, 그 촉감을 5레벨로 분류한다.

5:매우 부드러움

4: 부드러움

3보통

2:딱딱함

1:매우 딱딱함

(실시예 1)

먼저, 2종의 열가소성 엘라스트머(하기에서 TPE(I)와 TPE(II)라고 기재함)의 펠레트를 하기와 같이 제조했다.

[TPE(I) 펠레트의 제조]

아이소탁틱 폴러프로필렌 수지(i) [용융유속 13g/10분(230℃)] 37중량부, 에틸렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 3원 중합체 고무(ii)[에틸렌 단위/프로필렌 단위(몰비) 78/22, 요드가 I5, 무니점도-ML_{1+4} (12UC), 6녀 63중량부 및, 나프텐계 프로세스오일(iii) 30중량부를 밴부리믹서를 사용하여, 질소분위기중180℃에서 5분간 혼련했다. 다음, 그 얻어진 혼련물을 쉬트 커터를 사용하여 각상 펠레트로 절단했다.

다음은, 헨쉘믹서를 사용하여, 상기 각상 펠레트 100중량부를, 1,3-비스(t-부딜퍼옥시 이소프로필)벤젠20중량%와 디비닐 벤젠 30중량% 및 파라핀 광유 50중량%의 혼합물(iv) 1중량부와 함께 혼련했다.

다음은, 압출기를 사용하여, 상기 얻어진 혼련물을 질소분위기중 220℃에서 압출하여, 열가소성 엘라스토머[TPE(I)]의 펠레트를 제조했다.

[TPE(II) 펠레트의 제크]

아이소탁틱 폴리프로필렌 수지(i) 50중량부와 에틸렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 3원 중합체 고무((j)50중량부를 사용한 외는, 상기 TPE(I)의 펠레트 제조방법과 동일하게 행하여, 열가소성 엘라스토머[TPE(II)]의 펠레트를 제조했다.

다음은, 상기 TPE(I)의 팰레트로부더 하기 방법으로 2층 쉬트의 단층 쉬트를 제조했다.

[TPE(I) 쉬트의 제크]

TPE(I)의 펠레트를 220℃에서 용융시키고, 컬린더링 성형기(니쁜 롤 사제)를 사용하여 갤린더링 처리하여, 두께가 0.3㎜인 열가소성 엘라스토머[TPE(I)]쉬트를 얻었다.

[2층 쉬트의 제조]

TPE(II)의 펠레트를 220℃에서 용융하고, 얻어진 TPE(II)용융물을, 칼린더형 성형기(니쁜 를 사세)를사용하여, 상기 TPE(I)의 이면상에 도포하여, 두께가 0 9㎜인 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트를 얻었다.

상기 얻어진 2층 열가소성 엘라스토머의 진공성형성과 유연감을 상기 평가 방법으로 평가했다.

그 결과를 표 1에 나타냈다.

(비교예 1)

실시예 1의 TPE(I) 제조와 동일한 방법으로 두께 9㎜의 열가소성 엘라스토머[TPE(I)]를 제조했다. 상기 제조된 쉬트의 진공성형성과 유연감을 상기 평가방법에 의하여 평가했다.

그 결과를 표 1에 나타냈다.

(비교예 2)

상기 TPE(I)의 펠레트 대신에, TPE(II)의 펠레트를 사용한 외는 실시예 1의 TPE(I) 쉬트 제조방법과 동일하게 행하여, 두께 0.9㎜의 열가소성 엘라스토머[TPEⅡ)] 쉬트를 제조했다.

상기 제조된 쉬트의 진공성형성과 유연감을 상기 평가방법에 의하여 평가했다.

그 결과를 표 I에 나타냈다.

(비교예 3)

[TPE(Ⅲ) 펠레트의 제조]

아이소탁틱 폴리프로필렌 수지(i) 10중량부와, 에딜렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 3원 중합체 고무(ii)90중량부를 사용한 의에는, 실시예 1의 TPE(I) 펠레트 제조방법과 동일하게 행하여, 열가소성 엘라스토머[TPE(III)] 펠레트를 제조했다 다음은, 상기 TPE(III)의 펠레트로부터 2층 쉬트의 표피층 쉬트를 하기방법으로 제조했다.

[TPE(IV) 펠레트의 제조]

아이소탁틱 폴리프로필렌 수지(1)를 97중량부, 에딜렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 3원 중합체 고무(ii)를 3중량부 사용한 외는, 실시예 1의 TPE(I) 펠레트의 제조방법과 동일하게 행하여, 열가소성 엘라스토머[TPE(IV)] 펠레트를 제조했다.

[TPE(III) 쉬트의 제조]

상기 TPE(III) 팰레트를 220℃에서 용융하고, 컬린더링 성헝기(니쁜 롤 사제)를 사용하여 캘린더링 처리하여, 두께 0 3㎜의 열가소성 엘라스토머[TPE(III)] 쉬트를 얻었다.

[2층 쉬트의 제조]

상기 TPE(IV)의 펠레트를 220℃에서 용융시키고, 그 얻어진 TPE(IV) 용융물을, 컬린더형 성형기(니쁜롤 사제)를 사용하여, 상기 TPE(III) 쉬트의 이면상에 도포하여, 두께 0.9㎜의 2층 열가소성 엘라스토머쉬트를 얻었다.

상기 얻어진 2층 열가소성 엘라스트머 쉬트의 진공성형성과 유연감을 상기 평가방법에 의하여 평가했다.

그 결과를 표 1에 나타냈다.

(비교예 4)

[TPE(V) 펠레트의 제조]

아이소탁틱 폴리프로필렌 수지(i) 40중량부와, 에딜렌-프로필렌-에틸리덴 노르보넨 3원 중합체 고무(ii)60중량부를 사용한 의에는 실시예 1의 TPE(I) 팰레트 제조방법과 동일하게 행하여 열가소성 엘라스토머[TPE(V)] 펠레트를 제조했다.

[2층 쉬트의 제조]

상기 TPE(V)의 펠레트를 220℃에서 용융시키고, 그 얻어진 TPE(V) 용융물을, 컬린더형 성형기(니쁜를 사제)를 사용하여, 상기 실시예 1의 TPE(I) 쉬트의 이면상에 도포하여, 두께 0.9㎜의 2층 열가소성엘라스토머 쉬트를 얻었다.

상기 얻어진 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트의 진공성형성과 유연감을 상기 평가방법에 의하여 평가했다.

그 결과를 표 I에 나타냈다.

[표 1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
진공성형품의 구조	TPE(Ⅰ)의 표피층, TPE (II)의 이면층	TPE(Ⅰ)의 단층	TPE(II)의 단층	TPE(III)의 표피층, TPE (IV)의 이면층	TPE(Ⅰ)의 표피층, TPE (V)의 이면층
고무함량차 [중량부]	13	—	—	87	3

연신율 250%	파단관찰 안됨	파단관찰 안됨	파단관찰 안됨	파단 관찰됨	파단관찰 안됨
연신율 400%	파단관찰 안됨	파단 관찰됨	파단관찰 안됨	파단 관찰됨	파단 관찰됨
유연감					
연신율 250%	5	5	3	5	5
연신율 400%	5	5	3	5	5

주:표 1의 고무함량차는, [(표피층의 고무함량)-(이면층의 함량)]의 식으로 구한 것임.

(57) 청구의 범위

청구항 1

표피층[I]과 이면층[II]으로 구성되고, 상기 표피층이, 폴리을레핀 수지(A)와 α-을레핀 공중합체 고무(B)의 합계 100중량부에 대해서 상기 (A) 1~85중량부와 상기 (B) 99~15중량부를 함유한 열가소성 엘라스토머로 구성돼 있고, 상기 이면층[II]이, 폴리올레핀 수지(A)와 α-올레핀 공숭합체 고무(B)의 합계 100중량부에 대해서, 상기 (A) 6~90중량부, 상기 (B) 94~10중량부를 함유한 열가소성 엘라스토머로 구성돼 있으며, 상기 표피층(I)의 열가소성 엘라스트머중의 상기 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 함량(IB)과, 상기 이면층(II)의 연가소성 앨라스토머중의 상기 α-올레핀 공중합체 고무(B)의 함량(IIs)간의 차이[(IB)-(IIB)]가 5~85중량부의 범위내인 것이 특징인 2층 열가소성 엘라스토머 쉬트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표피층[I]을 구성하는 열가소성 엘라스토머가, 퍼옥시드 비가고성 탄화수소검 고무(C) 및/또는 광유 유연제(D)를 함유한 것이 특징인 열가소성 엘라스토머.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이면층[II]을 구성하는 열가소성 엘라스트머가 퍼옥시드 비가교성 탄하수소검고무(C) 및/또는 광유 유연제(D)를 함유한 것이 특징인 열가소성 엘라스토머.

청구항 4

제1~3항중 임의의 1항에 있어서, 상기 표피층[I]을 구성하는 열가소성 엘라스토머가 광안정제를 함유하고, 상기 이면층[II]을 구성하는 열가소성 엘라스토머가 난연제를 함유하고 있는 것이 특징인 열가소성 엘라스토머.