

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 77/00
C08L 23/08

(45) 공고일자 1996년06월 17일
(11) 공고번호 특1996-0007935

(21) 출원번호	특1988-0003151	(65) 공개번호	특1988-0011281
(22) 출원일자	1988년03월24일	(43) 공개일자	1988년10월27일
(30) 우선권주장	70944/87 1987년03월24일 일본(JP) 스미또모가가꾸고교 가부시끼가이샤 모리 히데오 일본국 오사카 오사카시 히가시구 기따하마 5-쵸메 15번지		

(72) 발명자 오마에 타다유키
일본국 지바 지바시 이나게히가시 6-10-2-409
도요시마 요시끼
일본국 지바 이찌하라시 시이쥬 832-4
마시따 겐따로
일본국 지바 이찌하라시 아오바다이 4-9-3
남부 진소
일본국 지바 이찌하라시 유슈다이니시 1-9
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 황여현 (책자공보 제4509호)

(54) 내충격성 폴리아미드 수지 조성물의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

내충격성 폴리아미드 수지 조성물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 사출성형 또는 압출성형에 의해 성형물, 시이트(sheet) 또는 필름으로 성형될 수 있는 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 특정한 배합방법에 의해 폴리아미드 수지와 산 무수물 그룹을 함유하는 에틸렌 공중합체를 용융혼련시킴으로써, 내충격성이 탁월하며 물리적 특성 균형이 우수한 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 폴리아미드 수지는 그의 우수한 강성, 내마모성, 화학적 내성, 내열성 및 전기적 특성으로 인해 엔지니어링 플라스틱으로서 폭넓게 사용된다.

그러나, 폴리아미드 수지는 내충격성, 성형 안정도 등에 있어서 만족스럽지 못하므로, 이러한 불만족스러운 특성으로 인해 용도에 있어서 제한을 받는다.

폴리아미드 수지의 결점 중의 하나인 열등한 내충격성을 개선하기 위해, 여러 가지 방법들이 제시되어 왔다.

예를들어, 폴리아미드 수지와 반응할 수 있는 활성 그룹을 함유하며 고무 탄성을 갖는 개질된 에틸렌 공중합체 형태의 중합체를 첨가하는 방법이, 예를 들면, 문헌[참조 : 일본국 특허공보 제 4743/79호 및 제 44108/80호 및 일본국 특허원(OP1) 제 23850/83호(용어 OP1는 본 명세서에서 공개된 미심사 특허원을 의미한다)]에 기술되어 있다.

그러나, 상기의 방법에 의해 생성된 성형물의 내충격성은 어느 정도 개선되었으나 아직은 만족스럽지 못한 것으로 나타났다. 더욱이, 상기의 방법에 의해 생성된 성형물은 내열성, 강성 및 내충격성과 같은 물리적 특성에 있어서의 균형성의 관점에서 볼 때 만족스럽지 못한 것으로 나타났다.

따라서, 상기의 방법에 의해 생성된 개질된 폴리아미드 수지가 어느 정도 개선된 내충격성 및 유연성을 지님에도 불구하고, 강성, 인장강도, 경도 및 내열성과 같은 그의 기계적 특성은 원래의 폴리아미드 수지의 특성보다는 훨씬 열등하다. 더욱이, 많은 경우에 있어서, 수득된 성형물은 착색에 의하여 외관이 좋지 못하게 되므로 그의 용도가 제한된다.

본 발명은 특정한 배합방법에 의해 특정 구조를 갖는 에틸렌 공중합체를 용융혼련시킴으로써 내열성 및 강성과 같은 기계적 성질을 저하시키지 않고, 폴리아미드 수지의 결점 중의 하나인 폴리아미드 수지의 열등한 내충격성을 개선시키고자 한다. 즉, 본 발명의 목적은 주성분으로서 폴리아미드 수지

를 함유하며, 내충격성 및 내열성 및 강성과 같은 기계적 특성에 있어서 매우 우수한 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

폴리아미드 수지와 특정 구조를 갖는 에틸렌 공중합체를 특정한 배합방법으로 용융혼련시킬 경우, 내충격성, 내열성 및 강성 사이의 균형이 우수하며 또한 성형성이 탁월하고, 외관이 뛰어난 성형물을 제공하는 조성물을 수득할 수 있는 것으로 알려졌다.

본 발명은 폴리아미드 수지(A) 20 내지 60중량부와 에틸렌 단위(a) 40 내지 90중량%, α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위(b) 5 내지 60중량% 및 말레산 무수물 단위(c), 0.3 내지 10중량%로 이루어진 에틸렌 공중합체(B) 40 내지 80중량부를 용융혼련시켜 부분적으로 가교결합된 조성물(I)을 제조하고; 추가로, 조성물(I)로 이루어진 1차 성분 100중량부를 폴리아미드 수지로 이루어진 2차 성분 50 내지 1,000중량부와 용융혼련시킴을 특징으로 하여, 내충격성이 탁월한 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

1차 성분의 성분(A)에 사용되는 폴리아미드 수지와 2차 성분으로서 사용되는 폴리아미드 수지로서, 3원 이상의 락탐, 중합성-아미노산, 이염기산 및 디아민을 중축합시켜 수득한 각종 폴리아미드를 사용할 수 있다.

더욱 구체적으로, ϵ -카프로락탐, 아미노카프로산, 에난토락탐, 7-아미노헵타노산, 11-아미노운데카노산 등의 중합체; 부탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민 및 m-크실렌디아민과 같은 디아민과 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 도데칸 이염기산 및 글루타르산과 같은 디카복실산의 중축합 반응으로부터 생성된 중합체 및 이들의 공중합체를 사용할 수 있다.

대표적인 예로는 폴리아미드 46, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 폴리아미드 612와 같은 지방족 폴리아미드 수지 및 폴리헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드, 폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드 및 크실렌 그룹-함유 폴리아미드와 같은 방향족 폴리아미드 수지가 있다.

이들 수지 중에서, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66 및 폴리아미드 12가 특히 바람직하다.

열용융형 접착제와 같이, 용점이 80 내지 200°C인 시판되는 여러 가지 공중합체 나일론 수지는 단독으로 또는 용점이 200°C 이상인 폴리아미드와 배합하여 사용할 수 있다.

1차 성분의 성분(A) 중의 폴리아미드 수지 및 2차 성분으로서의 폴리아미드 수지는 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 구성하는 성분(B)인 에틸렌 공중합체는 에틸렌 단위(a) 40 내지 90중량%, 바람직하게는 65 내지 90중량%, α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위(b) 5 내지 6-중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량% 및 말레산 무수물 단위(c) 0.3 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 5중량%를 함유한다. 단량체 성분인 α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르(b)는 탄소수 3 내지 8의 불포화 카복실산(예 : 아크릴산 및 메타크릴산)의 알킬 에스테르이다. 대표적인 예로는 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 이소부틸 메타크릴레이트가 있다. 이들 화합물 중에서, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트와 같은 기타 공중합체 단량체를 공중합하여 수득한 에틸렌 공중합체는 조성물의 성능을 저하시키지 않는 범위내에서 함유될 수 있다.

에틸렌 공중합체(B)중의 에틸렌 단위(a)의 비율이 40중량%미만인 경우, 생성된 조성물은 강성이 상당히 감소한다. 한편, 90중량%를 초과하는 경우, 내충격성이 감소하여 목적하는 결과가 수득될 수 없다. α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위(b)의 비율이 5중량% 미만인 경우, 내충격성을 개선시키는 효과는 작다. 한편, 60중량%를 초과하는 경우, 강성은 상당히 감소한다. 또한, 말레산 무수물 단위(c)의 비율이 0.3중량% 미만인 경우, 내충격성은 만족할 정도로 개선되지 않는다. 한편, 10중량%를 초과하는 경우, 성형성이 만족스럽지 않다.

에틸렌 공중합체(B)의 용융지수(JIS K6760)는 1내지 100g/10분이고, 바람직하게는 2 내지 50g/10분이다. 용융지수가 100g/10분을 초과하는 경우, 생성된 조성물은 기계적 특성이 만족스럽지 못하다. 한편, 1g/10분 미만인 경우, 폴리아미드와의 혼환성이 낮다.

본 발명에 있어서, 1차 성분은 분자내의 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 아미노 그룹에 대하여 반응성이 있는 작용성 그룹을 2개 이상 함유하는 다작용성 화합물(C) 0.01 내지 20중량부를 조성물(I) 100중량부에 가한 다음, 생성된 혼합물을 용융혼련시킴으로써 부분적으로 가교결합시켜 수득한 조성물(II)로 이루어진 성분이 바람직하다.

분자내에 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 아미노 그룹에 대하여 반응성이 있는 작용성 그룹을 2개 이상 함유하는 다작용성 화합물인 본 발명에 사용되는 성분(C)가 에틸렌 공중합체(B) 및 폴리아미드 수지(A)에 대하여 분자간 가교결합 반응성이 있는 화합물인 한, 성분(C)는 제한되지 않는다.

성분(C)로서의 다작용성 화합물에는 이의 분자내에 아미노 그룹, 에폭시 그룹, 디하이드록시아졸릴 그룹, 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 하이드록실 그룹중에서 선택된 작용성 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물이 포함된다. 다작용성 화합물(C)의 분자량은 중요하지 않으며, 고분자량 화합물이 포함된다.

성분(C)로서 분자내에 아미노 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다.

1,6-헥사메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노프로판, 에틸렌디아민, 폴리테트라아민 등과 같은 지방족 디아민; 헥사메틸렌 디아민 카바메이트, 에틸렌디아민 카바메이트 등과 같은 지방족 디아민 카바메이트; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 에틸아미노에틸아민, 메틸아미노프로필아민, 2-하이드록시에틸아미노프로필아민, 아미노에틸에탄올아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)-2,2-디메틸프로판, 1,3,6-트리스(아미노메틸)헥산, 아미노비스프로필아민, 메틸아미노비스프로필아민, 비스(헥사메틸렌)트리아민 등과 같은 지방족 폴리아민; 메탄디아민, N-아미노에틸피페라진, 1,3-디아미노 사이클로헥산, 이소포론디아민, 비스(4-아미노-3-메틸사이클헥실)메탄 등과 같은 지환족 폴리아민; m-크실릴렌디아민, 테트라클로로-p-크실릴렌디아민 등과 같은 방향족 환-함유 지방족 폴리아민; m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 4,4'-메틸렌디아닐린, 디아미노디페닐설폰, 벤지딘, 4,4'-비스(o-톨루이딘), 4,4'-티오디아닐린, o-페닐렌디아민, 디아니시딘, 메틸렌비스(o-클로로아닐린), 2,4-톨루엔디아민, 비스(3,4-디아미노페닐)설폰, 디아미노디톨릴설폰, 4-클로로-o-페닐렌디아민, 4-메톡시-6-메틸-m-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민 등과 같은 방향족 아민; 1,3-비스(γ -아미노프로필)-1,1,3,3-테트라메틸실록산 등과 같은 규소-함유 폴리아민; 아민-개질된 실리콘 오일; 말단 작용성 그룹이 아민인 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체; N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, N,N,N',N,N-펜타메틸 디에틸렌트리아민 등과 같은 3급 아민 화합물; 에틸렌 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체 등과 같은, 에틸렌 단위 및 α, β -불포화 카복실산 N,N-디알킬아미노알킬 에스테르 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체; 에틸렌 및 N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드의 공중합체 등과 같은, 에틸렌 단위 및 α, β -불포화 카복실산아미드 단위로 이루어진 에틸렌 공중합체; 석신산 디하이드라지드, 아디프산 디하이드라지드, 이소프탈산 디하이드라지드, 에이코산디카복실산 디하이드라지드 등과 같은 디하이드라지드 화합물; 디아미노말레오니트릴; 멜라민 등이다.

성분(C)로서 분자내에 에폭시 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다. 이들은 크게 에폭시 그룹-함유 올레핀 공중합체와 소위 에폭시 화합물로 구분된다.

올레핀 공중합체로서, 올레핀 및 글리시딜 메타크릴레이트 및/또는 글리시딜 아크릴레이트의 공중합체를 사용할 수 있다. 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부틸렌, 펜텐-1-, 헥센-1-, 헵텐-1, 옥텐-1, 도데센-1 등이 있다. 이러한 화합물 중에서, 에틸렌이 특히 바람직하다. 또한, 공중합체 성분으로서, α, β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 및 카복실산 비닐 에스테르가 함유될 수 있다. 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산 등의 알킬 에스테르이다. 특정한 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부티 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 등이 있다. 또한, 글리시딜 메타크릴레이트-개질된 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체 고무 등을 사용할 수 있다.

중합방법에 관해서는, 랜덤(random) 공중합, 블록(block) 공중합 및 그래프트(graft) 공중합 중의 어느 방법에 의해 제조된 생성물도 사용할 수 있다. 올레핀 공중합체의 글리시딜 메타크릴레이트 및/또는 글리시딜 아크릴레이트 단위 함량은 5 내지 50중량%이다. 이 범위 외에서는, 본 발명의 물리적 특성 개선 효과가 불충분하다.

에폭시 화합물로서, 비스페놀 A, 레조르시놀 및 하이드로퀴논 등과 같은 비스페놀 또는 이의 할로겐화 비스페놀의 글리시딜 에테르를 사용할 수 있다. 이 중에서, 에폭시 수지가 적합하다.

이들 에폭시 화합물은 단독으로 또는 이들을 둘 이상 함유하는 혼합물로서 사용한다.

일반적으로, 에폭시 화합물은 아민, 산 무수물, 폴리머캡탄, 페놀 수지 등과 같은 경화제와 혼합한다. 본 발명에서는, 경화제를 전혀 사용하지 않는 것이 일반적이다. 그러나, 활성 수소의 양이 에폭시 그룹 성분과 동등하거나 그 미만인 경우, 경화제를 사용할 수 있다.

에폭시 수지의 예로는 비스페놀 A계 에폭시 수지, 비스페놀 F계 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르계 수지, 글리시딜아민계 수지, 히단토인형 에폭시 수지, 트리글리시딜 이소시아누레이트 등이 있다.

분자 내에 디하이드록사졸릴 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물의 예로는 2,2'-(1,3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린), 스티렌과 비닐 옥사졸린의 공중합체 등이 있다.

성분(C)로서 분자내에 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 또는 하이드록실 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물로는, 테레프탈산, 아디프산 세바스산, 도데칸 이염기산, 에틸렌과 아크릴산의 공중합체, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 에틸렌 글리콜 비스(무수 트리멜리데이트), 이소부틸렌과 말레산 무수물의 공중합체, 스티렌과 말레산 무수물의 공중합체, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 에틸렌과 비닐 아세테이트 공중합체의 비누화 생성물 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리아미드 수지 조성물에서, 1차 성분의 성분(A)인 폴리아미드 수지의 양은 20 내지 60 중량부이고, 1차 성분의 성분(B)인 에틸렌 공중합체의 양은 40 내지 80중량부이다. 폴리아미드 수지 성분(A)의 양이 20중량부 미만인 경우, 강성 및 내열성이 불충분하다. 한편, 60중량부 이상인 경우, 내충격성의 측면에서 우수한 결과를 얻을 수 없다.

본 발명의 2차 성분으로서 가하는 폴리아미드 수지의 양은 50 내지, 1,000중량부이다. 50중량부 미만인 경우, 강성 및 내열성이 충분히 높지 못하다. 한편, 1,000중량부 이상인 경우, 내충격성이 측면에서 우수한 결과를 얻을 수 없다.

본 발명에 있어서, 임의로 첨가하는 성분(C)로서 다작용성 화합물의 양은 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 아미노 그룹에 대한 다작용성 화합물의 작용성 그룹의 반응성에 따라 조절해야 한다. 다작용성 화합물의 첨가량은 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)의 총 중량 100중량부당 0.01 내지 20중량부이다. 상기의 양이 0.01중량부 미만인 경우, 내열성 및 강성 등과 같은 기계적 특성을 개선시키는 효과는 적다. 한편, 20중량부 이상인 경우, 중량증가 효과를 얻기 힘들다.

본 발명의 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법은 용융상태로 혼련시키는 방법이다. 혼합방법은 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)를 용융혼련시켜 제조한 부분적으로 가교결합된 조성물(I)에 또는 다작용성 화합물(C)을 조성물(I)에 추가로 첨가하여 제조한 조성물(II)에 2차 성분인 폴리아미드 수지를 가한 다음, 생성된 혼합물을 용융혼련시킴으로써 부분적으로 가교결합시킴을 특징으로 한다.

본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 기계적 특성, 예를 들어 내충격성 및 열적 특성과 같은 성형물의 물리적 특성 사이의 균형성이 우수하다. 특히, 나중 단계에 2차 성분으로서 폴리아미드 수지를 첨가하고 생성되는 혼합물을 용융혼련시킴으로써 강성이 증가하고 용융지수가 증가하며 성형성이 향상된다.

상술한 혼합방법에 따라 용융혼련시킴으로써 현저한 물리적 특성의 개선효과를 수득할 수 있는 이유는 적합한 가교결합이 우수한 물리적 특성을 가진 미소분산 상태의 중합체를 생성시키기 때문이라고 생각된다. 즉, 폴리아미드 수지 성분(A)가 분산상이고 에틸렌 공중합체 성분(B)가 연속상인 조성물(I)은 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)를 용융혼련시킨후, 나중 단계에 2차 성분으로서 폴리아미드 수지를 용융혼련시켜 제조되며, 상 전환은 억제되고, 2차 성분으로서의 폴리아미드 수지는 연속 매트릭스상으로 제조된다.

결과적으로, 폴리아미드 수지 입자를 함유하는 에틸렌 공중합체 상이 폴리아미드 수지중에 분산되는 다중 분산상태가 형성되며, 이러한 분산상태는 내충격성 폴리스티렌중의 분산상태와 유사하며 우수한 물리적 특성을 제공하는 분산상태라고 생각된다.

에틸렌 공중합체 상의 형태 및 크기는 실질적으로 제한되어 있지 않다. 이러한 의미에서, 본 기술개념은 에틸렌 공중합체 성분과 같은 고무 분산상의 입자 직경이 작을 경우(예 : 1 μ 이하)에 있어서 개선효과가 어느 정도 우수한 선행 기술의 개념[참조 : 일본국 특허공보 제44108/80호 및 일본국 특허원(OP1) 제163960/86호]과는 명확히 구별되는 신규한 기술개념이다.

본 발명의 미소 분산 상태를 수득하는데 있어서, 용융정도가 낮고 용적이 클 때 성분이 더욱 쉽게 연속상으로 전환한다는 일반적인 원리가 사용된다. 즉, 조성물(I)을 제조하는데 있어서, 에틸렌 공중합체 성분을 연속상으로 만들기 위해서는, 에틸렌 공중합체 성분(B)를 폴리아미드 수지 성분(A)보다 다량으로 사용하거나, 또는 폴리아미드 수지 성분(B)보다 용융정도가 적은 에틸렌 공중합체 성분(B)를 사용해야 한다.

두 성분을 용융혼련시키는데 있어서, 가교결합반응이 부분적으로 일어나며, 용융정도가 상당히 증가된 조성물(I)이 형성된다. 조성물(I)과 다작용성 화합물 성분(C)를 용융혼련시킴으로써 부분적으로 가교결합시켜 수득한 조성물(II)에 있어서, 용융정도는 더욱 증가된다. 후속 단계에서, 2차 성분인 폴리아미드 수지를 용융혼련시킨다. 조성물(I) 또는 (II)의 용융정도가 높기 때문에, 폴리아미드 수지 입자를 함유하는 에틸렌 공중합체 입자는 2차 성분의 폴리아미드 수지 매트릭스 중에서 상 전환을 야기시키지 않고 분산된다.

일반적으로, 내열변형성이 향상되면 강성은 증가하고, 내충격성은 저하되는 경향이 있다. 한편, 본 발명의 조성물에서, 내열성 및 내충격성은 다른 물리적 특성을 감소시키지 않고 우수한 균형성을 이루면서 향상된다. 이는 예기치않은 효과이다.

용융혼련은 통상적으로 사용되는 장치, 예를 들어 1축- 또는 2축-스크루 압출기와 같은 각종 압출기, 및 예를 들어 밴버리 혼합기(Banbury mixer), 로울(rolls) 및 각종 혼련기와 같은 혼련 유닛을 사용하여 수행할 수 있다.

본 발명의 2차 성분으로서 폴리아미드 수지를 용융혼련시키는데 있어서, 예를 들어 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)의 용융혼련된 조성물로 이루어진 1차 성분을 일단 과립화시킨 후, 2차 성분인 폴리아미드 수지를 가하고, 생성된 혼합물을 다시 압출기 내에서 용융혼련시킨다. 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)의 용융혼련된 조성물을 측면 공급기가 장치된 압출기의 초기 단계(전방 유닛) 및 상기와 동일한 압출기의 나중 단계(후방 유닛)에서 생성시키고, 용융 또는 고체 상태의 2차 성분인 폴리아미드 수지를 측면 공급기를 통하여 가한 다음, 생성된 혼합물을 용융혼련시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 본 발명의 목적은 사출 성형기를 사용한 단순 용융혼련에 의해 수득할 수 있다. 즉, 우수한 물리적 특성을 갖는 성형물은, 1차 성분으로서 조성물(I) 또는 조성물(II)의 과립화된 펠렛 및 2차 성분으로서 폴리아미드 수지를 건식 혼합법에 의하여 혼합시킨 다음, 생성된 혼합물을 직접 사출성형시켜 수득할 수 있다.

본 발명의 다작용성 화합물 성분(C)를 용융혼련시키는데 있어서, 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)의 용융혼련된 조성물을 일단 과립시킨 후, 다작용성 화합물 성분(C)를 가하고, 생성되는 혼합물을 압출기를 사용하여 다시 용융혼련시킨다. 폴리아미드 수지 성분(A) 및 에틸렌 공중합체 성분(B)의 용융혼련된 조성물을 측면 공급기가 장치된 압출기의 초기 단계(전방 유닛) 및 상기와 동일한 압출기의 나중 단계(후방 유닛)에서 생성시키고, 용융 또는 고체 상태의 다작용성 화합물 성분(C)를 가한 다음, 용융혼련시키는 것이 바람직하다.

또한, 다작용성 화합물 성분(C) 및 다작용성 화합물 성분(C)에 대하여 불활성인 수지를 먼저 용융혼련시켜 마스터 배치(master batch)를 제조하고, 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 제조할 때에, 적합한 양의 마스터 배치를 가한 다음, 용융혼련시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 용융혼련에 있어서, 각각의 수지 성분을 텀블러(tumber) 또는 헨셸(Henschel) 혼합기와 같은 유닛내에서 분말 또는 펠렛의 형태로 균일하게 혼합하는 것이 바람직하다. 경우에 따라, 혼합공정을 생략하고, 성분을 각각 정량적으로 혼련 유닛에서 공급하는 방법을 사용할 수 있다.

성형성 및 물리적 특성을 저하시키지 않는 한, 본 발명의 수지 조성물에 다른 성분들, 예를 들면,

안료, 염료, 보강제, 충전제, 열 안정화제, 산화방지제, 내후안정제, 핵형성제, 윤활제, 대전방지제, 난연제 및 가소제와 같은 첨가제 및 기타의 중합체를 혼합시킬 수 있다.

특히, 각종 표면처리된 유리섬유 또는 탄소섬유와 같은 보강제 또는 충전제, 활석, 탄산칼슘 등을 가함으로써 강성 및 내충격성이 커서 매우 유용한 물질을 제조한다.

본 발명의 혼련된 수지 조성물은 사출성형 및 압출 성형과 같은 각종 성형기술에 의하여 성형시킨다.

본 발명은 하기의 실시예를 참조로 하여 더욱 상세히 설명되지만, 이에 제한되지는 않는다.

실시예에서의 시험방법은 다음과 같다 :

굴곡 모듈러스 : JIS K7203에 따라 측정한다(시료 두께 : 3.2mm, 측정온도 : 23℃).

아이조드(Izod) 충격강도 : JIS K7110에 따라 측정한다(시료 두께 : 3.2mm, 측정온도 : 23℃ 및 -40℃, V-노치).

열변형온도 : JIS K7207에 따라 측정한다(시료 두께 : 3.2mm, 굴곡응력 : 4.6kgf/cm²).

용융지수 : JIS K6760에 따라 측정한다(190℃, 230℃ 또는 280℃, 2, 160g).

하기 실시예 및 비교실시예에 있어서, 하기의 폴리아미드 수지, 에틸렌 공중합체 및 다작용성 화합물을 사용한다.

폴리아미드 수지

(1) 폴리아미드 66 : 마라닐(Maranyl[®])A 125]유니치카 리미티드(Unitika Ltd.) 제조], M_{L250}℃=68g/10분.

(2) 폴리아미드 6 : A1030BRL(유니치카 리미티드 제조), M_{I230}℃=34g/10분.

에틸렌 공중합체

하기에 기재된 에틸렌 공중합체는 프랑스공화국 특허 제1,323,379호 및 프랑스공화국 특허원 제 81/01,430호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

(1) 공중합체(1)

E/EA/MAH=66.8/32.0/1.2중량%, M_{I190}℃=7g/10분, M_{I280}℃=120g/10분

(2) 공중합체(2)

E/EA/MAH=71.9/25.0/3.1중량%, M_{I190}℃=33g/10분, M_{I280}℃=230g/10분

(3) 에틸렌 공중합체(3)

E/MA/MAH=70.2/27.8/2.0중량%, M_{I190}℃=15g/10분, M_{I280}℃=180g/10분

E : 에틸렌, EA : 에틸 아크릴레이트, MA : 메틸 아크릴레이트, MAH : 말레산 무수물, M_I : 용융지수 지수는 시험온도를 의미한다.

다작용성 화합물

(1) 본드파스트 E(Bondfast[®]) E(스미또모 케미칼 캄파니, 리미티드 제조), 에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트(88/12중량%) 공중합체, M_{I190}℃=3g/10분

(2) MB-1

마스터 배치는 2,2'-(1,3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린) 3중량부 및 에틸렌-프로필렌 고무 E-120P(스미또모 케미칼 캄파니, 리미티드 제조) 97중량부를 30mmφ 벤트식 1축-스크루 압출기를 사용하여 200℃에서 용융혼련시켜 제조한다.

E/MA/MAH=70.2/27.8/2.0중량%, M_{I190}℃=15g/10분, M_{I250}℃=180g/10분

실시예 1 및 7

표 1에 나타난 성분(A) 및 (B)는 벤트식 30mmφ 1축 스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66:270℃, 폴리아미드 6:240℃)에서 용융혼련시켜 조성물(1)을 수득한다.

표 1에 나타난 2차 성분은 측면 공급기 및 벤트 유니트가 장치된 30mmφ 1축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시키면서, 압출기 배럴의 중간지점에 위치하는 측면 공급기를 통해 조성물(1)을 정량적으로 가하고, 생성된 혼합물을 용융혼련시켜 수지 조성물을 수득한다.

조성물(1) 및 수지 조성물 각각의 용융지수는 표 1에 기재되어 있다.

수지 조성물은 각각 80℃에서 12시간 동안 건조시킨 다음, 10 oz 사출성형기[도시바 코포레이션(Toshiba Corp.) 제조, 모델 IS-150-V]를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 290℃, 폴리아미드 6 : 260℃) 및 70℃의 성형온도에서 성형시켜 물리적 특성 측정용 시험 표본을 제조한다.

수득한 시험표본의 굴곡 모듈러스, 아이조드 내충격성 및 열변형온도는 표 1에 기재되어 있다.

실시에 2 내지 6 및 8

표 1에 나타낸 성분(A) 및 (B)는 벨트 유니트가 장치된 30mmφ 1축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시켜 조성물(Ⅰ)을 수득한다.

이 조성물(Ⅰ)을 표 1에 나타낸 성분(C)와 혼합하고, 상기에서 사용한 바와 동일한 1축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시켜 조성물(Ⅱ)을 수득한다.

표 1에 나타낸 2차 성분은 측면 공급 유니트 및 벨트 유니트가 장치된 44mmφ 2축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시키면서, 압출기 배럴의 중간 지점에 위치하는 측면 공급 유니트를 통하여 조성물(Ⅱ)을 정량적으로 가하고, 생성된 혼합물을 용융혼련시켜 수지 조성물을 수득한다.

조성물(Ⅱ) 및 수지 조성물 각각의 용융지수는 표 1에 기재되어 있다.

수지 조성물은 각각 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 결과는 표 1에 기재되어 있다.

비교실시예 1 및 9

표 2에 나타낸 성분(A) 및 (B)는 벨트 유니트가 장치된 30mmφ 1축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시켜 조성물을 수득한다.

각각의 수지 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

조성물은 유동성, 강성 및 열변형온도가 실시예 1 및 7의 경우에 비하여 열등하다.

비교실시예 2,5 내지 7 및 10

표 2에 나타낸 성분(A) 및 (B)는 벨트 유니트가 장치된 30mmφ 1축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시켜 조성물을 수득한다.

이 조성물을 표 2에 나타낸 성분(C)와 혼합한 다음 벨트 유니트가 장치된 44mmφ 2축-스크루 압출기를 사용하여 소정의 온도(폴리아미드 66 : 270℃, 폴리아미드 6 : 240℃)에서 용융혼련시켜 수지 조성물을 수득한다.

각각의 수지 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

조성물은 유동성, 강성 및 열변형온도가 실시예 2 내지 5 및 8의 경우에 비하여 열등하다.

비교실시예 3

표 2에 나타낸 성분(A),(B) 및 (C)를 동시에 혼합한 다음 벨트 유니트가 장치된 44mmφ 2축-스크루 압출기를 사용하여, 270℃에서 용융혼련시켜 수지 조성물을 수득한다.

수지 조성물을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

조성물은 아이조드 내충격성이 실시예 2의 경우에 비하여 열등하다.

비교실시예 4

표 2에 나타낸 성분(A) 및 (C)는 벨트 유니트가 장치된 30mmφ 1축-스크루 압출기를 사용하여, 270℃에서 용융혼련시켜 조성물을 수득한다.

표 2에 나타낸 2차 성분을 측면 공급 유니트 및 벨트 유니트가 장치된 44mmφ 2축-스크루 압출기를 사용하여, 270℃에서 용융혼련시키면서, 압출기 배럴의 중간 지점에 위치한 측면 공급 유니트를 통하여 상기의 조성물을 정량적으로 가하여 수지 조성물을 수득한다.

이 수지 조성물은 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

수지 조성물은 아이조드 내충격성이 실시예 2의 경우에 비하여 열등하다.

비교실시예 8 및 11

폴리아미드 66 또는 폴리아미드 6을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 성형시킨 다음, 물리적 특성을 측정한다. 결과는 표 2에 기재되어 있다.

[표 1]

시험번호	1차 성분				2차 성분 (중량부)	폴리아미드 수지 조성물의 MI 260°C, 2160g(g/10분)	굴곡 모듈러스 (kg/cm ²)	아이즈트 내충격성 (kg·cm/cm) 23°C -40°C	열변형온도 (4.6kg/cm ²) (°C)
	성분(A) (중량부)	성분(B) (중량부)	성분(C) (중량부)	MI 28°C (g/10분)					
실시예 1	폴리아미드 66 40	공중합체(1) 60	-	9	폴리아미드 66 200	35	20500	NB 13	181
실시예 2	"	"	본드파스트 E 10	0.2	"	25	19800	NB 12	212
실시예 3	"	공중합체(2) 50	"	0.1	"	13	19800	NB 11	206
실시예 4	"	공중합체(3) 50	"	0.2	"	18	19900	NB 12	209
실시예 5	"	공중합체(1) 60	"	0.1	"	13	15500	NB 23	175
실시예 6	"	"	MB-1 10	5	"	30	19100	NB 11	208
실시예 7	폴리아미드 6 40	공중합체(2) 60	-	7	폴리아미드 6 200	15	20100	9 6	175
실시예 8	"	"	본드파스트 E 10	0.1	"	14	19200	NB 9	173

[표 2]

시험번호	1차 성분				2차 성분 (중량부)	폴리아미드 수지 조성물의 MI 260°C 2160g(g/10분)	굴곡 모듈러스 (kg/cm ²)	아이즈트 내충격성 (kg·cm/cm) 23°C -40°C	열변형온도 (4.6kg/cm ²) (°C)
	성분(A) (중량부)	성분(B) (중량부)	성분(C) (중량부)	MI 280°C 2160g(g/10분)					
비교실시예 1	폴리아미드 66 240	공중합체(1) 60	-	-	-	25	19300	NB 12	115
비교실시예 2	"	"	본드파스트 [®] E 10	-	-	4	1900	NB 11	185
비교실시예 3	"	50	"	-	-	6	18200	7 6	216
비교실시예 4	"	-	"	-	폴리아미드 66 200	45	19900	10 7	219
비교실시예 5	"	공중합체(2) 50	"	-	-	4	18500	NB 11	177
비교실시예 6	"	공중합체(3) 50	"	-	-	4	18700	NB 11	181
비교실시예 7	폴리아미드 210	공중합체(1) 60	본드파스트 [®] E	-	-	3	143000	NB 21	155
비교실시예 8	-	-	-	-	폴리아미드 66 (68)	2900	4 3	231	
비교실시예 9	폴리아미드 6 240	공중합체(2) 60	-	-	-	6	18900	9 6	163
비교실시예 10	"	"	본드파스트 [®] E 10	-	-	5	18000	NB 9	161
비교실시예 11	-	-	-	-	폴리아미드 6 (34)	26300	2 1	178	

상술한 바와 같이, 본 발명은 내충격성 및 열적 특성과 같은 기계적 특성이 잘 균형잡혀 있으며 외관이 우수한 성형물을 제공하는 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

특정한 혼합방법을 사용하여 용융혼련시킴으로써 내충격성을 저하시키지 않고 내열변형성을 개선시킬 수 있음은 예상외의 효과라고 할 수 있다.

본 발명에 의하여 제공되는 내충격성 폴리아미드 수지 조성물은 사출성형 및 압출성형과 같은 일반적인 폴리아미드 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 성형방법에 의하여, 내충격성, 강성 및 내열성과 같은 물리적 특성 사이의 균형이 탁월하며, 외관이 훌륭하고 또한 균일성 및 평활성이 탁월한 성형물, 필름, 시이트로 용이하게 성형시킬 수 있다.

본 발명은 이의 특정 양태를 참조하여 상세하게 설명하였지만, 당해 분야의 숙련된 전문가에게는 이의 개념 및 범주를 벗어나지 않고 여러 가지 변화 및 변형이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리아미드 수지(A) 20 내지 60중량부와 에틸렌 단위 (a) 40 내지 90중량%, α, β-불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위 (b) 5 내지 60중량% 및 말레산 무수물 단위 (c) 0.3 내지 10중량%로 이루어진 에틸렌 공중합체(B) 40 내지 80중량부를 용융혼련시켜 부분적으로 가교결합된 조성물(1)을 형성시키고; 당해 조성물(1)로 이루어진 1차 성분 100중량부를 폴리아미드 수지로 이루어진 2차 성분 50 내지 1,000중량부와 추가로 용융혼련시킴을 특징으로 하여, 내충격성이 탁월한 폴리아미드 수지 조성물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1차 성분인, 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 아미노 그룹에 대하여 반응성이 있는 작용성 그룹을 2개 이상 함유하는 다작용성 화합물(C) 0.01 내지 20중량부를 조성물 (I) 100중량부에 가한 다음, 혼합물을 용융혼련시킴으로써 부분적으로 가교결합시켜 제조한 조성물 (II)로 이루어진 성분인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에틸렌 공중합체(B)가 에틸렌 단위 (a) 65 내지 90중량%, α , β -불포화 카복실산 알킬 에스테르 단위 (b) 10 내지 35중량% 및 말레산 무수물 단위 (c) 1 내지 5중량%로 이루어진 에틸렌 공중합체인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 다작용성 화합물(C)가 아미노 그룹, 에폭시 그룹, 디하이드록사졸린 그룹, 카복실 그룹, 카복실산 무수물 그룹 및 하이드록실 그룹중에서 선택한 작용성 그룹을 2개 이상 함유하는 화합물인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 다작용성 화합물(C)가 에틸렌 단위 및 α , β -불포화 카복실산 글리시딜 단위 ; 에틸렌 단위, α , β -불포화 카복실산 글리시딜 단위 및 α , β -불포화 카복실산 에스테르 단위 ; 또는 에틸렌 단위 α , β -불포화 카복실산 글리시딜 단위 및 카복실산 비닐 에스테르 단위를 포함하는 에틸렌 공중합체인 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 다작용성 화합물(C)가 2,2'-(1,3-페닐렌)-비스(2-옥사졸린)인 방법.