(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 23/16
C08L 21/00
C08L 53/02
C08L 51/06

(45) 공고일자 2002년11월23일
(11) 등록번호 10-0350087
(24) 등록일자 2002년08월13일

(21) 출원번호	10-1996-0705280	(65) 공개번호	특1997-0701760
(22) 출원일자	1996년09월23일	(43) 공개일자	1997년04월12일
번역문제출일자	1996년09월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1995/01065	(87) 국제공개번호	WO 1995/26380
(86) 국제출원일자	1995년03월22일	(87) 국제공개일자	1995년10월05일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 94104942.1 1994년03월29일 EP(EP)

(73) 특허권자 어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엘.피.
미국, 오하이오 44311-1059, 아크론, 388 사우스 메인 스트리트
(72) 발명자 우하디 트라졸라
벨기에, 베-4020 리에게, 크바이 글로에제너, 5
호리온 자크
벨기에, 베-4130 틸프, 애비뉴 니프 35
(74) 대리인 목영동, 목돈상

심사관 : 이하연

(54) 개선된표면특성을갖는열가소성탄성중합체

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 표면 특성이 개선된, 특히 나일론과 같은 공업용 수지에 대한 접착력이 개선된 열가소성 탄성중합체 (TPE) 에 관한다. 열가소성 탄성중합체는 일반적으로 종래의 열가소성 물질과 동일한 방식으로 가공 및 재활용될 수 있으나, 사용 온도에서 가황처리된 고무의 특성 및 성능과 유사한 특성 및 성능을 갖는 중합체 또는 중합체 블렌드(blend)로 정의한다.

<2> 플라스틱 및 탄성중합체 고무의 블렌드 및 얼로이(alloy)는 고성능 열가소성 탄성중합체, 특히 여러가지 용도의 열경화성 고무 대체물용 열가소성 탄성중합체의 제조에 있어 점점 중요해지고 있다.

배경기술

<3> 열가소성 및 탄성을 둘다 갖는 중합체 블렌드는 일반적으로 열가소성 플라스틱의 연속상 내에 탄성중합체를 균일하게 별도의 미립상으로 분산시키는 방식으로 열가소성 폴리올레핀을 탄성중합 조성물과 조합하여 얻는다. 가황 처리된 조성물의 초기 제품이 제 US - A - 3 037 954호에서 발견되는데, 여기에서는 정적 가황처리뿐만 아니라, 가황처리된 탄성중합체를 수지성 열가소성 중합체에 분산시키고 중합체 블렌드를 연속적으로 혼합 및 전단하여 탄성중합체를 경화시키는 동적 가황처리도 기재되어 있다. 이렇게 얻어진 조성물은 폴리프로필렌과 같은 열가소성 중합체의 경화되지 않은 매트릭스(matrix)내에 부틸 고무, 염소화된 부틸 고무, 폴리부타디엔 또는 폴리이소부텐과 같이 경화된 탄성중합체의 마이크로겔 분산 형태이다.

<4> 제 US - A - 32 028 호(reissued)에는 부분적인 경화 상태로 동적가황처리된 올레핀 공중합계 고무 및 올레핀 열가소성 수지로 구성되는 중합체 블렌드에 대하여 기술되어 있다. 이렇게 얻은 조성물은 재가공가능하다.

<5> 제 US - A - 4 130 534 호 및 제 4 130 535 호에는 각각 부틸 고무와 폴리올레핀 수지, 및 올레핀 고무와 폴리올레핀 수지로 구성되는 열가소성 탄성중합 조성물이 기술되어 있다. 상기 조성물은 동적 가황처리에 의하여 제조되고 고무 성분은 종래의 용매에 본질적으로 불용성인 정도로 경화된다. 접착 특성에 관한 세부사항은 기술되어 있지 않다.

<6> 제 US - A - 4 350 750 호에는 식 HO - C(=O) - CH = CH - C(=O) - NH - R - C(=O) - OH {식 중, R 은 C_{1-18} 의 직쇄형 또는 분지형 알킬렌 라디칼임.} 또는 (HO - C(=O) - CH = CH - C(=O) - NH -)$_2$R' $_n$ {식 중, n 은 0 또는 1 이고 R' 은 직쇄형이거나 분지형인 C_{2-18} 의 알킬렌 라디칼 또는 C_{1-12} 의 아릴렌 라

디칼임.}의 치환된 말레암산과 올레핀 중합체, 바람직하게는 열가소성 올레핀 중합체를 반응시킴으로써 올레핀 중합체를 개질하여 이들을 개선하는 방법이 기술되어 있다.

<7> 올레핀 중합체는 비결정성 또는 결정성인 본질적으로 포화된 C_{2-8} 알파 모노올레핀의 단독중합체 또는 공중합체로 구성된다.

<8> 제 US - A - 4 728 692 호에는 (A) 10 - 90 중량부의 폴리프로필렌과 같은 결정성 폴리올레핀, (B) 10 - 90 중량부의 할로겐화된 부틸 고무 {(A) 및 (B) 의 총량은 100 중량부임}, (C) 10 - 120 중량부의 올레핀 공중합고무, (D) 1 - 90 중량부의 개질된 폴리올레핀, 및 임의로 (E) 2 - 50 중량부의 니트릴 고무로 구성되고, 가교결합제인 금속 산화물 및/또는 금속 염소화물의 존재하에 부분적으로 가교결합된 열가소성 탄성중합 조성물에 대하여 기술되어 있다.

<9> 개질된 폴리올레핀(D)는 폴리올레핀(예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1 - 부텐, 1 - 헥센, 및 4 - 메틸 - 1 - 펜텐과 같은 알파 - 올레핀의 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 알파 - 올레핀의 공중합체)에 불포화 카복실산 또는 이의 유도체를 가하여 제조한 폴리올레핀을 포함한다.

<10> 불포화 카복실산의 예에는 말레산, 엔도 - 비싸이클로 - [2.2.1] - 5 - 헵텐 - 2,3 - 디카복실산, 이타콘산, 푸마르산, 아크릴산, 및 메타크릴산 또는 이들의 무수물 유도체, 아미드 유도체 또는 에스테르 유도체가 포함된다.

<11> 상기 조성물내에서 성분 (D) 는 조성물내 개개의 성분들이 서로 상용성/혼화성을 가지도록 결합제 역할을 한다.

<12> 제 US - A - 4 957 968 호에는

<13> (a) 무수물, 산염화물, 이소시아네이트, 옥사졸린, 에폭사이드, 아민 및 수산화물을 포함하는 카복실산 및 이의 유도체와 같은 화학적 반응성 관능 그룹으로 개질된 하나 이상의 폴리올레핀 ;

<14> (b) 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 옥텐 - 1, 4 메틸 펜텐 - 1, 헥센 - 1 또는 혼합물 중 하나 이상으로부터 제조된 하나 이상의 기타 중합체 ; 및

<15> (c) 탄성중합 에틸렌 - 프로필렌 공중합체, 탄성중합 에틸렌 - 프로필렌 삼중합체, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 에틸렌 - 프로필렌 공중합체 고무, 폴리부타디엔, 천연고무, 탄성중합 폴리에스테르, 폴리우레탄 탄성중합체, 폴리아미드 탄성중합체 및 혼합물을 포함하는 하나 이상의 올레핀 탄성중합체

<16> 와 같은 3 가지 주요 성분으로 구성되는 접착성 열가소성 탄성중합 조성물에 대하여 기술되어 있다.

<17> 접착성 열가소성 탄성중합체는 알루미늄, 스테인레스 강철, 구리, 주석 도금된 강철, 및 크롬 도금된 강철과 같은 다양한 금속, 폴리올레핀, 탄성중합체 및 극성 중합체에 대하여 접착력을 가진다.

<18> 제 US - A - 5 157 081 호에는 부틸 고무를 주요 성분으로 하는 제 1 탄성중합체 및 폴리올레핀 수지의 매트릭스내 에틸렌 - 프로필렌 중합체를 주요 성분으로 하는 제 2 탄성중합체로 구성되는 동적 가황처리된 블렌드가 기술되어 있다. 접착 특성에 대한 세부사항은 기술되어 있지 않다.

<19> [발명의 개요]

<20> 본 발명은 특히 특정 타입의 말레화된 폴리프로필렌 및 폴리아미드 또는 이들의 공중합체를 결정성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 및 올레핀계 고무의 블렌드에 합체시켜, 표면 특성 특히, 수지에 대한 접착성이 개선된 열가소성 탄성중합 조성물의 발견에 관한다.

<21> 세부적으로 본 발명은,

<22> (A)(a) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 및

<23> (b) 완전히 가교결합되거나, 부분적으로 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않은 올레핀계 고무, 및 임의로

<24> (c) 통상적인 첨가제 ;

<25> (B)(a) 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 공중합체 및/또는 이의 수소화된 유도체{(a)는 하기의 (b) 및/또는 (c)와 임의로 혼합됨},및

<26> (b) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 및/또는

<27> (c) 통상적인 첨가제; 및

<28> (C)(A) 및 (B) 의 블렌드

<29> 에서 선택된 100 중량부의 열가소성 탄성중합체, 및

<30> 관능화된 폴리올레핀이 자신의 총중량을 기준으로 하여 약 0.3 중량 % 이상의 관능 그룹 - 형성 단량체를 함유할 것을 조건으로, 상기 (A), (B) 또는 (C) 의 총중량을 기준으로 하여 약 3 - 60 phr (수지 100 중량부 당부) 의

<31> (i) 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로, 약 10 - 90 중량 % 의 관능화된 폴리올레핀과 약 90 - 10 중량 % 의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체, 또는

<32> (ii) (i) 에서 정의된 양의 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드, 또는

<33> (iii)(i) 및 (ii) 의 혼합물

<34> 로 구성되는 열가소성 탄성중합 조성물에 관한다.

<35> 바람직한 구체예의 설명

<36> I. 열가소성 탄성중합체 (A)

<37> 폴리올레핀

<38> 본 발명 조성물 (A), (B) 또는 (C) 용으로 적합한 폴리올레핀은 열가소성, 결정성 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 이들을 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 1 - 부텐, 이소부틸렌, 1 - 펜텐, 1 - 헥센, 1 - 옥텐, 3 - 메틸 - 1 - 펜텐, 4 - 메틸 - 1- 펜텐, 5 - 메틸 - 1 - 헥센, 이의 혼합물 및 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트와 이들의 공중합체와 같은 약 C_{2-7} 을 갖는 모노올레핀 단량체로부터 제조한다. 그러나, 약 C_{3-6} 을 갖는 단량체들이 바람직한데 프로필렌이 바람직하다. 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 폴리프로필렌에는 약 C_{4-16}의 α - 올레핀 공단량체 또는 약 1 - 20 중량 % 의 에틸렌, 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있는 폴리프로필렌의 리액터 공중합체 (reacter copolymer) 뿐만 아니라 프로필렌의 단독중합체도 포함된다.

<39> 폴리프로필렌은 고 결정성 이소택틱 또는 신디오택틱 폴리프로필렌일 수 있다. 시판되는 폴리올레핀을 본 발명의 실시에 사용할 수 있다.

<40> 본 발명에 사용할 수 있는 다른 폴리올레핀은 고밀도, 저밀도, 선형 - 저밀도, 매우 저밀도인 폴리에틸렌 및 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐아세테이트와 에틸렌의 공중합체이다.

<41> 폴리올레핀 (a) 및 고무 (b) 의 총량이 폴리올레핀 (a), 고무 (b) 및 임의의 첨가제 (c) 의 총중량을 기준으로 하여 약 35 중량 % 이상일 경우, 유용한 조성물 (A) 를 제조하기 위한 폴리올레핀의 양은 일반적으로 약 8 - 90 중량 % 이다. 바람직하게는, 폴리올레핀의 함량은 약 10 - 60 중량 % 가 될 것이다.

<42> 열가소성 탄성중합 조성물 (B) 에 임의로 사용할 수 있는 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체는 상기 언급한 바와 동일한 폴리올레핀에서 선택된다. 조성물 (B) 에 사용되는 폴리올레핀의 양은 조성물 (B) 의 총량을 기준으로 하여 약 60 중량 % 이하일 수 있다.

<43> 올레핀계 고무

<44> 적합한 모노올레핀 공중합체 고무는 바람직하게는 하나 이상의 폴리엔, 통상적으로 디엔과 공중합된 둘 이상의 α - 모노올레핀의 비극성, 고무질 공중합체로 구성된다.

<45> 포화 모노올레핀 공중합체 고무, 예를 들어 에틸렌 - 프로필렌 공중합체 고무 (EPM) 를 사용할 수 있다. 그러나, EPDM 고무와 같은 불포화 모노올레핀 고무가 더 적당하다. EPDM 은 에틸렌, 프로필렌 및 컨주게이팅되지 않은 디엔의 삼중합체이다. 만족스러운 컨주게이팅되지 않은 디엔에는 5 - 에틸리덴 - 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 디싸이클로펜타디엔 (DCPD) 이 포함된다.

<46> 부틸 고무 또한 본 발명 조성물에 유용하다. 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 "부틸 고무" 에는 이소올레핀 및 컨주게이팅된 모노올레핀의 공중합체, 디비닐 방향족 단량체, 컨주게이팅된 모노올레핀을 함유하거나 함유하지 않는 이소올레핀의 삼중합체 및 상기 공중합체 및 삼중합체의 할로겐화된 유도체가 포함된다.

<47> 유용한 부틸 고무 공중합체는 다량의 이소올레핀 및 통상적으로 30 중량 % 미만의 소량의 컨주게이팅된 멀티올레핀으로 구성된다.

<48> 바람직한 공중합체는 이소부틸렌과 같은 약 85 - 99.5 중량 % 의 C_{4-7} 이소올레핀 및 이소프렌, 부타디엔, 디메틸 부타디엔 및 피페릴렌과 같은 15 - 0.5 중량 % 의 약 C_{4-14} 멀티올레핀으로 구성된다. 본 발명에 유용한 시판용 부틸 고무, 클로로부틸 고무, 브로모부틸 고무는 할로부틸 유도체를 얻기 위하여 약 3 % 미만의 할로겐을 함유하는 소량의 이소프렌 및 이소부틸렌의 공중합체이다. 기타의 부틸 공중합체 고무 및 부틸 삼중합체 고무에 대하여는 제 US - A - 4 916 180 호에 예시되어 있다.

<49> 본 발명 올레핀계 고무의 범위 내에서 또다른 적합한 공중합체는 C_{4-7} 이소모노올레핀 및 파라 - 알킬스티렌의 공중합체, 및 바람직하게는 이의 할로겐화된 유도체이다. 공중합체, 특히 파라 - 알킬스티렌내 할로겐의 양은 약 0.1 - 10 wt % 이다. 바람직한 예는 이소부틸렌 및 파라 - 메틸스티렌의 브롬화된 공중합체이다. 이들 공중합체에 대하여는 제 US - A - 5 162 445 호에 더 상세히 기술되어 있다.

<50> 본 발명에 적합한 또다른 올레핀계 고무는 천연고무이다. 천연고무의 주요 성분은 선형 중합체 시스 - 1,4 - 폴리이소프렌이다. 이것은 통상적으로 발연 시트 및 크레이프의 형태로 시판된다. 합성 폴리이소프렌 또한 사용할 수 있다. 더우기 폴리부타디엔 고무 및 스티렌 - 부타디엔 - 공중합체 고무 또한 사용할 수 있다.

<51> 단일한 올레핀계 고무보다는 상기 올레핀계 고무 블렌드를 사용할 수 있다.

<52> 또다른 적합한 고무는 니트릴 고무이다. 니트릴 그룹 - 함유 고무의 예에는 에틸렌처럼 불포화된 니트릴 화합물 및 컨주게이팅된 디엔으로 구성되는 공중합체 고무가 포함된다. 또, 공중합체 고무는 상기 공중합체 고무의 컨주게이팅된 디엔 단위가 수소화된 것일 수 있다.

<53> 에틸렌처럼 불포화된 니트릴 화합물의 구체적인 예에는 아크릴로니트릴, α - 클로로아크릴로니트릴, α - 플루오로아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 포함된다. 이들 중에서 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

<54> 컨주게이팅된 디엔의 예에는 1,3 - 부타디엔, 2 - 클로로부타디엔 및 2 - 메틸 - 1,3 - 부타디엔(이소프렌) 이 포함된다. 이들 중에서, 부타디엔이 특히 바람직하다.

<55> 특히 바람직한 니트릴 고무는 1,3 - 부타디엔 및 약 10 - 50 % 의 아크릴로니트릴의 공중합체로 구성된다.

<56> 본 발명의 또다른 적합한 고무는 폴리클로로프렌 고무와 같은 다염소화된 부타디엔을 주요 성분으로 한다. 이 고무는 Neoprene (등록상표) 및 Bayprene (등록상표) 이란 상표명으로 시판되고 있다.

<57> 본 발명 조성물 제조시, 조성물 (A) 내 올레핀계 고무의 양은 폴리올레핀 (a) 및 고무(b) 의 총량이 약 35 중량 % 이상일 경우, 폴리올레핀 (a), 고무 (b) 및 임의의 첨가제 (c) 의 중량을 기준으로 하여 일반적으로 약 70 - 10 중량 % 이다. 올레핀계 고무의 함량은 바람직하게는 약 50 - 10 중량 % 가 될 것이다.

<58> II.열가소성 탄성중합체 (B)

<59> 열가소성 탄성중합체 (B) 는 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 - 공중합체, 이의 수소화된 유도체 또는 이의 혼합물이다. 일반적으로 상기 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 있다. 그러나, 약 30 중량 % 의 스티렌 및 약 70 중량 % 의 컨주게이팅된 디엔을 함유하는 블록 - 공중합체가 가장 바람직하다. 컨주게이팅된 디엔은 부타디엔, 이소프렌 또는 이의 혼합물에서 선택된다. 이들 블록 - 공중합체는 당업계에 공지되어 있으며 시판된다.

<60> 임의로 상기 블록 - 공중합체는 추가로 폴리올레핀 또는 통상적인 첨가제 또는 이의 혼합물과 혼합될 수 있다.

<61> 따라서, 열가소성 탄성중합체 (B) 에는 임의로 블록 - 공중합체 (a) 및 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 (b) 의 총중량을 기준으로 하여, 약 60 중량 % 이하의 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체(b) 또는 첨가제 또는 이의 혼합물을 추가로 포함될 수 있다.

<62> 열가소성 폴리올레핀은 열가소성 탄성중합체 (A)에서 상기 언급된 폴리올레핀에서 선택된다.

<63> III.열가소성 탄성중합체 (C)

<64> 후술하는 개질제로 개질시킬 수 있는 또다른 열가소성 탄성중합체는 폴리올레핀, 고무 및 임의로 첨가제로 구성되는 열가소성 탄성중합체 (A) 및 블록 - 공중합체, 임의로 폴리올레핀 및/또는 첨가제로 구성되는 열가소성 탄성중합체 (B) 의 블렌드이다.

<65> 바람직한 블렌드 (C) 는 (A) 및 (B) 의 총량을 기준으로 하여, 약 5 - 95 중량 % 의 (A) 및 약 95 - 5 중량 % 의 (B) 를 각각 함유한다. 이 블렌드는 당업계에 공지된 통상적인 블렌딩 - 공정으로 제조할 수 있다.

<66> 첨가제

<67> 폴리올레핀, 고무 및 공중합체 성분 외에, 본 발명 조성물 (A) 및 (B) 에는 경화제가 포함되며, 보강 및 비보강 충전제, 가소제, 산화방지제, 안정제, 고무 가공유, 증량제 오일, 윤활제, 블록킹방지제, 대전방지제, 왁스, 발포제, 안료, 난연제 및 고무 합성 업계에 공지된 기타 가공 보조제도 또한 포함될 수 있다. 상기 첨가제는 폴리올레핀 (a), 고무 (b) 및 첨가제 (c) 로 구성되는 총 조성물의 약 65 중량 % 이하를 구성할 수 있다. 이용할 수 있는 충전제 및 증량제는 탄산 칼슘, 진흙, 실리카, 탤크, 이산화 티탄, 카본 블랙등과 같은 종래의 무기물질을 포함한다. 고무 가공유는 일반적으로 석유 분급물에서 유도된 파라핀계, 나프텐계 또는 방향족 오일이다. 상기 오일의 형태는 통상적으로 조성물내 존재하는 특정한 고무 또는 고무들과 함께 사용되는 것일 것이다.

<68> 개질제

<69> 관능화된 폴리올레핀의 공중합체가 있으면, 표면 특성 및 특히 강철, 구리, 알루미늄 또는 티탄과 같은 금속, 유리 및 공업용 수지에 대한 접착성이 개선된다. 따라서, 상기 공중합체는 폴리올레핀계 열가소성 탄성중합체내에서 접착 촉진제로서 사용할 수 있다. 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 공중합체를 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 축합 반응에 의하여 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). 이러한 참고문헌에 기술된 반응을 후술하는 기타 관능화된 폴리올레핀에 용이하게 적용할 수 있다.

<70> 관능화된 폴리올레핀의 폴리올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1 - 부텐, 1 - 헥센, 및 4 - 메틸 - 1 - 펜텐과 같은 알파 - 올레핀의 단독중합체 및 에틸렌과 하나 이상의 알파 - 올레핀의 공중합체일 수 있다. 저밀도 폴리에틸렌, 선형-저밀도 폴리에틸렌, 평균밀도 및 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 프로필렌 - 에틸렌 랜덤 또는 블록 공중합체가 폴리올레핀 중에서 바람직하다.

<71> 관능화된 폴리올레핀은 중합시 합체된 하나 이상의 관능 그룹을 함유한다. 그러나, 이들은 바람직하게는 관능그룹이 그래프팅된(grafted) 중합체이다. 상기 관능그룹 - 형성 단량체는 바람직하게는 카복실산, 디카복실산 또는 이들의 무수물과 같은 이들의 유도체이다.

<72> 관능화된 폴리올레핀에 존재할 수 있는 불포화된 카복실산, 디카복실산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산과 같이 분자당 약 C_{3-20} 을 갖는 것들이 있다.

<73> 분자당 약 C_{4-10} 을 갖는 불포화 디카복실산 및 이의 무수물은 특히 바람직한 그래프팅 단량체이다. 이들 그래프팅 단량체에는 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 싸이클로헥스 - 4 -

엔 - 1,2 - 디- 카복실산, 비싸이클로[2.2.1]헵트 - 5 - 엔 - 2,3 - 디카복실산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 알릴숙신산 무수물, 4 - 메틸싸이클로헥스 - 4 - 엔 - 1,2 - 디카복실산 무수물 및 비파이클로[2.2.1]헵트 - 5 - 엔 - 2,3 - 디카복실산 무수물이 포함된다.

<74> 또다른 그래프팅 단량체는 약 C_6 이상, 바람직하게는 약 C_7 이상을 함유하는 에폭시 - 그룹 함유 불포화 카복실산의 에스테르이다. 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 특히 바람직하다.

<75> 여러가지 공지된 방법을 사용하여 그래프팅 단량체를 기본 중합체에 그래프팅시킬 수 있다. 이것은 예를 들어, 라디칼 개시제를 함유하는 또는 함유하지 않는 용매의 존재하에 또는 상기 용매 없이 약 150 - 300 ℃ 의 고온에서 그래프팅 단량체 및 중합체를 가열하여 그래프팅할 수 있다. 그래프팅 반응시 또다른 비닐 단량체가 존재할 수 있을 것이다. 이 반응에 사용할 수 있는 적합한 용매에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠 및 큐멘을 포함된다. 사용할 수 있는 라디칼 개시제에는 t - 부틸 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드, 디 - t - 부틸 퍼옥사이드, t - 부틸 큐밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 이소부티릴 퍼옥사이드 및 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드가 포함된다.

<76> 상기와 같이 얻어진 관능화된 폴리올레핀내 산 또는 무수물의 양은 관능 폴리올레핀의 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.3 - 10 %, 더 바람직하게는 약 0.3 - 5 %, 가장 바람직하게는 약 1 중량 % 이상이다.

<77> 폴리아미드는 바람직하게는 ε - 카프로락탐, 아미노카프로산, 에난토락탐, 7 - 아미노 - 헵타노산, 11 - 아미노운데카노산등의 중합체, 또는 디아민 (부탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, m - 크실렌디아민 등과 같은) 과 디카복실산 (이를테면 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 도데칸이염기산, 글루타르산등) 의 중축합에 의하여 얻어진 중합체, 이의 공중합체 및 이의 블렌드에서 선택된다. 구체적인 예에는 지방족 폴리아미드 수지 (이를테면 폴리아미드 4.6, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6, 폴리아미드 6.10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 및 폴리아미드 6.12) 및 방향족 폴리아미드 수지 (이를테면 폴리(헥사메틸렌디아민 테레프탈아미드), 폴리(헥사메틸렌 이소프탈아미드), 크실렌 그룹 - 함유 폴리아미드 및 비결정성 폴리아미드) 가 포함된다. 이들 중에서 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6 및 폴리아미드 12 가 바람직하다.

<78> 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 공중합체를 (예를 들어 트윈스크류 압출기에서) 상기와 같이 먼저 제조한 다음 열가소성 탄성중합 조성물과 용융-혼합시키거나 건조 블렌딩시킨 후 가공할 수 있음을 알아야 한다. 이와는 다르게, 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드를 1 단계에서 열가소성 탄성중합 조성물과 용융 혼합할 수 있다. 열가소성 탄성중합체 제조시 다운 - 스트림상에서 또는 Banbury 싱글 또는 더블 스크류 압출기내 제 2 패스내에서 상기와 같은 용융-혼합을 할 수 있다.

<79> 바람직하게는 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로 하여, 관능화된 폴리올레핀의 양은 약 20 - 70 중량 % 이고 폴리아미드의 양은 약 80 - 30 중량 % 이다. 그러나, 가장 바람직하게는 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로 하여 관능화된 폴리올레핀의 양은 약 30 - 60 중량 %이고 폴리아미드의 양은 약 70 - 40 중량 % 이다.

<80> 열가소성 탄성중합체 ("TPE") 내 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드를 반응시켜 얻을 수 있는 공중합체 (약(略)하여 "PO - g - PA")(이 공중합체는 탄성중합체에 공중합체로서 또는 상기 기술된 반응물로서 가해짐) 의 양은 열가소성 탄성중합체 (A), (B) 또는 (C) 를 기준으로 하여 약 3 - 60 phr, 바람직하게는 약 5 - 40 phr 이다.

<81> 놀랍게도 이렇게 개질된 열가소성 탄성중합체 (A), (B) 또는 (C) 가 표면 특성을 개선시킴을 발견하였다. 구체적으로 폴리아미드 (나일론등) 와 같은 공업용 수지에 대한 이들의 접착력 및 강철, 구리 알루미늄 또는 티탄과 같은 금속 및 유리에 대한 접착력이 놀랍게도 개선되며, 관능화된 폴리올레핀 및 PO - g - PA 를 비교가능한 양으로 사용할 경우 관능화된 폴리프로필렌 (예를 들어, 말레화된 폴리프로필렌) 과 같은 관능화된 폴리올레핀만을 가하는 것보다는 PO - g - PA 를 가하면 접착성능이 훨씬 더 양호해진다. 또 부드러운 열가소성 탄성중합체에 소량 즉, 약 5 - 15 phr 의 PO - g - FA 를 가하면 양호한 물리적 특성이 얻어졌다. 추가의 사항은 표 2 - 6 에 언급되어 있는데 여기에는 상이한 PO - g - PA 가 폴리아미드 Santoprene(등록 상표) - 고무에 미치는 영향에 대하여 상세히 기술되어 있다.

<82> Durameter shore A 경도가 45인 폴리프로필렌과 완전히 경화된 EPDM 및 통상적인 첨가제의 블렌드{미합중국 Advanced Elastomer Systems 사에서 시판되는 Santoprene(등록 상표) 111 - 45}에, 1.5 중량 % 의 그래프팅된 말레산 무수물 (MHA)를 함유하는 말레화된 폴리프로필렌 (MHA - PP)만을 다량(15 중량 %)으로 첨가할 경우, 폴리아미드에 부착되지 않았다.

<83> 가공

<84> 고무가 경화된 또는 경화되지 않은 플라스틱에 대한 고무의 양 및 경화 시스템 또는 고무가 경화될 경우 고무의 경화 정도에 따라, 공연속 형태 및 상전도가 가능할지라도, 열가소성 탄성중합체의 올레핀계 고무성분은 일반적으로 연속적인 폴리올레핀 매트릭스내 소립자, 즉 마이크로 - 크기의 입자로 존재한다. 상기 고무는 바람직하게는 부분적으로 가교결합 (경화) 되고, 바람직하게는 완전히 경화되거나 임의로 경화되지 않는다.

<85> 폴리올레핀 및 고무의 블렌드에 적절한 고무 경화제를 가하고 종래의 가황처리 조건하에 의도하는 정도까지 고무를 가황처리하여 부분적으로 또는 완전히 가교결합시킬 수 있다. 그러나, 동적 가황처리 방법에 의하여 고무를 가교결합시키는 것이 바람직하다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용되는 "동적 가황처리" 란 용어는 열가소성 탄성중합 조성물내에 함유되어 있는 고무를 가황처리 또는 경화시키는 가공을 의미하는데, 이 때 고무를 폴리올레핀 성분의 융점 이상의 온도에서 고전단하여 고무를 가황처리한다. 따라서, 상기 언급한 바와 같이 다른 형태가 존재할 수 있으나, 고무는 폴리올레핀 매트릭스내에 미립물질로서 분산되고 동시에 가교결합된다. 롤 밀, Banbury 혼합기, Brabender 혼합기, 연속 혼합기, 혼합 압출기등과 같은 종래의 혼합 장치내에서 고온에서 열가소성 탄성중합 조성물을 혼합시켜 동적 처리한다.

<86> 동적으로 경화된 조성물의 독특한 특성은 고무 성분이 부분적으로 또는 완전히 경화된다는 사실에도 불구하고 압출, 사출성형 및 압축성형과 같은 종래의 플라스틱 공정에 의하여 상기 조성물을 가공 및 재가공할 수 있다는 것이다. 스크랩(scrap) 또는 플래싱(flashing)을 수거하여 재가공할 수 있다.

<87> 당업자는 고무의 가황처리에 필요한 가황처리 조건, 경화 시스템의 형태 및 적절한 양을 잘 알 것이다. 최적의 가교결합을 얻기 위하여 다양한 경화제의 양, 경화시간 및 온도를 사용하여 고무를 가황처리할 수 있다. 바람직하게는 수지 및 고무를 균질하게 혼합한 후에 경화제를 가한다. 몇 분이내에 가황반응을 완결하기 위하여는 가황온도에서 가열 및 분쇄시키는 것이 적당하나 더 짧은 가황시간을 원한다면 고온을 사용할 수 있다. 적당한 가황온도의 범위는 대략 폴리올레핀 수지의 융점 (폴리에틸렌의 경우 약 120 ℃, 폴리프로필렌의 경우 약 175 ℃) 내지 약 250 ℃ 이상 ; 일반적으로 약 150 - 약 225 ℃ 이다. 바람직한 범위의 가황온도는 약 180 - 약 220 ℃ 이다. 열가소성 가황물을 얻기 위하여 가황이 일어날 때까지 중단하지 않고 계속 혼합하는 것이 중요하다. 혼합을 중단시킨 후 적절하게 경화시킬 경우 가공 불가능한 열경화성 가황물을 얻을 수 있다.

<88> 사용되는 특정한 올레핀계 고무 또는 고무의 조합물 및 폴리올레핀의 가황조건에 적합하기만 하다면, 공지된 어떠한 고무용 경화 시스템이라도 사용할 수 있다. 상기 경화제에는 촉진제 및 보조 - 제제를 함유하는 및 함유하지 않는 황, 황 공여체, 금속 산화물, 수지 시스템, 퍼옥사이드를 주성분으로 하는 시스템등이 포함된다. 이소부틸렌 및 파라 - 메틸스티렌의 할로겐화된 공중합체 및 할로부틸 - 고무를 경화시키기 위한 시스템은 바람직하게는 n - 페닐렌 비스 - 말레이미드와 같은 비스 - 말레이미드를 주성분으로 하는 가황 시스템이다. 상기 경화 시스템은 예를 들어 제 US - A - 3 806 558 호 및 제 US - A - 5 021 500 호와 같은 탄성중합체의 가황방법에 관한 문헌 및 업계에 널리 공지되어 있다.

<89> 본원에서 사용되는 "완전히 가황처리된" 이란 용어는 열가소성 탄성중합 조성물은 별도로 하고, 가교결합된 고무의 탄성 특성이 종래의 가황처리된 상태인 고무의 탄성 특성과 유사한 상태까지 가황처리할 고무 성분을 경화시킨 것을 의미한다. 경화 정도를 겔 함량 또는 역으로 추출가능한 성분으로 기술할 수 있다. 이와는 다르게 경화의 정도를 가교결합 밀도로 표현할 수 있다. 이러한 기술 모두는 예를 들어 제 US - A - 5 100 947 호 및 제 5 157 081 호를 통해 당업계에 널리 공지되어 있다.

<90> 개질제를 함유하지 않는 열가소성 탄성중합체를 상기 기술된 가교결합제없이, 폴리올레핀 및 임의의 첨가제와 고무를 혼합시켜 제조할 수 있다.

<91> 실시예에 기술된 본 발명의 열가소성 탄성중합체 제조에 다음의 일반적인 절차를 사용하였다. 열가소성 탄성중합체 및 적절한 비율의 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드 및/또는 이의 공중합체를 싱글 또는 트윈 스크류 압출기 또는 종래의 내부 혼합기내에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 폴리아미드 성분을 용융시키기에 충분한 온도로 가열하였다. 이를위해, 폴리아미드 자체로서 또는 관능화된 폴리올레핀과의 공중합체로서 사용되는 각각의 폴리아미드의 융점보다 약 20 ℃ 이상의 온도로 상기 혼합물을 가열하였다.

<92> 본 발명의 TPE 를 제조하는 또다른 방법은 열가소성 탄성중합체와 적절한 비율의 관능화된 폴리올레핀 및/또는 이의 공중합체를 건조 - 블렌딩시키는 것이다.

<93> 본 발명의 개질된 열가소성 탄성중합체는 동시 - 사출, 동시 - 압출, 동시 - 취입성형 (사출 및 압출), 라미네이션, 압연, 사출 및 압출에 의한 오버몰딩, 및 오버 - 압출과 같은 종래의 공정에 의하여 성형품을 제조하는 공정에 사용할 수 있다. 따라서 얻을 수 있는 성형품은 하나 이상의, 폴리아미드와 같은 공업용 수지층, 유리층 또는 금속층 및 본 발명에 따른 하나 이상의 개질된 열가소성 탄성중합 조성물층으로 구성되는 다층 제품이다.

<94> 본 발명을 예시하는 다음 실시예를 참고로 하면 본 발명이 더 잘 이해 될 것이나, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

실시예

<95> 하기의 텍스트 및 표에서 다음의 약어를 사용하였다.

<96> PO - g - PA : 관능화된 폴리올레핀과 폴리아미드 (PA) 의 반응 생성물

<97> PP - g - PA : 말레화된 폴리프로필렌과 폴리아미드의 반응 생성물

<98> MHA - PP : 약 1.5 중량 % 의 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 폴리프로필렌 (1.1 %가 그래프팅되고, 0.4 % 가 그래프팅되지않음)

<99> TPE : 열가소성 탄성중합체

<100> Admer QF551 : 약 0.4 중량 % 의 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 폴리프로필렌

<101> S 111 - 45 : Santoprene (등록상표) 고무 (폴리프로필렌 및 완전히 경화된 EPDM 및 통상적인 첨가제의 블렌드로서 Durameter shore A 경도가 45인 것)

<102> TPE와 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드 및/또는 이의 공중합체를 약 160 - 약 240 ℃ 의 온도 - 프로파일 및 약 100 rpm 의 스크류 속도로 트윈 스크류 압출기에서 블렌딩한다. 최종적인 조성물은 언더 - 워터 펠릿타이저(pelletizer)를 사용하여 펠릿화할(pelletized) 수 있다.

<103> 본 발명의 열가소성 탄성중합체와 PA6 (BASF 사 제품인 Ultramid B3) 및 PA 66 (Rhone - Poulenc Plastiques Tech. 사의 등록상표인 Technyl A216) 사이의 접착력은 비 (bi) - 사출 성형 기계 또는 압축성형 기계를 사용하여 측정하였다.

<104> 가공 (동시 - 사출 또는 압축 성형) 온도는 폴리아미드의 형태에 따라 약 220 - 약 280 ℃ 이다.

<105> 동시 - 사출 방법을 사용하여 제조한 제품은 코어로서 PA6 및 부드러운 스킨으로서 본 발명의 개

질된 열가소성 탄성중합체를 가진다.

<106> 본 발명의 TPE 및 폴리아미드의 접착 효율을 7.5 - 15 중량 % 의 PO - g - PA 또는 각각의 PO - g - PA 성분들을 사용하여 측정하였다.

<107> [표 1]

<108> MHA - PP 및 PA 를 반응시켜 트윈 스크류 압출기 내에서 별도로 제조된 상이한 PP - g - PA 의 조성물

PP-g-PA	MHA - PP 의 형태	PA 의 형태
PP-g-PA 1	MHA-PP (1.5 % 의 MHA) ; 50 %	Ultramid KR 4405 (PA6, Mn = 15000) ; 50 %
PP-g-PA 2	MHA-PP (1.5 % 의 MHA) ; 50 %	Ultramid C 35 (공중합체 PA6/PA66) ; 50 %
PP-g-PA 3	MHA-PP (1 5 % 의 MHA) ; 50 %	Utramid B 4 (PA6, Mn = 33000) ; 50 %
PP-g-PA 4	MHA-PP (1.5 % 의 MHA) ; 50 %	Utramid B 3 (PA6, Mn = 18000) ; 50 %
PP-g-PA 5	MHA-PP (1.5 % 의 MHA) ; 40 %	Utramid B 3 (PA6) ; 60 %

<110> 주 : PA6 = ε - 카프로락탐에서 제조된 폴리아미드

<111> PA66 = 헥사메틸렌 디아민 및 아디프산의 폴리아미드 공중합체

<112> Ultramid = 독일 BASF AG 의 상표명

<113> Mn = 수평균분자량

<114> [표 2]

<115> 동시 - 사출성형에 의하여 제조된 성형품 상에서의 폴리아미드 PA 6 에 대한 건조 - 블렌ELD된 TPE 의 접착력

	비교 1	작동 1	작동 2	작동 3	작동 4	비교 2	비교 3
S 111 - 45 (TPE)	100	85	85	85	85	85	85
PP - g - PA 1		15	--	--	--	--	--
PP - g - PA 2			15	--	--	--	--
PP - g - PA 3				15	--	--	--
PP - g - PA 4					15	--	--
MHA - PP						15	--
Admer QF551 (MHA - PP)							15
접착력	없음	부착됨	부착됨	부착됨	부착됨	부착안됨	없음
경도(sh A) (5 초)	49	66	66	68	65	76	

<117> [표 3]

<118> 동시 - 사출성형에 의하여 제조된 성형품상 에서의 폴리아미드 PA 6 에 대한 TPE (용융 - 혼합됨) 의 접착력

	작동 5	작동 6	작동 7	작동 8	비교 4	작동 9
S 111 - 45 (TPE)	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
PP - g - PA 1	7.5	--	--	--	--	--
PP - g - PA 2		7.5	--	--	--	--
PP - g - PA 3			7.5	--	--	--
PP - g - PA 4				7 5	--	--
MHA - PP					7.5	3.75
PA6 (Ultramide B 3)						3.75
접착력	부착됨	부착됨	부착됨	부착됨	부착안됨	부착됨
경도 (sh A) (5 초)	62	61	62	62		61

<120> [표 4]

<121> 동시 - 사출성형에 의하여 제조된 제품상에서의 폴리아미드 FA 6 에 대한 TPE (건조 - 블렌드된) 의 접착력

	비교 5	작동 10	작동 11	작동 12	작동 13
S 111 - 45 (TPE)	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
PP - g - PA 1	--	7.5	--	--	--
PP - g - PA 2	--		7.5	--	--
PP - g - PA 3	--			7.5	--
PP - g - PA 4	--				7.5
MHA - PP	7.5				
접착력	부착안됨	부착됨	부착됨	부착됨	부착됨

<123> [표 5]

<124> 본 발명 열가소성 탄성중합체의 물리적인 특성

	작동 14	작동 15	작동 16	작동 17
S 111 - 45 (TPE)	92.5	92.5	92.5	92.5
PP - g - PA 1	7.5	--	--	--
PP - g - PA 2	--	7.5	--	--
PP - g - PA 3	--	--	7.5	--
PP - g - PA 4	--	--	--	7.5
경도 (sh A) (5 초)	62	61	62	62
방향 115 mm				
Mod. 100 (MPa)	2.5	2.5	2.4	2.4
Mod. 300 (MPa)				4.6
신장율 (%)	294	284	280	307
인장강도 (Mpa)	4.7	4.7	4.5	4.7
인열강도 (N/mm)	24	24	24	22
방향 85 mm				

<126> [표 6]

<127> 본 발명의 TPE 상에 FA 6 을 사출 - 오버몰딩에 의한, 폴리아미드 PA6에 대한 본 발명 열가소성 탄성중합체의 접착력

	조성물	접착 결과
작동 18	S 111 - 45 (85 중량 %)/PP - g - PA5 (15 중량 %)	부착됨
비교 6	S 111 - 45 (80 중량 %)/MHA - PP (20 중량 %)	부착안됨

<129> [표 7]

<130> 동시 - 사출성형에 의하여 제조된 제품상에 제조된 PA 66 에 대한 본 발명 열가소성 탄성중합체 (용융 - 블렌드된) 의 접착력

	조성물	접착 결과
작동 19	S 111 - 55 (85 중량 %)/PP - g - PA5 (15 중량 %)	부착됨

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) (a) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 및

(b) 완전히 가교결합되거나, 부분적으로 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않은 올레핀계 고무, 및 임의로

(c) 통상적인 첨가제 ;

(B) (a) 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 공중합체 및/또는 이의 수소화된 유도체{(a)는 하기의 (b) 및/또는 (c)와 임의로 혼합됨.}, 및

(b) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 및/또는

(c) 통상적인 첨가제

(C) (A) 및 (B) 의 블렌드

에서 선택된 100 중량부의 열가소성 탄성중합체 및

관능화된 폴리올레핀이 자신의 총중량을 기준으로 하여 0.3 중량 % 이상의 관능 그룹 - 형성 단량체를 함유할 것을 조건으로, 상기 (A), (B) 또는 (C) 의 총중량을 기준으로 하여 3 - 60 phr 의

(i) 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로 하여 10 - 90 중량 % 의 관능화된 폴리올레핀과 90 - 10 중량 % 의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체, 또는

(ii)(i) 에서 정한 양의 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드 또는

(iii)(i) 및 (ii) 의 혼합물,

로 구성되는 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리올레핀이 C_{2-7}단량체의 단독중합체이거나 공중합체 또는 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트와 상기 C_{2-7}단량체와의 공중합체에서 선택되는 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 공중합체가 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트와 에틸렌의 공중합체인 조성물.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 및 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 고무가 EPDM 고무, EPM 고무, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무, 이소모노올레핀과 파라 - 알킬 스티렌 또는 이의 할로겐화된 유도체의 공중합체, 천연 또는 합성 고무, 폴리이소프렌 폴리부타디엔 고무, 스티렌 - 부타디엔 - 공중합체 고무, 니트릴 고무, 폴리클로로프렌 고무 및 이의 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 - 공중합체가 10 - 50 중량 % 의 스티렌 및 90 - 50 중량 % 의 컨주게이팅된 디엔을 함유하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 컨주게이팅된 디엔이 부타디엔, 이소프렌 또는 이의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제 1 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 - 공중합체, 폴리올레핀 및/또는 첨가제의 총중량을 기준으로 하여, 블록 - 공중합체가 60 중량 % 이하의 열가소성 폴리올레핀 또는 통상적인 첨가제 또는 이의 혼합물과 혼합된 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 폴리올레핀이 C_{2-7} 단량체의 단독중합체이거나 공중합체, 또는 (메트)아크릴레이트 또는 비닐아세테이트와 C_{2-7} 단량체의 공중합체에서 선택되는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 공중합체가 (메트)아크릴레이트 및/또는 비닐 아세테이트와 에틸렌의 공중합체인 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, (A) 및 (B) 의 블렌드가 (A) 및 (B) 의 총중량을 기준으로 하여, 5 - 95 중량 % 의 (A) 를 함유하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 관능화된 폴리올레핀이 C_{3-20} 을 함유하는 불포화 카복실산, 디카복실산 또는 이의 유도체 또는 C_6 이상을 함유하는 에폭시 - 그룹 함유 불포화 카복실산의 에스테르에서 선택된 그래프팅(grafting) 단량체를 그래프팅시켜 얻을 수 있는 중합체에서 선택되는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 그래프팅 단량체가 글리시딜 메타크릴레이트인 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 관능화된 폴리올레핀의 폴리올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 1 - 부텐, 1 - 헥센, 또는 4 - 메틸 - 1 - 펜텐의 중합체 및 에틸렌과 하나이상의 알파 - 올레핀의 공중합체로 이루어지는 그룹에서 선택되는 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 폴리아미드가 ε - 카프로락탐, 아미노카프로산, 에난토락탐, 7 - 아미노 - 헵타노산, 11 - 아미노운데카노산의 중합체, 디아민과 디카복실산의 중축합에 의하여 얻어진 중합체, 이

들의 공중합체 또는 이들의 블렌드에서 선택되는 조성물.

청구항 15

(A) (a) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 및

(b) 완전히 가교결합되거나, 부분적으로 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않은 올레핀계 고무, 및 임의로

(c) 통상적인 첨가제 ;

(B) (a) 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 공중합체 및/또는 이의 수소화된 유도체 {(a)는 하기의 (b) 및/또는 (c)와 임의로 혼합됨),및

(b) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 및/또는

(c) 통상적인 첨가제; 및

(C) (A) 및 (B) 의 블렌드

에서 선택된 100 중량부의 열가소성 탄성중합체 및

관능화된 폴리올레핀이 자신의 총중량을 기준으로 하여, 약 0.3 중량 % 이상의 관능 그룹 - 형성 단량체를 함유할 경우에, 상기 (A), (B) 또는 (C)의 총중량을 기준으로 하여 3 - 60 phr 의

(i) 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 총중량을 기준으로 하여 10 - 90 중량 % 의 관능화된 폴리올레핀과 90 - 10 중량 % 의 폴리아미드를 축합반응시켜 얻을 수 있는 공중합체, 또는

(ii) (i) 에서 정한 양의 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드 또는

(iii)(i) 및 (ii) 의 혼합물

을 폴리아미드의 융점보다 약 20℃ 이상의 온도에서 블렌딩시키는 것으로 구성되는, 제 1 항에서 정의된 열가소성 탄성중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 16

하나 이상의 폴리아미드층 및 제 1 항의 하나 이상의 열가소성 탄성중합 조성물로 구성되는 다층 성형 제품.

요약

본 발명은

(A) (a) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 및

(b) 완전히 가교결합되거나, 부분적으로 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않은 올레핀계 고무, 및 임의로

(c) 통상적인 첨가제 ;

(B) (a) 스티렌/컨주게이팅된 디엔/스티렌의 블록 - 공중합체 및/또는 이의 수소화된 유도체 {(a)는 하기의 (b) 및/또는 (c)와 임의로 혼합됨};

(b) 열가소성 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체 및/또는

(c) 통상적인 첨가제

(C) (A) 및 (B) 의 블렌드

에서 선택된 열가소성 탄성중합체에 관능화된 폴리올레핀 및 폴리아미드의 공중합체를 합체시켜 얻어지는 표면 특성이 개선된 열가소성 탄성중합체에 관한다. 본 발명은 또 상기 개질된 열가소성 탄성중합체를 제조하는 방법, 이의 용도 및 이들로 구성되는 성형 제품에 관한다.