



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0111841
(43) 공개일자 2008년12월24일

(51) Int. Cl.

C08L 33/04 (2006.01) *C08L 101/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0060288

(22) 출원일자 2007년06월20일

심사청구일자 2008년03월13일

(71) 출원인

주식회사 코오롱

경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자

박성근

대구 북구 복현1동 복현1주공아파트 107동 402호

박은하

경북 구미시 도량동 88번지 3주공아파트 319동 1008호

강석진

경북 구미시 공단동 212번지

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 엘라스토머 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) 요약

본 발명은 엘라스토머 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 쇼어 경도 45 D 이하인 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 10~70 중량%, 쇼어 경도 50 D 이상인 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 15~55 중량%, 및 폴리에스테르 수지 15~35 중량%를 포함하는 에스테르계 고분자 조성물, 및 산무수물기를 가지는 폴리올레핀 공중합체 수지를 포함하는 엘라스토머 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

본 발명의 엘라스토머 조성물은 가공성이 우수하며 유연성과 기계적 특성 특히 굴곡특성을 동시에 만족시키면서, 성형가공성 및 내스크래치성을 가지며, 차량용 에어백 커버 장치로 사용될 경우 우수한 전개특성과 혼 작동특성의 장점을 가진다.

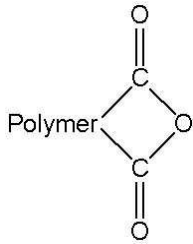
특허청구의 범위

청구항 1

쇼어 경도 45 D 이하인 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 10~70 중량%, 쇼어 경도 50 D 이상인 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 15~55 중량%, 및 폴리에스테르 수지 15~35중량%를 포함하는 에스테르계 고분자 조성물, 및

하기 화학식 1로 표시되는 산무수물기를 가지는 폴리올레핀 공중합체 수지를 포함하는 엘라스토머 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서, Polymer는 폴리올레핀 고분자를 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

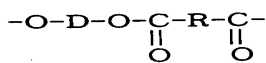
상기 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 쇼어 경도는 25 내지 45 D이고, 상기 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 쇼어 경도는 50 내지 80 D인 엘라스토머 조성물.

청구항 3

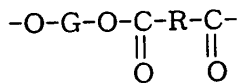
제1항에 있어서,

상기 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 및 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 경질세그먼트와 하기 화학식 3으로 표시되는 연질세그먼트를 포함하는 것인 엘라스토머 조성물.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서,

D는 C₂-C₈의 포화 지방족 그룹 및 C₃-C₈의 사이클릭 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

R은 분자량 500 이하의 방향족 그룹, 지방족 그룹, 및 사이클릭 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

G는 분자량이 400~4,000인 폴리에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 공중합체 수지는 상기 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부로 포함

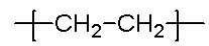
되는 것인 엘라스토머 조성물.

청구항 5

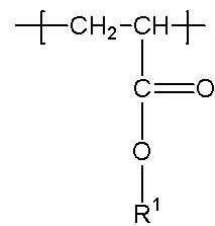
제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 공중합체 수지는 하기 화학식 4로 표시되는 폴리에틸렌 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 메틸아크릴레이트 단위, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 말레산무수물 단위를 적어도 하나 이상씩 포함하는 폴리에틸렌-메틸아크릴레이트-말레산무수물 삼원 공중합체인 엘라스토머 조성물.

[화학식 4]

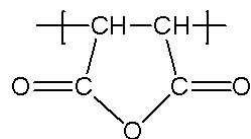


[화학식 5]



상기 식에서, R¹은 분자량 500 이하의 방향족기, 지방족기, 또는 사이클릭기이다.

[화학식 6]



청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 공중합체 수지의 분자량이 1만 내지 300만인 엘라스토머 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

소듐 2,2-메틸렌-비스-(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트, 2,2 -m-페닐렌 비스(2-옥사졸린), 4,4-비스(α, -α 디메틸벤질 디페닐아민), 및 N,N-헥산-1,6-디일 비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐-프로피온아마이드)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 안정제를 더욱 포함하는 엘라스토머 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 안정제가 상기 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1.0 중량부로 포함되는 엘라스토머 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

굴곡 탄성율이 2500 내지 4600kgf/cm²인 엘라스토머 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 엘라스토머 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 11

제10항에 있어서,

에어백 커버의 용도로 사용되는 성형품.

청구항 12

제10항에 있어서,

굴곡 탄성율이 2500 내지 4600kgf/cm²인 성형품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> [산업상 이용분야]
- <2> 본 발명은 굴곡특성 및 내구성이 우수한 엘라스토머 조성물과 이로부터 제조된 성형품에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 차량용 에어백 장치용 커버를 비롯한 각종 기계부품의 내장재 및 누름 단추류 부품 등에 적용될 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물과 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.
- <3> [종래기술]
- <4> 폴리에스테르계 엘라스토머는 에스테르 형태의 체인구조를 가지는 열가소성의 탄성재료를 지칭하는 것으로서, 일반적인 가황고무와 동등한 유연성 및 탄성회복력을 보이면서 성형성에서는 종래의 가황고무를 제조하는 가황 공정 없이 일반적인 열가소성 재료인 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르 등과 같은 성형공정으로 제품의 제조가 가능한, 고무와 플라스틱의 중간성질을 가지는 재료이다.
- <5> 일반적으로 가황고무의 경우에는 천연상태나 인위적인 합성에 의해 제조한 저점도의 고무원료를 가황에 의해 성형하는데, 이러한 재료들은 매우 우수한 유연성과 탄성회복력을 나타내지만 그 성형공정이 매우 복잡하고 안정성이 불량하며 열경화성 재료이므로 재활용에 문제가 있어 이들 문제점을 개선한 새로운 재료의 개발이 요구되어왔다. 이런 요구에 부응하여 개발된 것이 열가소성 엘라스토머(Thermoplastic elastomer, TPE)로서 가장 먼저 개발된 스티렌계를 비롯해 우레탄계, 올레핀계, 아미드계 등 다양한 종류의 열가소성 엘라스토머가 개발되어 있다.
- <6> 이들 중 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머는 다른 재료들에 비해 비교적 근래에 개발된 재료로서, 성능과 안정성 면에서 타 열가소성 탄성재료에 비해 일반적으로 우수하다고 알려져 있으나, 최근 각종 사용용도에서 요구되는 내구성 및 내후성 등 장기 사용특성의 수준이 높아져만 가고 있으며, 엔지니어링 플라스틱에 가까운 우수한 기계적 특성 또한 요구되고 있다.
- <7> 이러한 열가소성 폴리에스테르계 엘라스토머의 용도의 예로서, 에어백 장치용 커버를 들 수 있다. 원리적으로, 에어백 시스템은 고속 주행체의 충돌을 가미하는 충격센서 및 에어백 장치를 포함한다. 에어백 장치는 고속 주행체에서 운전석 및 보조석의 전면에 설치된 공동부에 수용된 에어백과 에어백에 연결되며, 에어백을 팽창시키기 위한 팽창제, 공동부내에 에어백, 팽창제 및 후술할 커버를 유지하기 위한 유지장치 및 에어백, 팽창제 및 유지장치가 수용되어 있는 공동부의 개구부를 보호하기 위한 커버와 그 아래에 위치하는 경적(horn)장치로 이루어진다.
- <8> 에어백 커버 장치는 경적을 작동시키는 방식에 따라 크게 멤브레인 방식과 플로팅 방식으로 대별되는데, 멤브레인 방식이란 얇고 부드러운 에어백 커버 아래에 경적이 장치되어 있어 에어백 커버 표면을 누를 때 경적이 작동되도록 설계된 형태를 일컬으며, 플로팅 방식이란 커버모듈 아래쪽에 경적이 장치되어 있어 경적을 작동시키기 위해서 커버 전체가 눌리는 형태로 설계된 것이다.

- <9> 따라서 운전자의 손이 가하는 압력을 경적에 균일하게 전하기 위해 플로팅 방식의 커버는 멤브레인 방식에 비해 보다 높은 굴곡특성이 필요하다. 한편, 커버의 모양에 있어서 특별한 제한은 없으나 사용되는 소재에 따라 탑승자가 느끼는 감촉 및 차량 충돌시의 에어백 전개특성의 차이는 있을 수 있다.
- <10> 원리적으로, 에어백 시스템은 다음과 같이 작동한다; 충돌시 충격센서가 충돌을 감지하고, 이어서 팽창제 내의 점화제가 전기적 또는 기계적으로 점화된다. 점화 작용에 의해 열이 발생하여, 기체 발생제를 연소시킴으로써 기체가 발생한다.
- <11> 발생한 기체는 유지장치, 팽창제 및 커버 사이의 공간인 공동부에 수용되며, 접혀져 있는 에어백을 충전시킴으로서 에어백을 팽창시킨다. 팽창하는 에어백의 압력에 의해, 소정 위치에서 커버가 균열하고, 전개하여 개구부를 형성함으로써 에어백이 탑승자 전면을 향해 개구부를 통해 순간적으로 방출되고 팽창한다. 팽창한 에어백은 충격 완화물로 작용하여 탑승자가 운전장치와 충돌하여 상해를 입는 것을 방지할 수 있다.
- <12> 따라서, 에어백 커버는 에어백 장치에 필수적이며, 충돌이 일어나서 에어백 시스템의 기체 발생을 일으켜서 작동하는 경우에 커버는 탑승자에게 상해를 입힐 수 있는 파편없이 확실히 전개하여 즉각적인 에어백 방출 및 팽창이 가능하도록 하여야 한다.
- <13> 에어백 커버 전개시의 파편을 막기 위해 일본특허출원 공개 소 50-127336호 및 55-110643호에는 나일론으로 이루어진 강화 네트를 포함한 에어백 커버 구성물이 제안되어 있다. 이러한 유형의 커버는 커버가 개구하는 경우 정해진 위치 이외의 위치에서 커버에 바람직하지 못한 균열이 발생하는 것 및 커버의 균열된 파편이 비산하는 것을 유리하게 방지할 수 있으나, 커버 내에 네트를 짜기 위해 부가적인 시간이 필요하고 짜여진 네트가 정해진 위치 밖으로 탈리되어 나가기 쉽기 때문에 생산성이 떨어지는 단점을 지닌다.
- <14> 일본특허출원 공개 평1-202550호에는 JIS K 6301 A 경도 30 내지 70을 갖는 연질 물질로 이루어진 표면층 및 탄성과 커버의 전개를 위한 슬릿을 갖는 경질 수지로 이루어진 코어층을 포함하는 에어백 장치용 커버를 개시하고 있다. 상기 커버는 어느 정도의 고착성을 가지며, 탑승자에게 적절한 유연한 감촉을 부여하지만 코어층 및 표면층을 형성하기 위한 이중층 성형을 수행하는 것이 필요하며, 따라서 이 커버는 두 개의 분리된 사출 메카니즘을 갖는 이중 사출기가 필요한 단점이 있다. 또한, 이러한 유형의 커버는 표면층을 형성하기 위해 사용하는 연질 소재의 내스크래치성이 열악하다는 단점을 갖기 때문에, 이중층 성형에 의해 수득한 커버의 표면을 도장할 필요가 있어 생산단가 상승의 문제점을 안고 있다.
- <15> 일본특허출원 공개 평6-200086호에는 수소첨가 블록공중합체, 폴리올레핀 수지, 파라핀 오일 및 고무를 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 개시하고 있다. 엘라스토머 조성물에 사용한 수소첨가 블록공중합체는 높은 수평균 분자량을 갖는 중합체 블록을 포함하여 조성물이 열악한 성형가공성을 갖는 경향이 있다. 이와 같이 열악한 성형가공성을 피하기 위해서는, 파라핀 오일 및 고무의 양을 증가시킬 필요가 있으나, 이는 에어백 장치용 커버가 만족스럽지 못한 내스크래치성을 갖는 문제를 일으킨다.
- <16> 폴리올레핀계 열가소성 엘라스토머가 가진 상기의 단점들을 극복하기 위한 종래기술의 일례로, 폴리 우레탄계 열가소성 엘라스토머도 에어백 커버장치를 위한 재료로 사용될 수 있는데, 미국특허 제 5,316,822호에는 폴리우레탄계 엘라스토머를 사용하여 에어백 커버장치를 제조하는 방법을 기술해 놓고 있으나, 일본특허출원 공개 평 1-202550호와 유사한 기술로서 역시 이중층 성형의 부담을 안고 있다.
- <17> 미국특허 제 4,895,389호에는 폴리에스테르에테르 엘라스토머를 사용하여 우수한 성능의 커버를 제조하는 방법을 소개하고 있으나 에어백 장치용 커버의 구조설계적인 부분에 대한 기술이 주된 내용을 이루며, 제품 소재 및 그 조성물의 특징에 대한 구체적인 언급은 없다.
- <18> 또한 미국특허 제 6,027,818호에서는 예폭시화합물을 첨가한 폴리에스테르에테르 엘라스토머의 중요한 사용용도로서 에어백 장치용 커버가 포함됨이 청구범위에 명시되어 있지만, 본문 상에 에어백 장치용 커버로서의 특성에 대한 고찰은 미비한 실정이며, 여기서 제시된 조성은 지극히 일반적인 용도에 응용되는 조성으로서 특히 내구성 측면에서 자동차 에어백 장치용 커버에 응용되기에 약점을 가진다.
- <19> 폴리에스테르에테르 엘라스토머의 내구성을 증진시키기 위한 시도의 일례로서, 예를 들어 미국특허 제 3,723,427호에서는 현재 일반적으로 알려져 있는 입체장애형 페놀계 1차 안정제인 트리스(하이드록시벤질)시아누라이드형의 안정제를 제안하였다.
- <20> 그리고, 미국특허 제3,758,579호에서는 티오에스테르 형태의 2차 안정제를 제안하고 페놀계의 1차안정제와 혼용하는 방법을 언급하면서 그 후 이러한 1차형과 2차형의 안정제를 혼용함으로써 상승효과(Synergistic effect)를

유발시켜 안정성의 개선을 도모한 유사한 기술들이 미국특허 제 3,996,675호 및 제 4,414,408호 등 많은 곳에서 사용되고 있는 것을 알 수 있다.

<21> 그 중 미국특허 제 4,069,200호에서는 6-터셔리-부틸-2,3-디메틸-4-(디메틸아미노메틸)-페놀, 6-터셔리-옥틸-2,3-디메틸-4-(디메틸아미노메틸)-페놀, 6-터셔리-부틸-4-(디메틸아미노메틸)-5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프톨, 5-터셔리-부틸-2,3-디메틸-4-하이드록시벤질포스포네이트 등과 같은 입체장애형 페놀계 1차 안정제 단독이나 디라우릴티오디프로피오네이트나 디스테아릴티오디프로피오네이트 등과 같은 티오에스테르형 2차안정제를 혼용하여 폴리올레핀 수지의 내구성을 개선하고자 하였으며, 미국특허 제 4,185,003호에서는 N,N -헥사메틸렌비스(3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시하이드로시나미드(N,N -hexamethylenebis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinna-mide), N,N -트리메틸렌비스(3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시하이드로시나미드(N,N -trimethylenebis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinna-mide)등과 같은 페놀계 안정제(phenolic antioxidants)와 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-n-부틸-(3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트{bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-n-butyl-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate}, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)비스(3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트{bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate}등의 입체장애형 아민(hindered amine) 광안정제 (photostabilizer)를 혼합해 코폴리에테르에스테르의 안정성을 개선코자 하였다.

<22> 미국특허 제 4,405,749호에서는 1,3,5-트리스-(2-하이드록시에틸)-s-트리아진-2,4,6-(1H,3H, 5H) 트리온 {1,3,5-tris-2-hydroxyethyl)-s-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H) trione}과 3,5-디-터셔리-부틸-4-하이드록시하이드로시나미산{3,5-di-t-butyl-4-hydroxy hydrocinna-mic acid}의 에스테르화물(triester compounds)을 이용해 폴리에스테르수지의 안정성을 개선하려고 시도하였다.

<23> 그리고 일본특허 공고 88-38371호에서는 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린의 이량체(dimer)함량이 많은 안정제를 제조하는데 대한 방법을 제안하고 있고, 일본특허 공고 제88-40817호에서는 상기의 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린형의 화합물과 페노티아진(phenothiazine)형의 화합물을 혼합 사용하는 방법을, 일본특허 공고 제 88-40819호에서는 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린형의 화합물에 2-멀캅토벤조이미다졸이나 2-멀캅토메틸벤조이미다졸등의 멀캅토화합물을 혼합사용하여 안정성을 개선하는 방법을 제안하고 있다.

<24> 그러나 폴리에테르에스테르 열가소성 엘라스토머의 경우 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지와는 달리 열에 의한 분해가 일어날 때 소프트 세그먼트(soft segment)인 폴리올 부분이 먼저 분해되어 발생하는 포름산(formic acid)에 의한 분해작용의 가속화가 일어나며, 이를 막기 위해서는 포름산의 캡처링(capturing)이 필요하다. 주로 이러한 캡처링은 구성분자의 산도가 염기성을 띠는 물질들에 의해 가능하나, 염기성을 띠는 물질들 중 아민 계열의 안정제들은 내열성능은 뛰어나나 제품의 초기 색상을 악화시키는 문제점이 있다.

<25> 한편, 대한민국특허공개 제 2004-0050036호는 고경도 열가소성 탄성체와 저경도 열가소성 탄성체를 조합한 조성으로 전개특성이 우수한 에어백 커버용 조성물을 얻을 수 있는 기술을 개시하였으나, 이에 의한 조성물은 플로팅 타입의 에어백 커버 모듈에 적합한 높은 굴곡 탄성율을 확보하기에는 부족함이 있었다.

<26> 또한, WO 03/051991 A1호는 저경도 폴리에테르 열가소성 탄성체와 고경도 폴리에테르 수지로부터 제조되는 조성물로서 저온 전개특성이 개선된 에어백 커버용 조성물을 얻을 수 있는 기술을 기재하고 있으나, 이에 의한 조성물은 용융혼합물의 상분리 현상에 의한 스트랜드(strand) 형성이 불안정한 문제점이 있다.

<27> 상술한 바와 같이 폴리에테르계 열가소성 엘라스토머는 다른 재료들에 비해 비교적 근래에 개발된 재료로서 성능과 안정성 면에서 타 열가소성 탄성체재료에 비해 일반적으로 우수하다고 알려져 있으나, 최근 각종 사용용도에서 열가소성 탄성체 고유의 부드러움과 탄성을 유지하면서 기계적인 특성 또한 함께 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

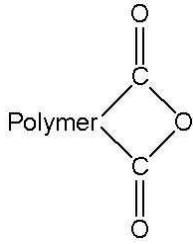
<28> 본 발명은 가공성이 우수하고, 유연성과 굴곡 특성을 동시에 만족시키면서, 성형가공성 및 내스크래치성을 가지는 열가소성 엘라스토머 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<29> 본 발명은 쇼어 경도 40 D 이하인 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 10~70 중량%, 쇼어 경도 50 D 이상

인 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체 15~55 중량%, 및 폴리에스테르 수지 15~35 중량%를 포함하는 에스테르계 고분자 조성물, 및 하기 화학식 1로 표시되는 산무수물기를 가지는 폴리올레핀 공중합체 수지를 포함하는 엘라스토머 조성물을 제공한다.

<30> [화학식 1]



<31>

<32> 상기 식에서 Polymer는 폴리올레핀 고분자를 의미한다.

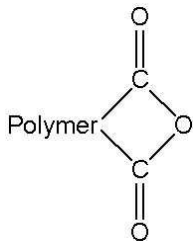
<33> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<34> 본 발명자들은 기존에 제안된 여러 계열의 수지 조성물을 조합하여 기계적인 특성, 특히 굴곡 특성의 개선을 추진하였으며, 폴리에테르에스테르 블록공중합체로서 저경도인 것과 고경도인 것을 혼합하여 사용하고 기계적 특성 증진제로서 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함께 사용하고, 여기에 내구성 향상, 특히 차량용 에어백 장치 커버에 사용시 전개특성을 향상시킬 수 있도록 각종 안정제들을 첨가하여 소재의 내구성을 충분히 향상시키면서도 유연성과 굴곡특성을 만족시키고, 뿐만 아니라 저온 특성, 내후성, 기계적 강도, 성형 가공성 등을 포함하여 모든 목적하는 특성이 우수한 열가소성 엘라스토머 조성물에 대한 발명을 완성하였다.

<35> 본 발명의 엘라스토머 조성물을 사용하여 성형품을 제조하는 경우, 엘라스토머 조성물 그 자체의 고유한 특성에 따라, 우수한 전개특성을 나타내는 차량용 에어백 커버로 이용될 수 있다. 다만, 본 발명의 성형품의 용도가 반드시 상기 에어백 커버로만 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 엘라스토머 조성물이 가지는 고유의 특성에 따라 다양한 용도로 적용될 수 있다.

<36> 구체적으로, 본 발명의 엘라스토머 조성물은 쇼어 경도 45 D 이하인 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체, 쇼어 경도 50 D 이상인 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체, 및 폴리에스테르 수지를 포함하는 에스테르계 고분자 조성물, 및 하기 화학식 1로 표시되는 산무수물기를 가지는 폴리올레핀 공중합체를 포함한다.

<37> [화학식 1]

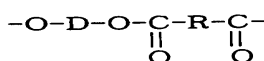


<38>

<39> 상기 식에서, Polymer는 폴리올레핀 고분자를 의미하며, 바람직하게는 C₂~C₁₂인 올레핀 단량체로부터 제조되는 폴리올레핀 고분자를 의미하고, 보다 바람직하게는 C₂~C₁₂인 올레핀 단량체 중에서 선택되는 2종 이상의 단량체로부터 제조되는 공중합체를 의미한다.

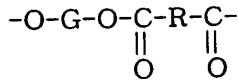
<40> 본 발명의 엘라스토머 조성물에 포함되는 폴리에테르에스테르 블록공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 경질세그먼트와 하기 화학식 3으로 표시되는 연질세그먼트를 포함하는 열가소성 폴리에테르에스테르 블록공중합체이며, 상기 블록 공중합체는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트가 교대로 반복되는 구조를 가질 수도 있다.

<41> [화학식 2]



<42>

<43> [화학식 3]



<44>

<45> 상기 식에서,

<46> D는 C₂-C₈의 포화 지방족 그룹 및 C₃-C₈의 사이클릭 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

<47> R은 분자량 500 이하의 방향족 그룹, 지방족 그룹, 및 사이클릭 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

<48> G는 분자량이 400~4,000인 폴리에테르글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

<49> 상기 폴리에테르에스테르 블록공중합체는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 조합에 따라 쇼어경도 45 D인 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체와 쇼어경도 50D 이상인 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체로 구분될 수 있다.

<50> 본 발명의 엘라스토머 조성물은 상기 저경도 폴리에테르에스테르 블록 공중합체 및 고경도 폴리에테르에스테르 블록 공중합체의 혼합물과 함께 폴리에스테르 수지를 포함한다. 이 때, 상기 폴리에스테르 수지의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니나, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등과 같은 범용 폴리에스테르 수지가 사용될 수 있다.

<51> 상기 쇼어경도는 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 표면경도로서, ASTM D-2240에 의거하여 측정하는 값을 기준으로 하며, 상기 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 쇼어 경도는 에어백 커버의 유연성 및 전개성능 확보를 위하여 25 내지 45 D일 수 있고, 또한, 40 내지 45 D일 수 있으며, 상기 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 쇼어 경도는 혼작동 성능 및 수지 상용성 개선 측면에서 50 내지 80 D일 수 있다.

<52> 상기 저경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체는 차량용 에어백 커버 장치에 유연한 촉감을 부여하기 위하여 상기 에스테르계 고분자 조성물 내에 10 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 또한, 소재가 너무 유연해져서 누름특성이 나빠지는 문제를 방지하기 위해서 70 중량% 이하로 포함될 수 있다.

<53> 또한, 상기 고경도 폴리에테르에스테르 블록공중합체는 수지조성물의 제조시 용융된 수지의 스트랜드가 안정적으로 형성될 수 있도록 상기 폴리에스테르계 고분자 조성물 내에 15 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 차량용 에어백 커버장치의 커버 부분에 유연한 촉감을 부여하고, 에어백 커버 장치의 전개시에 전개 파단선에서 나란한 전개가 일어날 수 있도록 하기 위하여 55 중량% 이하로 포함될 수 있다.

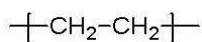
<54> 또한, 상기 폴리에스테르 수지는 엘라스토머 조성물의 기계적 특성을 증진시키기 위한 성분으로서, 본 발명의 엘라스토머 조성물의 굴곡특성을 증대시킨다. 따라서, 의미 있는 수준의 기계적 특성, 특히 굴곡특성의 개선을 기대하기 위해서는 상기 폴리에스테르 수지가 상기 폴리에스테르계 고분자 조성물 내에 15 중량% 이상 포함될 수 있고, 차량용 에어백 커버 장치의 커버부분에 유연한 촉감을 부여하고, 에어백 커버 장치의 전개시에 전개 파단선에서 나란한 전개가 일어날 수 있도록 하기 위해서는 35 중량% 이하로 포함될 수 있다.

<55> 아울러, 상기 에스테르계 고분자 조성물의 성분들 사이에 상용성을 증대시키고, 혼련 압출 과정에서의 가공성을 높이기 위해서는 본 발명의 엘라스토머 조성물 내에 상기 에스테르계 고분자 조성물과 함께 상기 화학식 1로 표시되는 산무수물기를 가지는 폴리올레핀 공중합체 수지를 포함할 수 있다.

<56> 상기 폴리올레핀 공중합체 수지는 각 성분의 상용화 효과 및 가공성 향상 측면에서 상기 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상 포함될 수 있고, 엘라스토머 조성물의 용융 점도 유지 및 최종 성형물의 성형성 측면에서 5 중량부 이하로 포함될 수 있다.

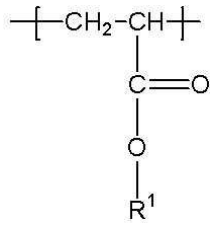
<57> 상기 폴리올레핀 공중합체 수지는 하기 화학식 4로 표시되는 폴리에틸렌 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 메틸아크릴레이트 단위, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 말레산무수물 단위를 적어도 하나 이상씩 포함하는 폴리에틸렌-메틸아크릴레이트-말레산무수물 삼원 공중합체일 수 있다.

<58> [화학식 4]



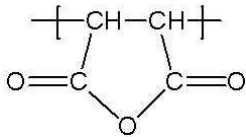
<59>

<60> [화학식 5]



<61>
<62> 상기 식에서, R¹은 분자량 500 이하의 방향족기, 지방족기, 또는 사이클릭기이다.

<63> [화학식 6]

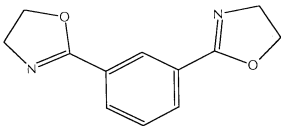


<64>
<65> 상기 폴리에테렌 공중합체 수지의 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 상기 공중합체의 첨가에 따른 충분한 물성을 발현하기 위해서는 분자량이 1만 내지 300만일 수 있고, 1만 내지 100만일 수 있다.

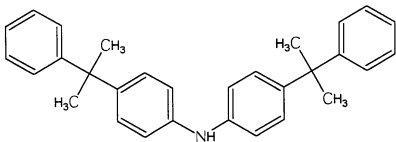
<66> 본 발명의 폴리에테르에스테르 엘라스토머 조성물은 내구성의 향상을 위하여 1종 이상의 안정제를 더욱 포함할 수 있으며, 바람직하게는 소듐 2,2-메틸렌-비스-(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 [sodium-2,2-methylene-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphate], 2,2-m-페닐렌-비스(2-옥사졸린) [2,2-m-phenylene-bis(2-oxazoline)], 4,4-비스(α, α-디메틸벤질디페닐아민) [4,4-bis(α, α-dimethylbenzyl)diphenylamine], 및 N,N-헥산-1,6-디일-비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐-프로피온아마이드) [N,N-hexane-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl propionamide))]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 안정제를 포함할 수 있다.

<67> 상기 안정제 중에서 2,2-m-페닐렌-비스(2-옥사졸린)은 하기 화학식 7로 표시되고, 상기 4,4-비스(α, α-디메틸벤질-디페닐아민)은 하기 화학식 8로 표시되며, 상기 N,N-헥산-1,6-디일-비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐-프로피온아마이드)는 화학식 9로 표시된다.

<68> [화학식 7]

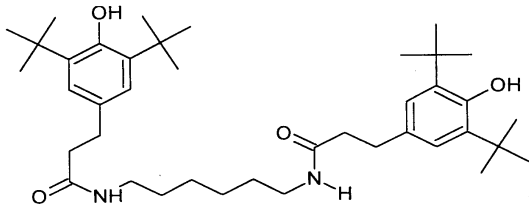


<69>
<70> [화학식 8]



<71>

<72> [화학식 9]



<73>

<74> 상기 안정제 중에서도 N,N-헥산-1,6-디일-비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 프로피온아마이드)는 열에 의해 발생하는 활성 라디칼을 트랩핑하는 역할을 하며, 적절한 내열성을 발휘하면서도 초기 색상을 거의 저하시키지 않는 장점을 가지고 있다.

<75> 또한, 상기 안정제 중에서 2,2-m-페닐렌 비스(2-옥사졸린)과 4,4'-비스(α, α-디메틸벤질-디페닐아민)을 각각 단독으로 사용하는 경우에는 그 효과가 충분하지 않은 것으로 나타나지만, 이들을 혼합 사용하는 경우에는 내구성 향상에 상승 효과를 나타내며, 특히 2,2-m-페닐렌 비스(2-옥사졸린)은 폴리에테르에스테르 블록공중합체의 노화현상에서 발생하는 과산화물(peroxide)의 분해제(decomposer)로 작용하는 동시에 연질 세그먼트의 분해에서 발생하는 포름산(formic acid)의 포집제(capturing agent) 역할을 한다.

<76> 상기 안정제는 본 발명의 엘라스토머 조성물의 내구성을 향상시키기 위하여 필요에 따라 선택적으로 첨가할 수 있으며, 보다 나은 내구성을 얻기 위해서는 상기 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상 포함되는 것이 바람직하고, 고분자 엘라스토머 고유의 특성을 방해하지 않기 위해서는 1 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

<77> 상기한 안정제들을 엘라스토머 조성물에 혼합하여 첨가하는데 있어서는 사용되는 고분자 물질의 특성을 고려해야 하며, 본 발명에서는 상기와 같은 함량으로 안정제 시스템을 첨가함으로써 열가소성 엘라스토머의 내구성의 상승효과를 유발하여 장기간 사용할 때의 차량용 에어백 장치용 커버의 전개 안정성을 확보할 수 있다.

<78> 이와 같은 안정제 시스템을 사용하는 경우 아무런 부가적인 안정제를 포함하지 않는 기본조성에 비해 인장강도 기준 약 20배 이상의 내구성을 구현할 수 있으며, 이와 같은 수치는 일반적인 열가소성 엘라스토머의 내구성에 비해 매우 우수한 수준이다. 특히 차량용 에어백 장치 커버용도에 적용되었을 때 장기간 사용 후에도 에어백 장치 커버의 전개시 파편 비산을 예방할 수 있으며 안정된 전개 성능을 유지할 수 있다.

<79> 상기와 같은 구성을 가지는 본 발명의 엘라스토머 조성물은 굴곡 탄성율이 2500 내지 4600kgf/cm²이며, 차량용 에어백 커버의 재료로 사용되기에 매우 적합한 물성을 가진다.

<80> 따라서, 상기 엘라스토머 조성물은 성형과정을 거쳐 차량용 에어백 커버의 용도로 사용될 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니며, 이 때, 상기 조성물의 굴곡 탄성율은 그 성형품에서도 동등한 수준으로 나타날 수 있다.

<81> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<82> [실시예]

<83> **실시예 1**

<84> 표면경도가 쇼어경도 55 D인 코오롱(주)의 폴리에테르에스테르 열가소성 엘라스토머 수지 KOPEL KP3355 34 중량%, 표면경도가 쇼어경도 40D인 KOPEL KP3340 40 중량%, 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 SPESIN KP210 26 중량%를 포함하는 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 폴리에틸렌-메틸아크릴레이트-말레산무수물 터폴리머인 ATOFINA AX4700 4 중량부를 텀블러 혼합기를 사용해 1시간 동안 혼합시켰다.

<85> 또한, 상기 에스테르계 고분자 조성물 100 중량부에 대하여 N,N-헥산-1,6-디일-비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐 프로피온아마이드) 0.5 중량부 및 2,2-m-페닐렌-비스(2-옥사졸린) 0.5 중량부를 더욱 첨가하고, 이축 스크류형의 압출형 혼련기(Twin screw extruder)를 통해 용융혼련시켜 폴리에테르에스테르 엘라스토머 조성물을 제조하였다.

<86> 이때 압출기의 온도는 1차 투입구에서부터 다이까지의 순서로 150℃, 200℃, 220℃, 230℃, 및 250℃로 설정하고, 스크류의 회전수 230 RPM의 조건으로 혼합을 실시하였다.

<87> 상기 압출기로부터 혼합되어 나온 조성물은 스트랜드(Strand) 상으로 토출되면서 온도가 35℃인 냉각조 내에서 고화된 다음 펠렛타이저(pelletizer)를 통해 펠렛화하였다.

<88> **실시예 2~5 및 비교예 1~13**

<89> 실시예 1과 동일한 방법으로 다음 표 1의 조성 및 함량으로서 폴리에테르에스테르 열가소성 엘라스토머 수지조성물을 제조하여, 이로부터 펠렛화된 제품을 얻었다.

<90> [표 1] (단위 : 중량부)

<91>

구분	A	B	C	D	E	F	G	H
실시예 1	40	34	0	0	26	0	0	4
실시예 2	43	32	0	0	25	0	0	1
실시예 3	55	15	0	0	30	0	0	1
실시예 4	40	45	0	0	15	0	0	1
실시예 5	45	31	0	0	24	0	0	1
비교예 1	0	76	0	24	0	0	0	0
비교예 2	0	70	0	30	0	0	0	0
비교예 3	0	56	0	44	0	0	0	0
비교예 4	65	0	0	35	0	0	0	0
비교예 5	50	0	0	50	0	0	0	0
비교예 6	52	48	0	0	0	0	0	0
비교예 7	100	0	0	0	0	0	0	0
비교예 8	70	0	0	0	32	0	0	0
비교예 9	0	100	0	0	0	0	0	0
비교예 10	0	0	100	0	0	0	0	0
비교예 11	0	0	0	100	0	0	0	0
비교예 12	0	0	0	0	0	100	0	0
비교예 13	0	0	0	0	0	0	100	0

<92> 상기 표 1에서 A~H의 조성은 아래와 같다.

<93> A: Kolon KOPEL KP3340(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 40D)

<94> B: Kolon KOPEL KP3355(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 55D)

<95> C: Kolon KOPEL KP3363(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 63D)

<96> D: Kolon KOPEL KP3372(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 72D)

<97> E: Kolon SPESIN KP210(폴리부틸렌테레프탈레이트, 쇼어경도 78D)

<98> F: Dupont DYM-100(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 45D)

<99> G: Ticona Vandar 9116(폴리에테르에스테르 엘라스토머, 쇼어경도 57D)

<100> H: ATOFINA AX4700(폴리에틸렌-메틸아크릴레이트-말레산무수물 삼원공중합체)

<101> **물성 평가**

<102> 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 14로부터 제조된 엘라스토머 조성물을 제습형 열풍건조기를 이용해 100℃에서 5시간 동안 건조하여 수분을 제거하고, 사출성형기를 이용해 물성측정용 시편 및 차량용 에어백 장치용 커버를 성형하여 다음과 같은 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<103> (1) 경도: ASTM D2140에 의거하여 측정하였으며 단위는 쇼어(shore) D이다.

<104> (2) 인장강도: ASTM D638에 의거하여 측정하였으며 단위는 kg/cm²이다.

- <105> (3) 굴곡탄성율: ASTM D790에 의거하여 측정하였으며 단위는 kg/cm²이다.
- <106> (4) 신율: ASTM D638에 의거하여 측정하였으며 단위는 %이다.
- <107> (5) 가공성: 열가소성 엘라스토머 조성물을 이축 스크류 혼련기와 일반적인 스트랜드 커터를 이용해 제조함에 있어서, 가공성은 용융된 수지조성물이 안정적으로 수지 스트랜드를 형성할 수 있는지 없는지를 육안으로 확인 함으로서 평가하였다. 수지 스트랜드가 아무 이상 없이 안정적으로 형성되는 경우를 ○로 평가하였으며, 제조과정 중 스트랜드가 불안정하게 토출되거나 끊어짐이 발생하는 경우를 ×로 평가하였다.
- <108> (6) 혼(horn) 작동성 평가 방법: 사출 성형된 에어백 커버를 팽창제 및 에어백 등의 부품과 함께 모듈을 구성하고, 제조된 모듈을 철로 만든 유지 장치에 고정시킨 다음 각각 -40℃, 23℃, 85℃로 유지한 항온조에 투입하였다. 각 모듈은 항온조 내의 온도가 항온에 도달한 후 1시간 동안 항온조 내에 유지하며 이후 해당온도에서 에어백 모듈의 혼을 작동시켰을 때 정상적으로 동작하는지의 여부로 평가하였다.
- <109> (7) 에어백 커버의 전개특성 평가 방법: 사출성형된 에어백 커버를 팽창제 및 에어백 등의 부품과 함께 모듈을 구성하고, 제조된 모듈을 철로 만든 유지 장치에 고정시킨 다음 각각 -40℃, 23℃, 85℃로 유지한 항온조에 투입하였다. 각 모듈은 항온조 내의 온도가 항온에 도달한 후 1시간 동안 항온조 내에 유지하며 이후 모듈을 항온조로부터 꺼낸 다음 트레슬(trestle)을 탑재하고, 전류를 흘림으로써 팽창제 내의 점화자제를 점화시켜 에어백을 전개시켰다. 전개특성의 평가는 상기 순서에 의해 전개된 에어백 커버의 전개 균열이 균열선부(Tear seam)에서 이루어지고, 전개시 파단편이 비산하지 않는 경우 전개특성이 우수한 것으로 평가하며, 그렇지 않은 경우 전개특성이 불량한 것으로 평가하였다.

<110> [표 2]

<111>

구분	굴곡 탄성율	굴곡 강도	인장 강도	신율	쇼어 경도	가공성	Horn 작동성			전개특성		
							-40℃	25℃	85℃	-40℃	25℃	85℃
실시예 1	3958	291	254	346	55	○	○	○	○	○	○	
실시예 2	3700	278	244	345	55	○	○	○	○	○	○	
실시예 3	3032	235	265	480	56	○	○	○	○	○	○	
실시예 4	2720	246	220	410	54	○	○	○	○	○	○	
실시예 5	2995	267	213	336	55	○	○	○	○	○	○	
비교예 1	2757	262.9	258	370	58	×	○	○	○	×	○	○
비교예 2	3505	301	275	367	59	×	○	○	○	×	○	○
비교예 3	4017	339	289	370	60	×	○	○	○	×	○	○
비교예 4	4123	329	280	364	60	×	○	○	○	×	×	○
비교예 5	4070	307	260	388	58	×	○	○	○	×	×	○
비교예 6	1242	147	223.5	633.4	47	×	○	×	×	○	○	○
비교예 7	850	110	182	580	40	×	○	×	×	○	○	○
비교예 8	4500	293	222	301	58	×	○	○	○	×	○	○
비교예 9	2112	214	248	489	55	×	○	×	×	○	○	○
비교예 10	4230	370	306	520	63	×	○	○	○	×	×	○
비교예 11	6300	420	420	332	72	×	○	×	×	×	×	×
비교예 12	1060	135	220	520	45	○	○	×	×	○	○	○
비교예 13	2995	202	173	238	57	○	○	○	×	○	○	○

<112> 상기 표 2에서 보는 것과 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 폴리에테르에스테르 엘라스토머 조성물은 가공성, 혼 작동성, 및 전개특성이 전 온도 범위에서 우수한 반면에, 비교예 1 내지 13에 따른 엘라스토머 조성물은 상대적으로 horn 작동성 및 전개특성이 좋지 못한 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<113> 본 발명에 따라 제조된 폴리에테르에스테르 열가소성 엘라스토머 수지조성물은 가공성이 우수하며 유연성과 기계적 특성 특히 굴곡특성을 동시에 만족시키면서, 성형가공성 및 내스크래치성을 가진다.

<114> 또한 본 발명의 폴리에테르에스테르 열가소성 엘라스토머 수지조성물은 특히 차량용 에어백 커버 장치로 사용될

경우 우수한 전개특성과 혼 작동특성의 장점을 가진다.