



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 77/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월23일 10-0648806 2006년11월15일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2001-0083850 2001년12월24일 2005년12월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0053835 2003년07월02일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 코오롱
 경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자 박은하
 경상북도구미시도량2동883주공아파트319/1008

 정용균
 대구광역시동구신암3동174-8번지

 이도근
 경상북도구미시광평동792

(74) 대리인 노완구

(56) 선행기술조사문헌 JP61066731 A KR1019960017783 A KR1020020052509 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	KR1019950011547 A KR1020010065728 A US4085088 B
--	---

심사관 : 고영수

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 폴리아미드 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드 수지에 열가소성 고무 탄성체, 폴리페닐말레이미드 공중합체, 알칼리금속 알킬설페이트 화합물을 함유시킨 폴리아미드 수지조성물에 관한 것으로서, 본 조성물은 기계적 강도가 우수하고 박막 성형시 제품의 표면특성이 우수하여 도장 후 표면의 광택 등이 우수하고, 특히 도장성에 있어서 도장 공정 중 첫 번째 전처리 공정인 프라이머 처리 공정을 하지 않고 베이스코팅만을 하여도 우수한 도장성능을 발휘한다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리아미드 수지 조성물에 있어서, 폴리아미드 수지 60~89.5 중량%, 열가소성 고무 탄성체 5~15중량%, 방향족 비닐화합물과 페닐말레이미드의 공중합물 5~20중량% 및 알칼리금속 알킬설페이트 화합물 0.5~5중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드가 폴리아미드66 또는 폴리아미드6인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 열가소성 고무 탄성체가 α,β -불포화카르본산, α,β -불포화무수물이나 그 유도체가 0.4~2중량% 그래프팅된 에틸렌프로필렌디엔 공중합체인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 방향족 비닐화합물과 페닐말레이미드의 공중합물이 페닐렌말레이미드와 스티렌이 각각 40~60 중량%이고, 이들의 합 100중량부에 대해 무수말레인산이 1~5중량부 그래프팅된 수평균분자량 80,000~200,000의 폴리페닐말레이미드스티렌인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 알칼리금속 알킬설페이트 화합물이 탄소수 5~25의 소듐 알킬설페이트인 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 성형후 ASTM D256에 의거 측정한 충격강도 45kgcm/cm 이상이고, D790에 의거 측정한 굴곡모듈러스 19,000kg/cm² 이상이며, 프라이머 처리없이 도장가능한 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 제품의 내충격성, 성형시의 가공성 등이 우수할 뿐만 아니라, 특히 도장성능이 우수하여 프라이머 없이 도장 가능한 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

최근, 폴리아미드 수지는 모든 산업 분야에 상당 부분 적용이 되고 있는데 이는 폴리아미드 수지의 우수한 기능성과 적절한 제조원가로 폴리아미드 수지는 기능성으로 보면 강성, 인성, 내마모성, 성형성, 2차가공성, 내약품성, 보강재 첨가 효과 등의 우수한 장점이 있고 제품 표면이 미려한 특징이 있다.

하지만 폴리아미드 수지는 아미드 결합(-CO-NH-) 때문에 수분 흡수에 따른 치수 안정성이 불량하고 성형시 백화, 기포 등이 발생하며 결정성 폴리머이기에 충격강도가 불량한 단점이 있다. 또한 도장 공정과 같은 2차 가공 공정이 필요한 부품으로의 적용에 있어서 이 폴리아미드 수지는 도장 공정상의 제약을 받는다,

도장 공정은 통상적으로 크게 나누어 세가지의 공정으로 구분하는데 첫 번째 단계가 프라이머 처리 공정으로 수지와 베이스 코팅액(도료)과의 훨씬 우수한 계면접착력 증진을 위해 전처리를 하는 단계이며, 다음으로 베이스 코팅 처리 단계로 도료를 표면에 칠하는 단계이다. 이 때 프라이머 전처리를 처리하지 않은 수지의 표면의 경우 도장 시의 문제가 다수 발생되는데 대표적인 불량 문제로 계면접착력의 저하로 인한 부풀음, 갈라짐, 광택 불량 등이다. 도장 공정의 마지막 단계로 탑 크리어 코팅(Top clear coating) 공정으로 수지 표면에 발라진 도료는 외부로부터 보호를 받아야 하며 광택성능이 있어야 하기에 이러한 목적을 위해 탑 크리어 코팅을 한다.

폴리아미드 수지의 도장 공정도 이러한 3가지 공정을 거쳐서 도장을 하는데 제품마다 다르나 일반적으로 도장을 필요로 하는 부품의 경우 도장 비용이 과다하여 상당히 높은 원가를 수반하게 된다. 도장공정 부분만으로 볼 때 도장 비용은 프라이머 공정 비용이 전체 도장 공정에서 약 30%이며 베이스 코팅 공정이 45% 수준이고 탑 크리어 코팅 공정이 25% 수준으로 프라이머 처리 공정의 비용만 생략되어도 제조원가를 상당 부분 낮출 수 있는 효과가 있다.

산업상의 프라이머 생략 가능한 수지의 개발 예로 범용 수지중의 하나인 아크릴로니트릴부타디엔스티렌(ABS) 수지의 경우는 수지를 일부 개질하여 이러한 프라이머 생략 공정으로 가능한 조성물을 제공하고 있고 폴리페닐렌옥사이드와 폴리스틸렌 열로이 조성물(m-PPO수지)의 경우도 프라이머 공정 없이 도장성능이 발휘되는 특징이 있는 수지로 알려져 있다. 이 두 수지의 경우 모두 비결정성 수지로 자체의 내약품성 저하로 도료, 즉 베이스 코팅액의 표면 침식/용출에 의해 프라이머 없는 도장성이 발현되는 것으로 알려져 있는데 이러한 경우 표면에서 물성이 저하되어 도장 전의 수지와 비교할 때 내충격성, 내열성, 강성이 저하되는 단점이 있으며 최근에 각광을 받고 있는 도장 방법으로 온라인(On-line) 도장시 130℃ 이상의 내열성에는 부족한 점이 있어 산업상 이용의 제약을 받는다.

따라서 폴리아미드 수지가 이러한 도장의 방법으로 가능만 하다면 동일한 도장 비용으로 훨씬 우수한 내열성, 내충격성, 강성을 갖는 조성물로 우수한 용도로 적용될 수 있다.

본 발명과 유사한 기술성의 목적으로 소개된 기술로 폴리아미드 수지의 내충격성, 내수성을 개량할 목적으로 폴리올레핀-산 공중합체를 블렌딩(Blending)하므로써 개량하는 기술로 미합중국 특허 제4,174,358호 및 제4,593,066호 등이 소개되었다. 하지만 상기에서 언급한 기술은 그 효과면에서 폴리아미드 수지의 내충격성 불량, 내수성 불량의 개량책으로 사용된 기술로 이는 내충격성, 내수성은 우수하나 내열성, 강성의 저하가 수반되며 도장시 본 발명이 주장하는 프라이머 없는 도장성능은 어렵게 된다.

또한 일본특허공개 평3185056호, 유럽특허 제0560447A1호, 제0550206A2호 등에서는 폴리페닐렌에테르 수지와 열로이를 하여 내충격성, 강성, 내수성 등을 개선하는 특징을 제시하고 있으나 이 수지 조성물은 내충격성이 미비하고 성형시 어려움이 있어 용도 제한이 따르며 폴리아미드와 폴리페닐렌에테르 수지와는 상용성이 불량하여 상용화제를 첨가하는 조성물로 제조원가의 상승을 초래하여 경제적이지 못하다. 또한 프라이머 없는 도장 효과는 국부적으로 가능성이 있으리라 보아지나 만족한 수준은 못된다.

일본특개소6357301호의 경우 자동차용 휠커버 용도 관련 발명으로 베이스 코팅, 탑 크리어 코팅으로의 도장성능에 관한 기술 내용으로 소개하고 있으나 이 경우 프라이머 없이 가능성은 있으나 상세한 조성물의 언급은 없고 도료에 관한 제한 사항으로 언급하고 있으며 내충격성, 강성의 미비를 극복하기에는 그 기술성의 한계가 있다.

따라서 본 발명자는 종래의 기술과 상업적인 이용 가치를 면밀히 검토한 결과 발명의 목적인 바를 모두 만족하지는 못해 이러한 기술적인 한계성을 극복하여 원하는 발명의 조성물을 제공하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기한 바와 같은 선행기술의 문제점을 감안하여 제반 기계적 강도가 우수하고 박막 성형시 제품의 표면특성이 우수하여 도장 후 표면의 광택 등이 우수하고, 특히 도장성에 있어서 도장 공정 중 첫 번째 전처리 공정인 프라이머(Primer) 처리 공정을 하지 않고 베이스 코팅(Base Coating)만을 하여도 우수한 도장성능을 발휘할 수 있는 폴리아미드 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기한 목적은 결정성 폴리아미드 수지에 열가소성 고무 탄성체 및 폴리아미드 화합물 및 도장성 개질제를 배합하여 용융 혼련 시킴으로써 달성할 수 있었다.

발명의 구성

그러므로 본 발명에 의하면, 폴리아미드 수지 조성물에 있어서 폴리아미드 수지 60~89.5 중량%, 열가소성 고무 탄성체 5~15중량%, 방향족 비닐화합물과 페닐말레이미드의 공중합물 5~20중량% 및 탄소수 5~25의 알칼리금속 알킬설페이트 화합물 0.5~5중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지조성물이 제공된다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

물론 앞서 언급했듯이 폴리아미드 수지의 경우 자체로는 내충격성이 부족하기에 개질을 해야하며 프라이머 없는 도장을 위해서도 개질을 해야 한다.

본 발명이 주장하고 목적인 바를 위해서 사용되는 개질제로 3가지의 개질제가 첨가되어 용융 혼련 방법의 가공 공정으로 조성물을 얻을 수 있다.

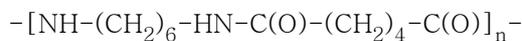
첫 번째로 통상 내충격제로 칭하는 개질제가 사용되는데 이는 폴리아미드 수지와 우수한 반응을 할 수 있는 관능기(Functional group)가 있어야 할 뿐 아니라 도장시의 극성기 등이 존재하여 도장 성능에 상승효과가 있어야 한다. 사용된 내충격 개질제는 열가소성 고무 탄성체로 폴리아미드 조성물에서 이의 사용은 상당한 기술적 진보 단계로 잘 알려져 있다.

두 번째의 첨가제로 역시 폴리아미드 수지뿐 아니라 내충격 개질제와의 상용성이 우수해야 하기에 관능기가 있어야 하고 도장시 극성 역할로 도장성능에 한 층 우수해야 할 뿐 아니라 내열성, 강성의 향상, 내충격성의 유지 등이 있어야 한다, 또한 상업적으로 사용되는 최종 제품 용도의 경우 사출 성형에 의해 제품화를 하기 때문에 사출 성형 가공성이 우수해야 한다. 사용되는 화합물은 폴리페닐말레이미드 공중합물로 이 화합물을 사용하면 용융 점도가 상승하여 즉 용융지수가 떨어져서 흐름성의 야기를 말할 수 있는데 실제 찬 금형내에서 수지의 흐름에는 전혀 문제점이 없고 오히려 구조적으로 유동상의 어려운 구조를 흐르는 수지 제품의 경우 급격한 유동 형상 변화로 응력이 과다하게 집중되어 웰드라인, 플로우마크, 은조 때문에 도장시의 표면 문제가 발생하는 문제점을 해결하는 역할을 한다. 상세히 설명하면 이 화합물은 용융점도는 높지만 고화속도/온도가 낮을 뿐 아니라 금형에 충전되는 수지의 웨어(shear)나 온도에 대한 점도를 일정하게 유지시켜 주는 역할을 하기 때문이다. 즉, 제품의 게이트 부위의 경우 고온/고압으로 어떠한 형태로도 충전이 원활하지만 말단의 경우는 급격히 떨어지는 온도/압력으로 금형 벽에서 높은 웨어가 일어나 웨어 점도가 급상승을 하는데 이 때 발생하는 웨어 점도와 초기 게이트 부위의 점도 차이가 작아 원활한 충전이 이루어져 용융지수는 낮지만 양호한 표면의 제품을 얻을 수가 있다. 이는 또한 제품의 사출 성형시 저속으로의 사출 성형이 가능토록 할 수 있는 특징이기도 하다.

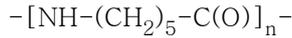
본 조성물의 마지막 사용되는 개질로서 앞서 사용한 특성에서 훨씬 더 우수한 도장성능을 위해 도장성 개질제로 이는 폴리아미드 수지에 반응성은 미비하지만 표면에서의 도료와 접착력 증진이 있어야 하며 이렇게 하기 위해 대전 방지 기능도 수반되어야 한다. 폴리아미드 수지의 경우 친수성 수지로 공기중의 수분 등에 민감하고 제조 공정/성형 공정 중 혹은 취급시 이러한 대전 방지 특성이 없이는 또한 도장시 접착 효과가 저하되기 때문이다. 본 조성물에서는 도장성 개질제로 탄소수 5~25의 소듐알킬설페이트 화합물을 사용한다.

본 발명에 사용되어지는 폴리아미드 수지는 바람직하게 결정성 폴리아미드 수지, 보다 바람직하게 화학식 1의 폴리아미드 66와 화학식 2의 폴리아미드6가 적합하다.

화학식 1



화학식 2



화학식 1 및 2에서 n은 500 내지 15,000의 정수

상기 폴리아미드66 수지는 예를 들어 교반기, 열감지기, 온도조절기와 스팀 환류냉각기, 물이 순환될 수 있는 장치가 되어 있는 폴리아미드 수지 중합용 오토크레이브에 폴리아미드 중합 원료인 헥사메틸렌디아민 아디페이트염(이하 'AH염' 이라 함)과 이 AH염의 농도에 따라 적당량의 물을 투입하고 온도를 올리면서 교반기를 사용하여 균일하게 녹인 후 각종 첨가제를 투입 원료 제조용 용기에서 메탄올과 물의 혼합 용매를 사용하여 균일한 슬러리를 제조해 AH염이 녹아 있는 반응관에 투입하여 통상의 폴리아미드66 제조 공정에 따라 원하는 특성의 폴리아미드66을 제조할 수 있는데 통상적인 제조 공정조건은 하기 표1에 나타낸 바와 같다.

상기의 원료 이외에 점도 안정제로써 초산올, 과잉첨가물로 헥사메틸렌디아민 및 소포제 등을 소량 부가적으로 첨가할 수 있고 모든 원료가 반응관에 투입되고 난 후 순도가 높은 질소가스를 퍼지하면서 산소를 제거시킨 후 원하는 폴리아미드66 수지를 얻을 수 있다.

[표 1]

폴리아미드66 제조조건			
단 계	압 력 (Kg/cm ²)	온 도 (°C)	시 간 (분)
승온, 승압	상압 --> 17.5	120 --> 230	60
제 압	17.5 로 유지	230 --> 255	80
감 압	17.5 --> 상압	255 --> 270	70
유 지	상 압	270 --> 275	30
토 출	상 압 --> 2.5	275 --> 280	20

위 조건표에서 승압, 승온 단계에서는 온도가 증가함에 따라 스팀이 오토크레이브내에 차게 되므로 압력 상승이 초래된다. 이 때 온도가 120°C 되는 점부터 60분간에 걸쳐 230°C까지 상승시킨다. 그리고 압력이 17.5 Kg/cm²이 되면 스팀을 외부로 유출시키면서 압력을 유지하고 온도를 250°C 정도까지 상승시킨다. 다시 스팀을 외부로 유출시키면서 압력을 70분간 상압까지 떨어뜨린 후 30분간 유지하고 안정화시킨 후 질소를 2 내지 2.5 Kg/cm²정도로 투입하여 토출 과정을 거쳐 원하는 폴리아미드66 수지를 제조한다.

폴리아미드6 수지의 경우도 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있는데, 그 제조예를 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다. 우선, 카프로락탐 100 중량부에 대해 물 7~7.5 중량부 및 기포억제제 0.003~0.005 중량부, 내열제인 트리스-(2,4-디 터셔리 부틸페닐)-포스파이트와 N-N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디 터셔리 부틸-4-하이드록시-하이드로시나미드)의 1 대 1 혼합물인 이가녹스 B 1171 (시바가이키 제품) 0.08~0.1 중량부를 반응시키면 폴리아미드6 수지를 제조할 수 있다. 통상적인 폴리아미드6 제조조건은 표 2에 나타낸 바와 같다.

[표 2]

폴리아미드6 제조 조건			
단 계	압 력 (Kg/cm ²)	온 도 (°C)	시 간 (분)
승온, 승압	상압 --> 15	120 --> 260	60
제 압	15 유지	260 유지	30
감 압	0	260 --> 255	90
상 압	0	255 --> 265	30
진 공	-360 mmHg	265 유지	60

이와 같이 제조되는 폴리아미드66와 폴리아미드6는 본 발명에 맞는 최종 수지 조성물을 위해 칩(chip)형태로써 만들어 제습형 건조기에서 90℃, 5시간 건조하여 사용하는 것이 바람직하다.

한편 본 발명에서 사용될 수 있는 폴리아미드 수지는 상대점도 2.4~3.4 (20℃ 96% 황산 100ml 중 폴리아미드 1g 용액)의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 폴리아미드 수지의 상대점도가 너무 낮으면 강성, 충격강도, 내열성의 저하를 초래하고 너무 높으면 높은 점도로 성형시 과압이 수반되며 오히려 표면이 불량해져 도장시 광택저하, 접착력 저하를 수반하게 되어 바람직 하지 않다

또한 본 발명의 경우 상기 폴리아미드66과 6 이외에 공중합 폴리아미드 수지도 가능하다.

본 조성물 중 폴리아미드 수지는 60중량% 내지 89.5중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아미드 수지의 함량이 60중량% 미만이면 강성, 내열성의 저하가 발생되고 너무 높은 점도가 수반되어 과도한 용융 점도로 용도 적용의 제약이 있으며 89.5중량% 이상의 경우 프라이머 없는 도장 성능이 어려우며 성형 수축율이 커지며 성형 제품의 표면이 불량해지는 단점이 있다,

본 조성물은 열가소성 고무 탄성체를 5~15중량% 함유한다. 고무탄성체의 함량이 5중량% 미만이면 충격강도의 개질효과가 미비하고 15중량%를 초과하면 내열성, 강성이 저하되며 성형수축율이 커지는 단점이 있다,

열가소성 고무 탄성체는 통상의 폴리아미드 수지의 내충격성 혹은 내수성 개질제로 많이 알려져 있다. 그 예를 들면, α-올레핀류, 아크릴산이나 그 유도체, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐 단량체의 공중합 가능 화합물과 디엔계 단량체로 이루어진 공중합체에 폴리아미드의 매트릭스 관능기, 즉 아마이드기와 반응성이 우수한 α,β-불포화카르본산 또는 α,β-불포화무수물이나 그 유도체가 그래프팅된 열가소성 엘라스토머가 있다.

아마이드기와 반응성이 우수한 α,β-불포화카르본산 또는 α,β-불포화무수물의 대표적인 것으로 무수말레익산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 알릴숙신산, 2-디카르본산, 말레인산, 푸말산, 말레인산디에틸, 말레인산디메틸, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 알릴숙신산 무수물, 4-메틸-4-사이클로헥센-1 등이 있다.

또한 단량체인 α-올레핀류로는 프로필렌, 부틸렌, 1-펜텐, 이소부틸렌, 이소프렌, 1-헥센, 1,3-헥사디엔, 1-헵텐과 같은 것과 비닐아세테이트 또는 프로피오네이트와 같은 포화 카르본산의 비닐에스테르 등이 있으며; 아크릴산이나 그 유도체로는 메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 그리시딜아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 하이드로일에틸메타크릴레이트, 아미노메타크릴레이트, 그리시딜메타크릴레이트 등이 있고, 말레이미드 화합물로 N-페닐말레이미드, N-메틸말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드 등이 있으며; 또한 방향족비닐 단량체 및 시안화 비닐 단량체의 공중합체로는 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, tetra-부틸스티렌, 디메틸스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 비닐나프탈렌과 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등이 있고; 디엔계 단량체로는 부타디엔, 1,3-사이클로헥사디엔, 1,4-사이클로헥사디엔, 사이클로펜타디엔, 2,4-헥사디엔 등이 있다.

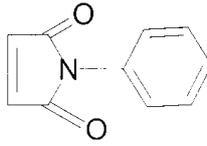
이러한 단량체로 이루어진 공중합체의 예로는 에틸렌프로필렌 공중합체, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 스티렌에틸렌부타디엔스티렌 공중합체, 스티렌부타디엔스티렌 공중합체, 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합체 등이 있다.

이들은 앞서 언급했듯이 α,β-불포화카르본산 또는 무수물 공중합체와 그래프팅한다. 그래프팅은 용매상 또는 과산화물의 존재하에 용융된 올레핀류 상에서 수행되며 이러한 그래프팅 기술은 공지화 되어 있다,

본 조성물에 사용하기에 바람직한 열가소성 고무 탄성체는 에틸렌프로필렌디엔 공중합체에 α,β-불포화카르본산, α,β-불포화무수물이나 그 유도체가 0.4~10중량%, 보다 바람직하게 0.4~2중량% 그래프팅된 것이다. 그래프팅이 0.4중량% 미만이면 폴리아미드와 상용성이 떨어지고 10중량%를 초과하면 높은 점도 상승을 수반하여 혼련이 어렵기 때문이다. 특히 무수말레인산이 그래프팅된 것이 효과적이다.

또한 본 조성물은 방향족 비닐화합물과 페닐말레이미드의 공중합물을 함유한다. 화학식 3의 폴리페닐말레이미드 단독으로는 사용이 어려우며 방향족 비닐 화합물과 공중합된 화합물을 사용하는데 이들은 각각 40중량% 이상, 60중량% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

화학식 3



만약 페닐말레이미드가 40중량% 미만일 경우 내열성 저하, 중합도 불량, 내충격성 불량을 초래하며 60중량% 초과시는 원가가 상승하여 비경제적이고 너무 높은 점도로 혼련이 어려워지는 문제점이 있으며 역시 중합도의 문제가 발생하여 바람직하지 않다.

공중합되는 방향족 비닐 화합물의 예로는 스티렌, α-메틸스티렌, 메틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 모노브로모스티렌, 디브로모스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌 비닐나프탈렌, o-메틸스티렌 중에서 선택하여 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병행하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은 스티렌이다.

한편 폴리페닐말레이미드 공중합물의 경우 폴리아미드 66수지나 공중합폴리아미드 수지와 상용성이 미비하기 때문에 앞서 언급한 페닐말레이미드와 방향족 비닐 화합물로 구성된 공중합체에 α,β-불포화카르본산 또는 α,β-불포화무수물이나 그 유도체가 그래프팅되어 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 α,β-불포화카르본산 또는 α,β-불포화무수물이나 그 유도체의 예로는 무수말레인산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 알릴숙신산, 2-디카르본산, 말레인산, 푸말산, 말레인산디에틸, 말레인산디메틸, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 알릴숙신산 무수물 등이 있으며, 이 중에서도 특히 무수말레인산이 바람직하다. 그래프팅정도는 폴리페닐말레이미드 공중합물 100중량부에 대해 1~5중량부가 되게 하는 것이 바람직하다.

그래프팅이 1중량부 미만으로 되면 폴리아미드66 수지와 상용성이 저하되어 내충격성, 강성의 저하를 초래하고 도장성능의 문제점이 있으며 5중량부 초과인 경우 상용성은 우수하게 되나 급격한 점도 상승으로 혼련상의 문제 야기와 최종 조성물에 있어서 성형시 가스 발생이 많아 제품 표면에 플로우마크, 은조와 같은 문제가 생길 우려가 있어 바람직하지 않다.

이러한 폴리페닐말레이미드 공중합물은 수평균분자량 80,000~200,000의 것이 적당하다. 폴리페닐말레이미드 공중합물의 수평균분자량이 80,000 미만의 경우 충격강도, 굴곡모듈러스 개질효과가 미비하고 200,000 초과인 경우 너무 높은 점도로 혼련시 문제점이 발생하여 바람직하지 않다,

본 조성물 중 폴리페닐말레이미드 공중합물의 함량은 5~20중량% 정도가 바람직한데, 5중량% 미만의 경우 강성, 내충격성의 개질효과가 미비할 뿐 아니라 프라이머 없는 도장 성능이 미비하여 바람직하지 않고 20중량% 초과인 경우 용융 혼련이 어렵고 원가가 상승하는 단점이 있기 때문이다,

또한 본 조성물은 도장성 개질제로서 알칼리금속 알킬설페이트를 함유한다. 본 조성물에 사용하기에 바람직한 알칼리금속 알킬설페이트는 화학식 4에 따르는 탄소수 5 내지 25의 알칼리금속 알킬설페이트이다. 특히 소듐 알킬설페이트가 바람직하다.

화학식 4



(R은 5내지 25개의 탄소원자를 갖는 알킬그룹, M은 알카리금속)

알칼리금속 알킬설페이트는 상업적으로는 대전방지제로 알려져 있는 화합물이다. 소듐알킬설페이트의 시중 구입 가능한 예로는 켐스타트(CHEMSTAT) PS-101 (제조사 :CHEMAX사), 호스타스타트(HOSTASTAT) HS-1 (제조사 :HOEST사) 등이 있다.

본 조성물 중 알칼리금속 알킬설페이트의 함량은 0.5~5중량%가 적당하다. 알킬설페이트의 함량이 0.5중량% 미만인 경우 프라이머없는 도장성능이 미비하고 5중량% 초과인 경우 내충격성이 저하되고 성형성이 급격히 저하되는 단점이 있어 바람직하지 않다.

상기한 성분들 이외에 본 조성물에는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위내에서 다른 물질들을 함유시킬 수도 있다. 이러한 물질들로는 예를 들어, 내열제, 내후제 등이 있다. 내열제의 시중 구입 가능한 예로는 아미드기를 보유하는 트리스-(2,4-디터셔리부틸페닐)-포스페이트와 N-N'-헥사메틸렌비스(3,5-디터셔리부틸-4-하이드록시-하이드로시나미드)의 1:1 혼합물인 이가녹스 B1171(상품명, 제조사:시바가이기)가 있고; 내후제의 시중구입가능한 예로는 자외선을 흡수하는 물질인 하이드록시페닐 벤조트리아졸로 티누빈 234 (상품명, 제조사:시바가이기)와 자외선으로 발생하는 과산화물 분해제와 라디칼을 스캐빈저 기능을 하는 테트라메틸파이퍼리딘(Tetra-methyl-piperidine) 구조를 갖는 힌더드 아민(Hindered amine) 계통의 내광안정제 티누빈 777(상품명, 제조사:시바가이기)이 있다.

또한 본 조성물에는 높은 극성기를 갖도록 하여 도장성을 향상시키며 상용화제의 역할 향상을 위해 무수말레인산 유도체를 추가적으로 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리아미드 수지 조성물은 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 이축 스크류 압출기를 사용하여 실린더 배럴의 온도 270~280℃ (폴리아미드6의 경우 245~260℃)에서 제조할 수 있다. 수지 조성물의 물성을 최대화하기 위해 투입구가 3개인 압출기를 이용하여 1차 투입구에는 폴리아미드 수지와 도장성 개질제를 투입하고 2차 투입구에는 열가소성 탄성체를, 3차 투입구는 폴리페닐말레이미드 공중합물을 투입하는 것이 바람직하다 또한 토출부 근처에 벤트(Vent)라 불리우는 감압 장치를 설치하여 150mmHg 이하로 감압하여 주는 것이 효과적이다.

이하 본 발명을 실시예, 비교예로 나누어 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같고 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

하기 실시예 및 비교예에서 얻어지는 수지 조성물은 다음과 같은 평가 기준에 의거하여 평가하였다.

[평가 방법]

- ※ 충격강도 : ASTM D256에 의거하여 3.2mm 두께의 시험편을 상온에서 아이 조드 노치(Izod Notched) 충격강도를 측정.
- ※ 굴곡모듈러스 : ASTM D790에 의거하여 3.2mm 두께의 시험편을 이용하여 측정.
- ※ 성형성 : 도 1과 같은 캐비티(Cavity)에 대해 형체력 150톤 니세이사 사출기로 금형 온도를 상온으로 조절하고 사출온도 275℃ 보압 없이 1,2차 사출 압력 각각 60bar, 40bar, 사출시간 3초, 냉각시간 10초 사출속도 1차 30%, 2차 40%, 3차 45%, 4차 40%로 하여 성형품에 대해 육안으로 관찰하여 플로우마크, 은조를 관찰.
- ※ 도장성 : 상기 성형성 평가를 위해 제조한 제품으로 다음과 같은 공정으로 프라이머 처리 없이 도장성을 평가.

(도장공정)

제품의 표면에 묻은 먼지 등을 제거하기 위해 이소프로필알콜로 표면 클리닝을 실시하고 우레탄계 2액형 도료의 주성분 100중량부에 대해 경화제 50중량부 신나 65중량부를 배합하여 스프레이 방식으로 표면에 약 20 내지 30 μ m 두께로 칠을 한 후 90℃에서 45분 건조를 하였다. 다음으로 탑 크리어 코팅 공정으로 우레탄계 2액형 클리어(clear) 도료 100중량부에 대해 경화제 10 중량부, 신나 70중량부의 배합비로 하여 역시 스프레이 방식으로 두께 30내지 40 μ m로 칠을 하여 80℃에서 30분 건조 시켜 도장 제품을 확보하여 평가하였다

(도장성 평가)

- 1) 접착력 : 도장이 완료된 제품으로 가로세로 1mm 바둑판 모양의 눈금을 100개 이상 내어 폴리프로필렌접착테이프(덕천 화학사 제품)를 잘 붙인 후 순간힘을 이용 떼어내어 접착테이프에 달라 붙어 있는 떨어진 눈금 수를 계산
- 2) 내열사이클성 후 접착력 평가 : 120℃ x 3시간 --> 실온 x 1시간 --> -30℃ x 3시간 --> 실온 x 1시간 --> 50℃ 98%RH x 15시간 --> 실온 x 1시간을 1사이클로 하여 총 5사이클 실시후 도막 결함(색상변화, 갈라짐, 박리등)을 조사하였다. 색상변화의 경우 칼라메타기를 이용 "b"치를 평가하여 초기색상에서 "b"치 결과가 0.2 이상 상승하였을 경우 불량으로 판단하였고 갈라짐, 박리의 경우 육안으로 관찰하여 도막의 결함 여부를 평가하였다.

[실시예 1 ~ 20]

표 3의 조성으로 275℃(폴리아미드 6의 경우 250℃)로 가열된 이축 압출기내에서 용융 혼련한 후 칩(Chip)상태로 만들어 90℃, 6시간 제습형 건조기를 이용 건조한 후 역시 가열된 스크류식 사출기를 이용 용융 혼련 때와 동일한 온도로 ASTM 규격에 의거 평가용 시편 및 성형성 평가용 시편을 제작하여 충격강도, 굴곡 모듈러스(MD), 성형성, 도장성을 평가하였다. 평가결과는 표 4에 제시된다.

사용된 열가소성 고무탄성체, 폴리페닐말레이미드 공중합물 및 도장개질제는 다음과 같다.

* 열가소성 고무탄성체 :

무수말레인산(1중량%) 그래프팅 에틸렌프로필렌디엔 공중합물

* 폴리페닐말레이미드 공중합물 :

(#1) : 무수말레인산(1.5중량부)그래프팅 페닐말레이미드(50중량%)스틸렌(50중량%)

(#2) : 무수말레인산(3중량부)그래프팅 페닐말레이미드(45중량%)스틸렌(55중량%)

(#3) : 무수말레인산(4중량부)그래프팅 페닐말레이미드(55중량%)스틸렌(45중량%)

* 도장개질제 :

(#4) : CHEMSTAT PS-101

(#5) : HOSTASTAT HS-1

[표 3]

구 분	폴리아미드66 (중량%)	폴리아미드6 (중량%)	열가소성 고무탄성체 (중량%)	폴리페닐말레이미드 공중합체 (중량%)	도장개질제 (중량%)	
실 시 예	1	77	-	10	10 (#1)	3 (#4)
	2	75	-	12	12 (#2)	1 (#5)
	3	79.5	-	10	10 (#1)	0.5 (#5)
	4	75	-	5	15 (#2)	5 (#4)
	5	79	-	10	8 (#3)	3 (#4)
	6	79	-	15	5 (#1)	1 (#5)
	7	77	-	8	10 (#3)	5 (#5)
	8	77	-	12	8 (#2)	3 (#4)
	9	70	-	10	17 (#2)	3 (#4)
	10	60	-	15	20 (#2)	5 (#5)
	11	89.5	-	5	5 (#1)	0.5 (#4)
	12	-	77	10	10 (#1)	3 (#4)
	13	-	79.5	10	10 (#1)	0.5 (#5)
	14	-	75	5	15 (#2)	5 (#4)
	15	-	79	10	8 (#3)	3 (#4)
	16	-	79	15	5 (#1)	1 (#5)
	17	-	77	8	10 (#3)	5 (#5)
	18	-	70	10	17 (#2)	3 (#4)
	19	-	60	15	20 (#2)	5 (#5)
	20	-	89.5	5	5 (#1)	0.5 (#4)

[표 4]

구분	충격강도 (kgcm/cm)	골곡 MD (kg/cm ²)	#1성형성		#2접착력 (100개 중 이탈수)	도장성			
			플로우 마크	은조		내열사이클성			
						색상변화 ("b"변화량)	#3갈라 짐	#4박리	
실시 예	1	63	22,700	0	0	0	0.09	0	0
	2	88	23,150	0	0	0	0.12	0	0
	3	70	22,000	0	0	0	0.08	0	0
	4	55	24,150	0	0	0	0.02	0	0
	5	62	22,350	0	0	0	0.11	0	0
	6	96	21,200	0	0	0	0.18	0	0
	7	61	21,800	0	0	0	0.06	0	0
	8	74	22,050	0	0	0	0.13	0	0
	9	70	20,900	0	0	0	0.08	0	0
	10	102	19,800	0	0	0	0.19	0	0
	11	52	27,050	0	0	0	0.01	0	0
	12	65	21,400	0	0	0	0.11	0	0
	13	63	20,400	0	0	0	0.09	0	0
	14	48	23,200	0	0	0	0.02	0	0
	15	51	21,800	0	0	0	0.11	0	0
	16	84	19,850	0	0	0	0.09	0	0
	17	54	21,050	0	0	0	0.07	0	0
	18	60	20,500	0	0	0	0.14	0	0
	19	91	19,250	0	0	0	0.19	0	0
	20	47	25,700	0	0	0	0.02	0	0

<#1><#3><#4> 성형성, 갈라짐, 박리 : O -> 양호, X -> 불량

<#2> 접착력 : 벗겨진 개수

[비교예 1~6]

상기 실시예의 수치 조성물중 어느 한 성분이 제외된 경우로 조성은 표 5과 같으며, 상기 실시예와 동일한 방법으로 제조하여 시험용 시편을 제작하여 물성 평가를 실시하였다. 평가결과는 표 6에 제시된다.

[표 5]

구분	폴리아미드66 (중량%)	폴리아미드6 (중량%)	열가소성 고무탄성체 (중량%)	폴리페닐말레이미드 공중 합체 (중량%)	도장개질제 (중량%)	
비교 예	1	80		10 (#1)	-	
	2	87		15 (#2)	3 (#4)	
	3	87		10	3 (#5)	
	4		80	10	10 (#2)	-
	5		87	-	15 (#3)	3 (#4)
	6		87	15	-	3 (#5)

[표 6]

구분	충격강도 (kgcm/cm)	굴곡 MD (kg/cm ²)	#1성형성		#2접착력 (100개 중 이탈수)	도장성			
			플로우 마크	은조		내열사이클성			
						색상변화 ("b"변화량)	#3갈라짐	#4박리	
비 교 예	1	64	22,700	○	○	8	0.23	×	×
	2	19	30,150	×	○	0	0.12	○	×
	3	46	24,000	×	×	2	0.12	×	×
	4	60	21,150	○	○	5	0.29	×	×
	5	17	29,350	×	○	0	0.04	○	×
	6	40	23,200	×	×	2	0.11	×	×

[비교예 7~18]

상기 수치 조성물중 본 발명이 원하는 조성의 함량을 벗어난 경우로 조성은 표 7과 같으며, 실시예와 동일한 방법으로 제조하여 시험용 시편을 제작하여 물성 평가를 실시하였다. 평가결과는 표 8에 제시된다.

[표 7]

구분	폴리아미드66 (중량%)	폴리아미드6 (중량%)	열가소성고 무탄성체 (중량%)	폴리페닐말레이미드 공중 합체 (중량%)	도장개질제 (중량%)	
비 교 예	7	79		3	15 (#1)	3 (#5)
	8		79	3	15 (#2)	3 (#4)
	9	64		18	15 (#3)	3 (#5)
	10		64	18	15 (#2)	3 (#4)
	11	85.5		10	3 (#3)	1.5 (#4)
	12		85.5	10	3 (#1)	1.5 (#5)
	13	66		10	23 (#1)	2 (#4)
	14		66	10	23 (#2)	2 (#5)
	15	74.8		10	15 (#1)	0.2 (#5)
	16		74.8	10	15 (#2)	0.2 (#4)
	17	67		12	15 (#3)	6 (#4)
	18		67	12	15 (#2)	6 (#5)

[표 8]

구분	충격강도 (kgcm/cm)	굴곡 MD (kg/cm ²)	#1성형성		#2접착력 (100개중 이탈수)	도장성		
			플로우 마크	은조		내열사이클성		
						색상변화 ("b"변화량)	#3갈라짐	#4박리

비 교 예	7	28	27,700	X	0	0	0.08	0	0
	8	25	25,150	X	0	0	0.09	0	0
	9	108	16,000	0	X	0	0.29	0	0
	10	96	15,350	0	X	0	0.31	0	X
	11	42	18,100	X	X	3	0.24	X	0
	12	37	17,600	X	X	2	0.28	X	0
	13	62	22,100	0	X	0	0.22	0	0
	14	58	30,000	0	X	0	0.23	0	0
	15	63	20,300	0	0	5	0.12	X	X
	16	55	19,400	0	0	3	0.15	X	X
	17	41	17,800	X	X	0	0.12	0	0
	18	39	17,100	X	X	0	0.14	0	0

[비교예 19~20]

프라이머공정없이 도장성능이 있는 상업화 수지로 비교예 19는 아크릴로니트릴부타디엔스틸렌 수지(아크릴로니트릴/부타디엔/스틸렌=25/30/45중량%)를, 비교예20은 폴리페닐렌에테르와 폴리스틸렌 열로이 수지(상품명 :NORYL,GE사)를 상기 실시예와 동일하게 시험용 시편을 제작하여 물성 평가를 실시하였다. 평가결과는 표9에 제시된다.

[표 9]

구 분	충격강도 (kgcm/cm)	굴곡 MD (kg/cm ²)	#1성형성		도장성			
			플로우 마크	은조	#2접착력 (100개중 이탈수)	내열사이클성		
						색상변화 ("b"변화량)	#3갈라짐	#4박리
비교예19	34	18,300	0	×	0	0.27	0	0
비교예20	25	25,150	×	×	0	0.36	0	0

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명의 조성물은 폴리아미드 수지를 기본으로 하여 여기에 열가소성 고무탄성체의 첨가로 충격강도, 성형성을 개선하였으며 페닐말레이미드스틸렌 공중합체 및 알카리금속 알킬셀레이트 화합물을 사용하여 더욱 우수한 충격강도와 강성, 성형성 및 프라이머 없이도 도장이 가능한 특성을 갖는 것으로서, 이는 기능성으로 대별되는 충격강도뿐 아니라 내열성, 내수성 측면에서도 우수하며 제품의 제조원가에서도 기존의 도장 공법에서 현격한 원가를 절감할 수 있으며, 또한 사출성형에 있어서 발생하는 웰드라인, 플로우마크, 은조 등에 탁월한 효과가 있는 것이다. 따라서, 상업적으로 도장성능을 필요로 하면서 내충격성, 강성을 요하는 제품 및 우수한 표면을 요하는 제품류의 적용에 매우 효과적이다. 예를 들어, 자동차 외관 용품, 예로 휠커버, 휠캡, 연료주입구 뚜껑, 그릴등이며 전장품으로 휴즈박스 제품 등에 적합하며 생활 용품으로 옥외용 공원의자, 스타디움 의자 등의 효과적으로 적용할 수 있다. 또한 폴리아미드 수지의 경우 기존 프라이머 공정을 통한 도장 성능 발휘에서 프라이머 공정없는 도장성능을 발휘하는 효과가 있어 기존의 타 수지, 예로 아크릴로니트릴부타디엔스틸렌 수지나 폴리페닐렌에테르와 폴리스틸렌 열로이 수지와 동등 이상의 도장 성능이 있으면서 기계적물성, 즉 내충격성, 강성, 내열성, 성형성 등이 훨씬 우수한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

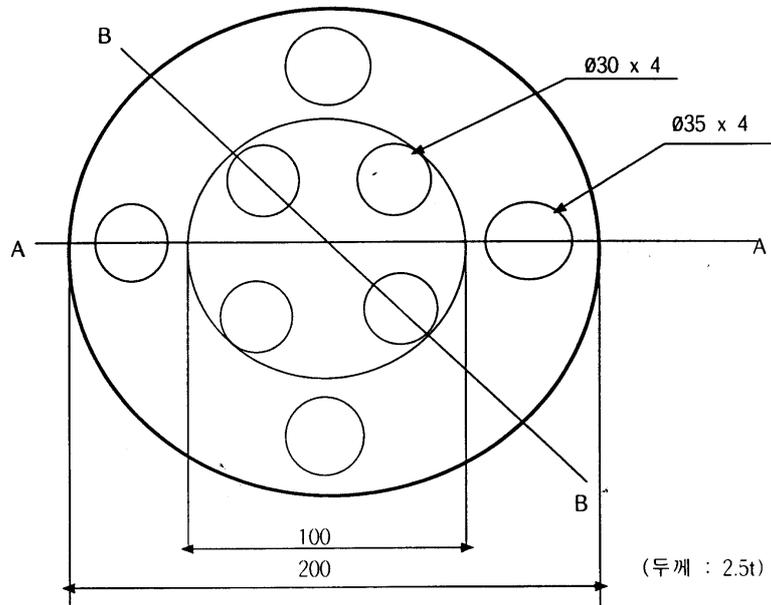
도 1은 하기 실시예에서 조성물의 성형성 평가를 위하여 사용한 몰드의 개략적인 평면도이고,

도 2는 도 1의 A-A선 단면도이고,

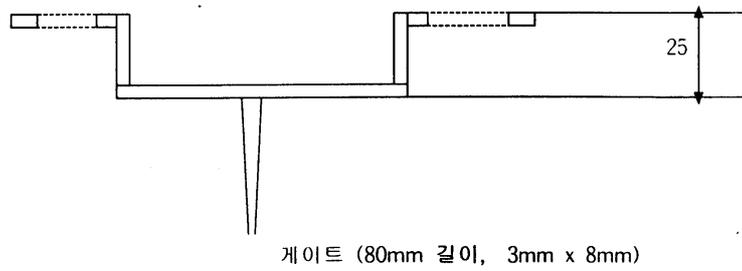
도 3는 도 1의 B-B선 단면도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

