

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 67/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월30일 10-0595097 2006년06월22일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0110373 2004년12월22일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0071685 2006년06월27일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 삼양사
 서울 종로구 연지동 263번지

(72) 발명자 권영도
 대전 유성구 송강동 송강마을A 203-1206

 이재환
 대전 중구 산성동 한밭가든A 103-1406

 김명옥
 대전 서구 만년동 초원A 103-1513

 신희철
 대전 서구 관저동 구봉마을A 703-904

 유승찬
 경기 성남시 분당구 금곡동 청솔마을주공A 506-203

 이수경
 대전 유성구 지족동 열매마을A 707-501

 김도
 대전 유성구 전민동 청구나래A 105-1605

 이준희
 대전 유성구 전민동 청구A 104-1204

(74) 대리인 김영철

심사관 : 정훈

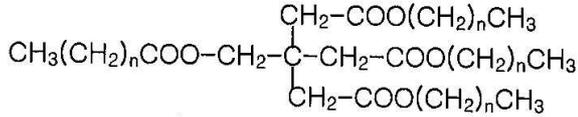
(54) 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물

요약

본 발명은 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 수지 조성물에 탈크, 내부 활제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 분지형 지방산 에스테

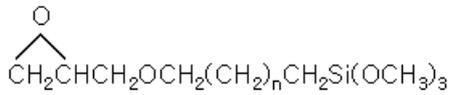
르 및 하기 화학식 2로 표시되는 반응형 유기관능성 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 수지 조성물은 기계적 물성, 금속물질 증착성이 우수하고, 특히 고온 환경 하에서도 수지 내 마이그레이션(migration) 물질이 적게 발생하여 헤드 램프 광학 특성이 우수하므로, 자동차 헤드 램프 베젤(head lamp bezel)용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 14 ~ 18의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 1 ~ 20의 정수이다.)

색인어

폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 열가소성, 폴리에스테르, 수지, 조성물, 마이그레이션, 헤드 램프 베젤

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자동차 헤드 램프 베젤용 소재로 사용될 수 있는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 자동차 헤드 램프 베젤용 수지로 널리 사용되고 있는 플라스틱 재료는 폴리카보네이트 수지 또는 아크릴로니트릴부타디엔스타렌 삼중공합체 수지 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트(이하, PBT)와 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET)의 블렌드물이다. 자동차 헤드 램프는 설계 구조와 전구의 종류 또는 기타 요인에 따라, 점등 시 상승하는 온도가 다르며 고온으로 상승될수록 내열도가 높은 수지를 사용함은 당연하다. 따라서 상대적으로 내열도가 높은 PBT와 PET 블렌드물이 가장 많이 사용되고 있는 수지이다.

그러나, 이미 알려진 바와 같이 PET와 PBT 수지는 결정화 속도가 늦어 사출 성형시 사이클 타임이 길고 후변형이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선시키기 위해 미국 특허 제3,435,093호, 제3,516,975호, 제 4,344,874호, 제4,357,268호, 제 4,380,621호 및 제4,440,889호, 그리고 영국 특허 제1,249,252호, 일본 특허 공고 소 54-38622호, 일본 특허 공개 소53-21757호 등에서는 결정핵 생성제와 결정 성장제의 불활성 무기물 금속 염 그리고 기타 파라핀, 몬탄산 등을 사용하여 폴리에스테르 수지의 성형성을 개량하고자 하였다. 한국 공개특허 제2002-62403호에서는 PBT와 PET 블렌드물에 알킬실란 또는 알킬레이트 실란, 실란 에폭사이드, 몬탄 왁스, 내열제 등을 첨가하여 표면 특성 및 2차 가공성까지 개선하였다.

그러나, 이러한 기술들은 모두 저분자 첨가제를 사용하고 있어 그에 따라 헤드 램프 점등시 상승된 온도에 의해 수지 내에서 마이그레이션 되는 물질이 발생하고, 이 마이그레이션 물질이 헤드 램프 렌즈 내부 표면에 응고되어 최종적으로 헤드 램프의 광선 투과도를 낮추는 기술적 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

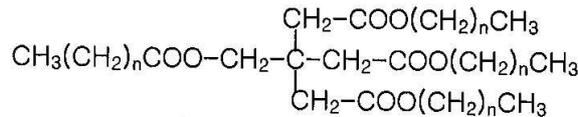
이에, 본 발명자들은 상기한 문제점을 해결하기 위하여, PBT와 PET 블렌드물이 사출 공정에서 성형성을 보유하면서 기계적 물성 및 2차 가공에서 금속 물질 증착성이 우수함과 동시에, 특히 헤드 램프 점등시 상승된 온도에서도 수지 내에서 마이그레이션 되는 물질이 적게 발생하는 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하기 위하여 수지의 조성과 분자량 변화 및 각종 첨가제를 사용하여 연구한 결과, 본 발명을 이루었다.

따라서, 본 발명의 목적은 기계적 물성, 금속 물질 증착성이 우수하고, 특히, 고온 환경하에서 수지 내 마이그레이션 물질이 적게 발생하여 헤드 램프 광학 특성이 우수하므로, 자동차 헤드 램프 베젤용 소재로 사용될 수 있는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

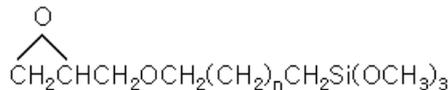
상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 폴리부틸테레프탈레이트 60 ~ 99.9중량% 및 폴리에틸테레프탈레이트 0.1 ~ 40중량%를 포함하는 수지 조성물 100중량부에 탈크 0.01 ~ 45중량부, 내부 활제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 분지형 지방산 에스테르 0.01 ~ 0.4 중량부 및 하기 화학식 2로 표시되는 반응형 유기 관능성 실란 0.01 ~ 0.4 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



(상기 화학식 1에서, n은 14 ~ 18의 정수이다.)

화학식 2



(상기 화학식 2에서, n은 1 ~ 20의 정수이다.)

상기 폴리에스테르 수지 조성물은 자동차 헤드 램프 베젤용 소재로 사용될 경우에, 기계적 물성, 금속 물질 증착성이 우수하고, 특히 램프 점등시 고온 환경하에서 수지 내에서 마이그레이션 되는 물질이 적게 발생하여 헤드 램프 렌즈 투과율에 저하를 주지 않는 효과가 있다.

본 발명의 상기 폴리에스테르 수지 조성물에 사용하는 폴리부틸테레프탈레이트(이하, PBT)는 일반적으로 디메틸테레프탈레이트 또는 테레프탈릭에시드에 부탄디올을 축중합하여 제조한 선형상의 PBT 수지로서, 바람직하게는 페놀과 테트라크로로에탄을 50: 50으로 섞은 점도 용매에 중량 퍼센트로 PBT 수지를 0.5 %(wt/volume) 용해하여 30 ℃에서 측정된 PBT 수지의 고유점도가 0.5 ~ 1.1 dl/g인 것을 사용하며, 더욱 바람직하게는 상기와 같이 측정된 고유점도가 0.7 ~ 0.9 dl/g인 것을 사용한다. 이는 PBT 수지의 고유 점도가 0.5 dl/g 미만인 경우에는 기계적 물성 확보가 어렵고, 1.1 dl/g를 초과한 경우에는 압출하는 공정에서 수지의 점도 상승분만큼 전단력에 의해 수지의 열분해 생성물이 발생하여 마이그레이션 물질이 상대적으로 많이 발생하는 문제점이 있기 때문이다.

또한, 상기 PBT 수지의 함량은 전체수지 조성물 100중량부에 60 ~ 99.9중량%로 사용하는데, 이는 PBT 수지를 60중량% 미만으로 사용하면 표면 품질이 떨어지는 문제가 발생하며, 99.9중량%를 초과하여 사용하면 수지의 고화속도가 늘어나 생산성이 떨어지고 후변형이 상대적으로 많이 발생하는 문제가 있기 때문이다.

본 발명의 상기 폴리에스테르 수지 조성물에 사용하는 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET) 수지는 일반적으로 테레프탈릭에시드와 에틸렌 글리콜을 축중합하여 제조한 선형상 PET 수지로서, 바람직하게는 페놀과 테트라크로로에탄을 50:50으로 섞은 점도 용매에 중량 퍼센트로 PET 수지를 0.5 %(wt/volume) 용해하여 30 ℃에서 측정된 PET 수지의 고유점도가 0.5 ~1.0 dl/g인 것을 사용한다. 이는 고유점도가 0.5 dl/g 미만인 경우에는 기계적 물성에 문제점을 나타내며 1.0 dl/g를 초과한 경우에는 PBT 수지와 마찬가지로 압출하는 공정에서 수지의 점도 상승분 만큼 전단력에 의해 수지의 열분해 생성물이 발생하여 마이그레이션 물질이 상대적으로 많이 발생하는 문제점이 있기 때문이다.

또한, 상기 PET 수지의 함량은 전체수지 조성물 100중량부에 0.1 ~ 40 중량%로 사용하는데, 이는 PET 수지를 0.1중량% 미만으로 사용하면 표면 품질이 떨어지는 문제가 발생하며, 40중량%를 초과하여 사용하면 수지의 고화속도가 늘어나 생산성이 떨어지고 후변형이 상대적으로 많이 발생하는 문제가 있기 때문이다.

본 발명의 상기 폴리에스테르 수지 조성물에서, 탈크는 수지 조성물의 내열도를 다양하게 조절하기 위해 첨가하며, 그 사용량은 전체 수지 100중량부에 대해 0.01 ~ 45 중량부이다. 이는 그 함량을 0.01 중량부 미만으로 사용할 경우에는 수지 조성물의 결정화 속도가 개선되지 않는 문제점이 있어 성형 생산성 및 후변형에 좋지 않는 영향을 미치며, 45 중량부를 초과하여 사용할 경우에는 내열도의 상승효과가 없으며 표면 광택도가 떨어지는 문제점이 있기 때문이다.

한편, 고온 환경시 발생하는 수지내 마이그레이션 물질의 양에 영향을 미치는 것은 수지의 분자량과 함께 수지가 압출가공 공정에서 받는 전단력이므로, 수지가 압출가공 공정에서 받는 전단력을 감소시킬 수 있는 첨가제(활제)를 필요로 하며, 이 첨가제는 기본적으로 상대적으로 높은 온도에서도 마이그레이션이 되지 않아야 한다.

따라서, 본 발명의 상기 폴리에스테르 수지 조성물에서는, 내부 활제로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물인 탄소수 14 ~ 18인 분지형 지방산 에스테르를 사용하며, 이는 수지의 압출가공 공정에서 받는 전단력을 감소시켜 혼련을 용이하게 하기 위해 첨가한다.

또한, 상기 지방산 에스테르 화합물의 사용량은 전체 수지 100 중량부에 대해 0.01 ~ 0.4 중량부이며, 바람직하게는 0.1 ~ 0.2 중량부를 사용한다. 이는 상기 분지형 지방산 에스테르 화합물의 함유량이 0.01 중량부 미만이면 활제로써의 역할을 기대하기 힘들어 마이그레이션 물질 발생 방지에 효과가 없고, 그 함유량이 0.4 중량부를 초과할 경우에는 그 자체가 마이그레이션 물질화하여 수지에 악영향을 미치게 되기 때문이다.

또한, 상기 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 폴리에스테르 수지와 무기 충전제인 탈크와의 결합력을 개선시키고 또한 고온 환경하에서 마이그레이션이 적게 발생하는 결합제가 필요하다.

따라서, 본 발명의 상기 수지 조성물은 결합제로 상기 화학식 2로 나타내는 반응형 유기 관능 실란을 사용한다. 또한, 상기 반응형 유기 관능 실란은 전체 수지 100중량부에 대해 0.01 ~ 0.4 중량부로 사용한다. 이는 반응형 유기관능 실란의 함유량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 결합제로서의 역할이 부족하며, 그 함유량이 0.4 중량부를 초과할 경우에는 마이그레이션 물질이 증가하는 문제가 있기 때문이다.

한편, 본 발명의 상기 수지 조성물은 기타 필요에 따라 산화 방지제, 난연제, 이형제, 대전 방지제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 이들의 사용량은 통상적으로 사용하는 범위이다.

본 발명의 상기 수지 조성물과 첨가제 등은 기계적인 혼합기로 혼합한 후 이축 압출기에 1차 투입구를 통과시켜 투입하여 이축압출기의 온도 230~260 ℃ 범위에서 수지 조성물로 제조한다. 이 때, 상기 온도범위를 벗어나는 경우, 특히 260 ℃를 초과할 경우에는 PBT와 PET 수지의 열분해 가능성이 높아져 기계적 물성 및 최종 제품의 표면 품질에 나쁜 영향을 미칠 수 있고, 230 ℃ 미만의 경우에는 수지의 용융점도가 낮아 전단력에 의한 마찰열 발생으로 수지 조성물에 마이그레이션 물질이 많이 생길 수 있다.

이하, 본 발명은 하기 실시예 및 실험예에 의거 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4>

열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하기 위하여, 기계적 혼합기로 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 조성과 함량으로 조성물을 혼합한 후 수득한 혼합물을 이축 압출기의 1차 투입구에 투입하여 압출 온도 230 ~ 260 ℃, 스크류 회전 속도는 150~250 rpm로 압출하여 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하였다. 이 때, 압출시 사용한 이축 압출기는 독일

제품(Wenerner & Pfleiderer사)으로 압출기의 지름이 25 mm이고 길이와 지름의 비가 40 이었다. 한편, PBT로는 TRIBIT 1300(고유 점도 0.70dl/g, 삼양사), TRIBIT 1800(고유 점도 0.70dl/g, 삼양사), PET로는 SB 칩(고유 점도 0.64dl/g, 휴비스), 지방산 에스테르로는 로시올(Loxiol) EP 861(Henkel 사, n=16인 분지형 지방산 에스테르), 몬탄 옥스로는 리코왁스(Licowax) OP(Clariant 사), 올레핀 왁스로는 155F 왁스(Nippon Seiro사), 결합제(Coupling Agent)로는 A-187(Union Carbide사, 화학식 2에서 n=1인 반응형 유기 관능실란), 204(Dow Corning사, 반응성기가 없는 유기 실란 화합물), 산화방지제로는 송녹스(Songnox) 1010, 탈크로는 NA-400(영우화학)를 사용하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

성분	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
PBT (TRIBIT1300)	73	73	73	85	73	0	73	55	73
PBT (TRIBIT1800)	-	-	-	-	-	73	-	-	-
PET	27	27	27	15	27	27	27	45	27
지방산 에스테르	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	-	0.2	0.5
몬탄 왁스	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
올레핀왁스	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
결합제 A-187	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	-	0.1	0.2
결합제 204	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
산화방지제	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
탈크	35	35	35	35	0.1	34	35	35	35

<실험예 1. 고온 환경하에서 수지 내 마이그레이션 물질 정도 실험>

상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물의 고온 환경하에서 수지 내 마이그레이션 물질 정도를 평가하기 위해, 사출 성형기 BA 750 CD 플러스(Plus)(Battenfeld사)를 사용하여 가로 50 cm, 세로 60 cm, 두께 3 mm인 시트(Sheet)상의 시편으로 제작한 후, 이를 가로 2 mm, 세로 2 mm로 자른 다음, 유리 덮개가 있는 지름 50 mm 유리 샤알레 용기에서 5 g 씩 담아 핫플레이트 위에서 165 °C 온도를 설정한 후 5시간을 체류 후 샤알레 유리 덮개에 응축된 마이그레이션 물질의 양을 헤이즈 미터(Haze meter)를 사용해 평가하였다. 사출성형시의 조건은 사출온도 240-250-250-260(°C), 사출압력 750 kgf/cm², 사출속도 60 mm/s, 계량속도 100 rpm 이었으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

하기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 조성물은 비교예 1 내지 4의 조성물 보다 헤이즈(Haze) 수치가 매우 낮음을 확인하였다.

따라서, 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 고온 환경 하에서도 조성물 내 마이그레이션 물질이 적게 발생함을 알 수 있었다.

<실험예 2. 기계적 물성 및 금속 물질 증착성 실험>

상기 실험예 2에서 제작한 시편의 기계적 물성, 금속 물질 증착성을 측정하기 위하여, 실제 자동차 헤드램프 베젤을 성형하여 기계적 물성, 특히 인장강도, 굴곡강도 및 성형 후의 표면특성, 특히 알루미늄 증착성을 평가하였다. 이때, 기계적 물성 측정 기준은 ASTM 기준에 의거 측정되었으며, 금속물질로 알루미늄을 사용하여 알루미늄 증착성을 상기 실시예 1의

각각의 조성물을 사용하여 실제 베젤로 성형 한 후 성형품 표면에 일차로 하드코팅제로 코팅을 한 다음 진공 상태에서 알루미늄 증착을 실시한 다음, 날카로운 칼날로 증착 표면을 일정 간격으로 잘라 표면 박리 정도를 관찰하여 판단하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

하기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 5의 조성물은 비교예 1 내지 4의 조성물과 비교시 인장강도 및 굴곡강도는 약간 우수하거나 거의 유사하였고, 알루미늄 증착성은 매우 뛰어난을 확인하였다.

따라서, 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 기존 종래 기술에서 보유하고 있는 기계적 물성을 보유하면서 금속 물질 증착성은 더 뛰어난을 알 수 있었다.

[표 2]

성분	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
인장강도(kg/cm ²)	650	650	630	630	600	640	630	640	630
굴곡강도(kg/cm ²)	880	890	880	890	800	900	880	880	890
알루미늄증착성	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△
헤이즈(Haze)	2.5	2	2	2	1.5	12	25	22	26

◎ : 최우수, ○ : 우수, △ : 양호

발명의 효과

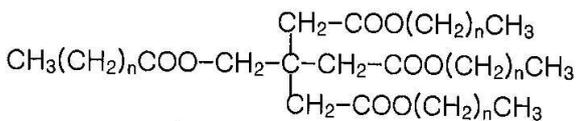
이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 기계적 물성, 금속 물질 증착성이 우수하고, 특히 고온 환경 하에서도 수지 내 마이그레이션 물질이 적게 발생하여 헤드 램프 광학 특성이 우수하므로 자동차 헤드 램프 베젤(Bezel)용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

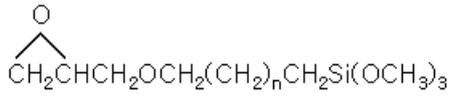
폴리부틸렌테레프탈레이트 60 ~ 99.9중량% 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 0.1 ~ 40중량%를 포함하는 수지 조성물 100 중량부에 탈크 0.01 ~ 45중량부, 내부 활제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 분지형 지방산 에스테르 0.01 ~ 0.4 중량부 및 하기 화학식 2로 표시되는 반응형 유기 관능성 실란 0.01 ~ 0.4 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 14 ~ 18의 정수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 1 ~ 20의 정수이다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는 디메틸테레프탈레이트 또는 테레프탈릭에시드에 부탄디올을 축중합하여 제조한 선형상의 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지임을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 고유점도가 0.5 ~ 1.1 dl/g인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는 테레프탈릭에시드와 에틸렌 글리콜을 축중합하여 제조한 선형상 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지임을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는 고유점도가 0.5 ~ 1.0 dl/g인 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물.