



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0153342  
(43) 공개일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/91 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)  
C08G 59/62 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 63/916 (2013.01)  
C08G 59/4276 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7029290  
(22) 출원일자(국제) 2023년02월24일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년08월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006798  
(87) 국제공개번호 WO 2023/167108  
국제공개일자 2023년09월07일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-031900 2022년03월02일 일본(JP)

(71) 출원인  
도요보 엠씨 가부시키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1코 오사카 우메다 트윈 타워즈 사우스

(72) 발명자  
나카시마 아야노  
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요  
보 가부시키가이샤 나이  
아카이시 다쿠야  
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요  
보 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물 및 그것으로 이루어지는 성형체

**(57) 요약**

본 발명은, 우수한 체류 안정성을 포함한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물로서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)이 반응하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물이며, 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 산가가 25 eq/ton 이하이고, 또한 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 에폭시가가 10 eq/ton 이상이고, 상기 에폭시가가 상기 산가보다 큰 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 59/62* (2013.01)

*C08G 63/672* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)이 반응하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물로서, 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 산가가 25 eq/ton 이하이고, 또한 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 에폭시가가 10 eq/ton 이상이고, 상기 에폭시가가 상기 산가보다 큰 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 있어서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에서 유래하는 부분 100 질량부에 대하여, 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)에서 유래하는 부분 0.5~6 질량부인, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)이 2작용 에폭시 화합물인, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 230℃, 2.16 kg 하중에서의 멜트플로우레이트(JIS K7210에 준거)가 2 g/10 min 이상인, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물로 이루어지는 성형체.

### 발명의 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 우수한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 유동성을 유지하면서도 체류 안정성이 우수하고, 또한 양호한 내가수분해성 및 기계 물성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머는, 유연성, 반발 탄성, 저온 특성, 굴곡 피로성 등의 엘라스토머로서의 특성을 가지면서, 열가소성 엘라스토머 중에서도 특히 우수한 내열성, 내유성을 갖는다. 게다가, 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형, 압축 성형 등의 여러 가지 공법에 의한 성형 가공이 가능하기 때문에, 자동차 부품 및 전기·전자 부품, 섬유, 시트·필름, 보틀·용기 등의 폭넓은 용도에 사용되고 있다.

[0003] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머에 한정되지 않고, 열가소성 폴리에스테르계 수지는 그 수지 골격 때문에, 수분의 영향에 의한 가수분해에서의 열화가 생기기 쉬운 특성을 나타낸다. 그래서 내가수분해성을 향상시키는 수단으로서, 폴리머의 말단 작용기(카르복실기 및/또는 수산기)를 반응성 첨가제로 봉쇄하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.

[0004] 예컨대, 특허문헌 1 및 2에서는 폴리에스테르형 블록 공중합체에 대하여, 공중합체의 말단 작용기와 반응할 수 있는 2작용 이상의 에폭시 화합물 및 3급 아민 골격을 갖는 안정제를 배합하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물이 제안되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 가열 시의 휘발물의 억제나 내가수분해성 및 내열성은 향상되지만, 수지 조성물의 말단 작용기량과 조성물 중에 포함되는 미반응의 에폭시가량이 제어되지 않기 때문에, 유동성이나 체류 안정성의 면에서는 충분히 만족할 수 있는 것은 아니다.

### 선행기술문헌

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2000-143950호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제3693152호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 본 발명은 이러한 종래 기술의 현상을 감안하여 창안된 것이며, 그 목적으로 하는 바는 우수한 체류 안정성을 포함한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해, 유동성과 내가수분해성 및 기계 특성을 양립하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지, 및 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 대해 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성했다. 상세하게는, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머에, 23℃ 분위기 하에서 액상인 에폭시 화합물을 반응시킨 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 있어서, 상기 수지 조성물의 산가와 에폭시가(수지 조성물 중에 포함되는 미반응의 에폭시가량)를 특정한 범위로 함으로써, 유동성을 유지하면서도 체류 안정성이 우수하고, 또한 양호한 내가수분해성 및 기계 물성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물이 얻어지는 것을 알았다.

- [0008] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

- [0009] [1] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)이 반응하여 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물로서, 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 산가가 25 eq/ton 이하이고, 또한 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 에폭시가가 10 eq/ton 이상이고, 상기 에폭시가가 상기 산가보다 큰 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

- [0010] [2] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 있어서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에서 유래하는 부분 100 질량부에 대하여, 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)에서 유래하는 부분 0.5~6 질량부인, [1]에 기재된 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

- [0011] [3] 23℃에서 액상인 에폭시 화합물(B)이 2작용 에폭시 화합물인 [1] 또는 [2]에 기재된 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

- [0012] [4] 230℃, 2.16 kg 하중에서의 펠트플로우레이트(JIS K7210에 준거)가 2 g/10 분 이상인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물.

- [0013] [5] [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물로 이루어지는 성형체.

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 의해, 우수한 체류 안정성을 포함한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] [열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)]

- [0016] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)는, 방향족 디카르복실산과 지방족 및/또는 지환족 디올을 구성 성분으로 하는 폴리에스테르로 이루어지는 하드 세그먼트와, 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르 및 지방족 폴리카보네이트에서 선택되는 적어도 1종의 소프트 세그먼트가 결합되어 이루어진다.

- [0017] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)는, 방향족 디카르복실산과 지방족 또는 지환족 디올로 구성되는 결정성 폴리에스테르로 이루어지는 하드 세그먼트와, 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르 및 지방족 폴리카보네이트

트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 소프트 세그먼트를 주된 구성 성분으로 하는 것이 바람직하고, 상기 소프트 세그먼트 성분의 함유량이 95~5 질량%인 것이 바람직하다. 소프트 세그먼트 성분의 함유량은 보다 바람직하게는 90~10 질량%이고, 더욱 바람직하게는 85~15 질량%이며, 특히 바람직하게는 75~25 질량%이고, 가장 바람직하게는 60~30 질량%이다. 또한, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)는, 소프트 세그먼트 성분의 함유량이 상이한 2종류 이상의 것을 병용하여, 전술한 소프트 세그먼트 함유량이 되도록 조정해도 좋다.

[0018] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에 있어서, 하드 세그먼트의 폴리에스테르를 구성하는 방향족 디카르복실산은 통상의 방향족 디카르복실산이 널리 이용되고, 특별히 한정되지 않지만, 주된 방향족 디카르복실산으로서 테레프탈산 또는 나프탈렌디카르복실산인 것이 바람직하다. 나프탈렌디카르복실산은, 이성체 중에서는 2,6-나프탈렌디카르복실산이 바람직하다. 그 밖의 산 성분으로는, 디페닐디카르복실산, 이소프탈산, 5-나트륨술포 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 테트라히드로 무수프탈산 등의 지환족 디카르복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸2산, 다이머산, 수소 첨가 다이머산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 그 밖의 산 성분은 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 용점을 크게 저하시키지 않는 범위에서 이용되고, 그 양은 전체 산 성분의 35 몰% 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 몰% 미만이다.

[0019] 또한, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에 있어서, 하드 세그먼트의 폴리에스테르를 구성하는 지방족 또는 지환족 디올은, 일반적인 지방족 또는 지환족 디올이 널리 이용되며, 특별히 한정되지 않지만, 주로 탄소수 2~8의 알킬렌글리콜류인 것이 바람직하다. 구체적으로는 에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 1,4-부탄디올 및 1,4-시클로헥산디메탄올 중 어느 하나가 가장 바람직하다.

[0020] 상기 하드 세그먼트의 폴리에스테르를 구성하는 성분으로서, 부틸렌테레프탈레이트 단위(테레프탈산과 1,4-부탄디올로 이루어지는 단위) 또는 부틸렌나프탈레이트 단위(2,6-나프탈렌디카르복실산과 1,4-부탄디올로 이루어지는 단위)로 이루어지는 것이 물성, 성형성, 코스트 퍼포먼스의 점에서 바람직하다.

[0021] 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 소프트 세그먼트는, 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르 및 지방족 폴리카보네이트에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0022] 지방족 폴리에테르로서는, 폴리(에틸렌옥사이드)글리콜, 폴리(프로필렌옥사이드)글리콜, 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜, 폴리(헥사메틸렌옥사이드)글리콜, 폴리(트리메틸렌옥사이드)글리콜, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 공중합체, 폴리(프로필렌옥사이드)글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 에틸렌옥사이드와 테트라히드로푸란의 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄성 특성의 점에서, 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜, 폴리(프로필렌옥사이드)글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물이 바람직하다.

[0023] 지방족 폴리에스테르로서는, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤), 폴리에난트락톤, 폴리카프릴로락톤, 폴리부틸렌아디페이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄성 특성의 점에서, 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤), 폴리부틸렌아디페이트가 바람직하다.

[0024] 지방족 폴리카보네이트는, 주로 탄소수 2~12의 지방족 디올 잔기로 이루어지는 것이 바람직하다. 이들 지방족 디올로서는, 예컨대, 에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 등을 들 수 있다. 특히, 얻어지는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머의 유연성이나 저온 특성의 점에서, 탄소수 5~12의 지방족 디올이 바람직하다. 이들 성분은, 이하에 설명하는 사례에 기초하여, 단독으로 이용해도 좋고, 필요에 따라 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0025] 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 소프트 세그먼트를 구성하는, 저온 특성이 양호한 지방족 폴리카보네이트디올로서는, 용점이 낮고(예컨대, 70℃ 이하) 또한, 유리 전이 온도가 낮은 것이 바람직하다. 일반적으로, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머의 소프트 세그먼트를 형성하는 데 이용되는 1,6-헥산디올로 이루어지는 지방족 폴리카보네이트디올은, 유리 전이 온도가 -60℃ 전후로 낮고, 용점도 50℃ 전후가 되기 때문에, 저온 특성이 양호한 것이 된다. 그 외에도, 상기 지방족 폴리카보네이트디올에, 예컨대, 3-메틸-1,5-펜탄디올을 적당량 공중합하여 얻어지는 지방족 폴리카보네이트디올은, 원래의 지방족 폴리카보네이트디올에 대하여 유리 전이점이 약간 높아지지만, 용점이 저하 혹은 비결정성이 되기 때문에, 저온 특성이 양호한 지방족 폴리카보네이트디올에 상당한다. 또한, 예컨대, 1,9-노난디올과 2-메틸-1,8-옥탄디올로 이루어지는 지방족 폴리카보네이트디올은 용점이 30℃ 정도, 유리 전이 온도가 -70℃ 전후로 충분히 낮기 때문에, 저온 특성이 양호한 지

방향족 폴리카보네이트디올에 상당한다.

- [0026] 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 소프트 세그먼트로서는, 본 발명의 과제를 해결하는 관점에서, 지방족 폴리에테르가 바람직하다.
- [0027] 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)는, 테레프탈산, 1,4-부탄디올 및 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜을 주된 성분으로 하는 공중합체인 것이 바람직하다. 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)를 구성하는 디카르복실산 성분 중, 테레프탈산이 40 몰% 이상인 것이 바람직하고, 70 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)를 구성하는 글리콜 성분 중, 1,4-부탄디올과 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜의 합계가 40 몰% 이상인 것이 바람직하고, 70 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0028] 상기 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜의 수평균 분자량은 500~4000인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 500 미만이면, 엘라스토머 특성을 발현하기 어려운 경우가 있다. 한편, 수평균 분자량이 4000을 초과하면, 하드 세그먼트 성분과의 상용성이 저하되어, 블록형으로 공중합하는 것이 어려워지는 경우가 있다. 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜의 수평균 분자량은, 800 이상 3000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이상 2500 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0029] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 환원 점도는, 본원 발명의 효과를 최대한 발휘하는 관점에서, 0.5~3.5 dl/g이 바람직하고, 1.0~3.0 dl/g이 보다 바람직하다.
- [0030] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)는, 종래 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예컨대, 디카르복실산의 저급 알코올디에스테르, 과잉량의 저분자량 글리콜, 및 소프트 세그먼트 성분을 촉매의 존재 하에서 에스테르 교환 반응시켜, 얻어지는 반응 생성물을 중축합하는 방법, 디카르복실산과 과잉량의 글리콜 및 소프트 세그먼트 성분을 촉매의 존재 하에서 에스테르화 반응시켜, 얻어지는 반응 생성물을 중축합하는 방법을 채용할 수 있다.
- [0031] [에폭시 화합물(B)]
- [0032] 본 발명에서 사용하는 에폭시 화합물(B)은, 실온(23℃)에서 액상인 화합물이다. 에폭시 화합물(B)이란, 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 말단 작용기와 반응할 수 있는 에폭시기를 갖는 화합물이다. 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 말단 작용기란, 카르복실기 및/또는 수산기이다. 이하, 액상 에폭시 화합물(B)이라고 부르는 경우도 있다.
- [0033] 에폭시 화합물로서는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 디글리세린테트라글리시딜에테르 등의 지방족 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔디옥사이드, 에폭시시클로헥센카르복실산에틸렌글리콜디에스테르, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3'-4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트, 1,2:8,9-디에폭시리모넨 등의 지환족 에폭시 화합물, 히드로퀴논, 레졸시놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-디히드록시비페닐, 테트라브로모비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 및 1,6-디히드록시나프탈렌의 글리시딜에테르 등의 폴리페놀 화합물과 에피클로르히드린과의 반응에 의해 얻어지는 방향족 에폭시 화합물 및 그 수소 첨가 화합물, 프탈산디글리시딜에스테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 방향족 또는 복소환식 에폭시 화합물, 실리콘 오일의 말단에 에폭시기를 갖는 화합물이나 알콕시실란과 에폭시기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0034] 액상 에폭시 화합물(B)이란, 이들 에폭시 화합물 중에서도 23℃ 분위기 하에서 고체가 아니라, 액상으로 존재하는 화합물을 가리킨다.
- [0035] 액상 에폭시 화합물(B)로서는, 쇄연장 반응의 유무와 반응 제어의 관점에서, 2작용의 에폭시 화합물인 것이 바람직하다. 단작용의 에폭시 화합물은 쇄연장의 작용이 작고, 3작용 이상의 에폭시 화합물에서는, 반응 제어 및 유동성 유지가 어려운 경우가 있다.
- [0036] 액상 에폭시 화합물(B)로서는, 특히 에폭시 당량이 3000~10000 eq/t(에폭시가 100~333 g/eq)인 비스페놀 F형 디에폭시 화합물이 바람직하다. 비스페놀 F형 디에폭시 화합물은, 다른 에폭시 화합물과 비교하여 점도가 낮고, 쇄연장의 작용을 발생시키면서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물 중에 미반응으로 존재하는 에폭시당량을 특정 범위로 함으로써, 유동성과 기계 강도를 유지하면서 내가수분해성의 비약적인 향상을 실현할



수 있다. 액상 에폭시 화합물(B)에 의한 유동성 발현의 메커니즘으로서는, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 말단 산가가 다량으로 잔존하는 경우에는, 양자의 반응에 의해 쇠연장 효과를 나타내고, 점차 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 말단 산가가 봉쇄됨에 따라, 미반응의 액상 에폭시 화합물이 수지 조성물 중에 많이 잔존한다. 이때, 수지 조성물 중에서의 액상의 에폭시 화합물의 가소화 효과에 의해, 유동성이 발현된다고 생각된다.

[0037] 놀랍게도, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 반응성을 나타내지 않는, 일반적인 가소제를 첨가하여 유동성을 발현한 경우에는 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 기계 물성이 저하되는 경향을 보이지만, 반응성의 액상 에폭시 화합물(B)에 의한 유동성 부여에 있어서는 기계 물성의 저하를 보이지 않는다. 이 효과는, 용융시에 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 폴리머쇄가 절단된 경우에, 액상 에폭시 화합물(B)에 의해 반응이 진행될 수 있는 것이나, 조성물 중에 삽입되어 있는 것에 의한다고 추정된다.

[0038] 액상 에폭시 화합물(B)을 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에 첨가하는 경우, 함유 비율은 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A) 100 질량부에 대하여 0.5~6 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7~5 질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.8~4 질량부이며, 특히 바람직하게는 1.5~3.5 질량부이다. 0.5 질량부 미만에서는 잔존 에폭시 화합물량이 적고 유동성의 발현이 불충분해질 가능성이 있는 한편, 6 질량부 초과인 첨가에서는 과소화 효과가 현저히 작용하여, 기계 물성의 저하 등이 생기는 경우가 있다.

[0039] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 액상 에폭시 화합물(B)이 반응하여 얻어진 반응물을 포함하는 것이지만, 액상 에폭시 화합물(B)과 반응하지 않는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)나 유리(遊離) 액상 에폭시 화합물(B)이 포함되어 있어도 좋다. 이것은, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 액상 에폭시 화합물(B)을 완전히 반응시키는 것이 곤란하기 때문이다. 전술한 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 액상 에폭시 화합물(B)의 함유량의 관계는, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물 중에서는, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에서 유래하는 질량에 대한 액상 에폭시 화합물(B)에서 유래하는 질량으로 생각한다. 한편, 본 발명에 있어서는, 전술한 액상 에폭시 화합물(B)을 선택하고, 후술하는 제조 방법도 채용하고, 굳이 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물 중에 미반응의 에폭시기를 남기는 것이 포인트이다.

[0040] 본원 발명의 달성에는 필수는 아니지만, 액상 에폭시 화합물(B)과 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 반응을 촉진시킬 목적에 있어서, 촉매의 첨가가 효율적이다. 촉매로서는, 에폭시 화합물의 경화 촉진제로서 시판되고 있는 임의의 제3급 아민류, 이미다졸류, 인 화합물을 배합할 수 있다.

[0041] [그 외의 첨가제]

[0042] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에는, 필요에 따라, 방향족 아민계, 힌더드 페놀계, 인계, 황계 등의 범용의 산화 방지제를 배합해도 좋다.

[0043] 또한 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에 내후성을 필요로 하는 경우는, 자외선 흡수제 및/또는 힌더드 아민계 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 예컨대, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 트리아졸계, 니켈계, 살리실계 광안정제를 사용 가능하다. 구체적으로는 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, p-t-부틸페닐살리실레이트, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-아밀-페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,5-비스-[5'-t-부틸벤조사졸릴-(2)]-티오펜, 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질인산모노에틸에스테르)니켈염, 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에틸옥살릭에시드-비스-아닐리드 85~90%와 2-에톡시-5-t-부틸-2'-에틸-4-t-부틸옥살릭에시드-비스-아닐리드 10~15%의 혼합물, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-에톡시-2'-에틸옥살릭에시드비스아닐리드, 2-[2'-히드록시-5'-메틸-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미드-메틸)페닐]벤조트리아졸, 비스(5-벤조일-4-히드록시-2-메톡시페닐)메탄, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시-4-i-옥톡시벤조페논, 2-히드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-히드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 살리실산페닐 등의 광안정제를 들 수 있다. 함유량은, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 질량 기준으로, 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하가 바람직하다.

[0044] 본 발명의 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물에는, 그 외 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제로서는, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A) 이외의 수지, 무기 필러, 안정제, 및 노화 방지제를 본 발명의 특징을 손상

시키지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 또한, 그 밖의 첨가제로서, 착색 안료, 무기, 유기계의 충전제, 커플링제, 테크싱 향상제, 켄치, 금속 불활성화제 등의 안정제, 난연제 등을 첨가할 수도 있다. 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A), 액상 에폭시 화합물(B)의 합계로, 80 질량% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 90 질량% 이상을 차지하는 것이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상을 차지하는 것이 더욱 바람직하다.

[0045] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 산가는 25 eq/t 이하이다. 산가는, 20 eq/t 이하가 바람직하고, 15 eq/t 이하가 보다 바람직하고, 10 eq/t 이하가 더욱 바람직하다. 산가의 하한은 0 eq/t이다. 산가가 작을수록 내가수분해성의 향상을 기대할 수 있다. 산가는, 후기하는 실시예의 항에서 기재한 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0046] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 에폭시가는 10 eq/t 이상이다. 에폭시가는, 20 eq/t 이상이 바람직하고, 30 eq/t 이상이 보다 바람직하고, 45 eq/t 이상이 더욱 바람직하다. 에폭시가의 상한은 130 eq/t 정도이다. 에폭시가가 이 범위에 있으므로, 액상 에폭시 화합물(B)이 용융 성형 시에 가소제로서 작용하여, 유동성을 발현한다. 에폭시가는, 후기하는 실시예의 항에서 기재한 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0047] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 에폭시가가 산가보다 크다. 에폭시가가 산가 이하인 경우, 액상 에폭시 화합물(B)은 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)의 산 말단과 반응하기 때문에 가소화 효과를 발현할 수 없지만, 산가보다 에폭시가를 크게 함으로써, 미반응의 액상 에폭시 화합물(B)이 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)에 대하여 가소화 효과를 발현할 수 있게 되기 때문에, 우수한 체류 안정성을 포함한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖는 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물을 얻을 수 있다. 에폭시가와 산가의 차는 특별히 한정되지 않지만, 5 eq/t 이상인 것이 바람직하고, 20 eq/t 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 eq/t 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0048] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 230℃, 2.16 kg 하중에 있어서의 멜트플로우레이트(JIS K7210에 준거)는, 2 g/10 min 이상인 것이 바람직하다. 상기 멜트플로우레이트는 3 g/10 min 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 멜트플로우레이트는, 15 g/10 min 이하인 것이 바람직하고, 10 g/10 min 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물의 제조 방법으로서, 단축 혹은 이축의 스크류식 용융 혼련기, 또는, 니더식 가열기로 대표되는 통상의 열가소성 수지의 혼합기를 이용하여 용융 혼련하고, 계속해서 조립(造粒) 공정에 의해 펠릿화하는 방법을 들 수 있다. 한편, 용융 혼련할 때, 용융 혼련 전에 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 액상 에폭시 화합물(B)을 혼합하는 것은 바람직하지 않다. 사전에 혼합함으로써, 액상 에폭시 화합물(B)에 여분의 열이력을 부여하고, 액상 에폭시 화합물(B)의 열 열화나 액상 에폭시 화합물(B)끼리의 반응이 일어나거나, 필요 이상으로 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 액상 에폭시 화합물(B)이 반응해 버려, 소정의 산가, 에폭시가를 달성할 수 없다. 그래서, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)를 용융한 후, 액상 에폭시 화합물(B)을 배합하는 것이 바람직하다. 예컨대, 2축의 스크류식 용융 혼련기의 경우, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)를 투입한 후, 다른 투입구로부터 액상 에폭시 화합물(B)을 투입하는 방법이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 공지된 성형 방법에 의해 성형체로 할 수 있다. 성형 방법은 특정되는 것이 아니라, 사출 성형, 블로우 성형, 압출 성형, 발포 성형, 이형 성형, 캘린더 성형, 기타 각종 성형 방법에 있어서 적합하게 사용할 수 있다. 그 중에서도 사출 성형이 바람직하다.

[0051] 실시예

[0052] 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해 이하에 실시예를 들지만, 본 발명은 실시예에 의해 전혀 한정되는 것이 아니다. 한편, 실시예에 기재된 각 측정치는 다음 방법에 의해 측정된 것이다.

[0053] [열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)]

[0054] 디메틸테레프탈레이트, 1,4-부탄디올 및 수평균 분자량이 1000인 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜을 원료로 하여, 소프트 세그먼트 성분의 함유량이 40.9 질량%인 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-1)를 합성했다.

[0055] 디메틸테레프탈레이트, 1,4-부탄디올, 및 수평균 분자량이 1500인 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜을 원료로 하여, 소프트 세그먼트 성분의 함유량이 47.1 질량%인 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-2)를 합성했다.



- [0056] [에폭시 화합물(B)]
- [0057] (B-1) 23℃에서 액상인 비스페놀 F형 디에폭시 화합물, 점도: 3500 mPa.s, 에폭시가가: 165~177 g/eq
- [0058] (B-2) 23℃에서 액상인 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 점도: 20 mPa.s, 에폭시가가: 122 g/eq
- [0059] (B-3) 23℃에서 고체상인 비스페놀 F형 디에폭시 화합물, 에폭시가가: 950~1200 g/eq
- [0060] [촉매]
- [0061] 인계 화합물: 트리페닐포스핀
- [0062] 실시예, 비교예
- [0063] 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-1) 또는 (A-2)만, 및 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-1) 또는 (A-2) 100 질량부에 대하여, 에폭시 화합물(B-1), (B-2) 또는 (B-3)을 각각 표 1에 기재된 비율로, 2축 스크류식 압출기로 혼련·펠릿화했다. 에폭시 화합물(B)의 투입 방법은, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)를 이축 스크류식 압출기에 투입한 후, 사이드 피더로부터 투입한 경우를 A, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A)와 드라이 블렌드한 후, 이축 스크류식 압출기에 투입한 경우를 B로 나타냈다. 혼련 시의 실린더 온도는 240℃로 설정했다. 얻어진 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(수지 조성물)의 펠릿을 이용하여 하기의 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0064] [산가]
- [0065] 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(수지 조성물)의 산가(eq/t)는, 충분히 건조시켜 수분율을 0.1 질량% 이하로 한 시료 200 mg을 열 벤질알코올 10 mL에 용해시키고, 얻어진 용액을 냉각시킨 후, 클로로포름 10 mL와 페놀 레드를 가하고, 1/25 규정의 주정 칼리 용액(KOH의 에탄올 용액)으로 적정하는 용해 적정법에 의해, 산가(eq/t)를 구했다.
- [0066] [에폭시가가]
- [0067] 에폭시가의 정량은, 공명 주파수 600 MHz의 <sup>1</sup>H-NMR 측정으로 행했다. 측정 장치는 BRUKER사 제조 NMR 장치 AVANCE-NEO600을 이용하고, 측정은 이하와 같이 행했다.
- [0068] 시료 20 mg을 용매(중클로로포름/1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올-d=9/1 용량비)에 용해한 후, 그 용액을 NMR 튜브에 충전하여 측정을 행했다. 용매에는 중클로로포름을 이용하고, 대기 시간을 1초, 데이터 취득 시간을 4초, 적산 횟수를 128회로 했다. 측정 후, 에폭시가를 2.8 ppm에서 검출되는 에폭시 유래 피크 강도와 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머에서 유래하는 피크 강도의 비로부터 산출했다. 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머에서 유래하는 피크 강도는, 상기 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-1)의 경우, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머 중의 테레프탈산, 1,4-부탄디올 및 폴리(테트라메틸렌옥사이드)글리콜에서 유래하는, 각각 8.1 ppm, 2.0 ppm 및 1.6 ppm에서 검출되는 피크 강도를 이용했다.
- [0069] [MFR]
- [0070] JIS K7210에 기재된 시험법에 준거하여, 230℃, 2.16 kg 하중에서의 멜트플로우레이트(MFR:초기 MFR이라고 칭함)를 측정했다. 시료는, 충분히 건조시켜 수분율을 0.1 질량% 이하로 했다. 수지(조성물)를 20분간 장치 중에 용융시킨 상태로 체류한 후, 동일한 방법으로 MFR을 측정하고, 하기 식에 의해 ΔMFR을 구했다. ΔMFR은 체류 안정성의 지표가 되고, -1.0~1.0 g/10 min인 것이 바람직하고, -0.7~0.7 g/10 min인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 를 참조한다.
- [0072] ΔMFR=(체류 후의 MFR)-(초기 MFR)
- [0073] [종합적인 유동성]
- [0074] 이하의 지표로 판단하였다.
- [0075] ○: MFR(초기 MFR)이 2 g/10 min 이상이고, 또한 ΔMFR이 -0.7~0.7 g/10 min
- [0076] △: MFR(초기 MFR)이 2 g/10 min 이상이고, 또한 ΔMFR이 -1.0~1.0 g/10 min(○ 인 경우를 제외)

- [0077] ×: MFR(초기 MFR)이 2 g/10 min 미만, 또는 MFR(초기 MFR)이 2 g/10 min 이상이지만  $\Delta$ MFR이 -1.0~1.0 g/10 min의 범위 밖
- [0078] [인장 파단 강도]
- [0079] 사출 성형기를 이용하여, 수지(조성물)를 230℃의 온도 설정에서 2 mm 두께×100 mm×100 mm의 평판으로 성형한 후, 덤벨형 3호형의 시험편을 평판으로부터 직각 방향으로 편칭했다. 텐실론을 이용하고, 얻어진 시험편을 매분 500 mm의 속도로 신장하고, 시험편이 파단되었을 때의 응력을 인장 파단 강도(MPa)로 했다.
- [0080] [내가수분해성]
- [0081] 사출 성형기를 이용하여, 수지(조성물)를 230℃의 온도 설정에서 2 mm 두께×100 mm×100 mm의 평판으로 성형한 후, 덤벨형 3호형의 시험편을 평판으로부터 직각 방향으로 편칭했다. 얻어진 시험편을, 100℃의 비등수 중에 침지하고, 인장 신도 유지율이 초기 인장 신도의 50%가 될 때까지의 시간을 관측하여, 내가수분해성의 지표로 하였다.
- [0082] 인장 신도 유지율이 50%가 되는 시간으로서, 1000시간 미만을 ×, 1000시간 이상을 ○로 표기했다.

표 1

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
저점	열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-1)	100	100	100	100	100	100		100	100	100
	열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(A-2)				100			100			
	축매	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2
	에폭시 화합물 (B-1)	1	2	2.5	3	2			0.5		1
	에폭시 화합물 (B-2)										
	에폭시 화합물 (B-3)									7	
에폭시 화합물 (B)의 투입방법	A	A	A	A	A	A	-	-	A	B	B
매점	에폭시기가	24	53	81	104	59	77	0	11	14	14
	산가	18	8	1	0	3	5	48	37	21	14
	MFR	2.8	4.1	5.5	8.5	8.4	8.0	21.2	14.5	11.7	1.8
	∠MFR	0.9	0.4	0.2	0.3	0.5	-0.5	3.6	3.2	1.7	1.0
평가	종합적인 유동성	△	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	인장 파단 강도	41	45	44	43	33	34	28	38	37	41
	내가수분해성	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○

[0083]

[0084]

표 1에서 분명한 바와 같이, 실시예의 열가소 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 우수한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 에폭시기와 산가의 차가 20 eq/t 이상인 실시예 2~6에서는, 종합적인 유동성이 한층 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

**산업상 이용가능성**

[0085]

본 발명의 열가소 폴리에스테르 엘라스토머 수지 조성물은, 전술한 바와 같이, 우수한 유동성과 내가수분해성을 양립하고, 우수한 기계 특성을 갖기 때문에, 자동차 부품, 전기 기기 등의 공업용품이나 필름·시트나 보틀·용기 등의 생활 용품까지, 여러 가지 제품에 적합하다. 특히 수분의 영향을 받기 쉽고, 박형 또는 대형의 유동성이 요구되는 부재 등, 폭넓은 용도에 응용할 수 있다.