



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0072824
 (43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.

C08L 67/03 (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0129911

(22) 출원일자 2009년12월23일

심사청구일자 2011년02월07일

(71) 출원인

주식회사 삼양사

서울 종로구 연지동 263번지

(72) 발명자

조정환

대전광역시 유성구 화암동 63-2

유승찬

경기도 성남시 분당구 금곡동 청솔마을 주공아파트 506동 203호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조영신, 김윤배

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기계적 물성 및 열안정성이 우수하면서, 표면특성, 도장성 및 증착성이 우수하고 헤이즈(haze) 발생이 적어서 자동차용 헤드램프 베젤용 소재로 유용하게 사용될 수 있는 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

이형곤

경상북도 구미시 선산읍 완전리 242번지

권영도

대전광역시 유성구 관평동 신동아 아파트 514동
1102호

조성환

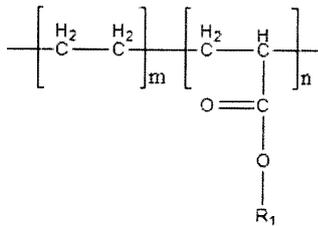
대전광역시 서구 만년동 초원아파트 103동 812호

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 44.5 중량% 내지 69.7 중량%;
- (b) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 10 중량% 내지 20 중량%;
- (c) 충격보강제로서 화학식 1로 표시되는 에틸렌 공중합체 0.1 중량% 내지 3.0 중량%;

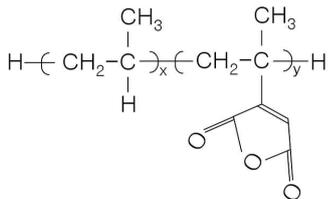
화학식 1



(상기 식에서, R₁은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고; m 및 n은 각각 2~100 범위의 평균 중합도이다),

- (d) 커플링제로 화학식 2로 표시되는 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌 0.1 내지 2.0 중량%;

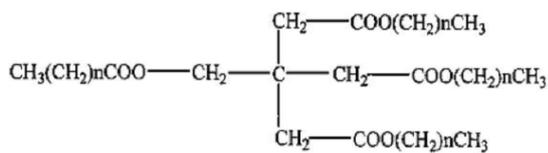
화학식 2



(상기 식에서, x는 10 내지 3,000이고, y는 1 내지 50의 정수이다),

- (e) 내부활제로 화학식 3으로 표시되는 분지형 지방산 에스테르 0.1 내지 0.5 중량%;

화학식 3



(상기 식에서, n은 14~18의 정수이다), 및

- (f) 탈크 20 내지 30 중량%
- 를 포함하는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(a)의 고유점도가 0.7 내지 1.2 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(b)의 고유점도가 0.45 내지 1 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 열안정제, 산화방지제, 윤활제, 안료, 광안정제, 및 내가수분해제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 첨가제는 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1~3.0 중량%로 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 수지 조성물을 사용하여 성형된 자동차 헤드 램프 베젤용 성형품.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 기계적 물성 및 열안정성이 우수하면서, 표면특성, 도장성 및 증착성이 우수하고 헤이즈 발생이 적어서 자동차용 헤드램프 베젤용 소재로 유용하게 사용될 수 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 폴리카보네이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트의 혼합물이 자동차 헤드램프 베젤용으로 널리 사용되고 있다. 자동차 헤드램프는 설계구조와 전구의 종류 또는 기타 요인에 따라, 점등시 상승 온도가 다르며 고온으로 상승될수록 내열도가 높은 수지를 사용함은 당연하다. 따라서 상대적으로 내열도가 높은 폴리부틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트 블렌드물이 가장 많이 사용되고 있다.

[0003] 자동차 헤드램프 베젤의 생산은 고속으로 사출이 이루어지는 사출공정과 도장과 알루미늄 증착을 실시하는 후-공정 및 각각의 부품을 조립하는 헤드램프 조립 공정을 거친다. 베젤 성형품 자체가 큰 편이며 고속으로 사출성형이 이루어지기 때문에, 가스 발생이 적고 표면 특성이 좋은 소재가 요구된다. 또한 후-공정에서는 도장과 증착공정을 거친 후 성형품과 도장 및 증착 물질간의 높은 접착력이 요구되며, 조립 과정에서는 조립할 때 깨지는 것을 방지하기 위하여 부드러운 성질을 가진 소재가 요구된다.

[0004] 미국특허 제3,435,093호, 제3,516,975호, 제4,344,874호, 제4,380,621호, 그리고 일본특허공고 소54-38622호, 일본특허공개 소53-21757호 등에서는 수지의 성형성을 개량하고자 결정핵 생성제와 결정 성장제의 불활성 무기물 금속염 그리고 기타 파라핀, 몬탄산 등을 사용하였다.

[0005] 대한민국공개특허 제2002-0062403에서는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트 블렌드에 알킬 실란 또는 알킬레이트 실란, 실란 에폭사이드 등을 첨가하여 표면특성 및 2차 가공성을 개선하였다.

[0006] 그러나 상기 종래 기술들은 헤드램프 점등 시 상승되는 온도에 의해 수지 내에 마이그레이션되는 물질이 발생하고, 이 마이그레이션 물질이 헤드 램프 렌즈 내부 표면에 응고되어 최종적으로 헤드램프의 광선 투과도를 낮추는 기술적 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0007] 상기한 종래의 기술적 문제점을 해소하고자, 본 발명의 목적은 사출 공정에서 성형성을 보유하면서 기계적 물성 및 열안정성이 우수함과 동시에, 특히 헤이즈가 적게 발생하면서도 표면특성, 도장성 및 증착성이 우수한 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리에스테르 수지 조성물로 제조된 자동차 헤드 램프 베젤용 성형품을 제공하

는 것이다.

과제 해결수단

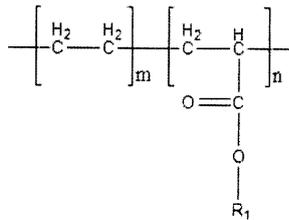
[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0010] (a) 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 44.5 중량% 내지 69.7 중량%;

[0011] (b) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 10 중량% 내지 20 중량%;

[0012] (c) 충격보강제로서 화학식 1로 표시되는 에틸렌 공중합체 0.1 중량% 내지 3.0 중량%;

[0013] 화학식 1

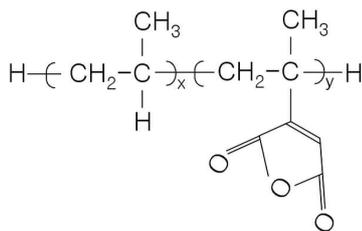


[0014]

[0015] (상기 식에서, R₁은 탄소수 1내지 6의 알킬기이고; m 및 n은 각각 2~100 범위의 평균 중합도이다),

[0016] (d) 커플링제로 화학식 2로 표시되는 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌 0.1 내지 2.0 중량%;

[0017] 화학식 2

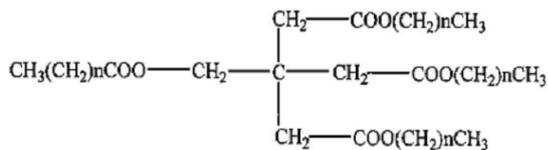


[0018]

[0019] (상기 식에서, x는 10 내지 3,000이고, y는 1 내지 50의 정수이다),

[0020] (e) 내부활제로 화학식 3으로 표시되는 분지형 지방산 에스테르 0.1 내지 0.5중량%:

[0021] 화학식 3



[0022]

[0023] (상기 식에서, n은 14~18의 정수이다), 및

[0024] (f) 탈크 20 내지 30 중량%

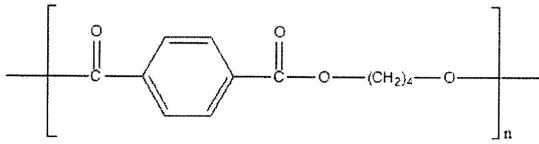
[0025] 를 포함하는 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

[0026] 이하, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 대하여 상세히 설명한다.

[0027] (a) 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 수지

[0028] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에서 베이스 수지인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지는 잘 알려진 바와 같이 화학식 4로 표시되는 유닛을 가지며, 용융온도는 215~235℃ 정도이다:

[0029] 화학식 4



[0030]

[0031] 상기 화학식에서 n은 50~200 범위의 평균 중합도이다.

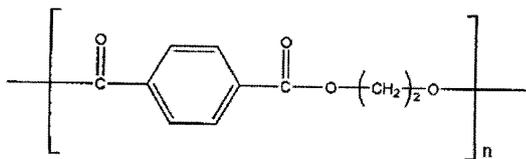
[0032] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 가공성 및 기계적 물성을 고려할 때, 고유점도(Intrinsic Viscosity; IV)는 0.7 내지 1.2 dl/g인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하기는 IV가 0.8 내지 1.1 dl/g인 것을 사용한다.

[0033] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 함량은 전체 폴리에스테르 수지 조성물을 기준으로 44.5 중량% 내지 69.7 중량%이다. 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지의 함량이 44.5 중량% 미만일 경우, 사출 성형시 고화속도가 늦어져 사이클 타임이 길어지는 문제가 발생하며, 69.7 중량%를 초과하는 경우는 후변형이 상대적으로 많이 발생하는 문제가 있다.

[0034] (b) 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지

[0035] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는 잘 알려진 바와 같이 화학식 5로 표시되며, 용융온도는 255~265℃이다:

[0036] 화학식 5



[0037]

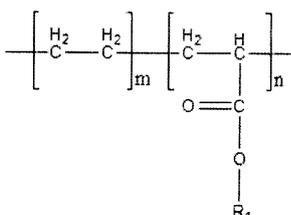
[0038] 상기 화학식에서 n은 1이상의 정수를 나타내며, 바람직하게는 40~160의 정수를 나타낸다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 가공성 및 기계적 물성을 고려할 때, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 IV가 0.5 내지 1.0 dl/g인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하기는 0.5 내지 0.8 dl/g인 것을 사용한다.

[0039] 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 함량은 전체 폴리에스테르 수지 조성물을 기준으로 10 내지 20 중량%이다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 함량이 10 중량% 미만일 경우 사출 성형 제품의 표면 품질이 떨어지는 문제가 발생하며, 20 중량%를 초과하는 경우는 고화속도가 늦어져 생산성이 떨어지고, 내열도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0040] (c) 충격 보강제

[0041] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 화학식 1로 표시되는 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체를 충격보강제로서 포함한다:

[0042] 화학식 1



[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며; m 및 n은 독립적으로 2~100 의 정수이다.

[0045] 충격보강제 함량은 전체 폴리에스테르 수지 조성물을 기준으로 0.1 내지 3.0중량%이다. 충격보강제의 함량이

[0063] 본 발명에 따른 열가소성 폴리에스테르 수지 조성물은 기계적 물성 및 내열 특성이 우수하고, 특히 사출 성형 후 표면 특성이 우수하여 도장성 및 증착성이 우수하고, 헤이즈 발생이 적기 때문에 자동차 헤드 램프 베젤용 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0064] 이하 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0065]

[0066] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1내지 5

[0067] 본 발명의 실시예 및 비교예에 사용된 성분은 다음과 같으며, 각 함량은 표1의 기재와 같다.

[0068] (a) 고유점도가 0.84 dl/g인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(TRIBIT 1500, 삼양사)

[0069] (b) 고유점도가 0.64 dl/g인 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(SB Chip, 휴비스)

[0070] (c) 충격보강제: 에틸렌-부틸아크릴레이트 공중합체(Elvaloy 3427AC, Dupont)

[0071] (d1) 커플링제: 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌(Fusabond MD353D, Dupont)

[0072] (d2) 반응성기가 없는 유기실란 화합물(204, DOW CORNING)

[0073] (e) 내부활제로서 분지형 지방산 에스테르(Loxiol EP861, HENKEL사)

[0074] (f) 탈크(KCM-6300, KOCH; Median Particle Size(μm): 6 max)

[0075] (g) 산화방지제(Songnox 1010)

[0076] 폴리에스테르 수지 조성물의 성형 공정은 다음과 같다: 상기한 성분들 중 탈크를 제외한 나머지 성분들을 헨셀 믹서로 균일하게 혼합하여 분산시킨 다음, L/D=40, $\Phi=25(\text{mm})$ 의 이축압출기의 1차 투입구에 투입하고, 동시에 탈크를 2차 투입구(사이드 투입)로 투입하여 압출 온도 245 $^{\circ}\text{C}$ ~275 $^{\circ}\text{C}$, 스크류 회전속도 150~250 rpm으로 압출하여 펠렛화 하였다. 이때, 상기와 같은 온도 범위를 벗어나는 경우 특히 275 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과할 경우에는 폴리에스테르 수지의 열분해 가능성이 높아져 기계적 물성을 비롯한 제반 물성에 나쁜 영향을 미칠 수 있고, 245 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 경우에는 수지의 용융점도가 낮아 전단력에 의한 마찰열 발생으로 수지 조성물에 마이그레이션 물질이 많이 발생할 수 있다. 이와 같이 제작된 펠렛을 실린더 온도 250 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정한 후, 사출압 80 kgf/cm 2 를 가한 조건에서 시편을 사출 성형하였다.

[0077] [표 1]

[0078]

성분	실시예				비교예				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
폴리부틸렌테레프탈레이트 (a)	58.95	58.75	58.25	58.55	64.55	52.55	57.45	59.05	58.55
폴리에틸렌테레프탈레이트 (b)	15	15	15	15	9	21	15	15	15
충격보강제(c)	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5
커플링제1(d1)	0.3	0.5	1	0.5	0.5	0.5	2.1	0	0
커플링제2(d2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
내부활제(e)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
탈크(f)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
산화방지제(g)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

[0079] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따라 성형된 시편의 물성, 헤이즈(HAZE) 그리고 도장성 및 증착성을 아래와 같은 방법으로 측정하였다.

- [0080] - 고유점도: ASTM D2857 [페놀/테트라클로로에탄(50:50 중량비), 25℃]
- [0081] - 유동지수 (MI): ASTM D1238 (270℃, 2.16kg)
- [0082] - 인장강도: ASTM D638
- [0083] - 굴곡 강도 및 탄성율: ASTM D790
- [0084] - 열변형온도 (HDT): ASTM D648 (18.6 kgf/cm²)
- [0085] - 헤이즈: ASTM D1003 (23±2℃, 50±5%)
- [0086] - 도장성: 면적 8cm*8cm, 두께 3mm의 사각 시편을 성형하여 일차 하드코팅제로 코팅을 실시 후 시편에 코팅이 고르게 잘 되었는지를 관찰하여 판단하였다.
- [0087] - 증착성: 실제 자동차 헤드램프 베젤을 성형하여 성형품 표면에 일차로 하드코팅제로 코팅을 한 다음, 진공 상태에서 알루미늄 증착을 실시한 후, 날카로운 칼날로 증착 표면을 1mm의 일정 간격으로 가로 11줄, 세로 11줄로 잘라 면적 1mm²의 사각형을 100개 만들어 규정된 접착 테이프를 붙였다가 순간적으로 떼면서 떨어져 나오는 사각형 조각 수로 표면 박리 정도를 관찰하여 판단하였다. 테이프에 붙어 박리되는 사각형 조각수가 5개 이하일 경우 최우수(◎)로 표기하였고, 6~10개는 우수(○), 그리고 10개 이상은 양호(△)로 표기하였다.

[0088] 고온 환경하에서 수지 내 마이그레이션 물질 평가

[0089] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따라 성형된 시편의 고온 환경하에서 수지에 포함되어 있는 마이그레이션 물질 정도를 비교 평가하기 위해, 사출 성형기 LGH-100N(LS 전선)를 사용하여 지름 6cm의 슈트 상의 원판 시편으로 제작한 후, 이를 가로 2mm, 세로 2mm로 절단한 후, 유리 덮개가 있는 지름 50mm의 유리 샤알레 용기에 5g씩 담아 핫 플레이트 위에서 160℃ 온도를 설정한 후 5시간을 체류시킨 후 샤알레 유리 덮개에 응축된 마이그레이션 물질에 의한 헤이즈 정도를 헤이즈 미터를 이용하여 평가하였다.

[0090] 상기한 물성 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

[0091] [표 2: 물성 측정 결과]

[0092]

물성	실시예				비교예				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
인장강도	545	541	535	534	552	530	547	536	533
굴곡강도	915	900	890	897	920	889	918	900	892
굴곡 탄성율	49,500	50,500	50,000	50,400	51,500	50,100	52,150	51,200	50,950
MI	52	50	47	48	54	46	54	43	49
HDT	145	143	140	142	146	144	146	143	139
헤이즈	2.4	2	2.2	2	7.9	8	8.2	2.5	12
도장성	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
증착성	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	△

[0093] 도장성 및 증착성 표기법; ◎ 최우수, ○ 우수, △ 양호

[0094] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 조성물은 비교예 1 내지 5의 조성-물과 비교시 기계적 특성은 유지되면서 헤이즈가 적게 발생하며, 도장성 및 증착성이 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 종래 기술에서 사용되던 커플링제인 유기실란 화합물을 사용한 조성물 (비교예 5)은 헤이즈 발생이 많고 도장성 및 증착성이 저하된 반면, 커플링제로서 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌을 0.1~2 중량% 사용한 본 발명의 조성물 (실시예 1~4)은 헤이즈 발생이 적고 도장성 및 증착성도 매우 우수하였다.