



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월01일
 (11) 등록번호 10-1701554
 (24) 등록일자 2017년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 53/02 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
 C08K 5/01 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0040355
 (22) 출원일자 2013년04월12일
 심사청구일자 2014년04월15일
 (65) 공개번호 10-2014-0123268
 (43) 공개일자 2014년10월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100099784 A1
 KR1020130020898 A

(73) 특허권자
 롯데첨단소재(주)
 전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)
 (72) 발명자
 김정욱
 경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)
 신찬균
 경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)
 임종철
 경기 의왕시 고산로 56, 제일모직주식회사 (고천동)
 (74) 대리인
 특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 열가소성 고무 조성물 및 이를 이용한 성형품

(57) 요약

본 발명은 (A) 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체 100 중량부에 대하여, (B) 파라핀 오일 50 내지 100 중량부, (C) 무기첨가물 30 내지 70 중량부, (D) 폴리올레핀계 수지 5 내지 30 중량부, 및 (E) 아크릴계 수지 30 내지 70 중량부를 포함하는 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 고무 조성물은 경도조절이 자유롭고, KS M 6518 박리 시험법에 따라 UTM을 이용하여 측정된 접합강도가 2 내지 4 N/mm이어서, 접착제 없이도 열가소성 수지와 접합강도가 향상되는 특성을 갖는다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체 100 중량부에 대하여,
- (B) 파라핀 오일 50 내지 100 중량부;
- (C) 무기첨가물 30 내지 70 중량부;
- (D) 폴리올레핀계 수지 5 내지 30 중량부; 및
- (E) 아크릴계 수지 30 내지 70 중량부;를 포함하고,

상기 삼원공중합체(A)는 A-B-A' 형이며, 상기 A 및 A' 블록은 하드세그먼트이며, 상기 B 블록은 소프트세그먼트이고, 상기 하드세그먼트는 20 내지 35 중량% 및 상기 소프트세그먼트는 65 내지 80 중량%를 포함하며,

KS M 6518에 준한 표면경도가 30 내지 80 A이고, KS M 6518에 준한 인장강도가 40 내지 150 kgf/cm²인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 A 및 A' 블록은 방향족 비닐계 중합체이며, 상기 B 블록은 공액 디엔계 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 삼원공중합체(A)는 스티렌-에틸렌부타디엔-스티렌(SEBS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌프로필렌-스티렌(SEPS) 블록공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌이소프렌-스티렌(SEIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌에틸렌-프로필렌-스티렌(SEEPS) 블록공중합체, 및 이들의 2종 이상 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 삼원공중합체(A)는 중량평균분자량이 140,000 내지 180,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 파라핀 오일(B)은 동점도가 95 내지 215 cst(40℃ 기준)인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 삼원공중합체(A)와 상기 파라핀 오일(B)의 비율은 2:1 내지 2:2의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무기첨가물(C)은 탄산칼슘, 활석, 점토, 실리카, 마이카, 이산화티탄, 카본블랙, 흑연, 윌라스토나이트, 나노실버 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지(D)는 용융지수(230℃, 2.16kg)가 20 내지 40 g/10min인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 수지(D)는 폴리프로필렌 수지 또는 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체 수지인 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 수지(E)는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 펜타데실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 알릴아크릴레이트 또는 이들의 혼합물의 중합체 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열가소성 고무 조성물.

청구항 12

제1항, 및 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 고무 조성물의 성형품.

청구항 13

(a) 스티렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지 및 폴리올레핀계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 열가소성 수지;에 (b) 제1항, 및 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 고무 조성물;이 적층된 복합 열가소성 수지.

청구항 14

제13항에 따른 복합 열가소성 수지로 성형된 성형품.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 복합 열가소성 수지 성형품은 KS M 6518 박리 시험법에 따라 UTM을 이용하여 측정한 접합강도가 2 내지 4 N/mm 인 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 접착제를 사용하지 않고도 극성 수지와 강하게 접합할 수 있는 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 본 발명의 열가소성 고무 조성물과 열가소성 수지의 복합 열가소성 수지 성형품도 포함한다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지 성형체에 열가소성 고무 조성물을 적층시키는 것은 성형체의 충격완화, 미끄럼 방지 효과, 혹은 촉감을 개량하기 위해서 행해지고 있다.

[0003] 종래에는 열가소성 수지 성형체에 유연성이 우수한 스티렌계 열가소성 고무나 올레핀계 고무를 적층시켰다.

[0004] 이외에도, 열가소성 수지 자체에 열가소성 고무 조성물을 적층 또는 접합시켜 성형품을 만들 수 있다. 이러한 방법으로는 열가소성 수지와 열가소성 고무 조성물 두 재료를 2대의 압출기를 이용하여 별도로 압출하고, 하나의 구멍에 합류시켜 2 재료가 열 융착함으로써 성형되는 공압출성형법, 사출통이 2대 탑재된 사출 성형기를 이용하여 2 재료가 하나의 금형내에서 열 융착함으로써 2층 성형품이 되는 2색 성형법, 사출기로 성형한 열가소성 수지 성형체에 인서트 배치한 금형에 열가소성 고무 조성물을 사출 주입하여 열 융착함으로써 2층 성형품으로 만드는 인서트 사출 성형법, 2종의 다른 수지를 금형내에서 순차적으로 사출성형하여 성형품을 만드는 이중사출법 등이 있다.

[0005] 그러나 이러한 공정에 의한 경우, 스티렌계 열가소성 고무는 극성 작용기가 없기 때문에 폴리올레핀계 수지와 접합성은 좋으나 폴리카보네이트 수지와 접합성이 매우 좋지 않다. 이에 따라, 폴리카보네이트 수지와 같이 극성 작용기를 포함하는 열가소성 수지에 스티렌계 열가소성 고무를 사용하여 복합체를 형성하는 경우, 복합체에 요철이 생성되거나 열가소성 고무의 특징이 저하되는 문제점이 있다.

[0006] 종래에는 접착제를 사용하여 폴리카보네이트 수지에 스티렌계 열가소성 고무 조성물을 적층시켰으나, 이 경우, 제조공정 단계가 증가하고, 제조원가가 상승하는 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 열가소성 고무와 다른 수지와 열로이를 통한 제품 개발을 시도하고 있으나, 이 경우, 고온에서의 열적 특성을 충족시키지 못하며, 오히려 제품 표면의 연성을 잃어버리는 문제점이 있다.

[0008] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌 블록공중합체에 말레산 무수물이 그래프트 공중합된 SEBS-g-MA(poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)-g-(Maleic Anhydride))를 상용화제로 사용하여, 접착제의 사용없이 폴리카보네이트 수지 또는 폴리아크릴레이트 수지와 스티렌계 열가소성 고무와의 접합성을 향상시키는 기술이 개발되었다. 그러나, 이 경우, 경도조절이 용이하지 않으며, 가공조건에 따라 SEBS-g-MA의 말레산 무수물의 작용기가 부반응을 일으키는 등의 문제점이 있다.

[0009] 또한 열가소성 고무 조성물은 최종 요구하는 제품의 특성에 따라 경도를 조절할 필요가 있다. 그러나 종래의 열가소성 고무 조성물은 경도를 조절하기가 용이하지 않았다.

[0010] 이에 본 발명자들은 열가소성 수지와 열가소성 고무 조성물을 접합할 때, 접착제를 사용하지 않고도 강한 접착력으로 수지성분과 고무성분을 직접 접착할 수 있고, 나아가 경도조절이 용이한 본 발명의 열가소성 고무 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 열가소성 수지와와의 접합특성이 우수한 열가소성 고무 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 경도조절이 용이한 열가소성 고무 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 본 발명의 또다른 목적은 열가소성 수지와와의 접합특성이 우수하고 경도조절이 용이한 열가소성 고무 조성물 및 열가소성 수지에 열가소성 고무가 적층된 복합 열가소성 수지 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0014] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 모두 하기 설명되는 본 발명에 의하여 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명에 따른 열가소성 고무 조성물은 (A) 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체 100 중량부에 대하여, (B) 파라핀 오일 50 내지 100 중량부, (C) 무기첨가물 30 내지 70 중량부, (D) 폴리올레핀계 수지 5 내지 30 중량부 및 (E) 아크릴계 수지 30 내지 70 중량부를 포함할 수 있다.
- [0016] 삼원공중합체(A)는 A-B-A' 형이며, A 및 A' 블록은 하드세그먼트이며, B 블록은 소프트세그먼트이고, 하드세그먼트 20 내지 35 중량% 및 소프트세그먼트 65 내지 80 중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게, A 및 A' 블록은 방향족 비닐계 중합체이며, B 블록은 공액 디엔계 중합체일 수 있다.
- [0017] 삼원공중합체(A)로는 스티렌-에틸렌부타디엔-스티렌(SEBS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌프로필렌-스티렌(SEPS) 블록공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌이소프렌-스티렌(SEIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌에틸렌-프로필렌-스티렌(SEEPS) 블록공중합체, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 삼원공중합체(A)는 중량평균분자량이 140,000 내지 180,000 g/mol일 수 있다.
- [0018] 파라핀 오일(B)은 동점도가 95 내지 215 cst(40℃ 기준)이고, 삼원공중합체(A)와 상기 파라핀 오일(B)은 2:1 내지 2:2의 비율로 사용할 수 있다.
- [0019] 무기첨가물(C)은 입자크기가 0.01 내지 5 μm인 탄산칼슘, 활석, 점토, 실리카, 마이카, 이산화티탄, 카본블랙, 흑연, 윌라스토나이트, 나노실버, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0020] 폴리올레핀계 수지(D)는 용융지수(230℃, 2.16 kg)가 20 내지 40 g/10min인 폴리프로필렌 수지 또는 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체 수지를 사용할 수 있다.
- [0021] 아크릴계 수지(E)로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 펜타데실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 알릴아크릴레이트 또는 이들의 혼합물의 중합체 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체 등을 사용할 수 있고, 바람직하게 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 향균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 조색제, 방염제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 난연제, 충전제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 및 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 열가소성 고무 조성물로부터 성형품을 제조한다.
- [0024] 본 발명은 열가소성 수지에 열가소성 고무 조성물이 적층 또는 코팅된 복합 열가소성 수지를 제공한다. 이때 사용되는 열가소성 수지로는 스티렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지 등이 있다. 또한 복합 열가소성 수지로부터 성형품을 제조한다.
- [0025] 이하 본 발명의 구체적인 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 경도조절이 용이하고, 열가소성 수지와 접합특성이 우수한 열가소성 고무 조성물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 열가소성 고무 조성물에 관한 것으로, 접착제를 사용하지 않고도 극성 수지와 강하게 접합할 수 있는 열가소성 고무 조성물에 관한 것이다.

[0028] 열가소성 고무 조성물

[0029] 본 발명에 따른 열가소성 고무 조성물은 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체(A), 파라핀 오일(B), 무기첨가물(C), 폴리올레핀계 수지(D) 및 아크릴계 수지(E)를 포함한다.

[0030] 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 파라핀 오일(B) 50 내지 100 중량부, 무기첨가물(C) 30 내지 70 중량부, 폴리올레핀계 수지(D) 5 내지 30 중량부 및 아크릴계 수지(E) 30 내지 70 중량부를 포함할 수 있다.

[0031] (A) 방향족 비닐 화합물과 알켄 화합물의 블록 삼원공중합체

[0032] 본 발명에서 사용한 삼원공중합체(A)는 A-B-A' 형이다. A 및 A' 블록은 하드세그먼트이며, B 블록은 소프트세그먼트이다. 하드세그먼트는 열가소성 변형을 방지하는 역할을 하며, 소프트세그먼트는 고무특성을 발휘하는 역할을 한다. 이러한 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 종류, 함량, 분자량 및 배열에 따라 경도, 내열도, 내화학성, 내마모성 등의 다양한 특성 구현이 가능하다.

[0033] 삼원공중합체(A)는 하드세그먼트는 20~35 중량% 및 소프트세그먼트는 65~80중량%로 이루어져 있고, 바람직하게는 하드세그먼트는 27~35 중량% 및 소프트세그먼트는 65~73중량%를 포함할 수 있다.

[0034] A 및 A' 블록으로는 방향족 비닐계 중합체를 사용할 수 있고, B 블록으로는 공액 디엔계 중합체를 사용할 수 있다. 바람직하게는 A 및 A' 블록으로는 스티렌계 중합체를 사용할 수 있으며, B 블록으로는 에틸렌-부타디엔, 이소프렌, 에틸렌-이소프렌, 에틸렌-프로필렌 중합체, 더욱 바람직하게는 에틸렌 부타디엔을 사용할 수 있다.

[0035] 삼원공중합체(A)의 예시로는 스티렌-에틸렌부타디엔-스티렌(SEBS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌프로필렌-스티렌(SEPS) 블록공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌이소프렌-스티렌(SEIS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌에틸렌프로필렌-스티렌(SEEPS) 블록공중합체 및 이들의 혼합물이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이 중 바람직하게는 스티렌-에틸렌부타디엔-스티렌(SEBS) 블록공중합체, 스티렌-에틸렌프로필렌-스티렌(SEPS) 블록공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 블록공중합체 및 스티렌-에틸렌이소프렌-스티렌(SEIS) 블록공중합체를 사용할 수 있다.

[0036] 삼원공중합체(A)는 중량평균분자량이 140,000 내지 180,000 g/mol일 수 있다. 바람직하게는 중량평균분자량이 147,000 내지 170,000 g/mol일 수 있다. 블록공중합체가 이러한 범위의 중량평균분자량을 가질 경우 낮은 표면 경도에서 인장강도가 우수한 장점이 있다.

[0037] (B) 파라핀 오일

[0038] 본 발명에 사용된 파라핀 오일은 열가소성 고무의 연화제로 작용하며, 신장을 향상을 위해 사용된다.

[0039] 파라핀 오일은 평균분자량이 400 내지 1,200 g/mol이고, 바람직하게는 600 내지 900 g/mol 인 것이 사용될 수 있다.

[0040] 파라핀 오일은 동점도(kinematic viscosity)가 95 내지 215 cst(40℃ 기준)인 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는 100 내지 210.5 cst(40℃ 기준)일 수 있다.

[0041] 파라핀 오일은 비중[15/4℃]이 0.75 내지 0.95이고, 인화점이 250 내지 330℃이며, 유동점 -25 내지 -5℃ 인 것이 사용될 수 있다. 바람직하게는 비중[15/4℃]이 0.85 내지 0.90이고, 인화점이 270 내지 300℃이며, 유동점

-18 내지 -9℃ 일 수 있다.

[0042] 파라핀 오일(B)은 삼원공중합체(A) 100 중량부에 대해서 50 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 사용할 경우, 신장율 및 가공성뿐만 아니라, 우수한 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[0043] 바람직하게는 열가소성 고무 조성물 중 파라핀 오일(B)의 함량이 삼원공중합체(A)의 함량보다 더 클 수 있다. 이 경우, 낮은 경도와 높은 신장율을 나타내는 장점이 있다. 바람직하게는 상기 삼원공중합체(A)와 상기 파라핀 오일(B)의 비율은 2:1 내지 2:2의 비율로 사용할 수 있다. 상기 비율범위에서, 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 다른 열가소성 수지와와의 접합강도가 우수하다. 파라핀 오일의 함량이 증가할수록 접합강도는 저하되며, 파라핀 오일을 전혀 사용하지 않는 경우에는 압출 가공시 시어(shear)에 의한 발열이 발생하며, 저경도 제품 제작에 제한이 있다.

[0044] **(C) 무기첨가물**

[0045] 본 발명에 사용된 무기첨가물은 삼원공중합체와 파라핀 오일의 혼합이 잘 이루어지게 하여 열가소성 고무의 가공성을 향상시킨다.

[0046] 무기첨가물은 입자형 또는 섬유형이든 모두 사용될 수 있으며, 바람직하게는 입자형이 사용될 수 있다. 입자형으로 사용할 경우, 입자크기가 0.01 내지 5 μm인 것이 바람직하다.

[0047] 무기첨가물의 예로는 탄산칼슘, 활석, 점토, 실리카, 마이카, 이산화티탄, 카본블랙, 흑연, 울라스토나이트, 나노실버 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0048] 무기첨가물은 커플링제와 같은 표면처리제로 코팅되어 있을 수 있으며, 코팅하지 않고 그대로 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 코팅 처리하지 않고 첨가한다.

[0049] 무기첨가물(C)는 삼원공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 30 내지 70 중량부로 포함될 수 있다. 이 경우, 기계적 성질 및 가공성이 뛰어나고, 우수한 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[0050] **(D) 폴리올레핀계 수지**

[0051] 본 발명에 사용된 폴리올레핀계 수지는 열가소성 고무의 기계적 성질 및 사출성형시 가공성 향상을 위해 사용된다. 폴리올레핀계 수지의 형태, 분자량, 밀도, 용융지수, 기계적 물성 등에 따라 열가소성 고무의 다양한 특성이 구현될 수 있다.

[0052] 폴리올레핀계 수지(D)는 폴리프로필렌 수지 또는 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체 수지를 사용할 수 있다. 이중 바람직하게는 폴리프로필렌 수지를 사용할 수 있으며, 폴리프로필렌 수지를 사용할 경우 인장강도가 우수하다.

[0053] 폴리올레핀계 수지는 용융지수(230℃, 2.16 kg) 20 내지 40 g/10min인 폴리올레핀계 수지가 사용될 수 있다. 바람직하게는 25 내지 35 g/10min일 수 있다.

[0054] 폴리올레핀계 수지는 밀도가 0.85 내지 1.1 g/cm³인 것이 사용될 수 있고, 인장강도(항복점, 50 mm/min)가 300 내지 380 kg/cm²인 것이 사용될 수 있다.

[0055] 폴리올레핀의 구조는 어택틱, 이소택틱, 신디오택틱 중 어느 것이든 사용될 수 있다.

[0056] 폴리올레핀계 수지의 함량이 증가할수록 경도가 우수하고, 파라핀 오일의 함량이 증가할수록 경도는 저하된다. 따라서, 폴리올레핀계 수지(D)와 파라핀 오일(B)의 함량을 조절하여 경도조절을 자유롭게 할 수 있다. 바람직하게는 열가소성 고무 조성물의 경도(Shore A)를 30 내지 80 A로 조절할 수 있다.

[0057] 폴리올레핀계 수지(D)는 삼원공중합체(A) 100 중량부에 대하여, 5 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 사용할 경우, 기계적 성질 및 가공성이 뛰어나고, 우수한 물성 발란스를 얻을 수 있다.

[0058] **(E) 아크릴계 수지**

- [0059] 본 발명에 사용된 아크릴계 수지는 열가소성 고무의 접합강도 향상을 위해 사용된다.
- [0060] 아크릴계 수지에는, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산 아밀, 아크릴산 이소아밀, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 펜타데실, 아크릴산 도데실, 아크릴산 이소보르닐, 아크릴산 페닐, 아크릴산 벤질, 아크릴산 페녹시에틸, 아크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-메톡시에틸, 아크릴산 글리시딜, 아크릴산 알릴 또는 이들의 혼합물의 중합체 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트(EMA) 공중합체 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌-메틸 아크릴레이트(EMA) 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0061] 아크릴계 수지(E)는 삼원공중합체(A) 100 중량부에 대하여 30 내지 70 중량부로 포함될 수 있다. 아크릴계 수지가 상기 범위내로 사용되는 경우 접합강도가 우수하다.
- [0062] 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 상술한 각 구성 성분 외에, 목적하는 용도에 따라 통상의 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 첨가제로는 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 조색제, 방염제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 난연제, 충전제, 핵 형성제, 점착조제, 점착제 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 이 중 산화방지제로는 페놀류, 포스파이드류, 티오에테르류 또는 아민류의 산화방지제를 사용할 수 있다.
- [0063] 통상의 첨가제는 열가소성 고무 조성물 100 중량부에 대해서 30 중량부 이하로 사용할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 (A), (B), (C), (D) 및 (E)의 구성 성분과 기타 첨가제를 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.
- [0065] 열가소성 고무 조성물의 성형품
- [0066] 본 발명의 열가소성 고무는 KS M 6518에 준한 표면경도(Shore A)가 30 내지 80A이고, KS M 6518에 준한 인장강도가 40 내지 150 kgf/cm² 인 특성을 가진다. 따라서 본 발명의 열가소성 고무 조성물의 성형품은 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 열가소성 고무 조성물은 종래 공지된 방법, 예를 들면 열프레스, 사출성형, 압출성형, 캘린더성형 등의 각종 성형 방법에 의해 임의의 형상으로 성형할 수 있다.
- [0068] 복합 열가소성 수지
- [0069] 본 발명은 열가소성 수지에 열가소성 고무 조성물이 적층 또는 접합된 복합 열가소성 수지를 제공한다. 이때 사용되는 열가소성 수지로는 스티렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지 등이 있다.
- [0070] 복합 열가소성 수지 성형품
- [0071] 본 발명의 복합 열가소성 수지 성형품은 열가소성 수지층과 열가소성 고무 조성물층으로 이루어지고, 열가소성 수지층은 성형품의 강성을 유지하는 것으로, 성형품의 골격을 형성한다.
- [0072] 복합 열가소성 수지 성형품은 예를 들면, 공압출성형법, 2색 성형법, 인서트 사출 성형법, 이중사출법 등의 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0073] 공압출성형법은 열가소성 수지와 본 발명의 열가소성 고무 조성물 2 재료를 2대의 압출기를 이용하여 별도로 압출하고, 하나의 금구에 합류시켜 2 재료가 열 융착함으로써 성형되는 방법이다.
- [0074] 또한, 2색 성형법은 사출통이 2대 탑재된 사출 성형기를 이용하여 2 재료가 하나의 금형내에서 열 융착함으로써 2층 성형품이 제조되는 방법이다.
- [0075] 이중사출법은 2종의 다른 수지를 금형내에서 순차적으로 사출성형하여 성형품이 제조되는 방법이다.

- [0076] 인서트 사출 성형법은 사출기로 성형한 열가소성 수지 성형체에 인서트 배치한 금형에 열가소성 고무 조성물을 사출 주입하여 열 융착함으로써 2층 성형품으로 만드는 방법이다.
- [0077] 바람직하게 열가소성 고무 조성물과 열가소성 수지를 이중사출하여 하여 성형품을 제조할 수 있다.
- [0078] 이중사출, 열융착, 또는 열접착하는 경우 접착제를 사용하지 않고 접착함으로써 접착단계를 생략하여 비용을 절감하고, 공정을 단순화 시킬 수 있다. 이러한 성형품은 충격완화를 위한 범퍼 및 패키징에 사용된다.
- [0079] 본 발명의 복합 열가소성 수지 성형품은 KS M 6518 박리 시험법에 따라 UTM을 이용하여 측정된 접합강도가 2 내지 4 N/mm 이다.
- [0080] 또한, 복합 열가소성 수지 성형품의 고무 조성물층은 KS M 6518에 준한 표면경도(Shore A)가 30 내지 80A이고, KS M 6518에 준한 인장강도가 40 내지 150 kgf/cm² 인 특성을 가진다.
- [0081] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 목적이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0082] 실시예 및 비교실시예
- [0083] 실시예 및 비교실시예에서 사용되는 각 구성성분은 다음과 같다.
- [0084] (A) 삼원공중합체
- [0085] 스티렌(하드세그먼트) 33 중량% 및 에틸렌 부타디엔(소프트세그먼트) 67 중량%로 이루어져 있고, 중량평균분자량이 150,000 g/mol인 크라이톤社의 SEBS인 G1651를 사용하였다.
- [0086] (B) 파라핀 오일
- [0087] 서진화학社의 KL-900을 사용하였다.
- [0088] (C) 무기첨가물
- [0089] (C1) KRISON社의 탄산칼슘인 KRISTON-SS을 사용하였다.
- [0090] (C2) HAYASHI 화성의 탈크인 Upn HS-T 0.5를 사용하였다.
- [0091] (D) 폴리올레핀계 수지
- [0092] 대한유화社의 폴리프로필렌인 CB5230을 사용하였다.
- [0093] (E) 아크릴계 수지
- [0094] DuPont社의 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체인 Elvaloy 1330 AC을 사용하였다.
- [0095] 비교실시예 1에서 사용한 TPV는 Santoprene 8211-55B100을 사용하였다.

[0096] **실시예 1-4 및 비교실시예 1-6**

- [0097] 하기 표 1의 조성(단위: 중량부)으로 각 성분을 통상의 혼합기에서 혼합하였다.
- [0098] 혼합된 열가소성 고무 조성물을 헨셀믹서에서 40° C로, 10분간 600 rpm에서 교반한후 L/D=36, Φ=45mm인 이축 압출기를 이용하여 250°C의 고정 온도, 300 rpm의 스크루 회전 속도로 언더워터커터를 사용하여 펠렛상으로 제조하였다. 제조된 펠렛을 80°C에서 2시간 동안 건조시킨 뒤, 10ton 사출기에서 1차측으로 미리 준비해둔 PC시편을 금형에 설치하여두고 사출온도 200° C의 조건으로 사출하여 물성 측정 평가용 시편을 제조한 후, 하기의 방법으로 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0099]

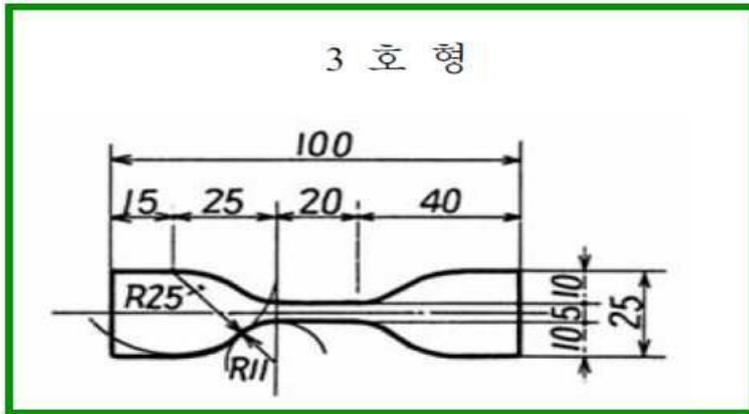
	실시예				비교실시예					
	1	2	3	4	1(TVC)	2	3	4	5	6
(A)	100	100	100	100		100	100	100	100	100
(B)	50	50	50	100		60	90	90	100	100

(C)	(C1)	-	-	50	50		50	30	-	30	30
	(C2)	30	30	-	-		-	-	30	-	-
	(D)	10	10	5	30		10	-	-	30	40
	(E)	40	60	30	60		10	30	30	-	10

[0100] 제조된 시편에 대하여 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0101] (1) 경도: KS M 6518에 준하여 표면경도인 쇼어 A로 측정하였다.

[0102] (2) 인장강도: KS M 6518의 3호형 시편으로 측정하였다.



[0103]

[0104] (3) 접합강도: 직사각 형상의 경질 수지판을 인서트 배치한 금형에, 표 1에 나타내는 열가소성 고무 조성물을 사출 성형기에 의해 사출 주입시킴으로써, 경질 수지층 (두께 2× 폭 50 × 길이 150mm) 과 열가소성 고무 조성물의 층 (두께 2 × 폭 50 × 길이 150mm) 이 일체적으로 부착된 2 층으로 이루어지는 복합판을 제작하였다. 이후, 인장 시험기에 의해, 복합판의 경질 수지층으로부터 열가소성 고무 조성물의 층을 180° 로 박리했을 경우의 박리 강도를 측정하였다.

[0103]
[0104]

표 2

[0105]

	실시예				비교실시예					
	1	2	3	4	1(TPV)	2	3	4	5	6
경도 (Shore A)	52.4	53.6	43.6	50.8	55.8	46.2	29.4	33.2	54.6	54.3
인장강도 (kgf/cm ²)	59.8	68.3	42.1	46.9	55.1	38.6	26.8	26.8	49	63
접합강도 (PC, N/mm)	3.49	3.71	2.31	2.03	2.43	0.51	2.34	2.83	0.15	0.88

[0106] 상기 표 2에 나타나 있듯이, 실시예 1 내지 4의 열가소성 고무 조성물은 경도(쇼어 A)가 30 내지 80 A의 범위 내에 있고, 인장강도가 40 kgf/cm² 이상이기에 작업성에 영향을 주지 않으며, 접합강도가 2 내지 4 N/mm로 접합강도가 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

[0107] 반면, 아크릴계 수지(E)를 소량 사용한 비교실시예 2 및 아크릴계 수지(E)를 사용하지 않은 비교실시예 5는 접합강도가 저하되었다. 또한, 폴리올레핀(D)을 사용하지 않은 비교실시예 3 및 4를 보면, 접합강도는 2 N/mm 이상이나, 경도와 인장강도가 저하되었음을 알 수 있다. 폴리올레핀(D)을 과량사용하고, 아크릴계 수지(E)를 소량 사용한 비교실시예 6도 접합강도가 저하되었음을 알 수 있다.

[0108] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.