

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 장기내열성이 우수한 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존의 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물과 같은 메탈릭한 느낌을 주는 외관, 열변색방지성, 굴곡강도, 인장신도를 발현하면서도 장기내열성이 특히 우수한 특성을 갖는 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물에 관한 것이다.

최근 들어 기업들의 경영환경은 각종 규제와 책임이 강화되면서 점점 어려워지고 있으며 특히 세계적으로 환경보호를 위한 각종 규제가 강화되고 있는 현재 상황에서 이에 대처하지 못하는 기업은 기업의 사활까지 심각히 염려해야 하는 상황으로 빠르게 변화하고 있다. 특히, 자동차 산업은 그 대표적인 분야로서 많은 나라들이 대체 에너지 개발과 함께 경량화를 적극적으로 추진하고 있는 실정이다. 따라서, 현재 엔진 주변부품 및 내·외장재등 많은 부분이 플라스틱과 같은 경량화 소재로 대체되어 왔으며, 최근에는 이를 보다 경량화 하면서도 기존 제품의 기능을 유지시킬 수 있는 소재개발에 각 나라들은 연구력을 집중하고 있는 상황이다. 따라서, 비중이 낮으면서도 고강성을 유지시키는 수지의 개발에 대하여 연구되고 있는 바, 이러한 수지조성물을 제조하기 위해서 분산성이 우수한 나노크레이(nano clay)를 이용한 나노복합체 제조기술이 최근 들어 많이 적용되고 있다.

나노클레이(nanoclay)를 이용한 나노복합체 제조기술은 80년대, 90년대에 기초연구가 진행되어, 현재는 미국, 일본을 비롯한 서구 선진국에서는 상업화단계에까지 와있는 공업기반기술이다. 이러한 기술은 실리케이트 층상 구조의 점토광물을 나노 스케일 크기로 박리하여 고분자 수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로까지 올리고자 하는 개념이 포함되어 있다. 점토광물의 기본단위인 판상 실리케이트는 강력한 반데르발스 인력으로 인하여 고분자 수지에 박리, 분산시키기 매우 힘든데, 저분자량의 유기화제를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입시킨 후 고분자 수지의 침투를 용이하게 해 줌으로써 박리, 분산시키는 기술이다. 즉, 기존의 무기충전제들이 고분자 수지내에서 입자크기가 1 μm 이상으로 응집된 채 분산되어 있는 것을, 나노스케일까지 분산시켜 기존의 무기물 충전 복합재의 단점을 한층 보완시키는 것을 그 목표로 하고 있으며, 주로 고분자 수지의 내충격성, 인성 및 투명성의 손상없이 강도와 강성도, 기체와 액체의 투과억제능, 방염성, 내마모성, 고온안정성을 한층 높인 열가소성 수지, 탄성체, 코팅제의 개발을 통한 21세기의 신소재 연구개발에 그 초점이 있다. 따라서, 성능이나 원가면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술이라 할 수 있다.

이러한 기술에 대한 특허로는 일본특허공개 소76-109998, 일본특허출원 평2-190432, 일본특허공개 평4-178459, 일본특허공개 평9-48908, 일본특허공개 평11-335408, 미국특허 제4,739,007호, 미국특허 제4,810,734호, 미국특허 제4,874,728호, 미국특허 제5,910,523호를 비롯하여 국내·외적으로 많은 특허들이 나와 있다. 하지만 상기 특허들은 메탈릭한 느낌과 열변색방지성과 장기내열성이 없는 단점이 있어 성형물의 외관 품위와 열변색방지성과 장기내열성을 필요로 하는 자동차의 엔진커버 및 내·외장재용 성형물에는 적용할수 없다.

성형물의 품위를 높이기 위해 메탈릭한 느낌을 부여하는 방법으로는 알루미늄 파우더등을 수지 또는 니스 등에 분산시킨 후 이를 성형물에 도장하는 방법;과 알루미늄 파우더등을 수지에 직접 첨가하는 방법;이 있다. 상기 도장에 의한 방법은 도장공정상에 많은 유기용제가 사용되며 이를 세척하고 건조하는 설비 및 장소등과 같은 설비투자에 많은 경비가 들며 유기용제에 의한 환경공해의 문제가 생기는 단점이 있다. 일례로, 일본특허공개 평5-93091에는 메탈릭한 느낌을 성형물에 부여하기 위해 알루미늄 파우더 등을 수지에 직접 첨가함을 특징으로 하는 특허가 있지만 열변색방지성과 장기내열성이 없는 단점이 있으며 열변색방지성을 개선하기 위해 유럽특허 제1 022 313호에는 각종 산화방지제를 첨가하여 메탈릭한 느낌과 열변색방지성을 동시에 발현함을 특징으로 하는 특허가 있지만 장기내열성이 부족한 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 하이드로탈키트계 장기내열체를 적용하여 종래의 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물의 장기내열성을 보완한 수지조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

또한 본 발명은 종래의 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물이 지닌 메탈릭한 느낌과 열변색방지 특성은 동등 이상으로 발현하면서 하이드로탈키트계 장기내열제를 부가적으로 첨가하여 우수한 장기내열성이 부여된 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물을 제공하는데 또다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 폴리아미드 수지 기재(base polymer) 76 ~ 87 중량%에, 하이드로탈키트계 장기내열제 0.2 ~ 5 중량%; 나노클레이 2 ~ 10 중량%; 포스파이트계 열변색방지제와 힌덜드페놀릭계 열변색방지제의 합이 0.3 ~ 5 중량%; 알루미늄 파우더 1.5 ~ 9 중량%; 및 필안료 0.5 ~ 3 중량%를 포함하는 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물에 그 특징이 있다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

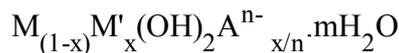
삭제

본 발명에서 사용되는 폴리아미드 수지는 자동차에 적용되는 각종 엔지니어링 플라스틱들에 비해 강성, 인성, 내마모성, 내약품성, 보강재 첨가 효과 등이 우수한 수지로서 엔진주변부품 및 내·외장 부품에 널리 적용되는 수지로서 본 발명에 있어 폴리아미드 수지는 특별히 한정하지는 않는다.

바람직하기로는 상대점도 1.5 ~ 3.0(20 ℃, 96 % 황산 100 ml 중 폴리머 1 g 용액)인 폴리아미드 6 수지 또는 상대점도 1.5 ~ 3.0(20 ℃, 96 % 황산 100 ml 중 폴리머 1 g 용액)인 폴리아미드 66을 사용할 수 있으나, 제조원가를 절감하기 위해서는 폴리아미드 6수지를 사용함이 보다 바람직하다. 만일, 사용되는 폴리아미드 수지의 점도가 상기의 범위 미만인 경우는 조성물의 유동성이 좋아져 성형물의 외관이 좋아지는 반면에 기계적 열적 특성의 저하를 초래하며, 초과인 경우는 유동성의 불량으로 웰드라인이나 미성형과 같은 성형상 문제가 발생하는 단점이 있다.

본 발명에서 수지조성물에 장기내열성을 부여하는 첨가제로 사용되는 하이드로탈키트계 장기내열제는 하기 화학식 1로 표시되는 무기화합적인 분자구조로 이루어져 있다.

화학식 1



(상기식에서 M과 M'는 각각 2가와 3가의 금속 캐타이온(cation)이며,

x는 0 < x < 0.5를 만족해야하며,

m은 0 ≤ m ≤ 4이며,

An-는 결합가가 n인 안이온(anion)이다.)

바람직하기로는 상기식에서 M은 마그네슘이고, M'는 알루미늄이다.

상기 화학식 1의 하이드로탈키트계 열안정제는 통상의 열안정제에 비해 고온에서도 장시간 안정한 구조를 유지할수 있어서 열 또는 빛에 의한 각종 열가소성 수지의 분해 메카니즘에 있어 핵심적인 분해 원인물질인 과산화수소 성분을 안정적으로 흡착하는 능력이 우수하다. 사용가능한 함량은 전체 수지조성물 중 0.2 ~ 5 중량%인 바, 만일 그 함량이 0.2 중량% 미만일 경우에는 장기내열성이 부족해지며 5 중량%을 초과할 경우는 인장신도가 떨어지는 단점이 있다.

또한, 본 발명에서 수지조성물의 굴곡강도 향상을 위해 첨가되는 나노클레이는 폴리아미드와의 친화성을 증진시키기 위해 클레이 표면을 양이온 성격의 헤드(head)그룹과 친유성의 테일(tail)그룹으로 이루어진 다양한 유기화제를 첨가할 수 있다. 예를들어, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, N-메틸옥타데실아

민과 같은 알킬아민타입; 메틸아민하이드로클로라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 옥타데실트리메틸암모늄브로마이드, 도데실트리메틸암모늄브로마이드, 디옥타데실디메틸암모늄브로마이드, 디메틸벤질옥타데실암모늄브로마이드, 비스(2-하이드록시에틸)메틸옥타데실암모늄클로라이드, 1-헥사데실피리디늄브로마이드와 같은 알킬암모늄할라이드 타입; 6-아미노헥사노익에시드, 12-아미노도데카노익에시드와 같은 알킬아미노에시드타입; 1, 6-헥사메틸렌디아민, 1, 12-도데칸디아민과 같은 알킬디아민 타입이 있다. 바람직하기로는 알킬 암모늄 할라이드(alkyl ammonium halide) 타입의 유기화제로 표면이 개질된 나노클레이를 사용하는 것이 바람직하다. 이와같은 나노클레이의 함량은 전체 수지조성물 중 2 ~ 10 중량%인 바, 만일 그 함량이 2 중량% 미만이면 굴곡강도가 떨어지는 단점이 있으며, 10 중량% 초과면 인장신도가 급격히 저하되는 단점이 발생된다.

또한, 본 발명에서 수지조성물의 열에 의한 변색을 방지하기 위해 첨가되는 열변색방지제는 일반적으로 크게 3종류의 내열제를 각각 또는 이들의 조합으로 적용할수 있다. 1차 내열제인 힌덜드페놀릭(hindered phenolic)계; 2차 내열제인 포스파이트(phosphite)계; 티오이서(thioether)계; 무기 내열제인 카파할라이드(copper halide)계 내열제등으로 나눌수 있으며, 바람직하게는 힌덜드페놀릭계 내열제와 포스파이트계 내열제를 1 : 2 ~ 1 : 3 비율로 혼합해서 사용한다. 상기 내열제를 전체 수지조성물 중 0.3 ~ 5 중량% 첨가하면 수지조성물의 열변색방지에 효과적이며 열변색방지제의 함량이 0.3 중량% 미만일 경우는 열변색방지성이 떨어지며 5 중량%를 초과할 경우에는 인장신도가 떨어지는 단점이 있다.

또한, 본 발명에서 수지조성물에 메탈릭한 느낌을 부여하기 위해 알루미늄 파우더 및 필안료를 첨가한다. 상기 알루미늄 파우더는 금속 알루미늄을 불 밀 등에 분쇄한 것으로 입경이 10 ~ 100 마이크로미터이고, 종횡비가 5 ~ 3000인 것이 바람직하며 펄(pearl)안료는 적층구조를 갖는 미세한 운모표면을 티탄 처리한 안료로서 입경이 10 ~ 100마이크로미터이고, 종횡비가 5 ~ 500인 것이 바람직하다. 이들 알루미늄 파우더와 필안료의 첨가를 용이하게 하기 위해 저점도 폴리아미드6를 바인더로하여 이들 첨가제를 고농축으로 함유하고 있는 안료 마스터배치(master batch)를 제조하여 본 발명의 수지조성물 제조를 위해 첨가하는 것이 바람직하다. 사용가능한 함량은 전체 수지조성물 중 알루미늄 파우더는 1.5 ~ 9 중량% 필안료는 0.5 ~ 3 중량%이 바람직하며 각 성분의 상술한 범위의 함량에 미달될 경우에는 메탈릭한 느낌이 부족하며 함량이 초과될 경우에는 인장신도가 떨어지는 단점이 있다.

이와같은 조성으로 이루어진 본 발명의 장기내열성이 우수한 자동차의 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물을 제조하는 데 있어 사용되는 압출기로는 이축 스크류 압출기를 들수 있으며, 실린더 배럴의 온도 275 ℃ 내지 285 ℃(폴리아미드 6의 경우 245 ℃ 내지 265 ℃)에서 제조될 수 있는데, 수지 조성물의 물성을 극대화하기 위해 투입구가 2개인 압출기를 이용하여 1차 투입구에는 폴리아미드 수지와 열안정제, 열변색방지제, 알루미늄 파우더, 필안료를 균일하게 혼합한 후 투입하고, 2차 투입구에는 나노클레이를 투입하는 것이 바람직하다. 아울러 용융 혼련시 조성물의 물성을 최대화하기 위해서는 체류시간을 최소화하는 것이 바람직하며, 토출부 근처에 벤트(Vent)라 불리우는 감압장치를 설치해서 150 mmHg 이하로 감압하여 용융혼련중 발생하는 가스 상의 저분자 물질을 제거하는 것이 효과적이다.

그밖에 본 발명의 목적에 위배되지 않는 범위내에서 필요에 따라 통상의 이형제, 내후제, 안료 및 각종 유기 또는 무기 필러(filler) 등을 첨가할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 11

다음 표 1에 나타낸 바와 같은 조성 및 함량을 260에서 가열된 이축 압출기에서 용융 혼련한 후 칩 상태로 만들어 90, 5 시간 제습형 건조기를 이용하여 건조하였다. 이때 사용된 조성은 다음과 같다.

- (1) 폴리아미드 6 : 상대점도 2.5
- (2) 장기내열제 : 하이드로탈키트계 무기 열안정제[일본 Kyowa Products사의 상품명 DHT-4A"]
- (3) 나노클레이 : 알킬암모늄할라이드 타입의 유기화제로 표면이 개질된 클레이[미국의 써든클레이프로덕트(Southern Clay Product)사의 상품명 "Cloisite 93A"]
- (4) 열변색방지제-1 : 힌덜드페놀릭계 열변색방지제[스위스 CIBA GEIGY사의 상품명 Irganox 1010"]
- (5) 열변색방지제-2 : 포스파이트계 열변색방지제[일본 ASAHI DENKA사의 상품명 ADK STAB PEP-36"]

(6) 메탈릭 마스터배치 : 상대점도 2.0인 폴리아미드6 40 중량%에 일본 Sumitomo Color사의 알루미늄과우더인 상품명 EPC-8E-340" 45 중량%, 독일 MERCK사의 필안료인 상품명 "Iriodin 100" 15중량%를 용융혼련하여 제조한 수지조성물

표 1.

조성(중량%)		폴리아미드 6	장기내열제	나노클레이	열변색 방지제-1	열변색 방지제-2	메탈릭 마스터배치
실시에	1	81	2	5	1	1	10
	2	82.5	0.5	5	1	1	10
	3	79	4	5	1	1	10
	4	83	2	3	1	1	10
	5	87	2	9	1	1	10
	6	81.8	2	5	0.2	1	10
	7	80.2	2	5	1.8	1	10
	8	81.6	2	5	1	0.4	10
	9	79.5	2	5	1	2.5	10
	10	84	2	5	1	1	7
	11	76	2	5	1	1	15
비교예	1	83	0	5	1	1	10
	2	75	8	5	1	1	10
	3	85.5	2	0.5	1	1	10
	4	71	2	15	1	1	10
	5	83	2	5	0	0	10
	6	82.9	2	5	0	1	10
	7	76	2	5	4	1	10
	8	82.9	2	5	1	0	10
	9	77	2	5	1	5	10
	10	89	2	5	1	1	2
	11	61	2	5	1	1	30

시험예

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물의 물성을 측정하기 위하여 가열된 스크류식 사출기를 이용하여 용융 혼련때와 동일한 온도로 각각의 시편을 제작하여 다음과 같은 평가방법으로 평가를 실시하였으며, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

(1) 장기내열성 : 인장신도 측정에 사용되는 1/8인치 뎀벨형 시편을 제작 후 이를 130℃로 일정한 온도를 유지하고 있는 oven에 400시간 방치한 후 ASTM D638에 의거하여 인장신도 측정속도를 50mm/분으로 설정하여 측정함.

(2) 열변색성 : 가로 50mm, 세로 70mm, 두께 2mm로 이루어진 시편을 제작하여 이를 일본 미놀타(minolta)사의 색차계 [모델명 : 클로마메터(chroma meter) CR-200]를 사용하여 시편의 L, a, b값을 측정한 후 동일한 시편을 130℃로 일정한 온도를 유지하고 있는 oven에 400시간 에이징(Aging)한 후 다시 시편의 L, a, b값을 측정하여 하기와 같은 수화식에 의해 고온의 oven에 방치 전후의 색차값(ΔE)을 측정함.

수화식 1

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\Delta L = (\text{에이징 후 시편의 } L\text{값}) - (\text{에이징 전 시편의 } L\text{값})$$

$$\Delta a = (\text{에이징 후 시편의 } a\text{값}) - (\text{에이징 전 시편의 } a\text{값})$$

$\Delta b = (\text{에이징 후 시편의 } b\text{값}) - (\text{에이징 전 시편의 } b\text{값})$

(3) 메탈릭한 외관 : 가로 50 mm, 세로 70 mm, 두께 2 mm로 이루어진 시편을 제작하고 형광등 아래에서 모든 각도에서 육안으로 시편의 외관과 각 성분의 분산 정도를 아래와 같은 등급으로 나누어 평가함.

◎ : 많은 빛이 시편 표면에서 반사되며 각 성분들이 균일하게 분산되어 있음

△ : 시편 표면에서 반사되는 빛과 각 성분들의 분산 정도가 모두 평균 수준임.

× : 시편 표면에서 반사되는 빛이 거의 없으며 각 성분들의 분산 정도도 불균일한 수준임.

(4) 인장신도 : ASTM D638에 의거하여 1/8인치 탬벨형 시편을 제작 후 인장신도 측정속도를 50 mm/분으로 설정하여 측정함.

(5) 굴곡강도: ASTM D790에 의거하여 1/8인치 시편을 제작하여 측정함

표 2.

물성		장기내열성 (%)	열변색성 (ΔE)	메탈릭한외관	인장신도 (%)	굴곡강도 (kg/cm^2)
실시예	1	12	4	◎	15	1400
	2	13	4	◎	18	1380
	3	13	4	◎	14	1430
	4	15	3.5	◎	18	1300
	5	11	4.5	◎	12	1750
	6	11.5	4.8	◎	16	1440
	7	13.5	2.9	◎	15	1370
	8	11	4.5	◎	16	1425
	9	13	2.4	◎	16	1350
	10	14	4.2	◎	17	1360
	11	11	3.8	◎	13	1520
비교예	1	2.2	5	△	17	1375
	2	4.1	3.8	◎	4.5	1440
	3	15	3.6	△	38	900
	4	2.2	4.9	◎	2.5	2300
	5	8	40	△	17	1430
	6	14	15	△	17	1420
	7	4	3.5	◎	5	1370
	8	10	25	△	17	1420
	9	3.5	1.9	◎	4	1360
	10	14	4.7	×	19	1330
	11	4.3	3.8	△	4.7	1700

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 조성물이 장기내열성 8 ~ 20 %, 열변색성 2 ~ 6, 인장신도 8 ~ 25 %, 굴곡강도 1,200 ~ 1,900 kg/cm^2 , 등 우수한 수치를 나타내고, 메탈릭한 외관을 갖는 것을 확인 할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 장기내열제인 하이드로탈키트계 무기 열안정제를 첨가함으로써 인해 기존의 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물과 같은 열변색방지성, 메탈릭한 느낌을 주는 외관, 인장신도, 굴곡강도를 발현하면서도 장기내열성이 특히 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리아미드 수지 기재(base polymer) 76 ~ 87 중량%에,
 하이드로탈키트계 장기내열제 0.2 ~ 5 중량%;
 나노클레이 2 ~ 10 중량%;
 포스파이트계 열변색방지제와 힌덜드페놀릭계 열변색방지제의 합이 0.3 ~ 5 중량%;
 알루미늄 파우더 1.5 ~ 9 중량%; 및
 필안료 0.5 ~ 3 중량%
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물.

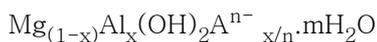
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 상대점도 1.5 ~ 3.0(20 ℃, 96 % 황산 100 ml중 폴리머 1 g 용액)인 폴리아미드 6수지인 것임을 특징으로 하는 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 장기내열제는 화학식 1로 표시되는 하이드로탈키트계 무기 열안정제임을 특징으로 하는 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물.

화학식 1



(상기식에서 M과 M'는 각각 2가와 3가의 금속 캐타이온(cation)이며,

x는 $0 < x < 0.5$ 를 만족해야하며,

m은 $0 \leq m \leq 4$ 이며,

An⁻는 결합가가 n인 안이온(anion)이다.)

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 나노클레이는 알킬 암모늄 할라이드(alkyl ammonium halide) 타입의 유기화제로, 표면이 개질된 클레이임을 특징으로 하는 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 열변색방지제는 힌덜드페놀릭계 내열제와 포스파이트계 내열제임을 특징으로 하는 자동차 엔진커버 및 내·외장재용 폴리아미드 나노복합체 수지조성물.