



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월15일
(11) 등록번호 10-2166536
(24) 등록일자 2020년10월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/0061 (2013.01)
C08J 9/103 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0119035
(22) 출원일자 2018년10월05일
심사청구일자 2018년10월05일
(65) 공개번호 10-2020-0039300
(43) 공개일자 2020년04월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170081457 A
KR1020170017611 A
KR1020010060124 A

(73) 특허권자
한화토탈 주식회사
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
(72) 발명자
이병호
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
남명환
충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
(74) 대리인
위정호

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 손창호

(54) 발명의 명칭 자동차 외장재용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그로부터 제조된 발포 성형품

(57) 요약

본 발명은 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수한 발포 성형품을 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 자동차의 외장재 등에 효과적으로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 5/005 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 23/16 (2013.01)

C08J 2323/06 (2013.01)

C08J 2323/12 (2013.01)

C08J 2323/16 (2013.01)

(72) 발명자

고정길

충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103

임재곤

충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103

명세서

청구범위

청구항 1

아래 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A) 32~90 중량%의 폴리프로필렌계 수지; (B) 1~15 중량%의 폴리에틸렌계 수지; (C) 1~20 중량%의 열가소성 탄성체; 및 (D) 1~20 중량%의 무기 충전체를 포함하며, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, (E) 1~5 중량부의 발포제를 더 포함하되, 폴리프로필렌계 수지(A)가, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A1) 30~60 중량%의 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; (A2) 1~15 중량%의 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; 및 (A3) 1~15 중량%의 고무 함유 폴리프로필렌 수지를 포함하며, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지가 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지보다 낮은 용융지수를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)가 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 50~70 g/10분인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)가 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 20~30 g/10분인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)가 반응기에서 직접 생산되는 고무 함유 폴리프로필렌 수지 (reactor made thermoplastic polyolefin; R-TPO)이며, 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 5~15 g/10분인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리에틸렌계 수지(B)가 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 및 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 2.0~5.0 g/10분인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 열가소성 탄성체(C)가 에틸렌과 탄소수 4~8개인 α -올레핀이 공중합된 고무 또는 스티렌-올레핀계 고무이며, 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 0.5~20.0 g/10분인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 열가소성 탄성체(C)가 에틸렌-1-부텐 고무, 에틸렌-부틸렌 고무, 에틸렌-1-헥센 고무, 에틸렌-1-헵텐 고무 및 에틸렌-1-옥텐 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌 고무, 스티렌-이소프렌-스티렌 고무 및 스티렌-부타디

엔 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 무기 충전제(D)가 토탈크(talc), 운모, 규회석, 점토, 탄산칼슘 및 황산바륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 발포제(E)가 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 매트릭스로 한 아조디카본아미드(azodicarbonamide)의 마스터 배치인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여 3 중량부 이하의 내열안정제, 보강제, 충전제, 내후안정제, 대전방지제, 활제, 슬립제, 핵제, 난연제, 안료 및 염료로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(F)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 내열안정제 0.05~0.2 중량부를 더 포함하며, 내열안정제가 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시)히드로실릴네이트), 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시)히드로시나메이트)메탄, 1,3,5-트리메틸-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤젠) 및 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 발포 성형하여 제조되는 폴리프로필렌 수지 발포 성형품.

청구항 13

제12항에 있어서, 0.8 g/cm³ 이하의 밀도, 25 MPa 이상의 굴곡 강도, 1,500 MPa 이상의 굴곡 탄성을 및 100 J/m 이상의 상온 IZOD 내충격강도를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 발포 성형품.

청구항 14

제12항에 있어서, 자동차의 외장재인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 발포 성형품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 자동차 외장재용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그로부터 발포 성형되어 제조되며, 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라,

[0001]

발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수한 자동차 외장재용 발포 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 자동차의 연비 향상 및 이산화탄소 저감을 위하여 자동차의 경량화에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔다. 이와 관련하여, 금속 소재를 대체하기 위한 플라스틱 소재 등 저 비중 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0003] 종래에는 폴리염화비닐(polyvinylchloride)이 도어 트림이나 대시 보드와 같은 자동차 내장재로서 널리 사용되었으나, 폴리염화비닐은 특정 환경에서 유해 물질을 배출하는 문제점이 있어서, 열가소성 폴리올레핀(polyolefin)계의 일종인 폴리프로필렌을 자동차 내장재의 소재로서 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 예를 들어, 대한민국 특허 제1843748호에는 인산 나트륨계 핵제(nucleating agent)를 이용하여 발포 사출 후 외관이 우수한 자동차 내장재용 폴리프로필렌 수지 조성물이 개시되어 있다.
- [0004] 한편, 폴리프로필렌과 같은 저 비중의 플라스틱 소재를 이용하여 다양한 자동차 내장재가 개발되고 있는 반면, 플라스틱 소재를 자동차 외장재에 적용하는 연구는 아직 그 성과가 제한적이다. 예를 들어, 대한민국 특허 제1845448호에는 폴리프로필렌 수지, 섬유강화제 및 발포제를 포함하는 자동차 내외장재용 폴리프로필렌 수지 조성물이 개시되어 있다.
- [0005] 그러나, 발포 플라스틱 소재는 일반적으로 발포 시에 사용된 기체에 의해 부품 도장 후 내수성이 떨어지는 문제가 있다. 예를 들어, 발포 플라스틱으로 제조된 자동차 외장재가 도장 후 일정한 온도 및 습도에 노출되면, 도장 표면에 돌기와 같은 외관 불량 발생하는 경우가 있다.
- [0006] 따라서, 발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수한 자동차 외장재용 폴리프로필렌 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 제1843748호
- (특허문헌 0002) 대한민국 특허 제1845448호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수한 발포 성형품을 제조할 수 있는 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 위 폴리프로필렌 수지 조성물로부터 발포 성형에 의해 제조되는 성형품, 구체적으로는 자동차의 외장재로 사용되기에 적합한 폴리프로필렌 수지 발포 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 위 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구체예에 따라서, 아래 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A) 32~90 중량%의 폴리프로필렌계 수지; (B) 1~15 중량%의 폴리에틸렌계 수지; (C) 1~20 중량%의 열가소성 탄성체; 및 (D) 1~20 중량%의 무기 충전제를 포함하며, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, (E) 1~5 중량부의 발포제를 더 포함하되, 폴리프로필렌계 수지(A)가, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A1) 30~60 중량%의 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; (A2) 1~15 중량%의 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; 및 (A3) 1~15 중량%의 고무 함유 폴리프로필렌 수지를 포함하며, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지가 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지보다 낮은 용융지수를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물이 제공된다.
- [0011] 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)는 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 50~70 g/10분 일 수 있다.

- [0012] 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 20~30 g/10분일 수 있다.
- [0013] 바람직하게는, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)는 반응기에서 직접 생산되는 고무 함유 폴리프로필렌(reactor made thermoplastic polyolefin; R-TPO) 수지이며, 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 5~15 g/10분일 수 있다.
- [0014] 폴리에틸렌계 수지(B)는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene; LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 2.0~5.0 g/10분일 수 있다.
- [0015] 열가소성 탄성체(C)는 에틸렌과 탄소수 4~8개인 α -올레핀이 공중합된 고무 또는 스티렌-올레핀계 고무이며, 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 0.5~20.0 g/10분일 수 있다. 구체적으로, 열가소성 탄성체(C)가 에틸렌-1-부텐 고무, 에틸렌-부틸렌 고무, 에틸렌-1-펜텐 고무, 에틸렌-1-헥센 고무, 에틸렌-1-헵텐 고무 및 에틸렌-1-옥텐 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌 고무, 스티렌-이소프렌-스티렌 고무 및 스티렌-부타디엔 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 무기 충전제(D)는 탈크(talc), 운모, 규회석, 점토, 탄산칼슘 및 황산바륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0017] 발포제(E)는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 매트릭스로 한 아조디카본아미드(azodicarbonamide)의 마스터 배치일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 3 중량부 이하의 내열안정제, 보강재, 충전제, 내후안정제, 대전방지제, 활제, 슬립제, 핵제, 난연제, 안료 및 염료로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(F)를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 구체적으로, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 내열안정제 0.05~0.2 중량부를 더 포함할 수 있으며, 내열안정제가 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시)히드로실릴네이트), 1,3,5-트리메틸-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤젠) 및 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 위 폴리프로필렌 수지 조성물을 발포 성형하여 제조되는 폴리프로필렌 수지 발포 성형품이 제공된다.
- [0021] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 0.8 g/cm³ 이하의 밀도, 25 MPa 이상의 굴곡 강도, 1,500 MPa 이상의 굴곡 탄성율 및 100 J/m 이상의 상온 IZOD 내충격강도를 가질 수 있다.
- [0022] 바람직하게는, 폴리프로필렌 수지 발포 성형품이 자동차 외장재이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수한 발포 성형품을 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 자동차의 외장재 등으로 효과적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 1의 시편을 도장하고 내수성 시험한 후의 표면 상태를 나타내는 사진이다.
- 도 2는 비교예 2의 시편을 도장하고 내수성 시험한 후의 표면 상태를 나타내는 사진이다.
- 도 3은 실시예 1의 시편을 도장한 후 광학현미경으로 스킨 층의 두께를 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 관하여 보다 상세하게 설명한다.

- [0026] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은, 아래 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A) 32~90 중량%의 폴리프로필렌계 수지; (B) 1~15 중량%의 폴리에틸렌계 수지; (C) 1~20 중량%의 열가소성 탄성체; 및 (D) 1~20 중량%의 무기 충전제를 포함하며, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, (E) 1~5 중량부의 발포제를 더 포함하되, 폴리프로필렌계 수지(A)가, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A1) 30~60 중량%의 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; (A2) 1~15 중량%의 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; 및 (A3) 1~15 중량%의 고무 함유 폴리프로필렌 수지를 포함하며, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지가 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지보다 낮은 용융지수를 갖는다.
- [0027] (A) 폴리프로필렌계 수지
- [0028] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물 중의 폴리프로필렌계 수지(A)는, 위 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, (A1) 30~60 중량%의 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; (A2) 1~15 중량%의 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지; 및 (A3) 1~15 중량%의 고무 함유 폴리프로필렌 수지를 포함한다. 여기서, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)보다 낮은 용융지수를 갖는다.
- [0029] 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)는 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 주성분으로서, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 30~60 중량%의 함량으로 포함된다. 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)의 함량이 높을수록 발포 사출을 통해 제조되는 성형품의 외관이 우수하나, 위 범위를 초과하면 도장 후 성형품의 내수성이 떨어지게 되어 바람직하지 않다.
- [0030] 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 50~70 g/10분인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)의 용융지수가 55~65 g/10분일 수 있다. 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)의 용융지수가 이 범위 내일 경우, 균일한 발포체를 얻을 수 있다. 만약, 이 용융지수가 50 g/10분 미만이면, 수지 조성물의 흐름성이 저하되어 성형품의 외관이 불량할 수 있고, 이 용융지수가 70 g/10분을 초과할 경우, 성형품의 기계적 특성이 저하될 수 있다.
- [0031] 또한, 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)는 10~15 중량% 범위의 용제 추출물을 포함할 수 있다. 이때, 용제로는 자일렌이 바람직하다. 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1) 중의 용제 추출물은 5 dl/g 이상, 바람직하게는 5~9 dl/g의 점도를 가질 수 있다.
- [0032] 한편, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물의 블렌딩 시에 각 수지들이 잘 혼합될 수 있도록 하는 역할을 한다. 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 1~15 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)의 함량이 1 중량% 미만이면, 각 수지들이 혼합되는 효과가 미미하며, 15 중량%를 초과하면, 수지 조성물의 가공성과 굴곡 탄성율이 저하될 가능성이 있어 바람직하지 않다.
- [0033] 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 제1 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A1)보다 낮은 용융지수를 갖는다. 구체적으로, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가 20~30 g/10분인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)의 용융지수가 22~28 g/10분일 수 있다. 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)의 용융지수가 이 범위 내일 경우, 균일한 발포체를 얻을 수 있다.
- [0034] 또한, 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 10~15 중량% 범위의 용제 추출물을 포함할 수 있다. 이때, 용제로는 자일렌이 바람직하다. 제2 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(A2)는 5~11 중량%의 에틸렌 함량을 가질 수 있다.
- [0035] 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)는 반응기에서 직접 생산되는 고무 함유 폴리프로필렌(reactor made thermoplastic polyolefin; R-TPO) 수지인 것이 바람직하다. 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)는, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 1~15 중량%의 함량, 바람직하게는 5~15 중량%의 함량으로 포함된다. 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)의 함량이 1 중량% 미만이면, 성형품의 도장 후 표면 외관이 불량하거나 내수성 향상이 충분하지 못할 수 있다. 반면, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)의 함량이 15 중량%를 초과하면, 내충격강도는 개선되지만 굴곡 탄성율이 저하될 수 있다.
- [0036] 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 210℃에서 측정 시 용융지수가

5~15 g/10분일 수 있다. 바람직하게는, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)의 용융지수가 7~13 g/10분일 수 있다. 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)의 용융지수가 5 g/10분 미만이면, 수지 조성물의 흐름성이 저하되어 성형품의 외관이 불량할 수 있고, 이 용융지수가 15 g/10분을 초과할 경우, 성형품의 충격강도 등의 기계적 특성이 저하될 수 있다.

[0037] 또한, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)는 20 중량% 이상, 바람직하게는 20~30 중량%의 용제 추출물을 포함할 수 있다. 이때, 용제로는 자일렌이 바람직하다.

[0038] (B) 폴리에틸렌계 수지

[0039] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리에틸렌계 수지(B)를 포함한다. 이때, 폴리에틸렌계 수지(B)는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene; LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 폴리에틸렌계 수지(B)로는 고밀도 폴리에틸렌이 가장 바람직하다.

[0040] 폴리에틸렌계 수지(B)는, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 1~15 중량%의 함량, 바람직하게는 5~10 중량%의 함량으로 포함된다. 폴리에틸렌계 수지(B)의 함량이 1 중량% 미만이면, 성형품의 도장 후 표면 외관이 불량하거나 내수성 향상이 충분하지 못할 수 있다. 반면, 폴리에틸렌계 수지(B)의 함량이 15 중량%를 초과하면, 폴리프로필렌계 수지(A)와의 상용성이 떨어져서 균일한 압출이 어려울 수 있으며 성형품의 굴곡 탄성율이 저하될 수 있다.

[0041] 폴리에틸렌계 수지(B)는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 2.0~5.0 g/10분일 수 있다. 바람직하게는, 폴리에틸렌계 수지(B)의 용융지수가 2.0~4.0 g/10분일 수 있다. 폴리에틸렌계 수지(B)의 용융지수가 2.0 g/10 미만일 경우, 수지 조성물의 흐름성이 저하되어 성형품의 외관이 불량할 수 있고, 이 용융지수가 5.0 g/10을 초과하면, 발포 시 수지 조성물의 용융장력이 낮아져서 발포 효율이 떨어질 가능성이 있다.

[0042] 폴리에틸렌계 수지(B)는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC)로 측정 시 6.5 이하의 좁은 분자량 분포(molecular weight distribution; MWD)를 갖는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 폴리에틸렌계 수지(B)가 4.0 내지 6.0의 분자량 분포를 갖는다.

[0043] (C) 열가소성 탄성체

[0044] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 열가소성 탄성체(C)를 포함한다. 이때, 열가소성 탄성체(C)는 에틸렌과 탄소수 4~8개인 α -올레핀이 공중합된 고무 또는 스티렌-올레핀계 고무일 수 있다. 구체적으로, 열가소성 탄성체(C)가 에틸렌-1-부텐 고무, 에틸렌-부틸렌 고무, 에틸렌-1-헥센 고무, 에틸렌-1-헵텐 고무 및 에틸렌-1-옥텐 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상 또는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌 고무, 스티렌-이소프렌-스티렌 고무 및 스티렌-부타디엔 고무로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 열가소성 탄성체(C)로는 에틸렌-1-옥텐 고무가 가장 바람직하다.

[0045] 열가소성 탄성체(C)는, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 1~20 중량%의 함량으로 포함된다. 열가소성 탄성체(C)의 함량이 1 중량% 미만이면, 발포 성형체의 충격 강도가 충분하지 못하여, 자동차 외장재로 사용되기에 적합하지 않을 수 있다. 반면, 열가소성 탄성체(C)의 함량이 20 중량%를 초과하면, 발포 성형체의 강성이 떨어져 바람직하지 않다.

[0046] 열가소성 탄성체(C)는 ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 190℃에서 측정 시 용융지수가 0.5~20.0 g/10분일 수 있다. 바람직하게는, 열가소성 탄성체(C)의 용융지수가 0.5~15.0 g/10분일 수 있다. 열가소성 탄성체(C)의 용융지수가 너무 낮으면 성형 불량 또는 플로우 마크(flow mark)와 같은 외관 불량이 발생할 수 있고, 이 용융지수가 너무 높으면 성형품의 충격강도 등의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0047] (D) 무기 충전제

[0048] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 무기 충전제(D)를 포함한다. 무기 충전제(D)는 탭크(talc), 운모, 규회석, 점토, 탄산칼슘 및 황산바륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 무기 충전제(D)로는 탭크가 가장 바람직하다.

[0049] 무기 충전제(D)는, 성분 (A) 내지 (D)의 총 중량을 기준으로, 1~20 중량%의 함량으로 포함된다. 무기 충전제

(D)의 함량이 1 중량% 미만이면, 무기 충전제에 의한 발포 성형체의 물성 향상 및 발포율 상승 효과가 낮아 바람직하지 않다. 반면, 무기 충전제(D)의 함량이 20 중량%를 초과하면, 발포 성형체의 강성은 높아지나, 충격 강도가 급격히 저하되어 자동차 외장재로 사용되기에 적합하지 않다.

[0050] (E) 발포제

[0051] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 발포제(E)를 더 포함한다. 발포제(E)는 위에서 설명한 성분 (A) 내지 (D)와 미리 혼합된 후 사출 성형기의 실린더 내에서 분해되어 탄산가스, 질소 등의 기체를 발생시키는 것으로서, 아조디카본아미드(azodicarbonamide), 디니트로소펜타테트라민(dinitrosopentatetramine), 디니트로소펜타메틸렌테트라민(dinitrosopentamethylenetetramine; DPT), p,p'-옥시비스벤젠술폰하이드라지드(p,p'-oxybisbenzenesulfonylhydrazide; OBSH) 등의 유기계 화학발포제가 바람직하다. 발포제(E)로는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 매트릭스로 한 아조디카본아미드의 마스터 배치가 가장 바람직하다.

[0052] 발포제(E)는, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 1~5 중량부의 함량, 바람직하게는 2~4 중량부의 함량으로 추가된다. 발포제(E)의 함량이 1 중량부 미만이면 충분한 발포 효과를 기대하기 어렵고, 5 중량부를 초과할 경우에는 발포 성형체의 강도 등에 부정적인 영향을 줄 우려가 있으므로 바람직하지 않다.

[0053] (F) 첨가제

[0054] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 통상적인 첨가제(F)를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리프로필렌 수지 조성물은 내열안정제, 보강재, 충전제, 내후안정제, 대전방지제, 활제, 슬립제, 핵제, 난연제, 안료 및 염료 등을 포함할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 이때, 첨가제(F)는, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 3 중량부 이하의 함량으로 첨가될 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물은 그 내열안정성을 증가시키기 위해 내열안정제를 더 포함할 수 있다. 이때, 내열안정제는, 성분 (A) 내지 (D) 100 중량부에 대하여, 0.05~0.2 중량부, 바람직하게는 0.05~0.1 중량부의 함량으로 첨가될 수 있다. 내열안정제의 함량이 0.05 중량부 미만이면, 압출/사출 가공 시 내열성이 떨어져 산화에 의한 발포 효율 저하, 외관 불량 발생할 수 있다. 반면, 내열안정제의 함량이 0.2 중량부를 초과하면, 내열안정제가 용출되거나 제품의 경제성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[0056] 위 내열안정제로는 페놀계 산화방지제, 포스파이트계 산화방지제 등이 이용될 수 있고, 구체적으로 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시)히드로실릴레이트), 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시)히드로시나메이트)메탄, 1,3,5-트리메틸-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤젠) 및 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하는 방법에 특별한 제한은 없으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조방법을 그대로 또는 적절히 변형하여 사용할 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 구성하는 수지 성분(A-C), 무기 충전제(D) 및 필요한 경우 첨가제(F)를 용융 블렌딩한다. 예를 들어, 이 성분들을 필요한 만큼 1축/2축 압출기 등에 투입하여 170~250℃의 온도에서 용융 블렌딩하여 펠렛화한다.

[0059] 이어서, 얻어진 폴리프로필렌 수지 펠렛과 마스터 배치 형태의 발포제(E)를 필요한 만큼 니더(kneader), 롤(roll), 밴버리 믹서(Banbury mixer) 등의 혼련기에 투입한 후 상온에서 드라이(dry) 블렌딩함으로써, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0060] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라서, 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물을 발포 성형하여 제조되는 폴리프로필렌 수지 발포 성형품이 제공된다.

[0061] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물로부터 성형품을 제조하는 방법에 특별한 제한은 없으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 발포 사출 성형, 발포 압출 성형, 발포 프레스 성형 등의 통상적인 방법으로 성형하여 폴리프로필렌 수지 발포 성형품을 제조할 수 있다. 이 중에서 발포 사출 성형이 가장 바람직하다.

[0062] 바람직하게는, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 조성물을 발포 사출 성형하여 발포 성형품을 제조할 수 있다. 이 경우, 발포 사출 성형은 170~250℃의 사출 온도, 10~100℃의 금형 온도, 10~300 mm/초의 사출 속도, 10~200 MPa의 사출 압력 등의 조건에서 수행될 수 있다.

- [0063] 발포 사출 성형기는 일반 사출 성형기와는 달리, 실린더 내부에 용해 및 분산된 기체상의 압력을 유지하기 위한 섷오프 노즐(shut-off nozzle)과 몰드 내부에서 기체가 트랩될 수 있도록 하는 게이트 밸브(gate valve)가 반드시 장착되어야 한다. 그리고 높은 발포율을 위해서는, 실린더와 몰드 간의 압력차이를 크게 하도록 높은 사출 속도가 요구된다.
- [0064] 최근에는 금형 내에서의 발포율을 극대화하기 위하여 금형의 일부가 전진/후퇴할 수 있는 가동형 사출기를 사용하여, 사출 완료 후, 금형의 일부를 후퇴하여 발포시키는 코어-백(core-back) 방법을 이용한다. 이 방법으로 제조되는 발포체는 표면에는 미발포층이 형성되어 외관이 미려하고, 내부에는 균일하면서도 미세한 발포 기공으로 이루어진 고배율의 발포체가 생성되어, 경량성과 강성이 우수하다.
- [0065] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 외관이 미려하고 도장 후의 내수성이 뛰어나며, 0.8 g/cm³ 이하의 밀도, 25 MPa 이상의 굴곡 강도, 1,500 MPa 이상의 굴곡 탄성율 및 100 J/m 이상의 상온 IZOD 내충격강도를 갖는다.
- [0066] 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 발포 표면의 외관이 양호하고, 도장 후 내수성이 우수하므로, 자동차 외장재로서 효과적으로 사용될 수 있다.
- [0067] **실시예**
- [0068] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 아래의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 아래 실시예와 비교예에서 사용된 수지 및 화합물은 다음과 같다.
- [0070] -폴리프로필렌계 수지 A1: 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(용융지수 60 g/10분, 용제 추출물 함량 12 중량%, 용제 추출물 점도 8 dl/g)
- [0071] -폴리프로필렌계 수지 A2: 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 수지(용융지수 25 g/10분; 용제 추출물 함량 10 중량%, 에틸렌 함량 8 중량%)
- [0072] -폴리프로필렌계 수지 A3: R-TPO 수지(용융지수 10 g/10분, 용제 추출물 함량 24 중량%)
- [0073] -폴리에틸렌계 수지 B: 고밀도 폴리에틸렌(용융지수 2.2 g/10분, 수평균 분자량 21,800, 중량평균 분자량 118,000)
- [0074] -열가소성 탄성체 C: 에틸렌-1-옥텐 고무(용융지수 13 g/10분)
- [0075] -무기 충전제 D: 평균 입경 1~2 μm의 미분말 탭크
- [0076] -발포제 E1: 저밀도 폴리에틸렌을 매트릭스로 한 아조디카본아미드 마스터배치
- [0077] -발포제 E2: 중탄산나트륨이 주 성분인 무기계 발포제
- [0078] -첨가제 F: 테트라키스(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)메탄 또는 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트
- [0079] **제조예**
- [0080] 아래 표 1과 같은 종류와 함량(단위: 중량부)의 수지 및 무기 충전제를 이축 스크루 압출기에서 220℃에서 용융 블렌딩하여 펠렛화한 후, TOYO 사출 성형기(형체력: 180톤)를 이용하여 기계적 물성 측정을 위한 시편을 제작하였다.
- [0081] 또한, 위에서 얻은 펠렛과 발포제를 리본 믹서를 이용하여 상온에서 건조 블렌딩한 후 Engel E-MAX 440/180PRO 사출기에서 코어-백(core-back) 방법을 이용하여 발포 사출 성형하여 ASTM 규격의 시편을 제조하였다.

표 1

[0082]	실시예1	비교예1	비교예2	비교예3
폴리프로필렌계 수지(A1)	48	48	62	62
폴리프로필렌계 수지(A2)	10	10	10	10
폴리프로필렌계 수지(A3)	7	7	-	-
폴리에틸렌계 수지(B)	7	7	-	-

열가소성 탄성체(C)	16	16	16	16
무기 충전제(D)	12	12	12	12
발포제(E1)	3	-	-	3
발포제(E2)	-	3	3	-
내열안정제(F)	0.1	0.1	0.1	0.1

[0083] **시험예**

[0084] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리프로필렌 수지의 사출 성형된 시편과 발포 사출 성형된 시편을 아래와 같은 방법으로 시험하였다. 그 결과를 아래 표 2와 표 3에 각각 나타내었다.

[0085] (1) 밀도

[0086] ASTM D 792에 의거하여 측정하였다.

[0087] (2) 용융지수(melt index; g/10분)

[0088] ASTM D1238에 의거하여 2.16 kg 하중으로 230℃에서 폴리프로필렌계 수지의 용융지수를 측정하였고, 2.16 kg 하중으로 190℃에서 폴리에틸렌계 수지와 열가소성 탄성체의 용융지수를 측정하였다.

[0089] (3) 굴곡 탄성율과 굴곡 강도

[0090] ASTM D790에 의거하여 측정하였다. 시편 규격은 12.7 mm × 127 mm × 6.4 mm이며, 시험 조건에서 크로스헤드(crosshead)의 속도는 30 mm/분이었다.

[0091] (4) 아이조드(IZOD) 충격강도

[0092] ASTM D256에 의거하여 상온(23℃) 및 저온(-10℃)에서 측정하였다.

[0093] (5) 도장 내수성

[0094] 발포 시편을 도장한 후 이를 40℃로 유지되는 수조에 10일간 함침시켰다. 시편의 외관 변화를 육안으로 관찰하여, 표면의 상태가 양호하면 ○, 불량하면 ×로 표시하였다.

표 2

	단위	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
밀도	g/cm ³	0.98	0.98	0.98	0.98
굴곡 강도	MPa	41	41	43	43
굴곡 탄성율	MPa	2,150	2,150	2,320	2,320
아이조드 충격강도 (23℃)	J/m	210	210	185	185

표 3

	단위	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
밀도	g/cm ³	0.76	0.75	0.77	0.76
굴곡 강도(유지율, %)	MPa	29 (70.7)	28 (68.3)	30 (69.8)	29 (67.4)
굴곡 탄성율(유지율, %)	MPa	1,630 (75.8)	1,615 (75.1)	1,660 (71.6)	1,640 (70.7)
아이조드 충격강도(23℃) (유지율, %)	J/m	116 (55.2)	112 (53.3)	88 (47.6)	83 (44.9)
도장 후 내수성		○	×	×	△

[0097] 표 1 내지 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)와 폴리에틸렌계 수지(B)를 동시에 함유한 실시예 1의 경우, 이들을 함유하지 않은 비교예 2와 3에 비해 발포 후의 기계적 특성의 유지율이 높았다. 또한, 아조디카본아미드 발포제(E1)를 사용한 실시예 1의 경우, 무기계 발포제(E2)를 사용한 비교예 1에 비해 도장 후 내수성이 양호하였다(도 1 및 도 2 참조).

[0098]

더욱이, 고무 함유 폴리프로필렌 수지(A3)와 폴리에틸렌계 수지(B)를 동시에 함유하고 아조디카본아미드 발포제(E1)를 사용한 실시예 1의 폴리프로필렌 수지 조성물로부터 제조된 발포 성형체는 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 도장 시 스킨 층의 두께가 균일하며(도 3 참조), 도장 후의 내수성이 우수하였다. 따라서, 본 발명의 구체예에 따른 폴리프로필렌 수지 발포 성형품은 자동차의 외장재 등에 효과적으로 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

