

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 23/02
C08F 255/00
C08L 51/04
C08F 291/00
C08L 23/26

(45) 공고일자 1996년07월05일
(11) 공고번호 특1996-0008818

| | | | |
|------------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1988-0015312 | (65) 공개번호 | 특1989-0008240 |
| (22) 출원일자 | 1988년11월21일 | (43) 공개일자 | 1989년07월10일 |
| (30) 우선권주장 | 62-294750 1987년11월20일 일본(JP) 스미또모가가꾸고오교 가부시끼가이샤 모리 히데오 1996년07월05일 | | |

(72) 발명자
 도요시마 요시끼
 일본국 이찌하라시 시이즈 832-4
 오까다 미쓰유키
 일본국 이찌하라시 유스다이니시 1쵸메 9
 후지이 다께시
 일본국 지바켄 기미쓰군 소데가우라마찌 구보따 2848-19
 야마구찌 겐따로
 일본국 이찌하라시 유스다이니시 1쵸메 9
 쓰지 미쓰지
 일본국 이찌하라시 유스다이니시 1쵸메 9
 시노나가 히데오
 일본국 찌바시 히가시테라야마쵸 285-172
 박해선

심사관 : 이구봉 (책자공보 제4534호)

(54) 변성 폴리올레핀 수지 조성물, 및 도장된 상기 조성물 성형체

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

변성 폴리올레핀 수지 조성물, 및 도장된 상기 조성물 성형체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 불포화 카르복실산 또는 그의 유도체 또는 불포화 에폭시 단량체에 의해서 변성된 폴리올레핀 수지 조성물에 관한 것이다.

폴리프로필렌이나 폴리에틸렌에 의해 대표되는 폴리올레핀 수지는, 여러가지의 우수한 물리적 성질, 화학적 성질, 기계적 성질, 성형 가공성을 가지고 있고, 또 가격이 저렴한 것과 더불어서 수많은 산업분야에서 넓게 사용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀 수지는 비극성이므로 금속, 유리, 극성 고분자 재료 등과의 접착성 및 친화성이 부족하고, 이들 각종 기재와의 복합화가 곤란하다. 이 때문에, 종래로 부터 폴리올레핀 수지를, 예를들면 아크릴산이나 무수말레산 등의 불포화 카르복실산 또는 그의 유도체를 사용해서, 그라프트 변성함으로써 극성기를 도입하여 개질하는 것은 잘 알려져 있고, 넓게 일반적으로 실시되고 있다.

그러나, 종래의 방법에서는 불포화 카르복실산 또는 그의 유도체의 그라프트 효율이 낮기 때문에 잔존 미반응 단량체가 많고, 나아가서는 폴리올레핀수지의 그라프트 전후의 유동성(용융유속)의 변화가 크고, 결과로서 그라프트 변성물의 물성의 저하라는 결점을 가지고 있다.

그래서, 특개소 55-50040호 공보에는, 고무를 첨가하는 방법, 특개소 53-1291호 공보에는, 제3차 알킬기 혹은 제2차 알킬기를 갖는 방향족 탄화수소, 또는 3개 이상의 제1차 알킬기를 갖는 방향족 탄화수소의 공존하에서 혼련하는 방법, 및 특개소 52-93495호 공보에는 폴리알킬벤젠의 공존하에서 라디칼 반응을 행하는 방법 등이 제안되고 있다.

그러나, 이 특개소 55-50040호 공보에는 기재한 방법에서는 그래프트량(부가량)의 향상은 인지되나, 그래프트 단량체 및 라디칼 발생제를 분할첨가하여, 반응시간을 길게 필요로 하기 때문에, 경제성, 채산성에 문제가 있을 뿐만 아니라, 그래프트 변성후의 유동성(용융유속)이 대폭적으로 상승한다는 결점을 가지고 있다. 또, 특개소 53-1291호 공보에 기재된 방법에서는 에틸렌을 주체로 하는 가교형의 폴리올레핀에서는 그 효과가 인지되나, 프로필렌을 주체로 하는 분해형의 폴리올레핀에는 그 효과가 명확하게 되어 있지않고, 큰 개량효과는 기대되지 않는다.

나아가서, 특개소 52-93495호 공보에 기재된 방법에서는 그래프트량의 향상은 인지되나, 그래프트 변성후의 유동성(용융유속)의 변화에 대해서는 명확하게 되어 있지 않고 큰 개량효과를 기대되지 않을 뿐만 아니라, 특히 용융 혼련법에서는 폴리알킬벤젠의 비점이 높기 때문에 중합체중에 잔존하기 쉽다는 결점을 가지고 있다.

또, 특개소 46-1679호 공보(미합중국 특허 제3708,555호)에는 무수말레인산과 스티렌과의 혼합물을 폴리올레핀 수지 또는 고무와 반응시키는 것이 제안되고 있다. 그러나, 무수말레인산에 대한 스티렌의 사용비율이 많고, 또한, 라디칼 개시제를 사용하지 않기 때문에, 무수말레인산의 그래프트량이 적고, 또, 무수말레인산의 미반응물이 많이 함유되기 때문에 기계적 강도가 낮을 뿐만 아니라, 접착, 도장성 등이 불량해서 실용에 제공할 수 있는 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 수득할 수 없다.

본 발명의 목적으로 하는 바는, 특정의 비율로 불포화 방향족 단량체를 공존시킨 용융 혼련법에 의해서 불포화 카르복실산 또는 그의 유도체 혹은 불포화 에폭시 단량체의 그래프트량이 많고, 또한, 그래프트 변성 전후의 유동성(용융유속) 변화가 작고, 또한 물성 및, 접착성, 도장성의 우수한 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 제공함에 있다.

본 발명자들은, 폴리올레핀 수지와 불포화 카르복실산 또는 그 유도체 혹은 불포화 에폭시 단량체를 용융혼련하는 방법에 대하여 여러가지로 검토한 결과, 특정 비율의 고품고무 및 불포화 방향족 단량체를 공존시켜서 그래프트 변성함으로써, 그래프트량이 많고, 또한, 그래프트 변성 전후의 유동성(용융유속) 변화가 적고, 물성 및, 접착성, 도장성이 우수한 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 발견하여, 본 발명에 도달하였다.

즉 본 발명은, 용융유속이 0.05~60g/10분의 폴리올레핀 수지(A) 40~99 중량% 및 수평균 분자량이 10,000~200,000의 고품고무(B) 60~1중량%로서 이루어지는 혼합물 100중량부에 대하여, 불포화 카르복실산, 그 유도체 및 불포화 에폭시 단량체로부터 선택된 적어도 1종의 화합물(C), 0.1~5중량부, 불포화 방향족 단량체(D) 0.1~5중량부 및 라디칼 개시제(E) 0.01~2중량부이며, 또한 (C)/(D)의 물비가 1/0.1~1/1 미만인 수지 조성물을 용융혼련해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 변성 폴리올레핀 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 사용되는 용융유속이 0.05~60g/10분의 폴리올레핀 수지(A)로서는, 예를들면 저밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 결정성 폴리프로필렌, 결정성 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 결정성 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 폴리부텐-1, 프로필렌-부텐-1 공중합체, 폴리-4-에틸펜텐-1, 프로필렌-4-에틸펜텐-1 공중합체, 프로필렌-에틸렌-부텐-1 3원 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산 에틸 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산 부틸 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산 또는 그 부분 금속염 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산-(메타) 아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-스티렌 공중합체 등 각종 올레핀 단독 중합체 및 공중합체가 사용된다. 또 이러한 폴리올레핀 수지는 2종류 이상의 것을 혼합해서 사용할 수도 있다.

또 폴리올레핀 수지(A)의 용융유속은 0.05~60g/10분, 바람직하기는 0.1~50g/10분이나, 수득되는 변성 폴리올레핀 조성물의 용융유속으로서, 0.1~100g/10분이 되도록 선택할 필요가 있다.

이 때문에, 더욱 바람직한 용융유속은, 분해형의 폴리올레핀 수지인 결정성 폴리프로필렌, 결정성 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 결정성 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 폴리-부텐-1, 폴리-4-에틸펜텐-1 등에서 0.1~40g/10분이며, 가교형의 폴리올레핀 수지인 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-(메타) 아크릴산 에스테르계 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올계 공중합체 등에서 1~50g/10분이다.

여기에서, 용융유속은 ASTM D 1238에 준거하여, 폴리프로필렌계 수지는 230℃, 2.16Kg, 폴리에틸렌계 수지 및 폴리부텐-1계 수지는 190℃, 2.16Kg 및 폴리-4-에틸펜텐-1계 수지는 260℃, 5Kg의 조건에서 측정된 것이다.

이, 폴리올레핀 수지(A)의 용융유속이 0.05g/10분 미만에서는 유동성이 작아져서 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 제조가 곤란하다. 또 60g/10분을 초과하면 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 기계적 성질등의 저하를 초래하여 바람직하지 않다. 본 발명에 있어서, 폴리올레핀 수지(A)의 수평균 분자량은, 바람직하기는 7,000~800,000, 더욱 바람직하기는 10,000~700,000이다.

본 발명에서 사용되는 폴리올레핀 수지(A)중의 폴리프로필렌에는, 프로필렌의 단일 중합체 외에 제1공정에서 프로필렌, 제2공정에서 예를들면 에틸렌과 프로필렌, 부텐-1 등의 α -올레핀을 공중합시킨 블록 공중합체 또는 프로필렌과 에틸렌, 부텐-1 등의 α -올레핀을 공중합시킨 랜덤 공중합체 등을 포함한다.

프로필렌의 단일 중합체, 블록 혹은 랜덤 공중합체는, 예를들면, 통상 지글러 나타형 촉매로 불리우는 3염화티탄 및 알킬알루미늄 화합물과의 조합 촉매의 존재하에 반응시켜서 수득할 수가 있다.

중합은 0~300℃까지에 걸쳐서 실시할 수가 있다. 그러나 프로필렌 등의 α -올레핀의 고입체 규칙성 중합에 있어서는 100℃ 이상에서는 고도로 입체 규칙성을 갖는 중합체가 수득될 수 없는 등의 이유

에 의해서 통상 0~100℃의 범위에서 행하는 것이 적합하다.

중합 압력에 관해서는 특히 제한은 없으나, 공업적이고 또한 경제적이라는 점에서 3~100기압 정도의 압력이 바람직하다.

중합법은 연속적이거나 배치식 어떠한 것이라도 가능하다. 중합법으로서는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄과 같은 불활성 탄화수소 용매에 의한 슬러리 중합, 생성되는 중합체가 이 불활성 탄화수소 용매에 용해되어 있는 상태에서 중합하는 용매 중합, 무용매에 의한 액화 단량체 주에서의 과상 중합, 가스상 단량체 중에서의 기상중합이 가능하다.

중합체의 분자량을 조절하기 위해서, 수소 등의 연쇄이동제를 첨가하는 것도 가능하다.

본 발명에서 사용하는 폴리프로필렌은 이소특이성(isospecific) 지글러 나타 촉매를 사용해서 제조할 수가 있다. 사용하는 촉매는 이소특이성(Isospecificity)가 높은 것이 바람직하다.

적합하게 사용되는 촉매는, 그 전이금속 촉매 성분이 층상의 결정 구조를 갖는 3염화티탄 또는 마그네슘 화합물과 티탄 화합물과의 복합고체 화합물이며, 그의 전형 금속성분이 유기알루미늄 화합물이다. 촉매는 제3성분으로서 공지의 전자 공여성 화합물을 함유할 수가 있다.

3염화티탄은 4염화티탄을 여러가지의 환원제에 의해서 환원함으로써 제조된 것을 사용할 수가 있다. 환원제로서는, 알루미늄, 티탄 등의 금속, 수소, 유기금속 화합물 등이 알려져 있다. 금속환원에 의해서 제조된 3염화티탄으로서 대표적인 것은, 4염화티탄을 금속 알루미늄에 의해 환원하여, 그후 불일, 진동밀 등의 장치중에서 분쇄하는 것에 의해서 활성화된 알루미늄의 염화물을 함유하는 3염화티탄 조성물(TiCl₃ AA)이다. 이소 특이성, 중합활성 및/또는 입자성상을 향상시킬 목적으로, 분쇄시에 에테르, 케톤, 에스테르, 염화알루미늄, 4염화티탄등으로부터 선택된 화합물을 공존시킬 수도 있다.

본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물이 특히 내열성, 강성, 손상성 등이 요구되는 용도에 사용되는 경우, 폴리프로필렌은 프로필렌의 단일 중합체 및 블록 공중합체의 제1공정에서 중합된 제1세그먼트인 단일 중합체 부분의 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율이 0.970 이상이며, 또한 헵탄 가용부의 함유량이 5.0중량% 이하이며, 또한 20℃ 크실렌 가용부의 함유량이 2.0중량% 이하인 고결정성 폴리프로필렌을 사용함이 바람직하다.

여기서 말하는 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율, 비등 헵탄 가용부의 함유량 및 20℃의 크실렌에 가용한 중합체의 함유량은 다음과 같이 결정된다.

폴리프로필렌 5g을 비등 크실렌 500ml에 완전히 용해시킨 후, 20℃로 강온하여 4시간 방치한다. 그후 이것을 여과하여, 20℃ 크실렌불용부를 분리한다. 여과액을 농축, 건조해서 크실렌을 증발시켜서, 다시 감압하 60℃에서 건조하여, 20℃의 크실렌에 가용한 중합체를 수득한다. 이 건조중량을 넣어 샘플 중량으로 제한 수치를 백분율로 표현한 것이 20℃ 크실렌 가용부의 함유량이다. 20℃ 크실렌 불용부는 건조된 후, 비등 n-헵탄으로 8시간 속슬레(Soxtlet) 추출된다. 이 추출 잔사를 비등 헵탄 불용부라고 칭하여, 이 건조 중량을 넣고 샘플 중량(5g)에서 감한 수치를 넣어 샘플 중량으로 제한 수치를 백분율로 표현한 것이, 비등 헵탄 가용부의 함유량이다.

이소택틱·펜타드 분율은 문헌[A. Zambelli등, *Macromolecules* 6, 925(1973)]에 발표되어 있는 방법, 즉 ¹³C-NMR을 사용해서 측정되는 폴리프로필렌 분자쇄중의 펜타드 단위에서의 이소택틱 연쇄, 다시말하면 프로필렌 단량체 단위가 5개 연속해서 메조 결합한 연쇄의 중심에 있는 프로필렌 단량체 단위의 분율이다. 단, NMR 흡수 피이크의 귀속에 관해서는, 그후 발간된 문헌[*Macromolecules* 8, 687(1975)]에 의거하여 행하는 것이다.

구체적으로는 ¹³C-NMR 스펙트럼의 메틸 탄소 영역의 전흡수 피이크중의 mmmm 피이크의 면적분율로서 이소택틱·펜타드 분율을 측정한다. 이 방법에 의해 영국 내셔널 피지칼 라보레토리(NATIONAL PHYSICAL LABORATORY)의 NPL 표준물질 [CRM No. M 19-14 Polypropylene PP/MWD/2]의 이소택틱·펜타드 분율을 측정하였던 바, 0.944였다.

이 고결정성 폴리프로필렌은 예를들면 특개소 60-28405호, 동 60-228504호, 동 61-218606호, 동 61-287917호 공보등에 예시한 방법으로 제조하는 것이 가능하다.

본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물이 내충격성이 요구되는 용도에 사용될 경우, 폴리프로필렌은 제1공정에서 중합된 제1세그먼트인 프로필렌의 단일 중합체부분과 제2공정에서 중합된 제2세그먼트인 에틸렌과 프로필렌, 부텐-1 등의 α-올레핀을 공중합시킨 프로필렌 블록 공중합체를 사용함이 바람직하다.

프로필렌 블록 공중합체는 슬러리 중합법 및 기상 중합법에 의해서 제조가 가능하다. 특히 높은 내충격성이 요구되는 용도에 사용될 경우, 제2세그먼트량을 많게 하는 것이 필요하며 기상 중합법에 의해서 적합하게 제조된다.

이 기상 중합법에 의한 고내충격성은 폴리프로필렌은, 예를들면 특개소 61-287917호 공보에 예시한 방법으로 제조하는 것이 가능하다.

프로필렌 블록 공중합체에 있어서 제1공정에서 중합된 프로필렌 단일 중합체 부분은, 프로필렌 단독 중합체라도, 프로필렌과 이 공정에서 생성되는 중합체중의 함량이 0~6몰%, 바람직하기는 0~3몰%인 에틸렌이거나 탄소수 4~6의 α-올레핀과의 공중합체라도 좋다. 제2공정에서 중합된 제2세그먼트인 공중합체부분은 에틸렌으로 단독으로 중합하든가 혹은 이 공정에서 생성되는 중합체중의 에틸렌 함량이 10몰% 이상, 바람직하기는 20~70몰%인 에틸렌과 프로필렌 혹은 더우기 탄소수 4 내지 6의 α-올레핀과의 공중합체인 것이 바람직하다. 제2공정에서 생성하는 중합체는 전중합량에 대하여 10~95 중량%이다.

슬러리 중합법에서는 제2세그먼트량은 10~30중량%, 기상 중합법에서는 10~95중량%, 바람직하기는 20~80중량부%, 더욱 바람직하기는 30~70중량%의 범위에서 적합하게 제조된다.

기상 중합법에 있어서 또한, 제2세그먼트량이 많은 프로필렌 블록 공중합체는 특원소 62-256015호에 예시한 방법으로 제조가 가능하며, 초고내충격성이 요구되는 용도에 적합하게 사용된다.

제2세그먼트의 135℃ 테트라인 용매중에서 극한점도는, 제조시의 생산성, 중합체의 파우더성상 혹은 제1세그먼트의 극한점도에 의해서 변경할 필요가 있으나, 슬러리 중합법에서는 대개 3~8dl/g이며 기상 중합법에서는 1~5dl/g이다.

본 발명에 사용되는 수평균분자량이 10,000~200,000의 고히고무(B)로서는, 예를들면, 천연고무, 시스 또는 트랜스-1, 4-폴리부타디엔 고무, 1,2-폴리부타디엔고무, 이소프렌고무, 클로로프렌고무, 스티렌-부타디엔렌덤 공중합체 고무, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체고무, 수소화 스티렌-부타디엔 공중합체고무, 스티렌-아크릴로니트릴고무, 이소부틸렌고무, 이소부틸렌-아크릴산 에스테르 공중합체고무, 에틸렌- α 올레핀 공중합체고무, 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체고무등이 있다.

그중에서도 수평균 분자량이 10,000~100,000이며, 또한, 에틸렌 함유량이 15~85중량%, 바람직하기는 40~80중량%인 에틸렌- α 올레핀 공중합체 고무가 바람직하다. α 올레핀으로는, 예를들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-올텐 등이 있고, 이들을 혼합해서 사용하는 것도 가능하다. 또, 소량(중량% 이하)의 비공역디엔을 함유하여도 좋다. 이 고히고무(B)의 수평균 분자량이 200,000을 초과하면 폴리올레핀 수지(A)로의 분산이 불량해져서, 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 물성저하가 커지는 등의 문제가 있다. 또, 10,000 미만에서는 용융혼련할때의 압출기로 공급할때의 취급이 곤란하거나, 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 가공성 및 물성이 나쁘다.

또한, 공중합체 고무의 수평균 분자량은, 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정할 수가 있고, 이하에 나타내는 조건으로 행하였다.

GPC : Waters사제 150C형

컬럼 : 소와덴끼고(주) 제Shodex 80MA

샘플량 : 300 μ l (중합체 농도 0.2중량%)

유량 : 1ml/분

온도 : 135℃

용매 : 트리클로로벤젠

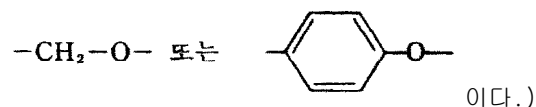
수평균 분자량이 계산을 위한 검량선은 도요소오다(주)제의 표준 폴리스티렌을 사용하여, 상법에 의해 작성한다. 또, 데이터처리는 도요소오다(주)제 데이터 프로세서-C β -8 모델 III을 사용한다.

본 발명에 사용되는 불포화 카르복실산, 그 유도체 및 불포화 에폭시 단량체에서 선택된 적어도 1종의 화합물(C)의 불포화 카르복실산으로서, 예를들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 이타코닉산, 시트라코닉산, 하이믹산, 비시클로(2,2,2) 옥타-5-엔-2,3-디카르복실산, 4-메틸시클로헥사-4-엔-1,2 디카르복실산, 1,2,3,4,5,8,9,10-옥타히드로나프탈렌-2,3-디카르복실산, 비시클로(2,2,1) 옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산, 7-옥사비시클로(2,2,1) 헵타-5-엔-2,3-디카르복실산등이 있고, 또 불포화 카르복실산의 유도체로서는 산무수물, 에스테르, 아마이드, 아마이드 및 금속염이 있으며, 예를 들면 무수말레인산, 무수이타코닉산, 무수시트라코닉산, 무수하이믹산, 말레인산모노에틸에스테르, 프마르산모노에틸에스테르, 이타코닉산모노에틸에스테르, 프마르산모노에틸에스테르, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 말레인산모노아미드, 말레인산디아미드, 말레인산-N-모노에틸아미드, 말레인산-N,N-디에틸아미드 말레인산-N-모노부틸아미드, 말레인산-N,N-디부틸아미드, 프마르산모노아미드, 프마르산디아미드, 프마르산-N-모노에틸아미드, 프마르산-N,N-디에틸아미드, 프마르산-N-모노부틸아미드, 프마르산-N,N-디부틸아미드, 말레이아미드, N-부틸말레이아미드, N-페닐말레이아미드, 아크릴산나트륨, 메타크릴산나트륨, 아크릴산칼륨, 메타크릴산칼륨 등이 예시된다.

또한, 불포화 에폭시 단량체로서는, 예를들면 하기 일반식(1), (2)에서 표시되는 것과 같은 불포화 글리시딜 에스테르류, 불포화 글리시딜 에테르류를 들수 있다.



(R은 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 탄소수 2 내지 18의 탄화수소기이고, R'은 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 탄소수 2 내지 18의 탄화수소기이며, X는



구체적으로는, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 이타코닉산 글리시딜에스테르, 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, 스티렌-p-글리시딜에테르 등이 예시된다.

이러한 불포화 카르복실산 또는 그 유도체 혹은 불포화 에폭시 단량체는 2종류 이상의 것을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이러한 것중, 무수말레이산, 글리시딜아크릴레이트 또는 글리시딜메타크릴레이트를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 사용되는 불포화 방향족 단량체(D)로서는, 스티렌이 가장 바람직하나, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 디비닐벤젠 등을 사용할 수가 있고, 이들을 혼합사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 사용되는 라디칼 개시제(E)로서는, 공지의 것이 사용될 수 있다. 예를들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸발레토니트릴) 등의 아조계 화합물, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸시클로헥사논퍼옥사이드, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 디 t-부틸퍼옥사이드, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)프로필렌벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 라우로일퍼옥사이드, 3,5,3-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디 t-부틸퍼옥시이소프탈레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시말레산, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 폴리스티렌퍼옥사이드 등 각종 유기 과산화물을 들 수 있다.

본 발명의 변성 중합체 조성물에 있어서, 각 성분의 배합량으로서, 폴리올레핀 수지(A) 40~99중량%, 바람직하게는 40~95중량%, 더욱 바람직하게는 40~75중량% 및 고휘고무(B) 60~1중량%, 바람직하게는 60~5중량% 더욱 바람직하게는 60~25중량%로서 구성되는 혼합물 100중량부에 대해서, 불포화 카르복실산, 그 유도체 및 불포화 에폭시 단량체로부터 선택된 적어도 1종의 화합물(C) 0.1~5중량부, 바람직하게는 0.2~3중량부, 불포화 방향족 단량체(D) 0.1~5중량부, 바람직하게는 0.2~3중량부 및 라디칼 개시제(E) 0.01~2중량부, 바람직하게는 0.02~1중량부이며, 또한 (C)/(D)의 몰비가 1/0.1~1/1 미만의 범위이다.

여기에서 (B)의 첨가량이 60중량%를 초과하면 본 발명에 의한 중합 조성물이 본래 가지고 있는 뛰어난 기계적 성질들이 손상되며, 1중량% 미만에서는 본 발명에 의한 개질효과가 충분히 발휘되지 못한다.

또 성분(C)의 첨가량이 0.1중량부 미만에서는 별 개량효과가 없고, 5중량부를 넘으면 개질 효과가 포화에 달하며, 그 이상의 현저한 효과가 발휘되지 않을 뿐만 아니라, 미반응물질로서 중합체에 많이 잔존하기 때문에 취기, 접착성 저하 및 성형가공기의 부식등으로 실용상 바람직하지 못하다.

또한, 성분(D)의 첨가량이 0.01중량부 미만에서는 별 개량효과가 없고, 5중량부를 넘으면 그 이상의 현저한 효과가 발휘되지 않는다.

그리고, 성분(E)의 첨가량이 0.01중량부 미만에서는 성분(B)의 그래프트 반응율이 낮고, 성분(B)의 미반응물이 중합체중에 많이 잔존하여, 실용상 바람직하지 못하며 2중량%를 넘으면, 성분(C)의 그래프트 반응에 대하여 그 이상의 현저한 효과가 발휘되지 못하고, 폴리올레핀 수지의 분해 혹은 가교가 커지며, 유동성(용융유속)의 변화가 커서 실용상 바람직하지 못하다.

또 (C)/(D)의 몰비가 1/0.1이면 (C)성분의 그래프트량 효과가 적고, 용융유속의 변화가 커서, 본 발명의 목적인 실용상 바람직한 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻을 수가 없고, 1/1 이상이면 접착·도장성이 떨어지므로 실용적인 변성 폴리올레핀 수지 조성물이 되지 못한다.

이와 같이 하여 얻어진 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 0.1~100g/10분, 바람직하게는 0.5~50g/10분 더욱 바람직하게는 1~20g/10분이다.

본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 제조방법은, 폴리올레핀 수지(A), 고휘고무(B), 불포화 카르복실산, 그 유도체 및 불포화 에폭시 단량체로부터 선택된 최소한 1종의 화합물(C), 불포화 방향족 단량체(D), 및 라디칼 개시제(E)의 공존하에서, 150~300°C, 바람직하게는 190~280°C의 온도, 그리고 0.3~10분, 바람직하게는 0.5~5분의 체류시간으로 압출기, 벤버리믹서, 니더 등으로 용융혼련을 할 수가 있다. 공업적으로는 1축 또는 2축 압출기로, 밴딩구부분을 진공상태로 유지하고, 미반응성분(C), (D), (E) 및 그 올리고머, 분해물 등의 부반응 생성물을 제거하면서, 연속적으로 제조하는 방법이 유리하다. 또, 반응분위기는 공기중에서도 가능하지만, 질소나 2산화탄소 따위의 불활성 가스중에서 하는 것이 좋다. 또한, 얻어진 변성 폴리올레핀 수지 조성물에 포함되는 미량의 미반응 성분 및 부반응 생성물을 다시 제거하기 위해서는, 60°C 이상의 온도에서 가열처리, 용제추출 및 용융하에서의 진공처리 등을 할 수 있다.

또, 본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물에 대하여, 필요에 따라 산화방지제, 열안정제, 광안정제, 조영제, 활제, 대전방지제, 무기 또는 유기계 충전제, 무기 또는 유기계 착색제, 방청제, 가교제, 발포제, 활제, 가스제, 형광제, 표면 평활제, 표면 광택개량제 등 각종의 첨가제를 제조과정중 혹은 그후의 가공공정에서 첨가할 수가 있다.

이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물은 하도제(프라이머)를 도포하지 않고, 우레탄계의 상도 도료가 도장가능하게 된다.

폴리올레핀은 무극성 때문에, 도장할때 하도제를 필요로 하나, 본 발명에서는 변성에 의하여 부여된 극성기에 의해서, 하도제가 불필요하게 된다.

본 발명에 사용되는 우레탄계 도료로서는, 아크릴우레탄, 폴리에스테르 우레탄, 변성 우레탄 등을 들 수 있다.

또, 본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물은, 단독 또는 특정 산화마그네슘 또한 미변성의 폴리올

레핀 수지를 배합하므로써, 접착성 수지 조성물로 하여, 금속을 위시하여 각종 무기재료 등, 각종 기재의 피복제, 바인더, 적층접착제로서 널리 사용될 수 있다.

또, 중합체 합금에 대한 적용도 가능하다. 폴리올레핀 수지, 특히 폴리프로필렌은 일반용 수지로서 필름, 가전 용도 등에 많이 사용되며, 또한 고무, 필터 등의 복합화에 의하여 범퍼등 자동차 용도에 도 널리 사용되는 경향에 있다.

최근, 엔지니어링 플라스틱과의 합금화에 의해서, 더욱 고성능, 고기능화의 요구가 높아지고, 시장의 다양화하는 요구에 대응하기 위하여 여러가지 방법으로 개량, 개질의 검토가 거듭되고 있다. 그래서, 폴리프로필렌과 엔지니어링 플라스틱의 합금화를 위하여는 폴리프로필렌 본래의 뛰어난 물성을 유지하면서, 극성기의 도입을 도모할 필요가 있다. 이러한 관점에서, 본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물은 엔지니어링 플라스틱과의 반응성 및 상용성에 뛰어난과 동시에, 폴리올레핀의 우수한 물성을 보유한다는 점에서, 엔지니어링 플라스틱과 폴리프로필렌과의 합금화에 사용할 수가 있다.

또 본 발명의 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여, 공지의 가공기술을 적용하므로써, 우수한 접착성을 가지는 피복제, 적층제, 강화수지 등, 각종 복합재료를 제조할 수가 있다. 예를들면, 피복체나 적층체의 제조에 있어서는, 유동 침지법, 정전 도장법, 용사법 등의 분해도장법, 용액도장법, 압출코팅법, 드라이아미네이트법, 가열압착법, 인시트성형법, 또한 이들의 조합 등의 그 목적에 따라서 적용된다. 또, 압출성형법이나 사출성형법 등에 의하여, 충전제 강화수지나 섬유강화수지등을 제조할 수가 있다.

[실시예]

이하에서 본 발명을 실시예에 의거해서 설명하며, 본 발명은 이에만 한정되는 것은 아니다.

다음에 실시예에 있어서의 물성치의 측정법을 다음에 표시한다.

(1) 용융유속

JIS K 6758에 규정된 방법에 의거한다. 측정 온도는 230℃ 이며 하중은 별도설명이 없는 한 2.16Kg 로 측정한다(ASTM D 1238과 같다).

(2) 굽힘시험

JIS K 7203에 규정된 방법에 의거한다. 시험편의 두께는 3.2mm이며, 스패의 길이 50mm, 하중속도 1.5mm/분의 조건에서 굽힘 탄성을 및 굽힘 강도를 평가한다. 측정 온도는 별도 설명이 없는 한 23℃ 이다. 그 이외의 온도의 경우는 소정 온도의 항온조에서 30분간 상태조정을 한 후에 측정을 한다.

(3) 무수말레인산 및 그리시딜메타아크릴레이트의 함량

변성 폴리프로필렌(A)의 무수말레인산 함량은, 시료의 소량을 가열크실렌에 용해시키고 무수아세톤으로 침전시키므로써 정제한 다음, 재차 크실렌용액으로 만들고, 페놀프탈레인을 지시약에 사용해서 가온하(110~120℃)에, NaOH 메탄올 용액으로 적정해서 구한다.

그리시딜 메타크릴레이트의 함량은 우선 크실렌메탄올염산 용액으로 에톡시를 개환시켜 과잉의 염산을, 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 가온하(110~120℃)에서 NaOCH₃ 메탄올용액으로 역적정하여 구한다.

(4) 에틸렌 함량

프레스시트를 제작하여, 측정된 적외흡수 스펙트럼에 나타나는 메틸(-CH₃) 및 메틸렌(-CH₂-)의 특성 흡수의 흡광도를 사용하여, 검량선법에 의해 구하였다.

(5) 도막 초기 밀착도

1,1,1-트리클로로에탄 증기(74℃)중에서 30초간, 표면 세척하여 상온 건조후, 직접 우레탄계도료(닛뎅비 케미컬사제, 콜렉션 #101)를 분무 도장하고, 120℃의 오븐중에서 30분간 소착 마감작업을 하였다.

상기의 도장 샘플 도막에 면도칼날로 2mm각의 바둑눈 100개(10종×10횡)을 파고, 그 위에 24mm폭이 셀로테이프[®] (니찌방 주식회사제)는 손가락으로 압착한 다음, 그 단면을 찢어서 일시에 벗기었을때에 잔존한 바둑눈의 수를 잔율(%)로서 평가하였다.

실용적으로는 95% 이상의 잔율이 필요하다. 측정용 시험면으로서 3.5온스의 닛세이 수지공업(주) 제 스크류인라인형 사출성형기를 사용하여 150mm×90mm×2mm의 플레이트를 성형해서 사용한다.

상기 물성 평가용 시험편은, 특별히 설명이 없는 한 다음 사출성형 조건하에서 제작한다. 조성물은 열풍건조기로 120℃에서 2시간 건조후, 도오시바 기계(주)제 IS-150E-V형 사출성형기를 사용하여 성형온도 240℃, 금형 냉각온도 70℃, 사출시간 15초, 냉각시간 30초로 사출성형을 행한다.

[실시예 1]

폴리올레핀 수지(A)로서 용융유속이 3g/10분, 에틸렌 함량 9.7중량%의 결정성 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(A-1) 70중량% 및 고휘고무(B)로서, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무(B-1, 수평균 분자량 : 55,000, 에틸렌 함유량 : 78중량%) 30중량%로서되는 혼합물 100중량부에 대하여, 무수말레인산(C) 1.5중량부, 스티렌(D) 0.5중량부, 라디칼 개시제(E)로서 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠[상쟁화공(주)제 산페록스[®]-TN 1.3] 0.08중량부 및 안정제인 일가녹스[®] 1010(치바가이기사제) 0.1중량부를 헨셀믹서로 균일하게 혼합한 후, 120mmφ 2축 압출기로 온도 270℃, 평균 체류시간 0.8분에서 용해 혼련하며 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻었다. 이 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용용

유속은 4.5중량부이며, 무수말레산의 함유량은 0.59중량% 였다.

그 결과를 표 1에 나타낸다.

[실시에 2,3]

실시에 1에서 폴리올레핀 수지(A)와 고휘고무(B)의 혼합 비율을 제1표에 표시한 비율로 한 것 이외는 실시예 1의 방법을 반복한다.

이 결과는 제1표에 표시한 바와 같다.

[비교예 1]

실시에 1에서 고휘고무(B)를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1의 방법을 반복한다.

이 결과는 표 1에 표시한 바와 같다.

[실시에 4]

폴리올레핀 수지(A)로서 용융유속이 1.5g/10분의 결정성 폴리프로필렌(A-2)를 사용하고, 또, 라디칼 개시제(E)의 첨가량을 0.048중량부로 한 것 이외는 실시예 1~3의 방법을 반복한다. 이 결과를 표 1에 표시한 바와 같다.

[비교예 2,3]

실시에 4에서 고휘고무(B)를 사용하지 않은 경우 및 스티렌(D)를 사용하지 않은 경우 이외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 1에 표시한 바와 같다.

[비교예 4]

실시에 4에서, 라디칼 개시제(E)를 사용하지 않은 것 이외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는, 제1도에 도시한 바와 같다.

[비교예 5]

실시에 4에서, 라디칼 개시제(E)를 사용하지 않고, 스티렌(D)의 첨가량을 1.8중량부로 한 것외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는, 표 1에 표시한 바와 같다.

[비교예 6]

실시에 4에서, 스티렌(D)의 첨가량을 1.8중량부로 한 것 이외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는, 표 1에 표시한 바와 같다.

[비교예 7]

실시에 4에서, 무수말레인산(C)의 첨가량을 2.0중량부, 스티렌(D)의 첨가량을 2.4중량부로 한 것외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는, 표 1에 표시한 바와 같다.

[실시에 5,6]

결정성 폴리프로필렌(A)/고형고무(B)의 첨가량을 각각 80중량부/20중량부, 90중량부/20중량부로 한 것외는 실시예 4의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 2에 표시한 바와 같다.

[실시에 7]

실시에 5에서 라디칼 개시제(E)를 0.0024중량부 혼합하고, 30mm \emptyset 단축 압출기로, 온도 230℃, 평균 체류시간 1.8분에서 용융 혼련시킨 것이 외는 실시예 5의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 2에 표시한 바와 같다.

[비교예 8,9]

실시에 7에서 스티렌(D)를 사용하지 않은 경우 및 고휘고무(B)와 스티렌(D) 양쪽을 사용하지 않은 경우 이외는 실시예 7의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 2에 표시한 바와 같다.

[실시에 8~10]

폴리올레핀 수지(A), 고휘고무(B), 무수말레인산(C) 및 스티렌(D)의 배합 비율을 표 2에 표시한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 실시예 7의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 2에 표시한 바와 같다.

[실시에 11]

고형고무(B)로서 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무(B-2, 수평균분자량 : 49,000, 에틸렌함유량 : 47중량%)를 30중량% 및 무수말레인산(C)를 1.5중량부 배합한 것 이외는 실시예 8의 방법을 반복한다. 이 결과는 표 2에 표시한 바와 같다.

[실시에 12, 비교예 10]

변성 폴리올레핀 수지 조성물을 다음의 프로필렌 블록 공중합체를 원료로 하여 제조한다. 용융유속이 3.0(g/10분), 135℃, 테트라린 용액중의 극한점도가 3.19(dl/g), 제1공정에서 결합된 제1세그먼트인 프로필렌의 단독 중합체부분(이하 P부라고 약칭한다)의 비율이 74중량%, 제2공정에서 중합된 제2세그먼트의 에틸렌과 프로필렌의 공중합체(이하 EP부라 약칭한다)의 비율이 24중량%이며, P부는 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 1.64(dl/g), 20℃의 냉 크실렌 가용부의 함유량이 1.6중량%, 비등 헵탄 가용부의 함유량이 4.6중량%, 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·판타드 분율이 0.975이며, EP부는, 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 7.56(g/10분), EP부에서의 에틸렌/프로필렌의 비율이

48/52중량%인, 특개소 60-228504호에 예시된 슬러리 중합법으로 중합시킨 고 결정성 프로필렌 에틸렌 블록 공중합체(A-3)을 이하의 방법으로 변성시킨다.

상기 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 70중량%, 및 고히고무(B-1) 30중량%에서 구성되는 혼합물에 대하여, 무수말레인산(C) 1.5중량부, 스티렌(D) 0.5중량부, 라디칼 개시제(E) 0.08중량부 및 안정제인 일가녹스[®] 1010(시바가이기사제) 0.1중량부를 헬셀믹서로 균일하게 혼합한 후, 닛뵙제강(주)제 TEX 44SS-30 BW-2V형 2축 압출기로, 온도 220℃, 평균체류시간 1.5분으로 용융 혼련한 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

이 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 4.5g/10분이고, 무수말레인산의 함유량은 0.58중량%이다.

스티렌을 사용하지 않은 것 이외는, 상기와 전적으로 같은 방법으로 제조하고, 비교예 10으로서 사용한다. 용융유속은 25g/10분, 무수말레인산 부가량은 0.30중량%이다.

[실시예 13]

변성 폴리올레핀 수지 조성물을 다음의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체(A-4)를 원료로 하여 제조한다. 용융유속이 1.3(g/10분), 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 2.59(dl/g), 제1공정에서 중합된 제1세그먼트인 프로필렌의 단독 중합체부분(이하 P부라고 약칭한다)의 비율이 69중량%, 제2공정에서 중합된 제2세그먼트인 에틸렌과 프로필렌의 공중합체(이하 EP라고 약칭한다)의 비율이 31중량%이며, P부는 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 2.16(dl/g), 20℃의 냉크실렌 가용부의 함유량이 1.0중량%, 비등 헵탄 가용부의 함유량이 4.4중량%, 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율이 0.975이며, EP부는 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 3.55(dl/g), EP부에서의 에틸렌/프로필렌 비율이 27/73중량%인, 특개소 62-287917호에서 예시된 기상 중합법으로 중합한 고 결정성 프로필렌 에틸렌 블록 공중합체(A-4)를 이하의 방법으로 변성한다.

상기 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 70중량%, 및 고히고무(B-1) 30중량%로서 되는 혼합물을 실시예 12와 같은 방법으로 변성시키고, 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

이 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 4.5g/10분이며, 무수말레인산의 함유량은 0.59중량%이다.

[실시예 14, 비교예 11]

변성 폴리올레핀 수지를 이하의 방법에 의하여 제조한다. 용융유속이 1.3(g/10분), 135℃, 테트라린 용매중의 극한점도가 2.45(dl/g), 20℃의 냉크실렌 가용부의 함유량이 2.9중량%, 비등 헵탄 가용부의 함유량이 6.7중량%, 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율이 0.955인, 슬러리 중합법으로 특개소 60-28405호 공보에서 예시한 방법에 의해서 제조한 결정성 폴리프로필렌(A-5)를 이하의 방법으로 변성한다. 결정성 폴리프로필렌(A-5) 70중량% 및 에틸렌-프로필렌 공중합고무 30중량%로서 되는 혼합물 100 중량부에 대하여, 무수말레인산(C)을 1.5중량부, 스티렌(D) 0.5중량부, 라디칼개시제(E)를 0.048중량부 그리고 안정제인 일가녹스[®] 1010(시바가이기사제) 0.1중량부를 헬셀믹서로 균일하게 혼합한 후, 닛뵙제강(주)제 TEX 44SS-30BW-2V형 2축 압출기로, 혼련온도 220℃, 평균체류시간 1.5분으로 용융 혼련하여, 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

이 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 4.2g/10분이며, 무수말레인산의 함유량은 0.40중량%이다.

비교예 11로서, 스티렌을 사용하지 않은 것 이외는, 상기와 같은 방법으로 제조하며, 용융유속은 38g/10분, 무수말레인산의 함유량은 0.21중량%이다.

[실시예 15]

변성 폴리올레핀 수지 조성물을 이하의 방법에 의하여 제조한다. 135℃ 테트라린 용매중의 극한점도가 2.42(dl/g), 용융유속인 1.6(g/10분), 20℃의 냉크실렌 가용부의 함유량이 0.6중량%, 비등 헵탄 가용부의 함유량이 2.9중량%, 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율이 0.980인, 특개소 60-228504호에 예시한 슬러리 중합법으로 제조한 고히고정 폴리프로필렌(A-6)을 사용하여, 실시예 14와 같은 방법으로 변성시켜, 변성 고히고정 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

이 변성 고히고정 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 4.2g/10분이고, 무수말레인산의 함유율은 0.40중량%이다.

통상의 변성 폴리올레핀 수지 조성물(실시예 14)도 양호한 물성을 나타내나, 변성 고히고정 폴리프로필렌을 사용하므로써, 표 3과 같이, 굽힘 탄성율이 상승하고, 강성 및 내열성에서 바람직한 결과가 얻어진다.

[비교예 12~14]

변성 폴리올레핀 수지 조성물을 이하의 방법에 의하여 제조한다. 고 결정성 폴리프로필렌 및 기타의 원료를, 실시예 13에서 사용한 것과 같은 원료를 사용하고 무수말레인산, 스티렌, 라디칼 개시제 및 안정제의 양을 표 3에 표시한 바와같은 비율로 배합하여 실시예 7과 같은 방법으로 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 제조한다.

이들의 평가결과를 표 3에 표시한다.

[실시예 16, 비교예 15]

무수말레인산의 대신 글리시딜메타크릴레이트(C-1)를 사용한 것 외는 실시예 13과 같은 방법으로 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는다.

이 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속은 18g/10분 글리시딜메타크릴레이트의 부가량은 0.15중량%이다.

스티렌을 사용하지 않은 것 이외는 실시예 16과 같은 방법으로 제조하고, 수지 조성물을 얻어서 비교예 15로서 사용한다.

이 수지 조성물의 용융유속은 35g/10분 글리시딜메타크릴레이트의 부가량은 0.07중량%이다.

[표 1]

| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 | 실시예 4 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 | 비교예 6 | 비교예 7 |
|---|----------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 혼 합 비 율 (중 량 부) | 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 (A-1) | 70 | 80 | 90 | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 결정성 폴리프로필렌 (A-2) | - | - | - | - | 70 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 (B-1) | 30 | 20 | 10 | - | 30 | - | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | 무수말레인산 (C) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.51.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 2.0 | |
| | 스티렌 (D) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | 0.5 | 1.8 | 1.8 | 2.4 |
| | 산페록스® TY-1.3 (E) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.048 | 0.048 | 0.048 | - | - | 0.048 | 0.048 |
| 분 석 치 | 무수말레인산함유량(wt%) | 0.59 | 0.50 | 0.45 | 0.29 | 0.40 | 0.15 | 0.21 | 0.06 | 0.15 | 0.39 | 0.50 |
| | 용융유속 (g/10분) ¹⁾ | 4.5 | 4.7 | 5.8 | 6.9 | 4.3 | 28 | 39 | 6.5 | 2.7 | 4.3 | 3.8 |
| 도 강 성 | 도강초기밀착도(%) | 100 | 100 | 100 | 90 | 95 | 0 | 72 | 70 | 10 | 30 | 65 |

(주) 1) ASTM D1238준거: 230°C, 2.16kg하중

[표 2]

| | | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 비교예 8 | 비교예 9 | 실시예 8 | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 |
|--|------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 혼 합 비 율 (중 량 부) (%) | 결정성 폴리프로필렌 (A-2) | 80 | 90 | 80 | 80 | 100 | 50 | 50 | 50 | 70 |
| | 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 (B-1) | 20 | 10 | 20 | 20 | - | 50 | 50 | 50 | - |
| | " (B-2) | - | - | - | - | - | - | - | - | 30 |
| | 무수말레인산 (C) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.5 |
| | 스티렌 (D) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | - | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.5 |
| | 산페록스® TY-1.3 (E) | 0.048 | 0.048 | 0.0024 | 0.0048 | 0.048 | 0.048 | 0.048 | 0.048 | 0.048 |
| | 일가누스® 1010 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 분 석 치 | 무수말레인산함유량(중량%) | 0.29 | 0.23 | 0.21 | 0.20 | 0.08 | 0.32 | 0.33 | 0.48 | 0.35 |
| | 용융유속 (g/10분) | 7.1 | 11 | 5.6 | 47 | 100 | 4.5 | 3.0 | 2.1 | 5.3 |

[표 3]

| | | 실시에 12 | 비교예 10 | 실시에 13 | 실시에 14 | 비교예 11 | 실시에 15 | 비교예 12 | 비교예 13 | 비교예 14 | 실시에 16 | 비교예 15 |
|-----|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 혼합 | 고결정성 프로필렌-에틸렌 불복 공중합체 (A-3) | 70 | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 고결정성 프로필렌-에틸렌 공중합체 (A-4) | - | - | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 비율 | 결정성 폴리프로필렌 (A-5) | - | - | - | 70 | 70 | - | - | - | - | - | - |
| | 고결정성 폴리프로필렌공중합체 (A-6) | - | - | - | - | - | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 중량 | 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 (B-1) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | 무수말레인산 (C) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | - | 1.5 |
| | 글리시딜메타크릴레이트 (C-1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.5 | - |
| | 스티렌 (D) | 0.5 | - | 0.5 | 0.5 | - | 0.5 | 0.5 | 1.8 | 1.8 | 0.5 | - |
| 부 | 산페록스® TY-1.3 (E) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | - | - | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 일가눅스® 1010 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 분 | 무수말레인산함유량 (중량%) | 0.58 | 0.30 | 0.59 | 0.40 | 0.21 | 0.40 | 0.07 | 0.15 | 0.38 | - | - |
| | 글리시딜메타크릴레이트함유량 (중량%) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.15 | 0.07 |
| 지 | 용융유속 (g/10분) | 4.5 | 25 | 4.5 | 4.2 | 38 | 4.2 | 6.5 | 2.8 | 3.8 | 18 | 35 |
| 도장성 | 도장초기밀착도 (%) | 100 | 90 | 100 | 100 | 70 | 100 | 70 | 10 | 35 | 95 | 30 |
| 물성 | 중합탄성률 (kgf/cm ²) (23℃) | - | - | - | 8500 | 8500 | 9200 | - | - | - | - | - |

본 실시예의 변성 폴리올레핀 수지를 가열 크실렌에 용해시키고, 아세톤으로 침전시켜 정제한 것의 IR 스펙트럼에 의하여, 스티렌에 귀속되는 특성 흡수가 인지된 사실에서, 스티렌은 무수말레인산과 마찬가지로 그래프트 중합하고 있는 것으로 생각된다.

또, 본 실시예의 변성 폴리올레핀 수지 조성물은 비교예의 변성 폴리올레핀 수지 조성물에 비하여 색상이 양호하여, 스티렌을 공존시킴으로서 착색을 적게한다는 효과도 인지된다.

이상 설명한 바와같이, 본 발명의 변성 중합체 조성물은, 불포화 카르복실산 또는 그 유도체 혹은 불포화 에폭시 단량체의 그래프트량이 많고, 도장성도 개량되고 있다. 더우기 그래프트 변성의 유동성 변화가 적고, 또한 불포화 방향족 단량체가 그래프트 변성되고 색상이 개선된 것이며, 본 발명에 의하여, 종래 기술로는 얻을 수 없었던 변성 폴리올레핀 수지 조성물을 제공할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

용융유속이 0.05~60g/10분의 폴리올레핀 수지(A) 40~99 중량% 및 수평균 분자량이 10,000~200,000의 고휘고무(B) 60~1중량%로서 이루어지는 혼합물 100중량부에 대하여, 불포화 카르복실산, 그 유도체 및 에폭시 단량체로부터 선택된 적어도 1종의 화합물(C) 0.1~5중량부, 불포화 방향족 단량체(D) 0.1~5중량부 및 라디칼 개시제(E) 0.01~2중량부이며 또한 (C)/(D)의 몰비가, (C) 1몰에 대하여, (D)가 0.1몰 이상 1몰 미만인 혼합물을 용융 혼련하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 불포화 카르복실산, 그의 유도체(C)가 무수말레인산 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 불포화 에폭시 단량체(C)가 글리시딜 아크릴레이트 혹은 글리시딜 메타크릴레이트 인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 불포화 방향족 단량체(D)가 스티렌인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리올레핀 수지(A)가 결정성 프로필렌계 중합체인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 결정성 프로필렌 중합체의 양이 40~95중량부, 고휘고무(B)가 60~5중량부인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 따른 조성물을 성형해서 이루어지는 성형체를 우레탄계 도료로 도장한 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리올레핀(A)가 에틸렌 함량 3~15중량%인 결정성 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 결정성 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체가 40~95중량부, 고휘고무가 60~5중량부인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 따른 조성물을 성형해서 이루어지는 성형체를 우레탄계 도료로 도장한 변성 폴리올레핀 수지 성형체.

청구항 11

제5항에 있어서, 결정성 폴리프로필렌 공중합체가 공중합체이며 그 프로필렌 단일 중합체 부분이, 비등 헵탄 불용부의 이소택틱·펜타드 분율이 0.970 이상이며 또한 비등 헵탄 가솔부의 함유량이 단일 중합체 부분에 대하여 5.0중량% 이하인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 12

제5항에 있어서, 결정성 폴리프로레핀 중합체가 공중합체이며 그 공중합체 부분의 양이 20~80중량% 함유되는 기상중합법으로 제조된 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 고휘고무(B)가 수평균 분자량 10,000~100,000의 에틸렌- α -올레핀 공중합체 고무인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 변성 폴리올레핀 수지 조성물의 용융유속이 0.1~100g/10분인 변성 폴리올레핀 수지 조성물.