

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08L 23/02 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C08L 23/18 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년03월15일
(11) 등록번호 10-0559801
(24) 등록일자 2006년03월06일

(21) 출원번호 10-1999-0028607 (65) 공개번호 10-2000-0011725
(22) 출원일자 1999년07월15일 (43) 공개일자 2000년02월25일

(30) 우선권주장 98-205066 1998년07월21일 일본(JP)
98-209099 1998년07월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시십바시 1-5-2

(72) 발명자 고바야시교꼬
일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내
가라이와마사또
일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내
미주모또구니히꼬
일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내
우찌야마아끼라
일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내

(74) 대리인 문기상
문두현

심사관 : 이하연

(54) 표피 부재용 수지 조성물 및 그 적층체

요약
본 발명에 의한 표피 부재용 수지 조성물은 전부 또는 일부 가교된 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부, 점도(JIS K2283,25℃) 1×10^6 cst 이상, 바람직하게는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ cst인 유기폴리실록산(B) 2~20 중량부, 점도(JIS K2283,25℃) $10 \sim 1 \times 10^6$ cst인 유기폴리실록산(C) 0.5~5 중량부, 및 필요에 따라 폴리올레핀 수지(D) 5~150 중량부 및/또는 불소 중합체(E) 0.5~10 중량부로 되어 있다. 본 발명에 의한 표피 부재용 다른 수지 조성물은 전부 또는 일부 가교된 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부, 불소 중합체(E) 0.5~10 중량부, 및 필요에 따라 폴리올레핀 수지(D) 5~150 중량부로 되어 있다. 본 발명에 의한 적층체는 열가소성 엘라스토머로 된 본체에 상기 수지 조성물 중 어느 하나

된 표피 부재를 적층함으로써 형성된 적층체이다. 본 발명에 의하면, 창문 유리에 대한 슬라이딩 특성과 내마모성이 우수하고 또한 압출 성형시에 발생하는 다이 잔사가 적은 적층체를 제조할 수 있는 표피 부재용 수지 조성물 및 이 수지 조성물을 사용한 적층체를 얻을 수 있다.

대표도

도 1

색인어

올레핀 열가소성 엘라스토머, 표피 부재용 수지 조성물

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에 의한 표피 부재용 수지 조성물의 사출성형 시편의 슬라이딩 내마모성을 측정하기 위한 방법을 나타내는 개략 사시도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 표피 부재용 올레핀 열가소성 엘라스토머 조성물 및 그 적층체에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 본 발명은 슬라이딩 내마모성 및 압출 성형성이 우수한 표피 부재용 올레핀 열가소성 엘라스토머 조성물에 관한 것이며, 또한 그 적층체에 관한 것이다.

올레핀 열가소성 엘라스토머는 경량이고, 쉽게 재활용할 수 있고 또한 소각할 때에 유독성 가스를 방출하지 않으므로, 에너지 절약, 자원 절약 및 최근의 지구 환경보호의 관점에서, 자동차 부품, 산업 기계용 부품, 전기 전자 부품 및 건축 자재 등의 각종 재료로 광범위하게 사용되어 왔다.

자동차 부품의 예로는 글라스 런 채널(glass run channel)을 들 수 있다. 이 글라스 런 채널은 창문 유리와 창문 프레임 사이에 설치된 가이드 부재이며, 창문 유리의 개폐를 용이하게 할뿐만 아니라 창문 유리가 창문 프레임에 딱 끼이게 (팽팽하게 유동)할 것이 요구된다.

종래의 글라스 런 채널은 연성 합성 수지(예: 연성 염화비닐 수지),에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 고무 등으로 된 기재(substrate)와, 창문 유리를 슬라이딩하기 위하여 이 기재 위에 접착제로 적층된 나이론 필름으로 되어 있다. 이 창문 유리와의 접촉 면적을 감소하기 위하여, 나이론 필름의 적층 전후에 엠보싱을 행한다.

종래의 글라스 런 채널의 제조 방법은 접착제를 사용하여 적층하는 공정을 포함하므로, 제조된 글라스 런 채널은 기재와 표피 사이의 분리가 일어나기 쉽고, 또한 여러 공정을 거치므로 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

이러한 상황하에서, 본 발명자들은 올레핀 열가소성 엘라스토머에 관심을 갖고 상기 글라스 런 채널의 문제점을 해결하려고 했다. 그러나 단층 글라스 런 채널용으로 올레핀 열가소성 엘라스토머를 사용할 때에, 창문 유리와의 슬라이딩 특성이 나빠져서 마모가 심하게 일어난다. 그외에도 압출성형 공정에서 일어나는 다이 잔사의 양이 일반적인 수지를 사용하는 경우보다 더 많아지고, 그 다이 잔사가 성형품에 달라붙어 성형품의 외관을 나쁘게 한다.

특개평9-176408호에는 올레핀 열가소성 엘라스토머에 지방산 아미드를 첨가하여 슬라이딩 특성 및 내마모성을 향상시키는 것이 개시되어 있다. 그러나 상기의 올레핀 열가소성 엘라스토머 조성물에서도 압출성형시의 다이 잔사가 발생하는 문제점은 여전히 남아 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 선행 기술상의 문제점을 해결하려는 것이며, 본 발명은 올레핀 열가소성 엘라스토머와 다른 특정 성분으로 되어 있고, 그것을 표피 부재로 사용할 때에 창문 유리에 대한 슬라이딩 특성과 내마모성이 우수하고, 압출성형시에 발생하는 다이 잔사가 적은 적층체를 제공할 수 있는 표피 부재용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물은 전부 또는 일부 가교된 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부, 점도(JIS K2283, 25℃) 1×10^6 cst 이상, 바람직하게는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ cst인 유기폴리실록산(B) 2~20 중량부 및 점도(JIS K2283, 25℃) 10cst 이상 1×10^6 cst 미만인 유기폴리실록산(C) 0.5~5 중량부로 되어 있다. 이 조성물에는 폴리올레핀 수지(D) 5~150 중량부 및/또는 불소 중합체(E) 0.5~10 중량부가 함유되어도 좋다.

본 발명에 의한 표피 부재용 제2 수지 조성물은 전부 또는 일부 가교된 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부 및 불소 중합체(E) 0.5~10 중량부로 되어 있다. 이 조성물에는 폴리올레핀 수지(D) 5~150 중량부가 함유되어도 좋다.

상기 불소 중합체(E)는 고온 용융(hot-melt) 불소 중합체가 바람직하며, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체 또는 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체가 특히 바람직하다.

본 발명에 의한 적층체는 열가소성 엘라스토머로 된 본체에 상기 제1 또는 제2 수지 조성물로 된 표피 부재를 적층함으로써 형성된 적층체이다.

상술한 조성물은 유리에 대한 슬라이딩 특성과 내마모성이 우수하며, 압출성형 공정시에 발생하는 다이 잔사가 적다. "다이 잔사"란 용어는 여기서는 열가소성 엘라스토머의 압출성형시에 다이에 붙어 있는, 원료와는 색깔이나 물리적 특성이 다른 물질을 의미하는 것으로 사용한다. 이 다이 잔사는 황색의 점성 물질, 검정 미립자 등을 들 수 있으며, 상기 원료 중합체의 열노화물로 사료된다. 상기 다이 잔사의 발생 메카니즘은 명확히 밝혀지지 않았다.

본 발명에 따른 표피 부재용 수지 조성물 및 이 수지 조성물을 사용한 적층체를 이후에 상세히 설명한다.

본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물을 하기에 설명한다.

본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물은 올레핀 열가소성 엘라스토머(A), 유기폴리실록산(B) 및 유기폴리실록산(C)으로 되어 있다. 이 수지 조성물은 폴리올레핀 수지(D)와 불소 중합체(E)를 더 함유해도 좋다.

올레핀 열가소성 엘라스토머(A)

본 발명에 사용하는 상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)는 결정성 폴리올레핀과 고무로 되어 있다.

본 발명에 사용하는 결정성 폴리올레핀은 탄소수 2~20의 α -올레핀의 단독 중합체 또는 공중합체이다.

상기 결정성 폴리올레핀의 구체적인 예로는 하기의 (공)중합체를 들 수 있다:

- (1) 에틸렌 단독 중합체(저압법과 고압법 중 어느 하나로 제조됨)
- (2) 에틸렌과 10몰% 이하의 다른 α -올레핀 또는 비닐 아세테이트 또는 에틸 아크릴레이트 등의 비닐 단량체의 공중합체.
- (3) 프로필렌 단독 중합체.
- (4) 프로필렌과 10몰% 이하의 다른 α -올레핀의 랜덤 공중합체.
- (5) 프로필렌과 30몰% 이하의 다른 α -올레핀의 블록 공중합체.
- (6) 1-부텐 단독 중합체.

(7) 1-부텐과 10몰% 이하의 다른 α -올레핀의 랜덤 공중합체.

(8) 4-메틸-1-펜텐 단독 중합체

(9) 4-메틸-1-펜텐과 20몰% 이하의 다른 α -올레핀의 랜덤 공중합체.

상기 α -올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐을 들 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 고무에 대해서는 특별한 제한은 없으나, 올레핀 공중합체 고무가 바람직하다.

상기 올레핀 공중합체 고무는 주성분으로 탄소수 2~20의 α -올레핀을 함유하는 비정질, 랜덤, 엘라스토머성 공중합체이며, 예를 들어 2종 이상의 α -올레핀으로 구성된 비정질 α -올레핀 공중합체 또는 2종 이상의 α -올레핀과 비공액 디엔으로 구성된 α -올레핀/비공액 디엔 공중합체이다.

상기 올레핀 공중합체 고무의 구체적인 예로는 하기의 고무를 들 수 있다:

(1) 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 고무(에틸렌/ α -올레핀(몰))= 약 90/10 ~ 50/50)

(2) 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔 공중합체 고무(에틸렌/ α -올레핀(몰))= 약 90/10 ~ 50/50)

(3) 프로필렌/ α -올레핀 공중합체 고무(프로필렌/ α -올레핀(몰))= 약 90/10 ~ 50/50)

(4) 부텐/ α -올레핀 공중합체 고무(부텐/ α -올레핀(몰))= 약 90/10 ~ 50/50)

상기 α -올레핀의 예로는 상기 결정성 폴리올레핀을 구성하는 것과 동일한 α -올레핀을 들 수 있다.

비공액 디엔의 예로는 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 시클로옥타디엔, 메틸렌 노르보르넨 및 에틸리덴 노르보르넨을 들 수 있다.

상기 공중합체 고무는 무니 점도 $ML_{1+4}(100^\circ C)$ 가 10~250 인 것이 바람직하며, 40~150 인 것이 특히 바람직하다. 비공액 디엔이 공중합되는 경우, 상기 공중합체 고무는 25 이하의 요오드 값을 갖는 것이 바람직하다.

열가소성 엘라스토머 내에서, 상기 올레핀 공중합체 고무는 비가교된 상태 또는 일부 혹은 전부 가교된 상태 등의 가교된 상태로 존재한다. 그러나 본 발명에서는 올레핀 공중합체 고무는 가교된 상태로 존재하는 것이 바람직하고, 특히 부분 가교된 상태로 존재하는 것이 바람직하다.

상기 올레핀 공중합체 고무를 가교하기 위해 사용하는 가교제로는 예를 들어 유기 과산화물, 페놀형 가황제 또는 실란 커플링제를 들 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는, 상기 올레핀 공중합체 고무 이외의 다른 고무의 예로는 스티렌/부타디엔 고무(SBR), 니트릴 고무(NBR), 천연 고무(NR) 및 부틸 고무(IIR) 등의 디엔계 고무, SEBS 및 폴리이소부틸렌을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하는 열가소성 엘라스토머 내에서, 고무에 대한 결정성 폴리올레핀의 중량비(결정성 폴리올레핀/고무)는 통상 90/10~5/95, 바람직하게는 70/30~10/90이다.

상기 올레핀 공중합체 고무와 다른 고무를 조합하여 사용하는 경우, 다른 고무는 결정성 폴리올레핀과 모든 고무의 합계량 100 중량부당 40 중량부 이하, 바람직하게는 5~20 중량부를 첨가하는 것이 좋다.

본 발명에 사용되는 열가소성 엘라스토머는 결정성 폴리프로필렌과 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 고무 또는 에틸렌/ α -올레핀/비공액 디엔 공중합체 고무로 되어 있다. 이 열가소성 엘라스토머 내에서, 이들 성분은 일부 가교된 상태로 존재하며, 고무에 대한 결정성 폴리프로필렌의 중량비(결정성 폴리프로필렌/고무)는 70/30~10/90이다.

상기 열가소성 엘라스토머에, 본 발명의 목적을 해하지 않는 양으로 첨가제 즉 광유형 연화제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후성 안정제, 노화 방지제, 충전제, 색소 및 윤활제를 첨가할 수 있다.

본 발명에 사용되는 바람직한 열가소성 엘라스토머의 구체예로는 결정성 폴리프로필렌(A-1) 10~70 중량부,

에틸렌/프로필렌 공중합체 고무 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 고무로 된 고무(A-2) 30~90 중량부, 및

상기 고무(A-2) 이외의 고무(A-3) 및/또는 광유형 연화제(A-4) 5~100 중량부 (성분(A-1)과 성분(A-2)의 합계는 100 중량부임)로 구성되어 있는 혼합물을 유기 과산화물, 페놀형 가황제 또는 실란 커플링제의 존재하에서, 동적 가열처리를 하여 얻어진 열가소성 엘라스토머이다(여기서 고무(A-2)는 가교되어 있음).

본 발명에서, 유기 과산화물은 결정성 폴리올레핀과 고무를 합계량 100 중량%에 대하여 0.05~3 중량%, 바람직하게는 0.1~1 중량% 사용된다.

상기 유기 과산화물로 일부 가교처리 할 때에, 과산화 가교 보조제 또는 다관능성 비닐 단량체를 첨가할 수 있다. 상기 화합물을 사용함으로써, 균일하고 온화한 가교 반응을 할 수 있다. 본 발명에서는 디비닐벤젠이 가장 바람직하다. 디비닐벤젠은 취급하기 편리하며, 피가교체의 주성분인 결정성 폴리올레핀 및 고무와의 상용성이 우수하다. 또한 디비닐벤젠은 유기 과산화물을 용해할 수 있는 기능이 있으므로 유기 과산화물의 분산제로서 역할을 한다. 그러므로, 가열처리하면 가교는 균일하게 발생하여, 유동성과 다른 특성 사이 균형이 있는 열가소성 엘라스토머를 얻을 수 있다.

상기 가교 보조제 또는 상기 다관능성 비닐 단량체는 피가교체 전체에 대해, 바람직하게는 0.1~2 중량%, 더욱 바람직하게는 0.3~1 중량% 사용한다.

여기서 사용된 "동적 가열처리"란 열가소성 엘라스토머의 성분을 용융 상태에서 혼련하는 것을 의미한다.

혼련할 때, 종래의 혼련 장치를 사용할 수 있는 데, 그 예로는 믹싱플과 같은 개방형 혼련 장치와 반바리 믹서, 압출기, 니더 및 연속 믹서와 같은 밀폐형 혼련 장치를 들 수 있다. 이 중에서 밀폐형 혼련 장치가 바람직하다. 혼련은 질소 또는 탄산가스 등의 불활성 가스 분위기에서 행한다.

본 발명에 사용되는 가장 바람직한 열가소성 엘라스토머는 일부 가교된 열가소성 엘라스토머이다. 여기서 사용된 "일부 가교"란 표현은 하기의 방법으로 측정된 겔 함량이 20~98% 범위인 것을 나타낸다. 본 발명에서는 겔 함량이 40~98% 범위인 것이 바람직하다.

겔 함량 측정 방법

열가소성 엘라스토머의 시료 약 100mg을 칭량하고, 0.5mm × 0.5mm × 0.5mm의 미세 파편으로 절단했다. 이 미세 파편을 밀폐 용기내에서, 23℃ 시클로헥산 30ml에 48시간 침지하였다.

그후 시료를 거름종이 위에 취출하고, 중량의 변화가 없을 때까지 실온에서 72 시간 이상 건조했다.

상기 건조 잔사의 중량으로부터, 상기 중합체 성분 이외의 시클로헥산 불용 성분(예: 섬유질 충전제, 충전제, 안료)의 양을 빼고 얻어진 값을 "보정된 최종값(Y)"으로 취했다.

한편, 상기 시료의 중량으로부터 중합체 성분 이외의 시클로헥산 가용 성분(예: 연화제)의 양 및 상기 중합체 성분 성분 이외의 시클로헥산 불용 성분(예: 섬유질 충전제, 충전제, 안료)의 양을 빼어 얻어진 값을 "보정된 초기값(X)"으로 취했다.

겔 함량(시클로헥산 불용 성분의 함량)은 다음식으로 계산했다.

$$\text{겔 함량(중량\%)} = [\text{보정된 최종값(Y)}] \div [\text{보정된 초기값(x)}] \times 100$$

본 발명의 열가소성 엘라스토머 적층체의 한층의 구성 성분인 열가소성 엘라스토머(A)는 상기 결정성 폴리올레핀과 상기 고무로 되어 있으므로 유동성이 우수하다.

상술한 폴리올레핀 열가소성 엘라스토머는 압축성형기, 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 및 압축 성형기와 같은 종래의 성형 장치를 사용하여 성형할 수 있다.

유기폴리실록산(B) 및 (C)

본 발명에 사용하는 유기폴리실록산(B) 및 (C)는 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 플루오로폴리실록산, 테트라메틸테트라페닐폴리실록산, 메틸하이드로겐폴리실록산, 및 에폭시 변성, 알킬 변성, 아미노 변성, 카복실 변성, 알콜 변성, 불소 변성, 알킬아랄킬 폴리에테르 변성 및 에폭시 폴리에테르 변성 등의 변성 폴리실록산을 들 수 있다. 이 중에서, 디메틸폴리실록산이 가장 바람직하게 사용된다.

유기폴리실록산(B)은 점도(JIS K2283, 25°C)가 1,000,000cst 이상, 바람직하게는 점도 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ cst, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ cst를 갖는다.

여기서 사용된 유기폴리실록산(B)의 점도는 아주 높기 때문에, 올레핀 열가소성 엘라스토머 내에서 유기폴리실록산(B)의 분산성을 향상시키기 위하여 올레핀 수지와와의 마스터배치로 하여도 좋다.

상기 유기폴리실록산(B)은 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대하여 2~20 중량부, 바람직하게는 2~15 중량부 사용한다.

상기 유기폴리실록산(C)은 점도(JIS K2283, 25°C)가 10cst 이상 1,000,000cst 미만, 바람직하게는 100~100,000cst를 갖는다.

상기 유기폴리실록산(C)의 점도가 10cst 미만일 때는, 유기폴리실록산(C)은 생성되는 성형품의 표면에 퇴적하기 쉬워서, 성형품은 종종 표면이 끈적끈적해지는 결점을 갖는다.

상기 유기폴리실록산(C)은 상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대해서 통상 0.5~5 중량부 사용한다.

상기 유기폴리실록산 성분으로서 점도가 1,000,000cst 이상인 유기폴리실록산(B)만을 사용하면 성형 공정에서 종종 다이 잔사가 발생된다.

폴리올레핀 수지(D)

본 발명에 사용되는 폴리올레핀 수지(D)는 상술한 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)에 사용된 결정성 폴리올레핀이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 폴리올레핀 수지(D)의 다른 바람직한 예는 135°C 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η)가 3.5~8.3dl/g인 폴리올레핀이다. 상기 폴리올레핀은 한종류의 폴리올레핀으로 구성되어도 좋고 또는 고유점도가 각각 상이한 두종류 이상의 폴리올레핀으로 된 조성물 또는 혼합물이어도 좋으나, 바람직한 것은 초고분자량 폴리올레핀과 저분자량 내지 고분자량 폴리올레핀으로 된 폴리올레핀 조성물이다. 더욱 바람직한 것은 135°C 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η)가 7~40 dl/g, 바람직하게는 10~35dl/g인 초고분자량 폴리올레핀과, 135°C 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η)가 0.1~5dl/g, 바람직하게는 0.1~2dl/g인 저분자량 내지 고분자량 폴리올레핀으로 실질적으로 구성되고, 초고분자량 폴리올레핀과 저분자량 내지 고분자량 폴리올레핀의 합계량 100 중량%에 대해서 초고분자량 폴리올레핀이 15~40 중량%, 바람직하게는 18~35 중량%이고, 135°C 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η)가 3.5~8.3dl/g인 폴리올레핀 조성물이다.

상기 초고분자량 폴리올레핀과 상기 저분자량 내지 고분자량 폴리올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 4-메틸-1-펜텐 또는 3-메틸-1-펜텐과 같은 α -올레핀의 단독 중합체 또는 공중합체이다. 본 발명에서는 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌(주성분)과 다른 α -올레핀으로 된 공중합체가 바람직하다.

본 발명에 사용하는 폴리올레핀 수지(D)로는 상기 바람직한 예로서 상술한 폴리올레핀을 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)용 결정성 폴리올레핀과 135°C 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η)가 3.5~8.3dl/g인 폴리올레핀을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 폴리올레핀 수지(D)는 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대하여 5~150 중량부, 바람직하게는 10~100 중량부 사용한다.

불소 중합체(E)

본 발명에서는 불소 중합체(E)를 표피 부재용 수지 조성물에 더 첨가할 수 있다. 이 불소 중합체(E)의 분자량은 통상 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$, 바람직하게는 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 이다.

상기 불소 중합체(E)의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체 및 비닐 플루오라이드 중합체를 들 수 있다. 이들 중에서 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체와 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체가 바람직하다.

비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체 또는 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체를 사용하는 경우, 소량의 다이 잔사를 가지는 표피 부재를 얻을 수 있다.

상기 올레핀 열가소성 엘라스토머 내에서 불소 중합체(E)의 분산성을 향상시키고 또한 슬라이딩 내마모성을 향상시키기 위하여, 올레핀 수지 및/또는 공지의 무기 충전재와의 상기 불소 중합체(E)의 마스터배치를 사용해도 좋다.

상기 불소 중합체(E)는 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대해서 0.5~10 중량부, 바람직하게는 0.5~7 중량부 사용한다.

본 발명의 수지 조성물은 상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(A), 점도가 1,000,000cst 이상인 상기 유기폴리실록산(B), 점도가 10cst 이상 1,000,000cst 미만인 상기 유기폴리실록산(C), 및 필요에 따라 상기 폴리올레핀 수지(D) 및 상기 불소 중합체(E)로 구성된 혼합물을 상술한 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)를 얻는 것과 동일한 방법으로 동적 가열 처리함으로써 얻을 수 있다.

이 수지 조성물에, 광유형 연화제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후성 안정제, 노화 방지제, 충전재, 착색제 및 윤활제 등의 첨가제를 본 발명의 목적에 해를 주지 않는 양으로 첨가할 수 있다.

다음에 본 발명에 의한 표피 부재용 제2 수지 조성물을 설명한다.

본 발명에 의한 표피 부재용 제2 수지 조성물은 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)와 불소 중합체(E)로 되어 있다. 이 수지 조성물은 폴리올레핀 수지(D)를 더 포함하여도 좋다.

올레핀 열가소성 엘라스토머(A)

본 발명에 사용하는 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)는 결정성 폴리올레핀과 고무로 되어 있으며, 본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물을 구성하는 상술한 올레핀 열가소성 엘라스토머(A)와 동일하다.

불소 중합체(E)

본 발명에 사용하는 불소 중합체(E)는 본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물에 필요에 따라 사용하는 상술한 불소 중합체(E)와 동일하다.

상기 올레핀 열가소성 엘라스토머 내에서 불소 중합체(E)의 분산성을 향상시키고 또한 슬라이딩 내마모성을 향상시키기 위하여, 올레핀 수지 및/또는 공지의 무기 충전재와의 상기 불소 중합체(E)의 마스터배치를 사용해도 좋다.

상기 불소 중합체(E)는 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대해서 0.5~10 중량부, 바람직하게는 0.5~7 중량부 사용한다.

폴리올레핀 수지(D)

본 발명에 사용하는 폴리올레핀 수지(D)는 본 발명에 의한 표피 부재용 제1 수지 조성물에 필요에 따라 사용하는 상술한 폴리올레핀 수지(D)와 동일하다.

상기 폴리올레핀 수지(D)는 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부에 대해서 5~150 중량부, 바람직하게는 10~100 중량부 사용한다.

이 수지 조성물에 광유형 연화제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후성 안정제, 노화 방지제, 충전제, 착색제 및 윤활제 등의 첨가제를 본 발명의 목적에 해를 주지 않는 양으로 첨가할 수 있다.

다음에, 본 발명에 의한 적층체를 설명한다.

본 발명에 의한 적층체는 열가소성 엘라스토머로 된 본체에 상술한 수지 조성물로 된 표피 부재를 적층함으로써 얻어진다. 적층 방법은 최종 성형품의 형태와 크기 및 요구 특성에 따라 다르며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 다층 압출 성형기를 사용하여 본체와 표피 부재를 동시에 압출 성형하여 열융착하는 방법이 있다. 이 열융착 방법은 접착제가 필요 없으며 또한 1 단계로 간단히 적층체를 제공할 수 있다. 이외에도, 본체와 표피 부재간의 층간 강도가 높다.

상기 열가소성 엘라스토머 적층체는 자동차 부품, 특히 글라스 런 채널, 윈도우 몰 및 사이드 몰용으로 사용하기에 적합하다.

실시예

본 발명을 하기 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1-9

에틸렌 함량 70 몰%, 요오드가 12 및 무니 점도 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 120인 에틸렌/프로필렌/5-에틸리텐-2-노르보르넨 공중합체 65 중량부와 MFR(ASTM D1238-65T, $230^{\circ}C$) 13g/10분 및 밀도 0.91g/cm³인 폴리프로필렌 35 중량부를 질소 분위기 하에서 반바리 믹서로 180°C에서 5분동안 혼련하였다. 그 후, 혼련물을 롤에 통과시켜서 시트를 만들고, 이 시트를 시트 절단기로 절단하여 사각형 펠렛을 제조하였다.

그 후, 상기 사각형 펠렛, 1,3-비스(t-부틸페옥시이소프로필)벤젠 0.2 중량부 및 디비닐벤젠 0.2 중량부를 헨셀믹서로 혼합 및 교반하였다.

상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 2축 압출기(L/D=40, 스크루 직경:50mm)로 220°C에서 압출하여 올레핀 열가소성 엘라스토머(a)를 얻었다.

이 올레핀 열가소성 엘라스토머(a)의 겔 함량을 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과, 겔 함량은 78 중량% 였다.

계속해서, 상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(a)와 하기의 원료를 표1에 나타난 비율로 이축 압출기를 사용하여 혼련하여 수지 조성물 펠렛을 얻었다.

유기폴리실록산(b)

실리콘유 폴리프로필렌 마스터배치 BY27-002(초고분자량 실리콘유의 함량: 50 중량%, 실리콘유 형태: 디메틸폴리실록산)(도레이 다우코닝 실리콘 사제)

유기폴리실록산(c)

실리콘유 SH200(3000cst, 실리콘유 형태:디메틸폴리실록산)(도레이 다우코닝 실리콘 사제)

폴리올레핀 수지(d-1)

폴리프로필렌 수지(MFR(ASTM D1238-65T,230℃):13g/10분, 밀도:0.91 g/cm³)

폴리올레핀 수지(d-2)

초고분자량 폴리에틸렌(135℃ 데카린 중에서 측정한 고유 점도(η): 28 dl/g) 23 중량%와 저분자량 폴리에틸렌(135℃ 데카린 중에서 측정한 고유 점도(η): 0.73 dl/g) 77 중량%로 구성된 폴리에틸렌 조성물(135℃ 데카린 중에서 측정한 고유 점도(η): 7.0 dl/g)

불소 중합체(e)

다이나마 FX-9613(불소 중합체 함량:90%, 불소 중합체 형태: 비닐리덴플로라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체)(스미토모 3M 사제)

상기 수지 조성물의 펠렛을 사출 성형하여 150mm×120mm×3mm의 시편을 얻었다. 이 시편의 마찰 계수와 슬라이딩 내마모성을 다음의 방법으로 평가했다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

마찰 계수

유리에 대한 시편의 동적 마찰 계수와 정적 마찰 계수를 ASTM D1894-75에 따라 하중 200g하에서 측정했다.

슬라이딩 내마모성

도1에 나타낸 바와 같이, 유리 마모자(2)(폭:20mm, 높이:30mm, 두께:4.5mm)를 상기 수지 조성물의 사출 성형 시편(1)의 표면과 접촉시켰다. 그 후 3kg의 하중을 슬라이딩 내마모성 시험기 내의 유리 마모자(2)에 가하여, 스트로크 100mm로 10,000 싸이클 슬라이딩 시험을 행하여 마모 깊이(μm)를 측정하였다.

이와 별도로, 풀 플라이트 스크류(full-flighted screw)(스크류 직경:50mm, L/D:28, 압축비:4.0)를 갖는 일축 압출기와 그 압출기에 장착된 다이(개구부:25mm×1mm)를 사용하여, 상기 수지 조성물의 펠렛을 160~210℃의 점진 승온(압출기의 주입구부터 다이 개구부까지) 조건하에서 12kg/시간의 속도로 30~90분 동안 압출하여, 테이프 형태의 성형품을 제조했다. 상기 다이 잔사를 칭량하였다. 다이 잔사의 양은 펠렛 1톤을 압출하였을 때 발생하는 양으로 나타냈다. 그 결과를 표1에 나타냈다.

점진 승온

지역(C1~C4), 헤드(H) 및 다이(D)의 설정 온도: C1/C2/C3/C4/H/D = 160/170/180/190/200/210(℃)

비교예 1~4

상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(a), 유기폴리실록산(b) 및 유기폴리실록산(c)을 표1에 기재한 비율로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수지 조성물의 제조와 그 조성물의 성형을 행하였다. 그 후 마찰계수, 슬라이딩 내마모성 및 다이 잔사의 양을 평가하였다. 비교예4에서는 유기폴리실록산(b)을 사용하지 않았다.

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
수지 조성물 (중량부)						
(a)	100	100	100	100	100	100
(b)	14	5	18	14	14	14
((b) 내의 실리콘유 함량)	(7)	(2.5)	(9)	(7)	(7)	(7)
(c)	2	2	2	1	4	2

(d-1)						30
(d-2)						
올레아미드 불소 중합체(e) (불소 중합체 내의 불소 함량)						
평가 결과						
동적 마찰 계수	0.38	0.41	0.35	0.42	0.36	0.29
정적 마찰 계수	0.26	0.29	0.25	0.30	0.25	0.22
마모 깊이(μm)	150	250	100	250	100	50
다이 잔사 양(g/톤)	0.5	0.1	0.8	0.5	0.4	0.8

(표1 계속)

	실시예7	실시예8	실시예9	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
수지 조성물 (중량부)							
(a)	100	100	100	100	100	100	100
(b)	14	14	14	50	14	14	-
((b) 내의 실리콘유 함량)	(7)	(7)	(7)	(25)	(7)	(7)	-
(c)	2	2	2	2	0.1	-	2
(d-1)		20					
(d-2)	20	15					
올레아미드 불소 중합체(e) (불소 중합체 내의 불소 함량)			3 (2.7)				
평가 결과							
동적 마찰 계수	0.29	0.27	0.28	0.27	0.50	0.40	0.56
정적 마찰 계수	0.22	0.20	0.21	0.20	0.45	0.28	0.52
마모 깊이(μm)	50	50	90	50	400	160	550
다이 잔사 양(g/톤)	0.9	0.2	0.5	13	9	11	1

상기 실시예와 비교예의 수지 조성물은 열 안정제 0.14 중량부, 내후성 안정제(자외선 흡수제) 0.2 중량부 및 내후성 안정제(광 안정제) 0.1 중량부를 함유하고 있었다.

실시예 10~16

실시예 1에서 사용한 올레핀 열가소성 엘라스토퍼(a)와 하기의 원료를 표2에 나타난 비율로 이축 압출기를 사용하여 혼련하여 수지 조성물의 펠렛을 얻었다.

불소 중합체(e)

다이나마 FX-9613(불소 중합체 함량: 90%, 불소 중합체 형태: 비닐리덴플로라이드/헥사플루오로프로필렌 중합체)(스미토모 3M 사제)

폴리올레핀 수지(d-1)

폴리프로필렌 수지(MFR(ASTM D1238-65T,230℃):13g/10분, 밀도:0.91 g/cm³)

폴리올레핀 수지(d-2)

초고분자량 폴리에틸렌(135℃ 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η): 28 dl/g) 23 중량%와 저분자량 폴리에틸렌(135℃ 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η): 0.73 dl/g) 77 중량%로 구성된 폴리에틸렌 조성물(135℃ 데카린 중에서 측정된 고유 점도(η): 7.0 dl/g)

상기 수지 조성물의 펠렛을 사출 성형하여 150mm×120mm×3mm의 시편을 얻었다. 이 시편의 마찰 계수와 슬라이딩 내마모성을 상기한 방법으로 평가했다. 그 결과를 표2에 나타냈다.

이와 별도로, 풀 플라이트 스크류(full-flighted screw)(스크류 직경:50mm, L/D:28, 압축비:4.0)를 갖는 일축 압출기와 그 압출기에 장착된 다이(개구부:25mm×1mm)를 사용하여, 상기 수지 조성물의 펠렛을 160~210℃의 점진 승온(압출기의 주입구부터 다이 개구부까지) 조건하에서 12kg/시간의 속도로 30~90분 동안 압출하여, 테이프 형태의 성형품을 제조했다. 상기 다이 잔사를 칭량하였다. 다이 잔사의 양은 펠렛 1톤을 압출하였을 때 발생하는 양으로 나타냈다. 그 결과를 표2에 나타냈다.

점진 승온

지역(C1~C4), 헤드(H) 및 다이(D)의 설정 온도: C1/C2/C3/C4/H/D= 160/170/180/190/200/210(℃)

비교예 5~6

상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(a) 및 폴리올레핀 수지(d-1)를 사용하고 또한 불소 중합체(e) 대신에 올레아미드를 표2에 나타낸 양으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 수지 조성물의 제조와 그 조성물의 성형을 행하였다. 그 후 마찰계수, 슬라이딩 내마모성 및 다이 잔사의 양을 평가하였다. 그 결과를 표2에 나타냈다.

비교예 7

상기 올레핀 열가소성 엘라스토머(a) 및 불소 중합체(e)를 표2에 나타낸 비율로 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 수지 조성물의 제조와 그 조성물의 성형을 행하였다. 그 후 마찰계수, 슬라이딩 내마모성 및 다이 잔사의 양을 평가하였다. 그 결과를 표2에 나타냈다.

[표 2]

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
수지 조성물 (중량부)					
(a)	100	100	100	100	100
(e)	3	1	5	10	3
((e) 내의 실리콘유 함량)	(2.7)	(0.9)	(0.45)	(9)	(2.7)
(d-1)					30
(d-2)					
올레아미드					
평가 결과					
동적 마찰 계수	0.38	0.41	0.35	0.27	0.29
정적 마찰 계수	0.26	0.29	0.25	0.20	0.22
마모 깊이(μm)	150	250	100	50	50
다이 잔사 양(g/톤)	0.1	1.8	1.2	4.9	1.0

(표2 계속)

	실시예 15	실시예 16	비교예 5	비교예 6	비교예 7
수지 조성물 (중량부)					
(a)	100	100	100	100	100
(e)	3	3			20
((e) 내의 실리콘유 함량)	(2.7)	(2.7)			(18)
(d-1)		20		30	
(d-2)	20	15			
올레아미드			4	4	
평가 결과					

	0.29	0.27	0.38	0.30	0.26
동적 마찰 계수	0.22	0.20	0.26	0.23	0.20
정적 마찰 계수	50	50	150	70	50
마모 깊이(μm)	0.6	0.1	25	18	13
다이 잔사 양(g/톤)					

상기 실시예 10~16과 비교예 5~7의 수지 조성물은 열 안정제 0.1 중량부, 내후성 안정제(자외선 흡수제) 0.2 중량부 및 내후성 안정제(광 안정제) 0.1 중량부를 함유하고 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 창문 유리와의 우수한 슬라이딩 특성과 우수한 내마모성을 유지하면서, 압출 성형시에 발생하는 다이 잔사가 적어 외관이 우수한 적층체를 제조할 수 있는 표피 부재용 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한 상기 수지 조성물을 사용하는 적층체를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

결정성 폴리올레핀과 고무로 이루어지고 전부 또는 일부 가교된 올레핀 열가소성 엘라스토머(A) 100 중량부, 점도(JIS K2283,25℃) 1×10^6 cst 이상인 유기폴리실록산(B) 2~20 중량부 및 점도(JIS K2283,25℃) 10 이상 1×10^6 cst 미만인 유기폴리실록산(C) 0.5~5 중량부로 된 표피 부재용 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

폴리올레핀 수지(D) 5~150 중량부를 더 포함하는 표피 부재용 수지 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

불소 중합체(E)를 더 포함하는 표피 부재용 수지 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기폴리실록산(B)의 점도가 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ cst인 표피 부재용 수지 조성물.

청구항 11.

열가소성 엘라스토머로 된 본체에 제1항 또는 제2항의 수지 조성물로 된 표피 부재를 적층함으로써 형성된 적층체.

도면

