

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08F 218/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월13일 10-0620862 2006년08월30일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-0056108	(65) 공개번호	10-2003-0025818
(22) 출원일자	2002년09월16일	(43) 공개일자	2003년03월29일

(30) 우선권주장	10153408.6	2001년09월20일	독일(DE)
(73) 특허권자	베네케-칼리코 아크티엔게젤샤프트 독일연방공화국, 하노버, 베네케알레 40		
(72) 발명자	부르링, 주르겐 독일, 버그베텔디-30938, 멜렌도르퍼스트라쎄6에이		
(74) 대리인	박경재		

심사관 : 김종섭

(54) 고주파 용접 가능하고 저온에서 가요성인 중합체 혼합물 및 그 이용

요약

본 발명은, 공단량체 함량은 약 25 중량 % 이하인, 포화 C₂-C₈-카르복시산의 비닐에스테르, C₁-C₁₂-알킬아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트의 군으로부터 선정된, 에틸렌과 극성 공단량체와의 공중합체, 공단량체 함량이 약 25 중량 % 이상인, 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌 및 극성 공단량체로부터의 삼량체 및/또는 공중합체, 및 열가소성 폴리올레핀을 포함하는, 고주파 용접 가능하고 저온 가요성인 중합체 혼합물에 관한 것이다. 본 발명에 의한 중합체 혼합물을 함유하는 포일 또는 성형체 및 그들의 이용도 또한 본 발명의 대상이다. 본 발명에 의한 교시에 의해, 충분한 고주파 용접성과 양호한 용접 솔기 강도로서 큰 저온 가요성과 양호한 열 안정성이 동시에 얻어진다.

색인어

고주파 용접, 가요성, 중합체 혼합물

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고주파 용접 가능하고 저온에서 가요성인 중합체 혼합물, 그 중합체 함량을 가진 필름 또는 성형체 및 그것의 이용에 관한 것이다.

PVC 제품은 오래 전부터 여러 제품에 기술적 용도를 위해 사용되고 있다. 크롬 함유 재료는 모든 생활 분야에서 환원시키는 경향이 있기 때문에 건축, 자동차 부문 및 케이블 분야에서는 무 할로겐 대체품에 대한 긴박한 수요가 존재한다. EPDM 고무는 사실 가능한 대체품이지만 비용 관계로 흔히 제외된다. 그래서 WO 93/19118 및 WO 89/06256은 케이블 용 절연 재료로 적당한 무 할로겐 조성물을 기재하고 있다.

적당한 무 할로겐 대체품을 추구하는데 있어서의 문제점은 흔히, PVC 필름은 대단히 양호하게 고주파 용접 가능한데 반해 예컨대 폴리우레탄 필름 또는 시장에 공개되어 있는 열가소성 폴리에틸렌 필름과 같은 PVC 대체 재료는 용접 가능하지 않다는 데에 있다.

특히 자동차 부문에서 중요한 역할을 하는 추가의 물성은 재료의 충분한 저온 가요성이다. 큰 저온 가요성은 특히 저온에서 재료가 동 부하가 걸릴 때에 중요하다. 예컨대 폴리올레핀성 필름 재료는 덮여진 에어백 시스템에 대한 장식물로 사용된다. 재료가 그런 용도에 적당히 사용될 수 있기 위해서는, 그 재료는 시험 온도(보통 -30°C)에서 파손되지 않거나 또는 높은 내과열성을 갖고 그래서 에어백 플랩 내로의 장식재의 침투가 억제되는 것이 보장되어야 한다. 또한 재료가 그 과열로 인해 흩어지지 않는 것이 보장되어야 한다. 이 과편은 승객을 부상시킬 수 있다. 그래서 필름 재료의 부서짐이 방지되어 저온에서의 에어백의 소망스런 개방(과열 입자 비산 없는)이 보장되어야 한다.

또한 높은 저온 가요성은 예컨대 절첩 판 또는 블라인드의 형태로 구현되어 저온시에도 완벽하게 말려 열리고 닫히는 것이 보장되어야 하는 트렁크 커버로서도 중요하다.

동시에 자동차 또는 차량 분야에서의 용도를 위해서는 적어도 100°C 의 열 안정성이 있어야 한다. 이 경우 열 안정성은 도입된 표면 조직 또는 요철 형상이 시험 온도에서 수일동안 저장된 후에도 여전히 그대로 유지되어 있고 또한 눈에 띌 광택 증가도 없는 것을 의미한다. 그 위에 이 온도에서 정적 인장도 낮아야 한다.

통상적 기술에는 상기 요구를 만족시켜 보려는 몇 가지 제안이 있다:

예컨대 EP 999 528은 에틸렌비닐아세테이트 또는 폴리에틸렌으로부터 선택된 두 추가 성분을 가진 에틸렌-비닐아세테이트-일산화탄소-삼량체 및 양호한 내열성을 가진 무기 충전제의 혼합물로 된 내염성 무 할로겐 중합체 조성물을 개시하고 있다.

EP 0 703 271 A1의 교시는 실온에서 가요성인, 무 할로겐의 열가소성 폴리에틸렌 조성물을 개시하고 있다. 거기에서는 특히 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 및 극 저밀도의 폴리에틸렌이 사용되었다. 이들 조성물은 흔히 많은 용도에 이용될 수 있지만, 이들은 80°C 를 초과하는 온도에 노출되는 즉시 전연 충분한 내열성을 나타내지 못하는 결점을 갖고 있다.

또한 EP 0 977 807은 EP 0 703 271의 개시 보다 상승된 열 안정성을 가진 실온에서 가요성인 무 할로겐 중합체 혼합물을 개시하고 있다. 물론 이 조성물은 저온 가요성과 충분히 높은 열 안정성과의 유리한 조합을 나타내지 못한다.

알려져 있는 것처럼 충분한 저온 가요성은 유연한 성분에 해당하는 것을 함유시킴에 의해 달성될 수 있는 것이지만, 그와 동시에 열 안정성 부족의 결점은 감내해야 하기 때문에 현재까지 만족한 결과는 얻을 수 없었다. 고주파 용접 가능 폴리오레핀계 필름이 예컨대 상기 용도를 위한 PVC 필름의 대용품으로서의 역할을 할 수 있게 하는 해법은 현 시점까지 존재하지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은, 상기한 결점을 갖고 있지 않고, 저온 가요성과 동시에 양호한 열 안정성을 가져 충분한 고주파 용접성 및 양호한 용접 슬기(심) 강도를 마련해주는, 무 할로겐 중합체 혼합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 따라 상기 목적은,

a) 포화 $\text{C}_2\text{-C}_8$ -카르복시산의 비닐에스테르, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트의 군으로부터 선택된 에틸렌과 극성 공단량체와의 공중합체 약 1 내지 30 중량%를 함유하고, 거기에 있어 상기 공중합체는 약 0.1 내지 30g/20분, 특히 약 0.5 내지 30g/20분의 펠트 인덱스 MFI(DIN 53 735에 의거; 190°C , 2.16 kg) 및 약 25 중량 % 미만, 바람직하게는 약 19 중량 % 미만의 공단량체 함량을 갖고;

b)

b1)다음의 단량체(1)의 함량은 약 30 내지 90 중량%, 다음의 단량체(2)의 함량은 약 10 내지 70 중량% 그리고 다음의 단량체(3)의 함량은 약 1 내지 20 중량%이고 다음 삼량체의 멜트 인덱스 MFI(190℃, 2.16kg)는 약 0.1 내지 30 g/10분인 가운데,

각 단량체가 다음 세 군:

(1)에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌,

(2)포화 C₂-C₈-카르복시산의 비닐에스테르, C₁-C₁₂-알킬아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트의 군 및

(3)일산화탄소 및/또는 글리시딜아크릴레이트 또는 -메타크릴레이트,

중의 하나로부터 선택되는 삼량체, 또는

b2)약 0.1 내지 30 g/10분의 멜트 인덱스 MFI(190℃, 2.16kg)를 갖고 약 25 중량 %를 초과하는 공단량체 함량을 가진 가운데,

각 단량체가 다음 두 군:

(1)에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌 및

(2)포화 C₂-C₈-카르복시산의 비닐에스테르, C₁-C₁₂-알킬아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트의 군,

중의 하나로부터 선택되는 공중합체

로부터 선택된 성분 b1) 및/또는 b2)의 약 1 내지 40 중량%를 함유하고, 또한

c) 에틸렌 호모중합체, 에틸렌 공중합체, 프로필렌 호모중합체 및 프로필렌 공중합체 또는 그들의 혼합물로부터 선택된, 약 115℃를 초과하는 용점을 가진 열가소성 폴리올레핀 약 35 내지 75 중량%를 함유하고, 거기에 있어서 이 중합체는 약 0.1 내지 7 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 특별히는 0.05 내지 3 중량%의 불포화 카르복시산, 불포화 디카르복시산, 그의 에스테르 및/또는 무수물로 그래프트 결합될 수 있고,

상기에 있어 a) 내지 c)에서의 양들은 100 중량%로 보충되고 성분 a) + b1) 또는 a) + b2)의 분량은 중합체 혼합물의 전량에 대해 50 중량% 또는 그 이하가 되는,

고주파 용접 가능하고 저온 가요성인 중합체 혼합물에 의해 달성된다. 성분 a) + b1) 또는 a) + b2)의 분량에 대한 하한으로서는, 그렇지 않으면 고주파 용접성이 악영향을 받을 수 있기 때문에, 약 25 중량 %로 명명할 수 있다.

따라서 본 발명에 따라 중합체 혼합물은, 실질적으로 세 성분을 포괄하고 필요한 물성 모양을 나타내는, 소망 용도를 위해 맞춤 재단된 조성물의 형태로 마련될 수 있다. 한편으로는 높은 저온 가요성을 지원하고 높은 정적 인장성을 이용되게 하는 고주파 용접성을 가능하게 하는 극성 중합체가 존재한다. 이들 극성기를 가진 중합체는 최고 50 중량%의 양으로 사용된다. 놀랍게도 상기 중합체 혼합물은 추가적으로 용접성 및 탁월한 저온 가요성은 해치지 않으면서 높은 온도 안정성을 제공하고 그 위에 고온에서 충분히 낮은 정적 인장이 보장된다.

이하에 각 성분들을 상세히 설명한다:

본 발명에 의한 성분 a)는 에틸렌과 극성 공단량체와의 공중합체를 포함한다. 이 공중합체의 멜트 인덱스 MFI(DIN 53735에 의해: 190℃, 2.16 kg)는 약 0.1 내지 30 g/10 분, 특히 약 0.5 내지 10 g/10 분의 범위에 있다. 극성 공단량체로서는 포화 C₂-C₈-카르복시산의 비닐에스테르, C₁-C₁₂-알킬아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트가 사용될 수 있다. 바람직한 예는 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 에틸렌 메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 에틸아크릴레이트 공중합체 및

/또는 에틸렌 부틸아크릴레이트 공중합체이다. 공단량체 함량은 약 25 중량% 미만, 바람직하게는 약 19 중량% 미만으로 조절될 수 있다. 특히 바람직한 예는 약 25 중량% 미만, 특히 약 19 중량% 미만의 비닐아세테이트 함량을 가진 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 및 약 25 중량% 미만, 특히 약 19 중량% 미만의 메틸아크릴레이트 함량을 가진 에틸렌 메타크릴레이트 공중합체이다.

성분 a)에 추가하여 대안적 가능성(선택성) b1) 및/또는 b2)를 포함하는 성분 b)가 사용된다.

그래서, 각 단량체 단위들이 통계적으로 중합체 사슬에 걸쳐 분포되어 있는, 단량체 (1): 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌, 단량체 (2): 하나 또는 그 이상의 상기한 공단량체 및 단량체 (3): 일산화탄소, 글리시딜아크릴레이트 및/또는 -메타크릴레이트로 구성된 삼량체(성분 b1))가 사용될 수 있다.

단량체 (1)의 함량은 약 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 80 중량%, 특별히는 약 50 내지 75 중량%이다. 단량체 (2)는 약 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 50 중량%, 특히 약 15 내지 35 중량%의 양으로 존재한다. 단량체 (3)의 경우, 함량은 약 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 15 중량%, 특별히는 약 3 내지 12 중량%가 사용된다. 삼량체의 MFI 치(190°C, 2.16 kg)는 약 0.1 내지 30 g/10 분, 바람직하게는 0.1 내지 15 g/10 분, 특히 약 0.5 내지 10 g/10 분의 범위에 있다.

특히 바람직한 실시형에 의하면 삼량체 b1)은 에틸렌-비닐아세테이트-삼량체를 나타낸다. 일산화탄소의 존재는 고주파 용접성에 있어 이점을 제공하여, 성분 a) 또는 b)에 해당하는 극성기를 함유하는 중합체의 양이 훨씬 감소될 수 있기 때문이다.

다른 방법으로는, 상기한 삼량체 대신에, 에틸렌, 프로필렌 및/또는 부틸렌과 상기한 공단량체와의 공중합체를 나타내는 공중합체 b2)도 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 이 공중합체는 약 0.1 내지 30 g/10분의 멜트 인덱스 MFI(190°C, 2.16kg)를 갖는다. 여기에서 공단량체 함량은 25 중량 %를 초과하게 조절된다. 성분 b2) 형태의 공중합체는 예컨대 약 35 중량%를 초과하는 비닐아세테이트 함량을 갖는 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체 또는 약 35 중량%를 초과하는 메틸아크릴레이트 함량을 갖는 에틸렌-메틸아크릴레이트-공중합체를 나타낸다.

각 경우, 30 내지 90 중량%의 에틸렌, 10 내지 70 중량%의 비닐아세테이트 및 1 내지 40 중량%의 일산화탄소를 갖는 에틸렌-비닐아세테이트-일산화탄소 삼량체 및 25 내지 90 중량%의 에틸렌 및 10 내지 75 중량%의 비닐아세테이트를 갖는 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체가 존재하는 경우에는 무기 충전제가 존재하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 또한 30 내지 90 중량%의 에틸렌, 10 내지 70 중량%의 비닐아세테이트 및 1 내지 20 중량%의 일산화탄소를 갖는 에틸렌-비닐아세테이트-일산화탄소 삼량체, 및 0.925을 초과하는 비중을 갖는 LLDPE, 0.920을 초과하는 비중을 갖는 LDPE, HDPE, 폴리프로필렌 호모 중합체 및/또는 에틸렌-프로필렌-공중합체로 구성된 군으로부터 선택된 폴리에틸렌가 존재할 경우에는, 30 내지 90 중량%의 에틸렌 및 10 내지 70 중량%의 비닐아세테이트를 가진 에틸렌비닐아세테이트는 존재하지 않는 것이 바람직하다.

또한 30 내지 90 중량%의 에틸렌 및 10 내지 70 중량%의 비닐아세테이트를 가진 에틸렌비닐아세테이트가 존재할 때에는, 0.920 미만의 비중을 가진 LLDPE는 존재하지 않는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명에 따라 바람직한 실시형에 의하면, 각각 전체 혼합물을 기준으로, 성분 a)의 분량은 약 3 내지 20 중량%, 특히 약 5 내지 15 중량%, 또한 성분 b)의 분량은 약 5 내지 30 중량%, 특히 약 5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 20 중량%이다.

본 발명에 의한 중합체 혼합물은 성분 c)로서 약 115°C를 초과하는 용점을 가진 열가소성 폴리에틸렌을 함유한다. 사용된 폴리에틸렌은 에틸렌 호모 중합체, 에틸렌 공중합체, 프로필렌 호모 중합체 및 프로필렌 공중합체의 군으로부터 선택될 수 있다. 공단량체로서는 위에서 성분 a)에 대해 언급한 것 외에 폴리에틸렌에 대해서는 특히 C₃-C₁₂- α -올레핀 및 폴리프로필렌에 대해서는 C₂- 및 C₄-C₁₂- α -올레핀이 고려될 수 있다. 또한 마찬가지로 해당하는 그라프트 중합체도 사용될 수 있다. 중합체는 또한 약 0.1 내지 7 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 5 중량%, 특별히는 약 0.5 내지 3 중량%의 (디-) 카르복시산 및/또는 -유도체로 그라프트 결합될 수 있다. 그라프트 단량체로서는 불포화 카르복시산 또는 불포화 디카르복시산, 그의 에스테르 및/또는 무수물이 사용될 수 있다. 불포화 카르복시산 또는 그 유도체는 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산 및 푸마르산이다. 무수 말레산으로 그라프트 결합된 에틸렌 호모- 또는 -공 중합체가 특히 바람직하다. 이들 중합체와 그라프트 중합체의 혼합물도 사용될 수 있다.

열가소성 폴리올레핀은, 한 실시형에 의하면, 약 0.910 g/l을 초과하는, 특히 약 0.920 g/l을 초과하는 밀도를 가진, 경우에 따라 그래프트 결합된 에틸렌 호모 중합체 또는 -공중합체이다. 이 폴리올레핀은 약 0.1 내지 30 g/10분, 바람직하게는 약 0.5 내지 10 g/10분, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 7 g/10분의 멜트 인덱스 MFI(190℃, 2.16kg)를 갖는다.

추가 발명적 실시형에서는, 성분 c)의 열가소성 폴리올레핀이란, 공단량체로서의 C₂- 또는 C₄- 내지 C₁₂- α -올레핀을 갖는 호모 중합체, 블록 또는 랜덤-공중합체의 군으로부터의 경우에 따라 그래프트 결합된 폴리프로필렌을 말할 것이다. 이 폴리프로필렌 공중합체에서는 예컨대, 폴리프로필렌 블록이 양측으로 통계적 공중합체 블록에 의해 측면으로 둘러싸여 있거나 또는 통계적 공중합체 블록이 양측으로 폴리프로필렌 블록에 의해 측면으로 둘러싸여 있는 분할된 블록 공중합체가 중요한 것일 수 있다.

폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 고무로 그래프트 결합되거나 또는 이것과 블록 공중합체를 형성할 수 있다.

α 올레핀으로서는 예컨대 에텐, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및/또는 4-메틸-펜텐-1이 사용되는데, 열가소성 폴리올레핀에는 약 0.1 내지 25 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 10 중량%의 양의 α 올레핀이 존재하는 것이 바람직하다. 이 경우 폴리프로필렌의 밀도는 대부분 약 0.90 g/l 이상이다. 용점은 보통 약 120℃ 이상이다. MFI 치는 바람직하게는 약 0.1 내지 30 g/10 분, 특히 약 0.3 내지 20 g/10 분, 더 바람직하게는 0.3 내지 7 g/10 분(190℃, 2.16kg)으로 조절된다.

본 발명에 의한 세 번째 성분 c)의 예에 따라서는, 약 10 내지 77 중량%의 프로필렌 호모 중합체 또는 -공중합체 및 에틸렌과 일중 이상의 C₃-C₁₂- α -올레핀 및 선택적인 비 공액 디엔에 기초한, 약 23 내지 90 중량%의 공중합체를 함유한 비 교차결합된, 부분적으로 또는 완전히 교차결합된 열가소성 폴리올레핀-탄성 중합체가 선정된다.

비 공액된 적당한 디엔은 예컨대 1,4-헥사디엔과 같은 선형 지방족 디엔, 5-에틸리텐-2-노르보렌과 같은 알킬리텐비시클로알켄, 5-알케닐-2-노르보렌과 같은 알케닐비시클로알켄, 비시클로펜타디엔과 같은 비시클로알카디엔 및 비닐시클로헥센과 같은 알케닐시클로알켄 또는 2,5-노르보르나디엔 또는 1,6-옥타디엔과 같은 양 반응성 비 공액 디엔이다.

"비 교차결합된, 부분적으로 또는 완전히 교차결합된 열가소성 폴리올레핀-탄성 중합체"라는 표현은 본 명세서에서는 적당히 교차결합될 수 있는 폴리올레핀(들)과 고무와의 중합체 혼합물로 이해해야 할 것이다. 특히 바람직하게는 상기한 교차결합된 폴리올레핀-탄성 중합체-계에서 겔 함량은 약 5 내지 80%, 바람직하게는 약 5 내지 60%, 특히 5 내지 40%로 조절된다. 이것은, 고무상의 일정한 상 형태가 존재하고, 저온 가요성을 개선시키는 유연한 중합체 성분의 증가된 분량으로 온도 안정성 악화는 일어나지 않는다는 이점을 갖는다. 바람직하게는 성분 c)에 사용된 에틸렌-공중합체는 약 -20℃ 미만의 유리전이온도를 갖는다.

본 발명의 추가의 바람직한 실시형에서는 약 65℃ 내지 110℃의 용점 및/또는 약 0.86 g/l 내지 0.91 g/l의 밀도를 가진 에틸렌 공중합체가 추가로 사용된다. 이 에틸렌 공중합체의 농도는 최고 30 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 20 중량%이다. 공단량체로서는 C₄- 내지 C₁₂- 특히 C₄- 내지 C₈- α -올레핀이 고려될 수 있다. 이 추가는 밀폐성을 개선시키기 때문에 특히 유리하다.

표시된 성분의 MFI 치의 유지는 대단히 중요한데, 그 이유는 제조 공정에서 연화된 물질은 기계 범용적이기 위해 충분한 강도를 가져야 하기 때문이다. 다른 한편으로 중합체 혼합물은 용접 과정에서 충분한 유동성을 가져야 한다.

그 위에 본 발명에 의한 중합체 혼합물은 고주파 용접성이 심하게 영향 받지 않을 양으로 추가 물질을 함유할 수 있다. 충전 물질의 예로서는 탄산칼슘, 규산칼슘, 탈크, 실리카, 운모 및 산화알루미늄을 들 수 있다. 충전 물질은 중합체 성분의 양을 기준으로 30 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 또한 블로킹 방지제, 윤활제, 차광제, 항산화제, 색소, 안료, 내염제(耐焰劑), 정전기 방지제 또는 교차결합 보조제와 같은 추가 첨가제가 첨가될 수 있다. 첨가제는 보통 중합체 성분들의 양을 기준으로 30 중량% 이하의 함량으로 첨가된다.

특히 유리한 실시형에 의하면, 실온에서는 유동성이고 약 0℃ 이하에서 비로소 왁스형 경점성을 갖는, 지방족 및/또는 나프텐성 공정 조제가 약 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 8 중량%, 특별히는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 이것은 예컨대 화이트 오일(저분자량 지방)이다.

본 발명에 의한 중합체 혼합물은 이하와 같이 제조될 수 있다: 바람직하게는 과립화 원료를 냉 혼합하고 압출기, 예컨대 이중나사 압출기에 공급하여 거기에서 가소화 한다. 그 재료는 광폭 슬릿 노즐을 통해 나와 스트립(포일)으로 되고 후속 장치들에 의해 수납된다. 예컨대 포일을 디프드로잉 함에 의해 성형체를 얻을 수 있다.

따라서 본 발명의 대상은, 통상적 방법에 의해 제조될 수 있는, 본 발명에 의한 중합체 혼합물을 포함하여, 포일(필름) 또는 성형체도 또한 포함한다. 성형 가공 후 포일 또는 성형체를 교차결합시킬 가능성도 있지만 이것은 본 발명의 목적을 달성하는데 필요한 것은 아니다. 교차결합이 소망되는 경우에는, 이것은 특히 전자 또는 γ 선의 작용 하에 교차결합될 수 있다. 합목적적으로 교차결합 후 전체 겔 함량은 약 5 내지 80%, 바람직하게는 약 10 내지 70%, 특히 약 20 내지 60%이다.

포일, 특히 유연 포일, 또는 성형체는 바람직하게는 자동차 분야에서 에어백 커버, 지붕 라이닝, 머리 받침, 고정 스트랩, 모자 수납장, 좌석- 및 등 쿠션 커버, 앞좌석의 등 쪽 커버, 차광 블라인드, 층계 커버, 문 커버 또는 수납 공간 덮개로서 사용된다. 그 외에도 트렁크 외장, 책 표지 등으로도 사용될 수 있다.

수납 공간 덮개로서의 유리한 실시에서는, 포일은 합목적적으로 상하 포일, 그 사이에 위치하는 지지체 및 경우에 따라서는 추가의 포일 및 층으로 구성될 수 있고, 그때에 상하 포일은 본 발명의 중합체 혼합물을 함유한다.

본 발명에 연관된 이점은 여러 가지이다. 그래서 본 발명에 의한 중합체 혼합물은 처음에 언급한 통상 기술의 교시에 비해 물성들의 경탄할 조합을 갖는다. 그 조성은 탁월한 저온 가요성을 나타낸다. 그리하여 저온에서도 파손됨이 없이 동적 부하를 지탱할 수 있는 포일 또는 성형체가 얻어질 수 있다. 그와 동시에 충분히 높은 온도 안정성도 얻어질 수 있다. 본 발명에 의해 마련되는 중합체 혼합물의 중요한 성질은 고주파 용접성이고, 이에 의해 통상 기술로 된 시스템에 의해서는 여태까지 가능하지 않았던 용도에도 접근 가능하게 되었다.

특별한 이점은, 본 발명의 교시는 예컨대 무 할로젠 2 색 또는 다색 포일로 신 설계 소자를 개발하는 것을 가능하게 하여 자동차 공업에서의 요구가 크게 충족되었다는 데에도 있다.

본 발명에 의한 중합체 혼합물은 따라서 물성 윤곽을 목적에 맞게 제어하는 것을 가능하게 하고 해당 용도에 맞춤 재단된 조성물을 제공한다.

이하에서는 발명적 교시를 제한하지 않는 실시예에 따라 본 발명을 상세히 설명하겠다. 전문가에게는 발명적 개시의 범위 내에서 추가 실시예가 자명할 것이다.

발명의 구성 및 작용

실시예

실시예에서는 다음 물질들이 사용되어 있다:

EVA 1 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체, MFI=0.4 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 비닐 아세테이트 함량: 17 중량%;

EVA 2 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체, MFI=2 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 비닐 아세테이트 함량: 25 중량%;

EVA 3 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체, MFI=3 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 비닐 아세테이트 함량: 40 중량%;

EVA 4 에틸렌-비닐아세테이트-공중합체, MFI=0.7 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 비닐 아세테이트 함량: 18 중량%;

EMA 에틸렌-메틸아크릴레이트-공중합체, MFI=2 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 메틸아크릴레이트 함량: 18 중량%;

EVACO 에틸렌-비닐아세테이트-일산화탄소-삼량체, MFI=15 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 비닐 아세테이트 함량: 20 중량%, 일산화탄소 함량 8 중량%;

EGB 에틸렌-부틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트-삼량체, MFI=12 g/10 분(190°C, 2.16 kg) 부틸아크릴레이트 함량: 28 중량%, 글리시딜에테르 함량 5 중량%;

PE 1 밀도 0.93 g/l 및 MFI 5 g/10 분(190℃, 2.16 kg)을 가진 LLDPE;

PE 2 밀도 0.87 g/l 및 MFI 5 g/10 분(190℃, 2.16 kg)을 가진 VLDPE;

PE 3 밀도 0.92 g/l 및 MFI 0.8 g/10 분(190℃, 2.16 kg)을 가진 LDPE;

PE 4 밀도 0.92 g/l 및 MFI 1 g/10 분(190℃, 2.16 kg)을 가진 LLDPE;

PE 5 밀도 0.958 g/l 및 MFI 1.5 g/10 분(190℃, 2.16 kg)을 가진 HDPE;

PP 에틸렌 함량 약 3 g/l 및 MFI 0.8 g/10 분(230℃, 2.16 kg)을 가진 랜덤 PP;

TPE-O1 에틸렌 함량 약 70 중량%인 에틸렌/프로필렌-공중합체 약 65% 및 에틸렌 함량 약 3 중량%인 프로필렌/에틸렌-공중합체 약 35%를 함유하고, 그 MFI는 약 1.8 g/10 분(230℃, 2.16 kg)임;

TPE-O2 에틸렌 함량 약 50 중량%인 에틸렌/프로필렌-공중합체 약 55% 및 에틸렌 함량 1 중량% 미만인 프로필렌/에틸렌-공중합체 약 45%를 함유하고, 그 MFI는 약 1.2 g/10 분(230℃, 2.16 kg)임; 및

TPE-V EPDM 55%과 폴리프로필렌 45%를 함유하고, 그 MFI는 약 12 g/10 분(230℃, 2.16 kg)이고 겔 함량은 약 30% 임.

비교예 1

드럼 혼합기 내에서 20 중량 %의 LLDPE, 40 중량 %의 TPE-O2, 10 중량 %의 PP 및 30 중량 %의 VLDPE를 혼합하고 이어서 2 축 압출기에서 190℃에서 0.5 mm 두께의 포일(필름)로 압출한다. 두 포일을 각각 Kiefel 사 제품인 발생기 G4000 SD 및 프레스 KH500을 구비한 고주파 용접 설비로 실온에서 용접한다. 다음 용접 파라미터를 선정한다:

용접력(압력): 1600 N

용접 시간: 4 초

용접 전압: 2100 V

전극: 150×5 mm

포일과 용접 솔기의 물리적 및 화학적 성질은 표 1에 수록되어 있다.

비교예 1-8 및 실시예 1-10

표 1 및 2에 표시된 성분들을 혼합했다. 포일 제조는 실시예 1과 유사하게 행했다. 표 1 및 2에 표시된 물성을 가진 균질한 포일을 얻었다.

비교예 1에 의한 포일은 고주파 용접될 수 없는 시장 숙성된 TPO 포일의 물성을 나타낸다. 또한 5% 인장에서 [MPa]로서의 장력으로 표현된 18 MPa을 갖는 저온 가요성(장력)은 예컨대 수납 공간 덮개 포일을 작동 확실하게 감아 말기에는 불충분하다.

비교예 2 내지 4에 의한 포일은 WO 98/47958(EP 977807)로부터 취한 것이다. 이들 포일은 충분히 양호한 고주파 용접성을 나타내지만, 당연한 것처럼 저온 가요성 또는 고온에서의 안정성은 주어져 있지 않은 것으로, 즉 고온 안정성이 존재할 때에는 충분한 저온 가요성이 달성될 수 없고 보다 높은 저온 가요성이 존재할 경우에는 충분히 높은 온도 안정성이 달성될 수 없다.

비교예 5에 의한 포일은 25% 미만의 VAc 함량을 갖는 EVA의 첨가 없는 기계적 물성의 상당한 저하 및 표면 물성에 있어서의 제한(축소)을 나타낸다.

비교예 6에 의한 포일은 고주파 용접성을 달성하기 위해 극성 중합체의 전체 함량이 유리하게도 25 중량 %를 초과한다는 것을 보여준다.

비교예 7 및 8에 의한 포일은 VLDPE 또는 LDPE 수용체 분량이 많은 경우에 있어서의 불충분한 열안정성을 나타낸다.

[표 1]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
EVA 1						10	15	15
EVA 2		16.5	16.5	16.5				
EVA 3		5	5	5				
EVA 4		16.5	16.5	16.5				
EVACO		31	31	31	40	15	25	25
PE 1	20				60	75		
TPE-01								
TPE-02	40							
TPE-V								
PP	10			31				
PE 2	30	31					60	
PE 5			31					
PE 3								60
압출 거동	정상	정상	정상	정상	점착성 표면	정상	정상	정상
파열 강도 [MPa]	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	18	18
파열 인장 [%]	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	700	700
5% 인장에서의 장력 [MPa], -30℃	17	9	19	22	23	비 측정	4	17
파열 강도 [MPa], -30℃	49	56	48	51	21	비 측정	47	37
파열 인장 [%], -30℃	450	460	390	400	240	비 측정	430	400
고주파 용접성	비 정상	정상	정상	정상	정상	비 정상	정상	정상
표피 강도 [N]	...	비 측정	비 측정	비 측정	비 측정	...	50	비 측정
열 인장 110℃, 1h [%]	1	> 10	> 10	> 10	2	0	> 10	> 10
24 시간 후 표면변화, 100℃	없음	광택, 평평한 자국	광택, 평평한 자국	없음	없음	없음	광택, 평평한 자국	광택, 평평한 자국

[표 2]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
EVA 1	19	10	10	10	15	15	10	15	10	
EVA 2										
EVA 3		10	15		15	15	10	15	10	
EMA										10
EVACO	30	15	15	30	20	20	15	25		30

EGB									15	
PE 1		30			20	40	30	45	40	
TPE-01		10			30	10	20		20	
TPE-02			60	60						60
TPE-V										
고무										
PP	0									
PE 2								15		
PE 4	51									
압출 거동	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상
파열 강도 [MPa]	비 측정	14	16	비 측정	비 측정	18	17	17	비 측정	비 측정
파열 인장 [%]	비 측정	740	670	비 측정	비 측정	1010	660	1020	비 측정	비 측정
5% 인장에서의 장력 [MPa], -30℃	16	11	13	11	14	16	12	16	14	11
파열 강도 [MPa], -30℃	47	29	45	43	46	33	37	30	31	40
파열 인장 [%], -30℃	490	410	400	460	480	430	420	410	410	430
고주파 용접성	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상	정상
표피 강도 [N]	53	42	37	45	56	52	63	45	40	47
열 인장 110℃, 1h[%]	5	3	2	2	4	2	4	2	3	2
24 시간 후 표면변화, 100℃	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음

파괴 장력[MPa] 및 파괴 장력[%]은 ISO 527/3에 따라 구했다. 용접 심의 강도는 DIN 53357에 따라 표피력의 측정에 의해 시험했다. 저온 가요성 및 재료의 강성에 대한 척도로서는 5% 인장에서의 장력치를 사용했다. 그 시험은 ISO 527/3에 의거하여 행했다.

거기에 반하여 실시예 1-10에 언급된 본 발명에 의한 포일들은 통일적으로 만족한 물리-기계적 포일 성질, 양호한 제조성, 양호한 고주파 용접성, 충분히 높은 열안정성 및 탁월한 저온 가요성을 보였다.

발명의 효과

따라서, 상기된 바와 같이, 저온 가요성과 동시에 양호한 열 안정성을 가져 충분한 고주파 용접성 및 양호한 용접 솔기(심) 강도를 마련해주는, 무 할로젠 중합체 혼합물을 제공함으로써, 충분한 고주파 용접성과 양호한 용접 솔기 강도로서 큰 저온 가요성과 양호한 열 안정성이 동시에 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고주파 용접 가능하고 저온에서 가요성인 중합체 혼합물에 있어서,

- a) 포화 C₂-C₈ 카르복시산의 비닐에스테르, C₁-C₁₂ 알킬아크릴레이트 및 메타크릴레이트로 이루어진 그룹에서 선택된 극성 공단량체와 에틸렌의 1~30 중량%의 공중합체로서, 0.1~30 g/10분의 MFI(DIN 53 735에 의거; 190℃, 2.16kg) 및 0 초과 25 중량% 미만의 공단량체 함량을 가진 공중합체;

b) 하기 b1) 및 b2)로 이루어진 그룹에서 선택된 1~40 중량의 성분:

b1) 각각의 단량체가 하기 세 그룹 (1), (2) 및 (3) 중 하나에서 선택된 한 단량체인 삼량체로서, 단량체 (1)의 함량이 30~90 중량%, 단량체 (2)의 함량이 10~70 중량% 및 단량체 (3)의 함량이 1~20 중량%이고, MFI(190℃, 2.16kg)가 0.1~30 g/10분인 삼량체:

(1) 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 또는 이들의 조합,

(2) 포화 C₂-C₈ 카르복시산의 비닐 에스테르, C₁-C₁₂ 알킬 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 이들의 조합, 및

(3) 일산화탄소, 글리시딜 아크릴레이트 또는 이들의 조합, 또는 메타크릴레이트, 및

b2) 각각의 단량체가 하기 두 그룹 (1) 및 (2) 중 하나에서 선택된 한 단량체인 공중합체로서, 0.1~30 g/10분의 (190℃, 2.16kg) 및 25 초과 100 미만 중량%의 공단량체 함량을 가진 공중합체:

(1) 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 또는 이들의 조합, 및

(2) 포화 C₂-C₈ 카르복시산의 비닐 에스테르, C₁-C₁₂ 알킬 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 이들의 조합; 및

c) 에틸렌 호모중합체, 에틸렌 공중합체, 프로필렌 호모중합체, 프로필렌 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된, 115℃ 초과 용점을 가진 35~75 중량%의 열가소성 폴리올레핀;

을 포함하며, 상기 a) 내지 c)의 총량이 100 중량%이고, 중합체 혼합물의 총량에 대한 성분 a)+b1) 또는 a)+b2)의 비율이 0 초과 50 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분 a)이 0 초과 25 중량% 미만의 비닐 아세테이트 함량을 가진 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 또는 0 초과 25 중량% 미만의 메틸 아크릴레이트 함량을 가진 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 b1)에서 단량체 (1)의 함량이 40~80 중량%, 단량체 (2)의 함량이 10~50 중량% 및 단량체 (3)의 함량이 2~15 중량%이고, 삼량체의 MFI(190℃, 2.16 kg)가 0.1~15 g/10분인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 성분 b1)이 에틸렌-비닐 아세테이트-일산화탄소 삼량체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 성분 b2)가 35 초과 100 중량% 미만의 비닐 아세테이트 함량을 가진 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 또는 35 초과 100 중량% 미만의 메틸 아크릴레이트 함량을 가진 에틸렌-메틸 아크릴레이트 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 65~110℃의 용점, 0.86~0.91 g/L의 밀도 또는 이들의 조합을 가진, 0 초과 30 중량% 미만의 농도로 존재하는 에틸렌 공중합체를 더 포함하며, C₄- 내지 C₁₂- α -올레핀이 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 전체 혼합물에 대해 성분 a)의 비율이 3~20 중량%이고 성분 b)의 비율이 5~30 중량%인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 성분 c)가,

c1) 0.910 g/L 초과와 밀도 및 0.1~30 g/10분의 MFI(190℃, 2.16kg)를 가진 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체;

c2) 공단량체로서 C₂- 또는 C₄- 내지 C₁₂- α -올레핀을 가진 호모중합체, 블록 및 랜덤 공중합체로 이루어진 그룹에서 선택된 폴리프로필렌으로서, 밀도가 0.90 g/L를 초과하고, 용점이 120℃를 초과하며, MFI가 0.1~30 g/10분(230℃, 2.16kg)인 폴리프로필렌; 및

c3) 10~77 중량%의 프로필렌 호모중합체 또는 공중합체; 및 에틸렌 및 일종 이상의 C₃- 내지 C₁₂- α -올레핀, 비 공역 디엔 또는 이들의 조합에 기초한 23~90 중량%의 공중합체;를 함유한, 비 가교결합되거나 부분 또는 완전히 가교결합된 열가소성 폴리올레핀 탄성중합체; 및

로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 에틸렌 공중합체의 용점이 65℃ 미만이고 유리전이온도가 -20℃ 미만이며, 가교결합된 계에서 겔 함량이 5~50%인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 10.

제8항에 있어서, 비 공역 디엔이 선형 지방성 디엔, 알킬리텐비시클로알켄, 알케닐비시클로알켄, 비시클로알카디엔 및 알케닐비시클로알켄을 포함하는 중합체 혼합물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 1~10 중량%의 지방성, 나프텐성, 또는 지방성 및 나프텐성 가공조제를 더 포함하며, 상기 가공조제는 실온에서 액체이고 0℃ 미만에서만 왁스형 경점성을 갖는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

청구항 12.

제1항에 따른 중합체 혼합물을 함유한 포일 또는 성형체.

청구항 13.

제12항에 있어서, 포일 또는 성형체는 성형 후 가교결합된 형태로 존재하거나, 이어서 가교결합되는 것을 특징으로 하는 포일 또는 성형체.

청구항 14.

제13항에 있어서, 가교결합 후 전체 겔 함량이 5~80%인 것을 특징으로 하는 포일 또는 성형체.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 포일 또는 성형체가 자동차 분야에 있어서 에어백 커버, 지붕 라이닝, 머리받침, 고정 스트랩, 모자 결이, 좌석 및 등 쿠션 덮개, 앞좌석 뒷 덮개, 선바이저, 바닥 보호기, 문 덮개, 수납공간 커버, 트렁크 라이닝, 또는 책 바인딩으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 포일 또는 성형체.

청구항 16.

제1항에 따른 중합체 혼합물을 함유하는 상부 및 하부 포일과 그것들 사이의 지지체를 포함하는 수납공간 덮개.