

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0068493  
C09D 123/08 (2006.01) (43) 공개일자 2006년06월21일

(21) 출원번호 10-2004-0107198  
(22) 출원일자 2004년12월16일

(71) 출원인 에스케이 주식회사  
서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자 이해원  
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 802호  
정환규  
대전광역시 유성구 전민동 295-5 선비빌라 101호  
이영근  
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 1205호  
김기엽  
대전 유성구 전민동 296-4 네스토피아 304호

(74) 대리인 청운특허법인

심사청구 : 없음

(54) 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물

요약

본 발명은 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물에 관한 것으로, 용융지수가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 5~60 중량부 및 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 95~40 중량부로 이루어지는 폴리올레핀계 수지 100 중량부; 및 과산화물(peroxide)계 가교제 0.01~0.3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물은 범용 폴리올레핀계 수지만을 사용하기 때문에 저렴하고 간단하면서도 종래의 코팅제에서 얻을 수 있는 성능의 동등 이상의 고기능성 코팅제를 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히, 차량 섀시용 필름의 표면을 손상시키는 등의 2차적인 문제를 유발하지 않으며, 원료의 취급이 용이하고 보다 정밀한 정량 투입이 가능하게 되어 보다 균일한 품질의 코팅제를 형성할 수 있는 장점을 갖는다.

색인어

웨더스트립, 코팅제, 고밀도 폴리에틸렌, 동적 가교, 압출

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자동차 웨더스트립(weatherstrip)용 코팅 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 자동차 도어의 창유리가 유리 활강 채널을 통하여 승강 개폐되면서 압접하는 부위의 보호 박막용으로 사용되는 코팅제로서 취급이 용이한 저가의 범용 폴리올레핀 수지를 사용함으로써 경제성이 우수하고 균일한 품질을 달성할 수 있는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물에 관한 것이다.

일반적으로, 자동차 도어의 창유리는 사용자의 다양한 의도에 따라 다수회에 걸쳐 승강개폐 조작을 반복하도록 구성되어 있다. 이를 위하여, 창유리와 창 프레임 사이에 자동차 웨더스트립의 한 종류인 유리 활강 채널이 구비되어 있다. 상기 유리 활강 채널을 통한 창유리의 개폐 조작은 사용자의 편의를 위하여 부드럽고 안정적으로 작동해야 하며, 장기간 다수회에 걸친 창유리의 승강 개폐로 인하여 유리 활강 채널의 압접 부위의 마모가 억제되어야 한다.

종래에는 상술한 차량의 유리 활강 채널이 연질 폴리비닐클로라이드(soft PVC) 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중 공중합체(EPDM)와 같은 고무로 제조되었다. 전술한 종래의 유리 활강 채널의 경우, 유리와의 압접면에서의 마찰 저항을 감소시키고 내마모성을 부여하기 위하여 그 표면을 우레탄 수지 또는 나일론 필름으로 적층시키고, 돌기를 생성시키는 엠보싱(embossing) 처리를 통하여 창유리와 접촉 면적을 감소시키고 있다. 그러나, 이러한 작업은 PVC 및 EPDM과의 접착을 위하여 표면에 접착제(adhesive)를 도포하는 과정이 추가로 필요하며, 엠보싱이 적층 전 또는 후에 수행되어야 하므로 공정의 간편성 면에서 불리하다. 특히, 상기 종래 기술은 복잡하고 만곡면을 갖는 구조에 적용하는데 작업상 곤란성이 야기되고 번거롭기 때문에 실제 제품 생산 시 작업 부담이 크다. 또한, 상기와 같이 제조된 유리 활강 채널은 여전히 마찰 저항이 많고 내구성이 취약한 바, 결국 창유리의 개폐 조작시 유연하게 작동하지 않는 단점이 있다.

상기 문제점을 개선하면서 EPDM 및 PVC 사용에 따라 야기되는 환경 문제를 동시에 해결하기 위하여, 최근 친환경 소재로 알려진 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer; TPE)를 본체로 하고 창유리가 접촉하는 압접 부문을 마찰 저항이 작은 코팅제와 함께 공압출하는 방법이 적용되고 있다.

한편, 유리 활강 채널에 사용되는 코팅제가 의도하는 성능을 발휘하기 위하여는 마찰 저항이 작아야 하는 바, 이를 위하여 창유리 면과 접촉하는 접촉 단면적을 감소시키는 방법이 사용되어 왔다. 즉, 코팅제로 완성된 표면에 작고 고르게 분포된 돌기를 부여하여 창유리 면과의 접촉 단면적을 감소시키는 것이다. 이러한 선행 기술의 예는 하기와 같다:

미국특허번호 제5,343,655호는 경질 합성 수지로 이루어지는 베이스부, 상기 베이스부와 연결되고 연질 합성 수지로 이루어지는 창유리 지지부, 및 창유리와의 접촉을 위하여 적어도 상기 지지부 상에 배치되는 접촉 밴드층으로 이루어지고, 상기 접촉 밴드층이 다른 용융점을 갖는 2개의 합성 수지(고용융점을 갖는 합성 수지 및 저용융점을 갖는 합성수지)로 이루어지며, 그리고 상기 접촉 밴드층이 일체의(integral) 거친 표면을 갖도록 상기 고용융점의 수지가 저용융점의 수지와 혼합되어 있는 창유리용 웨더스트립을 개시하고 있다. 즉, 마찰이 작은 나일론, 우레탄, 불소계 수지, 폴리올레핀계 수지 및 폴리스티렌계 수지 중에서 선택되는, 용융점이 다른 2 이상의 수지 재질의 각종 분말 또는 입자를 혼합한 합성수지를 이용하여 고용융점을 갖는 수지의 분말 또는 입자는 고용융점에 기인하여 압출 온도 및 압출 압력에서 용융되지 않으면서 분말 또는 입자의 형상을 유지하여 접촉면의 표면에 다수의 요철을 부여하는 원리를 이용하고 있다.

미국특허번호 제5,424,019호는 저점도 및 고유동성의 폴리올레핀계 수지로 이루어진 베이스 물질 및 고점도 및 저유동성의 폴리올레핀계 수지의 분말 또는 입자인 첨가 재료로 이루어지는 혼합물을 금형을 통해 압출하여 표면에 다수의 요철(protrusion)을 부여하는 방법을 제시하고 있다.

미국특허번호 제5,110,685호는 고분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 수지, 저분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 수지 및 중분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드로 이루어지는 고밀도 폴리에틸렌 성분, 및 에틸렌/프로필렌 고무(EPR) 및 고밀도 폴리에틸렌 수지의 블렌드로 이루어지는 엘라스토머(elstomer) 성분으로 이루어지는 코팅 조성물을 개시하고 있다.

미국특허번호 제5,424,135호는 초고분자량 폴리올레핀계 수지 및 저분자량 폴리올레핀계 수지의 혼합물에 약간의 윤활제를 첨가하여 압출함으로써 궁극적으로 초고분자량 폴리올레핀계 수지가 돌기를 형성하게 하는 방법을 개시하고 있다.

한편, 미국특허번호 제6,146,739호는 전술한 미국특허번호 제5,424,135호를 개선하는 기술로서 초고분자량 폴리올레핀계 수지, 폴리올레핀계 수지, 열가소성 엘라스토머 성분, 스티렌계 블록 공중합체 또는 그 유도체, 고급 지방산, 실리콘 오일, 에스터, 플로오르 폴리머 등을 혼합하여 압출하는 방법을 개시하고 있다.

그러나, 종래에 알려진 방법 중 단순히 점도 차이에 의하여 요철을 형성하는 경우, 즉 저점도 고유동성의 폴리올레핀 및 고점도 저유동성의 폴리올레핀으로 이루어진 조성물은 여전히 내마모성 면에서 취약하여 사용에 많은 제한을 받는다. 이를 해결하기 위하여 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용하는 방법이 제안되었으나, 오직 분말 형태로 생산이 되는 초고분자량 폴리올레핀계 수지는 가격이 고가인 단점이 있으며, 이를 이용해서 만든 제품의 요철은 그 경도가 높아서 장기간 승강 개폐 작업이 다수 회에 걸쳐 반복될 경우에는 창유리에 부착된 썸팅용 필름에 흠집을 내는 단점이 있는 바, 이에 대한 보완 방안이 요구되고 있다.

한편, 컴파운딩을 수행하는 과정에서 분말 형태의 수지를 입자 형태의 수지와 일거에 블렌딩하여 압출기에 투입할 경우, 서로 상이한 입자 크기로 인하여 분리 현상이 발생되어 정확한 비율의 투입이 곤란하고, 이에 따라 별도로 분리하여 압출기에 투입하여야 하는 공정상의 번거로움이 존재한다. 또한, 분말 형태의 원료는 분말 가루의 날림 및 정전기 등에 매우 민감하게 작용하여 정확한 양의 투입이 힘들고 작업이 까다로운 단점을 갖고 있다. 이처럼, 상술한 이유로 인하여 종래에 알려진 기술은 여전히 생산성 및 제품균일성 면에서 개선의 여지가 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 대하여, 본 발명자들은 전술한 종래 기술이 갖는 문제점들을 극복함과 동시에 우수한 내마모성 및 작은 마찰 저항을 갖는 자동차 웨더스트립용 코팅제를 개발하기 위하여 지속적으로 연구를 수행한 결과, 저가의 범용 폴리올레핀계 수지를 사용하면서 경제성 및 물성이 우수한 코팅 조성물을 개발하게 된 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 간단한 공정에 의하여 마찰 저항이 작고 내마모성이 우수하며 장기간 다수 회에 걸친 승강 개폐 작업 후에도 창유리에 부착된 썸팅용 필름에 흠집을 내지 않는 자동차 웨더스트립용 코팅조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 코팅 조성물을 이용하여 제조된 자동차용 웨더스트립을 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 구체예에 따라 제공되는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물은,

(a1) 용융지수(ASTM D1238)가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 5~60 중량부 및 (a2) 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 95~40 중량부로 이루어지는 (A) 폴리올레핀계 수지 100 중량부; 및 (B) 과산화물(peroxide)계 가교제 0.01~0.3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제2 구체예에 따라 제공되는 자동차 웨더스트립용 코팅제의 제조방법은 (a1) 용융지수(ASTM D1238)가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 5~60 중량부 및 (a2) 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 95~40 중량부를 포함하는 (A) 폴리올레핀계 수지 원료를 상기 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 (B) 과산화물계 가교제 0.01~0.3 중량부의 존재 하에서 동적 가교에 의하여 컴파운딩하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제3 구체예에 따라 제공되는 자동차 웨더스트립은 상기 코팅제가 자동차 웨더스트립 구조의 적어도 압접 부위에 단층 구조 또는 2층 이상의 적층 구조로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물은 (a1) 용융지수(ASTM D1238)가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 및 (a2) 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지로 이루어지는 (A) 폴리올레핀계 수지; 그리고 (B) 과산화물(peroxide)계 가교제를 포함한다. 상기 조성물을 구성하는 각 성분에 대한 상세한 사항은 하기와 같다.

(A) 폴리올레핀계 수지

(a1) 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지

본 발명에 있어서, (a1) 성분은 고점도 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로서, ASTM D1238에 의하여 측정된 용융지수(MI)가 약 1 dg/min 이하, 바람직하게는 0.01~0.4 dg/min인 바, 이와 같이 낮은 용융지수를 가질 것을 요구하는 이유는 만약, 상기 (a1) 성분의 용융지수가 1dg/min 이상이면 과산화물에 의한 동적가교 반응 시 생성되는 겔(gel)의 크기가 작아져서 뚜렷한 요철 형성에 불리하기 때문이다.

상기 고점도 고밀도 폴리에틸렌 성분은 전체 폴리올레핀 수지 100 중량부를 기준으로 약 5~60 중량부, 바람직하게는 약 10~40 중량부로 사용된다. 만약, 그 함량이 지나치게 낮은 경우에는 이에 의한 요철 형성이 미미한 반면, 함량이 지나치게 높은 경우에는 요철을 형성하지 못하고 주상(matrix)으로 되는 문제점이 발생된다. 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명의 코팅제 제조 과정에서 과산화물의 가교 작용에 의하여 이미 존재하는 고분자의 분자 사슬들이 서로 결합하여 보다 큰 분자량을 갖도록 변화하여 초고분자량 폴리에틸렌 수지와 같이 코팅제의 표면에 요철을 형성하는 것이다. 이와 같이 형성된 요철은 초고분자량의 폴리에틸렌에 의하여 형성된 요철에 비하여 부드러운 특성을 갖기 때문에 차유리창 썬팅용 필름에 흡집을 야기하지 않는다. 따라서, 예를 들면, 전체 폴리올레핀 수지 100 중량부를 기준으로 5 중량부 미만으로 함유된 경우에는 가교 결합을 통하여 새롭게 생성되는, 보다 큰 분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌의 함량이 감소하여 요철 형성에 따른 효과가 미미하고 매우 불규칙한 요철이 형성될 수 있다. 반면, 60 중량부를 초과할 경우에는 가교 반응에 의하여 보다 큰 분자량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌 성분이 오히려 주상(matrix)이 되어 조성물 전체의 흐름성(flowability)이 급격히 저하되어 가공성에 문제가 야기될 수 있다.

#### (a2) 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지

본 발명에 있어서, (a2) 성분은 저점도 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로서, ASTM D1238에 의하여 측정된 용융지수(MI)가 약 20 dg/min 이상, 바람직하게는 20~45 dg/min인 바, 이와 같이 높은 용융지수를 요구하는 이유는 만약, 용융지수가 20dg/min 미만인 경우에는 용이한 흐름 특성을 나타낼 수 없어 요철 형성에 불리할 뿐만 아니라 가공성 면에서도 문제가 야기되기 때문이다. 즉, 후술하는 바와 같이, 상기 (a2) 성분 역시 과산화물계 가교제에 의한 동적 가교 반응이 진행되는 바, 이러한 현상을 고려하여 용융지수가 20 dg/min 이상의 고밀도 폴리에틸렌을 사용할 필요가 있는 것이다. 보다 구체적으로, 용융지수가 20 dg/min 미만이면, 과산화물계 가교제에 의한 가교로 인하여 고분자의 분자량이 보다 커지게 되고, 따라서 용융지수는 보다 낮아지게 되고 전체 조성물의 흐름성이 나빠져서 가공성에 문제가 야기될 수 있다.

결국, 상기 (a2) 성분은 코팅제 제조시 과산화물의 가교 작용에 의하여 이미 존재하는 폴리머 분자 사슬들이 서로 결합하면서 보다 큰 분자량을 갖게 되어 전체 조성물의 흐름을 조절하고, 전술한 (a1) 성분에 의한 요철 형성이 용이하게 이루어질 수 있도록 형태학(morphology)적으로 안정시키는 역할을 한다. 상기 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지는 전체 폴리올레핀 수지 100 중량부를 기준으로 약 95~40 중량부, 바람직하게는 약 90~60 중량부로 사용된다. 전술한 바와 같이, 상기 (a2) 성분의 함량이 지나치게 높은 경우, 즉 (a1) 성분의 함량이 지나치게 낮은 경우에는 의도하는 코팅층 표면에서의 요철 형성 효과가 미미한 반면, 지나치게 낮은 경우, 즉 (a1) 성분의 함량이 지나치게 높은 경우에는 고점도 고밀도 폴리에틸렌 성분과 주상이 바뀌게 되어 흐름성이 급격히 저하되므로 가공성에 문제가 야기될 수 있다.

#### (B) 과산화물계 가교제

본 발명에서 사용가능한 가교제는 과산화물계 가교제로서 특별한 종류로 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 이미 알려진 종류를 사용할 수 있다. 이러한 과산화물계 가교제는 전형적으로 유기 과산화물로서 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 케톤퍼옥사이드 등이 사용 가능하다. 구체적인 예로서, 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 디-t-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane), t-부틸 큐밀 퍼옥사이드(t-butyl cumyl peroxide) 등이 있다. 상기 과산화물계 가교제는 전체 폴리올레핀 수지 100 중량부에 대하여 0.01~0.3 중량부, 바람직하게는 0.02~0.1 중량부로 사용된다. 만약, 가교제의 함량이 지나치게 낮으면, 첨가의 효과가 나타나지 않아 상기 (a1) 성분 및 (a2) 성분에 대한 가교 작용을 충분히 수행할 수 없기 때문에 요철의 형성 효과가 만족스럽지 않을 뿐만 아니라, 후술하는 실시예 및 비교예의 실험 결과에서 알 수 있듯이 코팅제의 우수한 내마모성 및 낮은 마찰 저항 효과를 원하는 수준으로 얻을 수 없다. 반면, 가교제의 함량이 지나치게 높은 경우에는 불규칙한 미용용 겔에 의한 불규칙한 요철의 형성 및 냄새 발생 등의 문제를 야기할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 코팅 조성물에 요구되는 물성을 보다 개선하기 위하여, 하기와 같은 선택적 성분이 추가적으로 첨가되는 것이 바람직하다.

#### (C) 고급 지방산, 실리콘 오일 및/또는 플루오로 폴리머

본 발명에 따르면, 코팅층의 요철 표면에서 슬립(slip) 현상을 증가시켜 추가적으로 유리와의 마찰 저항을 감소시키기 위하여, 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물에 고급 지방산, 실리콘 오일 및 플루오로 폴리머로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 성분이 추가적으로 사용될 수 있다.

상기 고급 지방산 성분은 특별한 종류로 한정됨이 없이 당업계에서 알려진 종류를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 스테아린산, 라우릴산 등이 사용 가능하다.

상기 실리콘 오일은 반드시 특정 종류로 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 25℃에서 약 500~1500 cst 범위의 점도를 갖는 실리콘 오일 중에서 선택될 수 있다.

한편, 플루오로 폴리머는 전술한 바와 같이 (C) 성분의 공통적인 기능은 물론 자체적으로도 요철 형성에 참여하여, 요철 형성과 함께 유리와의 마찰력 감소에 효과적인 기능을 담당할 수 있는 성분이다. 상기 플루오로 폴리머는 특별히 한정되지 않고 당업계에서 알려진 종류, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 공중합체 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌이 사용가능하다. 특히, 최대 입자 크기가 약 15~150 $\mu\text{m}$ 이고 50% 평균 입자 크기가 약 2~100 $\mu\text{m}$ 인 플루오로 폴리머를 사용하는 것이 바람직하고, 최대 입자 크기가 약 50~100 $\mu\text{m}$ 이고 50% 평균 입자 크기가 약 10~60 $\mu\text{m}$ 인 플루오로 폴리머를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

상기 (C) 성분은 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 약 1~30 중량부, 바람직하게는 약 2~20 중량부로 사용될 수 있다. 다만, 지나치게 낮은 함량으로 사용될 경우에는 첨가에 따라 의도하는 효과를 달성할 수 없으며, 지나치게 높은 함량으로 사용될 경우에는 코팅 조성물을 구성하는 각 성분 계면의 미끄러짐 현상을 증가시켜 혼련 작업을 저해할 수 있으므로 적절한 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다.

#### (D) 기타 첨가제 성분

본 발명에서는 코팅 조성물의 기본적인 특성을 유지하는 범위 내에서 선택적으로 종래의 플라스틱 성분의 배합에 사용되는 다양한 종류의 기타 첨가제를 1 또는 2 이상 첨가할 수 있는 바, 이에 따라 조성물의 특성을 다소 변형할 수 있다. 이러한 첨가제로는 무기질 필러, 가공 조제, 착색제(카본 블랙, 안료 등), 산화 방지제, UV 안정제 등이 있다. 상기 첨가제 성분이 지나치게 높은 함량으로 사용될 경우에는 코팅 조성물의 내마모성 등에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있음을 고려하여 적절한 함량으로 사용한다. 바람직하게는, 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 약 20 중량부까지 사용된다.

본 발명에 따른 자동차 웨더스트립용 코팅제는 전술한 성분들을 당업계에서 통상적으로 사용되는 컴파운딩 방법을 통하여 제조되는 바, 특히 본 발명에서는 동적 가교(dynamic vulcanization) 방식을 채택한다. 이러한 동적 가교 방식은 고분자의 용융 상태에서 혼련되면서 가교가 수행되는 것은 의미한다. 즉, 조성물에 존재하는 과산화물은 외부의 에너지(열, 압력, 전단력 등)에 의하여 라디칼 성분이 되고, 이러한 라디칼이 폴리에틸렌 고분자의 분자 사슬을 서로 이어주는 역할을 수행하는 것이다. 본 발명의 경우, 상기 동적 가교 과정에서 화학 반응이 원료의 혼합과 동시에 수행되는 바, 그 결과 전술한 성분(a1) 및 (a2)에 이미 존재하는 고분자의 분자 사슬들이 서로 결합하여 보다 큰 분자량을 갖도록 변화하게 된다. 따라서, 상기 (a1) 및 (a2) 성분 각각의 용융 지수 및 조성비, 그리고 상기 과산화물계 가교제의 사용량을 적절하게 조절하여 상기와 같이 변화시키는 것이 중요하다.

한편, 상술한 동적 가교 방식은 바람직하게는 이축 압출 압출기(twin screw extruder), 반버리 혼련기(Banbury mixer) 등과 같은 각종 유사 장비를 사용하여 용이하게 수행될 수 있다. 특히, 이축 압출 성형기에 의한 제조 방법은 다른 통상적인 컴파운딩 장비에 비하여 원료에 적용되는 전단력을 효과적으로 조절할 수 있기 때문에 동적 가교를 통한 조성물 제조에 있어서 형태학(morphology)적으로 바람직한 형상의 가교 조성물을 제조하는데 유리하다. 이와 관련하여, 상기 혼련 과정은 당업계에서 알려진 통상의 공정 조건 하에서 수행될 수 있다.

한편, 상기와 같이 제조된 코팅제를 사용하여 자동차 웨더스트립 구조, 유리 활강 채널의 적어도 압접 부위 상에 적용하여 코팅층을 형성한다. 이때, 상기 코팅층은 단층 구조 또는 2층 이상의 적층 구조로 형성되는 바, 이의 형성 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 채택되고 있는 성형 방법, 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형 방식 등이 적용 가능하다. 바람직하게는 압출 성형 방식이 적용된다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

비교예 1

용융지수 0.04 dg/min의 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지(a1) 30 중량부, 용융지수 20.0 dg/min의 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지(a2) 70 중량부, 그리고 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 산화방지제 0.1 중량부(d1) 및 착색제 1 중량부(d2)를 이축 압출 성형기에서 혼련하였다. 상기 이축 압출 성형기는 40Φ(스크류 직경=40 mm), 길이/직경 비율(L/D)이 38의 사양을 갖는 동시 회전(co-rotation) 및 인터메싱(intermeshing) 타입을 사용하였다(W&P사의 상품명 ZSK-40 모델). 상기 혼련 가공 온도는 180~210℃ 범위이고 스크류 회전 속도는 200 rpm이며, 모든 원료는 주 공급기로 동시에 투입되었다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

실시에 1

과산화물계 가교제(b) 0.04 중량부가 추가된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

실시에 2

플루오르 폴리머(c1) 5 중량부가 추가된 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

실시에 3

플루오르 폴리머 5 중량부(c1) 및 실리콘 오일(c2) 1 중량부가 추가된 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

실시에 4

플루오르 폴리머(c1) 10 중량부 및 실리콘 오일(c2) 2 중량부가 추가된 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

실시에 5

플루오르 폴리머(c1) 10 중량부 및 실리콘 오일(c2) 4 중량부가 추가된 것을 제외하고는 실시에 1과 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다. 상기에서 조성물 제조에 사용된 성분의 구체적인 사항은 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 2

중래의 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌 수지(UHMWPE)를 이용한 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물로서 용융지수 20.0 dg/min의 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지(a2) 80 중량부, Mitsui사의 상품명 XM-221U인 분말 형태의 초고분자 고밀도 폴리에틸렌( $M_w=2,000,000$ , 평균 입자 크기 25 $\mu$ m, 겉보기 밀도 0.4g/cm<sup>3</sup>) 20 중량부, 그리고 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 산화 방지제(d1) 0.1 중량부 및 착색제(d2) 1 중량부를 비교예 1과 동일한 방법으로 혼련하여 코팅제를 제조하였다.

비교예 3

아마이드계 슬립제(d3) 1 중량부가 추가된 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 코팅제를 제조하였다.

**[표 1]**  
(단위: 중량부)

성분	비교예 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 2	비교예 3
	1	1	2	3	4	5	2	3

a1	30	30	30	30	30	30		
a2	70	70	70	70	70	70	80	80
UHMWPE							20	20
b		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		
c1			5	5	10	10		
c2				1	2	4		
d1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
d2	1	1	1	1	1	1	1	1
d3								1

a1: 고점도 고밀도 폴리에틸렌, SK사 HDPE 8800, 용융지수 0.04dg/min, 밀도 0.956g/cm<sup>3</sup>

a2: 저점도 고밀도 폴리에틸렌, SK사 HDPE 7200, 용융지수 20.0dg/min, 밀도 0.961g/cm<sup>3</sup>

b: 과산화물계 가교제, Kayaku Akzo사 Perkadox 14R-GR, 순도 99.2%, 가교반응 온도 180℃, 비중 1.08.

c1: 플루오로 폴리머, Kitamura사 KTL-450. 최대 입자 크기 88μm, 50% 평균 입자 크기 22μm. 겉보기 밀도 0.50g/cm<sup>3</sup>

c2: 실리콘 오일, Dow Corning 200R Fluid 1000 CST, 25℃에서의 점도 1000 cSt.

d1: 산화 방지제, 송원산업사 Songnox 21B

d2: 착색제, 유원컴텍사 UWM 9012-1, LDPE base의 카본블랙 45 wt% 마스터 배치.

d3: 아마이드계 슬립제, Akzo Nobel사 Armoslip CP, 아마이드 순도 99.3%, 용융점 73.5℃.

상기 표 1의 구성에 따라 제조된 실시예 및 비교예의 코팅제 각각의 내마모 성을 평가하기 위하여 쇼어(shore) 경도 65A의 완전 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(TPV; SK사의 상품명 Plasmer 1065BM)와 함께 2대의 단축 압출 성형기를 이용한 공압출 방법에 의하여 폭 20mm, 길이 150mm, 그리고 코팅제 층의 두께가 250μm인 압출 쉬트 시편을 제조하였으며, 테스트에 앞서 코팅 표면의 요철을 육안 판별에 의한 상대적 비교에 의하여 관찰/기록하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

내마모 성능 테스트는 실온에서 진행되었고, 각 시편에 창유리를 각각 1kg, 2kg 및 3kg의 하중을 가하여 수직으로 압접시키고 60 Hz의 속도로 왕복 마찰 운동을 하는, 자체적으로 제작한 내마모성 시험기에 장착하여 코팅제의 내마모성을 평가하였다. 상기 테스트의 경우, 각각의 하중 단계마다 3만회의 왕복 마찰 운동을 실시하였으며, 1,000회마다 마모정도를 확인하였다. 코팅제의 표면에서 마모 현상이 나타날 경우 왕복 마찰 운동을 중단하고, 그 시점까지의 왕복 마찰 운동 횟수를 기록하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

상술한 바와 동일한 방법으로 코팅제 층의 두께가 250μm, 가로 및 세로 길이 63.5mm인 정사각형 압출 쉬트 시편을 제조하여 ASTM D1894에 따라 실온에서의 각각의 시편에 대한 동적 마찰 계수 및 정적 마찰 계수를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

또한, 내마모성 및 마찰 계수 측정 결과로부터 자동차 웨더스트립용 코팅제로서 성능이 우수한 것으로 판단되는 실시예 3 내지 실시예 5와 비교예 2 및 비교예 3의 코팅제를 이용하여 통상적인 유리 활강 채널을 제조하여 섀팅용 필름(얇고 투명한 폴리에스테르 필름에 착색 금속 또는 금속산화물의 진공증착, 코팅, 합접 등의 공정처리를 통하여 생산된 일반적인 차량 섀팅용 필름)에 대한 흠집 생성 정도를 비교하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이와 같이 제조된 유리 활강 채널을 자동차 도어 승강 내구 시험기에 장착하여 통상적인 섀팅용 필름이 부착된 창유리를 (1) 23℃, 50% 상대 습도 조건, (2) 80℃, 90% 상대 습도 조건, (3) -30℃, 0% 상대 습도 조건에서 30Hz의 속도로 각각 1000회씩 승강 개폐 작동을 수행한 후, 다시 순환 실시하는 방식으로 총 10만회의 승강 개폐 작동 후 섀팅용 필름 표면의 흠집 정도를 관찰하였다. 흠집 정도는 4(매우 많음), 3(다소 많음), 2(다소 적음), 1(매우 적음), 그리고 0(없음)의 5단계로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

항목	비교예 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 2	비교예 3
코팅표면 요철정도	적음	많음	많음	많음	많음	많음	많음	많음
내마모성 (회)	1kg	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
	2kg	12,000	25,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
	3kg	7,000	17,000	26,000	28,000	30,000	30,000	28,000
정적마찰 계수	0.29	0.22	0.18	0.15	0.13	0.13	0.17	0.13
동적마찰 계수	0.28	0.22	0.17	0.14	0.12	0.11	0.15	0.13
필름 흠집				1	0	0	2	1

상기 표 2의 결과에서 알 수 있듯이, 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 및 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지의 단순 혼합(비교예 1)만으로도 요철은 형성시킬 수 있으나, 요철이 작기 때문에 마찰 계수를 원하는 수준으로 감소시키지 못함을 알 수 있다. 또한, 범용 고밀도 폴리에틸렌 수지에 의하여 형성된 요철이므로 내마모성 면에서 불리함을 알 수 있다.

반면, 실시예 1의 경우, 과산화물 가교제에 의한 2가지 고밀도 폴리에틸렌 수지의 가교 반응을 통하여 요철을 형성시킴으로써 비교예 1에 비하여 내마모성을 향상시킴과 동시에 마찰 계수를 효과적으로 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 이와 관련하여, 실시예 1은 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용한 경우에 비하여, 내마모성 개선 및 마찰 계수의 감소 면에서 다소 저하된 값을 나타내고 있으나, 실제 원료 비용 면에서는 월등한 경쟁력을 갖고 있다. 특히, 통상 입자 형태로 제공되는 범용 폴리에틸렌 수지는 원료의 취급이 용이하고 보다 정밀한 정량 투입이 가능하게 되어 분말 상으로 제공되는 초고분자량 폴리에틸렌 수지에 비하여 보다 균일한 품질의 코팅층을 형성할 수 있는 장점을 갖는다.

또한, 실시예 2의 경우, 실시예 1의 조성에 플로오로 폴리머를 더욱 추가한 것으로서 내마모성 및 마찰 저하 감소에 있어서 실시예 1보다 우수한 결과를 나타내나, 여전히 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용한 경우에 비하여 일부 성능 면에서 저하된 값을 나타낸다. 그러나, 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용한 경우에 비하여 물성의 저하 정도는 심하지 않으면서 경제성, 취급 용이성, 그리고 코팅의 균일성 면에서 장점을 갖고 있다.

실시예 3 내지 실시예 5의 경우, 플루오로 폴리머 및 실리콘 오일을 더욱 첨가함으로써 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 이용한 코팅제에서 얻을 수 있는 수준의 내마모성을 갖는 자동차 웨더스트립용 코팅제를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 특히, 비교예 3과 대비하면, 동등한 수준의 내마모성 및 마찰 저항을 갖고 있으면서도 경제성 면에서는 월등한 장점을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 중요한 장점 중 하나로서 씰팅용 필름의 표면을 손상시키는 정도의 경우, 초고분자량 폴리에틸렌 수지를 사용한 비교예 3에 비하여 우수한 특성을 갖고 있음을 알 수 있는 바, 이는 종래 기술에서 인식하지 못한 다른 특성의 개선 효과까지 달성한 것으로 볼 수 있다.

**발명의 효과**

상기 비교예 및 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물은 범용 폴리올레핀계 수지만을 사용하기 때문에 저렴하고 간단하면서도 종래의 코팅제에서 얻을 수 있는 성능의 동등 이상의 고기능성 코팅제를 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히, 초고분자량의 폴리올레핀 수지를 사용하는 종래 기술과는 달리, 차량 씰팅용 필름의 표면을 손상시키는 등의 2차적인 문제를 유발하지 않는 장점이 있다. 또한, 입자 형태로 제공되는 범용 폴리에틸렌 수지를 사용함으로써 원료의 취급이 용이하고 보다 정밀한 정량 투입이 가능하게 되어 보다 균일한 품질의 코팅제를 형성할 수 있는 장점을 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.



(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

(a1) 용융지수(ASTM D1238)가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 5~60 중량부 및 (a2) 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 95~40 중량부로 이루어지는 (A) 폴리오레핀계 수지 100 중량부; 및  
(B) 과산화물(peroxide)계 가교제 0.01~0.3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 폴리오레핀계 수지 100 중량부를 기준으로, 상기 (a1) 성분의 함량이 10~40 중량부이고, 상기 (a2) 성분의 함량이 90~60 중량부인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 (B) 성분의 함량은 전체 폴리오레핀 수지 100 중량부에 대하여 0.02~0.1 중량부인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 (a1) 성분의 용융지수가 0.01~0.4dg/min이고, 상기 (a2) 성분의 용융지수가 20~45dg/min인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, (C) 고급 지방산, 실리콘 오일 및 플루오로 폴리머로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 성분을 전체 폴리오레핀계 수지 100 중량부에 대하여 1~30 중량부로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 6.**

제5항에 있어서, 상기 성분 (C)의 함량이 전체 폴리오레핀계 수지 100 중량부에 대하여 2~20 중량부인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 7.**

제5항에 있어서, 상기 고급 지방산은 스테아린산 또는 라우릴산인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 8.**

제5항에 있어서, 상기 실리콘 오일은 25℃에서 약 500~1500 cst 범위의 점도를 갖는 실리콘 오일인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 9.**

제5항에 있어서, 상기 플루오로 폴리머는 최대 입자 크기가 15~150 $\mu\text{m}$ 이고 50% 평균 입자 크기가 2~100 $\mu\text{m}$ 인 플루오로 폴리머인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 10.**

제9항에 있어서, 상기 플루오로 폴리머는 최대 입자 크기가 50~100 $\mu\text{m}$ 이고 50% 평균 입자 크기가 10~60 $\mu\text{m}$ 인 플루오로 폴리머인 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 11.**

제1항에 있어서, (D) 무기질 필러, 가공 조제, 착색제, 산화 방지제 및 UV 안정제로 이루어지는 군으로부터 1 또는 2이상 선택되는 첨가제 성분을 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 20 중량부까지 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅 조성물.

**청구항 12.**

(a1) 용융지수(ASTM D1238)가 1 dg/min 이하인 고점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 5~60 중량부 및 (a2) 용융지수가 20 dg/min 이상인 저점도 고밀도 폴리에틸렌 수지 95~40 중량부를 포함하는 (A) 폴리올레핀계 수지 원료를 상기 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 (B) 과산화물계 가교제 0.01~0.3 중량부의 존재 하에서 동적 가교에 의하여 컴파운딩하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차 웨더스트립용 코팅제의 제조방법.

**청구항 13.**

제12항에 있어서, 상기 컴파운딩하는 단계는 이축압출 압출기 또는 반버리 혼련기를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 14.**

제12항에 있어서, 컴파운딩용 원료로서 (C) 고급 지방산, 실리콘 오일 및 플루오로 폴리머로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 성분을 (A) 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 1~30 중량부로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 15.**

제12항에 있어서, 컴파운딩용 원료로서 무기질 필러, 가공 조제, 착색제, 산화 방지제 및 UV 안정제로 이루어지는 군으로부터 1 또는 2이상 선택되는 첨가제 성분을 전체 폴리올레핀계 수지 100 중량부에 대하여 20 중량부까지 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 16.**

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 코팅제가 자동차 웨더스트립 구조의 적어도 압접 부위 상에 단층 구조 또는 2층 이상의 적층 구조로 형성되어 있는 자동차 웨더스트립.