

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08L 23/08 C08L 23/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년03월30일 특0167047 1998년09월25일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (62) 원출원	특1998-0026529 1998년06월27일 특허 특1994-0027800	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특1999-0000001 1999년01월01일
원출원일자 : 0000년00월00일		
(30) 우선권주장	93-293941 1993년10월29일 일본 93-346138 1993년12월21일 일본	
(73) 특허권자	다이이치 고교 세이야쿠 가부시키키가이샤 일본 교토후 교토시 시모교쿠 니시시치조 히가시쿠보초 55번지	
(72) 발명자	스미 히데유키 일본 오사카후 오사카시 히가시스미요시쿠 야마사카 3초메 7번 12고 나카야마 유타카 일본 교토후 교토시 기타쿠 가미가모하자마초 21번지 훗타 히로시 일본 교토후 교토시 니시교쿠 오히라노 니시사카이다니초 4초메12번지 120	
(74) 대리인	김명신, 강성구	

심사관 : 주영식

(54) 열가소성 수지조성물

요약

본 발명은 열가소성 수지조성물에 관한 것으로서,

에틸렌구조단위(80~98몰%), 아크릴레이트 구조단위(1~15몰%), 아크릴아미드구조단위(2~20몰%)가 선형상으로 배열되어 이루어지는 중량평균분자량 1,000~50,000의 카티온성 공중합체를 폴리올리핀계 수지에 배합함으로써 얻어지며, 상기로 인해 얻은 폴리올레핀계 수지조성물은 대전방지성, 내마찰성, 내수성, 투명성 및 충격강도가 우수한 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가전제품부품 등의 재료, 상세하게는 케이싱, 용기 등과 같은 입체 3차원구조를 구비한 성형체에 적절하게 이용되며 영구대전방지성, 내수성, 내마찰성 등의 물성이 우수한 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

열가소성 수지는 예를 들면 포장재료, 조명기기, 가전제품부품, 계기커버 등의 재료에 종래부터 널리 사용되고 있다. 그런데 폴리올레핀계 수지 등의 열가소성 수지로 이루어지는 성형체는 일반적으로 전기 저항이 크고, 마찰에 의해 용이하게 대전하고, 먼지 등을 흡인하는 중대한 결점이 있었다.

그리고 최근 상기 열가소성 수지에 대전방지능력을 부여하는 방법으로써 이하의 방법이 제안되고 있다.

- ① 대전방지제를 수지표면에 도포한 후 건조하는 방법
- ② 내부첨가형 대전방지제를 수지중에 넣는 방법
- ③ 실리콘계 화합물을 수지표면에 도포하는 방법
- ④ 수지자체를 개질하는 방법

등이 제안되고 있다.

상기 ①의 방법에 있어서는 대전방지제로써 계면활성제용액이 이용되고 있지만 이와 같은 대전방지제는 세정, 마찰에 의해 수지표면에서 용이하게 제거되기 때문에 항구적인 대전방지능력을 부여할 수 없었다.

상기 ②의 방법에 있어서는 내부첨가형 대전방지제로써, 예를 들면 글리세린지방산에스테르, 소르비탄지

방산에스테르, 알킬디에탄올아미드, 알킬벤젠설포산나트륨, 알킬이미다졸의 4급염 등이 사용되고 있지만, 상기 대전방지제가 세정에 의해 수지표면에서 제거되어도 내부에서 새롭게 순차적으로 수지표면에 블리이드하기때문에 대전방지능력이 비교적 장기간 지속된다.

그런데 대전방지능이 회복하기까지 장시간을 필요로 하고, 또한 대전 방지제가 과도하게 블리이드한 경우는 수지표면에 점착성이 생겨서 도리어 먼지 등이 부착하기 쉬워진다가나 또한 수지표면에 있어서의 점착성이나 먼지 등에 의해 수지표면에 대한 인쇄특성의 악화 및 외관성의 악화의 문제가 발생했다.

또한 이들 대전방지제는 분자량이 작기 때문에 고온에서의 성형가공시의 열에 의해 휘산한다. 이것에 의해 필요이상의 대전방지제를 첨가하지 않으면 안되는 경제적 불이익이나 대전방지제의 유효량을 조정하는 것이 곤란한 등의 문제가 있었다.

상기한 내부첨가형 대전방지제의 결점을 해소하는 것으로서 최근 메톡시기 20~80몰%가 디에탄올아민변성된 폴리메틸메타크릴레이트(일본 특허공개 제 89-170603 호 공보), 알콕시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트의 그라프트공중합체(일본 특허공개 제 83-39860 호 공보), 스티렌무수말레인산 공중합체를 이미드변성한 후 4급화하여 카티온화한 폴리머(일본 특허공개 제 89-29820 호 공보), 폴리메틸메타크릴레이트의 말단카르복실기를 글리시딜 메타크릴레이트로 메타크릴로일기로 변환한 고분자량 단량체와 아미노알킬 아크릴산에스테르 또는 아크릴아미드와의 빗형 공중합체 및 그 4급화카티온 변성품(일본 특허공개 제 87-121717 호 공보)등의 제전성관능기를 가지는 고분자화합물이 내부첨가형 대전방지제로서 제안되고 있다.

또한 마찬가지로 에틸렌-아크릴로일아미노알킬트리알킬암모늄염 공중합체 (몰비 65~99/1~35)나 에틸렌-아크릴로일아미노알킬트리알킬암모늄염-아크릴산에스테르공중합체 (몰비 65~99/1~35/0~15)를, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드 등의 열가소성 수지에 넣어서 대전방지성의 필름을 얻는 것이 개시되어 있다(일본 특허공개 제 93-5066 호 공보).

그런데 상기한 조성을 구비한 조성물을 필름이나 시트에 막을 만드는 경우에는 특히 문제는 없지만, 수납 케이스 등과 같은 입체 3차원 구조를 구비한 성형체에 적용한 경우 내수성, 내마찰성, 충격강도 등의 기계적 물성의 점에서 실용상 문제가 있었다. 또한 상기 성형체의 투명성이 저하하는 문제도 있었다.

또한 일본 특허공개 제 93-78543 호 공보에는 투명성을 가지는 영구대전방지조성물을 얻는 방법으로써 특정의 조성을 가지는 폴리에틸렌글리콜 유도체에 전해질을 첨가하는 방법이 나타내어져 있지만 이것에 의해 얻어진 수지조성물의 내구성, 내열성이 만족할 만한 것은 아니며 실용적이지 않았다.

상기 ③의 방법에 의해 대전방지능력이 반영구적으로 지속하는 수지조성물을 얻을 수 없지만, 이용하는 실리콘계 화합물이 고가이고 또한 작업효율이 나쁘기 때문에 가격면에서 매우 불리했다.

또한, 상기 ④의 방법은 수지에 친수성기를 도입하는 방법이지만 충분한 대전 방지능을 부여하기 위해서는 상당한 양의 친수성기를 도입할 필요가 있다. 그러나 다량의 친수성기를 수지에 도입한 경우 수지 그 자체의 내흡습성의 저하나 기계적 성질의 저하를 초래했다.

이상 서술한 바와 같이 대전방지성을 구비하고 있다고 말해지는 종래의 열가소성 수지조성물은 대전방지 능력과 그 내구성, 내수성, 기계적 성질 등이 아직 불충분한 것이었다.

### **발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 상기한 종래 기술의 결점에 비추어 실시된 것으로, 그 목적은 영구대전방지성능이 우수함과 동시에 내수성, 기계적 성질 등의 제물성도 우수한 3차원 입체구조의 성형체에 적용하여 얻을 수 있는 폴리올레핀계 수지조성물을 제공하는 것이다.

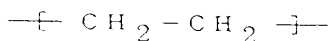
### **발명의 구성 및 작용**

본 발명의 폴리올레핀계 수지조성물은

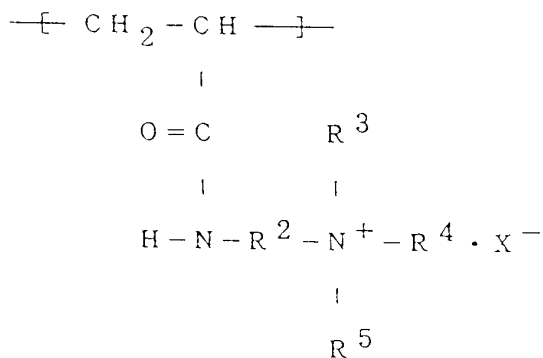
(A) 폴리올레핀계 수지 70~97중량% 및

(B) 화학식 1로 나타내는 에틸렌 구조단위 80~98몰%와, 화학식 3으로 나타내는 아크릴아미드 구조단위 2~20몰%가 선형상으로 배열하여 이루어지는 중량평균분자량 1,000~50,000의 카티온성 공중합체 3~30중량%로 이루어진다.

### **화학식 1**



### 화학식 3



(상기 화학식 1 및 3에서, R<sup>2</sup>는 에틸렌기 또는 프로필렌기, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 메틸기, R<sup>5</sup>는 탄소수 1~8의 직선사슬형상의 알킬기 또는 아릴알킬기, X<sup>-</sup>는 할로겐화물 이온, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 나타내며, R<sup>2</sup>는 구조단위마다 동일하거나 다르더라도 좋다)

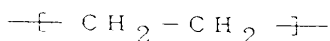
또한, 본 발명의 폴리올레핀계 수지 조성물은

(A) 폴리올레핀계 수지 70~97중량% 및

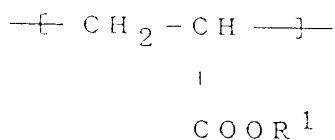
(B) 화학식 1로 나타내는 에틸렌 구조단위 80~98몰%와,

화학식 2로 나타내는 아크릴레이트 구조단위 15몰%이하(0몰%는 포함하지 않는다)와, 화학식 3으로 나타내는 아크릴아미드 구조단위 2~20몰%가 선형상으로 배열하여 이루어지는 중량평균분자량 1,000~50,000의 카티온성 공중합체 3~30중량%로 이루어진다.

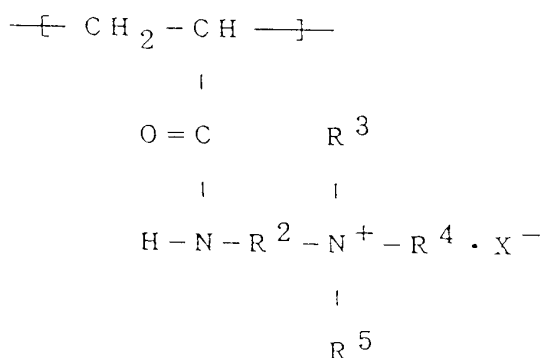
(화학식 1)



### 화학식 2



(화학식 3)



(상기 화학식 1, 2 및 3에서, R<sup>1</sup>는 메틸기 또는 에틸기, R<sup>2</sup>는 에틸렌기 또는 프로필렌기, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 메틸기, R<sup>5</sup>는 탄소수 1~8의 직선사슬형상 알킬기 또는 아릴알킬기, X<sup>-</sup>는 할로겐화물 이온, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 나타내며, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 구조단위마다 동일하거나 다르더라도 좋다)

또한 각 구조단위 (화학식 1)~(화학식 3)는 규칙적으로 배열되어 있어도 좋고, 불규칙적으로 배열되어

있어도 좋다.

### 매트릭스수지(A)

본 발명의 수지조성물에서는 매트릭스수지(A)로서 폴리올레핀계 수지를 이용하지만, 각 수지의 종류는 특히 한정되는 것은 아니다.

폴리올레핀계 수지의 구체예로서는 폴리올레핀류, 에틸렌-비닐에스테르 공중합체, 에틸렌-아크릴에스테르 공중합체 등이고, 이들 각종 폴리올레핀 및 공중합체의 혼합물도 포함된다. 그 중에서도 폴리올레핀류를 사용하는 것이 상용성이 우수하다는 점에서 바람직하다.

상기 폴리올레핀류는 고밀도폴리에틸렌, 중밀도폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리-4-메틸펜텐-1, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체 등이고, 이와 같은 폴리올레핀수지 가운데 고밀도폴리에틸렌, 중밀도폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 바람직하고, 그 수평균분자량으로서는 통상 5,000~500,000의 것이 이용되지만, 바람직하게는 10,000~200,000의 것이 적합하다.

### 카티온성 공중합체(B)

본 발명의 수지조성물에 있어서 이용되는 카티온성 공중합체(B)의 구성에 대해서 이하에 상세하게 설명한다.

본 발명에서 이용하는 카티온성 공중합체(B)에 있어서 화학식 1로 나타내는 에틸렌구조단위는 분자내에 80~98몰%가 함유되어 있다. 에틸렌 구조단위(화학식 1)의 함유비율이 80몰%미만이면 매트릭스수지(A)로의 상용성이 악화하여 성형체의 내수성, 기계적 물성이 현저하게 저하한다. 또한 함유비율이 98몰%를 초과하는 경우에는 충분한 대전방지능력을 얻을 수 없다. 상용성과 대전방지능력의 관점에서 에틸렌 구조단위(화학식 1)의 함유 비율의 바람직한 범위는 85~97.5몰%이다.

또한 화학식 2로 나타내는 아크릴레이트 구조단위는 분자내에 0~15몰% 함유되어 있다. 이 아크릴레이트 구조단위(화학식 2)가 함유되어 있는 것에 의해 매트릭스수지(A)와 카티온성 공중합체(B)의 상용성이 향상된다.

아크릴레이트 구조단위(화학식 2)의 함유비율이 15몰%를 초과하는 경우는 기계적 물성이 악화한다. 상용성의 관점에서 아크릴레이트 구조단위(화학식 2)의 함유 비율의 바람직한 범위는 0.0001~13몰%이고, 더 바람직한 범위는 1~13몰% 이고, 더욱 바람직한 범위는 3~13몰% 정도이다.

또한 화학식 2에 있어서는 R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R<sup>1</sup>은 구조단위마다 동일해도 좋고 달라도 좋다(즉 메틸기와 에틸기가 1분자중에 혼재해도 좋다).

또한 화학식 3으로 나타내는 아크릴아미드 구조단위는 4급양모늄염의 형태로 한 카티온성 구조단위이며, 분자내에 2~20몰% 함유되어 있다.

이 함유비율이 2몰%미만의 경우는 수지조성물의 대전방지능력이 빈약해지며 함유비율이 20몰%를 초과하는 경우는 카티온성 공중합체(B)의 매트릭스수지(A)에 대한 상용성이 악화한다. 대전방지능력과 상용성의 관점에서 아크릴아미드 구조단위(화학식 3)의 함유비율의 바람직한 범위는 2.5~15몰%이다.

또한 화학식 3에 있어서 R<sup>2</sup>는 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고 이들은 1분자중에 혼재해도 좋고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 메틸기를 나타내며, R<sup>5</sup>는 제조의 용이함이나 양호한 대전방지능력을 얻을 수 있다는 관점에서 메틸기, 에틸기 등의 저급직쇄상의 알킬기(탄소수 1~8) 또는 벤질기 등의 아릴알킬기를 나타내고, X<sup>-</sup>는 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 등의 할로겐화물 이온, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 나타낸다.

상기한 카티온성 공중합체(B)의 중량평균분자량은 겔퍼유에이션크로마토그래피로 실시한 폴리스티렌환산의 중량평균분자량이고, 그 측정은 최고온 GPC법(건천(絹川), 「고분자논문집 제 44 권 2호」, 139~141 페이지, 1987)에 따라서 실시할 수 있다. 카티온성 공중합체(B)의 중량평균분자량의 범위는 1,000~50,000이다. 중량평균분자량이 1,000미만의 경우에는 카티온성 공중합체(B)가 왁스형상이 되고, 핸들링성이 악화하며, 또한 블리드아웃에 의해 수지표면의 점착성이 증가하는 문제가 발생하고, 중량평균분자량이 50,000을 초과하는 경우에는 매트릭스수지(A)에 대한 상용성이 악화하는 문제가 발생한다. 상기 공중합체(B)의 중량평균분자량의 바람직한 범위는 3,000~30,000이다.

본 발명의 수지조성물에 있어서 이용되는 카티온성 공중합체(B)의 제조방법으로서는 예를 들면 에틸렌과 아크릴산에스테르를 고압중합법에 의해 공중합시켜서 얻을 수 있는 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체를, 일본 특허공개 제 85-79008 호 공보에 기재한 방법에 의해 가수분해와 동시에 열감성하여 소망하는 분자량으로 하고, 또한 얻어진 에틸렌-아크릴산에스테르-아크릴산공중합체를 N, N-디알킬아미노알킬아민으로 아미드화한 후 공지한 4급화제로 카티온 변성하여 분리해서 상기 카티온성 공중합체(B)를 얻는 방법을 들 수 있지만 이것에 의해 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 수지조성물에 있어서 매트릭스수지(A)에 대한 카티온성 공중합체(B)의 첨가량은 실용적으로는 3~30중량%이지만, 이 첨가량이 3중량%미만의 경우에는 요구되는 대전방지성을 얻기 어렵고, 반대로 첨가량이 30중량%를 초과하는 경우에는 수지의 기계적 물성, 특히 충격강도가 저하한다.

수지조성물에 있어서의 대전방지성과 기계적 물성과의 균형으로부터 매트릭스수지(A)에 대한 카티온성 공중합체(B)의 첨가량은 5~30중량%가 바람직하다.

본 발명의 수지조성물의 제조방법으로서는 매트릭스수지(A)에 카티온성 공중합체(B)를 공지의 방법, 예를 들면 2축압출기로 규정량 첨가하면 좋다.

비이온계 또는 카티온계 계면활성제, 폴리옥시에틸렌사슬을 갖는 폴리머, 예를 들면 폴리옥시에틸렌과 폴리에틸렌글리콜을 에스테르결합, 아미드결합, 이미드결합으로 중축합시킨 고분자량체 또는 우레탄결합,

에폭시에스테르결합, 에폭시에테르결합으로 중부가시킨 고분자량체의 대전방지제를 본 발명의 카티온성 공중합체(B)의 첨가량을 넘지 않는 범위에서 동시에 첨가해도 지장 없다.

나아가서는 탄산칼슘, 탈크, 유리섬유등의 무기충진제, 핵사브로모시클로로데칸, 테트라브로모비스페놀(A)과 그 유도체, 나아가서는 디페닐에테르의 브롬화물등의 브롬함유계난연제와 인화합물함유 난연제 및  $Sb_2O_3$  등의 난연조제를 동시에 첨가해도 지장 없다.

본 발명의 수지조성물에 있어서 첨가되는 카티온성 공중합체(B)는 매트릭스수지(A)중에서 연속층을 형성하고 공중합체(B)분자속의 카티온기에 대한 이온의 이동에 동반하는 전하의 이동에 의하여 정전기의 누설이 일어난다. 따라서 발생한 정전기를 수지표면에 블리드아웃하여 형성한 흡습층에 의해 누설시키는 종래의 내부첨가형 대전방지제에 비하여 본 발명과 같이 카티온성 공중합체(B)에 의한 쪽이 정전기의 누설 그 자체의 속도가 빠르다.

또 본 발명의 수지조성물에서는 카티온성 공중합체(B)가 외적인자에 좌우되기쉬운 수지의 표면부근에 고농도로 존재하지 않기때문에 이하에 기재한 바와 같이 수많은 현저한 작용효과를 이루는 것이다.

(1) 본 발명의 수지조성물은 표면에 있어서의 마찰, 수세등에 의한 대전방지효과의 소실을 일으키지 않고 영구대전방지성이 우수한 수지조성물이다. 또 통상의 대전방지제를 이용한 경우에는 그 효과가 없어져버리는 가혹한 조건하(고온에서 성형가공등)에 있어서도 본 발명의 수지조성물은 높은 레벨에서의 대전방지능력을 유지한다.

(2) 본 발명의 수지조성물에서는 종래의 내부첨가형 대전방지제를 이용한 경우와 같이 과도한 블리드아웃에 의해 수지표면에 점착성이 발생하거나, 또 이에 따라서 먼지등이 부착되기 쉬워지는 문제는 발생할 수 없다.

(3) 열안정제와 내후제를 배합함에 의해 우수한 대전방지성외에 우수한 열안정성 및 내후성을 가지는 성형체를 얻을 수 있는 수지조성물을 얻을 수 있다.

(4) 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 매트릭스수지(A)에 상기 카티온성 공중합체(B)를 배합하여 성형함에 의해 폴리올레핀계 수지성형체에 대하여 영구대전방지성을 부여할 수 있는 동시에 해당 성형체의 내마찰성을 향상시킬 수 있다. 즉 카티온성 공중합체(B)는 상기 매트릭스수지(A)에 대하여 대전방지성 부여능력을 구비한 내마찰성 향상제로써 작용한다. 이 작용은 매트릭스수지에 대한 카티온성 공중합체의 배합비율이 3~30중량%인때에 현저히 나타난다.

(5) 또 상기 매트릭스수지(A)에 카티온성 공중합체(B)를 배합하여 성형함에 의해 폴리올레핀계 수지성형체에 대하여 영구대전방지성을 부여할 수 있는 동시에 그 성형체의 충격강도를 향상시킬 수 있다. 즉 카티온성 공중합체(B)는 상기 매트릭스수지(A)에 대하여 대전방지성 부여능력을 구비한 충격강도향상제로써 작용한다. 이 작용은 매트릭스수지에 대한 카티온성 공중합체의 배합비율이 3~30중량%인때에 현저하게 나타난다.

(6) 또한 상기 매트릭스수지(A)에 카티온성 공중합체(B)를 배합하여 성형함에 의해 폴리올레핀계 수지성형체에 대하여 영구대전방지성을 부여할 수 있는 동시에 상기 성형체의 내수성을 향상시킬 수 있다. 즉 카티온성 공중합체(B)는 상기 매트릭스수지(A)에 대하여 대전방지성 부여능력을 구비한 내수성 향상제로써 작용한다. 이 작용은 매트릭스수지에 대한 카티온성 공중합체의 배합비율이 3~30중량%인때에 현저하게 나타난다.

(7) 본 발명의 수지조성물을 물품수납케이스, 용기등과 같이 입체 3차원 구조를 구비한 성형체에 성형한 경우에도 그 성형체는 우수한 내충격성, 내마찰성, 강신도, 내수성등을 보유한다.

(8) 또 수지조성물로 이루어지는 성형체에 있어서, 사용한 매트릭스수지 자신의 투명성도 충분히 유지될 수 있다. 즉 본 발명의 수지조성물에 의해 영구대전방지성과 우수한 투명성을 고루 구비한 성형체를 얻을 수 있다.

## 실시에

우선 본 발명에 있어서 이용되는 카티온성 공중합체(B)의 구체적인 합성에 대하여 설명한다.

### 카티온성 공중합체(B)의 합성에(B-1)

온도계, 교반기, 적하로트 및 딥·스타크 분수기를 구비한 1ℓ 가지가 네개인 플라스크에 크실렌 400ml, 에틸렌 아크릴산에틸-아크릴산공중합체 (에틸렌/아크릴산에틸/아크릴산=93/3/4) 150g 및 파라톨루엔설폰산 1.0g을 넣었다.

다음으로 N, N-디메틸아미노프로필아민 21.1g을 넣고 오일배스를 이용하여 140℃에서 가열하고, 생성한 물을 크실렌과의 공비에 의해 연속적으로 제거하면서 17시간 반응을 계속하고, 또한 생성하는 물의 공비가 확인되지 않게 되기까지 아미드화반응을 계속했다.

얻어진 반응물 458g을 80℃까지 냉각하고 그곳에 적하로트에서 디에틸황산 31.1g을 1시간에 걸쳐서 서서히 적하했다. 이 사이 발열이 확인되었지만 냉각함에 따라 반응온도를 90℃로 유지하고 적하종료후는 100℃에서 4시간 열숙성반응을 실시했다.

여기에서 얻어진 반응물을 다량의 메탄올속에 투입하고, 생성한 침전물을 회수, 건조하여 카티온성 공중합체(B-1)를 얻었다. 상기 공중합체(B-1)의 중량평균분자량을 측정한 결과 5,300이었다.

### 카티온성 공중합체(B)의 합성에(B-2)

온도계, 교반기, 적하로트 및 딥·스타크분수기를 구비한 1ℓ 가지가 네개인 플라스크에 크실렌 400ml, 에틸렌-아크릴산 공중합체(에틸렌/아크릴산=91/9) 150g 및 파라톨루엔설폰산 1.0g을 넣었다.

다음으로 N, N-디메틸아미노에틸아민 38.5g을 넣고 오일배스를 이용하여 140℃에서 가열하고, 생성한 물

을 크실렌과의 공비에 의해 연속적으로 제거하면서 17시간 반응을 계속하고, 또한 생성하는 물의 공비가 확인되지 않게 되기까지 아미드화반응을 계속했다.

얻어진 반응물을 80℃까지 냉각하고 그곳에 요오드화메틸 72.0g을 1시간에 걸쳐서 적하했다. 이 사이 발열이 확인되었지만 냉각함에 따라 반응온도를 90℃로 유지하고 적하종료후는 100℃에서 4시간 숙성반응을 실시했다.

여기에서 얻어진 반응물을 다량의 n-헥산속에 투입하고 생성한 침전물을 회수, 건조하여 카티온성 공중합체(B-2)를 얻었다. 상기 공중합체(B-2)의 중량평균분자량을 측정한 결과 22,000이었다.

#### **카티온성 공중합체(B)의 합성에(B-3)**

온도계, 교반기, 적하로트 및 딥·스타크분수기를 구비한 1ℓ 가지가 네개인 플라스크에 크실렌 400㎖, 에틸렌-아크릴산에틸-아크릴산공중합체(에틸렌/아크릴산에틸/아크릴산=93/3/4) 150g 및 파라톨루엔설폰산 1.0g을 넣었다.

다음으로 N, N-디메틸아미노프로필아민 21.1g을 넣고 오일배스를 이용하여 140℃에서 가열하고, 생성한 물을 크실렌과의 공비에 의해 연속적으로 제거하면서 17시간 반응을 계속하고, 생성하는 물의 공비가 확인되지 않게 되기까지 아미드화반응을 계속했다.

얻어진 반응물 458g을 80℃까지 냉각하고 그곳에 적하로트에서 영화벤질 25.5g을 1시간에 걸쳐서 서서히 적하했다. 이 사이 발열이 확인되었지만 냉각함에 따라 반응온도를 90℃로 유지하고 적하종료후는 100℃에서 4시간 숙성반응을 실시했다.

여기에서 얻어진 반응물을 다량의 메탄올속에 투입하고 생성한 침전물을 회수, 건조하여 카티온성 공중합체(B-3)를 얻었다. 이 공중합체(B-3)의 중량평균분자량을 측정한 결과 5,500이었다.

#### **비교합성에(B-4)**

온도계, 교반기, 적하로트 및 딥·스타크분수기를 구비한 1ℓ 가지가 네개인 플라스크에 크실렌 400㎖, 에틸렌-에틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체(에틸렌/에틸아크릴레이트/아크릴산=65/5/30) 150g 및 파라톨루엔설폰산 1.0g을 넣었다.

다음으로 N, N-디메틸아미노에틸아민 105.6g을 넣고 오일배스를 이용하여 140℃에서 가열하고, 생성한 물을 크실렌과의 공비에 의해 연속적으로 제거하면서 17시간 반응을 계속하고, 생성하는 물의 공비가 확인되지 않게되기까지 아미드화반응을 계속했다.

얻어진 반응물을 80℃까지 냉각하고 그곳에 요오드화메틸 170.4g을 1시간에 걸쳐서 적하했다. 이 사이 발열이 확인되었지만 냉각함에 따라 반응온도를 90℃로 유지하고, 적하종료후는 100℃에서 4시간 숙성반응을 실시했다.

여기에서 얻어진 반응물을 다량의 n-헥산속에 투입하고 생성한 침전물을 회수, 건조하여 카티온성 공중합체(B-4)를 얻었다. 이 공중합체(B-4)의 중량평균분자량을 측정한 결과 8,600이었다.

#### **실시에 1~10(폴리올레핀계 수지조성물의 제조)**

표 1에 나타난 폴리올레핀계 수지(A)와 상기 합성에에서 얻은 카티온성 공중합체(B-1)~(B-3)를 정량공급 장치가 부착된 2축 압출기(구리모토 철공소社제, KRCLN더-S-II형)에 의해 같은 표 1에 나타난 배합비율로 230℃에서 혼련해서 압출한 후 쿨드커버하고, 조성물 파렛트를 얻었다.

사출성형기(니이가타 철공소社제, 하이퍼쇼트 3000)에 의해 상기 조성물 파렛트로 이루어지는 시험체(60×60×3mm의 평판성형체 및 JIS K-7110 2호 A시험편)를 성형했다.

얻어진 성형체를 사용해서 하기 ①, ③~⑥ 및 외관성(외관평가)의 각종 물성시험을 실시했다. 그 측정결과를 표 1에 병기한다.

한편, 상기 성형체의 시험항목 및 평가방법은 하기와 같다.

#### **①대전방지성**

대전방지성은 표면고유저항값에 의해 평가했다.

표면고유저항값은 상기 성형체(시험체, 60×60×3mm)에 500V의 전압을 가한 경우의 저항값을 메가옴미터(도우아덴파사제)에 의해 측정했다.

#### **③대전압감쇄속도**

스타텍오네스트미터(시시도쇼오가이샤제)로 상기 성형체(시험체)에 10,000V×30초 인가하고, 초기전압의 절반이 되기에 요하는 시간을 초수로 나타냈다.

#### **④내마찰성**

상기 성형체(시험체)를 물에 적신 거즈에 의해 80회 마찰한 후 건조하여 상기 ①과 똑같은 방법으로 표면고유저항값을 측정했다.

#### **⑤내수성**

성형체(시험체)를 비등수속에서 2시간 끓인 후 건조하여 상기 ①과 똑같은 방법으로 표면고유저항값을 측정했다.

#### **⑥아이조드충격강도**

성형체(시험체)의 아이조드충격강도를 JIS K-7110에 따라서 측정했다.

또한 상기 ①~⑤의 전기특성에 대해서는 온도 20℃, 상대습도 60%에서 24시간 이상 조습(調濕)한 후 측정하는 것이다.

### 비교예 1~12

카티온성 공중합체(B-1)~(B-3)를 사용하는 대신에 카티온성 공중합체 (B-4), 라우릴디에탄올아민 또는 폴리에테르에스테르아미드를 사용해서 표 2에 기재한 비율로 배합하거나 완전히 배합하지 않고 수지 단독으로 했다는 것 이외는 상기 실시예와 같은 방법으로 수지조성물로 이루어지는 성형체를 제작함과 동시에 각종 물성을 측정했다. 그 결과를 표 2에 병기한다.

[표 1]

	폴리올레핀계 수지(A) (중량부)	대전방지제 카티온성 공중합체(B) (중량부)	①표면 고유저항값 ( $\Omega$ )	③대전압 감쇄속도 (초)	④내마찰성 ( $\Omega$ )	⑤내수성 ( $\Omega$ )	⑥아이조드 충격강도 ( $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ )	외관변화
실시예 1	HD-PE(90)	B-1(10)	$7.59 \times 10^{11}$	2.7	$8.79 \times 10^{11}$	$8.56 \times 10^{11}$	8.3	변화없음
실시예 2	HD-PE(90)	B-2(10)	$2.45 \times 10^{11}$	2.3	$2.62 \times 10^{11}$	$2.72 \times 10^{11}$	8.3	변화없음
실시예 3	LD-PE(90)	B-3(10)	$5.40 \times 10^{11}$	2.4	$5.07 \times 10^{11}$	$6.02 \times 10^{11}$	N.B*	변화없음
실시예 4	LD-PE(90)	B-2(10)	$6.80 \times 10^{10}$	1.2	$7.20 \times 10^{10}$	$7.18 \times 10^{10}$	N.B*	변화없음
실시예 5	PP(90)	B-3(10)	$7.19 \times 10^{10}$	1.4	$7.36 \times 10^{10}$	$7.28 \times 10^{10}$	3.8	변화없음
실시예 6	PP(93)	B-2(7)	$9.13 \times 10^{11}$	3.1	$9.63 \times 10^{10}$	$9.41 \times 10^{11}$	3.9	변화없음
실시예 7	PP(90)	B-1(10)	$9.49 \times 10^{10}$	1.1	$9.40 \times 10^{10}$	$9.26 \times 10^{10}$	3.8	변화없음
실시예 8	PP(90)	B-2(10)	$6.52 \times 10^{10}$	< 1.0	$6.93 \times 10^{10}$	$6.74 \times 10^{10}$	3.8	변화없음
실시예 9	PP(80)	B-2(20)	$2.85 \times 10^9$	< 1.0	$2.95 \times 10^{10}$	$3.27 \times 10^9$	3.7	변화없음
실시예 10	PP(70)	B-2(30)	$6.99 \times 10^9$	< 1.0	$5.88 \times 10^9$	$6.36 \times 10^9$	3.6	변화없음

HD-PE: 고밀도폴리에틸렌 미츠비시유화제 「미츠비시폴리에틸 HD JX-20」(수평균분자량 38,000)

LD-PE: 저밀도폴리에틸렌 미츠비시유화제 「미츠비시폴리에틸 LD ZF-51」(수평균분자량 41,000)

PP: 폴리프로필렌 도쿠야마소다츠제 「UP폴리프로 ME-230」(수평균분자량 35,000)

N. B\* : 파단 없음

[표 2]

	폴리올레핀계 수지(A) (중량부)	대전방지제 (중량부)	①표면 고유저항값 ( $\Omega$ )	③대전압 감쇄속도 (초)	④내마찰성 ( $\Omega$ )	⑤내수성 ( $\Omega$ )	⑥아이조드 충격강도 ( $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ )	외관변화
비교예 1	LD-PE(98)	라우릴 디에탄올아민 (2)	$7.12 \times 10^{11}$	3.4	$5.56 \times 10^{15}$	$> 10^{16}$	41.5	변화없음
비교예 2	PP(98)	라우릴 디에탄올아민 (2)	$9.35 \times 10^{11}$	3.1	$4.51 \times 10^{15}$	$> 10^{16}$	2.5	변화없음
비교예 3	HD-PE(98)	라우릴 디에탄올아민 (2)	$6.45 \times 10^{11}$	2.8	$7.12 \times 10^{15}$	$> 10^{16}$	8.2	변화없음
비교예 4	PP(90)	폴리에테르 에스테르아미드 (10)	$3.45 \times 10^{13}$	362	$3.64 \times 10^{13}$	$7.21 \times 10^{14}$	2.7	변화없음

비교예 5	PP(80)	폴리에테르 에스테르아미드 (20)	$8.64 \times 10^{11}$	26	$8.33 \times 10^{11}$	-	1.8	브리스타 발생
비교예 6	PP(95)	B-4(5)	$5.65 \times 10^{10}$	1.4	$7.80 \times 10^{11}$	-	2.6	브리스타 발생 -변화발생
비교예 7	HD-PE(90)	B-4(10)	$2.86 \times 10^{10}$	< 1.0	$3.14 \times 10^{10}$	$1.16 \times 10^{11}$	6.8	브리스타 발생 -변화발생
비교예 8	LD-PE(90)	B-4(10)	$4.12 \times 10^{10}$	1.2	$4.46 \times 10^{10}$	$2.75 \times 10^{11}$	30.1	브리스타 발생 -변화발생
비교예 9	PP(90)	B-4(10)	$4.67 \times 10^9$	< 1.0	$5.87 \times 10^{10}$	-	2.1	브리스타 발생 -변화발생
비교예 10	HD-PE(100)	-	$> 10^{16}$	> 3600	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	8.5	변화없음
비교예 11	LD-PE(100)	-	$> 10^{16}$	> 3600	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	N.B	변화없음
비교예 12	PP(100)	-	$> 10^{16}$	> 3600	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	3.8	변화없음

표 1, 표 2로부터 폴리올레핀계 수지에 카티온성 공중합체 (B-1)~(B-3)을 첨가해서 이루어진 폴리올레핀계 수지조성물은 대전방지성, 내마찰성, 내수성 또는 내충격성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

카티온성 공중합체(B-1)~(B-3)이외의 대전방지제를 수지에 첨가하면 수지의 표면고유저항값은 거의 동등한 값이지만 내마찰성이나 내수성이 크게 저하했다.

또한 카티온성 공중합체(B-4)와 같이 아크릴아미드 구조단위(화학식 3)가 20몰%를 넘을 경우는 충격강도 및 내수성의 저하가 확인되었다.

### 발명의 효과

본 발명에 따라 영구대전방지능이 우수함과 동시에 내수성, 내마찰성, 내충격성 및 기계적 성질 등의 제품성도 우수한 3차원입체구조의 성형체에 적용하여 폴리올레핀계 수지조성물을 얻을 수 있다.

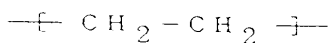
### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

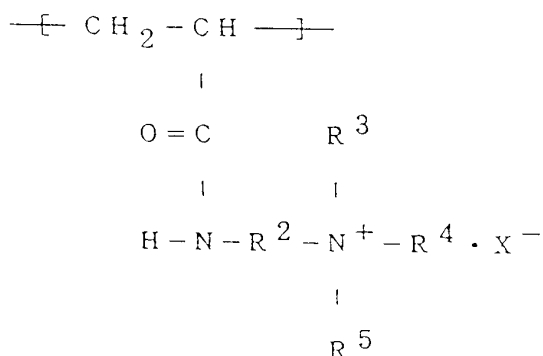
(A) 폴리올레핀계 수지 70~97중량% 및

(B) 화학식 1로 나타낸 에틸렌 구조단위 80~98몰%와, 화학식 3으로 나타낸 아크릴아미드 구조단위 2~20몰%가 선형상으로 배열되어 이루어지는 중량평균 분자량 1,000~50,000의 카티온성 공중합체 3~30중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀계 수지조성물.

(화학식 1)



(화학식 3)





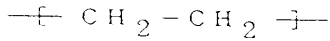
(상기 화학식 1 및 3에서, R<sup>2</sup>는 에틸렌기 또는 프로필렌기, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 메틸기, R<sup>5</sup>는 탄소수 1~8의 직선사슬형상의 알킬기 또는 아릴알킬기, X<sup>-</sup>는 할로겐화물 이온, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 나타내며, R<sup>2</sup>는 구조단위마다 동일하거나 다르더라도 좋다)

### 청구항 2

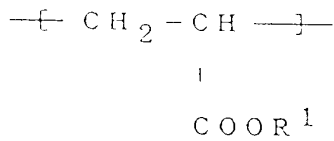
(A) 폴리올레핀계 수지 70~97중량% 및

(B) 화학식 1로 나타낸 에틸렌 구조단위 80~98몰%와, 화학식 2로 나타낸 아크릴레이트 구조단위 15몰%이하와, 화학식 3으로 나타낸 아크릴아미드 구조단위 2~20몰%가 선형상으로 배열되어 이루어지는 중량평균 분자량 1,000~50,000의 카티온성 공중합체 3~30중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀계 수지조성물.

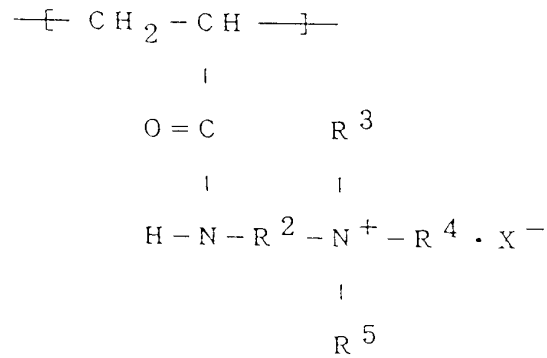
(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



(상기 식에서, R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기, R<sup>2</sup>는 에틸렌기 또는 프로필렌기, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 메틸기, R<sup>5</sup>는 탄소수 1~8의 직선사슬형상 알킬기 또는 아릴알킬기, X<sup>-</sup>는 할로겐화물 이온, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 나타내며, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 구조단위마다 동일하거나 다르더라도 좋다)

### 청구항 3

제 1 항에 따라 제조된 폴리올레핀계 수지조성물이 입체 3차원구조를 가지는 성형체로 성형되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀계 수지조성체.

### 청구항 4

제 2 항에 따라 제조된 폴리올레핀계 수지조성물이 입체 3차원구조를 가지는 성형체로 성형되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀계 수지조성체.