

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 11월 2일 (02.11.2017) **WIPO | PCT**

WO 2017/188789 A1

- (51) 국제특허분류: *C08J 5/04* (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01) 공개: *C08K 9/08* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004593
- (22) 국제출원일: 2017년 4월 28일 (28.04.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0052330 2016년 4월 28일 (28.04.2016) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼주식회사 (**LOTTE CHEMICAL CORPORATION**) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정호근 (**JEONG, Hogun**); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 110동 408호, Daejeon (KR). 고영관 (**KO, Young Koan**); 34071 대전시 유성구 지족로 343, 206동 101호, Daejeon (KR). 한혜진 (**HAN, Hey Jin**); 34121 대전시 유성구 대덕대로 590번길 12-13, 319호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미 특허법인 (**YOU ME PATENT & LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: FIBER-REINFORCED POLYOLEFIN COMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a fiber-reinforced polyolefin composite capable of implementing excellent compatibility and mechanical properties through chemical bonding between a polyolefin resin and a fiber, and capable of being prepared within a short time through high reactivity; and a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은, 폴리올레핀 수지와 섬유간의 화학적 결합을 통해 우수한 상용성 및 기계적 물성을 구현할 수 있으며, 높은 반응성을 통해 빠른 시간내에 제조가 가능한 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.



WO 2017/188789 A1

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 4월 28일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0052330호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 폴리올레핀 수지와 섬유간의 화학적 결합을 통해 우수한 상용성 및 기계적 물성을 구현할 수 있으며, 높은 반응성을 통해 빠른 시간내에 제조가 가능한 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

15 폴리올레핀 수지는 우수한 성형성, 기계적 물성 및 내약품성 등의 특징을 가져서, 자동차 내장부품, 가전부품, 산업자재, 섬유 분야 또는 필름 등의 분야에 다양하게 사용되고 있다. 그런데, 이러한 폴리올레핀 수지는 상대적으로 낮은 인장 강도 및 굴곡 강도를 갖기 때문에, 자동차 부품 등 인성 및 강성이 요구되는 분야에는 그 사용이 제한되었다.

20 이에, 폴리올레핀 수지의 인장 강도와 굴곡 강도 그리고 충격 강도를 향상시키기 위하여, 다른 고분자 수지, 고무 성분 등의 물성 보강재를 첨가하는 방법들이 사용되고 있으나, 상기 일반적인 강화 재료는 수지의 기계적 물성을 충분히 향상시키지 못하는 한계가 있었다.

그리고, 최근에는 자동차 부품 및 전기/전자 부품에 폴리올레핀 수지를 적용하기 위하여 유리 섬유(Glass Fiber)와 같은 섬유 소재를 강성 보강재로 많이 사용하고 있다. 상기 유리 섬유는 이전에 사용되었던 활석(Talc) 또는 휘스커(Whisker) 등에 비하여 적은 양을 사용하고도, 물성 향상 효과를 얻을 수 있어서, 다양한 분야에 적용되고 있으나, 유리 섬유가 첨가된 폴리올레핀 수지는 성형 시 유리 섬유가 부서지고, 비산되는 현상이
30 나타나, 기계적 물성이 저하되는 문제가 있었다.

이에 따라, 폴리올레핀과 유리 섬유간의 결합력이 강하여 유리 섬유의 비산 현상을 줄일 수 있으며, 굴곡 탄성률 및 충격 강도 등의 기계적 물성을 일정 수준 이상으로 유지 또는 향상시킬 수 있는 폴리올레핀-섬유 복합체의 개발이 요구되고 있다.

5 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 폴리올레핀 수지와 섬유간의 화학적 결합을 통해 우수한 상용성 및 기계적 물성을 구현할 수 있으며, 높은 반응성을 통해 빠른 시간내에 제조가 가능한 섬유 강화 폴리올레핀 복합체를 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 폴리올레핀 수지를 포함한 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재로 함침된 섬유 강화재를 포함하고, 상기 고분자 기재와 섬유 강화재가 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기를 매개로 결합된 섬유 강화 폴리올레핀 복합체가 제공된다.

본 명세서에서는 또한, 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계를 포함하는 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

25

발명의 일 구현예에 따르면, 폴리올레핀 수지를 포함한 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재로 함침된 섬유 강화재를 포함하고, 상기 고분자 기재와 섬유 강화재가 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기를 매개로 결합된 섬유 강화 폴리올레핀 복합체가 제공될 수 있다.

30 본 발명자들은 상술한 특정의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체를

이용하면, 섬유 강화재와 폴리올레핀 간에 화학적 공유결합을 형성함으로써, 섬유 강화재와 폴리올레핀간의 상용성 및 계면 접착력이 증가할 수 있으며, 이로부터 우수한 표면 특성 및 기계적 물성을 구현할 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다.

- 5 특히, 상술한 섬유 강화재와 폴리올레핀 간의 화학적 공유결합은 원자간에 이루어지는 원자간 결합으로서, 기존 섬유 강화재와 폴리올레핀 간의 상용성 향상을 위해 첨가되던 상용화제에 의해서 형성되는 수소결합 등의 분자간 결합에 비해 높은 결합력을 구현할 수 있다.

- 10 또한, 상술한 섬유 강화재와 폴리올레핀 간에 화학적 공유결합은 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기를 매개로 이루어지며, 상기 우레탄기는 이소시아네이트기와 히드록시기의 반응으로부터 얻어질 수 있다. 이러한 우레탄기 형성 반응은 반응성이 매우 높아 빠른 시간내에 반응을 유도할 수 있어 공정 효율이 향상될 뿐만 아니라, 기계적 물성이 보다 향상되는 효과를 구현할 수 있다.

- 15 구체적으로, 상기 일 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체는 폴리올레핀 수지를 포함한 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재로 함침된 섬유 강화재를 포함할 수 있다. 이처럼 섬유 강화재를 고분자 기재 내로 함침시킴에 따라, 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체는 고강성의 특성과 함께 높은 충격강도를 구현할 수 있다. 상기 고분자 기재로 함침된 섬유
20 강화재란, 고분자 기재 내부에 담근 섬유 강화재를 의미할 수 있다.

- 구체적으로, 상기 고분자 기재는 다량의 고분자 화합물에 소량의 세라믹 물질이나 금속 물질 또는 다른 고분자 화합물을 혼합한 복합물을 의미하며, 고분자 화합물로는 폴리올레핀 수지를 사용할 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지의 구체적인 예는 크게 한정되지 않으며, 관련
25 기술분야에서 널리 알려진 다양한 폴리올레핀 수지를 제한없이 사용할 수 있다.

- 상기 폴리올레핀 수지의 중량평균 분자량은 130,000 g/mol 내지 200,000 g/mol일 수 있으며, 상기 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해
30 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는,

통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30℃의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

상기 폴리올레핀 수지의 함량은 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 0.1중량% 내지 95중량%, 또는 40 중량% 내지 75 중량%일 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지의 함량이 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 0.1중량% 미만이면, 성형가공성이 감소할 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀 수지의 함량이 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 95중량% 초과이면, 충격강도가 감소하는 등 기계적 물성이 저하될 수 있다.

한편, 상기 고분자 기재는 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지를 더 포함할 수 있다. 후술하는 바와 같이, 고분자 기재에 포함된 대부분의 변성 폴리올레핀 수지는 상용화제와 반응하여 결합을 형성하게 되나, 일부 변성 폴리올레핀 수지는 반응하지 않고 남아 있을 수 있다. 즉, 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체에 포함된 변성 폴리올레핀 수지는 상용화제와 반응하지 않고 남아있는 상태의 수지를 의미한다.

상기 섬유 강화재로는 예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 초고분자량 폴리에틸렌섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 아릴레이트섬유, 폴리에테레테르케톤섬유, 케블라섬유, 현무암섬유 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 유리섬유 또는 탄소 섬유를 사용할 수 있다.

상기 섬유 강화재는 5mm 내지 20mm, 또는 5mm 내지 15mm의 길이를 가질 수 있다. 또한, 상기 섬유 강화재는 직경이 100 μ m이하, 또는 1 μ m 내지 50 μ m일 수 있다. 또한, 상기 섬유 강화재는 표면에 개질된 반응성 작용기를 더 포함할 수 있다. 상기 반응성 작용기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 에폭시기, 우레탄기, 실란기, 실란올기, 아크릴기 또는 이들의 2종 이상을 사용할 수 있다. 상기 섬유 강화재가 반응성 작용기를 포함함에 따라, 상기 섬유 강화재는 상기 폴리올레핀 수지와 혼합과정에서 우수한

상용성을 구현할 수 있다.

- 상기 섬유 강화재의 함량은 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 70 중량%, 또는 1 중량% 내지 50중량%, 또는 5 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 상기 섬유 강화재의 함량이 상기
- 5 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만이면, 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

- 또한, 상기 일 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체는 상기 고분자 기재와 섬유 강화재가 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기를 매개로 결합될 수 있다. 즉, 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체에서는, 상기
- 10 고분자 기재와 섬유 강화재 사이에 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기가 위치하며, 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기의 일말단이 고분자 기재와 결합하고, 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기의 다른 말단은 섬유 강화재와 결합할 수 있다.

- 상기 결합은 원자와 원자간의 공유결합일 수 있으며, 이로 인해,
- 15 기존 섬유 강화재와 폴리올레핀 수지 간의 상용성 향상을 위해 첨가되던 상용화제에 의해서 형성되는 수소결합 등의 분자간 결합에 비해 높은 결합력을 구현할 수 있다. 따라서, 섬유 강화재와 폴리올레핀 수지 간의 상용성 및 계면 접착력이 증가할 수 있으며, 이로부터 우수한 표면 특성 및 기계적 물성을 구현할 수 있다.

- 구체적으로, 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기 및 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 일 말단에 결합한 우레탄기를 포함할 수 있다.

- 상기 아릴렌계 작용기는, 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기인 아릴렌기로부터 유래한 작용기로, 아릴렌기 또는 아릴렌기에 특정
- 25 작용기가 치환 또는 부가된 작용기를 더 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는 하기 화학식1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[화학식1]



상기 화학식1에서, R_1 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다. 또한, 상기 화학식 1에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다. 상기 R_1 및 R_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- 5 상기 R_1 및 R_3 에 해당하는 아릴렌기는, 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 스틸베닐렌기, 나프틸레닐기 등이 될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 치환기로 치환가능하다.
- 10 상기 치환기의 예로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 12의 아릴알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 아마이드기, 카보닐기, 히드록시기, 술폰기, 카바메이트기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 등을
- 15 들 수 있다.

상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- 20 상기 R_2 에 해당하는 알킬렌기는, 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 직쇄형, 분지형 또는 고리형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다. 상기 알킬렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 아릴렌기의 경우와 마찬가지로
- 25 치환가능하다.

- 바람직하게는 상기 화학식1에서 R_1 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 또는 페닐렌기일 수 있고, R_2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 메틸렌기이다. 즉, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 구체적인 예로는 4,4'-메틸렌비스페닐기(4,4'-
- 30 Methylenebisphenyl) 등을 들 수 있다.

한편, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 일 말단에 결합한 우레탄기는 알코올의 히드록시기와 이소시아네이트기가 반응하여 형성되는 작용기 또는 결합형태로서, 상기 우레탄기의 구체적인 화학구조는 -OCONH-로 표시할 수 있다.

- 5 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 일 말단에 우레탄기가 결합하는 경우, 바람직하게는 우레탄기에 포함된 질소원자에 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기가 결합할 수 있다.

- 한편, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는 일 말단에 결합한 우레탄기를 매개로 섬유 강화재와 결합할 수 있다. 즉, 상기 탄소수 6 내지 10 50의 아릴렌계 작용기와 섬유 강화재 사이에 우레탄기가 위치하며, 상기 우레탄기의 일말단이 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기와 결합하고, 우레탄기의 다른 말단은 섬유 강화재와 결합할 수 있다.

- 상술한 바와 같이, 우레탄기에 포함된 일 말단의 질소원자에 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기가 결합할 수 있으며, 이에 따라, 15 우레탄기에 포함된 다른 말단의 산소원자에 섬유 강화재가 결합할 수 있다.

- 한편, 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 우레탄계 작용기 또는 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 아마이드계 작용기를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소수 6 내지 50의 20 아릴렌계 작용기의 다른 말단이란, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기가 우레탄기가 결합을 이루는 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 일말단을 제외한 나머지 말단을 의미할 수 있다.

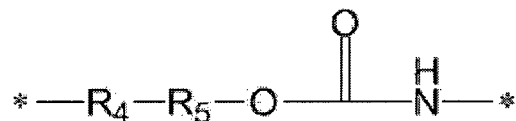
- 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는 우레탄계 작용기 또는 아마이드계 작용기를 매개로 고분자 기재와 결합할 수 있다. 상술한 바와 25 같이, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는 일 말단에 결합한 우레탄기를 매개로 섬유 강화재와 결합할 수 있으므로, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단은 우레탄계 작용기 또는 아마이드계 작용기를 매개로 고분자 기재와 결합을 형성함으로써, 고분자 기재와 섬유 강화재 간의 결합이 형성될 수 있다.

- 30 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한

우레탄계 작용기는 우레탄기로부터 유래한 작용기로서, 우레탄기 또는 우레탄기에 특정 작용기가 치환 또는 부가된 작용기를 더 포함할 수 있다.

구체적으로 상기 우레탄계 작용기는 하기 화학식2로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

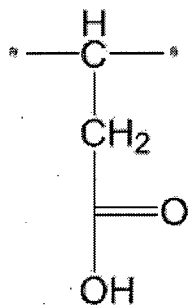
5 [화학식2]



상기 화학식2에서, R₄은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₅는 카보닐기이다. 또한, 상기 화학식 2에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다.

10 상기 R₄의 구체적인 예로는 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기를 들 수 있다. 상기 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기의 구체적인 화학 구조는 다음 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

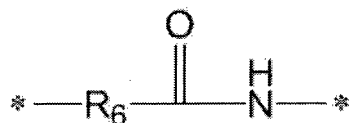
[화학식2-1]



15

또한, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 아마이드계 작용기는 하기 화학식3으로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다. 또한, 하기 화학식 3에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다.

[화학식3]



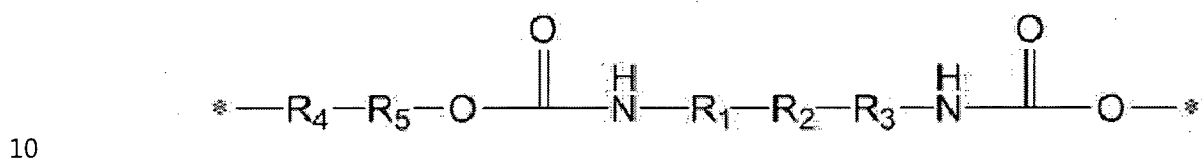
20

상기 화학식3에서, R₆은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지

5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다. 또한, 상기 화학식 3에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다. 상기 R₆의 구체적인 예로는 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기를 들 수 있다. 상기 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기의 구체적인 화학 구조는 상기 화학식 2-1로 표시될 수 있다. 즉 상기 R₆은 상기 화학식2의 R₄와 동일하다.

보다 구체적으로, 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는 하기 화학식 4 로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[화학식4]

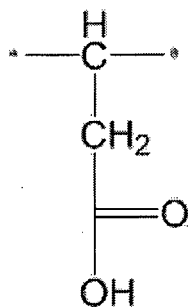


상기 화학식4에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₄은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₅는 카보닐기이다. 또한, 상기 화학식 4에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다.

상기 화학식4에서 R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 또는 페닐렌기일 수 있고, R₂는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 메틸렌기이다.

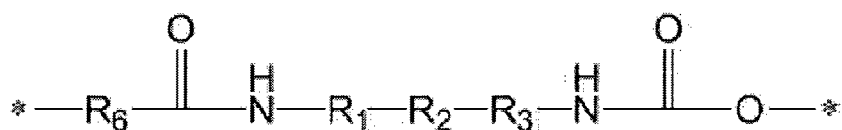
상기 화학식4에서 R₄의 구체적인 예로는 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기를 들 수 있다. 상기 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기의 구체적인 화학 구조는 다음 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[화학식4-1]



또한, 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는 하기 화학식 5로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[화학식5]



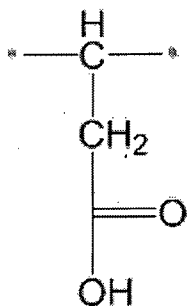
5

상기 화학식5에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₆은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다. 또한, 상기 화학식 5에서 "*"는 결합지점을
10 의미할 수 있다.

상기 화학식5에서 R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 또는 페닐렌기일 수 있고, R₂는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 메틸렌기이다.

상기 화학식5에서 R₆의 구체적인 예로는 말단에 카르복실기가 결합된
15 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기를 들 수 있다. 상기 말단에 카르복실기가 결합된 메틸렌기를 분지쇄로 갖는 메틸렌기의 구체적인 화학 구조는 다음 화학식 5-1로 표시될 수 있다.

[화학식5-1]



상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체를 제조하는 구체적인 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계를 포함하는 발명의 다른 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

또한, 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체의 용도도 크게 한정되지 않으며, 폴리올레핀이 사용될 수 있는 다양한 기술분야에 적용이 가능하다. 예를 들면, 도어모듈, 크래쉬패드, 도어트림, 인스트루먼트 판넬, 범퍼, 필러 등 자동차용 내외장재 부품을 포함한 자동차 분야 뿐만 아니라 항공, 우주, 스포츠, 산업 기계, 의료 기구, 군수용품, 건축 및 토목자재 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계를 포함하는 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법이 제공될 수 있다.

상기 다른 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법에 의해 상기 일 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체가 얻어질 수 있다.

구체적으로, 상기 다른 구현예의 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법은 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 폴리올레핀 수지 조성물은 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함할 수 있다.

- 5 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀 주쇄에 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트되어 분지쇄를 이루는 고분자를 의미한다.

- 상기 변성 폴리올레핀 수지 중 그래프트된 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물의 함량은 0.5 중량% 내지 6중량%일 수 있다. 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 폴리올레핀 수지에 0.5중량% 미만으로 그래프트되면 상기 변성 폴리올레핀 수지는 섬유 강화재에 대하여 충분한 상용성이나 결합력을 갖기 어려울 수 있다. 또한, 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 폴리올레핀 수지에 6중량% 초과로 그래프트되면, 상기 변성 폴리올레핀 수지 또는 상기 섬유 강화 폴리올레핀 복합체의 기계적 물성 또는 유연성 등이 저하될 수 있다.

- 15 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산 무수물은 카르복실기를 2개 포함하는 화합물 또는 이의 유도체를 의미하며, 예를 들어 말레인산, 프탈산, 이타콘산, 씨트라콘산, 알케닐숙신산, 씨스-1,2,3,6 테트라하이드로프탈산 및 4-메틸-1,2,3,6 테트라하이드로프탈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 디카르복실산 성분 또는 이의 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 에스테르화물을 들 수 있다.

- 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물의 그래프트화 비율은 상기 변성 폴리올레핀 수지를 산-염기 적정하여 얻어진 결과로부터 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 변성 폴리프로필렌 수지 약 1g을 물로 포화된 150ml의 크실렌에 넣고 2시간정도 환류한 다음, 1중량% 티몰블루- 25 디메틸포름아미드용액을 소량 가하고, 0.05N 수산화나트륨-에틸알콜용액으로 약간 초과 적정하여 군청색의 용액을 얻은 후, 이러한 용액을 다시 0.05N의 염산-이소프로필알콜용액으로 노란빛을 나타낼 때까지 역적정하여 산가를 구하고, 이로부터 변성 폴리프로필렌 수지에 그래프트된 디카르복실산의 양을 산출할 수 있다.

- 30 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성

폴리올레핀 수지의 보다 구체적인 예로는 말레인산 또는 말레인산 무수물이 그래프트된 변성 폴리프로필렌을 들 수 있다.

상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지의 중량평균분자량이 100,000 내지 900,000, 또는 130,000
 5 내지 200,000일 수 있다. 상기 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로
 10 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30℃의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

한편, 상기 변성 폴리올레핀 수지에 포함되는 폴리올레핀 수지는 크게 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리프로필렌 등을 포함할 수 있다.

15 한편, 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물은 상기 변성 폴리올레핀 수지 및 섬유 강화재와 화학적인 가교 반응을 진행하여, 가교구조를 형성하는 상용화제로서 사용될 수 있다. 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물은 반응성이 매우 높아, 빠른 시간내에 폴리올레핀 수지와 섬유 강화재 간의 상용성 및 결합력을 향상시킬 수 있다.

20 구체적으로, 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물은 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기 및 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 양말단에 결합한 이소시아네이트기를 포함할 수 있다. 상기 아릴렌계 작용기는, 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기인 아릴렌기로부터 유래한 작용기로, 아릴렌기 또는 아릴렌기에 특정 작용기가 치환 또는
 25 부가된 작용기를 더 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는 하기 화학식1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[화학식1]



상기 화학식1에서, R_1 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다. 또한, 상기 화학식 1에서 "*"는 결합지점을 의미할 수 있다. 상기 R_1 및 R_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- 5 상기 아릴렌기는, 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 스틸베닐렌기, 나프틸레닐기 등이 될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 치환기로 치환가능하다.

- 10 상기 치환기의 예로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 2 내지 12의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 12의 아릴알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 니트로기, 아마이드기, 카보닐기, 히드록시기, 술폰기, 카바메이트기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 등을 들 수 있다.

- 15 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- 20 상기 알킬렌기는, 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 직쇄형, 분지형 또는 고리형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다. 상기 알킬렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 아릴렌기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

- 25 바람직하게는 상기 화학식1에서 R_1 및 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 또는 페닐렌기일 수 있고, R_2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 메틸렌기이다. 즉, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 구체적인 예로는 4,4'-메틸렌비스페닐기(4,4'-Methylenebisphenyl) 등을 들 수 있다.

- 30 또한, 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 양말단에 결합한

이소시아네이트 작용기는 $-NCO-$ 로 표시되는 화학구조를 가지고 있으며, 변성 폴리올레핀 수지 또는 섬유 강화재 표면에 함유된 히드록시기($-OH$)와 반응하여 우레탄기를 형성할 수 있다.

상기 방향족 디이소시아네이트 화합물이 상기 변성 폴리올레핀 수지
5 및 섬유 강화재와 화학적인 가교 반응을 진행하여, 가교구조를 형성하는 보다 구체적인 예를 들어 설명하면, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체, 디페닐메탄 디이소시아네이트 화합물, 실란올계 커플링제로 표면 처리된 유리 섬유를 혼합하여 반응시킬 경우, 상기 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체의 무수말레산 작용기와 디페닐메탄
10 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트 작용기간 반응을 통해 우레탄기가 형성될 수 있다.

또한, 상기 실란올계 커플링제로 표면 처리된 유리 섬유의 히드록시기와 디페닐메탄 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트 작용기간 반응을 통해 우레탄기가 형성될 수 있다. 이 때, 추가적으로 반응
15 조건 등에 따라, 탈이산화탄소 반응이 더 진행될 수 있다.

또한, 상기 섬유 강화재에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 그대로 포함한다.

상기 폴리올레핀 수지 조성물은 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지 0.1 중량% 내지 95 중량%,
20 섬유 강화재 0.1 중량% 내지 70 중량%, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물 0.1 중량% 내지 50 중량%을 포함할 수 있다.

또한, 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지 100 중량부에 대하여, 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물의 함량이 0.1 내지 50 중량부일 수 있다. 이처럼 폴리올레핀 수지와
25 섬유 강화재 간의 상용성 향상을 위해 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물과 함께 방향족 디이소시아네이트 화합물을 함께 사용함에 따라, 기존과 같이 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물 만을 상용화제로 사용한 경우에 비해, 보다 우수한 상용성 및 기계적 물성을 구현할 수 있다.

한편, 상기 폴리올레핀 수지 조성물은 반응 촉매, 안정제, 착색제,
30 무기 충전제, 자외선 차단제, 산화방지제, 윤활제, 대전방지제, 충격

보강제 및 미세입자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 첨가제로 사용된 물질의 구체적인 종류는 기존에 알려진 다양한 물질을 제한 없이 사용할 수 있으며, 각각의 첨가량은 크게 한정되지
5 않으나, 첨가제로서의 기능성을 구현함과 동시에, 최종 제조되는 섬유 강화 폴리올레핀 복합체의 물성 감소를 방지하기 위해 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 중량을 기준으로 약 0.01중량% 내지 10중량%로 첨가될 수 있다.

다만, 촉매의 경우, 방향족 다이소시아네이트 100 중량부 대비 0.01 내지 0.5중량부로 주입하여 촉매가 지나치게 과량으로 첨가됨에 따른
10 부반응을 방지할 수 있다.

상기 폴리올레핀 수지 조성물을 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 상기 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화제, 방향족 다이소시아네이트 화합물 및 첨가제를 동시에 혼합하거나 순차적으로 혼합하는 방법을 제한없이 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 변성
15 폴리올레핀 수지, 섬유 강화제, 및 첨가제를 동시에 혼합한 다음 방향족 다이소시아네이트 화합물을 별도로 추가하여 폴리올레핀 수지 조성물을 제조할 수 있다.

상기 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계는 150 내지 300℃, 또는 200 ℃ 내지 300 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 용융 압출하는
20 단계가 너무 낮은 온도에서 수행되면 폴리올레핀 수지와 유리 섬유가 균일하게 용융되지 않아 제조되는 섬유 강화 복합체의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 너무 높은 온도에서 수행되는 경우 폴리올레핀 수지가 열분해되어 분자량이 감소하고 수지 자체의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

상기 용융 압출 단계의 구체적인 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 스크류 회전속도가 50 rpm 내지 300 rpm인 압출기에
25 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 투입하는 방법을 사용할 수 있다.

한편, 상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화제, 및 방향족 다이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계 이전에 섬유
30 강화제를 폴리올레핀 수지 용액에 함침시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 폴리올레핀 수지 용액은 폴리올레핀 수지가 용제에 용해된 용액 상태일 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀 수지 용액에는 상술한 기타 첨가제가 더 포함될 수 있다. 용액 상태의 폴리올레핀 수지를 사용할 경우, 섬유 강화재 주변에 상기 폴리올레핀 수지가 균일하게 코팅되어, 5 폴리올레핀과 함께 용융 압출하여 복합재를 제조하는 단계에서 섬유 강화재가 비산되지 않고, 섬유 강화재의 분산성 또한 향상되어 복합체의 기계적 물성이 개선될 수 있다.

상기 용제로는 물, 유기 용제 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 유기 용제의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 10 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올, 시클로헥산올 등의 알콜류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소류, 시클로펜탄, 시클로헥산, 15 시클로옥탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 초산에틸, 초산-n-프로필, 초산이소프로필, 초산-n-부틸, 초산이소부틸, 초산-sec-부틸, 초산-3-메톡시부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 탄산디에틸, 탄산디메틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 20 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올, 메톡시부탄올, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디아세톤알콜, 아세트초산에틸, 1,2-디메틸글리세린, 25 1,3-디메틸글리세린, 트리메틸글리세린 등을 들 수 있으며, 이들 유기 용제는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

그리고, 상기 폴리올레핀 수지 용액에서 고형분의 함량은 1 내지 50중량%일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 50중량%일 수 있다. 상기 고형분은 폴리올레핀 수지 또는 기타 첨가제를 포함하며, 상기 고형분의 30 농도가 너무 낮으면 섬유 강화재 표면에 폴리올레핀이 충분히 코팅되지

않을 수 있고, 고형분의 농도가 50중량%를 초과하면 용액의 점도가 높아져, 코팅이 균일하게 되지 않는 한계가 있다.

상기 섬유 강화재를 폴리올레핀 수지 용액에 함침시키는 단계는 10 내지 50℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 10 내지 40℃에서 수행될 수 있다. 상기 함침 단계가 50℃를 초과하는 온도에서 수행되면 용제가 휘발되는 양이 많아 점도가 높아질 수 있고, 10℃ 미만의 낮은 온도에서는 용액이 굳어지는 현상이 나타날 수 있다.

상기 섬유 강화재를 폴리올레핀 수지 용액에 함침시키는 단계는 약 1 내지 60초 동안 수행할 수 있다. 즉, 상기 폴리올레핀 수지 용액내에서 섬유 강화재의 체류 시간은 1초 이상 60초 이하가 적절하다. 1초 미만의 시간은 폴리올레핀 수지 용액을 균일하게 함침시키기에 충분치 않으며, 너무 오랫동안 체류하는 경우에는 체류 시간 대비 함침 정도의 개선이 미미하고, 공정속도가 느려져 공정 효율 및 경제성이 떨어질 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 폴리올레핀 수지와 섬유간의 화학적 결합을 통해 우수한 상용성 및 기계적 물성을 구현할 수 있으며, 높은 반응성을 통해 빠른 시간내에 제조가 가능한 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 및 그 제조방법이 제공될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<실시예 : 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 제조>

(1) 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조

중량평균 분자량이 150,000인 폴리프로필렌 수지 75 중량%, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체(무수말레산 함량이 2중량%) 1 중량%를 헨셀믹서를 이용하여 혼합하여 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하였다.

(2) 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조

상온에서 상기 제조한 폴리프로필렌 수지 조성물에 표면에 실란올계 커플링제로 표면 처리된 유리 섬유를 함침시켜, 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하였다.

(3) 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 제조

- 5 상기 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 조성물을 압출기(L/D 30mm 이상)의 main hopper로 주입하면서, 시린지(syringe)를 이용하여 디페닐메탄 다이소시아네이트(Diphenylmethane diisocyanate; 이소시아네이트기 함량이 30중량%) 및 디부틸틴 디라우레이트계 촉매(촉매는 디페닐메탄 다이소시아네이트 1g당 0.5g 사용)를 상기 섬유
- 10 강화 폴리프로필렌 수지 조성물에 주입하고, 압출기 내에서 230℃의 온도, 100 rpm의 스크류 회전속도 및 60초의 체류시간으로 용융 압출하여 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체를 제조하였다.

<비교예 1 내지 3: 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 제조>

15 비교예1

무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체 및 디페닐메탄 다이소시아네이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체를 제조하였다.

20 비교예2

디페닐메탄 다이소시아네이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체를 제조하였다.

25 비교예3

디페닐메탄 다이소시아네이트 대신 헥사메틸렌 다이소시아네이트(Hexamethylene diisocyanate)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체를 제조하였다.

30

<실험예 : 실시예 및 비교예에서 얻어진 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 물성 측정>

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

실험예1: 인장강도 측정

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체로부터 165mm * 13mm * 3.2mm (길이*폭*두께) 크기의 시편을 180톤 전동사출기를 이용하여 제조하고, 상기 제조된 시편에 대하여 ASTM D638에 의거하여 INSTRON 4466 장치에서 상온의 온도 조건 및 시험속도 50mm/min를 적용하여 인장 강도를 측정하였다. 측정 결과값은 5번 측정한 이후 최대값 최소값 제외한 3개 값 평균으로 결정하였다.

실험예2: 굴곡 강도(flexural Strength) 및 굴곡 탄성률(flexural Modulus) 측정

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체로부터 127mm * 12.7mm * 6.4mm (길이*폭*두께) 크기의 시편을 180톤 전동사출기를 이용하여 제조하고, 상기 제조된 시편에 대하여 ASTM D790에 의거하여 INSTRON 4466 장치로 상온의 온도 조건, 시험속도 28 mm/min 및 5% strain limit 구간까지 측정하는 방법을 통하여 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률을 측정하였다. 측정 결과값은 5번 측정한 이후 최대값 최소값 제외한 3개 값 평균으로 결정하였다.

실험예3: 충격강도 측정

ASTM D-256(63.5×12.7×3mm)의 기준에 의거하고 Izod 충격시험기(TOYOSEIKI CAT NO.612) 장치를 이용하여, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 섬유 강화 폴리프로필렌 수지 복합체의 Izod 충격강도를 측정하였다.

【표 1】

실시에 및 비교예의 실험에 결과

구분	인장강도(MPa)	굴곡강도(MPa)	굴곡탄성률(MPa)	충격강도 IZOD 30(6T) (kg · cm/cm)
실시예1	53.8	73.0	2638	4.9
비교예1	41.1	56.2	2236	2.7
비교예2	47.4	64.1	2422	4.0
비교예3	49.2	64.9	2480	3.8

상기 표1에 나타난 바와 같이, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체와 함께 디페닐메탄 다이소시아네이트를 상용화제로서 투입한 실시예1의 경우, 53.8 MPa의 인장강도, 73 MPa의 굴곡강도, 2638 MPa의 굴곡탄성률, 4.9 kg · cm/cm의 충격강도를 나타내어 우수한 기계적물성을 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

반면, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체 및 디페닐메탄 다이소시아네이트 상용화제를 전혀 포함하지 않은 비교예1, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체만을 포함하고, 디페닐메탄 다이소시아네이트 상용화제를 포함하지 않은 비교예2, 디페닐메탄 다이소시아네이트 대신 헥사메틸렌 다이소시아네이트를 투입한 비교예 3의 경우, 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충격강도가 모두 실시예1에 비해 낮게 측정됨을 확인할 수 있었다.

따라서, 실시예와 같이, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체와 함께 디페닐메탄 다이소시아네이트를 상용화제로 사용한 섬유 강화 폴리올레핀 복합체의 경우, 무수말레산 변성 폴리프로필렌 호모중합체와 디페닐메탄 다이소시아네이트의 화학적 반응에 의한 공유결합을 통해 섬유와 고분자간의 상용성이 증가할 뿐만 아니라, 기계적 물성이 향상될 수 있음을 확인하였다.

【청구범위】

【청구항 1】

폴리올레핀 수지를 포함한 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재로
함침된 섬유 강화재를 포함하고,

- 5 상기 고분자 기재와 섬유 강화재가 우레탄기를 포함한 방향족 2가
작용기를 매개로 결합된, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

- 10 상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는, 탄소수 6 내지 50의
아릴렌계 작용기 및 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 일 말단에
결합한 우레탄기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

【청구항 3】

- 15 제2항에 있어서,

상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는, 일 말단에 결합한
우레탄기를 매개로 섬유 강화재와 결합된, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

【청구항 4】

- 20 제2항에 있어서,

상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는, 하기 화학식1로
표시되는 작용기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체:

[화학식1]



- 25 상기 화학식1에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의
아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

【청구항 5】

제2항에 있어서,

상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는, 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 우레탄계 작용기 또는 아마이드계 작용기를 더 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

5 【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는, 우레탄계 작용기 또는 아마이드계 작용기를 매개로 고분자 기재와 결합된, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

10

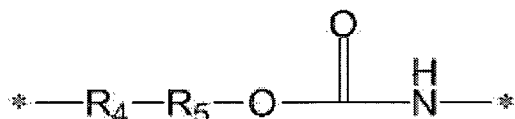
【청구항 7】

제5항에 있어서,

상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 우레탄계 작용기는, 하기 화학식2로 표시되는 작용기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체:

15

[화학식2]



상기 화학식2에서, R₄은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₅는 카보닐기이다.

20

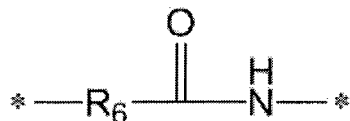
【청구항 8】

제5항에 있어서,

상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 다른 말단에 결합한 아마이드계 작용기는, 하기 화학식3으로 표시되는 작용기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체:

25

[화학식3]



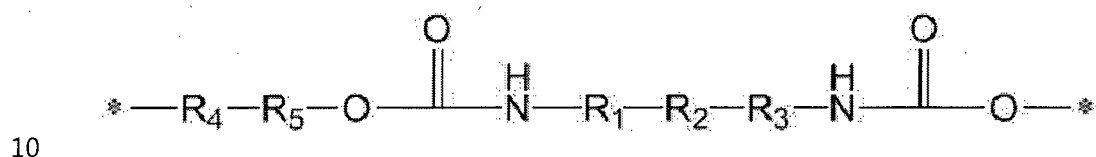
상기 화학식3에서, R₆은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

5 【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 우레탄기를 포함한 방향족 2가 작용기는, 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 작용기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체:

[화학식4]

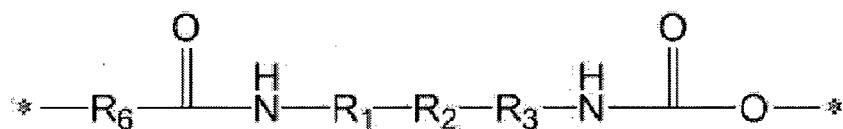


10

상기 화학식4에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₄은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₅는 카보닐기이고,

15

[화학식5]



20

상기 화학식5에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R₆은 말단에 카르복실기가 결합된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기를 분지쇄로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 섬유 강화재는 표면이 반응성 작용기로 개질된, 섬유 강화

폴리올레핀 복합체.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

- 5 상기 고분자 기재는 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지를 더 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체.

【청구항 12】

- 10 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성 폴리올레핀 수지, 섬유 강화재, 및 방향족 디이소시아네이트 화합물을 포함한 폴리올레핀 수지 조성물을 용융 압출하는 단계를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법.

15 【청구항 13】

제12항에 있어서,

- 상기 방향족 디이소시아네이트 화합물은 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기 및 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기의 양말단에 결합한 이소시아네이트기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체
20 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

- 상기 탄소수 6 내지 50의 아릴렌계 작용기는, 하기 화학식1로
25 표시되는 작용기를 포함하는, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법:

[화학식1]



상기 화학식1에서, R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이며, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.

【청구항 15】

제12항에 있어서,

상기 섬유 강화재는 표면이 반응성 작용기로 개질된, 섬유 강화
5 폴리올레핀 복합체 제조방법.

【청구항 16】

제12항에 있어서,

상기 폴리올레핀 수지 조성물은 반응 촉매, 안정제, 착색제, 무기
10 충전제, 자외선 차단제, 산화방지제, 윤활제, 대전방지제, 충격 보강제 및
미세입자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는,
섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법.

【청구항 17】

15 제12항에 있어서,

상기 디카르복실산 성분 또는 이의 산무수물이 그래프트된 변성
폴리올레핀 수지 100 중량부에 대하여, 상기 방향족 디이소시아네이트
화합물의 함량이 0.1 내지 50 중량부인, 섬유 강화 폴리올레핀 복합체
제조방법.

20

【청구항 18】

제12항에 있어서,

상기 용융 압출단계는 150 °C 내지 300 °C의 온도에서 진행되는,
섬유 강화 폴리올레핀 복합체 제조방법.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/04(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C08L 23/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/04; C08K 5/17; C08L 101/00; C08L 23/00; C08L 23/02; B29B 11/16; C08L 23/26; C08K 5/00; C08K 9/08; C08L 23/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: polyolefin, fabric reinforcing agent, urethane group, aromatic dihydric functional group, isocyanate, composite, reactive functional group, melting extrusion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-213478 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 11 August 2005 See claims 1-3, 5; and paragraphs [0004], [0025], [0034], [0037], [0038], [0046], [0051], [0058], [0071], [0079], [0081], [0082].	1-18
X	JP 58-204043 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 28 November 1983 See claims 1-5; page 310, right column; page 311, left column; and page 312, table 1.	1-18
X	KR 10-1996-0008117 B1 (HANWHA GENERAL CHEMICALS CO., LTD.) 20 June 1996 See claims 1-4.	1-18
A	TIWARI, S. et al., "Surface Treatment of Carbon Fibers-A Review", Procedia Technology, 2014, vol. 14, pages 505-512 See page 508.	1-18
A	JP 2005-002202 A (IDEMITSU PETROCHEM CO., LTD.) 06 January 2005 See the entire document.	1-18
A	JP 2000-309666 A (TAKIRON CO., LTD.) 07 November 2000 See the entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 AUGUST 2017 (07.08.2017)

Date of mailing of the international search report

08 AUGUST 2017 (08.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/004593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-213478 A	11/08/2005	WO 2005-073306 A1	11/08/2005
JP 58-204043 A	28/11/1983	DE 3248380 A1	14/07/1983
		DE 3248380 C2	20/03/1986
		FR 2519013 A1	01/07/1983
		FR 2519013 B1	05/12/1986
		GB 2114982 A	01/09/1983
		GB 2114982 B	18/09/1985
		IT 1158043 B	18/02/1987
		JP 03-005424 B	25/01/1991
		JP 58-113239 A	06/07/1983
		JP 58-204020 A	28/11/1983
		NL 8204966 A	18/07/1983
		US 4550130 A	29/10/1985
		US 4720516 A	19/01/1988
KR 10-1996-0008117 B1	20/06/1996	KR 10-1994-0026128 A	08/12/1994
JP 2000-309666 A	07/11/2000	NONE	
JP 2005-002202 A	06/01/2005	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/04(2006.01)i, C08K 9/08(2006.01)i, C08L 23/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/04; C08K 5/17; C08L 101/00; C08L 23/00; C08L 23/02; B29B 11/16; C08L 23/26; C08K 5/00; C08K 9/08; C08L 23/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리올레핀, 섬유강화재, 우레탄기, 방향족 2가 작용기, 이소시아네이트, 복합체, 반응성 작용기, 용융압출

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-213478 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2005.08.11 청구항 1-3, 5; 및 단락 [0004], [0025], [0034], [0037], [0038], [0046], [0051], [0058], [0071], [0079], [0081], [0082] 참조.	1-18
X	JP 58-204043 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 1983.11.28 청구항 1-5; 페이지 310, 오른쪽 컬럼; 페이지 311, 왼쪽 컬럼; 및 페이지 312, 표 1 참조.	1-18
X	KR 10-1996-0008117 B1 (삼성종합화학주식회사) 1996.06.20 청구항 1-4 참조.	1-18
A	TIWARI, S. 등, "Surface treatment of carbon fibers-A review", Procedia Technology, 2014, 제14권, 페이지 505-512 페이지 508 참조.	1-18
A	JP 2005-002202 A (IDEMITSU PETROCHEM CO., LTD.) 2005.01.06 전체 문헌 참조.	1-18
A	JP 2000-309666 A (TAKIRON CO., LTD.) 2000.11.07 전체 문헌 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 08월 07일 (07.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 08일 (08.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



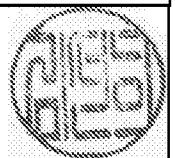
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-213478 A	2005/08/11	WO 2005-073306 A1	2005/08/11
JP 58-204043 A	1983/11/28	DE 3248380 A1	1983/07/14
		DE 3248380 C2	1986/03/20
		FR 2519013 A1	1983/07/01
		FR 2519013 B1	1986/12/05
		GB 2114982 A	1983/09/01
		GB 2114982 B	1985/09/18
		IT 1158043 B	1987/02/18
		JP 03-005424 B	1991/01/25
		JP 58-113239 A	1983/07/06
		JP 58-204020 A	1983/11/28
		NL 8204966 A	1983/07/18
		US 4550130 A	1985/10/29
		US 4720516 A	1988/01/19
KR 10-1996-0008117 B1	1996/06/20	KR 10-1994-0026128 A	1994/12/08
JP 2000-309666 A	2000/11/07	없음	
JP 2005-002202 A	2005/01/06	없음	