



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월14일

(11) 등록번호 10-0729014

(24) 등록일자 2007년06월08일

(21) 출원번호 10-2006-0017186

(22) 출원일자 2006년02월22일

심사청구일자 2006년02월22일

(65) 공개번호

(43) 공개일자

(73) 특허권자 엘에스전선 주식회사
서울특별시 강남구 삼성동 159

(72) 발명자 이인회
경기 안양시 동안구 호계동 555

배선훈
경기 안양시 동안구 호계동 555

장도훈
서울 서초구 서초1동 1648-2 현대아파트 102동 711호

김준선
경기 안양시 동안구 호계동 555

(74) 대리인 김상우

(56) 선행기술조사문헌
KR20010047824 A
KR20030053819 A

KR20010089773 A

KR20030072914 A

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에서 제공되는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물은, 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 고분자량의 유기실리콘계 화합물; 및 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 불소수지; 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 물질을 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 종래의 폴리프로필렌계 복합 수지 조성물에 첨가되는 다른 물질들과는 달리, 유기실리콘계 화합물 또는 불소수지를 첨가하였을 때, 기존의 물성에 대해 큰 변화를 초래하지 않으면서도 내마모성을 현저하게 향상시켜 제품의 내구성이나 외관성을 개선시킬 수 있으며 다이드룰(die drool)도 감소하며, 이러한 과정은 경제성의 측면에도 부합하고 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리프로필렌계 복합수지 조성물에 있어서,

상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 고분자량의 유기실리콘계 화합물; 및

상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 불소수지;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 고분자량의 유기실리콘계 화합물은, 액상의 선형 고분자 유기실리콘 화합물, 선형 유기실리콘과 입체 망상 구조의 유기실리콘과의 반응화합물, 및 선형 유기실리콘과 실리카의 반응화합물 중 선택된 어느 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 고분자량의 유기실리콘계 화합물은, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)-올레핀 화합물 또는 실리콘 화합물인 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서,

상기 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)-올레핀 화합물은, 고분자량의 실록산(Polydimethylsiloxane) 고분자와 폴리프로필렌 호모폴리머 또는 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane) 고분자와 프로필렌-에틸렌 랜덤코폴리머 또는 블록코폴리머인 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

청구항 5.

제3항에 있어서,

상기 실리콘 화합물은, 그 점도가 10,000 내지 200,000g/cm.s인 고분자량의 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)인 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 불소 수지는 분말상의 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene)으로서, 그 입자는 400 내지 600 μm 의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자량의 유기실리콘화합물과 불소수지를 첨가하여 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 폴리프로필렌 수지는 가격대비 작업성 및 물성이 우수하여 사출성형품의 재료로 널리 사용되고 있으며, 내열 특성, 굴곡강도, 인장강도 및 치수 안정성 등의 특성을 향상시키기 위한 목적으로 무기필러나 기타 강화제 등을 첨가한 조성물이 개발되고 있다. 한편, 폴리프로필렌 수지는 난연에 매우 취약한 재료이므로, 난연 특성을 부여하기 위해 각종 유기계 또는 무기계의 난연제를 첨가하여 새로운 물성을 갖는 소재로 개발하는 노력이 이루어지고 있다.

그런데, 요구되는 물성을 강화하기 위한 목적으로 다양한 종류의 첨가제가 폴리프로필렌 수지에 첨가됨에 따라, 굴곡강도나 내열성이 향상되는 장점은 있으나, 그로부터 제조된 제품의 외관이 거칠어지고 표면경도 및 내마모성이 저하되는 단점이 발현되고 있다. 따라서, 외관을 중시하는 제품, 예컨대 자동차 내장재나 인테리어 생활 용품의 경우에는 별도의 추가적인 도장 공정을 통해서 내마모성을 향상시키는 작업을 행하고 있다. 이로 인하여 추가적인 공정을 진행함으로 인해 제조비용의 상승되는 문제점이 발생하고 있다.

이미 알려져 있는 바와 같이, 제품 외면에서 마찰계수를 낮추기 위한 목적으로 폴리우레탄으로 코팅하는 작업을 행하여 왔다. 그러나, 폴리우레탄 코팅물은 내마모성이 취약하므로 지속적으로 낮은 마찰계수를 유지할 수 없는 문제점이 지적되고 있다.

미국 특허 제6,440,492호에 따르면, 내마모성과 낮은 마찰계수를 실현하기 위한 목적으로 결정성 폴리올레핀분말로 코팅하는 방법에 제시되고 있다. 또한, 일본 공개특허 평7-346094호에 따르면, 지방산 아미드 및 오르가노폴리실록산과 같은 충전제를 배합하는 방법이 제시되고 있다. 그러나, 이들 종래에 알려진 방법의 경우에도 내마모성 저하 및 마찰계수저하에 어려움이 있으며, 슬립성이 떨어지는 문제점이 지적되고 있다.

대한민국 공개특허 제97-3307호에 따르면, 아미노계 실란 커플링제가 처리된 무기 필러 및 에폭사이드 관능기를 갖는 α, β -불포화산의 에스테르로 변성시킨 에틸렌- α -올레핀 공중합체 고무를 이용하여 폴리프로필렌 매트릭스/고무성분/무기 충전제 간의 결합력을 향상시키는 기술에 제시되고 있으며, 대한민국 공개특허 제1991-14447호에 따르면, 에폭사이드 관능기를 갖는 α, β -불포화산의 에스테르로 변성시킨 에틸렌- α -올레핀 공중합체 고무와 불포화 카본산(carbonate) 또는 그 유도체로 변성된 폴리올레핀을 이용하여 폴리프로필렌 매트릭스/고무 성분 간의 결합력을 향상시킴으로써 내마모성 및 내충격 강도를 보완하는 기술이 제시되고 있다. 그러나, 이들은 고무 성분이 첨가됨에 따라 굴곡강성이 저하되며, 수지의 흐름성까지 급격하게 저하되는 문제점이 지적되고 있다.

한편, 유리 섬유 혹은 박편상의 마이카를 사용하여 내마모성을 향상시키는 방법이 일본 특개 소53-118055호에 제시되고 있으나, 이는 유리 섬유 및 박편상의 마이카를 사용하는 경우 수지의 흐름성 저하와 성형품의 표면 외관이 불량하게 형성되는 문제점이 지적되고 있다. 또한, 매트릭스로서 수지로 사용되는 폴리프로필렌 수지의 에틸렌 함유량을 한정하여 내마모성을 개선하는 방법이 일본 특개 소56-88447호에 제시되고 있으나, 이는 충격 흡수 역할을 하는 에틸렌 함량이 감소함에 따라 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.

또한, 폴리프로필렌, 무기필러, 첨가제 등으로 이루어진 수지 조성물에 내마모성 향상을 목적으로 저분자량의 슬립제를 첨가하는 방법이 제안되고 있으나, 단지 일시적으로 내마모성 향상의 효과를 가져오는 기술적 한계가 노출되고 있다.

이상과 같이, 내마모성 향상을 위한 종래의 지속적인 노력이 있어왔음에도 불구하고, 영구적으로 내마모성이 향상된 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것은 관련업계에 해결하지 못하고 있는 과제이며, 이러한 기술적 과제를 달성하기 위한 노력은 현재에도 계속되고 있으며, 이러한 기술적 배경하에서 본 발명이 안출된 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

전술한 종래의 문제점에 기초하여 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 폴리프로필렌 수지 조성물로 제조된 제품이 일시적이 아닌 장기적 내지 영구적으로 향상된 내마모성을 갖도록 하기 위해 폴리프로필렌, 무기필러 및 첨가제 등을 포함하는 수지 조성물에 첨가하더라도, 기존의 요구되는 물성을 만족시킬 수 있는 첨가제를 찾아내고자 함에 있으며, 이러한 기술적 과제를 달성할 수 있는 고내마모성을 갖는 복합 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공함에 본 발명의 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제의 달성을 위해 본 발명에서 제공되는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물은, 상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 고분자량의 유기실리콘계 화합물; 및 상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 불소수지;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 구체적인 실시예를 들어 설명하고, 필한 경우에는 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어지지 않아야 한다. 본 발명의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

유기실리콘계 화합물은 21 dyne/cm의 낮은 표면장력과 주쇄구조의 높은 결합에너지 및 주쇄 구조의 프리로테이션(free rotation) 특성으로 인해 우수한 윤활 특성을 갖는다. 따라서, 유기실리콘계 화합물이 폴리프로필렌 복합수지 조성물에 첨가되면, 조성물 표면에 블리딩(bleeding) 또는 노출된 고분자 실리콘의 윤활성으로 인해 마찰계수가 감소하고, 내마모성이 향상 및 표면이 매끄럽고 전선 압출시에 다이드루(die drool)도 감소되는 효과를 얻을 수 있다. 다만, 이러한 물성 개선 효과는 고분자 유기실리콘계 화합물이 조성물 내에 고르게 분산되었을 때 최대의 효과를 얻을 수 있으며, 고분자 유기실리콘계 화합물은 플라스틱과의 상용성이 좋지 않기 때문에 전단응력이 많이 걸리는 구조를 갖는 설비를 사용하여 강제 분산을 최대화함으로써 목적하는 성능을 유효하게 확보할 수 있다.

상기 유기 실리콘계 화합물의 가장 대표적인 물질로는, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS로 약하기도 함)을 들 수 있으며, 이는 투명하며, 다양한 액체와 증기에 대한 침투성이 있으며, 그 표면에너지가 낮다. 이로 인하여, 비활성, 유연성, 윤활성, 소수성 및 이형성의 물리적 성질을 갖는 물질이다. PDMS는 기관의 상대적으로 넓은 영역에 안정적으로 점착할 수 있을 수 있다. 이는 평탄하지 않은 표면에 대해서도 동일하게 만족한다. PDMS는 계면에너지(interfacial free energy)가 낮기 때문에 PDMS로 다른 폴리머를 몰딩할 때, 접착이 잘 일어나지 않는다. PDMS는 동질성(homogeneous)과 등방성(isotropic)을 가지며, 광학적으로는 300nm의 두께까지는 투명하다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 광학도구를 만드는 데 이용될 수 있다. PDMS는 매우 내구성이 강한 탄성중합체이다. 이는 물당한 PDMS 스탬프로 수백번, 몇 달 동안이나 사용해도 눈에 띄는 마모(degradation)이 일어나지 않은 것을 실험을 통해서 쉽게 파악할 수 있다. PDMS의 표면성질은 자기조립단층(self-assembly monolayers)의 형성에 의해 생기는 플라즈마의 조절에 의해서 쉽게 인식될 수 있고, 이는 물질 계면간의 상호작용에 의해서 계면 에너지값이 넓은 영역에 걸쳐 나타날 수 있다.

불소수지는 $CF_2=CF_2$ 로 이루어진 단량체가 라디칼 중합된 것으로서, 고열에 아주 강하며, 화학적 성질이 좋다. 또한, 표면 마찰력이 매우 낮아서 마찰시 미끄러짐을 유도하여 마찰계수를 감소시키고, 내마모성을 향상 및 전선 압출시 다이(die)를 코팅하여 표면을 매끄럽게 하며, 다이드루(die drool)를 감소시키는 역할을 하는 물질이다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제의 달성을 위해 본 발명에서 제공되는 고내마모성을 갖는 폴리프로필렌 복합수지 조성물은, 폴리프로필렌수지, 변성 폴리프로필렌수지, 폴리올레핀 탄성중합체, 변성 폴리올레핀 탄성중합체, 수산화마그네슘, 고분자량의 유기실리콘계 화합물 및 불소수지를 포함하여 이루어지며, 필요에 따라서, 산화방지제와 같은 기능성 첨가제를 더 포함하여 이루어질 수도 있다.

상기 고분자량의 유기실리콘계 화합물은 상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 함량으로 포함되면 바람직하다. 상기 고분자량의 유기실리콘 화합물의 함량에 대한 수치 범위와 관련하여, 하한치에 미달하는 경우에는 표면이 거칠고 다이드릴(die drool)이 생겨서 바람직하지 못하며, 상한치를 초과하는 경우에는 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 고분자량의 유기실리콘계 화합물은, 액상의 선형 고분자 유기실리콘 화합물, 선형 유기실리콘과 입체 망상 구조의 유기실리콘과의 반응화합물, 및 선형 유기실리콘과 실리카의 반응화합물 중 선택된 어느 하나의 물질이거나, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)-올레핀 화합물 또는 실리콘 화합물이면 바람직하다. 이때, 상기 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)-올레핀 화합물은, 폴리프로필렌과 섞어서 마스터배치(master batch)를 만들어 사용할 수 있으며, 예를 들어 50%의 고분자량의 실록산 고분자와 폴리프로필렌 호모폴리머의 중합체를 사용할 수 있으며, 25%의 고분자량의 실록산 고분자와 프로필렌-에틸렌 랜덤코폴리머 또는 블록코폴리머의 중합체를 사용할 수 있다. 또한, 그 자체를 바로 조성물에 투입할 수도 있다. 상기 실리콘 화합물은, 그 점도가 10,000 내지 200,000g/cm.s인 고분자량의 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane)를 자체 사용하거나 마스터배치를 만들어 사용할 수 있다. 상기 실리콘 화합물의 점도에 대한 수치 범위와 관련하여, 하한치에 미달하는 경우에는 표면이 거칠고 다이드릴(die drool)이 증가하여 바람직하지 못하며, 상한치를 초과하는 경우에는 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 불소수지는 상기 조성물 전체 중량 대비 0.1 내지 10 중량%의 함량으로 포함되면 바람직하다. 상기 불소수지의 함량에 대한 수치 범위와 관련하여, 하한치에 미달하는 경우에는 표면이 거칠고 다이드릴(die drool)이 증가하여 바람직하지 못하며, 상한치를 초과하는 경우에는 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 못하다. 이때, 상기 불소 수지는 분말상의 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene)으로서, 그 입자는 400 내지 600 μ m의 크기를 갖는 것이면 바람직하다.

하기 표 1과 같이, 실시예(1~5) 및 비교예(1~5)로 각각 구분 설정하여 조성물을 준비하였다. 이때, 실시예 1은 비교예 1에서 과량으로 첨가되는 수산화마그네슘성분(E)의 일부량 대신, 유기실리콘계 화합물(G, H)과 불소수지(I)로 대체하고 있으며, 그 이외의 다른 성분은 동일한 물질과 함량을 사용하고 있다. 이는 다른 실시예(2~5) 및 비교예(2~5)에도 동일하게 적용되고 있다.

[표 1]

구분	실시예(1~5)					비교예(1~5)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A	10	24	20	25	50	10	24	20	25	50
B	3	4	6	8	5	3	4	6	8	5
C	9	24	11	4	5	9	24	11	4	5
D	5	10	20	30	5	5	10	20	30	5
E	64	32	35	25	25	70	35	40	30	30
F	3	3	3	3	5	3	3	3	3	5
G	2	1	3	1	1	-	-	-	-	-
H	2	1	1	3	1	-	-	-	-	-
I	2	1	1	1	3	-	-	-	-	-

상기 표 1에서, A로 표시된 성분은 폴리프로필렌 랜덤 공중합체 수지로서, LG-칼텍스사(한국)의 상품명 R724J를 사용하였으며, B로 표시된 성분은 변성 폴리프로필렌으로서 호남석유화학사(한국)의 상품명 CM1120을 사용하였으며, C로 표시된 성분은 폴리올레핀 엘라스토머 수지로서 듀폰 다우 엘라스토머사(미국)의 상품명 Engage 8150을 사용하였으며, D로 표시된 성분은 무수말레인산 그래프트 폴리올레핀 엘라스토머 수지로서 듀폰사(미국)의 상품명 Fusabond MN 493D를 사용하였으며, E로 표시된 성분은 수산화마그네슘으로서 알베마를레사(독일)의 상품명 Magnifin H5를 사용하였으며, F로 표시된 성분은 산화방지제 등의 기타 첨가제이며, G로 표시된 성분은 고분자 유기실리콘 화합물 제1종으로서 다우코닝사(미국)의 상품명 MB50-001을 사용하였으며, H로 표시된 성분은 고분자 유기실리콘 화합물 제2종으로서 바커사(독일)의 상품명 GENIOPLAS®Pellet S를 사용하였으며, I로 표시된 성분은 불소수지로서, 듀폰사(미국)의 Teflon®을 사용하였다.

상기 표 1에 따라 설정 구분된 조성을 갖는 실시예(1~5) 및 비교예(1~5)의 조성물을 이용하여, 인터널믹서(Internal Mixer)를 사용하여 혼합한 후, 핫프레스(Hot press)를 사용하여 시험 시편을 제조하였으며, 이들 각각의 시험 시편에 대한 인장특성 및 내마모성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

인장특성은 ASTM D 638에 따라 측정용 시편을 제조하여 만능시험기를 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다. 내마모성은 니들 스크래퍼(Needle scraper) 실험으로써, 0.45sq의 바늘에 무게가 710g인 추를 올리고 너비 2mm×두께 1mm×길이 100mm인 시료에 왕복 300회 운동을 한 후 마모된 두께를 측정하였다.

[표 2]

구분	실시예(1~5)					비교예(1~5)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
인장강도(Mpa)	8.5	14.2	20.7	22.7	11.8	9.6	15.7	22.8	25.4	12.0
신율(%)	110	528	412	226	345	124	540	423	247	352
내마모성(μm)	19	12	11	7	4	32	18	14	9	5

상기 표 2에 나타난 결과에서는 실시예 1과 비교예 1 간을 쌍으로 구분하여 대비하여야 하며, 마찬가지로 실시예 2와 비교예 2, 실시예 3과 비교예 3, 실시예 4와 비교예 4, 및 실시예 5와 비교예 5를 각각 쌍으로 구분하여 비교하는 것이 본 발명에 따른 발명적 효과를 보다 쉽게 이해할 수 있다.

실시예 1과 비교예 1을 비교해보면, 실시예 1은 비교예 1에 비해 인장강도 및 신율에서는 그 특성이 일부 저하되고 있으나, 내마모성은 현저하게 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 다른 대비쌍들 모두에서도 동일한 결과가 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이로부터 유기실리콘계 화합물(G, H) 및 불소수지(I)의 첨가를 통해 다른 물성에는 큰 영향을 미치지 않으면서 내마모성이 현저하게 개선되고 있음을 알 수 있다.

이상에서 설명된 본 발명의 최적 실시예들이 개시되었다. 여기서 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 당업자에게 본 발명을 상세히 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위해 사용된 것이 아니다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 종래의 폴리프로필렌계 복합 수지 조성물에 첨가되는 다른 물질들과는 달리, 유기실리콘계 화합물 또는 불소수지를 첨가하였을 때, 기존의 물성에 대해 큰 변화를 초래하지 않으면서도 내마모성을 현저하게 향상시켜 제품의 내구성이나 외관성을 개선시킬 수 있으며, 이러한 과정은 경제성의 측면에도 부합하고 있다.