

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08L 27/06

C08L 51/06

(45) 공고일자 1991년09월28일

(11) 공고번호 특 1991-0007594

(21) 출원번호

특 1983-0004352

(65) 공개번호

특 1984-0006360

(22) 출원일자

1983년09월16일

(43) 공개일자

1984년11월29일

(30) 우선권주장

159578/82 1982년09월16일 일본(JP)

(71) 출원인

도요소다 고교 가부시끼가이사 야마자끼 아끼라

일본국 야마구찌肯 신난요시 오오아자 도미따 4560반지

(72) 발명자

니시자끼 가쓰미

일본국 야마구찌肯 시다마쓰시 오오아자 이꾸노야 1341반지의 60
모리시다 노부오

일본국 야마구찌Ken 신난요시 오오아자 도미따 1707반지

(74) 대리인

이병호

심사관 : 정순성 (책자공보 제2487호)(54) 염화비닐계 수지조성물**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

염화비닐계 수지조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 무광택성(艶消性)이 우수한 염화비닐계 수지조성물에 관한 것이다. 연질(軟質) 염화비닐 수지는 화학적, 물리적 성질이 우수하고 광택도 양호하여 전선(電線), 필름, 사이트, 성형품 등 광범위한 용도로 사용되고 있다. 그러나 용도에 따라서는 무광택 모양(艶消狀)인 것이 요구된다. 광을 너무 내서 중첩된 경우, 점착하기 쉽고 또 외관도 불편이 있어 보이는 결점이 있어서 이의 개량이 요망되고 있다.

종래 무광택 상태를 얻는 방법으로서는, 수지를 비교적 저온에서 성형가공하는 방법, 표면을 거칠게 한 률려 등의 사이로 통과시키는 방법, 평균중합도 3,000 정도인 고중합도 염화비닐 수지를 사용하는 방법, 무기질 총진제나 수지, 고무 등을 첨가하는 방법 등이 알려져 있다.

그러나, 이를 방법 모두는 만족할 수 있는 방법이라고 말하기는 곤란하다. 예를들면, 성형 온도를 낮추는 방법은 가공성의 저하가 두드러지며 또한 무광택 상태로 되는 온도 범위가 좁고, 얼룩이 생기기 쉬워 품질관리가 곤란하다.

표면이 거친 률려 등을 사용하는 경우는 연질 염화비닐 수지 특유의 광택을 충분히 없앨 수가 없으며 안정된 무광택 상태로는 되지 않는다.

고중합도 염화비닐 수지를 사용하는 방법도 가공성의 대폭적인 저하를 초래하며 무광택 상태로 되는 온도범위도 좁은 방법이다.

또, 무기질 총진제나 수지를 첨가하는 방법도 소량으로는 그 효과가 작으며, 무광택 상태로 되는 정도로 첨가하면 기계적인 강도의 저하가 두드러지고, 백화(白化) 현상을 야기하는 등 아직 만족스런 방법이 알려져 있지 않고 있다.

본 발명자들은 무광택성이 우수하며, 가공성도 우수한 연질 염화비닐 수지를 얻을 수 있는 방법을 예외 경로한 결과, 특수한 에틸렌-아세트산비닐 공중합체-염화비닐그라프트 공중합체(이하에서 EVA-VC 그라프트머로 약칭한다)를 염화비닐계수지에 첨가하므로써, 그 목적을 충분히 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명에 도달하였다.

본 발명의 목적은 무광택성이 우수하고, 폭넓은 성형 온도범위에서 무광택 상태가 변화하지 않으며, 가공성, 기계강도에도 우수한 염화비닐계 수지를 제공하는 데에 있다.

즉, 염화비닐계 수지 100종량부, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 존재하에서 염화비닐 모노머의 포화증기압을 초과하지 않는 압력으로 그라프트 중합된 에틸렌-아세트산 비닐공중합체-염화비닐그라프

트 공중합체 1 내지 100중량부 및 가소제(可塑劑) 30 내지 200중량부로 이루어진 염화비닐계 조성을 제공하는 것이다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에 사용되는 EVA-VC 그라프트머는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(이하에서 EVA로 약칭한다)를 염화비닐 모노머에 용해시킨 상태에서 행해지는 종래의 중합방법과는 전혀 다른 방법으로 제조된다. 즉, 촉매를 함침시킨 EVA의 존재하에 중합압력을 중합온도에 대한 염화비닐 모노머의 포화증기압을 초과하지 않는 압력으로 유지한 상태에서 행한다. 결국 염화비닐 모노머 소적(droplet)이 실질적으로 존재하지 않는, 모노머 농도가 극히 낮은 상태에서 행한다. 이러한 상태에서 중합된 EVA-VC 그라프트머는 그라프트율이 높고 분자쇄의 억힘도 많아 종래의 방법으로 제조된 EVA-VC 그라프트머와는 전혀 다른 효과를 발현한다.

이 중합방법은 촉매를 함침시킨 EVA를 물속에서 혼탁 또는 유화한 상태에서 염화비닐 모노머를 도입하는 방법, 당해 EVA를 고정 또는 유동시킨 상태에서 기상(氣相)의 염화비닐 모노머와 접촉시키는 방법 등을 적용한다. 중합압력으로는 중합온도에 대한 염화비닐 모노머의 포화증기기압보다 낮은 압력을 선택한다.

중합온도는 40 내지 80°C의 범위에서 선택된다.

사용되는 EVA로서는 고압 라디칼 중합법, 용액 또는 유화중화법에 의해서 제조되며 아세트산비닐 함유량이 5 내지 60중량%, 멜트인덱스가 0.1 내지 400g/10분인 것이 바람직하다. 이 범위 외에서는, 얻어진 조성을의 무광택성, 기계적인 강도 등의 점에서 문제가 야기된다.

EVA-VC 그라프트머에 대한 EVA 성분의 비율은 10 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 90중량%의 범위에서 선택된다. EVA의 비율이 하한범위보다 적으면 염화비닐계수지와 균일하게 혼합되기 어려우며, 상한범위보다 많게 되면 기계적인 강도의 저하 등 문제가 야기된다.

이와같이 하여 얻은 EVA-VC 그라프트머는 통상적인 염화비닐계 수지에 혼합된다. 염화비닐계 수지로는 혼탁중합법, 유화중합법, 별크중합법 등으로 염화비닐 단독중합체 또는 아세트산비닐, 아크릴산에스테르류, 아크릴로니트릴, 염화비닐리덴, 에틸렌, 프로필렌 따위의 모노머를 소량 공중합한 염화비닐 공중합체가 사용된다.

EVA-VC 그라프트머와 염화비닐계 수지의 혼합비율은 사용목적에 따라 다르지만, 염화비닐계 수지 100중량부에 대하여 EVA-VC 그라프트머가 1 내지 100중량부인 혼합비율이 바람직하다. 이러한 범위내이면 무광택성, 가공성, 기계적 강도가 우수한 조성을 얻을 수 있다.

본 발명의 조성을 있어서는, 가소제(可塑劑)가 사용된다. 당해 가소제로서는 특별한 제한은 없으며, 예를들면 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 등의 프탈산에스테르, 디옥틸아디페이트, 디옥틸세바케이트 등의 이염기산 에스테르 그밖의 인산에스테르, 다가(多價) 알코올 및 그 유도체, 에폭시지방산에스테르, 염소화(鹽素化)파라핀, 폴리에스테르, 폴리에테르류 등을 사용한다.

사용량은 사용목적에 따라 선택하면 좋지만, 염화비닐계 수지 100중량부에 대하여 보통 30 내지 200중량부 정도이며 각 용도에 따라 부드럽게 하기 위하여 적당한 때에 첨가한다. 200중량부를 초과하여 첨가하는 것은 불가능하진 않지만, 드라이 엎(dry up)이 어려우며 성형가공상 어려운 점을 야기한다.

또, 본 발명의 조성을, 필요에 따라 충진제, 각종 개질제, 각종 첨가제 등을 첨가한다.

충진제로서는 탄산칼슘, 황산바륨, 탈크, 점토, 운모, 실리카, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 규산염류, 카본블랙 등을 들 수 있으며, 첨가량은 염화비닐계 수지 100중량부에 대하여 100중량부 이하이다.

개질제로서는 ABS, MBS, 염소화(鹽素化) 폴리에틸렌, 아크릴계 수지, 폴리우레탄 등의 수지나 NBR등의 고무류가 필요에 따라 사용된다.

또, 염료, 열안정제, 난연제, 자외선흡수제, 윤활제, 대전방지제, 방담제(防曇劑)등의 각종 조제를 넣어도 좋다.

다음에, 본 발명의 조성을 제조방법으로서는 당해 조성을 슈퍼믹서, 핸셀믹서 등으로 혼합하여 가소제를 흡수한 후 를 밀(roll mill), 밴버리 믹서(banbury mixer), 혼련압출기 등의 혼련기로 가열 혼련을 행하여 각 용도에 따르는 형상으로 성형한다.

본 발명의 조성을 어느 성형방법을 적용해도 이러한 무광택성을 충분히 발휘할 수 있다.

예를들면 캘린더(Calender) 성형, 인프레이션(Inflation) 성형, 압출성형, 사출성형, 압축성형 등을 채용할 수 있다. 성형온도는 조성(組成), 성형방법 등에 따라 다르지만 120 내지 230°C 정도의 폭넓은 범위에 걸쳐서 대단히 양호한 무광택성을 나타내며 또한 가공성도 종래의 스트레이트 염화비닐 수지에 비하여 우수한 고속가공도 가능한 점이 큰 특징이다.

이하에서 실시예에 의해 구체적으로 설명한다.

[EVA-VC 그라프트머의 제조]

용적이 50l인 오토크레이브에 순수(純水) 20kg, 폴리비닐알코올 5g 및 제1표에 나타낸 EVA를 펠렛상(pebble 狀)으로 소정량 첨가하고, 퍼옥사이드계 촉매인 톨루엔 용액 500ml를 첨가한다. 탈기(脫氣), 질소치환을 반복한 후 저속으로 교반하면서 염화비닐 모노머를 가스상으로 도입하고 소정의 중합온도에서 그라프트중합시킨다. 중합압력을 중합온도에 대한 염화비닐 모노머의 포화증기압의 0.9배로 중합하는 동안 계속 유지한다. 중합 종료후, 미반응 모노머를 방출하고 생성된 펠렛상 그라프트머를 꺼내어 탈수, 건조시킨다. EVA-VC 그라프트머 중의 염화비닐 함유량은 CI의 정량에서 구한

다.

[표 1]

EVA-VC 그라프트머	EVA		EVA 합유량 (중량%)	증 합 온 도 (°C)
	아세트산비닐합유량 (중량%)	멜드인 텍스 (g/10분)		
A	40	75	70	60
B	40	75	30	60
C	32	30	70	60
D	32	30	30	60
E	32	30	70	50
F	20	20	70	60

[실시예 1 내지 8]

평균중합도 1,300인 염화비닐 수지 100중량부에 대하여 제1표에 나타낸 EVA-VC 그라프트머를 소정량, 주석계 안정제 4중량부, 가소제로서 DOP(디옥틸프탈레이트)를 100중량부, 안료를 1중량부 첨가하고 슈퍼믹서로 혼합한다. 얻어진 분말을 가열기를 밑에 의해 175°C에서 5분 동안 혼련하고 시이트상으로 꺼낸다. 이 시이트를 시이트 컷터로 펠레트상으로 재단한다. 펠레트를 40mm 압출기로 소정온도에서 시이트상으로 압축하여 무광택성, 가공성에 대하여 관찰한다. 그 결과를 제2표에 정리하여 나타냈다. 무광택성, 가공성에 대해서는 이하의 기준으로 판정한다.

[무광택성]

- ◎ : 얼룩이 없고 무광택 효과가 극히 양호함
- : 무광택 효과가 있음.
- △ : 얼룩이 생김
- ✗ : 무광택성을 나타내지 않음

[가공성]

압출시이트의 상태를 총합적으로 판정한다.

- ◎ : 유성(流性), 외관과 함께 극히 양호함
- : 유성, 외관과 함께 양호
- △ : 유성, 외관중 어느 하나에 문제가 있음
- ✗ : 유성, 외관과 함께 뒤떨어짐

[비교예 1]

평균중합도 1,300인 염화비닐 수지 100중량부, 주석계 안정제 4중량부, 가소제로서 DOP 100중량부 및 안료 1중량부인 조성으로, 실시예 1과 동일한 조작을 행한다. 그 결과를 제2표에 나타냈다.

[표 2]

	EVA-VC 그라프트머	성형온도 180°C		성형온도 200°C	
		무광택성	가공성	무광택성	가공성
실시예 1	A 5중량부	○	○	△	△
2	A 10	◎	◎	○	○
3	A 15	◎	◎	◎	◎
4	B 10	◎	◎	○	○
5	C 10	◎	○	◎	○
6	D 10	◎	○	○	○
7	E 10	◎	○	◎	△
8	F 10	◎	○	◎	△
비교예 1	- 0	△	○	✗	✗

이상의 결과에서 명백한 바와 같이, EVA-VC 그라프트머를 첨가한 것은, 고온화에 있어서도 무광택성을 유지하며 가공성도 우수함이 판명되었다.

[실시예 9 내지 11]

조성을 평균 중합도 1,300인 염화비닐 수지 100중량부, EVA-VC 그라프트머 10중량부, 주석계 안정제 4중량부, DOP 100중량부, 탄산칼슘 30중량부 및 안료 1중량부로 하여 실시예 1과 동일한 조작을 행

한다.

그 결과를 제3표에 나타냈다.

평균중합도 1,300인 염화비닐 수지 100중량부, 주석계 안정제 4중량부, DOP 100중량부, 탄산칼슘 30 중량부 및 안료 1중량부인 조성으로 실시예 1과 동일한 조작을 행한다. 그 결과를 제3표에 나타냈다.

[표 3]

	EVA-VC 그라프트머	성형온도 180°C		성형온도 200°C	
		무광택성	가공성	무광택성	가공성
실시예 9	A	◎	◎	◎	○
10	C	◎	◎	◎	◎
11	F	◎	◎	◎	◎
비교예 2	—	△	○	×	×

[실시예 12 내지 14]

가소제의 양을 바꾼 이외에는 실시예 2와 동일한 조작을 행한다. 그 결과를 제4표에 나타내었다.

[표 4]

	가소제(DOP) 중량부	성형온도 180°C		성형온도 200°C	
		무광택성	가공성	무광택성	가공성
실시예 12	50	◎	○	◎	○
13	100	◎	◎	○	◎
14	150	◎	◎	○	○

(57) 청구의 범위

청구항 1

염화비닐계 수지 100중량부, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체의 존재하에서 염화비닐 모노머의 포화 증기압을 초과하지 않는 압력으로 그라프트중합된 에틸렌-아세트산 비닐공중합체-염화비닐그라프트 공중합체 1 내지 100중량부 및 가소제 30 내지 200중량부로 이루어진 염화비닐계 수지 조성을.