

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08K 5/00	(45) 공고일자 1999년 08월 02일
(21) 출원번호 10-1991-0018765	(65) 공개번호 특 1992-0008116
(22) 출원일자 1991년 10월 24일	(43) 공개일자 1992년 05월 27일
(30) 우선권주장 21865A/90 1990년 10월 24일 이탈리아(IT)	
(73) 특허권자 몬텔 이탈리아 에스. 피. 에이. 메이르 아돌프	
(72) 발명자 이탈리아공화국 20124 밀라노 비아 페르골레시 25 프란세스코 마스시아	
	이탈리아공화국 코모 22070 구안자테 비아 카보우르 1 루시오 피넷티
	이탈리아공화국 20155 밀란 비아 데 프레디스 7 코라도 브릿타
(74) 대리인 박해선, 이준구, 조영원	이탈리아공화국 20154 밀란 비아 로산나 36

심사관 : 백영란

(54) 발유성 중합 조성물 및 그의 용매에 대한 고 안정성 및 고 내오염성이 부여된 표면을 갖는 성형품 제조용으로서의 용도

요약

- a) 적어도 하나의 라디칼 출발자 및 적어도 하나의 퍼플루오로폴리에테르를 적어도 하나의 용융의 열가소성 중합체에 첨가하고;
- b) 생성된 조성물을 중합체로부터 거대 라디칼을 수득하기에 충분한 시간 동안 잘 혼합한 후;
- c) 최종 조성물을 실온으로 냉각함을 특징으로 하는 방법으로 제조된 발유성 중합 조성물.

명세서

[발명의 명칭]

발유성 중합 조성물 및 그의 용매에 대한 고 안정성 및 고 내오염성이 부여된 표면을 갖는 성형품 제조용으로서의 용도

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 발유성(oil-repellent) 중합 조성물에 관한 것이다.

더욱 상세하게는, 본 발명은 발유성 중합 조성물 및 용매에 대한 고안정성 및 고 내오염성(high resistance to soiling) 이 부여된 표면을 갖는 성형품 제조용으로서의 그의 용도에 관한 것이다.

더욱 더 상세하게는, 본 발명은 용매에 대한 안정성 및 내오염성의 특별한 표면 성질이 부여된 최종 생성물 또는 반 최종 생성물(semifinished products)의 제조에 있어서, 통상의 변환기술을 사용하여, 열가소성 중합체, 특별히 폴리울레핀 및/또는 스티렌 수지를 변형시킬 수 있는 방법을 사용하여 제조된 발유성 중합조성물에 관한 것이다.

열가소성 중합 조성물이 크고 작은 규모의 가구 및 가전제품 분야에 계속적인 증가량으로 이용된다는 것은 공지된 것이다.

상기 조성물에 요구되는 것 중의 하나는 최종 생성물에 우수하고 가능한 내구력이 있는 표면외관을 제공하는 것이다.

현재, 생생하고 균일한 색조의 밝고 광택있는 표면을 갖는 성형품을 제공하려는 첫번째 요구를 충족시킬 수 있는 수개의 중합체가 시판중이다. 예를들면 폴리카르보네이트, 폴리메틸메트아크릴레이트, ABS(아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 3원 중합체), 폴리스티렌, SAN(스티렌/아키릴로니트릴 공중합체)등이 언급될 수 있다. 그러나 이들 물질은 시간 경과에 따라서, 외부 환경의 저하작용 및 용매, 세제, 연마제 등 세탁제의 작용에 의하여 부식하고, 특별히, 광택을 잃었거나 후광이 나타나기 쉽다.

종래의 기술은 용매에 대한 중합체의 표면 안정성을 개선시키거나 내오염성을 증가시키는 방법을 제시한다.

중합체의 발유성을 증가시키기 위해 제시된 방법은 최종성형품을 불소화 중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌으로 코팅시키는 것이다. 그러나 이 방법은 기질에 코팅이 접착하는 것과 같은 몇가지 문제점을 나타내는 것 이외에도, 성형품이 보호막으로 코팅되어 있어서, 선명함, 색조균일 등의 고유 표면 성

질을 전부 나타내지 못하거나 최소 수준으로 밖에 나타내지 못한다는 불리점이 있다.

다른 대안이 Japan Plastic Age(January-February 1985, page 27)에 기술되어 있는데, 여기에는 중합체에 발유성을 부여하기 위하여, 성형상태에서 중합체에 첨가될 변형제로서 올리고머 퍼플루오로아크릴레이트를 사용함을 기술하고 있다.

그러나, 상기 기술은 중합체의 변형후에 문제의 불소화 화합물이 성형물품의 표면으로 이동하여 반복 세척공정 후에는 단지 일시적인 발유성을 부여하기 때문에 거의 만족스런 결과를 수득하지 못한다.

이제 본 출원인은 변형 후, 예를들어 사출 성형, 송풍성형, 열성형을 위한 플레이트의 압출 후에, 또한 용매 및 세탁제로 반복 세척 공정 후에, 출발 중합체의 기계적 및 유동적 성질이 변하지 않도록 유지시키면서 성형품에 영구적인 표면 광택뿐 아니라 내오염성을 부여하는, 열가소성 중합체 기재의 변형 조성물을 제조할 수 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명의 목적은

- 적어도 하나의 퍼플루오로폴리에테르 및 임의로 적어도 하나의 라디칼 출발자를 용융상태에서 열적으로 또는 화학적으로 거대 라디칼을 형성할 수 있는 적어도 하나의 열가소성 중합체에 첨가하고,
- 생성된 조성물을 고온에서, 중합체로부터 거대 라디칼을 형성하기에 충분한 시간동안 잘 혼합하고;
- 최종 조성물을 실온으로 냉각함을 특징으로 하는 방법으로 제조된 발유성 중합 조성물이다.

더욱 상세하게는, 본 발명의 목적은

- 용융 상태에서 열적으로 또는 화학적으로 거대 라디칼을 형성할 수 있는 적어도 하나의 열가소성 중합체에, 중합체에 대해 계산시 $0.05\sim 1$ 중량 %의 적어도 하나의 퍼플루오로폴리에테르 및 중합체에 대해 $0\sim 1$ 중량 %의 적어도 하나의 라디칼 출발자를 첨가하고;
- 생성 조성물을 고온에서 $25\sim 300$ 초의 시간동안 혼합하고;
- 최종 조성물을 실온으로 냉각함을 특징으로 하는 방법으로 제조된 발유성 중합 조성물이다.

본 발명에 따른 특별히 바람직한 중합 조성물은 중합체에 대해 계산시 $0.1\sim 0.6$ 중량 %의 퍼플루오로폴리에테르 및 중합체에 대해 계산시 $0.01\sim 0.6$ 중량 %의 라디칼 출발자이다.

열적으로 및/또는 출발자의 존재하에 거대라디칼을 형성할 수 있는 열가소성 중합체가 본 발명의 조성물에 유용하다; 구체적인 예는 다음과 같다; 폴리스티렌, 내충격 폴리스티렌, 고, 중간, 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 내충격 폴리프로필렌, 폴리부텐 등 에틸렌 - 비닐아세테이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN), 에틸렌프로필렌 공중합체등, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체(ABS), 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 중합체 등.

바람직한 중합체는 폴리스티렌, 내충격폴리스티렌, 폴리프로필렌 및 내충격 폴리프로필렌이다.

본 발명에 사용된 퍼플루오로폴리에테르는 500 초과, 통상 $500\sim 15,000$ 및, 더욱 바람직하게는 $1,500\sim 10,000$ 의 분자량을 가지며, 중합사슬에 통계적으로 분포된 $-CF_2O-$, $-C_2F_4O-$, C_3F_6O- 등의 반복단위 또는 그의 이성질체를 특징적으로 하는 폴리옥시퍼플루오로알킬렌이다.

특별히, 상기 퍼플루오로폴리에테르는 하기 일반식(I) 구조를 갖는다 :

화학식 1



[식에서, X 는 불소원자 eh는 $-CF_3$ 라디칼, Rf 및 R'f 는 서로 비슷하거나 다르며 임의로 $-COOH$, $-CH_2OH$, $-CONH_2$ 등의 작용기에 임의로 결합된 $C_1\sim C_3$ 퍼플루오로알킬기를 나타내고; n, m, p 는 0 이상인 수로서 $m+n+p$ 가 20이상이거나 상기 언급된 분자량을 나타낸다]

상기 폴리에테르는 미합중국 특허 제3, 699, 145호에 기술된 것처럼 $C_2\sim C_4$ 퍼플루오로올레핀의 광산화 또는 유럽 특허 공보 제143, 482호에 기술된 것처럼 과불소화 $C_2\sim C_3$ 올레핀 또는 불소화 옥시에탄의 에폭시드를 올리고머화함으로써 수득된다. 시판의 퍼플루오로폴리에테르는, 예를들면, Montefluos, Milan에서 제조하여 품블린(Fomblin)이라는 상표로 공지된 것 또는 Dupont에서 제조하여 크리토스(Krytox)라는 상표로 공지된 것이다.

라디칼 출발자는 분해온도 $120^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $140^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 를 갖는 퍼옥시드 및 분해온도 $250^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $260^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 를 갖는 C-C형의 출발자로부터 선택한다. 퍼옥시드형의 출발자의 예는 다음과 같다: 디쿠밀 퍼옥시드, 3차 부틸페벤조에이트, 에틸 -3,3 -비스 (3차 부틸퍼옥시) - 부

티레이트, 1, 1 - 비스 - (3차 부틸페옥시) - 3,5,5 - 트리메틸시클로헥산 등.

C-C형의 출발자의 예는 유럽특허공보 제 326,166 호에 기술된 것이다.

본 발명의 중합 조성물을 제조하기 위한 방법은 상기 언급된 성분을 중합체 연화온도 이상의 온도 및 통상 150°C 초과의 온도, 바람직하게는 180°C~350°C 온도에서, 25~300초 동안 혼합한 후, 생성 조성물을 실온으로 냉각함을 특징으로 한다.

가장 좋은 결과는 전단 응력하에 성분을 혼합함으로써 수득되기 때문에, 압출기 내에서, 조성물이 통상의 기술로 냉각 및 과립화되는 출구에서 혼합을 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합 조성물은 기술분야에서 공지된 보조물질, 예를들면 안정제, 정전기 방지제, 항산화제, 색소, 염료, 강화제, 예를들면 미네랄 깔대기 또는 유리섬유 등과같은 보조물질과 함께 첨가될 수 있고 사출성형, 압축성형, 송풍성형, 공사출(co-injection), 압출, 열성형, 회전성형 등과같이 중합체를 변형시키는 데 필요한 통상의 기술을 사용하여 성형품 또는 성형체로 변형될 수 있다.

본 발명을 보다 잘 이해하고 실용화하기 위해서 비제한적인 몇가지 실시예를 이후 기술한다.

본 발명에 따라서 변형된 중합 조성물 성형품의 특정하기 위해서, 400×400mm 및 3mm 두께의 플레이트 형태를 갖는 시험조각(test-pieces)을 사출성형으로 제조한다.

공기내에서 조건하시킨 후, 상기 시험조각으로 에틸 알콜, 가솔린 (이소옥탄) 및 소듐 히포클로리트 각각을 스며들게 한 천을 사용하여 분말형의 그라피트로 오염시키기 전 후에 표면을 연마하는 용매 안정성 및 내오염성 시험을 수행한다.

상기 시험결과로서, 표면의 상태를 오염 및 후광의 존재로서 점검하고, 가시적인 후광 및 오염의 존재로서 표면의 선명도를 판단하여 1 내지 5의 스칼라 값으로 나타낸다.

[실시예 1(비교)]

(A) 폴리스티렌 및 저밀도 폴리에티렌의 혼합물로 구성된 과립상 염기성 수지(Koblend P 475 E의 상표, Montedipe, Milan 제조) 100 중량부를 실온에서 통상의 드럼경사 혼합기(drum-tilting mixer) 내에서 품블린 1800 YR(Fomblin 1800 YR: Montefluos, Milan에서 제조한 퍼플루오로폴리에테르) 0.2 중량부와 균일하게 혼합한다. 혼합물을 돌시 단일 나사 압출기(Dolci signil-screw extruder)에 가하여 210°C의 온도에서 압출기 헤드에서 작동시켜 압출시킴으로써 과립화 한다. 플레이트 형태의 시험조각은 대략 230°C의 온도에서 사출성형시킨 과립으로부터 수득된다. 용매 안정성 및 내오염성을 시험 조각으로 측정한다: 그결과가 표 1에 나타나 있다.

(B) 품블린 1800 YR을 첨가하지 않고 실시예 1A에서와 같이 조작한다. 용매에 대한 안정성 및 내오염성의 결과가 표1에 나타나 있다.

[실시예 2]

실시예 1A의 중합체 혼합물에 0.3 중량부의 디쿠밀 퍼옥시드를 첨가한다. 최종 조성물을 압출기 내에서 180 초간 혼합하여 중합체를 재구조화 한다. 그후, 조성물을 210°C의 온도에서 압출기 헤드에서 과립화시킨 후 압출한다. 세척 시험후 표면을 측정하기 위해서 플레이트를 과립으로부터 제조한다. 표1은 그라피트로 오염시킨 후에도 표면에 다소의 심미적 변화나 후광이 나타나지 않음을 나타낸다.

[실시예 3(비교)]

(A) 실시예 1A의 양식을 따라서 100 중량부의 폴리스티렌(Montedipe, Milan에서 제조한 Edistir SRL 800)을 0.15 중량부의 품블린 1800 YR과 균일하게 혼합한다. 이 혼합물을 돌시 단일 나사 압출기에 가하고, 200°C의 온도에서 압출기 헤드에서 조작하여 압출시킨 후, 과립화 한다. 플레이트 형태의 시험조각이 대략 220°C의 온도에서 사출성형한 과립으로부터 수득된다. 용매에 대한 안정성 및 내오염성의 결과가 표1에 나타나 있다.

(B) 품블린 1800YR를 중합체에 첨가하지 않고 시험 3A를 반복한다. 용매에 대한 안정성 및 내오염성의 결과가 표 1에 나타나 있다.

[실시예 4]

0.3 주량부의 디쿠밀 퍼옥시드를 실시예 3A의 중합체 조성물에 첨가한다. 최종 조성물을 180초 동안 압출기 내에서 혼합하여 중합체를 재구조화 한다. 그후, 조성물을 과립화하고 200°C의 온도에서 압출기 헤드에서 압출 시킨다. 시험조각이 실시예 3A의 방법에 따라서 과립으로부터 제조된다. 최종 결과가 표1에 나타나 있다.

[실시예 5(비교)]

(A) 실시예 1A의 양식을 따라서 100 중량부의 폴리프로필렌(Himont Italia, Milan에서 제조한 Moplen EOP 60 R)을 0.25 중량부의 품블린 1800 YR과 균일하게 혼합한다. 이 혼합물을 190°C의 압출기 헤드 온도에서 돌시 단일 나사 압출기 내에서 압출시켜 과립화 한다. 플레이트 형태의 시험조각을 대략 230°C의 온도에서 사출성형한 과립으로부터 제조한다. 용매에 대한 안정성 및 내오염성의 결과가 표1에 나타나 있다.

(B) 품블린 1800 YR를 중합체에 첨가하지 않고 시험 5A를 반복한다. 용매에 대한 안정성 및 내오염성 값이 표1에 나타나 있다.

[실시예 6]

실시예 5A의 중합체 혼합물에 0.2 중량부의 2,3 - 디메틸 - 2,3 -디페닐부탄, C-C 라디칼출발자 (Interrox CCDFB라는 상표로 Peroxyd-chemie에서 판매)를 첨가한다. 최종 조성물을 180 초 동안 압출기 내에서 혼합하여 중합체를 재구조화 한다. 그후, 조성물을 과립화하고 280°C의 압출기 헤드온도에서 압출시킨다. 실시예 5A의 방법에 따라서, 시험조각을 과립으로부터 제조한다. 최종 결과가 표 1에 나타나 있다.

[실시예 7]

100 중량부의 폴리프로필렌 (Himont Italia, Milan에서 제조한 Moplen EPD 60R)을 0.25 중량부의 품블린 1800 YR 및 0.3 중량부의 실릴피나콜론에테르, C-C 출발자 (ZFWFH-5090의 상표로 Bayer에서 판매)와 혼합 한다. 최종 조성물을 180초 동안 압출기 내에서 혼합하여 중합체를 재구조화한다. 그후, 조성물을 280°C의 압출기 헤드 온도에서 과립형으로 압출시킨다.

실시예 5A의 양식에 따라서, 시험조각을 과립으로부터 제조한다. 최종결과가 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

시험예	용매에 대한 인정성			내 오염성		
	에탄올	이소옥탄	히포클로리트	에탄올	이소옥탄	히포 클로리트
1 A	4	4	3	5	5	5
1 B	4	4	4	5	5	5
2	1	2	1	1	2	1
3 A	5	4	3	5	4	4
3 B	4	4	4	5	5	5
4	1	1	1	2	2	2
5 A	3	5	3	5	4	4
5 B	4	4	4	5	5	5
6	2	1	2	2	1	2
7	1	1	2	1	1	2

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 중합사슬에 통계적으로 분포된 $-CF_2O-$, $-C_2F_4O-$, C_3F_6O- 등의 반복단위 또는 그의 이성질체를 특징적으로 하는 분자량 500~15,000의 폴리옥시퍼플루오로알킬렌으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 퍼플루오로폴리에테르, 및 임의로 분해온도가 120°C~200°C인 퍼옥시드 출발자와 분해온도가 250°C~350°C인 C-C형 출발자로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 라디칼 출발자를, 용융상태에서 열적으로 또는 화학적으로 거대 라디칼을 형성시킬 수 있는 적어도 하나의 열가소성 중합체에 첨가하고, 여기에서 상기 열가소성 중합체는 폴리스티렌, 내충격 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 내충격 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 중합체, 에틸렌-프로필렌-3원 중합체로 구성된 군으로부터 선택되고; b) 생성된 조성물을 고온에서 중합체로부터 거대 라디칼을 형성하기에 충분한 시간동안 잘 혼합하고; c) 최종 조성물을 실온으로 냉각시킴을 특징으로 하는 방법으로 제조된 발유성 중합조성을.

청구항 2

제1항에 있어서 a) 중합체에 대해 계산시 0.05~1 중량 %의 적어도 하나의 상기 퍼플루오로폴리에테르 및 중합체에 대해 계산시 0~1 중량 %의 적어도 하나의 상기 라디칼 출발자를, 상기 용융상태에서 열적으로 또는 화학적으로 거대 라디칼을 형성시킬 수 있는 적어도 하나의 열가소성 중합체에 첨가하고; b) 생성된 조성물을 고온에서 25 내지 300 초동안 혼합하고; c) 최종 조성물을 실온으로 냉각시킴을 특징으로 하는 방법으로 제조된 중합 조성을.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체에 대해 계산시 0.1~0.3 중량 %의 퍼플루오로폴리에테르 및 중합체

에 대해 계산시 0.01~0.6 중량 %의 라디칼 출발자를 함유하는 중합 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 내충격성 폴리프로필렌으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

상기 기술된 성분을 중합체 연화온도보다 높은 150°C 초과의 온도에서, 25~300 초동안 혼합한후, 생성된 조성물을 실온으로 냉각시킴을 특징으로 하는 제1항 내지 제3항 및 제4항의 어느 한 항에 따른 중합 조성물을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 성분을 전단응력하에서 혼합하는 방법.

청구항 7

사출성형, 압축성형, 송풍성형, 공사출, 압출, 열성형, 회전성형등의 중합체 변형 기술에 따라 제조되며, 그의 표면에 용매에 대한 고안정성 및 고 내오염성이 부여된 성형품의 제조에 유용한, 제1항 내지 제3항 및 제4항의 어느 한 항에 따른 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 출발자가 140°C~160°C의 분해온도를 갖는 퍼옥시드 출발자로부터 선택되는 중합 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 출발자가 260~300°C의 분해온도를 갖는 C-C형 출발자로부터 선택되는 중합 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서, 성분을 압출기내에서 혼합하는 방법.