



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월20일
(11) 등록번호 10-1830552
(24) 등록일자 2018년02월12일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 7/04</i> (2006.01) <i>C08F 10/06</i> (2006.01)
 <i>C08F 255/02</i> (2006.01) <i>C08J 5/04</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 23/12</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/26</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 7/04</i> (2013.01)
 <i>C08F 10/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0171265
 (22) 출원일자 2016년12월15일
 심사청구일자 2016년12월15일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 KR1020130070429 A*
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(73) 특허권자
 한화토탈 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103</p> <p>(72) 발명자
 이윤환
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 임재곤
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103</p> <p>(74) 대리인
 특허법인원전</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 폴리프로필렌 수지 15 ~ 75 중량%, 코튼 셀룰로오스 섬유 20 ~ 65중량%, 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 2 ~ 10 중량%, 및 고무 3 ~ 10중량%를 포함한다.

본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌 수지 조성물은 내스크래치성 및 경량성 등과 같은 기계적 물성이 우수하고, 특히, 냄새 특성이 개선된 친환경 자동차 내외장재를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 255/02 (2013.01)

C08J 5/045 (2013.01)

C08L 23/08 (2013.01)

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 23/26 (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2013245343 A*

KR100941269 B1

KR1020130074396 A

KR1020130070430 A

JP4957636 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 수지 15 ~ 75 중량%,
코튼(cotton) 셀룰로오스 섬유 20 ~ 65중량%,
무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 2 ~ 10 중량%, 및
고무 3 ~ 10중량%를 포함하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 폴리프로필렌 수지는 프로필렌 단독 중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상이며, 상기 폴리프로필렌 수지의 용융 지수가 20 ~ 80g/10분 (ASTM D 1238, 230 ℃)인 것을 특징으로 하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 코튼 셀룰로오스 섬유는 코튼(cotton) 천연 섬유로부터 증기압 또는 물리적 방법으로 이용하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스가 제거되고 절단된 것으로 그 섬유의 길이가 100 μ m ~ 5 mm 인 것을 특징으로 하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌이 0.1 ~ 1 중량%의 무수말레인산으로 그래프트된 것임을 특징으로 하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 고무는 에틸렌과 탄소수 4 내지 12의 α -올레핀을 함유하며 상기 α -올레핀의 함유량이 20 내지 50중량%인 에틸렌- α -올레핀 랜덤공중합체 고무(rubber)이고 상기 랜덤공중합체의 α -올레핀은 1-부텐(butene), 1-펜텐(pentene), 1-헥센(hexene), 1-헵텐(heptene), 1-옥텐(octene), 1-데켄(decene), 1-운데켄(undecene), 1-도데켄(dodecene) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 자동차의 내외장재용 소재로는 멜라민수지, 폴리염화비닐, 페놀수지 및 폴리프로필렌 등이 주로 사용되고 부품에 따라 물성 강화재로서 탈크, 유리섬유, 활석, 탄산칼슘, 고령토(clay) 등과 같은 무기 물질들을 혼합하여 사용하는데 이러한 소재는 제조하는데 있어 환경 공해를 일으킬 뿐만 아니라 이를 이용하여 제조된 부품은 재생 활용이 용이하지 않아 친환경적이지 못한 문제가 있다.

[0003] 한편, 자동차 분야에서 아마(flax), 대마(hemp), 황마(jute), 야자껍질(coir), 바나나, 목분 등과 같은 천연 섬유들을 물성 강화재로 이용한 복합 소재들이 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 천연 섬유는 표면 극성은 대부분 친수성이어서 수지 재료와의 표면 접착력이 매우 낮아 충격강도 등의 측면에서 매우 열세의 물성을 나타내고 있으며 또한 함유하고 있는 리그닌 성분 때문에 최종 복합재에서 냄새 발생의 문제를 유발 시키고 있다.

[0004] 대한민국 출원 특허 제 10-2002-0012064호는 폴리프로필렌 섬유와 대나무 섬유를 이용한 자동차 내장재용 복합 시트 및 그 제조 방법에 관해 기재되어 있으나, 친수성의 대나무 섬유와 발수성의 폴리프로필렌과의 상용성이 떨어져서 계면 접착력이 열세하고, 그 결과 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성이 저하되어 자동차 내장재용

복합시트에 적용하는데 어려움이 있다.

[0005] 대한 민국 출원 특허 제 10-2008-0047057호는 자동차 내외장재용 폴리프로필렌 - 대나무 섬유 바이오 복합 재료 및 그 제조 방법에 관해 기재하였다. 또한 폴리프로필렌 수지와 대나무 단섬유간의 계면 접착력을 증가시키기 위하여 무수말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌 수지를 도입하여 인장강도, 충격 특성을 개선하였다. 그러나, 이들 폴리프로필렌과 대나무 섬유를 용융 혼련한 복합 재료를 사용하여 사출 성형한 제품들은 심한 냄새가 나기 때문에 자동차 내장재용 복합 재료로서는 부적합하였다.

[0006] 이에, 우수한 기계적 물성을 나타내면서 냄새 특성이 개선된 자동차 내장용 바이오 복합 재료에 대한 요구가 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 내스크래치성, 경량성 및 충격 강도와 같은 기계적 물성이 우수하고, 특히, 냄새 특성이 개선된 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해서 본 발명은,

[0009] 폴리프로필렌 수지 15 ~ 75 중량%,

[0010] 코튼(cotton) 셀룰로오스 섬유 20 ~ 65중량%,

[0011] 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 2 ~ 10 중량%, 및

[0012] 고무 3 ~ 10중량%를 포함하는 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물을 제공한다.

[0013] 상기 폴리프로필렌 수지의 용융 지수는 20 ~ 80g/10분(ASTM D 1238, 230 ℃)일 수 있다.

[0014] 상기 코튼 셀룰로오스 섬유는 청바지류 만들 때 사용하는 코튼(cotton)에서 유도된 셀룰로오스 섬유이며 섬유의 길이는 200 μ m ~ 2.0 mm일 수 있다.

[0015] 상기 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 수지가 0.1 ~ 1 중량%의 무수말레인산으로 그래프트된 것일 수 있다.

[0016] 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 저온 내충격성을 보강 하기 위해서 고무성분을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 사출 성형품의 냄새 특성이 개선되어 자동차 내외장재로서 도어트림, 램프 하우징, 트렁크, 필러 트림류 등에 다양하게 적용할 수 있다.

[0018] 본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 내스크래치성, 경량성 및 무게에 대한 물성(비물성) 등과 같은 기계적 물성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물에 관한 것이다.

[0020] 상기 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 기본 수지로서 폴리프로필렌 수지를 포함한다. 상기 폴리프로필렌 수지는 프로필렌 단독 중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 중에서 선택된 단종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0021] 상기 폴리프로필렌 수지는 용융 지수(Melt Index, MI, g/10분, (ASTM D 1238, 230 ℃))가 20 ~ 80 g/10분일 수 있고, 더 바람직하게는 30 ~ 70 g/10분일 수 있다.

[0022] 상기 용융지수가 20 g/10분 미만이면 셀룰로오스 섬유 첨가 후 과도한 용융 점도 상승으로 인해 조성물의 가공이 어려워질 수 있고, 80 g/10분 초과하면 상기 조성물의 충격 특성이 저하되어 자동차 내외장재로 적용하는데

어려움이 있다.

- [0023] 상기 폴리프로필렌 수지는 바이오 폴리프로필렌 수지 조성물의 전체 중량에 대해 15 ~ 75 중량%로 포함될 수 있으며 바람직하게는 30 ~ 60 중량%일 수 있다. 상기 함량이 15 중량% 미만이면 상기 조성물의 성형품의 충격 특성, 인장 특성 등과 같은 기계적 물성이 복합 소재로 적용하는데 적합하지 않을 수 있고, 75 중량%를 초과하면 셀룰로오스 섬유 사용량이 상대적으로 감소하여 기대하는 기계적 물성을 갖는 복합 소재를 제조할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.
- [0024] 상기 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 청바지류 만들 때 사용하는 코튼(cotton)에서 유도된 셀룰로오스 섬유를 포함할 수 있다. 이며 섬유의 길이는 100 μm ~ 5.0 mm일 수 있다.
- [0025] 상기 코튼 셀룰로오스 섬유는 상기 조성물의 내스크래치성, 내마모성, 강성 등과 같은 기계적 물성을 개선시킬 수 있는 물성 강화제이다.
- [0026] 상기 코튼 셀룰로오스 섬유는 아마(flax), 대마(hemp), 황마(jute), 목화(cotton), 목분(wood), 양마(kenaf), 및 대나무(bamboo)로부터 증기압 또는 물리적 방법으로 이용하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스가 제거되어 제조되어 지고, 제조된 셀룰로오스 섬유는 수백 마이크로미터(μm) ~ 수 mm로 절단된다.
- [0027] 상기 코튼 셀룰로오스 섬유의 길이는 100 μm ~ 5 mm일 수 있고, 바람직하게는 200 μm 내지 2 mm 일 수 있다. 상기 길이가 100 μm 미만이면 상기 셀룰로오스 섬유의 겉보기 비중이 너무 낮아 상기 조성물의 용융 혼련시 사이드 피더(side feeder)로 정량 투입하는데 어려움이 있고, 5 mm를 초과하면 폴리프로필렌과 혼련시 균일한 분산이 이루어지지 않아 상기 조성물의 충격 강도, 인장 강도 등이 저하될 수 있다.
- [0028] 상기 코튼 셀룰로오스 섬유는 상기 바이오 폴리프로필렌 복합수지 조성물의 전체 중량에 대해 20 내지 65 중량%로 포함될 수 있다. 상기 셀룰로오스 섬유의 함량이 20 중량% 미만이면 상기 조성물로 이루어진 성형품의 기계적 물성 및 내스크래치성 등의 향상이 적을 수 있고, 상기 함량이 65 중량%를 초과하면 과도한 용융 점도 상승으로 인해 조성물의 가공이 어려워질 수 있다.
- [0029] 상기 바이오 폴리프로필렌 수지 조성물은 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 수지를 포함할 수 있다. 상기 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 수지는 셀룰로오스 섬유와 폴리프로필렌 수지와의 계면 접착력을 증가시킬 수 있다.
- [0030] 상기 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌 수지는 무수말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌 수지 전체 중량에 상기 무수말레인산이 0.1 ~ 1 중량%로 그래프트된 것일 수 있다. 상기 무수말레인산이 0.1 중량% 미만이면 상기 대나무 섬유와 폴리프로필렌 수지 간의 상용화제로서 기능을 발현할 수 없고, 1 중량%를 초과하면 상기 무수말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌 수지와 폴리프로필렌 수지 간의 상용성이 떨어져서 기계적 물성이 크게 저하될 수 있다.
- [0031] 상기 무수말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌 수지는 상기 바이오 폴리프로필렌 수지 조성물의 전체 중량에 대해 2 ~ 10 중량%로 포함될 수 있고, 더 바람직하게는 3 ~ 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량이 2 중량% 미만이면 셀룰로오스 섬유가 폴리프로필렌 내에서 분산이 잘 이루어지지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과하면 저분자량인 무수말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌의 양이 증가되어 상기 수지 조성물의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 저온 내충격성을 보장 하기 위해서 고무성분을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 고무성분의 함량은 폴리프로필렌 수지 조성물 총 중량에 대하여 3 내지 10중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 고무성분의 함량이 3중량% 미만인 경우 고무성분에 의한 충격완화 효과가 미미하며, 10중량%를 초과하면 연성이 강화되어 부품으로서의 강성 부족으로 바람직하지 못하다.

- [0035] 본 발명의 복합수지 조성물에 포함되는 고무는 에틸렌과 탄소수 4 내지 12의 α -올레핀을 함유하며 이 α -올레핀의 함유량이 20 내지 50중량%인 에틸렌- α -올레핀 랜덤공중합체 고무(rubber)이다. 이 랜덤공중합체의 α -올레핀은, 예를 들면, 1-부텐(butene), 1-펜텐(pentene), 1-헥센(hexene), 1-헵텐(heptene), 1-옥텐(octene), 1-데켄(decene), 1-운데켄(undecene), 1-도데켄(dodecene) 등을 들 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 스티렌계 열가소성 일래스토머로서는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록공중합체(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록공중합체(SEPS), 스티렌-에틸렌-프로필렌(SEP), 스티렌-에틸렌-에틸렌-프로필렌-스티렌(SEEPS), 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 및 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 등이 있다.
- [0037] 바람직한 것은 1-부텐(butene), 1-옥텐(octene)이며, 스티렌계 열가소성 일래스토머를 병용해도 좋다.
- [0038] 상기 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 상기 성분들 외에 그 적용 범위에 따라 첨가제로서, 산화방지제, 가공활제, 자외선 안정제, 장기내열 안정제, 대전방지제, 난연제, 항균제, 착색제가 단독 또는 혼합되어 추가적으로 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0039] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이는 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐, 이로 인하여 본 발명이 범위가 제한되지 않는다.
- [0040] **바이오 폴리프로필렌 수지 조성물의 제조**
- [0041] **실시예 1 내지 3**
- [0042] 표 2의 조성 및 함량에 따라서, 폴리프로필렌계 수지와 무수말레인산 그라프트 폴리프로필렌 수지, 각종 첨가제, 착색제들을, 하기 표 2에 나타난 바와 같은 각각의 함량으로 혼합하여 블렌드물을 얻었다. 이 블렌드물을 이축 압출기(SM PLATEK, 스크루 지름 30 Φ)에 메인 호퍼(hopper)에 투입하고, 셀룰로오스 섬유는 스크루 전 단력에 의해 깨지는 것을 막기 위해 사이드 피더(side feeder)에 적정량 투입한다. 이때, 실린더 온도는 셀룰로오스 섬유가 열에 약하기 때문에 혼련 가능한 최소 온도인 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 에 맞추고, 압출량 30 kg/시간, 스크루 회전수 250 rpm 하에서 혼련하여 셀룰로오스 섬유-폴리프로필렌 수지 조성물을 제조하였다. 또한, 고온 압출 혼련시 셀룰로오스 섬유로부터 발생될 수 있는 수분 또는 작은 분자량의 휘발 성분들이 펠렛 단면에 기공을 형성하게 하여 기계적 물성을 저하시킬 수 있기 때문에 다이 바로 전 부분에 진공 펌프를 연결하여 그것들을 제거하도록 하였다.
- [0043] **비교예 1 내지 3**
- [0044] 표 2의 조성 및 함량에 따라서, 실시예 1과 동일한 방법으로 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물을 제조하였다.
- [0045] **실험예**
- [0046] **사출 물성 시편의 제조 및 물성 측정**
- [0047] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 코튼 셀룰로오스 섬유-폴리프로필렌 수지 조성물을 TOYO (형체력 180톤) 사출 성형기를 이용하여 필요한 물성 측정용 시편들을 제작한 후, 얻어진 사출 시편에 대해 다음의 물성 측정 방법에 따라 굴곡탄성율, Izod 충격강도 등을 측정하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0048] **물성 측정 방법**
- [0049] (1) 용융 지수
- [0050] ASTM D1238에 의거하여 2.16kg 하중으로 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다.

- [0051] (2) 밀도
- [0052] ASTM D1504에 의거하여 측정하였다.
- [0053] (3) 굴곡 탄성률 및 비굴곡탄성률
- [0054] ASTM D790에 의거하여 상온에서 측정하였다. 비굴곡탄성률은 굴곡탄성률을 밀도로 나누어 구하였다.
- [0055] (4) 아이조드(IZOD) 충격 강도
- [0056] ASTM D256에 의거하여 상온 및 -30℃에서 노치(notched) 가공 시편으로 측정하였다.
- [0057] (5) 냄새 평가
- [0058] 4L 데시케이터 용기에 시료크기가 가로 3cm, 세로 3cm 되도록 준비하여 넣고 밀폐 후 80 ℃로 가열된 오븐에서 2시간 방치시켰다. 그 후 실온에서 1시간 방치하여 식힌 후 시험용기를 3~4 cm 개방하여 평가자가 한 사람씩 하기 표 1의 냄새 기준에 의거하여 평가하였다. 1개의 시험 용기를 3명 이상이 평가하고 동일한 종류의 시편을 2 번 이상 평가하여 평균값으로 결과를 산출하였다.

표 1

[0059]	등급	냄새의 정도
	1	자극적이고 강렬한 냄새
	2	강한 역겨운 냄새
	3	냄새가 쉽게 감지되며 역겨움
	4	냄새가 약하게 감지되나 역겹지 않음
	5	거의 감지할 수 없는 냄새
	6	냄새 없음

- [0060] (6) 내스크래치 평가
- [0061] 500g 추 끝에 0.5mm 반경의 바늘을 끼워놓고 국내 자동차 업체에서 주로 사용하는 엠보가 있는 가로 150mm, 세로 200mm 시편위에 올려 놓고 자동 장치에 의해 상하 이동하게 한 후 표면을 관찰하였다. 여기서 육안으로 보아 표면 백화가 있는지 여부를 통해 아래의 항목으로 판정하였다.
- [0062] X: 표면 백화가 눈에 보이지 않았다, ○: 표면 백화가 선명하게 보였다.

표 2

구성	실시예			비교예		
	1	2	3	1	2	3
폴리프로필렌 수지 ¹⁾	73	63	70	75	73	75
코튼 셀룰로오스 섬유 ²⁾	20	30	20	-	-	20
대나무 섬유 ³⁾	-	-	-	-	20	-
탈크 ⁴⁾	-	-	-	20	-	-
고무 ⁵⁾	5	5	5	5	5	5
무수말레인산 폴리프로필렌 ⁶⁾	2	2	5	-	2	-
용융지수(g/10분)	21	16	12	25	16	24
밀도 (g/cm ³)	0.974	1.009	0.976	1.042	0.968	0.971
굴곡탄성률(MPa)	1,963	2,494	2,305	2,256	2,046	1,870
비굴곡탄성률	2,015	2,471	2,361	2,165	2,113	1,925
Izod 충격강도(상온, J/m)	77	65	52	68	72	74
Izod 충격강도(-30℃, J/m)	38	34	32	34	36	36
냄새의 정도	5	5	5	4	3	6
백화정도	X	X	X	○	X	X

- [0064] 1) 폴리프로필렌 수지: 한화토탈, BJ700, MI=30g/10분
- [0065] 2) 코튼 셀룰로오스 섬유: 미국산, 목화에서 유도된 섬유, 평균 입도 350 μ m(Solvaira Specialties, D200)
- [0066] 3) 대나무 섬유: 일본산, 평균 입도 3mm(제조사, 제품명)
- [0067] 4) 탈크: KOCH, KC-1500
- [0068] 5) 고무: LG화학, LC670
- [0069] 6) 무수말레인산 그래프트된 폴리프로필렌: 우성케미칼, MI~100, NB1620

- [0070] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 기계적 물성면에서 비교예에 비하여 내스크래치성이 보다 우수하고, 높은 강성과 내충격성의 양호한 밸런스를 가진다는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌의 냄새 특성을 살펴보면, 대나무 섬유와 같이 일반 천연 섬유 복합 소재에 비해 냄새가 거의 감지할 수 없다는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 의한 바이오 폴리프로필렌 복합 수지 조성물은 우수한 기계적 성, 내스크래치성 및 냄새 특성을 가지고 있어 자동차 부품에 적용할 수 있고, 특히, 자동차 내장재에 적합한 복합 재료를 제공할 수 있다.