

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 27/06

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0204108

(24) 등록일자 1999년03월 25일

(21) 출원번호	10-1991-0016591	(65) 공개번호	특 1992-0006435
(22) 출원일자	1991년09월 24일	(43) 공개일자	1992년04월 27일
(30) 우선권주장	256448/90 1990년09월 25일 일본(JP)		
(73) 특허권자	스미코모 가가구 고오교오 가부시키키가이샤		
	일본국 오오사카시 주우오구 기다하마 4쵸오메 5-33		
(72) 발명자	이가라시 토시오		
	일본국 교오토후 교오토시 사교오구 시모 가모 미야자키쵸오 59		
	와카츠 키아키라		
	일본국 오오사카후 이바라키시 구와타쵸오 2-1-132		
	나카츠지 요시히로		
	일본국 오오사카후 도요나카시 소네 히가시마치 2-10-3-310		
	시다 유		
	일본국 오오사카후 타카츠키시 타마가와 1-9-1-208		
	시미즈 히카루		
	일본국 오오사카후 오오사카시니시 요도가와구 히메지마 5-10-8		
(74) 대리인	차순영, 차운근		

심사관 : 주영식

(54) 분말 성형용 폴리 염화비닐 수지 조성물

요약

상기 폴리염화비닐 수지 100 부당, 250℃ 이상의 융점을 갖는 카르복실산 바륨염 0.05-5 중량부 및 10개 이상의 탄소 원자를 함유하는 지방산의 아연염 0.01-5 중량부가 그 안에 블렌딩됨을 특징으로 하는, 건조-블렌딩된 폴리염화비닐 수지, 가소제 및 안정화제를 함유하는 분말 성형 조성물. 본 발명의 조성물은 형 오염에 대한 내성 및 박리성이 탁월하다.

명세서

[발명의 명칭]

분말 성형용 폴리 염화비닐 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자동차 등의 분야에서 사용하기에 적합한 성형품을 생산하기 위한 폴리 염화비닐 분말 성형 조성물에 관한 것이다.

최근, 중량이 가볍고 부드러운 느낌이 탁월하며, 동시에 세련된 감각의 엠보싱되거나 스티칭된 패턴으로 제공되는 자동차의 내부 피복 재료, 예컨대 안전 패드, 팔걸이, 머리 받침, 콘솔 박스, 계기 푸드 및 도어 장식품에 대한 요구가 증가하고 있다. 최근 몇 년 동안, 상기 피복 재료를 생산하기 위한 방법으로서 분말 성형에 많은 관심이 모아지고 있다. 일반적으로 분말 성형 방법은 유동화 베드 코우팅, 정전 코우팅, 분말 불꽃 분무 코우팅, 분말 회전 성형, 분말 슬러쉬 성형 및 다른 기술들을 포함한다. 이들 기술 중에, 분말 회전 성형 및 분말 슬러쉬 성형이 자동차용 내장품에 대한 피복 재료의 생산에 가장 적합할 수 있다. 분말 성형 조성물은, 가열 자켓을 갖춘 블렌더 또는 고속 회전 혼합기를 사용하여 폴리 염화비닐 수지를 가소제, 안정제, 안료 등과 건조 블렌딩시키므로써 제조될 수 있다.

분말 성형에 있어서, 분말 조성물은 고온으로 유지되는 형(型)에 용융 부착되고, 이로써 형의 표면은 성형 샷(shot)의 수가 증가할 때 첨가제 등의 축적에 의해 점차 오염된다.

형의 오염이 진행될 때, 형의 내면 상에 형성된 엠보싱된 패턴의 중공은 오염물의 축적으로 인해 알아지며, 형을 사용하여 생산되는 피복 재료는 바람직하지 않은 광택을 가지게 된다. 일반적으로, 자동차의 피복 재료는 부속품 및 다른 부품의 색조와 같은 색조를 갖도록 고안된다. 그러나, 그렇게 성형된 피복 재료가 그러한 원하지 않는 광택을 가질 경우, 이들의 외견 상의 색조는 부속품 및 다른 부품의 색조와 다르게 보일 수 있다. 이러한 현상은 자동차의 색 조화 및 질을 상당히 손상시킨다. 피복 재료가 안전 패드, 계기 커버 등에 사용되는 경우, 그러한 광택은 빛의 반사로 인해, 자동차의 운전자 및 반대 차선에서 달려오는 자동차의 운전자의 안전에 또한 유해할 수 있다.

오염물을 제거하기 위해, 알칼리 용액, 산 용액, 할로겐화 탄화수소 용매 등으로 형을 세정한다. 그러한 화학적 세정이 세정 효과에 있어서 불충분한 경우, 형은 기계적 브러싱에 의해 세정되고, 이로 인해 알

루미나 분말 또는 유리 비이드가 오염물을 제거하기 위해 공기와 함께 주입된다. 그러나, 상기 세정법은 성형 조작을 일시적으로 멈추어야 하고, 여분의 형을 준비해야 할 수도 있기 때문에, 생산성 및 비용 면에서 유리하지 못하다. 화학 약제를 사용하는 경우, 작업 환경 및 폐기물 처리시 특별한 주의가 있어야 한다. 또한, 기계적 브러싱이 반복하여 적용되는 경우, 형의 내면 상에 엠보싱된 패턴의 중공은 알아지고, 형 수명은 짧아진다. 그러므로 형 오염에 대한 내성이 탁월하고 이로써 성형 중에 형을 오염시키지 않는 분말 성형 조성물을 개발하는 것이 산업적 및 경제적 관점에서 매우 중요하다.

그러나, 형 오염에 대한 내성이 탁월한 분말 성형 조성물은 형 및 성형품 간의 이형성이 열등한 경향이 있다. 이로인해, 그러한 조성물로 부터 생산되는 물품은 변형 및 파손을 입는다. 이형성은 실리콘 화합물 또는 불소 함유 화합물과 같은 이형제를 성형 조작 전에 형에 적용시키므로써 개선될 수 있는 것으로 알려져 있다.

그러나, 이러한 기술은 생산성이 열등하고, 이형제가 성형품으로 이동하므로 인해 성형 제품이 바람직하지 않게 광택을 띄게 되는 문제점을 갖는다.

일본 특허 공개 제 215,845/89 호에는 형 오염에 대한 내성 및 이형성에 대한 개선된 성질을 갖는 분말 성형 수지 조성물이 공개되어 있다. 분말 성형 조성물은 그의 알킬기 내에 5-8 개의 탄소 원자를 함유하는 지방산, 나프텐산 및 방향족 유기산으로 구성된 군으로 부터 선택되는 산의 아연 또는 바륨 솔렛과 함께 첨가된다.

그러나, 고온에서 유지되는 형 내에서 상기 조성물이 성형될 때, 첨가제는 가소제와 매우 상용성임으로 인하여, 가소제와 함께 형의 표면 위로 플레이트 아웃(plate-out)하는 하는 경향이 있다. 이로 인하여, 긴 시간에 걸쳐 성형이 반복하여 수행될 때, 첨가제는 형의 표면 상에 축적되고, 결과적으로 성형품은 원치 않는 광택을 가지게 된다. 게다가, 조성물은 부가적으로 형 상에 축적되는 경향이 있어, 이로써 세척에 의해 거의 제거될수 없는 열 개질된 단단한 오염물을 형성하는 폴리아크릴 이형제를 함유하게 된다. 그러므로, 본 발명의 목적은 형 오염 내성 및 이형성 둘 모두가 탁월한 분말 성형 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명에 의해, 폴리 염화비닐 수지 100 중량부 당, 250℃ 이상의 용점을 가지는 카르복실산의 바륨염 0.05-5 중량부 및 10이상의 탄소 원자를 함유하는 지방산의 아연염 0.01-5 중량부가 그안에 블렌딩되는 것을 특징으로 하는, 건조 블렌딩된 폴리 염화비닐 수지, 가소제 및 안정화제를 함유하는 분말 성형 수지 조성물이 제공된다. 본 발명의 분말 성형 조성물은 형 오염 내성 및 이형성 모두가 탁월하다.

본 발명은 하기 본 명세서에서 더욱 설명될 것이다.

분말 성형 중 분말 성형 조성물은 대개 180-250℃ 범위의 온도로 유지된 형(型)에 용융 부착된다. 형 온도가 180℃ 이하이면, 조성물은 불충분한 정도로만 용융되 중공 및 핀 구멍들은 성형품의 표면 상에 형성될 것이다. 형 온도가 250℃ 이상이면, 성형품의 바람직하지 못한 탈색 또는 분해가 나타나게 될 것이다.

본 발명에서, 250℃ 보다 낮지 않은 용점을 가진 카르복실산의 바륨염이 사용된다. 상기 바륨염은 성형시 형 표면 상으로의 가소제들의 바람직하지 못한 플레이팅 아웃(plating-out)을 막아 형 오염 내성을 개선시킨다.

본 발명에 유용한 카르복실산 바륨염의 예는, 바륨 옥살레이트, 바륨 말로네이트, 바륨 말레이트, 바륨 타르트레이트, 바륨 벤조에이트, 바륨 p-t-부틸벤조에이트, 바륨 숙시네이트, 바륨 글루타메이트, 바륨 아디페이트, 바륨 피멜레이트, 바륨 수버레이트, 바륨 아질레이트, 바륨 세바케이트, 바륨 라세메이트, 바륨 말레이트, 바륨 프탈레이트, 바륨 이소프탈레이트, 바륨 테레프탈레이트, 바륨 살리실레이트, 바륨 안트라닐레이트, 바륨 만델레이트 등을 언급할 수 있다. 카르복실산 바륨염은 폴리 염화비닐 수지 100 중량부 당 0.05-5 중량부, 바람직하게 0.1-3 중량부의 양으로 사용된다. 염이 0.05 중량부 미만의 양으로 사용되면 성형시 불충분한 내열성을 결과시키는 반면, 염이 5 중량부 이상의 양으로 사용되면 바람직하지 못하게 낮은 강도를 가져 실제로 거의 사용되기 어려운 성형품을 형성할 것이다.

본 발명에서, 10 개 이상의 탄소 원자, 바람직하게 10-20 개의 탄소 원자를 포함하는 지방산의 아연염(이후, 아연 비누로서 일컬어짐)이 또한 사용된다.

본 발명의 유용한 아연 비누의 예로서, 아연 카프레이트, 아연 운데실레이트, 아연 라우레이트, 아연 트리데실레이트, 아연 미리스테이트, 아연 펜타데실레이트, 아연 팔미테이트, 아연 헵타데실레이트, 아연 스테아레이트, 아연 올레이트, 아연 리놀리에이트, 아연 리놀리네이트, 아연 리시놀레이트, 아연 아라키네이트 등을 언급할 수 있다.

아연 비누는 염화비닐 수지 100 중량부 당 0.01-5 중량부, 바람직하게는 0.01-2 중량부의 양으로 사용된다. 염이 0.01 중량부 미만의 양으로 사용되면, 불충분한 방출 효과를 나타낼 것이다. 아연 비누가 5 중량부 이상의 양으로 사용되면, 형 오염 내성 및 열 안정성에서의 바람직하지 못한 악화를 나타낼 것이다. 극단적인 경우에, 브루밍(bruming)이 또한 나타날 수 있다. 본 발명에 유용한 가소제의 예는, 프탈산의 에스테르, 예컨대, 디이소데실 프탈레이트, 디이소운데실 프탈레이트, 및 알킬기 내에 9-12 개의 탄소 원자를 함유하는 디알킬 프탈레이트; 및 트리멜리트산의 에스테르, 예컨대, 트리옥틸 트리멜리테이트, 트리-2-에틸헥실 트리멜리테이트, 트리데실 트리멜리테이트, 및 알킬기 내에 7-11 개의 탄소 원자를 함유하는 트리알킬 트리멜리테이트가 언급될 수 있다. 또한, 소량으로 예폭시 가소제, 폴리에스테르 가소제 등을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 유용한 가소제는 이들에 제한되지는 않는다.

본 발명의 조성물에 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 히드로탈시트(hydrotalcites), 산화아연, 산화바륨, 산화 칼슘, 인산 바륨 등과 같은 안정화제를 부가적으로 첨가할 수 있다. 또한, 페놀 및 티오에테르 화합물과 같은 항산화제, 힌더드(hindered)아민, 포스피트, 디케토 화합물, 실리실산 에스테르, 벤조페논 및 트리알콜과 같은 UV 흡수제 ; 및 에폭시화 두유(soybean oil), 및 비스페놀 A와 에피클로로히드린으

로 부터 합성된 에폭시 화합물과 같은 그외의 것들을 사용할 수 있다. 히드로탈시트와 함께 아연 및 바륨의 복염을 사용하는 것은, 우레탄 중첩 상에 증가된 내열성을 일으킬 수 있으므로, 상기 조합의 사용은 특히 바람직할 수 있다. 필요하다면, 본 발명의 분말 성형 조성물에 안료, 충전제, 발포제 등과 같은 다른 첨가제들을 부가적으로 첨가할 수 있다.

본 발명의 정의 내에서 폴리염화 비닐 수지 (100 중량부)의 양은 건조 블렌딩 전에 첨가된 폴리 염화비닐의 중량 및 건조 블렌딩 완료 후 첨가될 수 있는 폴리 염화비닐 수지의 미세 입자 중량의 총합을 기준으로 한다. 앞서 기술한 바와 같이, 특히 첨가제의 첨가에 의하여, 형 오염 내성 및 이형성 모두가 탁월할 수 있는 분말 성형 염화비닐 수지 조성물을 본 발명에 의해 얻을 수 있다. 본 발명은 실시예에 의해 보다 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명이 이들에 의해 제한되지 않음을 주목하여야만 한다.

[실시예 1 내지 5]

슈퍼 혼합기 안으로 폴리 염화비닐 수지 (Sumilit[®] Sx-8c, Sumitomo Chemical Co., Ltd.; 중합도, 800) 90 중량부를 투입하고, 이 수지를 일정한 회전 속도로 가열 하에 교반하였다. 수지 온도가 80℃에 도달했을 때, 거기에 가소제(디이소데실 프탈레이트) 70 중량부, 에폭시화 두유 2 중량부, 소량의 안료, 및 표1에 나타난 종류 및 양의 안정화제를 첨가하고, 결과 생성된 혼합물을 건조 블렌딩시켰다.

건조 블렌딩 혼합물의 온도가 120℃에 도달했을 때, 냉각을 시작했다, 혼합물을 50℃ 이하로 냉각시킨 후, 폴리 염화비닐 수지(Sumilit[®] Px-Q, Sumitomo Chemical Co., Ltd.; 중합도, 1,300)의 미립자 10 중량부를 그 안으로 균일하게 분산시켜 분말 성형 폴리 염화비닐 수지 조성물을 얻었다.

[비교 실시예1]

바륨 옥타노에이트 (실온(25℃)에서 액체)와 아연 옥타노에이트(탄소 원자 8개 함유)를 표1에 나타난 양으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예2]

벤조산 아연염(탄소 원자 7개 함유)을 아연 라우레이트 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예2와 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예3]

폴리아크릴산 화합물(LS-5, Adeka-argus Co., Ltd 제품)을 이형제로서 표1에 나타난 양으로 사용한 것을 제외하고는, 비교 실시예2 와 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예4]

아연 라우레이트 대신 옥타노산 아연염(탄소 원자 8개 함유)을 표1에 나타난 양으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예2와 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예5]

아연 라우레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예6]

바륨 말레이이트와 아연 스테아테이트를 표1에 나타난 양으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[비교 실시예7]

바륨 옥살레이트 대신 바륨 스테아레이트(융점, 220℃)를 표1에 나타난 양으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예1과 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

실시예1 내지5 및 비교 실시예1 내지7에서 제조된 조성물을 하기 방법으로 평가하였다.

(1)금형-오염 내성의 평가

100mm × 100mm × 3mm(두께)의 엠보싱된 니켈 형을 전기 열판 상에서 가열하였다. 형 온도가 230℃에 도달했을 때, 상기 실시예 중 하나에서 제조된 조성물을 형 위에 뿌리고 거기에 10초 동안 용융 부착시켰다. 용융 안된 분말을 제거한 후, 형을 다시 열판 위에 놓고 30초 동안 가열하여 용융을 완료시켰다. 그 후 형을 물로 냉각시키고, 성형품을 이형시켰다. 이 절차를 800회 반복한 후, 형상의 오염 정도를 관찰하고 평가하였다. 얻은 결과를 표1에 나타낸다.

(2)이형성 평가

150mm × 300mm × 3mm(두께)의 엠보싱된 니켈 형을 230℃로 가열하고, 상기 실시예 중 하나에서 제조된 조성물을 형 위에 즉시 뿌리고 거기에 10초동안 용융 부착시켰다. 용융 안된 분말을 제거한 후, 형을 280℃로 유지된 가열로에 놓고 1분 동안 가열하여 용융을 완결시켰다. 그후 형을 70℃로 냉각시키고, 성형품을 이형시켰다. 이 절차를 10회 반복하였다. 10회째의 이형 작업시, 형과 성형품 사이의 이형 강도(즉, 박리 강도)를 용수철 저울을 사용하여 측정하였다. 얻은 결과를 표1에 나타낸다.

[표 1a]

	카르복실산 바륨염(중량부)					아연 비누(중량부)			
	바륨 옥살레이트	바륨 말레에이트	바륨 벤조에이트	바륨 옥타노에이트	바륨 스테아레이트	아연 벤조에이트	아연 옥타노에이트	아연 라우레이트	아연 스테아레이트
실시예 1	1.0	--	--	--	--	--	--	--	1.0
실시예 2	--	1.0	--	--	--	--	--	1.0	--
실시예 3	--	1.0	--	--	--	--	--	--	1.0
실시예 4	--	--	1.0	--	--	--	--	--	1.0
실시예 5	--	3.0	--	--	--	--	--	--	3.0
비교 실시예 1	--	--	--	1.0	--	--	1.0	--	--
비교 실시예 2	--	1.0	--	--	--	1.0	--	--	--
비교 실시예 3	--	1.0	--	--	--	1.0	--	--	--
비교 실시예 4	--	1.0	--	--	--	--	1.0	--	--
비교 실시예 5	--	1.0	--	--	--	--	--	--	--
비교 실시예 6	--	7.0	--	--	--	--	--	--	7.0
비교 실시예 7	--	--	--	--	1.0	--	--	--	1.0

[표 1b]

	이형제(중량부)		균형의 오염				이형강도 (g/125 mm)
	폴리아크릴산	화합물	100 회	200 회	400 회	800 회	
실시예 1	--	--	A	A	B	B	100
실시예 2	--	--	A	A	B	B	110
실시예 3	--	--	A	A	B	B	100
실시예 4	--	--	A	A	B	B	120
실시예 5	--	--	A	A	B	C	90
비교 실시예 1	--	--	B	C	E	E	140
비교 실시예 2	--	--	A	A	B	B	260
비교 실시예 3	1.0	--	A	B	E	E	90
비교 실시예 4	--	--	A	A	B	B	260
비교 실시예 5	--	--	A	A	B	B	270
비교 실시예 6	--	--	B	C	E	E	80
비교 실시예 7	--	--	E	E	E	E	70

[각주] A : 오염이 관찰되지 않았다. B : 미량의 오염
 C : 약간의 오염이 관찰되었다. D : 상당한 오염이 관찰되었다.
 E : 심한 오염이 관찰되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리 염화비닐 수지 100 중량부 당, 250℃ 이상의 용점을 갖는 카르복실산 바륨염 0.05 내지 5 중량부, 및 아연 카프레이트, 아연 운데실레이트, 아연 라우레이트, 아연 트리데실레이트, 아연 미리스테이트, 아연 펜타데실레이트, 아연 팔미테이트, 아연 헥타데실레이트, 아연 스테아레이트, 아연 올레이트, 아연 리놀리에이트, 아연 리놀리네이트, 아연 레시놀레이트 및 아연 아라키네이트로 구성되는 군으로 부터 선택된 하나 이상의 아연염 0.01 내지 5 중량부를 그 안에 블렌딩함을 특징으로 하는, 건조 블렌딩된 폴리 염화비닐 수지, 가소제 및 안정화제를 함유하는 분말 성형 염화비닐 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 바륨염은 상기 폴리 염화비닐 수지 100 중량부당 0.1 내지 3 중량부의 양으로 블렌딩되는 분말 성형 염화비닐 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바륨염은 바륨 옥살레이트, 바륨 말로네이트, 바륨 말레에이트, 바륨 타르트레이트, 바륨 벤조에이트, 바륨-p-t-부틸벤조에이트, 바륨 숙시네이트, 바륨 글루타메이트, 바륨 아디페이트, 바륨 피멜레이트, 바륨 수버레이트, 바륨 아질레이트, 바륨 세바케이트, 바륨 라세메이트, 바륨 말레이트, 바륨 프탈레이트, 바륨 이소프탈레이트, 바륨 테레프탈레이트, 바륨 살리실레이트, 바륨 안트라닐레이트 및 바륨 만델레이트로 구성되는 군으로 부터 선택되는 하나 이상의 원(member)인 분말 성형 염

화비닐 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 바륨염은 바륨 옥살레이트, 바륨 말레이트 및 바륨 벤조에이트로 구성되는 군으로 부터 선택되는 하나 이상의 원인 분말 성형 염화비닐 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아연염이 상기 폴리 염화비닐 수지 100 중량부당 0.01-2 중량부의 양으로 블렌딩 되는 분말 성형 폴리 염화비닐 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 아연 염이 아연 라우레이트 및 아연 스테아레이트로 구성되는 군으로 부터 선택되는 하나 이상의 원인 분말 성형 염화비닐 수지 조성물.