(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 23/10
C08L 23/16
C08L 23/26
C08K 3/00
B05D 7/02

(45) 공고일자 1996년03월26일
(11) 공고번호 특1996-0004121

(21) 출원번호	특1992-0703403	(65) 공개번호	특1993-0701535
(22) 출원일자	1992년12월30일	(43) 공개일자	1993년06월12일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 92/000542	(87) 국제공개번호	WO 92/19679
(86) 국제출원일자	1992년04월24일	(87) 국제공개일자	1992년11월12일

(30) 우선권주장 91-98658 1991년04월30일 일본(JP)
(71) 출원인 미쯔이도오아쯔가가꾸 가부시기가이샤 사와무라 하루오
일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3죠오메 2반 5고
(72) 발명자 수에히로 게이고
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 도쯔카구 가미쿠라타쪼 1172-3-301
니따 가쯔유끼
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 도쯔카구 히라도 3-42-7-136
세키구찌 가쯔미
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 사카에구 이이지마쪼 2070
이노구마 타케아키
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 사카에구 이이지마쪼 2882-2-38
오가와 치히로
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 세야구 미야자와쪼 488-1
아오키 오사무
일본국 도치기껭 우쯔노미야시 미네마찌 238-4
하마베 켄지
일본국 도치기껭 우쯔노미야시 요꼬야마쪼 1172-39
다케우찌 아쯔시
일본국 도치기껭 우쯔노미야시 다키노하라 3-6-11
(74) 대리인 신중훈

심사관 : 이구봉 (책자공보 제4392호)

(54) 폴리프로필렌수지조성물, 그 성형물의 도장방법 및 도장된 성형물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

폴리프로필렌수지조성물, 그 성형물의 도장방법 및 도장된 성형물

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 도장성에 뛰어난 폴리프로필렌 수지조성물, 특히 범바등의 자동차 외장부품의 제조에 호적하게 사용되는 내충격성 폴리프로필렌 수지조성물 ; 이 폴리프로필렌 수지조성물의 성형물, 특히 범바등의 자동차 외장부품의 도장방법 ; 및 도장된 성형물에 관한 것이다.

[배경기술]

폴리프로필렌수지는, 저비중,고강성(高剛性)이고 또한 내열성,내약품성에 뛰어나므로 광범위의 용도에 사용되고 있다. 그러나, 폴리프로필렌수지는 원래 무극성이므로 도장성에 떨어지는 것이 알려져 있고,

예를 들면 폴리프로필렌 자동차밤바를 도장하는 경우, 도막의 충분한 밀착강도를 얻기 위해서는, 1,1,1-트리클로로에탄을 비롯한 할로겐계 유기용제에 의한 사전처리를 실시하고, 그후 프라이머를 밑칠하거나, 혹은 플라즈마조사처리등을 행한 후, 마무리칠 도장을 행하지 않으면 안되었다.

그러나, 상기와 같은 종래의 도장방법에서는 공정수가 많고, 시간적으로 불경제적이다. 또 사전처리에 사용하는 할로겐계 유기용제의 인체, 환경에 미치는 악영향이 걱정되어, 그 대책이 급히 요망되고 있다. 또 폐액처리 대책에 소비되는 시간, 비용등도 고려해서, 종래부터 행하여져 온 도장방법의 개량이 강하게 요구되고 있다.

폴리프로필렌과 탄성중합체를 주성분으로 하는 조성물의 성형품의 도장성을 향상시키기 위해, 말단에 수산기를 가진 디엔폴리머 또는 그 수소첨가물을 첨가하는 방법이 제안되어 있다(일본국 특개평 3-157168, 동 4-77567, 동 4-93330, 동 3-277636). 그러나 이들 방법은, 프라이머도포나 플라즈마처리를 실시하는 일없이 도료를 도포하는 것을 목적으로 하고 있고, 1,1,1-트리클로로에탄에 의한 탈지세정을 실시하지 않는 경우는, 내용제성등이 불량하거나, 게이트부 부근에 있어서는 경사바둑판 눈금시험에 의해 도막의 박리가 보이는등, 보다 엄격한 도장성의 평가에서 문제가 있었다.

도막의 밀착성 평가방법으로서는 종래부터 소위 바둑판 눈금시험이 실시되고 있다. 바둑판 눈금의 넣는 방법으로서, 통상 세로방향과 가로방향에 90° 의 각도로 직교하는 평행선을 넣는 정(正)바둑판 눈금이 실시되고 있다. 한편, 보다 엄격한 시험으로서, 45° 의 각도로 평행선과 ×자형으로 교차되는 경사바둑판 눈금시험도 알려져 있다.

종래의 1,1,1-트리클로로에탄 사전처리를 실시한 도장품에서는 이 경사바둑판 눈금시험에서도 양호한 결과를 나타내고 있었으나, 1,1,1-트리클로로에탄 사전처리를 실시하지 않은 도장품의 경우는 정바둑판 눈금시험에서는 양호한 결과를 얻게 되나, 경사바둑판 눈금시험에서는 불만족스러운 결과를 나타내는 일이 많았다. 1,1,1-트리클로로에탄의 사전처리를 생략하는 도장품의 경우에도, 경사바둑판 눈금시험에서도 만족스러운 결과를 나타내게 될 것을 요망하고 있다.

또, 북미, 남미, 구라파등에서는, 최근, 자원 절약, 원가절감의 관점에서 자동차용 가솔린에 메탄올, 에탄올, 부탄올과 같은 저급알코올을 혼합한, 소위 가소홀(gasohol)이 사용되는 경향에 있다. 가소홀은 단독의 가솔린에 비교해서 도막의 박리성에 미치는 영향이 훨씬 심하고, 내(耐)가소홀성의 향상이 요망되고 있다.

[발명의 개시]

본 발명의 1개 목적은, 1,1,1-트리클로로에탄을 비롯한 할로겐계 유기용제에 의한 탈지세정을 필요로하지 않고,직접 프라이머도장 혹은 플라즈마 조사처리등을 실시하고, 그후 마무리칠을 도장할 수 있고, 또한 도막의 밀착강도가 현저하게 향상된 성형물을 얻을 수 있는 내충격성 폴리프로필렌 수지조성물을 제공하는 일, 특히 밤바등의 자동차 외장부품의 제조에 호적하게 사용되는 도장성에 뛰어난 내충격성 폴리프로필렌 수지조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 상기 수지조성물을 형성해서 얻게 되는 성형품의 개량된 도장방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은, 상기 도장방법으로 도장해서 얻게 되는 성형품, 특히 도막의 밀착강도 및 내가소홀성에 뛰어난 자동차 외장부품을 제공하는데 있다.

그래서 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 폴리프로필렌에 특정의 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무, 특정의 에틸렌-프로필렌공중합체고무, 및 특정의 폴리히드록시 폴리올레핀을 특정의 배합비로 배합한 조성물로 이루어진 성형품을 사용하는 경우에는, 1,1,1-트리클로로에탄을 비롯한 할로겐계 유기용제에 의한 사전처리를 필요로 하지 않고, 직접 프라이머도장 혹은 플라즈마조사처리를 실시하고, 그후 마무리칠 도장을 실시하므로서, 도막의 밀착성이 뛰어나고, 성형품의 외관도 뛰어난 것을 발견하고, 본 발명에 도달하였다.

본 발명에 따라서, (A) 폴리프로필렌, (B) 프로필렌함유량이 15~50중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 20~60, 요오드가가 8~25, 또한 분자량 분포 Mw/Mn이 1.5~4.0인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무, (C) 프로필렌함유율이 15~30중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 15~20의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무, (D) 수산기가(KOH mg/g)가 20 이상의 폴리히드록시폴리올레핀, 및 (E) 무기충전제로 이루어지고, 각 성분이 하기(1)~(4)에서 표시되는 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지조성물이 제공된

다 :

$$10 \leq \frac{(B)+(C)}{(A)+(B)+(C)} \leq 60 (\text{중량\%}) \quad (1)$$

$$1 \leq \frac{(C)}{(B)+(C)} \leq 50 (\text{중량\%}) \quad (2)$$

$$0.5 \leq \frac{(D)}{(A)+(B)+(C)+(D)} \leq 10 (\text{중량\%}) \quad (3)$$

$$0 \leq \frac{(E)}{(A)+(B)+(C)+(D)} \leq 40 (\text{중량\%}) \quad (4)$$

또 본 발명에 따라서, 상기의 폴리프로필렌 수지조성물을 성형하고, 얻게 되는 성형물의 표면에, 할로겐계 유기용제에 의한 사전처리를 실시하는 일없이, 프라이머도장, 혹은 플라즈마처리등을 실시하고, 그후 마무리칠 도장을 실시하므로서 이루어지는 도장방법이 제공된다.

또 본 발명에 따라서, 상기의 폴리프로필렌 수지조성물을 사용한 성형물을 상기의 방법으로 도장해서 얻게 되는 도장성형물이 제공된다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명에 있어서 사용되는 (A)성분의 폴리프로필렌은, 결정성 폴리프로필렌이면, 프로필렌의 단독중합체, 프로필렌과 에틸렌 및/또는 α-올레핀과이 랜덤 혹은 블록공중합체의 어느것이라도 상관없다. 여기서의 α-올레핀은, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1등이고, 이들의 1종 혹은 2종 이상을 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 바람직하게는 프로필렌과 에틸렌과의 블록공중합체가 사용되고, 예를들면 에틸렌 함유율이 5~25중량%이고, 또한 멜트인덱스(MI)가 1~100g/10min(ASTM D-1238, 230℃)인 것이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명에 있어서 사용되는 (B) 성분의 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무(이하 EPDM로 약칭)는, 프로필렌 함유율이 15~50중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 20~60, 요오드가가 8~25, 또한 분자량 분포 Mw/Mn이 1.5~4.0일 것이 필요하다. 상기의 EPDM에 있어서의 디엔성분으로서는, 에틸리덴노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔등을 사용할 수 있다.

상기의 EPDM에 있어서, 프로필렌 함유율이 15중량% 미만의 경우는 도막의 밀착성이 불량하게 되고, 50중량%를 초과하면 EPDM의 생산성이 나빠지기 때문에, 어느것이나 바람직하지 않다. 또 EPDM의 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 20 미만일 경우는 얻게 되는 조성물의 내충격성이 불량하게 되므로 바람직하지 않다.

또 60을 초과하면 도막의 밀착성이 불량하게 되므로 바람직하지 않다. EPDM의 요오드가가 8 미만의 경우는, 도막의 밀착성이 불량하게 되고, 25를 초과하면 EPDM의 생산성이 나빠지기 때문에, 어느것이나 바람직하지 않다. EPDM의 분자량분포 Mw/Mn이 1.5 미만의 것은 제조가 곤란하다. Mw/Mn이 4.0을 초과하면 도막의 밀착성이 불량하게 될 뿐아니라, 성형품 표면의 외관이 불량하게 되므로 바람직하지 않다. 상기 Mw/Mn은 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정한다.

본 발명에 있어서 사용되는 (C)성분의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무(이하 EPDM로 약칭함.)는, 프로필렌 함유율 15~35중량% 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 15~25일 것이 필요하다. 프로필렌함유율이 이들의 상한범위를 벗어나는 경우는, 도장성의 개량 효과가 불충분하고, 하한범위를 벗어난 경우는, 얻게 되는 조성물의 내충격성이 불량하게 되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서 사용되는 (D)성분의 폴리히드록시 폴리올레핀은, 분자말단에 수산기를 가진 분자량이 1000~5000의 저분자량 폴리올레핀이고, 예를들면 공역디엔 모노머를 공지의 방법, 예를들면 래디칼 중합법, 아니온중합법등에 의해 제조된 폴리머를 수소첨가하므로서 얻게 된다. 시판품으로서는, 예를들면 일본국 미쯔비시 가세이(주)제품의 상품명 폴리테르 H를 들 수 있다. 본 발명에 있어서 사용되는 폴리히드록시 폴리올레핀은, 수산기가(KOH mg/g)가 20 이상의 것이다. 수산기가가 20 미만의 경우는 도막의 밀착성이 불량하게 되어 바람직하지 않다.

상기 수지조성물에 있어서는, (B)+(C)성분의 함유율이 (A)+(B)+(C)성분의 합계중량기준으로 10~60중량%, 바람직하게는 20~45중량%일 것이 필요하다. (B)+(C)성분의 함유율이 10중량% 미만의 경우는, 얻게 되는 성형품의 내충격성, 도장성이 저하되므로 바람직하지 않다. 또 60중량%를 초과하면 강성이 저하되므로 바람직하지 않다.

상기의 수지조성물에 있어서는 (C)성분의 함유율이 (B)+(C)성분의 합계중량기준으로 1~50중량%, 바람직하게는 3~40중량%일 것이 필요하다. (C)성분의 함유율이 1중량% 미만의 경우 게이트부 부근의 도막의 경사바둑판 눈금밀착성이 불량하게 되고, 50중량%를 초과하면 도막의 내용제성이 불량하게 되어, 각각 바람직하지 않다.

상기 수지조성물에 있어서는, (D)성분의 함유율이 (A)+(B)+(C)+(D)성분의 합계중량기준으로 0.5~10중량%, 바람직하게는 1~5중량%일 것이 필요하다. (D)성분의 함유율이 0.5중량% 미만의 경우는, 얻

게 되는 성형품의 도장성(내용제성)이 저하되므로 바람직하지 않다. 또 10중량%를 초과하면 수지조성물의 원가가 상승될 뿐이고, 반대로 도장성이 저하해서 바람직하지 않다.

본 발명에서는 또 (E)성분으로서 무기충전제를 사용할 수 있다. 무기충전제로서는, 예를들면 산화칼슘, 산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 규산마그네슘, 황산칼슘, 탄산칼슘, 황산바륨, 아황산칼슘, 활석, 점토, 유리, 운모, 염기성 탄산마그네슘, 백운석, 월라스토나이트, 또는 티탄산칼륨, 황산마그네슘등의 워스커를 들 수 있으나, 충격강도와 강성의 밸런스를 고려한 경우에는, 특히 탄산칼슘, 황산바륨, 활석의 사용이 바람직하다. 본 발명에 있어서 사용하는 무기충전제는, 얻게 되는 조성물의 내충격성을 고려하면, 평균입자 직경이 5㎛ 이하일 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 무기충전제(E)는, (A)+(B)+(C)+(D)의 합계 100중량부에 대해서, 0~40중량부(즉 0~40중량%), 바람직하게는 0~30중량%의 비율로 배합할 수 있다. 무기충전제의 배합비율이 40중량%를 초과하면, 내충격성이 저하되고, 특히 수지속의 무기충전제가 흡습해서 도장된 성형품의 내수성, 내습성이 저하되는 성형품(수지층과 도장층 사이에 블리스터가 생긴다)이 되므로 바람직하지 않다.

또, 상기 무기충전제는, 표면처리된 것이라도 좋고, 그 표면처리방법으로서는, 예를들면 실란계, 티타네이트계의 각종 커플링제, 고급지방산계, 불포화유기산계의 표면처리제로 행할 수 있다. 이와같은 표면처리를 실시하면, 본 발명 효과외에, 혼련성, 성형가공성, 자동탭강도, 웰드강도등의 물성을 향상시키는데 유효하다.

본 발명에서는, 이상의 (A)~(E)성분외에, 본 발명의 효과를 현저하게 손상하지 않을 정도의 범위 양으로, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형상저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-프로필렌고무, 에틸렌-부텐고무, 물첨가 스티렌-부타디엔고무, 물첨가 스티렌-이소프렌고무등의 수지의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수가 있다.

또, 필요에 따라서 올레핀계 중합체에 일반적으로 사용되고 있는 산화방지제, 열안정제, 자외선흡수제, 난연제, 핵제, 가공성개량제, 활제, 대전방지제 및 안료등의 첨가제를 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리프로필렌 수지조성물은, 당업계에서 일반적으로 사용되고 있는, 예를들면 헨셀믹서등을 사용해서 혼합을 행한후, 단축압출기, 2축압출기, 로울, 밴버리믹서등을 사용해서 혼련을 행하고, 펠릿화해서 제조된다.

이와같이 해서 얻게 되는 수지조성물은, 통상 사용되는 사출성형법, 압출성형법, 및 압축성형법등의 성형법에 의해 소정의 성형품으로 성형할 수 있다.

본 발명의 도장방법은 폴리프로필렌 수지조성물을 성형하고, 얻게된 성형물의 표면에, 할로겐계 유기용제에 의한 사전처리를 실시하는 일없이, 프라이머 도장 혹은 플라즈마조사처리등을 행하고, 그후 마무리칠 도장을 실시하는 공정으로 이루어진다. 이 도장방법에 있어서는, 필요에 따라서 할로겐계 유기용제이외의 용제에 의한 탈지세정을 실시할 수가 있다. 여기서의 할로겐계 유기용제이외의 용제란, 이소프로필알코올등의 저급알코올, 계면활성제 함유알칼리성 또는 산성수용액을 들 수 있다.

본 발명의 도장방법에 있어서 밑칠용 프라이머로서는, 예를들면 시판되고 있는 폴리프로필렌용의 아크릴-염소화 폴리프로필렌계의 프라이머를 사용할 수 있다. 사양에 따라 프라이머를 조제한 후, 예를들면 막두께 10㎛정도가 되도록 도장한다.

본 발명의 도장방법에 있어서 마무리칠 도료로서는, 2액형의 우레탄도료, 1액형의 알키드-메라인도료, 1액형의 아크릴도료를 비롯 여러가지 종류의 도료를 사용할 수 있으나, 특히 저온(예를들면 80℃) 경화형의 우레탄도료에 의해서 도장한 성형품의 내가소홀성, 및 경사바둑판 눈금에 의한 밀착성의 향상에 대해서, 본발명의 수지조성물의 효과가 현저하다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하나, 이들의 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

수지조성물에 사용한 각 성분의 내용을 다음에 기재한다.

PP-A : 결정성 에틸렌-프로필렌 블록공중합체(에틸렌 함유율 8.5중량%, MI(230℃) 20g/10분)

PP-B : 결정성 에틸렌-프로필렌 랜덤공중합체(에틸렌 함유율 4.0중량%, MI(230℃) 15g/10분)

EPDM-A : 프로필렌 함유율이 40중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 39, 디엔성분이 에틸리덴 노르보르넨이고, 요오드가가 13, 분자량분포 Mw/Mn이 2.5인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EPDM-B : 프로필렌 함유율이 20중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 35, 디엔성분이 에틸리덴 노르보르넨이고, 요오드가가 16, 분자량분포 Mw/Mn이 2.0인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EPDM-C : 프로필렌 함유율이 43중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 47, 디엔성분이 에틸리덴 노르보르넨이고, 요오드가가 6, 분자량분포 Mw/Mn이 2.1인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EPDM-D : 프로필렌 함유율이 28중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 88, 디엔성분이 에틸리덴 노르보르넨이고, 요오드가가 15, 분자량분포 Mw/Mn이 2.4인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EPDM-E : 프로필렌 함유율이 43중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 42, 디엔성분이 에틸리덴 노르보르넨이고, 요오드가가 15, 분자량분포 Mw/Mn이 5.0인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EPDM-F : 프로필렌 함유율이 19중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 24, 디엔성분이 디시클로펜타디엔이고, 요오드가가 20, 분자량분포 Mw/Mn이 5.5인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무.

EpM-A : 프로필렌 함유율이 22중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 19의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무.

EpM-B : 프로필렌 함유율이 26중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 24의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무.

EpM-C : 프로필렌 함유율이 50중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 27의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무.

폴리히드록시 폴리올레핀 : 일본국 미쯔비시가세이(주)제품 상품명 폴리테르 H(100℃의 용융점도가 14poise, 수산기가=45mg KOH/mg)

활석 : 평균입자직경 2㎛

[실시예 1~10, 비교예 1~12]

표 1 및 표 2에 표시한 비율로, 상기 각 원료를 헨셀믹서로 혼합후, 210℃로 설정된 2축 압출기에 의해서 용융혼련하고, 펠릿화해서 수지조성물을 얻었다. 굽힘탄성율은 ASTM D 790에 따라서 측정하고, 아이조드충격강도(노치부착)는 ASTM D 256에 따르고, 온도 23℃ 및 -40℃에 있어서 측정하였다.

또 도막밀착시험에 사용하는 시험조각은 다음과 같이해서 작성하였다 : 사출성형에 의한 시험조작(80×240㎜, 두께 3㎜)에 프라이머(일본국 니혼비 케미컬사 제품, 상품명 : RB-150)를 막두께 10㎛이 되도록 도포하고, 80℃에서 40분 건조한 후, 그 프라이머면에 우레탄계 도료메탈리크(일본국 니혼비 케미컬사 제품, 상품명 : R-212) 및 우레탄계 도료클리어(일본국 니혼비 케미컬사 제품, 상품명 : R-213)을 일본국 니혼비 케미컬사의 지정사양에 의거해서 조제하고, 막두께가 각각 20㎛ 및 3.0㎛이 되도록 도포하고, 80℃에서 30분 건조하고, 그후 실온에서 48시간 방치해서 시험조각을 얻었다. 얻게 된 도장품의 도막면에 1㎜간격으로 십자형으로 바둑판 눈금을 10×10의 100개 새기고, 이 바둑판 눈금에 지압으로 완전히 밀착시킨 셀로판테이프를 각도 45℃에서 급격히 벗겼다. 이 조작을 2회 반복한 후, 나머지 도막의 바둑판 눈금의 비율을 구하였다(정바둑판 눈금 테스트). 또 따로 게이트부의 도막면에 1㎜ 간격으로 ×자형으로 바둑판 눈금을 10×10의 100개 새기고, 상기 방법과 동일한 테스트를 행하였다(경사 바둑판 눈금 테스트).

또 내가솔린성, 내가소홀성 시험을 위해서, 상기 도장품으로부터 동일단면이 나오도록 80×30㎜크기로 절단한 시료를 23℃의 가솔린 및 가소홀(에틸알코올을 10용량% 함유한 가솔린)속에 침지하고, 도막에 이상(박리팽창, 주름등)이 인정될 때까지의 시간을 측정하였다.

결과를 표 1 및 표 2에 표시한다. 또한, 참고예에 있어서의 1,1,1-트리클로로에탄 증기세정은, 성형품을 1,1,1-트리클로로에탄 포화증기속에 30초간 노출시키므로서 행하였다. 그후, 건조해서 프라이머의 도포공정으로 옮기고, 이하 상기와 동일한 조작을 행하였다.

[실시예 11]

실시예 1에 사용한 수지조성물을, 사출성형기(클램핑압력 2500톤)로 두께가 4㎜ 길이가 1500㎜, 폭이 350㎜의 범바를 성형하였다. 그 범바에 대해서 실시예 1과 마찬가지의 도장을 실시한 후, 실시예 1과 동일한 도막밀착성의 평가를 행하였다. 바둑판 눈금시험에서의 도막의 박리는 인정되지 않고, 또 내가솔린성, 내가소홀성의 시험도 60분에서 도막의 이상이 인정되지 않고, 양호한 결과를 표시하였다.

[산업상의 이용가능성]

본 발명의 폴리프로필렌 수지조성물은, 할로겐계 유기용제에 의한 성형품의 표면의 세정처리를 실시하지 않고 프라이머도장을 실시하는 것만으로 마무리칠 도료의 밀착성이 양호하고, 또한 내가솔린성, 내가소홀성도 양호한 도장된 성형품을 제공할 수 있고, 또 성형품 표면의 외관도 양호하고, 그 산업상의 이용가치는 높다. 대표적인 용도로서, 범바등의 자동차 외장부품을 들 수 있다.

[표 1]

		실시예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PP-A		67	67	50	67	68		77	67	67	67
PP-B							57				
EPDM-A		25.5		40.5	25.5	24.5		17.5	28.5	18.5	25.5
EPDM-B			20.5				30				
EPDM-C											
EPDM-D											
EPDM-E											
EPDM-F											
EPM-A		5	10	7.5	5	6	10	3	2	12	
EPM-B											5
EPM-C											
폴리히드록시폴리올레핀		2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	3	2.5	2.5	2.5	2.5
활석		7	7	-	20	7	5	5	7	7	7
1,1,1-트리클로로에탄 탈지공정		무	무	무	무	무	무	무	무	무	무
굽힘탄성율(Kg/cm²)		10,300	10,500	4,900	14,500	9,800	6,100	11,500	10,000	10,700	10,000
아이조드충격강도 (Kg·cm/cm)	23℃	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴
	-40℃	12.0	9.6	불파괴	7.0	12.2	8.5	6.0	12.2	6.8	12.2
바둑판눈금시험 (잔존율%)	정바둑판눈금	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	경사바둑판눈금	90	100	100	88	92	100	80	83	100	84
내가솔린성(분)		>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60
내가소홀성(분)		>60	>60	>60	>60	>60	>60	55	>60	>60	>60
성형품외관		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

어느것이나 다음 안정제를 배합 (a) 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 0.05중량부

(b)스테아르산칼슘 0.1 중량부

(c)테르라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탈 0.1중량부

(d)비스-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐세바게이트 0.3중량부

표에 있어서 (A) ~ (E) 성분의 단위는 (A) + (B) + (C) + (D) 의 함계중량을 기준으로 한 중량 % 이다.

[표 2]

		참고예	비교예											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PP-A		67	67	67	67	67	67	69	67		90	67	67	67
PP-B										55				
EPDM-A		25.5						31	32.7		8	30.5	25.5	10
EPDM-B														
EPDM-C			25.5											
EPDM-D				25.5										
EPDM-E					25.5									
EPDM-F						25.5								
EPM-A		5	5	5	5	5	30.5			45				15.5
EPM-B														
EPM-C													5	
폴리비드록시폴리올레핀		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	0.3	3	2	2.5	2.5	2.5
황서		7	7	7	7	7	7	7	7	5	-	7	7	7
1,1,1-트리클로로에탄 탈지공정		무	무	무	무	무	무	무	무	무	무	무	무	무
굽힘탄성율(Kg/cnf)		10,300	10,700	10,700	10,500	10,800	11,000	10,500	10,400	5,800	13,000	10,000	9,600	10,700
아이조드충격강도 (Kg·cm/cm)	23℃	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	불파괴	13.0	불파괴	불파괴	불파괴
	-40℃	12.0	11.8	12.2	12.4	9.1	4.5	12.1	13.5	11.8	4.0	12.1	12.5	6.2
바둑판눈금시험 (잔존율%)	정바둑판눈금	100	100	0	100	100	100	100	100	100	65	100	100	100
	경사바둑판눈금	100	78	0	88	92	100	55	60	100	22	58	60	100
내가솔린성(분)		>60	50	10	55	>60	30	>60	>60	35	12	>60	>60	>60
내가소롤성(분)		>60	15	2	25	50	10	20	23	12	3	>60	>60	38
성형품외관		양호	양호	불량	불량	불량	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

어느것이나 다음 안정제를 배합 (a) 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 0.05중량부

(b)스테아르산칼슘 0.1 중량부

(c)테르라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탈 0.1중량부

(d)비스-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐세바게이트 0.3중량부

표에 있어서 (A) ~ (E) 성분의 단위는 (A) + (B) + (C) + (D) 의 함계중량을 기준으로 한 중량 % 이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 폴리프로필렌 ; (B) 프로필렌 함유율이 15~50중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 20~60 요오드가 8~25, 또한 분자량 분포 Mw/Mn이 1.5~4.0인 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체고무 ; 프로필렌함유율이 15~35중량%, 무우니점도 ML_{1+4}(100℃)가 15~25의 에틸렌-프로필렌 공중합체고무 ; (D) 수신기가(KOH mg/g)가 20 이상의 폴리히드록시 폴리올레핀 ; 및 (E) 무기층전제로 이루어지고, 성분이 하기 (1)~(4)로 표시되는 비율로 함유되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지조성물 ;

$$10 \leqq \frac{(B)+(C)}{(A)+(B)+(C)} \leqq 60 (중량\%) \quad (1)$$

$$1 \leqq \frac{(C)}{(B)+(C)} \leqq 50 (중량\%) \quad (2)$$

$$0.5 \leqq \frac{(D)}{(A)+(B)+(C)+(D)} \leqq 10 (중량\%) \quad (3)$$

$$0 \leqq \frac{(E)}{(A)+(B)+(C)+(D)} \leqq 40 (중량\%) \quad (4)$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기식 (1)으로 표시되는 각 성분의 비율이 다음식

$$20 \leqq \frac{(B)+(C)}{(A)+(B)+(C)} \leqq 45 (중량\%)$$

의 범위내에서 있는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기식 (2)으로 표시되는 각 성분의 비율이 다음식

$$3 \leq \frac{(C)}{(B)+(C)} \leq 40 (\text{중량\%})$$

의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지조성물.

청구항 4

청구범위 제 1 항 기재의 폴리프로필렌 수지조성물을 성형하고, 얻게 되는 성형물의 표면에 할로유기용제에 의한 세정처리를 실시하는 일없이, 프라이머도장, 혹은 플라즈마처리등을 실시하고, 그후 리칠도장을 실시하는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지조성물을 사용하는 성형물의 도장방법.

청구항 5

상기 폴리프로필렌 수지조성물을 사용한 성형물을 청구범위 제 4 항 기재의 방법에 의해 도장해서 되는 것을 특징으로 하는 도장성형물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 성형물이 자동차 외장부품인 것을 특징으로 하는 도장성형물.