



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년04월09일
 (11) 등록번호 10-0951769
 (24) 등록일자 2010년03월31일

(51) Int. Cl.

C09D 123/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0096428

(22) 출원일자 2009년10월09일

심사청구일자 2009년10월09일

(56) 선행기술조사문헌

JP15041074 A*

JP2005194481 A

KR100791734 B1

KR1020050121558 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 쟈캠

울산 중구 다운동 411번지 울산정밀화학센터 416호

신용우

울산 중구 태화동 849-5

(72) 발명자

신용우

울산 중구 태화동 849-5

(74) 대리인

김성현

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 정기주

(54) 도료용 수지 조성물 및 상기 조성물로부터 제조된 수지 성형품

(57) 요약

중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 고분자량 폴리프로필렌계 수지(A) 35 ~ 65 중량%; 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 저분자량 폴리프로필렌계 수지(B) 30 ~ 60 중량%; 및 중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지(C) 0.1 ~ 5.0 중량%를 포함하는 도료용 수지 조성물을 개시한다.

[수학적 1]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다. 본 발명에 따른 도료용 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리프로필렌 기재의 방전처리나 화염처리, 산처리와 같은 복잡한 공정을 거치지 않고 또한 염소를 함유하지 않고도 스프레이 도장이 가능하며, 내스크레치성, 접착성이 우수하고, 태그성을 가지지 않는 우수한 효과가 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 고분자량 폴리프로필렌계 수지(A) 35 ~ 65 중량%;

중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 저분자량 폴리프로필렌계 수지(B) 30 ~ 60 중량%; 및

중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지(C) 0.1 ~ 5.0 중량%를 포함하는 도료용 수지 조성물.

[수학적 1]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자량 폴리프로필렌계 수지(A)의 분자량 분포(Mw/Mn)가 5 이하인 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자량 폴리프로필렌 수지(A) 및 저분자량 폴리프로필렌 수지(B) 각각은 이중 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 20몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지(C)는 이중 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 5 몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 이중 단량체는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 조성물이 라디칼 개시제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 피옥시케탈, 디알킬피옥사이드, 디아실피옥사이드, 피옥시에스테르, 및 하이드로피옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 프로필렌 수지에 포함된 카르복실기 또는 무수산기 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 조성물이 물 및 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 도료용 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물에 물 및 유기용제 중 하나 이상의 분산용매를 포함하는 도료.

청구항 11

제10항에서 상기 분산용매는 염기성 물질인 것을 특징으로 하는 도료.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 도료용 수지 조성물로부터 이루어지는 층을 기재에 적층하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 도료용 수지 조성물을 이용하여 제조된 도료 성형품.

청구항 14

중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학식 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 폴리프로필렌계 수지로서,

상기 수지는 이종 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 20몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지.

[수학식 1]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

청구항 15

삭제

청구항 16

중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학식 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 폴리프로필렌계 수지로서,

상기 수지는 이종 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 5몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지.

[수학식 1]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

청구항 17

삭제

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 이종 단량체는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지.

청구항 19

삭제

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 이종 단량체는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 도료용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 이들 수지 조성물로부터 제조된 수지 성형품에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 도료용 폴리프로필렌 수지 조성물, 상기 수지 조성물로부터 제조된 도료, 상기 도료로부터 형성된 적층체, 및 상기 조성물로부터 제조된 수지 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리프로필렌 수지는 가격이 저렴하며 성형성, 내약품성, 가공 성형성, 내수성, 열특성 등의 특성으로 시트나 필름, 자동차 내외장재, 각종 성형체 등의 범용 수지로서 이용되어지고 있다.

[0003] 그러나 폴리프로필렌 수지는 결정성이 높고, 표면 에너지가 낮으며 비극성이기 때문에 아크릴 수지나 우레탄 수지, 삭산 비닐수지 등의 극성을 가지는 수지나 도료 등과의 친화성이 거의 없으므로 이종의 수지나 도료를 이용한 도장이나 접착, 인쇄 등이 곤란하다는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로는 (1) 기재의 개량: 기재표면을 방전처리나 화염처리, 산처리등과 같은 전처리방법으로 기재표면에 극성기의 도입, (2) 염소화 수지의 사용: 기재와 비슷한 구조나 기재와 상용성이 높은 폴리프로필렌계 수지에 염소를 주입하여 용해성과 극성을 부여한 수지, (3) 저분자 고무상 폴리프로필렌의 사용: 기재와 비슷한 구조나 기재와 상용성이 높은 저분자량 가용성 폴리프로필렌계 수지에 말레인산이나 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등과 같은 불포화 카르복실산 등을 그래프트시켜 극성을 부여한 산변형 수지를 사용하여 도장을 실시하고 있다. 실제로는 (1) 방법만으로는 접착력이 부족하기 때문에 상기 (2)와 (3) 방법을 동시에 이용하는 경우가 많다.

[0005] 그러나, 상기의 도장방법 (1)은 전처리 과정은 공정을 복잡하게 하며 설비, 에너지의 과다사용, 생산성 저하 등의 문제를 유발시키고 있으며, (2)의 염소화 수지는 이소택틱연쇄의 몰분율 L값이 거의 1인 고강도의 폴리프로필렌계의 수지를 극성과 용해성 부여를 위하여 염소를 주입한 수지로서 1960년대 이후 장기간에 걸쳐 사용되어져 왔으나, 염소의 존재로 인한 사용자나 작업자, 환경 악영향을 끼치고 있으며, 도장품의 열안정성이나 내후성을 저하시키며, 도장품의 폐기시에는 환경호르몬을 발생시킨다는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 또한 방법 (3)은 방법(2)에서의 염소를 제거한 기술로서, 염소를 제거하였다는 장점은 있으나 고무상의 저분자량 폴리올레핀 수지는 내스크레치성 및 접착력을 저하시키며, 태그성의 발생으로 도장체의 불순물 부착 등의 문제를 발생시킨다. 또한, 내스크레치성 및 태그성의 개량을 위하여 결정성이 높은 수지나 고분자량 수지의 이용은 도료의 안정성과 스프레이성의 저하, 결정화 속도를 지연시켜 도장체의 표면이 거칠어지거나 티 등의 발생으로 스프레이기의 막힘 현상과 같은 문제를 발생시킨다. 태그성을 억제하는 방법으로는 유무기의 핵제를 사용하는 방법이 있으나 핵제의 사용은 공정을 복잡하게 하고, 형성된 도막의 투명성을 저하시키며, 핵제의 표면석출 등의 문제점을 발생시키고 있다.

[0007] 따라서 시장에서는 염소나 핵제를 함유하지 않고 내스크레치성 및 부착성이 높으며, 태그성을 발생시키지 않고 스프레이기를 통해 도장 가능한 수지 조성물이 요망되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 폴리올레핀수지 등의 비극성기재, 특히 폴리프로필렌 기재에 대한

부착성 및 내스크레치성, 스프레이성이 우수하고 테그성이 낮으며 도장표면의 결정화 속도가 빠른 도료용 폴리프로필렌계 수지 조성물 및 상기 수지 조성물로부터 제조된 수지 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0010] 중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 고분자량 폴리프로필렌계 수지(A) 35 ~ 65 중량%;
- [0011] 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 저분자량 폴리프로필렌계 수지(B) 30 ~ 60 중량%; 및
- [0012] 중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지(C) 0.1 ~ 5.0 중량%를 포함하는 도료용 수지 조성물을 제공한다.

수학식 1

[0013]
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

[0014] 여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

[0015] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 상기 도료용 수지 조성물을 이용하여 제조된 도료 성형품을 제공한다.

[0016] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 폴리프로필렌계 수지를 제공한다.

[0017] [수학식 1]

[0018]
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

[0019] 여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

[0020] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 폴리프로필렌계 수지를 제공한다.

[0021] [수학식 1]

[0022]
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

[0023] 여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

[0024] 본 발명의 다른 일 태양에 따르면, 중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 폴리프로필렌계 수지를 제공한다.

[0025] [수학식 1]

[0026]
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

[0027] 여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의

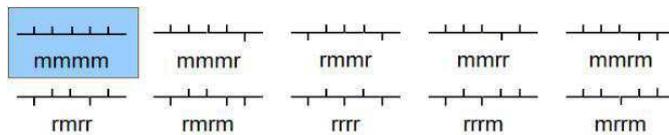
융해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 몰분율이다.

효과

[0028] 본 발명에 따른 도료용 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리프로필렌 기재의 방전처리나 화염처리, 산처리와 같은 복잡한 공정을 거치지 않고 또한 염소를 함유하지 않고도 스프레이 도장이 가능하며, 내스크레치성, 접착성이 우수하고, 태그성을 가지지 않는 우수한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0029] 일반적으로 폴리프로필렌계 수지를 이용한 도료용 재료는 올레핀 제조용 촉매, 촉매의 특성을 이용한 이중결합의 수나 수지 1차 구조의 말단상태, 용융점도(MFR), 1차 구조의 결정성을 나타내는 메소펜타드분율[mmmm], 수지의 용매 추출시의 용해 정도, 분자량 분포, 이중 단량체와의 공중합정도, 기타 극성수지와와의 공중합이나 물성 등으로 권리화되고 있다. 그러나 기재인 폴리프로필렌 수지와의 접착력을 위한 필수성분인 도료용 폴리프로필렌계 수지의 특성을 나타내지 못하고 있다. 메소펜타드분율[mmmm]은 폴리프로필렌의 결정성이나 도장성 및 기타 물성을 나타내는 척도로 종종 사용되고 있다.



[0030] 폴리프로필렌계 수지의 펜타드분율은 5개의 인접하는 메틸기의 위치에 따라 변화하는 ^{13}C -NMR의 스펙트럼을 %로 나타낸 것으로 메소펜타드분율 [mmmm]은 수지의 결정성을 나타내는 척도로 사용하고 있으며, 메소펜타드분율 [mmmm]이 높으면 고결정성으로 기재 접착성은 높아지나 유동성을 저하시키는 경향이 있으며, 메소펜타드분율 [mmmm]이 낮으면 저결정성으로 유동성은 향상되나 접착력이 저하되며, 태그성을 유발시키는 경향은 있으나 메소펜타드 분율[mmmm]이 폴리프로필렌계 수지의 결정성을 나타내는 절대적인 척도는 아니다.

[0032] Collette 교수 연구팀은 폴리프로필렌이 결정성을 가지기 위해서는 이소택틱의 모노머 연쇄가 적어도 14 내지 18개 필요하다고 발표하였다(Macromolecules, Vol. 22, No.10, 1989). 따라서, 이소택틱의 모노머 연쇄분율 [mmmm]은 폴리머의 입체규칙성을 짐작하는 파라미터로써 사용하고 있지만 결정성을 판단하기에는 불완전한 파라미터이다. 왜냐하면 이소택틱의 모노머 연쇄분율[mmmm] 표현되는 5개 이소택틱연쇄가 아무리 많아도 이들이 연속하지 않으면 결정성을 가지지 못하며, 폴리프로필렌기재와의 상용성이 저하되고, 공결정을 형성하기 어려우므로 접착력이 약하게 된다. 메소펜타드분율이 90% 이상인 고결정성 수지는 그 편차가 적으나, 메소펜타드분율이 낮으면 낮을수록 편차가 커지게 되어 도료용 폴리프로필렌계 수지의 설계에는 적합하지 않게 된다.

[0033] 도료용 폴리프로필렌계 수지의 경우 수지의 용해도나 각종 물성의 척도로서 ^{13}C -NMR에서 얻어지는 메소펜타드분율[mmmm]을 주로 이용하는 경우 많으며, 경우에 따라서는 프로필렌 중합시 촉매의 특성에서 나타나는 이중결합 수 등을 척도로 사용하고 있으나, 이는 도료용 재료의 수지 설계의 척도로는 적합하지 않다고 할 수 있다.

[0034] 수학적 1은 응고점강하의 식을 변형한 식으로서, L 은 통상 용액 중의 용매의 몰분율을 나타낸다. 이소택틱 폴리프로필렌은 반결정성 수지로 결정부(이소택틱)와 비결정부(어택틱)가 혼재하는 수지이다. 이소택틱 폴리프로필렌계 수지는 비결정성의 어택틱연쇄가 결정성 이소택틱연쇄 중에 혼합되어 있다고 상정할 수 있으며, 폴리프로필렌계 수지의 경우는 고분자연쇄 구조 중 이중의 단량체 부분은 어택틱으로 폴리프로필렌의 연쇄부분은 이소택틱으로 결정성을 가졌다고 상정할 수 있다.

[0035] 스테레오블럭 폴리프로필렌이나 폴리프로필렌계 수지의 어택틱연쇄를 용질로, 이소택틱연쇄를 용매로 생각하면, 결정이 완전하게 용해하고 있는 시료의 용점에 있어서 용매의 몰분율은, 다시 말해 스테레오블럭 폴리프로필렌이나 수지의 이소택틱연쇄의 몰분율을 나타내게 된다. 따라서, $L=1.0$ 이면 그 폴리프로필렌은 완전한 이소택틱 폴리프로필렌이고, L 이 1.0에 근접할수록 결정성이 높은 이소택틱연쇄를 많이 함유하는 스테레오블럭 폴리프로필렌이 되며, 0에 가까워지면 고무상에 가까운 폴리프로필렌계 수지가 된다. 본 발명에서는 식 중의 L 을 「이소택틱연쇄의 몰분율」이라고 부른다. 본 발명에서 이소택틱연쇄의 몰분율 L 값은 중합된 각각의 폴리프로필렌계 수지를 산변형(예: 무수말레인산 변형)하기 이전의 값을 나타낸다.

[0036] 본 발명은 (A)성분으로서 이소택틱연쇄의 몰분율 L 값이 0.30 내지 0.70인 고분자량 폴리프로필렌계 수지, (B)성분으로서 이소택틱연쇄의 몰분율 L 값이 0.30내지 0.70인 저분자량 폴리프로필렌계 수지, 및 (C)성분으로서 이

소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지를 산변형하여 얻어진 도료는 기존의 염소화 수지 도료에 비하여 도료 적성이 뛰어났다.

[0037] 본 발명에 따르면, 중량평균 분자량이 100,000 내지 300,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 고분자량 폴리프로필렌계 수지(A) 35 ~ 65 중량%; 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.30 내지 0.70인 저분자량 폴리프로필렌계 수지(B) 30 ~ 60 중량%; 및 중량평균 분자량이 5,000 내지 50,000이며, 수학적 1에서의 이소택틱연쇄 물분율 L값이 0.70 내지 0.75인 고결정성 저분자량 폴리프로필렌계 수지(C) 0.1 ~ 5.0 중량%를 포함하는 도료용 수지 조성물을 제공한다.

[0038] [수학적 1]

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_U} \ln L$$

[0040] 여기서, T_m 은 수지의 용점이며, T_m^0 는 완전결정의 용점, R 은 기체정수, ΔH_U 는 결정가능한 유니트 1 mol 당의 용해엔탈피, L 은 이소택틱연쇄의 물분율이다.

[0041] 본 발명의 도료용 수지 조성물의 구성인 수지 <A>, , <C>에 관하여 설명한다.

[0042] 고분자량 수지 <A>의 중량평균 분자량은 100,000 내지 300,000인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 100,000 미만이면 접착력이 저하되거나 태그성이 발생하여 바람직하지 못하고, 300,000을 초과하면 도료의 안정성이 저하되거나 스프레이성이 저하되어 불균일한 도막을 얻게 되므로 바람직하지 못하다.

[0043] 고분자량 수지 <A>의 함량은 35 ~ 65 중량%인 것이 바람직하다. 수지 <A>의 함량이 35 중량% 미만이면 접착성이나 내스크래치성, 부착성이 저하되며, 65 중량%를 초과하면 스프레이성이나 도료의 안정성이 저하된다. 여기서 함량은 중합된 수지 <A>를 산변형 한 이후 조성물에서 차지하는 함량을 나타내고, 이하에서도 동일하다.

[0044] 저분자량 수지 의 중량평균 분자량은 10,000 내지 50,000인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 10,000 미만이면, 도료의 안정성은 극히 좋아지나, 태그성 발생의 원인이 되며, 도막의 내열성이 저하되어 바람직하지 못하고, 50,000을 초과하는 경우에는 수지 성분 <A>의 함량 증가를 의미하며, 도료의 유동성 저하로 스프레이성이 저하되어 불균일한 도막을 얻게 되어 바람직하지 못하다. 수지 의 용융점도가 낮으면 태그성 발생이나 접착력이 저하되며, 높으면 스프레이성이 저하되어 균일한 도장체를 얻기 힘들다.

[0045] 저분자량 수지 의 함량은 30 ~ 60 중량%인 것이 바람직하다. 저분자량 수지 의 함량이 30 중량% 미만이면 도료의 안정성, 스프레이성이 저하되며, 60 중량%를 초과하면 안정성이나 스프레이성은 양호해지나, 태그성이 발생하며, 도장체의 내열성이나 접착력이 저하된다.

[0046] 저분자량 고결정성 수지 <C>의 함량은 0.1 내지 5.0 중량%인 것이 바람직하다. 저분자량 고결정성 수지 <C>의 함량이 0.1 중량% 미만이면 도장후 도막의 결정화 속도가 저하되어 도장 후의 작은 스트레스로도 박리가 일어나거나 내스크래치성이 저하되며, 5.0 중량%를 초과하면 도료의 안정성이 저하되거나 티 발생의 원인이 되어 바람직하지 못하다.

[0047] 저분자량 고결정성 수지 <C>의 중량평균 분자량은 5,000 내지 50,000이 바람직하다. 중량평균 분자량이 5,000 미만이면 결정화재로서의 충분한 물성을 나타내지 못하며, 50,000을 초과하면 용해가 잘 되지 않거나 티 발생, 도료의 안정성 등이 저하되어 바람직하지 못하다.

[0048] 본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물에서 함유되는 고분자량 폴리프로필렌(A) 및 저분자량 폴리프로필렌(B)는 통상의 프로필렌으로부터 유도되는 구조 단위로만 구성되는 것이 바람직하지만, 20몰% 미만의 이종 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유할 수 있다. 그러나 이종 단량체가 20몰% 이상 함유되면 폴리프로필렌 기재와의 부착성이 저하되거나 각각의 HOMO 수지의 존재로 티 발생이나 안정성이 저하되게 되므로 바람직하지 못하다.

[0049] 본 발명의 고결정성 폴리프로필렌계 수지(C) 또한 프로필렌으로부터 유도되는 구조 단위로만 구성되는 것이 바람직하지만, 5몰% 미만의 이종 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유할 수 있다. 그러나 이종의 단량체가 5몰% 이상 함유되면 표면의 결정화 속도가 저하되어 도장면이 태그성을 갖게 되거나 도막의 결정화 속도가 저하되어 도장 직후의 접착력이 떨어지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0050] 상기의 이종의 단량체는 예를 들면, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐,

1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 등의 α -올레핀, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산부틸 등의 (메타)아크릴산에스테르류, 말레인산디메틸, 말레인산디에틸, 말레인산디부틸 등의 말레인산에스테르류, (메타)아크릴산아미드류, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류, 개미산비닐, 초산비닐, 프로피온산비닐, 피바린산비닐, 버사틱산(versatic acid)비닐 등의 비닐에스테르류 및 비닐에스테르류를 염기성 화합물 등으로 비누화해서 얻어지는 비닐알콜, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴, 스티렌, 치환 스티렌, 할로겐화 비닐류, 할로겐화 비닐리덴류, 일산화탄소, 이산화유황 등이 예시되고, 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서 에틸렌 및 탄소수 4-10개의 α -올레핀이 바람직하며, 이들은 2종 이상 공중합되어 사용할 수 있다.

- [0051] 상기 <A>, , <C> 수치 각각의 물성차이와 특성을 바탕으로 산변형함으로 얻어진 수치 조성물을 최적화함으로써 부착성과 스프레이성이 양호하고 태그성이 없으며 결정화 속도가 빠른 폴리프로필렌 도료용 수치 발명을 완성하였다.
- [0052] 본 발명의 수치 <A>, , <C>는 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 분자량 분포(Mw/Mn)는 5 이하, 바람직하게는 4 이하이다. 분자량 분포(Mw/Mn)가 5를 초과하면 수지의 불균일로 인한 도장체의 티발생이나 스프레이건의 막힘, 도료의 안정성이 저하될 수 있다.
- [0053] 폴리프로필렌 기재 위에 변형 프로필렌계 수지를 도포함으로써 도장력을 부여하기 위해서는 도료용 수지는 결정을 형성할 수 있는 이소택틱연쇄의 몰분율 L을 소유하는 것이 필수 조건이다. 본 발명의 발명자는 모노머 연쇄 분율[mmmm]로는 표현할 수가 없는 결정성을 가질 수 있는 이소택틱연쇄 길이를 도료용 수치로서 사용할 수 있는 폴리프로필렌계 수지를 정확하게 표현할 수 있는 파라미터를 확립하였고, 이를 수학적 식 1에 나타낸 것이다.
- [0054] 수학적 식 1에서 이소택틱연쇄의 몰분율 L은, 시차주사열량측정(DSC)을 하여 얻은 폴리머의 용점을 사용했다. 완전 결정의 용점 T_m^0 , 결정가능한 유니트 1 mol% 당 엔탈피의 ΔH_u 값은 T. M. Madkuor, J. E. Mark, Macromol. Theory Simul., 7, 69(1998)을 참고로 하여 각각 461K, 8.79kJ/mol을 사용하였다.
- [0055] 조성물에서 이종 단량체 함량이 20몰% 이상이거나, 이소택틱연쇄의 몰분율 L이 0.30 이하인 경우에는 스프레이성은 양호하나 접착력 저하, 태그성 발생 등으로 인하여 충분한 성능을 기대할 수 없다. 폴리프로필렌계 수지를 사용하는 이유는, 기재로 이용되고 있는 폴리프로필렌은 수학적 식 1에서의 이소택틱연쇄의 몰분율 L이, 거의 1인 폴리머로서 프로필렌 함량이 높은 폴리프로필렌계 수치 이외에는 상용성이 나쁘기 때문이다.
- [0056] 폴리프로필렌 기재와 폴리프로필렌계 수지를 이용한 도료와의 접착 메카니즘은 도료 도포 후의 열처리, 용매에 의한 기재표면의 침식 등에 의한 기재표면과 도료의 프로필렌 연쇄 간의 공결정(앙카라멜라) 형성이라고 알려져 있다. 이소택틱연쇄의 몰분율 L이 크면 폴리프로필렌 기재와의 접착력은 향상되나 용해성이 나쁘며, 이소택틱연쇄의 몰분율 L이 작으면 용해성은 높으나 접착성이 나쁘며 태크성 내스크레치성 등의 도막 물성도 나쁘게 된다.
- [0057] 일본 공개특허공보 제2003-41074호에 의하면, 이소택틱연쇄의 몰분율 L이 0.76 이상의 고분자량의 스테레오블럭 폴리프로필렌을 몰분율 L이 거의 1에 가까운 폐기 폴리프로필렌과 블렌드한 결과 블렌드물의 기계적 특성이 향상되었다고 개시하고 있다. 이것은 스테레오블럭 폴리프로필렌과 폴리프로필렌의 상용에 의한 것으로 두 폴리머가 가진 이소택틱 연쇄가 공결정을 형성함에 의하여 라멜라의 장주기가 커진 것이라고 해석할 수 있다. 이소택틱연쇄의 몰분율 L값이 0.76 이상의 프로필렌계 수지는 비점이 100℃ 이하의 지방족 용매에는 잘 녹지 않거나, 실온에서의 안정성이 나쁘므로 도료용 수치로의 사용은 곤란하다.
- [0058] 이러한 수치 조성물은 폴리프로필렌 소재에 접착력을 가지지만, 비극성이므로 도료의 분산이나 극성 소재와의 접착력은 가지지 않으므로 극성을 부여하여야 한다. 올레핀 수치로의 극성 부여 방법은 이하와 같은 2가지 공지의 방법이 사용되고 있다.
- [0059] 첫째, 분자 내의 카르복실기 또는 무수산기를 함유하는 불포화화합물과 상기 라디칼 개시제를 용융된 올레핀 수지에 각각 교반하면서 첨가하여 변형하는 방법이다.
- [0060] 둘째, 올레핀 중합체에 유기용매를 첨가하여 분산하거나 용해시켜 카르복실기 또는 무수산기를 함유하는 불포화화합물과 상기 라디칼 개시제를 첨가하여 변형하는 방법이다.
- [0061] 첫째 방법은 산 변형이 불균일하며 고온 반응으로 인한 불규칙한 반응, 가교 반응 등으로 불순물이 많고, 착색, 냄새가 심하여 도료용 제품으로는 적합하지 않다. 본 발명에서의 폴리프로필렌계 수지의 산 변형은 반응이 균일하며, 미반응물의 제거가 용이한 유기용매를 이용하는 둘째 방법을 이용한다.

- [0062] 불포화 카르복실산 단위는 불포화 카르복실산이나 그 무수물에 의해 도입된다. 그 구체예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 무수말레인산, 이타콘산, 무수이타콘산, 아코니트(aconic acid)산, 무수아코니트산, 푸말산, 크로톤산, 시트라콘산, 메사콘산, 알릴숙신산 등, 불포화 디카르복실산의 하프 에스테르, 하프 아미드 등과 같이 분자내(모노머 단위 내)에 1개 이상의 카르복실기 또는 산무수물기를 가지는 화합물을 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀 수지로의 도입이 쉽다는 점에서 무수말레인산, 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하고, 무수말레인산이 보다 바람직하다.
- [0063] 불포화 카르복실산 단위는, 폴리프로필렌 수지 중에 공중합될 수 있고, 그 형태는 한정되는 것이 아니라, 예를 들면 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 등이 될 수 있다. 폴리프로필렌 수지에 도입된 산무수물 단위는, 건조상태에서는 산무수물 구조를 취하기 쉽고, 후술하는 염기성 화합물을 함유하는 수성 매체 중에서는 그 일부 또는 전부가 개환해서 카르복실산 또는 그 염의 구조가 되는 경향이 있다.
- [0064] 불포화 카르복실산 단위를 폴리프로필렌 수지로 도입하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 라디칼 개시제의 존재하에서 폴리프로필렌 수지와 불포화 카르복실산을 폴리프로필렌 수지의 용점 이상으로 가열용융해서 반응시키는 방법이나, 폴리프로필렌 수지를 유기용제에 용해시킨 후, 라디칼 발생제의 존재하에서 가열, 교반해서 반응시키는 방법 등에 의해 폴리프로필렌 수지에 불포화 카르복실산 단위를 그래프트 공중합하는 방법을 예로 들 수 있다.
- [0065] 분자 내에 카르복실기 또는 무수산기를 함유하는 불포화 화합물은 폴리프로필렌계 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 15 중량부를 사용할 수 있다.
- [0066] 라디칼 개시제의 구체적 예는 다음과 같은 것을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시트로 헥산, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)옥탄, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레이트 및 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)등의 퍼옥시케탈 디-t-부틸퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, t-부틸큐밀퍼옥사이드, a,a-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산 및 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥신-3등의 디알킬퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 이소부틸일퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 2,4- 디클로로벤조일퍼옥사이드 및 m-톨루일퍼옥사이드등의 다이실퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸-퍼옥시이소프탈 레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시말레인산, t-부틸 퍼옥시이소프로필카보네이트 및 큐밀 퍼옥시옥테이트 등의 퍼옥시에스테르 및 t-부틸-하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠, 하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸 헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로퍼옥 사이드등의 하이드로퍼옥사이드이다. 또한 예시한 라디칼 개시제를 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 상기 라디칼 개시제는 상기 카르복실기 또는 무수산기 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 30 중량부를 사용한다.
- [0067] 본 발명의 도료용 수지 조성물을 도료로 이용하기 위하여 물 또는 적당한 유기용제를 수지 분산용매로 사용할 수 있다. 바람직하게는 분산용매는 염기성 물질이다.
- [0068] 가능한 유기용제로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올, 시클로헥산올 등의 알콜류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소류, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 초산에틸, 초산-n-프로필, 초산이소프로필, 초산-n-부틸, 초산이소부틸, 초산-sec-부틸, 초산-3-메톡시부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 탄산디에틸, 탄산디메틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체, 또한, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올, 메톡시부탄올, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디아세톤알콜, 아세트초산에틸, 1,2-디메틸글리세린, 1,3-디메틸글리세린, 트리메틸글리세린 등을 예로 들 수 있으며, 이들 유기용제는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0069] 유기용제 중에서도, 수지의 수성화 촉진에 효과가 높다는 점에서 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하고, 이들 중에서도 수산기를 분

자 내에 1개 가지는 유기용제가 보다 바람직하며, 소량의 첨가로 수지를 수성화할 수 있는 점에서 에틸렌글리콜 알킬에테르류가 더욱 바람직하다.

[0070] 본 발명의 도료용 수지 조성물은 계면활성제, 보호 콜로이드 작용을 가지는 화합물, 변성 왁스류, 고산가의 산 변성 화합물, 수용성 고분자, 폴리를 등을 추가로 포함할 수 있다. 또한 본 발명의 도료용 수지 조성물은 필요에 따라 경화제, 레벨링제, 소포제, 팽팽 방지제, 안료 분산제, 자외선 흡수제, 증점제, 내후제, 난연제 등의 각종 물질을 더 포함할 수 있다.

[0071] 계면활성제로는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양성(兩性) 계면활성제, 불소계 계면활성제, 반응성 계면활성제를 예로 들 수 있다.

[0072] 양이온성 계면활성제로는 예를 들면, 4차 암모늄 화합물로서 탄소 원자가 1 내지 약 22개인 지방족기 또는 알킬 사슬에서 탄소 원자가 1 내지 약 22개인 방향족 알콕시, 폴리옥시알킬렌, 알킬아미도, 히드록시알킬, 아릴 또는 알킬아릴기로부터 선택된 반응기와, 할로젠, 아세테이트, 시트레이트, 락테이트, 글리콜레이트, 포스페이트, 니트레이트, 술페이트 및 알킬술페이트로부터 선택된 기들로부터 얻어진 염-형성 음이온이다. 지방족기는 탄소 및 수소 원자에 추가하여, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 아미노기와 같은 다른 기를 함유할 수 있다.

[0073] 음이온성 계면활성제로는 예를 들면, 고급 알콜의 황산에스테르염, 고급 알킬술포산 및 그 염, 올레인산, 스테아린산, 팔티민산 등의 고급카르복실산 및 그 염, 알킬벤젠술포산 및 그 염, 폴리옥시에틸렌알킬설페이트염, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르설페이트염, 비닐술포석시네이트 등을 들 수 있다.

[0074] 비이온성 계면활성제로서는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산에스테르, 에틸렌옥사이드프로필렌옥사이드 블록 공중합체, 폴리옥시에틸렌 지방산아미드, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 등의 폴리옥시에틸렌 구조를 가지는 화합물이나, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르 등의 소르비탄 유도체 등을 들 수 있다.

[0075] 양성 계면활성제로서는 라우릴베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드 등을 들 수 있다. 반응성 계면활성제로서는 알킬프로페닐페놀폴리에틸렌옥사이드 부가물이나 이들의 황산에스테르염, 알릴알킬페놀폴리에틸렌옥사이드 부가물이나 이들의 황산에스테르염, 알릴디알킬페놀폴리에틸렌옥사이드 부가물이나 이들의 황산에스테르염 등의, 반응성 2중결합을 가지는 화합물을 들 수 있다.

[0076] 본 발명의 도료용 수지 조성물을 이용하여 도료를 형성할 있고, 이러한 도료를 폴리프로필렌 기재에 도포하여 적층체를 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 도료는 폴리프로필렌 기재의 방전처리나 화학처리, 산처리와 같은 복잡한 공정을 거치지 않고 또한 염소를 함유하지 않고도 스프레이 도장이 가능하다.

[0077] 본 발명의 도료를 기재에 도포하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그라비아 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 와이어 바 코팅, 립 코팅, 에어 나이프 코팅, 커텐 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅, 브러시 코팅법 등을 채용할 수 있다. 인쇄하는 방법으로는 그라비아 인쇄, 공판 인쇄, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 열전사 인쇄, 잉크젯 인쇄, 스크래치 인쇄, 프리스로 인쇄, 패드 인쇄, 폼 인쇄, 라벨 인쇄 등을 예시할 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 도료의 도포량은 적절하게 조절하여 사용가능하며, 적절히 조절하기 위해서는, 코팅에 사용하는 장치나 그 사용조건을 적절히 선택하는 것에 더해서, 목적으로 하는 도막의 두께에 적합한 농도, 점도로 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0079] 본 발명에 따른 도료의 건조는 특별히 한정되지 않지만, 0 ~ 250℃ 정도의 넓은 온도범위에서 행할 수 있고, 기재의 내열성이 충분히 높지 않을 경우에는 0 ~ 200℃ 정도가 보다 실용적이다. 또한, 건조시간은 건조온도나 도막의 두께 등에도 의존하고, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 5초 ~ 120분의 범위로 할 수 있다. 50 ~ 150℃의 온도이면, 5초 ~ 3분 정도, 실온에서도 30분 ~ 120분 정도로 양호한 도막이 얻어진다. 이와 같이 본 발명의 도료는 비교적 저온에서도 양호한 도막(적층체)을 형성할 수 있다.

[0080] 본 발명의 도료를 이용하여 적층체 및 상기 도료 조성물을 이용하여 제조된 성형품을 제공한다. 본 발명의 도료를 이용함으로써 내스크래치성, 접착성이 우수하고, 태그성을 가지지 않는 우수한 폴리프로필렌계 적층체 및 성형품을 제공할 수 있다.

[0081] 이하, 실시예를 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] **실시예**

[0083] **폴리프로필렌계 수지의 제조**

[0084] 본 실시예에서 사용한 폴리프로필렌계 수지는 이하와 같이 중합하였다. 다양한 분자량을 갖는 폴리프로필렌계 수지를 얻기 위한 중합촉매로는 균일/불균일 촉매의 3종류를 이용하였다. 불균일촉매는 $TiCl_3/AlEt_2Cl$ (E.Albizzati, Macromol. Symp.89.73(1995))와 Shin 등이 하기에 예시한 폴리프로필렌계 수지의 물성 검토를 위하여 사용한 크롬계 촉매를 이용하였다. "Stepwise polymerization of propylene and ethylene with $Cr(acetylacetonate)_3/ MgCl_2$ -ethylbenzoate/ diethylaluminium chloride catalyst system" Yong-Woo Shin, Hisayuki Nakatani, Toshiya Uozumi, Boping Liu, Tsuneji Sano, Koh-hei Nitta, Minoru Terano, Polymer Inter International, 2003, 52, 29-34.

[0085] 메탈로센계 촉매의 제조는 Waymouth들의 방법(G. Coates and R.M. Waymouth, Science, 267, 217(1995), E. Hauptman, R. M. Waymouth and W. J. Ziller, L. Am. Chem. Soc., 117, 11586(1995), M. D. Bruce, G. W. Coates, E. Hauptman, R. M. Waymouth and J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc., 119, 11174(1997))에 따라서 bis(2-phenylindenyl)-zirconium dichloride 및 bis(2-(bis-3,5-trifluoromethylphenyl)indenyl)-zirconium dichloride를 합성하였다.

[0086] 이들 촉매를 이용하여 분자량 제어를 위하여 수소를 도입하거나 중합온도, 모노머 농도를 조절하여 중합조건을 변화시키면서 다수의 폴리프로필렌계 수지를 중합하였다.

[0087] 중합은 질소 치환한 3L의 오토클레이브를 실온(25℃)에서 톨루엔을 0.4L ~ 1L와 유기알루미늄(토소아쿠조제)을 첨가했다. 저분자량 폴리프로필렌의 중합에는 수소를 첨가한 후, 일정량의 프로필렌 가스를 도입한 후 공중합에서는 이중의 모노머를 천천히 첨가하고, 소정의 촉매/외부도너-톨루엔 용액을 첨가하여 소정의 온도로 승온시킨 후 반응시켰다. 1 내지 6 시간 반응시킨 후, 에탄올을 도입하여 중합을 정지하였다. 얻어진 반응물을 에탄올-염산용액 안에 도입하여 생성된 폴리머를 석출시켜 용매와 수지를 분리하여 얻어진 주지를 감압건조기에서 7시간 건조시킴으로써 폴리프로필렌계 수지를 얻었다. 각 폴리프로필렌계 수지를 표 1에 정리하였다.

표 1

[0088]

Run	모노머	촉매	중합온도 (℃)	수소 (MPa)
1	P	Cr	90	0.1
2	P	Cr	70	0.05
3	P	Cr	70	0.01
4	P+E	Cr	70	-
5	P+E	Cr	70	0.03
6	P+B	Cr	70	-
7	P+B	Cr	70	0.03
8	P	Zr	40	-
9	P	Zr	40	0.05
10	P	Zr	40	0.1
11	P+E	Zr	40	-
12	P+E	Zr	40	0.03
13	P+B	Zr	40	-
14	P+B	Zr	40	0.03
15	P	Ti	40	0.15
16	P	Ti	40	-

모노머; P=propylene, E=Ethylene, B=1-Butene.

[0089] 다음으로 폴리프로필렌계 수지에 있어서 메소헨타드분율과 이소택틱연쇄의 몰분율 L을 비교하여, 본 발명의 지표 L의 유효성을 설명한다.

[0090] 본 발명을 위하여 중합한 폴리프로필렌계 수지의 다양한 입체규칙성과 분자량, 용융점도를 갖는 폴리프로필렌 수지에 대하여 그들의 메소헨타드분율[mmmm]과 이소택틱연쇄의 몰분율 L을 비교한 것을 표 2에 나타내었다.

[0091] 분자량 및 분자량분포는 SSC-7700 HT-GPC(셀슈과학주식회사 제조)를 이용하여 얻었다. 측정은 용매에 o-디클로로벤젠, 표준시료에 폴리스티렌을 사용하여 140℃에서 실시하였다.

[0092] 이소택틱연쇄의 물분율 L은 DSC820(METTLER주식회사 제조)을 이용하였고, 측정은 20 ~ 220℃의 범위에서 20℃/min의 승온 속도로 실시하여 얻어진 값을 이용하여 산출하였다.

[0093] 또한, 폴리프로필렌의 메소펜타드분율[mmmm]은 13C-NMR을 측정하여 9개로 분리되어 있는 메틸탄소 영역의 피크로부터 구해진다. 피크의 어사인은 V. Busico, P. Corradini, R. D. Biasio, L. Landeiani, A. L. Maro, Vol.27, 4521-4524(1994)의 기재방법을 토대로 하였다.

표 2

Run	Mw/10 ⁴	Mw/Mn	L값	[mmmm]%
1	1.5	2.3	0.72	49
2	4.5	2.6	0.71	55
3	4.6	2.1	0.77	52
4	23	3.1	0.57	44
5	3.5	3.3	0.42	52
6	18	3.0	0.47	52
7	3.3	3.7	0.45	62
8	36	2.8	0.66	55
9	22	2.9	0.34	49
10	3.3	2.9	0.27	52
11	24	3.6	0.43	32
12	4.3	3.3	0.55	39
13	21	3.1	0.66	41
14	3.6	3.2	0.54	44
15	0.9	3.6	0.73	66
16	12	3.8	0.72	58

[0095] 표 2에서 전체적으로 메소펜타드분율[mmmm]이 높으면 이소택틱연쇄의 물분율 L도 높아지는 경향을 보이는 것 같지만, 그와 같은 경향을 보이지 않는 프로필렌 수지가 존재한다는 것을 알 수 있다. 예를 들면, Run 2의 메소펜타드분율은 55이고, L은 0.71이며, Run 3의 메소펜타드분율은 52이고, L은 0.74로서 Run 2의 메소펜타드분율은 높지만 L값은 낮다는 것을 알 수 있다. 또한 Run 6의 메소펜타드분율은 52이고, L은 0.47이며, Run 7의 메소펜타드분율은 62로 10%나 높지만, L은 0.45로 Run 6보다 낮은 것을 알 수 있다.

[0096]

[0097] **중합된 폴리프로필렌계 수지의 무수말레인산 변형**

[0098] 온도계, 교반봉을 설치하고 자일렌 500g을 주입한 3L 스테인리스 반응기에 표 1의 공중합체 100g을 도입하고, 140℃까지 승온시켜 용해시킨 후, 무수말레인산 15g, 벤조일퍼옥사이드 톨루엔 용액 10g(10wt%)을 3시간에 걸쳐 천천히 적하하고, 다시 3시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 반응용액을 아세톤 2L에 적하시켜 결정화한 후, 3회 세정, 건조하여 산변형 폴리프로필렌계 수지를 얻었다.

[0099] 산변형 수지의 산량 정량은 Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer를 이용하여 투과법으로 측정하였다. Michelson Interferometer를 이용하여 시간지배 스펙트럼인 Interferogram을 얻은 뒤, 이를 Fourier 변환시켜 주파수 지배 스펙트럼을 얻는 방법이다. FT-IR은 기존의 Dispersive IR에 비해 스펙트럼을 얻는 시간과 감도면에서 많은 이점을 가지고 있기 때문에 NMR 등 다른 분광법과 보완적 역할을 하고 있다.

[0100] 각각의 스펙트럼 (Scans:32, resolution: 4cm⁻¹) 측정 결과, 1785cm⁻¹과 1167cm⁻¹에서 각각 말레인산의 카르보닐기 및 폴리프로필렌의 CH₃에 유래한 피크가 검출되었다.

[0101] 얻어진 두 피크의 면적을 각각 산출한 후 문헌을 참고하여 이하의 식을 이용하여 말레인산 변형율에 해당하는 CI(Carbonyl Index)를 산출하였다. 또한, 산변형 폴리에틸렌은 1783cm⁻¹과 1378cm⁻¹에서 각각 말레인산의 카르보닐기 및 폴리에틸렌 주쇄의 말단 CH₃ 유래의 피크가 검출되었으며, 문헌을 참고로 이하의 산출식을 이용하여 산변형율을 산정하였다.

[0102] * 산변형 폴리프로필렌계 수지

$$CI(\text{Carbonyl Index}) = \left(\frac{A_{1785}}{A_{1167}} \right)$$

A_{1785} : 말레인산의 카르보닐 피크면적

A_{1167} : 폴리프로필렌 CH_3 피크면적

[0103]

[0104] 각 산변형 수지의 계산결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0105]

Run	C.I	성분	Run	C.I	성분	Run	C.I	성분
1	2.8	C-1	7	1.8	B-2	13	2.7	A-5
2	2.6	C-2	8	3.3	A-3(비)	14	1.6	B-6
3	2.4	C-3(비)	9	3.1	B-3	15	1.2	C-4
4	2.9	A-1	10	1.7	B-4(비)	16	2.6	C-5(비)
5	1.6	B-1	11	2.6	A-4		-	
6	2.2	A-2	12	2.1	B-5		-	

[0106] 표 3에 있어서, 각 성분은 표 2를 참고하여 Run 3은 이소택틱연쇄의 몰분율 L값이 0.77로서 너무 높고, Run 8은 분자량이 360,000으로서 너무 높고, Run 10은 L값이 0.27로서 너무 낮고, Run 16은 분자량이 120,000으로서 너무 높아 이러한 Run 3, 8, 10 및 Run 16은 비교예를 나타낸다.

[0107] 실시예 1

[0108] 교반기, 온도계를 구비한 사구 플라스크에 용매로서 메틸사이클로헥산 : 메틸에틸케톤 = 9 : 1의 혼합용매 56g 을 도입한 후, 표 3의 성분 A-1 수지 5.0g, B-1 수지 4.7g, C-1 수지를 0.3g 도입한 후, 70℃, 4시간 용해시킨 후, 실온으로 복귀시키는 것으로 폴리프로필렌 고점도 도료용 수지 분산물을 얻었다. 도료용 수지 분산물을 25℃에서 포트컵 4번으로 측정된 값이 13±1초가 되도록 핵산 : 메틸에틸케톤 = 9 : 1의 혼합용매로 희석하여 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0109] 실시예 2

[0110] 표 3의 A-2 수지 5.5g, B-2 수지 4.8g, C-2 수지를 0.2g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0111] 실시예 3

[0112] 표 3의 A-4 수지 6.5g, B-1 수지 3.1g, C-4 수지를 0.4g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0113] 실시예 4

[0114] 표 3의 A-5 수지 4.4g, B-5 수지 5.5g, C-2 수지를 0.1g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0115] 실시예 5

[0116] 표 3의 A-1 수지 5.5g, B-6 수지 4.4g, C-2 수지를 0.1g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0117] 실시예 6

[0118] 표 3의 A-5 수지 3.6g, B-2 수지 6.0g, C-1 수지를 0.4g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0119] 실시예 7

[0120] 표 3의 A-4 수지 4.5g, B-2 수지 5.4g, C-1 수지를 0.1g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로

도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0121] 실시예 8

[0122] 표 3의 A-1 수지 5.4g, B-6 수지 4.5g, C-4 수지를 0.1g으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0123] 실시예 1 내지 실시예 8에 이용된 각 수지의 성분 및 배합비를 정리하여 표 4에 나타내었다.

표 4

[0124]

	성분	배합비(중량%)
실시예 1	A-1	50
	B-1	47
	C-1	3
실시예 2	A-2	55
	B-2	48
	C-2	2
실시예 3	A-4	65
	B-1	31
	C-4	4
실시예 4	A-5	44
	B-5	55
	C-2	1
실시예 5	A-1	55
	B-6	44
	C-2	1
실시예 6	A-5	36
	B-2	60
	C-1	4
실시예 7	A-4	45
	B-2	54
	C-1	1
실시예 8	A-1	54
	B-6	45
	C-4	1

[0125] 비교예 1

[0126] 표 3의 A-1 수지 10g(단독)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0127] 비교예 2

[0128] 표 3의 B-1 수지 10g(단독)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0129] 비교예 3

[0130] 표 3의 C-1 수지 10g(단독)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0131] 비교예 4

[0132] 표 3의 A-2 수지 5g, B-2 수지 5g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

[0133] 비교예 5

[0134] 표 3의 A-3(비) 수지 9.5g, C-2 수지 0.5g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.

- [0135] 비교예 6
- [0136] 표 3의 B-6 수지 9.5g, C-4 수지 0.5g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0137] 비교예 7
- [0138] 표 3의 A-1 수지 5g, B-1 수지 4.7g, C-3(비) 수지 0.3g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0139] 비교예 8
- [0140] 표 3의 A-1 수지 5g, B-4(비) 수지 4.7g, C-1 수지 0.3g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0141] 비교예 9
- [0142] 표 3의 A-3(비) 수지 5g, B-2 수지 4.7g, C-1 수지 0.3g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0143] 비교예 10
- [0144] 표 3의 A-3 수지 5.5g, B-4(비) 수지 4.8g, C-3(비) 수지 0.2g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0145] 비교예 11
- [0146] 표 3의 A-3(비) 수지 5.4g, B-4(비) 수지 4.5g, C-5(비) 수지 0.1g으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 도료용 수지 조성물을 얻었다.
- [0147] 비교예 1 내지 비교예 11에 이용된 각 수지의 성분 및 배합비를 정리하여 표 5에 나타내었다.

표 5

[0148]

	성분	배합비(중량%)
비교예 1	A-1	100
비교예 2	B-1	100
비교예 3	C-1	100
비교예 4	A-2	50
	B-2	50
비교예 5	A-3(비)	95
	C-2	5
비교예 6	B-6	95
	C-4	5
비교예 7	A-1	50
	B-1	47
	C-3(비)	3
비교예 8	A-1	50
	B-4(비)	47
	C-1	3
비교예 9	A-3(비)	50
	B-2	47
	C-1	3
비교예 10	A-2	55
	B-4(비)	48
	C-3(비)	2
비교예 11	A-3(비)	54
	B-4(비)	45
	C-5(비)	1

[0149] 평가 및 결과

[0150] **도료용 수지 조성물의 안정성 평가**

[0151] 실시예 1 ~ 8, 비교예 1 ~ 11에서 얻어진 도료용 수지 조성물 30g을 투명한 유리병에 넣어, 5℃와 40℃의 각각의 조건에서 10일간 정치하여 용액 상태를 평가하였다. 10일 경과 후 실온에서 다시 24시간 정치하여 얻은 수지 조성물 용액에 대하여 포드컵 측정값이 13±3초 미만이며, 유리 벽면에 부착물이 없고, 투명하면 양호, 포드컵 측정값이 13+3초 이상이면 증점, 샘플이 불투명하거나 유리 벽면에 불균일 부착물이 존재하면 티발생이라 하였다.

[0152] **도료용 수지 조성물의 스프레이성 평가**

[0153] 이와타 도장기(W-101)를 무화압 4kg/cm²에서, 실시예 1-8, 비교예 1-11의 각각의 샘플을 도포하여 무화가 되고 얻어진 도막이 균일하면 ◎, 무화는 가능하나 얻어진 도막이 균일하지 않으면 △, 무화가 되지 않으면 ×로 표시하였다.

[0154] **도막의 내스크레치성 평가**

[0155] 폴리프로필렌 각판(6×10cm)을 이소프로필알콜로 표면을 세척한 후, 건조 후의 도막 두께가 12μm가 되도록 실시예 및 비교예 각각의 도료를 도포하고 80℃에서 20분간 건조했다. 건조된 도장체를 24시간 실온에 정치한 후, 물과 모래(50/50)를 도막에 균일하게 마찰시킨 후 도막의 상태와 광택 유지율로 판정하였다. 광택유지율이 80 이상이면 ◎, 광택유지율이 70 이상 80 미만이면 ○, 광택유지율이 60 이상 70 미만이면 △, 광택유지율이 60 미만이면 ×로 표시하였다.

[0156] **도막의 접착력 평가**

[0157] 폴리프로필렌 각판(6×10cm)을 이소프로필알콜로 표면을 세척한 후, 건조 후의 도막 두께가 12μm가 되도록 실시예 및 비교예 각각의 도료를 도포하고 80℃, 20분간 건조했다. 건조된 도장체를 1시간, 24시간 실온에 정치한 후, 1×1mm의 크로스컷 100개를 제조하여 셀로테이프 박리실험을 진행하여 박리수가 없으면 ◎, 박리수가 5/100 미만이면 ○, 박리수가 5/100 이상 10/100 미만이면 △, 박리수가 10/100 이상이면 ×로 표시하였다.

[0158] **도막의 태그성 평가**

[0159] 폴리프로필렌 각판(6×10cm)을 이소프로필알콜로 표면을 세척한 후, 건조 후의 도막 두께가 12μm가 되도록 실시예 및 비교예 각각의 도료를 도포하고 80℃, 20분간 건조했다. 건조한 도장체를 1시간 실온에서 정치한 후, OPP 필름(12×20cm)을 도장체의 상부에 두고, OPP 상단에는 무게 2kg의 철판(12×20cm)을 30분간 방치한 후 철판을 90° 각도로 올려 하단의 OPP가 철판과 함께 상승하면 ◎, OPP를 움직여 도장체의 움직임이 없으면 ○, 도장체가 움직이거나 OPP와 분리되지 않으면 ×로 표시하였다.

[0160] **도막의 내수성 평가**

[0161] 폴리프로필렌 각판(6×10cm)을 이소프로필알콜로 표면을 세척한 후, 건조 후의 도막 두께가 12μm가 되도록 실시예 및 비교예 각각의 도료를 도포하고 80℃, 20분간 건조했다. 건조된 도장체를 24시간 실온에 정치 후, 40℃의 물에 10일간 침적시킨 후의 도막에 브리스터의 발생이 없으면 ◎, 5×5cm의 면적 내에 브리스터가 5개 이하이면 ○, 브리스터의 갯수가 20개 이하이면 △, 20개 이상이면 ×라 하였다.

표 6

[0162]	안정성	스프레이성	내스크레치성	접착력		태그성	내수성
				1h	24h		
실시예 1	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 2	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 3	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 4	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 5	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 6	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 7	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
실시예 8	양호	◎	○	○	◎	◎	◎
비교예 1	증점	×	△	△	◎	◎	◎
비교예 2	양호	◎	×	×	×	×	×

비교예 3	티발생	◎	○	×	△	◎	×
비교예 4	양호	◎	△	×	△	○	×
비교예 5	중점	×	◎	◎	◎	○	○
비교예 6	양호	○	△	△	○	×	○
비교예 7	티발생	×	◎	○	◎	◎	◎
비교예 8	양호	◎	×	×	◎	×	△
비교예 9	중점	×	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 10	티발생	×	×	×	×	×	×
비교예 11	티발생 (중점)	×	×	×	×	×	×

- [0163] 표 6을 참고하면, 실시예 1 내지 8에서는 본 발명에 따른 도료용 수지 조성물의 안정성이 양호하고, 스프레이성이 우수한 것으로 나타났으며, 조성물을 이용하여 제조된 도막의 내스크레치성이 우수하고, 접착력, 태그성 및 내수성이 양호한 것으로 평가되었다.
- [0164] 비교예 1은 고분자량의 수지 단독으로 무화가 되지 않고 도막이 불균일하며, 고온저장성 실험에서 증점 현상이 나타났고, 비교예 2는 저분자량의 수지 단독으로 용액의 안정성, 스프레이성은 뛰어나지만, 기타 도막의 물성은 크게 저하되었다.
- [0165] 비교예 3은 저분자량 고결정성 수지 단독으로 저온 저장성에서 티가 다량 발생하였으며, 도막이 불균일한 관계로 접착력의 저하가 발생하였으며, 비교예 4는 저분자량 고결정성 수지를 포함하지 않은 관계로 도막의 결정화 속도가 지연되어 접착력과 내수성에서 문제가 발생하였다.
- [0166] 비교예 5는 성분 A의 분자량이 큰 관계로 증점, 스프레이성에서 문제가 발생하였고, 비교예 6은 고분자량의 수지(성분 A)를 포함하지 않은 관계로 태그성에서 문제가 발생하였으며, 비교예 7은 성분 C의 이소택틱연쇄의 물분율 L값이 0.77로 높은 관계로 티 발생량이 많고, 스프레이성이 저하되어 얻어진 도막의 불균일하였다.
- [0167] 비교예 8은 실시예 1의 성분 A와 성분 C의 함량은 동일하나, 성분 B의 물분율 L값이 0.27로 낮은 예로서, 태그성 및 내스크레치성이 크게 저하되었고, 비교예 9는 비교예 5와 같이 안정성과 스프레이성에서 문제가 발생하였다. 비교예 10은 성분 B의 물분율 L값이 작고, 성분 C의 L값이 큰 예로 도료로서의 전 항목에서 문제가 발생하였다. 비교예 11은 비교예 10과 동일한 결과를 나타내었으며, 용액의 증점현상이 나타났다.
- [0168] 그러므로 본 발명에 따른 도료용 폴리프로필렌 수지 조성물을 이용하여 폴리프로필렌 기재의 방진처리나 화염처리, 산처리와 같은 공정을 거치지 않고, 또한 염소를 함유하지 않고도 스프레이 도장이 가능하며, 내스크레치성, 접착성이 우수하고, 태그성을 가지지 않는 우수한 효과가 있다는 것을 확인할 수 있다.