(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월14일
(11) 등록번호 10-1716558
(24) 등록일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 123/28 (2006.01) *C08F 255/10* (2006.01)
C09D 151/06 (2006.01) *C09J 123/14* (2006.01)
C09J 123/28 (2006.01) *C09J 151/06* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7031992
(22) 출원일자(국제) 2013년04월25일
심사청구일자 2014년11월14일
(85) 번역문제출일자 2014년11월14일
(65) 공개번호 10-2014-0146659
(43) 공개일자 2014년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/062266
(87) 국제공개번호 WO 2013/164976
국제공개일자 2013년11월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-104733 2012년05월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012005080 A1*
JP05194802 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
히로타 요시히토
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
이토 유이치
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 전은재

(54) 발명의 명칭 **코팅제, 장식 필름 및 성형체**

(57) 요 약

본 발명의 목적은, 예비적인 표면 처리가 이루어져 있지 않은 폴리올레핀계 수지 기재에 대해서도 우수한 밀착성을 갖고, 동시에, 극성이 높은 기재에 대해서도 양호한 밀착성을 갖는 도막을 제공하는 코팅제, 해당 코팅제로 이루어지는 층을 적어도 1층 갖는 장식 필름, 및 해당 장식 필름에 의해서 장식된 성형체를 제공하는 것이다. 본 발명의 코팅제는, 융해 열량이 0~50J/g의 범위에 있고, 또한 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분자량(Mw)이 1×10^4~1000×10^4인 올레핀 중합체(A)와, 40℃ 동점도가 30~500,000cSt인 탄화수소계 합성유(B)를 함유하는 것을 특징으로 한다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

JIS K 7122에 따라서 측정한 융해 열량이 0～50J/g의 범위에 있고, 또한 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분자량(Mw)이 1×10^4～1000×10^4인 올레핀 중합체(A)와,

40℃ 동점도가 30～500,000cSt인 탄화수소계 합성유(B)

를 함유하는 코팅제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀 중합체(A)가, 이하의 (A1)～(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 코팅제:

(A1) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체;

(A2) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체;

(A3) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 올레핀계 중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (A2)가 이하의 (A2')이고, 상기 (A3)이 이하의 (A3')인 것을 특징으로 하는 코팅제:

(A2') 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1～15중량부 포함하는 변성 올레핀계 중합체;

(A3') 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀 중합체이고, 당해 할로젠화 변성 올레핀 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2～40중량부인 할로젠화 변성 올레핀계 중합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (A1)이 이하의 (A1")이고, 상기 (A2')가 이하의 (A2")이고, 상기 (A3')가 이하의 (A3")인 것을 특징으로 하는 코팅제:

(A1") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 50～0몰% 함유하는 프로필렌계 중합체로서, 프로필렌과 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계가 100몰%인 프로필렌계 중합체;

(A2") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 50～0몰% 함유하는 프로필렌계 중합체로서, 프로필렌과 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계가 100몰%이고, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1～15중량부 포함하는 변성 올레핀계 중합체;

(A3") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 50～0몰% 함유하는 프로필렌계 중합체로서, 프로필렌과 프로필렌을 제외한 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래

의 구성 단위의 합계가 100몰%이고, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 할로젠화 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2~40중량부인 할로젠화 올레핀계 중합체.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성기 함유 단량체가 불포화 카복실산 및 불포화 카복실산 무수물로부터 선택되는 1종 이상인 코팅제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄화수소계 합성유(B)가 탄소수 2~20의 올레핀의 중합체인 코팅제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀 중합체(A)가 20~99중량부, 상기 탄화수소계 합성유(B)가 80~1중량부이되, (A)와 (B)의 합계가 100중량부인 코팅제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

프라이머인 코팅제.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

도료인 코팅제.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

핫 멜트 접착제인 코팅제.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제로부터 얻어지는 층을 적어도 1층 갖는 장식 필름.

청구항 12

제 11 항에 기재된 장식 필름에 의해서 장식된 성형체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 장식이 진공 압공 성형 장치에 의해서 행해진 성형체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코팅제, 장식 필름 및 성형체에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 도료, 프라이머, 접착제로서 유용한 코팅제, 장식 필름 및 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지는, 저렴하고 성형성, 내약품성, 내수성, 전기 특성, 안전성

등 많은 우수한 성질을 갖기 때문에, 널리 이용되고 있다. 그러나, 폴리올레핀계 수지는, 극성이 낮은 소수(疏水)적인 재료이기 때문에, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리카보네이트계 수지, ABS 수지 등의 극성 수지를 밀착시키는 것은 곤란하다. 따라서, 폴리올레핀계 수지의 표면에 상기 극성 수지를 적층시키거나, 또한 잉크, 도료 등으로 장식을 실시하거나 하는 것은 곤란한 것이 현재 상황이다.

[0003] 이러한 폴리올레핀계 수지에 대하여 밀착성을 갖는 수지로서, 불포화 카복실산 변성을 비롯한 산 변성 폴리올레핀 수지(특허문헌 1)나, 염소화 폴리올레핀 수지, 아크릴계 점접착제, 스타이렌-에틸렌-프로필렌-스타이렌 블록 공중합 고무(특허문헌 2), 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 블록 공중합 고무(특허문헌 3), 또는 스타이렌·공액 다이엔·스타이렌계 블록 공중합체의 수첨물에 무수 말레산을 그래프트 중합시킨 변성 블록 공중합체(특허문헌 4)가 알려져 있다.

[0004] 그러나, 이들 재료를 이용하더라도, 극성이 낮은 폴리올레핀 수지로부터 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리카보네이트계 수지, ABS 수지 등의 극성 수지까지의 폭넓은 재료에 대하여 충분한 밀착성을 발현시키는 것은, 특히 100℃ 정도의 저온 시공에 있어서 곤란한 것이 현재 상황이었다.

[0005] 한편, 새로운 장식 기술로서, 여러 가지 형상을 갖는 성형체에, 의장성이 있는 필름(장식 필름)을 접합하여 장식하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 5, 6). 도장 공정의 간소화·고부가가치화·저환경부하를 가능하게 하는 기술로서, 이미 가전 제품의 하우징, 자동차의 내외장 부품 등에 사용되고 있다.

[0006] 일반적으로 상기 의장층에는 우레탄계 수지나 아크릴계 수지 등의 극성이 높은 수지가 기재로서 이용된다. 따라서, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지의 성형체에 대하여 장식 필름을 접합하는 경우에는, 폴리올레핀계 수지와 우레탄계 수지나 아크릴계 수지 등의 극성이 높은 의장층을 밀착시키는 접착층이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3939464호

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평3-160083호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 평8-60121호 공보

(특허문헌 0004) WO 01/068785

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2004-299220호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허공개 2004-299223호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 코로나 처리 등의 예비적인 표면 처리가 이루어져 있지 않은 폴리올레핀계 수지 기재에 대해서도 우수한 밀착성을 갖고, 동시에, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리카보네이트계 수지, ABS 수지 등과 같은 극성이 높은 기재에 대해서도 양호한 밀착성을 갖는 도막을 제공하는 코팅제, 해당 코팅제로 이루어지는 층을 적어도 1층 갖는 장식 필름, 및 해당 장식 필름에 의해서 장식된 성형체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 상황을 감안하여 예의 연구한 결과, 장식 필름에 밀착성을 제공하는 코팅제로서, 특정한 저결정성 올레핀 중합체에 특정한 동점도를 갖는 탄화수소계 합성유를 배합하여 이루어지는 것을 이용하면, 장식 대상으로 하는 기재에 대한 밀착성이 향상됨과 더불어, 보다 많은 종류의 기재에 대한 장식이 가능해지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 다음 [1]~[13]에 관한 것이다.

[0011] [1] JIS K 7122에 따라서 측정한 융해 열량이 0~50J/g의 범위에 있고, 또한 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분

자량(Mw)이 1×10^4～1000×10^4인 올레핀 중합체(A)와,

[0012] 40℃ 동점도가 30～500,000cSt인 탄화수소계 합성유(B)

[0013] 를 함유하는 코팅제.

[0014] [2] 상기 올레핀 중합체(A)가, 이하의 (A1)～(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 코팅제:

[0015] (A1) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체;

[0016] (A2) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체;

[0017] (A3) 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 올레핀계 중합체.

[0018] [3] 상기 (A2)가 이하의 (A2')이고, 상기 (A3)이 이하의 (A3')인 것을 특징으로 하는 상기 [2]에 기재된 코팅제:

[0019] (A2') 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1～15중량부 포함하는 변성 올레핀계 중합체;

[0020] (A3') 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀 중합체이고, 당해 할로젠화 변성 올레핀 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2～40중량부인 할로젠화 변성 올레핀계 중합체.

[0021] [4] 상기 (A1)이 이하의 (A1")이고, 상기 (A2')가 이하의 (A2")이고, 상기 (A3')가 이하의 (A3")인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재된 코팅제:

[0022] (A1") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 탄소수 2～20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다) 유래의 구성 단위를 50～0몰%(여기서 프로필렌과 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 한다) 함유하는 프로필렌계 중합체;

[0023] (A2") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 탄소수 2～20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다) 유래의 구성 단위를 50～0몰%(여기서 프로필렌과 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 한다) 함유하는 프로필렌계 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1～15중량부 포함하는 변성 올레핀계 중합체;

[0024] (A3") 프로필렌 유래의 구성 단위를 50～100몰%, 탄소수 2～20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다) 유래의 구성 단위를 50～0몰%(여기서 프로필렌과 탄소수 2～20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 한다) 함유하는 프로필렌계 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체이고, 당해 할로젠화 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2～40중량부인 할로젠화 올레핀계 중합체.

[0025] [5] 상기 극성기 함유 단량체가 불포화 카복실산 및 불포화 카복실산 무수물로부터 선택되는 1종 이상인 상기 [2]～[4] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0026] [6] 상기 탄화수소계 합성유(B)가 탄소수 2～20의 올레핀의 중합체인 상기 [1]～[5] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0027] [7] 상기 올레핀 중합체(A)가 20～99중량부, 상기 탄화수소계 합성유(B)가 80～1중량부(단, (A)와 (B)의 합계를 100중량부로 한다)인 상기 [1]～[6] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0028] [8] 프라이머인 상기 [1]～[7] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0029] [9] 도료인 상기 [1]～[7] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0030] [10] 핫 멜트(hot melt) 접착제인 상기 [1]～[7] 중 어느 하나에 기재된 코팅제.

[0031] [11] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 코팅제로 이루어지는 층을 적어도 1층 갖는 장식 필름.

[0032] [12] 상기 [11]에 기재된 장식 필름에 의해서 장식된 성형체.

[0033] [13] 상기 장식이 진공 압공 성형 장치에 의해서 행해진 상기 [12]에 기재된 성형체.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 코팅제는, 폴리올레핀계 수지 기재에 대한 우수한 밀착성과 동시에, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리카보네이트계 수지, ABS 수지 등과 같은 극성이 높은 기재에 대해서도 양호한 밀착성을 갖는 도막을 제공한다.

[0035] 본 발명의 장식 필름은, 폴리올레핀계 수지 기재에 대한 우수한 밀착성과 동시에, 아크릴계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리카보네이트계 수지, ABS 수지 등과 같은 극성이 높은 기재에 대해서도 양호한 밀착성을 갖는다.

[0036] 본 발명의 성형체는, 상기 장식 필름에 의해서 장식되어 있기 때문에, 장식 필름과 기재의 밀착성이 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 〔코팅제〕

[0038] 본 발명의 코팅제는,

[0039] JIS K 7122에 따라서 측정한 융해 열량이 0~50J/g의 범위에 있고, 또한 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분자량(Mw)이 1×10^4~1000×10^4인 올레핀 중합체(A)와,

[0040] 40℃ 동점도가 30~500,000cSt인 탄화수소계 합성유(B)

[0041] 를 함유한다.

[0042] 올레핀 중합체(A)

[0043] 본 발명에서 이용되는 올레핀 중합체(A)는, JIS K 7122에 따라서 측정한 융해 열량이 0~50J/g의 범위에 있고, 또한 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분자량(Mw)이 1×10^4~1000×10^4이다. 즉, 본 발명의 코팅제에서는, 올레핀 중합체(A)로서, 어느 정도 결정성이 낮은 것이 이용된다. 한편, 본 명세서에 있어서는, 후술하는 「탄화수소계 합성유(B)」와의 구별을 위해, 올레핀 중합체(A)를 「저결정성 올레핀 수지(A)」 또는 「저결정성 올레핀 수지」라고 부르는 경우가 있다.

[0044] 여기서, 융해 열량은 JIS K 7122에 따라서, 시차 주사 열량 측정(DSC 측정)에 의해서 구할 수 있고, 구체적으로는, 10℃/분의 승온 과정에서 얻어지는 열 분석도(thermogram)의 피크 면적으로부터 산출된다. 그 측정에 있어서, 본 발명에 있어서는, 측정 전의 열 이력을 캔슬할 목적으로, 측정 전에 10℃/분으로 융점+20℃로 승온시키고, 그 온도에서 3분 유지하고, 이어서 10℃/분으로 실온까지 강온 후에 융해 열량의 측정을 행한다.

[0045] 상기 융해 열량은 0J/g 이상 50J/g 이하이고, 하한은 바람직하게는 3J/g, 보다 바람직하게는 5J/g이며, 상한은 바람직하게는 40J/g 이하, 보다 바람직하게는 30J/g 이하이다. 50J/g 이하이면, 본 발명의 코팅제를 용매에 용해시킨 상태, 즉 바니쉬 상태에서의 안정성이 양호하여, 고화, 석출이 일어나기 어렵기 때문에 바람직하다.

[0046] 한편, 도막의 강도, 내택성(anti-tackiness)의 점에서는, 융해 열량의 하한이 보다 높은 편이 바람직하다.

[0047] 본 발명에 이용되는 올레핀 중합체(A)의 GPC법에 의해 측정한 중량 평균 분자량은, 폴리스타이렌 환산으로 1×10^4 이상 1000×10^4 이하, 또한 바람직하게는 2×10^4 이상 100×10^4 이하, 보다 바람직하게는 3×10^4 이상 50×10^4 이하이다. 중량 평균 분자량이 1×10^4 이상이면, 도막의 강도를 충분히 높일 수 있고, 또한 밀착 강도가 양호하기 때문에 바람직하다. 한편, 중량 평균 분자량이 1000×10^4 이하이면 바니쉬 상태에서의 안정성이 양호하여, 고화, 석출이 일어나기 어렵기 때문에 바람직하다. 특히, 올레핀 중합체(A)의 중량 평균 분자량이 작은 값이면(예컨대 50×10^4 이하의 경우에는), 특히, 접착 성능이 우수한 경향이 있다.

[0048] 본 발명에 이용되는 올레핀 중합체(A)는, 상기의 융해 열량 및 중량 평균 분자량의 요건을 만족하는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, α-올레핀의 중합체 또는 2 이상의 α-올레핀의 공중합체를 들 수 있다. α-올레핀으로서, 탄소수 2~20의 α-올레핀이 예시되며, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 옥텐, 4-메틸-1-펜텐

등을 들 수 있다. 즉, 올레핀 중합체(A)로서, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체를 들 수 있다.

[0049] 또, 올레핀 중합체(A)는, 상기 α-올레핀 유래의 구성 단위를 100몰%로 한 경우에, 10몰% 이하의 범위에서, α-올레핀 이외의 불포화 단량체(이하, 「다른 불포화 단량체」) 유래의 구성 단위를 추가로 갖고 있어도 좋다. 여기서, 다른 불포화 단량체로서는 예컨대 뷰타다이엔, 아이소프렌 등의 공액 폴리엔류나, 1,4-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-바이닐-2-노보넨, 5-메틸렌-2-노보넨, 2,5-노보나다이엔 등의 비공액 폴리엔류를 들 수 있다. 올레핀 중합체(A)가 2종 이상의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 랜덤 공중합체여도 블록 공중합체여도 좋다.

[0050] 또, 상기 올레핀 중합체(A)는, 예컨대 상기 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체에, 하이드록실기, 무수 카복실산, -COOX(X: H, M)(H는 수소, M은 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 아민류 유래의 양이온) 등을 함유하는 불포화 단량체를 그래프트 반응시켜 얻어지는 변성 올레핀 중합체여도 좋고, 또는 상기 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 추가로 할로젠화하여 얻어지는 할로젠화 올레핀 중합체여도 좋다.

[0051] 이와 같은 올레핀 중합체(A) 중, 본 발명에서 적합하게 이용되는 것으로서, 이하의 (A1)~(A3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다:

[0052] (A1) 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체(이하, 「중합체(A1)」이라고 칭한다);

[0053] (A2) 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체(이하, 「변성 올레핀계 중합체(A2)」라고 칭한다);

[0054] (A3) 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 올레핀계 중합체(이하, 「할로젠화 올레핀계 중합체(A3)」이라고 칭한다).

[0055] · 중합체(A1)

[0056] 중합체(A1)로서는, 상기한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체를 들 수 있다. 즉, 본 발명에 있어서는, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체를, 그래프트 변성 및 할로젠화 변성 등의 변성 처리를 행하는 일 없이, 그대로 중합체(A1)로서 올레핀 중합체(A)에 이용해도 좋다. 그 의미에서, 중합체(A1)은, 미변성 중합체(A1)이라고 부를 수도 있고, 후술하는 「변성 올레핀계 중합체(A2)」 및 「할로젠화 올레핀계 중합체(A3)」과 구별된다.

[0057] 여기서, 본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 중합체(A1)은, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위 50~100몰%와, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위 50~0몰%를 함유하는 프로필렌계 중합체이다. 여기서, 「프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀」의 적합한 예로서, 1-뷰텐, 옥텐 등을 들 수 있다. 여기서 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위는 바람직하게는 55~90몰%, 보다 바람직하게는 60~85몰%, 더 바람직하게는 60~80몰%이고, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위는 바람직하게는 45~10몰%, 보다 바람직하게는 40~15몰%, 더 바람직하게는 40~20몰%를 함유하는 프로필렌계 중합체가 보다 바람직하다.

[0058] 본 발명에서는, 이와 같은 중합체(A1)을, 1종 단독으로 이용해도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0059] 또한, 본 발명에서 이용되는 이와 같은 중합체(A1)은, 올레핀 중합체(A) 전체로서 상기 융해 열량 및 상기 중량평균 분자량(Mw)을 만족하는 한, 제조 방법에 한정은 없고, 종래 공지된 방법에 따라서 얻을 수 있으며, 예컨대, 특허문헌 1 및 국제공개 2004/87775호 팜플렛에 기재된 방법에 따라서 제조할 수 있다. 여기서, 본 발명에 있어서 중합체(A1)로서 적합하게 이용되는 프로필렌·1-뷰텐 공중합체를 예로 들면, 이와 같은 프로필렌·1-뷰텐 공중합체는, 예컨대, rac-다이메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인덴일)}지르코늄다이클로라이드 등의 적당한 메탈로센 화합물과, 알루미녹세인 등의 유기 알루미늄 옥시 화합물과, 필요에 따라 이용되는 트라이뷰틸알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 메탈로센계 촉매 존재 하에서, 프로필렌과 1-뷰텐을 공중합시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0060] · 변성 올레핀계 중합체(A2)

[0061] 변성 올레핀계 중합체(A2)로서는, 상기한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체를 들 수 있다. 그리고 바람직하게는 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1~15중량부, 보다 바람직하게는 0.5~10중량부 포함하는 중합체이다. 예컨대, 본 발명에 있어서는, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체(A1a)를, 일단 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성하고, 이것에 의해서 얻어지는 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m) 그 자체를 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 올레핀 중합체(A)에 이용할 수 있다. 여기서, 중합체(A1a)로서는, 상기 중합체(A1)과 마찬가지의 것을 들 수 있다.

[0062] 또한, 변성 올레핀계 중합체(A2)는, 상기와 같은 (A1a)의 그래프트 변성물, 즉 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과, 미변성된 (A1a)를 혼합하여, 변성 올레핀계 중합체 조성물의 형태로 이용되는 것이어도 좋다. 이와 같은 경우, 그래프트 변성에 이용하는 (A1a)와 미변성된 채로 이용하는 (A1a)는 동일해도 상이해도 좋다. 그리고 이 경우가, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 것의 일례이다.

[0063] 상기에서 이용할 수 있는 중합체(A1a)의 중량 평균 분자량은, 대응하는 변성 올레핀계 중합체(A2) 전체로서 상기 중량 평균 분자량을 만족하면 특별히 제한은 없지만, 통상 1×10^4~1000×10^4의 범위이고, 바람직하게는 2×10^4 이상 100×10^4 이하, 보다 바람직하게는 3×10^4 이상 50×10^4 이하이다. 또한 JIS K 7122에 따라서 측정되는 융해 열량은, (A2)가 상기 중량 평균 분자량을 만족하면 특별히 제한은 없지만, 상기 융해 열량은, 0J/g 이상 50J/g 이하이고, 하한은 바람직하게는 3J/g, 보다 바람직하게는 5J/g이며, 상한은 바람직하게는 40J/g 이하, 보다 바람직하게는 30J/g 이하이다. 또한, 본 발명에서 이용되는 변성 올레핀계 중합체(A2)에 있어서, 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과, 임의로 이용되는 미변성된 (A1a)의 합계 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1~15중량부 포함하는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명에 있어서, 변성 올레핀계 중합체(A2)를 구성하는 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)을 얻기 위해서, 중합체(A1a)에 극성기 함유 단량체를 그래프트 공중합한다. 극성기 함유 단량체로서는, 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 불포화 카복실산과 그의 무수물 및 그의 유도체, 바이닐에스터 화합물, 염화바이닐 등을 들 수 있지만, 불포화 카복실산 및 그의 무수물이 바람직하다.

[0065] 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 예컨대, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시-프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인모노(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올에테인모노(메트)아크릴레이트, 뷰테인다이올모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 2-(6-하이드로헥사노일옥시)에틸아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 (메트)아크릴산에스터 및 10-운데센-1-올, 1-옥텐-3-올, 2-메탄올노보넨, 하이드록시스타이렌, N-메틸올아크릴아마이드, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸산포스페이트, 글리세린모노알릴에터, 알릴알코올, 알릴옥시에탄올, 2-뷰텐-1,4-다이올, 글리세린모노알코올 등을 들 수 있다.

[0066] 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 하기 식으로 표시되는 것과 같은 아미노기 또는 치환 아미노기를 적어도 1종류 갖는 바이닐계 단량체를 들 수 있다.

[0067] $-NR_1R_2-$

[0068] (식 중, R_1은 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고, R_2는 수소 원자, 탄소수 1~12, 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 8~12, 바람직하게는 6~9의 사이클로알킬기이다. 한편, 상기의 알킬기, 사이클로알킬기는, 추가로 치환기를 가져도 좋다.)

[0069] 이와 같은 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 예컨대, (메트)아크릴산아미노메틸, (메트)아크릴산프로필아미노에틸, 메타크릴산다이메틸아미노에틸, (메트)아크릴산아미노프로필, 메타크릴산페닐아미노메틸, 메타크릴산사이클로헥실아미노에틸 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스터계 유도체류, N-바이닐다이에틸아민, N-아세틸바이닐아민 등의 바이닐아민계 유도체류, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N-메틸아크릴아마이드, N,N-다이메틸아크릴아마이드, N,N-다이메틸아미노프로필아크릴아마이드 등의 아크릴아마

이드계 유도체, p-아미노헥실석신산이미드, 2-아미노에틸석신산이미드 등의 이미드류를 들 수 있다.

[0070] 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 1분자 중에 중합 가능한 불포화 결합기 및 에폭시기를 적어도 1개 이상 갖는 모노머가 이용된다.

[0071] 이와 같은 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 예컨대, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 불포화 카복실산의 글리시딜에스터, 또는 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 테트라하이드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 엔도-시스-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2,3-다이카복실산(나딕산™), 엔도-시스-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2-메틸-2,3-다이카복실산(메틸나딕산™) 등의 불포화 다이카복실산의 모노글리시딜에스터(모노글리시딜에스터의 경우의 알킬기의 탄소수 1~12), p-스타이렌카복실산의 알킬글리시딜에스터, 알릴글리시딜에터, 2-메틸알릴글리시딜에터, 스타이렌-p-글리시딜에터, 3,4-에폭시-1-뷰텐, 3,4-에폭시-3-메틸-1-뷰텐, 3,4-에폭시-1-펜텐, 3,4-에폭시-3-메틸-1-펜텐, 5,6-에폭시-1-헥센, 바이닐사이클로헥센모노옥사이드 등을 들 수 있다.

[0072] 불포화 카복실산류로서는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라하이드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 노보넨다이카복실산, 바이사이클로[2,2,1]헵트-2-엔-5,6-다이카복실산 등의 불포화 카복실산 또는 이들의 유도체(예컨대 산 무수물, 산 할라이드, 아마이드, 이미드, 에스터 등)를 들 수 있다.

[0073] 불포화 카복실산의 유도체로서는, 예컨대, 염화말렌일, 말렌일이미드, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 바이사이클로[2,2,1]헵트-2-엔-5,6-다이카복실산 무수물, 말레산다이메틸, 말레산모노메틸, 말레산다이에틸, 푸마르산다이에틸, 이타콘산다이메틸, 시트라콘산다이에틸, 테트라하이드로프탈산다이메틸, 바이사이클로[2,2,1]헵트-2-엔-5,6-다이카복실산다이메틸, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 메타크릴산아미노에틸 및 메타크릴산아미노프로필 등을 들 수 있다.

[0074] 바이닐에스터 화합물로서는, 예컨대, 아세트산바이닐, 프로피온산바이닐, n-뷰티르산바이닐, 아이소뷰티르산바이닐, 피발산바이닐, 카프로산바이닐, 버사트산바이닐, 라우르산바이닐, 스테아르산바이닐, 벤조산바이닐, 살리실산바이닐, 사이클로헥세인카복실산바이닐 등을 들 수 있다.

[0075] 이들 극성기 함유 단량체는 단독 또는 복수로 사용할 수 있다.

[0076] 또한, 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)을 그대로 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 이용하는 경우, 상기 극성기 함유 단량체는 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m) 100중량부에 대하여, 0.1~15중량부, 바람직하게는 0.5~10중량부가 되도록 그래프트 공중합되는 것이 바람직하다.

[0077] 이들 극성기 함유 단량체의 함유율은, 올레핀 중합체와 극성기 함유 단량체를 라디칼 개시제 등의 존재 하에 반응시킬 때의 투입 비나, ^{1}H NMR 측정 등의 공지된 수단으로 행할 수 있다. 구체적인 NMR 측정 조건으로서는, 이하와 같은 조건을 예시할 수 있다.

[0078] ^{1}H NMR 측정의 경우, 니혼전자(주)제 ECX400형 핵자기 공명 장치를 이용하고, 용매는 중수소화 오쏘다이클로로벤젠으로 하고, 시료 농도 20mg/0.6mL, 측정 온도는 120℃, 관측핵은 ^{1}H(400MHz), 시퀀스는 싱글 펄스, 펄스폭은 5.12μ초(45° 펄스), 반복 시간은 7.0초, 적산 횟수는 500회 이상으로 하는 조건이다. 기준의 케미칼 시프트는, 테트라메틸실레인의 수소를 0ppm으로 하지만, 예컨대, 중수소화 오쏘다이클로로벤젠의 잔존 수소 유래의 피크를 7.10ppm으로 하여 케미칼 시프트의 기준값으로 하는 것으로도 마찬가지의 결과를 얻을 수 있다. 작용기 함유 화합물 유래의 ^{1}H 등의 피크는, 통상적 방법에 의해 할당될 수 있다.

[0079] 또한, 상기 극성기 함유 단량체로서, 상기 불포화 카복실산 및 그의 무수물 등 산성 작용기를 갖는 단량체를 이용한 경우, 변성 올레핀계 중합체(A2)에 도입된 작용기의 양의 표준이 되는 양으로서, 예컨대 산가를 이용하는 것도 가능하다. 여기서, 산가의 측정 방법으로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0080] <산가의 측정>

[0081] 기본 조작은 JIS K-2501-2003에 준한다.

[0082] 1) 변성 올레핀 중합체 약 10g을 정확히 측량해서 취하여, 200mL 톨 비이커에 투입한다. 거기에 적정

용제로서, 자일렌과 다이메틸폼아마이드를 1:1(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매를 150mL 첨가한다. 지시약으로서 1w/v%의 페놀프탈레인 에탄올 용액(와코쥰야쿠공업사제)을 몇 방울 가하고, 액온을 80℃로 가열하여, 시료를 용해시킨다. 액온이 80℃로 일정해진 후, 0.1mol/L의 수산화칼륨의 2-프로판올 용액(와코쥰야쿠공업사제)을 이용하여 적정을 행하여, 적정량으로부터 산가를 구한다.

[0083] 계산식은

[0084] 산가(mgKOH/g) = (EP1-BL1)×FA1×C1/SIZE

[0085] 이다.

[0086] 여기서, 상기 계산식에 있어서, EP1은 적정량(mL), BL1은 블랭크값(mL), FA1은 적정액의 인자(1.00), C1은 농도 환산값(5.611mg/mL: 0.1mol/L KOH 1mL의 수산화칼륨 상당량), SIZE는 시료 채취량(g)을 각각 나타낸다.

[0087] 이 측정을 3회 반복하여 평균값을 산가로 한다.

[0088] 변성 올레핀계 중합체(A2)의 산가는, 0.1~100mgKOH/g인 것이 바람직하고, 0.5~60mgKOH/g인 것이 보다 바람직하고, 0.5~30mgKOH/g인 것이 더 바람직하다. 여기서, 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과 미변성된 (A1a)를 혼합하여 이루어지는 변성 올레핀계 중합체 조성물이 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 이용되는 경우, 당해 변성 올레핀계 중합체 조성물 전체로서 상기와 같은 산가를 갖는 것이 바람직하다.

[0089] 또한, 상기 극성기 함유 단량체로서 무수 말레산을 이용하는 경우에는, 적외 분광 광도계를 이용하여 1790cm^{-1} 부근에 검출되는 무수 말레산의 카보닐기의 흡수에 기초하여 그래프트량을 구할 수도 있다.

[0090] 상기 중합체(A1a)에, 상기 극성기 함유 단량체로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 함유 단량체를 그래프트 공중합시키는 방법으로서, 여러 가지 방법을 들 수 있다. 예컨대, 중합체(A1a)를 유기 용매에 용해시키고, 상기 극성기 함유 단량체 및 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 가열, 교반하여 그래프트 공중합 반응시키는 방법, 중합체(A1a)를 가열 용융시키고, 얻어지는 용융물에 상기 극성기 함유 단량체 및 라디칼 중합 개시제를 첨가하고, 교반하여 그래프트 공중합시키는 방법, 상기 중합체(A1a), 상기 극성기 함유 단량체 및 라디칼 중합 개시제를 미리 혼합하고, 얻어지는 혼합물을 압출기에 공급하여 가열 혼련하면서 그래프트 공중합 반응시키는 방법, 중합체(A1a)에, 상기 극성기 함유 단량체 및 라디칼 중합 개시제를 유기 용매에 용해시켜 이루어지는 용액을 함침시킨 후, 에틸렌·α-올레핀 랜덤 공중합체가 용해되지 않는 최고의 온도까지 가열하여, 그래프트 공중합 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0091] 반응 온도는, 50℃ 이상, 특히 80~200℃의 범위가 적합하고, 반응 시간은 1분~10시간 정도이다.

[0092] 반응 방식은, 회분식, 연속식 중 어느 것이어도 좋지만, 그래프트 공중합을 균일하게 행하기 위해서는 회분식이 바람직하다.

[0093] 사용하는 라디칼 중합 개시제는, 상기 중합체(A1a)와 상기 극성기 함유 단량체의 반응을 촉진시키는 것이면 무엇이든 좋지만, 특히 유기 퍼옥사이드, 유기 퍼에스터가 바람직하다.

[0094] 구체적으로는, 벤조일퍼옥사이드, 다이클로로벤조일퍼옥사이드, 다이큐밀퍼옥사이드, 다이-tert-뷰틸퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(퍼옥시벤조에이트)헥신-3, 1,4-비스(tert-뷰틸퍼옥시아이소프로필)벤젠, 라우로일퍼옥사이드, tert-뷰틸퍼아세테이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-뷰틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-뷰틸퍼옥사이드)헥세인, tert-뷰틸벤조에이트, tert-뷰틸퍼페닐아세테이트, tert-뷰틸퍼아이소뷰티레이트, tert-뷰틸퍼-sec-옥토에이트, tert-뷰틸퍼피발레이트, 큐밀퍼피발레이트 및 tert-뷰틸퍼다이에틸아세테이트가 있고, 기타 아조 화합물, 예컨대, 아조비스-아이소뷰틸나이트릴, 다이메틸아조아이소뷰틸나이트릴이 있다.

[0095] 이들 중에서는, 다이큐밀퍼옥사이드, 다이-tert-뷰틸퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-뷰틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-뷰틸퍼옥시)헥세인, 1,4-비스(tert-뷰틸퍼옥시아이소프로필)벤젠 등의 다이알킬퍼옥사이드가 바람직하다.

[0096] 라디칼 중합 개시제는, 상기 중합체(A1a) 100중량부에 대하여, 0.001~10중량부 정도의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[0097] 또한, 상기 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과, 미변성된 (A1a)를 혼합하여 이루어지는 변성 올레핀계 중합체 조성물을 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 이용하는 경우에는, 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과 미변성

된 (A1a)의 합계 100중량부에 대하여, 그래프트된 극성기 함유 단량체가, 0.1~15중량부, 바람직하게는 0.5~10중량부가 되도록 조제하는 것이 바람직하다.

[0098] 그래프트 반응은 상기한 대로, 유기 용제 중에서, 또는 무용매로 행할 수 있지만, 본 발명에 있어서는 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m) 그 자체를 올레핀 중합체(A)로서 이용하는 경우, 통상, 당해 변성 올레핀계 중합체(A2)를 유기 용제에 용해시킨 조성물을 접착제 등으로서 사용하기 때문에, 유기 용제 중에서 반응시킨 경우는 그대로, 또는 추가로 동종 또는 다른 종의 유기 용제를 가하여 코팅제 등을 조제하는 것도 가능하다. 유기 용제를 이용하지 않고서 그래프트 반응을 행한 경우에는, 다음에 유기 용제를 첨가하여 그래프트 생성물을 용해시켜, 본 발명의 코팅제 등으로 한다.

[0099] 또한, (A1a)의 그래프트 변성물인 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)과, 미변성된 (A1a)를 혼합하여 변성 올레핀계 중합체(A2)로서 이용하는 경우에는, 미리 혼합해 두고 나서 코팅제의 조제에 이용해도 좋고, 코팅제의 조제 시에 용매 중에서 혼합해도 좋다.

[0100] 이와 같이 반응 시 또는 반응 후에 가하여, 본 발명의 코팅제를 조제하기 위한 유기 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화수소, 사이클로헥세인, 사이클로헥센, 메틸사이클로헥세인 등의 지환식 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올, 뷰탄올, 펜탄올, 헥산올, 프로페인다이올, 페놀 등의 알코올, 아세톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 메틸에틸케톤, 펜탄온, 헥산온, 아이소포론, 아세토페논 등의 케톤계 용매, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산뷰틸, 프로피온산메틸, 폼산뷰틸 등의 에스터류, 트라이클로로에틸렌, 다이클로로에틸렌, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소 등을 들 수 있다. 이 중에서는, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 케톤류가 바람직하다. 이들은 1종 단독이어도 2종 이상 조합해도 좋다.

[0101] 이상의 방법에 의해, 변성 올레핀계 중합체(A2)를 구성하는 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)이 얻어지지만, 본 발명에서는, 이와 같은 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)을, 1종 단독으로 이용해도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0102] 변성 올레핀계 중합체(A2)가, 2종 이상의 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)로 구성되는 경우, 바람직하게는 당해 2종 이상의 그래프트 변성 올레핀계 중합체(A2m)의 합계와, 임의로 이용되는 미변성된 (A1a)의 합계 100중량부에 대하여, 그래프트된 극성기 함유 단량체가, 0.1~15중량부, 바람직하게는 0.5~10중량부가 되도록 조제하는 것이 바람직하다.

[0103] 또한, 본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 변성 올레핀계 중합체(A2)는, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위 50~100몰%와, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위 50~0몰%를 함유하는 중합체이다. 여기서, 「프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀」의 적합한 예로서, 1-뷰텐, 옥텐 등을 들 수 있다. 여기에서 보다 바람직한 태양으로서는, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위는 바람직하게는 55~90몰%, 보다 바람직하게는 60~85몰%, 더 바람직하게는 60~80몰%이고, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위는 바람직하게는 45~10몰%, 보다 바람직하게는 40~15몰%, 더 바람직하게는 40~20몰%이다.

[0104] 따라서, 본 발명의 (A2) 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 극성기 함유 단량체로 그래프트 변성되어 이루어지는 변성 올레핀계 중합체에는, 당해 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여, 극성기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 0.1~15중량부 포함하는 변성 올레핀계 중합체(A2'); 당해 변성 올레핀계 중합체가, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위 50~100몰%와, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위 50~0몰%를 함유하는 중합체인 변성 올레핀계 중합체, 및 상기 그래프트량의 요건과 구성 단위의 종류·양의 요건의 양쪽을 만족시키는 변성 올레핀계 중합체(A2") 중 어느 것이든 포함된다.

[0105] · 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)

[0106] 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)으로서는, 상기한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 올레핀계 중합체를 들 수 있다. 예컨대, 본 발명에 있어서는, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체(A1b)를, 일단 할로젠화 변성하고, 이것에 의해서 얻어지는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)을, 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)으로서 올레핀 중합체(A)에 이용할 수 있다. 여기서, 중합체(A1b)로서는, 상기 중합체(A1)과 마찬가지의 것을 들 수 있다.

[0107] 중합체(A3)은, 바람직하게는 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀 중합체이고, 당해 할로젠화 변성 올레핀 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2~40중량부인 할로젠화 변성 올레핀계 중합체이다.

[0108] 또한 중합체(A3)은, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위 50~100몰%와, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위 50~0몰%를 함유하는 프로필렌계 중합체인 것이 바람직하다. 여기서, 「프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀」의 적합한 예로서, 1-뷰텐, 옥텐 등을 들 수 있다.

[0109] 따라서, 본 발명의 (A3) 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체로서, 그 일부 또는 전부가 할로젠화 변성되어 이루어지는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체에는, 당해 할로젠화 변성 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 할로젠 함유량이 2~40중량부인 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3'); 당해 할로젠화 변성 올레핀계 중합체가, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계를 100몰%로 했을 때에, 프로필렌 유래의 구성 단위 50~100몰%와, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위 50~0몰%를 함유하는 중합체인 변성 올레핀계 중합체, 및 상기 할로젠화 변성량의 요건과 구성 단위의 종류·양의 요건의 양쪽을 만족하는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3") 중 어느 것이든 포함된다.

[0110] 또한, 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)은, 상기와 같은 (A1b)의 할로젠화 변성물, 즉 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)과, 미변성된 (A1b)를 혼합하여, 할로젠화 변성 올레핀계 중합체 조성물의 형태로 이용되는 것이어도 좋다. 이와 같은 경우, 할로젠화 변성에 이용하는 (A1b)와 미변성된 채로 이용하는 (A1b)는 동일해도 상이해도 좋다. 그리고 이 경우가, 탄소수 2~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 중합체의 일부가 극성기 함유 단량체로 할로젠화 변성되어 이루어지는 것의 일례이다.

[0111] 상기에서 이용할 수 있는 중합체(A1b)의 중량 평균 분자량은, 할로젠화 올레핀계 중합체(A3) 전체로서 상기 중량 평균 분자량을 만족하면 특별히 제한은 없지만, 통상 1×10^4~1000×10^4의 범위이고, 바람직하게는 2×10^4 이상 100×10^4 이하, 보다 바람직하게는 3×10^4 이상 50×10^4 이하이다. 또한 JIS K 7122에 따라서 측정되는 융해 열량은, (A3)이 상기 중량 평균 분자량을 만족하면 특별히 제한은 없다. 할로젠화에 의해 융해 열량은 낮아지는 경향이 있기 때문에, 그것에 따라서 이용하는 (A1b)를 선택할 수 있다.

[0112] 또한, 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)은, 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)과, 임의로 이용되는 미변성된 중합체(A1b)의 합계 100중량부에 대하여, 할로젠을 2~40중량부 포함하는 것이 바람직하다.

[0113] 본 발명에서는, 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)을 구성하는 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)으로서, 염소화 폴리올레핀을 적합하게 이용할 수 있다.

[0114] 본 발명에서 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)으로서 이용되는 염소화 폴리올레핀은, 공지된 방법으로 폴리올레핀을 염소화하는 것에 의해 얻어진다. 여기서, 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)으로서 이용되는 염소화 폴리올레핀은, 불포화 카복실산 및 그의 무수물(예컨대, 무수 말레산) 등의 극성기 함유 단량체에 의해서 추가로 변성된 것이어도 좋다. 예컨대, 하드렌 CY-9122P, 하드렌 CY-9124P, 하드렌 HM-21P, 하드렌 M-28P, 하드렌 F-2P 및 하드렌 F-6P(모두 도요방적(주)제, 상품명) 등의 시판품이 적합하게 이용된다.

[0115] 염소화 폴리올레핀의 염소 함유율은, 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)으로서 이용되는 염소화 변성 올레핀계 중합체와, 임의로 이용되는 미변성된 중합체(A1b)의 합계를 기준으로 하여, 10중량% 이상 40중량% 이하가 바람직하고, 더 바람직하게는 20중량% 이상 30중량% 이하이다. 상한값 이하이면, 열이나 태양광, 자외선, 비 등의 폭로에 의한 열화를 억제할 수 있고, 하한값 이상이면, 충분한 밀착성이 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0116] 본 발명에서는, 이와 같은 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)을, 1종 단독으로 이용해도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0117] 이와 같은 할로젠화 변성 올레핀계 중합체(A3m)은, 예컨대, 염소계 용매 중에 폴리올레핀을 용해시켜, 라디칼 촉매의 존재 하 또는 부존재 하에서, 염소 함유율이 16~35중량%가 될 때까지는 염소 가스를 취입함으로써 얻을 수 있다.

[0118] 여기서, 염소화 반응의 용매로서 이용되는 염소계 용매로서는, 예컨대, 테트라클로로에틸렌, 테트라클로로에테인, 사염화탄소, 클로로폼 등을 들 수 있다.

[0119] 상기 용해 및 염소화 반응을 행하는 온도로서는, 염소계 용매 중에서 폴리올레핀이 용해되는 온도 이상이 바람

직하다.

[0120] 한편, 본 발명에 있어서, 올레핀계 중합체(A)로서 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)을 이용하여 코팅제를 조제하는 경우에도, 할로젠화 변성을 유기 용매 중에서 행한 경우에는, 그대로 이용할 수 있거나, 또는 동종 또는 다른 종의 유기 용매를 추가로 가하여 이용할 수 있고, 그때 이용할 수 있는 유기 용매로서, 변성 올레핀계 중합체(A2)에 대하여 이용되는 것과 마찬가지의 용매를 들 수 있다.

[0121] 또, 본 발명에 있어서는, 올레핀 중합체(A)로서, 상기 중합체(A1), 상기 변성 올레핀계 중합체(A2), 및 상기 할로젠화 올레핀계 중합체(A3) 중의 2종 이상을 추가로 조합하여 이용해도 좋다.

[0122] 본 발명에서 이용되는 올레핀 중합체(A)는, 상기 중합체(A1)과 상기 변성 올레핀계 중합체(A2)와 상기 할로젠화 올레핀계 중합체(A3) 중, 상기 변성 올레핀계 중합체(A2)와 상기 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 상기 변성 올레핀계 중합체(A2)로부터 선택되는 것이 더 바람직하다. 이때, 상기 변성 올레핀계 중합체(A2)에는 필요에 따라, 그래프트 변성되지 않은 미반응된 상기 중합체(A1a)가 포함되어 있어도 좋다.

[0123] 한편, 본 발명에서 이용되는 올레핀 중합체(A)는, 40℃에서 측정한 동점도가 500,000cSt를 초과하는 것이 바람직하다. 여기서, 동점도가 500,000cSt를 초과한다는 것이란, 유동성이 낮아 동점도가 측정될 수 없는 것과 같은 경우를 포함하는 개념이다.

[0124] 탄화수소계 합성유(B)

[0125] 본 발명에 있어서는, 코팅제를 구성하는 탄화수소계 합성유(B)로서, 40℃ 동점도가 30~500,000cSt인 탄화수소계 합성유가 이용된다. 본 발명에 따른 코팅제의 최대의 특징은, 이와 같은 탄화수소계 합성유(B)를 구성 성분으로서 함유하는 것에 있고, 이것에 의해, 예컨대 특허문헌 1에 기재된 코팅제와 같이 탄화수소계 합성유를 함유하지 않는 코팅제와 비교하여, 장식 대상으로 하는 기재에 대한 밀착성이 향상됨과 더불어, 보다 많은 종류의 기재에 대한 장식이 가능해진다고 하는 효과가 얻어지는 것이다.

[0126] 탄화수소계 합성유(B)로서는, 상기 동점도를 만족하는 한 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 2~20의 올레핀의 중합체를 적합하게 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소수 2~20의 올레핀을 단독중합시켜 얻어지는 올리고머, 또는 2종 이상의 이들 올레핀의 임의의 혼합물을 공중합시켜 얻어지는 올리고머가 바람직하게 이용된다. 상기 탄소수 2~20의 올레핀으로서는, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-옥텐, 1-데센, 및 1-도데센 등이 바람직하게 이용된다.

[0127] 여기서, 탄화수소계 합성유(B)로서, 에틸렌 유래의 구성 단위와 탄소수 3~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 포함하는 에틸렌계 공중합체를 적합하게 이용할 수 있다. 이 경우, 에틸렌 유래의 구성 단위량은, 에틸렌 유래의 구성 단위와 탄소수 3~20의 α-올레핀 유래의 구성 단위의 합계 100몰%에 대하여, 30~70몰%, 바람직하게는 40~60몰%의 범위가 좋다. 에틸렌 유래의 구성 단위량이 상기 함유량을 만족하는 경우, 바니쉬로 했을 때에 저온에서 고화되기 어려워지는 등 바니쉬의 안정성이 향상된다.

[0128] 상기 에틸렌계 공중합체의 공중합 성분인 α-올레핀으로서는, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 3~20의 α-올레핀이 적합하며, 이들은 2종 이상으로 구성되어 있어도 좋다. 이들 중에서는, 특히 탄소수 3~14의 α-올레핀이 바람직하고, 나아가 프로필렌이 바람직하다.

[0129] 이와 같은 에틸렌계 공중합체는, 예컨대, 에틸알루미늄세스퀴다이클로라이드 등을 비롯한 유기 알루미늄 화합물의 존재 하, 바나드산에톡시다이클로라이드 등을 비롯한 바나드산에스터 등의 바나듐 화합물을 올레핀 중합 촉매로 하여, 에틸렌과 그 공중합 성분인 α-올레핀을 중합시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 이때, 중합 반응을 탄화수소 매체 중에서 실시할 수 있다. 이와 같은 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소, 가솔린, 등유, 경유 등의 석유 유분 등을 들 수 있다. 또, 중합에 이용하는 올레핀을 이용할 수도 있다.

[0130] 본 발명에서는, 상기와 같은 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 중합을 행하지만, 이때에는, 상기 바나듐 화합물은, 중합 반응계 내의 전이 금속 원자의 농도로서 통상, 반응 용적 1리터당, 통상 10^{-9}~10^{-1}몰, 바람직하게는 10^{-8}~

10^{-2}몰이 되는 양으로 이용된다.

[0131] 또한, 이와 같은 올레핀 중합 촉매를 이용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 -50～+200℃, 바람직하게는 0～180℃의 범위이다. 중합 압력은, 통상 상압～10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압～5MPa 게이지압의 조건 하이며, 중합 반응은, 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또, 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 얻어지는 올레핀 중합체의 분자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다.

[0132] 또한, 탄소수 6～20의 α-올레핀을 90～100몰%, 탄소수 2～5의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 10～0몰% 포함하는 공중합체도 또한, 탄화수소계 합성유(B)로서 이용할 수도 있다. 이 중에서는 탄소수 6～16의 α-올레핀을 90～100몰%, 탄소수 2～5의 α-올레핀 유래의 구성 단위를 10～0몰% 포함하는 공중합체가 바람직하다. 예컨대, 탄소수 8～12의 α-올레핀 유래의 구성 단위로 이루어지는 공중합체는 바람직한 태양 중 하나이다.

[0133] 이와 같은 공중합체는, 지글러 촉매에 의한 중합, 루이스산 등을 촉매로 한 양이온 중합, 열 중합, 라디칼 중합 등에 의해, 탄소수 6～20의 α-올레핀과, 필요에 따라 탄소수 2～5의 α-올레핀을 공중합시켜 제조할 수 있다.

[0134] 또한, 본 발명에서는, 탄화수소계 합성유(B)로서, 액상 폴리뷰텐을 이용할 수도 있다. 액상 폴리뷰텐은, 석유 정제의 C4 유분을 원료로 하여, 염화알루미늄, 삼불화붕소 등을 촉매로 하여 중합에 의해서 얻어지는 것이며, 아이소뷰텐을 주된 모노머로 하여 중합하여 이루어지는 중합체이고, 아이소뷰텐의 호모폴리머, 또는 아이소뷰텐과 n-뷰텐의 코폴리머 등이 있다. 이들은, 시장에서 용이하게 입수할 수 있다. 예컨대, JX닛코닛세키에너지(주)제의 닛세키 폴리뷰텐, 테트락스 등을 들 수 있다. 액상 폴리뷰텐의 구체적인 제조 방법은, 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd edition) Vol. 8 p432 (John Wiley & Sons)]에 기재되어 있다.

[0135] 이상에서 전술한 이들 탄화수소계 합성유(B)는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0136] 본 발명에 이용되는 탄화수소계 합성유(B)는 40℃ 동점도가 30cSt 이상 500,000cSt 이하이며, 바람직하게는 300cSt 이상 400,000cSt 이하, 더 바람직하게는 5,000cSt 이상 300,000cSt 이하이다. 탄화수소계 합성유(B)에 있어서의 상기 동점도의 하한이 큰 값이면, 시공 시의 밀착성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0137] 본 발명에 이용되는 탄화수소계 합성유(B)의 첨가량은, 바람직하게는, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여 1～80중량%이다.

[0138] 즉, 본 발명의 바람직한 태양에 있어서는, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%로 하면, 올레핀 중합체(A)의 비율은 20～99중량%이고, 탄화수소계 합성유(B)의 비율은 80～1중량%이다.

[0139] 본 발명에 이용되는 탄화수소계 합성유(B)의 첨가량은, 40℃ 동점도가 2,000cSt 미만인 경우, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 40중량% 이하, 보다 바람직하게는 35중량% 이하, 더 바람직하게는 25중량% 이하이다. 이 경우 첨가량의 하한은, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 2중량%, 보다 바람직하게는 3중량%이다.

[0140] 또한, 40℃ 동점도가 2,000cSt 이상 100,000cSt 미만인 경우에는, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 70중량% 이하, 바람직하게는 60중량% 이하, 더 바람직하게는 40중량% 이하이다. 이 경우 첨가량의 하한은, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 1중량%, 보다 바람직하게는 2중량%, 더 바람직하게는 3중량%이다.

[0141] 또한, 40℃ 동점도가 100,000cSt 이상 500,000cSt 이하인 경우에는, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 75중량% 이하, 바람직하게는 70중량% 이하, 60중량% 이하이다. 이 경우 첨가량의 하한은, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계 100중량%에 대하여, 바람직하게는 3중량%, 보다 바람직하게는 5중량%, 더 바람직하게는 10중량%이다.

[0142] 상기 첨가량의 경우에는, 도막 강도가 특히 양호하고 밀착성도 특히 좋다.

[0143] 또한, 본 발명에 이용되는 탄화수소계 합성유(B)는, 여러 가지 바이닐 화합물의 그래프트 등으로 변성할 수 있다. 상기 바이닐 화합물로서는 스타이렌, α-메틸스타이렌 등의 스타이렌류, 아크릴산메틸, 아크릴산뷰틸, 아크릴산옥틸 등의 아크릴산에스터류; 메타크릴산메틸, 메타크릴산뷰틸 등의 메타크릴산에스터류; 아크릴산, 메타크릴산, 신남산, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 말레산모노에틸 등의 카복실기 함유 바이닐 화합물; 푸마르산다이메틸, 푸마르산다이뷰틸 등의 불포화 2염기산의 다이에스터류; 아크릴산글리시딜, 아크릴

산-β-메틸글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 및 메타크릴산-β-메틸글리시딜 등의 글리시딜기 함유 바이닐 화합물; 하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸아크릴레이트, 락톤 변성 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 바이닐 화합물; 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴, 신남산 등의 불포화 카복실산류; 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N 치환 아크릴아마이드, N 치환 메타크릴아마이드, 아크릴아마이드프로페인설폰산 등을 들 수 있다. 상기 바이닐 화합물은, 단독으로 이용해도, 복수 조합하여 이용해도 좋다.

[0144] 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 상용성이 좋은 것이면, 올레핀 중합체(A)의 결정화 속도를 저하시키는 기능을 하여, 그 만큼, 피착체 계면에 대한 밀착성이 좋아지는 것은 아닌가라고도 생각된다. 그 결과 본래 올레핀 중합체(A)가 갖는 올레핀 수지나 극성기 함유 수지나 금속과의 접착성이 발현되게 되는 것은 아닌가라고도 생각되고 있다.

[0145] 특히 올레핀 중합체(A)가 변성 올레핀계 중합체(A2) 및/또는 할로젠화 올레핀계 중합체(A3)인 경우는, 탄화수소계 합성유(B)가 존재하면, 기재와의 접착 강도가 높다는 것을 후술하는 실시예로부터 이해할 수 있다. 이 이유는 확실하지는 않지만, 한가지로는 탄화수소계 합성유(B)가 존재함으로써, 올레핀 중합체(A) 중 극성기나 할로젠 원자를 갖는 분자가 움직이기 쉬워져, 예컨대 기재가, 헤테로 원자 등을 함유하는 것이거나, 또는 금속인 것 등의 경우이면, 당해 기재와 접하는 부분에 극성기나 할로젠 원자가 편재화되기 쉬워져, 높은 접착 강도로 연결되는 것은 아닌가라고 생각하는 것도 가능하다.

[0146] 또한, 탄화수소계 합성유(B)의 동점도가 높으면 접착 강도가 높은 경향이 있는다는 것을 후술하는 실시예로부터 이해할 수 있다. 이 이유는 확실하지는 않지만, 한가지로는 탄화수소계 합성유(B)로서 동점도가 보다 높은 것을 사용함으로써, 탄화수소계 합성유(B)가 건조 도막으로부터 블리딩 아웃되는 것이 억제되어 있는 것은 아닌가라고 생각된다. 이 경우, 블리딩 아웃에 의해 탄화수소계 합성유(B)의 첨가 효과(가소성을 부여하여 극성기나 할로젠 원자를 갖는 분자가 움직이기 쉬워진다)가 손실된다고 하는 것이 보다 적어지고, 또한 올레핀 중합체(A)의 표면에 탄화수소계 합성유(B)만으로 구성되는 층이 형성되어 접착력을 낮춘다고 하는 것이 보다 적어져 있는 것은 아닌가라고 생각된다. 이와 같이 탄화수소계 합성유(B)의 동점도가 높음으로써, 블리딩 아웃에 의한 악영향을 보다 저감시킨다고 하는 절묘한 밸런스가 이루어져 있는 것은 아닌가라고 추정하고 있다.

[0147] 또, 탄화수소계 합성유(B)가 블리딩 아웃되기 어려운 것은 아닌가라는 고찰로부터는, 코팅제로 이루어지는 도막과 피착체의 접착 강도가 장기간 안정되어 있을 수 있다거나, 또는 코팅제를 막으로 한 직후에 접착에 사용하지 않고 어느 정도의 시간 경과하고 나서 접착에 사용하는 경우에도, 높은 접착 강도를 발현한다는 것이 추측된다.

[0148] 용매

[0149] 본 발명의 코팅제는, 상기 올레핀 중합체(A) 및 상기 탄화수소계 합성유(B)에 더하여, 필요에 따라 용매를 포함하고 있어도 좋다.

[0150] 해당 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화수소, 사이클로헥세인, 사이클로헥센, 메틸사이클로헥세인 등의 지환식 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올, 뷰탄올, 펜탄올, 헥산올, 프로페인다이올, 페놀 등의 알코올, 아세톤, 메틸아이소뷰틸케톤(MIBK), 메틸에틸케톤(MEK), 펜탄온, 헥산온, 아이소포론, 아세토페논 등의 케톤계 용매, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산뷰틸, 프로피온산메틸, 폼산뷰틸 등의 에스터류, 트라이클로로에틸렌, 다이클로로에틸렌, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소, 엑솔(Exxsol), 아이소파(Isopar) 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도 복수의 조합으로서도 이용할 수 있다. 그 중에서도, 톨루엔, 메틸사이클로헥세인/MIBK 혼합 용제, 메틸사이클로헥세인/MEK 혼합 용제, 사이클로헥세인/MEK 혼합 용제, 엑솔/사이클로헥산온 혼합 용제가 적합하게 사용된다. 또한, 물 등에 분산시킨 것을 사용해도 좋다.

[0151] 본 발명의 코팅제가 용매를 포함하는 경우에 있어서, 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)와 용매의 합계를 100중량%로 한 경우에 있어서의 올레핀 중합체(A)와 탄화수소계 합성유(B)의 합계량은, 통상 5~50중량% 정도, 바람직하게는 8~40중량%의 비율이다.

[0152] 그 밖의 구성 성분

[0153] 본 발명의 코팅제는, 상기 올레핀 중합체(A)와, 탄화수소계 합성유(B) 외에, 다른 올레핀계 수지(C)를 포함해도 좋다. 이 「다른 올레핀계 수지(C)」로서는, 상기 올레핀 중합체(A) 및 상기 탄화수소계 합성유(B) 중 어느 것

에도 해당하지 않는 한 특별히 제한은 없지만, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-뷰텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐의 단독중합체, 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸-1-펜텐 등의 α-올레핀끼리의 랜덤 또는 블록 공중합체, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·옥텐 공중합체, 프로필렌·옥텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-뷰텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·터폴리머, 환상 폴리올레핀, 에틸렌·아세트산바이닐, 에틸렌·불포화 카복실산의 공중합체, 에틸렌·바이닐알코올, 아이오노머 수지 등을 들 수 있다.

[0154] 또한, 필요에 따라, 산화타이타늄(루타일형), 산화아연 등의 전이 금속 화합물, 카본 블랙 등의 안료, 요변제(thixotropic agent), 증점제, 로진 수지·터펜 수지 등의 점착 부여제, 소포제, 표면 조정제, 침강 방지제, 산화 방지제, 내후제, 열 안정제, 광 안정제, 안료 분산제, 대전 방지제 등의 도료용 첨가제를 첨가해도 좋다.

[0155] 이들 다른 올레핀계 수지(C), 산화타이타늄(루타일형), 산화아연 등의 전이 금속 화합물, 카본 블랙 등의 안료, 요변제, 증점제, 로진 수지·터펜 수지 등의 점착 부여제, 소포제, 표면 조정제, 침강 방지제, 산화 방지제, 내후제, 열 안정제, 광 안정제, 안료 분산제, 대전 방지제 등의 도료용 첨가제는, 통상, 본 발명의 코팅제의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 첨가된다.

[0156] 예컨대, 다른 올레핀계 수지(C)를 첨가하는 경우, 상기 올레핀 중합체(A) 100중량부에 대하여, 바람직하게는 0초과 50중량부 이하, 보다 바람직하게는 1~30중량부, 보다 바람직하게는 1~10중량부이다.

[0157] 또한, 다른 올레핀계 수지(C)를 포함하지 않는 것도 하나의 실시태양이다.

[0158] 〔용도〕

[0159] 본 발명의 코팅제는 프라이머나 도료, 핫 멜트 접착제, 광학 투명 양면 테이프로서 이용하는 데 적합하다.

[0160] 본 발명의 코팅제의 도막을 형성하는 방법으로서는 특별히 제한이 없고, 공지된 방법으로 행할 수 있다. 예컨대, 다이 코팅법, 플로우 코팅법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 그라비어 코팅법, 그라비어 리버스 코팅법, 키스 리버스 코팅법, 마이크로그라비어 코팅법, 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 로드 코팅법, 롤 닥터 코팅법, 에어 나이프 코팅법, 콤마 롤 코팅법, 리버스 롤 코팅법, 트랜스퍼 롤 코팅법, 키스 롤 코팅법, 커텐 코팅법 및 디핑 코트법 등의 방법으로 도포한 후, 자연 건조 또는 가열 강제 건조 등 적절한 방법에 의해서 건조시킴으로써 도막을 얻을 수 있다.

[0161] 본 발명의 장식 필름은, 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층을 갖는 것 이외에 특별히 제한은 없고, 공지된 의장성을 갖는 필름과 조합하여 이용할 수 있다. 예컨대, 미리 인쇄·도장·증착 등으로 장식된 필름, 또는 이들의 조합에 의해서 장식된 필름을 의장층으로 하고, 이것과, 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층을 적층시켜 이용할 수 있다.

[0162] 바꿔 말하면, 본 발명의 장식 필름은, 전술한 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층을 적어도 1층 갖고 있다. 그리고, 그 전형적인 태양에 있어서, 본 발명의 장식 필름은, 미리 인쇄·도장·증착 등으로 장식된 필름 등의 의장성을 갖는 필름으로 이루어지는 의장층과, 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층을 갖고 있다. 한편, 본 명세서에 있어서의 이하의 기재에서는, 이 층을, 그 형상에 착안하여 「도막」이라고 부르는 경우가 있다. 또한 그 기능에 착안하여 「접착층」이라고 부르는 경우가 있다.

[0163] 여기서, 해당 의장층을 갖는 필름의 재질로서는, 아크릴 필름, PET 필름, 폴리카보네이트 필름, COC 필름, 염화바이닐 필름 등의 열가소성 필름을 들 수 있다.

[0164] 본 발명의 장식 필름의 제조 방법으로서는, 장식 필름에 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층(도막)이 구비되어 있으면 되고, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 의장층을 갖는 장식 필름의 피착체와 서로 대치하는 면에, 본 발명의 도막을 건식 라미네이트하는 방법, 본 발명의 도막에 인쇄 등으로 직접 의장층을 설치하는 방법, 상기 필름에 클리어층, 도료층, 본 발명의 도막으로 이루어지는 층(즉, 본 발명의 코팅제로부터 얻어지는 층)을 순차 인쇄 등으로 형성해 가는 방법 등을 들 수 있다.

[0165] 본 발명의 도막을 갖는 장식 필름은, 예컨대, 진공 성형법, 압공 진공 성형법 등의 기존의 진공 성형 방법, 인서트 성형법 및 인몰드 성형법, 또한 일본 특허 제3733564호(특허문헌 7)에 기재된 「진공 성형 장치」에 의한 TOM 공법 등을 이용함으로써, 복잡한 삼차원 구조를 갖는 성형체에 장식을 실시할 수 있다.

[0166] 본 발명에서 이용되는, 해당 장식 필름의 피착체로서는, 예컨대, PP 등의 폴리올레핀 재료, ABS, PC, PET, 아크릴 수지나, ED 강판, Mg 합금, SUS, 알루미늄 합금 등의 금속 재료를 적합하게 들 수 있다. 또한, 상기 수지와 상기 금속 재료가 복합화된 피착체여도 상관없다.

[0167] 해당 장식 방법에 의해서 얻어지는 성형체로서는, 예컨대, 자동차 내외장용 부재; AV 기기 등의 각종 프론트 패널; 버튼, 엠블렘 등의 표면 화장재; 휴대 전화 등의 케이스, 하우징, 표시창, 버튼 등의 각종 부품; 가구용 외장재; 욕실, 벽면, 천장, 마루 등의 건축용 내장재; 사이딩(siding) 등의 외벽, 담, 지붕, 대문, 박공판 등의 건축용 외장재; 창틀, 문, 난간, 문지방, 상인방 등의 가구류의 표면 화장재; 각종 디스플레이, 렌즈, 거울, 고글, 창유리 등의 광학 부재; 전차, 항공기, 선박 등의 자동차 이외의 각종 탈것의 내외장용 부재; 및 병, 화장품 용기, 소품 상자 등의 각종 포장 용기, 포장 재료, 경품, 소품 등의 잡화 등의 기타 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

[0168] **실시예**

[0169] (프로필렌 함량, 에틸렌 함량의 측정)

[0170] ^{13}C-NMR을 이용하여 구했다.

[0171] (융점, 융해 열량의 측정)

[0172] 시차 주사 열량계(TA Instruments제; DSC-Q1000)를 이용하여 융점 및 융해 열량을 구했다. 10℃/min으로 30℃로부터 180℃까지 승온 후, 10℃/min으로 0℃까지 강온시키고, 재차 10℃/min으로 150℃까지 승온시키는 과정에서, 2번째의 승온 시의 열 분석도로부터, JIS K 7122에 준하여 융점과 융해 열량을 구했다.

[0173] (40℃ 동점도의 측정)

[0174] ASTM D 445에 기초하여 측정을 행했다.

[0175] (중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)의 측정)

[0176] 겔 투과 크로마토그래피(시마즈제작소사제; LC-10 series)를 이용하여, 이하의 조건에서 올레핀계 중합체(A) 및 탄화수소계 합성유(B)의 분자량 및 분자량 분포를 측정했다.

[0177] · 검출기: 시마즈제작소사제; C-R4A

[0178] · 컬럼: TSKG 6000H-TSKG 4000H-TSKG 3000H-TSKG 2000H(도소사제)

[0179] · 이동상: 테트라하이드로퓨란

[0180] · 온도: 40℃

[0181] · 유량: 0.8ml/min

[0182] 단분산 표준 폴리스타이렌으로부터 작성한 검량선을 이용하여, Mw 및 Mw/Mn을 산출했다.

[0183] (극성기 함유 단량체의 그래프트량의 측정)

[0184] ^{1}H-NMR에 의한 측정으로부터 구했다.

[0185] (염소 함유량)

[0186] JIS K 7229에 준하여, 다음 식에 의해 염소 함유량을 구했다.

[0187] 염소 함유량(질량%) = {(A-B)×F}/S×100

[0188] A: 시료의 적정에 필요한 0.0282N 질산은 수용액의 양(ml)

[0189] B: 공시료의 적정에 필요한 0.0282N 질산은 수용액의 양(ml)

[0190] F: 0.0282N 질산은 수용액의 역가

[0191] S: 시료의 질량(mg)

[0192] [제조예 1-1: 프로필렌/1-뷰텐 공중합체의 합성]

[0193] 충분히 질소 치환한 2리터의 오토클레이브에, 헥세인을 900ml, 1-뷰텐을 90g 투입하고, 트라이아이소뷰틸알루미늄을 1밀리몰 가하고, 70℃로 승온시킨 후, 프로필렌을 공급하여 전체압 7kg/cm^{2}G로 하고, 메틸알루미녹세인 0.30밀리몰, rac-다이메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인덴일)}지르코늄다이클로라이드를 Zr 원자로 환산하여

0.001밀리몰 가하고, 프로필렌을 연속적으로 공급하여 전체압을 7kg/cm^{2}G로 유지하면서 30분간 중합을 행했다. 중합 후, 탈기하여 대량의 메탄올 중에서 폴리머를 회수하여, 110℃에서 12시간 감압 건조시켰다. 얻어진 프로필렌/1-뷰텐 공중합체(저결정성 올레핀 수지 A-1)의 융점은 78.3℃, 융해 열량은 29.2J/g, Mw는 330,000, 프로필렌 함유량은 67.2몰%였다.

[0194] [제조예 1-2: 무수 말레산 변성 프로필렌/1-뷰텐 공중합체의 합성]

[0195] 상기 프로필렌/1-뷰텐 공중합체(저결정성 올레핀 수지 A-1) 3kg을 10L의 톨루엔에 가하고, 질소 분위기 하에서 145℃로 승온시키고, 해당 공중합체를 톨루엔에 용해시켰다. 또, 교반 하에서 무수 말레산 382g, 다이-tert-뷰틸퍼옥사이드 175g을 4시간에 걸쳐 계에 공급하고, 계속해서 145℃에서 2시간 교반을 행했다. 냉각 후, 다량의 아세톤을 투입하여 변성된 공중합체를 침전시키고, 여과하고, 아세톤으로 세정한 후, 진공 건조시켰다.

[0196] 얻어진 무수 말레산 변성 프로필렌/1-뷰텐 공중합체(저결정성 올레핀 수지 A-2)의 융점은 75.8℃, 융해 열량은 28.6J/g, Mw는 110,000, 무수 말레산의 그래프트량은 변성 공중합체 100중량부에 대하여 1중량부였다.

[0197] [제조예 2-1: 에틸렌/프로필렌 공중합체의 합성]

[0198] 충분히 질소 치환한 교반 날개 부착 연속 중합 반응기에, 탈수 정제한 헥세인 1리터를 가하고, 96mmol/L로 조정한 에틸알루미늄세스퀴클로라이드($Al(C_2H_5)_{1.5}\cdot Cl_{1.5}$)의 헥세인 용액을 500ml/h의 양으로 연속적으로 1시간 공급한 후, 추가로 촉매로서 16mmol/l로 조정한 $VO(OC_2H_5)Cl_2$의 헥세인 용액을 500ml/h, 헥세인을 500ml/h 연속적으로 공급했다. 한편 중합기 상부로부터, 중합기 내의 중합액이 항상 1리터가 되도록 중합액을 연속적으로 뽑아내었다. 다음으로 버블링 관을 이용하여 에틸렌 가스를 27L/h, 프로필렌 가스를 26L/h, 수소 가스를 100L/h의 양으로 공급했다. 공중합 반응은, 중합기 외부에 부착된 쟈켓에 냉매를 순환시키는 것에 의해 35℃에서 행했다. 얻어진 중합 용액은, 염산으로 탈회(脫灰)한 후에, 대량의 메탄올에 투입하여 석출시킨 후, 130℃에서 24시간 감압 건조를 행했다.

[0199] 얻어진 에틸렌/프로필렌 공중합체(탄화수소계 합성유 B-1)의 에틸렌 함량은 53.0몰%, 40℃ 동점도는 400cSt였다.

[0200] [제조예 2-2~2-5: 에틸렌/프로필렌 공중합체의 합성]

[0201] 에틸렌 가스, 프로필렌 가스, 수소 가스의 유량을 표 1에 나타내는 값으로 한 것 이외에는, 제조예 2-1과 마찬가지로 공중합을 행하여, 에틸렌/프로필렌 공중합체(탄화수소계 합성유 B-2~B-5)를 조제했다. 얻어진 폴리머의 성상을 표 1에 나타낸다.

표 1

[0202]

탄화수소계 합성유			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
제조 조건	에틸렌 가스 유량	L/h	27	35	41	44	47
	프로필렌 가스 유량	L/h	26	35	41	44	47
	수소 가스 유량	L/h	100	80	60	40	20
조성	에틸렌 함량	몰%	53	54.9	55.5	55.7	55.9
물성	40°C 동점도	cSt	400	1,300	9,850	18,900	37,500
	분자량 분포(Mw/Mn)	-	1.6	1.7	1.8	1.8	1.9

[0203] [실시예 1]

[0204] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 400g의 톨루엔에 용해시켜 접착제 바니쉬를 조제했다. 조제한 접착제 바니쉬를 경질 알루미늄(30㎛ 두께) 상에 도공하고, 200℃에서 1분간 건조를 행하여, 건조막 두께 20㎛의 도막을 얻었다. 얻어진 도막(접착층) 부착 경질 알루미늄을 폴리프로필렌 피착체(주식회사 테스트피스사제; 25×50×2mm)에 히트 실러(heat sealer)(테스터산업사제 TP-701-B)를 이용하여, 110℃, 0.3MPa, 20초의 조건에서 압착시켰다.

[0205] 시험편은 밤새 실온에서 정치한 후, 폭 1cm의 스트립 형상으로 커터로 새김눈을 넣고, 오토그래프(시마즈제작소사제 AGS-500B)를 이용하여, 180°, 100mm/min의 조건에서 알루미늄을 박리하여, 박리 강도를 측정했다.

[0206] [실시예 2]

[0207] 탄화수소계 합성유 B-1을 탄화수소계 합성유 B-2로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0208] [실시예 3]

[0209] 탄화수소계 합성유 B-1을 탄화수소계 합성유 B-3으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0210] [실시예 4]

[0211] 탄화수소계 합성유 B-1을 탄화수소계 합성유 B-4로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0212] [실시예 5]

[0213] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 80g의 수지 A-2와 20g의 탄화수소계 합성유 B-5로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0214] [실시예 6]

[0215] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 70g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 30g의 탄화수소계 합성유 B-5로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0216] [실시예 7]

[0217] 탄화수소계 합성유 B-1을 폴리-α-올레핀(탄화수소계 합성유 B-6; 셰브론필립스사제 Synfluid PAO-40, 40℃ 동점도 410cSt)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0218] [실시예 8]

[0219] 탄화수소계 합성유 B-1을 폴리-α-올레핀(탄화수소계 합성유 B-7; 셰브론필립스사제 Synfluid PAO-100, 40℃ 동점도 1250cSt)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0220] [실시예 9]

[0221] 저결정성 올레핀 수지 A-2를 염소화 폴리올레핀(저결정성 올레핀 수지 A-3; 도요방적사제 하드렌 CY-9124P, 융해 열량 0J/g, Mw 85,000, 염소 함유량 24중량%)으로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0222] [실시예 10]

[0223] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 60g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 40g의 폴리뷰텐(탄화수소계 합성유 B-8; JX닛코닛세키에너지사제 닛세키 폴리뷰텐 HV-1900, 40℃ 동점도 160,000cSt)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0224] [비교예 1]

[0225] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 100g의 저결정성 올레핀 수지 A-2로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0226] [비교예 2]

[0227] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 100g의 저결정성 올레핀 수지 A-1로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0228] [비교예 3]

[0229] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 100g의 저결정성 올레핀 수지 A-3으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0230] [비교예 4]

[0231] 90g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 10g의 탄화수소계 합성유 B-1을 100g의 탄화수소계 합성유 B-5로 변경한 것

이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0232] 표 2에 실시예 1~10 및 비교예 1~4의 평가 결과를 나타낸다.

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-3	A-2
	중량%	90	90	90	90	80	70	90	90	80	60
	탄화수소계 합성유 (B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-5	B-6	B-7	B-5	B-8
	중량%	10	10	10	10	20	30	10	10	20	40
밀착성	피착체	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	압착 온도 (℃)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	180° 박리 강도 (N/cm)	12.0	15.2	15.4	15.9	16.9	14.5	12.0	15.0	5.9	17.3

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2	A-1	A-3	-
	중량%	100	100	100	0
	탄화수소계 합성유 (B)	-	-	-	B-5
	중량%	0	0	0	100
밀착성	피착체	PP	PP	PP	PP
	압착 온도 (℃)	110	110	110	110
	180° 박리 강도 (N/cm)	3.1	0.0	3.1	0.0

[0233]

[0234] [실시예 11]

[0235] 피착체를 ABS(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, ABS에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0236] [실시예 12]

[0237] 피착체를 폴리카보네이트(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예

5와 마찬가지로 행하여, 폴리카보네이트에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0238] [실시예 13]

[0239] 피착체를 경질 염화바이닐 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, 경질 염화바이닐 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0240] [실시예 14]

[0241] 피착체를 폴리메타크릴산메틸 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, 폴리메타크릴산메틸 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0242] [실시예 15]

[0243] 피착체를 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0244] [실시예 16]

[0245] 피착체를 알루미늄 합금 A1050(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하여, 알루미늄 합금에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0246] [비교예 5]

[0247] 피착체를 ABS(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, ABS에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0248] [비교예 6]

[0249] 피착체를 폴리카보네이트(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, 폴리카보네이트에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0250] [비교예 7]

[0251] 피착체를 경질 염화바이닐 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, 경질 염화바이닐 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0252] [비교예 8]

[0253] 피착체를 폴리메타크릴산메틸 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, 폴리메타크릴산메틸 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0254] [비교예 9]

[0255] 피착체를 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0256] [비교예 10]

[0257] 피착체를 알루미늄 합금 A1050(주식회사테스트피스사제; 25×50×2㎜), 압착 온도를 100℃로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 행하여, 알루미늄 합금에 대한 박리 강도를 측정했다.

[0258] 표 3에 실시예 11~16 및 비교예 5~10의 평가 결과를 나타낸다.

표 3

		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	중량%	80	80	80	80	80	80
	탄화수소계 합성유 (B)	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5	B-5
	중량%	20	20	20	20	20	20
밀착성	피착체	ABS	PC	경질 PVC	PMMA	PET	A1050
	압착 온도 (°C)	100	100	100	100	100	100
	180° 박리 강도 (N/cm)	15.4	10.8	6.4	12.7	15.9	15.9

		비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	중량%	100	100	100	100	100	100
	탄화수소계 합성유 (B)	-	-	-	-	-	-
	중량%	0	0	0	0	0	0
밀착성	피착체	ABS	PC	경질 PVC	PMMA	PET	A1050
	압착 온도 (°C)	100	110	100	100	100	100
	180° 박리 강도 (N/cm)	0.3	3.8	0.1	0.5	0.1	0.1

[0259]

[0260] [실시예 17]

[0261] (접착제 바니쉬의 조제)

[0262] 80g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 20g의 탄화수소계 합성유 B-5를 400g의 톨루엔에 용해시켜 접착제 바니쉬를 조제했다.

[0263] (UV 경화층용 수지의 합성)

[0264] 메틸메타크릴레이트(MMA) 85g, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 14g, 메타크릴산(MAA) 1g, 아조비스아이소뷰티로나이트릴 1g의 혼합 용액을, 톨루엔 85g, n-뷰탄올 37g을 투입한 반응 용기에, 공기 기류 하 100℃에서 4시간에 걸쳐 적하했다. 또, 100℃를 유지하고, 중합을 완결시키기 위해서 아조비스아이소뷰티로나이트릴 0.2g을 1시간마다 2회 첨가했다. 적하 종료로부터 3시간 후에 냉각하여, 불휘발분 45%, 중량 평균 분자량 25000의 중합체 용액을 얻었다.

[0265] 또, 이 중합체 용액 111g(고형분 50g)에 펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(PETA) 50g, 일가큐어 184(치바스페셜티사제의 광 개시제) 3g을 혼합하여, UV 경화층용 수지의 용액을 얻었다.

[0266] (적층 필름의 작성)

[0267] 실리콘 도공한 막 두께 200㎛의 이형 PET 필름 상에, 상기의 접착제 바니쉬를 도공하고, 80℃에서 10분간 건조

시켰다. 얻어진 접착제층은 막 두께가 20㎛였다. 추가로, 이 위에, 알마텍스 L 1053(미쓰이화학주식회사품, 아크릴 수지)을 도공하고, 60℃에서 20분 건조시켰다. 얻어진 중간층의 막 두께는 30㎛였다. 추가로, 이 위에 상기의 UV 경화층용 수지를 도공하고, 60℃에서 10분 건조시켰다. 얻어진 UV 경화층의 막 두께는 30㎛였다. 마지막으로, 이 위에 PET 필름(노바클리어 SG007; 미쓰비시화학사제)을 고무 롤로 라미네이트하여, 적층 필름을 작성했다.

[0268] (장식 성형 시험)

[0269] 상하 박스로 이루어지는 양면 진공 성형 장치(상품명 NGF-0404, 후세진공사제) 내에 장비된 상하 승강 테이블 상에, 폴리프로필렌(주식회사테스트피스사제; 25㎜×100㎜×2㎜)을 재치했다. 그 후, 상기에서 얻은 적층 필름의 이형 PET 필름을 박리하고, 상기 양면 진공 성형 장치의 성형 기재(성형품)의 상부에 있는 시트 클램프틀에, 이형 PET 필름을 박리한 적층 필름(이하, 적층 필름으로 기재)을 세팅했다. 계속해서, 상하 박스 내의 진공도가 99.0kPa가 되도록 감압하고, 근적외선 히터를 이용하여 적층 필름의 온도가 90℃가 될 때까지 가열하고, 성형 기재를 상승시켜, 성형 기재와 적층 필름을 압착시키고, 5초간 유지했다. 그 후, 상측 박스만을 대기압에 개방하여, 적층 필름으로 장식된 장식 성형체를 얻었다.

[0270] 또, 상기 장식 성형체의 PET 필름측으로부터, 100w/cm의 고압 수은등을 3개 갖는 자외선 조사 장치로, 조사 거리 10cm, 라인 속도 10m/min으로 자외선을 조사하여 UV 경화층을 경화시켜, UV(자외선) 경화 성형체를 얻었다.

[0271] 얻어진 UV(자외선) 경화 성형체에 있어서의 적층 필름의 밀착성을 바둑판 눈금 박리 시험(JIS K5600-5-6)에 준해서 시험하여, 박리수를 기록했다. 밀착성은 박리수가 0인 경우만을 합격(○)으로 하고, 그 이외는 불합격(×)으로 했다.

[0272] 또한, 피착체로서, 상기 폴리프로필렌 대신에, ABS, 폴리카보네이트, 경질 염화바이닐 수지, 폴리메타크릴산메틸 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 알루미늄 합금 A1050(모두 주식회사테스트피스사제; 25㎜×100㎜×2㎜)을 이용한 경우에 대해서도 각각 마찬가지로 시험을 행하여, 각 피착체에 대한 밀착성을 평가했다.

[0273] [비교예 11]

[0274] 80g의 저결정성 올레핀 수지 A-2와 20g의 탄화수소계 합성유 B-5를 100g의 저결정성 올레핀 수지 A-2로 변경한 것 이외에는 실시예 17과 마찬가지로 행하여, 각종 피착체의 장식 성형 시험을 행했다.

[0275] 표 4에 실시예 17 및 비교예 11의 평가 결과를 나타낸다.

표 4

		실시예 17							
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2							
	중량%	80							
	탄화수소계 합성유 (B)	B-5							
	중량%	20							
성형 조건	피착체	PP	ABS	PC	경질 PVC	PMMA	PET	A1050	
	압착 온도 (°C)	90							
성형 결과	밀착성	○	○	○	○	○	○	○	

		비교예 11						
조성	저결정성 올레핀 수지 (A)	A-2						
	중량%	100						
	탄화수소계 합성유 (B)	-						
	중량%	0						
성형 조건	피착체	PP	ABS	PC	경질 PVC	PMMA	PET	A1050
	압착 온도 (°C)	90						
성형 결과	밀착성	×	×	×	×	×	×	×

[0276]