



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C08L 27/18 (2006.01)*C08L 23/02* (2006.01)*C08L 41/00* (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0007189

(43) 공개일자 2007년01월12일

(21) 출원번호 10-2006-7023708

(22) 출원일자 2006년11월13일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년11월13일

(87) 국제공개번호 WO 2005/113669

국제공개일자 2005년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/012833

국제출원일자 2005년04월14일

(30) 우선권주장 10/841,758 2004년05월07일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캠파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터(72) 발명자 브라이어스 조리스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
딜론 마리아 피.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
리너트 제프리 지.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
누이텐스 릭 알.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427(74) 대리인 김진희
강승옥

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 중합체 용융물 첨가제 조성물 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 호스트 중합체의 용융 가공 시 첨가제로서 사용하기 위한 분말 형태의 중합체 용융물 첨가제 조성물을 제공하는 것으로서, 상기 중합체 용융물 첨가제 조성물은 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자, 및 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 응집을 방지하기 위한 유효량의 플루오로 함유 열가소성 물질을 포함한다. 상기 중합체 용융물 첨가제 조성물은 호스트 중합체의 용융 강도를 개선시킬 수 있으며, 분말을 다루기가 쉽다는 점이 발견된 바 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

피브릴화(fibrillating) 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 응집을 방지하기 위한 유효량의 플루오로 함유 열가소성 물질(fluorothermoplast)을 포함하는, 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌은 평균 입경이 $10 \mu\text{m}$ 이하인 입자의 형태로 존재하는 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌은 비-용융(non-melt) 가공성 폴리테트라플루오로에틸렌인 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌 입자의 총 중량에 비해 10 중량% 이상의 양으로 상기 플루오로 함유 열가소성 물질을 포함하는 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 플루오로 함유 열가소성 물질은 용융 온도가 100°C 내지 310°C 인 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 플루오로 함유 열가소성 물질의 양은 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 총 중량의 10 중량% 내지 50 중량%인 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 플루오로 함유 열가소성 물질은 용융 온도가 250°C 이하인 것인 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 호스트(host) 중합체를 더 포함하는 중합체 용융물 첨가제 조성물.

청구항 9.

호스트 중합체와 제1항의 중합체 용융물 첨가제 조성물의 혼합물 유효량을 압출시켜 호스트 중합체에 대한 용융 강도를 개선시키는 단계를 포함하는, 호스트 중합체를 용융 가공하는 방법.

청구항 10.

호스트 중합체의 용융 강도를 개선시키는 데 유효한 양으로 제1항의 중합체 용융물 첨가제 조성물 및 열가소성 호스트 중합체를 포함하는 혼합물.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 호스트 중합체는 비-불화(non-fluorinated) 중합체인 것인 혼합물.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 비-불화 중합체는 폴리올레핀인 것인 혼합물.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌은 평균 입경이 $10 \mu\text{m}$ 이하인 입자의 형태로 존재하는 것인 혼합물.

청구항 14.

제10항에 있어서, 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 양은 상기 호스트 중합체의 양을 기준으로 500 ppm 내지 50,000 ppm인 것인 혼합물.

명세서**기술분야**

본 발명은 피브릴화(fibrillating) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하는 중합체 용융물 첨가제 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 PTFE 입자의 미성숙(premature) 피브릴화 또는 응집을 방지할 수 있는 중합체 용융물 첨가제 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 호스트 중합체의 용융 가공 시, 중합체 용융물 첨가제 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중합체 용융물 첨가제 조성물과 열가소성 호스트 중합체의 혼합물뿐 아니라, 이를 사용하여 제조한 압출품에 관한 것이다.

배경기술

열가소성 호스트 중합체, 통상적으로는 비-불화 호스트 중합체를 위한 용융물 첨가제로서의 불소중합체의 용도는 당업자들에게 잘 알려져 있다. 통상적으로, 불소중합체 용융물 첨가제는 호스트 중합체의 용융 가공을 개선시키는 데 사용되고 있다. 예를 들어, 불소중합체 용융물 첨가제는 용융 파단(melt fracture) 또는 압출물에 표면 조도(surface roughness)를 발생시키지 않고 호스트 중합체의 압출 속도를 증가시키기 위해 사용된다.

불소중합체는 열가소성 중합체의 압출 시 발생하는 기타 문제점들을 방지하거나 완화시키기 위해 사용할 수 있다. 이러한 문제점으로는, 예컨대 다이(die)의 오리피스(orifice)에서의 중합체의 빌드 업(build up)[다이 빌드 업 또는 다이 드룰(drool)로도 알려짐], 압출을 수행하는 도중 배압의 증가, 및 높은 압출 온도로 인한 중합체의 과도한 분해 또는 낮은 용융 강도 등을 들 수 있다. 이러한 문제점들로 인해 압출 공정의 속도가 느려지는데, 이는 장비를 세척하기 위해 상기 공정을 정지시켜야 하거나, 또는 더 느린 속도로 상기 공정을 실행해야 하기 때문이다.

특정 불화탄소 가공 조제는 압출 가능한 열가소성 탄화수소 중합체 중의 용융 결함을 부분적으로 완화시켜, 더 빠르고 더 효율적으로 압출을 수행할 수 있다는 점이 알려져 있다. 예를 들어, Blatz에 의한 미국 특허 제3,125,547호에 용융-압출가

능한 탄화수소 중합체와 불화탄소 중합체 가공 조제의 용도가 처음 기재되어 있는데, 여기서, 상기 불화 중합체는 단독 중합체, 및 불소 원자:탄소 원자의 비가 1:2 이상인 불화 올레핀의 공중합체이고, 상기 불화탄소 중합체는 상기 탄화수소 중합체와 유사한 용융 흐름 특성을 가지고 있다.

미국 특허 제4,904,735호(Chapman, Jr. 등)에는, (1) 결정질인 경우, 힘들게 용융-가공할 수 있는 중합체의 용융-가공 온도에서 용융된 형태이거나, 또는 무정질인 경우, 상기 중합체의 유리 전이 온도 이상에서 용융된 형태인 불화탄소 공중합체, 및 (2) 몰비가 1:1 이상이며, 힘들게 용융-가공할 수 있는 중합체의 용융-가공할 수 있는 온도에서 고형인, 테트라플루오로에틸렌 및 이와 공중합할 수 있는 1 이상의 단량체의 공중합체, 또는 1 이상의 테트라플루오로에틸렌 단독중합체를 포함하는, 힘들게 용융-가공할 수 있는 중합체와 사용하기 위한 불화 가공 조제에 대해 기재되어 있다.

불소중합체 용융물 첨가제 조성물의 용도가 개시되어 있는 기타 특허 문헌으로는, 미국 특허 제5,397,897호, 미국 특허 제5,064,594호, 미국 특허 제5,132,368호, 미국 특허 제5,464,904호, 미국 특허 제5,015,693호, 미국 특허 제4,855,013호, 미국 특허 제5,710,217호, 미국 특허 제6,277,919호, 및 WO 02/066544를 들 수 있다. 일반적으로, 이들 특허 문헌은 더 쉬운 호스트 중합체의 압출, 즉, 용융 파단을 감소시키고/시키거나, 더 빠른 속도로 가공할 수 있는 호스트 중합체의 압출에 관한 것이다.

또한, 불소중합체 용융물 첨가제는 첨가되는 열가소성 호스트 중합체의 기계적 특성을 개선시키기 위해 사용되어 왔다. 예를 들어, EP 822226은 유기 중합체 입자 및 크기가 10 μm 미만인 PTFE 입자의 혼합물을 개시한다. 이 문헌에는, 상기 첨가제가 몰드(mold) 작업성을 개선시키며, 열가소성 중합체의 기계적 특성을 향상시킨다고 교시되어 있다.

열가소성 호스트 중합체 용융물에 피브릴화 PTFE를 첨가제로서 사용하여, 용융 강도를 개선시키고, 내연성 중합체 생성물을 제조할 수도 있다. 상기 내연성은 대개 달성되는 것인데, 이는 압출된 중합체 생성물이 PTFE 섬유를 함유하여, 수지가 난연성(anti-dripping property)이 되기 때문이다.

그러나 PTFE의 피브릴화 특성은 PTFE 용융물 첨가제를 다루는 경우 문제점을 낳는데, 이는 즉 방지해야 하는 PTFE의 응집 현상이다. 따라서, 통상적으로 피브릴화 PTFE는, 여기에 전단(shear)이 가해지는 것을 방지하도록, 또는 PTFE를 호스트 중합체의 용융물에 첨가하기 전 저온에서 피브릴화 및/또는 응집이 일어나는 것을 방지하도록 다루어야 한다. 이는 제조 공정을 복잡하게 만든다. 따라서 호스트 중합체와의 압출 도중 PTFE의 피브릴화를 억제하지 않고 PTFE의 응집을 방지하기 위한 개선된 방법을 발견하는 것이 바람직할 것이다. 피브릴화는 압출 생성물의 소정의 개선된 용융 강도 및 내연성을 달성할 수 있도록 압출 중에 일어나야 한다.

발명의 개요

한 측면에서, 본 발명은 호스트 중합체의 용융 가공 시 첨가제로 사용하기 위한 중합체 용융물 첨가제 조성물을 제공하는 것으로서, 상기 중합체 용융물 첨가제 조성물은 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌("PTFE"), 및 상기 피브릴화 폴리테트라플루오로에틸렌의 응집을 방지하기 위한 유효량의 플루오로 함유 열가소성 물질을 포함한다. "응집을 방지"란, 호스트 중합체의 용융 가공 시 첨가하기 전에 용융물 첨가제 조성물을 제조 및 취급하는 도중 피브릴화 PTFE가 전혀 응집되지 않거나, 또는 용융 강도를 개선시키는 첨가제 조성물의 능력을 실질적으로 손상시키는 정도로, 또는 형성되는 조성물의 클럼프(clump)가 발생하는 정도로는 입자가 응집되지 않아야 함을 뜻한다.

중합체 용융물 첨가제 조성물이 호스트 중합체의 용융 강도를 개선시킬 수 있다는 사실은 발견된 바 있다. 또한, 중합체 용융물 첨가제 조성물은 피브릴화 PTFE의 피브릴화 및/또는 PTFE 입자의 응집에 대해 특별하게 주의할 필요 없이 용이하게 다룰 수 있다.

"호스트 중합체(host polymer)"란, 통상적으로 용융 강도를 개선시키는 것이 바람직하고, 용융물 첨가제 조성물과 비융화성(incompatible)인 열가소성 중합체를 뜻한다. 통상적으로, 호스트 중합체는 비불화 중합체이거나, 또는 불소 원자:탄소 원자의 비가 1:1보다 작은 불화도를 가지는 중합체이다.

"플루오로 함유 열가소성 물질(fluorothermoplast)"이란, 불소중합체, 즉 불화 백본(backbone)이 있는 중합체로서, 백본 중 불소 원자:탄소 원자의 비가 1:1 이상, 바람직하게는 1.5:1 이상인 불소중합체를 뜻한다. 상기 불소중합체는 열가소성 인데, 즉, 가열 시 용융될 수 있으며, 비불화 열가소성 중합체에 대해 통상 사용되는 용융 가공 장치에 의해 가공될 수 있다. 상기 불소중합체는 명백하게 구별될 수 있는 용접을 가지고 있으며, 통상적으로 반결정질이다.

"피브릴화(fibrillating) PTFE"란, 호스트 중합체를 용융 가공하는 도중에 피브릴화될 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌을 뜻한다.

추가 측면에서, 본 발명은 호스트 중합체, 및 상기 호스트 중합체의 용융 강도를 개선시키기 위한 상기 정의된 바와 같은 유효량의 중합체 용융물 첨가제 조성물의 혼합물에 관한 것이다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 상술한 혼합물의 압출, 및 압출시켜 얻은 압출품에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

피브릴화 PTFE는 통상적으로 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 단독중합체이지만, 예를 들어 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)과 같은 또 다른 불화 단량체, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE)와 같은 퍼플루오로화 비닐 에테르, 또는 헥사플루오로프로필렌(HFP)과 같은 퍼플루오로화 올레핀 등과 TFE의 공중합체일 수도 있다. 그러나 상기 불화 공단량체의 양은 용융물로부터 가공될 수 없는 고분자량 중합체를 얻을 정도로 낮아야 한다. 이는 일반적으로 중합체의 용융 점도가 10^{10} Pa·s 이상이어야 함을 뜻한다. 통상적으로, 임의의 공단량체의 양은, PTFE가 비-용융 가공성 PTFE를 정의한 ISO 12086 기준에 합치되도록, 1%를 넘지 않아야 한다. 이러한 TFE의 공단량체는 개질 PTFE로 당업자들에게 공지되어 있다.

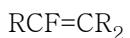
피브릴화 PTFE는 통상적으로 평균 입경(수 평균)이 $10 \mu\text{m}$ 이하이다. 일반적으로 피브릴화 PTFE의 평균 입경은 50 nm 내지 $5 \mu\text{m}$, 예컨대 100 nm 내지 $1 \mu\text{m}$ 일 것이다. 실제 범위는 50 nm 내지 500 nm일 수 있다. 편의상, 피브릴화 PTFE는 수성에 멀션 중합을 통해 제조한다.

용융물 첨가제 조성물 중에 사용된 플루오로 함유 열가소성 물질은 통상적으로 반결정질 불소중합체이다. 통상적으로, 상기 플루오로 함유 열가소성 물질은, 호스트 중합체를 가공하는 데 사용되는 용융 가공 조건 하에서 상기 플루오로 함유 열가소성 물질이 용융된 상태로 존재할 정도의 용점을 가져야 한다. 본 발명에서 통상 사용되는 것으로 간주되는 여러 호스트 중합체의 용융 온도는 150°C 내지 320°C 범위이기 때문에, 일반적으로 용점이 100°C 내지 310°C인 플루오로 함유 열가소성 물질이 본 발명에서 사용하기에 바람직하다. 상기 플루오로 함유 열가소성 물질은 용점이 100°C 내지 250°C인 것이 바람직하다. 종종, 상기 플루오로 함유 열가소성 물질의 용점은 200°C 이하일 것이다.

플루오로 함유 열가소성 물질은 피브릴화 PTFE의 입자가 응집되는 것을 방지하기에 효과적인 양으로 사용되어야 한다. 유효량은 당업자들에 의해 일상적인 실험으로 쉽게 결정될 수 있다. 통상적으로, 플루오로 함유 열가소성 물질의 유효량은 피브릴화 PTFE의 중량을 기준으로 10 중량% 이상이다. 일반적으로 용융물 첨가제 조성물 중 PTFE의 양을 최대화시키는 것이 바람직한데, 이는 용융물 첨가제 조성물 중 PTFE의 양이 더 많을수록, 호스트 중합체 용융물에 첨가하는 경우 소정의 효과를 달성하는 데, 예컨대 호스트 중합체의 용융 강도를 증가시키는 데 더 효과적이기 때문이다. 용융물 첨가제 조성물 중 플루오로 함유 열가소성 물질의 양의 실제 범위는, 피브릴화 PTFE의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상, 예컨대 10 중량% 내지 60 중량%, 편의상 12 중량% 내지 50 중량%이다.

용융물 첨가제 조성물 중에 사용하기 위한 플루오로 함유 열가소성 물질은, 하기 화학식 1의, 1 이상의 불화 에틸렌계 불포화 단량체, 바람직하게는 2 이상의 단량체로부터 유도된 혼성중합(interpolymerized) 단위를 포함하는 불소중합체를 포함한다:

화학식 1

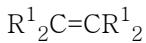


상기 식에서,

각각의 R은 독립적으로 H, F, Cl, 탄소 원자가 1개 내지 8개인 알킬, 탄소 원자가 1개 내지 8개인 아릴, 탄소 원자가 3개 내지 10개인 시클릭 알킬, 또는 탄소 원자가 1개 내지 8개인 퍼플루오로알킬 중에서 선택된다. R기는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 보유하는 것이 바람직하다. 상기 단량체에서, 각 R기는 각각의 다른 R기와 동일할 수 있다. 선택적으로, 각각의 R기는 1 이상의 다른 R기와 상이할 수 있다.

또한, 상기 불소중합체는 하기 화학식 2를 가지는 1 이상의 비불화 공중합성 공단량체와, 1 이상의 상기 화학식 1 단량체의 혼성중합으로부터 유도된 공중합체를 포함할 수 있다:

화학식 2



상기 식에서,

각각의 R^1 은 독립적으로 H, Cl, 또는 탄소 원자가 1개 내지 8개인 알킬기, 탄소 원자가 3개 내지 10개인 시클릭 알킬기, 또는 탄소 원자가 1개 내지 8개인 아릴기 중에서 선택된다. R^1 은 1개 내지 3개의 탄소 원자를 보유하는 것이 바람직하다.

유용한 불화 화학식 1 단량체의 대표적인 예로는, 비제한적으로 불화비닐리텐, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 2-클로로펜타플루오로프로펜, 디클로로디플루오로에틸렌, 1,1-디클로로풀루오로에틸렌, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 퍼플루오로-1,3-디옥솔도 사용할 수 있다. 퍼플루오로-1,3-디옥솔 단량체 및 이들의 공중합체는 미국 특허 제4,558,141호(Squires)에 기재되어 있다.

유용한 화학식 2 단량체의 대표적인 예로는 에틸렌, 프로필렌 등을 들 수 있다.

불소중합체의 특별한 예로는 불화폴리비닐리텐, 2 이상의 상이한 화학식 1 단량체의 혼성중합으로부터 유도된 불소중합체, 및 1 이상의 화학식 2 단량체와 1 이상의 화학식 1 단량체로부터 유도된 불소중합체를 들 수 있다. 상기 중합체의 예로는 불화비닐리텐(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)으로부터 유도된 혼성중합 단위를 보유하는 중합체; 및 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 TFE 이외에 1 이상의 공중합성 공단량체 5 중량% 이상으로부터 유도된 중합체가 있다. 불소중합체 중 상기 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 TFE 이외에 1 이상의 공중합성 공단량체 5 중량% 이상으로부터 유도된 중합체의 부류(class)로는, TFE 및 HFP로부터 유도된 혼성중합 단위의 중합체; TFE, HFP 및 VDF로부터 유도된 혼성중합 단위의 중합체; TFE, HFP 및 화학식 2 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위의 중합체; 및 TFE 및 화학식 2 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위의 중합체를 들 수 있다.

불소 열가소체는 공지된 중합 기법 중 어느 하나를 사용하여 제조할 수 있으나, 일반적으로 용융-가공성 열가소성 불소중합체를 얻기 위해서는 수성 애멜션 중합이 바람직할 것이다.

용융물 첨가제 조성물은 플루오로 함유 열가소성 물질의 수성 분산물과 피브릴화 PTFE의 수성 분산물을 블렌딩(blending)하고, 혼합된 분산물을 응고시킨 뒤, 생성물을 건조시켜 제조하는 것이 바람직하다. 상기 방법은, 예컨대 WO 01/27197에 개시되어 있다. 상기 방법은 용융물 첨가제 조성물을 제조하는 도중에는 PTFE의 피브릴화가 방지된다는 장점을 갖고 있다. 그러나 PTFE 및 플루오로 함유 열가소성 물질을 건식(dry) 블렌딩하여 용융물 첨가제 조성물을 제조할 수도 있다. 그러나, 이 경우, 블렌딩 조작 시 가해지는 전단력으로 인해 PTFE가 피브릴화되지 않도록 주의를 기울여야 한다. 따라서, 통상적으로 블렌딩은 피브릴화가 방지될 수 있는 저온에서 수행해야 한다. 일단, PTFE가 유효량의 플루오로 함유 열가소성 물질과 블렌딩되면, PTFE의 피브릴화는 방지될 수 있으며, 따라서 통상의 방식으로 용융물 첨가제를 다룰 수 있게 된다. 용융물 첨가제 조성물은 소정의 특성을 얻기 위해 아쥬번트(adjuvant)를 더 함유할 수 있다.

용융물 첨가제 조성물은 호스트 중합체의 용융 가공 시 사용된다. 용융물 첨가제 조성물과 함께 사용하기 위한 호스트 중합체는, 용융물 첨가제 조성물과 비용화성인 중합체를 포함한다. 통상적으로, 상기 호스트 중합체는 비불화 또는 약간의(marginally) 불화 열가소성 중합체이다.

다양한 중합체가 본 발명의 호스트 중합체로서 유용하며, 탄화수소 중합체 및 비-탄화수소 중합체 둘 다를 포함한다. 유용한 호스트 중합체의 예로는, 비제한적으로 폴리아미드, 염소화 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리케톤, 폴리우레아, 폴리비닐 수지, 예컨대 염화폴리비닐, 폴리아크릴레이트 및 폴리메틸아크릴레이트를 들 수 있다.

특히 유용한 호스트 중합체의 부류에는 폴리올레핀이 있다. 본 발명에서 유용한 폴리올레핀의 대표적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(1-부텐), 폴리(3-메틸부텐), 폴리(4-메틸펜텐), 및 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥타데센과 에틸렌의 공중합체가 있다.

본 발명에서 유용한 폴리올레핀의 대표적인 블렌드(blend)에는, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 블렌드, 선형 또는 분지형의 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌, 및 공중합성 단량체를 보유하는 올레핀 공중합체가 있고, 예를 들어, 이들 중 몇몇은 다음과 같다: 에틸렌과 아크릴산의 공중합체; 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체; 에틸렌과 에틸 아크릴레이트의 공중합체; 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체; 에틸렌, 아크릴산과 에틸 아크릴레이트의 공중합체; 및 에틸렌, 아크릴산과 비닐 아세테이트의 공중합체.

폴리올레핀은 올레핀뿐 아니라, 1 이상의 올레핀과, 상기 올레핀과 공중합할 수 있는 1 이상의 단량체(예, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르 화합물) 최대 약 30 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이하의 공중합체의 단독중합 또는 공중합에 의해 얻을 수 있다. 올레핀은 구조가 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 인 것을 특징으로 하며, 상기 식에서, R은 수소 또는 알킬 라디칼이고, 일반적으로 상기 알킬 라디칼은 10개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 보유한다. 대표적인 올레핀으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 있다. 올레핀과 공중합할 수 있는 대표적인 단량체로는, 비닐 에스테르 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 클로로아세테이트 및 비닐 클로로프로피오네이트; 아크릴산 단량체 및 α-알킬 아크릴산 단량체 및 이들의 알킬 에스테르, 아미드 및 니트릴, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, N,N-디메틸 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 아크릴로니트릴; 비닐 아릴 단량체, 예컨대 스티렌, o-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌 및 비닐 나프탈렌; 비닐 및 비닐리덴 할라이드 단량체, 예컨대 염화비닐, 염화비닐리덴 및 브롬화비닐리덴; 말레산 및 푸마르산의 알킬 에스테르 단량체, 및 이의 무수물, 예컨대 말레인산디메틸, 말레인산디에틸 및 말레산 무수물; 비닐 알킬 에테르 단량체, 예컨대 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 이소부틸 에테르 및 2-클로로에틸 비닐 에테르; 비닐 피리딘 단량체; N-비닐 카르바졸 단량체; 및 N-비닐 피롤리딘 단량체를 들 수 있다.

또한, 유용한 호스트 중합체로는 유리 카르복실산 기를 보유하는, 올레핀 공중합체의 금속염, 또는 이의 블렌드를 들 수 있다. 상기 카르복실산 중합체의 염을 얻기 위해 사용할 수 있는 금속의 예로는, 1가, 2가 및 3가 금속, 예컨대 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 바륨, 아연, 지르코늄, 베릴륨, 철, 니켈 및 코발트가 있다.

또한, 유용한 호스트 중합체로는 다양한 열가소성 중합체의 블렌드, 및 통상의 아쥬번트, 예컨대 항산화제, 광 안정제, 충전제, 블로킹 방지제(antiblocking agent) 및 안료를 함유하는 이의 블렌드를 들 수 있다.

호스트 중합체는 분말, 펠릿, 과립의 형태, 또는 임의의 다른 압출 가능한 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 가장 바람직한 올레핀 중합체는 탄화수소 중합체, 예컨대 에틸렌 및 프로필렌의 단독중합체, 또는 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 프로필렌, 비닐 아세테이트 및 메틸 아크릴레이트의 공중합체이다.

용융물 첨가제 조성물과 호스트 중합체의 혼합물은 각종 방법 중 어느 한 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 호스트 중합체 및 용융물 첨가제 조성물은, 불소중합체를 호스트 중합체 전체에 걸쳐 균일하게 분배하는, 플라스틱 산업 분야에서 대개 사용되는 블렌딩 수단, 예컨대 컴파운딩 밀(compounding mill), 밴버리 믹서(Banbury mixer), 또는 혼합 압출기 중 어느 하나를 사용하여 함께 결합시킬 수 있다. 용융물 첨가제 조성물 및 호스트 중합체는, 예컨대 분말, 펠릿 또는 과립 형태의 생성물로 사용될 수 있다. 성분은 대개 고체 상태로 미립자로서 건식-블렌딩된다. 용융물 첨가제 조성물과 호스트 중합체의 혼합물은 소위 마스터배치(masterbatch)로서 사용될 수 있다. 통상적으로 상기 마스터배치는 필요량보다 훨씬 더 많은 양의 용융물 첨가제 조성물을 함유하고 있을 것이고, 호스트 중합체의 용융 가공 시 순수 호스트 중합체로 희석될 것이다. 소위 마스터배치 중 용융물 첨가제 조성물의 양은 호스트 중합체의 중량에 대해 2 중량% 내지 20 중량%로 변할 수 있으며, 통상적으로 상기 조성물의 양은 5% 내지 10%이다. 선택적으로, 용융물 첨가제 조성물은 호스트 중합체를 용융 가공하는 중에 상기 호스트 중합체의 용융물에 직접 첨가할 수 있다.

용융물 첨가제 조성물은 호스트 중합체의 용융 가공 시 소정의 효과를 얻기 위해 유효량으로 사용해야 한다. 통상적으로, 상기 양은 호스트 중합체의 용융 강도를 상당히 개선시킬 정도로 충분해야 한다. 일반적으로, 본원에서 사용되는 "유효량"이란, 호스트 중합체 및 용융물 첨가제 조성물의 혼합물이 호스트 중합체의 양을 기준으로 피브릴화 PTFE를 500 ppm 이상 함유하는 양으로 상기 용융물 첨가제 조성물을 사용한다는 것을 뜻한다. 예를 들어, 호스트 중합체와의 혼합물 중 용융물 첨가제 조성물의 유효량은, 호스트 중합체의 양을 기준으로 피브릴화 PTFE의 양이 500 ppm 내지 50,000 ppm, 간편하게는 800 ppm 내지 20,000 ppm, 또는 1,000 ppm 내지 15,000 ppm이 되는 정도이다.

최적의 작동 온도는 블렌드의 융점, 용융 점도 및 열적 안정성에 따라 선택되지만, 호스트 중합체와 용융물 첨가제 조성물의 혼합물은 통상적으로 180°C 내지 280°C에서 용융-가공된다. 본 발명의 조성물을 압출시키는 데 사용할 수 있는 상이한 형태의 압출기의 예는 문헌 [Rauwendaal, C., "Polymer Extrusion," Hansen Publishers, p. 23~48, 1986]에 기재되어

있다. 압출기의 다이(die) 디자인은 만들고자 하는 소정의 압출물에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 본원에 참조 인용된 미국 특허 제5,284,184호(Noone 등)에 기재되어 있는 바와 같이, 연료 라인 호스(fuel line hose)를 제조하는 데 유용한 튜빙(tubing)을 압출하기 위해서는 환상 다이(annular die)를 사용할 수 있다.

용융물 첨가제 조성물은 호스트 중합체의 압출 시, 예컨대 필름 압출, 압출 블로우 성형, 사출 성형, 파이프, 와이어 및 케이블 압출, 진공 성형, 발포(foam) 성형 및 칼렌더 성형 시 유용하다. 상기 용융물 첨가제 조성물은 내연 수지 및 이의 압출품을 제조하는 데 특히 유용하다.

본 발명의 이해를 돋기 위해 다음의 실시예를 제시한다. 이들 실시예를 본 발명의 모든 구체예의 모든 내용을 포함하는 것으로 간주해서는 안되고, 불필요하게 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주해서도 안된다.

실시예

달리 명시하지 않는다면, 모든 비율(%)은 중량%이다.

중합체 용융물 첨가제 조성물의 제조

중합체 용융물 첨가제 조성물 PM-1은 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 불화비닐리덴(VDF)로부터 유래된 반복 단위를 가지는 반결정질 열가소성 불소중합체의 30% 분산물 100 mL(DyneonTM THV 220D)와 60% PTFE 분산물 100 mL(DyneonTM TFX 5060)를 블렌딩하여 제조하였다. 중합체 용융물 첨가제 조성물 CM-1은 HFP(38%) 및 VDF(62%)의 무정질 불소중합체 30% 분산물 100 mL와 60% PTFE 분산물 100 mL(DyneonTM TFX 5060)를 블렌딩하여 제조하였으며, 이의 무니 점도는 36이었다. 비교 중합체 용융물 첨가제 C-PM은 PTFE 60% 분산물(DyneonTM TFX 5060)로 제조하였다.

분산물은 밤새 -20°C로 유지시켰다. 실온까지 가온한 뒤, 혼합물을 응고되었다. 응고된 혼합물을 여과하고, 밤새 120°C에서 건조시켰다.

실시예 1 및 비교예 C-1 내지 C-3

실시예 1 및 비교예 C-1에서는, 건조시킨 중합체 용융물 첨가제 PM-1 및 CM-1 각각 20 g을 폴리프로필렌(PP, EscoreneTM 5012 F2; MFI: 2.9; ExxonMobil로부터 입수가능) 180 g과 블렌딩하였다. 상기 블렌드는 8분 동안 210°C에서, 롤러 블레이드가 장착된 Haake RheomixTM 믹싱 볼(mixing bowl)을 사용하여 혼합시킨 용융물이었다. 혼합하는 도중 RheocordTM 시스템 90 토크 레오미터(torque rheometer)를 사용하여 토크를 모니터링하였다. 비교 측정은 PTFE(CM-2) 20 g과 PP EscoreneTM 5012 180 g의 블렌드(비교예 C-2), 및 중합체 용융물 첨가제를 제외한 PP EscoreneTM 5012(비교예 C-3)를 사용하여 수행하였다. 8분 후 기록한 토크 평균값은 하기 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

폴리프로필렌(PP)-중합체 용융물 첨가제 블렌드의 토크 값		
실시예 번호	조성물	토크(Nm)
1	PP + PM-1	63
C-1	PP + CM-1	61
C-2	PP + CM-2	50
C-3	PP	28

상기 표를 통해 알 수 있는 바와 같이, 플루오로 함유 열가소성 물질을 사용하는 본 발명에 따른 중합체 용융물 첨가제 조성물은 용융 강도를 개선시켰다. 또한, 용융물 첨가제 조성물은 유동성 분말로서 드러났으며, PTFE의 미성숙 피브릴화를

나타내지 않고 용이하게 취급할 수 있었다. 또한, 무정질 용융-가공성 열가소성 불소중합체를 사용한 중합체 용융물 첨가제 조성물 CM-1은 용융 강도를 개선시켰으나 유동성 분말로는 드러나지는 않았으며, 퍼브릴화 PTFE만을 함유하는 용융성 첨가제 조성물 CM-2와 동등하게 다루기가 힘들었다.

실시예 2 및 비교예 C-4 및 C-5

실시예 2에서는, 중합체 용융물 첨가제 조성물과 프로필렌을 건식-블렌딩한 뒤, 용융 온도가 230°C이고 온도 영역이 220°C 내지 230°C인 Berstorff 2축 스크류 압출기를 사용하여 혼합(compound)하였다.

실시예 2a에서는, Aristech PP 12MI 및 PM-1 1%를 함유하는 BP Amoco 12MI PP의 50:50 블렌드를 사출 성형시켰다. 비교예는 중합체 용융물 첨가제가 없는 상술한 PP 블렌드(C-4), 및 PTFE 1%와의 PP 블렌드(C-5)로 제조하였다.

사출 성형은 Cincinnati Milacron-Fanuc Roboshot 110R number Robo110R-55를 사용하여 완료하였다. 사출 성형 영역의 온도는 230°C, 220°C, 220°C, 210°C로 설정하였다(용융 온도 : 216°C). 사출 속도는 2 단계였다; 12 mm까지는 높은 사출 속도 90 mm/초, 그 뒤 9 mm에서 사출-팩 전이(injection-pack transition)까지는 60 mm/초. 사출 성형기의 다른 파라미터(parameter)는 다음과 같았다: 배압 100 kg/cm²; RPM 100; 셋 사이즈(shot size) 63 mm; 냉각 시간 15초; 3초간 팩(pack) 450. 사용된 몰드(mold)는 160 mm 및 62 mm 길이의 덤벨, 세로 125 mm, 가로 12.5 mm, 높이 3 mm의 플렉스 바(flex bar), 및 3개의 디스크(직경이 각각 62 mm, 25.5 mm 및 8 mm임)를 가진 멀티-캐비티(multi-cavity) TSM 몰드였다. 모든 캐비티는 개방되어 있고, 모든 부품들은 단일 게이트였다. 몰드 온도는 27°C로 설정하였다.

저장 탄성률 G'은 Ares Rheometer(현재 TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 사출 성형된 가로 2.55 cm, 세로가 1.1 mm의 디스크는 직경 2.5 cm의 평행 플레이트 사이에서 질소 하에 240°C에서 분석하였다. 샘플 디스크는 예열된 (240°C) 플레이트 사이에 두고, 그 간격은 1.1 mm로 설정하였다. 그 뒤, 상기 샘플은 플레이트의 직경으로 잘라내었다(trim). 간격은 1 mm로 감소시켜 메니스커스(meniscus)를 형성하였다. 테스트는 100초 평형 후 시작하였다. 변형률은 10%로 설정하였다. 전단 속도는 0.1 rad/초에서 200 rad/초로 변화하였다. 각 제제에 대해 얻은 레올로지 데이터[구체적으로는 저장 탄성률(G')]는 1 rad/초에서 비교하였다.

결과는 하기 표 2에 기재되어 있다.

[표 2]

저장 탄성률 G'		
실시예 번호	조성물	G' (Mpa)
2	PP + 1% PM-1	4,760
C-4	PP	2,389
C-5	PP + 1% CM-2	4,144

상기 결과는, 저장 탄성률 G'이 플루오로 함유 열가소성 물질과 PTFE의 블렌드를 포함하는 중합체 용융물 첨가제 조성물의 사용에 의해 증가하였음을 나타낸다. 중합체 용융물 첨가제 중의 불소 화합물의 수준은 감소하였으나, 더 우수한 기계적 특성을 얻었다.