



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월10일
(11) 등록번호 10-1040689
(24) 등록일자 2011년06월03일

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01) C08F 8/46 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011678(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년05월06일

심사청구일자 2010년06월17일

(85) 번역문제출일자 2010년05월27일

(65) 공개번호 10-2010-0070383

(43) 공개일자 2010년06월25일

(62) 원출원 특허 10-2008-7032048

원출원일자(국제출원일자) 2002년05월06일

심사청구일자 2008년12월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/014320

(87) 국제공개번호 WO 2002/90403

국제공개일자 2002년11월14일

(30) 우선권주장

60/289,269 2001년05월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US06046279 A

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 김선아

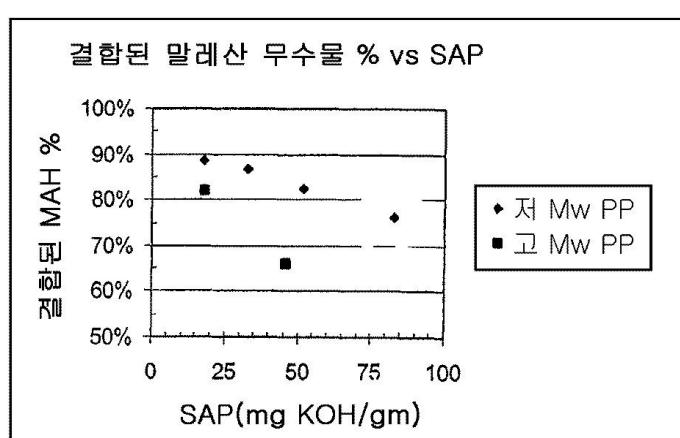
(54) 말레이트된 폴리프로필렌을 포함하는 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

그라프트 반응 생성물에 존재하는 말레산 무수물 부분을 기준으로 상대적으로 높은 퍼센트의 결합 말레산 무수물을 갖는 말레이트된 폴리프로필렌의 제조방법 및 이로부터 제조된 말레이트된 폴리프로필렌이 개시된다. 상기 방법은 그라프트 반응 생성물에서 최소 약 60%의 말레산 무수물 부분이 상기 폴리프로필렌에 결합되는 말레이트된 폴리프로필렌이 제조된다.

대 표 도

PP 결합된 MAH vs SAP 및 Mw



- SAP 가 증가할수록 결합된 MAH % 는 감소한다 .
- Mw 가 증가할수록 결합된 MAH % 는 감소한다 .

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 저분자량 폴리프로필렌을 포함하는 백본;
- (ii) 상기 백본에 결합된 말레산 무수물; 및
- (iii) 상기 백본에 미결합된 말레산 무수물을 포함하는 그라프트 공중합체 생성물을 포함하는 조성물이며,

상기 그라프트 공중합체 생성물은 150 이하의 비누화값(SAP, Saponification number) 및 190°C에서 200 내지 2000cps의 점도를 갖고,

상기 미결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내에 존재하는 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총량에 대하여 50 중량% 미만의 함량으로 존재하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그라프트 공중합체는 그라프팅 반응의 생성물이고, 상기 미결합된 말레산 무수물은 미반응된 말레산 무수물 및 말레산 무수물을 함유하는 올리고머를 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 70중량% 이상인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 75중량% 이상인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 80중량% 이상인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 10몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 5몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 0.5몰% 내지 3몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 10

- (i) 고분자량 폴리프로필렌을 포함하는 백본;
- (ii) 상기 백본에 결합된 말레산 무수물; 및
- (iii) 상기 백본에 미결합된 말레산 무수물을 포함하는 그라프트 공중합체 생성물을 포함하는 조성물이며,

상기 그라프트 공중합체 생성물은 80 이하의 비누화값(SAP, Saponification number) 및 190°C에서 200 내지 2000cps의 절도를 갖고,

상기 미결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내에 존재하는 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총량에 대하여 50중량% 미만의 함량으로 존재하는 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 그라프트 공중합체는 그라프팅 반응의 생성물이고, 상기 미결합된 말레산 무수물은 미반응된 말레산 무수물 및 말레산 무수물을 함유하는 올리고머를 포함하는 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 70중량% 이상인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 75중량% 이상인 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 결합된 말레산 무수물이 상기 조성물 내의 결합 및 미결합 말레산 무수물들의 총량에 대하여 최소 80중량% 이상인 조성물.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 10몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 5몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 0.5몰% 내지 3몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 조성물.

청구항 19

말레이트된 폴리프로필렌을 함유하는 조성물의 제조 방법에 있어서,

상기 제조 방법은 용융 반응으로 폴리프로필렌에 말레산 무수물을 그라프트시키는 단계를 포함하며,

상기 말레산 무수물은 시간당 폴리프로필렌 1파운드 당 0.045lb 미만의 속도로 상기 용융물 내에 첨가되며, 그라프팅 반응 생성물 내의 결합 및 미결합된 말레산 무수물들의 총 중량을 기준으로 최소 50중량%의 결합된 말레산 무수물을 갖는 그라프팅 반응 생성물을 생성하고,

상기 말레이트된 폴리프로필렌은 190°C에서 200 내지 2000cps의 점도를 갖는 말레이트된 폴리프로필렌을 함유한 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 10몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 5몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 0.5몰% 내지 3몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

청구항 24

반응 생성물 내의 결합 및 미결합된 말레산 무수물의 총 중량을 기준으로 말레산 무수물의 적어도 60%가 결합된 말레산 무수물인 반응 생성물이 생성되도록, 미반응된 말레산 무수물을 폴리프로필렌에 대한 말레산 무수물의 용해도 제한을 120% 이하의 농도로 유지시키는 비율로 포함하는 반응 혼합물 내에서 말레산 무수물과 폴리프로필렌을 반응시키는 단계를 포함하며,

그 결과 형성된 말레이트된 폴리프로필렌이 190°C에서 200 내지 2000cps의 점도를 갖는 말레이트된 폴리프로필렌의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 10몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 최대 5몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

청구항 28

제25항에 있어서,

상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 0.5몰% 내지 3몰%의 에틸렌으로부터 형성되는 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 출원은 2001년 5월 6일자로 출원된 United States Provisional Patent Application No. 60/289,269을 우선권으로 주장하며, 이는 본 발명에 참고문헌으로 편입되어 있다.

[0002]

본 발명은 말레이트된 폴리프로필렌 및 말레이트된 폴리프로필렌의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 상대적으로 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물 부분을 갖는 말레이트된 폴리프로필렌의 제조방법 및 이러한 방법으로 얻어지는 말레이트된 폴리프로필렌에 관한 것이다.

배경기술

[0003]

말레이트된 폴리올레핀 및 특히 말레이트된 폴리프로필렌이 이 기술분야에 알려져 있으며, 광범위하게 사용 적용된다. 예를 들어, 말레이트된 폴리프로필렌은 화합 중합체 특히, 극성 중합체, 미네랄 충전재등을 포함하는 다양한 극성 기질을 갖는 폴리올레핀에 유용하다. 이러한 공중합체는 또한 금속 결합 접착 조성물에 사용되는 것으로 알려져 있다.

[0004]

다양한 기술로 말레산 무수물을 중합체 백본(backbone)에 그라프트(grafting)시키는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 고체 상태 말레화(maleation)는 중합체의 용융점 이하에서 수행되며, 이 반응은 중합체의 노출된 표면상에서 수행된다. 용매기초 그라프트에 있어서, 상기 기질 중합체가 적합한 용매에 용해되고 그라프트 반응(grafting reaction)이 용액에서 수행된다. 용융 그라프트에 있어서, 말레산 무수물은 일반적으로 촉매의 존재 하에서 말레산 무수물 혹은 이들의 전구체를 폴리프로필렌 중합체 용융물에 도입하여 폴리프로필렌 백본에 그라프트시킨다.

[0005]

본 발명의 출원인은 일반적으로 말레산 무수물을 중합체 백본에 그라프트시키는 조건 특히, 용융 그라프트의 조건은 소량의 말레산 무수물이 중합체 백본에 결합되는 바람직하지 않은 결과를 나타냄을 발견하였다. 보다 상세하게, 본 발명의 출원인은 예를 들어, 본 발명에 참고문헌으로 편입된 미국특허 제 3,642,722 - Knowles et al 및 4,506,056 - Gaylord에 개시된 종래의 방법은 그라프트 반응의 생성물에서 약 50% 미만의 말레산 무수물이 폴리프로필렌 백본에 결합되는 말레이트된 폴리프로필렌 생성물을 형성함을 발견하였다. 본 발명의 출원인은 본 발명에 첨부된 공동발명자 중 한명이 Scott M.Hacker의 논문 "Not All Maleated Polyolefins Are Created Equal"에 개시된 바와 같이, 종래의 그라프트 반응 생성물에 존재하는 잔여의 말레산 무수물이 미반응 및/혹은 올리고며 말레산 무수물인 것으로 여겨진다.

[0006]

본 발명의 출원인은 종래기술의 전술된 문제점 뿐만 아니라, 특정 적용에서 불량한 수행성을 갖는 생성물이 결과되는 문제점을 인지하였다. 보다 상세하게, 본 발명의 출원인은 말레이트된 폴리프로필렌이 특히 특정 극성 기질, 섬유 및 충진재용의 혼화제로 중요하게 사용됨을 발견하였다. 본 발명의 출원인은 결합 말레산 무수물의 수준이 증가됨에 따라, 생성물의 혼화성이 증가됨을 알게되었다. 결합 말레산 무수물은 생성물에 존재하는 말레이트된 폴리프로필렌의 바람직한 특성에 기여하는 반면, 생성물에 존재하는 미반응 및 올리고며 말레산 무수물은 이러한 성질을 억제하는 경향이 있다. 실제로, 말레이트된 폴리프로필렌 생성물에 남아있는 미결합 말레산 무수물 화합물은 스케빈저로 작용하는 경향이 있으며, 말레이트된 폴리프로필렌의 혼화성을 억제하는 경향이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

본 발명은 그라프트 반응 생성물에 존재하는 말레산 무수물 부분의 총량을 기준으로 상대적으로 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물을 갖는 말레산 폴리프로필렌의 제조방법 및 이로부터 제조된 말레이트된 폴리프로필렌을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008]

본 발명은 그라프트 반응 생성물에 존재하는 말레산 무수물 부분의 총량을 기준으로 상대적으로 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물을 갖는 말레산 폴리프로필렌의 제조방법 및 이로부터 제조된 말레이트된 폴리프로필렌에 관한 것이다. 본 발명의 방법으로 그라프트 반응 생성물에서 말레산 무수물 부분이 최소 약 60%, 바람직하게는 최소 약 75%가 폴리프로필렌에 결합된 말레이트된 폴리프로필렌의 제조를 용이하게 함으로서 종래 기술의 문제점을 극복하고자 한다. 본 발명에 달리 명시하지 않는한 모든 퍼센트는 중량 퍼센트이다.

[0009]

개선된 방법은 사용되는 반응물의 종류 및 특성을 적절하게 선택하는 단계, 및 중합체 백본에 말레산 무수물이 최소 약 55%, 보다 바람직하게는 최소 약 60%로 그라프트되기에 효과적인 시간, 온도 및 압력 조건하에서 선택된 폴리프로필렌 바람직하게는 용융된 폴리프로필렌에 말레산 무수물을 첨가하는 단계로 특징화되며, 상기 퍼센트는 그라프트 반응 생성물에 존재하는 전구체를 포함하는 전체 말레산 무수물 부분을 기준으로 하는 것이다.

[0010]

본 발명에서 사용되는 용어 "그라프트 반응 생성물(grafting reaction product)"은 그라프트 반응이 실질적으로 완료된 것으로 생각되는 이후에 그러나 어떠한 후속적인 정제 단계 이전에 생성물 및 불순물에 의한 어떠한 미반응 성분과 함께 말레이트된 폴리프로필렌을 칭하는 것이다. 본 발명에서 사용되는 용어 "폴리프로필렌"은 폴리프로필렌의 단일 중합체 및 모든 형태의 폴리프로필렌 공중합체 그리고 특히 최소한 대부분의 중합체가 물분율 기준으로 폴리프로필렌 부분으로 형성되는 경우의 폴리프로필렌-폴리에틸렌 공중합체를 칭하며 이를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 용어 공중합체는 삼중합체 등을 칭하며 포함한다. 바람직하게, 본 발명의 폴리올레핀 반응물은 폴리프로필렌 단일 중합체 혹은 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체이며, 이 때 에틸렌의 중량 농도는 약 10% 미만, 보다 바람직하게는 약 5% 미만이다. 본 발명에서 사용되는 용어 "말레이트된 폴리프로필렌"은 일반적으로 말레산 무수물을 폴리프로필렌의 중합체 백본에 그라프트하여 바람직하게는 공유 결합시킴으로써 형성되는 반응 생성물을 칭한다. 따라서, 이 기술 분야에 알려진 바와 같이 상업적으로 적용되는 이러한 그라프트 반응 생성물은 일반적으로 말레이트된 폴리프로필렌 뿐만 아니라 미결합 말레산 무수물 및 올리고머 말레산 무수물을 포함한다. 본 발명에서 사용되는 용어 "결합된 말레산 무수물"은 일반적으로 본 발명에 따른 폴리프로필렌 백본에 그라프트된 말레산 무수물로부터 유도되는 부분을 칭하는 것이다. "미결합 말레산 무수물"은 일반적으로 그라프트 반응 생성물에 존재하는 미반응 말레산 무수물 혹은 올리고머 무수물을 칭하는 것이다. 반응이 용융상태로 수행되는 구현에 있어서, 상기 그라프트 반응 생성물은 일반적으로 그라프트 반응 단계의 종결시 용융물이다.

[0011]

특정한 바람직한 구현에 있어서, 상기 말레산 무수물은 반응 조건에서 폴리프로필렌에서 말레산 무수물의 용해도 제한을 120% 이하, 보다 바람직하게는 100% 이하로 하여 반응 혼합물(예를 들어, 용융된)에서 말레산 무수물의 농도를 유지하는 비율로 폴리프로필렌 바람직하게는 용융된 폴리프로필렌에 도입된다.

[0012]

본 발명의 출원인은 혼합물에서 미반응 말레산 무수물의 양이 상대적으로 낮은 수준으로 유지되는 반응 혼합물에서 폴리프로필렌에 말레산 무수물의 그라프트가 매우 높은 수준으로 결합된 말레산 무수물을 함유하거나 동시에 애/혹은 상대적으로 낮은 수준의 올리고머 말레산 무수물을 함유하는 반응 생성물 공중합체를 제조할 수 있음을 발견하였다.

[0013]

상기 반응물이 폴리프로필렌-폴리에틸렌 공중합체를 포함하는 구현에 있어서, 본 발명의 출원인은 또한 그라프트 반응에서 결합된 말레산 무수물의 양이 일반적으로 공중합체의 폴리에틸렌의 양과 관련된다는 것을 발견하였다. 보다 상세하게, 상기 공중합체는 최대 약 10몰% 폴리에틸렌, 보다 바람직하게는 최대 약 5몰% 폴리에틸렌 그리고 보다 바람직하게는 약 0.5~3몰% 폴리에틸렌을 포함하는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명의 출원인은 본 발명에 개시된 폴리에틸렌 수준이 반응 생성물의 혼화성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 높은 수준의 결합된 말레산 무수물 생성을 돋는다는 것을 발견하였다.

[0014] 따라서 본 발명은 폴리프로필렌 백본, 결합된 말레산 무수물 및 약 0~40%의 미결합 말레산 무수물을 포함하는 개선된 그라프트 말레산 무수물/폴리프로필렌 공중합체 생성물을 제공하며, 이 때, 반응 생성물에서 총 말레산 무수물 부분을 기준으로 최소 약 60중량%의 상기 말레산 무수물 부분, 보다 바람직하게는 최소 약 65중량%의 상기 말레산 무수물 부분, 보다 바람직하게는 최소 약 70중량%의 상기 부분이 결합된 말레산 무수물이다. 특히 바람직한 구현에 있어서, 반응 생성물에서 전체 말레산 무수물 부분을 기준으로 상기 부분의 최소 약 75%가 결합된 말레산 무수물이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 상대적으로 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물 부분을 갖는 말레이트된 폴리프로필렌의 제조방법 및 이러한 방법으로 얻어지는 말레이트된 폴리프로필렌을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 저분자량 폴리프로필렌 및 고분자량 폴리프로필렌의 SAP에 대하여 좌표로 표시한 결합된 말레산 무수물의 퍼센트 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0018] 본 발명의 일견지는 말레산 무수물 혹은 이들의 전구체를 반응 혼합물에서 폴리프로필렌과 반응시키는 단계를 포함하는 말레이트된 폴리프로필렌의 제조방법에 관한 것이다. 다양한 특정 공정 및 유니트 매개변수가 본 발명의 반응 단계에 사용되도록 적용될 수 있으며, 반응 혼합물에서 말레산 무수물 및 폴리프로필렌을 결합하고 반응시키는 광범위한 방법 및 단계가 본 발명에 따라 사용될 수 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 용융 그라프트, 고체상태 그라프트, 용액 그라프트 등을 포함하여 이 기술분야에 알려져 있는 하나 혹은 그 이상의 반응 방법 종류를 포함한다. 그러나, 본 발명은 용융 그라프트로 수행되는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 단계는 연속 기준, 배치 기준 혹은 이들의 결합으로 수행될 수 있다. 이 기술분야의 숙련자는 본 발명에 개시된 가르침의 견지에 있어서, 본 발명을 과도한 실험없이 어떠한 조작의 모드로 적용시킬 수 있을 것이다.

[0020] 본 발명의 반응 단계에서 결합된 말레산 무수물의 양은 상기된 폴리프로필렌의 성질을 포함하여 다양한 반응 매개변수에 의해 영향 받을 수 있으며, 본 발명의 출원인은 높은 수준의 결합된 말레산 무수물 및/혹은 낮은 수준의 미반응 및 올리고머 말레산 무수물이 되도록 본 발명의 가르침에 따라 상응하는 매개변수 중 하나 혹은 그 이상을 조절하는 것이 이로운 것으로 여겨진다. 일반적으로, 본 발명의 그라프트 반응 단계는 폴리프로필렌과 말레산 무수물의 반응이 반응 혼합물에서 말레산 무수물과 그 자체의 반응 혹은 말레산 무수물 올리고머와 같은 다른 성분과의 반응보다 상대적으로 바람직한 경우, 특정한 그라프트 반응 조건의 어떠한 조합하에서 진행될 수 있다.

[0021] 폴리프로필렌/말레산 무수물 그라프트 반응이 매우 선호되는 반응 혼합물을 얻는 바람직한 메카니즘은 종래 기술 공정에서 사용되는 수준과 비교하여 상대적으로 반응 혼합물에서 미반응 말레산 무수물의 농도를 낮은 수준으로 유지하는 것이다. 본 발명의 출원인은 이로써 제한하고자 하는 것은 아니라, 본발명의 방법의 바람직한 생성물에서 발견되는 예상치 못한 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물은 말레산 무수물이 폴리프로필렌 특히, 용융된 폴리프로필렌 중합체에서 제한된 용해도를 가지기 때문에 최소 부분적으로 달성되는 것으로 여겨진다. 이에 따라, 낮은 농도의 말레산 무수물의 사용으로 반응 혼합물 내의 말레산 무수물 혹은 이들의 전구체 및 폴리프로필렌 사이에서 보다 적은 상분리가 일어난다. 이에 따라, 중합체의 용해도 제한보다 실질적으로 높지 않은 말레산 무수물 농도를 사용함으로써 두개의 뚜렷한 이점을 갖게된다. 먼저, 매우 높은 퍼센트의 말레산 무수물이 동일한 상이며, 본질적으로 중합체 분자와 접촉하여 이는 무수물/중합체 반응에 바람직하다. 둘째로, 본 발명은 무수물/무수물 반응을 선호하는 조건으로 노출되는 미반응 말레산 무수물의 양을 최소화 하며, 이는 중합

체 상으로부터 분리된 상에 존재하는 말레산 무수물로 기인한 것이다. 따라서, 보다 낮은 상분리로 용융된 중합체에 도입되는 말레산 무수물의 보다 높은 퍼센트가 결합되도록 한다. 그러므로, 초기에 형성된 가볍게 말레이트된 생성물은 본 발명의 바람직한 구현에서 용융된 중합체에 후속적으로 도입되는 어떠한 부가적인 말레산 무수물 반응물의 가용화를 돋는 것으로 여겨진다.

[0022] 190°C에서 약 200cps ~ 190°C에서 약 2000cps의 점도를 갖는 그라프트 폴리프로필렌 공중합체의 제조를 포함하는 특정한 바람직한 구현에 따라서, 본 발명의 방법은 그라프팅 단계의 상당한 부분(substantial portion) 동안 바람직하게는 그라프팅 단계의 최소 약 75%이상 동안, 반응 혼합물 내의 미반응 말레산 무수물의 농도를 약 2.5% 미만, 보다 바람직하게는 약 2% 미만, 그리고 보다 바람직하게는 약 1% 미만으로 유지하기에 효과적인 조건하에서 말레산 무수물과 폴리프로필렌을 반응시키는 단계를 포함한다. 특정한 구현에 있어서, 상기 그라프트 반응 단계는 상당한 부분 동안 그리고 바람직하게는 그라프트 단계의 최소 약 75% 동안 반응 혼합물에서 말레산 무수물의 농도를 약 2.5% 미만, 보다 바람직하게는 약 2% 미만, 그리고 보다 바람직하게는 약 1% 미만으로 유지하기에 효과적인 조건하에서 말레산 무수물을 폴리프로필렌 및 바람직하게는 용융된 폴리프로필렌을 포함하는 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명에서 사용되는 용어, 상기 반응 단계 및 첨가단계에서 "상당한 부분"이란, 응집체에서 최소 50%의 말레산 무수물-폴리프로필렌 결합이 형성되는 그라프트 반응의 어떠한 부분 혹은 부분들을 의미한다.

[0024] 반응이 배치(batch) 반응인 특정 구현에 있어서, 상기 말레산 무수물은 시간당 폴리프로필렌("PP") 파운드 당 말레산 무수물 혹은 이들의 전구체("MA")의 그라프트 반응 조건(MA/PP/hr)을 약 0.045파운드 미만의 속도로 보다 바람직하게는 약 0.040 MA/PP/hr미만의 속도로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명의 출원인은 말레화 공정에서 사용되는 폴리프로필렌의 분자량 뿐만 아니라, 말레이트된 폴리프로필렌의 말레산 무수물 함량이 일반적으로 최종 생성물의 비누화값(saponification number)에 의해 특징화되며, 최종 생성물에서 발견되는 결합된 말레산 무수물의 퍼센트에 영향을 미치는 것을 발견하였다. 본 발명에서 사용되는 용어 비누화값("SAP")은 말레이트된 폴리프로필렌에서 결합된 단일 유니트 말레산 무수물, 결합된 올리고며 말레산 무수물, 미반응 말레산 무수물, 미결합된 올리고며 말레산 무수물 및 다른 가수분해성 부분을 포함하여 존재하는 비누화 물질의 양을 측정한 것이다. 상기 SAP는 일반적으로 샘플 1그램의 가수분해에 요구되는 포타슘 하이드록사이드의 밀리그램(mg KOH/g) 값으로 계산된다. 도 1은 저분자량 폴리프로필렌 및 고분자량 폴리프로필렌의 SAP에 대하여 좌표로 표시한 결합된 말레산 무수물의 퍼센트 그래프이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 일반적으로 결합된 말레산 무수물의 퍼센트는 SAP가 증가함에 따라 감소된다. 또한, 폴리프로필렌의 분자량이 증가함에 따라서, 결합 퍼센트가 감소한다. 이러한 변수들은 본 발명에 따라 조절되어 높은 퍼센트의 결합된 말레산 무수물을 갖는 유용한 말레이트 폴리프로필렌을 생성한다고 여겨진다. 보다 상세하게, 본 발명에 따라서 결합된 말레산 무수물이 되도록 폴리프로필렌 반응물 및 반응물의 SAP의 분자량을 선택하는 것이 바람직하다. 고분자량 폴리프로필렌을 사용하는 구현에 있어서, 고분자량 폴리프로필렌은 약 70이하, 보다 바람직하게는 약 75이하, 보다 바람직하게는 약 80이하의 SAP를 갖는 것이 바람직하다. 저분자량 폴리프로필렌을 사용하는 경우, 상기 폴리프로필렌은 약 100이하, 보다 바람직하게는 약 120이하, 보다 바람직하게는 150이하의 SAP를 갖는 것이 바람직하다.

[0026] 말레산 무수물 혹은 말레산과 같은 이들의 전구체(흔히 사용되는 그라프트 반응 조건하에서 말레산 무수물로 전환됨)의 어떠한 상업용 등급이 본 발명에서 적합하게 사용된다. 적합한 말레산 무수물의 예로는 예를 들어, Monsanto Company(St. Louis, MO)의 말레산 무수물 및 Huntsman Petrochemical Corporation(Chesterfield, MO)의 맨브리(Manbri) 말레산 무수물과 같은 상업적으로 이용 가능한 것들이 포함된다.

[0027] 본 발명에 사용하기 적합한 폴리프로필렌에는 상업적으로 이용가능한 폴리프로필렌, 예를 들어 Honeywell(Morristown, NJ)의 상표명 ACX1089과 같은 것들이 포함된다.

[0028] 말레산 무수물 및 폴리프로필렌의 어떠한 적합한 양이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 특정한 바람직한 구현에 있어서, 본 발명의 방법에서 사용되는 폴리프로필렌 대 말레산 무수물의 중량 비율은 약 5:1 ~ 40:1이다. 보다 바람직하게는 중량 비율은 약 5:1 ~ 25:1, 보다 더 바람직하게는 약 10:1~20:1이다.

[0029] 본 발명의 특정한 바람직한 구현에 있어서, 나아가 상기 반응 단계는 촉매의 존재하에서 말레산 무수물과 폴리프로필렌을 반응시키는 단계를 포함한다. 어떠한 광범위의 촉매가 본 발명에서 사용될 수 있다. 적합한 촉매로는 예를 들어, 이 기술분야에 알려진 자유 라디칼 형성제를 포함하며, 예를 들어, 디알킬 퍼옥사이드, 3차 부틸

하이드로페온사이드, 큐멘 하이드로페온사이드, p-멘тан 페온사이드, p-멘тан 하이드로페온사이드 혹은 아조비스(이소부티로니트릴)과 같은 아조 화합물 혹은 방사선 공급원을 포함한다. 바람직한 자유 라디칼 공급원으로는 부틸 페온사이드를 갖는 페온사이드가 보다 바람직하다. 가장 바람직한 페온사이드 유용성 및 우수한 결과를 갖는 이중 3차 부틸 페온사이드(디-t-부틸 페온사이드)이다. 이러한 화합물은 예를 들어, Elf Atochem의 Lupersol 101 혹은 디-t-부틸 페온사이드 및 Akzo Nobel Chemicals Inc.의 Trigonox B가 상업적으로 이용 가능하다.

[0030] 일반적으로 사용되는 페온사이드 혹은 자유 라디칼제의 양은 상당히 낮으며, 출발 물질을 기준으로 약 0.01~5중량%, 바람직하게는 약 0.1~3중량%, 가장 바람직하게는 약 0.75~1.25중량%의 순서이다. 5중량% 이상의 양은 우수한 특성에 필요하지 않으며, 약 0.01중량% 이하인 경우, 반응이 너무 느리고 불완전하다.

[0031] 폴리카르복시 화합물 공급과 마찬가지로, 자유 라디칼 개시제를 반응물에 첨가하는 것이 매우 바람직하다. 상기 자유 라디칼 개시제를 바람직하게 시간당 출발물질의 약 0.01~3중량%, 보다 바람직하게는 시간당 출발물질의 약 0.1~1중량%, 그리고 보다 바람직하게는 시간당 출발물질의 약 0.3중량%의 비율로 반응에 첨가한다.

[0032] 특정한 구현에 따라서, 상기 촉매를 본 발명의 반응 혼합물에 첨가한다. 상기 촉매는 말레산 무수물에 동시에 및/혹은 독립적으로 첨가될 수 있다. 바람직한 구현에 있어서, 상기 말레산 무수물 및 촉매는 시간적으로는 실질적으로 동시에 첨가되나, 이들이 반응 혼합물에 첨가되는 위치에 있어서는 독립적으로 반응 혼합물에 첨가된다. 즉, 말레산 무수물 및 촉매는 같은 시간에 반응 혼합물에 첨가되면서 말레산 무수물 도입 위치와 다른 위치에서 촉매를 도입하는 상이한 노출 혹은 도입구 포트로 첨가된다.

[0033] 본 발명의 방법은 나아가 반응 혼합물 및/혹은 최종 생성물에서 다른 첨가제의 사용을 포함할 수 있다. 일반적으로 본 발명의 생성물 형성을 실질적으로 방해하지 않는 어떠한 첨가제가 적합한 양으로 사용될 수 있다. 적합한 첨가제의 예로는 스티렌과 같은 공단량체, 사슬 전달제, 안정화제 등을 포함한다.

[0034] 본 발명의 반응은 어떠한 적합한 반응 조건하에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 상기 폴리프로필렌은 용융된 폴리프로필렌을 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 반응 온도는 폴리프로필렌의 용융 온도 이상이고, 바람직하게는 약 200°C이하가 바람직하다. 온도는 그라프트 반응 속도에 영향을 미치는 특정한 폴리프로필렌, 자유 라디칼 개시제/촉매 및 다른 매개변수에 따라 결정된다. 약 150°C보다 훨씬 낮은 온도에서, 대부분의 바람직한 출발물질은 용융된 형태가 아닐 것이며, 따라서 말레산 무수물과 적합하게 반응하지 않을 것이다. 그러나, 약 200°C 이상의 온도에서는, 에멀젼화가 쉽게되며, 결과 에멀젼화 폴리올레핀 왁스의 용융 점도가 바람직할 만큼 높지 않다. 따라서, 일반적으로 반응 온도는 약 150~200°C 사이가 바람직하며, 약 180~190°C가 바람직하다.

[0035] 반응 압력은 반응 온도 및 원하는 반응 속도에 따라 결정된다. 일반적으로, 반응은 바람직하게는 약 0~50psig, 보다 바람직하게는 약 5~30psig, 보다 바람직하게는 약 10~20psig의 압력하에서 진행된다. 대기압력 주위에서 진행되는 반응은 고가의 고압 장치를 회피한다.

[0036] 일반적으로, 본 발명의 그라프트 반응은 그라프트 반응 생성물에서 말레산 무수물의 총중량을 기준으로 최소 약 60중량%의 말레산 무수물이 중합체 백본에 결합되도록 진행된다. 바람직하게, 상기 반응은 최소 70중량% 말레산 무수물이 결합되며, 보다 바람직하게는 최소 80중량%가 결합되도록 진행된다.

[0037] [실시예]

[0038] 비교예

[0039] 이 비교예는 미국 특허 제 3,642,722호로 대표되는 종래기술에 따른 말레이트된 프로필렌의 제조를 설명하는 것이다.

[0040] 본래 점도가 1.5인 고분자량 폴리프로필렌을 평균 30분의 접촉시간동안 열분해 유니트에 공급한다. 열분해기는 분해를 위한 모든 열 에너지가 혼합 마찰에 의해 공급되는 속도로 조작되는 교반기로 370°C의 온도로 조작된다.

분해된 폴리프로필렌 왁스는 190°C에서 측정된 약 800센티포이스의 용융 점도를 갖는다. 이 물질은 반응 생성물 혼합물을 제조하기 위해 약 200°C로 유지되는 열 교반 반응기로 말레산 무수물 5중량부(pbw) 및 이중 3차 부틸 페옥사이드 0.25중량%와 함께 통과시키며, 반응 혼합물로부터 미반응 말레이 하이드라이드를 분리하는 표준 기술후에 약 50% 미만의 결합된 말레산 무수물의 농도를 갖는다.

[0041] 실시예 1

세척된 건조 반응기에 질소를 펴지하면서, 폴리프로필렌(Hiwax NP055)을 89중량부% 장입한다. 상기 폴리프로필렌을 가열하여 용융시키고, 폴리프로필렌의 교반을 시작한 다음 온도를 185~187°C로 조정한다. 질소를 중지하고 반응기에 0.0341bs 말레산 무수물/lbs 폴리프로필렌/hr의 속도로 말레산 무수물 9pbw 및 0.0081bs/lbs 폴리프로필렌/hr의 속도로 Lupersol 1pbw 및 Parol 100 1pbw를 포함하는 페옥사이드 혼합물 2pbw를 장입한다. 말레산 무수물 및 촉매의 도입은 실질적으로 동시에 시작되나 다른 반응기 도입 노즐을 사용한다.

[0043] 페옥사이드 혼합물을 완전히 첨가한 후(말레산 무수물 첨가가 완료된 후 15분) 반응 혼합물을 추가로 10분동안 교반한다. 표준 기술을 사용하여 미반응 말레산 무수물을 제거한다. 특히, 25"hg의 진공을 그라프트 반응 생성물에 적용하여 주기적으로 샘플을 제거하고 미반응 말레산 무수물을 테스트한다. 진공을 제거하고 반응 혼합물을 170°C로 냉각하고 표준 진공 정제 후에 그라프트 반응 생성물 혼합물은 70%이상, 보다 바람직하게는 약 80% 이상, 그리고 보다 바람직하게는 85% 이상의 결합된 말레산 무수물을 포함한다.

도면

도면1

