

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 2/38

(11) 공개번호 특2000-0048239
(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-0059128
(22) 출원일자	1999년 12월 20일
(30) 우선권주장	M198A002774 1998년 12월 22일 이탈리아(IT)
(71) 출원인	에니켐 에스.피.에이. 제나리 마르코
(72) 발명자	이탈리아 산. 도나또 밀라네즈 피아자 볼드리니 1 타나그리아, 티지아노
(74) 대리인	이탈리아, 볼로그나, 비아델라바타글리아 2 강명구

심사청구 : 있음

(54) 에틸렌 공중합체 및 삼원중합체의 분자량 감소방법

요약

본 발명은 EPM 공중합체, EPDM 삼원중합체 및 혼합물에서 선택된 폴리머의 분자량을 감소시키는 방법으로서, 폴리머를 적어도 하나의 하이드로퍼옥사이드로 처리하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 20%를 초과하지 않는 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌의 공중합체 및 삼원중합체, 특히 에틸렌-프로필렌(EPM) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 탄성중합체의 분자량 감소방법에 관계한다.

중합 후공정에 의해 EP(D)M의 분자량 감소는 저분자량 및 저점도를 갖는 폴리머 제조에 유용한 방법이다.

필요한 분자량을 갖는 폴리머 수득을 위해서 표준 폴리머를 분해시킨 장점을 평가할 때 공장에서 형태안정성이 없는 고유동성 및 점성 폴리머를 제조하기가 곤란하다는 것이 고려되어야 한다. 재료의 탄성이 클수록 이점은 더욱 명백해진다.

분해, 즉 분자량을 감소시키는 다양한 방법에 공지된다. 특히, 열-산화, 열분해 및 라디칼 개시제(과산화물)에 의한 분해가 사용된다.

열-산화(미국특허-A-4,372,863)는 산소(또는 공기)의 존재하에서 수행되는 공정으로서 기계적 전단, 온도 및 산소의 효과의 조합에 의해 분해가 일어난다. 공지기술에서 배치방식 설비의 사용, 긴 처리시간 및 충분한 공기흐름을 보장하도록 부분적으로 채워진 기계가 관련된다. 결과의 재료는 겸게 산화되며 취급이 곤란하다.

열-기계적 분해(CA-A-991,792)는 질소, 고온(약 330~400°C) 및 압출기에서 수행되며; 이러한 고온 조건하에서 작동시 기계적 전단 및 열응력에 의해 형성된 라디칼은 충분한 수명을 갖지 못하므로 재결합한다.

과산화물을 사용한 분해반응은 20%미만의 에틸렌을 함유한 폴리알파올레핀 분야에서 널리 사용된다(CA-A-999,698). 이것은 3차 탄소상이 라디칼의 불안정성 때문인데, 이것은 과산화물 가교반응의 기초이며 EP(D)M의 특성인 후속 가교결합반응을 방지한다.

EP-A-123,424는 과산화물 하이드로퍼옥사이드로 구성된 혼합물의 존재하에서 올레핀 폴리머를 분해시키는 방법을 발표한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 EPM 공중합체, EPDM 삼원중합체 및 혼합물의 분자량 감소방법에 관계하며, 폴리머 재료는 적어도 하나의 하이드로퍼옥사이드로 처리하는 과정을 포함하며, 상기 하이드로퍼옥사이드는 분자량 감소를 일으키는 양으로 존재한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 공정에 사용될 수 있는 EPM 공중합체에 있어서, 에틸렌/프로필렌 공중합체는 16 내지 50%의, 특히 20 내지 45%의 프로필렌 몰함량과 10,000내지 200,000의 Mn을 가진다.

EPDM은 비-공액 에틸렌/프로필렌/디올레핀 삼원중합체이다. 비공액 디온네핀의 예로는 1,4-헥사디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,4-시클로헥사디엔, 5-메틸렌-2-노보른엔, 5-에틸레덴-2-노보른엔이 있다. EPDM 삼원중합체는 30 내지 85%, 특히 40 내지 70%의 에틸렌 몰함량; 15 내지 70%, 특히 30 내지 60%의 프로필렌 몰함량; 0.5 내지 20%, 특히 1 내지 15%, 더더욱 2 내지 10%의 비공액 디엔의 몰함량을 가진다. EPDM의 분자량 Mn은 15,000 내지 200,000, 특히 20,000 내지 70,000이며 비공액 디엔은 특히 5-에틸렌-2-노보른엔이다.

지글러-나타 촉매의 존재하에서 EPDM을 제조하는 공정은 공지이다(US-A-2,933,589; US-A-3,000,866; US-A-3,093,621). 이들 삼원중합체는 탄성중합체 조성물의 성분으로서 주로 제조되며 주쇄내에는 불포화가 없고 주쇄에 대한 부속기 또는 고리형기에 불포화자리가 존재함을 특징으로 한다.

본 발명의 공정에서 폴리머 혼합물이 사용될 수 있다. 유용한 혼합물은 상이한 에틸렌 함량 또는 상이한 분자량을 갖는 두 개이상의 EPM의 혼합물이다.

본 발명이 수행되는 온도는 80 내지 250°C, 특히 140 내지 200°C이다.

하이드로퍼옥사이드(또는 하이드로퍼옥사이드의 혼합물)에 관한한 이것은 그래도 EP(D)M에 첨가되거나 적당한 용매에 용해되어 첨가된다. 이러한 하이드로퍼옥사이드는 공정온도에서 분해가 잘안되는 특성을 가져야 한다. 다시말하자면 공정시간보다 적어서는 안되는, 특히 공정시간 보다 10배 정도의 반감기를 갖는 하이드로퍼옥사이드가 선호된다.

하이드로퍼옥사이드의 전형적인 예로는 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 과산화수소, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 2,5-디히드로퍼옥시-2,5-디메틸헥산이 있다. EP(D)M에 대한 하이드로퍼옥사이드의 농도는 0.1 내지 20중량%, 특히 0.2 내지 10중량%, 더더욱 0.5 내지 5중량%이다.

선호되는 구체예에서, 본 발명의 공정은 100sec^{-1} 이상, 특히 1000sec^{-1} 이상의 고전단하에서 수행된다.

본 발명의 공정은 산소도입 없이 수행되며 배치방식과 연속방식으로 수행될 수 있다. 배치공정에서 단일 성분이 적당한 반응기에 용매의 존재 또는 부재, 특히 용매의 부재하에서 함께 또는 조금씩 첨가된다. 연속식 공정에서 반응물은 필요한 온도로 온도가 일정하게 조절되는 반응기에 적당한 공급속도로 연속 첨가된다.

본 발명의 공정으로 수득되는 생성물은 많은 분야, 특히 저분자량이 필요한 분야에서 적용될 수 있다. 이러한 생성물의 대표적인 응용분야는 엔진오일-윤활제 분야에서 점도 개질제, 고유동성 플라스틱재료의 변성이다.

실시예

모든 실시예는 동일한 폴리머, 즉 28중량%의 프로필렌을 갖는 시판 EPM ENICHEM DUTRAL을 써서 수행된다.

용융률 유동지수(MFI)는 ASTM D 1238에 따라 평가된다. MFI(E)는 190°C, 2.16kg에서 수행되고 MFI(F)는 190°C, 21.6kg에서 수행된다.

상기 EPM은 다음 특성을 가진다.

$$\text{MFI(E)} = 0.56\text{g}/10\text{분}$$

$$\text{MFI(F)} = 12.5\text{g}/10\text{분}$$

$$\text{MWD} = 2.9$$

$$\text{Mw} = 138,000$$

사용된 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP)는 70%수용액으로 Akzo Nobel에 의해 Trigonox Aw 70으로 제공된다.

사용된 디큐밀 퍼옥사이드(DCP)는 불활성 제품상에 40%로서 Akzo Nobel Chem.에 의해 Perkadox BC40으로 공급된다.

비교실시예 1

70cc 혼합챔버에 40그램의 폴리머를 채우고 135°C로 온도를 조절하고 30회전 /분으로 혼합을 시킨다. 평형에서 147°C의 온도에 도달한다. 생성물을 2초간 가소화시키고 회전속도를 195회전/분으로 갑자기 증가시킨다; 온도가 상승하며 측정된 토크 모멘트는 느리게 감소한다. 3분간 반죽후 실험을 중단하면 다음 특성의 생성물이 회수된다:

$$\text{MFI(E)} = 1.3\text{g}/\text{분}$$

$$\text{MFI(F)} = 31.2\text{g}/10\text{분}$$

실시예 2

실시예 1의 70cc 혼합챔버에 40그램의 폴리머와 1%의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드를 채우고 온도를 135°C로 조절하고 30회전/분으로 회전을 시킨다. 평형에서 146°C의 온도에 도달한다. 2초간 생성물을 가소상태로 놔두고 195회전/분으로 회전속도를 갑자기 증가시킨다. 온도가 상승하며 비교실시예 1에 비해서 더 빠르게 토크 모멘트가 감소한다. 2분간 반죽후 실험을 중단하고 생성물을 냉각 및 회수한다. 생성물은 다음 특성을 가진다:

$$\text{MFI(E)} = 2.4\text{g}/10\text{분}$$

$$\text{MFI(F)} = 83.5\text{g}/10\text{분}$$

비교실시예 3

실시예 1의 70cc 혼합챔버에 40그램의 폴리머와 3% 디큐밀퍼옥사이드(1% t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 동일한 물량)을 채우고 135°C로 온도를 조절하고 30회전/분의 회전속도로 혼합한다. 평형에서 146°C의 온도에 도달한다. 생성물을 2초간 가소상태로 방치하고 이후에 회전속도를 195회전/분으로 갑자기 증가시킨다. 이 순간에 온도가 상승하고 측정된 토크 모멘트는 빠르게 증가하는데, 이것은 가교결합이 일어남을 나타낸다. 추가로 상당한 부피팽창이 있으며 성형불가능한 분말 형태로 가교결합된 폴리머가 방출된다.

이것은 과산화물이 본 발명의 공정에서 효과적이지 않음을 보여준다.

비교실시예 4

실시예 1의 70cc 혼합챔버에 40그램의 폴리머와 1%디큐밀퍼옥사이드를 채우고 135°C로 온도를 조절하고 30회전/분의 회전속도로 혼합한다. 평형에서 146°C의 온도에 도달한다. 생성물을 2초가 가소상태로 방치하고 이후에 회전속도를 195회전/분으로 갑자기 증가시킨다. 이순간에 온도가 상승하고 측정된 토크 모멘트는 감소하지 않고 진동운동을 하며 속도증가 1분의 제 2 토크 최대값에 도달한다. 3분간 반죽후 실험을 중단하고 생성물을 냉각 및 회수한다. 생성물은 다음 특성을 가진다:

MFI(E) = 압출되지 않음

MFI(F) = 7.5g/10분

이 실시예는 과산화물이 본 발명의 고정에서 효과적이지 않음을 보여준다.

비교실시예 5

70cc 혼합챔버에 40그램의 폴리머, 1% 디큐밀퍼옥사이드 및 3% t-부틸 하이드로퍼옥사이드를 채우고 135°C로 온도를 유지하고 20회전/분으로 혼합을 시킨다. 평형에서 145°C의 온도에 도달한다. 2초간 생성물을 가소상태로 두고 이후에 갑자기 195회전/분으로 회전속도를 증가시킨다. 온도가 상승하고 측정된 토크 모멘트는 감소한다. 3분간 반죽후 실험을 중단하고 생성물을 냉각 및 회수한다. 생성물은 다음 특성을 갖는다:

MFI(E) = 0.12g/10분

MFI(F) = 16.5g/분

[표 1]

실시예번호	시간분	DPC %wt	BHP %wt	MFI (E)	MFI (F)	Mw	MWD
1	---	---	---	0.56	12.5	138,000	2.9
1c	3	0	0	1.3	31.2	107,000	2.9
2	2	0	1	2.4	83.5	84,000	2.6
3c	---	3	0	---	---	---	---
4c	3	1	0	***	7.5	142	4.6
5c	3	1	3	0.12	16.5	129	4.9

발명의 효과

실시예 1과 2의 비교는 본 발명의 효율성을 보여준다. 사실상 실시예 2의 분해된 폴리머는 비교실시예 (1c)에 비해 더 낮은 분자량과 더 좁은 분자량분포를 가진다.

실시예 3 및 4 와 실시예 2의 비교로 본 발명의 효율이 하이드로퍼옥사이드 때문임을 알 수 있다. 사실상, 하이드로퍼옥사이드 대신에 과산화물의 존재는 폴리머를 효과적으로 분해하지 못한다.

마지막으로 과산화물 + 하이드로퍼옥사이드(비교실시예 5c)의 사용은 실시예 2의 하이드로퍼옥사이드 단독 사용의 경우보다 나쁜 결과를 제공한다.

따라서 반죽시간이 다른 실시예의 시간(3분) 보다 더 짧은 지라도(2분) 본 발명의 실시예 2는 훨씬더 양호한 특성의 폴리머 수득을 가능하게 함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

EPM 공중합체, EPDM 삼원중합체 및 이의 혼합물에서 선택된 폴리머재료의 분자량 감소방법에 있어서, 폴리머 재료는 적어도 하나의 하이드로퍼옥사이드로 처리하는 단계를 포함하고 상이 하이드로퍼옥사이드가 분자량을 감소시킬 수 있는 양으로 존재함을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 에틸렌/프로필렌 공중합체가 16 내지 50%의 프로필렌 몰함량과 10,000 내지 200,000의 Mn을 가짐을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 에틸렌/프로필렌 공중합체가 20 내지 45%의 프로필렌과 물함량을 가짐을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, EPDM이 30 내지 85%의 에틸렌 물함량, 15 내지 70%의 프로필렌 물함량, 0.5 내지 20%의 비공액 디엔 물함량을 가지며 15,000 내지 200,000의 분자량 Mn을 가짐을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 에틸렌이 40 내지 70몰%, 프로필렌이 30 내지 60몰%, 비공액 디엔이 1 내지 15몰%, 특히 2 내지 10몰% 임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, EPDM의 Mn이 20,000 내지 70,000 임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 온도가 80 내지 250°C임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 온도가 140 내지 200°C임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, EP(D)M에 대한 하이드로퍼옥사이드의 농도가 0.1 내지 20중량%임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, EP(D)M에 대한 하이드로퍼옥사이드의 농도가 0.2 내지 10중량%임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, EP(D)M에 대한 하이드로퍼옥사이드의 농도가 0.5 내지 5중량%임을 특징으로 하는 분자량 감소방법.

청구항 12

제 1 항 내지 11 항 중 한 항에 있어서, 100sec^{-1} 이상, 특히 1000sec^{-1} 이상의 전단조건하에서 공정이 수행됨을 특징으로 하는 분자량 감소방법.