



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월31일
 (11) 등록번호 10-1037996
 (24) 등록일자 2011년05월24일

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006.01) C01B 33/44 (2006.01)
 C08K 3/34 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2005-7007791

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월03일

심사청구일자 2008년10월31일

(85) 번역문제출일자 2005년05월02일

(65) 공개번호 10-2005-0075767

(43) 공개일자 2005년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/012204

(87) 국제공개번호 WO 2004/041721

국제공개일자 2004년05월21일

(30) 우선권주장

02405964.4 2002년11월08일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010012708 A*

EP00073064 A1

JP10310704 A

JP2000239397 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

어드밴스드 폴리머릭 프로프라이언티리. 리미티드
 오스트레일리아 빅토리아 3168 노팅 헐 레드우드
 드라이브 8

(72) 발명자

모아드 그레이

호주 빅 3787 사사프래스 클라크몬트 로드 9

시몬 조지 필립

호주 빅 3163 글렌헌트리 글렌헌트리 로드 1275

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백덕열

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김계숙

(54) 폴리올레핀 나노복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리올레핀, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합시키는 것을 포함하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법을 개시한다.

(72) 발명자

딘 카트린 마리

호주 빅 3066 콜링우드 존스톤 스트리트 96

리 구옥신

호주 빅 3170 멀그레이브 루퍼트 드라이브 17

마야둔네 로즈한 타이렐 안톤

호주 빅 3150 힐 월러스 엔탈리 드라이브 16

파엔트너 루돌프

독일 64668 립바흐 색가세 3

베름터 헨트리크

독일 64625 벤샤임 펠하이머스트라세 8

샤인더 아르민

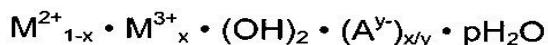
독일 79106 프라이브르크 레헨너스트라세 59

특허청구의 범위

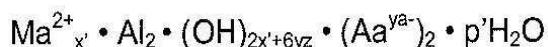
청구항 1

- a) 폴리올레핀,
 b) 천연 또는 합성 필로실리케이트 또는 이러한 필로실리케이트의 혼합물 또는 하기 화학식 (III) 또는 (IIIa)을 갖는 충상 히드록시-탄산염인 충전제

[화학식 III]



[화학식 IIIa]



식중에서,

M^{2+} 는 Mg, Ca, Sr, Zn, Sn 및/또는 Ni 이고,

M^{3+} 는 Al, B 또는 Bi이며,

A^{y-} 는 y가를 갖는 음이온이고,

y는 1 내지 4의 수이며,

x는 0 내지 0.5의 수이고,

p는 0 내지 20의 수이며,

Ma^{2+} 는 Mg 및 Zn으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 금속이고,

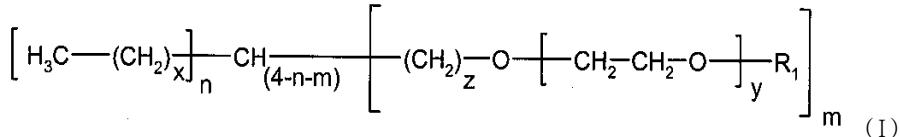
Aa^{ya-} 는 ya가를 갖는 음이온이며,

p' 는 0.5 내지 15의 양수이고,

x' 는 2 내지 6의 양수이며,

z 는 2 미만의 양수이고,

c) 소르비탄 에스테르, 디메틸실옥산-에틸렌 옥사이드-블록 공중합체, 폴리(메틸 메타크릴레이트)-블록-폴리(옥시-에틸렌)공중합체 또는 하기 화학식(I)의 화합물인 비이온 계면활성제의 혼합물을 120°C 내지 290°C에서 용융 혼합하는 것을 포함하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법:



식중에서,

m 은 1 또는 2이고,

n은 1 또는 2이며,

x는 1보다 크거나 1과 동일하고,

y는 1보다 크거나 1과 동일하며,

z는 0 보다 크거나 0과 동일하고, 또

R₁은 수소 또는 C₁-C₂₅알킬이며,

상기 b) 충전제는 예비삽입되지 않는 것을 특징으로 함.

청구항 2

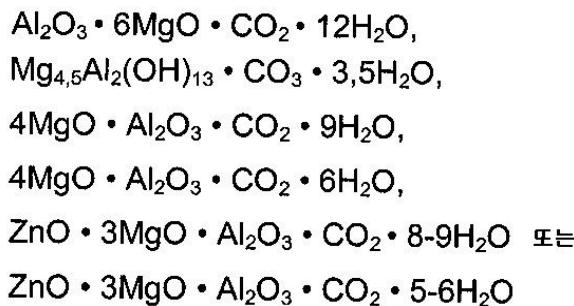
제 1항에 있어서, 상기 소르비탄 에스테르는 소르비톨의 에스테르 또는 C₁₂-C₂₅ 카르복시산에 의해 에톡시화된 소르비탄인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 충전제는 폴리올레핀의 중량을 기준하여 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 충상 히드록시탄산염이 하기 식으로 표시되는 히드로탈사이트로부터 선택되는 방법.



청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제는 폴리올레핀의 중량을 기준하여 0.1 내지 7.5중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 추가의 첨가제로서 페놀 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균염보조제, 제산제 및/또는 금속 탈활성화제를 포함하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 추가의 첨가제로서 0.01 내지 10중량%의 핵 생성제를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물, 및 경우에 따라 페놀 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균염보조제, 제산제 및/또는 금속 탈활성화제로 이루어진 군에서 선택된 추가의 첨가제가, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물을 2.5 내지 40중량%의 농도로 함유하는 마스터 배치 형태로 폴리올레핀에 부가되는 방법.

청구항 9

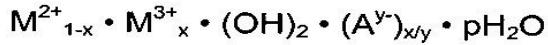
제 1항에 따른 방법에 의해 얻은 폴리올레핀 나노복합체.

청구항 10

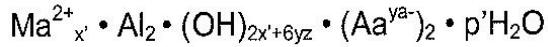
a) 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 폴리올레핀,

b) 예비삽입되지 않은, 천연 또는 합성 필로실리케이트 또는 이러한 필로실리케이트의 혼합물 또는 하기 화학식 (III) 또는 (IIIa)을 갖는 충상 히드록시-탄산염인 충전제

[화학식 III]



[화학식 IIIa]



식중에서,

 M^{2+} 는 Mg, Ca, Sr, Zn, Sn 및/또는 Ni 이고, M^{3+} 는 Al, B 또는 Bi 이며, A^{y-} 는 y가를 갖는 음이온이고,

y는 1 내지 4의 수이며,

x는 0 내지 0.5의 수이고,

p는 0 내지 20의 수이며,

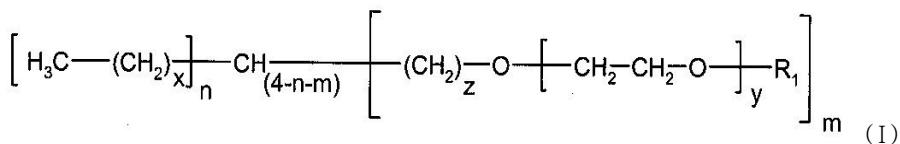
 Ma^{2+} 는 Mg 및 Zn으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 금속이고, Aa^{ya-} 는 ya가를 갖는 음이온이며,

p'는 0.5 내지 15의 양수이고,

x'는 2 내지 6의 양수이며,

z는 2 미만의 양수이고,

c) 소르비탄 에스테르, 디메틸실옥산-에틸렌 옥사이드-블록 공중합체, 폴리(메틸 메타크릴레이트)-블록-폴리(옥시-에틸렌)공중합체 또는 하기 화학식(I)의 화합물인 비이온 계면활성제, 및



식중에서,

m은 1 또는 2이고,

n은 1 또는 2이며,

x는 1보다 크거나 1과 동일하고,

y는 1보다 크거나 1과 동일하며,

z는 0 보다 크거나 0과 동일하고, 또

 R_1 은 수소 또는 C_1-C_{25} 알킬임.

d) 폐놀 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균염보조제, 제산제 및 금속 탈활성화제 또는 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함하는 나노복합체.

청구항 11

제 1항에 따라 제조된 폴리올레핀 나노복합체로부터 제조한 물품.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 폴리올레핀, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합하는 것을 포함하는 폴리올레핀 나노복합체의 신규한 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구체예는 충전제에 삽입되어 박리시키며 충전제를 폴리올레핀 매트릭스에 분산시켜 나노복합체를 형성하기 위한 비이온 계면활성제의 용도에도 관한 것이다. 본 발명의 다른 구체예는 a) 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 폴리올레핀, b) 충전제, c) 비이온 계면활성제 및 d) 페놀 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균열보조제, 제산제 및 금속 텔루로스화제 또는 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함하는 나노복합체이다.

배경기술

[0002]

몬모릴로나이트 및 합성 중합체와 같은 점토 또는 충상 실리케이트를 기본한 유기-무기 나노복합체에 대한 최근의 문헌이 있다. 폴리올레핀 나노복합체는 유기 변성 점토로 부터 제조되어왔다. 사용된 점토는 일반적으로 장쇄 알킬 또는 디알킬 암모늄 이온 또는 아민에 의해 변성되거나 몇몇 경우에는 예컨대 포스포늄과 같은 기타 오늄 이온에 의해 변성된다. 암모늄 이온/아민 첨가제는 통상 별도의 삽입 단계에 의해 점토 구조에 혼입된다.

[0003]

이들 통상적인 유기 변성된 점토는 폴리올레핀 나노복합체의 제조에 사용될 때 다수의 결점을 갖는다. 암모늄 염은 폴리올레핀 가공에 이용되는 온도에서 열적으로 불안정하거나 또는 가공 조건하에서 반응성일 수 있다. 점토는 시판중인 폴리올레핀에 직접적으로 분산되어 안정한 나노복합체를 형성할 수 없다. 이러한 유기 변성된 점토는 강력한 혼합에 의해 폴리올레핀에 직접적으로 분산되어 나노복합체를 형성할 수 있다는 보고는 몇개 있다. 그러나, 이런 방식으로 형성된 박리 구조는 일반적으로 안정하지 않은 것으로 여겨지며 예컨대 사출성형과 같은 후속 용융 가공 작업 동안 재응집될 수 있다.

[0004]

용융 가공에 의한 폴리올레핀 나노복합체 형성은 부가적인 첨가제, 가장 흔히 실시예에서 최종 생성물의 주요 성분의 하나로 존재하는 폴리프로필렌-그라프트-무수 말레산의 사용을 필요로 한다.

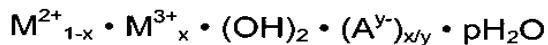
- [0005] A. Okada 등, Macromolecules 1997, 30, 6333-6338 또는 미국특허 5,973,053호는 옥타데실암모늄 염에 의해 전(pre)-변성된 점토를 극성 작용기를 함유하는 폴리올레핀 올리고머, 예컨대 폴리프로필렌-그라프트-무수 말레산의 존재하에서 폴리프로필렌과 배합되면 폴리프로필렌 나노복합체를 얻는다고 개시하고 있다.
- [0006] 미국특허 5,939,184호는 알킬 암모늄 변성된 점토 및 극성 그라프트 폴리올레핀 또는 점토양보다 과량으로 전형적으로 사용되는 올레핀 공중합체를 기본으로 한 폴리프로필렌 나노복합체의 형성을 개시한다.
- [0007] WO-A-99/07790호는 층상 구조 및 30 내지 250 밀리당량/100g의 양이온 교환능을 갖는 점토, 중합체 매트릭스 및 점토와 상용성인 1 이상의 제1 구조 단위체(A) 및 중합체 매트릭스와 상용성인 1 이상의 제2 구조 단위체(B)를 포함하는 블록 공중합체 또는 그라프트 공중합체를 기본으로 한 나노복합체 물질을 개시한다. 이러한 블록 공중합체의 특정 예는 1개의 폴리에틸렌 옥사이드 블록(PEO) 및 1개의 폴리스티렌 블록(PS)으로 구성된 블록 공중합체; 1개의 폴리-4-비닐파리딘 블록(P4VP) 및 1개의 폴리스티렌 블록(PS); 1개의 덴드리트 폴리에틸레이민 블록(덴드-P₈ PEI) 및 1개의 폴리스티렌 블록(PS); 또는 16개의 옥타데실 기에 의해 작용화된 1개의 덴드리트 폴리에틸레이민 코어 블록(dend₁₆)(블록 B, PE-상용성)이다.
- [0008] WO-A-00/34393호는 (i) 용융가공성 매트릭스 중합체, (ii) 층상 점토 물질 및 (iii) 매트릭스 중합체-상용성으로 작용화된 올리고머 또는 중합체를 포함하는 중합체-점토 나노복합체를 개시한다.
- [0009] WO-A-01/48080호는 양이온 교환된 점토 및 고분자량 폴리프로필렌 그라프트 무수 말레산의 사용을 기본으로 하는 폴리올레핀 나노복합체를 개시한다.
- [0010] WO-A-01/85831호는 양이온 교환된 점토 및 예컨대 암모늄 이온과 같은 폴리올레핀 그라프트 유기 양이온의 사용을 기본으로 하는 폴리올레핀 나노복합체를 개시한다.
- [0011] 저밀도 폴리에틸렌 나노복합체의 제조시에 폴리(에틸렌 옥사이드)-블록-폴리에틸렌의 사용은 B. Liao 등, Polymer 42, 10007-10011 (2001)에 의해 개시되어 있다. 이를 저자들은 1단계 나노복합체 형성에서 블록의 이용을 언급하고 있지 않다.
- [0012] WO-A-02/00776호는 점토와 상용성인 1 이상의 제1 구조 단위체(A) 및 다공성 충전제 물질 제조를 위한 중합체 매트릭스와 상용성인 1 이상의 제2 구조 단위체(B)를 포함하는 블록 공중합체 또는 그라프트 공중합체가 혼입된 매트릭스를 형성하는 중합체 물질에 의해 제조되는 압력 캐스팅 공정에 사용하기 위한 다공성 금형에 관한 것이다. 이러한 블록 공중합체의 특별히 제시된 예는 1개의 폴리에틸렌 옥사이드 블록(PEO) 및 1개의 폴리(메틸메타크릴레이트)블록(PMMA)로 구성된 블록 공중합체이다.
- [0013] 폴리올레핀 나노복합체의 제조를 위해 유기적으로(암모늄 또는 아민) 변성된 점토를 사용하는 이들 공지 방법은 산화적, 열적 또는 광 유도 분해처리되는 폴리올레핀 금형에 대한 높은 요건을 모든 점에서 만족시키는 것은 아니다. 다른 특성은 향상된 열 왜곡 온도, 향상된 방염성, 향상된 가스차단성, 향상된 강성, 향상된 시각적 외관 및 치수 안정성을 포함한다.
- [0014] 따라서 관심을 갖춘 특성을 제공하지만 상술한 바와 같은 결점을 갖지 않으며 사용하기 전에 변성되지 않은 천연 충전제의 사용을 허용하는 폴리올레핀 나노복합체의 효과적인 제조방법이 여전히 요청되고 있다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0015] 본 발명은 a) 폴리올레핀, b) 충전제 및 c) 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합하는 것을 포함하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 상기 혼입은 교반기를 구비한 가열가능한 용기, 예컨대 혼련기, 혼합기 또는 교반되는 용기와 같은 밀폐 장치에서 실시할 수 있다. 상기 혼입은 압출기 또는 혼련기에서 실시하는 것이 바람직하다. 가공이 불활성 분위기 또는 산소 존재하에서 실시되는지 여부는 중요하지 않다.
- [0017] 성분(a), (b) 및 (c)의 부가는 중합체가 용융되어 첨가제와 혼합되는 모든 통상의 혼합 기기에서 실시될 수 있다. 적합한 기기는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 주로 혼합기, 혼련기 및 압출기이다. 이 공정은 바람직하게는 가공하는 동안 첨가제를 도입하는 것에 의해 압출기내에서 실시된다. 특히 바람직한 가공 기기는 1축 스크류 압출기, 반회전 및 공동회전 2축 스크류 압출기, 유성기어 압출기, 고리 압출기 또는 공동혼련기이다. 진공이 인가될 수 있는 1 이상의 가스 제거 격실을 구비한 가공 기기를 사용할 수도 있다. 적합한 압출기 및 혼련기는 예컨대 Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1, Grundlagen, 편집자 F. Hensen, W. Knappe, H,

Potente, 1989, pp.3-7, ISBN: 3-446-14339-4; 및 Vol. 2 Extrusions anlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7에 기재되어 있다. 예컨대, 스크류 길이는 1-60 스크류 직경, 바람직하게는 35-48 스크류 직경이다. 스크류의 회전 속도는 바람직하게는 10 내지 600 회전/분(rpm), 예컨대 25-300 rpm 이다. 최대 처리량은 스크류 직경, 회전 속도 및 구동력에 좌우된다. 본 발명의 방법은 상술한 변수를 다양하게 하거나 또는 투여량을 전달하는 측량기를 적용하는 것에 의해 최대 처리량 보다 낮은 정도로 실시될 수 있다. 복수의 성분이 부가되는 경우, 이들은 예비혼합되거나 또는 개별적으로 부가될 수 있다.

[0018] 충전제가 천연 또는 합성 필로실리케이트 또는 이러한 필로실리케이트의 혼합물 또는 충상 히드록시-탄산염인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다. 바람직하게는 상기 충전제는 충상 실리케이트 점토 또는 충상 히드록시탄산염이다. 충전제가 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 바이엘라이트, 운모, 헥토라이트, 사포나이트, 논트로나이트, 소코나이트, 베미클라이트, 레디카이트, 마가다이트, 캐나이트, 스티븐사이트, 볼콘스코이트, 히드로탈사이트 또는 그의 혼합물인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 특히 중요하다.

[0019] 히드로탈사이트와 같은 충상 히드록시탄산염으로 구성된 시리즈로부터 선택된 화합물은 하기 화학식(III)으로 기재될 수 있다:

화학식 III



[0021] 식중에서,

[0022] M^{2+} 는 Mg, Ca, Sr, Zn, Sn 및/또는 Ni 이고,

[0023] M^{3+} 는 Al, B 또는 Bi이며,

[0024] A^{y-} 는 y가를 갖는 음이온이고,

[0025] y는 1 내지 4의 수이며,

[0026] x는 0 내지 0.5의 수이고, 또

[0027] p는 0 내지 20의 수임.

[0028] 다른 예는 DE-A-4 106 403에 기재되어 있다.

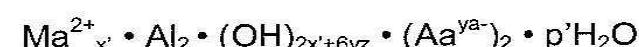
[0029] A^{y-} 는 바람직하게는

OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ,
 $(OOC-COO^-)$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(CHOH)_4CH_2OHCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$,
 $CH_3CHOHCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ 또는 HPO_4^{2-}

[0030] 이다.

[0032] 바람직하게 사용될 수 있는 다른 히드로탈사이트는 하기 화학식(IIIa)의 화합물이다:

화학식 IIIa



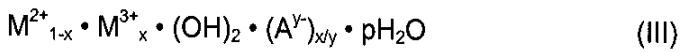
[0034] 식중에서,

[0035] Ma^{2+} 는 Mg 및 Zn으로 구성된 군으로 부터 선택된 1 이상의 금속, 바람직하게는 Mg이고,

[0036] Aa^{ya-} 는 음이온, 예컨대 CO_3^{2-} , $(OOC-COO^-)$, OH^- 및 S^{2-} 으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온이며, 이때 ya 는 음이온가이고, p' 는 양수, 바람직하게는 0.5 내지 15이며, 또 x' 및 z 는 양수, x' 는 바람직하게는 2

내지 6이고 또 z는 바람직하게는 2 미만이다.

[0037] 하기 화학식(III)의 히드로탈사이트로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이 바람직하다:



[0039] 식중에서,

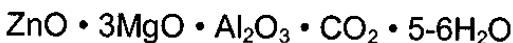
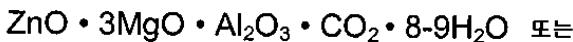
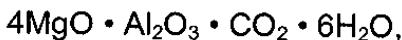
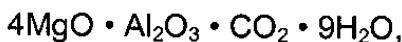
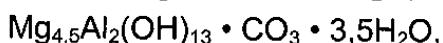
[0040] M^{2+} 는 Mg 또는 Mg 및 Zn의 고용액이고,

[0041] A^y 는 CO_3^{2-} 이며,

[0042] x는 0 내지 0.5의 수이고 또

[0043] p는 0 내지 20의 수임.

[0044] 다음 화학식의 히드로탈사이트가 특히 바람직하다:



[0045] [0046] 비이온 계면활성제가 선상 비이온 계면활성제인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다.

[0047] 비이온 계면활성제가 친수성 또는 "호점토성" 절편 및 오늄 작용성을 함유하지 않는 소수성 절편을 함유하는 블록 또는 그라프트 공중합체인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다.

[0048] 바람직하게는, 친수성 또는 "호점토성" 절편은 에테르[-0-], 아미드 $[\text{---C}(=\text{O})\text{---N}(\text{---R})_2]$, 티오아미드

$[\text{---C}(=\text{S})\text{---N}(\text{---R})_2]$, 니트릴 및 히드록시와 같은 다수의 극성 기를 적합한 거리로 포함한다. 이러한 블록 그라프트의 예는 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리(비닐 알코올)이다.

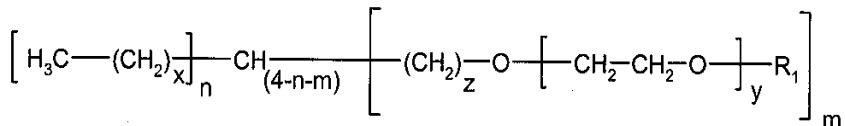
[0049] 바람직하게는, 소수성 절편은 탄화수소 절편과 같은 폴리올레핀 매트릭스 상과 혼합가능하거나 상용성인 것을 특징으로 하는 "친폴리올레핀성"이다. 다르게는, 소수성 절편은 폴리올레핀과 비상용성이고 또 플루오로탄소, 실옥산 절편 또는 저분자량 메타크릴레이트와 같은 비-응집성 물질을 포함한다.

[0050] 비이온 계면활성제가 친수성 절편 및 오늄 작용성을 함유하지 않는 소수성 절편을 함유하는 블록 또는 그라프트 공중합체이고, 또 상기 친수성 절편은 폴리(에틸렌 옥사이드) 블록이며 소수성 절편은 측쇄 또는 비측쇄 폴리올레핀, 플루오로탄소, 실옥산 또는 저분자량 메타크릴레이트인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 특히 중요하다.

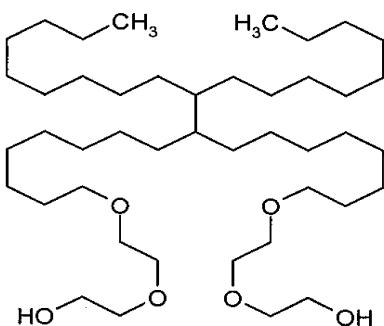
[0051] 비이온 계면활성제가 친수성 절편 및 오늄 작용성을 함유하지 않는 소수성 절편을 함유하는 블록 또는 그라프트 공중합체이고, 또 상기 친수성 절편은 폴리(에틸렌 옥사이드) 블록이며 소수성 절편은 측쇄 또는 비측쇄 폴리올레핀인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법도 또한 중요하다.

[0052] 비이온 계면활성제가 소르비탄 에스테르, 디메틸실옥산-에틸렌 옥사이드-블록 공중합체, 폴리(메틸 메타크릴레이트)-블록-폴리(옥시에틸렌) 공중합체 또는 하기 화학식(I)의 화합물인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 특히 중요하다:

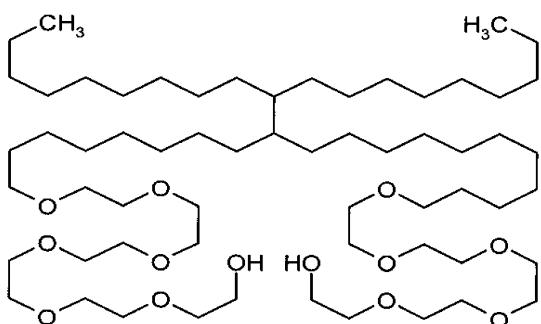
화학식 I



- [0053]
- [0054] 식중에서,
- [0055] m은 1 또는 2이고,
- [0056] n은 1 또는 2이며,
- [0057] x는 1보다 크거나 1과 동일하고,
- [0058] y는 1보다 크거나 1과 동일하며,
- [0059] z는 0 보다 크거나 0과 동일하고, 또
- [0060] R₁은 수소 또는 C₁-C₂₅알킬임.
- [0061] 화학식(I)의 화합물은 대칭 또는 비대칭이다. 이것은 n=2이면, x는 다른 잔기중의 "x"와 동일하거나 상이할 수 있음을 의미한다.
- [0062] 25개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬은 측쇄 또는 비측쇄 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이차부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다.
- [0063] 화학식(I)의 바람직한 화합물은,
- [0064] m이 1이고,
- [0065] n이 1이며,
- [0066] x가 8 내지 50이고,
- [0067] y가 1 내지 32이며,
- [0068] z는 0이고, 또
- [0069] R₁은 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.
- [0070] 이를 바람직한 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)의 다수는 시중에서 구입할 수 있으며, 그 예는 알드리히 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) MW 1400 (평균 x는 50; 평균 y는 15임); 알드리히 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) MW 875 (평균 x는 50; 평균 y는 4임); 알드리히 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) MW 920 (평균 x는 32; 평균 y는 10임); 알드리히 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드) MW 575 (평균 x는 33; 평균 y는 2-3임); Nafol 1822 + 2EO (평균 x는 20; 평균 y는 2임) 이다.
- [0071] 특히 바람직한 화학식(I)의 화합물은 DAB25, DAB50, Aduxol GA7-02, Aduxol GA8-03 및 Aduxol GA 10-03 으로 표시한 공지 문헌 방법에 따라 얻을 수 있는 하기 화학식(Ia), (Ib), (Ic), (Id) 또는 (Ie)의 화합물과 같은 화학식(I)의 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다:

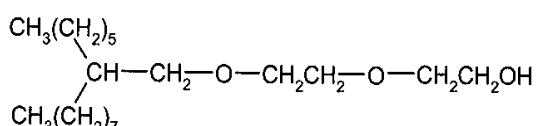


(la) [DAB25]

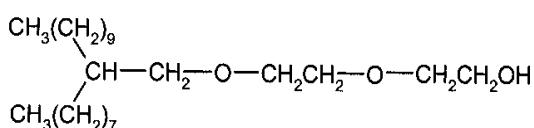


(lb) [DAB50]

[0072]



(lc) [Aduxl GA7-02]



(Id) [Aduxl GA8-03]

[0073]

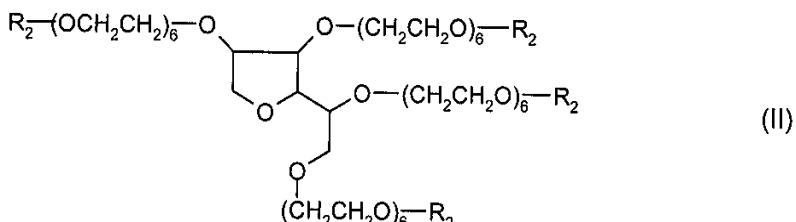
바람직한 소른비탄 에스테르는 소른비톨의 에스테르 또는 C_{12} - C_{25} 카르복시산에 의해 에톡시화되어 소른비탄이다.

[0075]

$C_{12}-C_{25}$ 카르복실산의 예는 라우르산, 올레산, 팔미트산 또는 스테아르산이다. 이를 카르복시산과 소르비톨의 에스테르는 플루카(스위스)로 부터 Span 20(RTM) [소르비탄 모노라우레이트], Span 40 (RTM)[소르비탄 모노팔미테이트], Span 60 (RTM) [소르비탄 모노스테아레이트], Span 65 (RTM) [소르비탄 트리스테아레이트], Span 80 (RTM) [소르비탄 모노올레이트] 또는 Span 85 (RTM) [소르비탄 트리올레이트]로 시판되고 있다.

[0076]

$C_{12\text{-}C_{25}}$ 카르복시산에 의해 에톡시화된 소르비탄의 바람직한 에스테르는 예컨대 하기 화학식(II)의 화합물이다:



[0077]

식중에서,

[0079] R_2 는 $C_{12}-C_{25}$ 알카노일 또는 $C_{12}-C_{25}$ 알케노일임.

[0080] 12 내지 25개 탄소원자를 갖는 알카노일은 측쇄 또는 비측쇄 라디칼, 예컨대 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 헵타데카노일, 옥타데카노일, 아이코사노일 또는 도코사노일이다. 14 내지 18개 탄소원자를 갖는 알카노일이 바람직하다. 특히 옥타데카노일(스테아로일)이 바람직하다.

[0081] 12 내지 25개 탄소원자를 갖는 알케노일은 1 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 측쇄 또는 비측쇄 라디칼, 예컨대 도데세노일, 트리데세노일, 테트라데세노일, 펜타데세노일, 헥사데세노일, 헵타데세노일 또는 옥타데세노일이다. 14 내지 18개 탄소원자를 갖는 알케노일이 바람직하다. 특히 옥타데세닐(올레일)이 바람직하다.

[0082] 특히 중요한 플루오로탄소는 예컨대 반플루오르화된 계면활성제, 예컨대 듀퐁 Zonyl (RTM) 계면활성제이다. 이러한 화합물의 예는

Zonyl FSA (RTM) [$R_FCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$]; Zonyl FSN (RTM) [$R_FCH_2CH_2O(CH_2CH_2)_xH$];

[0083] 또는 Zonyl TBS (RTM) [$R_FCH_2CH_2SO_3Y$]

이고, 이때 R_F 는

$F(CF_2CF_2)_{3-8}$ 이고 또 Y 는 수소이다.

[0084] 특히 중요한 실육산은 예컨대 하기 표 A에 기재한 바와 같은 폴리실육산이다:

[0085] 표 A:

폴리실육산의 예

코드	구조
DBE-224	PDMS-PEO 블록 (75/25)
DBE-712	PDMS-PEO 블록 (25/75)
DBE-814	PDMS-PEO 블록 (20/80)
DBE-821	PDMS-PEO 블록 (15/85)
DBP-732	PDMS-(PPO/60-PEO/40) 블록 (30/70)
DMS-E12	$EPCH_2O(CH_2)_3-PDMS-(CH_2)_3OCH_2EP$ (에폭시프로포사프로필 말단 폴리디메틸실육산)
DMS-E21	$EPCH_2O(CH_2)_3-PDMS-(CH_2)_3OCH_2EP$
DMS-A12	$H_2N(CH_2)_3-PDMS-(CH_2)_3NH_2$
DMS-A21	$H_2N(CH_2)_3-PDMS-(CH_2)_3NH_2$

[0086]

[0087] PDMS는 폴리디메틸실육산이다.

[0088] PEO는 폴리에틸렌 옥사이드이다.

[0089] EPCH₂O는 에폭시프로포시이다.

[0090] PPO는 폴리프로필렌 옥사이드이다.

[0091] 폴리올레핀의 예시적 예는 다음과 같다:

[0092] 1. 모노올레핀 및 디올레핀의 중합체, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리비닐시클로헥산, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(선택적으로 고차 결합될 수 있음), 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중간밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).

[0093]

폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0094] a) 라디칼 중합 반응(정상적으로는 고압하 및 고온에서)

[0095] b) 정상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIb 또는 VII 금속족 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응.

이같은 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 π - 또는 σ -배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이같은 금속 촉물은 유리 형태이거나 기질 상에, 전형적으로 활성화된 염화 마그네슘, 염화티탄(III), 알루미나 또는 산화 실리콘상에 고정될 수 있다. 이같은 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성일 수 있다. 이를 촉매는 그 자체로 중합반응에서 사용되거나 추가의 활성제, 전형적으로 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산이 사용될 수 있으며, 이때 금속은 주기율표 Ia, IIa 및/또는 IIIa 족의 원소이다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

[0096] 2. 1)이하에서 언급된 중합체의 혼합물, 예컨대 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌의 혼합물, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 유형의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

[0097] 3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 이들과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥тен 공중합체, 에틸렌/비닐시클로헥산 공중합체, 에틸렌/시클로올레핀 공중합체(예컨대 에틸렌/노르보르넨 같은 COC), 에틸렌/1-올레핀 공중합체, 이때 1-올레핀은 같은 자리에서 생성됨; 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/비닐시클로헥센 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머) 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨)의 삼중합체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대의 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

[0098] 바람직하게는 폴리올레핀은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 또는 그의 공중합체이다.

[0099] 충전제가 폴리올레핀의 중량을 기준해서 1 내지 15중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%의 양으로 존재하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다.

[0100] 비이온 계면활성제가 폴리올레핀의 중량을 기준해서 0.1 내지 7.5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다.

[0101] 성분(폴리올레핀, 충전제 및 비이온 계면활성제)의 용융 혼합이 120 내지 290°C, 바람직하게는 140 내지 250°C, 예컨대 170 내지 230°C에서 생기는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법도 중요하다.

[0102] 본 발명은 성분(a), (b) 및 (c) 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0103] 예컨대, 본 발명의 방법은 경우에 따라 이하에 수록한 물질과 같은 다양한 통상적인 안정화제 공첨가제 또는 그의 혼합물을 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.025 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 3중량% 함유할 수 있다.

1. 산화방지제

[0105] 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를들어 2,6-디-삼차부틸-4-메틸페놀, 2-삼차부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디-시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시메틸페놀, 직쇄 또는 측쇄에서 분지된 노닐페놀 예컨대, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-운데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸-헵타데크-1'-일)-페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)-페놀 및 이들의 혼합물.

[0106] 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를들어 2,4-디-옥틸티오메틸-6-삼차부틸페놀, 2,4-디-옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

[0107] 1.3. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예를들어 2,6-디-삼차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-삼차부틸-히드로퀴논, 2,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-

디-삼차부틸-4-히드록시페닐)아디페이트.

[0108] 1.4. 토코페롤, 예를 들어 α -토코페놀, β -토코페놀, γ -토코페놀 및 이들의 혼합물 (비타민E)

[0109] 1.5. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 2,2'-티오비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-아자아밀페놀), 4,4'-비스 (2,6-디메틸-4-히드록시페닐)디솔피드.

[0110] 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-삼차부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-삼차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-삼차부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-삼차부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-삼차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-삼차부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸-페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜
비스[3,3-비스(3'-삼차부틸-4'-히드록시페닐)부티레이트], 비스(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸-페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-삼차부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스 (5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-삼차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄.

[0111] 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-삼차부틸-4,4'-디히드록시-디벤질 에테르, 옥타데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)아민,

비스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)술피드, 이소옥틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 머캅토아세테이트.

[0112] 1.8. 히드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-2-히드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-삼차부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)-말로네이트, 디-도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 비스-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)말로네이트.

[0113] 1.9. 방향족 히드록시벤질화합물, 예를 들어 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)페놀.

[0114] 1.10. 트리아진화합물, 예를 들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-삼차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로파오닐)헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스 (3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

[0115] 1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 포스포네이트, 디에틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸벤질 포스포네이트, 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질-포스폰산 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

[0116] 1.12. 아실아미노페놀, 예를 들어 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

[0117] 1.13. 1가 또는 다가 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비

시클로[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르.

[0118] 1.14. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 β -(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산의 에스테르.

[0119] 1.15. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)-프로피온산의 에스테르.

[0120] 1.16. 1가 또는 다가 알코올, 예를들어 메탄올, 에탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비시클로-[2.2.2]옥탄과 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 에스테르.

[0121] 1.17. β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를들어 N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로피온산)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐피로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시-페닐프로피오닐)히드라지드, N,N'-비스[2-3-[3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐옥시]에틸]옥사미드 (Naugard^R XL-1, 유니로얄사 공급).

1.18. 아스코르브산 (비타민 C)

[0123] 1.19. 아민 산화방지제, 예컨대 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸페닐)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸페닐)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔술파모일)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-이차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로록시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-삼차옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예컨대, p,p'-디-삼차옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노페놀, 4-노난오일아미노-페놀, 4-도데칸오일아미노페놀, 4-옥타데칸오일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-삼차부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디-아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디-아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 삼차옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디-히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노 및 디알킬화 삼차부틸/삼차옥틸페노타이진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 삼차옥틸-페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리드-4-일-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리드-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

2. UV 흡수제 및 광안정화제

[0125] 2.1. 2-(2'-히드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차부틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-이차부틸-5'-삼차부틸-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-삼차아밀-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스-(a,a-디메틸벤질)-2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-삼차부틸-5'-(2-(2-에틸헥실옥시)-카르

보닐에틸]-2'-히드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-히드록시-5'-(2-메틸페닐)벤조트리아졸, 및 2-(3'-삼차부틸-2'-히드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카르보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 폴리에틸렌 글리콜 300과 2-[3'-삼차부틸-5'-(2-메톡시카르보닐에틸)-2'-히드록시-페닐]-2H-벤조트리아졸의 에스테르 교환반응 생성물; R이 3'-삼차부틸-4'히드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페널, 2-[2'-히드록시-3'-(α, α-디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]벤조트리아졸인 [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂; 및 2-[2'-히드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α, α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸.

[0126] 2.2. 2-히드록시벤조페논, 예를들어 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0127] 2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예를들어 4-삼차부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-삼차부틸-벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-삼차부틸페닐 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤조에이트.

[0128] 2.4. 아크릴레이트, 예를들어 에틸 α-시아노-β, β-디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α-시아노-β, β-디페닐아크릴레이트, 메틸 α-카르보메톡시신나메이트, 메틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 부틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시-신나메이트, 메틸 α-카르보메톡시-p-메톡시-신나메이트 및 N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

[0129] 2.5. 니켈 화합물, 예를들어 적절한 경우 부가적인 리간드(예 : n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민)가 있는 2,2'-티오-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예컨대 1:1 또는 1:2 착물), 니켈 디부틸 디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-삼차부틸 벤질 포스폰산 모노알킬 에스테르(예 : 메틸 에스테르 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케톡심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실케톡심)의 니켈 착물, 적절한 경우 부가적인 리간드가 있는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시 피라졸의 니켈 착물.

[0130] 2.6. 입체 장애 아민, 예를들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)숙시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-삼차부틸-4-히드록시벤질 말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘과 숙신산의 축합생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-삼차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 시클릭 축합생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라카이스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카르복시레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-히드록시-3,5-디-삼차부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)숙시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 시클릭 축합생성물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합생성물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)파롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)파롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메티렌디아민 및 4-시클로헥실아민-2,6-디-클로로-1,3,5-트리아진의 축합생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄 및 2,4,6-트리크로로-1,3,5-트리아진 뿐만 아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 축합생성물(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과 N,N-디부틸아민 및 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 축합생성물 (CAS Reg. NO. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실숙신이미드, 2-운데실-

7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4,5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-시클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4,5]데칸 및 에피클로로히드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜카르보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-히드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리-[메틸프로필-3-옥시-4-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜]-실옥산, 말레산 무수물- α -올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응 생성물.

[0131] 2.7. 옥사미드, 예를들어 4,4'-디옥틸옥시옥사닐리드, 2,2'-디에톡시옥사닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-삼차부톡사아닐리드, 2-에톡시-2'-에톡사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-삼차부틸-2'-에톡사닐리드 및 그와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-삼차부톡사닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이중 치환된 옥사닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이중치환된 옥사닐리드의 혼합물.

[0132] 2.8. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를들어 2,4,6-트리스(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디히드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진,

2,4-비스(2-히드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-부틸옥시-프로포시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-히드록시프로포시)-2-히드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-히드록시-4-(2-히드록시-3-도데실옥시-프로포시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-히드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-히드록시-4-(3-부톡시-2-히드록시-프로포시)페닐]-1,3,5-트리아진,

2-(2-히드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-히드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-히드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

[0133] 3. 금속 탈활성화제, 예를들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실알-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐프로파오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리텐)옥살릴 디히드라지드, 옥사닐리드, 이소프탈오일 디히드라지드, 세바코일 비스페닐히드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)옥살릴 디히드라지드, N,N'-비스(살리실오일)티오프로파오닐 디히드라지드.

[0134] 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 웅타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 웅타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸페닐)웹타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디큐밀페닐)웹타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-삼차부틸-4-메틸페닐)웹타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시웹타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)웹타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-삼차부틸페닐)웹타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-삼차부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-삼차부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-삼차부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2"-니트릴로-[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-삼차부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-삼차부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-삼차부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스피란.

[0135] 5. 히드록실아민, 예를들어 N,N-디벤질히드록실아민, N,N-디에틸히드록실아민, N,N-디옥틸히드록실아민, N,N-디라우릴히드록실아민, N,N-디테트라데실히드록실아민, N,N-디헥사데실히드록실아민, N,N-디옥타데실히드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실히드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실히드록실아민, 수소화 수지로 부터 유도된 N,N-디알킬히드록실아민.

[0136] 6. 니트론, 예를들어 N-벤질-알파-페닐-니트론, N-에틸-알파-메틸-니트론, N-옥틸-알파-헵틸-니트론, N-라우릴-알파-운데실-니트론, N-테트라데실-알파-트리데실-니트론, N-헥사데실-알파-웹타데실-니트론, N-옥타데

실-알파-헵타데실-니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실-니트론, N-헵타데실-알파-헵타데실-니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실-니트론, 수소화 수지아민으로부터 유도된 N,N'-디알킬히드록실아민으로부터 유도된 니트론.

[0137] 7. 티오상승제, 예를들어 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

[0138] 8. 과산화물 분해화합물, 예를들어 β -티오디프로피온산의 에스테르, 예컨대 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연염, 디부틸디티오카밤산 아연, 디옥타데실 디솔피드, 웬타에리트리톨 테트라카이스(β -도데실메르캅토)프로피오네이트.

[0139] 9. 폴리아미드 안정화제, 예를들어 요오다이드 및/또는 인 화합물과 조합된 구리 염 및 2가 망간의 염.

[0140] 10. 염기성 공안정화제, 예를들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속 및 알칼리토금속 염, 예컨대 스테아르산 칼슘, 스테아르산 아연, 베렌산 마그네슘, 스테아르산 마그네슘, 리시놀레산 나트륨, 팔미트산 칼륨, 피로카테콜산 안티몬 또는 피로카테콜산 아연.

[0141] 11. 핵 생성제, 예를들어 무기물질(예; 활석), 금속 산화물(예; 이산화 티탄 또는 산화마그네슘), 바람직하게는 알칼리 토금속의 인산염, 탄산염 또는 황산염; 유기 화합물(모노- 또는 폴리카르복시산) 및 이들의 염, 예컨대 4-삼차부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 숙신산 나트륨 또는 벤조산 나트륨; 중합성 화합물, 예컨대 이온성 공중합체("이오노머"). 특히 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리덴)소르비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리덴)소르비톨이 바람직하다.

[0142] 12. 기타 첨가제, 예를들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동학적 첨가제, 촉매, 흐름-조절제, 광학 광택제, 내화방지제, 대전방지제 및 발포제.

[0143] 13. 벤조푸라논 및 인돌리논, 예를들어 US-A-4 325 863호, US-A-4 338 244호, US-A-5 175 312호, US-A-5 216 052호, US-A-5 252 643호, DE-A-4 316 611호, DE-A-4 316 622호, DE-A-4 316 876호, EP-A-0 589 839호 또는 EP-A-0 591 102호에 개시된 것 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 5,7-디-삼차부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-삼차부틸-3-(4-[2-히드록시에톡시]-페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-삼차부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-삼차부틸-벤조푸란-2-온.

[0144] 추가의 첨가제로서 폐놀 산화방지제, 광안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균염보조제, 제산제 및/또는 금속 탈활성화제를 포함하는 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다. 바람직하게는 추가의 첨가제는 폐놀 산화방지제, 광안정화제 및 가공안정화제이다.

[0145] 성분(a) (b) 및 (c)와 경우에 따른 추가의 첨가제의 혼합은 롤-분쇄, 밴베리형 혼합기내에서 혼합 또는 압출기 배럴에서 혼합과 같은 통상적으로 사용되는 수법에 의해 실시된다.

[0146] X선 회절 분석은 비이온 계면활성제가 충전제 등, 예컨대 충상 실리케이트 와 상호작용함을 보여준다. 비이온 계면활성제는 폴리올레핀 용융물에서 점토에 부가되면 삽입되고 또 점토 구조를 부분적으로 박리시킨다. 가장 중요하게는, 점토를 첨가제에 의해 예비삽입시킬 필요는 없다.

[0147] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻은 폴리올레핀 나노복합체는 폴리올레핀 나노복합체와 조합된 특성 및 용도를 갖는다. 이들 특성은 향상된 열왜곡 온도, 향상된 방염성, 향상된 가스 차단성, 향상된 강성 및 치수 안정성 및 향상된 기계적 특성, 예컨대 더 높은 인장 탄성을 및 인장강도를 포함하며, 이들은 폴리올레핀 매트릭스상 단독과 비교하여 유사하거나 더 높다. 본 발명의 방법에 따라 얻은 폴리올레핀 나노복합체는 향상된 균일성 및/또는 투명성과 향상된 습윤성을 나타내며, 이것은 폴리올레핀의 염색성 또는 인쇄성을 향상시킨다.

[0148] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻은 폴리올레핀 나노복합체는 암모늄 변성된 점토인 통상의 나노복합체와 비교할 때 상술한 물리적 특성 및 향상된 장기간 열적 안정성 및 더 높은 파단연신율을 갖는다.

[0149] 폴리올레핀, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합시키는 것을 포함하며 이때 충전제는 변성되지 않은 충전제인 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법이 중요하다.

[0150] 충전체 및 비이온 계면활성제 및 경우에 따라 다른 첨가제의 혼합물은 상기 혼합물을 2.5 내지 40중량%의 농도

로 함유하는 마스터 뱃치 형태로 폴리올레핀에 부가될 수 있다. 상기 마스터 뱃치는 폴리올레핀과 함께 가열되어 폴리올레핀 나노복합체를 형성한다.

[0151] 본 발명의 구체예로서, a) 폴리올레핀, b) 충전제 및 c) 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합하는 것을 포함하며, 상기 충전제 및 비이온 계면활성제 및 경우에 따라 첨가제의 혼합물은 2.5 내지 40 중량%의 농도로 상기 혼합물을 함유하는 마스터 뱃치 형태로 폴리올레핀에 부가된다.

[0152] 바람직하게는 상기 충전제 및 비이온 계면활성제 및 경우에 따라 첨가제는 폴리올레핀과 용융 블렌딩되기 전에 예비 배합될 수 있다.

[0153] 본 발명은 폴리올레핀, 충전제 및 비이온 계면활성제의 혼합물을 용융 혼합하는 것에 의해 얻은 폴리올레핀 나노복합체에 관한 것이다.

[0154] 본 발명의 다른 구체예는

[0155] a) 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 폴리올레핀,

[0156] b) 충전제,

[0157] c) 비이온 계면활성제, 및

[0158] d) 폐놀 산화방지제, 광 안정화제, 가공 안정화제, 안료, 염료, 가소제, 상용화제, 강인화제, 요변성제, 균염보조제, 제산제 및 금속 탈활성화제 또는 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 포함하는 나노복합체이다.

[0159] 바람직하게는 성분 (d)는 폐놀 산화방지제, 광안정화제, 가공 안정화제 및 금속 탈활성화제 또는 그의 혼합물이다.

[0160] 바람직한 비이온 계면활성제, 충전제 및 폴리올레핀은 폴리올레핀 나노복합체의 제조방법에 기재된 바와 동일하다.

[0161] 본 발명에 따른 폴리올레핀 나노복합체는 다양한 형태, 예컨대 필름, 섬유, 테이프, 성형 물질 또는 프로파일에 사용되거나 표면 코팅, 특히 분말 코팅, 접착제 또는 시멘트에 대한 결합제로서 사용될 수 있다.

[0162] 본 발명에 따른 폴리올레핀 나노복합체는 다양한 형태, 특히 액체 또는 가스용 파이프, 필름, 섬유, 지오막, 테이프, 프로파일 또는 탱크 등과 같이 추출성 매질과 영구적으로 접촉하는 두꺼운 층 폴리올레핀 성형 물품 형태로 사용될 수 있다.

[0163] 본 발명에 따른 폴리올레핀 나노복합체는 다양한 성형 물품의 제조에 유리하게 사용될 수 있다. 그 예는 다음과 같다.

I-1) 부유장치, 선박, 부교용 철주, 부표, 항구의 플라스틱 판재, 교각, 배, 카약, 노, 및 해변 보강재.

[0164] I-2) 자동차 장치, 특히 범퍼, 계기판, 뱃터리, 후방 및 전방 라이닝, 후드 아래의 성형 부품, 해트 선반, 트렁크 라이닝, 내부 라이닝, 에어백 커버, 피팅용 전자 금형(라이트), 계기판용 팬, 헤드램프 유리, 계기 패널, 외장 라이닝, 덮개 대기, 자동차 라이트, 헤드 라이트, 주차등, 후방 라이트, 정지 라이트, 내부 및 외부 트림; 문 패널; 가스 탱크; 글레이징 프론트 사이드; 후방 윈도우; 좌석 등판, 외장 패널, 와이어 절연, 밀봉용 프로필 압출, 클래딩, 필라 커버, 새시 부품, 배기 시스템, 연료 필터/주입기, 연료 펌프, 연료 탱크, 차체측 성형, 콘버터블 탑스, 외부 거울, 외부 트림, 패스너/고정물, 전단 모듈, 유리, 힌지, 잠금 시스템, 화물/지붕 랙, 압축된/스팸프된 부품, 밀봉, 측면충격 보호, 소음제거기/절연체 및 썬루프.

[0165] I-3) 도로 교통 설비, 특히 신호 기둥, 도료 표시용 포스트, 자동차 악세사리, 경고 트라이앵글, 의약 케이스, 헬멧, 타이어.

[0166] I-4) 비품을 포함한 비행기, 기차, 승용차(자동차, 오토바이)용 설비.

[0167] I-5) 우주 설비, 특히 로켓 및 인공위성, 예컨대 재돌입 설드.

[0168] I-6) 건축 및 디자인 설비, 채광 장치, 음향 정적 시스템, 거리 안전지대 및 대피소.

[0169] II-1) 일반적 및 전기/전자장치(개인용 컴퓨터, 전화기, 핸디, 프린터, 텔레비전 세트, 오디오 및 비디오 장치)에서의 설비, 케이스 및 덮개, 꽂병, 인공위성 TV 접시 및 패널 장치.

- [0171] II-2) 강철 또는 직물과 같은 기타 재료에 대한 재킷.
- [0172] II-3) 전자산업용 장치, 특히 플러그, 더욱 특히 컴퓨터 플러그용 절연, 전기 및 전자 부품용 케이스, 인쇄 기판, 및 칩, 체크 카드 또는 신용카드와 같은 전자 데이터 기억용 재료.
- [0173] II-4) 전기 설비, 특히 세탁기, 텁블러, 오븐(전자오븐), 식기세척기, 막서 및 다리미.
- [0174] II-5) 라이트용 커버(예컨대 가로등, 램프 쉐이드).
- [0175] II-6) 와이어 및 케이블에서 설비(반도체, 절연 및 케이블 자켓팅).
- [0176] II-7) 콘덴서용 호일, 냉장고, 가열기구, 공기 콘디ショ너, 전자기기의 캡슐화, 반도체, 커피 기계 및 진공 청소기.
- [0177] III-1) 물림기어(기어)와 같은 기술적 물품, 슬라이드 피팅, 스페이서, 스크류, 볼트, 핸들, 및 손잡이.
- [0178] III-2) 로터 블레이드, 환기장치 및 풍차날개, 태양 장치, 수영풀울, 수영풀을 덮개, 푸울 라이너, 웅덩이 라이너, 옷장, 양복장, 분할 벽, 널빤지 벽, 접이식 벽, 지붕, 셔터(예컨대 로울러 셔터), 피팅, 파이프 연결부, 슬리브, 및 콘베이어 벨트.
- [0179] III-3) 위생물품, 특히 샤워실, 목욕좌석, 커버 및 세면대.
- [0180] III-4) 개인위생물품, 특히 기저귀(어린이용, 어른 요실금), 여성용 위생물품, 샤워 커튼, 브러쉬, 매트, 욕조, 이동식 화장실, 칫솔 및 침대 팬.
- [0181] III-5) 물, 폐수 및 화학약품용 파이프(가교되거나 가교되지 않음), 와이어 및 케이블 보호용 파이프, 가스, 오일 및 하수용 파이프, 도량, 홈통 및 배수 시스템.
- [0182] III-6) 임의 기하의 프로필(원도우 팬) 및 사이딩.
- [0183] III-7) 유리 기판, 특히 압출된 판, 빌딩용 글레이징(모노리스, 트윈 또는 멀티월), 비행기, 학교, 압출된 쉬트, 건축 글레이징용 원도우 필름, 기차, 수송장치, 위생물품 및 온실.
- [0184] III-8) 판(월, 절단 판), 압출 코팅(사진종이, 테트라팩 및 파이프 코팅), 사일로, 나무 대체물, 플라스틱 판재, 나무 복합재, 벽, 표면, 가구, 장식용 호일, 바닥 덮개(인테리어 및 외장용), 바닥재, 건널판 및 타일.
- [0185] III-9) 흡입 및 배출 다양체.
- [0186] III-10) 시멘트-, 콘크리트-, 복합재 장치 및 커버, 사이딩 및 클래딩, 핸드레일, 난간, 부엌 작업단, 지붕, 지붕 쉬트, 타일 및 방수쉬트.
- [0187] IV-1) 플레이트(벽 및 절단 판), 트레이, 인공 풀, 인공잔디, 스타디움 링(체육시설)의 인공 덮개, 스타디움 링(체육시설)의 인공 마루, 및 테이프.
- [0188] IV-2) 직조연속물 및 스테이플, 섬유(카펫/위생물품/지반용쉬트/모노필라멘트; 필터; 와이프/커튼 (쉐이드)/의약용도), 별크 섬유(가운/보호용 의복과 같은 용도), 네트, 로우프, 케이블, 스트링, 코드, 실, 좌석안전벨트, 의복, 속옷, 장갑; 부츠; 고무 부츠, 친밀한 의류, 의류, 수용복, 운동복, 우산(파라솔, 차양), 낙하산, 파라글라이드, 듯, "풍선-실크", 캠핑 물품, 텐트, 공기침대, 태양침대, 대용량 가방, 및 가방.
- [0189] IV-3) 천정, 턴널, 쓰레기수거장용 멤브레인, 절연, 커버 및 밀봉; 벽 지붕 멤브레인, 지오멤브레인, 수영장, 커튼(쉐이드)/차양, 비막이, 비행기 덮개, 벽지, 음식 포장재(가소성 및 고형), 약품 포장재(가소성 및 고형), 에어백/안전벨트, 팔- 및 머리 받침대, 카펫, 중앙 콘솔, 계기판, 운전석, 문, 오버헤드 콘솔 모듈, 문 트림, 헤드라이너, 내부 등, 외부 거울, 수화물 저장칸, 후방 수화물 커버, 좌석, 조타 칼럼, 핸들, 직물 및 트렁크 트림.
- [0190] V) 필름(포장, 덤프, 적층 및 원예, 온실, 멀치, 턴넬, 사일로), 대형짐 포장재, 수영장, 쓰레기 봉투, 벽지, 연신 필름, 라피아야자, 탈염 필름, 뱃터리, 및 코넥터.
- [0191] VI-1) 음식물 포장재(가소성 및 고형), BOPP, BOPET, 병.
- [0192] VI-2) 박스(나무상자), 수화물, 서랍장, 가정용 박스, 팔레트, 선반, 트랙, 스크류 박스, 팩 및 캔과 같은 저장 시스템.

- [0193] VI-3) 카트리지, 시린지, 의약용도, 수송용 콘테이너, 쓰레기バス켓 및 쓰레기통, 쓰레기봉투, 통, 쓰레기통, 라이너, 바퀴달린통, 범용콘테이너, 물/화학물질/가스/오일/가솔린/디젤용탱크; 탱크라이너, 박스, 나무상자, 뱃터리케이스, 구유, 의약장치(피스톤, 안과장치, 진단장치), 및 제약포장.
- [0194] VII-1) 압출코팅(사진종이, 테트라팩, 파이프코팅), 다양한 종류의 가정용 물품(예컨대 가정용기기, 전공병/옷헹거), 플러그, 와이어 및 케이블클램프와 같은 고정시스템, 지퍼, 마개, 록(lock) 및 스냅-마개.
- [0195] VII-2) 지지설비, 스포츠와 같은 레저시간에 사용하기 위한 물품 및 피트니스설비, 체육매트, 스키부츠, 인라인스케이트, 스키, 빅푸트, 체육외관(예컨대 테니스그라운드); 스크류탑스, 병두껑 및 병마개, 및 깡통.
- [0196] VII-3) 범용가구, 발포물품(쿠션, 충격흡수재), 발포체, 스폰지, 마른행주, 매트, 정원의자, 스타디움의자, 테이블, 긴의자, 장난감, 빌딩키트(보드/조상/무도장), 극장, 슬라이드 및 플레이비히클.
- [0197] VII-4) 광학 및 자기데이터저장용물질.
- [0198] VII-5) 부엌상품(식기, 음료, 조리, 저장).
- [0199] VII-6) CD, 카세트 및 비데오테이프박스; DVD전자제품, 모든종류의오피스물품(볼펜, 스탬프 및 잉크패드, 마우스, 책꽂이, 트랙), 소정부피 및 용량의병(음료수, 세제, 향수를포함한화장품), 및 접착테이프.
- [0200] VII-7) 발제품(신발/구두창), 구두안창, 스판, 접착제, 구조접착제, 식품박스(파일, 채소, 육류, 어류), 합성종이, 병에사용하기위한라벨, 긴소파, 인공조인트(인간용), 인쇄플레이트(플렉소인쇄), 인쇄회로판, 및 표시기술장치.
- [0201] VII-8) 충전된중합체설비(활석, 초크, 점토(카올린), 월라스토나이트, 안료, 카본블랙, TiO₂, 운모, 나노복합체, 돌로마이트, 실리케이트, 유리, 아스베스토스).
- [0202] 본발명의 다른구체예는상술한바와같은폴리올레핀나노복합체를함유하는성형물품, 특히필름섬유, 프로필, 파이프, 병, 탱크또는용기, 섬유, 성형화합물, 표면코팅, 특히분말코팅, 접착제또는시멘트에대한결합제에관한것이다.
- [0203] 차단물질인필름이바람직하다. 필름은압출코팅을통하여취입필름인캐스트필름으로제조될수있다.
- [0204] 본발명의 다른구체예는상술한바와같은폴리올레핀나노복합체를함유하는성형물품에관한것이다. 상기성형은사출, 취입, 압축, 로토성형또는슬러쉬성형또는압출에의해실시된다.
- [0205] 본발명의 다른구체예는충전제에삽입되어박리시키고상기충전제를폴리올레핀매트릭스에분산시켜나노복합체를형성하기위해비이온계면활성제의사용하는것이다.
- [0206] 바람직한비이온계면활성제, 충전제및폴리올레핀은폴리올레핀나노복합체의제조방법에기재된바와같다.
- [0207] 이하의실시예는본발명을상세하게설명한다. 부 또는 %는중량기준이다.

실시예

- [0208] 실시예_1: 뱃치 혼합기에서 폴리프로필렌나노복합체의 제조
- [0209] 50g의 폴리프로필렌[Basel1 KY 6100 (RTM)]을0.25%의Irganox1010(RTM)(웬타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로페오네이트]및0.25%의Irgafos168(RTM)(트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트), 서던클레이인더스트리스가제조한5%의몬모릴로나이트점토[Cloisite(Na⁺)(RTM)및표1에따른2.5%의비이온계면활성제를플라스틱컵에서혼합한다음25rpm및180°C에서작용하는뱃치혼합기에부가하고, 그혼합물을50rpm에서10분간처리하였다. CS-183MMX Minimax성형기를이용하여소규모사출성형을실시하였다. 혼합챔버를230°C로예열시키고성형기는사출성형전에1시간동안120°C로오븐가열시켰다. 약5g의물질을혼합챔버에두고5내지5분간가열하였다. 성형물을위치에두기전에CS-183MMX Minimax성형기로부터소량을빼내었다. 5g의물질당18mmx5mmx0.85mm치수의6개의인장바를제조하였다.
- [0210] 1000N로드셀(40mm/분)을구비한Rheometricsminimaterial인장강도시험기[Minimat2000(RTM)]ASTM D 638를이용하여ASTM D 638에따라인장시험을실시하였다. 결과를하기표1에요약한다.

[0211] 표 1:

실시예	비이온 계면활성제	d-001 (\AA^c)	정규화된 탄성률 ^{e)}
1a ^{b)}	없음	10	1.12
1b ^{b)}	Nafol 1822 + 2EO ^{d)}	13	1.16
1c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 920) ^{j)}	17	1.25
1d ^{b)}	PE-b-PEO (MW 1400) ^{g)}	14	1.20
1e ^{b)}	Aduxol GA8-03 ^{h)}	13.4	1.16
1f ^{b)}	Aduxol GA10-03 ⁱ⁾	13.3	1.20
1g ^{b)}	Aduxol GA7-02 ^{j)}	13.7	1.11
1h ^{b)}	DAB25 ^{k)}	13.6	1.16
1i ^{b)}	DAB50 ^{j)}	14.7	1.20

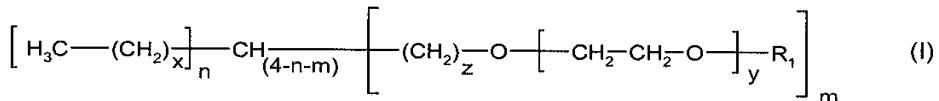
[0212]

[0213] a) 비교예

[0214] b) 본 발명에 따른 실시예

[0215] c) X-선 회절에 의해 측정한 층간 거리

[0216] d) Nafol 1822 + 2EO는 하기 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.



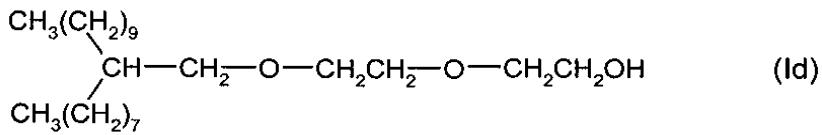
[0217]

[0218] 식중에서, m은 1이고, n은 1이며, 평균 x는 20, 평균 y는 2이고, z는 0이고 또 R₁은 수소임.

[0219] e) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규 탄성률 (= 1.0).

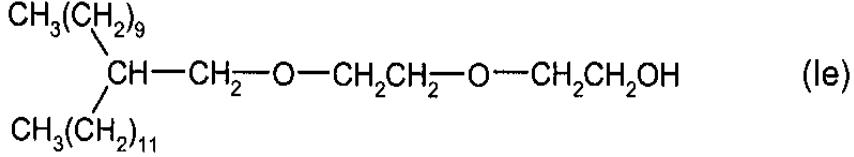
[0220] f) PE-b-PEO (MW 920)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 32, 평균 y가 10, z가 0이고 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.[0221] g) PE-b-PEO(MW 1400)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 50, 평균 y가 15, z가 0이고 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0222] h) Aduxol GA8-03(RTM)은 화학식(Id)의 화합물이다:



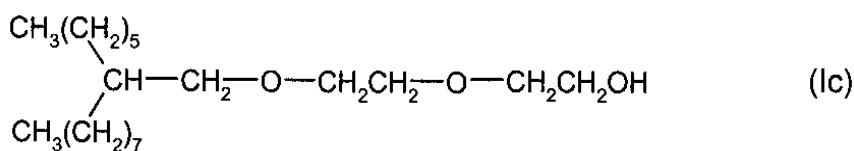
[0223]

[0224] i) Aduxol GA10-03(RTM)은 화학식(Ie)의 화합물이다:

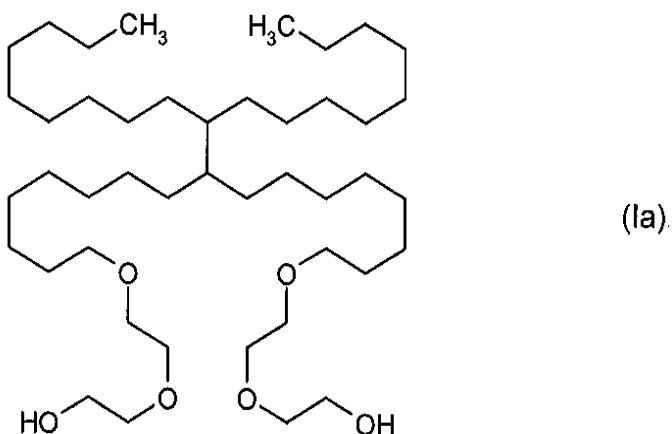


[0225]

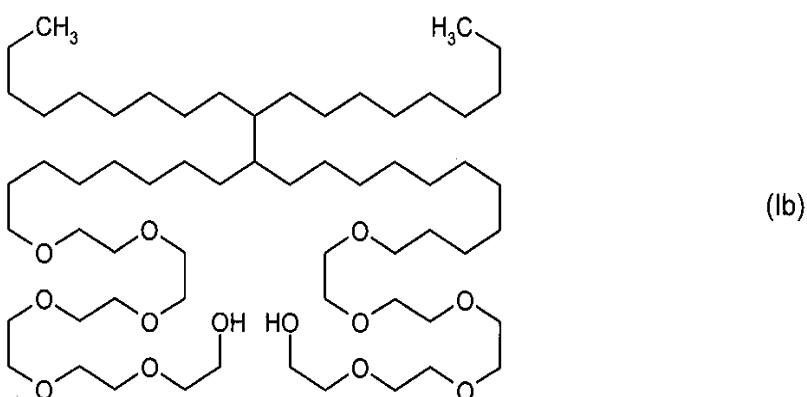
[0226] j) Aduxol GA7-02(RTM)은 화학식(Ic)의 화합물이다:



[0228] k) DAB25 (RTM)은 하기 화학식(Ia)의 화합물이다:



[0229] l) DAB50 (RTM)은 하기 화학식(Ib)의 화합물이다:



[0230]

[0232] X-선 회절(XRD) 스펙트럼은 표 1에 따른 모든 비이온 계면활성제가 뱃치 혼합기에서 직접 용융 블렌딩 실험으로 사용된 점토에 삽입됨을 보여준다. 이것은 d-간격 - 즉 점토 층간의 간격- 의 10Å에서 13-17Å로의 증가에 의해 증명된다. 샘플의 탄성률은 폴리프로필렌에서 4-25% 증가하였다.

[0233]

실시예 2: 뱃치 혼합기에서 폴리프로필렌 나노복합체의 제조

[0234]

표 2에 따른 비이온 계면활성제 2.5%를 사용한 이외에는 실시예 1에 기재된 바와 같이 나노복합체를 제조하였다.

[0235]

표 2:

실시예	비이온 계면활성제	d-001 (\AA^c)	정규화된 탄성률 d
2a ^{a)}	없음	10	1.12
2b ^{b)}	DBE 224 (RTM) ^{e)}	14	1.32
2c ^{b)}	DBE 821 (RTM) ^{f)}	17	1.32
2d ^{b)}	Tegomer ME 1010 (RTM) ^{g)}	17.3	1.36

[0236]

- [0237] a) 비교예
- [0238] b) 본 발명에 따른 실시예
- [0239] c) X-선 회절에 의해 측정된 층간 거리
- [0240] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 관한 정규화된 탄성률 (= 1.0)
- [0241] e) DBE 224(RTM)은 ABCR GmbH & Co KG (칼스루헤, 독일)로 부터 시판되는 디메틸실옥산-에틸렌 옥사이드-블록 공중합체(25% 비 실옥산, MW 10000).
- [0242] f) DBE 821(RTM)은 ABCR GmbH & Co KG (칼스루헤, 독일)로 부터 시판되는 디메틸실옥산-에틸렌 옥사이드-블록 공중합체(85% 비 실옥산, MW 3600).
- [0243] g) Tegomer ME 1010 (RTM)은 골드슈미트 아게(에센, 독일)로 부터 시판되는 폴리메틸 메타크릴레이트-블록-폴리옥시에틸렌 공중합체이다.
- [0244] X-선 회절(XRD) 스펙트럼은 표 2에 따른 모든 비이온 계면활성제가 뱃치 혼합기에서 직접 용융 블렌딩 실험으로 사용된 점토에 삽입됨을 보여준다. 이것은 d-간격 - 즉 점토 층간의 간격- 의 10Å에서 14-17Å로의 증가에 의해 증명된다. 샘플의 탄성률은 폴리프로필렌에서 32-36% 증가하였다.

[0245] 실시예 3: 뱃치 혼합기에서 폴리프로필렌 나노복합체의 제조

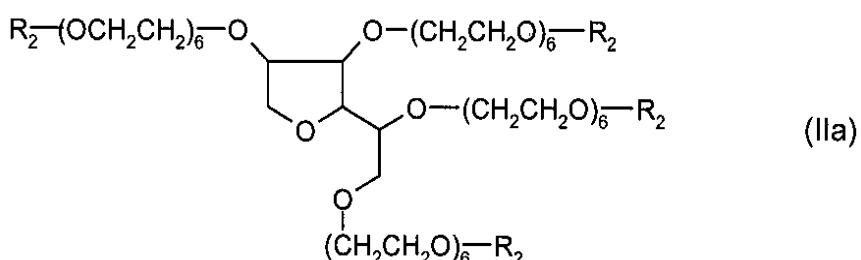
[0246] 표 3에 따른 2.5%의 비이온 계면활성제를 사용한 이외에는 실시예 1에 기재된 바와 같이 나노복합체를 제조하였다.

[0247] 표 3:

실시예	비이온 계면활성제	d-001 (\AA^c)	정규화된 탄성률 ^{d)}
3a ^{a)}	없음	10	1.12
3b ^{b)}	소르비탄 모노올레아이트	13.7	1.32
3c ^{b)}	소르비탄 트리올레아이트	12	1.21
3d ^{b)}	소르비탄 모노스테아레이트	13.7	1.36
3e ^{b)}	에톡시화된 소르비탄 에스테르 ^{e)}	12	1.16

[0248]

- [0249] a) 비교예
- [0250] b) 본 발명에 따른 실시예
- [0251] c) X-선 회절에 의해 측정된 층간 거리
- [0252] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 관한 정규화된 탄성률 (= 1.0)
- [0253] e) 에톡시화된 소르비탄 에스테르는 하기 화학식(IIa)의 화합물이다:



[0254]

[0255] 식중에서, R₂는 C₁₈ 알카노일이다.

[0256] X-선 회절(XRD) 스펙트럼은 표 3에 따른 모든 비이온 계면활성제가 뱃치 혼합기에서 직접 용융 블렌딩 실험으로 사용된 점토에 삽입됨을 보여준다. 이것은 d-간격 - 즉 점토 층간의 간격- 의 10Å에서 12-14Å로의

증가에 의해 증명된다. 샘플의 탄성률은 폴리프로필렌에서 16-36% 증가하였다.

[0257] 실시예 4: 2축 스크류 압출기에서 폴리프로필렌 나노복합체의 제조

L/D 3.5의 온도 제어되는 배럴 부분 10개, L/D 1.167인 미가열 샘플링 대역 3개 및 L/D 3.5의 냉각된 공급 블록 1개를 포함하는 L/D비가 42인 Japan Steel Works 30 mm 직경 2축 스크류 압출기 (JSW TEX 30)를 이용하여 가공을 실시하였다. 상기 스크류 구조는 당업자에게 익숙한 혼합, 혼련 및 성분 전달을 조합하여 구성된다. JSW TTF20 중량 공급기(공급 1) 및 K-Tron KQX 중량 공급기(공급 2)를 통하여 압출기에 원료를 공급하였다. JSW TEX 30은 10 kg/시간의 처리량 및 200 rpm의 스크류 속도에서 공동회전(메싱간 자가 와이핑) 모드로 동작시켰다. 최종 배럴 영역에 진공 배기시켰다. 압출물을 물이 채워진 스트랜드 조에서 냉각시키고 펠릿화하였다.

[0259] 제1 단계로 25중량%의 점토 마스터batch를 제조하였다. 공급 1은 폴리프로필렌[Basel1 HP400N (RTM)]의 건조 블렌드 및 0.25중량%의 Irganox 1010 (RTM)(펜타에리트리톨 테트라카이스[3-(3,5-디-삼차부틸-4-하드록시페닐)프로피오네이트]) 및 0.25중량%의 Irgafos 168 (RTM)(트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트)로 구성된 안정화제를 포함한다. 공급 2는 점토 블렌드[서던 클레이 인더스트리스로부터 구입한 Cloisite (Na^+)(RTM)] 및 표 4에 정의된 비율의 비이온 계면활성제를 포함한다. 모든 배럴 부분을 170°C로 가열하였다.

[0260] 제2 단계로 상기 마스터batch(공급 2)를 추가의 폴리프로필렌 + 안정화제(공급 1)과 혼합하는 것에 의해 원하는 점토량(표 4 참조)으로 감소시켰다. 제1 배럴 부분을 180°C에서 가열하고 나머지 배럴 부분은 200°C에서 가열시켰다.

[0261] 압출된 샘플의 사출 성형은 L/D 23/1의 온도 제어되는 부분 4개를 포함하는 Cincinnati Milacron VS55 28 mm 직경 사출성형기를 이용하여 실시하였다. 상기 기기는 클램프력 50톤 및 최대 사출압력 2005 바에서 동작시켰다.

[0262] 인장시험은 Instron 5500R 원료 인장시험기를 이용하여 ISO 521에 따라 실시하였다. 비이온 계면활성제: 점토의 비가 1:2로 제조된 나노복합체에 대한 정규화된 인장특성(대 폴리프로필렌 = 1.0)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4에 수록하였다.

[0263] 표 4:

실시예	Cloisite의 양	비이온 계면활성제	인장강도 ^{c)}	정규화된 탄성률 ^{d)}
4a ^{a)}	1%	없음	1.07	1.08
4b ^{b)}	1%	0.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.09	1.14
4c ^{a)}	3%	없음	1.07	1.13
4d ^{b)}	3%	1.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.08	1.19
4e ^{a)}	5%	없음	1.09	1.25
4f ^{b)}	5%	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.10	1.28

[0264]

[0265] a) 비교예

[0266] b) 본 발명에 따른 실시예

[0267] c) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장강도 (= 1.0)

[0268] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 탄성률 (= 1.0)

[0269] e) PE-b-PEO (MW 575)는 m이 1, n이 1, 평균 x가 33, 평균 y가 2-3, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0270] 표 4의 모든 실시예는 본 발명에 따른 비이온 계면활성제 나노복합체를 사용함으로써 종래의 나노복합체에 비하여 기계적 특성이 향상될 수 있음을 나타낸다.

[0271] 실시예 5: 2축 스크류 압출기에서 폴리프로필렌 나노복합체의 제조

[0272] 이하의 실시예는 비이온 계면활성제 첨가제에 의해 인장특성을 달성하기 위해 최적의 절편 길이를 나타낸다. 인장강도에 있어서 가장 훌륭한 개선은 선상 계면활성제 [PE-b-PEO (MW 575)]와 아주 짧은 PEO 절편(~2-3 EO 단위체) 및 비교적 짧은 탄화수소 절편(~30개 탄소)에 의해 관찰되었다. 천연(Cloisite Na⁺) 및 합성 점토(Somasif ME100)에 의해서도 유사한 특성 개선이 관찰되었다.

[0273] 가공 조건은 실온에서 점토와 함께 전조 혼합된 첨가제 및 10% 점토 마스터batch를 제조한 이외에는 실시예 4와 유사하다. 결과를 하기 표 5에 요약한다.

[0274] 표 5:

실시예	점토	비이온 계면활성제	인장강도 ^{c)}	정규화된 탄성률 ^{d)}
5a ^{a)}	5% Cloisite Na ⁺	없음	0.99	1.09
5b ^{b)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO (MW 1400) ^{e)}	1.05	1.06
5c ^{b)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO (MW 920) ^{f)}	1.04	1.05
5d ^{b)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO (MW 875) ^{g)}	1.01	1.11
5e ^{b)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.02	1.17
5f ^{b)}	5% Somasif ME100	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.04	1.17
5g ^{a)}	없음	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.00	0.95

[0275]

[0276] a) 비교예

[0277] b) 본 발명에 따른 실시예

[0278] c) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장강도 (= 1.0)

[0279] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 탄성률 (= 1.0)

[0280] e) PE-b-PEO (MW 1400)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 50, 평균 y가 15, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0281] f) PE-b-PEO (MW 920)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 32, 평균 y가 10, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0282] g) PE-b-PEO (MW 875)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 50, 평균 y가 4, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0283] h) PE-b-PEO (MW 575)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 33, 평균 y가 2-3, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0284] 실시예 6: 2축 스크류 압출기에서 폴리프로필렌 나노복합체의 제조

[0285] 이하 실시예는 비이온 계면활성제를 기본한 폴리(디메틸실옥산)(PDMS)의 용도를 나타낸다. 인장강도에서의 최대 개선은 저분자량 중합체와 함께 짧은 PDMS 절편(DBE-712)를 폴리프로필렌에 대하여 1% 수준으로 사용할 때 관찰되었다. DBE-712 특성은 더 많은 첨가제 양에 의해 감소된다.

[0286] 첨가제를 80°C에서 점토와 예비혼합하고 10% 점토 마스터batch를 단계 1에서 제조하는 것을 제외하고는 실시예 4

와 유사한 가공 조건을 이용하여 샘플을 제조하였다. 결과를 표 6에 요약한다.

표 6:

실시예	비이온 계면활성제	인장강도 ^{c)}	정규화된 탄성률 ^{d)}	파단연신율 ^{e)}	인장충격 ^{f)} 강도
6a ^{a)}	없음	1.05	1.26	1.0	1.14
6b ^{b)}	1% DBE-712 ^{g)}	1.08	1.19	1.81	1.41
6c ^{b)}	2.5% DBE-712 ^{g)}	1.04	1.11	2.70	1.41

[0288]

a) 비교예

[0289]

b) 본 발명에 따른 실시예

[0290]

c) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장강도 (= 1.0)

[0291]

d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 탄성률 (= 1.0)

[0292]

e) 5% 점토, 비이온 계면활성제(a)를 함유하지 않는 나노복합체에 대한 정규화된 파단연신율 (= 1.0)

[0293]

f) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장충격강도 (= 1.0)

[0294]

g) DBE-712는 PDMS-PEO 블록(25/75)이다.

[0295]

실시예 7: 폴리프로필렌 나노복합체의 공기 및 질소하에서의 열적 안정성

[0296]

이하의 데이터는 비이온 계면활성제 첨가제[PE-b-PEO (MW 575)]에 의해 제조된 샘플은 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌 + 비변성 점토에 비하여 공기하에서 현저하게 더 큰 열적 안정성을 갖는다. 질소하에서 열적 안정성은 폴리프로필렌에 대하여 감소되지 않았다. 유기 변성된 점토 및 폴리프로필렌-그라프트-무수 말레산을 기본으로 한 종래의 나노복합체의 열적 안정성은 폴리프로필렌에 대하여 현저하게 감소됨을 알 수 있다.

[0297]

T50 801 샘플로봇을 구비한 Mettler 씨모발란스 T6A/SDTA851에서 공기 또는 질소 분위기하에서 10°C/분으로 샘플(~10 mg, 냉동분쇄 분말)을 50에서 500°C로 가열하였다. 개시온도 및 종료 온도는 탄젠트법으로 산출하였다. 결과를 표 7에 요약한다.

[0298]

표 7:

실시예	물질	T _{onset} °C	T _{end} °C	T _{max} °C	잔류 중량, %
7a ^{a)}	폴리프로필렌	280	390	380	0.6
7b ^{a)}	비이온 계면활성제 없음 ^{c)}	269	388	381	6.1
7c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 575) ^{d)}	275	409	402	6.2

[0299]

a) 비교예

[0300]

b) 본 발명에 따른 실시예

[0301]

c) 실시예 5a에서와 같이 제조된 샘플

[0302]

d) 실시예 5e에서와 같이 제조된 샘플

[0303]

실시예 8: 플레이트-및-플레이트 진동 유동학

[0304]

샘플의 점도는 폴리프로필렌의 경우에 약간 감소되었다. 통상의 유기 변성된 점토 및 유도된 나노복합체는 약간 증가된 점도를 갖는다. 본 발명의 나노복합체는 유기 변성된 점토를 기본으로 하여 통상의 나노복합체 보다 더 용이하게 가공된다.

[0307] 저전단속도 (빈도) 범위에서 블렌드 및 니트 성분의 용융 특성은 다이나믹 유동계 ARES (Advanced Rheometric Expansion Systems)를 이용하여 연구하였다. 측정은 1.5 내지 2.0 mm 캡을 갖는 플레이트-플레이트 구조에서 실시하였다. 시편은 압축 성형에 의해 제조한 약 2 mm 두께 쉬트로 부터 절단한 직경 25 mm의 디스크이다. 주기 소인 실험은 주기범위 0.1 내지 100 rad/s에서 각 물질에 대하여 실시하며, 데이터는 5개 포인트당 분해를 수집하였다. 실험온도는 200°C로 설정하며, 복합체 제조 온도에 상응한다. 결과를 표 8에 요약한다.

[0308] 표 8:

실시예	안정화된 폴리프로필렌	Cloisite Na ⁺	비이온 계면활성제	빈도[rad/sec]에 대한 복합체 점도, Pa.s @ 200 °C			
				0.1	1.0	10	100
8a ^{a)}	100% 단독	없음	없음	3060	2320	1145	385
8b ^{a)}	100% 단독 (가공됨)	없음	없음	3160	2340	1170	395
8c ^{a)}	95%	5%	없음	2985	1945	940	315
8d ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{c)}	2975	2150	1065	360
8e ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 875) ^{d)}	3060	2025	980	330
8f ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 920) ^{e)}	3065	2010	970	325
8g ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW 1400) ^{f)}	3185	2100	1020	340

[0309]

[0310] a) 비교예

[0311] b) 본 발명에 따른 실시예

[0312] c) PE-b-PEO (MW 575)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 33, 평균 y가 2-3, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0313] d) PE-b-PEO (MW 875)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 50, 평균 y가 4, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0314] e) PE-b-PEO (MW 920)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 32, 평균 y가 10, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0315] f) PE-b-PEO (MW 1400)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 50, 평균 y가 15, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0316] 실시예 9: 폴리프로필렌 나노복합체의 장기간 열적 안정성

[0317] 제1 단계로 Profax®PH (Basell Polyolefins, 독일), 0.25 중량%의 Irganox B225 (RTM) [Irganox 1010 (RTM)(3-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산) 및 Irgafos 168 (RTM) (트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트)의 1:1 혼합물], 서던 클레이 인더스트리스로 부터 구입한 Cloisite(Na⁺)(RTM) 및 표 9에 정의된 비율의 비이온 계면활성제로 구성된 구성된 10중량% 점토 마스터batch를 거의 200°C 온도에서 Werner&Pfleiderer 2 축 스크류 압출기(ZSK25)상에서 제조하였다.

[0318] 제2 단계로, 상기 마스터batch(공급 2)를 추가의 폴리프로필렌 + 안정화제(공급 1)과 혼합하는 것에 의해 소망하는 점토 수준(표 9)으로 감소시켰다. 제1 배럴 부분은 180°C에서 가열시키고 나머지 배럴 부분은 200°C에서 가

열하였다.

[0319] 압출된 샘플의 사출 성형은 230°C의 온도에서 Arburg 320 S를 이용하여 실시하였다.

[0320] 인장시험은 Instron 5500R 원료 인장 시험기를 이용하여 ISO 521에 따라 실시하였다.

[0321] 시험 페널의 오븐 노화는 135°C에서 Memmert 대류 오븐에서 실시하였다. 시험 페널이 부서질 때 까지 팬-보조된 오븐중 135°C에서 인공 노화처리시켰다. 부서질 때 까지 걸린 시간을 표 9에 요약한다.

[0322] 표 9:

실시예	% Cloisite	비이온 계면활성제	부서질때 까지 걸린 일수 t ^c [d]	인장 탄성률 ^{d)}
9a ^{a)}	5	없음	19	1.07
9b ^{b)}	5	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	>42	1.09
9c ^{b)}	5	2.5% Aduxol GA10-03 ^{f)}	>42	1.10

[0323]

[0324] a) 비교예

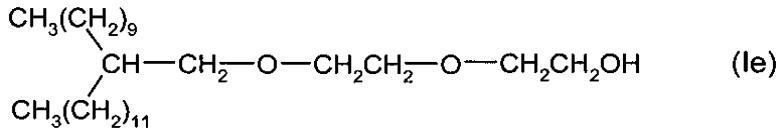
[0325] b) 본 발명에 따른 실시예

[0326] c) 135°C에서 오븐 노화

[0327] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 탄성률 (= 1.0)

[0328] e) PE-b-PEO (MW 575)(RTM)은 m이 1, n이 1, 평균 x가 33, 평균 y가 2-3, z가 0이며 또 R₁이 수소인 화학식 (I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다.

[0329] f) Aduxol GA10-03은 화학식(Ie)의 화합물이다:



[0330]

[0331] 비이온 계면활성제의 존재는 장기간 열적 안정성을 19일(비이온 계면활성제를 갖지 않는 나노복합체)에서 42일 이상으로 향상시킨다.

[0332] 실시예 10: 히드로탈사이트를 기본한 폴리프로필렌 나노복합체

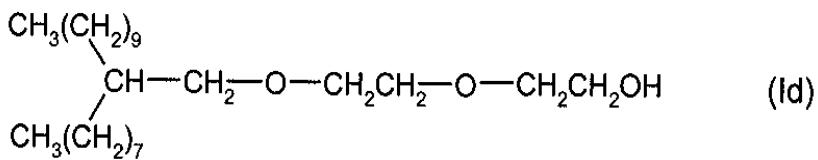
[0333] 서던 클레이 인더스트리스로부터 구입한 점토[Cloisite (Na⁺)(RTM) 대신 5% 히드로탈사이트 [Hycite 713 (RTM)]를 사용한 이외에는 실시예 9에 기재된 바와 같이 나노복합체를 제조하였다.

[0334] 표 10:

실시예	% Hycite 713	비이온 계면활성제	파단 연신율 ^{c)}	인장 탄성률 ^{d)}
10a ^{a)}	5	-	0,88	1.07
10b ^{b)}	5	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	1,09	1.30
10c ^{b)}	5	1% Nafol 1822C + 2EO ^{f)}	1,02	1.33
10d ^{b)}	5	1% Tegomer1010 ^{g)}	1,00	1.45

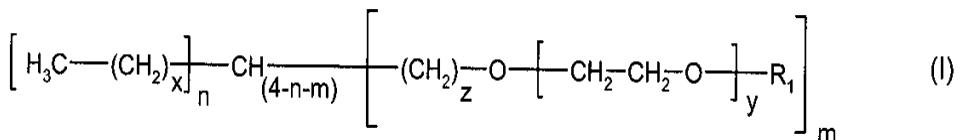
[0335]

- [0336] a) 비교예
- [0337] b) 본 발명에 따른 실시예
- [0338] c) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장강도 (= 1.0)
- [0339] d) 유사한 조건하에서 가공된 폴리프로필렌에 대한 정규화된 인장탄성을 (= 1.0)
- [0340] e) Aduxol GA8-03은 화학식(Id)의 화합물이다:



[0341]

- [0342] f) Nafol 1822 + 2EO는 화학식(I)의 선상 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 옥사이드)이다:



[0343]

- [0344] 식중에서, m은 1, n은 1, 평균 x는 20, 평균 y는 2, z는 0이고 또 R₁은 수소임.

- [0345] g) Tegomer ME 1010 (RTM)은 골드슈미트 아게(독일 에센 소재)로 부터 구입할 수 있는 폴리메틸 메타크릴레이트-블록-폴리옥시에틸렌 공중합체이다.

- [0346] 이 실시예는 비이온 계면활성제를 함유하는 히드로탈사이트 폴리프로필렌 나노복합체의 향상된 특성을 나타낸다. 인장탄성을 45% 정도 향상된 반면, 파단연신율은 사용된 폴리프로필렌의 값에서 유지되었다.

실시예 11: LDPE 나노복합체 필름의 물리적 특성

- [0348] LDPE 나노복합체 화합물은 많아야 180°C의 온도에서 Haake TW100 압출기상에서 제조하였다. 이 화합물은 (Lupolen® 2420F 350, Basell 폴리올레핀, 독일), 0.1중량%의 Irganox B921 (RTM)[Irganox 1076 (n-옥타데실 3-[3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐]프로피오네이트 및 Irgafos 168 (RTM) (트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트)의 1:2 혼합물], 4%의 점토[서던 클레이 인더스트리스로 부터 구입한 Cloisite(20A)(RTM) 또는 CO-OP 케미컬 컴팩니 리미티드로 부터 구입한 Somasif ME100(RTM)] 및 표 11에 정의된 바와 같은 비율의 비이온 계면활성제로 구성된다.

- [0349] LDPE 필름을 200°C의 온도에서 25 mm의 링 다이를 갖는 Haake TW100상에서 츄입시켰다. 약 50-80 μm의 LDPE 필름을 얻었다. 산소 투과도 측정은 모던 콘트롤스 인코포레이티드의 기기상에서 DIN 53380, 파트 3에 따라서 실시하였다. 결과를 표 11에 요약한다.

[0350]

표 11:

실시예	% 점토	비이온 계면활성제	두께 ^{c)} [mm]	산소 ^{d)} 투과도
11a ^{a)}	점토없음		0,053	1
11b ^{b)}	4% Cloisite 20A	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	0,059	0,70
11c ^{b)}	4% Somasif ME100	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	0,061	0,63

[0351]

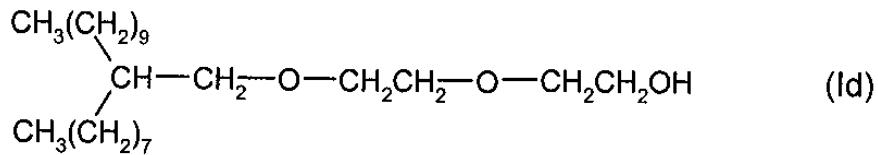
- [0352] a) 비교예

- [0353] b) 본 발명에 따른 실시예

[0354] c) 제조된 LDPE 필름의 두께.

[0355] d) 정규화된 산소 투과도 (대 폴리프로필렌 = 1.0)

[0356] e) Aduxol GA8-03은 화학식(Id)의 화합물이다:



[0357]

[0358] 비이온 계면활성제 함유 LDPE 나노복합체의 산소 가스 투과도는 순수한 LDPE 필름과 비교하여 약 37% 정도 감소되었다. 또한 LDPE 필름의 광학 특성, 투명성은 비이온 계면활성제를 부가함으로써 향상되었다.