



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 255/00 (2006.01)

C08J 9/40 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년08월22일

(11) 등록번호 10-0751609

(24) 등록일자 2007년08월16일

(21) 출원번호	10-2006-7020213(분할)	(65) 공개번호	10-2006-0116869
(22) 출원일자	2006년09월28일	(43) 공개일자	2006년11월15일
심사청구일자	2006년09월28일		
번역문 제출일자	2006년09월28일		
(62) 원출원	특허10-2001-7004112		
	원출원일자 : 2001년03월30일	심사청구일자	2005년07월20일
(86) 국제출원번호	PCT/IB2000/001022	(87) 국제공개번호	WO 2001/09209
국제출원일자	2000년07월24일	국제공개일자	2001년02월08일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/364,444 1999년07월30일 미국(US)

(73) 특허권자 바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자 포르마로 레오나르도
미국 뉴욕주 10538 라치몬트 라치몬트 애브뉴 164

니요기 수하스 지.

미국 델라웨어주 19707 흑케신 클락 릿지 24

데니콜라 2세 안토니 제이.

미국 델라웨어주 19711 뉴아크 그레이폭스 릿지 16

(74) 대리인 신영무

(56) 선행기술조사문헌

US 3816284

US 5286382

US 5232600

US 4605704

심사관 : 박종일

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 불소화된 단량체로 제조된 폴리올레핀 그래프트 공중합체

(57) 요약

불소-함유 그래프트 공중합체는 하나 이상의 가스성 불소화된 비닐리덴 플루오라이드와 같은 단량체 a), 하나 이상의 불소화된 아크릴산 또는 에스테르 b), (a) 및 (b)의 혼합물 c), 또는 (a) 및/또는 (b) 및 비-불소화된 메틸 메타크릴레이트와 같은 단량체의 혼합물 d)가 그래프트 중합된 올레핀 중합체 물질의 골격으로부터 제조한다. 유기 과산화물 또는 중합성 과산화물은 그래프트 중합반응 공정용 개시제로서 사용한다. 그래프트 공중합체는 표면 특성 및 산소 차단 특성이 개선되었으며, 열안정성도 개선되었다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

비-산화 환경에서,

- (1) 과산화 올레핀 중합체 물질을 60 내지 140 °C의 온도로 가열하는 단계,
- (2) (a) 2개 이상의 불소원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체(여기서, R_1 , R_2 및 R_4 는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이다)와
(b) 비닐 치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물(i), 불포화 지방족 니트릴(ii) 및 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르(iii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 비-불소화된 단량체를 첨가하여 200 내지 900psi의 압력을 생성하고 유지시키는 단계(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 1 내지 100부이다),
- (3) 단계(1)에서 특정화된 온도 범위에서 1 내지 6시간 동안 가열하는 단계,
- (4) 실온까지 냉각시키는 단계 및
- (5) 압력을 해제하여 미반응 단량체를 제거하는 단계를 포함하는, 불소 함유 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 과산화 올레핀 중합체 물질이

- (1) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌의 과산화 단독중합체,
- (2) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-10} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과의 과산화 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 C_{4-10} α -올레핀인 경우, 이의 최대 중합 함량은 20중량%이다)(이때, 공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다) 및
- (3) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과의 과산화 삼원공중합체(단, 최대 중합 C_{4-8} α -올레핀 함량은 20중량%이며, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 5중량%이다)(이때, 삼원공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 3.

- (a) 화학식 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 의 하나 이상의 불소화 단량체(여기서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H이거나 부분 또는 완전 불소화 C_{1-12} 알킬 그룹이다)와
- (b) 비닐 치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물(i), 불포화 지방족 니트릴(ii) 및 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르(iii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 비-불소화된 단량체가 그래프트 중합되어 있는 올레핀 중합체 물질을 포함하고,

단량체의 총 첨가량이 올레핀 중합체 물질 100부당 1 내지 120부인 불소 함유 그래프트 공중합체.

청구항 4.

비-산화 환경에서,

- (1) 입상 올레핀 중합체 물질을 60 내지 125 $^{\circ}C$ 의 온도에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 사용되는 온도에서의 분해 반감기가 1 내지 240분인 유기 화합물 0.1 내지 6.0부로 처리하는 단계,
- (2) 올레핀 중합체 물질을, 단계(1)과 일치하거나 단계(1) 후에 중복되거나 중복되지 않는 시간에 걸쳐서 선택한 온도에서, (a) 화학식 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 의 하나 이상의 불소화 단량체(여기서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H이거나 부분 또는 완전 불소화 C_{1-12} 알킬 그룹이다)와 (b) 비닐 치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물(i), 불포화 지방족 니트릴(ii) 및 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르(iii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 비-불소화된 단량체로 처리하는 단계(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 1 내지 120부이며, 단량체는 어떠한 첨가 수준에서도 분당 4.5pph 미만인 첨가 속도를 제공하도록 5분 내지 3-4시간에 걸쳐서 올레핀 중합체 물질에 첨가된다) 및
- (3) 임의의 미반응 단량체를 생성된 그래프트된 입상 올레핀 중합체 물질로부터 임의의 순서로, 동시에, 또는 연속적으로 제거하고, 임의의 미반응 개시제도 분해시키고, 물질 중의 임의의 잔류 유리 라디칼도 불활성화시키는 단계를 포함하는, 불소 함유 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이,

(1) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌의 단독중합체,

(2) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-10} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과의 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 C_{4-10} α -올레핀인 경우, 이의 최대 중합 함량은 20중량%이다)(이때, 공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다),

(3) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과의 삼원공중합체(단, 최대 중합 C_{4-8} α -올레핀 함량은 20중량%이며, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 5중량%이다)(이때, 삼원공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다),

(4) 하기 (a) 내지 (c)를 포함하는 올레핀 중합체 조성물:

(a) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(i), 프로필렌, 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는, 중합 프로필렌 함량이 85 내지 99중량%이며, 이소탁틱 지수는 85 초과이다), 10 내지 60중량%,

(b) 에틸렌과 프로필렌 또는 주위 온도에서 크실렌 속에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀과의 공중합체, 5 내지 25중량% 및

(c) 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 중합된 디엔 0.5 내지 10중량%와 중합된 에틸렌 10 내지 70중량%를 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 속에서 가용성이며, 135 °C에서 데카하이드로나프탈렌 속에서 측정한 고유점도는 1.5 내지 4.0dl/g이다), 30 내지 70중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물(이때, 공중합체(b)와 공중합체(c)의 총량은, 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90중량%이며, 공중합체(b)/공중합체(c)의 중량비는 0.1 내지 0.4이고, 조성물은 두 가지 이상의 단계로 중합시켜 제조되며 굴곡 모듈러스가 150MPa 미만이다) 및

(5) 하기 (a) 내지 (c)를 포함하는 열가소성 올레핀

(a) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀 (iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는, 중합된 프로필렌 함량이 85 내지 99중량%이며, 이소탁틱 지수는 85초과이다), 10 내지 60중량%,

(b) 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체로부터 유래된 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 중합된 디엔 0.5 내지 10중량%와 중합된 에틸렌 10 내지 70중량%를 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 속에서 가용성이다), 20 내지 60중량% 및

(c) 에틸렌과 프로필렌 또는 주위 온도에서 크실렌 속에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀과의 공중합체 3 내지 40중량%(이때, 열가소성 올레핀은, 굴곡 모듈러스가 150MPa 내지 1,200MPa이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 6.

(a) 2개 이상의 불소원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ 의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체(여기서, R_1 , R_2 및 R_4 는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이다),

(b) 화학식 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 의 하나 이상의 불소화된 단량체(여기서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H이거나 부분 또는 완전 불소화 C_{1-12} 알킬 그룹이다) 및

(c) 비닐 치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물(i), 불포화 지방족 니트릴(ii) 및 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르(iii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 비-불소화된 단량체의 혼합물이 그래프트 중합되어 있는 올레핀 중합체 물질의 골격을 포함하고, 중합된 단량체의 총 첨가량이 올레핀 중합체 물질 100부당 1 내지 100부인 불소 함유 그래프트 공중합체.

청구항 7.

비-산화 환경에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 10 내지 70 °C의 온도에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 단계(2)에서 사용하는 온도에서의 분해 반감기가 1 내지 240분인 유기 화합물 0.1 내지 6.0부로 처리하는 단계,

(2) 온도를 60 내지 115 °C로 상승시키는 단계,

(3) (a) 200 내지 900psi의 압력을 생성하고 유지시키기 위해, 2개 이상의 불소원자가 존재하는 화학식 $R_1R_2=CR_3R_4$ 의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체(여기서, R_1 , R_2 및 R_4 는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이다),

(b) 화학식 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ 의 하나 이상의 불소화된 단량체(여기서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H이거나 부분 또는 완전 불소화 C_{1-12} 알킬 그룹이다) 및

(c) 비닐 치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물(i), 불포화 지방족 니트릴(ii) 및 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르(iii)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 비-불소화된 단량체의 혼합물을 바람직하게는 불소화 용매와 함께 첨가하는 단계(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 1 내지 100부이다),

(4) 단계(2)에서 특정화된 온도 범위에서 1 내지 6시간 동안 가열하는 단계,

(5) 실온으로 냉각시키는 단계 및

(6) 압력을 해제하여 미반응 단량체를 제거하는 단계를 포함하는, 불소 함유 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이

(1) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌의 단독중합체,

(2) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-10} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 C_{4-10} α -올레핀인 경우, 이의 최대 중합 함량은 20중량%이다)과의 공중합체(이때, 공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다),

(3) 프로필렌과 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀(단, 최대 중합 C_{4-8} α -올레핀 함량은 20중량%이며, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합 에틸렌 함량은 5중량%이다)과의 삼원공중합체(이때, 삼원공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다),

(4) 하기 (a) 내지 (c)를 포함하는 올레핀 중합체:

(a) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(i), 프로필렌, 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀 (iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는, 중합된 프로필렌 함량이 85 내지 99중량%이며, 이소탁틱 지수는 85 초과이다), 10 내지 60중량%,

(b) 에틸렌과 프로필렌 또는 주위 온도에서 크실렌 속에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀과의 공중합체(b), 5 내지 25중량% 및

(c) 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 중합된 디엔 0.5 내지 10중량%와 중합된 에틸렌 10 내지 70중량%를 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 속에서 가용성이며, 135 °C에서 데카하이드로나프탈렌 속에서 측정한 고유점도는 1.5 내지 4.0dl/g이다) 30 내지 70중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물(이때, 공중합체(b)와 공중합체(c)의 총량은, 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90중량%이며, 공중합체(b)/공중합체(c)의 중량비는 0.1 내지 0.4이고, 조성물은 두 가지 이상의 단계로 중합시켜 제조되며 굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다) 및

(5) 하기 (a) 내지(c)를 포함하는 열가소성 올레핀:

(a) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀 (iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85 내지 99중량%이며, 이소탁틱 지수는 85 초과이다), 10 내지 60중량%,

(b) 에틸렌 및 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀(ii) 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체로부터 유래된 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 중합된 디엔 0.5 내지 10중량%와 중합된 에틸렌 10 내지 70중량%를 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 속에서 가용성이다), 20 내지 60중량%, 및

(c) 에틸렌과 프로필렌 또는 주위 온도에서 크실렌 속에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀과의 공중합체, 3 내지 40중량%(이때, 열가소성 올레핀은, 굴곡 모듈러스가 150MPa 내지 1,200MPa이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리올레핀 그래프트 공중합체에 관한 것이다.

폴리올레핀은 비교적 저렴하며 가공성, 인성, 내수성, 유기용매 내성 및 내약품성이 우수하다. 그러나, 이들은 산화 환경에 대한 안정성이 결여되어 있으며, 마찰 계수 및 스크래치와 같은 표면 특성 및 내손상성은 물론 산소 차단 특성도 불충분하다.

불소화된 중합체는 거친 화학약품에 대한 내성은 물론 열, 자외선, 고 에너지 방사 및 산화에 대한 안정성도 특징으로 한다. 불소화된 중합체 종류 중 일원인 불화폴리비닐리덴은 통상적인 성형 및 압출 장치 상에서 용이하게 가공할 수 있는, 고유전 상수의 반결정성 물질이다. 그는 또한, 기계 및 충격 강도가 크며, 내굽힘성, 내피로성 및 내마모성이 크다. 이 중합체로부터 제조한 막은 산소 및 수분 차단 특성이 탁월하다.

폴리올레핀의 그래프트 공중합체는 중요한데, 이들은 중합된 그래프트 단량체는 물론 폴리올레핀 골격의 일부 특성을 가 공할 수 있기 때문이다.

미국 특허 제4,806,581호 및 제4,605,704호는 액체 단량체 및 개시제가 고체 폴리올레핀 입자로 흡수된 후, 입자에서의 단량체 반응에 의해 중합체 및 그래프트 공중합체가 동일한 반응기에서 동시에 제조되는 그래프트 공중합체의 제조 방법

을 기재하고 있다. 그래프트 단량체로는 비닐 클로라이드와 같은 비닐 모노할라이드, 비닐리덴 플루오라이드와 같은 디할라이드가 포함되며, 이는 50% 미만의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 에스테르와 같은 또 다른 단량체와 혼합할 수 있다. 생성된 생성물을 성형시켜 투명 또는 반투명한 성형 제품을 제조할 수 있다.

표면 특성 및 차단 특성은 물론 열안정성도 개선된 제품을 제조하기에 유용한 폴리올레핀 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 개선된 제조 방법이 여전히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 한 양태에서, 불소-함유 그래프트 공중합체는 (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체가 그래프트 중합된 올레핀 중합체 물질의 골격을 포함하며, 이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 100부(pph)이며, 입상 올레핀 중합체 물질은 중량 평균 직경이 약 0.4 내지 7 mm이며, 표면적은 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 세공 용적비는 약 0.07 이상이며, 입자 내에서 40% 초과와 세공은 직경이 1μ 보다 크다.

이 그래프트 공중합체는 비-산화 대기에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 10 내지 약 70°C 에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 단계 (2)에서 사용되는 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 온도를 약 60 내지 약 115°C 로 상승시키고,

(3) (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체를 올레핀 중합체 물질 100부당 총 첨가량 약 1 내지 약 100부로 첨가하여, 압력 약 200 내지 약 900 psi를 생성 및 유지시키고,

(4) 단계 (2)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,

(5) 실온까지 냉각시키고,

(6) 압력을 해제하여 미반응된 단량체를 제거하는 단계들을 포함하는 방법으로 제조하며, 이때, 입상 올레핀 중합체 물질은 중량 평균 직경이 약 0.4 내지 7 mm이며, 표면적은 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 세공 용적비는 약 0.07 이상이며, 입자 내에서 40% 초과와 세공은 직경이 1μ 보다 크다.

또 다른 양태에서, 불소-함유 그래프트 공중합체는 비-산화 환경에서,

(1) 과산화된 올레핀 중합체 물질을 온도 약 60 내지 약 140°C 까지 가열하고,

(2) (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl임)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체를 올레핀 중합체 물질 100부당 총 첨가량 약 1 내지 약 100부로 첨가하여, 압력 약 200 내지 약 900 psi를 생성 및 유지시키고,

(3) 단계 (1)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,

(4) 실온까지 냉각시키고,

(5) 압력을 방출시켜 미반응된 단량체를 제거함으로써 제조한다.

본 발명의 또 다른 양태는 올레핀 중합체 물질 100부당 (a) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체 약 1 내지 약 120부가 그래프트 중합된 올레핀 중합체 골격을 포함하는 불소-함유 그래프트 공중합체를 포함한다.

이 그래프트 공중합체는 비-산화 대기에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 60 내지 약 125 °C에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 사용되는 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 올레핀 중합체 물질을 단계 (1)과 일치하거나 또는 단계 (1) 후에 중복되거나 중복되지 않는 시간에 걸쳐 선택한 온도에서 (a) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소-함유 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 120부이며, 이때 단량체는 어떠한 첨가 수준으로라도 분당 약 4.5 pph 미만인 첨가 속도를 제공하도록 5분 내지 3-4 시간에 걸쳐 올레핀 중합체 물질에 첨가한다)로 처리한 후,

(3) 임의의 미반응된 단량체를 생성된 그래프트된 입상 올레핀 중합체 물질로부터 어떠한 순서로라도 동시에 또는 연속하여 제거하고, 임의의 미반응된 개시제를 분해시키고 물질 중의 임의의 잔류 유리 라디칼을 탈활성화시키는 단계들을 포함하는 방법으로 제조한다.

본 발명의 또 다른 양태는

(a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체,

(b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는

(c) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체(이때, 중합된 단량체의 총량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 100부이다)의 혼합물이 그래프트 중합된 올레핀 중합체 물질의 골격을 포함하는 불소-함유 그래프트 공중합체이다.

이 그래프트 공중합체는 비-산화 환경에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 10 내지 약 70 °C에서 프로필렌 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 단계 (2)에서 이용한 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 온도를 약 60 내지 약 115 °C로 상승시키고,

(3)(a) 압력 약 200 내지 약 900 psi를 생성 및 유지시키기 위해, 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체,

(b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는

(c) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 100부이다)의 혼합물을 첨가하고,

(4) 단계 (2)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,

(5) 실온까지 냉각시키고,

(6) 압력을 해제하여 미반응된 단량체를 제거함으로써 제조한다.

그래프트 중합된 불소-함유 단량체는 본 발명의 그래프트 공중합체로부터 제조된 제품의 표면에서는 물론 제품 내부에서도 발견됨으로써, 마찰 계수를 저하시키고 스크래치 및 내손상성 및 산소 차단 특성을 개선시킨다. 중합체의 열 산화 안정성도 역시, 중합된 불소화된 단량체의 존재에 의해 개선된다.

발명의 구성

제1 양태에서, 본 발명의 불소-함유 그래프트 공중합체는 (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체가 그래프트 중합된 올레핀 중합체 물질의 골격을 포함한다. 중합가능한 단량체는 올레핀 중합체 물질 100부당 총량 약 1 내지 약 100부, 바람직하게는 약 5 내지 약 50부로 존재한다.

가스성 단량체는 대기압에서 0 °C 초과 온도에서 가스인 단량체이다.

그래프트 단량체가 단독으로 또는 비-불소화된 단량체와 혼합된 가스성 단량체인 경우, 그래프트 공중합체의 골격으로서 사용한 올레핀 중합체 물질은

(1) 직쇄 또는 측쇄 C_{2-8} α -올레핀의 단독중합체;

(2) C_{2-10} α -올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 상이한 올레핀을 갖지만, 단 상이한 올레핀이 에틸렌인 경우 최대로 중합된 에틸렌 함량은 약 10 중량%이며, 올레핀이 프로필렌이고 상이한 올레핀이 C_{4-10} α -올레핀인 경우 그의 최대로 중합된 함량은 20 중량%이고, 올레핀이 에틸렌이며 상이한 올레핀이 C_{3-10} α -올레핀인 경우 그의 최대로 중합된 함량은 10 중량%인 직쇄 또는 측쇄 C_{2-8} α -올레핀의 랜덤 공중합체;

(3) 직쇄 또는 측쇄 C_{3-8} α -올레핀, 및 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어지지만, 단 상이한 C_{4-8} α -올레핀의 최대로 중합된 함량이 20 중량%이며, 에틸렌이 상이한 올레핀 중 하나인 경우 최대로 중합된 에틸렌 함량이 5 중량%인 그룹으로부터 선택되는 2개의 상이한 올레핀의 랜덤 삼원공중합체; 및

(4) 에틸렌, 및 밀도가 약 0.88 내지 약 0.935 g/cm³, 바람직하게는 약 0.90 내지 약 0.925 g/cm³인 하나 이상의 C_{3-12} α -올레핀, 바람직하게는 C_{4-8} α -올레핀 및 가장 바람직하게는 1-옥텐 약 0.5 내지 약 35%, 바람직하게는 약 1 내지 약 20%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 15%의 공중합체를 포함하는 직쇄 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택한다.

그래프트 공중합체의 골격으로서 사용한 올레핀 중합체 물질은 입상 형태이며, 중량 평균 직경은 약 0.4 내지 7 mm이며 표면적은 0.1 m²/g 이상이며 세공 용적비는 약 0.07 이상이며, 즉 용적의 7%가 세공이며, 여기에서 입자 내에서 40% 초과

세공은 직경이 1 μ 보다 크다. 바람직하게는 입자 내에서 50% 초과, 가장 바람직하게는 입자 내에서 90% 초과, 세공은 직경이 1 μ 보다 크다. 세공 용적비는 바람직하게는 0.12 이상, 가장 바람직하게는 0.20 이상이다.

적합한 가스성 단량체의 예로는 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 1-클로로-1-플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌이 포함된다.

불소화된 가스성 단량체에 더하여 존재할 수 있는 비-불소화된 단량체로는 유리 라디칼에 의해 중합될 수 있는 어떠한 단량체성 비닐 화합물이라도 포함되며, 여기에서 비닐 라디칼 $H_2C=CR-$ (이때, R은 H 또는 메틸이다)은 지방족 직쇄 또는 분지쇄에 부착되거나, 또는 일환식 또는 다환식 화합물에서 치환 또는 비치환된 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지환족 환에 부착된다. 전형적인 치환기는 알킬, 히드록시알킬, 아릴 및 할로일 수 있다. 통상, 비닐 단량체는 하기 종류: (1) 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈, 비닐카르바졸 및 그의 동족체, 예를 들면 α - 및 β -메틸스테렌, 메틸클로로스티렌, p-3급 부틸스티렌, 메틸비닐피리딘 및 에틸비닐피리딘을 포함하는 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지환족 화합물, 및 (2) 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 아크릴산; 메틸, 에틸, 히드록시에틸, 2-에틸헥실 및 부틸 아크릴레이트 에스테르와 같은 아크릴레이트 에스테르; 메타크릴산; 에타크릴산; 메틸, 에틸, 부틸, 벤질, 페닐에틸, 페녹시에틸, 에폭시프로필 및 히드록시프로필 메타크릴레이트 에스테르와 같은 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 불포화 지방족 니트릴 및 카복실산 및 그들의 에스테르 중 하나의 일원일 것이다. 동일 또는 상이한 종류로부터인 다수의 단량체를 사용할 수 있다. 바람직한 비-불소화된 단량체는 스티렌산 및 아크릴산 단량체이다.

하나 이상의 가스성 불소화된 단량체, 또는 가스성 불소화된 단량체 및 하나 이상의 비-불소화된 단량체의 혼합물을 사용하는 본 발명의 그래프트 공중합체의 제조 방법은 비-산화 환경에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 10 내지 70 $^{\circ}C$ 에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 단계 (2)에서 이용한 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 온도를 약 60 내지 약 115 $^{\circ}C$ 로 상승시키고,

(3) (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $CR_1R_2=CR_3R_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl임)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체를 올레핀 중합체 물질 100부당 총 첨가량 약 1 내지 약 100부, 바람직하게는 약 5 내지 약 50부로 첨가하여, 압력 약 200 내지 약 900 psi, 바람직하게는 약 250 내지 약 400 psi를 생성 및 유지시키고,

(4) 단계 (2)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,

(5) 실온까지 냉각시키고,

(6) 압력을 해제하여 미반응된 단량체를 제거하는

단계들을 포함하며, 이때, 입상 올레핀 중합체 물질은 중량 평균 직경이 약 0.4 내지 7 mm이며, 표면적은 0.1 m^2/g 이상이며, 세공 용적비는 약 0.07 이상이며, 입자 내에서 40% 초과, 바람직하게는 50% 초과 및 가장 바람직하게는 90% 초과, 세공은 직경이 1 μ 보다 크다.

본 발명의 방법에 따라, 유리 라디칼 또는 활성 부위는 중합체 물질을 유리-라디칼 발생 중합반응 개시제이며 이용한 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분, 바람직하게는 약 5 내지 약 100 분 및 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 40 분인 유기 화합물로 처리함으로써 입상 올레핀 중합체 물질에 생성된다. 유기 과산화물, 특히 알콕시 라디칼을 발생하는 과산화물은 바람직한 개시제 종류를 구성한다. 이들로는 벤조일 및 디벤조일 과산화물과 같은 아실 과산화물; 디-3급 부틸 과산화물, 디쿠밀 과산화물, 쿠밀 부틸 과산화물, 1,1-디-3급 부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디-3급 부틸퍼옥시헥산 및 비스(α -3급 부틸 퍼옥시이소프로필벤젠)와 같은 디알킬 및 아르알킬 과산화물; 3급 부틸퍼옥시피발레이트, 3급 부틸 퍼벤조에이트, 3급 부틸 퍼옥토에이트, 2,5-디메틸헥실 2,5-디(퍼벤조에이트), 3급 부틸 디(피프탈레이트), 3급 부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트 및 1,1-디메틸-3-히드록시부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트와 같은

퍼옥시 에스테르; 및 디(2-에틸헥실)퍼옥시 이탄산염, 디(n-프로필)퍼옥시 이탄산염 및 디(4-3급 부틸시클로헥실)퍼옥시 이탄산염과 같은 퍼옥시 탄산염이 포함된다. 과산화된 프로필렌 단독중합체, 공중합체 및 삼원공중합체와 같은 중합성 과산화물도 역시 개시제로서 사용할 수 있다. 퍼옥시 에스테르, 퍼옥시 탄산염 및 중합성 과산화물이 바람직하다. 퍼옥시 탄산염이 가장 바람직하다. 개시제로서의 중합성 과산화물의 용도는 하기에 보다 상세히 기술될 것이다.

"비-산화 환경"이란 올레핀 중합체 물질이 그래프트 공중합체의 제조 동안 노출되는 환경 또는 대기이며, 활성 산소 농도, 즉 중합체 물질 중의 유리 라디칼과 반응할 형태의 산소 농도가 15 용적% 미만, 바람직하게는 5 용적% 미만, 가장 바람직하게는 1 용적% 미만인 환경을 의미한다. 가장 바람직한 활성 산소 농도는 0.004 용적% 이하이다. 이들 한도 내에서, 비-산화 대기는 올레핀 중합체 물질 중의 유리 라디칼에 대해 산화적으로 불활성인 임의의 가스, 예를 들면 질소, 아르곤, 헬륨 및 이산화탄소 또는 이들 가스의 혼합물일 수 있다.

2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄, 메틸 노나플루오로부틸 에테르 또는 메틸 노나플루오로이소부틸 에테르와 같은 불소화된 용매는 불소화된 단량체가 가스이거나 또는 불소화된 가스성 단량체 및 액체 단량체의 혼합물인 경우 바람직하게 사용한다. 불소화된 용매는 단량체를 용해시켜 보다 많이 중합된 단량체가 그래프트 공중합체로 혼입된다.

또 다른 양태에서, 본 발명의 불소-함유 그래프트 공중합체는 (a) 화학식 $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기임)의 하나 이상의 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체가 그래프트 중합된 올레핀 중합체 골격을 포함한다.

불소화된 아크릴산 및 메타크릴산 단량체는 대기압에서 0 °C 초과 온도에서 액체이다. 단량체는 올레핀 중합체 물질 100 부당 총량 약 1 내지 약 120부, 바람직하게는 약 2 내지 약 60부, 가장 바람직하게는 약 5 내지 약 40부로 존재한다.

적합한 불소화된 아크릴산 및 메타크릴산 단량체의 예로는 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸 아크릴레이트; 2,2,2-트리플루오로에틸 아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5-노나플루오로펜틸 아크릴레이트; 3,3,4,4,5,5,6,6-노나플루오로헥실 메타크릴레이트; 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-운데카플루오로헥실 아크릴레이트; 1,1,1,2,2,2-헥사플루오로프로판-2-일 아크릴레이트; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트, 2-(트리플루오로메틸)아크릴산; 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 아크릴레이트; 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트; 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 메타크릴레이트가 포함된다.

그래프트 단량체가 비-불소화된 단량체의 존재 또는 부재하에, 불소화된 전술한 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체이거나, 또는 불소화된 가스성 단량체 및 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체의 혼합물인 경우, 그래프트 공중합체의 골격으로서 사용한 올레핀 중합체 물질은:

- (1) 이소타틱 지수가 80 초과, 바람직하게는 약 85 내지 약 99인 프로필렌의 단독중합체;
- (2) 프로필렌, 및 에틸렌 및 C_{4-10} α-올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되지만, 단 올레핀이 에틸렌인 경우 최대 중합된 에틸렌 함량은 10 중량%, 바람직하게는 약 4 중량%이고, 올레핀이 C_{4-10} α-올레핀인 경우 그의 최대 중합된 함량은 20 중량%, 바람직하게는 약 16 중량%인 올레핀의 공중합체(이때, 공중합체의 이소타틱 지수는 85 초과이다);
- (3) 프로필렌, 및 에틸렌 및 C_{4-8} α-올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되지만, 단 최대 중합된 C_{4-8} α-올레핀 함량은 20 중량%, 바람직하게는 약 16 중량%이며, 에틸렌이 올레핀 중 하나인 경우 최대 중합된 에틸렌 함량은 5 중량%, 바람직하게는 약 4 중량%인 2개의 올레핀의 삼원공중합체(이때, 삼원공중합체의 이소타틱 지수는 85 초과이다);
- (4)(a) 이소타틱 지수가 80 초과, 바람직하게는 약 85 내지 약 98인 프로필렌 단독중합체, 또는 (i) 프로필렌 및 에틸렌, (ii) 프로필렌, 에틸렌 및 C_{4-8} α-올레핀 및 (iii) 프로필렌 및 C_{4-8} α-올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85 중량% 초과, 바람직하게는 약 90 내지 약 99 중량%이며, 이소타틱 지수는 85 초과이다) 약 10 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 55 중량%;

(b) 에틸렌 및 프로필렌, 또는 주위 온도에서 크실렌 중에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀의 공중합체 약 5 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20 중량%; 및

(c) (i) 에틸렌 및 프로필렌, (ii) 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀 및 (iii) 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단량체의 탄성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로는 중합된 디엔 약 0.5 내지 약 10 중량% 및 중합된 에틸렌 70 중량% 미만, 바람직하게는 약 10 내지 약 60 중량%, 가장 바람직하게는 약 12 내지 약 55 중량%를 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 중에서 가용성이며, 135 °C에서 데카하이드로나프탈렌 중에서 측정한 고유 점도는 약 1.5 내지 약 4.0 dl/g이다) 약 30 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 65 중량%를 포함하며, 이때, (b) 및 (c)의 총량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 약 50 내지 약 90 중량%이며, (b)/(c)의 중량비는 0.4 미만, 바람직하게는 0.1 내지 0.3인 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조한 굴곡 모듈러스 150 MPa 미만의 올레핀 중합체 조성물; 또는

(5) (a) 이소탁틱 지수가 80 초과인 프로필렌 단독중합체, 또는 (i) 에틸렌 및 프로필렌, (ii) 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀 및 (iii) 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단량체의 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85 중량% 초과이며, 이소탁틱 지수는 85 초과이다) 약 10 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50 중량%;

(b) (i) 에틸렌 및 프로필렌, (ii) 에틸렌, 프로필렌 및 C_{4-8} α -올레핀 및 (iii) 에틸렌 및 C_{4-8} α -올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 단량체로부터인 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로는 중합된 디엔 약 0.5 내지 약 10 중량% 및 중합된 에틸렌 70 중량% 미만을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌 중에서 가용성이다) 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 50 중량%; 및

(c) 에틸렌 및 프로필렌, 또는 주위 온도에서 크실렌 중에서 불용성인 C_{4-8} α -올레핀의 공중합체 약 3 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 20 중량%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀은 굴곡 모듈러스가 150 MPa 초과 내지 1,200 MPa 미만, 바람직하게는 약 200 내지 약 1,100 MPa, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 1,000 MPa이다)일 수 있다.

실온 또는 주위 온도는 -25 °C이다.

상기 (4) 및 (5)의 제조시 유용한 C_{4-8} α -올레핀으로는 예를 들면 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸-1-펜텐 및 옥텐-1이 포함된다.

디엔은 존재하는 경우, 전형적으로 부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 또는 에틸리덴노르보르넨이다.

프로필렌 중합체 물질 (4) 및 (5)는 제1 단계에서는 프로필렌; 프로필렌 및 에틸렌; 프로필렌 및 α -올레핀, 또는 프로필렌, 에틸렌 및 α -올레핀을 중합시켜 (4) 또는 (5)의 성분 (a)를 형성시키고, 후속 단계에서는 에틸렌 및 프로필렌, 에틸렌 및 α -올레핀, 또는 에틸렌, 프로필렌 및 α -올레핀, 및 임의로는 디엔의 혼합물을 (a)의 존재 하에 중합시켜 (4) 또는 (5)의 성분 (b) 및 (c)를 형성시키는 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조할 수 있다.

중합반응은 액상, 기상 또는 액체-기체 상으로 개별 반응기를 사용하여 수행할 수 있으며, 이들은 모두 배치 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 예를 들면, 액체 프로필렌을 희석제로서 사용하는 성분 (a)의 중합반응, 및 성분 (b) 및 (c)의 기상 중합반응을 프로필렌의 부분적 탈기를 제외하고는 중간 단계없이 수행할 수 있다. 모든 기상은 바람직한 방법이다.

프로필렌 중합체 물질 (4)의 제법은 본원에 참조로서 인용한 미국 특허 제5,212,246호 및 제5,409,992호에 보다 상세히 기술되어 있다. 프로필렌 중합체 물질 (5)의 제법은 본원에 참조로서 인용한 미국 특허 제5,302,454호 및 제5,409,992호에 보다 상세히 기술되어 있다.

프로필렌 단독중합체는 바람직한 프로필렌 중합체 골격 물질이다. 상기에 기술된 바와 같은 다공성 올레핀 중합체 물질도 역시 골격 중합체를 위해 사용할 수 있다.

비-불소화된 단량체의 존재 또는 부재 하에, 하나 이상의 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체를 사용하는 본 발명의 그래프트 공중합체의 제조 방법은 비-산화 환경에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 60 내지 약 125 °C, 바람직하게는 약 80 내지 120 °C에서 올레핀 중합체 물질 100 부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 이용한 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 올레핀 중합체 물질을 단계 (1)과 일치하거나 또는 단계 (1) 후에 중복되거나 중복되지 않는 시간에 걸쳐 선택한 온도에서 (a) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기임)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 120부, 바람직하게는 약 2 내지 약 60부, 가장 바람직하게는 약 5 내지 약 40부이며, 이때 단량체는 어떠한 첨가 수준으로라도 분당 약 4.5 pph 미만인 첨가 속도를 제공하도록 5분 내지 3-4 시간에 걸쳐 상기 올레핀 중합체 물질에 첨가함)로 처리한 후,

(3) 임의의 미반응된 그래프트 단량체를 생성된 그래프트된 입상 올레핀 중합체 물질로부터 어떠한 순서로라도 동시에 또는 연속하여 제거하고, 임의의 미반응된 개시제를 분해시키고 상기 물질 중의 임의의 잔류 유리 라디칼을 탈활성화시키는 단계들을 포함한다.

올레핀 중합체 물질을 유기 과산화물과 같은 유리 라디칼 중합반응 개시제 및 비닐 단량체와 접촉시키는 그래프트 공중합체의 제법은 본원에서 참조로서 인용하는 미국 특허 제5,140,074호에 보다 상세히 기술되어 있다.

과산화된 프로필렌 중합체 물질도 역시 본 발명의 불소-함유 그래프트 공중합체의 제조를 위해 사용할 수 있다. 과산화된 중합체의 제조를 위한 출발 물질은:

(1) 이소탁틱 지수가 80 초과, 바람직하게는 약 85 내지 약 99인 프로필렌의 단독중합체;

(2) 프로필렌, 및 에틸렌 및 C_{4-10} α-올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되지만, 단 올레핀이 에틸렌인 경우 최대로 중합된 에틸렌 함량은 10 중량%, 바람직하게는 약 4 중량%이고, 올레핀이 C_{4-10} α-올레핀인 경우 그의 최대로 중합된 함량은 20 중량%, 바람직하게는 약 16 중량%인 올레핀의 공중합체(이때, 공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다) 또는

(3) 프로필렌, 및 에틸렌 및 C_{4-8} α-올레핀으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되지만, 단 최대로 중합된 C_{4-8} α-올레핀 함량은 20 중량%, 바람직하게는 약 16 중량%이며, 에틸렌이 올레핀 중 하나인 경우 최대로 중합된 에틸렌 함량은 5 중량%, 바람직하게는 약 4 중량%인 2개의 올레핀의 삼원공중합체(이때, 삼원공중합체의 이소탁틱 지수는 85 초과이다)일 수 있다.

상기에 기술된 바와 같은 다공성 프로필렌 단독중합체, 공중합체 또는 삼원공중합체도 역시 골격 중합체로서 사용할 수 있다.

출발 중합체는 불활성 대기에서 전자 비임 하에서 조사량 0.2 내지 10 Mrad으로 조사한다. 이어서, 조사한 중합체를 농도 0.004 용적% 초과 내지 15 용적% 미만, 바람직하게는 8 용적% 미만, 가장 바람직하게는 3 용적% 미만의 산소로 온도 약 40 내지 약 110 °C, 바람직하게는 약 80 °C에 이어, 온도 110 °C 이상 내지 중합체의 연화점 이하(프로필렌 단독중합체의 경우 140 °C)에서 처리한다. 전체 반응 시간은 전형적으로 3 시간 이하이다. 산소 처리 후, 중합체를 질소와 같은 불활성 대기에서 1 시간 동안 처리하여 어떠한 활성 유리 라디칼이라도 급냉시킨다.

과산화된 올레핀 중합체 물질을 사용하는 본 발명의 그래프트 공중합체의 제조 방법은 비-산화 환경에서,

(1) 과산화된 올레핀 중합체 물질을 온도 약 60 내지 약 140 °C까지 가열하고,

(2) (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체, 및 임의로는 (b) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산

또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체를 올레핀 중합체 물질 100부당 총 첨가량 약 1 내지 약 100부, 바람직하게는 약 5 내지 약 50부로 첨가하여, 압력 약 200 내지 약 900 psi, 바람직하게는 약 250 내지 약 400 psi를 생성 및 유지시키고,

(3) 단계 (1)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,

(4) 실온까지 냉각시키고,

(5) 압력을 해제하여 미반응된 단량체를 제거하는 단계들을 포함한다.

과산화된 올레핀 중합체 물질도 역시 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 또는 이 단량체 및 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체의 혼합물을 비-불소화된 단량체의 존재 또는 부재 하에, 그래프트 단량체로서 사용한 경우, 본 발명의 그래프트 공중합체의 제법에서 사용할 수 있다.

또 다른 양태에서, 본 발명의 불소-함유 그래프트 공중합체는

(a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체,

(b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는

(c) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체의 혼합물이 그래프트 중합된 올레핀 중합체 물질의 골격을 포함한다.

중합된 단량체는 올레핀 중합체 물질 100부당 총량 약 1 내지 약 100부, 바람직하게는 약 5 내지 약 50부로 존재한다.

이들 그래프트 공중합체의 골격으로서 사용한 올레핀 중합체 물질은 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체로 제조된 그래프트 공중합체와 관련하여 기술한 물질 중 어떠한 것이라도 될 수 있다. 상기에 기술된 바와 같은 다공성 올레핀 중합체 물질도 역시 골격 중합체로서 사용할 수 있다.

이 그래프트 공중합체의 제조 방법은 비-산화 환경에서,

(1) 입상 올레핀 중합체 물질을 온도 약 10 내지 약 70 °C에서 올레핀 중합체 물질 100부당 화학적 유리 라디칼 중합반응 개시제이며 단계 (2)에서 이용한 온도에서의 분해 반감기가 약 1 내지 약 240 분인 유기 화합물 약 0.1 내지 약 6.0부로 처리하고,

(2) 온도를 약 60 내지 약 115 °C로 상승시키고,

(3) (a) 2개 이상의 불소 원자가 존재하는 화학식 $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ (여기에서, R_1 은 H, F 또는 Cl이며, R_2 는 H, F 또는 Cl이며, R_3 은 H, F, CH_3 , CF_3 또는 Cl이며, R_4 는 H, F 또는 Cl이다)의 하나 이상의 불소화된 가스성 단량체,

(b) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ (여기에서, R_1 은 H, CH_3 또는 CF_3 이며, R_2 는 H 또는 부분적으로 또는 완전히 불소화된 C_{1-12} 알킬기이다)의 하나 이상의 불소화된 단량체, 및 임의로는

(c) (i) 비닐-치환된 방향족, 헤테로사이클릭 및 지환족 화합물, (ii) 불포화 지방족 니트릴 및 (iii) 불포화 지방족 모노카복실산 또는 이의 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 비-불소화된 단량체(이때, 단량체의 총 첨가량은 올레핀 중합체 물질 100부당 약 1 내지 약 100부, 바람직하게는 약 5 내지 약 50부이다)의 혼합물을 첨가하고,

- (4) 단계 (2)에 구체화한 온도 범위 내에서 약 1 내지 약 6 시간 동안 가열하고,
- (5) 실온까지 냉각시키고,
- (6) 압력을 해제하여 미반응된 단량체를 제거하는 단계들을 포함한다.

이 방법에서, 유리 라디칼 중합반응 개시제를 우선 첨가한 다음, (a) 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체 및 불소화된 가스성 단량체를 전술한 방법에 따라 어떠한 순서로라도 연속하여 중합시키거나, 또는 (b) 불소화된 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체 및 불소화된 가스성 단량체를 가스성 단량체에 대해 전술한 방법에 따라 동시에 중합시킨다. 이어서, 반응기 내의 압력을 방출시키고, 반응기를 질소와 같은 불활성 가스로 퍼징시켜 미반응된 단량체를 제거한다.

연속 중합반응 공정을 이용하는 경우, 제1 단량체의 중합반응 시간이 개시제의 반감기의 10배 내지 15배 초과인 경우, 제2 단량체를 첨가하기 전에 개시제의 제2 부분을 첨가한다. 가스성 단량체를 우선 중합시키는 경우, 반응기 내의 압력은 제2 단량체를 첨가하기 전에 방출시킨다.

안료, 핵형성제, 안료 분산 조제, 활강제와 같은 기타 첨가제, 및 활석, 탄산칼슘 및 규회석과 같은 충전제도 역시 조성물에 존재할 수 있다.

본 발명의 그래프트 공중합체는 표면 특성 및 산소 차단 특성은 물론 열안정성도 개선된 막 및 성형 제품과 같은 유용한 제품으로 성형시킬 수 있다. 성형은 예를 들면, 열성형법, 주사 성형법, 시트 압출법, 프로필 압출법 및 취입 성형법을 포함하는 당업계에 공지된 방법으로 수행할 수 있다.

이소탁틱 지수는 크실렌 중에서 불용성인 올레핀 중합체 %로서 정의된다. 실온에서 크실렌 중에서 가용성인 올레핀 중합체의 중량%는 중합체 2.5 g을 실온에서 교반기가 구비된 용기에서 크실렌 250 ml에 용해시키고, 그를 20 분 동안 교반하면서 135 °C에서 가열함으로써 결정한다. 용액을 계속 교반하면서 25 °C까지 냉각시킨 다음, 교반하지 않으면서 30분 동안 정지시켜 고체를 침전시킬 수 있다. 고체를 여과지로 여과하고, 나머지 용액은 그를 질소 스트림으로 처리함으로써 증발시키고, 고체 잔사는 일정한 중량에 도달할 때까지 80 °C에서 진공 건조시킨다. 실온에서 크실렌 중에 불용성인 중합체의 중량%는 중합체의 이소탁틱 지수이다. 이 방식으로 수득한 값은 실질적으로 n-헵탄을 비등시키면서 추출시켜 결정된 이소탁틱 지수에 상응하며, 이는 자명한 일로서 중합체의 이소탁틱 지수를 구성한다.

고유 점도는 135 °C에서 테카하이드로나프탈렌 중에서 측정한다.

용융 유속은 ASTM D 1238에 따라 230 °C 및 2.16 kg에서 측정한다.

세공 용적비값은 입자에 의해 흡수된 수은 용적을 측정하는 수은 다공성 측정술로 결정하였다. 흡수된 수은의 용적은 세공의 용적에 상응한다. 이 방법은 문헌[참조: Winslow, N.M. 및 Shapiro, J.J., "An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration," ASTM Bull., TP 49, 39-44(Feb. 1959)] 및 문헌[참조: Rootare, H.M., "A Review of Mercury Porosimetry," 225-252(In Hirshhom, J.S. 및 Roll, K.H., Eds., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970)]에 기술되어 있다.

표면적은 문헌[참조: JACS 60, 309(1938)]에 기술된 바와 같은 B.E.T. 방법으로 측정하였다.

본 명세서에서 모든 부 및 %는 별다른 언급이 없는 한 중량에 대한 값이다.

실시에 1

본 실시예는 가스성 불소화된 단량체 및 불소화된 용매를 사용하는 불소화된 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

용융 유속(MFR)이 9 dg/분이고 세공 용적비가 0.28이고 표면적이 0.3 m²/g이고 직경 1 μ 초과의 세공이 40% 초과인 몬텔 유에스에이 인코포레이티드(Montell USA Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 폴리프로필렌(500 g)을 1 갤런 들어 고압 스테인리스강 반응기로 충전시켰다. 반응기에 질소 투입구 및 배출구, 진공 배출구, 2개의 첨가구, 및 압축 공기에 의해 구동된 나선형 임펠러를 조립하였다. 반응기는 온 또는 냉 오일을 순환시킬 수 있는 재킷을 구비하였다. 불활성 대기는 배기를 반복하고 질소를 퍼징시킴으로써 설정하였다. 벌크 온도는 23 °C에서 유지시켰다. 최종 배기 후에, 탈이온수 100 g 중

의 디-(4-3급 부틸시클로헥실)퍼옥시 이탄산염(10 g) 현탁액을 불활성 대기 하에 폴리프로필렌에 첨가하였다. 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄(200 ml)을 10 분 동안 교반한 후 반응기로 도입시켰다. 반응기는 420 psi에서 비닐리덴 플루오라이드로 가압하였다. 온 오일은 반응기 재킷을 통해 순환시켜 벌크 온도를 73 °C까지 상승시켰고 이 온도를 유지시켰다. 반응기의 압력은 약 520 psi까지 상승시켰고 비닐리덴 플루오라이드는 경우에 따라 공급하여 이 압력을 유지시켰다. 약 2 시간 후 온도를 100 °C까지 상승시켰고 이 온도에서 30 분 동안 유지시켰다. 압력을 방출시켰고 반응기를 냉각시켰고 중합체를 방출시켰고 공기 오븐에서 150 °F에서 4 시간 동안 건조시켰다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 9.4%이었다.

실시예 2

본 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다. 불소화된 용매를 사용하지 않았다.

실시예 1에서 사용한 바와 동일한 폴리프로필렌(500 g)을 반응기에 충전시켰고 불활성 대기는 배기를 반복하고 ~15 °C에서 질소로 퍼징시킴으로써 설정하였다. 최종 배기 후, 3급 부틸 퍼옥토에이트(12 g) 및 탈이온수(50 g)를 교반 하에 반응기로 도입시켰다. 약 10 분의 교반 후에, 반응기를 다시 배기시켰고 비닐리덴플루오라이드를 400 psi에서 반응기로 공급하였다. 반응기를 30 분에 걸쳐 114 °C까지 가열하였고 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 반응기 압력은 880 psi이었다. 반응기를 실온(23 °C)까지 냉각시켰고 압력을 방출시켰고 반응기를 개방하였다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 3.4 중량%이었다.

실시예 3

본 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

실시예 1을 반복하였지만, 단 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄은 디(4-3급 부틸시클로헥실)퍼옥시 이탄산염 현탁액의 첨가 후 30 분에 첨가하였고, 반응기는 비닐리덴 플루오라이드로 260 psi까지 가압하였다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 10.1 중량%이었다.

그래프트 공중합체로부터 성형된 플라크의 ATR 적외선 분석 결과, 그래프트-중합된 불소-함유 단량체가 플라크의 표면에서는 물론 내부 상에서도 발견되었다.

실시예 4

본 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

실시예 1에 기술한 바와 같은 불활성 대기를 설정한 후, 3급 부틸 퍼옥시퍼발레이트(헨탄 100 ml 중의 6 g) 용액을 ~20 °C에서 교반 하에 실시예 1에서 사용한 바와 동일한 폴리프로필렌 550 g에 첨가하였고, 10 분 동안 계속 교반하였다. 반응기를 25 °C까지 가열하였고 헨탄은 반응기를 배기시킴으로써 제거하였다. 반응기를 가열하였고 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄(200 ml)을 28 °C에서 도입시켰다. 35 °C에서 반응기는 비닐리덴 플루오라이드로 240 psi까지 가압하였다. 온도를 30 분에 걸쳐 90 °C까지 상승시킬 때, 압력은 250 psi까지 상승되었다. 온도 및 압력은 2 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 반응기 온도를 100 °C까지 상승시켰다. 그 온도에 도달하였을 때, 압력을 방출시켰고 반응기를 30 °C까지 냉각시켰다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 17.5%이었다.

실시예 5

이 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

실시예 1의 공정은 실시예 1에 기술한 프로필렌 단독중합체를 사용하여 수행하였다. 과산화물을 ~19 °C에서 도입시켰고 30 분 동안 계속 혼합하였다. 반응기를 진공화시켰고 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄을 도입시켰다. 반응기 압력은 20 psi이었다. 비닐리덴 플루오라이드를 400 psi에서 반응기로 공급하였고 반응기를 30 분에 걸쳐 85 °C까지 가열하였

고, 그 동안 압력은 630 psi까지 상승하였다. 이들 조건을 2 시간 동안 유지시켰다. 온도를 90 °C까지 상승시켰고 1 시간 동안 유지시켰다. 반응기를 30 °C까지 냉각시켰고 감압시켰고, 중합체를 회수하였다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 17.5%이었다.

실시예 6

본 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

실시예 1에 기술한 프로필렌 단독중합체는 70 °C까지 가열하면서 질소로 퍼징시켰다. 반응기를 배기시켰다. 탈이온수 100 g 중의 디-(4-3급 부틸시클로헥실)퍼옥시 이탄산염 현탁액을 도입시켰고 2 분 동안 혼합하였다. 반응기를 70 °C의 온도를 유지시키면서 다시 배기시켰다. 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄 (200 ml)은 480 psi에서 비닐리덴 플루오라이드로 가압하면서 반응기로 도입시켰다. 온도가 ~53 °C까지 강해진 후, 온도를 85 °C까지 상승시켰고 2 시간 동안 유지시켰다. 이 시간 동안 압력은 550 psi까지 상승하였다. 압력을 방출시켰고 반응기를 90 °C까지 가열하였고 이 온도에서 1 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 반응기를 30 °C까지 냉각시켰고 중합체를 회수하였다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 15.7%이었다.

실시예 7

본 실시예는 불화폴리비닐리덴이 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다. 출발 물질은 과산화된 프로필렌 단독중합체이었다.

과산화된 프로필렌 단독중합체는 MFR이 0.4 dg/분이고 세공 용적비가 0.02이고 표면적이 0.03 m²/g인 몬텔 유에스에이 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가 가능한 프로필렌 단독중합체 플레이크를 불활성 대기에서 조사량 0.5 Mrad의 전자빔 하에 조사함으로써 제조하였다. 조사된 중합체는 80 °C에서 90 분 동안에 이어 140 °C에서 60 분 동안 2.2 용적% 산소로 처리하였다. 산소 처리 후, 중합체를 140 °C에서 질소 대기에서 1 시간 동안 처리한 다음 냉각시켰다. 생성물은 과산화물 농도가 67 mmol/kg의 중합체이었으며 MFR은 890이었다.

과산화된 프로필렌 단독중합체(800 g)를 반응기에 충전시켰고 가열 하에 질소로 퍼징시켰다. 85 °C에서, 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄(300 ml)을 첨가하였고 반응기는 비닐리덴 플루오라이드로 450 psi까지 가압하였다. 반응기 온도를 120 °C까지 상승시켰고 2 시간 동안 유지시켰다. 이 온도에서의 반응기 압력은 620 psi이었다. 압력을 방출시켰고 반응기는 질소로 퍼징시키면서 동시에, 냉각된 오일을 재킷을 통해 순환시킴으로써 냉각시켰다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 20 중량%이었다.

실시예 8

본 실시예는 비닐리덴 플루오라이드 및 메틸 메타크릴레이트(MMA)가 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다. 과산화된 프로필렌 단독중합체를 출발 물질로서 사용하였다.

실시예 7에 기술한 과산화된 프로필렌 단독중합체(800 g)를 반응기에 충전시켰고 실온에서 30 분 동안 질소로 퍼징시킨 후 90 °C까지 가열하면서 퍼징시켰다. MMA(70 g)를 반응기에 충전시켰고 혼합물을 5 분 동안 교반하였다. 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄(300 ml)을 반응기에 첨가한 후, 비닐리덴 플루오라이드로 220 psi까지 가압하였다. 반응기 온도를 115 내지 120 °C까지 상승시켰고 이 온도를 3 시간 동안 유지시켰다. 비닐리덴 플루오라이드를 필요에 따라 공급하여 반응기 압력을 260 psi로 유지시켰다. 압력을 방출시켰고 반응기를 30 °C까지 냉각시켰다. 그래프트 공중합체로 혼입된 불화폴리비닐리덴 양은 9.5%이었으며 혼입된 폴리(메틸 메타크릴레이트) 양은 4.7%이었다.

실시예 9

본 실시예는 비닐리덴 플루오라이드 및 MMA가 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

탈이온수 100 ml로 희석된 디-(4-3급 부틸시클로헥실)퍼옥시 이탄산염(수중 40% 분산액으로서 10 g)을 불활성 조건 하에 실시예 1에 기술한 프로필렌 단독중합체 500 g에 첨가하였고 실온에서 잘 혼합하였다. 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄(300 ml) 및 90 g의 MMA를 반응기로 혼입시켰다. 비닐리덴 플루오라이드를 320 psi에서 공급하였다. 반응기 온

도를 약 30 분에 걸쳐 90 °C까지 상승시켰고 이 온도를 4 시간 동안 유지시켰다. 반응기 압력을 560 psi까지 상승시켰다. 압력을 방출시켰고 반응기를 30 °C까지 냉각시켰다. 중합체 생성물은 12 중량%의 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 3.6 중량%의 불화폴리비닐리덴을 함유하였다.

실시예 10

본 실시예는 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트가 그래프트 중합된 프로필렌 단독중합체 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 제법을 기술한다.

실시예 1에 기술한 프로필렌(400 g)을 불활성 조건 하에 110 °C까지 가열하였다. 3급 부틸 퍼옥토에이트(3.5 g, 무취 무기 스피리츠 중의 50% 용액)를 무취 무기 스피리츠 50 g으로 희석시켰고 속도 1 g/분으로 반응기에 첨가하였다.

2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트(100 g)를 무취 무기 스피리츠 50 g으로 희석시켰고 속도 2.24 g/분으로 과산화물을 갖는 개별 스트림으로서 연속하여 첨가하였다. 중합반응은 110 내지 115 °C에서 2 시간 동안 수행하였다. 이어서, 반응기를 125 °C까지 가열하였고 진공화시켜 어떠한 미반응 단량체 및 무취 무기 스피리츠라도 제거하였다. 그래프트 공중합체로 혼입된 중합된 단량체 양은 20 중량%이었다.

실시예 11

본 실시예는 표 1에 나타낸 중합반응 조건 하에 생성된 불화폴리비닐리덴(PVF₂) 또는 폴리(비닐리덴 플루오라이드/메틸 메타크릴레이트)(PMMA/PVF₂)가 그래프트된 프로필렌 단독중합체 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 열 산화 안정성을 설명한다.

각 경우에서 개시제는 실시예 7에 기술한 대로 생성된 과산화된 프로필렌 단독중합체(과산화된 PP)이었다. 용매는 존재하는 경우, 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄이었다. 표 1에서 VF₂는 비닐리덴 플루오라이드이며 MMA는 메틸 메타크릴레이트이다. 그래프트 단량체가 VF₂/MMA이었던 경우, 비닐리덴 플루오라이드를 경우에 따라 공급하여 압력을 유지시켰고, 단량체를 동시에 중합시켰다. MMA/VF₂(A) 및 MMA/VF₂(B)에 대한 출발 물질은 동일하였지만, 단 불소화된 용매를 사용하여 MMA/VF₂(A)가 아닌 MMA/VF₂(B)를 제조하였다.

【표 1】

단량체	개시제	중합반응 온도(°C)	용매	중합반응 시간(시)	압력(psi)	중합된 단량체 양(중량%)
MMA/VF ₂ (A)	과산화된 PP	115	무	5	380	9.5% PVF ₂ 4.7% PMMA
MMA/VF ₂ (B)	과산화된 PP	115	유	3	260	9.5% PVF ₂ 4.7% PMMA
VF ₂	과산화된 PP	120	유	2	400	20%

샘플의 열 산화 안정성은 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) TGA-7 분석기를 사용하여 열중량 측정 분석으로 평가하였다. 약 15 mg의 샘플을 공기에서 30 °C로부터 900 °C로 10. /분으로 주사하였고 중량 손실을 모니터링하였다. 결과를 도 1에 도시한다.

데이터는 불소화된 단량체로 제조된 그래프트 공중합체가 프로필렌 단독중합체 단독보다 열안정성이 컸다는 것을 나타낸다. 불소화된 용매를 사용하는 경우, 중합된 불소화된 단량체 동량은 용매가 부재하는 경우보다 낮은 압력 및 보다 단축된 반응 시간을 이용하여 그래프트 공중합체로 혼입시킬 수 있다.

발명의 효과

그래프트 중합된 불소-함유 단량체는 본 발명의 그래프트 공중합체로부터 제조된 제품의 표면에서는 물론 제품 내부에서도 발견됨으로써, 마찰 계수를 저하시키고 스크래치 및 내손상성 및 산소 차단 특성을 개선시킨다. 중합체의 열 산화 안정성도 역시, 중합된 불소화된 단량체의 존재에 의해 개선된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 중합체의 원래 중량(%)에 대한 온도(℃) 플롯이며, 열중량 측정분석 동안 공기에서의 중합체의 중량 손실 및 열 산화 안정성을 도시한다. 그래프트된 중합체는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 또는 폴리(비닐리덴 플루오라이드/메틸 메타크릴레이트)가 그래프트된 프로필렌 단독중합체의 골격을 포함한다.

도면

도면1

