

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08L 23/00	(45) 공고일자 1999년08월 16일	(11) 등록번호 10-0215536
(21) 출원번호 10-1991-0000920	(24) 등록일자 1999년05월 24일	(65) 공개번호 특1991-0014444
(22) 출원일자 1991년01월 19일	(43) 공개일자 1991년08월 31일	
(30) 우선권주장 9001367.3 1990년01월 20일 영국(GB)		
(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드	데이 수잔 자넷	
(72) 발명자 영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스 네일윌러 데이비드 슨		
	영국 스코틀랜드 FK95QU 스틸링커즈웨이 헤드크리슬름애브뉴 19 힐다아담스 레이퍼	
	영국 스코틀랜드 스틸링셰어 그랜드쥐마우쓰인 키라퀼린팰리스 15 콜렛어선타아르 캔젤라디무로	
	영국 스코틀랜드 에딘버그 EH41EP 컴리뱅크팰리스 28 케네트 윌킨스	
(74) 대리인 영국 스코틀랜드 FK159AY 펠트시어던블랜칼브리드그로브레간 박해선, 이준구		

심사관 : 주영식

(54) 안정화 중합체 및 그의 제조방법

요약

산화방지제를 함유하는 산화적으로 안정화된 폴리올레핀 중합체는 디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화방지제의 적어도 일부를 시클로hex산으로 추출 불가능한 형태로 전환시킴으로써 산화방지제를 보다 적게 소실시키면서 제조된다.

이 전환은 바람직하게는 라디칼 개시제 존재하의 용융상중의 반응이다. 유기 주석 에스테르, 솔피드, 옥시드 또는 티오에테르를 첨가하면 착색이 저하된다.

명세서

[발명의 명칭]

안정화 중합체 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 안정화 중합체 및 그의 제법 및 용도에 관한 것이다.

중합체 안정화에 있어서, 저분자량 산화방지제의 유효성은 중합체의 용이한 표면이동 및 중합체 추출에 의해 종종 감소된다. 용이한 표면 이동 및 추출의 문제는 각종 고분자량의 산화방지제를 사용함으로써 축소될 수 있으며, 분자량을 증가시킴에 따라 기재 중합체와의 상용성이 감소되어서 그의 안정화 효과가 저하되는 경향이 있다.

USP 4213892 에는, 항산화제 또는 UV 안정화제를 갖는 그라프트 중합체, 특히 에틸렌성 불포화 또는 티올기를 갖는 그라프트 중합체가 기재되어 있으며, 유리 라디칼 발생제 존재하에 저밀도 폴리에틸렌을 사용하면, 공기의 용해되는 대신에 또는 고전단력거에 의해서 유리 라디칼이 생성된다. 유리 라디칼 발생제가 없는 경우, 중합체내 페놀 산화방지제의 용융 그라프트화가 저조한 경향이 있는 반면, 발생제 존재하에서는 첨가제 추출이 활발하여 폴리에틸렌이 가교되기 쉬운 경향이 있음이 밝혀져 있다.

디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화방지 중합체를 폴리올레핀과 예를들어 라디칼 개시제 존재하의 용융과정에서 의해 혼합시키는 것이 개질된 안정화 중합체를 제공하는 방법으로 밝혀져 있다.

본 발명에 있어서, 디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화방지제의 적어도 일부가 시클로hex산으로 추출 불가능한 형태임을 특징으로 하는 산화방지제 및 올레핀 중합체를 함유하는 산화적으로 안정화된 중합체 조성물을 제공한다. 바람직하게는, 산화적으로 안정한 중합체 조성물은 라디칼 개시제 존재하에 용융상중에서 상기 폴리올레핀과 상기 산화방지 중합체를 반응 시킴으로써 제조 가능하다. 또한, 본 발명은 라디칼 개시제 존재하에 용융상 중에서 폴리올레핀과 상기 산화방지제를 반응시키는 상기 중합체의 제조 방법을 제공한다.

올레핀 중합체와 산화방지 중합체를 반응시킴으로써, 산화방지제는 올레핀 중합체와 상용성이 되고 상당량이 추출 불가능하게 되어서, 예를들어 폴리에틸렌 경우의 가교 또는 폴리프로필렌 경우의 분해와 같은 역효과가 감소될 수 있다.

통상적으로 1종 이상의 지방족 단량체인 올레핀 중합체는 단독중합체 또는 2종 이상의 상이한 단량체에서 수득된 공중합체일 수 있다. 적당한 단독 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌, 바람직하게는 폴리에틸렌이다. 올레핀 공중합체는 적당하게는, 단독으로 모노올레핀, 적당하게는 C₂ ~ C₁₀ 올레핀 (예. 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 4-메틸펜텐-1 및 옥텐-1), 또는 1종 이상의 모노 올레핀과 기타 에틸렌성 불포화 단량체 (예, 비닐 알코올, 비닐아세테이트 및 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 알킬 에스테르)의 혼합물일 수 있는 2종 이상의 단량체의 공중합체이다. 특히 바람직한 것은 지글러 또는 바람직하게는 필립스 촉매를 사용하여 수득된 것과 같은, 예를들어 3~8의 탄소원자의 고급 α-올레핀을 갖는 에틸렌의 단독 중합체 및 공중합체, 특히 밀도 915~970kg/m³(예. 945~970kg/m³)의 직쇄인 것, 특히 고밀도 폴리에틸렌이다. 올레핀 중합체, 특히 에틸렌의 단독 중합체 및 공중합체내에 잔류하는 불포화 수준은 통상적으로 비닐 지수(비닐기에 기인한 2020cm⁻¹에서의 IR 흡수에 대한 910cm⁻¹에서의 IR 흡수 비율)로 표시하여 0.1~5(예. 0.5~2)이다. 에틸렌 공중합체내에 지분(branch)된 정도는 바람직하게는 사슬내 탄소 1000개당 25미만(예. 0.01~10 또는 0.03~3과 같이 0.01~25), 더 바람직하게는 0.1~1의 지분을 갖는다. 예를들어, 10~100pph(parts per hundred)의 중합체와 같이 고비율의 산화방지제를 사용하기 위한 폴리에틸렌의 경우에는, 고용용 지수의 직쇄 중합체를 예를들어 20~50g/10분 또는 25~45g/10분의 용융 유량 (MFR, 하기에 정의된 바대로 측정됨)로 사용하는 것이 바람직하다.

그러나 고급 올레핀의 중합체가 사용되는 경우에는, 예를들어 1~20g/10분의 낮은 MFR의 직쇄 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

산화방지 중합체는 디시클로펜타디엔의 페놀 화합물과의 중합체이다. 페놀 화합물은 통상적으로 유리된 2, 4 및 6 위치 중 적어도 하나 바람직하게는 적어도 둘을 갖는다. 페놀 화합물은 페놀 그 자체 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 및 t-부틸과 같은 각각 1~6의 탄소원자의 알킬기 1~3개를 갖는 알킬 페놀일 수 있다. 페놀 화합물이 예를들어 2-t-부틸페놀 및 2-t-부틸-4-메틸페놀로서, 메틸 또는 t-부틸과 같은 2-알킬페놀(4-1차 또는 2차 알킬페놀이 바람직함)의 경우에 2 및 6 위치는 모두 유리된 상태이다. 페놀 화합물은 가장 바람직하게는 페놀, 파라크레졸(또는 시판의 오르토/파라 혼합물) 혼합 메타/파라 크레졸, 또는 파라에틸페놀, 특히 파라크레졸이다. 페놀 화합물은 통상적으로 황함유기가 없다. 중합체는 통상적으로 디시클로펜타디엔(DCPD)단위에 대한 페놀의 몰비가 통상 1.1~2:1, 특히 1.15~1.35:1 인 과량 몰단위의 페놀 화합물을 함유한다. 첨가 중합체인 중합체는 통상적으로 말단 처리된 페놀 단위이며 페놀기를 함유한다. 첨가 중합체인 중합체는 통상적으로 말단 처리된 페놀 단위이며 페놀기를 함유한다. 중합체는 프리델-크라프트 촉매 존재하에 통상 150℃ 미만에서 디시클로펜타디엔에 의해 페놀 화합물을 핵치환 시킴으로써 제조될 수 있다. 통상적으로 중합체에는 디시클로펜타디엔 분자에서 유래한 에틸렌성 불포화가 실제로 없고 비 방향족 불포화가 실제로 없다. 통상적으로 중합체는 실제로 직쇄이고, 10이상의 페놀기 존재때문에 다작용성이다. 중합체는 바람직하게는 3이상의 페놀단위(예. 3~10의 페놀단위)를 갖는 분자를 다량 함유하고, 및/또는 2이상, 특히 2~10의 DCPD 단위를 갖는 분자를 다량 함유한다. 중합체는 바람직하게는 1분자당 2의 페놀 단위를 갖는 중합체 90%이하, 통상적으로 80%이하(예. 20~80%, 특히 30~50%) 및 1분자당 각각 3이상의 페놀 단위를 갖는 고급 중합체 10%이상, 통상적으로는 20%이상(예. 20~80%, 특히 50~70%)을 갖는 중합체의 혼합물이다. 고급 중합체는 3페놀(및 2 디시클로펜타디엔) 단위 및 4 페놀 (및 3 디시클로펜타디엔) 단위 및 5 페놀 (및 4 디시클로펜타디엔) 단위를 각각 DCPD 페놀 화합물 총중량의 20~40중량%, 10~30중량% 및 5~20중량%로 갖는 분자의 혼합물을 함유할 수 있다.

페놀 화합물이 2 및 6 위치가 모두 비치환되고, 중합체 분자가 페놀 단위에 의해 말단처리된 경우에는, 페놀 에에 대해 오르토 위치에 방해기를 사용하여 예를들어, 핵 알킬화 또는 시클로알킬화에 의해 말단 페놀기를 말단 보호하는 것이 바람직하고, 상기 방해기의 예는 t-부틸, t-아밀, 이소프로필, α-메틸시클로헥실, 바람직하게는 t-부틸이다. 상기 산화방지 중합체는 본 명세서에 참고로 기재된 영국 특허 1068995에 기재되어 있다. 이 산화방지제는 상표명 WINGSTAY L (Goodyear 사제)하에 시판 이용 가능하다.

DCPD 중합체의 t-부틸화 유도체, 특히 페놀이 p-크레졸인 것은 바람직하게는 80℃이상 특히 90℃이상(예. 80~110℃ 또는 특히 90~103℃ (예. 95~102℃)의 피이크 용점을 갖고, 70℃이상(예. 70~95℃), 특히 85℃이상(예. 85~95℃)의 개시 용점 및 70~115℃, 특히 85~115℃의 용점 범위를 가지며, 특히 105℃에서는 완전히 용융되지 않는다.

올레핀 중합체와 산화방지 중합체의 반응을 라디칼 개시제 존재하에 수행하여 산화방지제가 폴리올레핀에 용이하게 혼합되도록 한다. 라디칼 개시 반응은 임의의 통상적인 라디칼 개시제, 특히 120℃이상에서 빠른 소고로 유리 라디칼만을 형성시키는 라디칼 개시제를 사용하여 수행될 수 있고, 라디칼 개시제의 예는 유기 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드 또는 아조 화합물(예. 아조비스이소부티로니트릴) 및 광선 (UV 또는 γ 선), 바람직하게는 유기퍼옥시드(예. 디쿠밀퍼옥시드)이며, 1, 3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필벤젠) 또는 히드로퍼옥시드(예. t-부틸히드로퍼옥시드)가 가장 바람직하다. 유기 퍼옥시드의 수준은 바람직하게는 산화방지제 : 퍼옥시드 중량비가 4:1~14:1, 특히 퍼옥시드가 디쿠밀퍼옥시드 경우 6:1~12:1이며, 기타 퍼옥시드의 경우 퍼옥시드의 양은 0.5~10(예. 2.5~10 또는 3.5~6.5 특히 0.5~4.5pph)의 중합체에 비례하는 당량이다.

반응을 용융상, 대표적으로는 용융 믹서 또는 압출기내에서 수행하며, 폴리올레핀과 산화방지제를 용융상중에서 친밀하게 혼합시켜서 산화방지제를 폴리올레핀과 균질하게 혼합한다. 용융 반응에서는, 중합체와 혼합된 약 10~60%(예. 15~50% 및 30~50%)의 산화방지제는 속슬레기내에서 중합체가 아닌 산화방지제에 대한 용매, 특히 시클로헥산으로 추출 불가능한 형태로 혼합될 수 있다. 보유 형태는 중합체상에 그래프트된 산화방지제 이거나 중합체 산화방지제일 수 있으며, 통상적으로는 각 형태를 30~70% 갖는 혼합물이다.

반응이 수행되는 온도는 중합체의 용점에 따라 다르지만, 통상적으로는 150~300℃(예. 160~300℃), 바람직하게는 압출기 및 밴버리 믹서에 대해 160~220℃, 200~260℃ 또는 200~250℃, 특히 230~255℃이다. 용융 반응은 통상적으로 불활성 기류(예. 질소기류)하에서 수행된다.

용융 반응에서의 적당한 회전 속도 및 반응시간, 및 압출 반응에서의 실질적으로 완전 혼합시키는데 사용되는 장치 및 적당한 조건(예. 회전속도 및 반응시간)에 의존하는 적당한 스크루 속도는 당분야에 숙련된 사람에 의해서 용이하게 결정된다. 이러한 경우의 이들 조건은 실제로 완전하지 않아도 반응에서 중요한 부분이다. 반응시간은 1~30분(예. 1~5 또는 5~30분)이며, 회전속도는 10~300회전/분이다.

산화방지제를 폴리올레핀과 혼합하는 조건하에서 폴리에틸렌의 가교는 경합 반응이다. 본 발명의 특징은 폴리에틸렌과 상술된 디시클로펜타디엔페놀 산화방지제를 사용함으로써, 폴리에틸렌의 가교를 폴리에틸렌이 압출과 같은 용융 처리되도록 하여서 수용 가능한 수준으로 감소시킬 수 있다는 것이다. 가교 정도는 혼합 반응후 폴리에틸렌의 용융 유동 지수의 변화 및 겔 형성정도에 의해 나타난다. 폴리에틸렌의 용융 유량이 초기에 클수록 가교 정도가 저조하여 비직쇄 폴리에틸렌이기 보다는 직쇄인 것으로 밝혀져 있다.

따라서, 본 발명에 있어서, 원한다면 예를들어 유리 라디칼에 의해 연속적으로 가교될 수 있으며, 라디칼 개시제 존재하에 용융상중에서 폴리에틸렌, 특히 직쇄 폴리에틸렌을 주성분으로 함유하는 폴리올레핀과 디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화방지제를 반응 시킴으로써 제조될 수 있는 산화적으로 안정한 중합체가 제공된다.

산화방지제는 예를들어, 중합체 중량을 기준으로 0.01~100pph(즉, 100pph는 중합체+산화방지제 총중량의 50중량%임), 바람직하게는, 0.1~100pph 특히 3~60pph 수준의 유효량 이상으로 혼합하여 마스터배치(masterbatch)를 제조한다. 이 마스터배치는 마스터배치에 사용된 올레핀 중합체와 동일하거나 상이할 수 있는 올레핀 중합체 1종 이상을 바람직하게는 상술된 올레핀 중합체의 넓은 정의 범위의 양으로 사용하여 연속적으로 혼합되거나 또는 희석되어서 필요한 산화방지제 농도를 취득할 수 있다. 예를들어, 최종 조형하여 파이프, 필름 또는 성형품을 제조하거나 철사 또는 케이블 또는 직물을 피복시키고자 할때 더 희석시키지 않을 경우, 최종 중합체 조성물중의 산화방지제 농도는 적당하게는 0.01~5pph, 바람직하게는 0.03~3pph이다.

디시클로펜타디엔 페놀 화합물에 혼합된 올레핀 중합체를 함유하는 중합체 조성물은 예를들어, 기타 산화방지제, 정착방지 슬립제, UV 안정화제, 필터 및 발포제와 같은 통상의 첨가제와 혼합할때나 또는 그 이후에 사용될 수 있다. 산화방지제 및/또는 금속 실활제와 같은 기타 페놀 화합물에 있어서, 이 화합물은 DCPD/페놀 중합체를 올레핀 중합체에 혼합하기 전 또는 후에 첨가될 수 있다.

따라서, 원한다면, 디시클로펜타디엔 페놀 생성물의 올레핀 중합체와의 반응은 기타 페놀 화합물 1종 이상, 특히, 산화방지제 및/또는 금속 실활제일 수 있는 방해된 페놀 화합물 존재하에 수행될 수 있다. 상기 방해된 페놀은 통상적으로 페놀기에 대해 오프토티인 알킬기, 특히, 메틸, 에틸 및 t-부틸과 같은 1~8, 특히 4~8의 탄소원자를 갖는 알킬기 1종 이상, 바람직하게는 2종을 갖는다. 페놀 화합물은 기타 비탄화수소 작용기를 함유할 수 없지만, 유리하게는 페놀 화합물은 1종 이상의 옥살아미드 또는 히드라지드기, 임의로 1종 이상의 카르복실레이트기를 함유하며, 특히 2의 페놀 고리를 함유한다. 상기 유형의 바람직한 페놀은 비스(방해된 페놀) 히드라지드, 예를들어, 페놀 고리가 히드라지드의 NH 기에 직접 결합되거나 또는 치환된 프로피온 히드라지드로서 예를들어 메틸렌 또는 에틸렌과 같은 1~4의 탄소원자를 갖는 알킬렌기를 통해 결합될 수 있는 것이다. 바람직한 페놀은 N, N'-비스[3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피온] 히드라지드(예. Ciba Geigy 사제 상표명 IRGANOX MD 1024 하에 시판됨)이다. 페놀 화합물은 디시클로펜타디엔 페놀 중합체 150중량%이하(예. 50~120중량%)의 양으로 사용될 수 있다. 과잉 방해된 페놀은 중합체의 총 산화방지 효능을 증가시킬 수 있으며, 특히, 히드라지드 또는 옥살아미드기를 갖는 치환된 페놀 화합물을 사용하면, 예를들어 전이금속 촉매 잔류물과 같은 금속 또는 예를들어, 철사 또는 케이블의 구리와 같은 금속의 실활제로 작용함으로써 중합체의 산소에 대한 전체 안정성을 증가시킬 수 있다. 그러나, 바람직하게는 과잉 방해된 페놀 화합물이 존재하지 않아서 반응을 디시클로펜타디엔페놀 화합물(그의 알킬 또는 시클로알킬 유도체를 포함함)을 사용하여 수행한다.

또한, DCPD/페놀 중합체를 올레핀 중합체와 혼합하면 특히 10~100pph의 DCPD/페놀 중합체를 함유하는 마스터배치중에 변색된 생성물이 제공되고, 중합체로 마스터배치를 더 희석시킬 때에도, 착색 수준은 각종 용도에 수용가능하다고 밝혀져 있다. 그러나, 혼합된 올레핀 중합체(예. 용융 반응 생성물, 특히, 마스터배치)에 유기주석 카르복실레이트 에스테르, 술피드, 옥시드 또는 티오에테르를 첨가하면 상당한 착색이 일어남을 발견하였다.

또한, 본 발명은 (a) 본 발명의 산화적으로 안정화된 중합체 조성물, 특히 유리 라디칼 개시제 존재하의 용융 반응에 의해 제조 가능한 것과 (b) 유기 주석 카르복실레이트, 술피드, 옥시드 또는 티오에테르인 유기주석 화합물 1종 이상을 함께 함유하는 착색이 저조한 중합체 조성물을 제공한다.

유기주석 화합물은 통상적으로 일반식 $R^1R^2Sn(OOCR^3)_2$ 또는 $R^1R^2Sn(OOCR^4COOR^5)_2$ 또는 $R^1R^2Sn(OOCR^4COO)R^1R^2SnS$, R^1R^2SnO , $R^1R^2Sn(SR^6)_2$ 또는 $R^1R^2Sn(SR^7COOR^8)_2$ 의 디유기주석 화합물이며, 식중, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고 예를들어 1~10의 탄소원자를 갖는 알킬기(예. 메틸, 부틸, 헥실 또는 옥틸), 또는 방향족기, 예를들어, 6~19의 탄소원자를 갖는 방향족 히드로카르빌기(예. 페닐, 톨릴 또는 크실릴), 또는 벤질 또는 2-페닐에틸과 같은 아르알킬 히드로카르빌기 또는 예를들어 5~7의 탄소원자를 갖는 지환족기(예. 시클로헥실)와 같은 7~20의 탄소원자를 갖는 아르알킬기이고, R^3 은 R^1 및 R^2 로써 정의된 범위내에 있는 기이거나 또는 지방족 에틸렌성 불포화 히드로카르빌기일 수 있고, 바람직하게는 6~20의 탄소원자를 갖는 알킬기(예. n-옥틸, 2-에틸헥실 및 운데실) 또는 $OOCR^3$ 기가 스테아레이트 또는 팔미테이트 또는 올레이트기인 기일 수 있으며, R^4 는 예를들어, 1~10의 탄소원자를 갖는 알킬렌(예. 메닐렌, 1, 2-에틸렌, 1,3-프로필렌 1, 4-부틸렌 또는 헥실렌) 또는 예를들어, 2~8의 탄소원자를 갖는 지방족 에틸렌 불포화 히드로카르빌기(예. 식-CH=CH-)와 같은 2가 유기기이고, R^5 는 R^3 에 정의된 바와같

으며, R^6 은 R^1 에 정의된 범위내의 기이고, 동일하거나 바람직하게는 상이하하며, 바람직하게는, 6~20의 탄소원자를 갖는 알킬기(예. 도데실 또는 스테아릴 또는 벤질과 같은 10~20의 탄소원자를 갖는 알킬기) 또는 벤질과 같은 아르알킬기 이고, R^7 은 2가지, 바람직하게는 R^4 에 정의된 알킬렌기이며, R^8 은 R^5 에 정의된 바와 같다. 상기 식중에서, 주석상에 2개의 산소 또는 황 함유기가 있으며, 이 경우, 두 기는 (디부틸 주석 디라우레이트에서와) 동일하거나 또는 (디부틸 모노라우레이트 모노스테아레이트에서와) 상이할 수 있다.

이 유기주석 화합물의 예는 디알킬주석 디카르복실레이트(예. 디부틸 및 디옥틸주석 디라우레이트), 디알킬주석 비스(모노알킬 말레이트 반 에스테르) [예. 디부틸 및 디옥틸주석 비스(모노 2-에틸헥실 말레이트)], 디부틸 및 디옥틸 주석 말레이트, 디부틸 및 디옥틸 주석 비스(도데실메르캅티드) 및 특히 디부틸 및 디옥틸주석 비스 (2-에틸헥실티오글리콜레이트), 및 그의 해당 디메틸 주석 유도체이다. 바람직하게는 디유기주석 화합물을 해당 모노 유기주석 트리스 화합물 및/또는 트리스 유기주석 화합물 소량과 혼합하며(예. 모노 유기주석 트리스(티오글리콜레이트 에스테르) 및/또는 트리스 유기주석 모노 티오글리콜레이트 에스테르와 혼합되는 디유기주석 비스(티오글리콜레이트 에스테르)], 디유기주석 화합물의 양은 유기주석 화합물 총량의 50~100%(예. 60~80% 또는 80~98%)이며 기타 유기주석 화합물 총량의 50 이하(예. 2~20% 또는 20~40%)일 수 있다. 트리스 및/또는 모노 유기주석 화합물의 혼합물은 특히 일반식 $R^1R^2Sn(SR^3COOR^4)_2$ 의 디유기주석 화합물에 중요하다.

유리하게는 총 유기주석 화합물에 대한 DCPD/페놀 중합체의 중량비는 1:0.05~5(예. 1:0.1~1, 특히 1:0.15~0.5) 이다.

착색이 저조한 중합체 조성물중의 상기 유기주석 화합물의 총량은 올레핀 중합체 총중량을 기준으로 통상 10~10,000ppm(예. 50~5000ppm, 100~1000ppm, 특히 150~500ppm)이다. 유기주석 화합물을 본 발명의 산화적으로 안정화된 조성물, 바람직하게는 10~100pph의 DCPD/페놀 중합체를 함유하는 조성물에 가하고, 조성물이 최종 용도로 마스터배치에서 희석될 경우 유리하게는 용융 혼합한다. 용융 혼합은 150~250°C(예. 160~210°C)의 온도에서 뱀버리 믹서 또는 모노 또는 트윈 스크루 압출기와 같은 용융믹서 또는 압출기내에서 자체 공지된 반응으로 수행될 수 있다.

착색이 저조한 중합체 조성물은 용융처리가 가능하며, 성형 또는 압출에 의해 전환되어 파이프, 필름, 성형품 또는 철사, 케이블 또는 직물, 특히 투명 또는 반투명 생성물용 도료를 형성할 수 있다. 통상적으로 착색이 저조한 용융 처리 가능한 중합체 조성물은 물과 접촉시킨 후에도 용융 처리가능한 것이어서, 아래로 늘어진 가수분해 가능한 실리콘 기를 함유하는 습윤 경화성 중합체는 통상적으로 실제로 존재하지 않는다.

본 발명은 올레핀 중합체, 라디칼 개시제 디쿠밀퍼옥시드(DCP)(BDH 사제)(실시에 11 제외) 및 각종 산화방지제를 혼합하고 가열하여 중합체 생성물을 수득하고, 추출 불가능한 산화방지제 함량 및 용융유량(가교축정) 및 어떤 경우에는 겔 함량(가교축정) 및 산소유도시간(산소에 대한 안정성 측정)에 대해 시험하는 하기 실시예를 참조하여 설명된다.

재료

산화방지제 및 DCP를 더 정제하지 않고 공급회사로 부터 입수하는 대로 사용한다. 공급회사명 및 사용된 산화방지제명을 표 A 에 기재한다. 폴리 올레핀은 BP Chemical 사제 상표명 RIGIDEX HD 5502 및 HD 6007 하에 시판되는 것이다. RIGIDEX HD 5502 폴리올레핀은 고밀도 폴리에틸렌이며, 935kg/m³ 밀도의 탄소원자 1000개당 1.3의 지분을 갖는 에틸렌부텐 1 공중합체이고, 분말형태의 경우, 27.0g/10분의 용융유량(MFR, 하기에 기재된 바대로 측정됨)을 갖고, 2.16kg 하중하에 측정하면 MFR 이 0.2g/10분이다. RIGIDEX HD 6007 폴리올레핀은 고밀도 폴리에틸렌이며, 에틸렌부텐 1 공중합체가 960kg/m³ 밀도의 탄소원자 1000개당 0.5 미만의 지분을 가지며, 분말 형태의 경우 MFR 이 39g/10분이고, 2.16kg 하중하에 측정하면 MFR 이 0.7g/10분이다. 에틸렌 공중합체는 모두 필립스 촉매로 제조되고, 중합체 사슬당 약 하나의 비닐기를 함유한다. RIGIDEX HD 5502 및 HD 6007 에 대한 비닐지수(비닐의 2020cm⁻¹에서의 IR 흡수에 대한 910cm⁻¹에서의 IR 흡수의 비율)는 각각 1.31 및 1.37이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(정정) 디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화방지제의 적어도 일부가 시클로헥산으로 추출불가능한 형태임을 특징으로 하는 산화방지제, 유기주석 카르복실레이트, 티오에테르, 옥시드 및 술피드에서 선택된 유기주석 화합물 1종 이상, 및 올레핀 중합체를 함유하는 산화적으로 안정화된 중합체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 라디칼 개시제 존재하에 용융상중에서 상기 올레핀 중합체와 상기 산화방지제를 반응시킴으로써 제조될 수 있음을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 가교가능하며 올레핀 중합체가 다량의 에틸렌을 함유하는 폴리에틸렌임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 폴리에틸렌이 고밀도 폴리에틸렌임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 페놀 화합물이 페놀 또는 모노 메틸 또는 에틸 페놀임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서, 산화 방지제가 말단 페놀단위를 가지며 페놀 히드록실기에 대해 오르토인 t-부틸 방해기로 말단 보호됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서, 산화 방지제가 올레핀 중합체의 01~100pph(parts per hundred)의 양으로 존재함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 산화 방지제가 올레핀 중합체의 3~60pph의 양으로 존재함을 특징으로 하는 마스터배치(masterbatch) 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서, 올레핀 중합체를 더 함유하는 조성물을 혼합시킴을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 10

(삭제)

청구항 11

(정정) 제 1 항에 있어서, 유기 주석 화합물이 디알킬 주석 비스(메르캅토 알킬렌 카르복실레이트 에스테르)를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

(정정) 제 11 항에 있어서, 유기주석 화합물에 대한 디시클로펜타디엔 페놀 중합체의 중량비가 1:0.1~1임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

(정정) 제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 올레핀 중합체 총 중량을 기준으로 유기 주석 화합물 총량 100~1000ppm을 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

(정정) 유기 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드 및 아조 화합물에서 선택된 라디칼 개시제 존재하에, 불활성 대기중의 150 내지 300℃의 반응온도의 용융상중에서 디시클로펜타디엔과 페놀 화합물의 중합체인 산화 방지제와 올레핀 중합체를 반응시킴을 특징으로 하는, 산화방지제 및 올레핀 중합체를 함유하는 산화적으로 안정화된 중합체 조성물의 제조 방법.