

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08K 9/04
C08L 23/02

(45) 공고일자 1986년08월20일
(11) 공고번호 86-001173

(21) 출원번호	특1982-0003841	(65) 공개번호	특1984-0001189
(22) 출원일자	1982년08월26일	(43) 공개일자	1984년03월28일
(30) 우선권주장	295,811 1981년08월27일 미국(US)		
(71) 출원인	유니온 카바이드 코포레이션 에드워드 지. 그리어 미합중국 케벡티커트 06817 덴버리 오울드리지 버리 로오드		

(72) 발명자 프레드 하포드 앵커
미합중국 뉴저지 와렌 타운쉽 헨터스 트레일 3
아놀드 크리스톤 애쉬크래프트 주니어
미합중국 뉴저지 하이스타운 알. 디 1가 박스 : 355
마틴 시우-모 레웅
미합중국 캘리포니아 맨하탄비취 11 스트리트 1247
오오드리 예쿠
미합중국 미조리 브리지톤 마가테홀 10951

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제1188호)

(54) 보강, 충전된 열가소성 중합체 조성물

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

보강, 충전된 열가소성 중합체 조성물

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 충전된 중합체에 있어서의 여러가지 충전제 처리첨가제의 작용효과를 도시한 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 보강 촉진제를 함유하는 충전된, 열가소성 중합체 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

"보강 촉진제"는 충전된 열가소성 중합체와 혼합되는 경우 인장강도와 연성을 모두 개선시키는 화학 물질이다.

광범위한 화학 물질이 과산화물과 같은 유리기 개시제의 존재 또는 부재하의 충전된 중합체에서 충전제 처리제 또는 계면제로 사용되어 왔다. 그러나, 문헌에 기술된 용어는 일반적으로 애매하여 종종 잘못되어 있다. 예를 들어 충전제 입자와 주위의 중합체 매트릭스 사이의 결합력 또는 접착력을 증가시키는 첨가제를 의미하는 "커플링제" 또는 "접착 촉진제"는 종종 무분별하게 사용된다. 보통 접착효과가 있다는 증거는 없으며 특정 첨가제는 단지 충전제분산보조제로서 작용할 수 있으며 때때로 용융상태의 충전된 화합물의 정도를 감소시킴으로써 가공보조제로서 작용할 수 있다. 대부분의 경우 충전된 중합체에 대한 기계적 성질에는 소위 커플링제가 실제로 탈커플링 또는 탈결합 효과를 갖도록 첨가제가 매트릭스를 충전제 입자로부터 용이하게 분리시키는 것도 포함된다.

충전된 중합체에 있어서 충전제 처리첨가제의 여러 작용은 첨부된 도면에 나타나 있는 바와 같이 조성물성질 그래프로부터 더 명확히 알 수 있다. 이 그래프에서 횡좌표 또는 "X"축은 파열점에서의 신장률을 나타내고 종좌표 또는 "Y"축은 충전된 중합체의 최대인장강도를 나타낸다. 이 그래프는 특정한 충전제를 함유하는 특정한 중합체에 대한 충전된 충전제의 상대적 강도와 연성을 나타내지만, 이들 강도 및 연성은 조성물에 첨가된 계면제의 유형에 따라 변화한다. "A"부근의 영역은 어떤 계면제도 첨가하지 않거나 첨가된 계면제가 인장강도 또는 파열점에서의 신장률 증가에는 효과가 없는

경우의 충전된 조성물의 강도와 연성을 나타낸다.

통상적으로 충전제가 약 50중량%범위로 충전된 경우 인장강도와 파열점에서의 신장률은 모두 낮고, 즉 충전된 조성물은 약하며 부서지기 쉽다. 현재 사용되고 있는 어떤 계면제나 충전제 처리제를 사용하면 신장률이 거의 또는 전혀 증가하지 않으면서 인장강도가 증가하기 때문에 물질이 보다 강하게는 되지만 깨어지기 쉽다. 이러한 조성물은 "A" 내지 "B"영역으로 분류되고 엄격히 말하자면 본 발명에서는 소위 커플링제라 할 수 있다. 다른 통상의 첨가제를 사용하면 인장강도가 거의 변동하지 않거나 감소하면서까지도 파열점에서의 신장률이 증가하여 비록 조성물이 더 큰 연성을 갖게 될 수 있지만 여전히 약하며 종종 "치즈모양(cheesy)"으로 특징지어진다. 이러한 조성물은 "A" 내지 "C"영역으로 분류되고 본 발명에서는 탈커플링제로 명명된다. 확실히 충전된 중합체를 강하고 질기게 하는, 즉 인장강도와 연성을 증진시키는 계면제는 단연 상업적으로 가장 인기있는 조성물이다. 이러한 조성물들은 "A" 내지 "D"영역으로 분류된다. 그러나 도면에 나타난 바와 같이 지정된 영역사이에 분명한 경계선이 없기 때문에, 모든 계면제를 보강제, 커플링제, 탈커플링제 또는 비유효제로 분명히 규정할 수는 없다. 이는 강도 또는 파열점에서의 신장률의 알맞은 증가만 나타내는, 즉, 도면의 영역 A에 가까운 조성물 또는 적은 충전제량으로 이루어진 조성물에 특히 뚜렷하다.

가황고무를 카본블랙, 실리카 및 실리케이트 충전제와 함께 용융 배합시키면 기계적 성질이 개선된다는 것은 공지되어 있으며, 그러므로 소위 보강용 충전제를 사용하지 않고 많은 탄성체, 특히 무정형 고무를 상업적으로 이용하는 것은 제한될 수 있다. 경화된 고무에서 충전제 보강반응으로 고무되어 다른 중합체에서 특히 열가소성 물질에서 유사한 효과를 얻기 위하여 많은 시도가 있었다. 이러한 노력은 특별한 충전제/중합체 조성물에 대해서만 많은 세월동안 계속되어야 했으며 제한된 성공을 얻었다. 특히, 폴리올레핀은 폴리올레핀의 비반응성 화학 구조에서 예기할 수 있는 바와 같이 입자상 무기 충전제에 의한 보강에 대하여 현저한 반응성을 나타내지 않는다.

폴리올레핀은 카본블랙으로 보강시키려는 예로부터의 시도로서는 거의 상업적 가치가 없는(단단하고 부서지기 쉬운 조성물이 생성되었다. 그러나, 카본블랙/폴리에틸렌 혼합물 이온 방사선에 의해서 또는 과산화물과 같은 유리기 개시제에 의해 교차결합시킴으로서 강력하고 질긴 열경화성 조성물을 제조할 수 있음이 발견되었다(참조 : E.M.Dannenbergh 등 Journal of Polymer Science 31권 127-153페이지, 1958). 물론 교차결합은 저온가 열가소성 성형법의 사용 용이성, 진공 및 열성형과 같은 이차성형 능력, 스크랩 및 불합격품의 재가공 능력 및 더욱이 본 발명의 상업적 이용을 제한하는 모든 특성과 같은 열가소성 폴리올레핀의 많은 바람직한 특성을 제거한다.

충전된 열가소성 중합체를 보강시키는 제 2의 기술적으로 성공적인 방법이 최근에 개발되었으며 미합중국 특허 제 4,187,201호(Howard, Jr. 1980.2.5.에 특허됨)에 기재되어 있다. 이 기술에 의하면 올레핀 중합체 충전제 표면에서 고착된 후, 중합체는 충전된 폴리올레핀 조성물 중에서 생성된 각 충전제 입자상에 직접적으로 형성되며, 이는 특히 강하고 질기다. 이 방법은 소위 초-고분자량(UHMM)폴리에틸렌 즉, 사출성형, 압출, 용융, 압연 등 같은 통상적인 용융가공이 불가능한 용융물 검성이 높은 폴리에틸렌으로부터 충전된 조성물을 제조하는데 유용하다고 판명되었다. 이 경우에 있어서, 용융 배합에 의한 충전제의 혼입은 불가능하므로 충전제 표면에서의 직접 중합이 유일하게 가능한 방법이다. 이어서 생성된 충전된 UHMM폴리에틸렌 분말은 예를 들면 빌렛 중에서 분말 압축소결과 같은 분말 야금 방법을 사용하고, 이어서 단조, 연마, 선반세공 등에 의해 성형할 수 있다. 이러한 조성물의 특성은 문헌에 기술되어 있다(참조 : E.G. Howard 등, "Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites : A New Dimension in Filled Plastics" 36-38페이지, National Technical Conference of the Society of plastic engineers, 1976, 10). 그러나 원가면에서 볼때 더욱 통상적인 분자량범위의 폴리올레핀에 대하여 이러한 방법(표준플라스틱처리법)을 사용하는 것은 상업적으로 가치가 없다. 그러므로 이러한 방법은 또한 상업적 용도도 제한된다.

상기 두방법과 관련된 충전된 열가소성 물질을 보강시키려는 3번째 시도는 교차결합된 중합체의 충전으로 충전제 입자를 피복시키는데 목적이 있다(참조 : 미합중국 특허 제 3,471,439호, Bixler 등, 1969.10.7). 이 방법은 충전제 입자에 광범위한 불포화 유기화합물을 흡착시킨 다음 유기과산화물, 과탄산염 또는 아조화합물과 같은 유리기 개시제 및 중합체와 함께 처리된 충전제를 용융 배합시킴으로써 시도되었다. 본 발명과 달리, 유리기 개시제를 사용하는 것이 바람직하고 유리기 개시제가 없을때보다 좋은 결과를 가져온다는 것이 미합중국 특허 제 3,471,439호에 기술되어 있다. 또한, 각각의 충전제 처리제의 가능한 커플링 또는 탈커플링 효과의 성질에 관하여는 거의 탁월성이 없다. 이어서 이 방법은 충전제 입자상에서 직접 중합에 의한 동일 반응계내 충전제 피복방법으로 대체된다(참조 : 미합중국 특허 제 3,519,593호, Bolger 1970. 7. 7특허됨, 및 R.W.Hausslein과 G.J.Fallik의 Applied Polymer Symposia No. 11, 119-134페이지, 1969). 이러한 시도들의 어떤 것도 상업적으로 성공하지 못했다. 이와 유사하게 미합중국 특허 제 3,956,230호(Gaylord)에도 "하이드록실함유 충전제"를 함유하는 폴리올레핀에 대한 커플링제계로서 과산화물 유리기개시제에 대하여 무수 말레산의 사용이 기술되어 있다. 생성된 조성물의 특징이 선택된 첨가제의 사용으로 발생한 가능한 커플링 또는 탈커플링 효과에 의하여 완전히 나타나는 것은 아니다. 어떤 처리된 충전제 조성물의 연성, 즉 파열점에서의 신장율, 및 충격에 대한 개선을 나타내지만, 인장강도의 개선은 전혀 나타내지 않거나 인장강도의 실질적인 감소를 나타낸다. 다른 경우에는 반대현상이 발생하며 실시예 2, 6, 16, 17 및 29와 같이 드문 경우에만 연성 및 강도가 모두 증가된다.

상기의 방법은 카올린으로 충전된 폴리에틸렌에 대해 더욱 연구되었다(참조 : D.G. Hawthorne 와 D.H. Solomon의 "Reinforcement of Polyethylene by Surface-Modified kaolins" Journal of Macromolecular Science : Part A. Chemistry 제 8권(3), 659-671페이지, 1974). 이 문헌에서는 여러가지의 표면 처리제를 함유하는 20-40중량%의 고령토(kaolin)충전제를 함유하고 미합중국 특허 제 3,471,439호(Bixler 등)의 약간의 표면처리제를 함유하는 여러종류의 폴리에틸렌 조성물의 성질을 기술하고 있다. 또한 이러한 중합체 감쇄화된 충전제에 더욱 알맞는 방법을 개발하기 위한 시도가 있었다. 이들 결과자료는 비반응성, 즉 "포화된"피복물로 비처리 또는 처리된 고령토에 비하여 처리된 고령토의 경우에는 조성물 인장강도, 즉 "파열응력(breaking stress)"이 현저히 증가되지 않음을

나타낸다. 또한 40중량%의 충전제 부하에서는 2-메틸-5-비닐-피리딘 및 디에틸 글리콜 디아크릴레이트의 혼합물과 함께 과산화 개시된 전처리제를 함유한 하나의 시료만이 파열점에서 신장율이 13내지 24%로 현저히 증가됨을 나타낸다.

최근의 일본국 특허에서는 탄산칼슘 충전된 폴리프로필렌 및 고밀도 폴리에틸렌 중에서, 및 탈크 충전된 폴리프로필렌 중에서 유리기 개시제와 함께 트리아크릴로일 헥사하이드로-2급-트리아진을 사용하는 것에 대해 기술하고 있다(참조 : Japan kokai; 55-110, 138, Tanaka 등, 1980.8.25). 소량의 1,2-폴리부타디엔을 두 실험에 사용한다. 이 방법에서는, 충전제를 불포화 화합물과 아조-비스-이소부티로 니프릴과 같은 유리기 개시제와의 혼합물로 먼저 처리하고 가열한 다음, 바람직하게는 디쿠일퍼옥사이드와 같은 개시제를 추가로 첨가하여, 중합체와 함께 용융 배합시킨다. 사출 성형 시료는 통상적으로 충격강도를 현저히 증가시키고 인장강도는 약간 내지 적절히 증가시킨다. 유리기 개시제를 첨가하지 않은 경우에 대하여는 언급되지 않았다.

충전된 열가소성 물질에 과산화물 개시된 커플링제를 사용하면 단점이 많다. 주요 단점은 안정도의 문제이다. 예를 들어 중합성 모노머 및 유리기 개시제로 충전제를 전처리함으로써 가열중에 전 중합되거나, 촉진제와 중합체를 배합할 경우 표면처리제가 비효과적으로 되게 할 수 있다. 소위 완전 혼합에 대한 만족스러운 조건이 이루어질지라도, 즉 충전제 처리화학물질이 용융배합시 충전제 및 수지화합물 중에 직접 분산될 수 있을 경우, 생성된 화합물을 종종 가공중에 매우 일정치 않은 유동학적 성질 및 성형 또는 압출후 매우 일정치 않은 기계적 성질을 나타낸다. 재생하기 어려우므로 과산화물 개시된 커플링제는 상업적으로 이용하기 어렵다. 또한 유기 과산화물의 분해 생성물은 본 발명의 과산화물 경화된 폴리올레핀 생성물로부터 공지된 것과 유사한 특이한 바람직하지 않은 냄새를 최종생성물에 유발시킨다. 결국 과산화물 첨가제를 사용하면 충전된 폴리올레핀 화합물을 제조할 경우 제조원가가 높아지고 처리과정이 복잡해진다.

현재에는 유기 실란이 커플링제로서 가장 널리 사용되고 있다. 이런 커플링제는 유리섬유용 표면처리제로서 광범위하게 사용되며 이때 이 커플링제는 여러가지의 중합체 매트릭스에 대한 섬유와의 접착력을 개선시키고 조성물이 물에 노출될 경우 장점을 그대로 보유하게 함으로써 처리 및 가공시에 물로 인한 부식 및 기계적 손상으로부터 유리섬유를 보호하는 것과 같은 여러가지의 작용을 한다. 열가소성 및 열경화성 중합체에 있어서 선행기술의 실란 처리된 무기 충전제가 기술되어 있다(참조 ; 1979년 2월 유니온카바이드사에서 출간한 F-43598A "Silane Coupling agents in Mineral-Filled Composites"). 오늘날까지 무기-충전된, 비-교차결합된 폴리올레핀에서 실란의 주요한 상업적 용도는 물 노출후에 뛰어난 전기 절연성을 그대로 유지하는 것이다. 폴리올레핀에서 대부분의 실란의 보강 촉진 효과는 대부분의 무기 충전제에 대해 비교적 적절하다. 고원가의 실란은 또한 저원가의 무기 충전제와 함께 사용될 경우, 가치가 감소된다.

폴리올레핀에서 탄크와 탄산칼슘용 표면 처리제로서 유기 티탄산염의 사용이 기술되어 있다(참조 : C.D. Han 등, Polymer Engineering and Science, 제 18권 No.11, 849-854페이지, 1978). 티탄산염은 가공보조제로서 작용하고 조성물의 파괴점에서의 신장률과 질감을 증가시킨다고 알려져 있다. 그러나 최선의 경우 인장강도는 약간만 증가하고 대부분의 경우에는 실제로 감소한다. 그러므로 대부분의 티탄산염을 커플링제로 보는 것은 잘못이며 발명된 티탄산염 화합물은 본 발명에서 보강촉진제로서 언급한 부류에는 속하지 않는다.

스테아르산 같은 지방산, 아연 또는 칼슘 스테아레이트 같은 지방산염, 여러가지의 세제, 오일 및 왁스같은 다른 물질은 통상 폴리올레핀에서 무기 충전제에 대한 배합성분 또는 전처리로서 사용한다. 일반적으로 이들 물질의 효과는 충전제 분산 및 처리를 용이하게 하고, 종종 파열점에서의 신장율 및 때로는 질감을 증대시키는 상기의 티탄산염의 효과와 유사하다. 그러나 이들 물질들은 첨가제가 없이 충전된 중합체에 비하여 조성물의 강도를 개선시키지 못하며 인장특성까지도 감소시킨다. 선행기술의 "소수성"첨가제가 최근에 검토되었다. (참조; D.E. Cope의 No.24-E "Hydrophobic Filler Wetting - a New Technique for Improved Composite Performance and Production" 1979 Annual Technical Conference of the Reinforced Plastics/Composites Institute of the Society of the Plastics Industry). 최근에 개발된 또 하나의 대표적 유기충전제 처리 첨가제가 기술되어 있다(참조; Souza 등의 "Low-Cost Highly Filled Impact Resistance Thermoplastic Composites" 1979 Annual Technical Conference of the Society of Plastic Engineers, 492-496페이지). 여기에서는 충전제 처리 첨가제의 농도가 증가할때 탄산칼슘 충전된 폴리올레핀의 인장강도는 급속히 감소한다고 밝히고 있다. 그러므로 이러한 형태의 충전제 처리 첨가제는 또한 본 발명에서 정의한 바와 같은 보강촉진제가 아니다.

어떤 유기화합물은 특별한 충전제 폴리올레핀 조성물에서 효과적인 커플링제이다. 예를 들면, 2,6-디메틸올 4-알킬 페놀은 충분한 커플링제를 가하여 충전제 표면에 한분자의 두께로 덮힐 때까지 크리소타일석면/폴리올레핀 조성물의 인장강도를 현저히 증가시킨다(참조; F.H. Ancker 등의 Plastic Engineering 32-36페이지의 "A Coated Asbestos With better Coupling" 1974.7) 그러나 이러한 유기 화합물은 운석면의 수화석 표면에 차라리 특유하며 통상적으로 입자상 무기 충전제의 주요 특성을 개선시키지 못한다.

아크릴산과 같은 어떤 유기 화합물들은 알루미늄 3수화물 및 탄산칼슘 충전된 폴리에틸렌과 같은 분리된 충전제/폴리올레핀 조성물에서 약간의 보강촉진 효과를 나타낸다. 그러나 아크릴산은 충전제 전처리제로서 또는 고온용융 배합시 필수적인 혼합물 첨가제로서 사용될 때 높은 증기압을 가지고 매우 유독하며, 그러므로 이는 상업적으로 널리 사용되지 않았다.

클로로파라핀은 운모-충전된 폴리프로필렌에 있어서 효과적인 커플링제이다(참조; S.Newman과 F.J. "Meyer Mica Composites of Improved Stength" Polymer Composites, Volume 1, pages 97-43, 1980.9). 이 클로로-파라핀은 본 발명에 의한 틀림없는 커플링제이지만, 이는 인장강도 및 충격강도를 동시에 개선시키지 못하기 때문에 보강촉진제가 아니다. 이는 저자가 상기 문헌 41페이지에서 분명히 인정한 바이며, 다음과 같이 분명히 기술되어 있다. "커플링제에 대하여 이조드(Izod)충격치로 측정된 충격작용은 통상적으로 낮으며 커플링제 중에서 발생한 감소된 긴장력 및 매트릭스의 연성 감소

에 의해 지배되는 것으로 보인다.

간단히 말하면, 본 발명에 대한 선행기술에 있어서는, 소위 대부분의 충전된 열가소성 중합체용 커플링제는 본 발명에 의한 보강촉진제가 아니며, 즉 충전된 중합체의 강도 및 연성(신장율 및 질감)을 동시에 개선시키지 못한다. 예를 들면 어떤 보강촉진 작용이 발생될 경우, 커플링제는 사용시 원가가 높거나, 비능률적이거나 유독한 특정한 물질 또는 방법의 사용으로 인하여 제한되며; 충전제-중합체계의 선택에 따라 제한되며; 안정도, 냄새발생등과 관련된 유리기 생성첨가제를 동시에 사용할 것을 필요로 하거나; 상업적 용도를 엄격히 제한하는 가치를 떨어뜨리는 여러가지의 특성을 갖는다.

본 발명은 유리기 개시제 또는 그의 잔기를 거의 함유하지 않는 중합체 조성물과 그의 제조방법에 관한 것이며, 이 중합체 조성물은 열가소성 중합체와 무기충전제를 함유하고 충전된 열가소성 중합체의 강도와 연성을 증가시키는 보강 촉진제를 함유한다. 보강 촉진제는 2개 이상의 반응성인 올레핀성 이중결합을 갖고 있으며, 다음 식으로 정의되는 0보다 큰 촉진제 지수 P를 가짐을 특징으로 한다.

$$P = n(n-1) Q(e+2)(1-2 R_f^0)^{-2.5}$$

상기식에서 n은 화합물 중의 올레핀성 2중결합의 수이고, Q와 e는 각각 화합물중의 하나이상의 올레핀성 이중결합의 알프레이-프라이스(Alfrey Price)공명 및 극성 매개변수이고, R_f^0 는 용출액으로서 크실렌과 표준품으로서 디-n-부틸 푸마레이트를 사용하여 중성실리카겔 상에서 박층 크로마토그래피하여 측정된 촉진제의 상대적 용동비이다.

열가소성 중합체

본 발명은 어떤 보강촉진제의 첨가에 의하여 강도와 연성이 개선된 충전된 열가소성 중합체에 관한 것이다.

본 발명의 보강 촉진제와 반응성인 바람직한 열가소성 중합체는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, 네오헥센 및 4-메틸펜렌의 중합체 및 공중합체와 같이 폴리알켄으로 이루어진 통상적으로 고체의 탄화수소 중합체이다. 또한 이러한 중합체들은 예를 들면, 노르보르나디엔과 같은 디엔모노머와 공중합 또는 3원공중합시킴으로서 경화 또는 교차-결합시킬 수 있는 잔류의 불포화 결합을 함유할 수 있다. 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 같은 호모중합체 및 공중합체 뿐 아니라 부타디엔 및 이소프렌과 스티렌과의 공중합체로 탄화수소 중합체에 포함된다. 본 발명의 보강촉진제와 반응성인 또 하나의 바람직한 열가소성 중합체의 그룹으로는 비닐 아세테이트 및 에틸아크릴레이트 등과 같은 적절한 양이 만(18중량%)의 극성 코모노머를 함유하는 탄화수소 중합체의 그룹이 있다. 또한 반응성 열가소성 중합체중에는 폴리비닐 클로라이드와 비닐아세테이트와의 공중합체를 포함하여 폴리아미드 및 폴리비닐클로라이드가 포함된다.

상업적으로 유용한 통상적으로 고체인 HDPE(고밀도 폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), EPR 및 EPDM(에틸렌/프로필렌고무)의 등급, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔 및 폴리부타디엔스티렌 중합체는 특히 바람직하다.

가장 바람직한 열가소성 중합체는 밀도가 약 0.94 내지 0.96이고 용융지수가 약 0.01 내지 약 20, 바람직하게는 0.05 내지 10인 고밀도 폴리에틸렌이다.

충전제

본 발명의 조성물로 사용할 수 있는 무기 충전제는 천연 또는 합성의 무기 물질이다. 충전제는 미립자, 소판, 섬유질 또는 가스 섬유질 수 있으며, 모양이 규칙적 또는 불규칙적일 수 있고 무정형 또는 결정형일 수 있다. 이러한 대부분의 충전제는 통상적으로 본 발명의 바람직한 중합체중에서 사용될 경우 "불확실성"이다. 즉 이런 충전제가 통상적으로 탄성(률)을 증가시키고, 종종 플라스틱 조성물의 용적비용을 감소시킬지라도 강도 및 연성과 같은 다른 성질의 종종 심하게 악영향을 받는다는 점에서 보강작용이 없다. 본 발명의 보강촉진제는 특히 이러한 조성물의 강도와 연성을 개선시킴으로서 부영향을 상쇄해 준다.

천연 규산염의 예로는 중국점토(china clay)로 알려진 카올리나이트(kaolinite)가 있는데, 이는 천연의("물을 포함한")형태 또는 탈수된 ("하소된")형태로 사용할 수 있다. 다른 통상의 점토광물의 예로는 장석, 네펠렌, 몬트몰릴로나이트, 벤토나이트 및 애타필라이트가 있다. 다른 전형적인 천연 규산염에는 탈크운모, 규회석 및 석면 등이 있다. 여러가지의 합성 규산염은 침전된 규산칼슘 및 알루미늄과 같이 통상적으로 탄성체내에서 충전제로 사용된다. 천연 및 합성지올라이트와 같은 특별한 규산염은 때로는 기계적 성질이 중요시되는 중합체-결합된 조성물에 사용된다. 발포된 규산염의 예로는 진주암과 미미큘라이트(mermiculite)가 있다. 실리카 충전제의 예로는 발열성 또는 발연성 실리카, 침전된 또는 수화된 실리카, 유리질 또는 용융된 실리카, 및 석영, 노베쿨라이트, 트리폴리 및 규조토와 같은 여러가지의 천연실리카 충전제가 있다. 탄산염 무기 충전제의 예로는 분쇄될 수 있거나 침전("합성")형태로 제공될 수 있는 천연의 방해석, 백운석 및 석회석 생물물(탄산칼슘 및 탄산마그네슘)등이 있다. 금속산화물과 수산화물의 예로는 알루미늄, 기브사이트, 침전된 알루미늄 산수산화물, 수산화마그네슘, 산화망간, 이산화티타늄, 여러 종류의 산화철 및 수산화철, 산화아연 및 산화지르코늄 등이 있다.

세라믹 충전제의 예로는 바륨티타네이트, 바륨페라이트 및 네오디늄 티타네이트 등이 있다. 황산염 충전제의 예로는 중정석 및 석고 등이 있다. 다른 충전제의 예로는 유리로부터 제조한 섬유, 현무암 및 용광로 슬래크와 같은 용융된 유리 등이 있다. 충전제의 평균 입자 크기는 통상 100μ 이하이고 바람직하게는 30μ 미만이다.

보강촉진제

본 발명의 보강촉진제는 2개 이상의 반응성인 올레핀성 이중결합을 가지며, 또한 다음식(A)로 정의되는 양(positive)의 촉진제 지수 P를 가짐을 특징으로 하는 화합물이다 :

$$P = n(n-1) Q(e+2)(1-2 \frac{R_f^\circ}{e}) - 2.5(A)$$

상기식에서 n은 촉진제내의 올레핀성결합의 수이고, Q와 e는 각각 촉진제내의 하나 이상의 올레핀성

이중결합의 공명과 극성에 관한 알프레이-프라이스(Alfrey price)매개변수를 나타내고, R_f° 는 용출액으로서 크실렌을 그리고 표준품으로서 디-n-부틸 푸마레이트를 사용하여 중성실리카겔상에서 박층크로마토그래피하여 측정된 촉진제의 유동비이다. 식(A)에서, 촉진제 지수 P는 0보다 큰 값을 갖고, 바람직하게는 2.0보다 크며 가장 바람직하게는 20보다 크다. 촉진제 지수 식은 본 발명에서 사용한 종류의 보강촉진제의 특별한 역할에 기여하는 4개의 주요 매개변수들 사이의 복합관계를 나타낸다.

촉진제 지수를 결정하는 식(A)의 4개 매개변수 중에서, n은 보강촉진제의 구조중의 반응성인 올레핀성 2중결합의 수이다. "반응성"이란 말은 양성의 보강촉진제 지수를 제공하는 식(A)를 만족하는 Q와 e값을 나타내는 2중결합을 의미한다. n은 3이상의 것이 바람직하지만, 다른 매개변수들이 특히 바람직한 특별한 경우에는 n은 2정도로 낮을 수도 있다. 식(A)는 모든 인자들이 동일하면서 n이 적어도 2일때 n과 함께 보강작용이 강하게 변하는 실험결과를 나타낸다. n항의 형태는 국부 망상구조, 즉 다음 메카니즘 부문에 기술된 바와 같은 충전제 입자의 표면에 형성된 결합 중합체의 중요성을 나타낸다.

식(A)에서 다음 2개의 매개변수, Q와 e는 각각 공중합에서 사용된 단량체에 대한 공명과 극성효과를 특징지우는데 보통 사용한다. Q와 e의 개념은 문헌중에 상세히 기술되어 있다(참조 : T. Alfrey, Jr. and L.J. Young, Copolymerization, Chapter 2, pages 67 내지 87, 1964). 단량체에 대한 광범위한 Q와 e값의 도표가 문헌에 기술되어 있다(참조 : L.J. Young, Polymer Handbook 2판 II-387 내지 II-404페이지, J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience, New York 1975). 식(A)로 정의된 화합물은 일반적으로 이러한 표에는 나타나 있지 않지만, 보유 보강촉진제에 대한 Q와 e값은 매우 유사한 올레핀성 2중결합 구조를 갖는 단량체의 값으로부터 예측할 수 있다. 매우 유사한 구조에 대하여 Q와 e값이 수록되지 않았을 경우, 이값은 브랜드럽(Brandrup) 및 임머갣트(Immergut) 핸드북에서 설명한 방법과 여기에서 인용한 참고 문헌을 사용하여 실험적으로 결정할 수 있다. 식(A)에서의 Q와 e는 Q값은 바람직하게는 높아야 되며, 가장 바람직하게는 0.4보다 크거나 같아야 하고, 통상적으로 양(positive)의 e값이 바람직하며, 적어도 1.0의 값이 가장 바람직하다는 결과를 반영해준다.

식(A)에서 상대적 유동비의 마지막 매개변수 R_f° 는 높은 극성 무기물의 표면에 보유 보강촉진제의 흡착도의 측정치이다. 유기화합물과 고체표면 사이의 많은 상호작용은 매우 특이하며, 이때 어떤 무기물은 화학결합을 할 수 있는 반면 다른 무기물은 쌍극자 쌍극자 상호작용으로 흡착될 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 흡착도를 편의상 용출액으로서 크실렌과 표준품으로서 디-n-부틸 푸마레이트를 사용하여 중성실리카겔상에서 박층 크로마토 그래피하여 측정된 촉진제의 상대적 유동비로서 표시한다. 실리카겔은 탄화수소 중합체(크실렌)에 있어서 편리한 대표적인 충전제 (실리카)이다. 크실렌은 극성 화합물에 대하여 보다 나은 용매이며 크로마토그래피 흡착도 실험을 수행하기 위하여

이 화합물을 용해시켜야 하므로 크실렌은 단순한 지방족 탄화수소에 대하여 바람직하다. R_f° 는 충전제 입자에 근접한 중합체층에서 필요한 형태학적 변화가 효과적으로 일어나도록 충전제 표면에 보유 보강촉진제 분자가 충분히 흡착되는 것을 보증한다. 크로마토 그래피적 흡착 매개변수로 사용

되는 상대적 유동비 R_f° 통상의 박층크로마토 그래피 시험에 있어서 용매의 상승에 대한 용해된 화합물의 상승비로 표시하며 화합물의 흡착도가 클수록 유동비율이 낮아진다.

식(A)에서 사용한 R_f° 매개변수는 표준 화합물의 유동비 R_{fs} 에 대한 시험화합물의 유동비 R_f 의 비이며, 다음과 같이 표시된다.

$$R_f^\circ = \frac{R_f}{R_{fs}} \quad (B)$$

본 발명의 목적으로 선택된 표준품은 디-n-부틸 푸마레이트이다. 크로마토그래피 기술 및 개념의 배경이 문헌에 기술되어 있다(참조 : 1968년 뉴욕 Marcel Dekker 사이에서 출간된 L.R. Synder 저 Principles of Adsorption Chromatography).

유리판위에 입자물질 피복물을 이용하는 박층판 기술은 문헌에 기술되어 있다(참조 : 1951년 3월 출간된 J.G. Kirchner, J.N. Miller 및 G.J. Keller 저, Analytical Chemistry 23권, 420-425페이지).

식(A)에서의 R_f° 는 효과적인 보강촉진제의 흡착도가 상술한 조건하에서 디-n-부틸푸마레이트의 흡착도보다 상당히 커야만 한다는 것을 요구한다. P는 양수이어야 하므로 R_f° 는 0.5미만이어야

한다. 그러므로 식(A)에서 R_f° 는 가능한한 작은수치, 바람직하게는 0.05미만, 가장 바람직하게는 0.01이하이어야 한다. 보강촉진제가 주어진 충전된 중합체 조성물중의 충전제 표면과 특정한 또는 화학적인 접착작용을 갖는것이 종종 바람직하지만 중요한 것은 아니다.

식(A)는 네개의 주요 매개변수 n, Q, e 및 R_f° 가 동시에 일정한 값의 범위에 있어야 하고 하나 또는 그 이상의 다른 매개변수들이 특별히 바람직한 값이기만 한다면 하나 또는 그 이상의 다른 매개변수들의 조건에 있어서 다소의 완화가 허용될 수 있음을 나타내준다.

다음표는 식(A)를 만족시키는 여러가지 화학물질(표 I 화학물질), 식(A)를 만족시키지 않는 올레핀성 이중결합을 함유하는 다른 화학물질(표 II 화학물질) 또는 반응성 이중결합을 함유하지 않는 화학물질에 대한 4개의 주요 매개변수 값을 표시하며, 이들 화학물질중 어떤 것은 무기-충전된 중합체중에서 분산 및 가공보조제로서 사용되고 있는 선행기술에서 발견된다(표III 화학물질). 후자의 화학물질은 통상적으로 윤활제와 그들의 흡착도에 따라 가소제의 범주에 든다.

표 I

화 학 물 질	명 칭	탄소- 중결합 n	공 명 Q	π 성 e	상대적 유동비 R_f°	충전제 P
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	TTA	3	0.4	1.0	0.12	3.0
펜타에리트리올 트리아크릴레이트	PETA	3	0.4	1.0	0.05	4.0
폴리카프로락톤 트리아크릴레이트	PCLTA	3	0.4	1.0	0.01	4.6
m-페닐렌 비스 말레이미드	PBM	2	3.0	1.6	0.06	16.5
디펜티에리트리올 펜타아크릴레이트	DPEPA	5	0.4	1.0	0.04	19.6
멜라멘 트리아크릴레이트	MTA	3	1.3	1.2	0.02	21.5
에폭시와 아마유/아크릴레이트	ELA	5	0.4	1.0	0.01	21.0
트리아크릴로일 헥사하이드로-2급-트리아진	TAHT	3	1.3	1.2	0.01	22.0
메틸렌-아닐린 올리고머의 말레이산 유도체*	MADMA	3	1.2	1.5	0.01	22.2
브라메틸올 프로판 트리아크릴레이트	TTM	3	1.2	1.5	0.01	22.2
트리아크릴로일 헥사하이드로-2급-트리아진	TMHT	3	1.5	1.2	0.01	25.7
N, N-테트리아크릴로일 1,6-디아미노피리딘	TADAP	4	1.3	1.2	0.01	46.4

표 II

화 학 물 질	명 칭	탄소- 탄소이 중결합 n	공 병 Q	구 성 e	상대적 유동비 R _f	촉진제 지 수 p
디에틸헥사글리콜 디아크릴레이트	DGDA	2	0.4	1.0	0.01	-0.1
에스테르 디올 2,4-디아크릴레이트	EDDA	2	0.4	1.0	0.03	-0.2
1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트	BGDA	2	0.4	1.0	0.21	-1.1
디에틸헥사글리콜 디메타크릴레이트	DGDMA	2	0.7	0.4	0.31	-1.2
1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트	BGDM	2	0.7	0.4	0.35	1.5
트리일린 시아누레이트	TAC	3	0.02	-1.0	0.01	-2.4
트리아릴-2글-트리아진-2,4,6- (1H,3H,5H) 트리아진	TATZTO	3	0.02	-1.0	0.01	-2.4
트리아릴 텔리노에이트	TAM	3	0.02	-1.0	0.01	-2.4
글리세롤 모노아크릴레이트	GMA	1	0.4	1.0	0.01	-2.5
아미노산	ABA	1	2.4	-1.2	0.02	-2.5
무수 말레인산	MAH	1	0.2	2.2	0.02	-2.5
이크릴아미드	AAM	1	1.3	1.2	0.03	-2.5
올레산	OA	1	0.01	-1.5	0.06	-2.5
소르브산	SA	1	2.0	-1.0	0.06	-2.5
하이드록시 페틸 노르보르넨	HMNB	1	0.01	-1.0	0.29	-2.5
디-n-부틸 말리네이트	DNBM	1	1.2	1.5	0.43	-2.5
리날롤	LLO	2	0.01	0.6	0.49	-2.5
디-n-부틸 푸마레이트	DNBG	1	1.2	1.5	1.00	-2.5
디사이클로헥산다디에	DCPD	2	0.02	-0.5	2.80	-2.8
소쿠알렌	SQ	6	0.01	-1.6	2.70	-3.0

표 III

화 학 물 질	명 칭	탄소- 탄소이 중결합 n	공 병 Q	구 성 e	상대적 유동비 R _f	촉진제 지 수 p
폴리에틸렌글리콜	PEG	0	0	0	0.005	-2.5
n-프로필산 포스페이트	PAP	0	0	0	0.02	-2.5
이소프로필 트리-이소스테아릴 티타네이트	ITIT	0	0	0	0.02	-2.5
2-에틸 헥산 포스페이트	EHP	0	0	0	0.03	-2.5
스테아르산	STA	0	0	0	0.06	-2.5
폴리디메틸 실록산	PDMS	0	0	0	0.24	-2.5
펜타데센	PD	0	0	0	0.63	-2.5
스테아릴 아세티이트	STAC	0	0	0	1.40	-2.5
파라핀유	PO	0	0	0	2.80	-2.5
트리아렌올 프로판 트리프로피오네이트	TTP	0	0	0	6.14	-2.5
이소스테아르산	ISTA	0	0	0	0.06	-2.5
칼슘스테아레이트	CSTA	0	0	0	6.00	-2.5

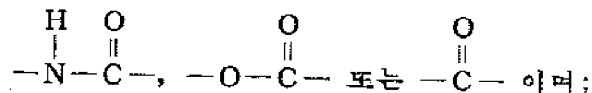
표 I에 기재된 반응성 화합물질은 후술하는 실시예에서 증명되는 바와 같이 표II에 기재된 화합물 및 표III에 기재된 비반응성 계면제보다 월등히 우수하다. 표I의 화합물질은 식(A)를 만족하는 보강 촉진제이며, 이는 과산화물이나 다른 유리기 개시제를 첨가할 필요가 없고, 현재 사용되고 있는 계면제보다 더욱 원가효율이 높다.

어떤 경우에는 다음의 실시예 12에 예시된 바와 같이 어떤 보강 촉진제를 충전제 표면상에서 직접 합성하는 것이 가능하거나 바람직하다. 그러므로 본 발명의 목적은 비록 개개의 반응물이 식(A)의 조건을 만족시키지 못할지라도 보강촉진제가 충전제 표면에서 실질적으로 생성될때 이러한 화합물들에 보강촉진제를 적용시키려는 것이다.

바람직한 보강촉진제에는 다음 일반식(C)을 갖는 화합물이 포함된다 :

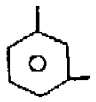
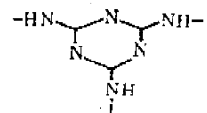
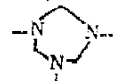
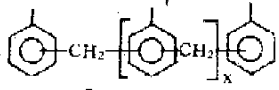
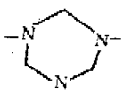
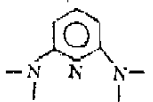


상기식에서, R^1 은 올레핀성 또는 아세틸렌성 불포화가 없는, 원자가가 n 인 유기그룹이고; R^2 , R^3 , 및 R^4 는 수소, 카르복시, 또는 올레핀성 또는 아세틸렌성 불포화가 없는 1가의 유기그룹이고; X 는



m 은 0 또는 1이고; n 은 2이상, 바람직하게는 3내지 5이다. m 이 0일때, R^1 은 전자흡인성이며, 올레핀성 이중결합과 공액된 이중 또는 3중결합을 갖는 것이 바람직하다. m 이 1일때, X 는 올레핀성 이중결합에 전자흡인성을 제공하는, 유사한 공액 이중 또는 삼중결합 구조를 갖는 것이 바람직하다. R^1 으로 표시된 그룹의 예로는 2급-트리아진 및 디아미노 피리딘과 같이 탄소, 수소 및 질소로 이루어지며 유리원자가 질소상에 있는 헤테로사이클릭 그룹; 알킬렌, 페닐렌, 또는 아크릴 및 말레아민과 지방족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 폴리올과의 축합생성물과 같이 폴리하이드록시 알칸으로부터 하이드록실 그룹을 제거함으로써 유도한 그룹과 같은 다가의 탄화수소 그룹; 또는 지방족, 방향족 및 헤테로사이클릭폴리-아민의 아크릴아미드, 말레이미드 및 말레아민등이 있다. 특히 바람직한 보강촉진제 화합물은 표 I에 기재된 화합물인데 그중 약간은 다음 표 IV중의 구조식과 동일하다 :

표 IV

명칭	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
TTA	1	3	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ -	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
PEETA	1	3	$-(CH_2)_3C-CH_2OH$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
PBM	1	2		H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
DPEPA	1	5	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ HO-CH_2-C-CH_2-O-CH_2-C-CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
MTA	1	3		H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
TAHT	1	3		H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -C- \end{array}$
MADMA	1	2+X		H	H	COOH	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -N-C- \end{array}$
TTM	1	3	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ -	H	H	COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -O-C- \end{array}$
TMHT	1	3		CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -C- \end{array}$
TADAP	1	4		H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -C- \end{array}$

가장 바람직한 화합물은 ELA, TAHT, MTA 및 TADAP이다.

본 발명의 보강 충전된 열가소성 중합체에서 3성분의 비율은 보강촉진제 약 0.1내지 5.0중량%, 바람직하게는 약 0.5내지 2.0중량%, 무기충전제 약 10내지 90중량%, 바람직하게는 약 10내지 60중량%, 및 열가소성 중합체 약 10내지 90중량%, 바람직하게는 40내지 90중량%이다. 이러한 백분율은 조성물질의 촉진제, 충전제 및 중합체의 총량을 기준으로 한 것이다.

보조제

본 발명의 조성물로 사용할 수 있는 보조제는 경화제; 난연제; 발포제; 발포계에 대한 성핵제; 윤활제; UV안정제; 염료 및 착색제; 전압안정제; 금속 불활성제; 및 통상의 커플링제들을 포함한다.

이러한 보조제는 생성된 조성물중에서 의도된 효과를 나타낼 수 있는 양으로 사용한다. 보조제의 총량은 보강 충전된 열가소성 조성물의 총중량을 기준으로 하여 통상 0내지 약 60중량%의 범위일 수 있다. 보조제가 보강 충전제의 작용을 방해할 수 있는 화합물이라면 보강 충전된 열가소성 조성물이 생성된 후에 보조제를 첨가해야 한다. 만일 보강 충전제의 작용을 방해하는 뚜렷한 상호 작용이 없다면 선행 기술의 방법을 기준으로하여 언제든지 보조제를 가할 수 있다.

유리기 개시제의 부재

유리기 억제제나 보강충진제의 효과를 억제하는 유사한 형태의 화합물질이 존재하는 문제를 해결하기 위해서, 조성물중에는 이러한 화합물질이 존재함으로써 보강충진제의 효과를 현저히 간섭할 수 있을 만큼 화합물질이 이들의 잔기가 거의 없어야 한다. 이와 유사하게, 본 발명방법을 수행함에 있어서, 조성물의 혼합이나 배합은 이러한 화합물질의 존재로 말미암아 보강충진제의 효과를 현저히 간섭할 수 있을만큼 유리기 억제제나 기타 관련 화합물질이 거의 없는 상태에서 수행해야 한다. 정량적으로 말하면, 본 발명의 조성물은 제공된 보강충진제의 중량에 대하여 통상적으로 0.01중량%미만의 유리기 억제제 또는 그의 잔기를 바람직하게는 0.005중량%이하를 함유해야 한다.

방법

본 발명 방법의 태양에 있어서, 열가소성 중합체중에 충전제를 배합시키기 전에 증발되는 용매를 함유하는 용액을 사용하여 충전제를 충전제와 함께 교반시킴으로써 보강충진제를 충전제와 혼합시킬 수 있다. 화합물질이 물리적 형태, 즉 액체 및 고체에 있어서, 점도, 융점 등에 있어서 아주 다양하므로 충전제상에 여러가지의 보강충진제가 균일하게 분포되도록 하기 위해 혼합을 한다. 실제로 비용이 보다 적은 방법이 바람직하다. 이 방법은 예를 들면 수성분산액을 리본배합기 중에서 분무교반시킴으로써; 다른 배합성분 중에 미리 분산되거나 용해된 액체 또는 고체로서의 충전제를 교반단하에 기계적으로 교반시킴으로써; 배합 전에 충전된 열가소성수지에 충전제를 직접 첨가시킴으로써 충전제 전처리제로서; 또는 중합체 중의 농축물로서 사용된 보강 충전제를 사용한다.

충전제 및 보강충진제를 뱅버링, 밀링, 2축스크루 압출을 포함하는 압출과 같은 방법으로 중합체 중에 분산시킬 수 있다. 보강충진제와 충전제 및 중합체매트릭스와의 반응에서는 중합체 쇄의 기계 화학적 파열에 의해 중합체 유리가 생성되어야 하며, 그러므로 보강충진제효과를 얻기 위해서는 최단시간 및 최소의 배합농도가 필요하다. 본 분야의 전문가에게 공지된 바와 같이 이러한 한계 조건은 특정한 보강충진제 뿐 아니라 실제로 사용된 장치, 조작온도, 중합체의 유동학적 성질, 여러 첨가제 및 보조제 등에 의하여 영향을 받는 화합물의 윤활성에 달려 있다. 그러므로 현재의 기술상태에서는, 이러한 배합농도와 시간의 한계를 한정할 수 없으나, 본 발명의 목적으로서 훌륭한 배합실시에 상응하는 조건이면 통상적으로 충분하다. 여하튼간에 본 분야의 전문가에 의한 합리적인 실험은 충분한 배합이 이루어진 시기를 측정하는데 충분할 수 있다.

충전제와 배합하기 전에 산화방지제를 거의 또는 전혀 함유하지 않는 열가소성 중합체를 사용하는 것이 효율 및 원가면에서 바람직하다. 그 이유는 용융배합하는 동안 다음과 같이 통상적으로 수소가 중합체 기로 이동함으로써, 중합체쇄(-R)상에 형성된 유리기에 대하여 산화방지제(AH)와 보강충진제 가 서로 경쟁하기 때문이다 :



그 결과 중합체기 부위는 안정한 산화방지제기 A로 치환되어 정지되며, A는 중합체로부터 수소를 분리시켜 새로운 중합체 기를 생성시킬 수 없다. 시판용 열가소성 중합체가 상당한 양의 산화방지제 첨가제를 함유하는 경우에는, 중합체를 간단히 절단시킴으로써 전단응력 또는 산화에 의하여 생성된 중합체기와 대부분의 산화방지제 분자가 미리 반응하는 이 효과를 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 이는 통상적으로 보강충진제와 중합체와의 반응에 대한 산화방지제의 억제 효과를 경감할 수 있다. 그럼에도 불구하고 바람직한 방법은 충전제와 보강충진제를 강한 전단응력하에 용융 배합함으로써 산화방지제를 거의 또는 전혀 함유하지 않는 열가소성 중합체를 사용하고, 마지막에는, 필요한 경우 추가의 산화방지제를 첨가하는 것이다. 뱅버링이나 밀링과 같은 회분식 배합 조작에서는 배합성분을 적절한 순서로 첨가한다. 2축 스크루 압출기 또는 이와 유사한 장치를 사용한 연속식 배합에서는, 압출기내의 적절한 공급구 위치에 성분을 도입시킴으로서 가장 편리하게 수행한다.

본 발명의 보강, 충전된 열가소성 중합체는 강도 및 효과가 증대되면 성형품, 압출필름 및 판, 관 및 형재, 압연 필름 및 판 뿐 아니라 열 성형품 및 발포-성형 또는 회전주형주공품 같은 충전된 열가소성 중합체로서 가치있는 용도에 사용할 수 있다. 다른 용도로서는 접착제와 개선된 강도와 탄성을 갖는 밀폐제가 포함된다.

메카니즘

본 발명의 보강충진제는 특정한 이론 또는 메카니즘에 구속되지 않고 충전된 열가소성 중합체의 열용융 배합시 열가소성 중합체 매트릭스와 화학적으로 반응하는 것으로 보이며, 이 열용융배합에는 압출, 성형 또는 기타 열용융가공이 포함될 수 있다. 또한 보강 충전제와 중합체와의 반응으로 말미암아 개개의 충전제 입자와 주위의 중합체 매트릭스 사이에 강하고 질긴 중간상이 형성되며, 이층은 충전제 입자에 의한 국부 응력 집중에 견딜 수 있으며, 그렇지 못한 경우에는 매트릭스 균열개시 및 돌발고장이 발생된다. 이러한 중간상의 질감의 증가로 말미암아 최종조성물에서 강도와 연성을 동시에 증가시킬 수 있다. 충전제 표면과 중합체매트릭스간의 접착력, 즉 커플링의 증가에만 의존하는 충전제 처리제는 조성물 강도를 증가시킬 수 있으나, 중간상의 질감이 증가되지 않는다면 조성물은 부서지기 쉽게 된다. 반면에, 예를 들면 약한 중간상을 도입함으로써 충전제 입자와 중합체 매트릭스 간의 접착력을 감소시키는 충전제처리제는 중합체매트릭스의 실제적 변형과 충전제입자 주위의

국부적매트릭스 인장력을 감소시키는 마이크로캐비-테이션의 메커니즘에 의하여 분열이 생기는 경향을 감소시킬 수 있으며, 그러므로 조성물 연성이 현저히 증진될 수 있다. 그러나, 접착력 수준의 감소, 즉 탈가플링은 충전제 입자에 의한 지지력을 감소시킬 수 있으며, 그러므로 종종 조성물 강도의 감소가 수반된다. 요약하면, 본 발명의 보강촉진제의 효과는 단지 충전제 입자와 열가소성 중합에 매트릭스간의 접착력을 증가시키는 것뿐 아니며, 촉진제는 반드시 "개선된 밀폐제", 즉 충전제와 중합체간에 모놀러스 중간생성물을 갖는 중간상층인 것만은 아닐 수 있다.

이에 비하여 바람직한 효과는 중합체 매트릭스보다 더 강하고 질기며, 동시에 충전제입자의 극성표면 및 피교적 변형되지 않은 비극성벌크 열가소성 중합체 매트릭스상 양쪽에 대한 접착력을 갖는 중합체 중간상층의 한층 더 복잡한 형태학적 변화일 수 있다.

본 발명의 보강촉진제의 존재하에 많은 탄성체중의 카본블랙 및 실리카의 작용 및 폴리올레핀중의 무기충전제의 작용 사이에는 어떤 유사점이 있다. 탄성체에 있어서의 충전제 보강 현상에 대한 것이 문헌에 기술되어 있다(참조 : 1965년 뉴욕 Interscience에서 출판 G.kraus가 편집한 Reinforcement of Elastomers, 8장, W.F.Watson의 "Chemical Interaction of Fillers and Rubbers During Cold Milling"). 카본 또는 실리카 충전된 고무를 냉각 및 열 밀링함으로써 소위 "결합 고무(bound rubber)"를 생성하며 그러므로 비록 가황되지 않은 상태일지라도 충전제는 팽창 고무의 일부분에 비가역적으로 결합되지만 대표적인 고무용매중에 더 이상 용해되지 않는다는 것은 공지된 것이다. "결합 고무"의 생성과 고무에서의 카본 블랙과 실리카의 특별한 보강효과간의 상세한 관계는 아직도 충분히 이해되지는 않았지만 두현상이 관계가 있다는 것이 일반적으로 인정된 바이다. 이러한 "결합" 중합체는 본 발명의 보강촉진제 존재하에 무기 충전제와 함께 분쇄된 폴리올레핀의 용매 추출후에 충전제상에 나타나며, 식(A)를 만족시키는 보강촉진제를 사용함으로써 비보강용 충전제를 함유하는 열 가소성 폴리올레핀에 대하여 특이한 보강을 수행할 수 있다.

[실시에]

다음 실시예는 여러가지의 대조군 화학물질과 비교하여 본 발명의 보강 촉진제의 효과에 대해 설명하고 있다. 만일 달리 표시되지 않을 경우에는 처리되고 충전된 열가소성 중합체조성물의 제조방법은 다음과 같다.

충전제 전처리 방법은 촉진제를 용해시키기에 충분한 용매(예 ; 아세톤)이면서 습윤 충전제와 함께 페이스트를 생성할 수 있는 양미만의 용매중에 약 10g의 보강 촉진제를 용해시키는 것을 포함한다. 다음에 촉진제 용액을 500g의 충전제에 가하고 기계적으로 혼합하여 하루밤동안 자연 건조시킨다.

전처리된 충전제 250g을 용제로 처리한 중합체에 중량적으로 첨가함으로써 250g의 열가소성 중합체와 전처리된 충전제를 180°C에서 6"/12" 이윤밀상에서 배합시킨다. 처리된 충전 중합체의 판을 잘라서 "피그(pig)"인 원통형 바에 말아 넣은 다음 모드 충전제를 첨가한 후 10분의 총 혼합시간의 약 10배의 시간 동안 배합용 밀에 통과시킨다. 다음에 생성된 조성물을 얇은 막으로 뽑아낸 다음 실온으로 냉각시키고 입화기로 과립화시킨다.

다음의 시험방법을 각각의 생성 조성물에 사용한다. 과립화된 생성 조성물은 인장성 시험용

$2" \times \frac{1"}{2} \times \frac{1"}{8}$ 의 크기를 갖는 ASTM도 그 본 시험 바 및 굽힘성 시험용 $5" \times \frac{1"}{2} \times \frac{1"}{8}$ 의 크기를

갖는 장방형 바의 주형을 갖는 용량 38cm³의 30톤 왕복 스크루-주입 기계를 사용하여 215°C의 용융 온도에서 사출성형한 물질이다. 각 생성 조성물에 대하여 다음과 같은 시험을 수행한다 :

시 험 할 특 성	ASTM 시 험 명 칭
인 장 강 도	D 638—76
인 장 륜	
항복점에서의 신장율	
파열점에서의 신장율	
굽 힌 강 도	D 790—71
굽 힌 율	
이조드 충격 강도	D 256—73
열 피틀립 온도	D 648—72

인장과 굽힘성을 시험할 때 0.2인치/분의 크로스-헤스 속도로 사용한다.

본 실시예에서 사용한 화학물질의 명칭은 다음과 같다 :

명 칭	설 명
AAM	아크릴 아미드.
ABA	아미노노 산.
ATH	0.3 내지 1.0 μ m의 평균입자크기와 6 내지 15m ² /g의 표면적을 갖는 알루미늄 함유 수화물.
CaCO ₃	3.5 μ m의 평균입자크기를 갖는 방해석의 형태로서 93 내지 96%의 단산칼슘을 함유하는 미분쇄된 도석화석으로 이루어진 단산칼슘.
점 토 I	0.3 μ m의 평균입자 크기와 20 내지 24m ² /g의 B.E.T. 표면적을 갖는 수화된 고령 토로 이루어진 비변형된 경질점토.
CSTA	스타아민산 염산.
DGDA	디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트.
HDPE I	0.959g/cc의 밀도와 0.7의 용융지수를 갖는 고밀도 폴리에틸렌.
HDPE II	0.943g/cc의 밀도와 0.15의 용융지수를 갖는 고밀도 폴리에틸렌.
GMA	글리세롤 모노아크릴레이트.
ISTA	이소스테아르 산.
ITIT	이소스테아르 트리 이소스테아레이트 팔타레이트.
MADMA	메틸렌--아릴렌 글리콜로 이루어진 방대한 유도체.
MAH	마우린산.
MTA	메타인 트리아크릴레이트.
PCUTA	폴리카프로탄올 트리아크릴레이트.
PEG	폴리에틸렌 글리콜.
PETA	펜타에리트리올 트리아크릴레이트.
PP I	0.905g/cc의 밀도와 5.0의 용융지수를 갖는 비안정화된 폴리프로필렌 단독 중합체.
PP II	0.903g/cc의 밀도와 2.0의 용융지수를 갖는 비안정화된 폴리프로필렌 단독 중합체.
TAC	트리인진 사하이드레이트.
TADAF	N,N-디프로피온아미노 1,6-헥사메틸렌.
TAHT	트리아세틸셀룰로오스-2-알-트리아세틸.
Talc I	1.5 μ m의 평균 입자크기와 17m ² /g의 B.E.T. 표면적을 갖는, 98%의 탈크를 함유하는 석면이 없는 천연의 규산미네랄.
TAM	트리아민 트리프로판.
TATZTO	트리아민, 2-알-트리아세틸-2,4,6-(1H,3H,5H) 트리진.
TETA	트리에틸렌 테트라민.
TTA	트리메틸올프로판 트리아크릴레이트.
TTM	트리메틸올프로판 트리메탈레이트.
TTP	트리에틸올프로판 트리프로판올레이트.

[실시예 1]

열가소성 중합체로서 약 50중량%의 HDPE I, 충전제로서 약 49중량%의 ATH 및 약 1.0중량%의 보강촉진제 또는 다른 대조용 처리제를 함유하는 처리된 충전된 열가소성 중합체 조성물을 제조하고 전술한 방법을 사용하여 시험한다. 표 I에 기술된 화학물질을 사용하여 ATH충전제를 전처리한다.

[표 1] (ATH/HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 륜 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	3,416	269	4.4	1.7
I	TTA	5,606	333	16.3	2.2
I	TTM	5,080	336	15.8	2.7
I	PETA	5,180	311	35.0	5.7
II	DGPA	3,710	247	12.6	1.5
II	GMA	3,610	247	10.0	1.4
II	AAM	3,710	276	8.1	0.9
III	ITIT	2,930	180	27.0	0.8
III	PEG	2,300	217	6.8	2.6
III	TTP	3,300	243	6.5	2.3

표 I 에 기재된 보강 촉진제 화합물로 처리한 시료는 50 내지 65%의 인장 강도의 증가, 탄성의 현저한 증가, 4 내지 8배의 신장률의 증가 뿐 아니라 30 내지 330%의 이조드충격 강도의 증가를 보여준다. 이와는 달리, 표 II 에서 선택된 화합물질은 단지 매우 작은 인장 강도의 증가만 가져올 뿐, 인장률은 전혀 또는 거의 증가하지 않으며 신장률은 약간 증가하고 이조드 충격 강도는 실제로 감소한다. 표 III 의 화합물질을 사용할 때는 신장률과 이조드 충격강도는 증가하지만, 인장강도 및 인장률은 현저히 감소한다.

[실시예 2]

다음 시료를 제조하여 실시예 1의 ATH 대신에 CaCO_3 I 을 충전제로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 실험한다.

[표 2] (CaCO_3 I /HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 륜 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	2,900	215~248	26~63	0.5
I	TTA	5,420	296	25	1.9
II	AAM	3,070	254	25	0.6
III	ITIT	2,040	150	33	1.7

CaCO_3 /HDPE으로 충전된 중합체에 대한 실시예 2의 결과에서는, 인장강도와 충격강도가 동시에 증가하는데 보강촉진제가 중요한 역할을 함을 나타내 준다.

[실시예 3]

다음시료를 제조하여 실시예 1의 ATH 대신에 점토 I 을 충전제로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실험한다.

[표 3] (Clay I /HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 륜 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	3,610	256	3.5	0.6
I	TTA	5,080	372	10.6	1.8
I	PCLTA	4,600	358	10.0	1.9
II	MAH	3,970	293	4.4	0.6
III	ISTA	3,520	281	3.2	1.1

점토 I /HDPE I 으로 충전된 중합체에 대하여 실시예 3의 결과에서는, 구조식에서의 n값이 보강 촉진제의 역할에 중요함을 나타내준다.

[실시예 4]

추가의 ATH-충전된 HDPE 조성물을 제조하여 실시예 1과 같이 시험하여 다음과 같은 결과를

수득한다.

[표 4] (ATH/HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 물 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	3,416	263	4.4	1.7
I	TAHT	4,340	290	66.0	4.5
I	PBM	5,140	314	46.0	4.6
II	TAC	3,810	251	3.4	1.6
II	TAM	3,760	221	5.2	N/A*
III	CSTM	3,340	286	68.0	2.9

N/A* - 이용할 수 없는 자료.

표 I, II 및 III에서의 자료와 함께 Q, e 및 n값에 대한 실시예 4의 결과는, 그 자체내에 하나이상의 에틸렌 불포화 결합이 존재하면 효과적인 보강 촉진제의 작용을 하기에 불충분함을 나타내 준다. 그 대신에 Q 및 e값은 양의 촉진제 지수를 갖는 조건을 만족시키기 위해 충분히 바람직해야 한다. 이러한 시료들은 높은 인장성 뿐 아니라 높은 신장성 및 충격성을 동시에 얻는데 높은 Q값 및 양의 e값이 중요함을 보여준다.

[실시예 5]

다음의 처리된 CaCO_3 I /HDPE I 시료를 제조하고 실시예 2와 같이 시험한다.

[표 5] (CaCO_3 I /HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 물 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	2,900	215-248	23-53	0.5
I	TAHT	4,330	265	23	2.5
I	PBM	4,570	275	65	2.6
I	IMA	4,290	279	88	2.4
II	TAC	3,900	252	22	0.7

CaCO_3 I /HDPE I 으로 충전된 중합체에 대한 이러한 시료들은, 실시예 4의 처리된 ATH/HDPE 충전된 중합체와 같이, 바람직한 Q 및 e-값을 갖지 않는 TAC와 같은 화학물질에서의 다중 에틸렌성 불포화만으로는 표 1에 기재한 바와 같은 화학물질로 처리된 충전된 중합체의 성질과 비교할 때 효과적인 보강촉진작용을 제공하기에는 불충분함을 보여준다.

[실시예 6]

다음의 점토 I 충전된 HDPE I 조성물을 제조하고 실시예 3과 같이 시험한다.

[표 6] (점토 I /HDPE I)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 물 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
—	없 음	3,610	256	3.5	0.6
I	TADAP	4,650	375	9.4	1.6
I	TAHT	5,060	340	28.0	3.6
II	TATZTO	4,050	336	3.6	0.6

실시예 4 및 5에서와 같이, 실시예 6의 결과는, 점토 충전된 HDPE 조성물에서도 또한 바람직한 Q 및 e-값이 우수한 보강 촉진제 작용을 얻는데 필요함을 보여 준다.

[실시예 7]

다음의 처리된 ATH-충전된 폴리-프로필렌 조성물을 제조하고 실시예 1에서와 같이 시험한다. 처음의 새시료에서는 통상의 산화방지제 안정화된 폴리프로필렌, 명칭 PP I를 사용한다. 나머지 네 시료에는 산화 방지제-없는 폴리프로필렌, 명칭 PP II를 사용한다.

[표 7](ATH/PP)

처리제 형태 (표 I, II 또는 III)	처 리 제	인 장 강 도 (psi)	인 장 물 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이 조 드 충격강도 (ft-lbs/in)
(A)-산화방지제, PP I 사용시					
—	없 음	3,330	325	2.2	0.3
I	TTA	3,530	316	1.4	0.5
I	PETA	3,330	260	2.7	0.5
(B)-산화방지제, PP II 사용시					
—	—	3,770	337	1.5	0.3
I	TTA	5,150	357	6.2	0.8
I	PETA	5,050	365	10.0	0.9
II	DGDA	3,800	344	2.5	0.4

실시예 7의 결과는 시판용 등급의 폴리-올레핀중에 함유된 산화방지제는 촉진제의 보강 촉진작용을 억제할 수 있음을 보여준다. (A)와 (B)간의 자료를 비교해보면 TTA와 PTA는 고도로 안정화된 PP에서는 유리한 효과를 거의 또는 전혀 갖지 못하지만 산화방지제-없는 PP에서는 인장성, 신장성 및 충격성 상당히 개선시켜 줌이 나타난다. 그러므로 통상적인 그리고 특히 폴리프로필렌과 같은 열안정성이 보다 낮은 폴리올레핀에서는 수지 매트릭스에 그래프트되어 있는 보강촉진제의 기계화학적 효과가 발생할 수 있는 기회를 갖게한 후에 어떤 바람직한 산화방지제를 첨가해야 한다.

[실시예 8]

TTA 약 1.5중량%, ATH 약 58.5중량% 및 HDPE I 약 40중량%의 처리된, 충전된 열가소성 중합체 조성물을 제조하고 실시예 1과 같이 시험한다.

[표 8A] (ATH/HDPE I)

인 장 강 도 (psi)	인 장 물 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이 조 드 충격강도 (ft-lbs/in)
5,110	391	25	4.5

조성물의 기계적 성질은 높은 ATH부하에 비해서 아주 뛰어나다. 비처리된 대조용 시료는 너무 건조하고 딱딱해서 배합할 수 없어서 아무런 참고자료를 얻을 수 없었다.

만일 ATH의 난연성을 충분히 이용하도록 한다면 높은 ATH-부하는 바람직하다. 산소지수에 대한 ATH 농도의 영향과 UL-94 가연성도는 문헌에 기술되어 있다(참조 : 1978년판 " Journal of Fire and Flammability" 제 9권 430-444페이지에 수록된 비. 엘. 글라자, 이. 지. 호워드 및 제이. 더블유. 콜레트의 논문 " The Flammability Characteristics of Highly Mineral Filled Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites). 이 문헌에서는 난연성에 대한 ATH의 효과는 50중량%이상의 ATH를 증가시킨다고 기록하고 있다. 충전제 표면에 에틸렌을 직접 중합시키기 위하여 하우스-라인(Housslein)과 팰릭(Fallick)의 상술한 기술을 사용하여 ATH를 80중량%까지 함유하는 폴리에틸렌을 제조한다. 통상적인 열가소성 방법에 적절한 분자량 범위로 폴리에틸렌중에 ATH를 통상적으로 배합 시킴으로써 ATH함량이 80중량%보다 많을 경우도 가능하다.

다음의 결과는 비충전된 HDPE I 대조군과 비교하여 상술한 바와 같이 제조한 ATH충전된 HDPE조성물에 대한 UL-94 가연성 시험자료를 나타낸다.

[표 8 B] (ATH/HDPE I 불꽃 등급)

시료두께(인치)	ATH(중량%)	한계 산소지수 1	UL-94 등급 2
1/8	0	18	NR
1/8	60	26	VI/VO
1/4	0	18	NR
1/4	60	26	VO

1 : 연속연소에 필요로 하는 산소의 농도(%)를 표시함.

2 : 다음의 기호로 표시한 수직불꽃 시험방법을 사용.

NR-시료가 계속 연소하기 때문에 시험으로 평가되지 않음.

VI-드립없이 연소시간 25초미만.

VO-드립없이 연소시간 5초미만.

시료중에는 할로겐함유 난연 첨가제로부터 생성된 유해하고 부식성있는 연소가스가 없는, 우수한 기계적 성질을 갖는 열생성하는 고난연성 폴리올레핀을 배합한다.

[실시예 9]

앞의 실시예에서와 같이, TAHT는 광범한 충전된 수지조성물에 대하여 아주 효과없는 보강촉진제이다. 그러나, 정상적 가동조건하에서 TAHT는 결정성 고체이고 유기용매나 다른 배합 첨가제중에서 용해도가 낮다. 충전제의 균일한 처리를 위하여 순수한 TAHT보다는 더욱 용해성이 있는 보강촉진제를 사용하여 배합하는 것이 유리할 수 있다. 이를 달성하기 위해, 여러 물질이 혼합된 구조의 핵사하이드로-2급-트리아진을 TAHT를 제조하기 위해 앞서 사용한 합성방법을 사용하여 아크릴로니트릴과 메타크릴로-니트릴의 혼합물로부터 제조한다. 이 방법은 황산/무수 아세트산 혼합물의 촉매량을 사용하여 핵산용매내에서 아크릴로니트릴과 메타-아크릴로니트릴의 물수의 합과 같은 트리옥산의 물량을 반응하는 것을 포함한다. 생성된 혼합구조물은 TAHT에 비하여 용점은 낮고 용해도는 증가한다. 약 0.1중량%의 트리아진, 약 49중량%의 점도 I 및 약 50중량%의 HDPEI를 함유하는 처리된, 중합체 조성물은 다음의 성질들을 나타낸다. 아크릴로니트릴의 물분율은 반응혼합물내에서 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴의 전체 물수에 대한 아크릴로니트릴의 물수의 비로 표시한다.

[표 9] (점도 I /HDPE I)

아크릴로니트릴의 물분율	인장강도(psi)	인 장 물(ksi)	파열점에서의 신장율(%)	이조드 충격강도 (ft-lbs/in)
미처리	3,610	292	4	0.6
1.00(TAHT)	5,040	354	40	3.4
0.80	4,900	352	45	3.5
0.75	4,870	353	38	3.6
0.67	4,700	358	50	2.8

위의 결과는 순수한 TAHT와 비교하여 더욱 용해성이 있는 혼합 트리아진을 사용하면 순수한 TAHT의 보강촉진 효과보다는 거의 또는 전혀 감소되지 않음을 보여준다.

[실시예 10]

본 실시예는 충전제로서 저렴한 함수점도와 보강촉진제로서 TAHT를 사용할 때, 압출된 고밀도 폴리 에틸렌 파이프에서 질감, 충격강도 및 파열강도가 동시에 증가될 수 있음을 보여준다. 함수점도는 홀로 사용될 때 폴리올레핀중에서 비보강용 충전제이다.

조성물은 헨셀(Henschel)혼합기에 50파운드의 점도 I을 넣어서 제조한다. 2.5 l의 디클로로메탄중의 0.5파운드의 TAHT를 함유하는 용액을 균일하게 분포되도록 서서히 가하면서 혼합기를 처음에 낮은 속도로 조작한다. 다음에 배기선풍기를 연결하고 혼합물의 온도를 주위온도로부터 100℃로 올리면서 혼합기를 높은 속력으로 조작한다. 5분 후에, 혼합시키면서 혼합온도를 낮은 속도로 줄이고 추가로 10분간 계속 건조시킨다. 다음에 생성된 TAHT-처리한 점도 25파운드를 HDPE II 수지분말 75파운드와 10분간 회전드럼중에서 혼합시킨다. 이 혼합물을 바렐의 후미온도가 약 193℃, 중간 및 전반부가 약 215℃인 쌍스크루우 배합용 압출기에 투입한다. 멀티스트랜드 다이의 온도를 약 215℃로 유지한다. 처리된 충전된 중합체 조성물을 가로 1/8인치, 세로 1/8인치 표준크기의 펠렛으로 짜른 스트랜드로 압출시킨다.

$$2\frac{1}{2}$$

인치 바렐 직경과 24 : 1의 홈을 새긴 혼합 스크루우비를 갖는 데이비스-표준 압출기를 사용하여 다음과 같은 운전조건하에 이러한 펠렛을 공칭 1인치 직경 파이프내로 압출시킨다.

바렐 온도		스크린팩 20/60메쉬	
지역 1	205° C	다이 온도	217° C
지역 2	210° C	스톡 온도	225° C
지역 3	207° C	스크루우속도	32rpm
지역 4	210° C	처리 속도	79lbs/hr
지역 5	215° C		

생성파이프는 외경이 1.18인치이고, 외부 내부의 표면이 부드러운 0.0074인치의 두께를 갖는다. 압출시결, 다이판의 떨어짐, 연기발생 또는 냄새가 나는 문제에 전혀 봉착하지 않는다. 생성된 파이프를 과립화된 압축물로부터 만든 압출성형된 플라크를 사용하여 시험한다. 그리고 충전되지 않은 HDPE II 파이프와 비교한다.

[표 10] (점토 I /HDPE II 파이프)

조 성 분	충전되지 않은 시험조성물 (중량%)	충전된 시험조성물 (중량%)
HDPE I	100	74.75
점토 I	—	25.00
TAHT	—	0.25
성 질		
인장률(ksi)	120	170
이조드 충격강도(ft-lbs/in)	1.9	3.9
항복강도(psi)	3,270	4,000
순간파열강도(psi)	3,500	4,050
파열하는데 걸리는 시간(hr) (1975psi후프 스트레스어서)	36	594

위의 결과는 TAHT 보강촉진제의 사용으로 딱딱함과 질감뿐 아니라 충전되지 않은 HDPE에 비하여 처리된, 점토-충전된 HDPE에 대하여 수득된 파열강도가 개선도리 수 있다는 것을 나타낸다. 이 처리된, 점토-충전된 HDPE는 충전되지 않은 HDPE와 비교해서 충격 및 파열강도가 감소된 것을 나타낸다.

[실시에 11]

다음의 탈크-충전된 HDPE I 조성물을 제조하고 실시에 1과 같이 시험한다.

[표 11] (탈크 I /HDPE I)

조 성 분	충전되지 않은 시험조성물 (중량%)	충전된 시험조성물 (중량%)
HDPE I	100	74.75
점토 I	—	25.00
TAHT	—	0.25
성 질		
인장률(ksi)	120	170
이조드 충격강도(ft-lbs/in)	1.9	3.9
항복강도(psi)	3,270	4,000
순간파열강도(psi)	3,500	4,050
파열하는데 걸리는 시간(hr) (1975psi후프 스트레스어서)	36	594

위의 결과는 많은 통상적인 커플링제와 반응성이 없는 천연의 소수성 무기충전제인 탈크는 본 발명에서 보강촉진제, MTA로 처리할 때 모든 시험특성을 현저히 개선시킨다는 것을 보여준다. 이에 비하여 ABA와 같은 다른 처리제는 연성 및 질감은 감소시키고 인장성만을 적절히 증가시킨다.

[실시에 12]

본 실시예에서는 2개의 비보강촉진제, MAH 및 TETA를 탄산칼슘 충전제의 표면에 동일반응계내에서 반응시킨다. TETA의 말레안산 첨가물로 여겨지는 생성된 화합물은 본 발명에서 대표적인 보강촉진제의 기준을 만족시키며, 이는 3 내지 4의 n, 약 1.2의 Q, 약 1.5의 e, 및 0.01이하의 R_f^0 값을 갖는

다.

처리방법은 처음에 디에틸에테르중에 MAH를 용해시키고, 탄산칼슘 분말과 용액을 기계적으로 교반한 다음 혼합물을 실온에서 하루밤동안 건조시키는 것을 포함한다. TETA를 디클로로메탄중에 용해시키고, MAH-처리된 탄산칼슘 분말혼합물과 교반한 다음 실온에서 하루밤동안 건조시킨다. MAH/TETA의 전농도를 CaCO_3 1 충전제의 2중량%로 유지하고, MAH와 TETA의 비율을 표 12에 기술된 바와 같이 변화시킨다. 배합과 시험은 실시예 1과 같이 한다.

[표 12] (CaCO_3 1 /HDPE 1)

MAH (중량%)	TETA (중량%)	인장강도 (psi)	인 장 른 (ksi)	파열점에서의 신장률 (%)	이 조 드 충격강도 (ft-lbs/in)
0.00	0.00	2,980	258	26	0.7
0.80	1.20	3,320	282	36	0.6
1.15	0.85	4,260	281	52	1.3
1.32	0.66	4,380	280	85	3.6
2.46	0.54	4,410	273	50	3.7
2.00	0.00	3,820	261	21	0.8

혼합물에서 MAH와 TETA의 물비가 약 3 : 1일 때 가장 좋은 결과가 나타났으며, 낮은 물비에서는 기계적 성질이 낮아졌다. 이 결과로서 TETA 및 MAH 그들 자체가 보강촉진제가 아닐지라도, 그들의 반응생성물은 매우 효과적인 보강촉진제임을 알 수 있다.

그러므로 본 발명의 보강촉진제는 식(A)을 만족시키지 못하기 때문에 그들이 본 발명의 보강촉진제 범위에 속하지 않는 첨가제를 사용하여, 충전제의 처리 또는 배합동안에 동일반응계내에서 생성될 수 있는 그러한 화합물질을 포함하여 한편 반응생성물은 구조식과 조변수식을 만족시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

열가소성 중합체 및 무기충전제로 이루어지며, 유리기 개시제 또는 그의 잔기를 거의 함유하지 않는 중합체 조성물에 있어서, 2개이상의 반응성인 올레핀성 이중결합을 가지며 다음식(A)로 정의되는 촉진제지수 P가 0보다 큰 보강촉진제를 함유함을 특징으로 하는 중합체 조성물.

$$P=n(n-1)Q(e+2)(1-2^{R_f})-2.5 \quad (A)$$

상기식에서 n은 촉진제중의 올레핀성 이중결합의 수이고; Q 및 e는 각각 화합물중의 하나이상의 올레핀성 이중결합의 알프레이-프라이스(Alfrey Price) 공명 및 극성매개변수이며; R_f 는 용출제로 크실렌을 사용하고, 표준품으로 디-n-부틸푸마레이트를 사용하여 중성실리카겔상에서 박층크로마토그래피하여 측정한 촉진제의 상대적 유동비이다.

청구항 2

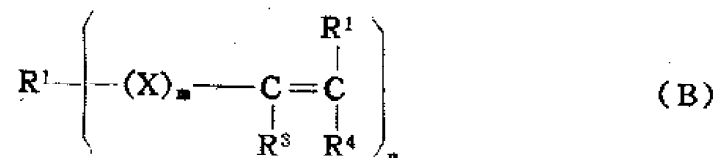
제 1항에 있어서, 열가소성 중합체가 탄화수소 단독중합체 또는 공중합체인 조성물.

청구항 3

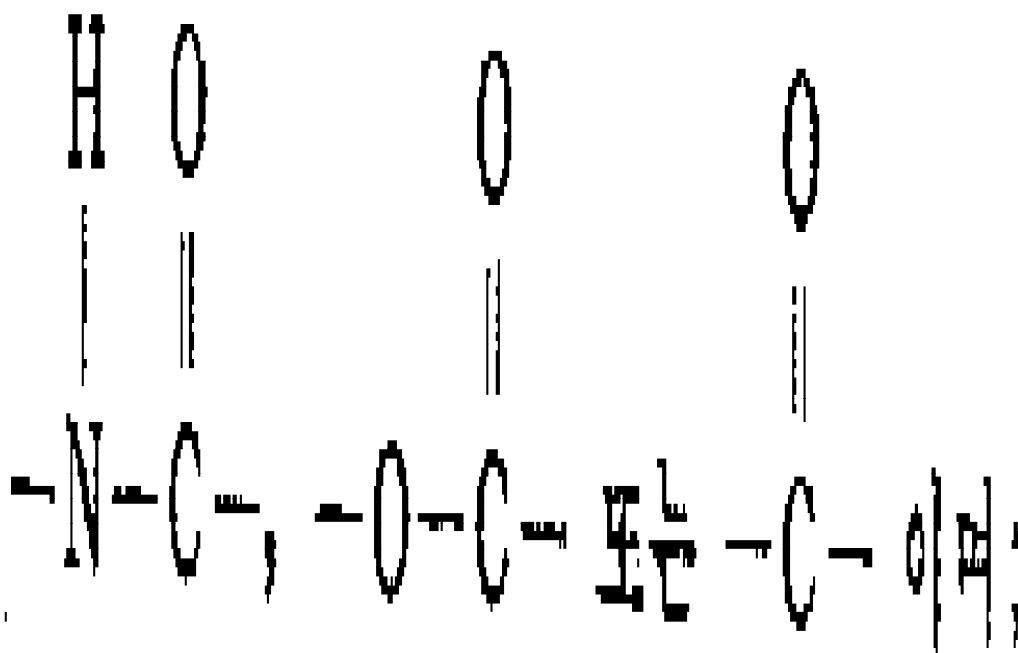
제 2항에 있어서, 탄화수소 중합체가 폴리올레핀 단독중합체 또는 공중합체이거나, 천연 또는 합성 고무인 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 보강촉진제가 다음 구조식(B)의 화합물인 조성물 :



상기식에서 R^1 은 올레핀성 또는 아세틸렌성 불포화가 없는, 원자가가 n인 유기그룹이며; R^2 , R^3 및 R^4 는 수소, 카복시 또는 올레핀성 또는 아세틸렌성 불포화가 없는 1가의 유기그룹이고; X는



이며;

m은 0 또는 1이고; n은 2이상이다.

청구항 5

제 4항에 있어서, 보강촉진제가, m이 1 또는 0일때, 각각 전자흡인성이 있으며, 올레핀성 결합과 공유된 이중 또는 삼중결합을 함유하는 R¹ 또는 X그룹을 갖는 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 보강촉진제가 아크릴산 또는 말레-암산과 지방족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 폴리올과의 축합생성물이거나; 지방족, 방향족 또는 헤테로사슬릭 폴리아민의 아크릴아미드, 말레이미드 또는 말레암산인 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 보강촉진제 화합물이 이미드, 말리에이트, 아크릴레이트 또는 아크릴로일 헤테로사이클릭 화합물인 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 보강촉진제가 에폭시화 아마인유/아크릴레이트, 1,3,5-트리아크릴로일-헥사하이드로-S-트리아진, 말아민 트리아크릴레이트 또는 메틸렌아닐린 올리고머의 말레암산 유도체인 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 무기충전제가 알루미늄 3수화물, 점토, 탈크 또는 탄산칼슘인 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 조성물중의 촉진제, 충전제 및 중합체의 총중량을 기준으로 하여, 보강촉진제가 약 0.1 내지 5.0중량%의 양으로 존재하고, 충전제가 약 10 내지 90중량%이며, 열가소성 중합체는 약 10 내지 90중량%인 조성물.

청구항 11

열가소성 중합체 및 무기충전제로 이루어지며, 유리기 개시제 또는 그의 잔기를 거의 함유하지 않는 보강된 중합체 조성물에 있어서, 충전된 열가소성 중합체의 강도 및 연성을 증가시키기 위해 충전제와 중합체의 경계면에, 2개이상의 반응성인 올레핀성 이중결합을 가지며, 다음식(A)로 정의되는 촉진제지수 P가 0보다 큰 보강촉진제를 제공함을 특징으로 하는 중합체 조성물.

$$P=n(n-1)Q(e+2)(1-2^{\frac{R_f}{e}})-2.5 \quad (A)$$

상기식에서 n은 촉진제중의 올레핀성 이중결합의 수이고; Q 및 e는 각각 촉진제중의 하나이상의 올

레핀성 이중결합에 대한 알프레이-프라이스 공명 및 극성 매개변수이며; R_f 는 용출제로 크실렌을 사용하고 표준품으로 디-n-부틸 푸마레이트를 사용하여 중성실리카겔상에서 박층 크로마토그래피하

