



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월14일

(11) 등록번호 10-1603083

(24) 등록일자 2016년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 255/00 (2006.01) *C08F 255/08* (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) *C09J 151/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7029898

(22) 출원일자(국제) 2009년07월02일
심사청구일자 2014년03월17일

(85) 번역문제출일자 2010년12월31일

(65) 공개번호 10-2011-0041443

(43) 공개일자 2011년04월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/004798

(87) 국제공개번호 WO 2010/000478

국제공개일자 2010년01월07일

(30) 우선권주장

0812186.5 2008년07월03일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US5382633 A

JP2004010888 A

US4529750 A

US5824718 A

(73) 특허권자

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
로드 2200

(72) 발명자

바커 미하엘

영국 베리 시에프63 1에프엔 펜코에트레 빌리지
겔린-와이-클러 34

드 월 프랑수와

벨기에 비-1560 후일라르트 39 에이제르스트라트
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 개질된 폴리올레핀

(57) 요약

본 발명은 폴리올레핀(에틸렌 단위는, 존재하는 경우, 상기 전체 폴리올레핀의 50중량% 미만을 구성한다)에 가수분해성 실란 그룹을 그래프팅하는 방법에 관한 것이다. 상기 폴리올레핀은, 상기 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시키는 수단의 존재하에, Si에 결합된 하나 이상의 가수분해성 그룹을 갖는 불포화 실란 또는 이의 가수분해물과 반응한다. 상기 불포화 실란은 화학식 R"-CH=CH-Z (I) 또는 R"-C=C-Z (II)를 가지며, 여기서, Z는 -SiR_aR'_(3-a) 그룹에 의해 치환된 전자 구인 잔기이고, 여기서, R은 가수분해성 그룹이고, R'는 탄소수 1 내지 6의 하이드로카발 그룹이고, a는 1 내지 3 범위의 값이고, R"는 수소이거나, -CH=CH- 또는 -C≡C- 결합에 대한 전자 구인 효과 또는 임의의 기타 활성화 효과를 갖는 그룹이다. 상기 폴리올레핀 상의 그래프팅 반응을 수행하는 데 있어서 화학식 R"-CH=CH-Z (I) 또는 R"-C=C-Z (II)의 불포화 실란을 사용하면, 전자 구인 잔기 Z를 함유하지 않는 비닐트리메톡시실란과 같은 올레핀성 불포화 실란으로 그래프팅된 경우에 비해 증대된 그래프팅 수율을 제공할 수 있다. 본 발명은 쇄 절단에 의한 중합체 분해를 제한/방지하면서 높은 그래프팅 효율을 갖는 실란-개질된 폴리올레핀을 제공한다. 상기 실란-개질된 폴리올레핀을 극성 표면, 충전제 또는 극성 중합체와 추가로 반응시키거나 자체적으로 반응시킴으로써 상기 폴리올레핀을 가교결합시켜 이로부터 제조된 복합체의 물리적 특성을 증대시킬 수 있다.

(72) 발명자

스미츠 발레리

벨기에 비-6540 로브 뤼 뒤 세뇌르 210]

데희닌 다미엥

벨기에 비-1420 브랭 랄뢰 뤼 에르네 로랑 87

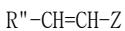
명세서

청구범위

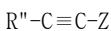
청구항 1

폴리올레핀(에틸렌 단위는, 존재하는 경우, 전체 폴리올레핀의 50중량% 미만을 구성한다)에 가수분해성 실란 그룹을 그래프팅하는 방법으로서, 상기 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 수단 및 소르베이트 에스테르, 2,4-펜타디에노에이트, 또는 이의 사이클릭 유도체를 포함하는 가교조제(co-agent)의 존재하에, 상기 폴리올레핀을, Si에 결합된 하나 이상의 가수분해성 그룹을 갖는 불포화 실란 또는 이의 가수분해물과 반응시키는 것을 포함하며, 상기 불포화 실란이 화학식 I 또는 화학식 II를 가짐을 특징으로 하는, 방법.

화학식 I



화학식 II



위의 화학식 I 및 화학식 II에서,

Z는 $-SiR_aR'$ _(3-a) 그룹에 의해 치환된 전자 구인(electron-withdrawing) 잔기이고, 여기서, R은 가수분해성 그룹이고, R'는 탄소수 1 내지 6의 하이드로카발 그룹이고, a는 1 내지 3 범위의 값이고,

R''는 수소이거나, -CH=CH- 또는 $-C\equiv C-$ 결합에 대한 전자 구인 효과 또는 임의의 기타 활성화 효과를 갖는 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀이 탄소수 3 내지 8의 올레핀 단위를 50중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 그래프팅 반응이, 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물의 존재하에 베타 절단(beta scission)에 의한 중합체 분해(degradation)를 억제하는 가교조제의 존재하에 수행됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가교조제가 전체 조성물의 0.1 내지 15.0중량%로 존재함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 I 또는 화학식 II의 불포화 실란 중의 각각의 그룹 R이 알콕시 그룹임을 특징으로 하는, 방법.

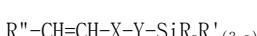
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 I 또는 화학식 II의 불포화 실란이 부분적으로 가수분해하여 올리고머로 축합함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불포화 실란이 화학식 III 또는 화학식 IV를 가짐을 특징으로 하는, 방법.

화학식 III



화학식 IV

$R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'$ ^(3-a)

위의 화학식 III 및 IV에서,

X는 $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 결합에 대한 전자 구인 효과를 갖는 화학적 연결기(chemical linkage)이고,

Y는 Si 원자로부터 상기 연결기 X를 분리시키는 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기 스페이서 연결기(spacer linkage)이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 불포화 실란이 화학식 III의 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'$ ^(3-a)을 갖고 상기 잔기 $R''-CH=CH-X-Y-$ 가 아크릴옥시알킬 그룹임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 화학식 I의 불포화 실란이 γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및/또는 아크릴옥시메틸트리메톡시실란을 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화학식 I의 불포화 실란이 γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란과 아크릴옥시메틸트리메톡시실란과의 블렌드, 또는 γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 또는 아크릴옥시메틸트리메톡시실란과 비닐트리메톡시실란 또는 메타크릴옥시트리메톡시실란과의 블렌드를 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 화학식 III 및 화학식 IV의 불포화 실란에서 그룹 R''가 화학식 $-X-Y-SiR_aR'$ ^(3-a)의 전자 구인 그룹임을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학식 III의 불포화 실란이 비스(트리알콕시실릴알킬)푸마레이트 및/또는 비스(트리알콕시실릴알킬)말레이이트를 포함함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 화학식 I 또는 화학식 II의 불포화 실란이 전체 조성물의 0.5 내지 15.0중량%로 존재함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 중합체에서 자유 라디칼 부위를 생성할 수 있는 유기 퍼옥사이드 화합물이 전체 조성물의 0.01 내지 2중량%로 존재함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 화학식 I 또는 화학식 II의 불포화 실란이, 중합체와 반응하기 전에 충전제 상에 침착됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 중합체, 화학식 I 또는 화학식 II의 불포화 실란, 및 충전제가 동일반응계에서(in situ) 반응함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

폴리올레핀 내의 총 단위의 50중량% 미만이 에틸렌 단위인, 가수분해성 실란 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀으로서,

상기 폴리올레핀이 화학식 $R''-CH(PP)-CH_2-Z$ 의 그래프팅된 잔기 및/또는 화학식 $R''-CH_2-CH(PP)-Z$ 의 그래프팅된

잔기[여기서, Z는 $-SiR_aR'(3-a)$ 그룹(여기서, R은 가수분해성 그룹이고, R'는 탄소수 1 내지 6의 하이드로카발 그룹이며, a는 1 내지 3의 값이다)에 의해 치환된 전자 구인 잔기이고, R"는 수소이거나, 전자 구인 효과 또는 임의의 기타 활성화 효과를 갖는 그룹이고, PP는 폴리올레핀 내의 총 단위의 50중량% 미만이 에틸렌 단위인 폴리올레핀 쇄이다]를 함유하고,

상기 그래프팅된 잔기는, 소르베이트 에스테르, 2,4-펜타디에노에이트, 또는 이의 사이클릭 유도체를 포함하는 가교조제의 존재하에 폴리올레핀 상에 그래프트되는 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀.

청구항 18

중합체(에틸렌 단위는, 존재하는 경우, 전체 중합체의 50중량% 미만을 구성한다)를 가교결합시키는 방법으로서, 제17항에 따르는 그래프트 중합체가 실란을 축합 촉매의 존재 또는 부재하에 수분에 노출됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 그래프트 중합체가 제품으로 성형되고, 후속적으로 수분에 노출됨으로써 가교결합됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 20

발포 중합체의 형성방법으로서, 발포제, 수분 및 축합 촉매를, 제17항에 따르는 그래프트 중합체에 함께 첨가함을 특징으로 하는, 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

발명의 내용

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 상에 가수분해성 및 가교결합성 그룹을 그래프팅하는 방법, 이로부터 제조된 그래프트 중합체, 및 상기 그래프트 중합체를 가교결합시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폴리올레핀 상에 가수분해성 실란 그룹을 그래프팅하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 폴리올레핀은 낮은 극성을 가지며, 이는 다수의 용도에서 중요하다. 그러나, 일부 경우, 폴리올레핀의 이러한 비극성 성질은 불리할 수 있으며 다양한 최종 용도에서 사용이 제한될 수 있다. 예를 들면, 이들의 화학적 불활성으로 인해, 폴리올레핀의 관능화 및 가교결합이 어렵다. 중합체 주쇄 상에 특정 화합물을 그래프팅함으로

써 폴리올레핀 수지를 개질하여 특성을 개선시키는 것은 공지되어 있다. BE 652324 및 US 3414551은 말레산 무수물을 폴리프로필렌과 반응시키는 방법을 기술한다. US 3873643은 용융 조건하에 페옥사이드의 존재하에 사이클릭 에틸렌성 불포화 카복실산 및 무수물을 폴리에틸렌에 그라프팅시키는 방법을 기술한다. 이러한 형태의 단량체는 중합체 쇄에 극성을 제공하지만 가교결합 경로를 제공하지는 않을 것이다.

[0003] US-A-3646155는 140°C를 초과하는 온도에서, 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물의 존재 하에, 폴리올레핀과 불포화 가수분해성 실란의 반응(그라프팅)에 의해 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌을 가교결합시키는 방법을 기술한다. 상기 반응 생성물을 수분 및 실란을 축합 촉매에 후속적으로 노출시켜, 가교결합을 수행한다. 상기 방법은 폴리에틸렌을 가교결합시키기 위해 상업적으로 광범위하게 사용된다. EP-B-809672, EP 1942131, EP 0276790, WO 2007/14687, GB 2134530 및 US-B-7041744는 이러한 그라프팅 및 가교결합 공정을 기술하는 특히의 추가 예이다. 사용된 불포화 가수분해성 실란은 일반적으로 비닐트리메톡시실란이다. US 6864323은 공액 탄화수소 및/또는 화학식 $R-Xn-C(R)=C(R)-C(R)=C(R)-Xn-Si(R1)m(OR2)(3-m)$ 의 하나 이상의 유기 관능성 실란일 수 있는 화합물(iii)으로 불리는 소량의 추가의 화합물을 첨가함으로써 스코칭(scorching) 성능을 개선시키는 방법을 교시한다. 상기 그룹 R은 동일하거나 상이하고, R은 수소 원자, 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹, 바람직하게는 메틸 그룹 또는 페닐 그룹이고, R1은 탄소수 1 내지 4의 직쇄형 또는 분지형 알킬 그룹이고, R2는 탄소수 1 내지 8의 직쇄형, 분지형 또는 사이클릭 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필 그룹이고, 상기 그룹 X는 동일하거나 상이하고, X는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-O(O)C(CH_2)_3-$ 및 $-C(O)O-(CH_2)_3-$ 시리즈로부터 선택된 그룹이고, n은 0 또는 1이고, m은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0004] 이들 특히에 기술된 기술은 폴리에틸렌을 관능화하고 가교결합시키기에 효율적이다. 그러나, 상기 기술을 사용하여 폴리프로필렌을 관능화하려고 시도하는 경우, 상기 그라프팅은 β -위치에서의 쇄 절단(chain scission) 또는 일명 β -절단(scission)에 의한 중합체의 분해(degradation)를 수반한다. 이러한 분해는 가공되는 물질의 점도를 감소시키는 결과를 초래한다. 추가로, 이러한 분해는 출발 물질에 비해 불량한 성능을 갖는 중합체를 생성시킨다.

[0005] JP-A-1994-172459는 중합체 쇄의 파단을 방지하는 가교 조제(co-agent)(예: 방향족 화합물)의 존재하에 페옥사이드를 사용하여, 비닐 단량체에 의해, 개질된 폴리올레핀을 제조하는 방법을 기술한다. 비닐실란이, 폴리에틸렌과 함께 사용되도록 기술된다. 그러나, 말레산 무수물이, 폴리프로필렌과 함께 사용하기에 바람직한 단량체인 것으로 기술되었다. EP-A-225186은 또한 중합체 분해를 방지하기 위해 비-실란 단량체와 조합하여 사용되는 스티렌을 기술한다. US-A-6028146은 폴리프로필렌을 불포화 에폭시 화합물, 스티렌 및 페옥사이드와 가열하에 혼합함으로써, 폴리프로필렌 상에 단량체들을 그라프팅하는 방법을 기술한다.

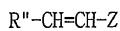
[0006] 문헌[참조: Liu, Yao and Huang, Polymer 41, 4537-4542 (2000) entitled 'Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes']은 불포화 실란에 의한 폴리프로필렌의 그라프팅, 달성된 가교결합도(겔 퍼센티지), 및 폴리프로필렌 분해도를 기술한다. 기술된 불포화 실란은 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 비닐트리메톡시실란이다. 문헌[참조: Huang, Lu and Liu, J. Applied Polymer Science 78, 1233-1238 (2000) entitled 'Influences of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane grafted polypropylenes']은 이축 압출기를 사용하는 유사한 그라프팅 방법을 기술한다. 문헌[참조: Lu and Liu, China Plastics Industry, Vol. 27, No. 3, 27-29 (1999) entitled 'Hydrolytic crosslinking of silane graft onto polypropylene']은 유사하다. 문헌[참조: Yang, Song, Zhao, Yang and She, Polymer Engineering and Science, 1004-1008 (2007) entitled 'Mechanism of a one-step method for preparing silane grafting and crosslinking polypropylene']은 이축 반응성 압출기에서 원-스텝 방법으로의 실란 그라프팅 및 가교결합을 기술한다. 스티렌과 같은 가교 조제의 사용은 중합체 분해를 억제하지만, 상기 실란의 그라프팅 효율을 개선시킬 필요가 여전히 있다.

[0007] 본 발명의 목적은 그라프팅 효율이 특히 높은 실란 개질된 폴리올레핀을 제공하는 것이다. 한 양태에서, 매우 반응성이 큰 실란을 적합한 가교 조제와 배합하는 경우, 높은 그라프팅 효율을 수득하면서, 쇄 절단에 의한 중합체 분해를 제한할 수 있다. 상기 실란-개질된 폴리올레핀은, 충전제의 표면 위에 존재하거나 또 다른 중합체에 부착되어 있는 극성 그룹들과 추가로 반응할 수 있거나, 본원에서 실시예를 통해 나타낸 바와 같이, 실란 개질된 폴리올레핀을 가교결합하기 위해 자체적으로 반응하여 개선된 특성들을 갖는 복합체(composite)를 형성할 수 있다. 또는, 상기 실란을 우선 충전제를 처리하는 데 사용한 다음, 상기 처리된 충전제를 상기 중합체를 그

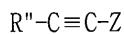
그래프팅하는 데 사용한다.

[0008] 폴리올레핀(에틸렌 단위는, 존재하는 경우, 상기 폴리올레핀의 전체 단위의 50중량% 미만을 구성한다)에 가수분해성 실란 그룹을 그래프팅하기 위한 본 발명에 따르는 방법은, 상기 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시키는 수단의 존재하여, 상기 중합체를, Si에 결합된 하나 이상의 가수분해성 그룹을 갖는 불포화 실란 또는 이의 가수분해물과 반응시키는 것을 포함하며, 상기 실란은 화학식 I 또는 II를 가짐을 특징으로 한다.

[화학식 I]



[화학식 II]



[0013] 위의 화학식 I 및 II에서,

[0014] Z는 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 그룹에 의해 치환된 전자 구인(electron-withdrawing) 잔기이고, 여기서, R은 가수분해성 그룹이고, R'는 탄소수 1 내지 6의 하이드로카발 그룹이고, a는 1 내지 3 범위의 값이고,

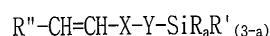
[0015] R''는 수소이거나, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 결합에 대한 전자 구인 효과 또는 임의의 기타 활성화 효과를 갖는 그룹이다.

[0016] 상기 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시키는 수단은 일반적으로, 자유 라디칼을 생성시킬 수 있어서 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물을 포함한다. 기타 수단은 전단 또는 전자 빔의 인가를 포함한다.

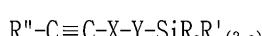
[0017] 본 발명자들은 본 발명에 따라, 상기 폴리올레핀 상에 그래프팅 반응을 수행하는 데 있어서 전자 구인 잔기 Z를 함유하는 화학식 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{Z}$ (I) 또는 $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}$ (II)의 불포화 실란을 사용하면, 전자 구인 잔기 Z를 함유하지 않는 비닐트리메톡시실란과 같은 올레핀성 불포화 실란으로 그래프팅되는 경우에 비해 증대된 그래프팅 수율이 제공됨을 밝혀내었다. 상기 증대된 그래프팅 효율은 수분 및 가능하게는 실란을 축합 촉매의 존재하여(실란을 축합 촉매가 필수적이지는 않다), 예를 들면, 커플링 및 접착 특성, 내열성, 내충격성, 및/또는 보다 높은 가교 결합도, 및/또는 보다 신속한 가교결합 속도와 같은 증대된 물리적 특성을 갖는 실란 그래프트 중합체를 유도할 수 있다.

[0018] 전자 구인 잔기는 반응 중심으로부터 전자를 끌어오는 화학적 그룹이다. 상기 전자 구인 잔기 Z는 일반적으로 문헌에서 친 디엔체(dienophile)로서 열거된 그룹 중의 임의의 것일 수 있으며, 상기 그룹은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 그룹에 의해 치환될 수 있다[참조: Michael B. Smith and Jerry March; March's Advanced Organic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York 2001, at Chapter 15-58 (page 1062)]. 상기 잔기 Z는 특히 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^*$, $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^*$, $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^*$, $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 잔기(여기서, Ar은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 그룹에 의해 치환된 아릴렌이고, R^* 은 $-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 그룹에 의해 치환된 탄화수소 잔기이다)일 수 있다. Z는 또한 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^*$ 잔기일 수 있다. 바람직한 실란은 화학식 III의 실란 및 화학식 IV 형태의 실란을 포함한다.

[화학식 III]



[화학식 IV]



[0023] 위의 화학식 III 및 IV에서,

[0024] X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 결합(bond)에 대한 전자 구인 효과를 갖는 화학적 연결기(chemical linkage)(예: 카복실, 카보닐, 또는 아미드 연결기)이고,

[0025] Y는 Si 원자로부터 상기 연결기 X를 분리시키는 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기 스페이서 연결기

(spacer linkage)이다.

[0026] 전자 공여(electron-donating) 그룹, 예를 들면, 알콜 그룹 또는 아미노 그룹은 전자 구인 효과를 감소시킬 수 있다. 한 양태에서, 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 이러한 그룹을 함유하지 않는다. 입체 효과(steric effect), 예를 들면, 메틸과 같은 말단 알킬 그룹의 입체 장애는 올레핀성 또는 아세틸렌성 결합의 반응성에 영향을 미칠 수 있다. 한 양태에서, 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 이러한 입체 장애 그룹을 함유하지 않는다. 상기 그래프팅 반응 동안 형성된 라디칼의 안정성을 증대시키는 그룹(예를 들면, 이중결합, 또는 상기 실란의 불포화로 공액된(conjugated) 방향족 그룹)은 바람직하게는 상기 화학식 I 또는 II의 불포화 실란에 존재한다. 상기 방향족 그룹은 $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 결합에 대해 활성화 효과를 갖는다.

[0027] 본 발명은 상기 공정에 의해 생성된 가수분해성 실란 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀을 포함한다. 상기 불포화 실란이 $CH=CH-$ 결합을 함유하는 경우, 상기 그래프팅된 폴리올레핀은 화학식 $R''-CH(PP)-CH_2-Z$ 의 그래프팅된 잔기 및/또는 화학식 $R''-CH_2-CH(PP)-Z$ 의 그래프팅된 잔기[여기서, Z는 $-SiR_aR'$ _(3-a) 그룹(여기서, R은 가수분해성 그룹이고, R'은 탄소수 1 내지 6의 하이드로카빌 그룹이며, a는 1 내지 3의 값이다)에 의해 치환된 전자 구인 잔기이고, R''는 수소이거나 전자 구인 효과를 갖는 그룹이고, PP는 상기 폴리올레핀 중의 상기 전체 단위의 50중량% 미만이 에틸렌 단위인 폴리올레핀 쇄를 나타낸다]를 함유함을 특징으로 한다.

[0028] 가수분해성 실란 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀은, 본원에서 실시예를 통해 나타내는 바와 같이, 충전제 표면 위에 존재하거나 또 다른 중합체에 부착된 극성 그룹과 추가로 반응하거나, 또는 상기 폴리올레핀은 자체적으로 반응하여 상기 실란 개질된 폴리올레핀을 가교결합시켜서 개선된 특성을 갖는 복합체를 형성할 수 있다. 또는, 상기 충전제는 불포화 실란으로 전처리된 다음, 폴리올레핀과 반응할 수 있다.

[0029] 따라서, 본 발명은, 폴리올레핀(에틸렌 단위는, 존재하는 경우, 상기 폴리올레핀의 전체 단위의 50중량% 미만을 구성한다)을 가교결합시키는 방법으로서, 상술한 바와 같이 생성된 그래프팅된 폴리올레핀이 실란을 축합 축매의 가능한 존재하에 수분에 노출됨을 특징으로 하는 방법을 포함한다.

[0030] 화학식 $R''-CH=CH-Z$ (I) 또는 $R''-C\equiv C-Z$ (II)의 불포화 실란의 $-SiR_aR'$ _(3-a) 그룹에서 각각의 가수분해성 그룹 R은 바람직하게는 알콕시 그룹이지만, 아실옥시(예: 아세톡시), 캐톡시(예: 메틸에틸캐톡시), 알킬락테이토(예: 에틸락테이토), 아미노, 아미도, 아미노시 또는 알케닐옥시 그룹과 같은 대안의 가수분해성 그룹이 사용될 수 있다. 알콕시 그룹 R은 일반적으로 각각 탄소수 1 내지 6의 직쇄형 또는 분지형 알킬쇄이고, 가장 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 그룹이다. 상기 화학식 I 또는 II의 실란에서 a의 값은, 예를 들면, 3일 수 있고, 예를 들면, 상기 실란은 트리메톡시 실란이어서 가수분해성 및/또는 가교결합 부위의 최대 수를 제공할 수 있다. 그러나, 각각의 알콕시 그룹은 가수분해된 경우 휘발성 유기 알콜을 생성하고, 상기 화학식 I 또는 II의 실란에서 a의 값이 2 또는 십지어 1이어서 가교결합 동안 방출되는 휘발성 유기 물질을 최소화시키는 것이 바람직할 수 있다. 존재하는 경우, 상기 그룹 R'는 바람직하게는 메틸 또는 에틸 그룹이다.

[0031] 상기 불포화 실란은 부분적으로 가수분해되어 실록산 연결기를 함유하는 올리고머로 되도록 축합될 수 있다. 대부분의 최종 용도에서, 이러한 올리고머는, 상기 그래프트 중합체가 그 자체에 대해서와 극성 표면 및 물질에 대해 충분한 반응성을 갖도록, 불포화 실란 단량체 단위 1개당 Si에 결합된 하나 이상의 가수분해성 그룹을 여전히 함유하는 것이 바람직하다. 상기 그래프트 중합체가 제2 단계에서 가교결합되는 경우, 그래프팅 전에 상기 실란의 가수분해 및 축합이 최소화되는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0032] 화학식 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'$ _(3-a) (III) 또는 화학식 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'$ _(3-a) (IV)의 불포화 실란에서, 전자 구인 연결기 X는 바람직하게는 카복실 연결기이다. 따라서, 바람직한 실란은 화학식 V 및 화학식 VI를 갖는다.

[0033] 화학식 V

[0034] $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'$ _(3-a)

[0035] 화학식 VI

[0036] $R''-C\equiv C-C(=O)O-Y-SiR_aR'$ _(3-a)

[0037] 상기 스페이서 연결기 Y는 일반적으로 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 2가 유기 그룹, 예를 들면, 알킬렌 그룹(예: 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌), 아릴렌 그룹, 또는 폴리에테르 쇄(예: 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜)일 수 있다. 상기 그룹 R''이 수소이고 Y가 알킬렌 연결기인 경우, 화학식 V의 불포화 실란에서

잔기 $R''-CH=CH-C(=O)O-Y-$ 는 아크릴옥시알킬 그룹이다. 본 발명자들은 아크릴옥시알킬실란이 비닐실란, 알킬실란 또는 메타크릴옥시알킬실란에 비해 폴리올레핀에 보다 용이하게 그래프트됨을 발견하였다. 바람직한 아크릴옥시알킬실란의 예는 γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아크릴옥시메틸트리메톡시실란, 아크릴옥시메틸메틸디메톡시실란, 아크릴옥시메틸디메틸메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 및 γ -아크릴옥시프로필디메틸메톡시실란이다. γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란은 US-A-3179612에 기술된 방법에 의해 알릴 아크릴레이트 및 트리메톡시실란으로부터 제조될 수 있다. γ -아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 및 γ -아크릴옥시프로필디메틸메톡시실란은 각각 알릴 아크릴레이트 및 메틸디메톡시실란 또는 디메틸메톡시실란으로부터 유사하게 제조될 수 있다. 아크릴옥시메틸트리메톡시실란은 US-A-3179612에 기술된 방법에 의해 아크릴산 및 클로로메틸트리메톡시실란으로부터 제조될 수 있다.

[0038]

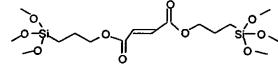
화학식 III 또는 IV의 불포화 실란에서, 전자 구인 연결기 X는 대안으로 $C(=O)-NH-Y-SiR_aR'$ _(3-a) 잔기일 수 있다. 그룹 R''이 카복실산 그룹인 경우, 상기 화학식 III의 불포화 실란은 N-(트리메틸실릴프로필)말레암산이다.

[0039]

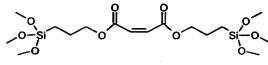
화학식 $R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR'$ _(3-a) (III) 또는 화학식 $R''-C\equiv C-X-Y-SiR_aR'$ _(3-a) (IV)의 실란에서 그룹 R''은 대안으로 알케닐 그룹일 수 있으며, 예를 들면, R''는 프로페닐 그룹일 수 있으며, X는 $C(=O)O$ 그룹일 수 있고, Y는 알킬렌 그룹일 수 있고, 상기 실란은 소르브산의 알콕시실릴알킬 에스테르이다.

[0040]

상기 화학식 III 또는 IV의 불포화 실란에서 그룹 R''는 대안으로 화학식 $-X-Y-SiR_aR'$ _(3-a)의 전자 구인 그룹, 예를 들면, 연결기 -X-가 카복실 연결기인 전자 구인 그룹일 수 있다. 따라서, 상기 불포화 실란은 화학식 R_aR' _(3-a)Si-Y-O(O=C-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR'_(3-a) 또는 R_aR' _(3-a)Si-Y-O(O=C-C≡C-C(=O)O-Y-SiR_aR'_(3-a) 형태일 수 있다. 상기 화학식 III의 불포화 실란은 비스(트리알콕시실릴알킬)푸마레이트(트랜스-이성체) 및/또는 비스(트리알콕시실릴알킬)말레에이트(시스-이성체)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 화학식



의 비스(γ -트리메톡시실릴프로필)푸마레이트 및 화학식



의 비스(γ -트리메톡시실릴프로필)말레에이트이다.

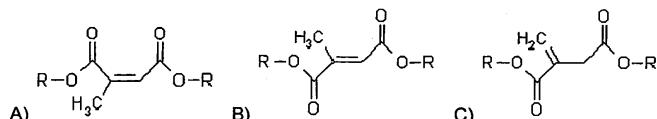
[0041] 이들의 제조방법은 US-A-3179612에 기술되어 있다.

[0042] 또는, 상기 화학식 III 또는 IV의 비스-실란은 비대칭일 수 있으며, 예를 들면 Y, R 및 R'는 상기 문자의 각 측면에서 상이하다.

[0043] 또는, 상기 화학식 III 또는 IV의 불포화 실란에서 전자 구인 그룹 R''는 화학식 XH 또는 XR^* (여기서, R^* 은 알킬 그룹이다) 형태일 수 있다. 상기 불포화 실란은 모노(트리알콕시실릴알킬)푸마레이트 및/또는 모노(트리알콕시실릴알킬)말레에이트일 수 있거나, 알킬 모노푸마레이트 및/또는 알킬 모노말레이트의 트리알콕시실릴알킬 에스테르일 수 있다.[0044] 상기 불포화 실란은 또한 화학식 R_aR' _(3-a)Si-Y-O(O=C-C≡C-C(=O)O-Y-SiR_aR'_(3-a) 형태일 수 있다. 예를 들면,

화학식 $(MeO)_3Si-CH_2-CH(O-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_2-Si(MeO)_3$ 의 비스(γ -트리메톡시실릴프로필)-2-부텐디오에이트이다.

[0045] 또는, 시트라콘산 A 및 메사콘산 B의 유도체와 같은 메틸 치환된 시스-및 트랜스-부텐디오산 실란, 및 엑소-알킬리텐 치환된 이타콘산 유도체 C와 같은 이성체(여기서,



에 나타낸 그룹 R 중의 하나 이상은 상기 정의 한 바와 같이 $-Y-SiR_aR'$ _(3-a) 그룹이다)가 불포화 실란으로서 사용될 수 있다. 이러한 불포화 실란은, 할로-알킬실란에 의한 상기 암모늄 카복실레이트 염의 치환반응을 통해, 또는 Y가 프로필 스페이서인 경우 상기 상응하는 알킬에스테르의 하이드로실릴화 반응을 통해 US 3179612에 따라 제조될 수 있다.

[0046]

일반적으로, 불포화 산의 실릴알킬 에스테르인 모든 불포화 실란은, 상응하는 카복실레이트 염과 상응하는 클로로알킬알콕시실란과의 반응에 의해, 불포화 산, 예를 들면, 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 소르브산 또는 신남산, 프로핀산 또는 부틴-디오산으로부터 제조될 수 있다. 제1 단계에서, 상기 카복실산의 알칼리염은, 예를 들면, US-A-4946977에 기재된 바와 같이 알콜 중에서 상기 카복실산을 알칼리 알콕사이드와 반응시킴으로써 형성하거나, 예를 들면, WO-2005/103061에 기술된 바와 같이 상기 카복실산을 수성 염기와 반응시킨 다음 상기 물을 공비 증류를 통해 제거함으로써 형성한다. 상기 카복실산의 트리알킬 암모늄염은 US-A-3258477 또는 US-A-3179612에 기술된 바와 같이 상기 유리 카복실산을 트리알킬 아민, 우선적으로 트리부틸 아민 또는 트리에틸 아민과 직접 반응시킴으로써 형성할 수 있다. 제2 단계에서, 상기 카복실산염은, 부산물로서 알칼리 클로라이드 또는 트리알킬암모늄 클로라이드를 형성하면서 클로로알킬알콕시실란과의 친핵성 치환 반응을 통해 반응한다. 상기 반응은 무용매 조건(neat condition)하에 또는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 유사한 방향족 용매뿐만 아니라 메탄올, 에탄올 또는 또 다른 알콜형 용매와 같은 용매 중에서 상기 클로로알킬알콕시실란을 사용하여 수행할 수 있다. 30 내지 180°C, 바람직하게는 100 내지 160°C 범위의 반응 온도를 갖는 것이 바람직하다. 상기 대체 반응을 가속시키기 위해, 다양한 종류의 상 전이 촉매가 사용될 수 있다. 바람직한 상전이 촉매는 다음과 같다: 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB), 트리옥틸메틸암모늄 클로라이드, 알리퀴트(Aliquat)^R 336(제조원: Cognis GmbH) 또는 유사한 4급 암모늄염(예를 들면, US 4946977에 사용된 것), 트리부틸포스포늄 클로라이드(예를 들면, US 6841694에 사용된 것), 구아니디늄염(예를 들면, EP 0900801에 사용된 것), 또는 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데카-7-엔으로서의 사이클릭 불포화 아민(DBU, 예를 들면, WO 2005/103061에 사용된 것). 필요한 경우, 하기 중합 억제제가 제조 및/또는 정제 단계들을 통해 사용될 수 있다: 하이드로퀴논, 폐놀 화합물(예: 메톡시페놀 및 2,6-디-t-부틸 4-메틸페놀, 폐노티아진, p-니트로소페놀), 아민형 화합물(예: N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민), 또는 상기 인용된 특허에 기술되어 있지만 이에 한정되지는 않는 황 함유 화합물.

[0047]

불포화 실란들의 블렌드가 사용될 수 있으며, 예를 들면, γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란과 아크릴옥시메틸트리메톡시실란과의 블렌드; γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및/또는 아크릴옥시메틸트리메톡시실란과 전자구인 그룹을 함유하지 않는 불포화 실란(예: 비닐트리메톡시실란)과의 블렌드; 또는 γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및/또는 아크릴옥시메틸트리메톡시실란과 1개 또는 2개의 Si-알콕시 그룹을 함유하는 아크릴옥시실란(예: 아크릴옥시메틸메틸디메톡시실란, 아크릴옥시메틸디메틸메톡시실란, γ-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 또는 γ-아크릴옥시프로필디메틸메톡시실란)과의 블렌드가 사용될 수 있다.

[0048]

상기 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 상기 중합체에 실란 그룹을 그래프팅하기에 충분한 양으로 존재해야 한다. 일부 양태에서, 기타 실란 화합물은, 예를 들면, 접착력 증대를 위해 첨가되지만, 효율적인 그래프팅을 수득하기 위해, 상기 공정 동안 존재하는 실란 화합물의 대부분이 화학식 I 또는 II의 불포화 실란인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 상기 공정에 존재하는 실란 화합물의 50중량% 이상, 바람직하게는 60중량% 이상을 형성한다.

[0049]

상기 그래프팅 반응 동안 존재하는 화학식 I 또는 II의 불포화 실란의 양은 일반적으로 상기 전체 조성물의 0.2 중량% 이상이고, 최대 20% 또는 그 이상일 수 있다. 상기 전체 조성물이란, 함께 반응 혼합물을 형성하게 되는 중합체, 실란, 충전제, 촉매 등을 포함하는 모든 성분들을 함유하는 출발 물질을 의미한다.

[0050]

바람직하게는, 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 상기 전체 조성물의 0.5 내지 15.0중량%로 존재한다. 가장 바람직하게는, 상기 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 상기 전체 조성물의 0.5 내지 10.0중량%로 존재한다.

[0051]

상기 폴리올레핀은 일반적으로 탄소수 3 내지 18의 올레핀, 예를 들면, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ 의 알파-올레핀(여기서, Q는 탄소수 1 내지 16, 보다 바람직하게는 1 내지 8인 직쇄형 또는 분지형 알킬 그룹이다)의 중합체이다. 상기 폴리올레핀은, 예를 들면, 프로펜(프로필렌), 1-부텐, 1-헥센, 1-옥тен, 4-메틸-펜텐-1 또는 2-메틸-프로펜-1(이 소부틸렌)의 중합체일 수 있다. 프로필렌 중합체는 중합체의 중요한 부류, 특히 폴리프로필렌이다. 폴리프로필렌은 널리 입수 가능하고 가격이 저렴한 중합체 제품이다. 이는 밀도가 낮고 용이하게 가공되며 다용도이다. 가장 상업적으로 입수할 수 있는 폴리프로필렌은 이소택틱 폴리프로필렌이지만, 본 발명의 방법은 어택틱 및 신디오택틱 폴리프로필렌 뿐만 아니라 이소택틱 폴리프로필렌에 적용될 수 있다. 이소택틱은, 예를 들면, 지글리-나타 촉매 또는 메탈로센 촉매를 사용하여 프로펜의 중합에 의해 제조된다. 본 발명은 폴리프로필렌 제품으로부터 개선된 특성을 갖는 관능화 및/또는 가교결합된 폴리프로필렌을 제공할 수 있다. 상기 폴리올레핀은 대안으로 탄소수가 4 내지 18이고 하나 이상의 말단 이중결합을 갖는 디엔(예: 부타디엔 또는 이소프렌)과 같은 디엔의 중합체일 수 있다. 상기 폴리올레핀은 공중합체 또는 삼원공중합체일 수 있으며, 특히 탄소수 3 내지 18

의 올레핀 단위를 50중량% 이상 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체, 예를 들면, 50중량% 이상의 프로필렌과 에틸렌 또는 탄소수 4 내지 18의 알파-올레핀과의 공중합체, 50중량% 이상의 프로필렌과 아크릴성 단량체(예: 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산의 에스테르 또는 메타크릴산의 에스테르) 및 탄소수 1 내지 16의 알킬 또는 치환된 알킬 그룹(예: 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트)과의 공중합체, 또는 50중량% 이상의 프로필렌과 비닐 아세테이트와의 공중합체일 수 있다. 상기 폴리올레핀은 삼원공중합체, 예를 들면, 프로필렌 에틸렌 디엔 삼원공중합체일 수 있다. 또는, 상기 폴리올레핀은 디엔 중합체(예: 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 또는 부타디엔과 스티렌의 공중합체); 부타디엔과 에틸렌 및 스티렌과의 삼원공중합체; 및 부타디엔과 아크릴로니트릴 및 스티렌과의 삼원공중합체일 수 있다. 상기 폴리올레핀은 헤테로상일 수 있으며, 예를 들면, 프로필렌 에틸렌 블록 공중합체일 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 상기 폴리올레핀은 실란과 반응하기 전에 적어도 0.5g/10분의 용융 유량(방법 ISO11133에 따르는 MFR 2.16kg/230°C)을 가져야 한다. 상이한 폴리올레핀들의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 불포화 실란, 및 상기 폴리올레핀에 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물은 폴리올레핀 중의 한 형태와 혼합하여 마스터 배치를 형성할 수 있으며, 후속적으로 상기 마스터배치는 상이한 형태의 폴리올레핀과 혼합될 수 있다. 예를 들면, 미세다공성 폴리프로필렌은 마스터배치를 형성하기 위해 액상 첨가제와 혼합하는 데 있어서 매우 효율적이고, 상기 마스터배치는 벌크 폴리프로필렌 또는 상이한 알파-올레핀 중합체와 혼합될 수 있다. 미세다공성 폴리에틸렌은 또한 마스터배치를 형성하기 위해 액상 첨가제와 혼합하는 데 있어서 매우 효율적이며, 상기 폴리에틸렌이 상기 폴리올레핀과 혼화성(miscible)이고 생성된 폴리올레핀 조성물 중의 에틸렌 단위의 비율이 50중량% 미만이라면, 상기 마스터배치는 본 발명의 방법에서 폴리프로필렌과 같은 알파-올레핀 중합체와 혼합될 수 있다.

[0053] 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물은 바람직하게는 유기 페옥사이드이지만, 아조 화합물과 같은 기타 유리 라디칼 개시제도 사용될 수 있다. 바람직하게는, 자유 라디칼 개시제의 분해(decomposition)에 의해 형성된 라디칼은 산소계 자유 라디칼이다. 하이드로페옥사이드, 카복실산 페옥시에스테르, 페옥시케탈, 디알킬 페옥사이드 및 디아실 페옥사이드, 케톤 페옥사이드, 디아릴 페옥사이드, 아릴-알킬 페옥사이드, 페옥시 디카보네이트, 페옥시산, 아실 알킬 설포닐 페옥사이드 및 모노페옥시디카보네이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 바람직한 페옥사이드의 예는 디쿠밀 페옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(3급-부틸페옥시)헥산, 디-3급-부틸 페옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(3급-부틸페옥시)헥신-3,3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리페옥소난, 벤조일 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 3급-부틸 페옥시아세테이트, 3급-부틸 페옥시벤조에이트, 3급-아밀페옥시-2-에틸헥실 카보네이트, 3급-부틸페옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 2,2-디(3급-부틸페옥시)부탄, 3급-부틸페옥시 이소프로필 카보네이트, 3급-부틸페옥시-2-에틸헥실 카보네이트, 부틸 4,4-디(3급-부틸페옥시)발레레이트, 디-3급-아밀 페옥사이드, 3급-부틸 페옥시 페발레이트, 3급-부틸-페옥시-2-에틸 헥사노에이트, 디(3급-부틸페옥시)사이클로헥산, 3급-부틸페옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 디(3급-부틸페옥시이소프로필)벤젠, 쿠멘 하이드로페옥사이드, 3급-부틸 페옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 페옥사이드, 3급-부틸 α-쿠밀 페옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(페옥시벤조에이트)헥신-3,1,3- 또는 1,4-비스(t-부틸페옥시이소프로필)벤젠, 라우로일 페옥사이드, 3급-부틸 페아세테이트, 및 3급-부틸 페벤조에이트를 포함한다. 아조 화합물의 예는 아조비스이소부티로니트릴 및 디메틸아조디이소부티레이트이다. 상기 라디칼 개시제는 단독으로 사용되거나 이를 중의 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0054] 상기 폴리올레핀 및 화학식 I 또는 II의 불포화 실란이, 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물의 존재하에 반응하는 온도는, 일반적으로 120°C보다 높고, 통상 140°C보다 높으며, 상기 폴리올레핀을 용융시키고 상기 자유 라디칼 개시제를 분해시키기 위해 충분한 정도로 높다. 폴리프로필렌의 경우, 170 내지 220°C 범위의 온도가 통상 바람직하다. 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 페옥사이드 또는 기타 화합물은 분해 온도가 120 내지 220°C, 가장 바람직하게는 160 내지 190°C의 범위이다.

[0055] 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물은 일반적으로 상기 전체 조성물의 0.01중량% 이상의 양으로 존재하고, 최대 5 또는 10%의 양으로 존재할 수 있다. 유기 페옥사이드는, 예를 들면, 바람직하게는 상기 그래프팅 반응 동안 폴리올레핀을 기준으로 하여 0.01 내지 2중량%로 존재한다. 가장 바람직하게는, 상기 유기 페옥사이드는 상기 전체 조성물의 0.01 내지 0.5중량%로 존재한다.

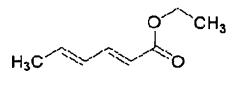
[0056] 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 수단은 대안으로 전자빔일 수 있다. 전자빔이 사용되는 경우, 자유 라디칼을 생성시킬 수 있는 페옥사이드와 같은 화합물이 필요 없다. 상기 폴리올레핀은 화학식 I 또는 II의 불포화 실란의 존재하에 5MeV 이상의 에너지를 갖는 전자빔으로 조사된다. 바람직하게는, 상기 전자빔의 가속 포텐셜 또는 에너지는 5 내지 100MeV, 보다 바람직하게는 10 내지 25MeV이다. 전자빔 생

성기의 전력은 바람직하게는 50 내지 500kW, 보다 바람직하게는 120 내지 250kW이다. 상기 폴리올레핀/그래프 텅제 혼합물에 인가되는 조사량은 바람직하게는 0.5 내지 10Mrad이다. 화학식 I 또는 II의 불포화 실란과 폴리올레핀의 혼합물을, 무한 벨트와 같은 연속 운동 컨베이어 위에 침착될 수 있으며, 상기 컨베이어는 상기 혼합물을 조사하는 전자 빔 생성기 아래로 지나간다. 상기 컨베이어 속도는 목적하는 조사량을 달성하도록 조절된다.

[0057] 상기 그래프팅 반응은 바람직하게는 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 수단의 존재하여 베타 절단에 의한 중합체 분해를 억제하는 가교 조제의 존재하에 수행된다. 탄소수 3 이상의 알파-올레핀의 다수의 중합체, 예를 들면, 폴리프로필렌은, 3급 탄소의 존재로 인해 자유 라디칼 부위가 상기 폴리올레핀에 생성된 경우에 쇄 β -절단에 의한 중합체 분해를 겪는다. 코팅물에서의 접착 성능 증가와 같은 몇몇 용도에서, 이러한 분해는 중요하지 않을 수 있으며, 대부분의 경우, 특히 개선된 기계적 특성을 갖도록 고안된 충전된 폴리올레핀 조성물 또는 가교결합된 폴리올레핀을 제조하는 제1 스테이지가 그래프팅인 경우, 쇄 β -절단에 의한 중합체 분해를 억제하거나 심지어 최소화시키는 것이 바람직할 것이다.

[0058] 중합체 분해를 억제하는 가교 조제는 바람직하게는 올레핀성 $-C=C-$ 또는 아세틸렌성 $-C\equiv C-$ 불포화 결합으로 공액된 방향족 환을 함유하는 화합물이다. 방향족 환이란, 불포화이고 어느 정도 방향족 특성 또는 π -결합을 나타내는 임의의 사이클릭 잔기를 의미한다. 상기 방향족 환은 벤젠 또는 사이클로펜타디엔 환과 같은 카보사이클릭 환이거나, 푸란, 티오펜, 피롤 또는 피리딘 환과 같은 헤테로사이클릭 환일 수 있고, 나프탈렌, 퀴놀린 또는 인돌 잔기와 같은 단일 환 또는 융합된 환일 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 가교 조제는 비닐 또는 아세틸렌성 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 베타-메틸 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐-피리딘, 2,4-비페닐-4-메틸-1-펜텐, 폐닐아세틸렌, 2,4-디(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-디(4-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-디(3-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐, 2,4-디(4-메틸페닐)-4-메틸-1-펜텐이고; 하나 이상의 비닐 그룹을 함유할 수 있으며, 예를 들면, 디비닐벤젠, o-, m- 또는 p-디이소프로페닐벤젠, 1,2,4- 또는 1,3,5-트리이소프로페닐벤젠, 5-이소프로필-m-디이소프로페닐벤zen, 2-이소프로필-p-디이소프로페닐벤زن일 수 있고; 하나 이상의 방향족 환, 예를 들면, 트랜스- 및 시스-스틸벤, 1,1-디페닐에틸렌, 또는 1,2-디페닐아세틸렌, 디페닐 이미다졸, 디페닐풀벤, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 디신남알아세톤(dicinnamalacetone), 폐닐인테논을 함유할 수 있다. 상기 가교 조제는 대안으로 2-비닐푸란과 같은 푸란 유도체일 수 있다. 바람직한 가교 조제는 스티렌이다.

[0059] 중합체 분해를 억제하는 가교 조제는 대안으로 올레핀성 $-C=C-$ 또는 아세틸렌성 $-C\equiv C-$ 불포화 결합으로 공액된 올레핀성 $-C=C-$ 또는 아세틸렌성 $-C\equiv C-$ 를 함유하는 화합물일 수 있다. 예를 들면, 소르베이트 에스테르, 또는

2,4-펜타디에노에이트, 또는 이의 사이클릭 유도체이다. 바람직한 가교 조제는 화학식 의 에틸 소르베이트이다.

[0060] 중합체 분해를 억제하는 가교 조제는 대안으로 다관능성 아크릴레이트, 예를 들면, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리올 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트 또는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 또는 라우릴 및 스테아릴아크릴레이트일 수 있다.

[0061] 중합체 분해를 억제하는 가교 조제는 바람직하게는 불포화 실란, 및 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 퍼옥사이드와 같은 화합물과 함께 첨가된다. 상기 가교 조제, 예를 들면, 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌)은 바람직하게는 상기 전체 조성물의 0.1 내지 15.0중량%로 존재한다.

[0062] 상기 폴리올레핀과 화학식 I 또는 II의 불포화 실란 사이의 그래프팅 반응은 임의의 적합한 장치를 사용하여 뱃치식 공정 또는 연속식 공정으로 수행될 수 있다. 상기 폴리올레핀은, 예를 들면, 벨트 또는 분말 형태 또는 이들의 혼합물로서 첨가될 수 있다. 상기 폴리올레핀은 바람직하게는 가열되면서 기계적으로 가공된다. 뱃치식 공정은, 예를 들면, 롤러 블레이드가 장착된 브라벤더 플라스토그래프(Brabender Plastograph)(상표명) 350S 혼합기 또는 밴버리(Banbury) 혼합기에서 수행될 수 있다. 롤 밀은 뱃치식 또는 연속식 가공에서 사용될 수 있다. 뱃치식 공정에서, 상기 폴리올레핀, 불포화 실란, 중합체 분해를 억제하는 가교 조제, 및 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물은 일반적으로 상기 폴리올레핀의 용접보다 높은 온도에서 1분 이상 동안 함께 혼합되고, 최대 30분까지 혼합될 수 있지만 고온에서의 혼합 시간은 일반적으로 3 내지 15분이다. 상기 불포화 실란, 가교 조제 및 퍼옥사이드는 순차적으로 첨가될 수 있지만, 상기 퍼옥사이드를 상기

실란 및 상기 가교 조제와 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 고온 혼합은 사용된 폴리올레핀의 용점 및 분해 온도 사이의 온도에서 수행된다. 이는 일반적으로 120°C를 초과한다. 폴리프로필렌의 경우, 상기 혼합 온도는 바람직하게는 170°C를 초과한다. 상기 반응 혼합물을 혼합 후, 예를 들면, 1 내지 20분의 추가 기간 동안 140°C를 초과하는 온도에서 유지시켜, 상기 그래프팅 반응을 지속시킬 수 있다.

[0063] 연속식 공정이 일반적으로 바람직하고, 바람직한 용기는 기계적 작업, 즉 혼련 또는 컴파운딩하기에 적합한 압출기이고, 상기 물질이 상기 압출기, 예를 들면, 이축 압출기를 통과한다. 적합한 압출기의 한 가지 예는 상표명 ZSK(제조원: Coperion Werner Pfleiderer GmbH & Co KG)에 시판되는 것이다. 상기 압출기는 바람직하게는 임의의 미반응 실란을 제거하기 위해 압출 다이 바로 앞에 진공 포트를 포함한다. 압출기 또는 기타 연속식 반응기에서 120°C를 초과하는 온도에서 상기 폴리올레핀, 불포화 실란, 중합체 분해를 억제하는 가교 조제, 및 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물이 함께 체류하는 시간은 일반적으로 0.5분 이상이고, 바람직하게는 1분 이상이며, 최대 15분일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 체류 시간은 1 내지 5분이다. 상기 압출기로 공급하기 전에 상기 폴리올레핀의 전부 또는 일부를 불포화 실란 및/또는 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물과 예비혼합시킬 수 있지만, 이러한 예비혼합은 일반적으로 120°C 미만, 예를 들면, 주변 온도에서 수행한다.

[0064] 상기 폴리올레핀에 그래프팅된 실란 잔기에 존재하는 가수분해성 그룹, 예를 들면, 실릴-알콕시 그룹은, 수분의 존재하에, 다수의 충전제 및 기재(예: 무기질 및 천연 생성물)의 표면 위에 존재하는 하이드록실 그룹과 반응한다. 상기 수분은 주변 수분일 수 있거나, 수화된 염이 첨가될 수 있다. 폴리올레핀을 본 발명에 따르는 불포화 실란으로 그래프팅하는 방법을 사용하여, 상기 폴리올레핀과 충전제의 상용성(compatibility)을 개선시킬 수 있다. 가수분해성 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀이 충전제/중합체 접착을 개선시키는 커플링제로서 사용될 수 있으며; 예를 들면, 본 발명에 따라 그래프팅된 폴리프로필렌이 충전된 조성물 중의 비개질 폴리프로필렌에 대한 커플링제로서 사용될 수 있다. 가수분해성 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀은, 폴리프로필렌과 같은 저 극성 중합체의, 표면에 대한 접착성을 개선시키는 접착 촉진제 또는 접착 중간층으로서 사용될 수 있다. 상기 가수분해성 그룹은 또한 수분의 존재하에 서로 반응하여 중합체 쇄들 사이에 Si-O-Si 연결기를 형성시킬 수 있다. 가수분해성 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀은 발포제의 존재하에 수분과의 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0065] 상기 가수분해성 그룹, 예를 들면, 실릴-알콕시 그룹은 수분의 존재하에 서로 반응하여 심지어 주변 온도에서 조차 촉매 없이 중합체 쇄들 사이에 Si-O-Si 연결기를 형성시키지만, 상기 반응은 실록산 촉합 촉매의 존재하에 훨씬 더 신속하게 진행된다. 따라서, 상기 그래프트 중합체는 실란을 촉합 촉매의 존재하에 수분 노출에 의해 가교결합될 수 있다. 상기 그래프트 중합체는 발포제, 수분 및 촉합 촉매의 첨가에 의해 발포될 수 있다. 임의의 적합한 촉합 촉매가 사용될 수 있다. 이들은 양성자산, 루이스산, 유기 염기, 무기 염기, 전이 금속 화합물, 금속 염 및 유기금속 착화합물을 포함한다.

[0066] 바람직한 촉매는 유기 주석 화합물, 특히 유기 주석 염, 특히 디오가노틴 디카복실레이트 화합물, 예를 들면, 디부틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 디메틸틴 디부티레이트, 디부틸틴 디메톡사이드, 디부틸틴 디아세테이트, 디메틸틴 비스네오데카노에이트, 디부틸틴 디벤조에이트, 디메틸틴 디네오데코노에이트 또는 디부틸틴 디옥토에이트를 포함한다. 대안의 유기 주석 촉매는 트리에틸틴 타르트레이트, 제1 주석 옥토에이트, 주석 올레아이트, 주석 나프테이트, 부틸틴트리-2-에틸헥소에이트, 주석 부티레이트, 카보메톡시페닐 주석 트리수베레이트 및 이소부틸틴 트리세로에이트를 포함한다. 납, 안티몬, 철, 카드뮴, 바륨, 망간, 아연, 크롬, 코발트, 니켈, 알루미늄, 갈륨 또는 계르마늄과 같은 기타 금속의 유기 화합물, 특히 카복실레이트가 대안으로 사용될 수 있다.

[0067] 상기 촉합 촉매는 대안으로 티탄, 지르코늄 및 하프늄으로부터 선택된 전이금속의 화합물, 예를 들면, 화학식 $Ti[OR^5]^4$ 의 티타네이트 에스테르로도 공지된 티탄 알콕사이드 및/또는 화학식 $Zr[OR^5]^4$ 의 지르코네이트 에스테르(여기서, 각각의 R^5 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 1가, 1급, 2급 또는 3급 지방족 탄화수소 그룹을 나타낸다)일 수 있다. R^5 의 바람직한 예는 이소프로필, 3급 부틸 및 분지형 2급 알킬 그룹(예: 2,4-디메틸-3-펜틸)을 포함한다. 또는, 상기 티타네이트는 아세틸아세톤 또는 메틸 또는 에틸 아세토아세테이트, 예를 들면, 디이소프로필 비스(아세틸아세토닐)티타네이트 또는 디이소프로필 비스(에틸아세토아세틸)티타네이트와 같은 임의의 적합한 퀼레이팅제로 퀼레이팅될 수 있다.

[0068] 상기 촉합 촉매는 대안으로 양성자산 촉매 또는 루이스산 촉매일 수 있다. 적합한 양성자산 촉매의 예는 카복

실산(예: 아세트산) 및 설폰산, 특히 아릴 설폰산(예: 도데실벤젠설폰산)을 포함한다. "루이스산"은 전자쌍을 취하여 공유결합을 형성하는 임의의 물질이며, 예를 들면, 삼불소화붕소, 삼불소화붕소 모노에틸아민 착화합물, 삼불소화붕소 메탄올 착화합물, FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ZnBr_2 또는 화학식 MR^4_fX_g 의 촉매[여기서, M은 B, Al, Ga, In 또는 Ti이고, 각각의 R⁴는 독립적으로 동일하거나 상이하고, 탄소수 6 내지 14의 1가 방향족 탄화수소 라디칼, 예를 들면, 바람직하게는 하나 이상의 전자 구인 원소 또는 그룹(-CF₃, -NO₂ 또는 -CN)을 갖는 1가 방향족 탄화수소 라디칼이 또는 둘 이상의 할로겐 원자로 치환된 1가 방향족 탄화수소 라디칼이고, X는 할로겐 원자이고, f는 1, 2 또는 3이고, g는 0, 1 또는 2이고, 단 f+g = 3]이다. 이러한 촉매의 예는 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 이다.

[0069] 염기 촉매의 예는 아민 또는 4급 암모늄 화합물(예: 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 또는 아미노실란)이다. 라우릴아민과 같은 아민 촉매는 단독으로 사용되거나 주석 카복실레이트 또는 오가노틴 카복실레이트와 같은 또 다른 촉매와 함께 사용될 수 있다.

[0070] 상기 실란 촉합 촉매는 전형적으로 상기 전체 조성물의 0.005 내지 1.0중량%로 사용된다. 예를 들면, 디오가노틴 디카복실레이트는 바람직하게는 상기 전체 조성물의 0.01 내지 0.1중량%로 사용된다.

[0071] 상기 그래프팅된 폴리올레핀은 하나 이상의 유기 또는 무기 충전제 및/또는 섬유를 함유할 수 있다. 본 발명의 한 측면에 따라, 상기 폴리올레핀의 그래프팅은 폴리올레핀과 충전제 및 섬유상 강화재와의 상용성을 개선시키는 데 사용될 수 있다. 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀과 충전제 또는 섬유와의 개선된 상용성을, 상기 그래프트 폴리올레핀이 임의로 실란을 축합 촉매를 사용하여 후속적으로 가교결합되는 지의 여부에 따라, 개선된 특성을 갖는 충전된 중합체 조성을 제공할 수 있다. 이러한 개선된 특성은, 예를 들면, 강화용 충전제 또는 섬유로부터 유도된 개선된 물리적 특성이거나 안료에 의한 개선된 색상과 같은 충전제로부터 유도된 기타 특성일 수 있다. 상기 충전제 및/또는 섬유는 상기 그래프팅 반응 동안 상기 폴리올레핀 내로 불포화 실란 및 유기 퍼옥사이드와 함께 간편하게 혼합될 수 있거나, 후속적으로 상기 그래프트 중합체와 혼합될 수 있다.

[0072] 충전된 중합체 조성을 형성하는 경우, 상기 그래프트 중합체는 상기 조성물에서 유일한 중합체일 수 있거나, 비개질 폴리올레핀과 같은 저 극성 중합체도 포함하는 충전된 중합체 조성을에서 커플링제로서 사용될 수 있다. 따라서, 상기 그래프트 중합체는 상기 충전된 조성물의 중합체 함량의 1 또는 10중량% 내지 최대 100중량%일 수 있다. 수분 및 임의로 실란을 축합 촉매는 충전제와 실란 그래프트 중합체 사이의 결합을 촉진하기 위해 상기 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 상기 그래프트 중합체는 상기 충전된 중합체 조성을의 총 중량의 2% 내지 최대 10%일 수 있다.

[0073] 한 양태에서, 상기 충전제를 처리하고 상기 PP 수지 중합체에 그래프팅하는 공정은 한 단계로 동일반응계 내에서 수행한다. 상기 성분들(실란, 퍼옥사이드, 가교 조제)을 반응 용기에서 함께 또는 별도로 첨가할 수 있다.

[0074] 또 다른 방법에서, 상기 충전제는 화학식 I 또는 II의 실란으로 우선 처리된 다음, 폴리올레핀 매트릭스에 첨가될 수 있다. 이어서, 상기 충전제의 표면에서 실란은 자유 라디칼 부위가 상기 폴리올레핀에 생성되는 경우 상기 폴리올레핀 매트릭스와 반응할 것이다.

[0075] 일부 자유 라디칼 부위는 상기 폴리올레핀이 고온에서 고전단하에 있는 경우, 예를 들면, 상기 폴리올레핀이 이축 압출기에서 가공되는 경우 생성되며, 이는 상기 충전제와 상기 폴리올레핀 사이의 결합을 증대하기에 충분할 수 있다. 자유 라디칼 부위는 또한 전자 범위 의해 생성될 수 있다. 자유 라디칼 부위는 또한 베타 절단에 의한 중합체 분해를 억제하는 가교 조제를 임의로 사용하여 퍼옥사이드를 첨가하고 승온에서 가공함으로써 생성시킬 수 있다.

[0076] 상기 그래프트 중합체에서 혼입될 수 있는 무기질 충전제 또는 안료의 예는 이산화티탄, 삼수산화알루미늄, 이수산화마그네슘, 운모, 카올린, 탄산칼슘; 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 및 바륨의 비수화, 부분 수화 또는 수화 플루오라이드, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 크롬산염, 탄산염, 수산화물, 인산염, 인산수소염, 질산염, 산화물 및 황산염; 산화아연, 산화알루미늄, 오산화안티몬, 삼산화안티몬, 산화베릴륨, 산화크롬, 산화철, 리토폰(lithopone), 봉산 또는 보레이트염(예: 아연 보레이트, 바륨 메타보레이트 또는 알루미늄 보레이트), 혼합된 금속 옥사이드(예: 알루미노실리케이트, 바미큘라이트); 열분해법 실리카, 용융 실리카, 침강 실리카, 석영, 모래 및 실리카 젤을 포함하는 실리카; 쌀겨 회분, 세라믹 및 유리 비드, 제올라이트, 금속(예: 알루미늄 플레이크 또는 분말, 청동 분말, 구리, 금, 몰리브덴, 니켈, 은 분말 또는 플레이크, 스테인리스 스틸 분말, 텅스텐), 수화 칼슘 실리케이트, 바륨 티타네이트, 실리카-탄소 블랙 복합체, 관능화 탄소 나노튜브, 시멘트, 폴라이 회분, 슬레이트 가루, 벤토나이트, 점토, 활석, 안트라사이트, 아파타이트, 에타필자이트, 질화붕소, 크리스토발

라이트, 규조토, 돌모마이트, 페라이트, 장석, 흑연, 하소된 카올린, 이황화몰리브텐, 필라이트, 경석, 피로필라이트, 세피올라이트, 아연 스타네이트, 황화아연 또는 규화석을 포함한다. 섬유의 예는 목분, 목재 섬유, 목면 섬유, 셀룰로스성 섬유 또는 농작물 섬유(예: 밀짚, 대마, 아마, 양마, 케이풀, 황마, 모시, 사이잘, 에네겐, 옥수수 섬유 또는 야자껍질 섬유, 또는 견과류 껍질 또는 왕겨)와 같은 천연 섬유와 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유 또는 섬유 유리와 같은 합성 섬유를 포함한다. 유기 충전제의 예는 리그닌, 전분 또는 셀룰로즈 및 셀룰로즈 함유 생성물, 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리에틸렌의 플라스틱 미소구를 포함한다. 상기 충전제는 아조, 인디고이드, 트리페닐메탄, 안트라퀴논, 하이드로퀴논 또는 크산틴 염료를 혼입한 것들과 같은 고체 유기 안료일 수 있다.

[0077] 이러한 충전된 조성물에서 충전제 또는 안료의 농도는 광범위하게 변할 수 있으며, 예를 들면, 상기 충전제 또는 안료는 상기 전체 조성물의 1 또는 2% 내지 최대 70중량%를 차지한다.

[0078] 또한, 본 발명의 그래프트 폴리올레핀은 폴리프로필렌과 같은 저 극성 중합체와 극성 중합체의 상용성을 개선시키는 데 사용될 수 있다. 저 극성 중합체, 극성 중합체 및 그래프트 폴리올레핀을 포함하는 조성물은 충전되고 /되거나 섬유 강화되거나 충전되지 않을 수 있다.

[0079] 본 발명의 그래프트 폴리올레핀은 또한, 잉크, 페인트, 접착제 및 코팅물에 전형적으로 사용되는 비교적 높은 표면 에너지를 갖는 중합체(예: 에폭시, 폴리우레탄, 아크릴성 물질 및 실리콘)와의, 폴리올레핀계 물질의 커플링 또는 접착성을 추가로 개선시키기 위해 폴리올레핀의 표면 에너지를 증가시키는 데 사용될 수 있다.

[0080] 가교결합된 폴리올레핀 제품을 형성하는 경우, 상기 그래프트 중합체는 바람직하게는 제품으로 성형된 다음, 수분에 의해 가교결합된다. 한 가지 바람직한 과정에서, 실란을 축합 촉매는 상기 그래프트 중합체를 가교결합하는 데 사용되는 물에 용해될 수 있다. 예를 들면, 그래프트 폴리올레핀으로부터 성형된 제품은 아세트산과 같은 카복실산 촉매를 함유하거나 알록시-실릴 그룹의 가수분해 및 축합 반응을 가속시킬 수 있는 임의의 기타 통상적인 촉매를 함유하는 물에 의해 경화될 수 있다. 그러나, 가교결합은 또한 이러한 촉매의 부재하에 수행될 수 있다.

[0081] 대안으로 또는 추가로, 상기 실란을 축합 촉매는 상기 그래프트 중합체가 제품으로 성형되기 전에 상기 그래프트 중합체에 혼입될 수 있다. 상기 성형품은 후속적으로 수분에 의해 가교결합될 수 있다. 상기 촉매는 상기 그래프팅 반응을 수행하기 전, 수행하는 동안 또는 수행한 후에 상기 폴리올레핀과 혼합될 수 있다.

[0082] 한 가지 바람직한 과정에서, 상기 폴리올레핀, 상기 불포화 실란, 상기 폴리올레핀에서 자유 라디칼 부위를 생성시킬 수 있는 화합물, 및 상기 비닐 방향족 가교 조제는 이축 압출기에서 120°C 초과하는 온도에서 함께 혼합하여, 상기 실란을 상기 중합체에 그래프팅하고, 상기 생성된 그래프트 중합체를 후속 혼합 단계에서 실란을 축합 촉매와 혼합한다. 촉매와의 혼합은, 예를 들면, 압출기에서 연속적으로 수행할 수 있으며, 상기 압출기는 상술한 이축 압출기와 같이 이를 통과하는 물질들을 혼련 또는 컴파운딩하도록 설정된 압출기일 수 있거나 단축 압출기와 같은 더욱 간단한 압출기일 수 있다. 상기 그래프트 중합체를 상기 제2 압출기에서 폴리올레핀의 융점보다 높은 온도로 가열하므로, 상기 그래프팅 반응은 제2 압출기에서 지속될 수 있다.

[0083] 대안이 되는 바람직한 과정에서, 상기 실란을 축합 촉매는 상기 폴리올레핀의 일부와 예비 혼합될 수 있고, 상기 화학식 I 또는 II의 불포화 실란은 상기 폴리올레핀의 상이한 부분과 예비 혼합되고, 상기 2개의 예비 혼합물이 상기 그래프팅 반응을 수행하는 데 사용되는 혼합기 또는 압출기에서 임의로 추가의 폴리올레핀과 접촉될 수 있다. 대부분의 불포화 실란 및 바람직한 축합 촉매(예: 디오가노틴 디카복실레이트)가 액체이므로, 압출기에서 폴리프로필렌 또는 기타 폴리올레핀의 벌크와 혼합하기 전에, 미세다공성 폴리올레핀 상에 이를 각각을 별도로 흡수시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0084] 기타 바람직한 양태에서, 가교결합은 실란을 축합 촉매의 부재하에 이루어진다. 이는 필요한 반응물의 갯수, 가격, 및 실란을 축합 촉매, 특히 주석계 촉매의 사용과 관련된 오염 위험을 감소시키므로 유리하다. US 7015297은 경화시 가교결합될 뿐만 아니라 상기 중합체의 쇄 연장도 일으키는 알록시실란-말단 중합체 시스템을 제공한다. 디알록시 알파-실란을 혼입시킴으로써, 이러한 조성물의 반응성이 또한 충분히 높아서, 일반적으로 주석을 함유하는 촉매를 비교적 다량 사용하지 않으면서 조성물을 생성시킬 수 있는 것으로 기술된다. US 20050119436은, 실란 축합 촉매를 사용하거나 사용하지 않으면서 가황되므로, 수분을 배제하면서 저장되는 실란-가교결합성 폴리에테르의 제조방법이 EP 372 561 A에 기술되어 있다고 보고한다. 본 발명에 따르는 방법에서, 상기 물질에서 완전한 가교결합을 달성하기 위한 축합 촉매(예: DOTDL)의 사용을 α-ATM이 필요로 하지 않는 것으로 관찰되었다. 한편, 축합 촉매를 첨가하면 반응성이 더 적은 불포화 실란을 사용해도, 축합 촉매 없이 반

응성이 더 많은 불포화 실란을 사용하는 경우와 동일한 속도로 중합체 가교결합을 할 수 있다.

[0085] 가교결합된 중합체를 형성하는 경우 별도의 후속 단계에서 충전제 및/또는 강화용 섬유가 상기 그래프트 폴리올레핀에 첨가된다면 이는 실란을 축합 촉매와 함께 중합체 조성물에 혼입될 수 있다.

[0086] 상기 그래프트 중합체에 촉매를 첨가하는 데 어떠한 혼합 과정이 사용되더라도, 가교결합된 중합체 제품을 형성하는 경우, 상기 실란 및 촉매가 함께 수분에 노출되는 것을 피하거나, 목적하는 제품으로의 최종 성형 전에 실란-그래프트 중합체 및 촉매의 조성물이 수분에 노출되는 것을 피하기 위해 주의를 기울여야 한다.

[0087] 한편, 본 발명에 따르는 그래프트 폴리올레핀으로부터 발포체 제품을 생성하는 경우, 상기 가수분해 및 축합반응은 바람직하게는 실란을 축합 촉매와 혼합시 직접 수행된다. 이는 발포된 제품에서 상기 중합체의 용융 강도를 더 높게 한다. 가수분해성 그룹으로 그래프팅된 폴리올레핀은 바람직하게는 상기 그래프트 폴리올레핀 조성물에 발포제, 수분 및 축합 촉매를 함께 첨가함으로써 형성된다. 상기 발포체는 분해에 의해 기체를 생성하는 화학적 발포제(예: 아조디카본아미드)이거나 상기 조성물이 대기압에 방출되는 경우 팽창하는 압력하에 주입되는 증기 또는 기체인 물리적 발포제일 수 있다.

[0088] 다수의 용도에서, 상기 그래프트되거나 가교결합된 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 항산화제를 함유한다. 적합한 항산화제의 예는 상표명 시바 이르가포스(Ciba Irgafos)^R 168 하에 시판 중인 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 상표명 시바 이르가녹스(Ciba Irganox)^R 1010하에 시판 중인 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐-프로피오네이트)]메탄 가공 안정제 및 상표명 시바 이르가녹스^R 1330하에 시판 중인 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시 벤질)벤젠을 포함한다. 또한, 상기 가교결합된 중합체는 자외선 및 광선에 대한 안정제, 예를 들면, 4-치환된-1,2,2,6,6-펜타메틸 피페리딘과 같은 장애된 아민 광 안정제, 예를 들면, 상표명 티누빈(Tinuvin) 770, 티누빈 622, 우바실(Uvasil) 299, 치마소르브(Chimassorb) 944 및 치마소르브 119 하에 판매된 것들을 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 항산화제 및/또는 장애된 아민 광 안정제는 편리하게는 상기 그래프팅 반응 동안 불포화 실란 및 유기 퍼옥사이드와 함께 또는 별도의 후속 단계에서 그래프트 중합체에 첨가된 경우 실란을 축합 촉매와 함께 상기 폴리올레핀에 혼입될 수 있다. 가교결합된 폴리올레핀 중의 항산화제와 광 안정제의 총 농도는 전형적으로 상기 전체 조성물의 0.02 내지 0.15중량%의 범위이다.

[0089] 본 발명의 그래프트되거나 가교결합된 중합체는 또한 염료 또는 가공 조제와 같은 기타 첨가제를 함유할 수 있다.

[0090] 본 발명의 중합체 조성물, 특히 충전된 그래프트 폴리올레핀 조성물 및/또는 가교결합된 폴리올레핀은 광범위한 제품에서 사용될 수 있다. 상기 그래프트 중합체는 병, 캔 또는 기타 액체 콘테이너, 액체 공급부, 공기 유도부, 연료 탱크를 포함하는 탱크, 물결형 벨로우(corrugated bellow), 커버, 케이스, 튜브, 파이프, 파이프 커넥터 또는 운반 트렁크를 형성하기 위해 취입 성형되거나 회전성형(rotomolding)될 수 있다. 상기 그래프트 중합체는 파이프, 물결형 파이프, 시트, 섬유, 플레이트, 코팅물, 수축 랩 필름을 포함하는 필름, 프로파일, 마루, 튜브, 도관 또는 슬리브를 형성하기 위해 취입 성형되거나, 전기 절연층으로서 와이어 또는 케이블 상에 압출될 수 있다. 상기 그래프트 중합체는 튜브 및 파이프 커넥터, 팩키징, 가스켓 및 패널을 형성하기 위해 사출 성형될 수 있다. 또한, 상기 그래프트 중합체는 발포되거나 열발포될 수 있다. 각각의 경우, 상기 성형품은 실란을 축합 촉매의 존재하에 수분 노출에 의해 가교결합될 수 있다.

[0091] 본 발명에 따라 생성된 가교결합된 폴리올레핀 제품은 그래프팅 또는 가교결합 없이 동일한 폴리올레핀으로부터 형성된 제품에 비해 개선된 기계적 강도, 용융 강도, 내열성, 내약품성, 내유성, 내크리프성 및/또는 환경 응력 균열 내성을 갖는다.

[0092] 본 발명은 하기 실시예에 의해 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

원료

[0094] 사용된 중합체는 다음과 같다:

[0095] o PP = 보레알리스(Borealis)^R HB 205 TF로서 공급된 이소택틱 폴리프로필렌 단독중합체(ISO 1133에 따라 측정된 230°C/2.16kg에서의 용융 유량 지수 MFR 1g/10분);

- [0096] o PPH = PPH 7060으로서 토탈 페트로케미칼스(Total Petrochemicals)^R에 의해 판매되는 폴리프로필렌 단독중합체(MFR 12g/10분, 230°C/2.16kg);
- [0097] o PPC = PPC 7760으로서 토탈 페트로케미칼스^R에 의해 판매되는 폴리프로필렌 공중합체(MFR 12g/10분, 230°C/2.16kg);
- [0098] o PP 분말 = 모플렌(Moplen) HF500N으로서 바젤(Base11)^R에 의해 판매되는 폴리프로필렌 단독중합체(MFR 12g/10분, 230°C/2.16kg);
- [0099] o RTP100 = RTP 컴파니(RTP Company)^R로부터의 폴리프로필렌 RTP 100(MFR 4g/10분, 230°C/2.16kg).
- [0100] 다공성 PP는 악쿠렐(Accurel)^R XP100으로서 멤브라나(Membrana)에 의해 공급된 미세다공성 폴리프로필렌이다. 상기 미세다공성 폴리프로필렌을 사용하여 액체 성분을 흡수한다. 악쿠렐(Accurel)^R XP100의 특징은 MFR(2.16kg/230°C)이 2.1g/10분(방법 ISO 1133)이고 용점(DSC)이 156°C이다.
- [0101] 사용된 펴옥사이드는 다음과 같다:
- [0102] o DHBP는 알케마 루퍼록스(Arkema Luperox)^R 101 펴옥사이드로서 공급되는 2,5-디메틸-2,5-디-(3급-부틸페옥시)헥산페옥사이드이다;
- [0103] o DCP는 알케마 루퍼록스^R DC40P로서 공급되는 디쿠밀 펴옥사이드이다.
- [0104] 시험된 실란 계열은 다음과 같다:
- [0105] o 비닐트리메톡시실란(VTM)은 다우 코닝(Dow Corning)^R Z6300이다;
- [0106] o γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ-MTM)은 다우 코닝^R Z6030이다;
- [0107] o γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ-ATM)은 US-A-3179612에 기술된 방법에 의해 알릴 아크릴레이트 및 트리메톡시실란으로부터 제조된다;
- [0108] o 아크릴옥시메틸트리메톡시실란(α-ATM)은 US-A-3179612에 기술된 방법에 의해 아크릴산 및 클로로메틸트리메톡시실란으로부터 제조된다;
- [0109] o 스티릴-실란 = ABCR^R(참조 AB111376)에 의해 공급된, t-부틸카테콜로 억제된 스티릴에틸트리메톡시실란 ≥ 92%;
- [0110] o 실록시부타디엔-실란 = ABCR^R(참조 AB111504)에 의해 공급된 1-(트리메틸실록시)-1,3-부타디엔.
- [0111] 2개의 항산화제가 사용된다:
- [0112] o 이르가포스 168은 이르가포스^R 168로서 시바에 의해 공급된 트리스-(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트 항산화제이다;
- [0113] o 이르가녹스(Irganox) 1010은 이르가녹스^R 1010으로서 시바에 의해 공급된 테트라카스[메틸렌-3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐-프로피오네이트)]메탄 폐놀성 항산화제이다.
- [0114] 사용된 축합 축매는 다음과 같다:
- [0115] o 성형되거나 사출된 시료를 수중 경화시키기 위해 물 속에서 희석시킨 1% 아세트산;
- [0116] o 상기 복합체로 되도록 컴파운딩하기 위한 점도가 104cSt(40°C, 방법 ASTM D445)이고 비중이 0.892g/cm³(방법 ASTM D4052)인 니나스(Nynas)에 의해 판매되는 나프텐성 가공 오일 나이플렉스(Nyflex)^R 222B로 희석된, ABCR^R(참조 AB106609)에 의해 공급되는 디옥틸틴 디라우레이트(DOTDL).
- [0117] 중합체 분해를 억제하는 데 사용되는 가교 조제는 다음과 같다:

- [0118] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스(Sigma-Aldrich Reagent Plus)^R에 의해 공급되는 스티렌 ≥ 99%(참조 S4972);
- [0119] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는 알파-메틸스티렌 ≥ 99%(참조 M80903);
- [0120] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는, 디비닐벤젠, 공업용 등급, 이성체들의 혼합물, ≥ 80%(참조 414565);
- [0121] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는 페닐아세틸렌 ≥ 97% (참조 77840);
- [0122] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는 디페닐아세틸렌 ≥ 98%(참조 D204803);
- [0123] o 크레이 베리(Cray Valley)에 의해 공급되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(참조 사르토머(SARTOMER) 351);
- [0124] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는 에틸 소르베이트 ≥ 98%(참조 177687);
- [0125] o 시그마-알드리히 리젠티 플러스^R에 의해 공급되는 메틸-2,4-펜타디에노에이트 ≥ 97%(참조 18888).
- [0126] 사용된 충전제는 다음과 같다:
 - [0127] o 목분(wood flour) = S.P.P.S.^R에 의해 판매되는 F530/200 리그노-셀룰로즈성 첨가제;
 - [0128] o 섬유 유리 = 카텍 플러스(CARTEC PLUS) DS 2100-13P, 3B^R 컴파니로부터의 직경이 13.0μm이고 길이가 4.0mm인 절단된 스트랜드 섬유;
 - [0129] o 활석 = 루제낙(Luzenac)^R에 의해 판매되는 활석 PR8218
- [0130] 사용된 레퍼런스 커플링제는 다음과 같다:
 - [0131] o MAG-PP = 알케마^R에 의해 판매되는 오레박(Orevac)^R CA 100, 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌(MFR 150 내지 200g/10분, 230°C/2.16kg).
- [0132] 실시예 1
- [0133] 10중량부의 다공성 PP 펠릿을 9.7중량부의 γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 0.2부의 DHBP와 텁블링시키되, 상기 액체 제제들이 폴리프로필렌에 의해 흡수되어 실란 마스터batch를 형성할 때까지 지속하였다.
- [0134] 100중량부의 보레알리스^R HB 205 TF 폴리프로필렌 펠릿을 롤러 블레이드가 구비된 브라밴더^R 플라스토그래프 350E 혼합기에 장전하고, 여기서 컴파운딩하였다. 혼합기 충전 비는 0.7이었다. 회전 속도는 50rpm이고, 상기 챔버의 온도는 190°C에서 유지되었다. 상기 용융물의 토크 및 온도를 모니터하여 상기 성분들의 반응성 가공을 조절하였다. 상기 PP를 3분획으로 나누어 장전하며, 각각의 첨가후 1분 융합/혼합을 수행하였다. 이어서, 상기 실란 마스터batch를 첨가하고 4분 동안 혼합하여 상기 그래프팅 반응을 개시하였다. 이어서, 상기 항산화제를 첨가하고 추가로 1분 동안 혼합하며, 그 동안 그래프팅을 지속하였다. 이어서, 상기 용융물을 상기 혼합기로부터 떨어뜨려 주변 온도로 냉각시켰다. 상기 생성된 그래프트 폴리프로필렌을 210°C에서 5분 동안 아길라(Agila)^R PE30 프레스 상에서 2mm 두께 시트 내로 성형한 다음, 추가로 프레싱하면서 15°C/분에서 주변 온도로 냉각시켰다.
- [0135] 2mm 시트의 샘플은, 촉매로서 1% 아세트산을 함유하는 수욕 중에서 24시간 동안 90°C에서 경화되었다.
- [0136] 컴파운딩 동안의 토크 및 경화한 지 24시간 후 상기 가교결합된 폴리프로필렌의 탄성 전단 모듈러스 G'를 측정하였다. 이들을 표 1에 기록하였다.
- [0137] 상기 가공 토크는, 50rpm의 혼합 속도를 유지하기 위해 상기 플라스토그래프 350E 혼합기의 모터에 의해 인가되는 뉴톤*미터(N.m) 단위의 토크의 척도이다. 기록된 토크 값은 상기 혼합 단계의 종결시의 플래토(plateau) 값이다.

[0138] 상기 토크가 낮을수록 중합체 점도가 더 낮아진다. 그러므로, 혼합 스테이지의 종결시의 토크 값은 혼합 동안 중합체 분해의 이미지이다.

[0139] 탄성 전단 모듈러스(G') 측정은 알파 테크놀로지스(Alpha technologies)에 의해 공급되는 중량 중합체 분석기 APA2000^R 상에서 수행되었다. 3.5g의 시료를 이들의 용접보다 높은 온도에서, 180°C에서 분석하였다. 탄성 전단 모듈러스(G')는 일정한 발진 조건(0.5Hz)하의 변형률 변화에 대해 기록되었다. 1 내지 610%의 변형률 범위에 대해 탄성 전단 모듈러스(G'), 점성 모듈러스(G'') 및 TanD를 기록하면 약 8분 걸린다. 변형률%의 함수로서의 G' 의 다양한 플롯으로부터, 12% 변형률에서의 값은 모두 직쇄형 점탄성 영역 내에 있다. 그러므로, 12% 변형률 값에서의 G' 는 실시예에서 기술된 시료를 경화시키는 시간의 함수로서 탄성 전단 모듈러스를 증가시키도록 선택되었다.

[0140] 24시간 동안 경화한 후 상기 폴리프로필렌 시트의 겔 함량을 측정하고 표 1에 기록하였다. 겔 함량은 ISO 10147의 방법 "가교결합된 폴리에틸렌(PE-X)으로 이루어진 파이프 및 부품 - 겔 함량의 측정에 의한 가교결합도의 평가"를 사용하여 측정하였다. 상기 시험의 원리는 시험편을 용매에 침지(예를 들면, 환류 크실렌 중에서 8시간)시키기 전과 후에 성형품으로부터 취한 시험편의 질량을 측정하는 데 있다. 가교결합도는 불용성 물질의 질량%로서 표현한다.

비교 실시예 C1 내지 C3

[0142] 비교 실시예 C1은 실시예 1을 반복하되 상기 아크릴옥시프로필실란을 생략한다. 비교 실시예 C2는 실시예 1을 반복하되 상기 아크릴옥시프로필실란 및 상기 페옥사이드를 생략한다. 비교 실시예 C3은 실시예 1을 반복하되 상기 γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 등물량의 비닐트리메톡시실란으로 대체한다. 컴파운딩하는 동안의 토크, 24시간 동안 경화한 후 상기 폴리프로필렌의 탄성 전단 모듈러스 G' 및 겔 함량을 측정하고 표 1에 기록하였다.

표 1

	실시예 1	비교 실시예 C1	비교 실시예 C2	비교 실시예 C3
PP	100	100	100	100
다공성 PP	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	-	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	-	-	-
VTM	-	-	-	6
토크 (Nm)	26	15	77	12
12% 변형율에서의 G' (경화 후) (kPa)	16	2	20	5
겔 함량 (%)	79	0	0	1

[0143]

[0144] 표 1에서의 토크 값은, 페옥사이드 단독(비교 실시예 C1)이 상기 폴리프로필렌을 훨씬 더 많이 분해시킴을 보여 준다. γ -ATM(실시예 1)은 상기 분해를 어느 정도 억제하는 반면, VTM은 억제하지 않는다(비교 실시예 C3).

[0145] 표 1에서의 겔 함량 결과로부터, 실시예 1의 중합체는 겔 함량이 비교 실시예 C1 및 C2에서 레페런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 반면, 비닐트리메톡시실란을 사용하는 실시예 C3은 임의의 현저한 가교결합을 나타내지 않는다.

실시예 2 내지 4

[0147] 실시예 1은 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 상이한 양의 스티렌을 사용하여 반복하였다. 상기 스티렌은 불포화 실란과 함께 다공성 PP에 첨가하였다. 실시예 2에서, γ -ATM 및 스티렌을 등물량으로 사용하였다.

비교 실시예 C4 내지 C6

[0149] 비교 실시예 C4는 실시예 2를 반복하되 아크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -ATM)을 생략하였다. 비교 실시예 C5 및 C6에서, γ -ATM은 비교 실시예 C5에서 등물량의 비닐트리메톡시실란(VTM)으로 대체되고, 비교 실시예 C6

에서 등물량의 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -MTM)으로 대체된다.

[0150] 실시예 2 내지 4 및 비교 실시예 C4 내지 C6 각각에 대해, 컴파운딩하는 동안의 토크, 24시간 동안 경화한 후 상기 폴리프로필렌의 탄성 전단 모듈러스 G', 및 24시간 동안 경화한 후의 겔 함량을 측정하고 표 2에 기록하였다.

표 2

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교 실시예 C4	비교 실시예 C5	비교 실시예 C6
PP	100	100	100	100	100	100
다공성 PP	10	10	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
이르가녹 스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
이르가포 스 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	9.7	9.7	-	-	-
VTM	-	-	-	-	6.0	-
γ -MTM	-	-	-	-	-	10.4
스티렌	4.3	2.2	6.5	4.2	4.2	4.3
토크 (Nm)	53	43	57	46	45	52
12% 변형율에 서의 G' (경화 후) (kPa)	46	44	47	12	14	33
겔 함량 (%)	65	94	93	2	1	59

[0151]

[0152] 표 1 및 2에서의 토크 값을 비교하면, 퍼옥사이드 단독(비교 실시예 C1)은 상기 폴리프로필렌을 훨씬 더 많이 분해하고, 스티렌(비교 실시예 C4)은 이러한 분해를 현저하게 억제한다. γ -ATM(실시예 1)은 또한 분해를 억제하지만 그 정도가 훨씬 더 낮다.

[0153] 표 2에서의 G' 값으로부터, 실시예 2 내지 4의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 비교 실시예 C2에서 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 이는 비교 실시예 C4에 의해 나타낸 바와 같이 스티렌 단독으로 달성될 수 없다. γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 실시예 2 내지 4의 중합체는 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 실시예 C6에서 달성된 것보다 더 높은 가교결합 밀도로 경화되는 반면, 비닐트리메톡시실란을 사용하는 실시예 C5는 임의의 현저한 가교결합을 나타내지 않는다.

[0154] 상기 겔 함량 결과는 12% 변형률에서의 G'로부터의 결과를 확인한다. γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 실시예 2의 폴리프로필렌은 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 사용하는 실시예 C6에서 달성된 것 보다 더 높은 겔 함량을 나타내는 반면, 비닐트리메톡시실란을 사용하는 실시예 C5는 거의 겔 형성을 나타내지 않는다.

[0155] 실시예 5 내지 8

[0156] 실시예 1의 과정에 따라, 폴리프로필렌은 디쿠밀 퍼옥사이드 및 스티렌의 존재하에 표 3에서 나타낸 바와 같은 다양한 양의 γ -ATM으로 그래프팅되고, 가교결합되었다. 스티렌 대 γ -ATM의 몰 비가 1.5:1로 유지되었다. 토크, 경화 후 탄성 전단 모듈러스 G', 및 경화 후 겔 함량을 측정하고 표 3에 기록하였다.

[0157] 비교 실시예 C7 내지 C10

[0158] 실시예 5 내지 8을 반복하되 각각의 경우 γ -ATM을 등물량의 γ -MTM으로 대체하였다. 상기 결과를 표 3에 기록하였다.

표 3

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교 실시예 C7	비교 실시예 C8	비교 실시예 C9	비교 실시예 C10
PP	100	100	100	100	100	100	100	100
다공성 PP	10	10	10	10	10	10	10	10
DCP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
이르기눅스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
이르기포스 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	1.1	2.2	3.3	5.7	—	—	—	—
γ -MTM	—	—	—	—	1.1	2.3	3.5	6.1
스티렌	0.7	1.4	2.2	3.8	0.7	1.5	2.2	3.8
토크 (Nm)	42	50	51	55	43	45	47	51
12% 변형율에서의 G (경화 후) (kPa)	20	24	33	33	14	17	22	26
겔 함량 (%)	67	82	88	80	0	14	51	73

[0159]

[0160] 표 3에서의 토크 결과는, 상기 토크가 실란 및 스티렌 함량 증가에 따라 약간 증가함을 보여준다. 스티렌이 베타-절단에 의한 폴리프로필렌 분해를 현저하게 방지하는 것으로 사료되며, 표 3에서 두 세트의 실시예(실시예 5 내지 8 및 비교 실시예 C7 내지 C10)에서 스티렌 함량 증가가 토크 증가에 주로 기여한다.

[0161] 표 3에서 12% 변형률에서의 G'에 대한 결과는, 경화된 그래프트 폴리프로필렌의 가교결합 밀도가, 적어도 보다 저농도의 실란에서 γ -ATM 및 γ -MTM 둘 다에 대한 실란 함량을 증가시킴을 나타낸다. 표 3에서의 겔 함량 결과는 이를 확인해준다. 상기 가교결합 밀도는 동일한 농도에서 사용되는 γ -MTM를 사용하는 경우에 비해 γ -ATM을 사용하는 경우가 항상 더 높으며, γ -ATM을 사용하는 경우 그레프팅 효율이 증가함을 나타내며 γ -MTM에 비해 γ -ATM의 이점이 명백함을 설명한다. γ -ATM을 사용하는 경우, 추가의 가교결합 증가는 3중량%을 초과하는 γ -ATM에서 관찰되지 않으며, 이러한 농도보다 높은 농도에서 γ -ATM 사용에 의해 어떠한 추가의 이점도 수

득되지 않는다.

[0162] 실시예 9

[0163] 상기 실시예 2에 기술된 뱃치식 공정의 연속식 공정으로의 확장은 축 직경이 20mm이고 L/D = 40인 브라벤더^R DSE 20/40 동시회전 이축 압출기 상에서 수행하였다. 축 회전 속도는 250rpm이고 6개의 가열 영역의 온도 프로파일은 다음과 같다:

[0164] o T1 = 190°C;

[0165] o T2 = 190°C;

[0166] o T3 = 195°C;

[0167] o T4 = 195°C;

[0168] o T5= 195°C;

[0169] o T6 = 200°C.

[0170] 모든 원료는 중량분석적 공급기 브라벤더 테크놀로지(Brabender Technologie)^R DSR28을 사용하여 OD에서 배럴 개구를 통해 공급되었다. 액체들을 우선 악쿠렐^R XP100 다공성 폴리프로필렌 상에 흡착시켜 공급하고, 폴리프로필렌 기재 수지 내로의 분말상 항산화제의 마스터뱃치가 미리 제조되었다. 대기압성 배기는 30D에서 배럴 개구를 통해 수행된다. 총 압출 처리량은 3.5kg/h이었다. 이어서, 상기 생성된 그래프트 폴리프로필렌 생성물을 210°C에서 5분 동안 아길라(Agilala)^R PE 30 프레스 상에서 2mm 두께의 시트로 성형한 다음, 추가로 프레싱하면서 15°C/분에서 주변 온도로 냉각시켰다.

[0171] 상기 2mm 시트의 샘플을 축매로서 1% 아세트산을 함유하는 수욕에서 24시간 동안 90°C에서 경화시켰다.

[0172] 상기 그래프트 폴리프로필렌의 탄성 전단 모듈러스 G'를 측정하였다. 상기 탄성 전단 모듈러스 G'를 경화하기 전과 24시간 동안 경화한 후에도 측정하였다. 이들을 표 4에 기록하였다.

[0173] 비교 실시예 C11 및 C12

[0174] 페옥사이드, γ-ATM 또는 스티렌을 함유하지 않는 폴리프로필렌(비교 실시예 C11)과 페옥사이드를 함유하지만 γ-ATM 또는 스티렌을 함유하지 않는 폴리프로필렌(비교 실시예 C12)을 압출시키고 실시예 9에 기술된 바와 같은 수성 아세트산으로 처리하였다. 상기 결과를 표 4에 제시하였다.

표 4

	비교 실시예 C11	비교 실시예 C12	실시예 9
PP	100	100	100
다공성 PP	10	10	10
DHBP	-	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5	0.5
γ-ATM	-	-	9.7
스티렌	-	-	4.3
경화 전 12% 변형율에서의 G' [kPa]	25	10	16
경화 후 12% 변형율에서의 G' [kPa]	25	10	47
겔 함량 (%)	2		86

[0175]

[0176] 실시예 9의 결과로부터, 본 발명의 방법은 이축 압출기에서 성공적으로 연속적으로 수행됨을 확인할 수 있다. 표 4에서 실시예 9에 대한 경화 후 12% 변형률에서의 G'에 대한 값과 겔 함량에 대한 값을 실시예 2에 대한 표 2에 나타낸 값들과 비교하면, 심지어 더 높은 가교결합 밀도(이는 보다 높은 그래프트도를 나타냄)가 연속식 공정에서 달성을 보여준다.

[0177] 실시예 9의 그래프트 폴리프로필렌의 접착성은, 기재로서 사용된 폴리프로필렌 배합물 위에 도포된 실리콘 실란

트로 제조된 단일-랩-조인트 시료를 사용하여 평가하였다. 두 가지 상이한 실리콘 실란트에 대한 접착성을 고려하였다. 상기 접착성은 랩-전단 시료를 분리하는 데 필요한 견인력의 양(MPa 단위의 인장 강도)을 측정함으로써 결정된다. 또한, 각각의 조인트의 접착 또는 응집 파괴(cohesive failure)의 양[%]을 평가한다. 상기 그래프트 폴리프로필렌은 아세트산 경화 없이 시험되었다. 비교 실시예 C11의 압출된 폴리프로필렌은 비처리 상태와 플라즈마 처리 후 둘 다 비교용으로서 시험되었다. 조인트 크기는 너비 18mm, 높이 15mm 및 두께 2mm이었다. 단일-랩-조인트 시료는 주변 조건(25°C 및 50% 습도)에서 경화되었다. 경화 시간은 2주이다.

[0178] 상기 랩-전단 접착성 시험 조건은 5.5mm/분에서 인가된 0.5N에서 예비부하된 다음, 100mm/분에서 파단될 때까지 인장 시험된다. 결과를 표 5에 제시하였다.

표 5

Dow-Corning® 993 2 액형 실온 가황 실란트

	비교 실시예 C11	실시예 9	PP+플라즈마
인장 강도 [MPa]	0.2	1.9	1.8
응집 파괴 [%]	0	100	100

Dow-Corning® 7091 1 액형 실온 가황 실란트

	비교 실시예 C11	실시예 9	PP+플라즈마
인장 강도 [MPa]	0.1	2.1	2.3
응집 파괴 [%]	0	97	90

[0179] [0180] 이들 결과를 토대로, 비교 실시예 11의 비개질 폴리프로필렌 상에 2개의 실란트의 접착력이 전혀 없음이 명백하며, 상기 어셈블리를 분리하는 데 실제로 매우 낮은 힘이 요구되며, 파열은 완전히 접착성이다. 한편, 상기 실란트들의 랩 전단과 100% 응집 파괴에 요구되는 힘이 훨씬 더 크다는 점에 의해 나타나는 바와 같이 실시예 9의 그래프트 폴리프로필렌에 대한 접착성이 우수하다.

[0181] 본 발명에 따라 개질된 폴리프로필렌은 플라즈마 처리 후이지만 이러한 처리를 필요로 하지 않으면서 달성되는 것만큼 우수한 접착성을 나타낸다.

[0182] 충전제용 커플링제로서 작용하는 그래프트 폴리프로필렌의 능력은 목재 플라스틱 복합 재형물에서 커플링 첨가제로서 실시예 9의 그래프트 폴리프로필렌 5중량%를 사용하여 시험하였다. γATM-PP는 아세트산 수용액 중의 경화 단계 없이 실시예 9로부터의 γATM 실란 그래프팅된 폴리프로필렌이다.

[0183] 비교 실시예 C11의 압출된 비개질 폴리프로필렌(PP)이 동일한 방식으로 시험된다.

[0184] 롤러 블레이드가 장착된 브라벤더® 플라스토그래프 350E를 사용하여 뱃치식 공정에 따라 배합물들을 제조하였다. 회전 속도는 50rpm이고, 상기 캠버의 초기 온도는 190°C이었다. 충전 비는 0.8로 설정되었다. 총 혼합 시간은 상기 용융물이 2mm 두께 플레이트 내로 프레싱되기 전까지 약 4분이었다. 상기 혼합기에서 다양한 성분들의 첨가 순서는 다음과 같다:

[0185] o PPC + gATM-PP 웰릿을 부하하고 첨가 후 1.5분 동안 융합/혼합시킨다;

[0186] o 항산화제 및 목분을 부하하고 추가로 2분 동안 혼합한다;

[0187] o 뱃치를 드롭핑하고 주변 온도로 냉각시킨다.

[0188] o 이어서, 생성된 배합물을 190°C에서 5분 동안 아길라(Agilal)® PE30 프레스 상에서 2mm 두께의 시트로 성형한 다음, 추가로 프레싱하면서 15°C/분에서 주변 온도로 냉각시켰다.

[0189] ISO-527 타입 1B에 따르는 인장 시료를 레이-랜(Ray-Ran)® 폴리테스트 CNC 절단 밀을 사용하여 상기 성형된 시트로부터 절단하였다. 각각의 배합물의 기계적 성능은 ISO-527에 따르는 시료의 인장 시험에 의해 평가하였다. 시험된 조성물과 수득된 결과를 표 6에 제시하였다. 조성은 중량%로 주어진다.

표 6

	배합물 1	배합물 2
PPC	54.3	54.3
Irganox 1010	0.4	0.4
Irgafos 168	0.4	0.4
목분	40	40
비교 실시예 11의 중합체	5	-
실시예 9의 γ ATM-PP	-	5
인장 모듈러스 [MPa]	2400	2600
인장 강도 [MPa]	16	24
과단 신도 [%]	1.1	1.6

[0190]

[0191] 이들 결과는, 상기 재형물에 커플링제로서 그래프트 폴리프로필렌 5중량%를 첨가하는 경우 생성된 목재 플라스틱 조성물의 기계적 성능이 개선됨을 분명하게 보여준다. 이는, 본 발명에 따르는 폴리프로필렌의 그래프팅이 폴리프로필렌과 목분 충전제 사이의 접착성을 개선시킴을 지시한다.

[0192]

ISO-3167에 따르는 4mm 두께의 다목적 샘플은, 실시예 9의 경화된 배합물과 비교 실시예 11의 경화된 배합물을 ISO-294에 따라 사출성형함으로써 제조하였다. 상기 4mm 두께의 다목적 샘플은, 측매로서 1% 아세트산을 함유하는 수욕 중에서 24시간 동안 90°C에서 경화시켰다. 상기 샘플의 열 변형 온도(HDT)는 ISO-75 방법 A에 따라 측정하고 표 7에 기록한다.

표 7

	배합물 1	배합물 2
HDT [°C]	58	77

[0193]

[0194] 실시예 9의 가교결합된 그래프트 폴리프로필렌은 비교 실시예 C11의 레퍼런스 폴리프로필렌에 비해 열 변형 온도가 훨씬 더 높고 내열성도 훨씬 더 높다.

[0195]

실시예 10 및 11

[0196] 실시예 2의 과정에 따라, 표 8에 제시된 시약의 양에 따라 상기 열거된 다른 등급의 폴리프로필렌을 사용하여 그래프트되고 가교결합된 폴리프로필렌 샘플을 제조하였다. 상기 생성물은 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되며, 상기 결과는 표 8에 제시하였다.

표 8

	실시예 10	실시예 11
PPH	100	-
PP 분말	-	100
다공성 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5
스티렌	1.56	1.56
토크 (Nm)	18	22
경화 후 12% 변형율에서의 G' [kPa]	23	12
겔 함량 (%)	70	71

[0197]

[0198] 실시예 10 및 11에서 측정된 토크 수준은 MFR 12의 순수한 폴리프로필렌을 혼합하는 경우 관찰된 것과 유사하며 폴리프로필렌의 낮은 분해를 나타내면서 스티렌의 존재하에 본 발명에 따르는 불포화 실란으로 그래프팅된다. 실시예 10 및 11에서 측정된 높은 젤 함량은 폴리프로필렌의 효율적인 가교결합을 지시한다.

실시예 12 및 13

[0200] 실시예 2의 과정에 따라, 그래프트되고 가교결합된 폴리프로필렌 샘플들은 스티렌 대신 상기 원료 단락에서 열거된 바와 같은 기타 가교 조제 및 표 9에서 나타낸 시약들의 양을 사용하여 제조하였다. 상기 생성물은 실시예 1에 기술한 바와 같이 시험되고, 그 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

	실시예 12	실시예 13
PP	100	100
다공성 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5
γ -ATM	9.7	9.7
알파-메틸스티렌	4.9	
디비닐벤젠		5.4
토크 (Nm)	48	73
경화 후 12% 변형률에서의 G' [kPa]	40	43
겔 함량 (%)	86	65

[0201]

표 9에서의 토크 값은, 알파-메틸스티렌(실시예 12) 및 디비닐벤젠(실시예 13)이 폴리프로필렌 분해를 현저하게 억제시킴을 보여준다. 실제로, 이들 토크 값은 표 1에서 비교 실시예 C2의 레퍼런스 PP의 토크 값보다 단지 약간만 낮다.

[0203] 표 9에서의 G' 값으로부터, 실시예 12 및 13의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 표 1에서 비교 실시예 C2에서의 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. G' 값들은 또한 표 2에서 비교 실시예 C5에 비해 현저하게 더 높고, 표 2에서 실시예 2 내지 4와 유사하다.

[0204] 상기 젤 함량 결과는 12% 변형률에서의 G'로부터의 결과를 확인하며, 실제로 실시예 12 및 13의 젤 함량은 비교 실시예 C2에서 레퍼런스 PP의 젤 함량보다 훨씬 더 높다. 젤 함량 값은 또한 표 2에서 비교 실시예 C5에 비해 현저하게 더 높고, 표 2에서 실시예 2 내지 4와 유사하다.

[0205] 실시예 12 및 13에 기술된 결과와 유사하게, 기타 가교 조제는 또한 고도의 가교결합 밀도를 달성하면서 폴리프로필렌 분해를 현저하게 억제시키는 데 성공적으로 사용된다. 시험된 가교 조제는 페닐아세틸렌, 디페닐아세틸렌 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

실시예 14 및 15

[0207] 실시예 2의 과정에 따라, 그래프트되고 가교결합된 폴리프로필렌 샘플은 선행 실시예에 비해 더 낮은 농도의 스티렌을 사용하고 가교 조제로서 에틸 소르베이트를 사용하며 표 10에 나타낸 시약들의 함량을 사용하여 제조하였다. 상기 생성물은 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험하고, 상기 결과들은 표 10에 나타내었다.

표 10

	실시예 14	실시예 15
PP	100	100
다공성 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5
스티렌	1.6	
에틸 소르베이트		2.1
토크 (Nm)	39	40
경화 후 12% 변형률에서의 G' [kPa]	41	31
겔 함량 (%)	88	85

[0208]

[0209] 표 10에서의 토크 값은, 스티렌(실시예 14)이 실시예 2에서 사용된 양에 비해 훨씬 더 낮은 양(거의 3배 더 적은 양)을 사용하는 경우에도 폴리프로필렌 분해를 현저하게 억제함을 보여준다. 표 10에서의 토크 값은 또한, 에틸 소르베이트(실시예 15)가 폴리프로필렌 분해를 매우 효율적으로 억제하는 또 다른 억제제임을 보여준다. 실제로, 실시예 14 및 15는 둘 다 비교 실시예 C2(표 1)의 레퍼런스 PP에 비해 약간 더 낮은 토크 값을 나타내지만, 가교 조제가 사용되지 않는 비교 실시예 C1 및 C3(표 1)에 비해 훨씬 더 높다.

[0210]

표 10에서의 G' 값으로부터, 실시예 14 및 15의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 비교 실시예 C2(표 1)에서 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. G' 값들은 또한 표 2에서 비교 실시예 C5에 비해 현저하게 더 높고, 표 2에서 실시예 2 내지 4와 유사하다.

[0211]

상기 겔 함량 결과는 12% 변형률에서의 G'로부터의 결과를 확인하며, 실제로 실시예 14 및 15의 겔 함량은 표 1에서 비교 실시예 C2에서 레퍼런스 PP의 겔 함량보다 훨씬 더 높다. 에틸 소르베이트를 사용하여 달성된 겔 함량은 거의 스티렌을 사용하여 달성된 겔 함량만큼 높다. 겔 함량 값은 또한 표 2에서 비교 실시예 C5에 비해 현저하게 더 높고, 표 2에서 실시예 2 내지 4와 유사하다.

[0212]

실시예 16 및 17

[0213]

실시예 2의 과정에 따라, 그래프트되거나 가교결합된 폴리프로필렌 샘플은 보레알리스^R HB 205 TF 폴리프로필렌 펠릿 대신 에틸 소르베이트 및 메틸-2,4-펜타디에노에이트 가교 조제 및 토탈 페트로케미칼스^R PPH 7060 폴리프로필렌을 사용하고 표 11에 나타낸 시약들의 양을 사용하여 제조하였다. 상기 생성물을 실시예 1에서 기술한 바와 같이 시험되고, 상기 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11

	실시예 16	실시예 17
PPH	100	100
다공성 PP	10	10
DHBP	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5
에틸 소르베이트	2.1	
메틸-2,4-펜타디에노에이트		1.7
토크 (Nm)	20	26
경화 후 12% 변형률에서의 G' [kPa]	12	14
겔 함량 (%)	70	49

[0214]

[0215] 실시예 16 및 17에서 측정된 토크 수준은 MFR 12의 순수한 폴리프로필렌을 혼합하는 경우 관찰된 바와 유사하면

서 폴리프로필렌이 낮게 분해하고, 적절한 가교 조제의 존재하에 본 발명에 따르는 불포화 실란으로 그래프팅된다. 표 11에서 토크 결과는 에틸 소르베이트와 메틸 2,4-펜타디에노에이트가 폴리프로필렌 분해를 억제하기에 효율적인 가교 조제임을 확인한다.

[0216] 표 11에서의 G' 값 및 겔 함량 결과로부터, 실시예 17의 중합체의 경우 더 낮은 겔 함량이 달성됨에도 불구하고 실시예 16 및 17의 중합체 둘 다에 대해 현저한 가교결합 밀도가 달성된다.

실시예 18

[0218] 실시예 9의 가교결합된 그래프트 폴리프로필렌은 비교 실시예 C11의 래퍼런스 폴리프로필렌에 비해 열 변형 온도가 훨씬 더 높고 내열성이 훨씬 더 높다. 활석이 폴리프로필렌 배합물의 열 안정성 개선에 종종 사용되며, 본 발명에 따라 개질된 폴리프로필렌의 추가의 열 안정성 평가가 활석 충전된 배합물에 대해 수행된다.

[0219] 축 직경이 20mm이고 L/D = 40인 브라벤더^R DSE 20/40 동시회전 이축 압출기를 사용하여 연속식 공정에 따라 배합물을 제조하였다. 축 회전 속도는 250rpm이고 6개의 가열 영역의 온도 프로파일은 다음과 같다:

[0220] o T1 = 190°C;

[0221] o T2 = 200°C;

[0222] o T3 = 210°C;

[0223] o T4 = 210°C;

[0224] o T5 = 210°C;

[0225] o T6 = 210°C.

[0226] 상기 시험된 조성물들은 보레알리스^R HB 205 TF 폴리프로필렌 펠릿 및 루제낙(Luzenac)^R PR8218 활석 대신 토탈 페트로케미칼스^R PPH 7060 폴리프로필렌을 사용하여 제조하고 표 12에 제시하였다.

표 12

	실시 예 18	비교 실시 예 C13
PPH	100	100
다공성 PP	10	10
DHBP	0.2	-
이르가녹스 1010	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5
γ-ATM	3.5	-
스티렌	1.6	-
활석	50	50

[0227]

[0228] 모든 원료는 중량분석적 공급기 브라벤더 테크롤로지^R DSR28 및 DDSR20을 사용하여 OD에서 배럴 개구를 통해 공급되었다. 액체들을 우선 악쿠렐^R XP100 다공성 폴리프로필렌 상에 흡착시켜 공급하고, 폴리프로필렌 기재 수지 내로의 분말상 항산화제의 마스터batch가 미리 제조되었다. 대기압성 배기는 30D에서 배럴 개구를 통해 수행된다. 총 압출 처리량은 3.5kg/h이었다.

[0229] 이어서, 상기 생성된 배합물을 ISO-294에 따르는 사출 성형에 의해 ISO-3167에 따라 4mm 두께의 다목적 시료로 성형하였다. 상기 4mm 두께의 다목적 샘플은 촉매로서 1% 아세트산을 함유하는 수욕 중에서 24시간 동안 90°C에서 경화시킨 다음 시험하였다. 상기 샘플의 열 변형 온도(HDT)는 ISO-75 방법 A에 따라 측정하고 표 13에 기록한다.

표 13

	실시 예 18	비교 실시 예 C13
HDT [°C]	108	99

[0230]

[0231] 실시예 18의 가교결합된 그래프트 폴리프로필렌은 비교 실시예 C13의 레퍼런스 배합물에 비해 열 변형 온도가 더 높고 내열성이 훨씬 더 높다. 본 발명에 따라 개질된 폴리프로필렌 대 개질되지 않은 폴리프로필렌의 성능 개선이 확인되며, 이는 활석 충전 시스템에서 중요하다.

[0232]

[0232] 실시예 18에서 기술된 결과와 유사하게, 30중량%의 섬유 유리를 함유하는 배합물이 또한 제조되고 본 발명에 따라 제조된 배합물의 내열성을 현저하게 개선시킴이 다시 한번 확인되었다.

[0233]

실시예 19

[0234]

[0234] 섬유 유리 강화된 배합물에서 커플링제로서 사용되는 경우 본 발명에 따라 개질된 중합체의 커플링 성능은 말레산 무수물 그래프팅된 폴리프로필렌 커플링제와 비교하여 평가하였다. 가속 에이징 시험이 또한 각각의 커플링제를 함유하는 섬유 유리 강화된 배합물에 대해 수행된다.

[0235]

[0235] 상기 실시예 14에 기술된 뱃치식 공정의 연속식 공정으로의 확장은 축 직경이 20mm이고 L/D = 40인 브라벤더^R DSE 20/40 동시회전 이축 압출기 상에서 수행하였다. 축 회전 속도는 250rpm이고 6개의 가열 영역의 온도 프로파일은 다음과 같다:

[0236]

- o T1 = 190°C;

[0237]

- o T2 = 200°C;

[0238]

- o T3 = 210°C;

[0239]

- o T4 = 210°C;

[0240]

- o T5 = 210°C;

[0241]

- o T6 = 210°C.

[0242]

[0242] 상기 시험된 조성물을 실시예 19라고 하고, 보래알리스^R HB 205 TF 폴리프로필렌 펠릿을 사용하여 제조하고 표 14에 제시하였다.

표 14

	실시 예 19
PP	100
다공성 PP	10
DHBP	0.2
이르가녹스 1010	0.5
이르가포스 168	0.5
γ-ATM	3.5
스티렌	1.6

[0243]

[0244] 모든 원료는 중량분석적 공급기 브라벤더 테크롤로지^R DSR28을 사용하여 OD에서 배럴 개구를 통해 공급되었다. 액체들을 우선 악쿠렐^R XP100 다공성 폴리프로필렌 상에 흡착시켜 공급하고, 폴리프로필렌 기재 수지 내로의 분말상 항산화제의 마스터뱃치가 미리 제조되었다. 대기압성 배기는 30D에서 배럴 개구를 통해 수행된다. 총 압출 처리량은 3.5kg/h이었다.

[0245]

[0245] 이어서, 섬유 유리용 커플링제로서 작용하는 상기 그래프트 폴리프로필렌의 능력을 섬유 유리 강화된 복합체 제형물에서 커플링 첨가제로서 실시예 19의 그래프트 폴리프로필렌 5중량%를 사용하여 시험하였다.

[0246] 상기 언급된 MAg-PP는 비교용으로 동일한 방식으로 시험되었다.

[0247] 실시예 19에서와 동일한 연속식 공정에 따라 배합물들을 제조하였다. 공정 파라미터는 동일하게 설정되며, 배합물들은 표 15에 나타낸 조성에 따라 제조된다.

표 15

	배합물 3	배합물 4
RTP 100	65	65
MAg-PP	5	-
증합체 실시 예 19	-	5
섬유 유리	30	30

[0248]

[0249] 이어서, 상기 생성된 배합물들을 ISO-294에 따르는 사출 성형에 의해 ISO-3167에 따라 4mm 두께의 다목적 시료로 성형하였다. 상기 4mm 두께의 다목적 샘플은 시험 전 경화되지 않는다. 각각의 배합물의 기계적 성능은 ISO-527에 따라 이들 시료의 인장 시험에 의해 평가하였다. 수득된 결과는 표 16에 제시하였다.

[0250] 이어서, 시료들을 16일 동안 강제 대류시키면서 바인더(Binder)^R FD53 오븐 중에서 150°C에서 에이징시키고, 시료를 추가의 인장 시험을 위해 정규적으로 채취하였다. 결과를 표 16에 기록하였다.

표 16

		배합물 3	배합물 4
처음	인장 모듈러스 [MPa]	6350	6944
	인장 강도 [MPa]	81	86
	파단 신도 [%]	3.2	3.1
7 일	인장 모듈러스 [MPa]	6444	7641
	인장 강도 [MPa]	45	90
	파단 신도 [%]	0.9	2.9
16 일	인장 모듈러스 [MPa]	측정 불가	7638
	인장 강도 [MPa]	10	76
	파단 신도 [%]	0.2	2.1

[0251]

[0252] 처음 샘플에 대한 결과는, 상기 재형물에 커플링제로서 상기 그래프트 폴리프로필렌 5중량%를 첨가하는 경우, 상기 생성된 섬유 유리 강화된 복합체의 기계적 성능이 말레산 무수를 그래프팅된 폴리프로필렌으로 달성된 성능과 적어도 동일한 수준으로 개선되거나 심지어 이를 초과해서 개선됨을 명백하게 보여준다.

[0253] 150°C에서 7일 및 16일 동안 에이징된 시료에 대한 결과는, MAg-PP를 사용하는 배합물 3의 성능이 본 발명에 따라 개질된 폴리프로필렌을 사용하는 배합물 4의 성능에 비해 훨씬 더 신속하게 저하됨을 보여준다.

[0254]

실시예 20 및 비교 실시예 C14 내지 C18

[0255] US 6864623과 비교하여 연구를 수행하였다. 비교 실시예 C14 내지 C18은 브라벤더^R 플라스토그래프 350E 혼합기 및 하기 표 17에 열거된 시약들의 양을 사용하여 US 6864623의 실시예 2의 과정으로부터 제조하였다. 표 17에 기술된 비교 실시예 C14 내지 C18은 비닐트리메톡시실란을 스티렌, 실록시부타디엔 또는 스티릴실란 가교 조

제와 배합하여 각각 US 6864323에 기술된 양으로 사용하여 제조하였다. 상기 생성물은 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되며, 그 결과를 표 17에 제시하였다.

표 17

	비교 실시예 C14	비교 실시예 C15	비교 실시예 C16	비교 실시예 C17	비교 실시예 C18	실시예 20	실시예 14
PP	100	100	100	100	100	100	100
다공성 PP	10	10	10	10	10	10	10
DHBP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
γ-ATM 실란	-	-	-	-	-	3.5	3.5
스티렌	1.4	-	-	-	-	-	1.6
VTM 실란	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-
스티릴-실란	-	-	-	0.07	0.24	-	-
실록시부타디엔-실란	-	0.07	0.24	-	-	-	-
토크 (Nm)	41	14	19	16	20	22	39
경화 후 12% 변형율에서의 G' [kPa]	13	2	3	2	4	22	41
겔 함량 (%)	0	0	0	0	0	65	88

[0256]

표 17에서의 토크 결과는, 비교 실시예의 재형물이 비교 실시예 C14(여기서는 스티렌이 폴리프로필렌 분해를 방지하는 데 기여한다)를 제외하고는 상기 폴리프로필렌 분해를 적절하게 방지하지 않음을 보여준다.

[0257]

표 17에서의 G' 값으로부터, 실시예 20 내지 14의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 표 1에서 비교 실시예 C2에서의 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 한편, 비교 실시예 C14 내지 C18은 표 1에서 비교 실시예 C1과 유사한 매우 낮은 G' 값을 나타내는데, 이는 VTM 실란이 US 6864323에 기술된 조건에서 폴리프로필렌에 효율적으로 그래프팅되지 않기 때문에 β -절단에 의한 폴리프로필렌 분해가 현저하고 가교결합이 거의 전혀 존재하지 않음을 지시한다.

[0258]

표 17에서의 G' 값으로부터, 실시예 20 내지 14의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 표 1에서 비교 실시예 C2에서의 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 한편, 비교 실시예 C14 내지 C18은 표 1에서 비교 실시예 C1과 유사한 매우 낮은 G' 값을 나타내는데, 이는 VTM 실란이 US 6864323에 기술된 조건에서 폴리프로필렌에 효율적으로 그래프팅되지 않기 때문에 β -절단에 의한 폴리프로필렌 분해가 현저하고 가교결합이 거의 전혀 존재하지 않음을 지시한다.

[0259]

표 17에서의 G' 값으로부터, 실시예 20 내지 14의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 표 1에서 비교 실시예 C2에서의 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 한편, 비교 실시예 C14 내지 C18은 표 1에서 비교 실시예 C1과 유사한 매우 낮은 G' 값을 나타내는데, 이는 VTM 실란이 US 6864323에 기술된 조건에서 폴리프로필렌에 효율적으로 그래프팅되지 않기 때문에 β -절단에 의한 폴리프로필렌 분해가 현저하고 가교결합이 거의 전혀 존재하지 않음을 지시한다.

[0260]

표 17에서의 G' 값으로부터, 실시예 20 내지 14의 중합체는 12% 변형률에서의 G'가 표 1에서 비교 실시예 C2에서의 레퍼런스 PP에 비해 훨씬 높기 때문에 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 한편, 비교 실시예 C14 내지 C18은 표 1에서 비교 실시예 C1과 유사한 매우 낮은 G' 값을 나타내는데, 이는 VTM 실란이 US 6864323에 기술된 조건에서 폴리프로필렌에 효율적으로 그래프팅되지 않기 때문에 β -절단에 의한 폴리프로필렌 분해가 현저하고 가교결합이 거의完全没有 존재하지 않음을 지시한다.

[0261]

실시예 21 및 22와 비교 실시예 C19 및 C20

[0262]

실시예 1의 과정에 따라, 그래프트되고 가교결합된 폴리프로필렌 샘플은 40중량%의 목분과 표 18에 나타낸 중량%의 시약 함량을 사용하여 제조하였다.

[0263]

실시예 21에서, 실시예 9에서 사용된 과정에 따라 제조된 예비 그래프팅된 폴리프로필렌 5중량%를 목분과 폴리프로필렌 사이의 커플링제로서 첨가하였다. 실시예 22에서, 폴리프로필렌 상의 실란 그래프팅 반응은 폴리프로필렌으로의 목분의 캠파운딩 동안 동일반응계 내에서 일어난다.

[0264]

상기 생성물은 토크 및 탄성 전단 모듈러스(G')에 대해 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험되며, 그 결과가 표 18에 제시된다. 상기 생성된 배합물은 또한 210°C에서 5분 동안 아길라^R PE30 상에 압축 성형에 의해 4mm 두께 플레이트로 성형된 다음, 추가로 프레싱하면서 15°C/분으로 주변 온도로 냉각된다. ISO-527 형태 1B에 따르는 인장 시료를 레이-랜^R 폴리테스트 CNC 절단 밀을 사용하여 상기 성형 시트로부터 절단한다. 상기 4mm 두께의 샘플은 시험 전에 경화되지 않는다. 각각의 배합물의 기계적 성능은 ISO-527에 따르는 이들 시료의 인장 시험에 의해 평가하였다. 수득된 결과는 표 18에 제시하였다.

표 18

	실시 예 21	실시 예 22	비교 실시 예 C19	비교 실시 예 C20
PP	49.3	52.1	49.3	54.3
다공성 PP	5	5	5	5
목분	40	40	40	40
DHBP	-	0.05	-	-
이르가녹스 1010	0.35	0.35	0.35	0.35
이르가포스 168	0.35	0.35	0.35	0.35
γ -ATM	-	1.5	-	-
스티렌	-	0.7	-	-
γ -ATM 그래프트된 PP	5	-	-	-
말레산 무수물 그래프트된 PP (MAg-PP)	-	-	5	-
토크 (Nm)	65	55	56	47
경화 후 12% 변형률에서의 G' [kPa]	55	106	50	44
최대 인장 강도 (MPa)	34	44	31	18
인장 모듈러스 (MPa)	3260	3713	2989	2529
최대 인장 변형율 (%)	1.7	2.5	1.6	1.2
물 흡수 (%) - 1 일	1.8	1.8	4.8	2.2
물 흡수 (%) - 3 일	2.2	2.4	5.8	3.3
물 흡수 (%) - 15 일	3.8	3.7	8.4	6.3
물 흡수 (%) - 31 일	5.1	5.1	10.3	9.0

[0265]

표 18에서의 G' 값으로부터, 실시 예 21의 복합체는 12% 변형률에서의 G'가 비교 실시 예 C19에서 레퍼런스 커플링제 기술의 MAg-PP에 비해 약간 높기 때문에 유사하거나 약간 높은 가교결합 밀도로 경화된다는 결론을 낼 수 있다. 상기 커플링이 실시 예 22에서와 같이 동일반응계에서 제조되는 경우, 훨씬 더 높은 G' 값이 수득된다.

[0266]

표 18에서 인장 강도, 모듈러스 및 변형률 값들로부터, 실시 예 21 및 22의 복합체가 비교 실시 예 C19에서의 레퍼런스 커플링제 기술인 MAg-PP와 비교 실시 예 C20에서와 같이 어떠한 커플링제도 없는 복합체에 비해 훨씬 더 우수한 기계적 특성을 가진다는 결론을 낼 수 있다.

[0267]

물 흡수 시험은 실온에서 탈염수 중의 시료의 침지에 대해 수행되었다. 물 흡수 %는, 수중 침지 전 초기 중량에 대한, 소정 기간의 수중 침지 후 샘플 증량과 상기 초기 중량 사이의 차이의 비(%)로서 계산된다.

[0268]

표 18에서의 물 흡수 값으로부터, 실시 예 21 및 22의 복합체가 비교 실시 예 C19에서의 레퍼런스 커플링제 기술인 MAg-PP와 비교 실시 예 C20에서와 같이 어떠한 커플링제도 없는 복합체에 비해 물 흡수에 대한 내성이 훨씬 더 우수하다는 결론을 낼 수 있다.

[0269]

실시 예 23 및 24와 비교 실시 예 C21 및 C22

실시 예 9의 과정에 따라, 그래프트 및 가교결합된 폴리프로필렌 샘플은 30중량%의 목분과 표 19에 나타낸 시약 함량을 사용하여 연속식 압출 공정에 따라 제조하였다. 목분과 폴리프로필렌 사이의 커플링은 실시 예 22에서 사용된 과정에 따라 동일반응계 내에서 제조되었다.

[0270]

이어서, 상기 생성된 배합물은 ISO-294에 따르는 사출 성형에 의해 ISO-3167에 따라 4mm 두께의 다목적 시료로 성형되었다. 각각의 배합물의 기계적 성능은 ISO-527에 따라 이들 미경화 시료의 인장 시험에 의해 평가되었다. 충격 강도 또한 비노치 시료에 대한 샤르피(Charpy) 방법 ISO179-2에 따르는 이들 미경화 시료에 대해 측정하였다. 수득된 결과는 표 19에 제시된다.

표 19

	실시예 23	실시예 24	비교 실시예 C21	비교 실시예 C22
PPH	53.4	53.3	51.0	55.1
다공성 PP	5	5	5	5
목분	30	30	30	30
DHBP	0.05	0.05	-	-
이르가녹스 1010	0.3	0.3	0.3	0.3
이르가포스 168	0.3	0.3	0.3	0.3
γ-ATM	1.5	1.5	-	-
스티렌	0.7	-	-	-
에틸소르베이트	-	0.9	-	-
말레산 무수물 그래프트된 PP (MAg-PP)	-	-	5	-
경화 후 12% 변형율에서의 G' [kPa]	18	30	13	13
인장 강도 max. (MPa)	45.1	48.0	41.2	30.5
인장 모듈러스 (MPa)	2840	3010	2863	2695
최대 인장 변형율 (%)	4.5	4.9	3.4	3.6
충격률 (샤르피, 노치되지 않음, kJ/m ²)	20+-2	23+-3	19+-2	16+-2
물 흡수 (%) - 1 일	0.2	0.2	0.3	0.3
물 흡수 (%) - 5 일	0.5	0.5	0.6	0.6
물 흡수 (%) - 8 일	0.7	0.6	0.7	0.9
물 흡수 (%) - 15 일	0.7	0.7	0.8	1.0
물 흡수 (%) - 25 일	0.9	0.9	1.0	1.3
물 흡수 (%) - 32 일	1.0	1.0	1.2	1.4

[0273]

표 19에서의 인장 강도, 모듈러스 및 변형률 값들로부터, 실시예 23 및 24의 복합체는 비교 실시예 C21에서 레퍼런스 커플링제 기술의 MAg-PP와 비교 실시예 C22에서와 같이 어떠한 커플링제도 없는 복합체에 비해 상당히 유사하거나 보다 우수한 기계적 강도를 갖는다는 결론을 낼 수 있다.

[0275]

표 19에서의 충격 강도 값들로부터, 실시예 23 및 24의 복합체는 비교 실시예 C21에서 레퍼런스 커플링제 기술의 MAg-PP와 비교 실시예 C22에서와 같이 어떠한 커플링제도 없는 복합체에 비해 약간 더 우수한 내충격성을 갖는다는 결론을 낼 수 있다.

[0276]

표 19에서의 물 흡수 값으로부터, 실시예 23 및 24의 복합체는 비교 실시예 C21에서 레퍼런스 커플링제 기술의 MAg-PP와 비교 실시예 C22에서와 같이 어떠한 커플링제도 없는 복합체에 비해 현저하게 우수한 물 흡수 내성을 갖는다는 결론을 낼 수 있다.

[0277]

실시예 25 내지 28

[0278]

실시예 1의 과정에 따라, 그래프트되고 가교결합된 폴리프로필렌 샘플은 롤러 블레이드 혼합기에서 혼합 단계의 종료시 첨가된 디옥틸텐디라우레이트(DOTDL)의 존재 및 부재하에 표 20에 제시된 시약의 양을 사용하여 제조된다. 나프텐성 가공유는 점도가 104cSt(40°C, 방법 ASTM D445)이고 비중이 0.892g/cm³(방법 ASTM D4052)인 나이플렉스(Nyflex) R 222B(제조원: Nynas)이다. α-ATM은 US-A-3179612에 기술된 방법에 따라 아크릴산 및 클로로메틸트리메톡시실란으로부터 제조된 아크릴옥시메틸트리메톡시실란이다.

[0279]

앞의 실시예 1과는 달리, 수욕 중에 희석된 어떠한 추가의 가교결합 촉매도 부재하에 95°C에서 수중에서 경화를 수행하였다. 그러므로, 상기 물질 자체에서 DOTDL 촉매의 첨가 효과가 평가된다.

표 20

	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28
PP	100	100	100	100
다공성 PP	10	10	10	10
DHBp	0.2	0.2	0.2	0.2
이르가녹스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
이르가포스 168	0.5	0.5	0.5	0.5
γ -ATM	3.5	3.5	-	-
α -ATM	-	-	3.1	3.1
스티렌	1.56	1.56	1.56	1.56
DOTDL	-	0.04	-	0.04
파라핀유	2.4	2.4	2.4	2.4
토크 (Nm)	38.3	44.1	43.6	44.9
경화 전 12% 변형율에서의 G' [kPa]	11.0	12.6	11.5	17.7
경화 후 12% 변형율에서의 G' [kPa]	21.5	33.4	43.2	30.5
겔 함량 (%)	74	77	76	77

[0280]

[0281] 표 20에 제시된 탄성 전단 모듈러스(G') 값들을 분석하면, DOTDL 촉매(실시예 25 및 27)의 부재하에, 95°C에서 24시간 동안 수중에서 시료들을 경화시킨 후 γ -ATM에 대해 α -ATM으로 약 2배 더 높은 값이 수득되었다. 이는 γ -ATM에 대해 α -ATM으로 달성된 신속한 경화를 입증한다. DOTDL 촉매(실시예 26 및 28)의 존재하에, 차이가 덜 두드러진다. 이러한 관찰은, 주석 촉매가 상기 PP 수지 주체 상에 그래프팅된 실릴알록시 그룹의 축합을 가속시키므로 시료들 사이의 차이를 상쇄시킴을 나타낸다. 이들 결과는 또한, α -ATM가 상기 물질의 완전한 가교 결합을 달성하기 위해 축합 촉매(예: DOTDL)를 사용할 필요가 없음을 지시한다.