



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월12일

(11) 등록번호 10-1559638

(24) 등록일자 2015년10월05일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 255/02</i> (2006.01) <i>B29C 47/00</i> (2006.01)
 <i>C08F 4/28</i> (2006.01) <i>C08L 51/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7011356</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년10월11일
 심사청구일자 2013년05월02일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년05월02일</p> <p>(65) 공개번호 10-2013-0099135</p> <p>(43) 공개일자 2013년09월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IN2011/000707</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/049690
 국제공개일자 2012년04월19일</p> <p>(30) 우선권주장
 2860/MUM/2010 2010년10월14일 인도(IN)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 Journal of Applied Polymer Science,
 Vol.61,1395-1404(1996)</p> | <p>(73) 특허권자
 릴라이언스 인더스트리즈 리미티드
 인도 마하라슈트라주 뭄바이 400021 나리만 포인
 트 222 메이커 챔버 4 서드 플로어</p> <p>(72) 발명자
 우마산카르, 사트파티
 인도, 구자랏, 핀 - 391 345, 피티 바도다라, 피.
 오. 릴라이언스 타운쉽, 섹터-1, 큐알.디에프-47
 아짓트, 베하리, 마투르
 인도, 구자랏, 핀 - 391 345, 바도다라, 페트로케
 미칼스 타운쉽, 섹터-1, 디-38</p> <p>(74) 대리인
 강명구, 이경민</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **고용융장력 프로필렌 폴리머의 제조 과정**

(57) 요약

본 개시는 10에서 50 ppm의 유기 과산화물이 있는 상태에서 0.1에서 1 중량%의 다기능 아크릴레이트 모노머와 0.2에서 20 중량 %의 안정제, 산 중화제, 향산화제 및 윤활제와 같은 첨가제와 기본 프로필렌 폴리머의 반응 혼합으로 고용융장력 프로필렌 폴리머를 생성하는 과정과 관련이 있다. 얻어진 고용융장력 프로필렌 폴리머는 기본 프로필렌 폴리머보다 용융장력이 30에서 60%까지 증가한다.

명세서

청구범위

청구항 1

기본 프로필렌 폴리머보다 용융장력이 30에서 60% 이상의 용융장력을 지닌 고훈융장력 프로필렌 폴리머를 다음과 같이 생성하는 방법: 10에서 50 ppm의 유기 과산화물이 있는 상태에서 0.1에서 1 중량 %의 다기능 아크릴레이트 모노머와 0.2에서 20 중량 %의 첨가제와 기본 프로필렌 폴리머를 반응 혼합하며, 여기서 첨가제는 안정제, 산 중화제, 항산화제 및 윤활제로 이루어진 그룹에서 선별된다.

청구항 2

기본 프로필렌 폴리머가 호모폴리프로필렌, C₂-C₂₀ 알파-올레핀과 프로필렌의 코폴리머, 랜덤 프로필렌 코폴리머, 폴리프로필렌 블록 폴리머 및 헤테로페이직(heterophasic) 블록 코폴리머로 구성된 그룹에서 선별된 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 3

알파-올레핀이 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 메틸-1-부텐, 메틸-1-펜텐, 1-옥텐 및 1-데켄으로 구성된 그룹에서 선별된 청구항 2에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 4

코폴리머에서 알파-올레핀의 구성이 코폴리머의 1 내지 45 중량 %의 범의 내에 있는 청구항 3에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 5

다기능 아크릴레이트 모노머가 폴리머의 0.25 내지 0.50 중량 %의 범위 내에 있는 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 6

다기능 아크릴레이트 모노머가 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥사데실메타크릴레이트(HDMA), 옥타데실메타크릴레이트(ODA) 및 부틸메타크릴레이트(BMA)로 구성된 그룹에서 선별된 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 7

다기능 아크릴레이트 모노머가 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)로 이루어진 그룹에서 선별된 청구항 6에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 8

과산화물이 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, t-부틸 페옥시벤조에이트, 1,1-디-t-부틸퍼옥시-2,4-디-t-부틸사이클로hex산, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)hex산 (Luprox 101), 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 과산화 디아실, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 과산화 디알킬 및 과산화수소로 이루어진 그룹에서 선별된 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 9

과산화물이 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)hex산 (Luprox 101) 및 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난으로 이루어진 그룹에서 선별된 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 10

안정제가 테트라키스메틸렌, (3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로퀴논나이트)메탄 (Irganox-1010), 트리스 (2,4-디-t-부틸페놀) 포스페이트 (Irgafos168) 및 테트라키스(2,4-디-t-부틸페놀-4,4'-비페닐렌디포스포나이트(PEPQ)로

구성된 그룹에서 적어도 하나가 선별된 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

청구항 11

윤활제가 스테아르산 칼슘인 청구항 1에서 청구된 바와 같은 방법.

발명의 설명

기술 분야

발명의 분야

[0002] 본 개시는 고흡용장력 프로필렌 폴리머에 관한 것이다.

[0003] 본 개시는 특히, 고흡용장력 프로필렌 폴리머의 제조 과정에 관한 것이다.

배경 기술

사양에 사용되는 용어의 정의

[0005] 변형에 대한 용융폴리머의 저항은 주어진 조건 아래의 용융장력이다. 기존의 폴리프로필렌 폴리머는 늘어남(장력 담화)이 일어날 때 조금씩 뒤엎히면서 낮은 얽힘 밀도(폴리머 체인이 낮은 저항에서 자유롭게 움직임)로 인해 전단 담화되는 경향이 있으며, 이는 대개 폴리머의 분자량이 그리 높지 않거나, 분자량 분포가 좁고 및/또는 폴리머가 선형이 아닌 가지가 달렸을 때 일어난다. 폴리머 분자에 긴 곁가지를 접목시키면 얽힘 밀도가 향상되어 폴리머의 녹는 현상이 장력 담화에서 장력 농화로 바뀌며, 이는 즉 용융장력의 향상을 의미한다. 그러므로, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀의 용융장력은 곁가지의 길이에 따라 증가한다.

[0006] 전단 또는 인장 모드에서 용융장력이나 변형 현상에 대한 변화는 물리적인 힘이나 탄성률(G'), 탄젠트 델타($\tan \delta$) 및 용융점도(MV)와 같은 폴리머 용융 개질의 지표를 사용하여 재료의 저항력으로 측정될 수 있다.

[0007] 탄성률(G')은 탄성을 측정하는 단위이며 점성률(G'')은 용융폴리머의 에너지를 발산하기 위한 재료의 능력으로 정의되고 이는 동적 유변학 시험으로 측정된다. G''/G' 의 비율은 재료 감쇠($\tan \delta$)를 나타내며 이는 즉 G' 이 높아질수록 $\tan \delta$ 가 낮아짐을 의미한다.

[0008] 체인 얽힘이 증가하려면 긴 곁가지를 접목시켜 고흡용장력을 얻어야 하며 분자량의 증가, 분자량 분포 및 긴 곁가지를 통해 가능하다. 이는 G' (증가), $\tan \delta$ (감소) 및 MV(증가)에 대한 변화를 결정하여 알아낼 수 있다.

[0009] 동적 유변학적 분석기는 G' , $\tan \delta$, MV 및 용융점도(η)를 다양한 주파수(rad/sec)에 대한 변화를 결정하는데 쓰여지고 있다.

[0010] 용융흐름지수(MFI)는 정해진 조건(단위: dg/min) 아래 용융폴리머의 흐름에 대한 저항을 측정하는 방법이다. 낮은 전단 속도의 조건에서 측정되는 MFI는 폴리머의 분자량과 반비례하고 폴리프로필렌이 개질되는 동안 이의 용융장력 향상의 지표로 사용된다. 본 실시예에 설명된 용융장력의 변화는 긴 곁가지를 접목하여 생기는 분자량 증가에 따라 감소하는 MFI의 변화를 통해 나타내어 진다.

[0011] 다이 부풀음은 유량계의 압출형 지름과 오리피스 지름의 비율이다. 이는 용융탄성(탄성률, G' 으로 표기됨)을 나타내며 다이 부풀음이 증가할수록 용융탄성도 증가한다.

[0012] 시중의 폴리머는 분자량(MW)의 측면에서 볼 때 불균질하며 그러므로 분자량 분포(MWD)가 분자 특성을 이해하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 이질성으로 인해 평균 분자량은 분자량 증가 순서에 따라 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w), z 평균분자량(M_z), z+1 평균분자량(M_{z+1})으로 계산된다. M_z 와 M_{z+1} 의 증가는 개질이 일어나는 동안 매크로 자유라디칼의 재결합을 통해 곁가지에 폴리머기지의 고분자량 일부를 접목하는 것을 나타내는 좋은 지표이다.

[0013] 긴 곁가지를 접목하는 폴리프로필렌의 개질은 다관능의 아크릴레이트 모노머를 이용하며, 폴리머 체인과의 결합은 카보닐 흡광 밴드($>C=O$)와 폴리프로필렌의 메틸 흡광 밴드 ($-CH_3$)의 비율인 카보닐 지수($>C=O$ 지수)를 계산하는 적외선 분석(FTIR)을 통해 이루어진다.

- [0014] $>C=0$ 지수 = A_{1735} / A_{841} .
- [0015] 굴곡탄성율(FM)은 고체 상태의 폴리머의 탄성 한계 내에서 세 점의 굽힘 모드에서 생기는 압력에 대한 응력의 비율을 측정하는 방법이며 ASTM D 790에 따라 결정된다.
- [0016] Izod 충격은 캔틸레버 위치(세로)에서 시험편을 고정된 상태에서 고체 상태의 폴리머의 izod 충격 강도이다. 이 시험은 ASTM D 256에 따라 나타난다.
- [0017] **배경**
- [0018] 폴리프로필렌(PP)은 높은 용점과 낮은 밀도를 갖는다. 또한 우수한 화학적 저항성과 높은 인장 계수를 낮은 비용으로 얻을 수 있다. 이러한 이유로 플라스틱 상품의 압도적인 시장 점유율을 자랑하고 있다. 그러나, 시중의 PP는 비교적 좁은 분자량 분포를 가진 고도의 선형 체인들로 이루어져 있다. 장력 경직이 주로 요구되는 과정에서는 부족한 과정 특성을 보이기도 한다. PP가 포밍(foaming), 열성형, 압출 코팅, 블로우 성형 등과 같은 정형화 과정에 사용되려면, 용융의 변형 경화 현상(고용융장력의 발현)을 향상시키기 위해 개질이 필요하다. 광범위한 (바이모달을 포함한) 분자량 분포(MWD)는 이 현상을 향상시킬 수 있지만, 변형 경화는 긴 결가지(LCB)를 추가하여 가장 효율적으로 이루어질 수 있다. PP의 용융 현상이 향상될 경우, 열가소성 플라스틱의 여러 응용 방법을 대체하여 시장을 점유할 것으로 기대된다.
- [0019] 전자빔(EB) 방사를 사용하여 개발된 (HMS-PP)의 여러 시중 등급이 유효하다[M. Ratzsch, Pure Appl. Chem., A36, 1759 (1999)]. EB 방사가 PP 체인의 분리를 야기하여 어느 정도의 재결합 반응을 일으켜 긴 결가지로 이어지는 과정은 다음에 개시되어 있다: A. J. DeNicola, A. F. Galambos, and M. D. Wolkowicz, Polym. Mat. Sci. Eng., 67, 106 (1992); B. J. Scheve, J. W. Mayfield, and A. J. DeNicola, U.S. Patent No. 4,916,198, Himont Inc. (1990) & A. J. DeNicola, E. Patent No. 0383431B1, Himont Inc. (1989).
- [0020] 바셀(Base11)의 특허(WO:2010:07670, U.S Patent No. 4916198)는 산소가 없는 환경에서 전자빔을 방사한 후 라디칼 재결합과 종말 반응을 허용하기 위한 두 단계의 가열을 거친 PP의 긴 결가지 생성을 청구한다. 일부 다른 회사들은 전자빔 과정을 사용하는 특허를 발행했지만, 바셀의 특허 외에 실제로 생산된 예는 없다. 공동 연구의 성과로 IPEN, BRASKEM(브라질에서 가장 큰 폴리머 제조사) 및 EMBRARAD(브라질의 주요 방사선 처리 센터)는 감마 처리에 기반한 HMS PP를 생산하는 새로운 방법을 개발했다.
- [0021] 시중에서 구입이 가능한 바셀의 프로팩스 (Profax [R])과 보레알리스(Borealis)의 다플로브(Daplov[R])과 같은 개질된 폴리프로필렌은 포밍, 열성형 및 압출 코팅 과정에 성공적으로 사용되고 있다.
- [0022] 낮은 분해 온도를 가진 과산화물은 긴 결가지를 유도하는데 쓰인다. U.S. Patent No. 5,047,485, Himont Inc. (1991)와 U.S. Patent No. 5,416,169, Chisso (1994)는 낮은 온도에서 PP를 개질하기 위한 퍼옥시디카보네이트의 사용을 개시한다.
- [0023] WO Patent 97/49759와 WO Patent 99/27007는 여러 퍼옥시디카보네이트(PODIC)와 PP의 반응 압축을 개시한다.
- [0024] 이러한 개발에서 사용된 개질 방법들은 PP의 골격에 긴 결가지를 접목하는 결과를 낳는다. 대부분 시중의 HMS-PP가 현재 전자빔 방사에 의해 생성되고 있지만, 퍼옥시디카보네이트와 반응 압축을 사용하는 방법은 시중의 선형 PP에 포밍 제조에도 직접적으로 적용될 수 있으므로 최근 재조명되고 있다. 폴리올레핀의 용융장력은 LCB에 비례증가하는 것으로 잘 알려져 있다. 기즈셀스(Ghijssels)는 폴리에틸렌 등급의 용융장력(MS)과 용융흐름지수(MFI) 사이의 관계를 다양한 LCB에 따라 연구하였고, MFI의 감소에 따라 용융장력이 증가한다는 것을 밝혀냈다. 그러나, 똑같은 MFI에 대한 LDPE의 MS는 LLDPE 및 HDPE의 MS보다 배 이상 높다는 것이 아래의 논문에서 밝혀졌다: V. V. De Maio and D. Dong, SPE ANTEC Tech. Papers, 43, 1512 (1997) & A. D.Gotsis and S. F. Ke, SPE ANTEC Tech. Papers, 1156(1999).
- [0025] LDPE의 비교적 높은 용융장력은 늘어남이 생길 때 변형 경화를 초래하는 긴 결가지 때문이다. 이 효과는 "빗모양(comb-type)" 긴 결가지보다 "나무모양(tree-type)" 긴 결가지에서 더욱 뚜렷하게 나타난다. LLDPE에서 다른 공동 모노머(1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐)를 사용하더라도 변형 경화의 차이점은 나타나지 않았다. 이러한 사이드 그룹들은 용융폴리머, 다시 말하면 용융장력의 신장 흐름 특성에 영향을 주기에는 너무 짧은 것으로 볼 수 있다. PP의 경우, 용융장력은 MFI가 줄어들거나 분자량 분포가 넓어질 수록 확연히 증가한다. 이 외에도, 전자빔 방사를 사용하여 얻어진 결가지 폴리프로필렌은 같은 MFI를 가지는 선형 PP보다 열 배 이상의 용융장력을 가지는 것으로 발견되었다.

- [0026] 긴 결가지 구조를 얻기 위해 압출 반응으로 개질된 원래의 선형 PP의 신장 흐름 특성은 폴리머 전구체의 분자량과 분자량 분포에 의해 영향을 받는다. 전구체 폴리머의 넓은 분자량 분포는 가지 생성물의 열성형 공정 특성들이 더 나아지도록 한다. 이러한 특성들의 최적의 균형은 가지를 접목하는 정도, 결과적으로 분자량 및 폴리머의 분자량 분포에 기반한다.
- [0027] 모든 발현의 폴리머 탄성은 긴 결가지를 통해 향상된다. 변형 경화 지수, 여기서 지수란 용융의 변형 경화의 특징을 나타내고 분자당 가짓수가 증가할 수록 증가한다. 용융장력은 가지를 추가함에 따라 향상된다.
- [0028] 어느 정도의 긴 결가지는 포밍 공정에 유용하다. 그러나, 체인당 가지의 수가 너무 많을 경우, 용융이 단절될 때 변형을 감소시킬 수 있기 때문에 PP의 포밍 능력을 감소시킬 수 있다. 개질에 사용되는 과산화물과 그 양을 신중하게 선택하여 과산화물이 생성되는 교차 결합 반응 또한 방지되어야 한다.
- [0029] 기존의 프로필렌 폴리머 물질은 열성형, 블로우 성형, 코팅 등과 같이 분자량을 증가시키고 분자량 분포를 넓혀 얻어지는 고용용장력을 요구하는 공정들에 오랫동안 사용되어 왔다. 분자량과 분자량 분포는 특정 공정 조건과 촉매 유형의 선택으로 종합 과정에서 조정될 수 있다. 그러나, 일반적인 프로필렌 폴리머 수지는 높은 분자량과 넓은 분자량 분포를 가짐에도 불구하고 종종 추가적인 처리 없이 상업적으로 사용 가능한 용융장력의 수준을 제공할 수 없다. 용융장력을 개선하기 위한 기술은 아래의 특허에서 개시된 바와 같이 감소된 산소 환경에서 기존의 폴리프로필렌 플레이크를 방사하는 방법을 포함한다: U.S. Patent Nos. 4916198, 5047485, 5414027, 5541236, 5554668, 5591785, 5731362, 및 5804304.
- [0030] U.S. Patent No. 5,047,485는 대기 산소의 실질적인 부재 환경에서 낮은 분해 온도를 가진 과산화물과 선형 폴리프로필렌을 섞어 섭씨 120도로 가열한 후 폴리프로필렌에 있는 모든 자유 라디칼을 거의 모두 비활성화 시켜 자유단 긴 결가지를 갖는 폴리프로필렌의 제조 방법을 개시한다. 공정 온도는 낮은 분해 온도를 가지는 과산화물이 분해함과 동시에 폴리머가 분해되어 생기는 일부가 재결합 될 수 있는 적정 온도여야 한다. 이 개시는 또한 공정 온도 섭씨 120도는 결가지가 아주 조금 또는 아예 없는 (즉, 선형 폴리머) 생성물을 제공한다고 기술되어 있다.
- [0031] U.S. Patent No. 5,541,236은 실질적으로 무산소의 환경(부피로 15% 미만)에서 상당한 양의 분자 체인 절단을 생성하기 위해 고에너지로 선형 프로필렌 폴리머 재료를 방사하여 방사된 프로필렌 폴리머를 실질적으로 무산소의 환경에 지속적으로 노출하여 체인 가지들이 형성되고 방사된 프로필렌 폴리머 재료에 있는 모든 자유 라디칼이 비활성화 되어 자유단 긴 결가지에 의해 생성되는 고용용장력 프로필렌 폴리머의 고체 상태 공정을 개시한다.
- [0032] 고온에서 방사 또는 과산화 반응에서 생성된 자유 라디칼이 존재하는 상태에서, 가지 접목 및 폴리프로필렌의 체인 절단(분해된 폴리머 조각)이 동시에 발생하는데, 일차 동역학 때문에 체인 절단 메커니즘이 압도적으로 우세하다. 반면에, 폴리에틸렌이 존재하는 상태에서 자유 라디칼의 효과는 매크로 라디칼 재결합(즉, 폴리에틸렌의 결정과 비결정 영역을 연결하는 공유 결합이 3 차원 네트워크로 형성될 수 있음)에 의해 교차 결합으로 이어진다.
- [0033] 과산화물이 유도하는 폴리프로필렌의 분해는 예를 들어 U.S. Patent No. 4,451,589에 기술된 것 처럼 맞춤형 특성, 좁은 분자량 분포, 낮은 무게평균 분자량 및 용융흐름속도의 증가와 통제된 유동 수지의 제조에 사용될 수 있다. 여기서 기술된 폴리프로필렌 체인의 분해 또는 절단은 폴리머의 용융장력이 의도하지 않은 저하(즉, 체인 절단은 결국 의도하는 바와 다르게 낮은 분자량과 높은 용융흐름속도를 가지는 폴리프로필렌은 절단되지 않은 접목임)로 이어진다.
- [0034] 방사하는 방법은 프로필렌 폴리머 용융장력을 증가시키는데, 이는 방사가 진행되는 동안 생성되는 폴리머 라디칼이 재결합하여 세심히 통제된 산소 환경에서 긴 결가지를 형성하기 때문이다. 신디오택틱과 어택틱 메탈로센 파생된 폴리머의 방사는 아래 두 특허에 각각 명시되어 있다: U.S. Patent Nos. 5,200,439 and 6,306,970. 기존 폴리프로필렌의 분열에 의해 생성된 Mw/Mn의 값이 2 미만인 재료의 방사는 다음에 명시되어 있다: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 11, pp 705-718 (1967).
- [0035] 용융장력을 개선하기 위한 다른 방법들은 다음에 기술된 대로 공기중에서 프로필렌 폴리머 재료의 방사를 포함한다: U.S. Patent No. 5,439,949. 그러나, 산소의 양이 증가할 수록 겔화점에서나 그 이상에서 방사를 필요로 하는 가지 접목 반응 대신에 체인 분리 반응이 일어나 제품의 품질과 동질성을 위협할 수 있다.
- [0036] U.S. Patent Publication Number 2006/0167128에서 명시된 바와 같이 산소에 노출되는 것을 제한하기 위해 공

기 중에 서 폴리머 재료 알갱이의 방사가 시도되었지만, 용융장력은알갱이의 외부 표면에서 발생하는 체인 분리 에 의해 부정적인 영향을 받을 수도 있다.

[0037] 페놀 향산화제는 압출이나 오랜 보관 시간동안 일반적으로 겪는 고온 조건 아래 폴리머 안정성을 개선하는데 사 용되어왔다. 그러나, 방사된 구성에서 이러한 물질의 사용은 자유 라디칼을 소거하여 긴 결가지를 형성하기 위 해 재결합할 수 있는 폴리머 자유 라디칼의 수를 감소시킴으로써 용융장력을 약화시킨다. 나아가, 페놀 향산화제 를 포함하는 폴리머의 방사는 생산물을 분해하여 의도하지 않은 색상을 야기할 수 있다. 다음 특허에는 페놀이 첨가되지 않은 안정제가 이러한 문제점들을 보완하기 위해 기존의 폴리올레핀 재료의 방사에 사용된 예를 명시 한다: U.S. Patent No. 6,664,317 및 U.S. Provisional Patent Application No. 60/937,649.

[0038] 방사를 통해 고용융장력 프로필렌 재료의 생성과 관련된 주요한 문제는 방사될 시재료에서 일반적으로 필요한 낮은 용융흐름속도이다. 낮은 용융흐름 재료(고점도)는 대개 방사 후의 점도가 응용의 요구에 충분하도록 보장 하는데 사용될 뿐만 아니라 응용장력의 개선에 도움이 될 수 있도록 긴 체인 라디칼을 제공하는데 사용된다. 그 러나, 이렇게 낮은 용융흐름 속도를 가진 재료는 공장 장비에서 처리하는 것이 더 까다롭고 생산의 손실이 발생 할 수 있다.

[0039] U.S. Patent No. 3,970,722는 결정형의 프로필렌 폴리머를 0.1에서 5%의 반감기가 1분인 유기 과산화물 및 0.1 에서 7%의 조절제와 혼합하여 개질된 폴리프로필렌을 결합제로 생성하는 방법을 개시한다. 조절제는 다음 중 하 나일 수 있다: (1) 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 아연, 알루미늄 및 철(III)의 아크릴염 및 메타크릴염 또는 (2) 페 놀 또는 벤질 그룹(즉, 4-메타크릴로일-옥시메틸페놀)을 포함하는 화합물. 유기 과산화물의 과도한 양은 개질된 프로필렌 폴리머의 용융흐름지수 증가로 이어질 수 있기 때문에, 용융흐름지수를 120 이하로 감소시키기 위해 개질되지 않은 결정형 프로필렌 폴리머를 50%이하로 개질된 혼합물에 추가할 수도 있다고 명시되어 있다. 또한, 개질 후 추가되는 개질되지 않은 결정형의 프로필렌 폴리머의 분해를 방지하기 위해 유기 과산화물이 개질된 프 로필렌 폴리머를 생성하는 동안 완전히 분해되어야 한다고 개시되어 있다.

[0040] 폴리머에 작용그룹을 도입할 수 있는 또 다른 방법은U.S. Patent No.5,447,985에 명시되어 있다. 이 과정은 과 산화 분자 내에 활성화된 불포화를 가진 과산화물(즉, t-부틸 퍼옥시 말레산)의 첨가와 선택적으로 공가교제(즉, 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 아이소시아누레이드, 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프 로판 트리메타크릴레이트)의 첨가를 포함한다. 이 특허는 과산화물의 활성그룹이 카복시산이며 (코)폴리머의 용 융흐름지수가 과산화물 개질로 인해 상당히 증가한다는 것을 명시한다.

[0041] 과산화된 폴리올레핀에 낮은 분자량의 사이드 체인을 접목시키는 것은 종래 기술에 알려져 있다. U.S.Patent No.6,444,722는 실질적으로 비산화 조건에 과산화된 폴리올레핀을 섭씨 110도에서 140도 정도의 온도에서사이드 체인의 분자량을 통제하기 위한 목적으로 액체 상태에서 적어도 하나의 그래프트 모노머와 적어도 하나의 첨가 제를 처리하여 그래프트 코폴리머를 생성하는 공정을 개시한다. 이 특허에서, 낮은 분자량의 사이드 체인이 그 라프트 코폴리머의 전체적인 물리적 특성에 부정적인 영향을 미치지 않게 생성되도록 과산화된 폴리올레핀으로 부터 생성된 폴리프로필렌 그래프트 코폴리머의 중합된 모노머 사이드 체인의 분자량을 통제할 필요가 있다는 것 또한 명시되어 있다.

[0042] U.S Patent No. 6774186에서 사용되는 자유 라디칼 공가교제는 모노머이거나 자유 라디칼에 상당한 반응을 보이 는 두 개 이상의 작용 그룹을 갖는 낮은 분자량의 폴리머이다. 일반적으로, 이러한 작용 그룹은 메타크릴레이트, 알릴 또는 비닐 종류이다. 과산화물에서 생성되는 자유 라디칼은 유도적 개질을 향상시킨다. 첫째로, 공가교제에서 과산화물로 인해 유도된 알릴 수소 추출을 통해 낮은 에너지와 긴 수명을 가지는 자유 라 디칼이 생성된다. 이 자유 라디칼은 수소 추출로 에틸렌 탄성체에 가지 접목을 유도시킬 수 있게 된다. 이 자유 라디칼의 낮은 에너지로 인해 폴리프로필렌이나 에틸렌 탄성체 단계의 베타-분리(beta-scission) 및 불균화 반 응이 일어날 확률이 적어진다. 둘째로, 다기능을 가진 공가교제는 폴리머 체인 사이에 가교 그룹으로 작용할 수 있다. 공가교제의 이러한 응용은 디알릴 테레프탈레이트, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴아이소시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 알릴 메타크릴레이트, N,N'-m-페닐 렌 비스말레이미드, 툴루엔 비스말레이미드-p-퀴논, 나이트로벤젠 및 디페닐구아니딘을 포함한다. 바람직한 공 가교제로는 트리알릴시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, 디비닐 벤젠 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (TMPTA)이다. 공가교제는 중량으로 100에서 10,000 ppm의 범위 안에 있는 양을 사용하는 것이 적당하다. 과산화 물과 공가교제는 기존의 모든 방법으로 추가되어도 무방하다. 실례가 되는 과정으로는혼합 전 폴리머 알갱이에 흡수시키는 것, 압출 성형기의 입구와 같은 혼합기에 알갱이가 들어갈 때 폴리머를 추가하는 것, 하케(Haake)와

같은 혼합기에 용융 폴리머를 추가하는 것, 반버리(Banbury) 혼합기, 파렐(Farrel) 연속혼합기 또는 Buss-co-kneader(공동연사기) 또는 압출 성형기에 100% 유효 성분(즉, 용매 없이)을, 또는 선택적으로 분산 또는 처리오일과 같은 오일에 용액 상태로 압출 성형기의 내용물이 용융 형태 단계일 때 주입하는 것을 포함한다.

[0043] 반결정 폴리프로필렌 수지에 짧은 걸가지나 작용 그룹을 접목시키는 것은 이러한 수지의 용융장력을 향상시키기에는 충분하지 못하다고 증명되었다. 폴리프로필렌의 바람직하지 못한 용융장력은 시트 압출의 과도한 처짐, 용융 단계에서 부분적으로 열성형된 벽의 빠른 시닝(thinning), 압출 코팅에서의 낮은 드로다운(draw-down) 비율, 압출 포밍 재료의 불충분한 기포 형성 및 큰 부분을 블로우 성형할 때 나타나는 상대적인 약함 등과 같은 특징에서 보여진다. 나아가, 고농도의 과산화 분자(즉, 400 mmol/kg초과)를 갖는 유기 과산화물과 같은 자유 라디칼 생성제의 사용은 폴리프로필렌 수지의 분해(즉, 용융흐름 속도의 증가)를 최소화하기 위해 신중을 기해야 한다.

[0044] 접목된 폴리프로필렌의 생산에서 정확하게 낮은 과산화물의 양을 측정하는 것은 아주 적은 양의 과산화물이 사용되는 유기 과산화물 마스터 처리의 경우에도 굉장히 까다롭다.

[0045] 그러므로, 종래 기술과 관련된 단점들을 사전에 방지하기 위해, 간단하고 비용 효율적인 공정을 사용한 용융장력 프로필렌 폴리머를 생산하여야 하는 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0046] **발명의 목적**

[0047] 본 발명의 주요 목적은 선형 폴리프로필렌의 용융장력을 개선하는 공정을 제공하는데 있다.

[0048] 본 발명의 다른 목적은 고용융장력 폴리프로필렌을 생산하는 간단하고 비용 효율적인 공정을 제공하는데 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 목적은 가지 접목 분포를 균일하게 통제, 압출성형 과정 동안 트리작용을 가진 아크릴레이트 모노머의 호모중합을 방지, 결과적으로 가지 접목의 효율성을 개선하고 전반적인 공정에 영향을 미치는 공정을 제공하는데 있다.

[0050] 본 발명의 또 다른 목적은 최종 제품의 응용에 필요한 만족할만한 광학 및 기계적 특성을 유지하면서 폴리프로필렌의 매개 변수를 광범위하게 처리하는 공정을 제공하는데 있다.

[0051] 본 발명의 또 다른 목적은 열성형과 딥드로잉(deep drawing)에 양립할 수 있는 제품을 만들 수 있도록 최적의 용융 유동학적 특성과 비교적 넓은 분자량 분포를 달성하는데 있다.

[0052] 본 발명의 또 다른 목적은 용융흐름지수의 넓은 범위와 폴리프로필렌의 호모 및 코폴리머 모두를 개질하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0053] **발명의 요약**

[0054] 본 발명에 따라, 기본 프로필렌 폴리머보다 30에서 60% 이상의 용융장력을 지닌 고용융장력 프로필렌 폴리머를 생산하는 방법은 아래와 같다:

[0055] 10에서 50 ppm의 유기 과산화물이 있는 상태에서 0.1에서 1 중량 %의 다기능 아크릴레이트 모노머와 0.2에서 20 중량 %의 첨가제와 기본 프로필렌 폴리머를 반응 혼합하며, 여기서 첨가제는 안정제, 산 중화제, 항산화제 및 윤활제로 이루어진 그룹에서 선별된다.

[0056] 일반적으로, 기본 프로필렌 폴리머는 호모폴리프로필렌, C₂-C₂₀ 알파-올레핀과 프로필렌의 코폴리머, 랜덤 프로필렌 코폴리머, 폴리프로필렌 블록 폴리머 및 헤테로페이직(heterophasic) 블록 코폴리머로 구성된 그룹에서 선별된다.

[0057] 일반적으로, 알파-올레핀은 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 메틸-1-부텐, 메틸-1-펜텐, 1-옥텐 및 1-데켄으로 구성된 그룹에서 선별된다.

[0058] 일반적으로, 코폴리머에서 알파-올레핀의 구성은 코폴리머의 1에서 45 중량 %의 범의 내에 있다.

- [0059] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 다기능 아크릴레이트 모노머는 폴리머의 0.25에서 0.50 중량 %의 범위 내에 있다.
- [0060] 일반적으로, 다기능 아크릴레이트 모노머는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥사데실메타크릴레이트(HDMA), 옥타데실메타크릴레이트(ODA) 및 부틸메타크릴레이트(BMA)로 구성된 그룹에서 선별된다.
- [0061] 일반적으로, 과산화물은 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, t-부틸 페옥시벤조에이트, 1,1-디-t-부틸퍼옥시-2,4-디-t-부틸사이클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산 (Luprox 101), 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 과산화 디알실, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 과산화 디알킬 및 과산화수소로 이루어진 그룹에서 선별된다.
- [0062] 일반적으로, 과산화물은 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산 (Luprox 101) 및 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난으로 이루어진 그룹에서 선별된다.
- [0063] 일반적으로, 안정제는 테트라키스메틸렌, (3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로퀴논나메이트)메탄 (Irganox-1010), 트리스 (2,4-디-t-부틸페놀) 포스페이트 (Irgafos168) 및 테트라키스(2,4-디-t-부틸페놀-4,4'-비페닐렌디포스포나이트(PEPQ)로 구성된 그룹에서 선별된다.
- [0064] 일반적으로, 윤활제는 스테아르산 칼슘이다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도면 1은 폴리프로필렌에 긴 결가지가 도입되어 용융장력이 향상된 것을 보여준다;
- 도면 2는 개질된 폴리머의 용융 유동 성질에 대한 미량의 과산화물의 영향을 보여준다; 그리고
- 도면 3은 개질 전과 후의 폴리머의 용융 유동 성질을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 통제된 유동학 폴리프로필렌 등급은 폴리머를 다루는 업종에서 가장 확실한 상품이다. 그러나 새로운 유형인 고용융장력 폴리프로필렌(HMS-PP) 등급은 지난 20 년 간 도입되고 있다. 폴리머의 용융장력 성질은 분자량의 증가와 긴 결가지의 접목과 함께 증가하는데, 이는 얽힘 정도의 증가 때문이다. PP가 선형 폴리머이기 때문에, 이러한 신장 점도를 개선하기 위한 방법은 바이모달 폴리머의 제조이다.
- [0067] 폴리프로필렌 구성은 열성형 또는 포밍 작동에 쓰이는 응용과 같이 다양한 곳에 쓰인다. 이러한 활용은 열성형되는 시트 또는 포밍되는 폴리머가 형성되는 동안 충분한 구조적 밀결점을 유지하고 필요한 제품 차원의 안정성을 제공할 수 있도록 고용융장력 폴리머를 필요로 한다. 용융장력이 충분히 높지 않을 경우, 열성형 도중 시트가 찢어지거나 과도하게 얇아(국한되어)지거나, 포밍되는 동안 기포 세포들이 파열될 수 있다. 유감스럽게도, 기존의 과정으로 만들어진 폴리프로필렌은 비교적 낮은 용융장력을 가지며, 그렇기 때문에 용융 공정에 대한 매우 좁은 온도 범위를 가지고 있다.
- [0068] 고용융장력 폴리프로필렌(HMS-PP)은 폴리프로필렌 개질로부터 생성되는 중요한 제품이며 다양한 활용성을 가지고 있다. 시중의 폴리프로필렌 호모폴리머 / 임팩트 코폴리머(PP 또는 PP-ICP)의 선형 구조는 확장 경화를 초래하는 용융단계 공정 작업에 부적합하다. 다양한 범위의 화학 반응들이 이러한 문제점을 개선하기 위해 사용될 수 있지만 공기 중에서나 질소 대기에서 용매 없이 C-H 결합을 활성화시킬 수 있는 자유 라디칼 방법이 일반적으로 널리 쓰이며, 본 발명은 화학적 개질을 통해 긴 결가지(LCB)를 접목하여 이를 보완하였다.
- [0069] 일반적으로, 간단한 용융혼합이 아닌 반응이 있는 공정은 용매가 없는 상황에서 모노머의 지속적인 중합반응 및 기존에 있던 폴리머(즉, 통제된 분해, 체인 연장, 가지 치기, 접목 및 기능 그룹의 개질)의 개질에 대한 효과적인 방법이다. 반응이 있는 공정으로 폴리프로필렌을 접목 코폴리머의 방법으로 화학적 개질하기 위해, 활성화된 접목 지점이 과산화물이나 자유 라디칼 중합 반응 개시제와 처리하여 프로필렌 폴리머의 골격에 형성된다. 화학적인 처리의 결과로 폴리머에 생성된 자유 라디칼은 이러한 지점들에서 반응하는 모노머의 접착을 개시한다.
- [0070] 화학 반응으로 극성 그룹과 개질된 폴리프로필렌은 금속에 개선된 접착력을 나타내며 비혼성 혼합물에 화합제로 사용될 수 있다.
- [0071] 최근, 폴리프로필렌이나 헤테로페이즈 블록 코폴리머(PP-ICP)와 같은 베이스 폴리올레핀 및 그에 걸맞는 항산화

제와 미량의 과산화물, 또 적당한 다기능의 아크릴레이트 모노머의 사용은 생성되는 폴리머 제품의 용융장력을 증가시킬 수 있다고 착안되었다. 일반적으로, 회석제나 용매의 사용 없이 대량으로 생산하는 반응 혼합은(반응 돌출, 반응 공정, 또는 반응 배합이라고도 함) 자유 라디칼 생성제(즉, 과산화물)과의 반응을 통해서 이루어진다. 바람직하게는, 본 발명의 반응 혼합된 프로필렌 구성은 용융장력지수의 증가 또는 절단이나 그와 비슷한 현상을 통한 폴리프로필렌의 상당한 분해(즉, 열분해)와 같은 바람직하지 못한 개질을 피하거나 최소화하면서 용융장력의 증가를 구현한다.

[0072] 본 발명은 다기능 공가교제의 과산화물이 유도된 접목을 통한 간단하고, 직접적이며 효과적이고 비용 효율적인 과정을 개시한다. 이 단일 단계는 동시적인 PP 분리 및 교차결합을 통하여 그 과정에서 두 현상의 균형이 가지의 길이, 빈도 및 분포를 통제하는 과정을 포함한다. 이러한 파생물의 용융단계 유동학은 고정적인 전단, 왕복 전단 및 신장 변형을 통해 연구되어 왔으며 본 발명에서 사용된 공가교제는 선형 PP 호모폴리머와 헤테로페이직 블록 코폴리머(임팩트 코폴리머: PP-ICP)로부터 긴 결가지 성질을 생성하기 적합하다고 확인되었다.

[0073] 본 발명은 반응물에 존재하는 비교적 낮은 수준의 개질제 또는 다기능 공가교제(2500-5000 ppm)와 미량(20-50 ppm)의 과산화물은 용융 유동학 성질에 극적인 변화를 일으키고 높은 농도의 개질제 하나의 사용으로도 불가능한 개질제/공가교제로 사용된 다기능 모노머의 20에서 30 %의 낮은 농도에서도 통제된 가지 접목을 용이하게 하여 공정에 효율성과 경제성을 부여하는 과정과 관련이 있다.

[0074] 본 발명에 따라 생성된 프로필렌 폴리머 구성의 주요 응용사례 중의 하나는 국내 산업 분야에 사용되는 제품들을 만들기 위한 깊이 빠낼 수 있는 열성형에 적합한 두꺼운 시트를 제조하는 것이다. 본 발명의 프로필렌 폴리머 구성으로부터 만들어진 성형된 제품은 실온에서 견고하며 충격에 견딜수 있는 장점이 있다.

[0075] 용융폴리머의 신장 점도는 블로잉, 블로우 성형, 포밍 확장, 섬유 회전 및 열성형과 같은 여러 공정 작업에서 중요한 역할을 차지한다. 확장하는 용융폴리머는 전단 및 강한 신장 변형을 거치는데, 이런 성질은 전단 점도와 동등한 중요성을 띄며 열성형, 필름 블로잉 또는 블로우 성형과 같은 공정은 전단 변형보다 만연하게 일어난다. 거의 모든 폴리올레핀은 용융확장 아래 변형 경화를 나타내는 것으로 알려져있다. 이런 효과는 전체적인 차원에서 균일한 두께를 촉진하면서 necking), 처짐 및 다른 모양 변형 방지에 기여하는 소위 자기 치유 효과(self-healing effect)를 유도한다. 높은 변형 속도에서 폴리올레핀의 단축 신장에 나타나는 변형 경화는 긴 결가지의 정도와 관련이 있는데, 이는 폴리프로필렌 또는 다른 선형이나 짧은 결가지 폴리에틸렌과 비교함에 있어 저밀도의 폴리에틸렌(LDPE)과 같이 잘 알려진 부분이다. LDPE는 돌출이나 블로잉 작업에서 비교적 높은 비율 속도에서 쉽게 생산될 수 있다. 변형 경화는 신장 흐름에 있어 비선형 활동에 대한 구조적 특징의 영향을 매우 민감하게 나타낼 수 있는 지표이다. PP의 중요성은 PP 용융장력(MS)와 같은 용융의 인장 특성 연구에 대한 관심을 꾸준히 증폭시키고 있다. 그러므로, 미량의 과산화물을 개시제 및 가지치기의 효과적인 촉진제가 있는 상태에서 다기능 아크릴레이트 모노머를 공가교제/가교제/개질제로 사용하여 용융접목하는 간단하고 비용 효율적인 공정으로 HMS-PP를 생산하는 것은 까다로울 수 있다.

[0076] 본 발명에서 사용되는 바람직한 프로필렌 폴리머는 호모-PP, 랜덤 프로필렌 코폴리머, 또는 더욱 바람직하게, 헤테로페이직 블록 코폴리머이다.

[0077] 프로필렌의 코폴리머가 사용되면, 바람직하게 랜덤 코폴리머 또는 임팩트 블록 코폴리머를 포함시킬 수 있으며, 여기서 코폴리머는 적어도 50 중량 %의 프로필렌과 C2에서 C20 알파-올레핀을 포함한다. 이러한 코폴리머에 대한 바람직한 알파-올레핀은 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 메틸-1-부텐, 메틸-1-펜텐, 1-옥텐 및 1-데켄, 또는 이의 조합이다. 이러한 코폴리머 또는 혼합이 사용될 경우, 1에서 45 중량 %의 알파-올레핀 구성을 사용하는 것이 바람직하다. 실시예에서의 알파-올레핀 구성은 약 10에서 30 중량 %이다.

[0078] 임팩트 블록 코폴리머는 별개의 블록으로 이루어진 다양한 구성을 포함할 수 있으며, 프로필렌 호모폴리머를 포함하는 각 블록은 상기에 언급된 알파-올레핀 중에 적어도 하나이다. 프로필렌 블록의 코폴리머는 U.S. Pat. No. 3,318,976에 명시된 것처럼 다양한 블록들이 순차적으로 생성된 연속적인 단계에서 얻어진다.

[0079] 바람직한 공가교제는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥사데실메타크릴레이트(HDMA), 옥타데실메타크릴레이트(ODA) 및 부틸메타크릴레이트(BMA) 등에서 선별되어 폴리프로필렌의 중량에 따라 0.1에서 1 중량 %의 양이 사용된 긴 체인이 있는 다기능 모노머(PFM)이다. 그러나, 반응 돌출 방법으로 용융 접목 공정을 통해 목표한 MFI를 과산화물(20-50 ppm)이 있는 상태에서 얻는 것은 0.25에서 0.6 중량 %의 PFM이 꽤 효과적인 것으로 드러났다.

[0080] 본 개시에서 사용되기에 적합한 개시제는 제현 없이 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, t-부틸

페옥시벤조에이트, 1,1-디-*t*-부틸퍼옥시-2,4-디-*t*-부틸사이클로헥산, 과산화 디아실, 퍼옥시케탈, 퍼옥시에스테르, 과산화 디알킬 및 과산화수소, 또는 이의 조합이다.

- [0081] 실시예에서 개시제는 Akzo Nobel로부터 구입할 수 있는 2,5-디메틸-2,5-디-(*t*-부틸퍼옥시)헥산 (Luprox 101) 및 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난으로 이루어진 그룹에서 선별된다.
- [0082] 10에서 50 ppm의 범위 내에 있는 과산화물은 용융점도의 향상 및 HMS-PP의 형성을 확인하는 결정 온도를 보이며 개질 반응을 이끌어낸다.
- [0083] 과도한 온도 및/또는 자외선에 노출되어 생길 수 있는 분해로부터 폴리머 수지를 보호하기 위해 안전제 또는 안정화 에이전트가 사용될 수 있다. 이러한 첨가제들은 원하는 특성을 얻기 위해 효과적인 양만큼 포함될 수 있다. 중합체 구성에서 효과적인 첨가제의 양과 이러한 첨가제를 사용하는 공정은 본 개시의 도움으로 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 이에 의해서 결정될 수 있다. 예를 들어, 첨가제는 구성의 총 중량에 기반하여 0.2 중량 %에서 20 중량 %의 양, 대안적으로 0.1 중량 %에서 10 중량 %, 대안적으로 0.1 중량 %에서 2.0 중량 %가 쓰여질 수 있다. 안정제는 테트라키스메틸렌 (3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로콘나메이트)메탄 (Irganox-1010) 및 트리스 (2,4-디-*t*-부틸페놀) 포스페이트 (Irgafos168) 또는 테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페놀-4,4'-비페닐렌디포스포나이트(PEPQ)의 조합으로 이루어진 그룹에서 선별된다.
- [0084] 본 발명에 따른 HMS-PP는 폴리프로필렌, 아크릴레이트를 포함한 화합물 및 개시제(즉, 과산화물)을 접촉하게 하는 방법으로 생성된다. 구성 요소는 건조 혼합되어 압출기에 공급되어 내부에서 녹는 반응 압출을 거친다. 이 공정은 HMS-PP의 구성 요소를 혼합/용융하기 위한 인터메싱 공동회전 트윈 스크류 압출기와 단일 스크류 압출기로 이루어진 연속 혼합기 또는 펌핑을 하기 위한 기어 펌프를 사용하여 이루어질 수 있다. 반응 조건은 본 개시의 도움을 받아 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 이에 따라 다를 수 있다. 반응 압출 후, 용융은 최종 사용할 제품을 형성하는데 쓰이거나 알갱이화 되어 결과적으로 최종 사용할 제품을 형성하는데 사용될 수 있다.
- [0085] 실시예에서 결과적으로 얻어진 HMS-PP는 일반 폴리프로필렌과 비교할 때 감소된 용융흐름속도(MFI)를 보인다. MFI는 일반 폴리프로필렌과 비교할 때 10%에서 60%, 대안적으로 20%에서 60%, 대안적으로 30%에서 60%까지 감소할 수 있다. 여기서 정의하는 MFI란 특정한 로드와 특정한 온도에서 오리피스를 통해 흐르는 용융폴리머 수지의 양을 일컫는다. MFI는 ASTM D-1238에 따라 섭씨 230도와 2.16 킬로그램에서 특정한 차원의 오리피스를 통해 폴리프로필렌을 압출하는 자중 피스톤 가소도계를 사용하여 결정된다. 실시예에서, HMS-PP는 0.5 g/10 분부터 20g/10 분까지, 대안적으로 0.3 g/10 분부터 7g/10분까지, 더 바람직하게는 0.15g/10분부터 1.5 g/10분까지의 용융흐름지수(MFI)를 갖는다. 비교적으로, 일반 폴리프로필렌은 1.5g/10 분부터 30 g/10분까지, 대안적으로 1.5 g/10 분부터 15 g/10 분까지, 대안적으로 1.5 g/10 분부터 12 g/10 분까지의 MFI를 가질 수 있다. 감소된 용융흐름은 HMS-PP의 용융장력 증가를 나타낸다.
- [0086] 본 발명의 실시예에서, HMS-PP는 더 높은 용융흐름지수를 갖는 일반 폴리프로필렌과 비교할 때 5% 이상, 대안적으로 10% 이상, 대안적으로 20% 이상 증가된 압출 속도를 갖는다.
- [0087] 본 발명의 실시예에서 반응 압출되는 동안 개질된 PP, 즉 HMS-PP는 보통 폴리프로필렌의 더 높은 용융흐름지수에도 불구하고 이와 비교했을 때 회전력의 변화를 보이지 않는다. 압출기의 회전력은 압출기의 모터가 구성 성분을 전달하면서 경험하는 저항력의 측정 방법이다.
- [0088] 본 발명의 실시예에서, 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때 MFI가 2-3배 감소되었음에도 HMS-PP는 감소된 특정한 에너지에서 압출된다. 이 특정한 에너지는 공정 작업을 수행하는데 필요한 에너지의 양을 일컫는 압출의 중요한 요소이다.
- [0089] 본 발명의 실시예에서, 2-3배 감소된 MFI를 가졌음에도 불구하고 더 높은 용융흐름지수를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때, HMS-PP는 5% 이상, 대안적으로 10% 이상 낮은 특정 에너지에서 압출된다.
- [0090] 본 발명의 실시예에서, 더 높은 MFI를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때 HMS-PP는 2-3배 감소된 MFI에도 불구하고 감소된 회전력에서 압출된다.
- [0091] 압출기 회전력은 압출기 모터가 구성 성분을 전달하면서 경험하는 저항력의 측정 방법이다. 실시예에서, 압출기의 회전력은 비슷한 용융흐름속도를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때 5% 이상, 대안적으로 10% 이상 감소된다.
- [0092] 실시예에서, HMS-PP/LCB-PP는 비슷한 용융흐름속도를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때 개선된 과정을 보인다. 이렇게 향상된 과정 능력은 구성 요소들을 처리함에 있어 압출용융압력의 감소, 압출기 회전력, 에너지

사용 및 압출속도의 증가로 인한 것이다. 예를 들어, 비슷한 용융흐름지수를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때, HMS-PP는 감소된 용융압력에서 압출된다. 실제에서 용융압력은 비슷한 용융흐름지수를 가진 일반 폴리프로필렌과 비교했을 때 10% 이상, 대안적으로 30% 이상, 대안적으로 60% 이상으로 감소한다. HMS-PP는 긴 결가지로 인해 감소된 용융압력을 보인다. HMS-PP의 낮은 용융압력은 비슷한 용융흐름지수를 가진 보통 폴리프로필렌과 비교할 때 더 높은 압출속도로 이어진다.

[0093] 본 발명의 반응 과정에서, 개별 구성 요소들은 기계적 압출기 또는 혼합기에서 혼합되며, 용융폴리머를 형성하기 위해 (폴리프로필렌의 용점 이상에서) 충분한 온도에서 가열된다. 혼합된 구성 요소들은 약 섭씨 150도 이상 및 300도 이하로 가열되고, 바람직하게는 160도 이상 및 250도 이하이다.

[0094] 준비된 반응 혼합물은 섭씨 170도에서 270도 까지의 온도 범위 내에서 25:1 에서 45:1의 L/D 비율로 압출기를 사용하여 혼합되어 압출된다. 배럴의 용융 질량의 보존 기간은 반응물의 유형과 양에 기반하여 적당한 스크류 rpm, 반응 온도 및 반응 개질에 사용된 압출기의 L/D 비율의 선택에 따라 통제된다. 스크류 rpm은 폴리머의 반응하는 용융 질량이 배럴에서 이동하는 시간이 5에서 50초, 바람직하게는 5에서 30초가 소요되도록 설정된다. 반응 혼합물의 공급은 통제된 방법으로 호퍼(hopper)에 고순도의 질소가 있거나 없는 상태에서 이루어진다. 압출기의 공급을 공급 장치를 사용하여 그 양을 통제하는 것이 바람직하다. 두 개 이상의 스트랜드(strand)를 생산하는데 적당한 스트랜드 다이(strand die)와 압출체를 냉각시키기 위한 보조 장치 및 펠리타이저(pelletizer)는 개질된 중합체 물질의 형성을 과립 형태로 얻기 위해 사용된다. 과립의 크기는 3에서 7mm로 유지된다.

[0095] 일반 프로필렌 폴리머는 자유 라디칼 생성제의 열분해 전에 다기능 모노머(PFM)과 접촉된다. PFM을 사용하는 현재의 과정, 바람직하게는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA) 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)와 같은 세 개 이상의 다기능 지점을 가진 아크릴레이트과의 모노머와 PP 매트릭스와 과산화물 혼합을 사용하는 것은 실온 이상으로 예열하는 것이 필요하지 않으며 원하는 MFI를 얻기 위해 반응 압출을 위해 구성이 직접적으로 선택된다. 바람직하게, PFM의 양은 프로필렌 폴리머의 중량에 기반하여 0.1에서 0.6%의 범위 내에 있으며, 더 바람직하게는 0.25 에서 0.5%의 범위 내에 있다.

[0096] HMS-PP는 다양한 두께를 가진 열성형 시트와 같은 최종 사용 제품으로 변환되고 시트의 원래 질감을 성공적으로 보존하고 다양한 열성형된 자동 제품의 허용할 수 있는 벽 두께를 얻기 위해 다시 열성형된다.

[0097] 본 발명의 세부 사항은 이 발명의 범위를 제한하지 않는 예에 따라 설명된다. 실제에 주어진 공법의 각각 반응물은 별도의 명시를 제외하고 PPM 및 중량 퍼센트로 제시된다.

[0098] **실시예 1**

[0099] PP-ICP 혼합 500g 배치(batch)

[0100] 배치 크기: 500g 매트릭스, PP-ICP ALC 30 ppm 과산화물:

[0101] 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA: 개질제)의 다양한 형태

[0102] 과산화물을 포함하는 트리기능 모노머(즉, 공가교제/개질제)농축물과 50%의 폴리프로필렌이 혼합을 통해 섞인다. 그 다음으로 나머지 부분의 폴리머가 추가되어 개질제의 분산이 균일하게 혼합되도록 한다. Irganox-1010(개질에 사용된 총 매트릭스에 기반한 0.05 중량 %) 및 Irgafos-168(총 매트릭스에 기반한 0.1 중량 %), 그리고 0.06%의 스테아르산 칼슘이 총 질량에 순차적으로 추가되고 혼합된다. 적절한 혼합을 위해 수동 혼합 작업이 여러번 반복되었다. 반응물을 포함하는 PP-ICP의 압출은 Buss-co-knader 실험 모델에서 이루어졌다. 압출기의 다양한 구역의 온도는 스크류 rpm이 90인 상태에서 다음과 같이 유지되었다: Z-1: 1700도; Z-2: 2300도; Z-3: 2500도; 그리고 Z-4(다이 구역): 2600도. 압출된 재료는 쿼치(quench)되어 과립화되었다. 개질된 샘플은 표 1에 요약된대로 MIF, MW, MWD 및 용융 유동 성질이 확인되었다.

[0103] 이 예에서는 다른 변수들을 일정하게 유지한 상태에서 개질제의 농도가 0.35 중량 %에서 4 중량 %로 증가할 때 MFI가 감소하는 경향을 보였고, 이에 따라 개질제의 농도가 최적화되었다. 샘플은 모두 MFI, 용융 유동(용융 점도 - $\eta_{ini}@0.1 \text{ rad/s}$), 댐핑 현상($\tan \delta$), MW/MWD, 열 & FT-IR에 의해 확인되었다. 표 1과 도면 1에 나타난 것처럼 이러한 결과는 PP의 개질에 사용된 긴 결가지의 접목은 용융장력을 향상시킨다는 사실을 확인하였다. 그러나, PETA 농도가 증가할수록 PP의 가지치기와 더불어 PETA의 호모폴리머의 형성이 일어날 가능성 또한 높아진다는 사실이 입증되었다.

[0104]

표 1: 본 발명에 따른 개질된 PP의 특성

샘플 번호	PETA, 중량 %	MFI, dg/min	G' Pa	점도(η), Pa.s		Mn (10^5)	Mw (10^5)	Mz (10^6)	Mz+1 (10^7)	MWD	tan δ	Tc, °C	>C=0 지수
				0.1 rad/sec 에서	250 rad/sec 에서								
ICP-0	0	1.63	522	18823	540	1.08	3.99	1.47	0.52	3.70	3.5	119	없음
ICP-1	0.35	0.51	1475	24221	512	0.788	4.34	2.37	1.15	5.50	1.3	128	0.32
ICP-2	1.0	0.27	2872	37608	517	0.701	5.04	3.58	2.07	7.19	0.85	127	0.50
ICP-3	2.0	0.19	3320	42724	528	0.683	5.35	4.12	2.52	7.83	0.81	127	1.24
ICP-4	4.0	0.13	4347	53556	560	0.69	5.86	4.87	3.12	8.50	0.72	128	2.05

[0105]

[0106]

실시예 2

[0107]

(배치 크기: 10 kg; 과산화물: 20 ppm, PETA(과산화물과 함께 사용될 때): 0.4 중량 %; PETA(과산화물 없이): 0.5 중량 %; Irganox1010: 0.05 중량 %, Irgafos-168: 0.1 중량 %; 스테아르산 칼슘: 0.06 중량 %)

[0108]

PP-ICP(10 KG 배치)의 압출은 반응 개질에서 과산화물의 역할을 알아보기 위해 최적화된 레시피(온도 프로필: 95-250-260-260-260-258-263-263°C & rpm 170)를 사용하여 트윈 스크류 압출기(공동 로터리 - 스크류 직경 - 25 mm, L/D - 25:1 그리고 길이 600 mm)에서 이루어졌다. 결과적으로 미량의 과산화물은 개질된 폴리머의 용융 유동 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 과산화물 없이 생성된 개질된 폴리머와 비교했을 때, 개질 과정에서 원하는 MFI를 달성하기 위해서는 10에서 20% 낮은 개질제가 필요하다. 결과는 표2 및 도면 2에 요약되었다.

[0109]

표 2: 파일럿 규모의 과산화물의 유,무에 따른 PP-ICP의 개질

[0110]

유동 & 열 성질

시도	PETA (g)	과산화물 (g)	MFI, g/10 min	G' , Pa	η , Poise	tan δ	Mz+1	MWD	Tc, °C
시도-0	없음	없음	1.58	460	16872	3.52	4.50	3.50	119
시도-1	50	없음	0.70	664	19005	2.70	5.41	3.80	124
시도-2	40	0.20	0.42	1323	25710	1.70	11.0	5.45	128

[0111]

[0112]

MFI의 상당한 감소 및 저장 탄성률(G')/용융 점도(η_{ini})의 향상이 관찰되었으며, 이는 배합물에 미량의 과산화물로 인한 가치치기가 더욱 뚜렷하게 나타난다는 것을 의미한다. 개질된 재료는 더 높은 값의 낮은 전단 점도(즉, 낮은 횡수에서)와 높은 전단 감도를 보였으며 체인의 높은 MW 부분이 존재한다는 것을 가리킨다. PP-ICP의 열 특성이 처리장의 확대에 관한 증거를 제시한다.

[0113]

실시예 3

[0114]

배치 크기: PP-ICP 10 KG: 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA): 40 g; Irganox1010(기본 항산화제): 5 g; Irgafos-168(보조 AO): 10 g; 스테아르산 칼슘(주물): 6 g; 과산화물(Luperox101): 0.2 g)

[0115]

10 kg배치는 실온에서 공급기로 이동하기 전에 질량을 균일화하기 위해 고속 혼합기에 첨가제와 개질제를 혼합한 후 파일럿 규모 트윈 스크류 압출이게어 압출되며, 압출 조건은 표 3에 기재되어 있다. 낮은 MFI를 달성하기 위해 알맞은 분산, 혼합 온도, 용융 온도 및 체류 시간(스크류 RPM)이 중요하다.

[0116] 표 3: ICP-PP 반응 압출 조건

압출기매개변수	PP-ICP (1.5 MI) (초기)	개질당배합
주요드라이브 RPM	285	170
주요드라이브회전력 %	41	66-69
Z-2 에서 Z-0 의 온도 (°C)	210-215-220-230-230-235-235-240	170-200-220-230-240-250-260-260
분류가감기벨브온도	245	265
다이관온도	260	260
DV 전용용온도	254	256-261
DV 후용용온도	206	224-225
DV 전용용압력 (한도 150)	141	125-129
DV 후용용압력	132	107-111
차동압력	9	16-18
배급기출력 (Kg/hr)	9.1	11-12kg/h
MFI - 펠렛	1.63	0.6-0.8

[0117]

[0118]

PETA에 의해 개질된 HMS-PP는 일반 PP와 비교했을 때 더 높은 다이 팽창과 더 높은 Tc를 보이며, 이는 가지치기로 인해 더 넓은 MWD를 가진다(표 4). 나아가, 낮은 전단 속도 및 낮은 tan과 더불어 높은 분자량 꼬리에서 HMS-PP에 대한 높은 저장 탄성율(G')은 특히 가지치기로 인하여 높은 용융장력을 이끌어낸다(표 4, 도면 3). 개질된 폴리머는 경화와 인성의 향상된 균형을 보인다.

[0119]

표 4: 개질 전후의 용융 유동 및 열 특성

샘플	MFI, g/10 min	팽창, %	G', Pa	η , Poise (용융점도)		Tan δ	M_{w+1} (10^5)	MWD	Tc, °C	아이조드 충격(J/M)	FM (MPa)
				0.1 rad/s 에서	250 rad/s 에서						
PP-ICP (초기)	1.60	9.10	460	16872	534	3.52	4.52	3.50	111	406	954
개질된 PP-ICP	0.08	32.50	1320	25869	517	1.69	11.30	5.31	123	685	1152

[0120]

[0121]

3 mm 및 5 mm 두께의 시트를 사용하여 개질된 PP-ICP를 열성형하는 것은 성형과 벽 두께 분포를 용이하게 하는 장점이 있다.

[0122]

실시예 4

[0123]

배치 크기가 500 g인 PP-ICP의 반응 혼합물은 과산화물의 유무와 실시예 1에 명시된 절차를 따라 0.4%의 PETA와 항산화제인 Irganox-1010(0.05 중량%) 및 Irgafos-168(0.1%)의 보통 투여량과 함께 생성되었다. 반응 혼합물은 실시예 1에 나타난대로 단일 스크류 압출기에서 혼합되어 압출되었다. 반응 혼합물의 공급은 스크류 공급기의 도움으로 통제되었다. 실시예 1에 명시된 바와 비슷한 온도 프로파일 및 rpm에서 공기 환경에서 이루어졌다. 개질 전후의 MFI 및 용융 성질은 표 5에 요약되었다. 개질된 샘플은 일반 샘플에 비해 감소된 MFI를 보였지만, 그 감소의 정도는 소량의 과산화물 농도에 따라 격차가 컸다. 전체적인 결과는 개질된 샘플의 긴 결가지 접목을 확인하였으나, 과산화물 및 개질된 PETA 샘플의 경우 그 정도가 컸다.

[0124] 표 5: 비개질 및 개질된 PP 샘플의 용융 및 열 특성

샘플번호	PETA, 중량%	과산화물 (ppm)	MFI, g/10min.	η , Poise 0.1 rad/s 에서	Tan δ	Mz+1 (10^6)	MWD	Tc, °C
ICP-0	0	0	1.55	17230	3.85	5.2	3.70	119
ICP-1	0.4	0	1.15	19135	2.85	6.12	3.95	121
ICP-2	0.4	25	0.38	25645	1.35	11.70	5.25	131
ICP-3	0.60	0	0.59	23145	2.65	08.5	4.25	125
ICP-4	0.6	25	0.21	314320	1.20	13.15	5.23	139

[0125]

[0126]

실시예 5:

[0127]

필요한 양의 PETA와 과산화물, 그리고 스테아르산 칼슘 0.06 중량 %를 포함하는 항산화제와 함께 80 kg의 배치가 생성되었다 (과산화물: 0.002 중량 %, Irganox-1010: 0.05%, PEPQ: 0.06%, PETA: 0.35 중량 %) (압출 조건-온도: 170 ~ 265°C & rpm: 170). 다양한 사이즈, 즉 2 kg(랩)에서 80 kg(파일렛)까지의 배치 결과물은 재현 가능하였다 (표 6).

[0128]

표 6: 랩 및 파일럿 공장에서 다양한 배치 크기에 따른 ICP-PP의 개질: 용융 유동 및 열 성질

랩/ 시도	배치사이즈 (kg)	PETA 중량%	MFI g/10 min	Tc, °C	η , Poise 0.1 rad/s 에서	tan δ	Mz + 1 (106)	MWD
ICP-PP(초기)	10	없음	1.59	119	16782	3.52	4.52	3.55
랩-개질됨	2.0	0.35	0.45	130	24375	1.75	11.50	5.38
시도-10	10	0.35	0.61	128	23842	1.80	10.25	5.12
시도-80	80	0.35	0.63	127	24180	1.95	10.15	4.98

[0129]

[0130]

개질된 PP-ICP의 고전단점도(HSV)는 동등한 전단 감도를 가리키는 비개질된 폴리머와 비슷하였다(표 7).

[0131]

표 7: 개질된 ICP-PP 및 비개질된 ICP-PP의 HSV 용융 점도

샘플정체성	개질된 PP-ICP	비개질된 PP-ICP
전단속도 (1/S)	점도 (Pa·s)	
48.6	1174	1086
97.3	747	738
304.0	345	345
595.9	215	216
802.6	175	175
997.2	148	150

[0132]

[0133]

실시예 6

[0134]

호모 및 임팩트 코폴리머 매트릭스(즉, 1.5 MI를 갖는 PP-ICP를 포함하는 3 & 12 MI를 갖는 호모-PP HPP)의 반응 혼합의 혼합, 섞임, 압출 및 과립화는 실시예 1에 나와있는 주물과 함께 필요한 양의 개질제, 과산화물 및 항산화제를 사용하여 Buss-co-kneader에서 이루어졌다. 그 결과, 호모-PP 및 PP-ICP 두 물질에 대한 최적의 공정 조건에서 MFI가 감소되었다는 것이 확인되었다. 용융 유동 및 열 특성은 긴 결과지의 형성을 확인하였다. 마지막으로, 현재 공정이 표 8에 나타난대로 호모 및 코폴리머 두 물질을 성공적으로 개질할 수 있다는 것을 입증하였다.

[0135]

표 8: 개질 전후의 PETA에 의한 호모-PP 및 PP-ICP의 개질: 유동 및 열 특성

실험번호	PETA, 중량 %	과산화물 (ppm)	MFI, g/10 min	MV, 230 °C에서	Tan δ	Tc, °C
PP-ICP-0	없음	없음	2.00	3882	4.35	119
PP-ICP-M	0.40	20	0.52	15343	1.92	120
HPP-3MI-0	없음	없음	3.50	9097	4.57	118
HPP-3-M	0.4	20	1.45	12365	2.25	126
HPP-12MI-0	없음	없음	11.50	705	6.5	119
HPP-12-M	0.4	20	5.75	1350	3.5	124

[0136]

[0137]

실시예 7

[0138] 일반 투여량의 Irgafos-168(0.10 중량 %) 및 Irganox1010(0.05 중량 %)와 더불어 고정된 농도의 PETA(0.4 중량 %)를 사용하여 10 kg 배치 PP-ICP의 배합물에 대해 15에서 100 ppm까지의 좁은 범위 내의 과산화물량의 영향이 관찰되었다. 최적 온도는 실시예 3에서 나와있는 대로 유지되었다. 결과는 표 9에 요약되었다.

[0139] 표 9: 다양한 과산화물 농도에서 PP-ICP의 개질: 용융 유동 및 열 특성

시도번호	과산화물, ppm	MFI	YI	η 0.1 rad/s 에서, Poise	Tan δ	Tc, °C	MWD	Mz+1 (10 ⁶)
시도-0	없음	1.65	-0.90	16892	4.45	119	3.22	3.83
시도-1	15	0.38	-0.40	25920	1.70	129	5.35	11.00
시도-2	30	0.42	-0.70	23245	1.87	128	5.14	9.07
시도-3	40	0.56	-0.85	21768	1.86	128	5.21	10.87
시도-4	65	1.19	-0.95	20543	2.75	126	4.97	8.66
시도-5	100	1.42	-0.95	19870	3.12	126	4.77	8.66

[0140]

[0141] 이러한 결과는 과산화물이 존재하는 상태에서 개질이 꽤 효과적으로 이루어진다는 것을 보여주며 MFI는 과산화물 투여량의 증가와 함께 조금씩 증가하는 추세를 보이지만 적당한 온도 프로파일 아래 이 과정의 개질제가 존재하는 상태에서 가지치기를 하는 것에 대해서는 15에서 40 ppm의 범위가 더 반응이 잘 일어난다는 것이 밝혀졌다.

[0142] 실시예 8

[0143] 배치= 10 kg; PEPQ= 0.06 중량 %; Irganox-1010= 0.05 %; 스테아르산 칼슘= 0.06 %

[0144] 실시예 1과 3에서 명시된대로 PP-ICP는 10 kg 배치 배합물로부터 0.26 중량 %의 PETA를 사용하고 다른 변수들은 고정된 상태에서 개질되었다. 온도 프로파일은 실시예 3에서 명시된 바와 같다. 개질제의 낮은 투여량에도 불구하고 표 10에 나타난 것처럼 MFI가 0.85에서 1.25 g/분의 범위 내에 있는 것으로 밝혀졌다. 낮은 전단 속도에서 높은 Tc와 용융 점도(MV)는 가지의 형성을 입증한다.

[0145] 표 10

실험번호	PETA, 중량%	과산화물(%w/w)	MFI, dg/min	YI, %	MV, 230°C에서, Pa-s	Tc, °C	>CO 지수
ICP-0	없음	0	1.58	0.95	4725	118	Nil
ICP-1	0.26	0.0025	1.00	-0.42	8764	128	0.21

배치=10kg; PEPQ= 0.06 중량% ; Irganox - 1010 = 0.05%; CaSt = 0.06%

[0146]

[0147] FT-IR 데이터는 공기교제의 용융점목 공정동안 PP의 매트릭스에 PETA의 점목을 확인하였고, 개질된 PP-ICP의 높아진 Tc 및 용융 점도에 비추어 볼 때, 과산화물이 존재하는 상태에서 가지치기를 용이하게 한다는 것을 확인하였다.

[0148] 실시예 9

[0149] 배치 크기: 500 g; 과산화물: 20 ppm, rpm= 90 및 커터 rpm:120

[0150] 온도 프로파일: 160-230-250-265°C

[0151] PP-ICP 500 g은 실시예 1에 명시된 대로 생성되었고 배치는 표 11에 명시된대로 똑같은 온도 프로파일과 rpm, 그리고 과산화물 농도를 20 ppm으로 유지하면서 두 개의 다른 PETA 농도에서 다른 구성으로 다양한 항산화제 시스템을 사용하여 Buss-co-kneader에서 압출되었다.

[0152] 표 11: PP-ICP의 개질 전후에 용융 및 열 특성에 미치는 안정제 구성의 영향

실험번호	500g 배치 크기에 기반한 안정제 조성 (그램)			PETA, 중량%	MFI, g/10 min	MV, 230°C에서, Pa-s	Tc, °C
	Irganox-1010	Irgafos 168	PEPQ				
ICP-0-I	0.25	0.50	없음	없음	1.55	4983	119
ICP-1	0.25	0.50	없음	0.4	0.35	21399	128
ICP-2	0.50	0.25	없음	0.40	0.55	15343	127
ICP-3	0.25	0.50	없음	0.65	0.29	28041	129
ICP-0-II	0.25	없음	0.30	없음	2.00	3881	118
ICP-5	0.25	없음	0.30	0.40	0.60	12886	127
ICP-6	0.50	없음	0.30	0.40	0.57	13822	128

[0153]

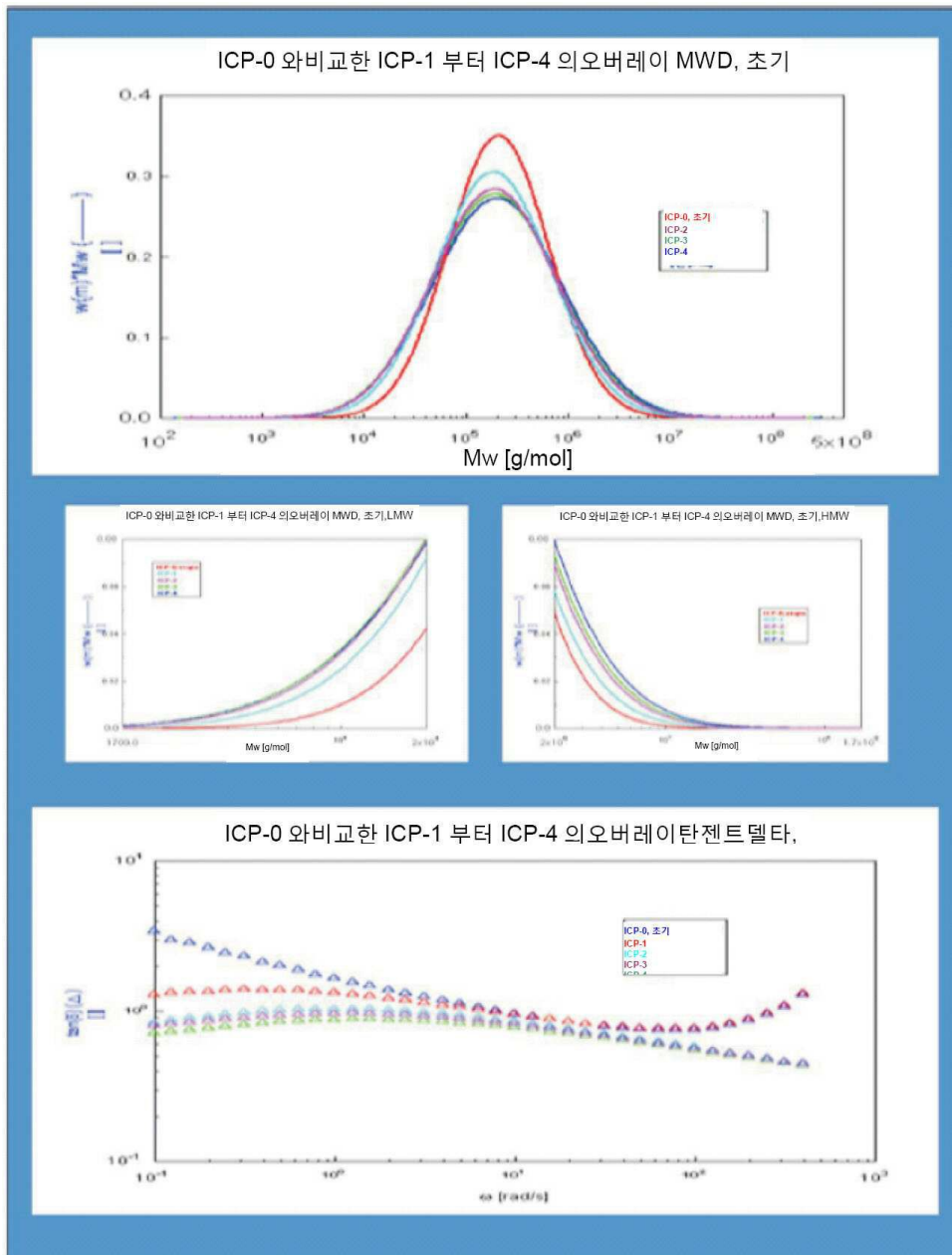
[0154] 본 결과는 Irganox-1010/ Irgafos-168 및 Irganox-1010/PEPQ 페어가 최적화된 공정 조건에서 안정화의 효율적인 조합을 제공하고 원하는 MFI를 달성할 수 있다는 것을 가리킨다.

[0155] 표 1에서 11까지 나타난 개질된 폴리프로필렌의 MFI는 용융장력의 30에서 60%의 증가를 확연히 입증한다. 또한, MW, MWD 및 용융 유동 특성의 성질에 나타난 변화의 크기는 용융장력의 증가를 보여주는 사례이다.

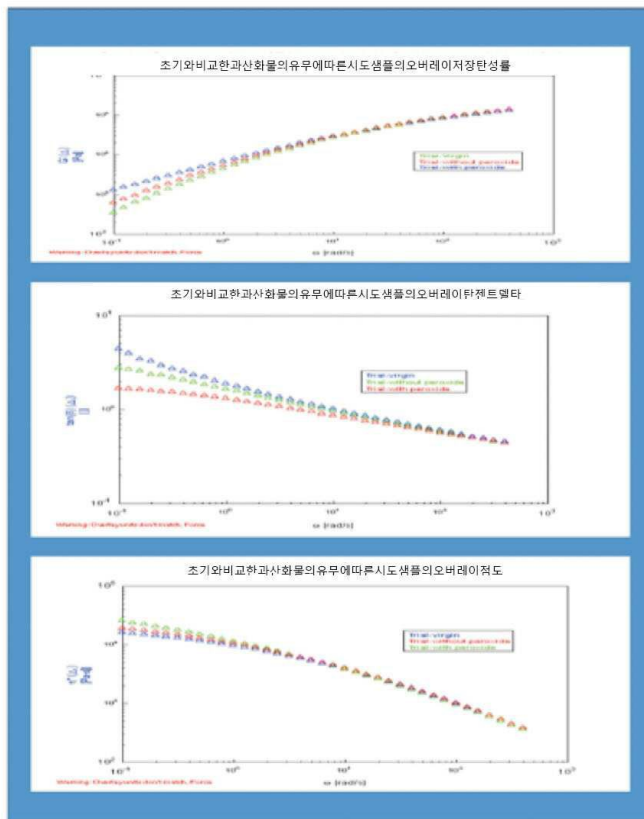
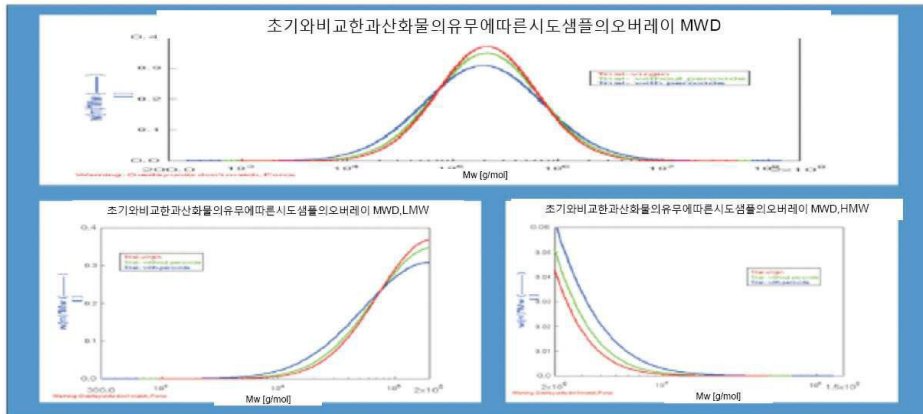
[0156] 바람직한 공정의 특정한 단계에 나타난 상당한 중요성이 언급되었지만, 본 발명의 원리를 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 단계들을 포함할 수 있으며 바람직한 단계에 여러차례 변화를 줄 수 있다는 사실을 인지하여야 한다. 본 발명의 바람직한 단계에 만들어진 변화들은 본 개시로부터 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 이에게 명백할 것이며, 앞서 언급한 것들이 제한이 아닌 예시로 해석이 되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

