(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08L 23/02
C08L 83/08

(45) 공고일자 1990년08월01일
(11) 공고번호 90-005625

(21) 출원번호	특1985-0001573	(65) 공개번호	특1985-0006693
(22) 출원일자	1985년03월12일	(43) 공개일자	1985년10월16일

(30) 우선권주장 587007 1984년03월13일 미국(US)
(71) 출원인 유니온 카바이드 코포레이션 에드워드 지. 글리어
미합중국, 코네티컷 06817, 댄버리, 올드리지버리로드

(72) 발명자 조오지 노리스 포스터
미합중국, 뉴저지 08804, 블룸스버리, 박스 494 알. 디. 1
리차드 브루스 메쯔러
미합중국, 뉴욕 10510, 브리아클리프 마노, 마시로드 23

(74) 대리인 이병호

심사관 : 정순성 (책자공보 제1974호)

(54) 실리콘 첨가물-함유 올레핀 중합체 조성물

요약

내용 없음.

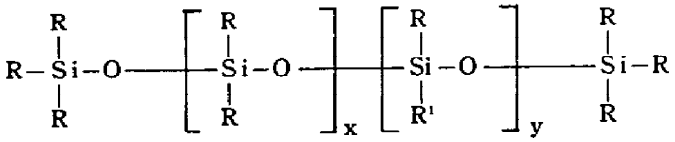
명세서

[발명의 명칭]

실리콘 첨가물-함유 올레핀 중합체 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 특히 버블(bubble) 기술에 의해, 개선된 기계적 및 광학적 특성을 나타내는 필름 물질로 압출시킬 수 있는, 실리콘 첨가물-함유 올레핀 중합체 조성물에 관한 것이다. 올레핀 중합체에 첨가되어 본 발명의 조성물을 제공하는 실리콘 첨가물은 하기의 일반식의 범주에 포함된다.



상기 식에서, 각각의 R은 같거나 다를 수도 있으며, 알킬 라디칼이고, R^1은 적어도 하나의 에틸렌옥사이드그룹 $+C_2H_4O+$ 인접한 에폭시그룹  또는 아미노그룹  을 함유하는 1가의 유기 라디칼이며, x 및 y는 같거나 다를 수도 있으며, 각각 적어도 1이다.

올레핀 중합체는 수년동안 '버블' 기술로 지칭되는 압축방법에 의해 필름 물질을 제조하는데 사용되어 왔다. 이 버블 기술은, 중합체 펠릿(pellet) 또는 과립을 용융시키고 이 용융물을 버블 형태의 필름으로서 환상 다이로부터 압출시킨 다음 버블 내부에 양성 대기압을 유지시키면서 압출속도보다 빠른 속도로 다이로부터 필름을 회수함을 포함한다. 이와 같이 제조된 필름은 기계방향 또는 종방향 및 횡방향으로 연신 또는 신장되며, 그 결과로서 통상적으로 개선된 기계적 특성을 나타낸다.

일반적으로, 용융된 중합체가 정체되는 경향이 있는 압출기내에는 '데드 스폿(dead spot)' 또는 정지(hang-up) 영역이 있다. 따라서, 용융된 중합체의 분획이 연장된 기간동안 압출기내에 남아서 조기 교차결합 또는 열분해를 야기한다. 이들 교차 결합된 또는 열분해된 중합체의 분획이 주중합체 스트림(stream) 내로 분출되기 때문에, 이들은 압출된 필름내에 핀-스트립핑(pin-striping) 및 겔-스트리킹(gel-streaking)으로 알려진 광학적 분해를 일으킨다. 핀-스트립핑은 압출기의 기계방향으로 배열된 헤이즈(haze) 밴드로 나타낸다. 겔-스트리킹은 표면 조도(roughness)로 나타낸다.

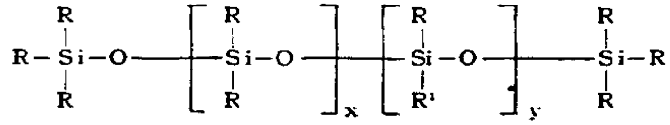
광학적 분해는, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매로서 당해 분야에서 공지된 전이 금속 촉매의 존재하에 저압조건에서 제조된 거의 선상 저밀도 에틸렌 중합체로부터 압출된 필름에서 뚜렷하게 나타난다. 이들 촉매 시스템의 할라이드 잔류물은 광학적 분해를 가속화하는 압출기내의 에틸렌 중합체 분획의 조기 교차결합을 가속화시키는 경향이 있다. 사실상, 광학적 분해는 압출된 필름의 광학적 및 기계적 특성에 역효과를 나타낼 뿐만 아니라 필름 성형 공정시 버블의 안정도를 유지시키는 것에 대

해 심각한 문제를 야기시킬 수 있다.

광학적 분해의 문제 이외에, 전술한 것과 같이 저밀도 에틸렌 중합체는, 이의 좁은 분자량 분포 및 관련된 유동학적 특성 때문에 통상의 필름 압출속도에서의 용융분열, 즉, 압출물의 불규칙성을 방지하기 위해서는, 60 내지 125밀(mil)의 비교적 넓은 압출기 다이갭을 통해 가공해야만 한다. 그러나, 넓은 압출 다이갭을 사용할 경우, 바람직하지 못하게 다수의 기계방향 배향이 증가하여, 생성된 불균형적인 배향으로인 방향성이 더욱 약화된다.

본 발명은 다이 원주의 인치당 약 6 내지 약 18lbs/hr의 통상의 압출속도 및 약 20 내지 약 45밀의 비교적 좁은 압출기 다이갭을 갖는 압출기를 이용하여 개선된 기계적 및 광학적 특성을 갖는 필름 물질내로 압출시킬 수 있는, 올레핀 중합체 및 실리콘 첨가물을 기본물질로 하는 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물은 올레핀 중합체 및 하기 일반식(I)의 범주에 포함되는 실리콘 첨가물을 포함한다.



(I)

상기 식에서, 각각의 R은 같거나 다를 수도 있으며, 바람직하게는 탄소원자 1 내지 6의 알킬 라이칼이고, R^1은 적어도 하나의 에틸렌옥사이드그룹 $\leftarrow C_2H_4O \rightarrow$, 인접한 에폭시 그룹 $\leftarrow C-C \rightarrow$ (O) 또는 아미노 그룹 $\leftarrow N \rightarrow$ 을 함유하는 1가의 유기 라디칼이며, x 및 y는 같거나 다를 수도 있으며, 각각 적어도 1, 일반적으로는 약 4 내지 약 5000 및 바람직하게는 약 4 내지 약 500 이다.

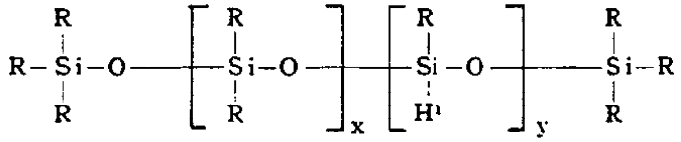
본 발명의 목적에 적합한 올레핀 중합체는 통상적으로 고체 물질이며, 올레핀의 호모폴리머 뿐만 아니라, 하나 이상의 올레핀과 그 자체 및/또는 이러한 올레핀과 공중합 가능한 하나 이상의 모노머 약 30중량%와의 인터폴리머(interpolymer)를 포함한다. 올레핀, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 이소부틸렌, 헥센-1,4-메틸-펜텐-1, 펜텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1의 호모폴리머 및 인터폴리머 뿐만 아니라, 하나이상의 상기 올레핀 및 이러한 알파-올레핀과 인터폴리머화 가능한 하나 이상의 다른 모노머(예 ; 비닐 및 디엔 화합물)와의 인터폴리머가 본 발명의 목적에 적합한다.

인터폴리머의 예로는 에틸렌 공중합체[예 ; 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐-1공중합체, 에틸렌-헥센-1 공중합체, 에틸렌-옥텐-1 공중합체, 에틸렌 및 두개 이상의 하기 화합물(예 ; 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1,4-메틸-펜텐-1, 옥텐-1 등)과의 중합체가 있다.

'올레핀 중합체'란 의미는 또한 하나의 중합체와 하나 이상의 다른 중합체의 블렌드(blend)도 포함된다. 이러한 블렌드의 예로는 에틸렌/올레핀계 중합체와 하나 이상의 하기 화합물[예 ; 폴리프로필렌, 고압, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리부텐-1 및 극성 모노머-함유올레핀 공중합체(예 ; 에틸렌/아크릴산 공중합체, 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌/아크릴산/에틸 아크릴레이트터폴리머(terpolymer), 에틸렌/아크릴산/비닐 아세테이트터 폴리머 등)]과의 블렌드이다.

본 발명의 목적은 위해 특히 바람직한 에틸렌 중합체는 저압, 거의 선형 에틸렌호모폴리머 및 약 0.850 내지 약 0.970, 바람직하게는 약 0.875 내지 약 0.930의 밀도를 갖는 에틸렌-C_3 내지 C_8 알파 올레핀 인터폴리머이다. 이들 인터폴리머는 약 15 내지 300psi의 저압하에 염화마그네슘/염화티탄 촉매를 사용하여, 약 50 내지 99.9%, 바람직하게는 약 75 내지 96몰%의 에틸렌 및 약 0.1 내지 50몰% 및 바람직하게는 약 4 내지 약 25몰%의 하나이상의 C_3 내지 C_8 알파 올레핀(예 ; 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1,4-메틸-펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1 등)을 함유하는 혼합물을 반응시켜 제조할 수 있다(참조 : 1981년 11월 24일 허여된 미합중국 특허 제4,302,565호).

실리콘 첨가물은 실리콘 화학분야의 기술자들에게 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 조성물을 제공하기 위하여 사용된, 일반식(II)의 실리콘 첨가물의 전구체는 통상적으로 헥사메틸디실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 트리메틸-말단 차단된 메틸 수소 폴리실록산 및 산 촉매를 함유하는 혼합물을 반응시켜 제조할 수 있다.



(II)

상기 식에서, 변수는 전술한 바와 같다.

필요한 경우, 반복단위의 수는 반응물의 몰비를 변형시켜 변화시킬 수 있다. 상기 일반식의 범주에 포함되는 전구체의 특수한 제조방법은 1977년 9월 6일에 허여된 미합중국 특허 제4,046,930호의 실시예 2에 기술되어 있다. 이어서 전구체를, 백금 촉매(예 ; 클로로플래틴산)의 존재하에 적어도 하나의 에틸렌옥사이드 그룹, 비시날에폭시그룹 또는 아미노그룹을 함유하는 불포화 유기 화합물과 반응시킨다. 이러한 형태의 반응은 또한 미합중국 특허 제4,046,930호의 실시예 2에 기술되어 있다.

최종 조성물의 기계적 및/또는 광학적 특성(예 ; 핀-스트립핑/겔 스트리킹 및/또는 용융 분열)을 개

선시키기에 충분한 양의 실리콘 첨가물을 올레핀 중합체에 첨가한다. 대체로, 상기 량은 조성물의 총중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.02 내지 약 0.5중량%의 범위이다.

실리콘 첨가물 및 올레핀 중합체는 반버리 믹서(Banbury mixer)와 같은 적합한 믹서내에서 편리하게 혼합시킬 수 있다.

또한 압출가능한 조성물에 통상적으로 첨가되는 여러가지 물질을 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다. 이들 물질은 첨가제(예 ; 안료, 윤활제, 슬립제(slip agent), 산화 방지제, 점착 방지제 등)를 본 분야에 혼합시킬 수 있다.

또한 압출가능한 조성물에 통상적으로 첨가되는 여러가지 물질을 본 발명의 조성물에 첨가할 수 있다. 이들 물질은 첨가제(예 ; 안료, 윤활제, 슬립제(slip agent), 산화 방지제, 점착 방지제 등)를 본 분야에 공지된 양으로 함유한다.

하기 실시예에서, 본 발명을 상세히 설명하기 위하여, 필름을 제조하여 용융분열, 겔 스트리킹/핀 스트립핑에 관하여 육안으로 검사하고 평가한다. 평가는 하기와 같다 :

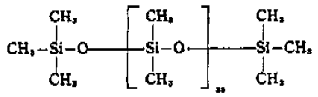
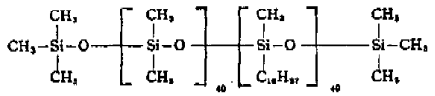
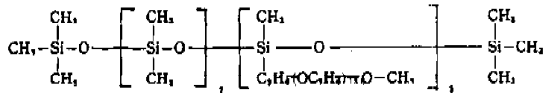
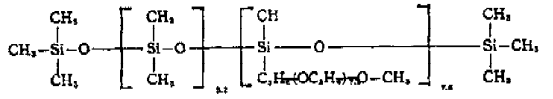
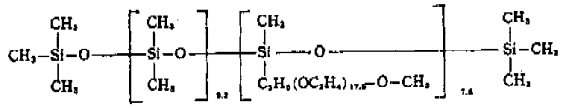
핀 스트립핑/겔 스트리킹

0	없음
1	약간 있음
2	중간 정도
3	심함

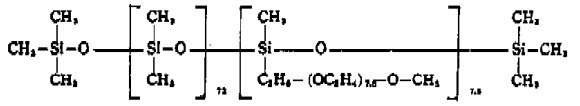
용융 분열

0	없음
1	약간 있음
2	중간 정도
3	심함

조성물에 첨가된, 실리콘을 포함한 첨가물은 가공 보조제로 지칭되며 하기에 기술되어 있다.

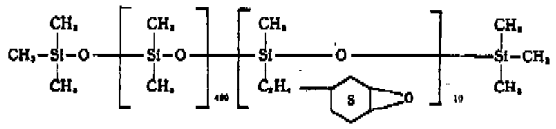
조 성 물	가공 보조제(식은 일반식으로 지칭한다.)
대조예 1	가공 보조제 없음
대조예 2	아연 스테아레이트
대조예 3	하기 일반식을 갖는 시판용 실리콘 오일 : 
대조예 4	하기 일반식을 갖는 시판용 실리콘 오일 : 
대조예 5	 일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴 메틸폴리프로필렌옥사이드를 반응시켜 제조함.
실시예 1	 일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴 메틸폴리에틸렌옥사이드를 반응시켜 제조함.
실시예 2	 일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴 메틸폴리에틸렌옥사이드를 반응시켜 제조함.

실시예 3



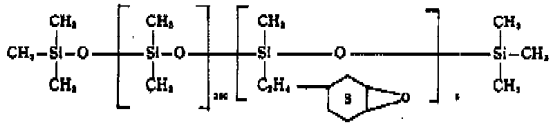
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴 메틸폴리에틸렌옥사이드를 반응시켜 제조함.

실시예 4



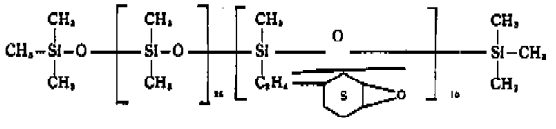
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 비닐 시클로헥센 모노옥사이드를 반응시켜 제조함.

실시예 5



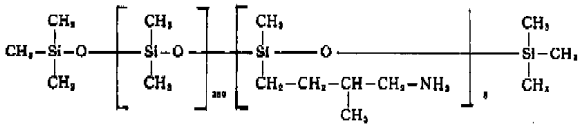
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 비닐 시클로헥센 모노옥사이드를 반응시켜 제조함.

실시예 6



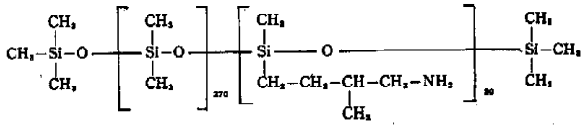
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 비닐 시클로헥센 모노옥사이드를 반응시켜 제조함.

실시예 7



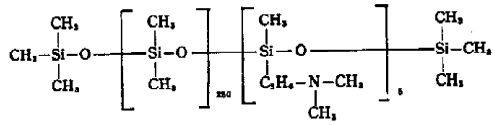
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 3-메틸-4-아미노부텐-1을 반응시켜 제조함.

실시예 8



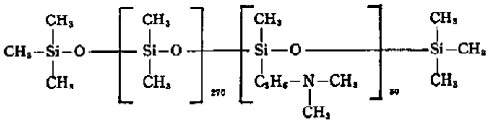
일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 3-메틸-4-아미노부텐-1을 반응시켜 제조함.

실시예 9



일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴 디메틸아민을 반응시켜 제조함.

실시예 10

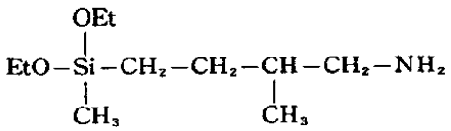


일반식(II)의 범주에 포함되는 화합물과 알릴디메틸아민을 반응시켜 제조함.

폴리에티렌 옥사이드 변형된 실리콘의 제조에 관한 상세한 내용은 미합중국 특허 제3,629,308호에 기술되어 있다.

전술한 바와 같이, 미합중국 특허 제4,046,930호는 본 발명의 에폭시 및 아미노 변형된 실리콘의 제조를 기술하기 위하여 인용될 수 있다.

본 발명의 아미노 변형된 실리콘의 특히 바람직한 제조 방법은 일반식(III)의 디에톡시(메틸)[3-메틸-4-아미노부틸]실란의 초기 생성 과정을 포함한다.



(III)

이 화합물은, 미합중국 특허 제2,930,809호의 실시예 3에 따라, 감마-시아노프로필메틸디에톡시실란 대신 디에톡시(메틸)-[3-메틸-3-시아노프로필]실란을 사용하여 제조할 수 있다. 전자의 화합물은 백금 촉매 존재하에 2-메틸-3-부텐니트릴을 메틸디클로로실란으로 하는 하이드록실화시킨 후 에탄올로 에스테르화시키고 그후 계속해서 증류하여 편리하게 제조한다.

그후, 일반식(III)의 화합물을 가수분해시키고 생성된 가수분해물을 미합중국 특허 제2,947,771호의 실시예 1에 따라 반응시켜 목적한 아미노 변형된 실리콘을 제조한다.

[대조예 2 내지 5 및 실시예 1 내지 10의 조성물의 제조]

매스터배치(masterbatch)는 반버리믹서 내에서 하기 성분을 혼합하여 제조한다.

	중량%
용융지수 2.0 및 밀도 0.918g/cm³인 고압 에틸렌 호모폴리머	87.95
평균 입자크기 약 6㎛ 및 pH 약 10(점착방지제)인 탄산나트륨으로 용융시킨 미세분된 규조토	10.0
옥타데실 3(3',5'-디-3급부틸-4'-히드록시 페닐)프로피오네이트(산화방지제)	0.05
가공 보조제(사용할 경우)	2.0
2.5중량%의 매스터배치를 하기 성분을 함유하는 조성물과 건조 블렌드시킨다.	
용융지수 1.0 및 밀도 0.918g/cm³인 거의 선형, 저압 에틸렌-부텐-1공중합체	99.98
옥타데실 3(3',5'-디-3급부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트	0.02

대조예 1은, 전술한 두 성분, 저압 에틸렌-부텐-1공중합체 99.98중량% 및 산화방지제 0.02중량%를 혼합하여 제형화시킨다.

용융 분열시험을 수행하기 위하여, 조성물은 압출기의 호퍼(Hopper)상에 질소 배기시키면서, 3인치 다이 및 30밀 표준갭을 가지며 190℃의 온도 및 다이 원주의 인치당 약 3.7lbs/hr의 압출속도로 작동하는 1.5인치 압출기로부터 압출시킨다. 핀 스트립핑/겔 스트리킹 시험을 수행하기 위하여, 질소 배기를 중단하고 생산양을 다이 원주의 인치당 2.2lbs/hr로 감소시켜서 용융분열의 가능성을 배제한다.

제조된 1.5밀 필름을 육안으로 검사하여 표 1에 기술한 바와 같이 평가한다.

중량% 가공 보조제		평 가	
		핀 스트립핑/겔 스트리킹	용융 분열
0	대조예 1	2	3
0.05	대조예 2	2	2
0.05	대조예 3	2	3
0.05	대조예 4	2	3
0.05	대조예 5	2	3
0.05	실시예 1	0	1
0.05	실시예 2	0	0
0.05	실시예 3	0	0
0.05	실시예 4	2	0
0.05	실시예 5	3	1
0.05	실시예 6	1	1
0.05	실시예 7	2	2
0.05	실시예 8	0	1
0.05	실시예 9	0	2
0.05	실시예 10	0	0

대조예 1의 조성물 및 실시예 1, 3 및 10의 변형된 조성물은 또한 3인치 다이 및 40밀 표준갭을 가지며, 213℃ 내지 219℃의 온도 및 다이 원주의 인치당 약 7.2lbs/hr의 압출속도로 작동하는 2 1/2 인치 압출기로부터 압출시킨다. 변형은 매스터배치 5중량%를 사용하여 가공보조제 0.1중량%를 첨가하는 것이다.

제조된 1.5밀 필름을 육안으로 검사하여 표 2에 기술한 바와 같이 평가한다.

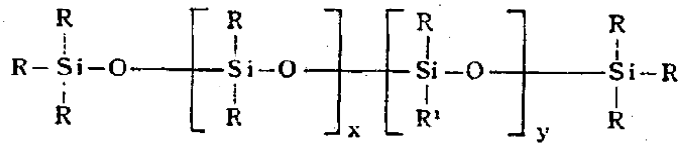
	용 융 분 열
대조예 1	3
실시예 1(변형됨)	1
실시예 3(변형됨)	0
실시예 10(변형됨)	0

본 발명의 조성물이 압출된 필름 제품에 관하여 기술되어 있다할지라도, 조성물이 일반적으로, 발포성형, 이형(profile) 압출, 사출성형 등과 같은 성형기술에 의해 목적한 형태의 성형된 제품으로 성형될 수 있음이 인식되어 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

올레핀 중합체, 및 조성물의 총중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 5중량%의 하기 일반식(I)의 실리콘 첨가물을 포함하는 조성물 :



(I)

상기식에서, R은 각각 알킬 라디칼이며 ; R^1은 적어도 하나의 에틸렌 옥사이드그룹, 비시날 에폭시 그룹 또는 아미노그룹을 함유하는 1가 유기 라디칼이고, x 및 y는 각각 적어도 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물중의 R이 탄소원자 1 내지 6개의 알킬 라디칼인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R이 메틸인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, x 및 y가 각각 약 4 내지 약 5000인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, x 및 y가 각각 약 4 내지 약 500인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 약 0.02 내지 약 5중량%로 존재하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 올레핀 중합체가 약 0.850 내지 약 0.970의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 올레핀 중합체가 약 0.875 내지 약 0.930의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌 호모폴리머인 조성물.

청구항 10

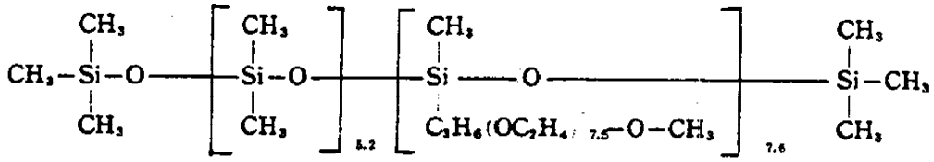
제1항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 알파 올레핀과의 공중합체인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 올레핀 중합체가 에틸렌과 부텐-1과의 공중합체인 조성물.

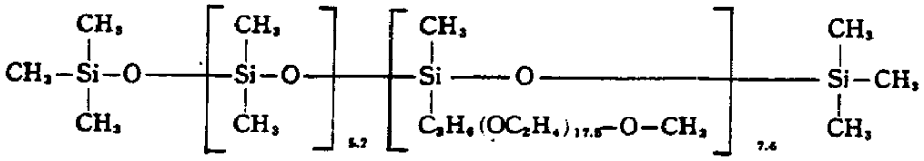
청구항 12

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



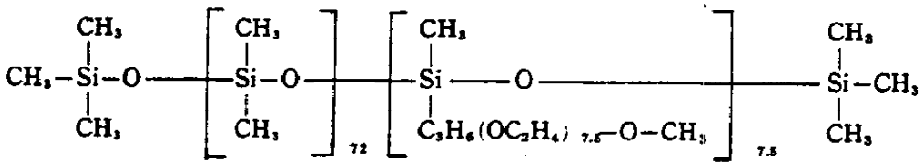
청구항 13

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



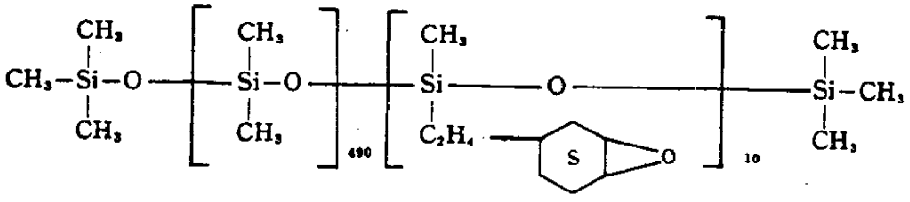
청구항 14

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



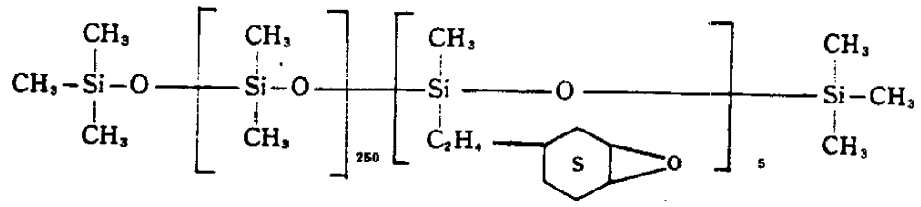
청구항 15

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



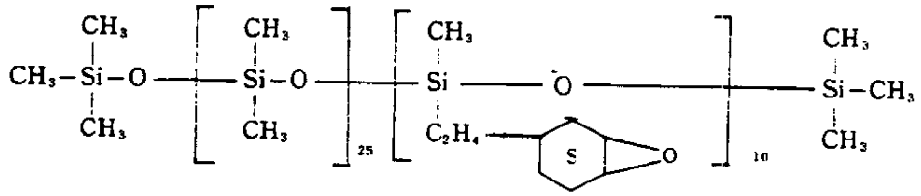
청구항 16

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



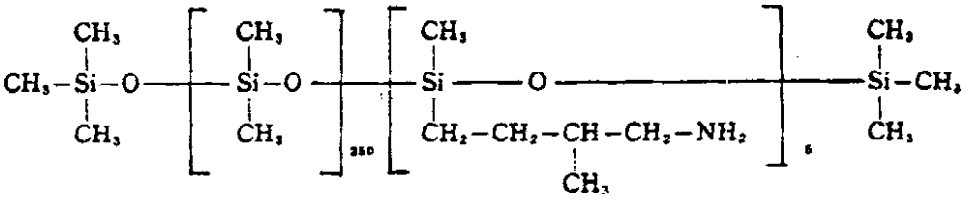
청구항 17

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



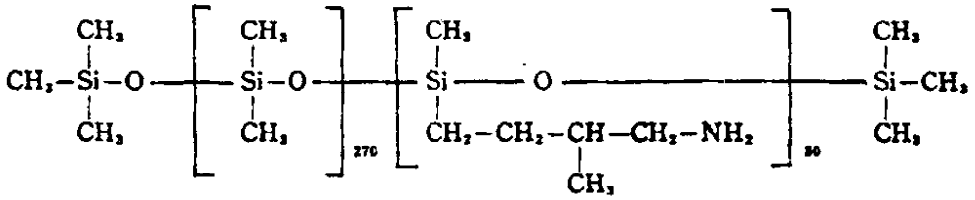
청구항 18

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



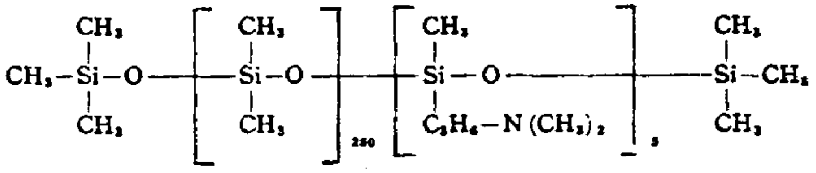
청구항 19

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



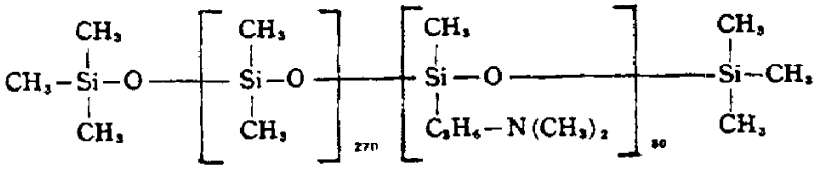
청구항 20

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



청구항 21

제1항에 있어서, 실리콘 첨가물이 하기 구조식을 갖는 조성물.



청구항 22

제1항에 있어서, R^1이 적어도 하나의 에틸렌 옥사이드그룹을 함유하는 1가 유기 라디칼인 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서, R^1이 적어도 하나의 비시날 에폭시그룹을 함유하는 1가 유리 라디칼인 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서, R^1이 적어도 하나의 아미노그룹을 함유하는 1가 유기 라디칼인 조성물.

청구항 25

다이 갭이 약 20 내지 약 45밀 정도인 압출기를 통해, 제1항에 정의한 바와같은 조성물을 다이 원주 1인치당 약 6 내지 약 18lbs/hr의 압출속도로 압출시키는 단계를 포함하는, 개선된 기계적 및/또는 광학적 특성을 특징으로 하는 필름의 제조방법.

청구항 26

제25항의 방법으로 제조한 필름.

청구항 27

제1항에 정의한 바와 같은 조성물을 함유하는 압출된 필름.