



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월28일
(11) 등록번호 10-1077697
(24) 등록일자 2011년10월21일

(51) Int. Cl.
C08K 5/14 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7005606
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월01일
심사청구일자 2008년10월01일
(85) 번역문제출일자 2005년03월31일
(65) 공개번호 10-2005-0075345
(43) 공개일자 2005년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/031678
(87) 국제공개번호 WO 2004/031284
국제공개일자 2004년04월15일
(30) 우선권주장
10/674,311 2003년09월30일 미국(US)
60/415,175 2002년10월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020082328 A1
EP0672712 A
WO2002024803 A1
EP0872517 A

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
위버, 로라, 바우어레
미국 44236 오하이오주 허드슨 히더 레인 5999
왈튼, 김, 엘.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 허클베리 드라이브 219
(74) 대리인
주성민, 김영

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 주영식

(54) 압출된 프로파일을 위한 레올로지-개질된 열가소성엘라스토머 조성물

(57) 요약

본 발명은 레올로지 개질이 과산화물:조제(coagent) 비가 1:4 내지 1:20으로 0.075 중량% 이하의 과산화물 및 유리 라디칼 조제의 조합에 의해 유도되는, 에틸렌/ α -올레핀 중합체 및 폴리프로필렌 또는 프로필렌/ α -올레핀 공중합체와 같은 고용점 중합체의 용융 배합물을 포함하는, 레올로지 개질된, 무-겔 열가소성 엘라스토머 조성물을 제공한다. 생성된 조성물은 엘라스토머 상, 비-엘라스토머 상 및 1:2 내지 2:1 비로 과산화물 및 조제 또는 과산화물 단독으로 레올로지 개질된 조성물의 물성보다 나은 특정 물성을 갖는다. 조성물은 캘린더링, 압출, 및 블로우 몰딩과 같은 성형 기술을 통해, 튜빙 및 방수 테이프와 같은 다양한 제조품을 제조하는데 사용된다.

특허청구의 범위

청구항 1

190 ℃에서 15 내지 30의 STI(STI는 190 ℃의 STI 테스트 온도에서 전단 속도 100 라디안/초에서의 중합체 점도로 나눈 전단 속도 0.1 라디안/초에서의 중합체 점도의 비를 나타냄), 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타 및 ASTM D 2765-90, 방법 B에서, 용매로서 크실렌을 사용할 때 검출 가능한 한계 미만의 겔 함량을 가지며, 레올로지 개질이 과산화물:조제(coagent) 중량비가 1:4 내지 1:20으로 0.075 중량% 이하의 과산화물 및 유리 라디칼 조제를 포함하는 조합에 의해 유도되는, 1종 이상의 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 중합체 배합물 60 내지 80 미만 중량% 및 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 130 내지 165 ℃에서 용점을 갖는 1종 이상의 고융점 중합체 20 내지 40 미만 중량%를 포함하는 레올로지-개질된, 무-겔 열가소성 엘라스토머 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 과산화물 농도가 0.050 중량% 이하인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 과산화물이 유기 과산화물인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 과산화물이 α , α' -비스(t-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠, 디큐밀 퍼옥사이드, 디-(t-아밀)퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5(t-아밀 퍼옥시)-2-에틸헥소네이트), 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디(t-아밀 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-디-(t-부틸퍼옥시)-2,5-디페닐헥산, 비스(알파-메틸벤질)퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난 및 비스(t-부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 유리 라디칼 조제가 디알릴 테레프탈레이트, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, 톨루엔 비스말레이미드-p-퀴논 디옥심, 니트로벤젠, 및 디페닐구아니딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 유리 라디칼 조제가 트리알릴시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체가 중합된 탄소수가 3 내지 20인 1종 이상의 α -올레핀 공단량체를 갖는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, α -올레핀의 탄소수가 3 내지 10인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체가 노르보르나디엔, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 피페릴렌 또는 5-에틸리덴-2-노르보르넨 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 디엔-개질된 중합체인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 고융점 중합체가 핵화된 (nucleated) 중합체인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 총 조성물 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 50 중량%의 양으로 공정 오일을 더 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제11항에 있어서, 총 조성물 중량을 기준으로 약 0 내지 약 70 중량%의 양으로 충전제를 더 포함하는 조성물.

청구항 13

a) 1:4 내지 1:20의 과산화물:조제 중량비로 0.075 중량% 이하의 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를, 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택되고, 130 내지 165 °C에서 용점을 갖는 고융점 중합체 20 내지 40 미만 중량% 및 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 60 내지 80 미만 중량%를 포함하는 용융 중합체 배합물에 가하고; b) 중합체 배합물을 용융 상태로 유지하는 동안 과산화물 및 조제를 용융 중합체 배합물 전체에 분산시키고 15 내지 30의 STI(STI는 190 °C의 STI 테스트 온도에서 전단 속도 100 라디안/초에서의 중합체 점도로 나눈 전단 속도 0.1 라디안/초에서의 중합체 점도의 비를 나타냄) 및 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타를 갖도록 중합체를 레올로지 개질시키고 ASTM D 2765-90, 방법 B에서 용매로서 크실렌을 사용하여 측정시 불용성 중합체 겔 형성을 배제 하기에 충분한 전단 조건을 받게 하는 것을 포함하는 레올로지-개질된, 무-겔 TPE 조성물의 제조 방법.

청구항 14

a) 성분 중합체를 배합하기 전 1:4 내지 1:20의 과산화물:조제 중량비로 0.075 중량% 이하의 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택되고, 130 내지 165 °C에서 용점을 갖는 고융점 중합체 20 내지 40 미만 중량% 및 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 60 내지 80 미만 중량%를 포함하는, 중합체 배합물의 하나 이상의 성분 중합체에 가하고; b) 성분 중합체를 배합하고; c) 중합체 배합물을 용융 중합체 배합물로 전환시키는 동안 과산화물 및 조제를 용융 중합체 배합물 전체에 분산시키고 15 내지 30의 STI(STI는 190 °C의 STI 테스트 온도에서 전단 속도 100 라디안/초에서의 중합체 점도로 나눈 전단 속도 0.1 라디안/초에서의 중합체 점도의 비를 나타냄) 및 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타를 갖도록 중합체를 레올로지 개질시키고 ASTM D 2765-90, 방법 B에서 용매로서 크실렌을 사용하여 측정시 불용성 중합체 겔 형성을 배제 하기에 충분한 전단 조건을 받게 하는 것을 포함하는 레올로지-개질된, 무-겔 TPE 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 단계 b)에 이어서 레올로지 개질된 중합체 배합물을 제조품으로 전환시키는 것을 포함하는 단계 c)가 수행되는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 c)에 이전에 순차적인 중간 단계, 즉 고체로서 레올로지 개질된 중합체 배합물의 회수를 포함하는 단계 b1) 및 고체를 제조품을 제조하기에 충분한 용융 상태로 전환시키는 것을 포함하는 단계 b2)를 더욱 포함하는 방법.

청구항 17

a) 1:4 내지 1:20의 과산화물:조제 중량비로 0.075 중량% 이하의 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를 용융 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 또는 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 배합물 60 내지 80 미만 중량%에 가하여 레올로지-개질된 에틸렌/알파-올레핀 중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀 중합체 배합물을 수득하고; b) 레올로지-개질된 중합체 또는 중합체 배합물에 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택되고, 130 내지 165 °C에서 용점을 갖는 고융점 중합체 20 내지 40 미만 중량%를 가하여 복합 중합체 배합물을 형성시키고; c) 복합 중합체 배합물을 제조품으로 전환시키는 것을 포함하는, ASTM D 2765-90, 방법 B에서 용매로서 크실렌을 사용하는 경우 검출 가능한 한계 미만인 겔 함량 및

매끄러운 표면 외관을 갖는 레올로지-개질된, 무-겔 열가소성 엘라스토머 제조품의 제조 방법.

청구항 18

제1항의 조성물로부터 제조된 하나 이상의 성분을 갖는 제조품.

청구항 19

제18항에 있어서, 조성물이 공정 오일 및 충전제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 제조품.

청구항 20

제19항에 있어서, 공정 오일이 총 조성물 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 50 중량%의 양으로 존재하는 제조품.

청구항 21

제19항에 있어서, 충전제가 유리, 실리카, 카본 블랙, 금속 탄산염, 금속 황산염, 탈크, 점토 및 흑연 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조품.

청구항 22

제19항에 있어서, 충전제가 총 조성물 중량을 기준으로 0 초과 내지 약 70 중량%의 양으로 존재하는 제조품.

청구항 23

제14항에 있어서, 단계 c)에 이어서 레올로지 개질된 중합체 배합물을 제조품으로 전환시키는 것을 포함하는 단계 d)가 수행되는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 단계 d)에 이전에 순차적인 중간 단계, 즉 고체로서 레올로지 개질된 중합체 배합물의 회수를 포함하는 단계 c1) 및 고체를 제조품을 제조하기에 충분한 용융 상태로 전환시키는 것을 포함하는 단계 c2)를 더욱 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 일반적으로 과산화물-변성된 엘라스토머 에틸렌/알파 (α)-올레핀 (EAO) 중합체 또는 EAO 중합체 배합물 및 고융점 프로필렌 중합체를 포함하는 레올로지-개질된 열가소성 엘라스토머 (TPE) 조성물, 조성물의 제조 방법, 제조품의 제조를 위한, 필름, 시트, 및 프로파일 압출, 블로우 몰딩, 캘린더링, 사출 성형, 및 열성형 공정과 같은 공정에서의 상기 조성물의 용도 및 생성된 제조품에 관한 것이다. 본 발명은 특히 레올로지 개질이 매우 특정한 비로 낮은 수준의 유기 과산화물 및 높은 수준의 유리 라디칼 조제를 포함하는 특정 조합에 의해 유도되는 상기 조성물, 성분의 물리적 배합물을 개질하는 것과 같은 조성물 제조 방법, 및 압출, 성형, 캘린더링, 및 열성형 공정에서의 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

레올로지 개질된 TPE 조성물이 WO 98/32795 (Heck et al.)에 기재되어 있다. 레올로지 개질은 과산화물 및 복사선을 비롯한 다양한 수단에 의해 유도될 수 있다. Heck 등의 조성물은 네가지 특성: 전단 뭉어짐 지수 (STI), 용융 강도 (MS), 고형화 온도 (ST) 및 상부 서비스 온도 (upper service temperature, UST)의 조합을 나타낸다. 과산화물을 단독으로 사용하여 조성물 레올로지를 개질한다 (Heck et al.). 중합체 조성물은 20 이상, 바람직하게는 25 이상, 보다 바람직하게는 30 이상, 및 가장 바람직하게는 35 이상의 STI를 가져야 하는 것으로 교시된다 (Heck et al.). 이들 조성물은 자동차 부품 및 부트 샤프트 (boot shaft)와 같은 일부 응용 분야에서 유용할 수 있지만, 압출, 성형, 및 캘린더링 공정, 특히 고속 공정을 위해 개선된 조성물이 요구된다.

[0003] 캘린더링 및 열성형 공정용 레올로지 개질된 조성물이 WO 02/24803 (Walton)에 기재되어 있다. 실시예에서, 대략 1:2 내지 2:1 비로 과산화물 및 조제 (coagent)를 사용하여 레올로지 개질이 달성될지라도, 조성물은 1:10 내지 10:1 비의 과산화물 및 조제를 포함하도록 넓게 기재되어 있다 (당업자는 비가 정수만을 사용하여 정의됨을 이해한다). Walton의 레올로지 개질된 조성물은 약 600 cN·mm/s 이상의 용융 터프니스 (toughness), 140 °C에서 약 3 MPa 이상의 극한 인장 강도 및 140 °C에서 약 400 % 이상의 파단 신장율을 나타낸다. 상기 조성물 (Walton)은 또한 많은 압출 및 다른 성형 공정에 바람직하지 않는 측정 가능한 겔을 가질 수 있다. 이들 조성물이 일부 캘린더링 공정에 유용할지라도, 매끄러운 표면, 약한 냄새, 형상 유지성 (collapse resistance), 및 높은 생산 라인 속도가 바람직한, 압출, 성형, 및 캘린더링 공정을 위해 개선된 조성물이 필요하다.

[0004] 매끄러운 표면을 갖는 조성물은 압출, 성형 및 캘린더링에 바람직하다. 형태 유지성 또는 형상 유지성이 프로파일 압출에 특히 중요하다. 냄새가 약한 조성물이 압출, 성형 및 캘린더링을 비롯한 모든 공정에 바람직하고, 높은 라인 속도로 압출 가능한 조성물이 압출 및 블로우 몰딩 공정에 특히 바람직하다. 매끄러운 표면은 심미적으로 만족스럽고 때때로 양호한 밀폐 특성을 수득하는데 필요하며, 형태 유지성은 다이를 떠난 후 압출된 프로파일의 붕괴를 방지하는데 필요하고, 제조 공정 동안 화학적 잔류물에 대한 작업자의 노출을 최소화하기 위해 냄새가 적은 것이 바람직하다. 높은 라인 속도는 제조업자의 생산성을 개선한다.

[0005] 놀랍게도, 낮은 수준의 과산화물 및 과산화물 수준에 비해 높은 수준의 조제로 TPE 조성물의 레올로지를 개질함으로써, 매우 높은 라인 속도로 압출될 수 있고 우수한 표면 및 냄새 특성을 갖는 물품을 제공하는 조성물이 제조됨이 발견되었다.

발명의 상세한 설명

[0006] <발명의 요약>

[0007] 본 출원인들은 특정한 비로 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제의 첨가에 의한 레올로지 개질이 1종 이상의 엘라스토머 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물과 PP와 같은 폴리올레핀의 배합물의 압출성 및 표면 특성에 큰 영향을 미친다는 사실을 발견하였다. 본 발명의 레올로지 개질된 조성물로부터 제조된 압출품, 성형품, 및 캘린더링된 물품은 1:2 내지 2:1 중량비로 과산화물(들) 및 조제의 첨가에 의해 레올로지 개질된 상응하는 조성물에 비해 훨씬 더 높은 생산 속도로 개선된 표면 특성을 갖는다. 이에 따라, 본 발명의 한 면은 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물 및 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 고융점 중합체를 포함하며, 190 °C에서 종말점을 포함하여 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타 (tan delta) 및 15 내지 30의 STI를 갖고, 1:4 이상의 과산화물 대 조제의 중량비로 TPE 조성물을 기준으로 0.005 내지 0.075 중량%의 농도의 1종 이상의 과산화물, 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제에 의해 레올로지-개질된, 무-겔 TPE 조성물이다. 본 발명의 레올로지 개질된 중합체로부터 제조된 컴파운드는 보다 높은 라인 속도로 압출되어 1:2 내지 2:1 중량비로 과산화물 및 조제 또는 과산화물 단독으로 레올로지 개질된 동일한 중합체로부터 제조된 프로파일보다 매끄러운 표면을 갖는 프로파일이 제조될 수 있다.

[0008] 본 발명의 제2 면은 a) 1:4 이상의 과산화물:조제 중량비로 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체와 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 고융점 중합체를 포함하는 용융 중합체 배합물에 가하고; b) 중합체 배합물을 용융 상태로 유지하는 동안 과산화물 및 조제를 용융 중합체 배합물 전체에 분산시키고 15 내지 30의 STI, 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타 및 측정 불가능한 겔을 갖도록 레올로지 개질시키기에 충분한 전단 조건을 받게 하는 것을 포함하는 레올로지-개질된, 무-겔 TPE 조성물의 제조 방법이다. 이 방법은 바람직하게는 고체로서 레올로지 개질된 중합체 배합물을 회수하고 이어서 고체를 제조품을 제조하기에 충분한 용융 상태로 전환시키는 중간 단계 없이, 레올로지 개질된 중합체 배합물을 제조품으로 전환시키는 단계 c)를 임의로 포함한다. 그러나, 목적하는 경우 이 방법은 중간 단계를 임의로 포함한다.

[0009] 제2 면의 한 변형법은 a) 성분을 배합하기 전에 1:4 이상의 과산화물:조제 비로 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체와 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 고융점 중합체를 포함하는 중합체 배합물의 하나 이상의 성분 중합체에 가하고; b) 성분 중합체를 배합하고; c) 중합체 배합물을 용융 중합체로 전환시키는 동안에 과산화물 및 조제를 용융 중합체 배합물 전체에 분산시키고 15 내지 30의 STI, 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타 및 측정 불가능한 겔을 갖도록 레올로지를 개질시키기에 충분한 전단 조건을 받게 하는 것을 포함하는, 레올로지-개질된, 무-겔 TPE 조성물의 제조 방법이다. 이 방법은 바람직하게는 고체로서 레올로지 개질된 중합체 배합물을 회수하

고 이어서 고체를 제조품을 제조하기에 충분한 용융 상태로 전환시키는 중간 단계 없이, 레올로지 개질된 중합체 배합물을 제조품으로 전환시키는 순차적인 단계 c)를 임의로 포함한다. 그러나, 목적하는 경우 이 방법은 중간 단계를 임의로 포함한다.

[0010] 제2 면의 제2 변형법은

[0011] a) 1:4의 과산화물:조제 비로 1종 이상의 과산화물 및 1종 이상의 유리 라디칼 조제를 용융 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 또는 용융 엘라스토머 에틸렌/알파-올레핀 중합체 배합물에 가하여 레올로지-개질된 에틸렌/알파-올레핀 중합체 또는 레올로지-개질된 에틸렌/알파-올레핀 중합체 배합물을 수득하고; b) 레올로지-개질된 중합체 또는 중합체 배합물에 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 고융점 중합체를 가하여 복합 중합체 배합물을 형성시키고; c) 복합 중합체 배합물을 압출, 성형 또는 캘린더링될 때 매끈한 표면을 갖는 제조품으로 전환시키는 것을 포함하는, 레올로지-개질된, 무-겔 열가소성 엘라스토머 제조품의 제조 방법이다.

[0012] 본 발명의 제3 면은 본 발명의 TPE 조성물로부터 제조된 하나 이상의 성분을 갖는 제조품이다. 이 조성물은 압출 및(또는) 캘린더링용 장치를 사용하여 용이하게 제조품을 형성한다. 관련된 면에서, 본 발명의 TPE 조성물은 제조품의 제조 전, 다른 중합체, 바람직하게는 TPE 조성물을 제조하는데 사용되는 중합체 중 하나와 배합된다.

[0013] <바람직한 실시양태에 대한 설명>

[0014] 본 발명의 레올로지-개질된 조성물은 엘라스토머 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물 및 고융점 중합체를 포함한다. 이 조성물은 조성물 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 60 내지 약 90 중량%의 양으로 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물 및 약 40 내지 약 10 중량%의 양으로 고융점 중합체(들)를 함유한다. 중합체 총량이 100 중량%가 되게 양이 선택된다.

[0015] 본 발명의 목적을 위해, 레올로지-개질된 조성물은 5 내지 30의 STI, 및 190 °C에서 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타를 갖는 조성물을 의미한다.

[0016] 본 발명에 적합한 EAO 중합체 (또한 "에틸렌 중합체"로서 언급됨)는 혼성중합체 및 디엔 개질된 혼성중합체를 포함한다. 예시적인 중합체는 에틸렌/프로필렌 (EP) 공중합체, 에틸렌/부틸렌 (EB) 공중합체, 에틸렌/옥텐 (EO) 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔 개질된 (EPDM) 혼성중합체를 포함한다. 보다 구체적인 예는 매우 낮은 선형 밀도 폴리에틸렌 (ULDPE) (예, The Dow Chemical Company의 Attane(상표명)), 균질하게 분지된, 선형 EAO 공중합체 (예, Mitsui PetroChemicals Company Limited의 Tafmer(상표명) 및 Exxon Chemical Company의 Exact(상표명)), 및 균질하게 분지된, 실질적으로 선형 EAO 중합체 (예, The Dow Chemical Company의 Affinity(상표명) 중합체 및 DuPont Dow Elastomers L.L.C의 Engage(등록상표) 중합체)를 포함한다. 보다 바람직한 EAO 중합체는 약 0.85 내지 약 0.92 g/cm³, 특히 약 0.85 내지 약 0.90 g/cm³의 밀도 (ASTM D-792에 따라 측정됨) 및 약 0.01 내지 약 30, 바람직하게는 0.05 내지 10 g/10 분의 용융 지수 또는 I₂ (ASTM D-1238에 따라 측정됨 (190 °C/2.16 kg 추))를 갖는, 균질하게 분지된 선형 및 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체이다.

[0017] 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체 또는 혼성중합체 (또한 "SLEP"로서 언급됨)가 특히 바람직하다. 또한, EVA (비닐 아세테이트로부터 유도된 약 0.5 내지 약 50 중량% 단위를 함유)와 같은 다양한 관능화 에틸렌 공중합체가 또한 적합하다. EVA 중합체를 사용하는 경우, 약 0.01 내지 약 500, 바람직하게는 0.05 내지 50 g/10 분의 I₂를 갖는 중합체가 바람직하다.

[0018] "실질적으로 선형"은 중합체가 골격의 탄소 1000개 당 0.01 내지 3개의 장쇄 분지 치환된 골격을 갖는 것을 의미한다.

[0019] "장쇄 분지화" 또는 "LCB"는 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물의 알파-올레핀 성분의 사슬 길이를 초과하는 사슬 길이를 의미한다. 탄소-13 핵 자기 공명(C-13 NMR) 분광법이 길이가 6개의 탄소 원자보다 큰 경우 사슬에서 실제 탄소 원자수를 구별하거나 측정할 수 없을지라도, EAO 중합체(들)의 분자량 분포로부터 LCB의 존재는 측정되거나, 적어도 추정될 수 있다. 이는 또한 용융 흐름 비 (MFR) 또는 I₂에 대한 ASTM D-1238 (190 °C, 10 kg 추)을 통한 용융 지수 (I₁₀)의 비(I₁₀/I₂)로부터 결정될 수 있다.

[0020] "혼성중합체"는 2종 이상의 단량체가 중합된 중합체를 의미한다. 이는 예를 들어 공중합체, 삼원중합체 및 사원중합체를 포함한다. 이는 특히 에틸렌을 1종 이상의 공단량체, 일반적으로 탄소수가 3 내지 20인 (C₃-C₂₀) α

-올레핀과 중합하여 제조된 중합체를 포함한다. 예시적인 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐 및 스티렌을 포함한다. α -올레핀은 바람직하게는 C_3 - C_{10} α -올레핀이다. 바람직한 공중합체는 EP, EB, 에틸렌/헥센-1 (EH) 및 EO 중합체를 포함한다. 예시적인 삼원중합체는 에틸렌/프로필렌/옥텐 삼원중합체 및 에틸렌, C_3 - C_{20} α -올레핀 및 노르보르나디엔, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 피페릴렌 또는 5-에틸리렌-2-노르보르넨과 같은 디엔의 삼원중합체를 포함한다.

- [0021] 본원에 사용된 "엘라스토머"는 유리하게 약 0.920 g/cc 미만, 바람직하게는 약 0.900 g/cc 미만, 더 바람직하게는 약 0.895 g/cc 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 0.880 g/cc 미만, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.875 g/cc 미만, 가장 바람직하게는 약 0.870 g/cc 미만의 밀도 및 약 33 % 미만, 바람직하게는 약 29 % 미만 및 보다 바람직하게는 약 23 % 미만의 결정화도를 갖는 EAO 중합체 또는 EAO 중합체 배합물을 의미한다. 밀도는 바람직하게는 약 0.850 g/cc 초과이다. 결정화도는 시차주사열량계 (DSC)로 측정된다.
- [0022] SLEP는 좁은 분자량 분포 (MWD) 및 좁은 단쇄 분지화 분포 (SCBD)를 특징으로 하며 본원에 참고로 인용된 USP 5,272,236 및 5,278,272의 관련 부분에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. SLEP는 이들의 좁은 MWD 및 장쇄 분지화 (LCB)와 관련된 좁은 SCBD 때문에 현저한 물성을 나타낸다.
- [0023] USP 5,272,236 (칼럼 5, 67 행 내지 칼럼 6, 28 행)은 목적하는 특성을 갖는 SLEP를 제조하기에 충분한 중합 온도 및 압력에서 하나 이상의 반응기 또는 다중 반응기를 사용한 연속 조절 중합 공정을 통한 SLEP 제조를 기재한다. 제한된 형상의 촉매 기술을 사용하여, 바람직하게는 20 °C 내지 250 °C의 온도에서 용액 중합 공정을 통해 중합이 이루어진다. 적합한 제한된 형상의 촉매는 USP 5,272,236의 칼럼 6, 29 행 내지 칼럼 13, 50 행에 개시되어 있다.
- [0024] 바람직한 SLEP는 여러가지 독특한 특징을 갖는데, 그 중 하나는 20 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 89 중량%의 에틸렌 함량을 가지며 나머지는 하나 이상의 공단량체이다라는 것이다. 에틸렌 및 공단량체 함량은 SLEP 중량을 기준으로 하며 총 단량체 함량이 100 중량%가 되도록 선택된다. 6개 이하의 탄소 원자의 사슬 길이의 경우, SLEP 공단량체 함량은 C-13 NMR 분광법으로 측정될 수 있다.
- [0025] 추가의 독특한 SLEP 특징은 I_2 및 MFR 또는 I_{10}/I_2 를 포함한다. 혼성중합체는 바람직하게 0.01 내지 30 g/10 분, 보다 바람직하게는 0.05 내지 10 g/10 분의 I_2 를 갖는다. SLEP는 또한 5.63 이상, 바람직하게는 6.5 내지 15, 보다 바람직하게는 7 내지 10의 I_{10}/I_2 (ASTM D-1238)를 갖는다. SLEP의 경우, I_{10}/I_2 비는 LCB 정도의 표시로서 사용되어 보다 큰 I_{10}/I_2 비는 중합체에서 보다 높은 LCB 정도를 나타낸다.
- [0026] 상기 언급된 기준을 만족시키는 SLEP는 예를 들어 DuPont Dow Elastomer L.L.C.의 Engage(등록상표) 폴리올레핀 엘라스토머 및 The Dow Chemical Company 및 DuPont Dow Elastomer L.L.C.의 제한된 형상의 촉매 반응을 통해 제조된 다른 중합체를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 TPE의 고융점 중합체 성분은 프로필렌의 단일중합체 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 4-메틸-1-펜텐과 같은 α -올레핀의 공중합체 또는 단일중합체와 공중합체의 배합물이다. 각각의 단일중합체, 공중합체 또는 단일중합체와 공중합체의 배합물은 핵화 (nucleated)될 수 있다. α -올레핀은 바람직하게는 에틸렌이다. 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체와 블록 공중합체의 배합물일 수 있다. 이에 따라, 상기 성분은 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP) 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 성분은 0.3 내지 60 g/10 분, 바람직하게는 0.8 내지 40 g/10 분 및 보다 바람직하게는 1 내지 35 g/10 분의 MFR을 갖는다. 고융점은 130 내지 165 °C의 융점을 갖는 중합체로서 정의된다. 이는 MFR과 관련이 없다.
- [0028] 본원에 사용된 바와 같이, "핵화"는 Milliken에서 Millad(상표명)로서 시판하는 디벤질 소르비톨과 같은 기핵제의 첨가로 개질된 중합체를 의미한다. 다른 통상적인 기핵제가 또한 사용될 수 있다.
- [0029] 폴리프로필렌 (PP)의 제조는 또한 USP 4,177,160 (Cecchin)에 기재된 바와 같은, 알루미늄 디에틸모노클로라이드와 조합으로 티타늄 트리클로라이드와 같은 지글러 촉매의 사용을 포함한다. PP 제조에 사용된 중합 공정은 약 50 내지 90 °C 및 0.5 내지 1.5 MPa (5 내지 15 atm)에서 운전되는 슬러리 공정, 및 비정질 중합체 제거에 극단의 주의가 필요한 기상 및 액상 단량체 공정을 포함한다. 에틸렌이 반응에 첨가되어 에틸렌 블록을 갖는 폴리프로필렌을 생성시킨다. PP 수지는 또한 임의의 다양한 메탈로센, 단일 자리 및 제한된 형상의 촉매를 이들의 관련 공정에서 함께 사용하여 제조될 수 있다.

- [0030] 과산화물은 바람직하게는 유기 과산화물이다. 적합한 유기 과산화물은 120 ℃에서 한 시간 이상의 반감기를 갖는다. 예시적인 과산화물은 α, α' -비스(t -부틸퍼옥시)-디이소프로필벤젠을 함유하고 VULCUP(상표명)으로 Hercules, Inc.에서 시판하는 가황 및 중합제 계열, 디큐틸 퍼옥사이드를 함유하고 Elf Atochem, North America에 의해 제조된 Luperox(상표명) 과산화물 또는 Akzo Nobel에 의해 제조된 Trigonox(상표명) 유기 과산화물 및 Di-cup(상표명)으로 Hercules, Inc.에서 시판하는 제제 계열을 포함한다. Lupersol(상표명) 과산화물은 Lupersol(상표명) 101 (2,5-디메틸-2,5-디(t -부틸퍼옥시)헥산), Lupersol(상표명) 130 (2,5-디메틸-2,5-디(t -부틸퍼옥시)헥산-3) 및 Lupersol(상표명) 575 (2,5- t -아밀 퍼옥시-2-에틸헥소네이트)를 포함한다. 다른 적합한 과산화물은 2,5-디메틸-2,5-디(t -부틸 퍼옥시)헥산, 디- t -부틸퍼옥사이드, 디-(t -아밀)퍼옥사이드, 2,5-디(t -아밀 퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 2,5-디-(t -부틸퍼옥시)-2,5-디페닐헥산, 비스(알파-메틸벤질)퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, t -부틸 퍼벤조에이트, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난 및 비스(t -부틸 퍼옥시)-디이소프로필벤젠을 포함한다.
- [0031] 과산화물은 0 중량% 초과이며 약 0.075 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 0.050 중량% 이하의 양으로 적합하게 존재한다. 바람직하게는 과산화물은 약 0.005 내지 약 0.075 중량%의 범위로 존재한다. 상기 범위는 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.05 중량%이고 가장 바람직하게는 약 0.015 내지 약 0.025 중량%이다. 모든 과산화물 중량은 엘라스토머 EAO 중합체(들) 또는 중합체 배합물 및 고용점 중합체를 기준으로 한다. 낮은 과산화물 농도의 사용은 종종 불쾌한 냄새와 관련되는 과산화물 분해 생성물의 농도를 감소시키고, 최종 TPE 조성물의 냄새 문제를 감소시킨다.
- [0032] 유리 라디칼 조제는 유리 라디칼에 대해 높은 반응성을 갖는 2중 이상의 관능기를 갖는 단량체 또는 저분자량 중합체이다. 일반적으로, 이들 관능기는 메타크릴레이트, 알릴 또는 비닐이다. 유리 라디칼 조제는 두가지 메카니즘에 의해 과산화물의 레올로지 개질을 개선시킨다. 첫째, 조제로부터 과산화물 유도 알릴 수소 제거에 의해, 보다 낮은 에너지 상태, 보다 오래 생존하는 유리 라디칼이 생성된다. 이들 유리 라디칼은 수소 제거에 의해 에틸렌 엘라스토머의 분지화를 또한 유도할 수 있다. 유리 라디칼의 보다 낮은 에너지 상태에 기인하여, 폴리프로필렌 또는 에틸렌 엘라스토머 상의 β -절단 및 불균등화 반응이 덜 일어난다. 둘째, 다관능성 조제는 중합체 사슬 간의 가교기로서 작용할 수 있다.
- [0033] 상기 응용에 적합한 유리 라디칼 조제는 디알릴 테레프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 1,2 폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, N,N'- m -페닐렌 비스말레이미드, 톨루엔 비스말레이미드- p -퀴논 디옥심, 니트로벤젠, 디페닐구아니딘을 포함한다. 바람직한 조제는 트리알릴시아누레이트, 1,2 폴리부타디엔, 디비닐 벤젠, 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트이다.
- [0034] 조제는 약 0.025 내지 1.0 중량%의 양으로 적합하게 존재한다. 상기 범위는 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5 중량%이다.
- [0035] 과산화물 대 조제 중량비는 적합하게는 1:4 내지 1:20이다. 조제의 최적의 비는 조성물에 사용된 에틸렌/ α -올레핀:폴리프로필렌 비에 따라 좌우된다. 중량 퍼센트를 기준으로 EAO:PP의 적합한 범위는 60:40 내지 90:10이다. 바람직한 범위는 65:35 내지 80:20 중량 퍼센트이다.
- [0036] 과산화물 및 유리 라디칼 조제는 임의의 통상적인 수단에 의해 첨가될 수 있다. 예시적인 절차는 컴파운딩 이전에 이를 중합체 펠렛 내에 흡수시키거나, 펠렛이 컴파운딩 장치로, 예컨대 압출기의 입구로 들어갈 때 이를 중합체 펠렛에 가하거나, 하케 (Haake), 밴버리 (Banbury) 믹서, 패럴 (Farrel) 연속 믹서 또는 부스 (Buss) 반죽기와 같은 컴파운딩 장치에 있는 중합체 용융물에 이를 가하거나 100 % 활성 성분 (즉, 순수)으로 또는 임의로 공정 오일과 같은 오일 중의 분산액 또는 용액으로서 압출기 내용물이 용융되는 지점에서 압출기에 이를 주입하는 것을 포함한다. 바람직한 절차는 과산화물 및 조제를 컴파운딩 이전에 중합체 펠렛 내에 흡수시키는 것이다.
- [0037] 우수한 형상 유지성은 물론 매끄러운 표면을 갖고 높은 라인 속도 (예, 브라벤더 단일 스크류 (3/4 인치 직경) 압출기 상에서 150 rpm 이하)로 압출될 수 있는 압출된 프로파일을 제조하기 위해, 본 발명의 TPE 조성물은 190 ℃에서 15 내지 30의 STI 및 1.05 내지 1.40의 탄젠트 델타를 갖는 것이 필요하다. 과산화물 수준이 너무 높거나 과산화물 대 조제 비가 낮은 경우, 압출된 프로파일은 거친 표면을 갖고 적당한 라인 속도로 압출될 수 없다.
- [0038] 본원에 사용된 STI는, 190 ℃의 통상적인 STI 테스트 온도에서 특정 높은 전단 속도 (100 라디안/초)에서의 중

합체 점도로 나눈 특정 전단 속도 (0.1 라디안/초)에서의 중합체 점도의 비이다. 190 °C에서 질소 분위기하에 Rheometrics의 RMS-800 또는 ARES와 같은 동적 기계적 스펙트로미터를 사용하여 초 당 0.1 내지 100 라디안의 전단 속도에서 포이제 (poise) (다인-초/제곱센티미터 (d-sec/cm²)) 단위로 중합체 점도가 편리하게 측정된다. STI는 본질적으로 다양한 전단 조건하에 중합체의 유동성을 측정한다. 바람직하게는, 본 발명의 TPE 조성물의 STI는 15 내지 30이다.

[0039] 탄젠트 델타는 본 발명의 중합체 조성물의 가공성을 조사하는데 특히 유용한 관계이다. 탄젠트 델타는 손실 모듈러스 대 저장 모듈러스의 비로서 정의되는 댐프닝 (dampening) 피크 또는 소산 인자로 또한 알려져 있다.

[0040] 댐프닝은 고체 상태 물질 및 용융물에서 발생하는 분자 운동의 매우 민감한 지시계이다. 댐프닝 피크는 유리 전이에서 작은 사슬 세그먼트의 증가된 자유도와 관련이 있다. 탄젠트 델타는 또한 물질이 분자적 얽힘 (entanglement) 효과가 미미하고 흐름을 방해하는 유일한 것이 마찰력인 점성 흐름 영역으로 들어갈 때 피크를 나타낸다. 탄젠트 델타 값은 점성 성분 대 탄성 성분의 비로서 정의되는 유동성에 대한 용융물 강도의 균형을 측정하는 매우 양호한 지시계이다. 탄젠트 델타가 상승하거나 보다 높아짐에 따라, 물질은 보다 유동적이고 탄젠트 델타가 보다 낮아짐에 따라, 물질은 더욱 탄성이다. 주어진 전단 속도에서 온도의 함수로서 탄젠트 델타 값은 점성 흐름 영역을 통과하고 상기 값은 중합체 배합물의 가공에서의 온도 및 전단 속도에 대한 민감도를 가리킬 수 있다. 탄젠트 델타는 당업자에게 공지되어 있고 본원에 참고로 인용된 문헌[L.E. Nelson, Mechanical Properties of Polymers and Composites Volume 1, Marcel Dekker, Inc. pp. 139-150 (1974)]에 기재되어 있다. 바람직하게, 본 발명의 TPE 조성물의 190 °C에서의 탄젠트 델타는 1.05 내지 1.40이다.

[0041] 본 발명의 경우, 0.487 mm의 다이 갭을 갖는 2개의 원뿔 모양의 41.25 mm 직경 다이를 함유한 무-로터 바이코니컬 다이 디자인을 갖는 고무 가공 분석기 (Alpha의 RPA-2000)를 사용하여 탄젠트 델타가 측정되었다. 50 °C에서 시작하여 190 °C에서 끝나는 온도 범위에서 15 % 변형률 및 1.6 Hz의 주파수로 샘플이 시험되었다. 190 °C에서의 탄젠트 델타가 기록된다. 따라서, 본원에 인용된 모든 탄젠트 델타 값은 190 °C에서의 탄젠트 델타 값을 의미한다.

[0042] 형상 유지성은 압출기 다이에서 나온 후 프로파일된 물품이 그 형태를 유지하는 능력에 대한 시각적 측정이다. 예를 들어, 튜브가 다이를 떠날 때 이는 원래의 형상을 유지하고 붕괴되거나 "처지지" 않아야 한다.

[0043] 불용성 겔이 본 발명의 레올로지-개질된 조성물과 같은 중합체 조성물 중에 존재하는지 여부를 측정하기 위해, ASTM D 2765-90, 방법 B에 기재된 바와 같이 12 시간 동안 환류 크실렌과 같은 적합한 용매 중에 조성물을 담근다. 이어서 조성물의 임의의 불용성 부분을 단리하고, 건조하고, 칭량하고, 조성물에 대한 지식을 기준으로 적합한 보정을 한다. 예를 들어, 용매 중에 가용성인 비-중합체 성분의 중량을 최초 중량에서 빼고 용매 중에 불용성인 비-중합체 성분의 중량을 최초 및 최종 중량에서 뺀다. 회수된 불용성 중합체가 겔 함량 %로서 기록된다. 본 발명의 목적을 위해, "무-겔", "불용성 중합체 겔 형성의 배제" 및 "측정 불가능한 겔" 모두는 ASTM D 2765-90, 방법 B에서 용매로서 크실렌을 사용하는 경우 검출 가능한 한계 미만인 겔 함량을 의미한다.

[0044] 본 발명의 조성물은 중합체에 통상적으로 첨가되는 임의의 1종 이상의 물질과 컴파운딩될 수 있다. 이들 물질은 예를 들어 레올로지 개질되지 않은 EA0, 공정 오일, 가소제, 분산제, 안정화제, 충전제 (강화성 및 비강화성), 발포제, 및 안료를 비롯한 특수 첨가제를 포함한다. 이들 물질은 상기 조성물이 레올로지 개질되기 전 또는 후 본 발명의 조성물과 컴파운딩될 수 있다. 당업자는 과도한 실험을 하지 않고도 컴파운딩 시기는 물론 첨가제의 임의의 적합한 조합 및 첨가제의 양을 용이하게 선택할 수 있다.

[0045] 조성물의 점도, 경도, 모듈러스 및 비용 중 하나 이상을 감소시키기 위해 공정 오일이 종종 사용된다. 가장 일반적인 공정 오일은 파라핀 오일, 나프텐 오일 또는 방향족 오일인지 여부에 따라 특별한 ASTM 명칭을 갖는다. 일반적인 엘라스토머 및 특히 본 발명의 레올로지-개질된 TPE 조성물의 가공에서 숙련자는 어느 유형의 오일이 가장 유익할지를 인식할 것이다. 사용되는 경우 공정 오일은 총 조성물 중량을 기준으로 바람직하게는 0 초과, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다.

[0046] 충전제 및 카본 블랙, 유리, 실리카, 탄산칼슘과 같은 금속 탄산염, 황산칼슘과 같은 금속 황산염, 탈크, 점토 또는 흑연 섬유와 같은 강화제가 일반적으로 TPE 조성물 중에 사용된다. 사용되는 경우 충전제는 총 조성물 중량을 기준으로 바람직하게는 0 초과 내지 70 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0047] 다양한 특수 첨가제가 본 발명의 조성물 중에 유리하게 사용될 수 있다. 첨가제는 항산화제, 표면 장력 개질제, 블록 방지제, 윤활제, 유기금속, 이소티아졸론, 유기황 및 메르캅탄과 같은 항균제; 페놀, 2급 아민,

포스파이트 및 티오에스테르와 같은 항산화제; 4급 암모늄 화합물, 아민, 및 에톡시화, 프로폭실화 또는 글리세롤 화합물과 같은 정전기 방지제; 가수분해 안정화제; 지방산, 지방 알코올, 에스테르, 지방 아미드, 금속 스테아레이트, 파라핀 및 미세결정성 왁스, 실리콘 및 오르소인산 에스테르와 같은 윤활제; 미세-입자 또는 분말 고체, 비누, 왁스, 실리콘, 폴리글리콜 및 트리메틸올프로판 트리스테아레이트 또는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트와 같은 착체 에스테르와 같은 몰드 이형제; 안료, 염료 및 착색제; o-프탈레이트, 아디페이트 및 벤조에이트와 같은 1가 알코올과 2가 산 (또는 이들의 무수물)의 에스테르와 같은 가소제; 유기주석 메트카티드, 티오글리콜산의 옥틸 에스테르 및 바륨 또는 카드뮴 카르복실레이트와 같은 열 안정화제; 장애형 아민, o-히드록시-페닐벤조트리아졸, 2-히드록시-4-알콕시벤조페논, 살리실레이트, 시아노아크릴레이트, 니켈 킬레이트 및 벤질리덴 말로네이트 및 옥살아닐리드로서 사용되는 자외선 안정화제를 포함한다. 바람직한 장애형 페놀 항산화제는 Ciba-Geigy Corp.의 Irganox(상표명) 1076 항산화제이다. 사용되는 경우, 각각의 상기 첨가제는 일반적으로 조성물 총량을 기준으로 45 중량%를 초과하지 않고, 유리하게는 약 0.001 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 15 중량% 및 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 중량%이다.

[0048] 본 발명의 레올로지-개질된 TPE 조성물은 TPE를 가공하는 많은 통상적인 절차 중 임의의 하나를 사용하여 튜브, 부품, 시트 또는 다른 형태로 제조될 수 있다. 조성물은 또한 필름, 섬유, 다중층 라미네이트 또는 압출된 시트 또는 프로파일로 형성, 방사 또는 인발되거나 이 목적에 적합한 임의의 기계 상에서 1중 이상의 유기 또는 무기 물질과 컴파운드될 수 있다. 본 조성물은 압출, 캘린더링, 성형 및 블로우 몰딩 공정과 같은 고온 TPE 공정에 특히 유리하다.

[0049] 본 발명의 TPE 조성물은 놀랍게도 과산화물 단독으로 또는 1:2 내지 2:1 비로 과산화물 및 조제로 레올로지 개질된 PP와 같은 고용점 중합체와 EAO 공중합체의 배합물에 비해 개선된 특성을 갖는다. 특정한 비의 과산화물 및 유리 라디칼 조제에 의한 레올로지 개질은 더 높은 라인 속도에서 압출 또는 캘린더링된 부품의 보다 매끈한 표면, 및 개선된 형태 유지성을 비롯한 바람직하고 개선된 물성의 조합을 제공한다.

[0050] 본 발명의 목적을 위해, 1:2 내지 2:1 비는 단지 정수로 나타낸 1:2, 1:1, 및 2:1 비를 포함한다.

[0051] 본 발명의 조성물은 상기 확인된 것과 같은 통상적인 중합체 제조 공정을 사용하여 다양한 형태의 물품으로 형성될 수 있다. 적합한 형태의 물품에 대한 비제한적인 부분적 항목은 자동차 차체 부품, 예를 들면 기기 패널 스킨, 범퍼, 차체 측면 몰딩, 외장 트림, 내장 트림, 방수 테이프, 에어댐, 에어 덕트, 및 휠 커버, 및 자동차 외 응용분야, 예를 들면 중합체 필름, 중합체 시트, 튜빙, 쓰레기통, 저장 용기, 가구 끈 또는 띠, 잔디 깎는 기계, 정원 호스, 및 기타 정원용 부품, 레저용 차량 부품, 골프 카트 부품, 실용 카트 부품 및 선박용 부품을 포함한다. 조성물은 또한 루우핑 막과 같은 루우핑 (roofing) 분야에서 사용될 수 있다. 조성물은 또한 부츠, 특히 농업용 부츠의 샤프트와 같은 신발 성분을 제조하는데 사용될 수 있다. 당업자는 과도한 실험을 하지 않고도 상기 항목을 용이하게 증가시킬 수 있다.

[0052] 하기 실시예는 명시적으로 또는 함축적으로 본 발명을 예시하지만 이를 제한하지는 않는다. 달리 지적되지 않는 경우, 모든 부 및 비율은 총 중량을 기준으로 한 중량이다. 수치 범위는 달리 지적하지 않는 경우 종말점을 포함한다. 본 발명의 실시예는 아라비아 숫자로 분류되고 비교에는 알파벳 문자로 표현된다.

실시예

[0053] <실시예 및 비교예>

[0054] 하기 절차를 사용하여 동일한 EAO 중합체로부터 12종의 조성물 (7종은 본 발명 (실시예 1 내지 7)을 나타내고 5종은 대조군 (비교예 A 내지 E)임)을 제조하였다. 과산화물과 조제를 함께 텀블링 배합한 후 과산화물/조제 혼합물을 EAO 및 PP 펠렛과 30 분 동안 텀블링 배합하여 펠렛 상에 과산화물/조제 혼합물을 흡수시키고, 이어서 K-tron 로스-인-웨이트 단일 스크류 공급기를 사용하는 Werner Pfliederer ZSK-30 공-회전 트윈 스크류 압출기 상에서 흡수된 펠렛을 가공하여, 모두 12종의 조성물을 제조하였다. 압출물을 수조에서 냉각시키고 Conair 펠렛화기 (pellitizer)를 사용하여 펠렛화시켰다. 표 1은 압출기 조건을 보여준다. 표 1에서와 동일한 스크류 조건 및 온도 프로파일을 사용하고 공정 오일 (가소제)이 제2 압출기 영역에 주입된 동일한 압출기에 펠렛을 다시 통과시켰다. TPE 조성물의 총 중량을 기준으로 공정 보조제 (aid) 0.35 중량% (Amfine AX-71, Amfine Chemical Corporation) 및 항산화제 0.3 중량% (Irganox B 225)를 조합하고 K-Tron 트윈-스크류 로스-인-웨이트 마이크로 공급기를 사용하여 공급 입구를 통해 압출기 중에 공급하였다.

표 1

[0055]

압출기 영역 온도 (°C)	
영역	온도
1	200
2	220
3	220
4	220
5	220
6	200

[0056]

실시에 1 내지 5 및 비교예 A 및 B에서, 15/1의 L/D를 갖는 브라벤퍼 단일 스크류 (3/4 인치 직경) 압출기를 사용하여 압출 및 펠렛화된 혼합물을 튜빙으로 압출하였다. 압출된 튜빙은 11.1 mm ID, 0.5 mm 벽 두께를 갖고, 압출된 튜브는 컨베이어 상에서 공냉되었다. 5-psig 공기를 내부 튜브에 적용하여 내부로부터 냉각을 촉진시켰다. 스크류 속도를 25 rpm 증분으로 50 내지 150 rpm 사이에서 변화시켰다. 영역의 온도는 170 °C 공급부, 180 °C 중간부, 190 °C 제3 영역 (다이)이고, 중합체의 용융 온도는 193 내지 197 °C였다.

[0057]

실시에 6 및 7 및 비교예 C 내지 E에서, 5 mm 직경 막대 다이가 장착된 50 mm 20/1 L/D Davis Standard 단일 스크류 압출기를 사용하여 컴파운드된 펠렛을 막대로 압출하였다. 압출물을 고정된 1:1 롤 마찰비로 역전된 Steward-Bolling 4 롤-L 46 cm 너비 캘린더 상에 공급하였다. 압출 및 캘린더링 조건은 표 2에 나타내었다.

표 2

[0058]

실시에 6 내지 7 및 비교예 C 내지 E의 압출 및 캘린더링을 위한 공정 조건				
	롤 1	롤 2	롤 3	롤 4
캘린더링 온도, °C	129	114	93	64
	영역 1	영역 2	영역 3	다이
압출 온도, °C	120	150	180	180
스톡 (stock) 온도 °C	179			
압출기 RPM	30			
공급 속도 kg/시	17.7			

[0059]

실시에 및 비교예에 사용된 EAO 중합체는 0.5 g/10 분의 I₂ 및 0.863 g/cc의 공칭 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (DuPont Dow Elastomers L.L.C.의 Engage(등록상표) 8180 폴리올레핀 엘라스토머)였다. 실시에에 사용된 폴리프로필렌 (PP)은 12의 용융 흐름을 갖는 폴리프로필렌 단일중합체 (The Dow Chemical Company에서 시판하는 Inspire PPH 700-12)였다.

[0060]

실시에 및 비교예 B에 사용된 과산화물은 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 (Elf Atochem의 Lupersol 10 1)이었다.

[0061]

실시에 및 비교예에 사용된 유리 라디칼 조제는 트리알릴 시아누레이트 (Cytec Industries, Inc.의 TAC)였다. 비교예 B는 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (Sartomer Company, Inc.의 100 % SR-350)를 사용하였다.

[0062]

표면 외관은 맨눈을 사용한 시각적인 측정이다. "거친 (lumpy)"으로 분류되는 표면 외관은 현저한 융기 및 골을 갖는 것으로 맨눈으로 용이하게 인식되고 촉감이 거칠다. "매끈한 (smooth)"으로서 분류되는 표면 외관은 맨눈으로 융기 및 골을 검출할 수 없고 촉감이 부드럽다. 표에 열거된 스크류 속도는 프로파일리 매끈한 표면 외관을 나타내는 최대 속도 (25 rpm 증분으로)이다. 초기 또는 가장 느린 스크류 속도는 50 rpm이었고 비교예 B는 상기 속도에서 불량한 표면 외관을 가졌다.

[0063]

비교예 A는 레올로지 개질되지 않은 PP와 EAO의 배합물이었다. 열거된 과산화물:조제 비에서 WO 02/24803의 실시에 1 내지 8과 동일한 제조 공정을 사용하여 비교예 B 내지 E를 제조하였다.

[0064]

표 3은 실시에 1 내지 7 및 비교예 A 내지 E의 조성물에 대한 데이터를 요약한다. 표 3은 EAO 중합체 (EAO),

폴리프로필렌 (PP), 공정 오일, 과산화물 (POX) 및 유리 라디칼 조제 (FRC) 성분, 및 과산화물:조제 비를 특정한다.

표 3

[0065]

실시예/비교예	EAO	PP	공정 오일	POX	FRC	과산화물:조제 비
1	68	26	6	0.025	0.25	1:10
2	80	20	0	0.025	0.25	1:10
3	60	40	0	0.025	0.25	1:10
4	60	30	10	0.025	0.25	1:10
5	70	20	10	0.025	0.25	1:10
6	60	37	3	0.05	0.24	1:5
7	63	37	0	0.05	0.2	1:4
A	68	26	6	0	0	--
B	69.85	29.85	0	0.15	0.15	1:1
C	63	37	0	0.2	0.2	1:1
D	63	37	0	0.125	0.2	1:1.6
E	63	37	0	0.2	0.05	4:1

[0066]

실시예 및 비교예의 조성물의 특성을 측정하고 표 4에 기록하였다. ASTM D 2765-90에 기재된 바와 같이 12 시간 동안 환류 크실렌으로 추출시켜 환류하여 조성물의 겔 함량을 측정하였다. 시각 검사로 캘린더링된 실시예의 겔 함량을 측정하였다.

표 4

[0067]

실시예	STI	190 °C에서 탄젠트 델타	압출 속도, rpm	표면 외관	형상 유지성	겔 (중량%)
1	18.6	1.275	125	매끈함	양호	N/D
2	26.9	1.111	150	매끈함	양호	N/D
3	24.4	1.318	150	매끈함	양호	N/D
4	18.7	1.351	125	매끈함	양호	N/D
5	19.9	1.212	125	매끈함	양호	N/D
6	23	1.36	N/A	매끈함	N/A	N/O*
7	27	1.05	N/A	매끈함	N/A	N/O*
A	9.8	1.59	50	매끈함	불량	N/D
B	53.8	0.92	50	거칠	양호	1 %
C	69	0.72	N/A	거칠	N/A	N/O*
D	67	0.80	N/A	거칠	N/A	N/O*
E	45	0.88	N/A	매끈함	N/A	N/O*

N/D는 겔 수준이 검출 가능한 한계 미만임을 가리킨다.
N/A는 실시예 6 내지 8 및 비교예 C 내지 E가 압출된 시트가 아니라 캘린더링된 시트임을 가리킨다.
*겔 수준은 시각 검사로 측정된다.

[0068]

표 4에 제시된 데이터는 몇가지 점을 보여준다. 첫째, 실시예 1 내지 5는 높은 압출 속도로 압출될 수 있고 비교예 A 및 B에 비해 매끈한 표면 및 양호한 형상 유지성을 갖는 프로파일을 제공한다. 탄젠트 델타 또는 STI가 너무 높거나 너무 낮은 경우 압출된 프로파일은 불량한 표면 외관 또는 불충분한 형상 유지성을 갖는다. 실시예 6 및 7은 캘린더링될 때 본 발명의 조성물이 또한 가시적인 겔이 없는 매끈한 시트를 생성함을 보여준다. 비교예 C 내지 D는 캘린더링될 때 거친 시트를 생성하였다. 비교예 E는 매끈하게 캘린더링된 시트를 생성할 수 있지만, STI 및 탄젠트 델타는 청구 범위를 벗어 나는데, 이는 상기 조성물이 압출될 때 압출이 잘 되지 않음을 나타낸다. 상기 개시된 다른 EAO 중합체, 프로필렌 중합체, 및 레올로지 개질제 또는 개질 공정에 유사한 결과가 기대된다.