

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 23/02
C08L 23/30
C08L 23/10
C08L 77/00

(11) 공개번호 10-2005-0084038
(43) 공개일자 2005년08월26일

(21) 출원번호 10-2005-7009708

(22) 출원일자 2005년05월27일

번역문 제출일자 2005년05월27일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2003/005464

(87) 국제공개번호 WO 2004/048466

국제출원일자 2003년11월25일

국제공개일자 2004년06월10일

(30) 우선권주장 10/305,816 2002년11월27일 미국(US)

(71) 출원인 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.피.에이.
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자 등 단송
미국 델라웨어주 19707 호케신 스테튼 드라이브 33
판 탐 티. 엠.
미국 델라웨어주 19701 베어 베로니카 레인 102
쑹 청 규.
미국 델라웨어주 19803 윌밍턴 브래들리 드라이브 30

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 엔지니어링 열가소성 중합체/폴리올레핀 혼합물용 상용화제

요약

엔지니어링 열가소성 중합체(예: 폴리아미드) 및 올레핀 중합체 물질의 혼화성 혼합물은, (1) 카복실산 또는 이의 유도체 그룹을 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하고, (2) 단계 (1)의 산화된 올레핀 중합체 물질(a), 엔지니어링 열가소성 중합체(b), 임의로, 무기 염기(c) 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질(d)의 혼합물을 압출시키고, (3) 엔지니어링 열가소성 중합체, 상용화제로서 작용하는 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 회수함으로써 제조한다. 산화된 올레핀 중합체 물질은 조절된 양의 산소를 가하면서, 올레핀 중합체 물질을 유기 과산화물 개시제로 처리하여 제조할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

열가소성 중합체, 폴리올레핀 혼합물, 이오노머, 강성도, 광택도, 이소택틱 지수, 지글러-나타 저압 중합법, 비스브레이킹 법, 피옥사이드 균열법, 연화점.

명세서

본 발명은 엔지니어링 열가소성 중합체 및 올레핀 중합체 물질의 혼화성 혼합물에 관한 것이다.

둘 이상의 중합체의 혼합물은 종종 개개 중합체의 바람직한 특성을 혼합물에 포함시키고, 혼합물에서 독특한 특성을 얻거나, 덜 비싼 중합체를 포함함으로써 저렴한 중합체 제품을 생성하기 위한 시도로 제조되어 왔다. 예를 들면, 폴리아미드 수지(예: 나일론-6 및 나일론-66)와 폴리올레핀 물질을 혼합하기 위한 많은 시도가 있어왔다. 폴리아미드 수지는 우수한 내약품성 및 마멸저항, 양호한 산소 차단 특성, 양호한 전기적 특성 및 우수한 기계적 강도를 갖지만, 습기에 대해 매우 민감하고, 이들의 높은 용점으로 인하여 가공하기 어렵다. 폴리프로필렌은 재순환될 수 있고 가공하기 용이한 내습성이 우수하며 저렴하고, 저밀도이며, 반결정성인 중합체이다.

그러나, 극성의 엔지니어링 열가소성 수지 및 비극성 폴리올레핀 수지의 양호한 분산액을 수득하기는 어렵다. 혼합물 성분에 대한 유사한 화학 구조의 그래프트 또는 블록 공중합체의 부가는 분산액의 질을 개선시킬 수 있는 것으로 공지되었다. 일반적으로 상용화제로서 언급되는, 이들 공중합체 부가제는 종종 제3 성분으로서 혼합물에 부가된다.

폴리프로필렌 골격에 대한 알파, 베타-불포화 카복실산 및 무수물의 그래프트 공중합체는 종종 폴리프로필렌/폴리아미드 혼합물에 대한 상용화제로서 사용되어 왔다. 카복실산 및 이의 공중합체, 또는 말레산 무수물 작용성화된 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 공중합체가 또한 일부 성공적으로 사용되어 왔다. 예를 들면, 미국 특허공보 제5,290,856호는 폴리아미드, 폴리페닐렌 에테르 또는, 폴리올레핀 그래프트 공중합체를 갖는 폴리에스테르 수지(예: 스티렌계 중합체 및 글리시딜 잔기에 의해 그래프트된 폴리프로필렌)의 혼합물을 기술하고 있다. 미국 특허공보 제6,319,976호는 폴리아미드 수지, 분자량 분포가 광범위한 프로필렌 중합체 물질, 및 (i) 하나 이상의 비닐 방향족 화합물 및 불포화 카복실산 및 (ii) 하나 이상의 비닐 방향족 화합물 및 불포화 카복실산의 무수물로부터 선택된 단량체가 이에 그래프트 중합된 프로필렌 중합체 물질의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 혼합물을 기술하고 있다.

산 또는 무수물 그룹을 함유하는 중합 단량체가 그래프트 중합된 폴리올레핀의 골격을 포함하는 그래프트 공중합체의 이오노머는 또한 폴리올레핀과 극성 중합체(예: 폴리아미드 및 다른 엔지니어링 열가소성 중합체) 사이에 접착력을 개선시키기 위하여 사용되어 왔다. 미국 특허공보 제5,137,975호는 불포화 산 또는 무수물이 그래프트된 용융된 폴리프로필렌과 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염의 수용액을 접촉시켜 이오노머를 형성함에 의한 상용화제의 제조 방법을 기술하고 있다. 미국 특허공보 제4,219,628호는 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 및, 아크릴산의 약 50%가 금속염으로 전환되는 폴리(에틸렌-코-아크릴산)의 이오노머를 함유하는 폴리에스테르 조성물을 기술하고 있다. 미국 특허공보 제 4,885,340호는 하나 이상의 폴리아미드, 하나 이상의 에틸렌 이오노머 수지 및 하나 이상의 옥사이드 또는 카보네이트 화합물을 포함하는 고충격 폴리아미드 조성물을 기술하고 있다. 미국 특허공보 제5,013,789호는 불포화 카복실산 또는 이의 유도체를 제1 결정성 폴리프로필렌, 제2 결정성 폴리프로필렌 및 폴리아미드에 가하고, 성분을 주기율표의 I, II 또는 III족 금속의 하나 이상의 수산화물, 탄산염 또는 산화물과 혼합한 다음, 혼합물을 용융 혼합하는, 열가소성 수지 조성물의 제조 방법을 기술하고 있다. 미국 특허공보 제5,534,335호는 둘 이상의 열가소성 중합체, 즉 폴리아미드 및 폴리프로필렌과, 상용화제(예: 에틸렌/메타크릴산 공중합체 또는 말레산 무수물에 의해 개질된 폴리프로필렌의 아연 이오노머)를 포함하는 섬유로부터 제조되는 부직포를 기술하고 있다.

그러나, 강도, 강성도, 양호한 광택도 및 스크래치와 마르 내성을 포함하는 양호한 밸런스의 특성을 제공하고, 필름으로 전환되는 경우에, 또한 양호한 차단 특성을 나타내는, 폴리올레핀 및 엔지니어링 열가소성 수지의 혼합물을 위한 상용화제에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

본 발명의 조성물은 (1) 카복실산 그룹 또는 이의 유도체를 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머, (2) 엔지니어링 열가소성 중합체 및, 임의로, (3) 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질을 포함한다.

올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성 혼합물은 (1) 카복실산 그룹 또는 이의 유도체를 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하고, (2) 단계 (1)의 산화된 올레핀 중합체 물질(a), 엔지니어링 열가소성 중합체(b), 임의로, 무기 염기(c) 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질(d)의 혼합물을 압출시키고, (3) 엔지니어링 열가소성 중합체, 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 회수하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한다.

다른 양태로, 올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성 혼합물은 (1) 카복실산 그룹 또는 이의 유도체를 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하고, (2) 임의로, 단계 (1)의 산화된 올레핀 중합체 물질 및 무기 염기의 혼합물을 압출시켜 산화된 올레핀 중합체 물질의 이오노머를 형성하고, (3) 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머, 엔지니어링 열가소성 중합체 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 압출시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한다.

산화된 올레핀 중합체 물질은 (A) 올레핀 중합체 물질을 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 약 4%인 유기 과산화물 개시제로 처리하면서, 조절된 양의 산소를 가하여 올레핀 중합체 물질이 25°C 이상, 올레핀 중합체 물질의 연화점 미만인 온도에서, 0.004용적% 이상, 15용적% 미만인 산소의 제1 양에 노출되도록 하고, (B) 단계 (A)의 산화된 올레핀 중합체 물질을 0.004용적% 이상, 15용적% 미만인 산소의 제2 조절된 양의 존재하에, 25°C 이상, 올레핀 중합체 물질의 연화점 미만인 제2 온도로 가열하고, (C) 불활성 대기에서, 80°C 이상, 중합체의 연화점 미만인 온도에서 산화된 올레핀 중합체 물질을 처리하여 활성 유리 라디칼을 급냉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

산화된 올레핀 중합체 물질 및, 특히 이의 이오노머는 상용화제없는 혼합물에 비하여, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성을 상당히 개선시킨다.

도 1은 나일론-6 폴리아미드 및 프로필렌 단독중합체의 75/25 혼합물의 광현미경 사진이다.

도 2는 나일론-6 폴리아미드 및 산화된 프로필렌 단독중합체의 75/25 혼합물의 광현미경 사진이다.

도 3은 나일론-6 및 산화된 프로필렌 단독중합체의 나트륨 이오노머의 75/25 혼합물의 광현미경 사진이다.

도 4는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 프로필렌 단독중합체의 90/10 혼합물의 광현미경 사진이다.

도 5는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 산화된 프로필렌 단독중합체의 90/10 혼합물의 광현미경 사진이다.

도 6은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 산화된 프로필렌 단독중합체의 나트륨 이오노머의 90/10 혼합물의 광현미경 사진이다.

산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하기에 적합한 올레핀 중합체 물질에는 프로필렌, 에틸렌 및 부텐-1 중합체 물질이 포함된다.

프로필렌 중합체 물질이 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하기 위한 출발 물질로서 사용되는 경우에, 프로필렌 중합체는 (1) 이소택틱 지수(isotactic index)가 80 이상, 바람직하게는 약 90 내지 약 99.5인 프로필렌의 결정성 단독중합체; (2) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 올레핀 및 프로필렌의 결정성, 랜덤 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우에, 최대 중합된 에틸렌 함량은 10중량%, 바람직하게는 약 4%이고, 올레핀이 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀인 경우에는, 이의 최대 중합된 함량은 약 20중량%, 바람직하게는 약 16%이며, 공중합체는 이소택틱 지수가 60 이상, 바람직하게는 70 이상이다); (3) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 두 개의 올레핀 및 프로필렌의 결정성, 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀 함량은 20중량%, 바람직하게는 약 16%이고, 에틸렌이 올레핀중 하나인 경우에는, 최대 중합된 에틸렌 함량은 5중량%, 바람직하게는 약 4%이며, 삼원공중합체는 이소택틱 지수가 85 이상이다); (4) (a) 이소택틱 지수가 80 이상, 바람직하게는 약 90 내지 약 99.5인 결정성 프로필렌 단독중합체 또는, 프로필렌과 에틸렌(i), 프로필렌, 에틸렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(ii) 및 프로필렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상, 바람직하게는 약 90 내지 약 99중량%이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 약 10 내지 약 60중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 55중량%; (b) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 약 3 내지 약 25중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20중량% 및 (c) 에틸렌과 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(ii) 및 에틸렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 단량체의 탄성 중합체성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 약 0.5 내지 약 10중량%의 중합 디엔을 함유하고, 70중량% 미만, 바람직하게는 약 10 내지 약 60중량%, 가장 바람직하게는 약 12 내지 약 55중량%의 중합 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이고, 135°C의 데카하이드로나프탈렌에서 측정시 고유 점도가 약 1.5 내지 약 4.0dl/g이다) 약 10 내지 약 80중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 65중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물(여기서, (b) 및 (c)의 전체량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 약 50 내지 약 90%이고, (b)/(c)의 중량비는 0.4 미만, 바람직하게는 0.1 내지 0.3이며, 조성물은 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조하고,

굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다) 또는 (5) (a) 이소택틱 지수가 80 이상, 바람직하게는 약 90 내지 약 99.5인 결정성 프로필렌 단독중합체 또는, 에틸렌과 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(ii) 및 에틸렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 약 10 내지 약 60%, 바람직하게는 약 20 내지 약 50%; (b) 에틸렌과 프로필렌(i), 에틸렌, 프로필렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(ii) 및 에틸렌과 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(iii)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 단량체의 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 약 0.5 내지 약 10%의 중합 디엔을 함유하고, 70% 미만의 중합 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이다) 약 20 내지 약 60%, 바람직하게는 약 30 내지 약 50% 및 (c) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 약 3 내지 약 40%, 바람직하게는 약 10 내지 약 20%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀의 굴곡 모듈러스는 150MPa 이상 1200MPa 미만, 바람직하게는 약 200 내지 약 1100MPa이고, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 1000MPa이다)일 수 있다.

에틸렌 중합체 물질이 산화된 올레핀 중합체 물질을 위한 출발 물질로서 사용되는 경우에, 에틸렌 중합체 물질은 (a) 에틸렌의 단독중합체, (b) 중합된 알파-올레핀 함량이 약 20중량%, 바람직하게는 약 16중량%인 탄소수가 3 내지 10인 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 알파-올레핀과 에틸렌의 랜덤 공중합체 및 (c) 에틸렌과, 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀중 두 개의 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 알파-올레핀 함량은 약 20중량%, 바람직하게는 약 16중량%이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀에는, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 3,4-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 3-메틸-1-헥센 및 1-옥텐과 같은, 직쇄 및 측쇄형의 알파-올레핀이 포함된다.

에틸렌 중합체가 에틸렌 단독중합체인 경우에, 이는 통상 밀도가 0.89g/cm³ 이상이고, 에틸렌 중합체가 탄소수 3 내지 10의 알파-올레핀과의 에틸렌 공중합체인 경우에, 통상 이의 밀도는 0.91g/cm³ 이상, 0.94g/cm³ 미만이다. 적절한 에틸렌 공중합체에는 에틸렌/부텐-1, 에틸렌/헥센-1, 에틸렌/옥텐-1 및 에틸렌/4-메틸-1-펜텐이 포함된다. 에틸렌 공중합체는 고밀도 에틸렌 공중합체 또는 단쇄 측쇄화된 선형 저밀도 에틸렌 공중합체(LLDPE)일 수 있고, 에틸렌 단독중합체는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)일 수 있다. 통상, LLDPE 및 LDPE는 밀도가 0.910g/cm³ 이상 내지 0.94g/cm³ 미만이고, HDPE 및 고밀도 에틸렌 공중합체는 밀도가 0.940g/cm³ 이상, 대개 0.95g/cm³ 이상이다. 일반적으로, 밀도가 0.89 내지 0.97g/cm³인 에틸렌 중합체 물질이 본 발명의 수행시 사용하기에 적합하다. 바람직하게는, 에틸렌 중합체는 밀도가 0.89 내지 0.97g/cm³인 LLDPE 및 HDPE이다.

산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하기 위한 출발 물질로서 사용되는 부텐-1 중합체 물질은 통상 부텐-1의 고체인 고분자량의 주로 결정성인 단독중합체 또는, 공단량체 함량이 1 내지 15mol%, 바람직하게는 1 내지 10mol%인 비-부텐 알파-올레핀과의 공중합체나 삼원공중합체로부터 선택된다. 통상, 비-부텐 알파-올레핀 공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 탄소수 5 내지 8의 알파-올레핀 또는 이들의 혼합물이다.

부텐-1 단독 또는 공중합체는 이소택틱 또는 신디오택틱(syndiotactic)일 수 있고, 용융 유량은 약 0.5 내지 150, 바람직하게는 약 0.5 내지 100 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 75g/10min이다.

이들 부텐-1 중합체, 이의 제조 방법 및 이들의 특성은 당해 분야에 공지되어 있다. 폴리부텐-1에 대한 추가의 정보는, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,960,820호에서 확인할 수 있다.

적절한 부텐-1 중합체는, 예를 들면, 부텐-1의 지글러-나타(Ziegler-Natta) 저압 중합법에 의해, 예를 들면, 독일 공개 특허공보 제1,570,353호에 기술된 방법에 따라 10 내지 100°C, 바람직하게는 20 내지 40°C에서 TiCl₃ 또는 TiCl₃-AlCl₃ 및 Al(C₂H₅)₂Cl 촉매와 부텐-1을 중합시켜 수득할 수 있다. 또한, 예를 들면, TiCl₄-MgCl₂ 촉매를 사용하여 수득할 수 있다. 높은 용융 지수는 쇠 교차를 유도하기 위하여 피옥사이드 균열법 또는 비스브레이킹(visbreaking) 법, 열처리 또는 조사에 의해 중합체를 추가 가공하여 수득할 수 있다.

부텐-1 공중합체가 사용되는 경우에, 부텐-1 공중합체는 바람직하게는 15 mole% 이하의 에틸렌 또는 프로필렌을 함유한다. 보다 바람직하게는, 부텐-1 중합체 물질은 단독중합체이다. 바셀 유에스에이(Basell USA)에서 시판하는 폴리부텐 PB0300 단독중합체가 특히 적합한 중합체이다. 이 중합체는 230°C 및 2.16kg에서 용융 유량이 11g/10min이고, 중량 평균분자량은 270,000이다.

바람직하게는, 부텐-1 단독중합체는 7일후 광각 X-선 회절로 측정시 결정도가 55중량% 이상이다. 통상, 결정도는 70% 미만, 바람직하게는 60% 미만이다.

산화된 폴리올레핀 물질의 한 제조 방법에서, 출발 중합체는 불활성 대기에서 0.1 내지 15megarad(Mrad)의 선량률로 전자 비임하에 조사한다. 그 다음에, 조사된 중합체는 25℃ 이상, 중합체의 연화점 미만, 바람직하게는 약 25 내지 약 140℃, 보다 바람직하게는 약 25 내지 약 100℃ 및 가장 바람직하게는 약 40 내지 약 80℃의 온도에서 0.004용적% 이상, 15용적% 미만, 바람직하게는 8용적% 미만, 보다 바람직하게는 5용적% 미만 및 가장 바람직하게는 1.3 내지 3용적%의 농도로 산소로 처리한다. 제2 처리 단계에서, 중합체는 이어서 제1 처리 단계에서와 동일한 범위인 산소 농도에서 25℃ 이상, 중합체의 연화점 이하(프로필렌 단독중합체의 경우 140℃), 바람직하게는 100℃ 내지 중합체의 연화점 미만인 온도로 가열한다. 전체 반응 시간은 통상 3시간 이하이다. 산소 처리 후에, 중합체는 불활성 대기(예: 질소)에서 통상 1시간 동안 80℃ 이상, 중합체의 연화점 미만인 온도에서 처리하여 활성 유리 라디칼을 급냉시킨다.

산화된 올레핀 중합체 물질의 이러한 제조 방법이 잘 공지되어 있다. 예를 들면, 방법은 미국 특허공보 제5,817,707호, 제5,820,981호 및 제6,337,373호에 기술되어 있다.

산화된 폴리올레핀 물질의 다른 제조 방법에서, 출발 중합체는 0.1 내지 4%의 유기 과산화물 개시제로 처리하면서, 조절된 양의 산소를 가하여 올레핀 중합체 물질이 25℃ 이상, 중합체의 연화점 미만, 바람직하게는 약 25 내지 약 140℃의 온도에서 0.004용적% 이상, 15용적% 미만, 바람직하게는 8용적% 미만, 보다 바람직하게는 5용적% 미만 및 가장 바람직하게는 1.3 내지 3용적%로 노출되도록 한다. 제2 처리 단계에서, 중합체는 이어서 제1 처리 단계에서와 동일한 범위인 산소 농도에서 25℃ 내지 중합체의 연화점(프로필렌 단독중합체의 경우 140℃), 바람직하게는 100℃ 내지 중합체의 연화점 미만인 온도로 가열한다. 전체 반응 시간은 통상 3시간 이하이다. 산소 처리 후에, 중합체는 불활성 대기(예: 질소)에서 통상 1시간 동안 80℃ 이상, 중합체의 연화점 미만인 온도에서 처리하여 활성 유리 라디칼을 급냉시킨다.

적절한 유기 과산화물에는 아실 퍼옥사이드(예: 벤조일 및 디벤조일 퍼옥사이드); 디알킬 및 아르알킬 퍼옥사이드(예: 디-3급 부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드); 쿠밀 부틸 퍼옥사이드; 1,1-디-3급 부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸사이클로헥산; 2,5-디메틸-1,2,5-트리-3급-부틸퍼옥시헥산 및 비스(알파-3급 부틸퍼옥시 이소프로필벤젠)과, 퍼옥시 에스테르(예: 비스(알파-3급 부틸퍼옥시 피발레이트); 2,5-디메틸헥실-2,5-디(퍼벤조에이트); 3급 부틸-디(퍼프탈레이트); 3급 부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 및 1,1-디메틸-3-하이드록시부틸퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트와, 퍼옥시카보네이트(예: 디(2-에틸헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디(n-프로필)퍼옥시 디카보네이트 및 디(4-3급 부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트)가 포함된다. 과산화물은 그대로 또는, 활성 농도가 0.1 내지 6.0pph, 바람직하게는 0.2 내지 3.0pph인 희석제 매질로 사용될 수 있다. 상표명 루퍼졸 PMS로 시판중인, 광유중 50중량% 분산액과 같은 3급 부틸 퍼옥토에이트가 특히 바람직하다.

제조 방법과 무관하게, 산화된 폴리올레핀 물질은 퍼옥사이드 그룹 및 다른 작용기(예: 카복실산, 케톤, 에스테르 및 락톤 그룹)를 함유한다. 산화된 제품을 용점으로 가열하는 단계를 포함하는 추가의 공정, 예를 들면, 압출에 적용시키는 경우에, 퍼옥사이드 그룹은 분해하지만, 생성물은 여전히 상기 언급한 다른 산소 함유 그룹을 함유한다. 또한, 조사되고 산화된 올레핀 중합체의 수평균 및 중량 평균 분자량은 대개 조사 및 산화 도중 쇠 교차 반응으로 인하여 상응하는 올레핀 중합체 물질의 것보다 훨씬 더 낮다. 본 명세서에서, "산화된 올레핀 중합체 물질"은 퍼옥사이드 그룹을 함유하는 산화된 물질 및 다른 산소 함유 그룹을 함유하지만 퍼옥사이드 그룹은 아닌 산화된 물질을 모두 의미한다.

통상, 산화된 올레핀 중합체 물질의 수평균 분자량(Mn)은 어떤 경우 더 낮을 수 있음에도 불구하고, 10,000 이상이다. 통상 Mn이 10,000보다 낮은 경우에, 상용화제는 최종 생성물의 표면이 "블루밍(bloomming)"된다.

산화된 올레핀 중합체 물질의 이오노머는 중합체중 카복실산 그룹의 일부 또는 모두를 중화시켜 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 이는 슬러리 공정에 의한 중화 또는 용융시 중화에 의해 성취할 수 있다. 용융 중화법이 바람직하다. 중화에 사용되는 염기는 주기율표의 IA, IIA 및 IIB족 금속의 산화물, 수산화물 및 염일 수 있다. 이들 화합물에는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화아연, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화리튬, 중탄산나트륨, 탄산수소나트륨 및 탄산리튬이 포함된다.

본 발명의 조성물의 성분 (2)는 그대로이거나 보강되지 않거나 충전되지 않은 열가소성 수지로서 정의되고, 100℃ 보다 높고, 0℃ 미만인 온도에서 칫수 안정성 및 대부분의 기계적 특성을 유지하는 엔지니어링 열가소성 중합체이다. 본 정의는 하중을 견디고, 통상의 공학용 재료(예: 목재, 금속, 유리 및 세라믹)에 의해 통상 견디지는 온도 환경에서의 오용을 견딜 수 있는 작용성 부분으로 형성될 수 있는 플라스틱을 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 엔지니어링 열가소성 물질에는, 예를 들면, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리이미드가 포함되며, 이들 모두는 시판중이다.

적절한 폴리아미드는 잘 공지되어 있으며, 광범위하게 유용하다. 기본적으로, 이들은 아민과 카복실산 그룹 사이에 둘 이상의 탄소 원자를 갖는 모노아미노-모노카복실산 또는 이의 락탐을 중합시키거나, 아민 그룹과 디카복실산 사이에 둘 이상의 탄소 원자를 함유하는 실질적으로 동일 분자 비의 디아민을 중합시키거나, 실질적으로 동일 분자 비의 디아민 및 디카복실산과 함께, 상기 정의한 바와 같은 모노아미노카복실산 또는 이의 락탐을 중합시켜 수득할 수 있다. 디카복실산은 이의 작용성 유도체 형태로, 예를 들면, 에스테르 또는 산 클로라이드로 사용될 수 있다. 폴리아미드는 또한 디아민 및 디카복실산의 염을 중합시켜 수득할 수 있다.

용어 "실질적으로 동일분자(substantially equimolecular)" 비(디아민 및 디카복실산의)는 생성된 폴리아미드의 점도를 안정화시키기 위한 통상의 기술에 포함되는 엄격한 동일분자 비 및 이로부터의 다소의 출발을 포함하고자 한다. 모노아민 그룹 또는 모노카복실산 그룹을 갖는 단량체를 또한 폴리아미드의 분자량을 조절하기 위하여 가할 수 있다.

폴리아미드의 제조시 유용한 모노아미노-모노카복실산 또는 이의 락탐의 예로는 아미노 및 카복실산 그룹 사이에 2 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 화합물이 포함되며, 탄소 원자는 락탐의 경우에 -CO-NH- 그룹과 함께 환을 형성한다. 아미노카복실산 및 락탐의 특별한 예로는, 예를 들면, 6-아미노카프로산, 부티롤락탐, 피발로락탐, 카프로락탐, 카프릴락탐, 에난톨락탐, 운데카노락탐, 도데카노락탐 및 3-과 4-아미노벤조산이 포함된다.

폴리아미드의 제조시 사용하기에 적합한 디아민에는 알킬, 아릴 및 알킬-아릴 디아민이 포함된다. 이러한 디아민에는, 예를 들면, 화학식 $H_2N(CH_2)_nNH_2$ 의 화합물(여기서, n은 2 내지 16의 정수이다)이 포함되며, 그 예로는 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민 및 특히 헥사메틸렌디아민과, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 메타-페닐렌디아민 및 메타-크실릴렌디아민이 있다.

디카복실산은 방향족, 예를 들면, 이소프탈산 및 테레프탈산, 또는 지방족일 수 있고, 이때 지방족 디카복실산은 화학식 $HOOC-Y-COOH$ (여기서, Y는 탄소수가 2 이상인 2가의 지방족 그룹을 나타낸다)이다. 이러한 산의 예로는 세박산, 옥타데칸디오산, 수베르산, 글루타르산, 피멜산 및 아디프산이 있다. 종종 불리우는 바와 같은, 폴리아미드 또는 나일론의 통상의 예로는, 예를 들면, 다음이 포함된다:

폴리피롤리돈(나일론 4),

폴리카프로락탐(나일론 6),

폴리카프릴락탐(나일론 8),

폴리헥사메틸렌 아디파미드(나일론 6,6),

폴리운데카노락탐(나일론 11),

폴리도데카노락탐(나일론 12),

폴리헥사메틸렌 아젤라이아미드(나일론 6,9),

폴리헥사메틸렌 세바카미드(나일론 6,10),

폴리헥사메틸렌 이소프탈아미드(나일론 6, I),

폴리헥사메틸렌 테레프탈아미드(나일론 6, T),

헥사메틸렌디아민 및 n-도데칸디오산의 폴리아미드(나일론 6,12),

테레프탈산 및/또는 이소프탈산과 트리메틸헥사메틸렌디아민으로부터 생성되는 폴리아미드, 아디프산 및 메타-크실렌디아민으로부터 생성되는 폴리아미드, 아디프산, 아젤라산 및 2,2-비스(p-아미노사이클로헥실)프로판으로부터 생성되는 폴리아미드와, 테레프탈산 및 4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄으로부터 생성되는 폴리아미드.

전술한 폴리아미드 또는 이의 예비 중합체의 공중합체가 또한 본 발명의 실행시 사용하기에 적합하다. 이러한 코폴리아미드에는 다음이 포함된다:

헥사메틸렌 아디파미드/카프롤락탐(나일론 6, 6/6),

헥사메틸렌 아디파미드/헥사메틸렌 이소프탈아미드(나일론 6, 6/6, I),

헥사메틸렌 아디파미드/헥사메틸렌 테레프탈아미드(나일론 6, 6/6, T),

헥사메틸렌 아디파미드/헥사메틸렌 아젤라이아미드(나일론 6, 6/6, 9),

헥사메틸렌 아디파미드/헥사메틸렌 아젤라이아미드/카프롤락탐(나일론 6, 6/6, 9/6),

둘 이상의 전술한 폴리아미드 또는 이의 예비 중합체의 혼합물 및/또는 공중합체가 각각 본 발명의 범위에 또한 포함된다. 특히 바람직한 폴리아미드는 폴리아미드 6; 6,6; 11; 12 및, 하나 이상의 결정성 폴리아미드(예: 6; 6,6)와 하나 이상의 무정형 폴리아미드(예: 6, I; 6, I, T)의 혼합물이고, 가장 바람직한 폴리아미드는 폴리아미드 6, 폴리아미드 11 또는 폴리아미드 12이다.

본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 용어 "폴리아미드"의 사용은 강화 또는 초강화 폴리아미드를 포함하고자 하는 것으로 또한 이해한다. 초강화 폴리아미드 또는, 통상 더 잘 알려진 바와 같은 초강화 나일론이, 예를 들면, 이.아이. 듀폰드 네모어스 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)(Zytel ST 수지), 윌슨 파이버필(Wilson Fiberfill)(NY 수지), 바디쉐 아닐린 앤드 소다팩트릭(Badische Aniline and Sodafabrik)(Ultramid 수지)으로부터 시판중이거나, 그들 중, 미국 특허공보 제4,174,358호, 제4,474,927호, 제4,346,194호 및 제4,251,644호를 포함한 수많은 미국 특허공보에 따라 제조할 수 있다. 이들 초강화 나일론은 하나 이상의 폴리아미드와 하나 이상의 중합체성 또는 공중합체성 탄성 중합체성 강화제를 혼합하여 제조한다. 적절한 강화제는 미국 특허공보 제3,884,882호 및 제4,147,740호와 문헌[참조: galucci et al., "Preparation and Reactions of Epoxy-Modified Polyethylene", J. Appl. Poly. Sci., 27, 425-437 (1982)] 뿐만 아니라, 상기 언급한 미국 특허공보에 기술되어 있다. 통상, 이들 탄성 중합체성 중합체 및 공중합체는 직쇄 또는 측쇄 및, 코어-셸 그래프트 공중합체를 포함하는, 그래프트 중합체 및 공중합체일 수 있으며, 폴리아미드 중합체의 강성도를 개선하기 위하여 폴리아미드 기질과 상호작용하거나 이에 부착될 수 있는 작용기 및/또는 상당히 극성인 그룹을 갖는 단량체를 공중합시키거나, 미리 형성된 중합체 위로 그래프트시켜 내부에 포함함을 특징으로 한다.

본 발명에 사용하기에 적합한 폴리에스테르가 잘 공지되어 있고, 광범위하게 유용하다. 이들은 중합체 쇠에 치환되지 않거나 치환된 방향족 환을 함유하는 쇠 단위를 포함한다. 방향족 환 상의 치환체의 예로는, 예를 들면, 할로젠(예: 염소 또는 브롬) 및 C₁-C₄알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸)이 포함된다.

적절한 폴리에스테르는, 예를 들면, 방향족 디카복실산, 이들의 에스테르 또는 이들의 에스테르 형성 유도체와 하이드록시 화합물을 통상의 방법으로 반응시켜 제조할 수 있다.

방향족 디카복실산의 예로는 나프탈렌 디카복실산, 테레프탈산 및 이소프탈산과, 이들의 혼합물이 있다. 방향족 디카복실산 또는 이들의 유도체는 부분적으로, 바람직하게는 10mol% 이하의 양으로 다른 디카복실산에 의해 대체될 수 있다. 이들 다른 디카복실산에는 지방족 또는 지환족 디카복실산(예: 아디프사, 아젤라산, 세박산 및 사이클로헥산 디카복실산)이 포함된다.

바람직하게 사용되는 디하이드록시 화합물은 탄소수가 2 내지 6인 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜; 부탄-1,4-디올; 부트-2-엔-1,4-디올; 헥산-1,6-디올; 헥산-1,4-디올; 사이클로헥산-1,4-디올; 1,4-디-(하이드록시메틸)-사이클로헥산; 2,2-디-(4"-하이드록시페닐)-프로판 및 네오펜틸 글리콜 또는 이들의 혼합물이다.

바람직한 폴리에스테르는 탄소수가 2 내지 6인 알칸디올로부터 유도되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트이다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트가 특히 바람직하다. 폴리에스테르의 상대점도는 일반적으로, 25°C에서 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물(중량비 3:2)중 0.5중량% 농도의 용액에서 측정시 1.2 내지 1.8이다.

적절한 폴리카보네이트에는 당해 분야에 잘 알려지고 시판중인 방향족 폴리카보네이트가 포함된다. 이들 폴리카보네이트는 에스테르 교환 반응, 용융 중합법 및 계면 중합법을 포함하는, 다양한 통상적이고 잘 알려진 방법에 의해 제조할 수 있다. 폴리카보네이트는 일반적으로 2가 페놀과 카보네이트 전구체(예: 포스겐)를 반응시켜 제조한다. 본 발명의 폴리카보네이트의 적절한 제조 방법이, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,1,23,436호 및 제3,153,008호에 기술되어 있다. 그러나, 폴리카보네이트의 다른 공지된 제조 방법이 적합하다. 특히 바람직한 폴리카보네이트는 비스페놀-A [2,2-비스(4-하이드록시페닐)페닐]프로판]와 포스겐을 반응시켜 제조한 방향족 폴리카보네이트이다.

엔지니어링 열가소성 중합체는 조성물로부터 제조되는 최종 생성물에서 바람직한 특성에 따라, 연속상 또는 분산상으로서 존재할 수 있다. 엔지니어링 열가소성 중합체가 연속상인 경우에, 조성물의 특성은 엔지니어링 열가소성 중합체의 것과 아주 유사하다. 올레핀 중합체 물질이 연속상인 경우에, 조성물의 특성은 올레핀 중합체 물질의 것과 아주 유사하다.

조성물은 또한 임의의 제3 성분인, 비산화 프로필렌 중합체 물질을 함유할 수 있다. 적절한 비산화 올레핀 중합체 물질에는 산화 올레핀 중합체 물질을 위한 출발 물질로서 적합한 것으로 이미 제시한 폴리올레핀 물질이 포함된다. 바람직하게는, 비산화 폴리올레핀 및 산화 올레핀 중합체 물질을 위한 출발 물질은 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체이다.

조성물은 비산화 올레핀 중합체, 엔지니어링 열가소성 중합체 및 상용화제로서의 산화 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머로 이루어진 세 성분을 가질 수 있다. 조성물은 또한 두 성분인, 산화 프로필렌 중합체 물질 또는 이의 이오노머 및 엔지니어링 열가소성 중합체로 이루어질 수 있다. 이 성분 또는 세 성분 조성물중 어떤 것이 선택되느냐는 최종 생성물에서 바람직한 특성에 따라 좌우된다.

임의로, 조성물은 또한 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 약 40%, 바람직하게는 약 5 내지 약 30%의 하나 이상의 고무 성분을 함유할 수 있다. 고무 성분은 (i) 올레핀 공중합체 고무, (ii) 모노알케닐 방향족 탄화수소-콘주게이트된 디엔 블록 공중합체 및 (iii) 코어-셸 고무로 이루어진 그룹중 하나 이상으로부터 선택된다. 이들 고무 성분은 산 또는 무수물 작용기를 가지거나, 이들 작용기가 존재하지 않을 수 있다. 바람직한 고무 성분은 단독으로 또는 혼합된, (i) 또는 (ii)이다.

적절한 올레핀 공중합체 고무에는, 예를 들면, 포화 올레핀 공중합체 고무(예: 에틸렌/프로필렌 단량체 고무(EPM), 에틸렌/옥텐-1 및 에틸렌-부텐-1 고무) 및 불포화 올레핀 공중합체 고무(예: 에틸렌/프로필렌/디엔 단량체 고무(EPDM))가 포함된다. 바람직한 올레핀 공중합체 고무는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐-1 및 에틸렌/옥텐-1 공중합체이다.

모노알케닐 방향족 탄화수소-콘주게이트된 디엔 블록 공중합체는 A-B (또는 디블록) 구조, 선형 A-B-A (또는 트리블록) 구조, 라디칼 (A-B)_n 형태(여기서, n은 3 내지 20%이다) 또는 이들 구조 형태의 조합인 열가소성 탄성 중합체일 수 있으며, 이때 A 블록은 각각 모노알케닐 방향족 탄화수소 중합체 블록이고, B 블록은 각각 불포화 고무 블록이다. 다양한 등급의 이러한 형태의 공중합체가 시판중이다. 등급은 구조, 블록의 중간 및 말단의 분자량, 및 모노알케닐 방향족 탄화수소 대 고무 비에 따라 상이하다. 블록 공중합체를 또한 수소화시킬 수 있다. 통상의 모노알케닐 방향족 탄화수소 단량체는 스티렌, 환-치환된 1-4 탄소 선형 또는 측쇄형의 알킬 스티렌 및 비닐톨루엔이다. 스티렌이 바람직하다. 적절한 콘주게이트된 디엔에는, 예를 들면, 부타디엔 및 이소프렌이 포함된다. 바람직한 블록 공중합체는 수소화 스티렌/에틸렌-부텐-1/스티렌 트리블록 공중합체이다.

블록 공중합체의 중량 평균분자량(Mw)은 일반적으로 약 45,000 내지 약 260,000g/mole의 범위이고, 이들이 충격 강도와 강성도의 최상의 밸런스를 갖는 조성물을 생성하는 지를 기준으로 하여, 약 50,000 내지 약 125,000g/mole의 범위인 평균 분자량이 바람직하다. 또한, 불포화 및 포화 고무 블록을 갖는 블록 공중합체가 사용될 수 있지만, 포화 고무 블록을 갖는 공중합체가 또한 이들을 함유하는 조성물의 충격/강성도 밸런스 면에서 바람직하다. 블록 공중합체중 모노알케닐 방향족 탄화수소 대 콘주게이트된 디엔 고무를 중량비는 약 5/95 내지 약 50/50, 바람직하게는 약 10/90 내지 약 40/60의 범위이다.

코어-셸 고무 성분은 혼화성 셸, 통상 유리질 중합체 또는 공중합체로 둘러싸인 가교결합된 고무 상의 작은 입자를 포함한다. 코어는 통상 디엔 고무(예: 부타디엔 또는 이소프렌 고무) 또는 폴리알킬레이트이다. 셸은 통상 스티렌, 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴로니트릴로부터 선택된 둘 이상의 단량체의 중합체이다. 특히 바람직한 코어-셸 고무는 폴리알킬레이트 코어를 갖는다.

충격 개질제로서 유용한 적합한 고무에는, 예를 들면, Engage 8150 에틸렌/옥텐-1 공중합체(제조원: DuPont-Dow Elastomers); EPM 306P 에틸렌/프로필렌 공중합체(제조원: Polysar Rubber Division of Miles, Incorporated) 및 Kraton RP6912 스티렌/에틸렌-프로필렌/스티렌 트리블록 공중합체 고무와, Kraton FG1901X 말레산 무수물로 개질된 스티렌/에틸렌-부텐-1/스티렌 트리블록 공중합체 고무(제조원: Shell Chemical Company)가 포함된다.

안료, 슬립 제, 왁스, 오일, 차단 방지제 및 산화 방지제와 같은 다른 부가제가 또한 조성물에 존재할 수 있다.

올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성 혼합물의 한 제조 방법은 (1) 카복실산 그룹 또는 이의 유도체를 함유하는 산화 올레핀 중합체 물질을 제조하고, (2) 단계 (1)로부터 제조된 산화 올레핀 중합체 물질(a), 엔지니어링 열가소성 중합체(b), 임의로, 무기 염기(c) 및 임의로, 비산화 올레핀 중합체 물질(d)의 혼합물을 압출시키고, (3) 엔지니어링 열가소성 중합체, 산화 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머 및 임의로, 비산화 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 회수하는 단계를 포함한다.

단계 (2)에서, 임의의 무기 염기는 산화 올레핀 중합체 물질이 바람직한 경우에만 가한다. 임의의 비산화 올레핀 중합체 물질은 세 성분 조성물이 바람직한 경우에 가한다. 이러한 공정 양태에서, 이오노머가 형성될 수 있으며, 조성물의 다른 성분은 한 단계에서 모두 가할 수 있다.

다른 양태로, 올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성 혼합물은 (1) 카복실산 그룹 또는 이의 유도체를 함유하는 산화 올레핀 중합체 물질을 제조하고, (2) 임의로, 단계 (1)로부터 제조된 산화 올레핀 중합체 물질 및 무기 염기를 압출시켜 산화 올레핀 중합체 물질의 이오노머를 형성하고, (3) 산화 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머, 엔지니어링 열가소성 중합체 및 임의로, 비산화 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 압출시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조한다.

임의의 단계 (2)는 산화 올레핀 중합체 물질이 바람직한 경우에만 공정에 포함된다. 존재하는 카복실산 그룹을 중화시키지 않고 산화 올레핀 중합체 물질을 사용하고자 하는 경우에는, 단계 (2)는 생략할 수 있다. 단계 (3)에서, 임의의 비산화 올레핀 중합체 물질은 이 성분 조성물이 바람직한 경우에 생략할 수 있다. 이오노머를 별도로 형성한 다음, 단지 소량의 산화 올레핀 중합체 물질만이 사용되는 경우에, 한 번에 모든 성분을 가하는 것과 반대로, 다른 성분에 가한다. 이는 산화 올레핀 중합체 물질상에서 염기와 카복실산 그룹 사이의 반응이 효율적으로 일어나도록 보장하는 것이다.

하기 실시예에 사용되는 시험 방법은 다음을 포함한다:

노치 아이조드 충격, 방법 A, 2ft-lb(2.7J) 진자를 사용함 ASTM D-256

인장 강도, 시험 속도 2"/min(50.8mm/min) ASTM D-638-89

신도 ASTM D-638-89

굴곡 강도, 시험 속도 0.05"/min(1.27mm/min) ASTM D-790-92

굴곡 모듈러스 ASTM D-790-92

MFR, 230°C에서, 3.8kg 또는 2.16kg ASTM D-1238

HDT, 66psi(455kPa) 및 264psi(1820kPa)에서,

1/8"(3.175mm) 두께의 플렉스 바아 사용함 ASTM D-648

록웰(Rockwell) R 경도 ASTM D-785

이소택틱 지수는 25°C에서 크실렌중 불용성 물질의 백분율로서 정의된다. 실온에서 크실렌에 가용성인 올레핀 중합체의 중량%는 교반기가 장착된 용기에 실온에서 중합체 2.5g을 크실렌 250ml에 용해시키고, 이를 20분 동안 교반하면서 135°C로 가열하여 측정한다. 용액을 계속 교반하면서 25°C로 냉각시킨 다음, 30분 동안 교반없이 방치시켜 고체가 침강될 수 있도록 한다. 고체는 필터 পে이퍼로 여과하고, 나머지 용액은 이를 질소 스트림으로 처리하여 증발시킨 다음, 고체 잔사

는 일정한 중량에 도달될 때 까지 80℃에서 진공 건조시킨다. 실온에서 크실렌에 불용성인 중합체의 중량%가 중합체의 이소택틱 지수이다. 이 방법으로 취득된 값은 실질적으로 n-헵탄을 비등시키면서 추출을 통해 측정된 이소택틱 지수와 상응하며, 정의에 의해 중합체의 이소택틱 지수를 구성한다.

고유 점도는 135℃에서 데카하이드로나프탈렌에서 측정한다.

사출 성형된 인장 바아는 주사 전자 현미경(SEM)을 위해 사용된다. 샘플을 액체 질소에 파쇄시키고, 주사 전자 현미경 Phillips 515를 사용하여 관찰한다. 유동 방향에 수직인 인장 바아의 중심 및 스킨 근처 부위를 포함하는 몇몇 영역을 조직 사진찍는다.

본 명세서에서, 모든 부 및 %는 달리 제시되지 않는 한, 중량 기준이다.

실시예

실시예 1

본 실시예는 비산화 폴리프로필렌, 폴리카보네이트 및, 상용화제로서의 산화 폴리프로필렌 또는 산화 폴리프로필렌의 이오노머와의 혼합물의 기계적 특성을 나타낸다. 폴리카보네이트는 분산상이다.

산화 폴리프로필렌(OPP) #1을 제조하기 위한 출발 물질은 230℃/2.16kg에서 용융 유량(MFR)이 0.4g/10min이고, 크실렌 불용성 물질은 95.4%인 프로필렌의 결정성 단독중합체(PP #1)(제조원: Basell USA Inc.)이다. OPP #1은 프로필렌 단독중합체를 0.5Mrad의 조사량으로 전자 비임에 의해 조사하고, 140℃에서 60분 동안 3mol%의 산소로 처리한 다음, 산소의 부재하에 동일한 온도에서 60분 동안 유지하고, 냉각시켜 제조한다. 이러한 산화 폴리프로필렌은 카복실산 작용기를 함유한다. 이오노머를 제조하기 전의 MFR은 230℃/2.16kg에서 2500dg/min이다.

OPP #2를 제조하기 위한 출발 물질은 230℃/2.16kg에서 MFR이 9g/10min이고, 크실렌 불용성 물질은 96.5%인 결정성 프로필렌 단독중합체(PP #2)(제조원: Basell USA Inc.)이다. OPP #2는 프로필렌 단독중합체를 0.5Mrad의 조사량으로 전자 비임에 의해 조사하고, 140℃에서 60분 동안 1.45mol%의 산소로 처리한 다음, 산소의 부재하에 다시 60분 동안 140℃에서 유지하고, 냉각시켜 제조한다. 이러한 산화 폴리프로필렌은 카복실산 작용기를 함유한다. 이오노머를 제조하기 전의 MFR은 230℃/2.16kg에서 325dg/min이다.

이오노머는 염기로서 산화아연을 사용(중합체 조성물 100부당 1부)하여, 3VM 스크류가 있는 공회전식 인터메싱 Leistritz LSM 34gL 쌍스크류 압출기(8개 영역 + 다이, L/D ~30)에서 반응성 압출시켜 MFR이 2500dg/min인 산화 폴리프로필렌(OPP #1)으로부터 제조한다. 압출 조건은 250rpm 및 진공하에 25lb/hr(11.35kg/hr)의 배출물을 가짐으로써 부산물을 제거한다. 산화 PP 및 이의 이오노머는 건조에 대한 필요성없이 사용한다.

혼합물에 사용되는 폴리카보네이트(PC)는 Calibre 302-22 폴리카보네이트(MFR = 23)(제조원: Dow Chemical Company)이다. 혼합 전에 2 내지 3시간 동안 80℃의 테시컨트 건조 오븐에서 건조시킨다.

비산화 PP는 Mw/Mn이 4.9이고, MFR < 1인 광범위한 분자량 분포의 프로필렌 단독중합체(BMWD PP)(제조원: Basell USA Inc.)이다.

모든 물질은 동시에 무수 혼합하고, 백은 Irganox B225 산화 방지제 및 칼슘 스테아레이트와 혼합한다. Irganox B225 산화 방지제는 Irganox 1010 산화 방지제 및 Irgafos 168 트리스(2,4-디-3급 부틸페닐) 포스파이트 산화 방지제의 1:1 혼합물이다(제조원: Ciba Specialty Chemicals Corporation). 각 샘플의 조성이 표 1에 제시되어 있다. 안정화제를 위해 제시된 양은 중합체 조성물 100부당 부로 나타낸다.

혼합은 앞서 기술한 Leistritz 쌍스크류 압출기로 수행한다. 압출 온도는 모든 영역에서 240℃이다. 실제의 용융 온도는 대략 245 내지 250℃이며, 배출률은 25lb/hr(11.35kg/hr)이고, 속도는 300rpm이다. 모든 물질은 70℃의 금형 온도에서 5oz 배튼펠드(Battenfeld) 사출 성형기에서 성형한다.

인장 바아는 50%의 상대 습도 및 23℃에서 대략 48시간 동안 조절한다. 모든 특성은 실온에서 측정한다. 측정 결과는 표 1에 제시되어 있다. 표 1에서, NY는 수율이 없음이다.

표 1.

조성물, 중량%	비교 샘플 1	샘플 1	샘플 2	샘플 3
OPP#1, ZnO 이오노머, MFR=2500			20	
OPP#1, MFR=2500		20		
OPP#2, MFR=325				20
BMWD PP	70	50	50	50
폴리카보네이트, MFR=23	30	30	30	30
Irganox B-225 황산화제(pph)	0.2	0.2	0.2	0.2
칼슘 스테아레이트(pph)	0.1	0.1	0.1	0.1
노치 아이조드 충격(ft.lb/in)/(J/m)	0.6/32.0	0.2/10.7	0.2/10.7	0.4/21.4
항복시, 인장 강도(psi)/(MPa)	5948/41.01	4702/32.42	5769/39.78	5592/38.56
파단시, 인장 강도(psi)/(MPa)	5358/36.94	4702/32.42	5782/39.87	5120/35.30
항복시, 신도(%)	5	NY	4	5
파단 신도(%)	12	3	4	12
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서 굴곡 강도(psi)/(MPa)	9050/62.40	8715/60.09	9448/65.14	9097/62.72
1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스(Kpsi)/(MPa)	277/1910	277/1910	278/1917	276/1903
230℃, 3.8kg에서 MFR(dg/min)	9.5	59	78	40
1/8", 264psi(1820kPa)에서 HDT(℃)	95	85	93	92
1/8", 66psi(455kPa)에서 HDT(℃)	133	125	122	131
록웰 R 경도	96	99	101	98

표 1의 샘플 3은 MFR이 4배 증가된 대조용 PP/PC 혼합물(비교 실시예 1)에 견줄만한 특성을 나타내는 반면에, 샘플 1도 또한 상당한 MFR 증가(거의 6배)를 가지면서, 특성에 있어서 감소를 나타낸다. 샘플 1과 샘플 2(이오노머)의 비교로부터 심지어 높은 MFR의 이오노머에서도 특성에 있어서 상당한 증가를 나타냄을 알 수 있다. 이는 이오노머가 산화 PP보다 양호한 상용화제임을 나타내는 것이다.

표 1의 예의 물리적 특성이 대조용 비혼화성 혼합물(비교 실시예 1)과 비교하여 다소 상이하지만, 형태에 있어서는 상당한 변화가 있다. 상용화제로서 산화 PP를 부가하지 않으면, 혼합물은 PC 분산상의 불량한 분산액을 나타낸다. PC 도메인의 불규칙한 크기 및 형태와 불완전한 파괴가 전체적으로 관찰된다. 혼합물에 산화 PP의 부가는 보다 양호한 혼화성을 유발한다. 경우에 따라 완전히 않게 파괴된 소수의 도메인이 있는, 보다 규칙적이고, 보다 작고 구형인 형태의 PC가 관찰된다. 2500MFR로 산화 PP로부터 제조된 Zn⁺⁺ 이오노머 샘플이 가장 우수한 형태를 나타낸다. PC 도메인은 작고, 샘플을 통해 구형이다. 또한, 더 많은 계면 접촉을 나타내는, 연속상으로부터 PC는 분해가 덜된다.

실시예 2

본 실시예는 상용화제를 함유하지 않는 대조용 혼합물과 비교한, PP/산화 PP/나일론-6 폴리아미드의 혼합물의 기계적 특성을 나타낸 것이다.

OPP #1, OPP #2 및 OPP #1의 ZnO 이오노머는 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조한다. OPP #1의 Na₂CO₃ 이오노머는 ZnO 이오노머와 동일한 방법으로 제조하되, 단 중합체 조성물 100부당 Na₂CO₃ 1부를 ZnO 대신에 염기로서 사용한다.

BMWD PP는 실시예 1에서와 동일하다. PP #3은 MFR이 400g/10min이고, 크실렌 불용성 물질은 97.5%인 결정성 프로필렌 단독중합체(제조원: Basell USA Inc.)이다.

폴리아미드는 Capron 8202NL 폴리아미드(나일론-6)로, 이는 포름산 점도가 50이고, 230℃/2.16kg에서 MFR이 66g/10min이며, NH₂-말단 그룹은 62meq/g이고, COO-말단 그룹은 62meq/g이며, 허니웰(Honeywell)에서 시판중이다. 폴리아미드는 혼합 전에 2 내지 3시간 동안 80℃의 테시컨트 건조 오븐에서 건조시킨다.

물질들을 혼합하고 화합하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 측정을 위해 인장 바아를 제조한다. 측정 결과는 표 2에 제시되어 있다.

표 2.

조성물, 중량%	비교 샘플 1	샘플 1	샘플 2	샘플 3	비교 샘플 2
OPP#1, Na ₂ CO ₃ 이오노머, MFR=2500				10	
OPP#1, ZnO 이오노머, MFR=2500			10		
OPP#2, MFR=325		20			
PP#3, MFR=400					20
BMWD PP	75	55	65	65	55
폴리아미드	25	25	25	25	25
Irganox B-225 항산화제 (pph)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
칼슘 스테아레이트 (pph)	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1
노치 아이조드 충격 (ft. lb/in)/(J/m)	1.5/80.1	0.3/16.0	0.4/21.4	0.3/16.0	0.4/21.4
항복시, 인장 강도 (psi)/(MPa)	4573/31.53	5781/39.86	5803/40.01	6089/41.98	5205/35.89
파단시, 인장 강도 (psi)/(MPa)	4454/30.70	5071/34.96	5518/38.05	5772/39.80	4952/34.14
항복시, 신도 w/신장계 (%)	4	4	4	4	4
파단 신도 w/신장계 (%)	5	8	6	7	8
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서 굴곡 강도 (psi)/(MPa)	7675/52.92	9046/62.37	9253/63.80	9450/65.16	7679/52.95
1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스 (Kpsi)/(MPa)	259/1786	274/1889	279/1924	286/1972	242/1669
230°C, 3.8kg에서 MFR(dg/min)	16	34	33	26	28

MFR이 2500인 산화 PP의 이오노머를 함유하는 샘플 2 및 3은 비교 실시예 1 및 2에 비하여 상당한 기계적 특성의 개선을 나타낸다. 이들은 또한 상용화제로서 산화 PP(샘플 1)에 비하여 보다 더 양호하다.

샘플의 특징은 혼화성 뿐만 아니라, 기계적 특성의 개선을 설명한다. 비혼화성 PP/나일론 혼합물은 크고 불규칙한 크기 및 형태의 나일론 도메인을 나타낸다. 상용화제로서 OPP #1을 사용하는 혼합물 및 특히, OPP #1의 Na⁺ 이오노머를 사용하는 혼합물이 미세하고 구형이며 균일한 나일론 상의 분산액을 나타낸다.

실시예 3

본 실시예는 나일론-6 폴리아미드와의 2 성분 혼합물중 산화 PP 또는 이의 이오노머의 사용을 나타내며, 이때 폴리아미드는 분산상이고, OPP 또는 이의 이오노머는 연속상이다.

나일론-6 폴리아미드는 실시예 2에서와 동일하다. OPP #4의 출발 물질은 MFR이 0.4g/10min이고, 크실렌 불용성 물질은 95.4%인 결정성 단독중합체(PP #4)(제조원: Basell USA Inc.)이다. 산화 PP #4는 실시예 1에서 OPP #1과 동일한 방법으로 제조하되, 단 0.8용적%의 산소가 사용된다. 이의 Na⁺ 이오노머는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조하되, 단 중합체 조성물 100부당 Na₂CO₃ 1부를 ZnO 대신에 염기로서 사용한다. 비산화 프로필렌 단독중합체가 앞서 기술한 PP #4이다.

물질들을 혼합하고 화합한 다음, 실시예 1에 기술된 시험을 위해 인장 바아를 제조한다. 측정 결과는 표 3에 제시되어 있다.

표 3.

조성물(중량%)	샘플 1	샘플 2	비교 샘플 1
폴리아미드, MFI=34.2(3.8kg, 230°C)	40	40	40
OPP#4, MFG=2.5	60		
OPP#4, Na ⁺ 이오노머		60	

PP#4, MFR=4			60
Irganox B-255 황산화제(pph)	0.2	0.2	0.2
칼슘 스테아레이트(pph)	0.1	0.1	0.1
23°C에서, 노치 아이조드 충격(ft.lb/in)/(J/m)	1.2/64.1	1.7/90.7	1.5/80.1
항복시, 2"/min(50.8mm/min)에서의 인장 강도(psi)/(MPa)	5827/40.18	5997/41.35	4804/33/12
파단시, 단일 출구에서의 인장 강도(psi)/(MPa)	5459/37.64	5451/37.58	4599/31.71
항복시 신도(%)	5	5	4
파단 신도(%)	10	13	5
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서의 굴곡 강도(psi)/(MPa)	7688/53.01	7931/54.68	6672/46.00
0.05"/min, 1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스(Kpsi)/(MPa)	204/1407	210/1448	197/1358
230°C, 3.8kg에서 MFR(g/10min)	58	48	64

샘플 1 및 2는 나일론-6 폴리아미드 및 비산화 프로필렌 단독중합체의 비산화성 대조용 혼합물보다 양호한 기계적 특성을 갖는다 산화 PP의 이오노머를 함유하는 혼합물은 산화 PP를 함유하는 혼합물보다 양호한 특성을 나타낸다. 산화 PP 또는 이의 이오노머를 함유하는 혼합물은 이들 중합체중 어떤 것도 없는 대조용 혼합물보다 강성도 및 강도가 더 양호하다.

실시에 4

본 실시예는 나일론-6 폴리아미드 및 산화 이중상 프로필렌 중합체의 혼합물 과 나일론-6 폴리아미드 및 비산화 이중상 물질의 혼합물의 물리적 특성을 비교한다.

나일론-6 폴리아미드는 실시예 2에 사용된 것과 동일하며, 3.8kg 및 230°C에서 MFI가 34.2이다. 이중상 프로필렌 중합체 물질은 (a) 에틸렌 함량이 3.3%이고 크실렌 불용성 분획으로서 정의되는 이소택틱 지수가 94인 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 33%, (b) ~83%의 에틸렌을 함유하는 반결정성 에틸렌-프로필렌 공중합체 분획 8.3% 및 (c) ~22%의 에틸렌을 함유하는 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체 분획 58.7%(제조원: Basell USA Inc.)로 이루어진다. 산화 프로필렌 중합체는 루피콜 PMS(무향의 광물성 주정으로 50% 3급 부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트)(제조원: ELF Atochem) 1pph 및 1 mole% 산소의 존재하에 120°C에서 1시간 동안 물질을 가열하여 제조한다. 그 다음에, 중합체는 120°C에서 산소의 부재하에 1시간 동안 가열하여 모든 반응하지 않은 라디칼을 급냉시킨다.

물질들을 혼합하고 화합한 다음, 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험을 위해 인장 바야를 제조한다. 측정 결과는 표 4에 제시되어 있다. 표 4에서, PB는 부분 파괴를 나타내고, NB는 파괴가 없음을 나타낸다.

표 4.

조성물(중량%)	비교 샘플 1	샘플 1
폴리아미드, MFI=34.2(3.8kg, 230°C)	40	40
프로필렌 이중상 물질, MFR=13(3.8kg, 230°C)	60	
3.8kg, 230°C에서 OPP#5, MFR=13	-	60
23°C에서, 노치 아이조드 충격(ft.lb/in)/(J/m)	2.7/144	NB
파괴 형태	PB	NB
항복시, 2"/min(50.8mm/min)에서의 인장 강도(psi)/(MPa)	2250/15.51	3092/21.32
항복시 신도(%)	10	21
파단 신도(%)	13	69
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서의 굴곡 강도(psi)/(MPa)	2288/15.78	2957/20.39
0.05"/min, 1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스(Kpsi)/(MPa)	55/379.2	74/510.2
230°C, 3.8kg에서의 MFR	25	32

산화 이중상 프로필렌 중합체 물질 및 나일론-6 폴리아미드를 함유하는 샘플 1은 비산화 이중상 물질을 함유하는 비교 샘플에 비하여, 우수한 충격성 및 양호한 강도와 강성도를 갖는다. 이는 산화 이중상 물질중 산, 에스테르 및 락톤 작용기가 폴리프로필렌 및 폴리아미드 상에 대해 혼화성을 제공함을 확실히 알 수 있다.

실시에 5

본 실시예는 산화 폴리에틸렌의 이오노머의 제조 방법을 기술하고 있다.

190℃ 및 2.16kg에서 MFR이 2.1g/10min인 에틸렌 중합체를 1.0Mrad로 조사한다. 조사된 중합체는 주위 온도에서 60분 동안 5.0용적%의 산소로 처리한다. 중합체는 110℃에서 60분 동안 5% 산소로 다시 처리한다. 그 다음에, 산소를 제거한다. 중합체는 산소의 부재하에 60분 동안 110℃로 가열하고, 냉각시킨 다음, 수거한다. 190℃ 및 2.16kg에서 MFR은 7.9g/10min이다.

산화 폴리에틸렌(100pph), Na₂CO₃(1pph), B225 산화 방지제(0.2pph) 및 칼슘 스테아레이트(0.1pph)를 무수 혼합하고, 다음의 조건하에 실시예 1에 기술된 Leistritz 쌍스크류 압출기에서 압출시킨다: 모든 영역에서 300°F, 3 VM 스크류, 25lb/hr(11.35kg/hr) 및 200rpm. 그 다음에, 샘플은 80℃의 오븐에서 2시간 동안 건조시키고, 냉각시킨 다음, 수거한다.

실시예 6

본 실시예는 산화 폴리부텐-1의 이오노머의 제조 방법을 기술하고 있다.

230℃ 및 2.16kg에서 MFR이 11g/10min인 부텐-1 단독중합체를 1.0Mrad로 조사한다. 조사된 중합체는 주위 온도에서 60분 동안 5.0용적%의 산소로 처리한다. 중합체는 95℃에서 180분 동안 5용적%의 산소로 다시 처리한다. 산소를 제거한다. 중합체는 산소의 부재하에 180분 동안 95℃로 가열하고, 냉각시킨 다음, 수거한다. 230℃ 및 2.16kg에서 MFR은 22.9g/10min이다.

산화 폴리부텐-1(100pph), Na₂CO₃(1pph), B225 산화 방지제(0.2pph) 및 칼슘 스테아레이트(0.1pph)를 무수 혼합하고, 실시예 5에서와 동일한 조건하에 실시예 1에 기술된 Leistritz 쌍스크류 압출기에서 압출시킨다. 그 다음에, 샘플은 80℃의 오븐에서 2시간 동안 건조시키고, 냉각시킨 다음, 수거한다.

실시예 7

본 실시예는 나일론-6 폴리아미드와의 혼합물중 산화 프로필렌 단독중합체 또는 이의 Na⁺ 또는 K⁺ 이오노머의 사용을 기술하는 것으로, 이때 폴리아미드는 연속상이다.

나일론-6 폴리아미드는 실시예 2에서와 동일하다. OPP #3을 제조하기 위한 출발 물질은 실시예 2에 기술되어 있다(PP #3). OPP #3은 MFR이 0.7g/10min이고, 이소택틱 지수는 95.6인 프로필렌 단독중합체(제조원: Basell USA Inc.)를 질소 블랭킷하에 0.5Mrad의 속도로 조사하여 제조한다. 그 다음에, 조사된 중합체는 55℃에서 5분 동안 2.5용적%의 산소로 처리한 다음, 다시 60분 동안 140℃에서 2.5용적%의 산소로 처리한다. 이어서, 산소를 제거한다. 그 다음에, 중합체는 질소 블랭킷하에 60분 동안 140℃로 가열하고, 냉각시킨 다음, 수거한다. 이 산화 폴리프로필렌은 카복실산 작용성을 갖는다. 이오노머의 제조전 MFR은 1300g/10min이고, 피옥사이드 농도는 28mmol/중합체kg이다.

이오노머는 실시예 1에 기술된 바와 같이 OPP #3으로부터 제조하되, 단 중합체 조성물 100부당 0.25부의 Na₂CO₃ 및 0.25부의 K₂CO₃를 각각 샘플 2 및 3에 대한 염기로서 사용한다.

물질들을 혼합하고 화합한 다음, 실시예 1에 기술된 바와 같이 시험을 위해 인장 바아를 제조한다. 측정 결과는 표 5에 제시되어 있다.

표 5.

조성물(중량%)	비교 샘플 1	샘플 1	샘플 2(Na 이오노머)	샘플 3(K 이오노머)
폴리아미드, MFI=34.2(3.8kg, 230℃), (g/10min)	75	75	75	75
PP#3, MFR=400(g)/10min	25	-	-	-
OPP#3, MFR=1300(g/10min)	-	25	25	25
B225 황산화제 (pph)	0.2	0.2	0.2	0.2
칼슘 스테아레이트(pph)	0.1	0.1	0.1	0.1

염기(pph)			Na ₂ CO ₃ 0.25	K ₂ CO ₃ 0.25
항복시, 2"/min(50.8mm/min)에서의 인장 강도 (psi)/(MPa)	6117/42.18	6688/46.11	6880/47.44	6620/45.64
파단시, 인장 강도 (psi)/(MPa)	5788/39.91	6688/46.11	6880/47.44	6606/45.55
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서의 굴곡 강도 (psi)/(MPa)	8356/57.61	10090/69.57	9753/67.25	10090/69.57
0.05"/min, 1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스(Kpsi)/(MPa)	283/1951	295/2034	273/1882	294/2027
230°C, 3.8kg에서의 MFR(g/10min)	49	61	62	54
외관	갈라짐	흐림	광택	광택

산화 프로필렌 중합체 물질 또는 이의 이오노머를 함유하는 샘플 1 내지 3은 비산화 프로필렌 중합체 물질을 함유하는 비교 실시예에 비하여 보다 양호한 강도 및 강성도를 갖는다.

비교 샘플 1, 샘플 1 및 샘플 2의 형태는 각각 도 1, 2 및 3에서 볼 수 있다. 도 1은 폴리프로필렌이 분산상인, 비혼화성 혼합물의 형태를 나타낸 것이다. 불량한 분산액을 나타내는 큰 비구형 도메인이 보여진다. 도 2에서, 산화 폴리프로필렌은 비산화 폴리프로필렌을 대체한다. 보다 혼화성인 혼합물이 수득되며, 분산된 도메인은 구형이 된다. 유사하게, 산화 폴리프로필렌의 나트륨 이오노머를 사용하는 경우에, 잘 분산되고 혼화성인 혼합물이 수득된다(도 3).

실시예 8

본 실시예는 상용화제를 함유하지 않는 대조용 혼합물과 비교한, PP/산화 PP/폴리에스테르의 혼합물의 기계적 특성을 나타낸 것이다. 산화 PP 또는 이의 이오노머는 분산상이다.

OPP #3을 제조하기 위한 출발 물질은 실시예 2에 기술된 결정성 프로필렌 단독중합체(PP #3)이다. OPP #3은 실시예 7에 기술된 바와 같이 제조한다.

폴리에스테르는 Valox 325 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)(제조원:gE Polymer Land)이다.

이오노머는 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조하되, 단 Na₂CO₃ 및 K₂CO₃를 산화아연 대신에 염기로서 사용한다.

물질들을 혼합하고 화합한 다음, 실시예 1에 기술된 바와 같이 측정을 위해 인장 바아를 제조한다. 측정 결과는 표 6에 제시되어 있다.

표 6.

조성물(중량%)	비교 샘플 1	샘플 1	샘플 2	샘플 3
PBT	90	90	90	90
PP#3, MFR=400g/10min	10	-	-	-
OPP#3, MFR=1300g/10min	-	10	10	10
Na ₂ CO ₃ (pph)	-	-	0.1	-
K ₂ CO ₃ (pph)	-	-	-	0.1
B225 황산화제 (pph)	0.2	0.2	0.2	0.2
칼슘 스테아레이트 (pph)	0.1	0.1	0.1	0.1
항복시, 2"/min(50.8mm/min)에서의 인장 강도 (psi)/(MPa)	7239/49.91	7196/49.62	7191/49.58	7220/49.78
파단시, 인장 강도 (psi)/(MPa)	6090/41.99	6026/41.55	6440/44.40	6331/43.65
항복시, 0.05"/min(1.27mm/min)에서의 굴곡 강도 (psi)/(MPa)	11850/81.71	11700/80.67	11720/80.81	11770/81.15
0.05"/min, 1% 시칸트에서의 굴곡 모듈러스(Kpsi)/(MPa)	363/2503	352/2427	315/2172	350/2413
230°C, 3.8kg에서의 MFR(g/10min)	20	17	21	25

샘플 1 내지 3의 물리적 특성은 대조용 혼합물(비교 실시예 1)에 비하여 다소 상이하지만, 형태에 있어서는 상당한 변화가 있다. 상용화제로서 OPP #3을 가하지 않는 경우에, 혼합물은 PBT 기질중 비산화 PP의 불량하고 불균일한 분산액을 나타낸다(도 4). 10 μ 보다 큰 불규칙한 형태의 도메인이 보여진다. 비산화 PP를 OPP #3(도 5) 또는 이의 나트륨 이오노머로(도 6) 대체하는 경우에, 혼합물은 보다 혼화성이고, 보다 작은 도메인 크기가 수득된다.

본 명세서에 기술된 본 발명의 다른 특징, 잇점 및 양태는 전술한 기술을 읽어 본 후, 당해 분야의 통상의 숙련가가 용이하게 알 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 특정 양태는 상당히 상세히 기술되었지만, 기술되고 청구된 본 발명의 취지 및 범위를 벗어남이 없이 이들 양태의 변화 및 변형이 가능할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 카복실산 또는 이의 유도체 그룹을 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머, (B) 엔지니어링 열가소성 중합체 및, 임의로, (C) 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질을 포함하는 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이 프로필렌 중합체 물질, 에틸렌 중합체 물질 및 부텐-1 중합체 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이, (A) 이소택틱 지수(isotactic index)가 80 이상인 프로필렌의 결정성 단독중합체; (B) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 20중량%이며, 공중합체의 이소택틱 지수는 60 이상이다); (C) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀 함량은 20중량%이고, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 5중량%이며, 삼원공중합체의 이소택틱 지수는 85 이상이다); (D) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 결정성 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(a), 프로필렌, 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 25중량% 및 (3) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 중합체성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이고, 135 $^{\circ}$ C하에 데카하이드로나프탈렌에서의 측정시 고유 점도가 1.5 내지 4.0dl/g이다) 10 내지 80중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물[여기서, (2) 및 (3)의 전체량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90%이고, (2)/(3)의 중량비는 0.4 미만이며, 조성물은 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조하고, 굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다] 및 (E) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이다) 20 내지 60중량% 및 (3) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 40중량%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀의 굴곡 모듈러스는 150MPa 이상 1200MPa 미만이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이 프로필렌 단독중합체인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드 및 폴리에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드인 조성물.

청구항 7.

카복실산 또는 이의 유도체 그룹을 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하는 단계(A), 단계(A)에서 수득한 산화된 올레핀 중합체 물질(1), 엔지니어링 열가소성 중합체(2), 임의로, 무기 염기(3) 및 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질(4)의 혼합물을 압출시키는 단계(B) 및 엔지니어링 열가소성 중합체, 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머 및, 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 회수하는 단계(C)를 포함하는, 올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼합성 혼합물의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이 프로필렌 중합체 물질, 에틸렌 중합체 물질 및 부텐-1 중합체 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이, (A) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌의 결정성 단독중합체; (B) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 20중량%이며, 공중합체의 이소택틱 지수는 60 이상이다); (C) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀 함량은 20중량%이고, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 5중량%이며, 삼원공중합체의 이소택틱 지수는 85 이상이다); (D) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 결정성 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(a), 프로필렌, 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌 및 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 25중량% 및 (3) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 중합체성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이고, 135℃하에 데카하이드로나프탈렌에서의 측정시 고유 점도가 1.5 내지 4.0dl/g이다) 10 내지 80중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물[여기서, (2) 및 (3)의 전체량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90%이고, (2)/(3)의 중량비는 0.4 미만이며, 조성물은 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조하고, 굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다] 및 (E) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체,

또는 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이다) 20 내지 60중량% 및 (3) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 40중량%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀의 굴곡 모듈러스는 150MPa 이상 1200MPa 미만이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이 프로필렌 단독중합체인 방법.

청구항 11.

제7항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드 및 폴리에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드인 방법.

청구항 13.

카복실산 또는 이의 유도체 그룹을 함유하는 산화된 올레핀 중합체 물질을 제조하는 단계(A), 임의로, 단계(A)에서 수득한 산화된 올레핀 중합체 물질 및 무기 염기의 혼합물을 압출시켜 산화된 올레핀 중합체 물질의 이오노머를 형성하는 단계(B) 및 산화된 올레핀 중합체 물질 또는 이의 이오노머, 엔지니어링 열가소성 중합체 및, 임의로, 산화되지 않은 올레핀 중합체 물질의 혼합물을 압출시키는 단계(C)를 포함하는, 올레핀 중합체 물질 및 엔지니어링 열가소성 중합체의 혼화성 혼합물의 제조방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이 프로필렌 중합체 물질, 에틸렌 중합체 물질 및 부텐-1 중합체 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이, (A) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌의 결정성 단독중합체; (B) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 20중량%이며, 공중합체의 이소택틱 지수는 60 이상이다); (C) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀 함량은 20중량%이고, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 5중량%이며, 삼원공중합체의 이소택틱 지수는 85 이상이다); (D) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 결정성 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(a), 프로필렌, 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이

85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 25중량% 및 (3) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 중합체성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이고, 135℃하에 데카하이드로나프탈렌에서의 측정 시 고유 점도가 1.5 내지 4.0dl/g이다) 10 내지 80중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물[여기서, (2) 및 (3)의 전체량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90%이고, (2)/(3)의 중량비는 0.4 미만이며, 조성물은 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조하고, 굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다] 및 (E) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이다) 20 내지 60중량% 및 (3) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 40%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀의 굴곡 모듈러스는 150MPa 이상 1200MPa 미만이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이 프로필렌 단독중합체인 방법.

청구항 17.

제13항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드 및 폴리에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 엔지니어링 열가소성 중합체가 폴리아미드인 방법.

청구항 19.

올레핀 중합체 물질을 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 4%의 유기 과산화물 개시제로 처리하면서, 조절된 양의 산소를 가하여 올레핀 중합체 물질이 25℃ 이상 올레핀 중합체 물질의 연화점 미만의 온도에서, 0.004용적% 이상 15용적% 미만인 산소의 제1 양에 노출되도록 하는 단계(A), 단계(A)의 산화된 올레핀 중합체 물질을 0.004용적% 이상 15용적% 미만인 산소의 제2 조절된 양의 존재하에, 25℃ 이상 올레핀 중합체 물질의 연화점 미만의 제2 온도로 가열하는 단계(B) 및 불활성 대기 속에서, 80℃ 이상 중합체의 연화점 미만의 온도에서 산화된 올레핀 중합체 물질을 처리하여 활성 유리 라디칼을 급냉시키는 단계(C)를 포함하는, 산화된 올레핀 중합체 물질의 제조방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 올레핀 중합체 물질이 프로필렌 중합체 물질, 에틸렌 중합체 물질 및 부텐 중합체 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 21.

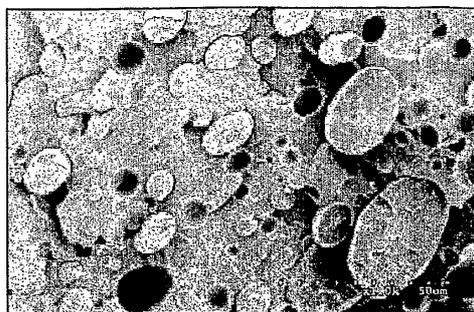
제20항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이, (A) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌의 결정성 단독중합체; (B) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 공중합체(단, 올레핀이 에틸렌인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 10중량%이고, 올레핀이 탄소수 4 내지 10의 알파-올레핀인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 20중량%이며, 공중합체의 이소택틱 지수는 60 이상이다); (C) 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 올레핀과 프로필렌의 결정성 랜덤 삼원공중합체(단, 최대 중합된 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀 함량은 20중량%이고, 에틸렌이 올레핀 중의 하나인 경우, 최대 중합된 에틸렌 함량은 5중량%이며, 삼원공중합체의 이소택틱 지수는 85 이상이다); (D) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 결정성 프로필렌 단독중합체, 또는 프로필렌 및 에틸렌(a), 프로필렌, 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85중량% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 25중량% 및 (3) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 탄성 중합체성 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이고, 135°C하에 데카하이드로나프탈렌에서의 측정 시 고유 점도가 1.5 내지 4.0dl/g이다) 10 내지 80중량%를 포함하는 올레핀 중합체 조성물[여기서, (2) 및 (3)의 전체량은 전체 올레핀 중합체 조성물을 기준으로 하여, 50 내지 90%이고, (2)/(3)의 중량비는 0.4 미만이며, 조성물은 둘 이상의 단계로 중합시켜 제조하고, 굴곡 모듈러스는 150MPa 미만이다] 및 (E) (1) 이소택틱 지수가 80 이상인 프로필렌 단독중합체, 또는 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 결정성 공중합체(이때, 공중합체는 중합된 프로필렌 함량이 85% 이상이고, 이소택틱 지수는 60 이상이다) 10 내지 60중량%; (2) 에틸렌 및 프로필렌(a), 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(b) 및 에틸렌 및 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀(c)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 단량체의 무정형 공중합체(이때, 공중합체는 임의로 0.5 내지 10중량%의 중합체성 디엔을 함유하고, 70중량% 미만의 중합체성 에틸렌을 함유하며, 주위 온도에서 크실렌에 가용성이다) 20 내지 60중량% 및 (3) 주위 온도에서 크실렌에 불용성인, 에틸렌과 프로필렌 또는 탄소수 4 내지 8의 알파-올레핀의 공중합체 3 내지 40%를 포함하는 열가소성 올레핀(이때, 열가소성 올레핀의 굴곡 모듈러스는 150MPa 이상 1200MPa 미만이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 22.

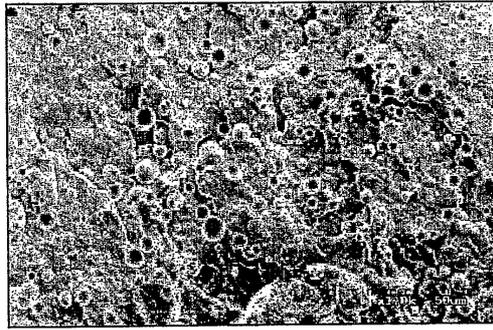
제21항에 있어서, 프로필렌 중합체 물질이 프로필렌 단독중합체인 방법.

도면

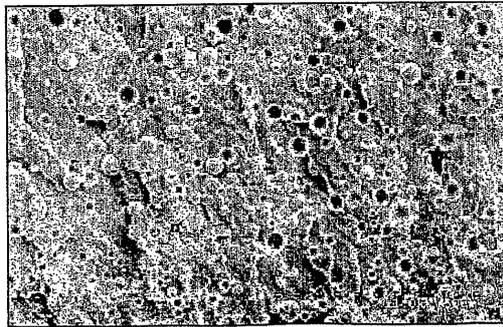
도면1



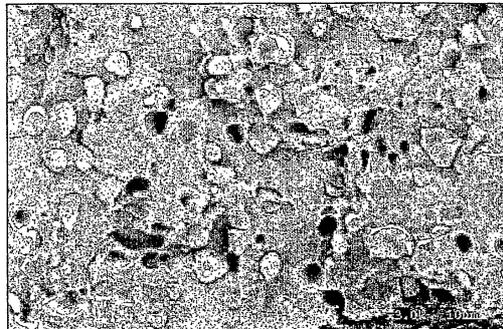
도면2



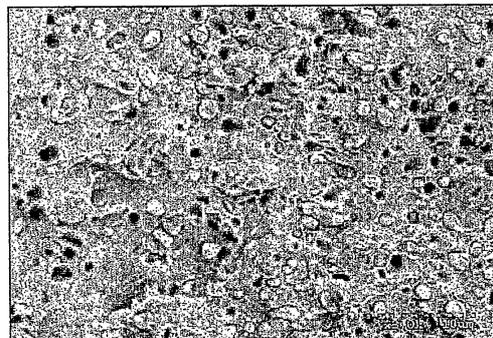
도면3



도면4



도면5



도면6

