(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월27일
(11) 등록번호 10-2257918
(24) 등록일자 2021년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) *C08F 8/06* (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
C08F 8/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7022892
(22) 출원일자(국제) 2018년01월03일
심사청구일자 2019년08월02일
(85) 번역문제출일자 2019년08월02일
(65) 공개번호 10-2019-0094484
(43) 공개일자 2019년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/012140
(87) 국제공개번호 WO 2018/147944
국제공개일자 2018년08월16일
(30) 우선권주장
62/455,707 2017년02월07일 미국(US)
17160477.0 2017년03월13일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150143895 A*
KR1020150023772 A
KR1020150028852 A
KR1020150030767 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
(72) 발명자
슈미트 사샤 피
미국 77008 텍사스주 휴스턴 웨스트 23번 스트리트 805 유닛 씨
펠러트 죠지 제이
미국 77008 텍사스주 휴스턴 알스톤 스트리트 1338
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 이상우

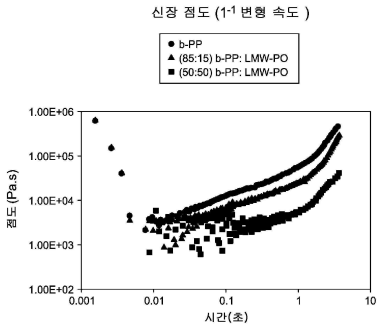
(54) 발명의 명칭 **개선된 가공성을 갖는 고 용융 강도 폴리프로필렌**

(57) 요 약

개선된 가공성을 갖지만 변형 경화를 유지하는 발포에 적합한 폴리프로필렌 조성물, 및 10 ~ 40 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 선형 폴리프로필렌을 유기 과산화물과 배합하여 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 분지형 폴리프로필렌을 수득하는 단계로서, 분지형 폴리프로필렌의 용융 강도가 선형 폴리프로필렌의 용

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



융 강도보다 더 큰 것인 단계; 및 0.1 ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량 및 적어도 5의 Mw/Mn을 갖는 분지형 폴리프로필렌을 적어도 50 g/10 min의 용융 유량 및 5 미만의 Mw/Mn을 갖는 5 ~ 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀과 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 얻는 단계를 포함하는 폴리프로필렌 조성물의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류
C08J 9/0061 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
C08F 2500/11 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08J 2323/12 (2013.01)

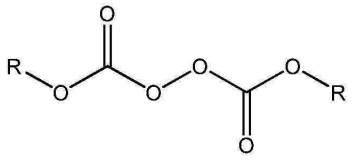
명 세 서

청구범위

청구항 1

선형 폴리프로필렌을 유기 과산화물과 배합하여 분지형 폴리프로필렌을 수득하는 단계, 분지형 폴리프로필렌과 저분자량 폴리올레핀의 중량을 기준으로, 95 ~ 60 wt% 범위 내의 분지형 폴리프로필렌을 5 ~ 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀과 배합하는 단계로서, 저분자량 폴리올레핀이 적어도 50 g/10 min의 용융 유량(ASTM D1238, 230℃/2.16 kg)을 갖는 것인 단계 및 폴리프로필렌 조성물을 회수하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌 조성물의 제조 방법으로서,

유기 과산화물은 하기 구조 중 하나 또는 이의 조합의 화합물들로부터 선택되는 것인 방법:



상기 식에서, 각각의 "R" 기는 독립적으로 수소, C1 ~ C24 선형 알킬, C1 ~ C24 2급 알킬, C1 ~ C24 3급 알킬, C7 ~ C30 알킬아릴, C7 ~ C30 아릴알킬, 및 이들의 치환된 형태로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은 50 g/10 min ~ 5,000 g/10 min 범위 내의 용융 유량을 갖는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은 폴리프로필렌 호모폴리머, 폴리프로필렌 코폴리머, 폴리에틸렌 호모폴리머, 폴리에틸렌 코폴리머, 및 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은 5 미만의 Mw/Mn을 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은, 압출기에 직접 공급함으로써, 또는 저분자량 폴리올레핀과 고분자량 폴리올레핀의 마스터블렌드를 형성함으로써 배합되는 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 선형 폴리프로필렌은 0.1 g/10 min ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량(230℃/2.16 kg); 및 적어도 10 cN(190℃)의 용융 강도를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 선형 폴리프로필렌은 적어도 5의 Mw/Mn을 갖는 것인 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리프로필렌과 유기 과산화물의 중량을 기준으로, 0.1 wt% ~ 5 wt% 범위 내의 유기 과산화물을 배합하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 분지형 폴리프로필렌의 용융 강도가 선형 폴리프로필렌의 용융 강도보다 더 큰 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 디엔 모노머가 분지형 폴리프로필렌 및/또는 분지형 폴리프로필렌의 형성에서의 모든 공정 단계에서 존재하지 않는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀과 분지형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로, 5 wt% ~ 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀을 배합하는 것인 방법.

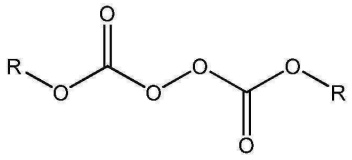
청구항 14

제1항에 있어서, 제1항 내지 제5항, 제7항, 제8항 및 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항의 폴리프로필렌 조성물을 용융 압출시켜 발포, 열성형 및/또는 압출 물품을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 15

폴리프로필렌 조성물로서, 분지형 폴리프로필렌, 및 조성물의 중량을 기준으로, 5 wt% ~ 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀을 포함하고, 저분자량 폴리올레핀이 적어도 50 g/10 min의 용융 유량을 가지며,

분지형 폴리프로필렌은, 디엔 모노머의 부재 하에서, 선형 폴리프로필렌과, 하기 구조 중 하나 또는 이의 조합의 화합물들로부터 선택되는 유기 과산화물의 반응 생성물인 폴리프로필렌 조성물:



상기 식에서, 각각의 "R" 기는 독립적으로 수소, C1 ~ C24 선형 알킬, C1 ~ C24 2급 알킬, C1 ~ C24 3급 알킬, C7 ~ C30 알킬아릴, C7 ~ C30 아릴알킬, 및 이들의 치환된 형태로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 16

제15항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로, 95 wt% ~ 60 wt% 범위 내의 분지형 폴리프로필렌을 포함하는 폴리프로필렌 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서, 분지형 폴리프로필렌은 0.1 g/10 min ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량(230℃/2.16 kg); 및 적어도 20 cN(190℃)의 용융 강도를 갖는 것인 폴리프로필렌 조성물.

청구항 18

제15항에 있어서, 분지형 폴리프로필렌은 적어도 5의 Mw/Mn을 갖는 것인 폴리프로필렌 조성물.

청구항 19

제15항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은 50 g/10 min ~ 5,000 g/10 min 범위 내의 용융 유량(230℃/2.16 kg)을 갖는 것인 폴리프로필렌 조성물.

청구항 20

제15항에 있어서, 저분자량 폴리올레핀은 폴리프로필렌 호모폴리머, 폴리프로필렌 코폴리머, 폴리에틸렌 호모폴

리머, 폴리에틸렌 코폴리머, 및 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택되는 것인 폴리프로필렌 조성물.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2017년 2월 7일에 출원된 미국 가출원 제62/455,707호 및 2017년 3월 13일에 출원된 유럽 출원 제17160477.0호의 이익을 주장하며, 그 개시 내용은 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 개시 내용은 분지형 폴리프로필렌의 개선된 가공 및 특히 분지형 폴리프로필렌과 저분자량 폴리올레핀의 블렌드에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 전단 및 신장 흐름을 모두 수반하는 산업용 압출 공정에서 폴리프로필렌의 적용성은 제한되어왔다. 이것은 부분적으로는 이의 낮은 용융 강도 및 변형 경화의 결여로 인한 것이다. 폴리프로필렌의 용융 강도 및 변형 경화를 개선하기 위해 산업계에서는 분자량의 증가, 분자량 분포(Mw/Mn)의 확대, 초고분자량 테일(tail)의 부가 및/또는 장쇄 분지(LCB)의 부가를 포함한 여러 접근법이 시도되어 왔다.

[0006] 개선된 용융 강도 및 변형 경화를 갖는 폴리프로필렌이 제조되고 있지만, 이들 폴리프로필렌은 매우 높은 전단 점도를 가지는 경향이 있고, 이는 가공을 어렵게 한다. 높은 용융 강도 및 변형 경화를 가지지만, 발포 및 열성형과 같은 적용을 위한 넓은 공정 조작 범위를 갖는 폴리프로필렌을 발견하는 것이 유용할 것이다. 이를 달성하기 위한 한가지 방식은 저분자량 첨가제의 첨가를 통해 공정 온도를 낮추어 점도를 감소시키는 것이다. 그러나, 이러한 접근법의 도전 과제는 보다 고농도의 저분자량 첨가제에서 변형 경화의 감소이다. 보다 우수한 접근법이 필요하다.

[0007] 관련 공보는 US 2015/0018463; US 2010/222470; US 2003/0119996; US 4,897,452; US 6,103,833; US 9,410,034; EP 1 159,309 B1; EP 2 325 248 A1; EP 2 386 601 A1; EP 2 433 982 A1; WO 2010/049371; WO 2014/070384; WO 2015/200586; WO 2016/053468; 및 JP 2010-043162 A; 및 문헌[M. E. Shivokhin, L. Urbanczyk, J. Michel, and C. Bailly, in "The influence of molecular weight distribution of industrial polystyrene on its melt extensional and ultimate properties", 56(9) POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, 1012-1020 (September 2016)]를 포함한다.

발명의 내용

[0008] 발명의 요약

[0009] 분지형 폴리프로필렌을 적어도 50 g/10 min의 용융 유량(ASTM D1238, 230℃/2.16 kg)을 갖는 저분자량 폴리올레핀과 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 (또는 그러한 단계로 이루어진, 또는 그러한 단계로 본질적으로 이루어진) 폴리프로필렌 조성물의 제조 공정이 본원에 기재된다. 보다 구체적으로는, 10 ~ 40 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 선형 폴리프로필렌을 유기 과산화물과 배합하여 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 분지형 폴리프로필렌을 수득하는 단계로서, 분지형 폴리프로필렌의 용융 강도가 선형 폴리프로필렌의 용융 강도보다 더 큰 것인 단계; 및 0.1 ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량 및 적어도 5의 Mw/Mn을 갖는 분지형 폴리프로필렌을, 적어도 50 g/10 min의 용융 유량 및 5 미만의 Mw/Mn을 갖는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로, 5 ~ 40 wt% 범위 내의 폴리프로필렌 호모폴리머와 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 포함하는 (또는 그러한 단계로 이루어진, 또는 그러한 단계로 본질적으로 이루어진) 폴리프로필렌 조성물의 제조 공정으로서, 폴리프로필렌 조성물이 0.5 ~ 40 g/10 min 범위 내의 용융 유량, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 가지며, 분지형 폴리프로필렌에 의해 나타나는 변형 경화의 적어도 90%를 나타내는 것인 폴리프로필렌 조성물의 제조 공정이 기재된다.

[0010] 또한 분지형 폴리프로필렌 및 적어도 50 g/10 min의 용융 유량을 갖는 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 (또는 본질적으로 이루어진) 폴리프로필렌 조성물이 기재된다. 보다 구체적으로는, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도, 및 0.1 ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량을 갖는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로, 95 ~ 60 wt% 범위 내의 분지형 폴리프로필렌; 및 적어도 50 g/10 min의 용융 유량를 갖는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로, 5 ~ 40 wt% 범위 내의 폴리프로필렌 호모폴리머를 포함하는 (또는 본질적으로 이루어진) 폴리프로필렌 조성물을 포함하는 (또는 본질적으로 이루어진) 발포, 열성형, 및/또는 압출 물품으로서, 폴리프로필렌 조성물이 0.5 ~ 40 g/10 min 범위 내의 용융 유량, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 가지며, 분지형 폴리프로필렌에 의해 나타나는 변형 경화의 적어도 90%를 나타내는 것인 발포, 열성형, 및/또는 압출 물품이 기재된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 1^{-1} 초의 속도에서 시간의 함수에 따른 점도를 제공하는 비교예 및 2개의 본 발명예의 블렌드의 신장 리올로지(extensional rheology) 흔적이다.

도 2는 5^{-1} 초의 속도에서 시간의 함수에 따른 점도를 제공하는 비교예 및 2개의 본 발명예의 블렌드의 신장 리올로지 흔적이다.

도 3은 10^{-1} 초의 속도에서 시간의 함수에 따른 점도를 제공하는 비교예 및 2개의 본 발명예의 블렌드의 신장 리올로지 흔적이다.

도 4는 전단 점도의 함수에 따른 각 주파수(angular frequency)를 제공하는 비교예 및 2개의 본 발명예의 블렌드의 SAOS 흔적이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 저분자량 첨가제, 본원에서 사용되는 저분자량 폴리올레핀의 분자량과 농도의 신중한 선택에 의해, 고 용융 강도 및 변형 경화된 폴리프로필렌의 전단 점도가 변형 경화(신장 농화)의 수준을 동시에 유지하면서 감소될 수 있음을 밝혀내었다. 이러한 거동은 독특한 것이며 폴리프로필렌에 대해 이전에 입증된 바가 없다. 변형 경화는 열성형, 섬유 인발/방적, 블로운 필름, 발포와 같은 신장 흐름을 수반하는 산업 분야 및 전단과 신장 흐름 변형 모두를 수반하는 기타 산업 분야에 중요하다. 본 발명은 원하는 최종 폴리프로필렌 조성물을 유도하는 출발 물질 및 공정의 기재에 기초하여 순서대로 하기에 보다 상세히 설명된다.

[0013] 선형 폴리프로필렌

[0014] 여기서 그리고 본 명세서 전반에 걸쳐, 용어 "선형 폴리프로필렌"은 0.98을 초과하는 분지 지수 g'(vis)를 갖는 "분지형 폴리프로필렌"을 형성하는데 유용한 반응기 그레이드의 폴리프로필렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 지칭한다. 본 발명의 임의의 실시양태에서 가장 바람직한 선형 폴리프로필렌은 본원에 기재된 성질을 가지며, 당업

자에게 공지된 임의의 수단에 의해 제조될 수 있지만, 가장 바람직하게는 지글러-나타 숙시네이트 함유 촉매를 이용하여 제조된다. 여기서 언급된 성질은 항산화제, 알킬-라디칼 스캐빈저, 등과 같은 비-과산화물 "첨가제"와 용융 블렌딩 이전에 또는 용융 블렌딩 이후에 반응기-그레이드의 재료의 성질이다. 임의의 실시양태에서, 바람직한 선형 폴리프로필렌은 프로필렌-유도 단위들의 호모폴리머이거나, 또는 선형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 0.20 또는 0.40 또는 0.80 wt% 내지 1.0 또는 2.0 또는 4.0 또는 6.0 wt% 범위 내의 에틸렌 또는 C_4 ~ C_{12} α-올레핀 유도 단위, 가장 바람직하게는 에틸렌, 1-부텐 또는 1-헥센 유도 단위를 포함하고, 나머지가 프로필렌-유도 단위인 코폴리머이다.

[0015] 유용한 선형 폴리프로필렌을 제조하는데 적합한 지글러-나타 촉매는 US 4,990,479 및 US 5,159,021, 및 WO 00/63261, 및 다른 문헌에 기재된 고체 티타늄 지지 촉매 시스템을 포함한다. 간단히 설명하면, 지글러-나타 촉매는 (1) 20-25℃에서 액체인 방향족 탄화수소 중에 디알콕시 마그네슘 화합물을 현탁시키는 단계; (2) 디알콕시 마그네슘 탄화수소 조성물을 티타늄 할라이드와 그리고 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시키는 단계; 및 (3) 단계 (2)의 생성된 작용화된 디알콕시 마그네슘-탄화수소 조성물을 추가의 티타늄 할라이드와 접촉시키는 단계에 의해 수득될 수 있다.

[0016] "촉매 시스템"은 전형적으로 마그네슘, 할로겐, 적어도 하나의 비-방향족 "내부" 전자 도너, 및 적어도 하나의, 바람직하게는 2개 또는 그 이상의 "외부" 전자 도너뿐만 아니라 티타늄을 포함하는 고체 티타늄 촉매 성분을 포함한다. 지글러-나타 촉매로도 지칭되는 고체 티타늄 촉매 성분은, 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 및 적어도 내부 전자 도너를 접촉시켜 제조될 수 있다. 고체 티타늄 촉매 성분의 제조에 사용되는 티타늄 화합물의 예는 식 (I)을 갖는 4가 티타늄 화합물을 포함한다:

[0017] $Ti(OR_n)X_{4-n}$, (I)

[0018] 상기 식에서, R은 히드로카르빌 라디칼이고, X는 할로겐 원자이며, n은 0 ~ 4이다.

[0019] 용어 "히드로카르빌 라디칼", "히드로카르빌" 및 "히드로카르빌 기"는 달리 명시된 바가 없다면 본 문서 전반에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다. 본 개시 내용의 목적을 위해, 히드로카르빌 라디칼은 적절한 경우 선형, 분지형, 또는 환형일 수 있는 (방향족 또는 비-방향족) C_1 ~ C_{20} 라디칼, 또는 C_1 ~ C_{10} 라디칼, 또는 C_6 ~ C_{20} 라디칼, 또는 C_7 ~ C_{20} 라디칼인 것으로 정의되며; 원소의 주기율표의 13족 - 17족에서의 원소를 포함하는 하나 이상의 작용기 및/또는 다른 히드로카르빌 라디칼로 치환된 히드로카르빌 라디칼을 포함한다. 추가로, 2 이상의 이러한 히드로카르빌 라디칼은 함께 융합 고리 시스템을 형성할 수 있으며, 이는 부분 또는 완전 수소화된 융합 고리 시스템을 포함하며, 헤테로시클릭 라디칼을 포함할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 할로겐 함유 티타늄 화합물은 티타늄 테트라할라이드, 또는 티타늄 테트라클로라이드이다. 티타늄 화합물은 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 티타늄 화합물은 탄화수소 화합물 또는 할로겐화된 탄화수소 화합물로 희석될 수 있다. 비-제한적인 예는 티타늄 테트라할라이드 예컨대 $TiCl_4$, $TiBr_4$, 및/또는 TiI_4; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O\ n\text{-}C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, 및/또는 $Ti(O\text{-}이소\text{-}C_4H_9)Br_3$을 포함한 알콕시 티타늄 트리할라이드; $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2Cl_2$ 및/또는 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$를 포함한 디알콕시티타늄 디할라이드; $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3Cl$ 및/또는 $Ti(OC_2H_5)_3Br$을 포함한 트리알콕시티타늄 모노할라이드; 및/또는 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, 및/또는 $Ti(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_4$를 포함한 테트라알콕시 티타늄을 포함한다.

[0021] 바람직하게는, 고체 티타늄 촉매 성분의 제조에 사용될 수 있는 마그네슘 화합물은 환원성을 가진 마그네슘 화합물 및/또는 환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물을 포함한다. 환원성을 가진 적합한 마그네슘 화합물은, 예를 들면, 마그네슘-탄소 결합 또는 마그네슘-수소 결합을 갖는 마그네슘 화합물일 수 있다. 이러한 환원성 마그네슘 화합물의 적합한 예는 디메틸 마그네슘, 디에틸-마그네슘, 디프로필 마그네슘, 디부틸 마그네슘, 디아밀 마그네슘, 디헥실 마그네슘, 디데실 마그네슘, 마그네슘 에틸 클로라이드, 마그네슘 프로필 클로라이드, 마그네슘 부틸 클로라이드, 마그네슘 헥실 클로라이드, 마그네슘 아밀 클로라이드, 부틸 에톡시 마그네슘, 에틸 부틸 마그네슘, 및/또는 부틸 마그네슘 할라이드를 포함한다. 이들 마그네슘 화합물은 단독으로 사용될 수 있거나 본원에 기재된 유기알루미늄 조촉매와 착물을 형성할 수 있다. 이들 마그네슘 화합물은 액체 또는 고체일 수 있다.

[0022] 환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물의 적합한 예는 마그네슘 할라이드 예컨대 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 브로마이드, 마그네슘 요오다이드, 및 마그네슘 플루오라이드; 알콕시 마그네슘 할라이드, 예컨대 마그네슘 메

톡시 클로라이드, 마그네슘 에톡시 클로라이드, 마그네슘 이소프로폭시 클로라이드, 마그네슘 페녹시 클로라이드, 및 마그네슘 메틸페녹시 클로라이드; 알콕시 마그네슘, 예컨대 에톡시 마그네슘, 이소프로폭시 마그네슘, 부톡시 마그네슘, n-옥톡시 마그네슘, 및 2-에틸헥속시 마그네슘; 아릴옥시 마그네슘 예컨대 페녹시 마그네슘 및 디메틸페녹시 마그네슘; 및/또는 마그네슘 카르복실레이트, 예컨대 마그네슘 라우레이트 및 마그네슘 스테아레이트를 포함한다.

[0023] 비환원성 마그네슘 화합물은 환원성을 갖는 마그네슘 화합물에서 유도된 화합물일 수 있거나, 또는 촉매 성분의 제조시에 유도된 화합물일 수 있다. 환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물은, 예를 들면, 환원성을 가진 마그네슘 화합물을 폴리실록산 화합물, 할로겐 함유 실란 화합물, 할로겐 함유 알루미늄 화합물, 에스테르, 알콜, 등과 접촉시킴으로써 환원성을 가진 화합물에서 유도될 수 있다.

[0024] 환원성을 가진 마그네슘 화합물 및/또는 환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물은 상기 마그네슘 화합물과 다른 금속의 착물, 또는 이들의 다른 금속 화합물과의 혼합물일 수 있다. 이들은 또한 상기 화합물의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 추가로, 마그네슘 클로라이드, 알콕시 마그네슘 클로라이드 및 아릴옥시 마그네슘 클로라이드를 포함한 할로겐 함유 마그네슘 화합물이 이용될 수 있다.

[0025] 지지된 지글러-나타 촉매가 조촉매(본원에서 지글러-나타 조촉매로서도 지칭됨)와 조합하여 사용될 수 있다. 분자 중에 적어도 하나의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 화합물이 조촉매(본원에서 유기알루미늄 조촉매로서도 지칭됨)로서 사용될 수 있다. 적합한 유기알루미늄 화합물은 일반식 (II)의 유기알루미늄 화합물을 포함한다:

[0026] $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$, (II)

[0027] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하고, 각각은 1 ~ 15개의 탄소 원자, 또는 1 ~ 4개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌 라디칼을 나타내고; X는 할로겐 원자를 나타내고; m은 1, 2, 또는 3이고; n은 0, 1, 또는 2이고; p는 0, 1, 2, 또는 3이고; q는 0, 1, 또는 2이고; m+n+p+q = 3이다.

[0028] 다른 적합한 유기알루미늄 화합물은 일반식 (III)으로 표시된 I족(주기율표, 리튬, 등)의 금속과 알루미늄의 착물 알킬화 화합물을 포함한다:

[0029] $M^1AlR^1_4$, (III)

[0030] 상기 식에서, M^1은 I족 금속 예컨대 Li, Na, 또는 K이고, R^1은 식 (II)에서 정의된 바와 같다.

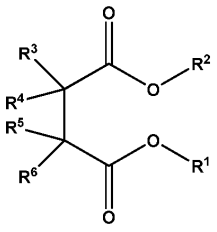
[0031] 유기알루미늄 화합물의 적합한 예는 트리알킬 알루미늄 예컨대 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리부틸 알루미늄; 트리알케닐 알루미늄 예컨대 트리이소프레닐 알루미늄; 디알킬 알루미늄 알콕시드 예컨대 디에틸-알루미늄 에톡시드 및 디부틸 알루미늄 에톡시드; 알킬 알루미늄 세스퀴알콕시드 예컨대 에틸 알루미늄 세스퀴에톡시드 및 부틸 알루미늄 세스퀴-부톡시드; 일반식 $R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$로 표시된 평균 조성을 갖는 부분 알콕실화 알킬 알루미늄; 부분 할로겐화 알킬 알루미늄, 예를 들면, 알킬 알루미늄 디할라이드 예컨대 에틸 알루미늄 디클로라이드, 프로필 알루미늄 디클로라이드 및 부틸 알루미늄 디브로마이드; 부분 수소화 알킬 알루미늄, 예를 들면, 알킬 알루미늄 이수소화물 예컨대 에틸 알루미늄 이수소화물 및 프로필 알루미늄 이수소화물; 및 부분 알콕실화 및 할로겐화된 알킬 알루미늄 예컨대 에틸 알루미늄 에톡시클로라이드, 부틸 알루미늄 부톡시클로라이드, 및 에틸 알루미늄 에톡시브로마이드를 포함한다.

[0032] 전자 도너는 본원에 기재된 선형 폴리프로필렌을 제조하는데 적합한 촉매를 형성하는데 있어 상술한 금속 성분과 함께 존재한다. "내부" 및 "외부" 전자 도너 둘 모두가 본원에 기재된 선형 폴리프로필렌을 제조하는데 적합한 촉매를 형성하기에 바람직하다. 더 구체적으로, 내부 전자 도너는 전이 금속 할라이드가 금속 수소화물 또는 금속 알킬과 반응할 때 촉매의 형성 반응에 사용될 수 있다. 적합한 내부 전자 도너의 예는 아민, 아미드, 에테르, 에스테르, 케톤, 니트릴, 포스핀, 스틸벤, 아르신, 포스포르아미드, 티오에테르, 티오에스테르, 알데히드, 알콜레이트, 및 유기산의 염을 포함한다.

[0033] 더 바람직하게는, 하나 이상의 내부 도너는 비-방향족이다. 비-방향족 내부 전자 도너는 지방족 아민, 아미드, 에스테르, 에테르, 케톤, 니트릴, 포스핀, 포스포르아미드, 티오에테르, 티오에스테르, 알데히드, 알콜레이트, 카르복실산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0034] 더욱 바람직하게는, 비-방향족 내부 전자 도너(들)는 치환된 또는 비치환된 C_2 ~ C_{10} 디카르복실산의 C_1 ~ C_{20} 디

에스테르를 포함한다. 비-방향족 내부 전자 도너(들)는 식 (IV)에 따른 하나 이상의 숙시네이트 화합물일 수 있다:

[0035]  , (IV)

[0036] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 C_1 ~ C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 또는 시클로알킬 히드로카르빌 라디칼이고; R^3 ~ R^6은 독립적으로, 수소, 할로겐, 또는 C_1 ~ C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 또는 시클로알킬 히드로카르빌 라디칼이며, R^3 ~ R^6 라디칼은 함께 결합되지 않거나, R^3 ~ R^6 라디칼 중 적어도 2개가 결합되어 환형 2가 라디칼을 형성하거나, 또는 이들의 조합이다.

[0037] 식 (IV)의 R^3 ~ R^5 기는 수소일 수 있고 R^6은 3 ~ 20개의 탄소 원자를 갖는 1급 분지형, 2급 또는 3급 알킬, 또는 시클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼일 수 있다.

[0038] 내부 도너는 일치환된 비-방향족 숙시네이트 화합물일 수 있다. 적합한 예는 디에틸-sec부틸숙시네이트, 디에틸 헥실숙시네이트, 디에틸-시클로프로필숙시네이트, 디에틸-트리메틸실릴숙시네이트, 디에틸-메톡시숙시네이트, 디에틸-시클로헥실숙시네이트, 디에틸-(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디에틸-t-부틸숙시네이트, 디에틸-이소부틸숙시네이트, 디에틸-이소프로필숙시네이트, 디에틸-네오펜틸숙시네이트, 디에틸-이소펜틸숙시네이트, 디에틸-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필) 숙시네이트, 디이소부틸-sec-부틸숙시네이트, 디이소부틸헥실숙시네이트, 디이소부틸-시클로프로필숙시네이트, 디이소부틸-트리메틸실릴숙시네이트, 디이소부틸-메톡시숙시네이트, 디이소부틸-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸-(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디이소부틸-t-부틸숙시네이트, 디이소부틸-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-네오펜틸숙시네이트, 디이소부틸-이소펜틸숙시네이트, 디이소부틸-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필) 숙시네이트, 디네오펜틸-sec-부틸숙시네이트, 디네오펜틸 헥실숙시네이트, 디네오펜틸 시클로프로필숙시네이트, 디네오펜틸 트리메틸실릴숙시네이트, 디네오펜틸 메톡시숙시네이트, 디네오펜틸 시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 (시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디네오펜틸 t-부틸숙시네이트, 디네오펜틸 이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 네오펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 이소펜틸숙시네이트, 및/또는 디네오펜틸 (1,1,1-트리플루오로-2-프로필) 숙시네이트를 포함한다.

[0039] 식 (IV)와 일치하는 구조를 갖는 내부 전자 도너는 R^3 ~ R^6 중 적어도 2개의 라디칼을 포함할 수 있으며, 이들은 수소와 다르고 헤테로원자를 함유할 수 있는 C_1 ~ C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 및/또는 시클로알킬 히드로카르빌 기에서 선택된다. 수소와 다른 2개의 라디칼은 동일한 탄소 원자에 연결될 수 있다. 적합한 예는 디에틸-2,2-디메틸숙시네이트, 디에틸-2-에틸-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2-(시클로헥실메틸)-2-이소부틸숙시네이트, 디에틸-2-시클로펜틸-2-n-프로필숙시네이트, 디에틸-2,2-디이소부틸숙시네이트, 디에틸-2-시클로헥실-2-에틸숙시네이트, 디에틸-2-이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2,2-디이소프로필-디에틸-2-이소부틸-2-에틸숙시네이트, 디에틸-2-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2-이소펜틸-2-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2-디메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-에틸-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-(시클로헥실메틸)-2-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2-시클로펜틸-2-n-프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,2-디이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2-시클로헥실-2-에틸숙시네이트, 디이소부틸-2-이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-이소부틸-2-에틸숙시네이트, 디이소부틸-2-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-이소펜틸-2-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2,2-디메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-에틸-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-(시클로헥실메틸)-2-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-시클로펜틸-2-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2,2-디이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-시클로헥실-2-에틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-이소부틸-2-에틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2-디이소프로필숙시네이트, 및/또는 디네오펜틸 2-이소펜틸-2-이소부틸숙시네이트를 포함한 2,2-이치환된 숙시네이트를 포함한다.

[0040] 수소와 다른 적어도 2개의 라디칼은 식 (IV)에서의 R^3과 R^6 사이의 상이한 탄소 원자에 연결될 수 있다. 예는 R^3 및 R^5 또는 R^4 및 R^6을 포함한다. 적합한 비-방향족 숙시네이트 화합물은 예컨대 하기를 포함한다: 디에틸-2,3-비스(트리메틸실릴) 숙시네이트, 디에틸-2,2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디에틸-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디에틸-2,3-비스(2-에틸부틸) 숙시네이트, 디에틸-2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디에틸-2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸-2,3-비스(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디에틸-2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디에틸-2,3-디이소부틸숙시네이트, 디에틸-2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디에틸-2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디에틸-2,3-(1-트리플루오로메틸-에틸) 숙시네이트, 디에틸-2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디에틸-2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디에틸-2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸-2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸-2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디에틸-2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디에틸-2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디에틸-2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디에틸-2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,3-비스(트리메틸실릴) 숙시네이트, 디이소부틸-2,2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-비스(2-에틸부틸) 숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디에틸-2 이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,3-비스 (시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필) 숙시네이트, 디이소부틸-2,3-n-프로필숙시네이트, 디이소부틸-2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디이소부틸-2-ter부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸-2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸-2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디이소부틸-2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-비스(트리메틸실릴) 숙시네이트, 디네오펜틸-2,2-디-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-비스(2-에틸부틸) 숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-비스(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-(1,1,1-트리플루오로-2프로필) 숙시네이트, 디네오펜틸-2,3-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸-2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸-2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸-2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸-2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸) 숙시네이트, 디네오펜틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디네오펜틸-2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 및/또는 디네오펜틸-2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트.

[0041] 식 (IV)에 따른 전자 도너는 동일한 탄소 원자에 결합된 라디칼 R^3 ~ R^6 중 2개 또는 4개를 포함할 수 있으며 이들은 함께 연결되어 환형 다가 라디칼을 형성한다. 적합한 화합물의 예는 1-(에톡시카르보닐)-1-(에톡시아세틸)-2,6-디메틸시클로헥산, 1-(에톡시카르보닐)-1-(에톡시아세틸)-2,5-디메틸-시클로펜탄, 1-(에톡시카르보닐)-1-(에톡시아세틸메틸)-2-메틸시클로헥산, 및/또는 1-(에톡시카르보닐)-1-(에톡시 (시클로헥실) 아세틸) 시클로헥산을 포함한다.

[0042] 바람직하게는, 내부 전자 도너는 디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디-n-부틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸-2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2,2-디메틸숙시네이트, 디에틸-2,2-디메틸숙시네이트, 디에틸-2-에틸-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-에틸-2-메틸숙시네이트, 디에틸-2-(시클로헥실메틸)-3-에틸-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸-2-(시클로헥실메틸)-3-에틸-3-메틸숙시네이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 내부 도너와 관련하여, 2 이상의 외부 전자 도너가 또한 촉매와 조합하여 사용될 수 있다. 외부 전자 도너는 일반식 (V)의 유기 규소 화합물을 포함할 수 있다:

[0044] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$, (V)

[0045] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 히드로카르빌 라디칼을 나타내고, n은 1, 2, 또는 3이다.

[0046] 적합한 유기 규소 화합물의 예는 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소-프로필디에톡시실란, t-부틸메틸-n-디에톡시실란, t-부틸메틸디에톡시실란, t-아밀메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 비스-o-톨릴디메톡시실란, 비스-m-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨릴디메톡시실란, 비스에틸페닐디메톡시실란, 디시클로헥실디에톡시실란, 시클로헥실메틸-디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐-트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, n-프로필-트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, [감마]-클로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, 이소-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 시클로-헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 2-노르보르난트리에톡시실란, 2-노르보르난메틸디메톡시실란, 에틸 실리케이트, 부틸 실리케이트, 트리메틸-페녹시실란, 메틸알릴옥시실란, 비닐트리스(베타-메톡시에톡시실란), 비닐트리아세톡시실란, 및/또는 디메틸테트라에톡시디실록산을 포함한다.

[0047] n이 0, 1, 또는 3인 유기 규소 화합물의 적합한 예는 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 메틸-페닐디메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, t-부틸-메틸디메톡시실란, t-부틸메틸디에톡시실란, t-아밀메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 데실-트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 및/또는 2-노르보르난트리에톡시실란을 포함한다.

[0048] 바람직하게는 외부 전자 도너는 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리부톡시실란 및/또는 시클로헥실트리메톡시실란 중 임의의 하나 이상으로부터 선택된다.

[0049] 외부 전자 도너는 입체 규칙성(stereoregularity)을 제어하는 역할을 하며, 이는 주어진 시스템에서 생성된 아이소택틱(isotactic) 폴리머 대 어택틱(atactic) 폴리머의 양에 영향을 미친다. 보다 입체 규칙성이 있는 아이소택틱 폴리머가 보다 결정성이 있으며, 이는 보다 높은 굴곡 탄성률을 갖는 재료를 유도한다. 결정성이 높은 아이소택틱 폴리머가 또한 중합 동안 수소 반응이 감소된 결과로 낮은 용융 유량(MFR)을 나타낸다. 주어진 외부 전자 도너의 입체 조절 능력 및 수소 반응은 전형적으로 직접적으로 그리고 반비례 관계에 있다.

[0050] 앞서 개시된 유기 규소 화합물은 이러한 유기 규소 화합물로 전환될 수 있는 화합물이 올레핀의 중합 또는 예비 중합 시에 첨가되도록 사용될 수 있으며, 유기 규소 화합물은 올레핀의 중합 또는 예비 중합 동안 인시츄로 형성될 수 있다.

[0051] 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌의 제조는 2개의 외부 전자 도너의 사용을 포함할 수 있다. 2개의 외부 전자 도너는 본원에 기재된 외부 전자 도너 중 임의의 것으로부터 선택될 수 있다. 그러나, 특정의 실시양태에서, 제1 외부 전자 도너는 식 $R^1_2Si(OR^2)_2$를 갖고, 여기서 각각의 R^1은 독립적으로 1 ~ 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이며 Si에 인접한 탄소는 2급 또는 3급 탄소 원자이고, 각각의 R^2는 독립적으로 1 ~ 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이며; 제2 외부 전자 도너는 식 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$을 갖고, 여기서 각각의 R^3 및 R^4는 독립적으로 1 ~ 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이고, n은 1, 2, 또는 3이며; 제2 외부 전자 도너는 제1 외부 전자 도너와 상이하다.

[0052] 임의의 실시양태에서, 제1 외부 전자 도너 및 제2 외부 전자 도너는 테트라에톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 지글러-나타 촉매 시스템은 외부 전자 도너의 총 mol%를 기준으로 2.5 mol% ~ 50 mol% 미만의 제1 외부 전자 도

너 및 50 mol% 초과의 제2 외부 전자 도너를 포함할 수 있다.

[0053] 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌의 제조 방법은 본원에 기재된 바와 같은 프로필렌 중합 조건에서 프로필렌 모노머(및 경우에 따라 코모노머)를 촉매 시스템과 접촉시켜 선형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 적어도 94.0, 또는 96.0, 또는 98.0, 또는 99.0, 또는 99.2, 또는 99.6, 또는 99.8 또는 100 wt%의 프로필렌-유도 단위, 5 초과(또는 본원에 기재된 바와 같은) Mw/Mn 및 190℃에서 신장 리오미터를 이용하여 결정된 (이하 추가로 기재됨) 적어도 10 cN의 용융 강도를 포함하는 선형 폴리프로필렌을 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 임의의 코모노머는 에틸렌, 부텐, 헥센, 옥텐, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0054] 중합 공정은 예비 중합 단계를 포함할 수 있다. 예비 중합은 비-방향족 내부 전자 도너를 외부 전자 도너의 적어도 일부가 존재하는 유기알루미늄 조촉매의 적어도 일부와 함께 포함하는 지글러-나타 촉매 시스템를 사용하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 촉매 시스템은 후속의 "주된" 중합 공정에서 이용되는 것보다 높은 농도로 이용된다.

[0055] 주된 및/또는 예비 중합 스테이지에서 촉매 시스템의 농도는 티타늄 원자로서 계산시, 불활성 탄화수소 매체 1 리터당 0.01 ~ 200 밀리몰, 또는 더 바람직하게는 0.05 ~ 100 밀리몰일 수 있다. 유기알루미늄 조촉매는 존재하는 티타늄 촉매 1 그램당 0.1 ~ 500 g, 또는 더 바람직하게는 0.3 ~ 300 g의 폴리머를 생성하기에 충분한 양으로 존재할 수 있고, 촉매 성분에 존재하는 티타늄 원자 1 몰당 0.1 ~ 100 몰, 또는 더 바람직하게는 0.5 ~ 50 몰로 존재할 수 있다.

[0056] 예비 중합은, 수행된다면, 온화한 조건하에 올레핀과 촉매 성분이 존재하는 불활성 탄화수소 매체에서 수행될 수 있다. 사용되는 불활성 탄화수소 매체의 예는 지방족 탄화수소, 예컨대 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸 및 케로센; 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 크실렌; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 에틸렌 클로라이드 및 클로로벤젠; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 불활성 탄화수소는 또한 주된 중합 공정에서 사용될 수 있다. 또한, 예비 중합에 사용되는 올레핀(들)은 주된 중합에서 사용되는 올레핀과 동일할 수 있다. 예비 중합을 위한 반응 온도는 결과적인 예비 중합이 불활성 탄화수소 매체에서 실질적으로 끝나지 않는 지점일 수 있으며, -20 ~ +100℃, 또는 -20 ~ +80℃, 또는 0 ~ 40℃일 수 있다.

[0057] 예비 중합 동안, 수소와 같은 분자량 조절제가 사용될 수 있다. 분자량 조절제는 바람직하게는 예비 중합에 의해 얻어진 폴리머가 의도한 생성물과 일치하는 성질을 갖는 그러한 양으로 사용될 수 있다. 예비 중합은 티타늄 촉매 1 그램당 0.1 ~ 1000 g, 또는 더 바람직하게는 0.3 ~ 300 g의 폴리머가 형성되도록 수행될 수 있다.

[0058] 프로필렌과 임의적인 코모노머의 주된 중합은 기상, 액상, 벌크상, 슬러리상, 또는 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있다. 특히, 중합은 슬러리 중합에 의해 수행될 수 있으며 여기서 불활성 탄화수소가 반응 용매로서 사용될 수 있거나, 또는 반응 조건하의 올레핀 액체가 용매로서 사용될 수 있다. 중합 공정은 주된 중합 시에, 주된 중합 이전에, 예를 들면, 예비 중합 시에, 또는 이들의 조합 시점에 티타늄 촉매 성분, 하나 이상의 내부 전자 도너, 유기알루미늄 조촉매, 및 2종의 외부 전자 도너를 서로 접촉시키는 단계를 포함한다. 주된 중합 이전에 이들을 접촉시킴에 있어, 이들 성분 중 임의의 2 이상의 성분이 자유롭게 선택되어 접촉될 수 있다. 2 이상의 성분이 개별적으로 또는 부분적으로 접촉된 다음 전체적으로 서로 접촉되어 촉매 시스템을 생성할 수 있다. 어느 경우든, 수소가 중합 동안 사용되어 생성된 폴리머의 분자량 및 다른 성질을 조절할 수 있다.

[0059] 임의의 실시양태에서, 중합 조건은 20, 또는 40, 또는 60℃ 내지 120, 또는 140, 또는 160, 또는 180, 또는 200℃ 범위 내의 중합 온도, 및 대기압에서 최대 100 kg/㎠, 또는 더 바람직하게는 2, 또는 6 kg/㎠ 내지 20, 또는 50, 또는 100 kg/㎠ 범위 내의 압력을 포함한다. 중합 공정은 배치식, 반연속식 또는 연속식 및/또는 직렬의 2 이상의 반응기 중에서 수행될 수 있다. (수행된다면) 하나 초과 반응기에서 각 반응기의 조건은 동일하거나 상이할 수 있다. 이후, 반응 슬러리(벌크 프로필렌에서의 호모폴리머 과립)가 반응기로부터 제거될 수 있고 폴리머 과립이 액체 프로필렌으로부터 연속적으로 분리될 수 있다. 이후, 폴리머 과립은 미반응 모노머로부터 분리되어 배합 및/또는 기계적 성질을 위한 과립 생성물을 생성할 수 있다.

[0060] 어느 경우든, 선형 폴리프로필렌은 본원에 기재된 바와 같은 원하는 성질을 갖는다. 선형 폴리프로필렌의 용융 유량(MFR)은 임의의 실시양태에서 0.1, 또는 0.2, 또는 0.5 g/10 min 내지 4, 또는 8, 또는 10, 또는 20 g/10 min의 범위 내이다. 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌의 GPC-3D 분석에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 100,000 또는 150,000 또는 200,000 또는 250,000 g/mole 내지 500,000 또는 550,000 또는 600,000 또는 800,000 g/mole의 범위 내이다. 임의의 실시양태에서 선형 폴리프로필렌은 적어도 5 또는 6, 또는 8의, 또는 5

또는 6 또는 8 내지 9 또는 10 또는 12 또는 16의 범위 내의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 본 발명에 유용한 원하는 선형 폴리프로필렌의 GPC-3D 분석에 의한 z-평균 분자량(Mz)은 800,000 또는 1,000,000 또는 1,100,000 g/mole 내지 1,300,000 또는 1,400,000 또는 1,500,000 또는 1,800,000 또는 2,000,000 g/mole의 범위 내이고, z-평균 분자량과 중량 평균 분자량(Mz/Mw)의 비는 2.8, 또는 2.9, 또는 3.0을 초과하거나, 또는 2.8 또는 2.9 또는 3.0 또는 3.5 내지 4.0 또는 4.5 또는 5.0의 범위 내이며, 2.8보다 큰 값은 선형 폴리에틸렌에 대한 고분자량 부분을 나타낸다.

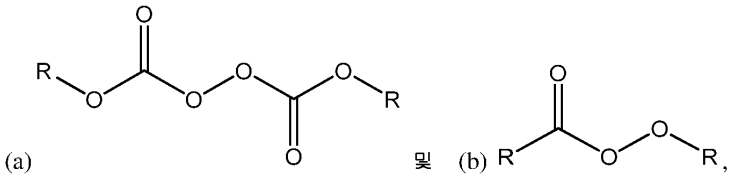
[0061] 유용한 선형 폴리프로필렌은 다른 원하는 성질을 가질 수 있다. 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌은 항복점 인장(ASTM D638, 50.8 mm/min(2.0 in/min)의 크로스헤드 속도, 및 50.8 mm(2.0 in)의 게이지 길이에서, Instron Machine을 사용하여)이 20 또는 25 또는 30 또는 25 MPa 내지 40 또는 45 또는 50 또는 55 또는 80 MPa의 범위 내이다. 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌은 1% 시컨트 굴곡 탄성률(ASTM D790A, 1.27 mm/min(0.05 in/min)의 크로스헤드 속도, 및 50.8 mm(2.0 in)의 지지 스팬으로, Instron machine을 사용하여)이 1,800 또는 1,900 또는 2,000 MPa 내지 2,100 또는 2,200 또는 2,400 또는 2,600 MPa의 범위 내이다. 임의의 실시양태에서, 선형 폴리프로필렌은 190℃에서 (신장 리올로지로 결정시, 후술됨) 적어도 10, 또는 15 또는 20 cN의, 또는 10 또는 15, 또는 20 또는 30 cN 내지 35, 또는 40 cN 범위 내의 용융 강도를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 후술되는 분지형 폴리프로필렌의 용융 강도는 선형 폴리프로필렌의 용융 강도보다, 바람직하게는 적어도 5, 또는 10, 또는 15, 또는 20 cN 더 크다.

[0062] 분지형 폴리프로필렌

[0063] 여기서 그리고 명세서 전반에 걸쳐 용어 "분지형 폴리프로필렌"은 0.98, 또는 0.97, 또는 0.96 또는 그 미만의 분지 지수 g'(vis)를 갖는 폴리프로필렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 지칭한다. 분지형 폴리프로필렌은 임의의 수단에 의해, 여타의 수단 중에서, 예컨대 반응기 그레이드의 분지형 폴리프로필렌을 형성하기 위한 촉매 제조, 또는 반응성 압출에 의해 형성될 수 있다. 바람직한 분지형 폴리프로필렌은 이하에서 추가로 설명된 바와 같은 다른 특징을 가질 수 있다.

[0064] 임의의 실시양태에서 분지형 폴리프로필렌은 적합한 조건하에 선형 폴리프로필렌과 유기 과산화물을 배합하여 형성되며, 여기서 "유기 과산화물"은 적어도 하나의 -(O)COO- 기 및/또는 -O-O- 기를 포함하는 임의의 유기 화합물이며, 바람직하게는 방향족 및/또는 할로겐화된 방향족 탄화수소 용매 중에서 결정시 100℃ 미만의 1시간 반감기 온도($^1T_{1/2}$)를 보유하며, 바람직하게는 ($^1T_{1/2}$)가 25, 또는 35, 또는 45℃ 내지 65, 또는 75, 또는 85, 또는 100℃의 범위 내이다.

[0065] 임의의 실시양태에서, 유기 과산화물은 (a) 및 (b)에서 선택된 하나 이상의 구조를 갖는 화합물에서 선택된다:

[0066] 

[0067] 상기 식에서, 각각의 "R" 기는 독립적으로 수소, C1 또는 C5 ~ C24 또는 C30 선형 알킬, C1 또는 C5 ~ C24 또는 C30 2급 알킬, C1 또는 C5 ~ C24 또는 C30 3급 알킬, C7 ~ C34 알킬아릴, C7 ~ C34 아릴알킬, 및 이들의 치환된 형태로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 유기 과산화물은 식 (a)로 표시된 구조로부터 선택된다. "치환된"이 의미하는 바는 탄화수소 "R" 기가 할로겐, 카르복실레이트, 히드록실 기, 아민, 머캅탄, 및 인 함유 기와 같은 치환기를 갖는다는 것이다. 특정 실시양태에서, 각각의 "R" 기는 독립적으로 C8 ~ C20 또는 C24 선형, 2급, 또는 3급 알킬, 예컨대 옥틸, 데실, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 아라키딜, 베헤닐, 에루실 및 세릴 기 및 이들의 선형, 2급 또는 3급 형태로부터 선택된다. 적합한 유기 과산화물의 특정의, 비제한적인 예는 디-sec-부틸 퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카보네이트, 디(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 디세틸 퍼옥시디카보네이트, 디부틸 퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실) 퍼옥시디카보네이트, 디도데실 퍼옥시디카보네이트, 디이코실 퍼옥시디카보네이트, 및 디테트라코실 퍼옥시디카보네이트를 포함한다.

[0068] 본원에 기재된 분지형 폴리프로필렌의 형성은, 임의의 실시양태에서, 특히 전단력 및 블렌딩/압출 도중 인가된 방사 가열을 통해, 선형 폴리프로필렌과 유기 과산화물을, 적어도 선형 폴리프로필렌의 융점, 예컨대 적어도 140, 또는 150, 또는 160℃의, 또는 140, 또는 150, 또는 160℃ 내지 180, 또는 200, 또는 220, 또는 240, 또

는 260, 또는 280, 또는 300℃ 범위 내의 용융 온도까지 용융 블렌딩함으로써 수행된다. 적합한 수단은 단일 또는 트윈 스크루 압출기 또는 브라벤더형 장치를 포함한다. 가장 바람직하게는, 유기 과산화물과 선형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 0.1, 또는 0.5, 또는 1 wt% 내지 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5 wt% 범위 내의 유기 과산화물이 선형 폴리프로필렌과 배합된다.

[0069] 임의의 실시양태에서, 압출 공정으로부터 직접 유래한 분지형 폴리프로필렌은, 진공하 및/또는 용매 세정의 처리 없이 반응기 플레이크 및/또는 과립, 또는 압출된 펠릿으로 형성된다.

[0070] 임의의 실시양태에서 과산화물은 선형 폴리프로필렌과 반응하기 전에 용융되어 과립이 고르게 코팅되고 높은 비표면적이 분지화 및/또는 가교 결합 반응 전에 이용되는 것이 바람직하다. 임의의 실시양태에서, 본원에서 사용되는 선형 폴리프로필렌의 반응기 과립은 압출된 과립보다 바람직하다. 이러한 선형 폴리프로필렌 과립은 바람직하게는, 예를 들면, 단일 또는 트윈 스크루 압출기에서의 용융 블렌딩("용융 압출")에 의한 것과 같이 "배합" 이전에 유기 과산화물과 건식 블렌딩된다.

[0071] 임의의 실시양태에서, 유기 과산화물과 선형 폴리프로필렌 간의 반응의 생성물은 이산화탄소 및 알콜, 바람직하게는 C8 ~ C24 알콜, 및 가장 바람직하게는 반응에 사용되는 유기 과산화물의 히드록실화된 등가물인 알콜로 이루어진 분해 산물을 포함할 수 있다. 알콜은 (존재한다면) 전형적으로 분지형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 2, 또는 1, 또는 0.5 wt% 미만의 수준으로 존재한다. 이러한 방식으로 기재된 분지형 폴리프로필렌은 조성물에 대해 본원에 기재된 성질 중 임의의 성질을 가질 수 있다.

[0072] 이렇게 형성된, 본원에 기재된 분지형 폴리프로필렌은 추가 처리 없이 출하, 수송, 및/또는 보관 준비가 되고, 발포 및 비발포의 임의의 수의 물품의 제조를 위해 저분자량 폴리올레핀과 블렌딩에 사용될 수 있다. 임의의 실시양태에서, 발포제가 앞서 기재한 가열/압출 공정 동안 첨가될 수 있으며, 상기 발포제는 출하 후 및 발포 물품으로 성형될 준비가 이루어질 때까지 활성화되지 않는다. 바람직하게는, 저분자량 폴리올레핀이 또한 발포 이전에 분지형 폴리프로필렌과 블렌딩된다. 언급한 바와 같이, 조성물은 원한다면 나중에 재차 가열/압출되어 물품을 형성하고 발포될 수 있다.

[0073] 분지형 폴리프로필렌은 이의 전구체 선형 폴리프로필렌과 동일 수준의 프로필렌 및 코모노머 유도 단위를 가질 것이다. 임의의 실시양태에서, 디엔 모노머 (적어도 2개의 공액 또는 비공액 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 선형, 분지형 또는 환형 C4 ~ C20 알켄) 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 노르보르넨, 및 1,9-데카디엔은 분지형 폴리프로필렌 및/또는 분지형 폴리프로필렌의 형성에서의 모든 공정 단계에서 존재하지 않는다. 본 발명의 조성물에 유용한 폴리프로필렌은 이의 선형 폴리프로필렌 전구체와 구별되는 임의의 수의 파라미터에 의해 특징규명될 수 있다. 임의의 실시양태에서, 분지형 폴리프로필렌은 적어도 20, 또는 30, 또는 40 cN의, 또는 20, 또는 30, 또는 40, 또는 45 cN 내지 60, 또는 65, 또는 80 cN 범위 내의 용융 강도를 갖는다.

[0074] 임의의 실시양태에서, 분지형 폴리프로필렌은 0.1, 또는 0.2, 또는 0.5 g/10 min 내지 4, 또는 8, 또는 10, 또는 20 g/10 min 범위 내의 MFR을 갖는다.

[0075] 임의의 실시양태에서 분지형 폴리프로필렌은 GPC-3D 분석에 의한 수 평균 분자량(Mn)이, 18,000, 또는 20,000, 또는 24,000, 또는 28,000 g/mole 내지 40,000, 또는 44,000, 또는 48,000, 또는 50,000 g/mole의 범위 내이다. 또한 임의의 실시양태에서 폴리프로필렌은 GPC-4D 분석에 의한 중량 평균 분자량(Mw)이 250,000, 또는 300,000 또는 350,000 g/mole 내지 450,000, 또는 500,000, 또는 550,000 또는 600,000 g/mole의 범위 내이다. 또한 임의의 실시양태에서, 분지형 폴리프로필렌은 GPC-4D 분석에 의한 z-평균 분자량(Mz)이 1,000,000, 또는 1,100,000, 또는 1,200,000 g/mole 내지 1,500,000, 또는 1,600,000, 또는 1,700,000, 또는 1,800,000 g/mole의 범위 내이다. 이의 고분자량 성분 또는 "테일"의 지표로서, 분지형 폴리프로필렌은 임의의 실시양태에서 3.0, 또는 3.2, 또는 3.6 초과의, 또는 3.0, 또는 3.2, 또는 3.6 내지 4.0 또는 4.5 또는 5.0 또는 6.0 범위 내의 Mz/Mw 값을 갖는다. 또한, 분지형 폴리프로필렌은 30 또는 35 또는 40 초과의, 또는 30, 또는 35, 또는 40 내지 44, 또는 48, 또는 50, 또는 55, 또는 60 범위 내의 Mz/Mn을 갖는다. 또한, 분지형 폴리프로필렌은 임의의 실시양태에서 적어도 5, 또는 6 또는 8, 또는 10의, 또는 5, 또는 6, 또는 8, 또는 10 내지 16, 또는 18 또는 20 범위 내의 Mw/Mn을 갖는다.

[0076] 분지형 폴리프로필렌은 증가된 피크 신장 점도에서 입증된 바와 같이 (선형 폴리프로필렌에 비해) 개선된 변형 경화를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 분지형 폴리프로필렌은 0.01 /sec(190℃)의 변형 속도에서 50, 또는 55, 또는 60 kPa·s 초과의, 또는 50, 또는 55, 또는 60 kPa·s 내지 500, 또는 550, 또는 600 kPa·s 범위 내의 피크 신장 점도(어닐링됨)를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 분지형 폴리프로필렌은 0.01 /sec(190℃)의 변형 속

도에서 500, 또는 550, 또는 600 kPa·s 초과의, 또는 500, 또는 550, 또는 600 kPa·s 내지 2,000, 또는 2,500, 또는 3,000 kPa·s 범위 내의 피크 신장 점도(어닐링됨)를 갖는다.

[0077] 폴리프로필렌 조성물

[0078] 임의의 실시양태에서 상술한 바와 같은 분지형 폴리프로필렌 및 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 (또는 본질적으로 이루어진) 폴리프로필렌 조성물이 개시된다. 임의의 실시양태에서, 조성물은 저분자량 폴리올레핀과 분지형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 5, 또는 10 wt% 내지 15, 또는 20, 또는 25, 또는 30, 또는 35, 또는 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀을 포함한다. 가장 바람직하게는, 조성물의 나머지는 분지형 폴리프로필렌 및 첨가제이다.

[0079] 임의의 실시양태에서, 폴리프로필렌 조성물은 190℃, 동일한 변형 속도에서 신장 리올로지에 의해 측정시 분지형 폴리프로필렌 단독이 나타내는 변형 경화의 적어도 90%, 또는 95%를 나타낸다. 또한 임의의 실시양태에서, 폴리프로필렌 조성물은 190℃에서 소-진폭 진동 분광법에 의해 결정시 분지형 폴리프로필렌 단독과 비교하여 500 rad/sec에서 적어도 10%, 또는 5% 더 낮은 복소 점도(complex viscosity)를 나타낸다. 임의의 실시양태에서, 조성물은 발포, 열성형, 및/또는 압출 물품으로 성형될 수 있다. 원하는 물품은 컵, 플레이트, 식품 용기, 및 절연단열 용기를 포함한다.

[0080] "저분자량 폴리올레핀"은 80,000, 또는 100,000 g/mole 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리올레핀 폴리머이며, 바람직하게는 에틸렌 및 C4 ~ C10 유도 단위를 포함하고, 가장 바람직하게는 프로필렌 및 경우에 따라 에틸렌 유도 단위를 포함한다. 임의의 실시양태에서, 저분자량 폴리올레핀은 용융 유량(230℃/2.16 kg)이 적어도 50, 또는 100, 또는 200, 또는 500 g/10 min이거나, 또는 50, 또는 100, 또는 200, 또는 500 g/10 min 내지 1,500, 또는 2,000, 또는 5,000 g/10 min의 범위 내이다.

[0081] 임의의 실시양태에서, 저분자량 폴리올레핀은 폴리프로필렌 호모폴리머, 폴리프로필렌 코폴리머, 폴리에틸렌 호모폴리머, 폴리에틸렌 코폴리머, 및 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 저분자량 폴리올레핀은 폴리프로필렌 호모폴리머이며, 이는 1, 또는 2 wt% 미만의 에틸렌 또는 C4 ~ C10 유도 단위를 포함한다는 것을 의미한다.

[0082] 임의의 실시양태에서, 저분자량 폴리올레핀은 5, 또는 4, 또는 3 미만의 Mw/Mn을 갖는다.

[0083] 조성물은, 분지형 폴리프로필렌 단독보다 더 가공성이 있으면서, 폐쇄 셀 구조를 형성하기 위해 원하는 수준의 변형 경화를 유지하기 때문에 열성형 물품, 및 특히 발포 물품에 적합하다. 따라서, 임의의 실시양태에서는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로 95 ~ 60 wt% 범위 내의 분지형 폴리프로필렌과, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도, 및 0.1 ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량을 갖는 소량의 첨가제; 및 적어도 50 g/10 min의 용융 유량을 갖는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로 5 ~ 40 wt% 범위 내의 폴리프로필렌 호모폴리머를 포함하는 폴리프로필렌 조성물을 포함하는 발포, 열성형, 및/또는 압출 물품이 개시되며, 여기서 폴리프로필렌 조성물은 0.5 ~ 40 g/10 min 범위 내의 용융 유량, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 가지며, 분지형 폴리프로필렌이 나타내는 변형 경화의 적어도 90%를 나타낸다.

[0084] 대부분의 임의의 블렌딩 기법이 성분을 배합하고 폴리프로필렌 조성물을 생성하는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 공정은 선형 폴리프로필렌을 유기 과산화물과 배합하여 분지형 폴리프로필렌을 수득하는 단계; 분지형 폴리프로필렌을 저분자량 폴리올레핀과 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 저분자량 폴리올레핀과 분지형 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 5, 또는 10 wt% 내지 15, 또는 20, 또는 25, 또는 30, 또는 35, 또는 40 wt% 범위 내의 저분자량 폴리올레핀이 배합된다. 나머지는 첨가제 예컨대 항산화제, 충전제, 및 업계에 공지된 다른 첨가제의 존재 또는 부재 하에 분지형 폴리프로필렌이다. 성분들은 가장 바람직하게는 폴리머 성분을 용융시키지만 이의 분해 온도보다는 낮은 온도에서, 바람직하게는 190 ~ 260℃의 범위 내에서 작동하는 단일 또는 더블 스크루 압출기를 사용하여 용융 블렌딩된다.

[0085] 임의의 실시양태에서, 저분자량 폴리올레핀은, 바람직하게는 고체 형태로, 압출기에 직접 공급함으로써, 또는 저분자량 폴리올레핀과 고분자량 폴리올레핀의 마스터블렌드를 우선 형성함으로써 나머지 성분과 배합된다.

[0086] 임의의 실시양태에서는, 10 ~ 40 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 선형 폴리프로필렌을 유기 과산화물과 배합하여 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 갖는 분지형 폴리프로필렌을 수득하는 단계로서, 분지형 폴리프로필렌의 용융 강도가 선형 폴리프로필렌의 용융 강도보다 더 큰 것인 단계; 및 0.1 ~ 20 g/10 min 범위 내의 용융 유량 및 적어도 5의 Mw/Mn을 갖는 분지형 폴리프로필렌을, 적어도 50 g/10 min의 용융 유량 및 5 미만

의 Mw/Mn을 갖는, 분지형 폴리프로필렌과 폴리프로필렌 호모폴리머의 중량을 기준으로 5 ~ 40 wt% 범위 내의 폴리프로필렌 호모폴리머와 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 단계를 포함하고, 폴리프로필렌 조성물은 0.5 ~ 40 g/10 min 범위 내의 용융 유량, 20 ~ 80 cN(190℃) 범위 내의 용융 강도를 가지며, 분지형 폴리프로필렌이 나타내는 변형 경화의 적어도 90%를 나타내는, 폴리프로필렌 조성물의 제조 공정이 개시된다.

[0087] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물 및 이를 수득하는 방법에 대해 본원에 개시된 다양한 기술적인 요소 및 수치 범위는 본 발명(들)을 기술하기 위한 다른 기술적인 요소 및 수치 범위와 조합될 수 있고; 나아가, 주어진 요소의 경우, 임의의 상위 수치 한계는 본원에서 설명된 임의의 더 낮은 수치 한계와 조합될 수 있으며, 이는 그러한 조합을 허용하는 권한 범위 내의 예들을 포함한다.

[0088] 실시예

[0089] 본 발명의 특징은 이하의 비제한적인 실시예에서 입증되고 있다. 우선, 시험 방법 및 실험 절차가 기재된다.

[0090] MFR. ASTM D1238, 230℃에서, 2.16 kg 하중으로.

[0091] DRI(GPC-3D)를 이용한 분자량 결정. 이 방법은 나타낸 바와 같이 본원에 기재된 폴리머의 분자량의 모멘트를 결정하는데 사용된 두 가지 다른 방법, 소위 "GPC-3D" 방법 및 "GPC-4D" 방법 중 첫 번째 방법을 기재하고, 각각은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 기초하지만 다른 검출 방법을 사용한다. GPC-3D 방법에서, 수 평균 분자량(Mn) 값은, 3개의 인-라인 검출기, 시차 굴절률 검출기(DRI), 광 산란(LS) 검출기, 및 점도계가 구비된 고온 겔 투과 크로마토그래피(Agilent PL-220)를 이용하여 결정되었다. 3개의 Agilent PLgel 10 μm Mixed-B LS 컬럼이 사용되었다. 공칭 유량은 0.5 mL/min이고, 공칭 주입량은 300 mL이다. 각종 이송 라인, 컬럼, 점도계 및 시차 굴절계(DRI 검출기)가 145℃로 유지된 오븐 내에 구비되어 있었다. 실험용 용매는, 항산화제로서 6 그램의 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)을 4 리터의 Aldrich 시약 그레이드의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)에 용해시킴으로써 준비된다. 이후, TCB 혼합물을 0.1 ㎛ Teflon 필터를 통해 여과한다. 이후, TCB를 GPC-3D에 진입시키기 이전에 온라인 디개서로 탈기시킨다. 폴리머 용액은, 건조 폴리머를 유리 용기에 넣고, 원하는 양의 TCB를 첨가한 다음, 약 2시간 동안 연속 교반하면서 혼합물을 160℃로 가열함으로써 준비되었다. 모든 양은 중량 측정법으로 측정하였다. 폴리머 농도를 표현하는데 사용되는 질량/부피 단위의 TCB 밀도는 23℃에서 1.463 g/ml이고 145℃에서 1.284 g/ml였다. 주입 농도는 0.5 ~ 2.0 mg/ml이며, 이보다 낮은 농도는 보다 높은 분자량의 샘플의 경우에 사용된다. 각 샘플을 실행하기 이전에 DRI 검출기 및 점도계를 퍼징했다. 이후, 장치 내의 유량을 0.5 ml/분으로 증가시키고, 최초 샘플의 주입 이전에 DRI를 8시간 동안 안정화되도록 한다. 샘플의 실행 이전에 LS 레이저를 적어도 1 내지 1.5시간 동안 켜 둔다. 크로마토그램의 각 포인트에서 농도 "c"는 이하의 방정식을 사용하여 베이스라인-감산된 DRI 신호, I_{DRI}로부터 계산된다:

[0092] $c = (K_{DRI} / I_{DRI}) / (dn/dc)$,

[0093] 여기서, K_{DRI}는 DRI를 보정함으로써 결정된 상수이고, (dn/dc)는 시스템의 굴절률 증가분이다. 145℃ 및 λ = 690 nm에서 TCB에 대한 굴절률, n = 1.500. GPC-3D 방법에 대한 설명에서 파라미터의 단위는 농도가 g/㎤로 표시되고, 분자량이 g/mole로 표시되며, 고유 점도가 dL/g으로 표시되도록 한다.

[0094] 달리 언급이 없다면, 모든 농도는 g/㎤로 표시되고, 분자량은 g/mole로 표시되며, 고유 점도는 dL/g으로 표시된다. GPC-3D 또는 -4D의 데이터 처리의 경우, 사용된 Mark-Houwink 상수는 K=0.000229 및 a= 0.705, 및 dn/dc= 0.1048 mL/mg이었다. A2(입력 값) = 0.0006.

[0095] IR 검출기(GPC-4D)를 이용한 분자량 결정. 중량 평균 분자량 및 z-평균 분자량(Mw, Mz)의 분포 및 모멘트는, 다채널 밴드-필터 기반 적외선 검출기 IR5, 18-각 광 산란 검출기 및 점도계가 구비된 고온 GPC(Polymer Char GPC-IR)를 사용하여, GPC-3D에 의해 행해진 경우와 유사한 방법을 이용하는 GPC-4D를 사용하여 결정되었다. 3개의 Agilent PLgel 10 μm Mixed-B LS 컬럼을 사용하여 폴리머 분리를 제공했다. Aldrich 시약 그레이드의 TCB가 300 ppm 항산화제 BHT와 함께 이동상으로서 사용되었다. TCB 혼합물을 0.1 ㎛ Teflon 필터를 통해 여과하고 GPC 기기로 진입시키기 이전에 온라인 디개서로 탈기시킨다. 공칭 유량은 1.0 mL/min이고 공칭 주입량은 200 μL이다. 이송 라인, 컬럼, 검출기를 포함한 전체 시스템이 145℃로 유지된 오븐 내에 구비되어 있었다. 주어진 양의 폴리머 샘플을 칭량하고 80 μL 흐름 마커(헵탄)가 부가된 표준 바이알에 밀봉시켰다. 오토샘플러에 바이알을 로딩한 후, 폴리머는 부가된 8 mL TCB 용매에 의해 기기 내에서 자동 용해된다. 폴리머를 약 2시간 동안 연속 교반하면서 160℃에서 용해시킨다. 농도 계산에 사용된 TCB 밀도는 23℃에서 1.463 g/ml였고 145℃에서 1.284 g/ml였다. 샘플 용액 농도는 0.2 ~ 2.0 mg/ml이며, 이보다 낮은 농도가 보다 높은 분자량의 샘플을 위해

사용된다.

[0096] 크로마토그램의 각 포인트에서의 농도 "c"는 하기 방정식을 이용하여 베이스라인-감산된 IR5 브로드밴드 신호 강도 "I"로부터 계산된다:

[0097] $$c = \beta I$$

[0098] 여기서, β는 폴리프로필렌 표준을 이용하여 결정된 질량 상수이다. 질량 회수율은 용출 부피에 대한 농도 크로마토그래피의 적분 면적과, 미리 결정된 농도에 주입 루프 부피를 곱한 값과 같은 주입 질량의 비율로부터 계산된다.

[0099] 통상적인 분자량(IR MW)은, 보편적 보정 관계를, 700 g/mole 내지 10,000,000 g/mole 범위의 일련의 단분산 폴리스티렌(PS) 표준으로 수행된 컬럼 보정과 조합하여 결정된다. 각 용출 부피에서 MW는 하기 방정식으로 계산된다:

[0100] $$\log M = \frac{\log(K_{PS}/K)}{a+1} + \frac{a_{PS}+1}{a+1}\log M_{PS}$$

[0101] 여기서, 첨자가 "PS"인 변수는 폴리스티렌을 나타내며 아래 첨자가 없는 변수는 시험 샘플을 나타낸다. 이 방법에서, 본원에서 사용된 폴리프로필렌의 경우 a_{PS} = 0.67 및 K_{PS} = 0.000175이고, "K" 및 "a"는 0.000229 및 0.705이다. 모든 경우, GPC-3D 및 GPC-4D 둘 모두에서, Mn, Mw 및 Mz에 대한 값은 ±10%의 정확도를 갖는다.

[0102] 분지 지수

[0103] 2개의 압력 변환기를 구비한 Wheatstone 브리지 구성으로 배열된 4개의 캐필러리가 장착된 고온 Viscotek Corporation 점도계를 사용하여 상술한 GPC로부터 용출 폴리머의 비점도를 결정하였다. 하나의 변환기는 검출기를 가로지르는 총 압력 하강을 측정하고, 브리지의 양 측면 사이에 위치한 나머지 변환기는 차압을 측정한다. 점도계를 통해 흐르는 용액의 비점도, η_S는 이들의 출력으로부터 계산되었다. 크로마토그램의 각 포인트에서 고유 점도, [η]는 하기 방정식으로부터 계산되었다:

[0104] $$\eta_S = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

[0105] 여기서, c는 농도이고 DRI 출력으로부터 결정되었다.

[0106] 분지 지수(g'_{vis})는 하기와 같은 GPC-DRI-LS-VIS 방법의 출력을 이용하여 계산된다. 샘플의 평균 고유 점도, $[\eta]_{avg}$는 하기 식에 의해 계산되었다:

[0107] $$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i[\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0108] 여기서, 합계는 통합 한계들 사이의 크로마토그래픽 슬라이스, i를 넘는다.

[0109] 분지 지수 g'(vis)는 하기와 같이 정의된다:

[0110] $$g'(vis) = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

[0111] 여기서, M_v는 LS 레이저 분석에 의해 결정되는 분자량에 기초한 점도-평균 분자량이다. Z 평균 분지 지수(g'_{Zave})는 Ci = 폴리머 피크에서 슬라이스 i의 폴리머 농도 x 슬라이스 제곱의 질량 Mi^2를 사용하여 계산된다. 1에 근접하는 g'(vis)의 값은 선형 폴리머를 나타내고, 이보다 낮은 값은 g'(vis) 값이 감소함에 따라 증가하는 일정 수준의 분지를 나타낸다.

[0112] SAOS. 소 각 진동 분광법(Small Angle Oscillatory Spectroscopy)을 이용하여 저 전단 속도에서 점도를 결정했다. 핫 프레스(Carver Press 또는 Wabash Press)를 사용하여 폴리머 샘플을 제조하여 직경 25 mm 및 두께 2.5 mm의 디스크를 제작했다. 전단 씨닝 거동(shear thinning behavior)을 특징규명하기 위해, 리오미터 ARES-G2(TA Instruments)를 사용하여 온도 190℃ 및 10%의 고정 변형에서 0.01 ~ 500 rad/s 범위의 각 주파수에서 소 각 진동 전단 측정을 수행했다. 이후, 데이터를 전단 속도의 함수에 따른 점도로 전환시켰다. 선택된 변형이

선형 변형 범위 내의 측정치를 제공하도록 보장하기 위해, (100 Hz의 각 주파수에서) 변형 스윕(strain sweep) 측정을 수행했다. Trios 소프트웨어를 사용하여 데이터를 처리했다.

[0113] 신장 리올로지. 폴리프로필렌의 변형 경화 거동을 특징규명하기 위해, 실장된 SER 픽스처를 갖는 DHR-3 리오미터(TA Instruments)를 사용하여 어닐링된 샘플을 시험하여 신장 응력을 측정했다. 상술한 절차(SAOS)를 사용하여 샘플을 준비하고 이후에 길이 18 mm 및 폭 12.7 mm에 가까운 치수를 갖는 직사각형으로 컷팅했다. 온도 190℃에서 1, 5, 및 10 s^{-1}의 Hencky 변형 속도에서 측정을 수행했다. Trios 소프트웨어를 사용하여 데이터를 처리했다. 샘플을 대략 200℃로 3분간 가열함으로써 어닐링하여 폴리프로필렌 펠릿을 압력 없이 용융시켰다. 이후, 샘플을 2개의 플레이트 사이에서 추가 3분 동안 가열하면서 1500 psi의 압력을 가했다. 이후에, 샘플을 200℃에서 추가 20분 동안 가열하면서 샘플에 가해진 압력을 제거했다. 20분 후, 추가 20분 동안 압력을 가하지 않고 샘플을 물 순환시키면서 냉각시켰다. 본원에서 보고된 용융 강도 값은 ±10%의 정확도를 갖는다.

[0114] 성분 블렌딩 절차. 표 1에 기재된 성분들을 ZSK 30 mm 압출기를 사용하여 용융 블렌딩시켜 각 실시예 블렌드를 생성하고, 여기서 15 ~ 50 wt%(블렌드의 모든 성분의 중량을 기준으로 함)의 저분자량 폴리올레핀, 이 경우 1550 MFR 폴리프로필렌 호모폴리머를, Patterson Double Cone 블렌더에서 50 ~ 85 wt%의 분지형 폴리프로필렌과 미리 블렌딩하였다. 건조 블렌드를 Coperion Werner 및 Pfleiderer ZSK 30 mm 압출기(트윈 공-회전 스크루, L/D=36)에 공급했으며 이때 출력은 약 10 kg/h였고 질소가 호퍼에 가해졌다. 압출기 토크(torque)는 약 50%였고, 다이 압력은 약 400 psi였으며, 스크루 스피드는 약 200 rpm이었다. 용융 온도는 약 435°F(222℃)였다. 최종적으로, 수중 펠릿화기를 사용하여 각각의 실시예 블렌드의 펠릿을 제조했다.

[0115] 분지형 폴리프로필렌(b-PP)은, 190 ~ 220℃ 범위 내의 온도에서 1.5 wt% Perkadox(Akzo Nobel)를 이용하여 상술한 바와 같이 제조된 지글러-나타 제조의 선형 폴리프로필렌 호모폴리머를 용융 압출시킴으로써 생성되었다. 모든 실시예 블렌드에서, b-PP는 g'(vis)가 0.98 미만이고, 용융 강도가 40 ±5 cN이고, MFR이 2.09 g/10 min이고, Mw/Mn이 15이고, Mz/Mw가 6이다.

[0116] 모든 블렌드에서, 저분자량 폴리올레핀(LMW-PO)은 1550 g/10 min의 MFR, 및 2.5(GPC-3D)의 Mw/Mn을 갖는 폴리프로필렌 호모폴리머(100 wt% 프로필렌-유도 단위)였다.

[0117] 표 1의 본 발명의 폴리프로필렌 조성물의 요약:

[0118] • 실시예 1은 분지형 폴리프로필렌(폴리프로필렌 호모폴리머, 100 wt% 프로필렌-유도 단위) 및 LMW-PO의 85:15 블렌드이고, 블렌드는 17.5 cN의 용융 강도와 5에 가까운 연신비를 가졌다.

[0119] • 실시예 2는 분지형 폴리프로필렌(100 wt% 프로필렌-유도 단위)의 50:50 블렌드이며 제3자 컴파운더, PolyOne에 의해 블렌딩되어졌고; 블렌드는 2.5 cN의 용융 강도 및 12에 가까운 연신비를 가졌다.

[0120] • 실시예 3은 50:50 블렌드이지만 분지형 폴리프로필렌은 폴리머의 중량을 기준으로 약 0.55 wt% 이하의 에틸렌 유도 단위를 갖는다.

[0121] • 실시예 4는 50:50 블렌드이지만 분지형 폴리프로필렌은 100 wt% 프로필렌-유도 단위를 갖는 폴리프로필렌 호모폴리머이다.

표 1. 폴리프로필렌 조성물

[0122]

실시예	b-PP:LMW-PO	MFR, g/10 min	GPC 방법	Mn, g/mole	Mw, g/mole	Mw/Mn	Mz/Mw
b-PP	100:0	2.09	4D	30,000	460,000	15.2	6.0
1	85:15	7.14	-	-	-	-	-
2	50:50	63.67	3D	24,000	189,000	7.8	5.2
3	50:50	51.14	-	-	-	-	-
4	50:50	49.38	3D	30,000	190,000	6.5	8.2
LMW-PO	0:100	1550	3D	25,000	60,000	2.5	1.7

[0123] 도 4의 SAOS 데이터는 폴리프로필렌 조성물의 점도, 및 이에 따른 가공성이 분지형 폴리프로필렌 단독보다 개선되는 것을 입증하지만, 도 1-3의 데이터는 상기 조성물이 분지형 폴리프로필렌으로부터 원하는 수준의 변형 경화를 여전히 보유하고 있음을 입증한다. 따라서, 폴리프로필렌 조성물은 190℃에서 소-진폭 진동 분광법에 의해 결정시 분지형 폴리프로필렌과 비교하여 500 rad/sec에서 적어도 10% 더 낮은 복소 점도를 나타내지만, 바람직

하게는 조성물은 동일한 변형 속도에서 분지형 폴리프로필렌에서 나타난 변형 경화의 적어도 90%를 나타낸다.

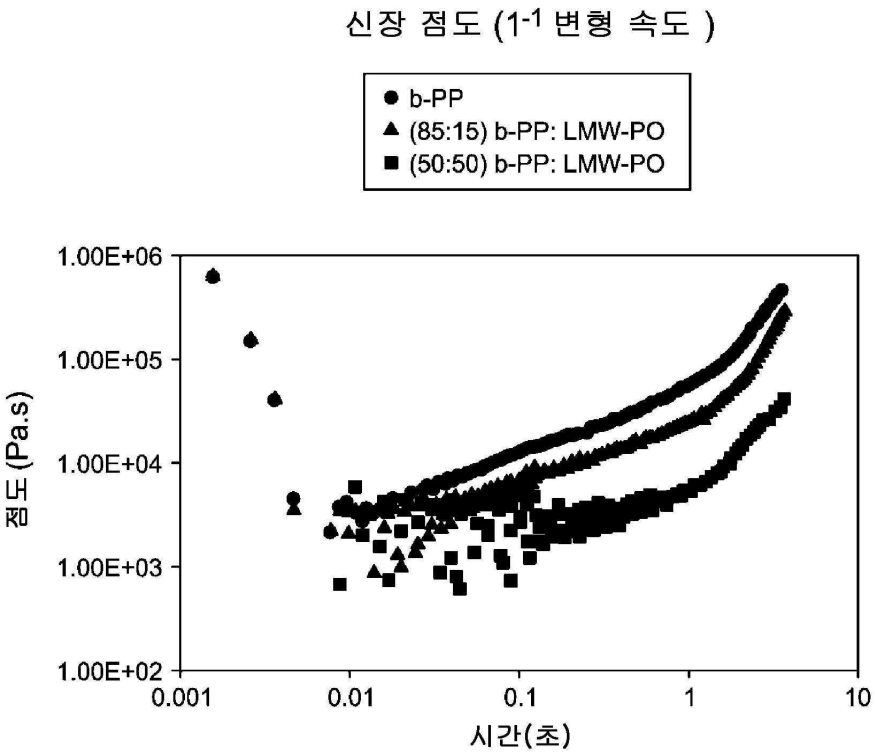
[0124] 본원에서 사용시, "본질적으로 이루어진"은 청구된 폴리머 또는 폴리머 블렌드가 명명된 성분만을 포함하고 10 또는 20%를 초과하여 그 측정된 성질을 변화시키는 추가 성분을 포함하지 않는다는 것을 의미하며; 가장 바람직하게는 추가 성분 또는 "첨가제"가 조성물의 중량을 기준으로 5, 또는 4, 또는 3, 또는 2 wt% 미만의 수준으로 존재하는 것을 의미한다. 이러한 첨가제는, 예를 들면, 충전제, 착색제, 항산화제, 알킬-라디칼 스캐빈저, 안티-UV 첨가제, 산 스캐빈저, 슬립제(slip agent), 경화제 및 가교제, 지방족 및/또는 환형 함유 올리고머 또는 폴리머(또한 "탄화수소 수지"로 지칭됨), 및 당업계에 익히 알려진 다른 첨가제를 포함할 수 있다.

[0125] 공정과 관련하여, "본질적으로 이루어진"이란 문구는 10 또는 20%를 초과하여 폴리머, 폴리머 블렌드 또는 이로부터 제조된 물품의 청구된 특성을 변경시키는 다른 공정 특징이 없음을 의미한다.

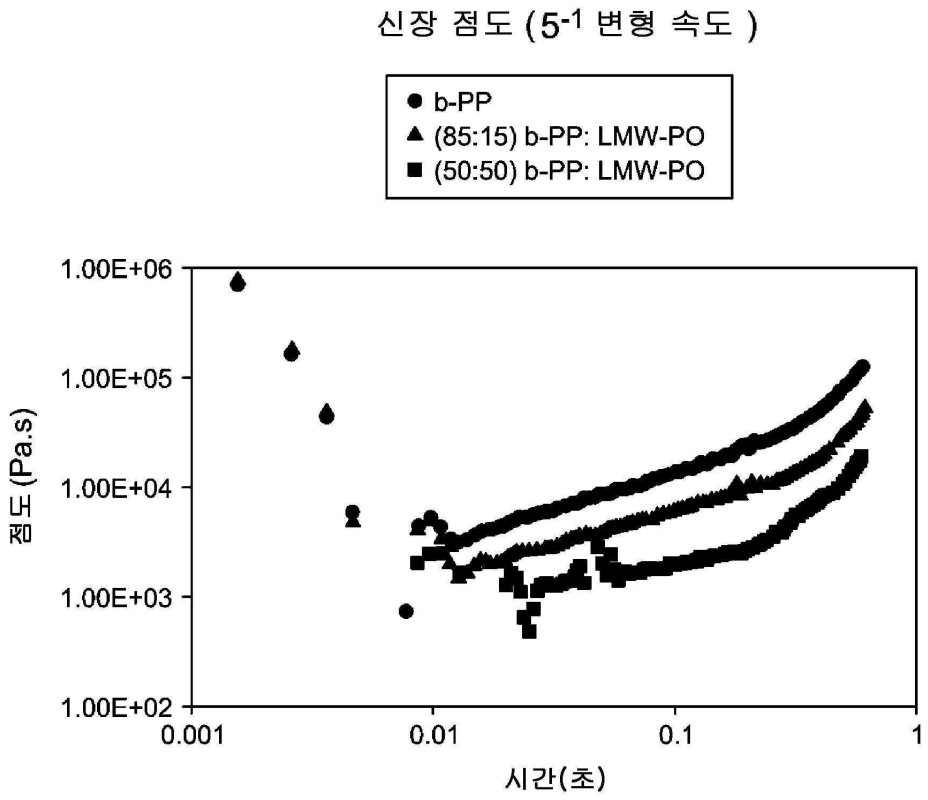
[0126] "인용에 의한 포함"의 교리가 적용되는 모든 권한 범위에 대해, 모든 시험 방법, 특허 공보, 특허 및 참고 문헌은 그 전문이 인용에 의해 또는 언급된 관련 부분에 대해 본 명세서에 포함된다.

도면

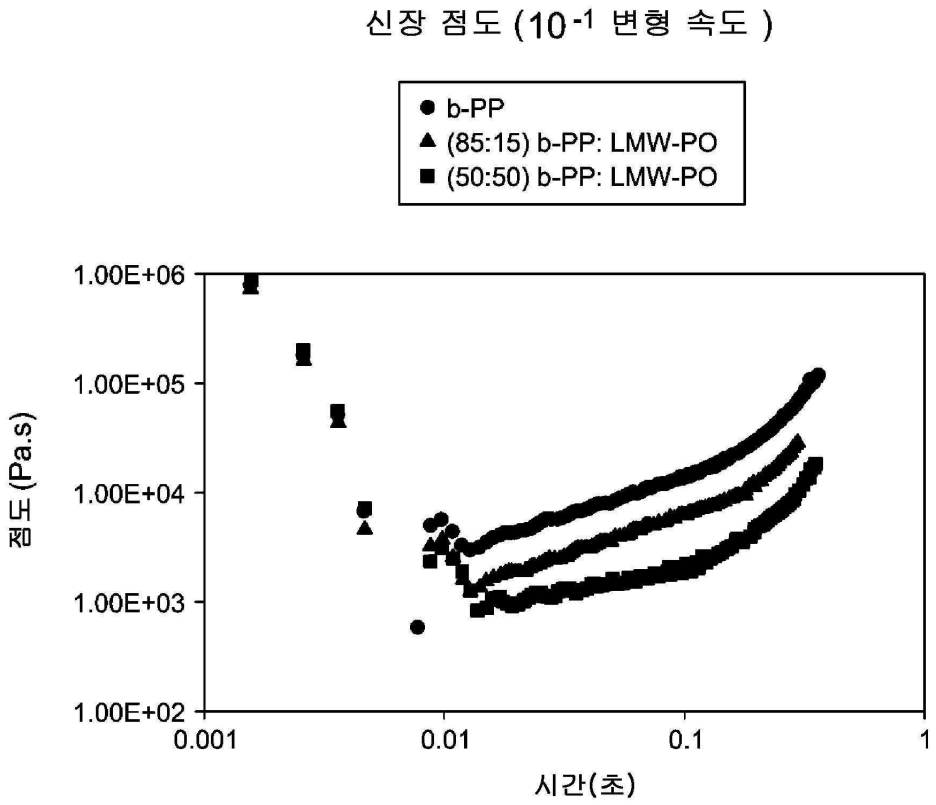
도면1



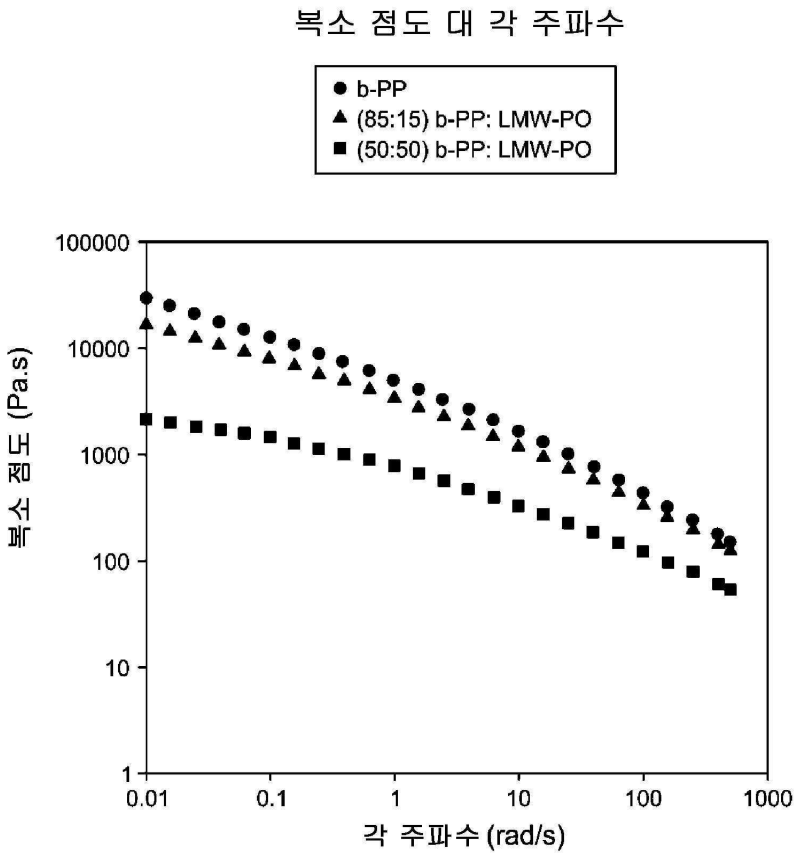
도면2


신장 점도 (5-1 변형 속도)
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
점도 (Pa.s)
0.001
0.01
0.1
1
시간(초)

도면3


신장 점도 (10-1 변형 속도)
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
점도 (Pa.s)
0.001
0.01
0.1
1
시간(초)

도면4


복소 점도 대 각 주파수
b-PP
(85:15) b-PP: LMW-PO
(50:50) b-PP: LMW-PO
복소 점도 (Pa.s)
100000
10000
1000
100
10
1
0.01
0.1
1
10
100
1000
각 주파수 (rad/s)