



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월29일
(11) 등록번호 10-0825697
(24) 등록일자 2008년04월22일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7010807
(22) 출원일자 2002년08월19일
심사청구일자 2006년12월12일
번역문제출일자 2002년08월19일
(65) 공개번호 10-2002-0076316
(43) 공개일자 2002년10월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/014668
국제출원일자 2001년12월13일
(87) 국제공개번호 WO 2002/57342
국제공개일자 2002년07월25일
(30) 우선권주장
00204740.5 2000년12월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US 6106938 A*
WO 0025330 A1
EP 0679686 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자

펠리코니안테오
이탈리아이-45030산타마리아마달레나비아볼타22
로나르도안젤로
이탈리아이-44100페라라비아카리5
메이가브리엘
이탈리아이-44100
페라라비아베아타루치아다나르니3

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박노춘

(54) 이배향성 폴리프로필렌 필름

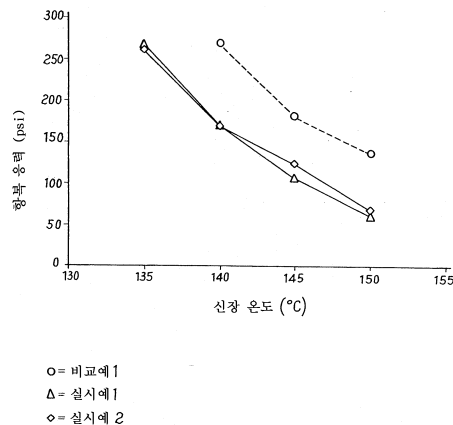
(57) 요약

하나 이상의 층이 0.8 중량% 이상의 에틸렌 및 임의적으로는 하나 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀을 함유하는 프로필렌 중합체, 또는 에틸렌 및 C₄-C₁₀ α-올레핀으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체 0.8 중량% 이상을 함유하는 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 이배향 폴리프로필렌 필름(BOPP)으로서, 하기 특성을 가지는 BOPP :

1) 용점이 155 °C 이상이고,

2) 실온에서 자일렌 중 가용성인 분획의 함량이 3 중량% 미만이고, (TREF 에 의해) 25 - 95 °C 의 온도 범위에서 수집된 중합체 분획 : 상기 자일렌 중 가용성인 분획의 비 값이 8 초과임.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다,
중국, 체코, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도,
일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 폴란드, 러시
아, 싱가포르, 미국, 남아프리카, 콜롬비아

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이
프리스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스,
영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크,
모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 층이 0.8 중량% 이상의 에틸렌 및 임의적으로는 하나 이상의 C_4-C_{10} α -올레핀을 함유하는 프로필렌 랜덤 공중합체, 또는 에틸렌 및 C_4-C_{10} α -올레핀으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체 0.8 중량% 이상을 함유하는 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 이배향 폴리프로필렌 필름(BOPP)으로서, 상기 랜덤 공중합체 또는 중합체 조성물이 하기 특성을 가지는 이배향 폴리프로필렌 필름(BOPP) :

- 1) 용점이 155 °C 이상이고;
- 2) 실온 (약 25 °C) 에서 자일렌 중 가용성인 분획의 함량이 3 중량% 미만이고, 실온에서 자일렌 중 가용성인 분획에 대한 25 - 95 °C 의 온도 범위에서 수집된 중합체 분획의 비 값이 8 wt%/wt% 초과이며;
- 3) ISO 1133 (230 °C, 2.16 Kg 하중) 에 따른 용융 유동 속도가 1 - 10 g/10 분임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 층이, 오직 에틸렌만이 공단량체로 존재할 경우, 이는 중합체 중량에 대해 0.8 - 1.5 중량% 이내이고, C_4-C_{10} α -올레핀이 존재할 경우, 이는 통상 중합체 중량에 대해 1 - 4 중량% 이내인 프로필렌 랜덤 공중합체 (I) 를 포함하는 BOPP.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 층이, 에틸렌 함량이 0 - 1.5 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 에틸렌 함량이 0.8 - 5 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20 범위이며, 상기 두 중합체 간의 에틸렌 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1 - 4 % 단위인 프로필렌 중합체 조성물 (II) 을 포함하는 BOPP.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 층이, 공단량체 함량이 0 - 2 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 공단량체 함량이 1.5 - 12 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20 범위이며, 상기 두 중합체 간의 공단량체 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1.5 - 10 % 단위이고, 상기 공단량체가 C_4-C_{10} α -올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 에틸렌이 임의적으로 존재하는 프로필렌 중합체 조성물 (II) 를 포함하는 BOPP.

청구항 5

에틸렌 함량이 0 - 1.5 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 에틸렌 함량이 0.8 - 5 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20 범위이며, 상기 두 중합체 간의 에틸렌 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1 - 4 % 단위인 프로필렌 중합체 조성물로서, 하기 특징을 가지는 조성물 :

- 1) 용점이 155 °C 이상이고;
- 2) 실온 (약 25 °C) 에서 자일렌 중 가용성인 분획의 함량이 3 중량% 미만이고, 실온에서 자일렌 중 가용성인 분획에 대한 25 - 95 °C 의 온도 범위에서 수집된 중합체 분획의 비 값이 8 wt%/wt% 초과이며;
- 3) ISO 1133 (230 °C, 2.16 Kg 하중) 에 따른 용융 유동 속도가 1 - 10 g/10 분임.

청구항 6

공단량체 함량이 0 - 2 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 공단량체 함량이 1.5 - 12 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20 범위이며, 상기 두 중합체 간의 공단량체 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1.5 - 10 % 단위이고, 상기 공단량체가 C_4-C_{10} α -올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 에틸렌이

임의적으로 존재하는 프로필렌 중합체 조성물로서, 하기 특징을 가지는 조성물 :

- 1) 용점이 155 ℃ 이상이고;
- 2) 실온 (약 25 ℃) 에서 자일렌 중 가용성인 분획의 함량이 3 중량% 미만이고, 실온에서 자일렌 중 가용성인 분획에 대한 25 - 95 ℃ 의 온도 범위에서 수집된 중합체 분획의 비 값이 8 wt%/wt% 초과이며;
- 3) ISO 1133 (230 ℃, 2.16 Kg 하중) 에 따른 용융 유동 속도가 1 - 10 g/10 분임.

청구항 7

삭제

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 특별한 종류의 프로필렌 중합체 또는 중합체 조성물을 기재로 하는 향상된 이배향성 폴리프로필렌 필름(BOPP)에 관한 것이다.

<2> 삭제

배경 기술

<3> 유사한 MFR을 갖는 프로필렌 단독중합체 및 공중합체로 된 BOPP 에 비해, 본 발명의 필름은 고온 연신 특성 및 물성의 보다 우수한 균형을 제공한다. 이에, 동일하거나 더 낮은 신장(stretching) 온도에서, 본 발명의 배향 필름은 견고성 및 산소 차단성(배리어; barrier)과 같은 향상된 성질을 나타낸다.

더욱이, 예컨대 US A 5,780,168 에 나와 있는 바와 같이, 공중합체 조성물을 종래 기술에 따른 BOPP 에 사용할 경우, 그것은 열-실링하기 위한 층(표면 층)에 통상 사용되고, 우수한 성질 (특히 열 실링성) 이 탄화수소 용매에 가용성인 분획의 증가된 함량에서 통상 수득된다. 그러나 증가된 용매 가용성 함량은 필름을 식품 포장에서 사용하기에 부적당하게 만든다.

<4> 이제, 프로필렌 중합체 물질의 일부 고유 성질을 적절히 선택함으로써, 우수한 성질 및 낮은 용매 가용성 함량을 갖는 BOPP 가 수득된다는 것이 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

<5> 그러므로 본 발명은 하나 이상의 층이 0.8 중량% 이상의 에틸렌 및 임의적으로는 하나 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀을 함유하는 프로필렌 중합체, 또는 에틸렌 및 C₄-C₁₀ α-올레핀으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체 0.8 중량% 이상을 함유하는 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 이배향 폴리프로필렌 필름(BOPP)으로서, 하기 특성을 갖는 이배향 폴리프로필렌 필름(BOPP)를 제공한다 :

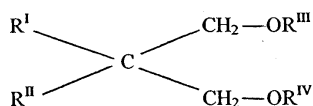
<6> 1) 용점이 155 ℃ 이상이고,

<7> 2) 실온 (약 25 ℃) 에서 자일렌 중 가용성인 분획의 함량이 3 중량% 미만, 바람직하게는 2.5 중량% 미만이고, (자일렌을 이용한 TREF(승온 용리 분별) 에 의해) 실온에서 자일렌 중 가용성인 분획에 대한 25 - 95 ℃ 의 온도 범위에서 수집된 중합체 분획의 비 값이 8 wt%/wt% 초과, 바람직하게는 10 wt%/wt% 초과, 더욱 바람직하게는 12 wt%/wt% 초과임.

<8> 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 층은 실질적으로 상기 프로필렌 중합체 또는 프로필렌 중합체 조성물로 이루어진다.

<9> 상기 프로필렌 중합체는 (DSC, 즉 시차주사열량계로 측정한) 용점이 155 ℃ 이상이 되도록 하는 양의 공단량체 (들)를 함유하는 랜덤 공중합체 (I) 이다. 오직 에틸렌만이 공단량체로 존재할 경우, 이는 중합체 중량에 대해 일반적으로 0.8 - 1.5 중량% 내이다. C₄-C₁₀ α-올레핀이 존재할 경우, 이는 중합체 중량에 대해 일반적으로 1 - 4 중량% 내이다.

- <10> 특히 바람직한 것은, 에틸렌 함량이 0 - 1.5 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 에틸렌 함량이 0.8 - 5 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20, 바람직하게는 30 : 70 - 70 : 30 범위이며, 상기 두 중합체 간의 에틸렌 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1 - 4 % 단위인 프로필렌 중합체 조성물 (II); 또는 공단량체 함량이 0 - 2 중량% 인 제 1 프로필렌 (공)중합체 (이 공중합체는 랜덤 공중합체임) 및 공단량체 함량이 1.5 - 12 중량% 인 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 함유하고, 상기 제 2 공중합체 : 상기 제 1 (공)중합체의 중량비가 약 20 : 80 - 약 80 : 20, 바람직하게는 30 : 70 - 70 : 30 범위이며, 상기 두 중합체 간의 공단량체 함량 차이가 당해 (공)중합체 중량에 대해 1.5 - 10 % 단위이고, 상기 공단량체가 C₄-C₁₀ α-올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 에틸렌이 임의적으로 존재하는 또다른 프로필렌 중합체 조성물 (II) 이다.
- <11> 본 발명은 또한 상기 프로필렌 중합체 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는 상기 프로필렌 중합체 또는 중합체 조성물의 용융 유동 속도 (ISO 1133, 230 °C, 2.16 Kg 하중에 따른 MFR) 는 1 - 10 g/10 분, 더욱 바람직하게는 1 - 4 g/10 분이다.
- <12> 본 발명의 필름에 사용하기 위한 조성물의 다른 바람직한 특성은 하기와 같다 :
- <13> 다분산도 지수 (PI) : 3.5 - 7, 더욱 바람직하게는 3.8 - 5.
- <14> 조성물 (II) 의 제 1 프로필렌 (공)중합체 및 조성물 (II) 의 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체의 MFR 값은 유사하거나 실질적으로 상이할 수 있다.
- <15> 본 발명의 특별한 구현예에서, 제 1 프로필렌 (공)중합체의 MFR 값은 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체의 값보다 낮고, MFR 값의 차이는 바람직하게 5 g/10 분 초과이다.
- <16> 상기 프로필렌 중합체 또는 중합체 조성물 중에 공단량체로서 존재할 수 있는 C₄-C₁₀ α-올레핀은 화학식 CH₂=CHR (식 중, R 은 탄소수 2 - 8 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬 라디칼, 또는 아릴 (특히 페닐) 라디칼임) 로 표시된다. 상기 C₄-C₁₀ α-올레핀의 예는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이다. 특히 바람직한 것은 1-부텐이다.
- <17> 본 발명의 조성물은 하나 이상의 중합 단계에서 중합에 의해 제조될 수 있다. 상기 중합은 입체특이적 씨글러-나타 촉매의 존재 하에 수행된다. 상기 촉매의 필수 성분은 하나 이상의 티타늄-할로젠 결합을 갖는 티타늄 화합물, 및 전자공여체 화합물 (양 화합물 모두 활성 형태로 할로젠화마그네슘 상에 지지됨) 을 갖는 고체 촉매 성분이다. 또다른 필수 성분 (조촉매) 은 유기알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬 화합물이다.
- <18> 외부 공여체가 임의적으로 첨가될 수 있다.
- <19> 본 발명의 방법에 일반적으로 사용되는 촉매는 이소탁틱 지수(Isotacticity Index) 가 90 % 초과, 바람직하게는 95 % 초과인 폴리프로필렌을 제조할 수 있다. 상기 특성을 갖는 촉매는 특허 문헌에 공지되어 있는데, 특히 US 특허 4,399,054 및 유럽 특허 45977 에 기재된 촉매가 유리하다. 다른 예를 US 특허 4,472,524에서 찾아볼 수 있다.
- <20> 상기 촉매에서 사용되는 고체 촉매 성분은 전자공여체 (내부 공여체) 로서, 에테르, 케톤, 락톤, N, P 및/또는 S 원자를 함유하는 화합물 및 모노- 및 디카르복실산의 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 화합물을 함유한다. 특히 적당한 전자공여체 화합물은 하기 화학식의 1,3-디에테르이다 :



- <21>
- <22> [식 중, R^I 및 R^{II} 는 상동 또는 상이하고, C₁-C₁₈ 알킬, C₃-C₁₈ 시클로알킬 또는 C₇-C₁₈ 아릴 라디칼이고; R^{III} 및 R^{IV} 은 상동 또는 상이하고, C₁-C₄ 알킬 라디칼이거나; 위치 2 의 탄소 원자가 5, 6 또는 7 개 탄소 원자, 또는 5-n 또는 6-n' 개의 탄소 원자, 및 각기 n 개의 질소 원자 및, N, O, S 및 Si 로 구성된 군에서 선택되는 n' 개의 헤테로 원자 (여기에서, n 은 1 또는 2 이고, n' 은 1, 2 또는 3 임) 로 구성된 시클릭 또는 폴리시클릭 구조에 속하는 1,3-디에테르일 수 있으며, 상기 구조는 2 또는 3 개의 불포화를 가지고 (시클로폴리엔 구조), 임의적으로 다른 시클릭 구조와 축합되거나, 또는 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼; 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알

카틸 라디칼 및 할로겐으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나, 또는 다른 시클릭 구조와 축합되고, 축합된 시클릭 구조에 또한 결합될 수 있는 상기 치환기들 중 하나 이상으로 치환되며; 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알카릴 라디칼 중 하나 이상 및 축합 시클릭 구조는 탄소 또는 수소 원자, 또는 두 원자 모두에 대한 치환기로서 하나 이상의 헤테로원자를 임의 함유할 수 있다].

- <23> 상기 유형의 에테르는 공보 유럽 특허 출원 361493 및 728769 에 기재되어 있다.
- <24> 상기 디에테르의 전형적 예는 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소아밀-1,3-디메톡시프로판, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌이다.
- <25> 다른 적당한 전자공여체 화합물은 프탈산 에스테르, 예컨대 디이소부틸, 디옥틸, 디페닐 및 벤질부틸 프탈레이트이다.
- <26> 상기 촉매 성분의 제조는 각종 방법에 따라 수행된다.
- <27> 예를 들어, (특히 구형 입자 형태의) $MgCl_2 \cdot nROH$ 부가물 (여기에서, n 은 통상 1 - 3 이고, ROH 는 에탄올, 부탄올 또는 이소부탄올임) 을 전자공여체 화합물을 함유하는 과량의 $TiCl_4$ 와 반응시킨다. 반응 온도는 통상 80 - 120 °C 이다. 이어서, 고체를 단리해내고, 전자공여체 화합물의 존재 또는 부재 하에, $TiCl_4$ 와 한 번 더 반응시킨 후, 그것을 분리하여, 모든 염소 이온들이 사라질 때까지 분량(aliquot)의 탄화수소로 세척한다.
- <28> 고체 촉매 성분에서, Ti 로 표시되는 티타늄 화합물은 일반적으로 0.5 - 10 중량% 의 양으로 존재한다. 고체 촉매 성분 상에 고정되어 있는 전자공여체 화합물의 양은 통상 이할로겐화마그네슘에 대해 5 - 20 몰% 이다.
- <29> 고체 촉매 성분의 제조에 사용될 수 있는 티타늄 화합물은 티타늄의 할로겐화물 및 할로젠 알콕화물이다. 사염화티탄이 바람직한 화합물이다.
- <30> 상기 반응의 결과, 활성 형태의 할로겐화마그네슘이 형성된다. 카르복실산마그네슘과 같은, 할로겐화물 이외의 마그네슘 화합물로부터 출발하여 활성 형태의 할로겐화마그네슘을 형성시키는 다른 반응이 문헌에 공지되어 있다.
- <31> 고체 촉매 성분 중 할로겐화마그네슘의 활성 형태는 촉매 성분의 X-선 스펙트럼에서, (표면적이 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만인) 비활성화 할로겐화마그네슘의 스펙트럼에서 나타나는 최대 강도 반사가 더 이상 존재하지 않으나, 대신 비활성화 이할로겐화마그네슘의 최대 강도 반사의 위치에 대해 이동된 최대 강도를 갖는 할로가 있다는 사실에 의해, 또는 최대 강도 반사가 비활성화 할로겐화마그네슘의 스펙트럼에서 나타나는 최대 강도 반사 중 하나보다 30 % 이상 큰 폭을 하프-피크에서 나타내는 사실에 의해 인지될 수 있다. 활성이 가장 큰 형태는, 상기 할로가 고체 촉매 성분의 X-선 스펙트럼에서 나타나는 것들이다.
- <32> 할로겐화마그네슘들 중, 염화마그네슘이 바람직하다. 활성이 가장 큰 형태의 염화마그네슘의 경우, 고체 촉매 성분의 X-선 스펙트럼은 비활성 염화물의 스펙트럼에서 2.56 Å에서 나타나는 반사 대신에 할로를 나타낸다.
- <33> 조촉매로 사용되는 Al-알킬 화합물에는 SO_4 또는 SO_3 기, 또는 O 또는 N-원자에 의해 상호 결합된 2 개 이상의 Al 원자를 갖는 Al-트리에틸, Al-트리이소부틸, Al-트리-n-부틸, 및 직쇄 또는 시클릭 Al-알킬 화합물과 같은 Al-트리알킬이 포함된다.
- <34> Al-알킬 화합물은 일반적으로 Al/Ti 비가 1 내지 1000 이 되도록 하는 양으로 사용된다.
- <35> 외부공여체로 사용될 수 있는 전자공여체 화합물은 방향족 산 에스테르, 예컨대 알킬 벤조에이트, 특히 하나 이상의 Si-OR 결합 (여기에서, R 은 탄화수소 라디칼임) 을 갖는 규소 화합물을 포함한다.
- <36> 규소 화합물의 예는 (tert-부틸) $_2$ Si (OCH_3) $_2$, (시클로헥실) (메틸) Si (OCH_3) $_2$, (페닐) $_2$ Si (OCH_3) $_2$, 및 (시클로펜틸) $_2$ Si (OCH_3) $_2$ 이다. 전술한 화학식을 갖는 1,3-디에테르도 또한 유리하게 사용될 수 있다. 내부 공여체가 상기 디에테르 중 하나인 경우, 외부 공여체는 생략될 수 있다.
- <37> 특히, 전술한 촉매 성분들의 많은 다른 조합이 전술한 특성 1) 및 2)를 갖는 중합체 또는 중합체 조성물을 수득하게 해줄 수 있는 경우에도, 랜덤 공중합체는 내부 공여체로서 프탈레이트를 함유하고, 외부 공여체로서 (시클로펜틸) $_2$ Si (OCH_3) $_2$ 를 함유하거나, 또는 내부 공여체로서 상기 1,3-디에테르를 함유하는 촉매를 사용함으로써

바람직하게 제조된다.

- <38> 전술한 바와 같이, 중합 공정은 하나 이상의 단계들로 수행될 수 있다. 조성물 (II) 의 경우, 이는 제 1 프로필렌 (공)중합체 및 제 2 프로필렌 랜덤 공중합체를 별도의 연속 단계들로 제조하고, 각 단계에서는 (제 1 단계는 제외), 전 단계에서 형성된 중합체 및 사용된 촉매의 존재 하에 조작하는, 2 개 이상의 순차 단계로 수행될 수 있다. 명백히, 조성물 (II) 가 부가적 (공)중합체를 함유하는 경우, 그것을 생성하기 위해 중합 단계를 더욱 추가하는 것이 필수적으로 된다. 상기 중합 단계는 별도의 반응기에서, 또는 중합 조건 및 단량체 농도의 구배가 발생하는 하나 이상의 반응기에서 수행될 수 있다. 촉매는 통상 제 1 단계에서만 첨가되나, 그 활성은 모든 연속 단계(들)에 대해 계속 활성인 정도이다.
- <39> 분자량의 조절은 공지된 조절자, 특히 수소를 이용하여 수행된다.
- <40> 관련 단계들에서 분자량 조절자의 농도를 적절히 조정함으로써, 전술한 MFR 값을 수득한다.
- <41> 전체 중합 공정은 연속 또는 배치식일 수 있고, 공지된 기술에 따라서, 불활성 희석제의 존재 또는 부재 하에 액상에서, 또는 기상에서, 또는 액체-기체의 혼합 기술에 의해 수행된다.
- <42> 두 단계에 대한 반응 시간, 압력 및 온도는 중요하지 않으나, 온도가 20 - 100 °C 인 것이 최적이다. 압력은 대기압 이상일 수 있다. 촉매는 소량의 올레핀과 예비접촉시킬 수 있다 (예비중합).
- <43> 또한, 2 개 이상의 상호연결 중합 구역에서 수행되는 기상 촉매 중합 방법을 이용할 수도 있는데, 이 방법은 반응 조건 하, 촉매의 존재 하에서 상기 중합 구역에 하나 이상의 단량체를 도입하고, 상기 중합 구역으로부터 중합체 생성물을 수집하는 것을 포함하며, 이 방법에서는, 성장하는 중합체 입자가 빠른 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 (라이저(riser)) 중 하나를 통해 상향 유동하여, 상기 라이저를 떠나 또다른 중합 구역 (다운커머(downcomer)) 에 들어가는데, 이를 통해 그것들은 중력 작용 하에 하향 유동하여, 상기 다운커머를 떠나 라이저로 재도입됨으로써, 라이저와 다운커머 간의 중합체 순환을 달성하고, 또한 이 방법은 하기를 임의 특징으로 한다 :
- <44> - 라이저에 존재하는 기체 혼합물이 다운커머에 들어가는 것을 부분적으로 또는 전적으로 방지할 수 있는 수단이 제공되고, 또한
- <45> - 라이저에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 기체 및/또는 액체 혼합물을 다운커머에 도입함.
- <46> 상기 중합 공정은 WO 00/02929 에 설명되어 있다.
- <47> 상기 방법의 특히 유리한 구현예에 따른, 라이저에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 상기 기체 및/또는 액체 혼합물의 다운커머로의 도입은, 전자 혼합물이 다운커머에 들어가는 것을 방지하는데 효과적이다.
- <48> 조성물 (II) 는 동일한 촉매를 이용하여, 실질적으로 전술한 바와 같은 동일 중합 조건 하에서 (단, 상기 (공)중합체가 별도의 중합 단계에서 제조되는 것은 제외), 상기 (공)중합체들을 별도로 제조한 후, 용융 상태의 상기 (공)중합체들을 기계적으로 블렌딩함으로써 수득될 수 있다. 스크루 압출기, 특히 트윈 스크루 압출기와 같은 통상의 혼합 장치를 사용할 수 있다.
- <49> 본 발명의 필름에 사용되는 프로필렌 중합체 또는 프로필렌 중합체 조성물은 또한 당 기술에 통상 사용되는 첨가제, 예컨대 항산화제, 광안정화제, 열안정화제, 기핵제, 착색제 및 충전제를 함유할 수도 있다.
- <50> 특히, 기핵제의 첨가는 중요한 물리적-기계적 성질, 예컨대 굴곡율, 열외톨림온도(HDT), 항복 인장강도 및 투명성을 상당히 향상시킨다.
- <51> 기핵제의 전형적 예는 p-tert-부틸 벤조에이트 및 1,3- 및 2,4-디벤질리텐소르비톨이다.
- <52> 기핵제는 바람직하게 총 중량에 대해 0.05 - 2 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 - 1 중량% 범위의 양으로 첨가된다.
- <53> 무기 충전제, 예컨대 탈크, 탄산칼슘 및 무기 섬유 등의 첨가 또한 굴곡율 및 HDT 와 같은 일부 기계적 성질을 향상시킨다. 탈크 또한 기핵 효과를 가질 수 있다.
- <54> 본 발명의 적용 부문은 종종, BOPP (이축 배향 폴리프로필렌) 필름이라고 불리는 이축 신장 필름 부문이다.
- <55> 본 발명의 필름은 BOPP 의 제조를 위한 익히 공지된 공정들, 예컨대 텐터링 또는 버블 블로잉으로써 제조될 수 있다.

- <56> 텐터링 공정에서는, 용융된 중합체 물질을 좁은 슬릿을 통해 연속적으로 통과시킨다. 압출된 용융 물질을 슬릿에서 빼내어, 냉각시킨 후, 다시 가열시키고, 통상 헤타에드(hetaed) 롤을 이용하여 종 방향 (MD ; Machine Direction) 으로, 또한 그와 동시에 텐터-불꽃으로 횡 방향으로 신장시킨다.
- <57> 버블 블로잉 공정에서는, 용융된 중합체 물질을 원형 슬릿에 통과시켜, 튜브를 형성시킨다. 필름을 종 방향 및 횡 방향으로 동시에 신장시킬 수 있다.
- <58> 양 공정에서, 필름은 최종적으로 어닐링 (열 경화) 처리될 수 있다.
- <59> 본 발명의 필름의 두께는 통상 250 μm 미만, 바람직하게는 100 μm 미만이다. 그것은 단층 또는 다층 필름일 수 있다.
- <60> 다층 필름에서는, 적어도 기재층 ("지지층"이라고도 불림) 이 특성 1) 및 2)를 갖는 상기 프로필렌 중합체 또는 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 것이 바람직하다. 다른 층은 또한 다른 종류의 중합체를 함유할 수 있다.
- <61> 다른 층에 사용될 수 있는 올레핀 중합체의 예는 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 올레핀 (식 중, R 은 수소 원자 또는 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 알킬 라디칼임) 의 중합체 또는 공중합체, 및 이들의 혼합물이다.
- <62> 특히 바람직한 것은 하기 중합체들이다 :
- <63> a) 이소탁틱 또는 대체로 이소탁틱인 프로필렌 단독중합체, 및 에틸렌의 단독중합체 또는 공중합체, 예컨대 HDPE, LDPE, LLDPE;
- <64> b) 예를 들면, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐과 같은 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α -올레핀 및/또는 에틸렌과 프로필렌의 결정성 공중합체 (여기에서, 총 공단량체 함량은 공중합체, 또는 상기 공중합체와 이소탁틱 또는 대체로 이소탁틱인 프로필렌 단독중합체의 혼합물 중량에 대해 0.05 - 20 중량% 범위임);
- <65> c) 부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 에틸리텐-1-노르보르넨과 같은 디엔을 소량 (특히 1 - 10 중량%) 임의 함유하는, 에틸렌과 프로필렌 및/또는 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α -올레핀의 엘라스토머성 공중합체;
- <66> d) 용융 상태의 성분들을 혼합함으로써 공지된 방법에 따라, 또는 순차 중합에 의해 통상 제조되는, 프로필렌 단독중합체 및/또는 항목 b) 의 공중합체들 중 하나, 및 항목 c) 의 공중합체들 중 하나 이상을 함유하는 엘라스토머성 분획을 포함하는 헤테로상 공중합체 (상기 엘라스토머성 분획은 임의적으로 5 - 80 중량% 의 양으로 함유됨);
- <67> e) 에틸렌 및/또는 기타 α -올레핀과의 1-부텐 단독중합체 또는 공중합체.
- <68> 다른 층들에 이용가능한, 폴리올레핀과 상이한 중합체의 예는 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리카보네이트이다.
- <69> 마지막으로, 본 발명의 필름은 하기와 같은 일련의 연속 공정을 거칠 수 있다 :
- <70> 표면을 엠보싱 롤러에 대해 압착하면서 가열하여, 표면 엠보싱하고;
- <71> 산화 (예컨대 불꽃 반응) 또는 이온 처리 (예를 들어, 코로나 방전 처리)를 통해 표면에 대해 잉크에 대한 민감성을 갖도록 한 후, 프린팅하고;
- <72> 표면의 가열, 및 압착에 의해, 직물 또는 필름, 특히 폴리프로필렌과 커플링하며;
- <73> 다른 중합체성 또는 금속성 물질 (예컨대, 알루미늄 필름) 과 공압출하며;
- <74> 플레이팅 처리하고 (예컨대 진공 하 증발에 의해 알루미늄 층을 침착시킴);
- <75> 필름의 2 면 중 한 면에 접착층을 도포하여, 접착 필름을 생성시킴.
- <76> 필름의 특정 종류 및 최종 처리에 따라, 본 발명의 필름은 많은 용도에 사용될 수 있으며, 그 중 가장 중요한 용도는 상품 및 식품 포장이다.
- <77> 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 상세하게 설명하기 위한 것이다.

실시예

- <78> 실시예의 중합체성 물질 및 필름과 관련된 데이터는 하기 기술된 방법에 의해 결정된 것이다.
- <79> - MFR : ISO 1133, 230 °C, 2.16 Kg;
- <80> - 용점, 용융 엔탈피 및 고형화 온도 : 분당 20 °C 로 온도 변화하는 DSC 이용;
- <81> - 에틸렌 함량 : IR 분광법 이용;
- <82> - 굴곡율 : ISO 178 이용;
- <83> 다분산도 지수 (PI) : 중합체의 분자량 분포 측정. PI 값을 결정하기 위해, 낮은 모듈러스 값, 예컨대 500 Pa 에서의 모듈러스 분리는 200 °C 의 온도에서, 0.01 rad/초에서 100 rad/초로 증가하는 진동수에서 조작하는 레오메트릭스(Rheometrics) (미국) 사 시판의 RMS-800 평행판 유량계 모델을 이용하여 구한다. 모듈 분리 값으로부터, PI를 하기 방정식을 이용하여 유도할 수 있다 :
- <84> $PI = 54.6 \times (\text{모듈러스 분리})^{-1.76}$
- <85> [식 중, 모듈러스 분리(MS)는 하기와 같이 정의된다 :
- <86> $MS = (G' = 500 \text{ Pa 에서의 진동수}) / (G'' = 500 \text{ Pa 에서의 진동수})$
- <87> (식 중, G' 는 저장 모듈러스이고, G'' 는 낮은 모듈러스이다)].
- <88> 25 °C에서 자일렌 중 가용성 및 불용성인 분획 : 2.5 g 의 중합체를 135 °C 에서 자일렌 250 ml 에 교반 하에 용해시킨다. 20 분 후, 용액을 여전히 교반 하에서 25 °C 로 냉각시킨 후, 30 분간 정치시킨다. 석출물을 여과지로 여과하고, 용액을 질소 기류에서 증발시키고, 잔류물을 일정 중량에 도달할 때까지 진공 80 °C 하에 건조시킨다. 이에 따라, 실온 (25 °C) 에서 가용성 및 불용성인 중합체의 중량% 를 계산하게 된다.
- <89> TREF
- <90> 약 1 g 의 샘플을 200 ml 의 o-자일렌 중에 용해시키고, 0.1 g/L 의 Irganox 1010 (펜타에리트리틸 테트라키스 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로파노에이트) 로 안정화시킨다. 용해 온도는 125 - 135 °C 이다. 수득된 용액을 유리 비이드로 충전한 칼럼에 주입하고, 이어서 16.5 시간 내에 25 °C 로 천천히 냉각시킨다.
- <91> 제 1 분획을 o-자일렌으로 용리하여 실온에서 수득한다. 제 2 분획을 칼럼 온도를 95 °C 로 상승시킨 후 수집한다. 25 - 95 °C에서 가용성인 중합체 성분을 단일 분획으로 수집한다.
- <92> 온도를 95 - 125 °C 에서 직선 상승시키면서, o-자일렌으로 연속적 분획을 용리시킨다. 200 ml 의 용액으로 회수된 각 분획을 1 °C 온도 증가분에 대해 수집한다. 중합체 분획을 이어서 아세톤으로 석출하고, 0.5 µm PTFE 필터 상에 여과하고, 70 °C에서 진공 하에 건조시키고, 중량 측정한다.
- <93> 실시예 1 및 2, 및 비교예 1
- <94> 실시예 1 및 2 의 중합체를, 기상 중합 장치를 포함하는 플랜트에서 연속적 조건 하에, 프로필렌 및 에틸렌을 중합하여 제조한다. 촉매를 기상 중합 장치로 보낸다. 후자는 2 개의 상호연결된 원통형 반응기, 라이저 1 및 다운커머 2를 포함한다. 기체-고체 분리기로부터의 기체를 재순환시킴으로써, 빠른 유동화 조건을 반응기 1 에 구현한다.
- <95> 2 개의 반응기 다리(leg)에서 기체 조성물을 구별하는 방법은 "배리어(barrier)" 공급물이다. 이 스트림은 다운커머의 더 큰 상단부에 공급된 프로필렌이다.
- <96> 이용된 촉매는 EP A 728 769 의 실시예 5 와 유사한 방식으로 제조된 촉매 성분을 포함하나, 단 $MgCl_2 \cdot 2.1 : C_2H_5OH$ 대신에 미소구 $MgCl_2 \cdot 1.7 : C_2H_5OH$ 을 이용한다.
- <97> 상기 촉매 성분은 외부공여체로서의 디시클로펜틸디메톡시실란, 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 과 함께 사용된다. TEAL/촉매 성분의 중량비는 5 이고; TEAL : 외부공여체의 중량비는 4 이다. 생성된 중합체의 기타 조작 조건 및 특성은 표 1 에 나와 있다.
- <98> BOPP 의 통상적 프로필렌 중합체의 주요 특성은 표 1 의 비교예 1 하에 나와 있다.

표 1

실시에		1	2	비교예 1
1 st 성분				
온도	°C	85	85	-
스플릿(Split)	wt%	≅ 50	≅ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.001	0.001	-
2 nd 성분				
스플릿(Split)	wt%	≅ 50	≅ 50	-
C2-/(C2-+C3-)	mol/mol	0.01	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	1.5	1.8
C2- 함량	wt%	1.4	1.3	0
자일렌 불용성	wt%	97.3	98.1	95.5
자일렌 가용성	wt%	2.7	1.9	4.5
온도 25-95°C에서의 가용성 분획	wt%	34.3	30.3	15.9
P.I.		4.42	4.43	4.8
굴곡율	MPa	1500	1500	1600
D.S.C. 용점	°C	158.7	158.6	165.1
D.S.C. 용융 엔탈피	J/g	96.7	95.3	94.8
D.S.C. 고체화 온도	°C	106.6	107.4	112.6
주형 필름 50 마이크론				
헤이즈	%	8.5	8.4	-
광택도 60°	%	58.5	59	-
어안 >0.2 mm	n°/m ²	230	190	200
어안 0.5-0.7 mm	n°/m ²	4	4	2
어안 0.7-1.5 mm	n°/m ²	1	0	0
어안 >1.5 mm	n°/m ²	0	0	0

(주 :

1st 성분 = 다운커머에서 생성된 중합체,

2nd 성분 = 라이저에서 생성된 중합체,

스플릿(Split) = 생성된 중합체의 양

wt% = 중량%

C2- = 에틸렌;

C3- = 프로필렌;

C2-/(C2- + C3-) = 단량체 공급물 비.

실시에의 중합체는 실험실 TM 길이의 신장기 상에서 상이한 온도로 이축 신장시킨다. 도 1 은 신장 온도의 함수로서 TM-길이의 필름 신장기에서 측정된 항복 이축 응력을 나타낸다. 비교예 1 에 대해, 실시예 1 및 2 의 중합체는 항복 이축 응력의 실질적으로 더 낮은 값 및 더 낮은 최소 신장 온도를 나타낸다.

실시에 3 - 5 및 비교예 2

실시에 1 및 2 의 중합체를 실시예 1 및 2 에서와 동일한 조건 하에 제조한다. 생성된 중합체의 다른 조작 조건 및 특성은 표 2 및 3 에 나와 있다.

<111> BOPP 의 통상적인 프로필렌 중합체의 주요 특성은 표 2 및 3 의 비교예 2 하에 나와 있다.

표 2

실시예		3	4	5	비교예 2
1 st 성분					
온도	°C	85	88	88	-
스플릿(Split)	wt%	≅ 50	≅ 50	≅ 50	-
C2-/(C2+C3-)	mol/mol	0.001	< 0.001	< 0.001	-
2 nd 성분					
스플릿(Split)	wt% :	≅ 50	≅ 50	≅ 50	-
C2-/(C2+C3-)	mol/mol	0.013	0.015	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.7	2.0	1.7	1.8
C2- 함량	wt%	1.1	1.6	1.2	≅0.6
자일렌 불용성	wt%	98.2	97.4	98.1	94.5
자일렌 가용성	wt%	1.8	2.6	1.9	5
I.V.	dl/g	2.58	2.45	2.37	-
P.I.		4.75	4.55	4.75	4.6
굴곡율	MPa	1475	1255	1535	1385
D.S.C. 용점	°C	159.2	157.5	160.2	161.7
D.S.C. 용융 엔탈피	J/g	99.9	94.3	101.8	91.6
D.S.C. 고체화 온도	°C	109.8	104.3	107.8	107.1

<112>

표 3

하기 실시예에서의 중합체	I.V.	하기 온도에서의 가용성 분석		T _p
		25-95 °C	95-115 °C	
	(dl/g)	(wt%)	(wt%)	(°C)
3	2.58	22.6	76.1	107
4	2.45	50.9	48.0	105
5	2.37	27.2	71.1	106
비교예 2	-	27.6	67.6	107

<113>

<114> 두께 20 μm 의 A-B-A 구조의 BOPP 필름 샘플을 이들 실시예의 중합체로 제조한다. 외피층은 코어와 동일한 수지로 되어 있다. 종 방향의 신장비는 5*1.1 이고, 횡 방향 신장비는 8.3 - 8.5 이다.

<115> 각종 등급의 가공성을 정의하기 위해, 공정 평가를 수행한다. 각 수지에 대해, 두께 프로필, 신장성 및 가공 중 파단량을 구한다.

표 4

하기 실시예에서의 중합체	MIN. PHT (°C)	두께 프로필 (표준 편차)	영율 (MPa) MD TD		WVTR (g/m ² /일)	OTR (cc/m ² /일)	헤이즈
3	150.5	0.028	5250±15	2390±20	4.9	1620	0.93±0.08
4	145	0.036	5040±35	2250±30	5.0	1970	0.64±0.08
5	139.5	0.030	4260±55	2050±20	6.2	2260	0.59±0.07
비교예 2	145	0.048	4760±50	2150±40	5.5	2210	0.67±0.05

<116>

- <117> TD 에서의 최소 PHT (예비 가열 온도) 가 가공성을 특정하는데 사용되는 핵심 파라미터이다. 최소 PHT 는 신장 밴드를 갖지 않고 파단 전에 도달될 수 있는 TD 예비가열 구역에서의 최저 신장 온도이다. 낮은 PHT에 서 가공될 수 있는 등급이 보다 좋은 가공성을 가진다는 BOPP 에서의 일반 인식이 있다. BOPP 제조업자는 통상 상기 등급이 높은 속도의 BOPP 라인에서 보다 좋은 성능을 가지게 된다고 지적한다.
- <118> 두께 프로파일은 시간 함수에서의 필름의 두께 변화 (2σ)를 모니터링함으로써 확인된다. 두께 변화는 약 30 분 의 시간 동안 모든 실시예에 대해 기록된다. 보고된 데이터를 보면, 본 발명을 나타내는 모든 중합체가 참조 물질 (비교예 2) 의 것에 비해 더욱 균일한 두께 프로파일을 가짐이 명백하다.
- <119> 이러한 연구에서의 모든 물질에 대해 파단이 관찰되지 않는다.
- <120> 필름 특징화는 광학적, 기계적 및 배리어 성질을 결정하는 것을 포함한다.
- <121> 필름의 기계적 성질은 MD 및 TD에서 측정된다. ASTM 882 에 따라 Instron 에 대해 작업을 수행한다. 산 소 (OTR) 및 수증기 투과 속도 (WVTR)를 본 연구에서의 모든 수지에 대해 결정한다. OTR은 23 °C 의 주위 온도, 60 - 70 % 의 습도에서 측정한다. WVTR은 동일 시험 조건 하에서, 단 90 % 의 습도에서 결정한다.
- <122> 실시예 4 의 중합체는 가장 좋은 전체 가공성 성능을 나타내고, 비교예 2 의 것과 거의 대등한 기계적 및 배리어 성질을 가진다.
- <123> 실시예 3 및 5 의 중합체는 비교예 2 의 것과 유사한 가공 온도를 가지고, 보다 좋은 기계적 및 배리어 성질을 가진다. 실시예 2 - 4 의 중합체는 비교예 2 에 비해, 더욱 균일한 두께 프로파일을 나타낸다.
- <124> 실시예 6 및 비교예 3
- <125> 실시예 6 의 중합체는 실시예 1 및 2 와 동일한 조건 하에 제조한다.
- <126> 생성된 중합체의 기타 조작 조건 및 특성은 표 5 에 나와 있다.
- <127> BOPP 의 통상적 프로필렌 중합체의 주요 특성은 표 5 의 비교예 3 하에 나와 있다.

표 5

실시에		6	비교예 3
1 st 성분			
온도	°C	85	-
스플릿(Split)	wt%	≅ 50	-
C2/(C2+C3-)	mol/mol	0.001	-
2 nd 성분			
스플릿(Split)	wt%	≅ 50	-
C2/(C2+C3-)	mol/mol	0.01	-
MFR "L"	g/10 min.	1.5	3.5
C2- 함량	wt%	1.4	0
자일렌 불용성	wt%	97.3	95.5
자일렌 가용성	wt%	2.7	4.5
온도 25-95℃에서의 가용성 분획	wt%	34.3	21
P.I.		4.42	5.5
굴곡율	MPa	1500	1490
D.S.C. 용점	°C	158.7	160.4
D.S.C. 용융 엔탈피	J/g	96.7	95.2
D.S.C. 고체화 온도	°C	106.6	107.7
주형 필름 50 마이크론			
헤이즈	%	8.5	16.7
광택도 60°	%	58.5	34.4
어안 >0.2 mm	n°/m ²	230	200
어안 0.5-0.7 mm	n°/m ²	4	2
어안 0.7-1.5 mm	n°/m ²	1	0
어안 >1.5 mm	n°/m ²	0	0

<128>

<129>

실시에 1 에 보고된 것과 동일한 시험을 BOPP 파일릿 라인에서 수행한다. 비교예 3 에 대해, 실시에 6 의 중합체는 약간 더 낮은 최소 예비가열 온도 및 향상된 기계적 및 광학적 성질을 나타낸다. 비교예 1 에 대해, 실시에 6 의 중합체는 유사한 기계적 성질 및 실질적으로 더 낮은 최소 예비가열 온도를 나타낸다.

<130>

이에 따라, 본 발명의 필름에 사용된 중합체는, 실질적으로 동일한 MFR 의 통상적인 중합체에 비해, 그로부터 제조된 배향 필름의 승온 연신 거동 및 기계적 성질의 향상된 균형을 제공한다. 결과가 표 6 에 나와 있고, 그 표에는 동일한 조건 하에 비교예 1 의 중합체를 가공함으로써 수득된 필름의 성질 또한 나와 있다.

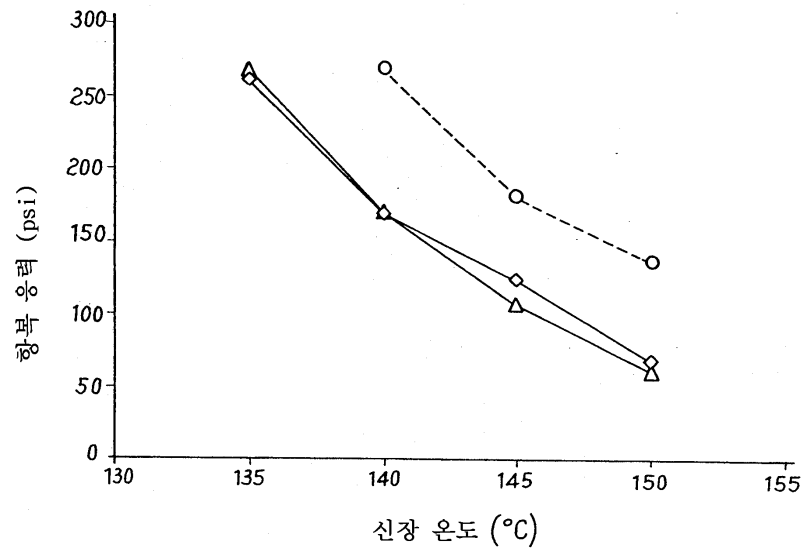
표 6

하기 실시예 에서의 중합체	MIN. PHT (°C)	영율 (MPa) MD TD	헤이즈
6	150	2036 3566	1.03
비교예 1	154	2026 3617	-
비교예 3	152	2022 3392	1.36

<131>

도면

도면1



○ = 비교예 1

△ = 실시예 1

◇ = 실시예 2