



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.
C09K 3/10 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월14일
(11) 등록번호 10-0695044
(24) 등록일자 2007년03월08일

(21) 출원번호	10-2000-7009184	(65) 공개번호	10-2001-0024947
(22) 출원일자	2000년08월21일	(43) 공개일자	2001년03월26일
심사청구일자	2004년12월04일		
번역문 제출일자	2000년08월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/010009	(87) 국제공개번호	WO 2000/39238
국제출원일자	1999년12월16일	국제공개일자	2000년07월06일

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 98204397.8 1998년12월24일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자	피페리실비오 벨기에비-1160브룩셀즈루엘.반아스브로액1
----------	-----------------------------------

슈베다라이너
독일 데-64319 폰슈타트 반호프슈트라쎄 49

안젤리니안토넬라
이탈리아아이-44100페라라비아발트레바16

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 오세주

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 폴리올레핀으로 제조한 병 클로저

(57) 요약

하기를 함유하는 올레핀 중합체 조성물 (A)를 함유하는 병 클로저 :

1) 90 내지 100 중량 %의 결정성 프로필렌 동종 중합체 또는 프로필렌/C₂₋₁₀ α-올레핀 랜덤 공중합체 (상기 중합체들은 실온에서 자일렌에 불용성인 94 중량 % 이상의 분획을 함유한다); 및

2) 에틸렌/C₃₋₁₀ α-올레핀 엘라스토머 공중합체 0 내지 10 중량 %;

단, 중합체 (2)의 양이 0 중량 %이면, 중합체 (1)은 상기 랜덤 공중합체로부터 선택된다. 상기 조성물 (A)는 23 °C에서 1620 MPa 이상의 굽힘 탄성 계수값을 갖고; 23 °C에서 33 MPa 이상의 수득시 강도값을 가지며; 0 °C에서 2.5 kJ/m² 이상의 IZOD 충격 저항값을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기를 함유하는 올레핀 중합체 조성물 (A)를 함유하는 병 클로저 (bottle closure) :

1) 결정성 프로필렌 동종 중합체 또는 에틸렌 및 C₄₋₁₀ α-올레핀으로부터 선택된 공단량체와 프로필렌의 랜덤 공중합체 90 내지 100 중량 % (중합체 (1); 상기 중합체들은 실온에서 자일렌에 불용성인 94 중량 % 이상의 분획을 함유하고, 상기 랜덤 공중합체는 상기 공단량체 단위를 0.5 내지 6 중량 % 함유한다); 및

2) 프로필렌 또는 C₄₋₁₀ α-올레핀 또는 이들의 혼합물과 에틸렌의 엘라스토머 공중합체 0 내지 10 중량 % (중합체 (2); 상기 엘라스토머 공중합체는 40 내지 85 몰 %의 에틸렌을 함유한다);

[단, 중합체 (2)의 양이 0 중량 %이면, 중합체 (1)은 상기 랜덤 공중합체로부터 선택되고; 상기 조성물 (A)는 23 °C에서 ISO 178에 따라 측정된 1620 MPa 이상의 굽힘 탄성 계수값을 갖고; 23 °C에서 ISO 527에 따라 측정된 33 MPa 이상의 수득시 강도값을 가지며; 0 °C에서 ISO 180/1A에 따라 측정된 2.5 kJ/m² 이상의 IZOD 충격 저항값을 갖는다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 올레핀 중합체 조성물 (A)의 MFR 값 (ASTM D 1238, L 조건)이 0.3 내지 100 g/10 분의 범위인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 올레핀 중합체 조성물 (A)가 화학적 분해를 거치는 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 (1)이 5 내지 60 범위의 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 비를 갖는 결정성 프로필렌 중합체인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 (1)이 프로필렌 동종 중합체인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 올레핀 중합체 조성물 (A) 가 하기 중합체 A) 및 중합체 조성물 B)를 배합함으로써 수득되는 것임을 특징으로 하는 병 클로저 :

A) 5 내지 60 범위의 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 비를 갖는 결정성 프로필렌 중합체 30 내지 80 중량 %; 및

B) 하기를 함유하는 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물 20 내지 70 중량 % :

a) 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 90 중량 % 이상을 함유하는 프로필렌 동종 중합체, 또는 85 중량 % 이상의 프로필렌을 함유하는, 에틸렌 또는 $C_{4-10}\alpha$ -올레핀 또는 이들의 혼합물과의 결정성 프로필렌 공중합체 70 내지 97 중량 %; 상기 공중합체는 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 85 중량 % 이상을 함유함;

b) 실온에서 자일렌에 불용성인, 에틸렌을 함유하는 결정성 공중합체 0 내지 10 중량 %; 및

c) 프로필렌 및/또는 $C_{4-10}1-\alpha$ -올레핀과 에틸렌의 무정형 공중합체 3 내지 20 중량 %; 상기 무정형 공중합체는 20 내지 75 중량 % 의 에틸렌을 함유하고 실온에서 자일렌에 가용성임;

[단, B) 의 b) 및 c) 분획의 총 함량은 중합체 블렌드에 대해 10 중량 % 이하이다].

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 중합체 A) 및 성분 a) 가 프로필렌 동종 중합체이고, 에틸렌의 총 함량이 블렌드에 대해 4 중량 % 인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 8.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물의 23 °C에서 ISO 178에 따라 측정된 굽힘 탄성 계수값이 1300 내지 1600 MPa 인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 병 스크류캡의 형태인 것을 특징으로 하는 병 클로저.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 병 클로저로 밀봉된 병.

청구항 11.

올레핀 중합체 조성물 (A) 의 가압 성형에 의한, 제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 7 항 중 어느 한 항의 병 클로저를 제조하기 위한 방법.

청구항 12.

올레핀 중합체 조성물 (A) 의 사출 성형에 의한, 제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 및 제 7 항 중 어느 한 항의 병 클로저를 제조하기 위한 방법.

명세서

본 발명은 올레핀 중합체 수지로 제조한 병 클로저 (bottle closure) 에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 병의 스크류캡에 관한 것이다.

병 클로저의 제조를 위한 열가소성 올레핀 중합체 수지의 용도가 자체로서 공지되어 있다. 특히, 프로필렌 동종 중합체 및 고밀도 폴리에틸렌의 용도가 이미 공지되어 있다.

상기 중합체로 제조한 병 클로저는, 예를 들어 전세계의 음료 산업에서 꼭넓게 사용되고 있다. 그러나, 상기 클로저를 사용한 병을, 예를 들어 80 내지 90 °C 에서의 강한 파스퇴르 살균 사이클과 같은 고온에서의 열처리를 가할 수 없기 때문에 이들의 사용은 한정되어 있다. 파스퇴르 살균 처리가 가능한 폴리올레핀 클로저가 영국 특히 1,387,556 호에 개시되어 있다. 상기 특허에 따르면, 병 클로저는 75 °C 까지의 온도를 견딜 수 있다.

현재 더 높은 온도에서의 병 안의 음료의 파스퇴르 살균 처리의 필요성이 있다. 파스퇴르 살균 처리될 수 있는 음료의 예로는 청량음료, 특히, 사과 주스, 과실 주스 및 몇몇 탄산 음료가 있다. 현재 대략 75 °C 이상, 일반적으로 약 77 내지 88 °C 의 온도에서 파스퇴르 살균 사이클을 수행하는 것이 바람직하다. 파스퇴르 살균 시간은 통상 10 내지 50 분, 특히 10 내지 30 분이다.

현재까지 사용되온 올레핀 중합체의 특히 열 및 크리프 (creep) 저항성에 있어서의 낮은 기계적 특성 때문에, 상기 클로저는 파스퇴르 살균 사이클 동안 병 안의 내용물의 고압을 견디지 못한다. 따라서, 파스퇴르 살균 사이클 도중 가스 및 액체가 새어나오며, 클로저는 심지어 병으로부터 분출되기도 한다.

놀랍게도, 특정 폴리프로필렌으로 제조한 병 클로저에 높은 온도에서의 열처리, 특히 파스퇴르 살균 사이클을 가할 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 병 클로저는 결점이 없이 상기 높은 온도에서 열처리, 특히 파스퇴르 살균 처리를 견딜 수 있다. 특히 부서지기 쉬운 문제점을 해결했다. 따라서, 현재까지 사용되어 온 폴리프로필렌 클로저가 갖는 문제점이 없이, 본 발명의 프로필렌 중합체 클로저를 사용한 병을 75 °C 이상의 온도에서 비교적 긴 시간 동안 (예를 들어 10 내지 75 분) 파스퇴르 살균 처리하는 것이 가능하다.

상기 외에, 본 발명의 병 클로저는 고온에서 어떠한 변형도 일으키지 않는다.

또한, 본 발명의 병 클로저의 제조에 선택된 중합체의 유형은 음식 및 음료에 접촉하여 사용하기에 적합하다.

따라서, 본 발명의 목적은 하기를 함유하는 올레핀 중합체 조성물 (A) 를 함유하거나 실질적으로 이로부터 제조된 병 클로져이다 :

1) 결정성 프로필렌 동종 중합체 또는 에틸렌 및 C₄₋₁₀ α-올레핀으로부터 선택된 공단량체와 프로필렌의 랜덤 공중합체 90 내지 100 중량 %, 바람직하게는 92 내지 98 중량 %, 더욱 바람직하게는 94 내지 98 중량 % (중합체 (1); 상기 중합체들은 실온에서 자일렌에 불용성인 94 중량 % 이상, 바람직하게는 96 중량 % 이상의 분획을 함유한다); 및

2) 프로필렌 또는 C₄₋₁₀ α-올레핀 또는 이들의 혼합물 및 임의로 0.5 내지 10 중량 % 의 디엔파 에틸렌의 엘라스토머 공중합체 0 내지 10 중량 %, 바람직하게는 2 내지 8 중량 %, 더욱 바람직하게는 2 내지 6 중량 %, (중합체 (2); 상기 엘라스토머 공중합체는 40 내지 85 몰 % 의 에틸렌을 함유한다);

단, 중합체 (2) 의 양이 0 중량 % 이면, 중합체 (1) 은 상기 랜덤 공중합체로부터 선택된다.

중합체 조성물 (A) 는 23 °C 에서 1620 MPa 이상, 바람직하게는 1650 내지 2500 MPa 의 굽힘 탄성 계수 (flexural elastic modulus; FM) 값을 갖고; 23 °C 에서 33 MPa 이상, 바람직하게는 45 MPa 까지의 수득시 강도 (strength at yield) 값을 가지며; 0 °C 에서 2.5 kJ/m² 이상, 바람직하게는 20 kJ/m² 까지의 IZOD 충격 저항 (impact resistance) 값을 갖는다.

상기 중합체 조성물 (A)는 대략 150 °C 이상, 바람직하게는 155 °C 이상 160 °C 이하의 VICAT 값은 갖는다.

상기 특성 및 자일렌-불용성 분획을 측정하기 위한 방법에 대해 하기에 설명한다.

중합체 (1)은 프로필렌 동종 중합체인 것이 바람직하다. 공중합체가 중합체 (1)로서 사용되는 경우, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥тен으로부터 선택된 공단량체와 프로필렌의 공중합체가 바람직하다. 에틸렌 및 부텐-1이 가장 바람직한 공단량체이다. 공단량체 함량은 통상적으로 0.5 내지 6 중량 %, 바람직하게는 2 내지 5 중량 % 이다.

중합체 조성물 (A)의 MFRL 값은 통상적으로 0.3 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.7 내지 30 g/10분, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 g/10분이다.

상기 중합체 (1)의 적절한 예는 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 비에 있어서 넓은 분자량 분포를 갖는 결정성 프로필렌 중합체 (하기로부터 중합체 (I)로 지칭한다)이다. 프로필렌 동종 중합체가 바람직하다.

통상적인 중합체 (I)의 $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ 는 5 내지 60, 바람직하게는 5 내지 30이다. 135 °C의 테트라히드로나프탈렌 중에서 측정된 중합체 (I)의 고유 점도 [η] 값은 예를 들어 1.2 내지 7 dl/g 범위에서 변할 수 있다.

중합체 (I)의 적절한 예는 유럽 특허 573862호에 기술된 것과 같은, 10 내지 65 중량 %의 고분자량 분획 (분획 (i)) 및 35 내지 60 중량 %의 저분자량 분획 (분획 (ii))을 함유하는 것들이다.

중합체 (2)는 바람직하게는 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐-1 공중합체, 5 내지 15 몰 %의 α-올레핀을 함유하는 에틸렌/프로필렌/C₄₋₁₀ α-올레핀 공중합체로부터 선택된다.

중합체 (2)는 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 0 내지 40 중량 %를 함유하는 것이 바람직하다.

중합체 (2)는 순수한 상태로, 또는 결정성 폴리올레핀과의 혼합물로 첨가될 수 있다. 상기 혼합물은 중합체 (2)를 완전히 또는 부분적으로 대체할 수 있다. 상기 혼합물의 적절한 예는 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물이다. 따라서, 본 발명의 목적은 또한, 상기 중합체 (I) 및 하기 성분을 함유하는 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물의 블렌드를 함유하는 병률로져이다 (%는 중량 %이다) :

a) 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 90 중량 % 이상, 바람직하게는 94 중량 % 이상을 함유하는 프로필렌 동종 중합체, 또는 85 중량 % 이상의 프로필렌을 함유하는, 에틸렌 또는 C₄₋₁₀ α-올레핀 또는 이의 혼합물과의 결정성 프로필렌 공중합체 70 내지 97 중량 %, 바람직하게는 78 내지 97 중량 %; 상기 공중합체는 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 85 중량 % 이상을 함유함;

b) 실온에서 자일렌에 불용성인, 에틸렌을 함유하는 결정성 공중합체 0 내지 10 중량 %, 바람직하게는 1 내지 10 중량 %;

c) 프로필렌 및/또는 C₄₋₁₀ 1-올레핀 및 임의로 1 내지 10 중량 %의 디엔과 에틸렌의 무정형 공중합체 3 내지 20 중량 %, 바람직하게는 3 내지 12 중량 %; 상기 무정형 공중합체는 20 내지 75 중량 %의 에틸렌을 함유하고 실온에서 자일렌에 가용성임.

이 경우, 상기 중합체 (2)는 성분 (b) 및 성분 (c)의 합으로 구성된다.

바람직하게는, 상기 블렌드는 블렌드에 대해 30 내지 80 중량 %의 중합체 (I) 및 20 내지 70 중량 %의 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물을 함유하며, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량 %의 중합체 (I) 및 60 내지 40 중량 %의 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물을 함유한다.

바람직한 중합체 (I) 및 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물의 성분 (a)는 프로필렌 동종 중합체이며, 총 에틸렌 함량은 4 중량 % 이하이다.

본원에 있어서의 실온은 약 25 °C의 온도를 의미한다.

본 발명에 사용된 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물은 통상 23 °C에서 1300 내지 1600 MPa의 굽힘 탄성 계수 값을 갖는다.

성분 (c)의 제조에 유용한 디엔의 예로는 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 에틸리덴 노르보넨, 1,6-옥타엔 및 비닐 노르보넨이 있으며, 에틸리덴 노르보넨이 바람직하다.

열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물의 다양한 성분의 제조에 유용한 C₄₋₁₀ α-올레핀의 예는 상기한 바와 같다.

성분 (c)는 바람직하게는 무정형 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 또는 에틸렌/프로필렌/부텐-1 공중합체이다.

성분 (c)가 3원 중합체인 경우, 3원 중합체로서 도입된 α-올레핀은 바람직하게는 약 3 내지 약 10 중량 %의 양으로 존재한다.

중합체 조성물 (A)는 중합체 (1) 및 중합체 (2)를 개별적으로 제조하고, 이어서 이들을 용융 상태에서 블렌딩하여 수득하거나, 중합체 (1)을 제조하기 위한 중합 단계 이후에 추가의 중합 단계를 가하는 합성에 의해 직접 제조할 수 있다.

중합체 (I) 및 상기 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물은 개별적인 중합체를 블렌딩하거나, 바람직하게는 일련의 2 이상의 반응기 내에서 특정 찌글러-나타 촉매의 존재하에 연속적인 중합 공정에 의한 중합 반응으로 직접 제조할 수 있다.

일반적으로, 중합체 (1)은 제 1 중합 반응 단계에서 형성되고, 이후의 단계에서 상응하는 단량체는 중합하여 중합체 (2) 또는 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물을 형성한다.

중합체 (I)의 경우, 상기 분획 (i)는 분획 (ii) 이전에 제조된다.

중합 공정은 비활성 대기하에, 연속식 또는 배치식으로, 공지된 기술에 따라, 액체상에서 비활성 희석제의 존재 또는 부재 하에, 또는 기체상 또는 혼합 액체-기체상에서 수행될 수 있으며, 기체상에서 수행하는 것이 바람직하다.

상기 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물을 제조하기 위한 바람직한 방법은, 액체 단량체 내에서 성분 (a)를 제조하고, 이후 기체상에서 성분 (b) 및 성분 (c)를 제조하는 것을 포함하는 2 단계 중합법이다.

분자량을 조절하기 위한 사슬 전달제로서, 수소 및 기타 공지된 분자량 조절제가 필요에 따라 첨가될 수 있다. 다양한 단계에서 분자량 조절제의 농도를 적절히 투여하여, 상기 값의 고유 점도 및 MFRL 값을 얻을 수 있다.

반응 시간 및 온도는 결정적이지 않으나, 온도는 20 내지 100 °C의 범위가 바람직하다.

예를 들어, 성분 (a)의 제조 및 성분 (b) 및 (c)의 제조에 사용되는 통상적인 반응 온도는 동일 또는 상이할 수 있다. 일반적으로 성분 (a)의 제조에 도입되는 반응 온도는 약 40 내지 약 90 °C, 바람직하게는 약 50 내지 약 80 °C이다. 성분 (b) 및 (c)는 통상 약 50 내지 약 80 °C, 바람직하게는 약 65 내지 80 °C의 온도에서 제조된다.

반응은 액상 중합 반응에 있어서 대기압 내지 약 7 MPa, 바람직하게는 약 1 MPa 내지 4 MPa의 압력에서 수행될 수 있으며, 기체상 중합 반응에 있어서 0.1 내지 3 MPa, 바람직하게는 0.5 내지 3 MPa의 압력하에 수행될 수 있다. 일반적인 체류 시간은 약 30 분 내지 약 8 시간이다.

적절한 비활성 탄화수소 희석제는 포화 탄화수소, 예컨대 프로판, 부탄, 헥산 및 햅탄을 포함한다.

상기 중합체를 제조하기 위해 사용되는 촉매는 소량의 올레핀과 예비 접촉될 수 있다 (예비 중합 반응). 예비 중합 반응은 촉매 활성 및 중합체의 형태를 모두 개선시킨다.

예비 중합 반응은 탄화수소 용매 (예를 들어 헥산 또는 햅탄) 중 혼탁액 내에 촉매를 유지하고, 고형 성분의 중량의 0.5 내지 3 배 범위량의 중합체를 제조하기에 충분한 시간 동안 실온 내지 60 °C에서 작업하여 수행할 수 있다. 상기 온도 조건하에 액상 프로필렌 중에서 수행하여 촉매 성분 1 g 당 1000 g 에 도달하는 양의 중합체를 제조하는 것이 또한 가능하다.

중합체 (I)의 제조에 사용되는 촉매는 바람직하게는 25 °C에서 자일렌에 불용성인 분획을 90 중량 % 이상, 바람직하게는 94 중량 % 이상 갖는 프로필렌 중합체를 제조하는 것이 가능함을 특징으로 한다. 또한, 상기 촉매는 고분자량 분획 및 저분자량 분획을 갖는 프로필렌 등종 중합체를 제조하기에 충분히 높은 분자량 조절제에 대한 선택성을 갖는다.

넓은 분자량 분포의 프로필렌 중합체 (I)의 제조 방법은 예를 들어 상기 유럽 특허 573 862 호에 기술되어 있다.

중합체 (1)의 제조 방법에 사용된 촉매 및 상기 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물은 하기를 접촉시켜 수득한다 :

- (a) 둘 다 활성 형태로 마그네슘 할라이드상에 지지된 전자 공여 화합물 및 하나 이상의 티타늄-할로겐 결합을 갖는 티탄화합물을 함유하는 고형 촉매 성분;
- (b) Al-알킬 화합물; 및 임의로
- (c) 외부 전자 공여 화합물.

상기 특성을 갖는 고형 촉매 성분 (a) 및 촉매가 특허 문헌에 공지되어 있다. 미국 특허 4,399,054 호 및 유럽 특허 45977 호 및 395083 호에 기술된 촉매가 특히 유리하다.

일반적으로, 상기 촉매에 사용된 고형 촉매 성분은 전자 공여 화합물로서 에테르, 케톤, 락톤으로부터 선택된 화합물, N, P 및/또는 S 원자를 함유하는 화합물 및 모노- 및 디카르복실산의 에스테르를 포함한다. 특히 적합한 전자 공여 화합물은 프탈산 에스테르, 예컨대 디이소부틸, 디옥틸, 디페닐 및 벤질부틸 프탈레이트이다.

특히 적합한 기타 전자 공여체는 하기 화학식의 1,3-디에테르이다 :



[식중, R^I 및 R^{II}은 동일 또는 상이하며, C₁₋₁₈ 알킬, C₃₋₁₈ 시클로알킬 또는 C₇₋₁₈ 아릴 라디칼이고; R^{III} 및 R^{IV}는 동일 또는 상이하며 C₁₋₄ 알킬 라디칼이며; 또는 2 위치의 탄소 원자가 2 또는 3의 불포화 결합을 갖고 5, 6 또는 7 개의 탄소 원자로 이루어진 시클릭 또는 폴리시클릭 구조에 속하는 1,3-디에테르이다].

상기 종류의 에테르는 유럽 특허 출원 361493 호 및 728769 호 공보에 기술되어 있다.

상기 디에테르의 대표적인 예로는 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 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오レン이 있다.

상기 중합체 및 중합체 조성물은 통상적인 중합체용 첨가제, 예컨대 안정화제, 안료 등, 핵 생성제, 예컨대 p-tert-부틸 벤조에이트, 1,3- 및 2,4-디벤질리텐소르비톨, 소듐벤조에이트, 탈크 및 통상적인 병 클로저용 첨가제, 예컨대 정전기 방지제 및 슬립 첨가제와 블렌드될 수 있다.

업계에 가용한 임의의 적합한 장치, 예컨대 압출기가 블렌드의 제조에 사용될 수 있다.

상기한 바와 같이, 중합체 조성물 (A)의 MFRL 값은 통상적으로 0.3 내지 100 g/10 분 범위에서 변한다. 상기 MFR 값은 중합 공정 중 직접 얻거나, 중합 공정 중 제조한 중합체 또는 중합체 조성물의 화학적 분해 (비스브레이킹; visbreaking)로 연속적으로 얻을 수 있다. 비스브레이킹은 유기 과산화물과 같은 자유 라디칼 개시제로 얻을 수 있다. 유기 과산화물의 예

는 (2,5-디메틸-2,5-디-tert-부틸페옥시)헥산 및 디쿠밀 페옥시드가 있다. 비스브레이킹은 적절한 양의 자유 라디칼 개시제를 사용하여 질소와 같은 비활성 대기하에 수행할 수 있다. 상기 공정은 공지된 기술, 방법 및 작업 조건에 따라 수행될 수 있다.

본 발명의 병 클로저는 바람직하게는 MFRL 값이 0.8 내지 6 g/10 분인 상기 α-올레핀 중합체 조성물로부터 가압 성형법에 의해 제조할 수 있다. 그러나, MFRL 값이 2 g/10 분 이상, 바람직하게는 3 내지 20 g/10 분인 조성물이 사용되는 경우 사출 성형법도 사용할 수 있다. 상기 성형법은 공지된 기술에 따라 수행된다.

본 발명에 따른 병 클로저는 파스퇴르 살균을 위해 당 업계에 일반적으로 도입되는 클로저의 표준 크기 및 중량을 가질 수 있다. 특히 이들은 파스퇴르 살균 목적이 아닌, 예컨대 병의 스크류캡과 같은 클로저의 표준 크기 및 중량을 가질 수 있다. 일반적으로 병 뚜껑은 12 내지 48 mm 의 내경 및 0.5 내지 10 g 의 중량을 갖는다. 전형적으로, 청량 음료 뚜껑은 내경 약 28 mm, 높이 약 20 mm, 벽 두께 0.8 내지 1.8 mm, 및 중량 2.5 내지 4 g 이다.

본 발명의 병 클로저는 개봉 보증 밴드를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 병 클로저는 가스 및 액체의 밀봉을 보장하는 밀봉 플러그 또는 별개의 고무 밀봉 라이너를 포함할 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 병 클로저는 고온에서의 우수한 기계적 특성으로 인해, 고온을 해야하는 모든 병에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 병 클로저는 상기한 바와 같은 파스퇴르 살균 사이클뿐만 아니라, 장기간 동안 고온에 보관되는 병의 밀봉에 특히 적합하다.

상기로부터 수득한 중합체 및 조성물을 특정화하기 위해 하기의 분석법이 사용되었다.

용융 흐름 지수 (MFRL) : ASTM-D 1238, L 조건

[n] 고유 점도 : 135 °C 에서 테트라히드로나프탈렌중에서 측정

에틸렌 함량 : I.R. 분광법

25 °C 에서의 자일렌에서의 가용성 분획 및 불용성 분획 : 2.5 g 의 중합체를 250 ml 의 자일렌에 진탕하에 135 °C에서 용해시킨다. 20 분 후에, 용액을 진탕하에 25 °C 로 냉각하고, 30 분 동안 침전시킨다. 침전물을 여과자로 여과하고, 용액을 질소 기류하에 증발시키고, 일정한 중량에 도달할 때까지 잔류물을 80 °C 에서 진공하에 건조시킨다. 상온에서 자일렌 중 가용성인 중합체 및 불용성인 중합체의 중량 % 를 계산한다.

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$: 엘 투과 크로마토그래피로 측정

다분산성 지수 (PI) : 중합체 중 분자량 분포의 측정. PI 값을 결정하기 위해, 낮은 계수값, 예를 들어 500 Pa 에서의 계수 분리를, RMS-800 패러렐 플레이트 레오메터 (Rheometrics (USA) 사 제조)를 사용하여 200 °C 에서 0.01 rad/초로부터 100 rad/초로 증가하는 진동 빈도에서 작업하여 결정한다. 계수 분리값으로부터, 하기 반응식을 사용하여 PI 를 유도 할 수 있다 :

$$PI = 54.6 \times (\text{계수 분리})^{-1.76}$$

[식중, 계수 분리 (MS) 는

$MS = (G' = 500 \text{ Pa} \text{ 에서의 빈도})/(G'' = 500 \text{ Pa} \text{ 에서의 빈도})$ 으로 정의되며, 이때 G' 는 저장 계수이고, G'' 는 낮은 계수이다].

굽힘 탄성 계수 (FM) : ISO 178

수득시 신장 : ISO/R 527

파단시 강도 (Strength at break) 및 수득시 강도 : ISO 527

노치된 IZOD 충격 시험 : ISO 180/1A

열변형 온도 (HDT) : ISO 75

VICAT : ISO 306

하기 실시예는 예시를 위해 주어진 것으로, 본 발명을 한정하지 않는다.

실시예에 사용된 중합체 조성물

- 조성물 (A) 는 MFRL 값이 1.9 g/10 분인 프로필렌 중합체 조성물이며, 전구체 조성물을 적절한 양의 유기 과산화물로 화학적으로 분해시켜 수득할 수 있다. 비스브레이킹을 가할 조성물은 1.2 g/10 분의 MFRL 값, 6.5 중량 % 의 자일렌-가용성 분획, 3 dl/g 의 자일렌 가용성 분획 (오일 없음) 의 고유 점도 [η] 를 갖고, 하기 조성을 나타낸다 :

- 2.5 중량 % 의 자일렌 가용성 분획 함량을 갖고, 4.7 의 PI 값 및 7.6 의 M_w/M_n 값을 갖는 95.2 중량 % 의 프로필렌 동종 중합체; 및

- 48 중량 % 의 에틸렌 함량을 갖는 4.8 중량 % 의 에틸렌/프로필렌 공중합체. 공중합체의 자일렌-가용성 분획은 86 중량 % 이고, 28.2 중량 % 의 에틸렌을 함유한다.

전구체 조성물은 일련의 세 개의 연결된 반응기 내에서 연속적으로 제조되며, 첫 번째 두 반응기에서 프로필렌 동종 중합체가 제조되고, 세 번째 반응기에서 에틸렌/프로필렌 공중합체가 제조된다. 중합 반응은 활성 형태로 둘 다 $MgCl_2$ 상에 지지된 디이소부틸프탈레이트 및 $TiCl_4$ 를 함유하는 고형 촉매 성분과, 전자 공여 화합물로서 디시클로펜틸디메톡시실란 및 트리에틸알루미늄을 접촉시켜 수득한 촉매의 존재하에 수행된다.

- 중합체 (B) 는 MFRL 값이 3.5g/10 분이고, 자일렌에 가용성인 분획이 1.8 중량 % 이며, PI 값이 6 이고, M_w/M_n 값이 9.3 인 프로필렌 동종 중합체이며, 동종 중합체를 1800 ppm 의 3,4-디메틸벤질리딜 소르비톨로 핵화시킨다.

중합체 (B) 는 조성물 (A) 와 같은 방법으로 제조되지만, 세 번째 중합 반응 단계는 수행되지 않는다.

조성물 (A) 및 중합체 (B) 를 제조하기 위한 중합 반응 수행 결과를 표 1 에 나타내었다.

[표 1]

조성물 또는 중합체	A	B
제 1 반응기		
제조된 중합체 (중량%)	47.6	52
MFRL (g/10분)	0.3	0.3-0.4
제 2 반응기		
제조된 중합체 (중량%)	47.6	48
MFRL (g/10분)	1.4	-
제 3 반응기		
제조된 중합체 (중량%)	4.8	0

- 조성물 (C) 는 MFRL 값이 4.6 g/10 분인 프로필렌 중합체 조성물이며, 전구체 조성물을 적절한 양의 유기 과산화물로 화학적으로 분해시켜 수득된다. 분해시킬 조성물은 3.0 g/10 분의 MFRL 값, 8.4 중량 % 의 자일렌-가용성 분획 (오일 없음), 2.3 dl/g 의 자일렌 가용성 분획 (오일 없음) 의 고유 점도 [η] 를 갖고, 하기 조성을 나타낸다 :

- 3.1 g/10 분의 MFRL 값을 갖고, 약 2.5 중량 % 의 자일렌 가용성 분획을 갖고, 4.2 의 PI 값 및 6.9 의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값을 갖는 93 중량 % 의 프로필렌 동종 중합체; 및

- 48 중량 % 의 에틸렌을 함유하는 7 중량 % 의 에틸렌/프로필렌 무정형 공중합체. 공중합체의 자일렌-가용성 분획은 86 중량 % 이고, 32 중량 % 의 에틸렌을 함유한다.

- 조성물 (D) 는 MFRL 값이 6.0 g/10 분인 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물이며, 전구체 조성물을 적절한 양의 유기 과산화물로 화학적으로 분해시켜 수득된다. 비스브레이킹을 가할 조성물은 4.0 g/10 분의 MFRL 값, 2.3 dl/g 의 자일렌 가용성 분획 (오일 없음) 의 고유 점도 $[\eta]$ 를 갖고, 하기 조성을 갖는다 :

- 약 2.5 중량 % 의 자일렌 가용성 분획을 함유하는 91.5 중량 % 의 결정성 프로필렌 동종 중합체; 및

- 60 중량 % 의 에틸렌을 함유하는 8.5 중량 % 의 에틸렌/프로필렌 공중합체. 공중합체의 자일렌 가용성 분획은 72 중량 % 이고, 40 중량 % 의 에틸렌을 함유한다.

조성물 (C) 및 (D) 는 $MgCl_2$ 상에 지지된 높은 수율 및 높은 입체 특이성의 찌글러-나타 촉매의 존재하의 연속적인 중합 반응으로 수득된다.

실시예 1

235 내지 240 °C 의 온도에서 작업하여 Werner ZSK 280 (L/D 는 16 이고, 직경은 280 mm 이다) 에서 압출하여 5500 ppm 의 에루카미드, 3000 ppm 의 글리세롤 모노스테아레이트 및 1100 ppm 의 소듐벤조에이트를 함유하는 중합체 (A) 의 펠렛을 제조하였다.

압출로 수득한 중합체의 펠렛의 사출 성형으로 시험편을 제조하였다. 시험편은 ISO 1873-2 에 따라 제조하였다.

실시예 2

조성물 (A) 대신 조성물 (C) 를 사용한 것을 제외하면 실시예 1 을 반복하였다.

실시예 3

조성물 (A) 대신 중합체 (B) 및 조성물 (D) 의 블렌드를 사용한 것을 제외하면 실시예 1 을 반복하였다. 중합체 (B)/조성물 (D) 의 비는 1/1 이었다.

비교예 1c

조성물 (A) 대신 조성물 (D) 를 사용한 것을 제외하면 실시예 1 을 반복한다.

표 2 는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1c 에서 제조한 시험편을 사용하여 측정한 기계적 특성을 나타낸다.

실시예 4

실시예 3 에서 압출한 펠렛을 사출 성형으로 표준 스크류캡으로 성형하였다. 상기 스크류캡은 청량 음료용으로, 내경이 약 3 g 이고, 고무제 밀봉 라이너 및 밀봉 확인 밴드가 부착되어 있다.

32 동공 사출 성형기의 작업 조건은 다음과 같았다 :

배럴 온도 : 210 내지 230 °C;

핫 러너 (hot runner) 온도 : 221 내지 260 °C;

성형수 온도 : 15 °C;

사출 시간 : 0.33 초;

가압후 시간 : 0.90 초;

공급 시간 : 3.14 초.

사용된 사출 성형기는 Netstal 사의 Netstall Synergy 240 이었다.

상기 수득한 스크류캡을 갖는 병을 5.0 g/l의 CO₂ 함량을 갖는 레모네이드로 채웠다. 이어서 이 병을 77 °C의 온도에서 50분 동안 파스퇴르 살균 사이클을 가했다. 클로저의 표준 토오크력은 1.15 kg·cm 이었다.

스크류캡은 병으로부터 분출되지 않았으며, 액체는 파스퇴르 살균 사이클 도중 또는 이후에 병으로부터 새어나오지 않음을 알 수 있었다. 병 내부의 가스의 함량은 파스퇴르 살균 사이클 이후 4.13 g/l이었다 (요구되는 최소 CO₂ 함량은 3.5 g/l이다).

실시예 5

25 중량 % 의 중합체 (B) 및 75 중량 % 의 조성물 (D) 의 블렌드를 사용한 것을 제외하면 실시예 4 를 반복하였다.

스크류캡은 병으로부터 분출되지 않았으며, 액체는 파스퇴르 살균 사이클 도중 또는 이후에 병으로부터 새어나오지 않음을 알 수 있었다. 병 내부의 가스의 함량은 파스퇴르 살균 사이클 이후 4.06 g/l이었다.

비교예 2c

블렌드 대신 조성물 (D) 를 사용한 것을 제외하면 실시예 5 를 반복하였다.

다수의 스크류캡이 병으로부터 분출되었으며, 다수의 스크류캡이 약간 느슨해져서 어느 정도의 양의 가스 및 때때로 액체가 파스퇴르 살균 사이클 도중 또는 이후에 병으로부터 새어나옴을 알 수 있었다.

[표 2]

실시예	1	2	3	1c
23°C에서의 FM(MPa)	1800	1730	1675	1470
80°C에서의 FM(MPa)	600	500	565	485
23°C에서의 수득시 강도(MPa)	35.5	33.9	34.1	30.2
80°C에서의 수득시 강도(MPa)	16.7	14.6	16.1	13.5
23°C에서의 수득시 신장(%)	7.2	7.3	8.2	8.1
80°C에서의 수득시 신장(%)	19.5	19.4	20.2	20.6
23°C에서의 파단 신장(%)	70	160	305	270
80°C에서의 파단 신장(%)	>180	>180	>180	>180
23°C에서의 노치된 Izod (kJ/m ²)	46	8.4	7.6	7.7
0°C에서의 노치된 Izod (kJ/m ²)	5.4	4.3	3.1	5.0
-20°C에서의 노치된 Izod (kJ/m ²)	3.7	3.6	2.6	3.7
VICAT 1kg (°C)	157	155	156.5	152