



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 3/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월14일 10-0695044 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

(81) 지정국      국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 이스라엘, 인도, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 러시아, 터키, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 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.반아스브로엑1

슈베다라이너  
독일데-64319퐁슈타트반호프슈트라제49

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 동중 중합체 또는 프로필렌/ $C_{2-10}$   $\alpha$ -올레핀 랜덤 공중합체 (상기 중합체들은 실온에서 자일렌에 불용성인 94 중량 % 이상의 분획을 함유한다); 및
- 2) 에틸렌/ $C_{3-10}$   $\alpha$ -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/m<sup>2</sup> 이상의 IZOD 충격 저항값을 갖는다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

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

- 1) 결정성 프로필렌 동중 중합체 또는 에틸렌 및  $C_{4-10}$   $\alpha$ -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  $C_{4-10}$   $\alpha$ -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/m<sup>2</sup> 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 동중 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 획득되는 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-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 동중 중합체 및 고밀도 폴리에틸렌의 용도가 이미 공지되어 있다.

상기 중합체로 제조한 병 클로저는, 예를 들어 전세계의 음료 산업에서 폭넓게 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 특허 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 클로저이다 :

- 1) 결정성 프로필렌 동중 중합체 또는 에틸렌 및  $C_{4-10}$   $\alpha$ -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  $C_{4-10}$   $\alpha$ -올레핀 또는 이들의 혼합물 및 임의로 0.5 내지 10 중량 % 의 디엔과 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/m<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 20 kJ/m<sup>2</sup> 까지의 IZOD 충격 저항 (impact resistance) 값을 갖는다.

상기 중합체 조성물 (A) 는 대략 150 ℃ 이상, 바람직하게는 155 ℃ 이상 160 ℃ 이하의 VICAT 값을 갖는다.

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

중합체 (1) 은 프로필렌 동중 중합체인 것이 바람직하다. 공중합체가 중합체 (1) 로서 사용되는 경우, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐으로부터 선택된 공단량체와 프로필렌의 공중합체가 바람직하다. 에틸렌 및 부텐-1 이 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/10 분, 바람직하게는 0.7 내지 30 g/10 분, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 g/10 분이다.

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 동중 중합체가 바람직하다.

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

중합체 (I) 의 적절한 예는 유럽 특허 573862 호에 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  $\alpha$ -올레핀을 함유하는 에틸렌/프로필렌/ $C_{4-10}$   $\alpha$ -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 병 클로저이다 (% 는 중량 % 이다) :

- 실온에서 자일렌에 불용성인 분획 90 중량 % 이상, 바람직하게는 94 중량 % 이상을 함유하는 프로필렌 동중 중합체, 또는 85 중량 % 이상의 프로필렌을 함유하는, 에틸렌 또는  $C_{4-10}$   $\alpha$ -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;
- 실온에서 자일렌에 불용성인, 에틸렌을 함유하는 결정성 공중합체 0 내지 10 중량 %, 바람직하게는 1 내지 10 중량 %;
- 프로필렌 및/또는  $C_{4-10}$  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 동중 중합체이며, 총 에틸렌 함량은 4 중량 % 이하이다.

본원에 있어서의 실온은 약 25 ℃ 의 온도를 의미한다.

본 발명에 사용된 열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물은 통상 23 °C 에서 1300 내지 1600 MPa 의 굽힘 탄성 계수 값을 갖는다.

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

열가소성 엘라스토머 올레핀 중합체 조성물의 다양한 성분의 제조에 유용한 C<sub>4-10</sub> 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 부재하에, 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 °C 의 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 °C 이다. 성분 (b) 및 (c) 는 통상 약 50 내지 약 80 °C, 바람직하게는 약 65 내지 80 °C 의 온도에서 제조된다.

반응은 액상 중합 반응에 있어서 대기압 내지 약 7 MPa, 바람직하게는 약 1 MPa 내지 4 MPa 의 압력에서 수행될 수 있으며, 기체상 중합 반응에 있어서 0.1 내지 3 MPa, 바람직하게는 0.5 내지 3 MPa 의 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 헵탄을 포함한다.

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

예비 중합 반응은 탄화수소 용매 (예를 들어 헥산 또는 헵탄) 중 현탁액 내에 촉매를 유지하고, 고형 성분의 중량의 0.5 내지 3 배 범위의 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 °C 에서 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 동중 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-할로젠 결합을 갖는 티탄 화합물을 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 공여제는 하기 화학식의 1,3-디에테르이다 :



[식중,  $R^I$  및  $R^{II}$  은 동일 또는 상이하며,  $C_{1-18}$  알킬,  $C_{3-18}$  시클로알킬 또는  $C_{7-18}$  아릴 라디칼이고;  $R^{III}$  및  $R^{IV}$  는 동일 또는 상이하며  $C_{1-4}$  알킬 라디칼이며; 또는 2 위치의 탄소 원자가 2 또는 3 의 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)플루오렌이 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 공정중 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-부틸퍼옥시)헥산 및 디쿠밀 퍼옥시드가 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  $\alpha$ -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 mm의 내경 및 0.5 내지 10 g의 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 g이다.

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 가해야하는 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

$[\eta]$  고유 점도 : 135 °C 에서 테트라히드로나프탈렌중에서 측정

에틸렌 함량 : I.R. 분광법

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

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

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

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

[식중, 계수 분리 (MS)는

$MS = (G' = 500 \text{ Pa에서의 빈도}) / (G'' = 500 \text{ Pa에서의 빈도})$ 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  $[\eta]$  를 갖고, 하기 조성을 나타낸다 :

- 2.5 중량 % 의 자일렌 가용성 분획 함량을 갖고, 4.7 의 PI 값 및 7.6 의  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  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 고정 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,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  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  $[\eta]$  를 갖고, 하기 조성을 나타낸다 :

- 3.1 g/10 분의 MFRL 값을 갖고, 약 2.5 중량 %의 자일렌 가용성 분획을 갖고, 4.2의 PI 값 및 6.9의  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  값을 갖는 93 중량 %의 프로필렌 동중 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/g의 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 동중 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 °C의 온도에서 작업하여 Werner ZSK 280 (L/D는 16이고, 직경은 280 mm이다)에서 압출하여 5500 ppm의 에루카미드, 3000 ppm의 글리세롤 모노스테아레이트 및 1100 ppm의 소듐벤조에이트를 함유하는 중합체 (A)의 펠렛을 제조하였다.

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

#### 실시예 2

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

#### 실시예 3

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

#### 비교예 1c

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

표 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1c에서 제조한 시험편을 사용하여 측정된 기계적 특성을 나타낸다.

#### 실시예 4

실시예 3에서 압출한 펠렛을 사출 성형으로 표준 스크류캡으로 성형하였다. 상기 스크류캡은 청량 음료용으로, 내경이 약 3 g이고, 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 CO<sub>2</sub> 함량을 갖는 레모네이드로 채웠다. 이어서 이 병을 77 °C의 온도에서 50 분 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 CO<sub>2</sub> 함량은 3.5 g/ℓ 이다).

#### 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 <sup>2</sup> )	46	8.4	7.6	7.7
0°C에서의 노치된 Izod (kJ/m <sup>2</sup> )	5.4	4.3	3.1	5.0
-20°C에서의 노치된 Izod (kJ/m <sup>2</sup> )	3.7	3.6	2.6	3.7
VICAT 1kg (°C)	157	155	156.5	152