



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0096680  
 (43) 공개일자 2008년10월31일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08F 8/00</i> (2006.01) <i>C08F 210/02</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 210/06</i> (2006.01) <i>C08F 210/16</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7021157<br/>             (22) 출원일자 2008년08월28일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년08월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/047461<br/>             국제출원일자 2006년12월13일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2007/097799<br/>             국제공개일자 2007년08월30일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             11/362,625 2006년02월27일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>에퀴스타 케미칼즈, 엘피</b><br/>             미국 텍사스주 77010 휴스턴 맥킨니 스트리트<br/>             1221 원 휴스턴 센터</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>셰이 앤드류 제이</b><br/>             미국 오하이오주 45240 신시내티 엘름그로브 씨클<br/>             1199<br/> <b>산커나라라야난 마니바캄 제이</b><br/>             미국 오하이오주 45249 신시내티 바인우즈 드라이<br/>             브 9397</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>김성기, 김진희</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

**(54) 프로필렌 중합체의 고체 상태 변형**

**(57) 요약**

프로필렌-에틸렌 랜덤 블록 및 임팩트 공중합체의 용융 특성을 개선하기 위한 방법이 제공된다. 본 방법은 상기 공중합체 수지 분말을 낮은 레벨의 프리 라디칼 개시제와 접촉시키는 단계 및 이후 상기 프리 라디칼 개시 온도를 초과하고 상기 공중합체의 용융점 미만인 온도에서 가열하는 단계를 포함한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

프로필렌-에틸렌 공중합체의 용융 특성 변형 방법으로서, 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지 분말을 유기 프리 라디칼 개시제의 개시온도를 초과하고 상기 공중합체의 용융점 미만인 온도에서, 효과적인 양의 프리 라디칼 개시제와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 임팩트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 분말은 55 내지 99.5 중량%의 프로필렌 및 0.5 내지 45 중량%의 에틸렌을 함유하고, 5 내지 2500 마이크론의 평균입자크기를 갖는 것인 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 프리 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 아조 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 0.5 내지 500 ppm의 양으로 사용되는 것인 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 프리 라디칼 개시제는 1 내지 250 ppm의 양으로 사용되는 유기 퍼옥사이드인 것인 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 유기 프리 라디칼 개시제는 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 및 t-아밀 퍼옥시피발레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 분말은 75 내지 2000 마이크론의 평균입자크기를 갖고, 상기 프리 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드이고, 상기 분말 및 유기 퍼옥사이드는 40℃ 내지 160℃의 온도에서 접촉하는 것인 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 65 내지 99.5 중량%의 프로필렌 및 0.5 내지 35 중량%의 에틸렌을 포함하는 랜덤 공중합체인 것인 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 65 내지 99.5 중량%의 프로필렌 및 0.5 내지 35 중량%의 에틸렌을 포함하는 임팩트 공중합체인 것인 방법.

**청구항 9**

프로필렌-에틸렌 공중합체의 용융 특성 변형 방법으로서, 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 아조 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.5 내지 500 ppm의 프리 라디칼 개시제를, 5 내지 2500 마이크론의 평균입자크기를 갖는 상기 공중합체의 분말 위에 흡착시켜, 상기 프리 라디칼 개시제를 전체 분말 용량에 걸쳐 균일하게 분포시키는 단계, 및 40℃ 내지 160℃의 온도에서, 실질적으로 상기 프리 라디칼 개시제 모두를 분해하고, 상기 공중합체의 ER을 5 퍼센트 이상 증가시키기에 충분한 시간 동안 가열하는 단계를 포함하는 것인 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체는 65 내지 99.5 중량%의 프로필렌 및 0.5 내지 35 중량%의 에틸렌을 포함하는 임팩트 공중합체이고, 상기 프리 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드인 것인 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 분말은 75 내지 2000 마이크론의 평균입자크기를 갖고, 상기 유기 퍼옥사이드는 1 내지 250 ppm의 양으로 사용되고, 상기 분말은 50℃ 내지 140℃의 온도에서 가열되는 것인 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 유기 퍼옥사이드는 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 및 t-아밀 퍼옥시피발레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 상기 유기 퍼옥사이드는 2 내지 100 ppm의 양으로 사용되고, 상기 분말은 75℃ 내지 130℃의 온도에서 가열되는 것인 방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서, 상기 공중합체의 ER이 10 퍼센트 이상 증가되는 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 수지의 가공성 및 용융 특성을 개선하기 위한 프로필렌 중합체의 변형 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 변형에 의해 제조되는 개선된 수지에 프리 라디칼 개시제를 사용하는, 프로필렌 중합체 분말의 고체 상태 변형 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 프로필렌 단일중합체, 즉, 폴리프로필렌 (PP), 및 에틸렌 단일중합체 및 공중합체와 같은 다른 폴리올레핀과 PP의 블렌드가 매우 유용한 반면, 이들의 특정 용도로의 사용을 제한하는 널리 알려진 단점은 PP의 선형성에서 기인하는 상대적으로 낮은 용융 강도이다. 용융 강도를 증가시키기 위한 노력은, 중합체 백본(backbone)에 분자 특성을 도입하는 것이 집중되었고, 이는 분자쇄(molecular chains) 간의 엉킴(entanglement)을 증가시킬 것이다. 이는 일반적으로 다양한 단량체를 PP에 그래프팅함으로써, 또는 장쇄 분지(long-chain branching)의 도입에 의하는 것과 같이, 쇠 구조를 변형시킬 수 있는 다양한 공정에 의해 이루어진다.

<3> "Effect of Chain Structure on the Melt 레올로지 of 변형된 Polypropylene" ("Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, 1493-1550 (1999))이란 제목의 논문에서, Sugitomo 등은 전자 조사(electron irradiation) 및 디-2-에틸헥실 퍼옥시 디카보네이트를 사용하여 선형 PP의 분자 구조를 변형한 것을 개시하고 있고, 또한 레올로지 특성(rheological properties)에 대한 효과를 보여준다. 높은 조사 레벨(irradiation 레벨)에서의 처리가 장쇄 분지를 생성하는 반면, 유기 퍼옥사이드로의 처리에 의해서는 어떠한 장쇄 분지도 검출되지 않았다. 용융유량(MFR: melt flow rate)에 있어서 2 유니트 정도의 증가에 의해 입증되어, 1.2 중량 퍼센트의 퍼옥사이드로의 반응은 분자 중량에 있어서 단지 작은 증가만을 생성한다고 결론 내어졌다.

<4> 유기 퍼옥사이드는 비스브레이킹(visbreaking) 용도로 PP 및 PP/PE 블렌드와 함께 널리 사용된다. 비스브레이킹은 PP 또는 PP와 퍼옥사이드의 혼합물을 압출기 또는 더 낮은 분자 중량의 생성물을 부여할 수 있는 유사한 혼합 장치 내에서 용융 상태로 가열하는 단계, 및 따라서 MFR을 증가시키는 단계를 포함한다. 일부 경우, 열분해에 의해 퍼옥사이드의 사용 없이도 비스브레이킹된 중합체가 생성될 수 있다. 다양한 프로필렌 중합체 조성물의 비스브레이킹 공정은 미국특허 3,607,987; 4,375,531; 4,508,872; 5,066,723 및 5,218,046에 개시되어 있다.

<5> 미국특허 5,639,818은 통상의 공정에 의해 비스브레이킹되는 중합체 또는 중합체 블렌드가 장쇄 분지를 함유하지 않고, 따라서 용융 강도가 부족하다는 것을 인식하면서, 개선된 용융 강도를 갖는 PP/PE 블렌드가 생성되는 다단계 공정을 개시하고 있다. 상기 공정은 퍼옥사이드를 비가교된 LDPE 또는 비닐 아세테이트, 메틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, α, ω-디엔 또는 불포화 알록시실란을 함유하는 에틸렌 공중합체에, 약 100 내지 약 1000 ppm 범위의 양으로, 퍼옥사이드-보정 곡선 성분이 생성되는 시간 동안 첨가하는 단계, 및 상기 퍼옥사이드-흡착 중합체 성분을 폴리프로필렌 단일중합체와 약 170℃ 내지 약 300℃의 온도에서 용융 혼합하는 단계로서, 여기서 상기 중합체 블렌드는 약 5 내지 약 40 중량 퍼센트의 비가교된 중합체 성분 및 약 95 내지 약 60 중량 퍼센트의 폴리프로필렌 단일중합체를 포함하는 것인 단계를 포함한다.

<6> 프로필렌 중합체가 유기 퍼옥사이드를 사용하여 변형되어, 장쇄 분지를 생성하고 용융 강도가 증가 될 수 있다면, 매우 유용할 것이다. 낮은 레벨의 퍼옥사이드를 고체 상태로 사용하여 이것이 수행될 수 있다면, 더욱 유용할 것이다. 이들 및 기타의 이점들은 본 발명의 개선된 공정으로 달성된다.

**발명의 상세한 설명**

**<7> 발명의 요약**

<8> 용융 특성을 개선하기 위한, 고체 상태의 프로필렌-에틸렌 공중합체의 변형 공정이 제공된다. 상기 공정은 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지 분말을 유기 프리 라디칼 개시제의 개시온도를 초과하고 상기 공중합체의 용융점 미만인 온도에서, 효과적인 양의 프리 라디칼 개시제와 접촉시키는 단계를 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 공정은 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 아조 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.5 내지 500 ppm의 프리 라디칼 개시제를, 5 내지 2500 마이크론의 평균입자크기를 갖는 상기 공중합체의 분말 위에 흡착시켜, 상기 프리 라디칼 개시제를 전체 분말 용량에 걸쳐 균일하게 분포시키는 단계, 및 40℃ 내지 160℃의 온도에서, 실질적으로 상기 프리 라디칼 개시제 모두를 분해하고, 상기 공중합체의 ER을 5 퍼센트 이상 증가시키기에 충분한 시간 동안 가열하는 단계를 포함한다.

<9> 본 발명의 방법에 따라 변형된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 55 내지 99.5 중량%의 프로필렌 및 0.5 내지 45 중량%의 에틸렌을 함유하고, 랜덤, 블록 및 임팩트(impact) 공중합체를 포함할 것이다.

<10> 매우 유용한 실시예에서, 75 내지 2000 마이크론의 평균입자크기를 갖는 공중합체 분말은 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 및 t-아밀 퍼옥시퍼발레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 250 ppm의 유기 퍼옥사이드와 결합되고, 75℃ 내지 130℃에서 가열되어, 소정의 변형을 일으킨다.

**<11> 발명의 상세한 설명**

<12> 본 발명은 프로필렌 중합체 수지의 가공성 및 상기 수지의 용융 특성의 변형 방법에 관한 것이다. 본 발명은 낮은 레벨의 프리 라디칼 개시제를 수지 분말에 혼합하는 단계, 이어서 상기 수지의 용융점 미만으로 상기 혼합물을 조절 가열하여, 상기 수지의 하나 이상의 용융 특성에 변화를 일으키는 단계에 의한, 여기서 기초 수지라고도 불리워지는 프로필렌 분말의 고체 상태 변형을 포함한다. 관찰되는 용융성 증가는 개선된 용융 강도, 개선된 용융 탄성도 및 개선된 가공성을 포함할 수 있다.

<13> 본 발명의 방법에 따라 변형된 프로필렌 중합체는 주성분으로서 프로필렌, 즉, 50 중량 퍼센트 (중량%) 초과인 프로필렌 함량, 및 부성분으로서 에틸렌을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지이다. 소량의 추가 단량체, 예를 들어, 부텐-1이 포함될 수도 있다. 이들 중합체는 랜덤, 블록 및 임팩트 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 후자의 것은 물리적 블렌딩에 의해 제조될 수 있고, 또는 이들은 반응기 제조 블렌드(반응기 produced blend)일 수 있다. 기초 수지가 혼합물이면, 적어도 하나 이상의 다른 성분이 프로필렌-에틸렌 공중합체이고, 상기 혼합물이 50 중량% 이상의 프로필렌을 포함한다는 전제 하에, 하나 이상의 성분은 PP 단일중합체 또는 PE 단일중합체일 수 있다.

<14> 특히 유용한 프로필렌 공중합체는 55 내지 99.5 중량 퍼센트의 프로필렌 및 0.5 내지 45 중량 퍼센트의 에틸렌을 함유할 것이다. 본 발명에서 더욱 바람직한 프로필렌 중합체 조성물은 65 내지 99.5 퍼센트의 프로필렌 및 0.5 내지 35 퍼센트의 에틸렌을 포함한다. 이들 중량 퍼센트는 프로필렌 중합체 조성물 전체에 대한 것이므로, 조성물이 둘 이상의 상이한 프로필렌 중합체 성분으로 구성된 경우, 블렌드를 포함하는 각 중합체 성분의 단량체 함량은 특정된 범위의 밖일 수도 있다.

<15> 매우 유용한 실시예에서, 프로필렌-에틸렌 공중합체는 두 상태 - 연속상(연속 phase)의 고도의 이소탁틱 폴리프로필렌 단일중합체 또는 반결정(semi-결정성)의 고도의 프로필렌-에틸렌 공중합체, 및 분산상(분산d phase)의 고무 유사(고무-like) 프로필렌-에틸렌 공중합체 - 를 포함하였다. 연속상 및 분산상의 상대적 비율에 따라, 상기 조성물은 임팩트 공중합체 또는 열가소성 폴리올레핀(TPOs)의 하나로 분류되며, 후자의 것은 매우 높은 고무/엘라스토머 함량을 갖는다. 상기 중합체의 에틸렌 함량은 일반적으로 약 8 중량 퍼센트에서 약 30 중량 퍼센트의 범위일 것이다.

<16> 상기 유형의 생성물은 각 중합체 성분을 용융혼합함으로써 생성될 수 있는 반면, 기존의 다중 반응기(multi-반응기) 기술은 상기 생성물을 직접 생성하는 것을 가능하게 한다. 이는 일반적으로 제1 반응기 내에서 프로필렌 또는 프로필렌 및 에틸렌을 중합하는 단계, 및 그 안에서 생성된 결정성 중합체를 제2 반응기로 배출하는 단계로서, 상기 제2 반응기 내에서 프로필렌 및 에틸렌이 결정성 중합체의 존재 하에 공중합되는 것인 단계에 의해 수행된다. 이러한 유형의 기상 중합(Gas-phase polymerizations)은 Ross 등의 저널, "An Improved Gas-Phase Polypropylene Process." Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24, 149-154 내에 기재되어 있다.

<17> 일반적으로, 제1 반응기 내에서, 50℃ 내지 100℃의 온도 및 250 psig 내지 650 psig의 압력에서 티타늄 촉매

및 유기알루미늄 공촉매를 사용하여, 프로필렌이 단일중합되거나 또는 에틸렌과 공중합된다. 상기 제1 반응기 내에서 생성된 고도의 이소택틱 단일중합체 또는 공중합체는 이후 일반적으로 25°C 내지 80°C 및 100 psig 내지 500 psig로 유지되는 제2 반응기로 바로 보내지고, 이곳에서 프로필렌 및 에틸렌은 제1 반응기로부터의 중합체의 존재 하에 공중합된다. 제2 반응기 내에서 사용되는 에틸렌의 양은 고무 유사 특성을 갖는 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체를 생성하기에 충분하다. 제2 반응기 내에서의 중합은 일반적으로 추가 촉매 없이 수행된다: 그러나, 제2 반응기에 촉매를 더 도입하는 것이 유리할 수도 있다. 촉매가 더 사용될 경우, 이는 제1 중합에서 사용된 촉매와 동일하거나 상이할 수 있다.

<18> 유기알루미늄 공촉매와 접촉함으로써 활성화된 고회성의 티타늄 촉매는 일반적으로 기상 중합에 사용된다. 상기 중합은 실질적으로 액체 반응 매질의 부재 하에 수행되고, 교반조(stirred-bed) 내의 기체 유속은 유동화 개시 미만으로 유지된다. 조성물의 구성에 따라, 기체는 냉각을 위해 외부 열 교환기를 통해 재순환되거나 또는 부분적으로 응축될 수 있다. 냉각된 단량체는 반응기 내로 재순환되고, 열 조절을 제공한다. 재순환된 단량체는 반응기 내로 도입될 때 기화하여, 기체 상태에서 중합이 일어난다. 바람직한 작동 모드, 즉, 교반되는 고정상(fixed-bed) 기체 상태에서, 제1 및 제2 반응기는 중합체 분말의 기계적으로 난류의 유동층을 유지하여 응집을 방지하기 위해, 나선형 교반기에 고정되어 있다. 수소는 분자 중량 조절을 위해, 일반적으로 양쪽 반응기 모두에 포함된다. 수소 함량은 0.1 내지 약 10 mole 퍼센트의 범위일 수 있다.

<19> 각 반응기는 일반적으로 자체 조절 시스템을 갖고, 독립적인 작동이 가능하다. 상기 방법의 통상의 실시에서, 프로필렌 및 에틸렌 단량체는 도입 이전에 건조층(desiccant bed)을 통과한다. 일반적으로 프로필렌, 에틸렌, 분자 중량 조절용 수소, 촉매 및 공촉매 각각을 측량하는 수단이 제공된다. 이는 소정의 반응기 조건을 보다 용이하게 조절하고 또한 유지하는 것을 가능하게 한다. 필요하다면, 단량체를 시스템 내로의 도입을 위해 재순환 기체 스트림 내로 주입할 수도 있다. 반응기 내의 일정한 환경 유지를 용이하게 하기 위하여, 그리고/또는 상기 시스템을 적합하게 하는 조건 조절을 위하여, 압력, 온도 및 조성물 분석을 변경하는 적절한 조절이 또한 제공된다. 양 반응기 내 체류 시간은 일반적으로 대략 1 내지 4 시간이다.

<20> 본 발명의 고체 상태 변형 방법에 사용되는 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지는 분말 형태이고, 약 5 내지 약 2500 마이크론의 평균입자크기를 갖는다. 이 입자크기 범위 내의 수지는 일반적으로 기상 중합법 또는 슬러리, 즉, 입자형 중합 기술을 사용하여 생성된다. 75 내지 2000 마이크론, 더욱 바람직하게는 100 내지 1700 마이크론 범위의 평균입자크기를 갖는 기초 수지 분말이 가장 유용하게 사용된다.

<21> 프리 라디칼 개시제, 바람직하게는 유기 퍼옥사이드가 본 변형 방법에 사용된다. 상기 프리 라디칼 개시제는 기초 수지 분말과 결합하여, 상기 분말 입자 위에 흡착된다. 상기 프리 라디칼 개시제를 전체 분말 용량에 걸쳐 분포시키고, 상기 분말 입자 위에 균일하게 흡착시키는 임의의 적절한 혼합 수단이 사용될 수 있다. 이러한 방법은 교반, 롤링, 텀블링, 유동화 등을 포함할 수 있다.

<22> 대안적으로, 상기 프리 라디칼 개시제는 상기 중합 반응기에서 배출될 때, 또는 분말 처리/회수/보관 공정 중 임의의 단계에서, 프로필렌-에틸렌 공중합체 반응기 분말에 직접 첨가될 수 있다. 결과적으로, 상기 프리 라디칼 개시제 및 수지 분말이 결합되고 혼합되는 온도는 다양한 범위에 걸쳐 변화될 수 있다. 이 경우 유일한 요구 조건은, 온도가 상기 프리 라디칼 개시제가 분해되어, 상기 분말에 균일하게 분포되기 전에 변형 효과가 없게 되는 정도로 높지 않을 것이다. 반응기 분말의 온도가 너무 높으면, 상기 프리 라디칼 개시제의 첨가 전에 상기 분말을 냉각하거나 그리고/또는 더 높은 개시 온도를 갖는 프리 라디칼 개시제를 사용할 필요가 있을 것이다.

<23> 상기 프리 라디칼 개시제는 상기 수지 분말 내 분포를 용이하게 하는 적절한 용매와 결합될 수 있다. 용매의 사용은 또한 고체 프리 라디칼 개시제의 사용을 가능하게 한다. 용매가 사용되면, 이는 바람직하게는 충분히 낮은 끓는점을 갖는 유기 탄화수소일 것이고, 따라서 혼합 단계 및/또는 이후의 가열 단계 동안 증발될 것이다.

<24> 상기 변형 방법에 사용되는 프리 라디칼 개시제는 상기 프로필렌-에틸렌 기초 수지의 용융점 미만의 온도에서 분해되는 유기 퍼옥사이드, 유기 하이드로퍼옥사이드 및 아조 화합물을 포함한다. 적절한 유기 퍼옥사이드의 예는 디큐밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, t-아밀 퍼옥시피발레이트, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠 등이다. 대표적인 하이드로퍼옥사이드는 디-t-부틸 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 등을 포함한다. 적절한 아조 화합물은 2,2'-아조-디이소부티로니트릴, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡실-발레로니트릴, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드) 등을 포함한다.

- <25> 유기 퍼옥사이드가 가장 유리하게 사용되고, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시) 헥산 및 t-아밀 퍼옥시피발레이트가 본 변형 방법에서 특히 유용한 유기 퍼옥사이드이다.
- <26> 변형은 수지의 용융점 미만의 온도에서, 용융 특성에 있어서 소정의 변형을 일으키기에 충분한 시간 동안, 그 위에 흡착된 프리 라디칼을 갖는 수지 분말을 유지하는 것에 의해 초래된다. 상기 온도 및 시간은 변형될 특성의 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지, 사용되는 프리 라디칼 개시제의 양 및 종류, 분말 입자 크기 및 기타 인자들에 따라 변형될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 40°C 내지 160°C 범위 내의 온도가 사용된다. 상기 온도는 보다 바람직하게는 50°C 내지 140°C, 가장 바람직하게는 75°C 내지 130°C의 범위 내에서 유지된다.
- <27> 대부분의 작동, 특히 대형 규모의 작동에서, 변형 시간은 개시제의 반감기의 수 배이다. 이는 최대의 변형을 제공하고, 또한 변형된 수지 내의 바람직하지 않은 개시제 잔류의 가능성을 최소화한다. 낮은 레벨의 미분해된 개시제는 해롭지 않다고 하더라도, 변형된 수지 분말 내에 상당량의 미반응 개시제가 존재하는 것은 상기 변형된 수지의 후속 공정/제조 동안 바람직하지 않은 효과를 생성할 수 있다.
- <28> 사용되는 프리 라디칼 개시제의 양은 변경될 수 있으나, 높은 레벨의 개시제는 유해하고, 용융 특성에 있어서의 소정의 변형, 즉, 향상을 초래하지 않는다. 이러한 이유에서, 분말과 결합되는 프리 라디칼 개시제의 양은 일반적으로 약 0.5 내지 500 ppm의 범위 내일 것이다. 프리 라디칼 개시제는 보다 바람직하게는 약 1 내지 250 ppm의 양으로 사용되고, 특히 바람직한 실시예에서, 약 2 ppm 내지 100 ppm의 프리 라디칼 개시제가 사용된다. 후자의 범위는 유기 퍼옥사이드 개시제가 사용되는 경우 특히 유용하다. 수지의 변형을 일으키기 위해서 모든 개시제가 분해될 필요는 없다: 그러나, 상기한 바와 같이, 과량의 미분해 개시제는 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 여겨진다.
- <29> 앞서 설명한 바와 같이, 프리 라디칼 개시제는 반응기 분말, 즉, 상기 중합 반응기에서 배출되는 수지에 직접 첨가될 수 있고, 또는 상기 분말은 일정 시간 동안 보관된 후, 이후 변형될 수도 있다. 첫 번째 경우, 분말은 충분히 따뜻하고, 즉, 유기 개시제의 개시온도 이상이어서, 추가의 가열 없이도 상기 수지의 변형을 일으킬 수 있다. 예를 들어, 반응기로부터의 슬러리가 용매 및 미반응 단량체의 제거를 위해 플래시 드럼(flash drum)으로 보내지고, 이후 하나 이상의 건조기 내에서 건조되는 것인, 슬러리, 즉, 입자형 중합법에서, 상기 플래시 드럼 내에서 프리 라디칼 개시제가 폴리에틸렌 분말과 혼합되고, 상기 건조기 내에서 변형이 일어날 수 있다. 다른 제조 작동에서, 개시제는 보관 사일로(silo)로 이송되기 전에, 따뜻한 중합체 분말과 결합될 수 있고, 여기서 혼합물은 변형이 일어나기에 충분한 시간 동안 유지될 수 있다.
- <30> 수지가 변형 전에 연장된 시간 동안 보관되는 경우와 같이, 변형될 수지가 대기 온도 또는 프리 라디칼 개시온도보다 충분히 낮은 온도에 있다면, 추가의 가열이 필요할 수도 있다. 이 경우, 바람직하게는 수지 분말 내 유기 개시제의 혼합/균일 분포 후에, 상기 혼합물의 온도는 프리 라디칼 개시제의 개시 온도 초과, 그러나 변형을 일으킬 프로필렌-에틸렌 공중합체의 용융점 미만의 온도로 상승된다. 여기서 사용되는 개시온도는 개시제가 분해되어 프리 라디칼을 생성하기 시작하는 온도를 말한다.
- <31> 본 발명에 따라, 낮은 레벨의 프리 라디칼 개시제, 특히 유기 퍼옥사이드를 사용하여 고체 상태에서 상기한 종류의 프로필렌-에틸렌 공중합체 분말을 변형하는 것은, 수지 용융 특성에 있어서 상당한 개선을 초래한다. 고체 상태-변형된 수지의 개선된 용융 특성은 미변형된 기초 수지와 본 발명에 따라 변형된 수지에 대하여 생성된 다양한 동적 레올로지 데이터를 비교함으로써 입증된다. 상기 데이터는 Rheometric Mechanical Spectrometer Model 605 또는 705 또는 Rheometrics Dynamic Analyzer RDA2 또는 ARES Analyzer와 같은, 일정 범위의 주파수에 걸쳐 녹는 중합체의 동적 기계적 성질을 측정할 수 있는 임의의 유량계를 사용하여 생성된다.
- <32> 보다 구체적으로, 본 발명에 따라 변형된 프로필렌-에틸렌 공중합체 수지는 상당히 개선된 레올로지 다분산성(polydispersity)을 나타낸다. 레올로지 다분산성은 용융 수지에 대해 행해지는 레올로지 측정으로부터 얻어지고, 분지, 쇠 확장 및 기타 분자간- 및 분자내 상호 작용의 종류 및 양에 의해 영향을 받는 것으로서, 용융 탄성도에 있어서의 변화를 나타내는데 흔히 사용되고, "ER"은 당업계에서 인정되는 레올로지 다분산성 측정법의 하나이다. ER은 보관 계수(C) 대 손실 계수(G')의 그래프로부터 측정되는, 고-분자-중량-말단 다분산성의 측정이다. ER은 일반적으로 R. ShroIT 및 H. Mavridis, "New Measures of Polydispersity from Rheological Data on Polymer Melts," *J. Applied Polymer Science* 57 (1995) 1605에서 논의된 바와 같이 측정된다. 참고자료로서 여기에 통합되는 미국 특허 제6,171,993호 및 제5,534,472호를 또한 참고하라.
- <33> 수지 분말을 낮은 레벨의 프리 라디칼 개시제와 고체 상태에서 접촉시키는 것에 의한, 본 방법에 따라 변형된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 장쇄 분지의 존재를 나타내는 ER의 증가를 보여준다. 본 발명의 고체 상태 변형 방

법을 사용하면, ER이 유지되고 5% 이상까지 증가될 수 있다. 보다 바람직하게는, 변형된 공중합체의 ER은 10% 이상까지 증가된다. 또한, 프로필렌 중합체가 일반적으로 피옥사이드를 사용하여 비스브레이킹될 때 발생하는 중량평균분자량의 상당한 감소, 즉, MI의 증가 없이, ER의 증가가 달성될 수 있다. 비스브레이킹된 폴리프로필렌 블렌드는 장쇄 분자를 포함하지 않는다는 종래 기술의 설명 및 본 발명의 방법에 따라 PP 단일중합체가 변형될 때 MI의 상당한 증가 및 ER의 감소가 있다는 사실을 고려할 때, 장쇄 분자의 도입으로 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ER이 증가될 수 있다는 것은 예측되지 않는다.

<34> 상기한 고체 상태 방법에 따라 변형된 프로필렌 공중합체 수지는 압출 코팅, 열성형 및 블로우 성형과 같이, 우수한 가공성 및 용융 특성이 요구되는 용도에 유리하게 사용된다. 이들은 필름, 시트, 파이프 및 프로파일의 생산에 매우 유용하다.

<35> 후술하는 실험실 규모의 실험은 본 발명을 설명한다; 그러나, 본 기술분야의 기술자는 본 발명의 사상 및 특허 청구범위 내에서 수많은 변형을 인식할 수 있다.

**실시예**

<36> **레올로지 측정 및 계산:** 레올로지 측정은 주파수 소인 방법(frequency sweep mode)으로 동적 레올로지 데이터를 측정하는 ASTM 4440-95a에 따라 수행되었다. Rheometrics ARES 유량계가 사용되었다.

<37> 달리 언급이 없는 한, 유량계를 210℃에서 평행판 모드, 질소 대기에서 작동하여, 평행판 구조에 있어서 1.2-1.4 mm의 간격 및 20%의 스프레인 진폭으로 시료의 산화/분해를 최소화하였다. 주파수는 0.0251 내지 398.1 rad/sec 범위였다.

<38> 본 기술분야의 기술자에게 인식되는 바와 같이, 여기서 언급되는 복소 비점도(specific complex viscosity) 데이터는 미변형 기초 수지와 비교하여 본 발명의 변형된 수지에서 관찰되는 개선점을 입증하기 위해 제공되는 것이며, 이들은 특정 조건 하에서 제조된 것이므로, 이들에 한정하고자 의도된 것이 아니다. 다른 조건, 예를 들어, 온도, 퍼센트 스트레인, 판 구조 등을 사용하여 생성된 레올로지 데이터는, 여기서 보고된 복소 점도 수치보다 높거나 낮은 결과를 나타낼 수도 있다. 여기서 보고된  $\eta^*$  수치는 포이즈이다.

<39> ER은 Shroff, et al., supra (또한 미국 특허 제5,534,472호, Column 10, 20-30행 참조) 방법으로 측정되었다. 보관 계수(G') 및 (G'') 손실이 측정되었다. 9개의 최저 주파수 점이 사용되었고(주파수 decade 당 5개 점), log G' 대 log G''에 대한 최소제곱회귀분석으로 선형 방정식이 적합해졌다. 이후 ER은 하기식으로부터 계산되었다:

<40> 
$$ER + (1.781 \times 10^{-3}) \times G'$$

<41> 여기서 G''= 5,000 dyn/cm<sup>2</sup>.

<42> 본 기술분야의 기술자에게 인식되는 바와 같이, 최저 G''값이 5,000 dyn/cm<sup>2</sup> 보다 클 경우, ER 측정은 외삽을 포함한다. 이때 계산된 ER값은 log G' 대 log G'' 표(plot)에서의 비선형 정도에 의존할 것이다. 온도, 판의 직경 및 주파수 범위는 유량계의 성능 내에서 최저 G''값이 5,000 dyne/cm<sup>2</sup>에 가깝거나 또는 낮게 선택된다.

<43> **분자량 측정:** 중합체의 중량평균분자량은 혼합층 GPC 컬럼(Polymer Labs mixed bed B-LS)가 설치된 Waters GPC2000CV 고온 장치를 사용하여 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 얻어졌다. 수지 6 mg을 2.75 ml의 1,2,4-트리클로로벤젠에 녹여서 시료를 준비했다. 이동상은 1.0 ml/min의 표준 유량 및 145℃의 온도에서 사용되었다.

<44> 분자량은 적절한 Mark-Houwink 상수 및 Waters Empower 소프트웨어를 사용한 좁은 폴리스티렌 보정 곡선을 사용하여 계산되었다. Mark-Houwink 상수 K 및 alpha는 프로필렌 공중합체에 대하여 각각 0.00041 및 0.657이고, 폴리스티렌에 대하여 0.0001387 및 0.7이다.

<45> **고체 상태 변형:** 상용화된 프로필렌-에틸렌 임팩트 공중합체 분말(MI 3.5 g/10 min; 7.5 중량% 에틸렌; 중량평균분자량 404,000)이 본 발명에 따라 변형되었다. 상기 분말은 1500 마이크론의 평균입자크기를 가졌다. 상기 임팩트 공중합체 분말은 10 ppm의 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시) 헥산과 결합되고, 25℃에서 15분 동안 텀블링되어, 분말 입자 위에 균일하게 분포 및 흡착되었다. 이후 상기 분말은 오븐으로 이동되고, 120℃에서 20 시간 동안 가열되었고, 상기 시간 후에 실질적으로 모든 피옥사이드가 분해되었다. 분자량뿐 아니라 수지의 레올로지 특성(MI 및 ER)이 측정되었고, 결과는 출발 수지, 즉, 비변형된 임팩트 공중합체에 대한 데이터와 함께 하기 표에 제시한다.

<46>

고체 상태	MI	ER	분자량
변형된 임팩트 공중합체	9.0	1.48	329,000
비변형된 임팩트 공중합체	3.5	1.21	404,000

<47>

고체 상태 변형된 임팩트 공중합체는 아마도 일부의 비스브레이킹, 즉, 쇠 분리에 의해 MI에서의 약간의 증가 및 분자량 감소를 나타낸 반면, 장쇄 분지의 생성을 확인하는 ER은 예상 외로 더 높았다(약 22%의 증가).

<48>

랜덤 프로필렌-에틸렌 공중합체 분말이 피옥사이드 변형된 경우에도, 장쇄 분지의 생성을 확인하는 ER에서 상기와 유사한 향상이 관찰되었다.

<49>

**비교예:** 상기한 결과의 현저성 및 예측 불가능성을 입증하기 위하여, PP 단일중합체(MI 17.3 g/10 min)을 상기 방법을 사용하여 고체 상태에서 변형시켰다. 상기 PP 단일중합체에서, 10 내지 100 ppm 레벨의 피옥사이드를 사용한 경우, ER에서 어떠한 증가도 관찰되지 않는다. 반면, ER은 감소되고 MI에서 상당한 증가가 있는데, 이는 PP 단일중합체가 피옥사이드 및 종래의 용융 압출법을 사용할 때 얻어지는 결과와 일치한다. 예를 들어, 100 ppm 피옥사이드 처리 레벨에서의 결과는 하기와 같았다:

<50>

고체 상태	MI	ER	분자량
변형된 PP 단일중합체	97.2	0.97	230,000
비변형된 PP 단일중합체	17.3	1.35	340,000