(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월27일
(11) 등록번호 10-2491803
(24) 등록일자 2023년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/20 (2006.01) *B29C 48/76* (2019.01)
B29C 48/80 (2019.01) *B29C 48/92* (2019.01)
C08J 3/22 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/203 (2013.01)
B29C 48/76 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2017-7002165
(22) 출원일자(국제) 2015년06월25일
심사청구일자 2020년06월25일
(85) 번역문제출일자 2017년01월24일
(65) 공개번호 10-2017-0041703
(43) 공개일자 2017년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/037616
(87) 국제공개번호 WO 2015/200586
국제공개일자 2015년12월30일
(30) 우선권주장
62/016,722 2014년06월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002069314 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
펠러트, 조지, 제이.
미국 77008 텍사스주 휴스턴 올스턴 스트리트 1338
자오, 모샤, 에이치.
미국 77005 텍사스주 휴스턴 유닛 #14 인스티튜트 레인 5353
킹, 로스웰, 이.
미국 10570 뉴욕주 플레즌트빌 베어 릿지 로드 700
(74) 대리인
양영준, 이귀동

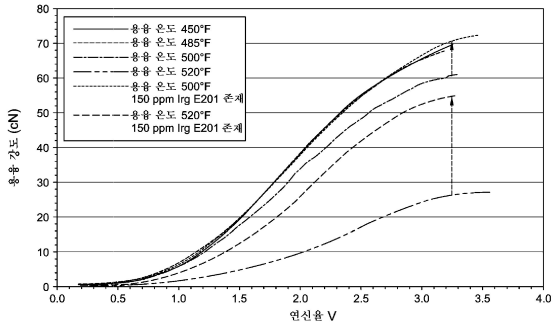
심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 **고 용융 강도 폴리프로필렌 및 용융 강도를 보존하기 위한 압출 방법**

(57) 요 약

15 g/10 min 미만의 MFR 및 5 내지 16 범위의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌, 장애 페놀 항산화제 및 인-유형 항산화제, 및 성분들의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저(scavenger)를 제공하여 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성시키는 단계; 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 적어도 210℃의 온도에서 용융 블렌딩하는 단계; 및 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 단리하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌의 용융 블렌딩 방법 및 그로부터의 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B29C 48/875 (2019.02)
B29C 48/92 (2019.02)
C08J 3/22 (2013.01)
C08K 5/005 (2013.01)
C08K 5/105 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)

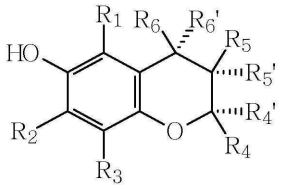
(56) 선행기술조사문헌
US20100222470 A1
WO1999010424 A1
KR1020130099135 A
KR1020050017003 A*
KR1020030020274 A
KR100346032 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 15 g/10 min 미만의 용융 유량 (ASTM D1238, 230℃ 및 2.16 kg 부하에서 조건 L), 5 내지 16 범위 내의 분자량 분포 (Mw/Mn), 및 2.8 내지 5.0 범위 내의 z-평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 비율 (Mz/Mw)을 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제, 및 (C) 성분들의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 4000 ppm 범위 내의 알킬 라디칼 스캐빈저(scavenger)를 제공하는 단계이며, 여기서 알킬 라디칼 스캐빈저는 하기 화학식의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 6-크로마놀-함유 화합물인 단계:



(상기 식에서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_6 및 $R_{6'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C10 선형 알킬 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;

각각의 R_4, R_5, $R_{4'}$, 및 $R_{5'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택됨);

베이스-폴리프로필렌, 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저를, 공급 대역에서부터 다이 대역까지 온도 제어된 길이를 갖는 압출기 내에서 용융 블렌딩하는 단계이며, 여기서 공급 대역에서의 초기 용융 온도는 180℃ 미만이고, 다이 대역에서의 최종 용융 온도는 적어도 210℃인 단계; 및

용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 단리하는 단계

를 포함하는, 폴리프로필렌 조성물의 용융 블렌딩 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알킬 라디칼 스캐빈저가 성분들의 총 중량에 대해 알킬 라디칼 스캐빈저 20 ppm 내지 3000 ppm의 범위 내로 존재하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 알킬 라디칼 스캐빈저가 적어도 1종의 다른 구성성분과의 블렌딩에 의해 고체로 형성된 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 1차 항산화제, 2차 항산화제, 알킬 라디칼 스캐빈저, 중합체, 및 산 스캐빈저로부터 선택된 임의의 구성성분 중 적어도 2종이 용융 블렌딩 전 고체로 형성된 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 베이스-폴리프로필렌을 먼저 장애 페놀 항산화제, 인-유형 항산화제, 또는 이들 둘 모두와 용융 블렌딩하여 마스터배치를 형성한 후, 알킬 라디칼 스캐빈저와 용융 블렌딩하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 스크린 팩이 압출기에 없거나, 또는 존재하는 경우 적어도 80 메쉬 정도인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 베이스-폴리프로필렌이 190℃에서 적어도 15 cN의 용융 강도를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 260℃에서, 베이스-폴리프로필렌에 비해 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 용융 강도가 20% 미만 저하되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 특성이 베이스-폴리프로필렌에 대한 용융 블렌딩 전 측정 특성의 원래 값의 ±20% 이내인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 장애 페놀 및 인-유형 항산화제가 독립적으로 500 ppm 내지 3000 ppm의 범위 내로 존재하는 것인 방법.

청구항 11

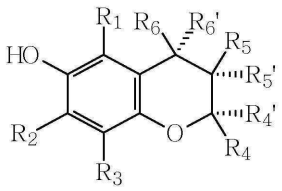
제1항에 있어서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해 사용된 적어도 베이스-폴리프로필렌이 소정 길이를 갖는 장치를 통해 용융 블렌딩되고, 여기서 압출기 입구에서부터 압출기 출구까지의 길이를 따른 온도 변화가 적어도 80℃인 방법.

청구항 12

제1항의 방법에 의해 제조된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 발포, 열성형, 사출 성형, 취입 성형, 압출 코팅, 또는 용융/스펀 본딩함으로써 물품을 형성하는 방법.

청구항 13

(A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg), 5 내지 16 범위 내의 분자량 분포 (Mw/Mn), 및 2.8 내지 5.0 범위 내의 z-평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 비율 (Mz/Mw)을 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) (i) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (ii) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (iii) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위 내의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (iv) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 알킬 라디칼 스캐빈저는 하기 화학식의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 6-크로마놀-함유 화합물인 용융 블렌딩된 폴리프로필렌:

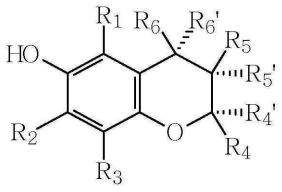


상기 식에서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_6 및 $R_{6'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C10 선형 알킬 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;

각각의 R_4, R_5, $R_{4'}$, 및 $R_{5'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택된다.

청구항 14

(A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg), 5 내지 16 범위 내의 분자량 분포 (Mw/Mn), 및 2.8 내지 5.0 범위 내의 z-평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 비율 (Mz/Mw)을 갖는 베이스-폴리프로필렌과 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (C) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (D) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위 내의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (E) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 알킬 라디칼 스캐빈저는 하기 화학식의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 6-크로마놀-함유 화합물인 용융 블렌딩된 폴리프로필렌:



상기 식에서, 각각의 R_1, R_2, R_3, R_6 및 $R_{6'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C10 선형 알킬 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;

각각의 R_4, R_5, $R_{4'}$, 및 $R_{5'}$는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택된다.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 190℃에서 적어도 15 cN 범위 내의 용융 강도를 갖는 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 용융 강도가 베이스-폴리프로필렌의 용융 강도보다 20% 이내로 더 작은 것인, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서, 2.8 내지 4.0 범위 내의 Mz/Mw 값을 갖는, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

청구항 18

제13항 또는 제14항에 있어서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 측정 특성이 베이스-폴리프로필렌에 대한 측정 특성 값의 ±20% 이내인, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

청구항 19

제13항 또는 제14항에 있어서, 장애 페놀 및 인-유형 항산화제가 독립적으로 500 ppm 내지 3000 ppm의 범위 내로 존재하는 것인, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

청구항 20

제13항 또는 제14항의 용융 블렌딩된 폴리프로필렌으로부터 제조된 물품이며, 여기서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 발포, 열성형, 사출 성형, 취입 성형, 압출 코팅, 또는 용융/스펀 본딩된 것인 물품.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] <관련 출원에 대한 교차-참조>

[0002] 본 출원은 본원에 참조로 포함된 2014년 6월 25일에 출원된 U.S.S.N. 62/016,722를 우선권 주장한다.

[0003] <발명의 분야>

[0004] 본 발명은 용융 블렌딩된 폴리프로필렌, 특히 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저(scavenger)와 조합된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌, 및 폴리프로필렌의 용융 블렌딩 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 폴리올레핀 및 폴리올레핀 조성물 중의 소위 "1차" 및 "2차" 항산화제의 조합 사용은 널리 공지되어 있다. 통상적인 1차 항산화제는 소위 장애 페놀을 포함하고, 통상적인 2차 항산화제는 인 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 예를 들어 완성된 폴리올레핀 펠릿 및 물품의 UV-유도 분해를 방지하는데 유용하지만, 특정 경우, 이들 항산화제는 고 용융 온도 가공 (예를 들어, 450°F 또는 232℃ 초과) 동안 용융 강도를 유지하기에 적절하지 않다. 특히, 분자량 및 그에 따른 용융 강도를 유지하고자 하는 경우 고분자량 (예를 들어, 500,000 g/몰 초과의 중량 평균 분자량) 폴리프로필렌, 및/또는 고분자량 성분 (또는 "테일(tail)")을 갖는 폴리프로필렌을 압출할 때 특히 그러하다. 중합체의 바람직한 특성의 손실을 방지하는 상기와 같은 유형의 조성물의 용융-압출 및 펠릿화 방식이 필요하다.

[0006] 관련 공개물로는 다음이 포함된다: 문헌 Al-Malaika et al. "The antioxidant role of α-tocopherol in polymers II. Melt stabilising effect in polypropylene", in 64 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 145-156 (1999); Beese et al. "Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E", in 70 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 89-96 (2000); Al-Malaika et al. "The antioxidant role of vitamin E in polymers V. Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl-α-tocopherol formed in polyolefins during melt processing", in 73 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 491-503 (2001); Stricker et al. "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades", in European TAPPI PLACE Conference, Rome, Italy, May 12-14 (2003); J.J. Fay et al., "Stabilization of Polyolefins: an overview of antioxidant chemistry & effects" Baytown, Texas, presentation (September 16, 2013); B. van Beusichem et al., "Introduction to Polymer Additives and Stabilization", Ciba Expert Services, Ciba Specialty Chemicals, poster (December 2005); EP 1 736 506 A1; EP 2 014 716 A1; EP 2 679 630 A1; US 8,883,280; US 2005/0043450; US 2006/0128849; US 2013/0023598; US 2014/0308502; US 7,772,346; US 6,350,828; WO 2012/150019; 및 WO 98/55543.

발명의 내용

[0007] (A) 15 g/10 min 미만의 용융 유량 (ASTM D1238, 230℃ 및 2.16 kg 부하에서 조건 L) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제, 및 (C) 성분들의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저를 제공하는 단계; 베이스-폴리프로필렌, 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저를, 공급 대역에서부터 다이 대역까지 온도 제어된 길이를 갖는 압출기 내에서 용융 블렌딩하는 단계이며, 여기서 공급 대역에서의 초기 용융 온도는 180℃ 미만이고, 다이 대역에서의 최종 용융 온도는 적어도 210℃인 것인 단계; 및 바람직하게는 베이스-폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 측정 특성을 갖고, 가장 바람직하게는 베이스-폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 용융 강도를 갖는 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 단리하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌 조성물의 용융 블렌딩 방법이 본원에 개시되어 있다.

[0008] 또한, (A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) (i) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (ii) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (iii) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (iv) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하는, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 개시되어 있다.

[0009] 또한, (A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프

로필렌과 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (C) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (D) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (E) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하는, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 개시되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 연신율에 따른 표 2 내 폴리프로필렌의 용융 강도에 대한 온도의 효과를 그래프로 나타낸 것이며, 여기서 화살표는 베이스-폴리프로필렌과 알킬 라디칼 스캐빈저의 함유 시 주어진 온도에서의 용융 강도의 개선을 나타낸다.

도 2는 용융 강도에 따른 표 2 내 동일한 대조군 및 본 발명에 따른 실시예 중 하나의 용융 온도 (용융물의 온도)의 그래프 플롯(plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 고분자량 폴리올레핀을 가공 (예를 들어, 용융 블렌드)하는데 사용되는 고온 (예컨대 적어도 210℃ 또는 그 초과)에서도 그의 용융 강도를 보존하는 방식으로 폴리프로필렌 조성물을 용융 블렌딩 하는 방법이 본원에 개시되어 있다. 상기 방법은, 15 g/10 min 미만의 용융 유량 (ASTM D1238, 용융 인덱서(indexer)를 사용하여 230℃ 및 2.16 kg 부하에서 조건 L) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌과, 적어도 1종의 장애 페놀 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제, 및 성분들의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저를 제공하는 것을 포함한다. 이어서, 조성물은 압출기의 시작 또는 공급 대역 스테이지(stage)에서 180℃ 미만의 용융 온도로 용융 블렌딩하지만, 본원에 기재된 바와 같이 압출기를 통해 중합체가 진출하면서 증가한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 펠릿 형성 시 유용하고, 운송, 저장, 및 사출 성형, 열성형, 발포 등에 의한 추가 가공에 편리하다.

[0012] 바람직하게는, 유용한 베이스-폴리프로필렌은 190℃에서 적어도 15 cN, 또는 15 내지 150 cN 범위 (또는 본원에 기재된 바와 같은 범위)의 용융 강도를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 베이스-폴리프로필렌이 210, 220, 240 또는 260℃ 또는 그 초과에서 용융 블렌딩되는 경우, 생성된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 베이스-폴리프로필렌과 실질적으로 동일한 측정 특성을 갖는다.

[0013] 성분들을 "용융 블렌드"하기 위해, 일축 또는 이축 스크류 압출기, 배치(batch) 블렌더, 및 중합체(들)의 온도에서 용융되거나 용융되지 않는 임의의 항산화제 및/또는 알킬 라디칼 스캐빈저를 비롯한 중합체 성분들의 용융물을 형성하고 그와 같은 성분들의 치밀 혼합물을 형성하는데 적합하며 관련 기술분야에 공지된 기타 블렌더와 같은 임의의 수단을 사용할 수 있다.

[0014] **베이스-폴리프로필렌**

[0015] 여기서 및 본 명세서 전반에 걸쳐, 용어 "베이스-폴리프로필렌"이란, "용융 블렌딩된 폴리프로필렌"이라 지칭되는 중합체를 생성하는 본 발명에 따른 용융 블렌딩 공정에 유용한 폴리프로필렌 단일중합체 또는 공중합체를 지칭하지만, 가장 바람직하게는, 하기 기재된 바와 같이 측정된 그의 용융 강도가 베이스-폴리프로필렌의 용융 강도와 동일하거나 또는 그보다 단지 약간 더 작다. 본 발명의 임의의 실시양태에서 가장 바람직한 "베이스-폴리프로필렌"은 본원에 기재된 특성을 갖고, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 수단에 의해 제조될 수 있으나, 가장 바람직하게는 지글러(Ziegler)-나타(Natta) 숙시네이트-함유 촉매를 사용하여 생성된다. 여기서 지칭된 특성은 용융 블렌딩 전 반응기-등급 물질의 것들이다. 임의의 실시양태에서, 바람직한 베이스-폴리프로필렌은 프로필렌-유래의 단위의 단일중합체이거나, 또는 베이스-폴리프로필렌의 중량 기준으로 0.20 또는 0.40 또는 0.80 wt% 내지 1.0 또는 2.0 또는 4.0 또는 6.0 wt% 범위의 에틸렌 또는 C_4 내지 C_{12} α-올레핀 유래의 단위, 가장 바람직하게는 에틸렌, 1-부텐 또는 1-헥센 유래의 단위를 포함하며 나머지 부분은 프로필렌-유래의 단위인 프로필렌 공중합체이다.

[0016] 유용한 베이스-폴리프로필렌을 생성하기에 적합한 지글러-나타 촉매는 US 4,990,479 및 US 5,159,021 및 WO 00/63261 등에 기재된 고체 티타늄 지지 촉매 시스템을 포함한다. 요컨대, 지글러-나타 촉매는 (1) 주위 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 중에 디알콕시 마그네슘 화합물을 현탁시키고; (2) 디알콕시 마그네슘 탄화수소 조성물을 티타늄 할라이드 및 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시키고; (3) 단계 (2)의 생성된 관능화 디알콕시 마그네슘-탄화수소 조성물을 추가의 티타늄 할라이드와 접촉시킴으로써 수득될 수 있다.

[0017] 전형적으로 "촉매 시스템"은, 티타늄뿐만 아니라 마그네슘, 할로겐, 비-방향족 "내부" 전자 공여체, 및 적어도

1종, 바람직하게는 2종 이상의 "외부" 전자 공여체를 포함하는 고체 티타늄 촉매 성분을 포함한다. 고체 티타늄 촉매 성분 (지글러-나타 촉매라고도 지칭됨)은 마그네슘 화합물, 티타늄 화합물, 및 적어도 내부 전자 공여체를 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 고체 티타늄 촉매 성분의 제조에 사용되는 티타늄 화합물의 예는 하기 화학식 I을 갖는 4가 티타늄 화합물을 포함한다:

[0018] <화학식 I>

[0019] $Ti(OR_n)X_{4-n}$

[0020] 상기 식에서, R은 히드로카르빌 라디칼이고, X는 할로겐 원자이고, n은 0 내지 4이다.

[0021] 용어 "히드로카르빌 라디칼", "히드로카르빌" 및 "히드로카르빌 기"는 달리 명시하지 않는 한 본 문헌 전반에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 본 개시내용의 목적상, 히드로카르빌 라디칼은 선형, 분지형, 또는 적절한 경우 시클릭 (방향족 또는 비-방향족)일 수 있는 C_1 내지 C_{20} 라디칼, 또는 C_1 내지 C_{10} 라디칼, 또는 C_6 내지 C_{20} 라디칼, 또는 C_7 내지 C_{20} 라디칼인 것으로 규정되고; 원소 주기율표 13 내지 17족 원소를 포함하는 1개 이상의 관능기 및/또는 다른 히드로카르빌 라디칼로 치환된 히드로카르빌 라디칼을 포함한다. 또한, 2개 이상의 상기와 같은 히드로카르빌 라디칼은 함께 융합 고리 시스템, 예컨대 부분 또는 완전 수소화 융합 고리 시스템을 형성할 수 있으며, 이는 헤테로시클릭 라디칼을 포함할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 할로겐-함유 티타늄 화합물은 티타늄 테트라할라이드, 또는 티타늄 테트라클로라이드이다. 티타늄 화합물은 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 티타늄 화합물은 탄화수소 화합물 또는 할로겐화 탄화수소 화합물로 희석될 수 있다. 비-제한적 예는 티타늄 테트라-할라이드, 예컨대 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 및/또는 TiI_4; 알콕시 티타늄 트리할라이드, 예컨대 $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O\ n\text{-}C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$, 및/또는 $Ti(O\text{-이소-}C_4H_9)Br_3$; 디알콕시티타늄 디할라이드, 예컨대 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O\text{-n-}C_4H_9)_2Cl_2$ 및/또는 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; 트리알콕시티타늄 모노할라이드, 예컨대 $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O\text{-n-}C_4H_9)_3Cl$ 및/또는 $Ti(OC_2H_5)_3Br$; 및/또는 테트라알콕시 티타늄, 예컨대 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, 및/또는 $Ti(O\text{-n-}C_4H_9)_4$를 포함한다.

[0023] 바람직하게는, 고체 티타늄 촉매 성분의 제조에 사용되는 마그네슘 화합물은 환원성을 갖는 마그네슘 화합물 및/또는 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물을 포함한다. 환원성을 갖는 적합한 마그네슘 화합물은 예를 들어 마그네슘-탄소 결합 또는 마그네슘-수소 결합을 갖는 마그네슘 화합물일 수 있다. 상기와 같은 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, 또는 그것들은 본원에 기재된 바와 같은 유기알루미늄 조촉매와 착물을 형성할 수 있다. 이들 마그네슘 화합물은 액체 또는 고체일 수 있다.

[0024] 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물의 적합한 예는 마그네슘 할라이드, 예컨대 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 브로마이드, 마그네슘 아이오다이드, 및 마그네슘 플루오라이드; 알콕시 마그네슘 할라이드, 예컨대 마그네슘 메톡시 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.

[0025] 비-환원성 마그네슘 화합물은 환원성을 갖는 마그네슘 화합물에서 유래된 화합물일 수 있거나, 또는 촉매 성분 제조 시 유래된 화합물일 수 있다. 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물은, 예를 들어, 환원성을 갖는 마그네슘 화합물을 폴리실록산 화합물, 할로겐-함유 실란 화합물, 할로겐-함유 알루미늄 화합물, 에스테르, 알콜 등과 접촉시킴으로써 환원성을 갖는 화합물로부터 유래될 수 있다.

[0026] 환원성을 갖는 마그네슘 화합물 및/또는 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물은 상기 마그네슘 화합물과 다른 금속의 착물, 또는 그의 다른 금속 화합물과의 혼합물일 수 있다. 그것들은 또한 2종 이상의 상기 화합물의 혼합물일 수 있다. 추가로, 할로겐-함유 마그네슘 화합물, 예컨대 마그네슘 클로라이드, 알콕시 마그네슘 클로라이드 및 아릴옥시 마그네슘 클로라이드가 사용될 수 있다.

[0027] 지글러-나타 지지 촉매는 조촉매 (본원에서 지글러-나타 조촉매라고도 지칭됨)와 조합하여 사용될 수 있다. 분자 중 적어도 1개의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 화합물은 조촉매 (본원에서 유기알루미늄 조촉매라고도 지칭됨)로서 사용될 수 있다. 적합한 유기알루미늄 화합물은 하기 화학식 II의 유기알루미늄 화합물을 포함한다:

[0028] <화학식 II>

[0029] $R^1_mAl(OR^2)_nH_pX_q$

[0030] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하고, 각각 1 내지 15개의 탄소 원자, 또는 1 내지 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; 여기서 m + n + p + q = 3이다.

[0031] 다른 적합한 유기알루미늄 화합물은 하기 화학식 III으로 나타내는 알루미늄 및 I족 금속 (주기율표, 리튬 등)의 착물 알킬화 화합물을 포함한다:

[0032] <화학식 III>

[0033] $M^1AlR^1_4$

[0034] 상기 식에서, M^1은 I족 금속, 예컨대 Li, Na 또는 K이고, R^1은 화학식 II에서 정의된 바와 같다.

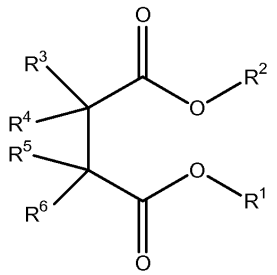
[0035] 유기알루미늄 화합물의 적합한 예는 트리알킬 알루미늄, 예컨대 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄 및 트리부틸 알루미늄; 트리알케닐 알루미늄, 예컨대 트리이소프로페닐 알루미늄; 디알킬 알루미늄 알콕시드, 예컨대 디에틸 알루미늄 에톡시드 및 디부틸 알루미늄 에톡시드; 알킬 알루미늄 세스퀴알콕시드, 예컨대 에틸 알루미늄 세스퀴에톡시드 및 부틸 알루미늄 세스퀴부톡시드; 화학식 $R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$로 나타내는 평균 조성을 갖는 부분 알콕실화 알킬 알루미늄; 부분 할로겐화 알킬 알루미늄, 예를 들어 알킬 알루미늄 디할라이드, 예컨대 에틸 알루미늄 디클로라이드, 프로필 알루미늄 디클로라이드 및 부틸 알루미늄 디브로마이드; 부분 수소화 알킬 알루미늄, 예를 들어 알킬 알루미늄 이수소화물, 예컨대 에틸 알루미늄 이수소화물 및 프로필 알루미늄 이수소화물; 및 부분 알콕실화 및 할로겐화 알킬 알루미늄, 예컨대 에틸 알루미늄 에톡시클로라이드, 부틸 알루미늄 부톡시클로라이드, 및 에틸 알루미늄 에톡시브로마이드를 포함한다.

[0036] 전자 공여체는 본원에 기재된 베이스-폴리프로필렌의 제조에 적합한 촉매 형성 시 상기 기재된 금속 성분과 함께 존재한다. "내부" 및 "외부" 전자 공여체 모두, 본원에 기재된 베이스-폴리프로필렌의 제조에 적합한 촉매를 형성하는데 바람직하다. 보다 특히, 내부 전자 공여체는 전이 금속 할라이드를 금속 수소화물 또는 금속 알킬과 반응시킬 때 촉매의 형성 반응에서 사용될 수 있다. 적합한 내부 전자 공여체의 예는 아민, 아미드, 에테르, 에스테르, 케톤, 니트릴, 포스핀, 스틸벤, 아르신, 포스포르아미드, 티오에테르, 티오에스테르, 알데히드, 알콜레이트, 및 유기 산 염을 포함한다.

[0037] 보다 바람직하게는, 내부 공여체는 비-방향족이다. 비-방향족 내부 전자 공여체는 지방족 아민, 아미드, 에스테르, 에테르, 케톤, 니트릴, 포스핀, 포스포르아미드, 티오에테르, 티오에스테르, 알데히드, 알콜레이트, 카르복실산, 또는 그의 조합을 포함할 수 있다.

[0038] 보다 더 바람직하게는, 비-방향족 내부 전자 공여체는 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_{10} 디카르복실산의 C_1 내지 C_{20} 디에스테르를 포함한다. 비-방향족 내부 전자 공여체는 하기 화학식 IV에 따른 숙시네이트일 수 있다:

[0039] <화학식 IV>

[0040] 

[0041] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 또는 시클로알킬 히드로카르빌 라디칼이고;

[0042] R^3 내지 R^6은 독립적으로, 수소, 할로겐, 또는 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 또는 시클로알킬 히드로카르빌 라디칼이며, 여기서 R^3 내지 R^6 라디칼은 함께 연결되지 않고, R^3 내지 R^6 라디칼 중 적어도 2개는 연결되어 시클릭 2가 라디칼, 또는 그의 조합을 형성한다.

[0043] 화학식 IV의 R^3 내지 R^5 기는 수소일 수 있고, R^6은 1차 분지형, 2차 또는 3차 알킬, 또는 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼일 수 있다.

[0044] 내부 공여체는 일치환된 비-방향족 숙시네이트 화합물일 수 있다. 적합한 예는 디에틸-sec-부틸숙시네이트, 디에틸헥실숙시네이트, 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.

[0045] 화학식 IV와 일치하는 구조를 갖는 내부 전자 공여체는 R^3 내지 R^6으로부터의 적어도 2개의 라디칼을 포함할 수 있으며, 이는 수소와 상이하며, 헤테로원자를 함유할 수 있는 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 및/또는 시클로알킬 히드로카르빌 기로부터 선택된다. 수소와 상이한 2개의 라디칼은 동일한 탄소 원자에 연결될 수 있다. 적합한 예는 2,2-이치환된 숙시네이트, 예컨대 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 포함한다.

[0046] 수소와 상이한 적어도 2개의 라디칼은 화학식 IV 내 R^3과 R^6 사이의 상이한 탄소 원자에 연결될 수 있다. 예는 R^3 및 R^5 또는 R^4 및 R^6을 포함한다. 이와 같은 적합한 비-방향족 숙시네이트 화합물은 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-디이소펜틸숙시네이

트, 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-2-프로필) 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-디이소프로필숙시네이트를 포함한다.

[0047] 화학식 IV에 따른 전자 공여체는, 함께 연결되어 시클릭 다가 라디칼을 형성하는 동일한 탄소 원자에 연결된 라디칼 R^3 내지 R^6 중 2개 또는 4개를 포함할 수 있다. 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.

[0048] 바람직하게는, 내부 전자 공여체는 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 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0049] 내부 공여체와 함께, 2종 이상의 외부 전자 공여체를 촉매와 조합하여 사용할 수 있다. 외부 전자 공여체는 유기 규소 화합물, 예를 들어 테트라에톡시실란 (TEOS), 메틸시클로헥실디메톡시실란 (MCMS), 프로필트리에톡시실란 (PTES) 및 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS)을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 내부 및 외부-유형 전자 공여체는 예를 들어 US 4,535,068; US 4,218,339; US 4,395,360; US 4,328,122; US 4,473,660; US 5,652,303; 및 US 6,087,459에 기재되어 있다. 외부 전자 공여체는 입체규칙성을 제어하는 작용을 하며, 이는 주어진 시스템에서 생성된 이소택틱(isotactic) 대 어택틱(atactic) 중합체의 양에 영향을 미친다. 보다 입체규칙적인 이소택틱 중합체는 보다 더 결정질이며, 이는 보다 높은 굴곡 모듈러스를 갖는 물질을 유발한다. 고도 결정질의 이소택틱 중합체는 또한 중합 동안 감소된 수소 응답성의 결과로서 보다 낮은 MFR을 나타낸다. 주어진 외부 전자 공여체의 입체조절 능력 및 수소 응답성은 직접적으로 관련이 있고, 반비례한다. 예를 들어, DCPMS 공여체는 PTES 공여체보다 실질적으로 더 낮은 수소 응답성을 가지나, PTES보다 유의하게 더 높은 수준의 입체규칙성을 생성한다.

[0050] 외부 전자 공여체 중 하나 이상은 하기 화학식 V의 유기 규소 화합물을 포함할 수 있다:

[0051] <화학식 V>

[0052] $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$

[0053] 상기 식에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 히드로카르빌 라디칼을 나타내고, n은 1, 2 또는 3이다.

[0054] 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, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, n-프로필-트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, [감마]-클로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, 이소-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 2-노르보르난트리에톡시실란, 2-노르보르난메틸디메톡시실란, 에틸 실리케이트, 부틸 실리케이트, 트리메틸페녹시실란, 메틸알릴옥시실란, 비닐트리스(베타-메톡시에톡시실란), 비닐트리아세톡시실란, 및/또는 디메틸테트라에톡시디실록산을 포함한다.

[0055] 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, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 및/또는 2-노르보르난트리에톡시실란을 포함한다.

[0056] 바람직하게는 외부 전자 공여체는 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리부톡시실란 및/또는 시클로헥실트리메톡시실란 중 어느 하나 이상으로부터 선택된다.

[0057] 상기 개시된 유기 규소 화합물은, 상기와 같은 유기 규소 화합물로 변화될 수 있는 화합물이 올레핀의 중합 도는 예비 중합 시 첨가되도록 사용될 수 있고, 유기 규소 화합물은 올레핀의 중합 또는 예비 중합 동안 동일 계에서 형성될 수 있다.

[0058] 보다 특히, 베이스-폴리프로필렌의 제조는 2종의 외부 전자 공여체를 사용하는 것을 포함할 수 있다. 2종의 외부 전자 공여체는 본원에 기재된 외부 전자 공여체 중 어느 하나로부터 선택될 수 있다. 그러나 특정 실시양태에서, 제1 외부 전자 공여체는 화학식 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (여기서, 각각의 R^1은 독립적으로 Si에 인접한 탄소가 2차 또는 3차 탄소 원자인 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이고, 각각의 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼임)를 갖고; 제2 외부 전자 공여체는 화학식 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$ (여기서, 각각의 R^3 및 R^4는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이고, n은 1, 2 또는 3임)을 가지며; 제2 외부 전자 공여체는 제1 외부 전자 공여체와 상이하다.

[0059] 제1 외부 전자 공여체 및 제2 외부 전자 공여체는 테트라에톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 지글러-나타 촉매 시스템은 외부 전자 공여체의 총 몰%를 기준으로 2.5 몰% 내지 50 몰% 미만의 제1 외부 전자 공여체 및 50 몰% 초과의 제2 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다.

[0060] 두 외부 전자 공여체 A 및 B는, 고체 티타늄 촉매 성분 및 유기알루미늄 화합물 촉매 성분과 조합된 제1 외부

전자 공여체 (A)의 존재 하에 프로필렌 및 임의적 공단량체를 중합시켜 수득된 폴리프로필렌의 용융 유량 (MFR, ASTM D1238 2.16 kg, 230℃) (A), 및 외부 전자 공여체 (A)를 사용하는 경우와 동일한 조건 하에 제2 외부 전자 공여체 (B)의 존재 하에 프로필렌 및 임의적 공단량체를 중합시켜 수득된 폴리프로필렌의 MFR (B)이 하기 관계식을 따르도록 선택될 수 있다:

[0061] $1.2 \leq \log[MFR\ (B)/MFR\ (A)] \leq 1.4$.

[0062] 전자 공여체 촉매 성분의 제조에 사용되는 외부 전자 공여체는 고체 티타늄 촉매 성분을 제조하는데 사용되는 전자 공여체일 수 있다. 바람직하게는 각각의 외부 전자 공여체 (A) 및 (B)는 유기 규소 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] 임의의 실시양태에서 베이스-폴리프로필렌을 제조하는 방법은 본원에 기재된 바와 같은 프로필렌 중합 조건에서 프로필렌 단량체 (및/또는 공단량체)를 촉매 시스템과 접촉시켜 베이스-폴리프로필렌 중량 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, 5 초과 (또는 본원에 기재된 바와 같음)의 MWD, 및 190℃에서 신장 레오미터를 사용하여 결정 시 (하기에 추가로 기재됨) 190℃에서 적어도 15 또는 20 또는 30 또는 40 또는 50 cN, 또는 10 또는 20 또는 30 또는 40 cN 내지 50 또는 60 또는 80 또는 150 cN 범위의 용융 강도를 포함하는 베이스-폴리프로필렌을 생성시키는 것을 포함하며, 여기서 촉매 시스템은 바람직하게는 비-방향족 내부 전자 공여체를 포함하는 지글러-나타 촉매; 및 상이한 유기 규소 화합물을 포함하는 제1 및 제2 외부 전자 공여체를 포함한다. 제1 외부 전자 공여체는 화학식 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (여기서, 각각의 R^1은 독립적으로 Si에 인접한 탄소가 2차 또는 3차 탄소 원자인 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이고, 각각의 R^2는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼임)를 가질 수 있고; 제2 외부 전자 공여체는 화학식 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$ (여기서, 각각의 R^3 및 R^4는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 히드로카르빌 라디칼이고, n은 1, 2 또는 3임)을 가지며; 제2 외부 전자 공여체는 제1 외부 전자 공여체와 상이하다.

[0064] 본 개시내용에 따른 중합 공정은 중합 조건 하에 프로필렌 및 촉매 시스템을 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 중합 공정은 예비 중합 단계를 포함할 수 있다. 예비 중합은, 외부 전자 공여체의 적어도 일부가 존재하는 유기알루미늄 조촉매의 적어도 일부와 조합된 비-방향족 내부 전자 공여체를 포함하는 지글러-나타 촉매 시스템을 사용하는 것을 포함할 수 있고, 여기서 촉매 시스템은 후속 "주요" 중합 공정에서 사용되는 것보다 더 높은 농도로 사용된다.

[0065] 예비 중합에서 촉매 시스템의 농도는 0.01 내지 200 밀리몰, 또는 보다 바람직하게는 0.05 내지 100 밀리몰 (불활성 탄화수소 매질 1 리터 당 티타늄 원자로서 계산됨)일 수 있다. 유기알루미늄 조촉매는 존재하는 티타늄 촉매 1 그램 당 0.1 내지 500 g, 또는 보다 바람직하게는 0.3 내지 300 g의 중합체를 생성하기에 충분한 양으로 존재할 수 있고, 촉매 성분 중 존재하는 티타늄 원자 1 몰 당 0.1 내지 100 몰, 또는 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 몰로 존재할 수 있다.

[0066] 예비 중합은 올레핀 및 촉매 성분이 존재하는 불활성 탄화수소 매질 중에서 온화한 조건 하에 수행될 수 있다. 사용되는 불활성 탄화수소 매질의 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; 할로겐화 탄화수소, 예컨대 에틸렌 클로라이드 및 클로로벤젠; 및 그의 혼합물을 포함한다. 예비 중합에서 사용되는 올레핀은 주요 중합에서 사용되는 올레핀과 동일할 수 있다.

[0067] 예비 중합을 위한 반응 온도는 생성된 예비 중합물이 불활성 탄화수소 매질 중에 실질적으로 용해되지 않는 지점일 수 있으며, 이는 -20 내지 +100℃, 또는 -20 내지 +80℃, 또는 0 내지 40℃일 수 있다.

[0068] 예비 중합 동안, 수소와 같은 분자량 제어제를 사용할 수 있다. 분자량 제어제는 바람직하게는, 예비 중합에 의해 수득된 중합체가 의도된 생성물과 일치하는 특성을 갖도록 하는 정도의 양으로 사용될 수 있다. 예비 중합은 티타늄 촉매 1 그램 당 0.1 내지 1000 g, 또는 보다 바람직하게는 0.3 내지 300 g의 중합체가 형성되도록 수행될 수 있다.

[0069] 올레핀의 중합은 기체 상, 액체 상, 벌크 상, 슬러리 상, 또는 그의 임의의 조합에서 수행될 수 있다. 특히, 중합은 불활성 탄화수소가 반응 용매로서 사용될 수 있거나 또는 반응 조건 하 올레핀 액체가 용매로서 사용될 수 있는 슬러리 중합에 의해 수행될 수 있다.

[0070] 중합 공정은 주요 중합 시에, 주요 중합 전에, 예를 들어 예비 중합 시에, 또는 그의 조합에서 티타늄 촉매 성분, 내부 전자 공여체, 유기알루미늄 조촉매, 및 2종의 외부 전자 공여체를 서로 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 주요 중합 전에 그것들을 접촉시킬 때, 이들 성분 중 임의의 2종 이상을 자유롭게 선택하고 접촉시킬 수 있다. 성분들 중 2종 이상은 개별적으로 또는 부분적으로 접촉시킨 후, 전부 서로 접촉시켜 촉매 시스템을 생성할 수 있다.

[0071] 촉매 시스템 성분들은 불활성 기체 분위기에서 중합 전 서로 접촉시킬 수 있거나, 개별 촉매 성분들을 올레핀 분위기에서 서로 접촉시킬 수 있거나, 또는 그의 임의의 조합일 수 있다. 또한, 생성된 중합체의 분자량 및 기타 특성을 제어하기 위해 중합 동안 수소를 사용할 수 있다.

[0072] 중합 조건은 20 내지 200℃, 또는 보다 바람직하게는 50 내지 180℃의 중합 온도, 및 대기압 내지는 100 kg/cm^2, 또는 보다 바람직하게는 2 내지 50 kg/cm^2의 압력을 포함할 수 있다. 본 개시내용에 따른 중합 공정은 회분식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 중합은 상이한 내부 전자 공여체, 상이한 외부 전자 공여체, 및/또는 상이한 촉매 시스템을 이용하여 상이한 반응 조건 하에 2개 이상의 반응기를 사용하여 2개 이상의 단계로 수행될 수 있다.

[0073] 본 개시내용에 따른 베이스-폴리프로필렌은 벌크 연속식 반응기에서 생성될 수 있다. 본 개시내용의 하나 이상의 실시양태에 따른 마그네슘 클로라이드 지지 티타늄 촉매를 포함하는 촉매 시스템이 이용된다. 촉매 제조는 관련 기술분야에 공지된 조건 하에 촉매 고체, 트리에틸알루미늄, 및 외부 전자 공여체 시스템을 접촉시켜 프로필렌의 중합을 위한 입체특이적 활성 촉매를 얻음으로써 동일 계에서 연속식으로 수행될 수 있다. 이어서, 활성화된 촉매를 예비중합 반응기 내로 연속적으로 공급할 수 있고, 여기서 대략 100 내지 400 g-중합체/g-촉매의 생산성으로 프로필렌으로 연속적으로 중합된다. 그런 다음, 예비중합된 촉매를 벌크 슬러리 반응기 내로 연속적으로 공급하고, 중합은 예를 들면 70℃ 내지 80℃에서 90 내지 120분의 체류 시간 동안 계속할 수 있다. 이어서, 반응 슬러리 (벌크 프로필렌 중의 단일중합체 과립)를 반응기로부터 제거하고, 중합체 과립을 액체 프로필렌으로부터 연속적으로 분리할 수 있다. 그 후, 중합체 과립을 미반응된 단량체로부터 분리하여 컴파운딩 및/또는 기계적 특성을 위한 과립상 생성물을 생성할 수 있다. 베이스-폴리프로필렌의 용융 유량을 제어하기 위해 반응기 중 수소를 사용할 수 있다.

[0074] 임의의 경우, 베이스-폴리프로필렌은 본원에 기재된 바와 같은 바람직한 특성을 갖는다. 임의의 실시양태에서 베이스-폴리프로필렌의 용융 유량 (MFR)은 15 또는 10 또는 8 또는 6 또는 4 g/10 min 미만, 또는 임의의 실시양태에서 0.50 또는 0.80 또는 1.0 g/10 min 내지 2 또는 4 또는 8 또는 10 또는 15 g/10 min의 범위이다. 임의의 실시양태에서, 베이스-폴리프로필렌의 중량 평균 분자량 (Mw)은 100,000 또는 150,000 또는 200,000 또는 250,000 g/몰 내지 500,000 또는 550,000 또는 600,000 또는 800,000 g/몰의 범위이다. 임의의 실시양태에서, 베이스-폴리프로필렌은 적어도 5 또는 6, 또는 5 또는 6 또는 7 내지 8 또는 10 또는 12 또는 16의 범위의 분자량 분포 (MWD)를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 베이스-폴리프로필렌의 z-평균 분자량 (Mz)은 800,000 또는 1,000,000 또는 1,100,000 g/몰 내지 1,300,000 또는 1,400,000 또는 1,500,000 또는 1,800,000 또는 2,000,000 g/몰의 범위이고, z-평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 비율 (Mz/Mw)은 2.8 또는 2.9 또는 3.0 초과, 또는 2.8 또는 2.9 또는 3.0 또는 3.5 내지 4.0 또는 4.5 또는 5.0의 범위이며, 2.8 초과의 값은 고분자량 테일을 나타낸다.

[0075] 유용한 베이스-폴리프로필렌은 그 밖의 바람직한 특성을 가질 수 있다. 임의의 실시양태에서, 베이스-폴리프로필렌은 20 또는 25 또는 30 또는 25 MPa 내지 40 또는 45 또는 50 또는 55 또는 80 MPa 범위의 항복 인장을 갖는다. 임의의 실시양태에서, 베이스-폴리프로필렌은 1800 또는 1900 또는 2000 MPa 내지 2100 또는 2200 또는 2400 또는 2600 MPa 범위의 1% 시컨트(Secant) 굴곡 모듈러스를 갖는다. 그리고 언급된 바와 같이, 임의의 실시양태에서 베이스-폴리프로필렌은 190℃에서 적어도 15 또는 20 또는 30 또는 40 또는 50 cN, 또는 10 또는 20 또는 30 또는 40 cN 내지 50 또는 60 또는 80 또는 150 cN 범위의 용융 강도를 갖는다. 이들 파라미터는 하기 기재된 바와 같이 결정된다.

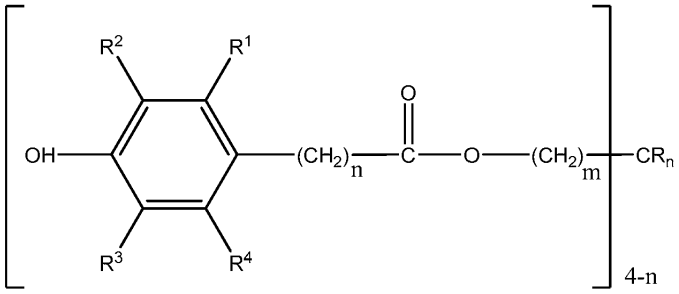
[0076] **항산화제 및 스캐빈저**

[0077] 임의의 실시양태에서 베이스-폴리프로필렌은 바람직하게는 장애 페놀 및 인-유형 항산화제, 및 임의로 적어도 1종의 알킬 라디칼 스캐빈저와 블렌딩된다. "장애 페놀" 및 "인-유형" 항산화제 ("1차" 및 "2차" 항산화제)는 관련 기술분야, 예컨대 문헌 [Stricker et al. "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades", in European TAPPI PLACE Conference, Rome, Italy, May 12-14 (2003)] (시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty

Chemicals)); EP 1 736 506 A1; US 2005/0043450; 및 US 2006/0128849에 널리 기록되어 있다. 바람직하게는, 본원에 기재된 베이스-폴리프로필렌은 적어도 1종의 장애 페놀 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제, 및 가장 바람직하게는 알킬 라디칼 스캐빈저와 또한 블렌딩된다.

[0078] 보다 특히, 장애 페놀 항산화제, 또는 "1차" 항산화제는 임의의 실시양태에서 구조 HO-Ph-R (여기서, "Ph"는 알킬 기로 치환되거나 치환되지 않은 페닐 기이고, "R"은 임의의 알킬, 케톤, 또는 카르복실레이트 함유 기일 수 있음)을 갖는 화합물을 포함한다. 임의의 실시양태에서 장애 페놀 항산화제를 위한 특히 바람직한 구조는 하기 구조 VI으로부터 선택된다:

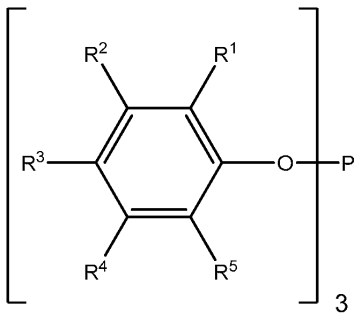
[0079] <화학식 VI>

[0080] 

[0081] 상기 식에서, 각각의 R^1 내지 R^4는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_{12} 알킬, 보다 바람직하게는 수소 및 C_4 내지 C_{10} 알킬, 가장 바람직하게는 수소 및 C_3 내지 C_8 2차 또는 3차 알킬로부터 선택되고; "n"은 0, 1, 2 또는 3이고; n 및 m은 독립적으로 1 내지 5, 또는 10의 범위이고; R은 R^1에 대해 정의된 바와 같다. 상기와 같은 인-유형 항산화제의 예는 바스프(BASF)로부터의 이르가녹스(Irganox)™ 1010이다.

[0082] 보다 특히, 인-유형 항산화제, 또는 "2차" 항산화제는 임의의 실시양태에서 구조 $P(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로 히드로카르빌 기, 보다 특히 C_5 내지 C_{20} 알킬, 아릴, 알킬아릴, 및 아릴알킬로부터 선택됨)를 갖는 화합물을 포함한다. 임의의 실시양태에서 인-유형 항산화제를 위한 특히 바람직한 구조는 하기 구조 VII로부터 선택된다:

[0083] <화학식 VII>

[0084] 

[0085] 상기 식에서, 각각의 R^1 내지 R^5는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_{12} 알킬, 보다 바람직하게는 수소 및 C_4 내지 C_{10} 알킬, 가장 바람직하게는 수소 및 C_3 내지 C_8 2차 또는 3차 알킬로부터 선택된다. 상기와 같은 인-유형 항산화제의 예는 시바, 인크(Ciba, Inc) 또는 바스프로부터의 이르고포스(Irgofos)™ 168이다.

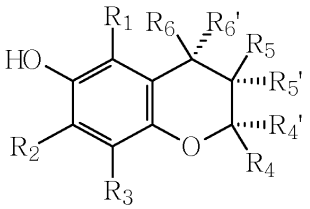
[0086] 바람직하게는, 이들 1차 및 2차 항산화제는 독립적으로 성분들의 총 중량에 대해 500 또는 600 또는 700 또는 800 ppm 내지 1000 또는 1200 또는 1600 또는 2000 또는 2500 또는 3000 ppm의 범위로 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 블렌드 또는 본 발명에 따른 조성물 중에 존재한다.

[0087] "알킬 라디칼 스캐빈저"는, 히드록실 아민, 히드록실 아민-함유 화합물, 락톤, 락톤-함유 화합물, 크로마놀, 및 크로마놀-함유 화합물로부터 선택된 화합물 또는 화합물들의 조합이고, 그것이 중성이 되도록 하는 알킬 라디칼 화합물 (라디칼 중심이 존재하지 않음)과 반응할 수 있다. 보다 바람직하게는, 알킬 라디칼 스캐빈저는 6-크로

마놀-함유 화합물; 가장 바람직하게는, 토코페롤 및 그의 유도체 (예를 들어, 알파, 베타, 감마, 델타, 및 C_{10} 내지 C_{26} 측쇄)로부터 선택된다.

[0088] 가장 바람직하게는, 알킬 라디칼 스캐빈저는 6-크로마놀-함유 화합물로부터 선택된다. 매우 바람직한 화합물은 토코페롤 및 그의 유도체 (예를 들어, 알파, 베타, 감마, 델타, 및 C_{10} 내지 C_{26} 측쇄)로부터 선택된다. 예를 들어, 바람직한 6-크로마놀-함유 화합물은 하기 화학식 VIII의 화합물을 포함할 수 있다:

[0089] <화학식 VIII>

[0090] 

[0091] 상기 식에서, 각각의 R_1, R_2, R_3 및 R_6/$R_{6'}$은 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_{10} 선형 알킬 또는 분지형 알킬, 가장 바람직하게는 수소 및 C_1 내지 C_5 선형 및 분지형 알킬로부터 선택되고, 보다 더 바람직하게는 수소 및 메틸 기로부터 선택되고;

[0092] 각각의 R_4 및 R_5 (및 $R_{4'}$ 및 $R_{5'}$)는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고; 보다 더 바람직하게는, R_4 또는 R_5 (및 $R_{4'}$ 및 $R_{5'}$) 중 어느 하나는 독립적으로 C_8 내지 C_{24} 분지형 알킬로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 R_4 또는 R_5 (및 $R_{4'}$ 및 $R_{5'}$) 중 어느 하나는 독립적으로 C_{10} 내지 C_{20} 분지형 알킬로부터 선택되며, 여기서 나머지 R_4 또는 R_5는 수소이다. 예를 들면, 각각의 R_1, R_2 및 R_3은 메틸 기일 수 있고, R_5 및 R_6은 수소이고, R_4는 분지형 C_{14} 내지 C_{18} 기 (그와 같은 경우 α-토코페롤임)이다. R_4 탄소의 입체화학은 중요하지 않으며, 키랄 중심의 혼합물일 수 있다.

[0093] "분지"는 주요 탄소 쇄를 따른 적어도 1개의 탄소 상의 임의의 알킬 기, 바람직하게는 메틸 기일 수 있다.

[0094] 보다 긴 R_4 및/또는 R_5 상의 치환기 또는 분지는 주요 탄소 쇄를 따른 적어도 1개의 탄소 상의 임의의 알킬 기, 바람직하게는 메틸 기일 수 있다. 가장 바람직한 알킬 라디칼 스캐빈저는 dl-α-토코페롤 및 그의 염 및 C_1 내지 C_3 (임의의 R_1 내지 R_4, 및/또는 R_6 기) 유도체이다. 시판 예는 바스프로부터의 이르가녹스™ E201 (3,4-디히드로-2,5,7,8-테트라메틸-2-(4,8,12-트리메틸트리데실)-2H-1-벤조피란-6-올, 토코페롤, 또는 "비타민 E")이다. 알킬 라디칼 스캐빈저는 성분들의 총 중량에 대해 5 또는 20 또는 50 또는 100 ppm 내지 200 또는 400 또는 800 또는 1000 또는 2000 또는 3000 또는 4000 ppm의 범위로 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 블렌드, 또는 본 발명에 따른 조성물 중에 존재한다.

[0095] 1차 항산화제, 2차 항산화제, 및 알킬 라디칼 스캐빈저의 고체 블렌드는 산 스캐빈저, 예컨대 칼슘 스테아레이트 및/또는 기타 지방산 염, 아연 산화물, 및/또는 천연 또는 합성 히드로탈시트, 예컨대 DHT-4A와 추가로 조합될 수 있다. 가장 바람직하게는, 산 스캐빈저 화합물(들)은 성분들의 전체 중량에 대해 400, 또는 500 ppm 내지 1000, 또는 2000 ppm의 범위로 존재한다.

[0096] 알킬 라디칼 스캐빈저는 액체 및/또는 용액의 형태일 수 있다. 성분들을 고체 형태로 용융 블렌딩하고자 하는 베이스-폴리프로필렌에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 임의의 실시양태에서, 알킬 라디칼 스캐빈저는, "불활성" 성분, 예컨대 또 다른 중합체 (예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 그의 조합), 충전제, 예컨대 활석 또는 실리카, 또는 그 밖의 구성성분, 예컨대 본원에 기재된 기타 항산화제 및/또는 산 스캐빈저와 혼합함으로써 고체로 형성된다. 바람직하게는 1차 항산화제, 2차 항산화제, 및 알킬 라디칼 스캐빈저는 고체 펠릿, 환제, 또는 분말로 형성되고, 상기와 같은 고체 형태로 베이스-폴리프로필렌과 조합된다. 따라서, 임의의 실시양태에서 1차 항산화제, 2차 항산화제, 알킬 라디칼 스캐빈저, 중합체, 및 산 스캐빈저로부터 선택된 임의의 구성성분 중 적어도 2종은 바람직하게는 용융 블렌딩 전 고체로 형성되고, 임의의 경우, 그것들이 용융 압출되기 전 베이스-폴리프로필렌에 상기 방식으로 첨가될 수 있도록 분말 또는 환제와 같은 고체로 형성된다. 따라서, 예를 들어, 장애-페놀 화합물 또는 화합물들은 알킬 라디칼 스캐빈저와 고체로 형성된 후 베이스-폴리

프로필렌과 조합되어, 인-기반 항산화제 및/또는 산 스캐빈저를 별도로 첨가할 수 있다. 대안적으로, 장애-페놀 화합물(들) 및 인-기반 항산화제는 알킬 라디칼 스캐빈저와 조합되어, 산 스캐빈저의 존재 또는 부재 하에 베이스-폴리프로필렌에 첨가될 수 있는 고체를 형성할 수 있다.

[0097] 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩에 유용한 폴리프로필렌 조성물은 베이스-폴리프로필렌과 적어도 1종의 1차, 적어도 1종의 2차 항산화제, 적어도 1종의 산 스캐빈저, 및 알킬 라디칼 스캐빈저와의 블렌드를 포함하거나, 또는 그로 본질적으로 이루어지거나, 또는 그로 이루어진다. "로 본질적으로 이루어진"이란, 베이스-폴리프로필렌이 이들 첨가제를 본원에 기재된 수준 내로 포함할 수 있을 뿐만 아니라, 4 wt% 또는 2 wt% 또는 1 wt% 또는 0.5 wt% 미만의, 관련 기술분야에 공지된 바와 같은 또 다른 첨가제(들)(전체적으로 조성물의 중량 기준), 예컨대 착색제, 충전제, 기핵제, UV 안정화제, 중합체 엘라스토머 (예를 들어, EP 고무, EPDM, 플라스토머), LDPE 등을 포함할 수 있음을 의미한다.

[0098] **용융 블렌딩 방법**

[0099] 바람직하게는, 베이스-폴리프로필렌은 그의 용융 강도를 보존하는 조건 하에 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저와 용융 블렌딩된다. 특히, 공정 및/또는 첨가제는 중합체 쇄, 특히 베이스-폴리프로필렌의 고분자량 부분의 분해를 감소시킴으로써 용융 강도를 보존하도록 조절된다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은 상기한 양의 베이스-폴리프로필렌, 1차 및 2차 항산화제, 및 상기한 양의 알킬 라디칼 스캐빈저를 함께 임의의 순서로 조합하고, 성분들을 용융 블렌딩하여 바람직게는 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 펠릿을 형성시키는 것을 포함한다. "용융 블렌드"란 성분들이 바람직한 용융 온도까지 예컨대 일축 또는 이축 스크류 압출기에서 가열 부재 및/또는 전단력에 의해 가열됨을 의미한다. 임의의 실시양태에서 고체 및/또는 액체 성분은 혼합하여 건조 블렌드를 형성하고, 압출기에 부착된 호퍼(hopper)에 첨가한다. 바람직하게는, 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저는 블렌딩하고 고체 펠릿으로 형성함으로써 또는 기타 수단에 의해 고체로 형성된다. 이와 같은 고체는 또한 산 스캐빈저를 포함할 수 있다.

[0100] 이어서, 블렌드는 압출기, 예컨대 일축 또는 이축 스크류 압출기 내로 공급되고, 이로써 압출기 배럴(들)로부터의 추가 가열 여부에 관계 없이 전단력에 의해 블렌드의 적어도 폴리프로필렌 성분 및 가능하다면 기타 성분들 중 하나 또는 모두의 용융물이 형성된다. 구성성분은 압출기 내에서 치밀 혼합되고, 적어도 폴리프로필렌은, 물질이 냉각되면서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 펠릿을 절단하기에 적합한 다이 대역에서 용융된 물질이 나올 때까지 한동안 용융된 상태로 존재한다.

[0101] 임의의 실시양태에서, 본 발명은, 공급 대역 (여기서 중합체가 압출기로 유입됨, 압출기 길이의 처음 10%)에서부터 다이 대역 (여기서 용융된 중합체가 압출기에서 나옴, 압출기 길이의 최종 10%)까지 온도-제어된 길이를 갖는 압출기 내에서 베이스-폴리프로필렌 및 항산화제를 용융 블렌딩하는 것을 포함하며, 여기서 공급 대역에서의 초기 용융 온도는 180℃ 미만 (또는 하기 기재된 바와 같음)이고, 다이 대역에서의 최종 용융 온도는 적어도 210℃ (또는 하기 기재된 바와 같음)이다. 임의의 실시양태에서 공급 대역에서의 중합체 용융물의 온도는 바람직하게는 180 또는 175 또는 170 또는 165 또는 160℃ 미만, 또는 160 또는 165 또는 170 또는 175 또는 180℃ 내지 190 또는 200 또는 205 또는 210℃의 범위이다. 임의의 실시양태에서 다이 대역에서의 중합체 용융물의 온도는 바람직하게는 적어도 210 또는 220 또는 240℃, 또는 210 또는 220 또는 240℃ 내지 260 또는 280 또는 290 또는 300℃의 범위이다. 바람직하게는 압출기에는 배럴의 온도를 조절하기 위한 냉각 장치, 예컨대 순환수(circulating water)가 제공되고, 가장 바람직하게는 상기 온도는 다양한 스테이지에서 독립적으로 제어될 수 있다. 또한, 물과 같은 냉각 액체는 펠릿을 냉각시키고 용융물 또는 성형 펠릿으로부터 수용성 물질을 추출하는데 사용될 수 있다.

[0102] 바람직하게는, 용융 블렌딩에 사용되는 압출기 상의 배압은 최소화된다. 임의의 실시양태에서, 스크린 팩은 압출기에 없거나, 또는 존재하는 경우 적어도 80 메쉬, 또는 40 메쉬 정도이다. 또한, 압출기 상의 모터 부하는 압출기 상의 배압을 감소시키도록 줄일 수 있다.

[0103] 임의의 실시양태에서, 상기와 같은 처리 후 베이스-폴리프로필렌의 특성은 측정 특성의 원래 값 (예를 들어, 흐림도(haze), 투명도, 인장 강도, 모듈러스, 용융 유량, 용융 강도 등)의 ±2, ±4, ±6, ±10, ±15, 또는 ±20% 이내로 처리 전 특성과 동일하고; 즉, 본원에 기재된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 측정 특성은 베이스-폴리프로필렌에 대한 동일 측정 특성에 대해 이와 같은 용인도 내에 있다.

[0104] 특정 성분을 베이스-폴리프로필렌과 용융 블렌딩하여 1차 마스터배치를 형성한 후, 그 밖의 구성성분과 추가로 블렌딩하여 본 발명의 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성할 수 있다. 예를 들어, 베이스-폴리프로필렌을 1차

및/또는 2차 항산화제와 용융 블렌딩하여 마스터배치를 형성한 후, 이를 이후에 목적하는 양의 알킬 라디칼 스캐빈저와 블렌딩할 수 있다. 대안적으로, 마스터배치는 베이스-폴리프로필렌 및 알킬 라디칼 스캐빈저로 형성된 후, 이후에 상기 마스터배치를 1차 및/또는 2차 항산화제와 블렌딩할 수 있다. 마스터배치를 제조하기 위한 용융 블렌딩은 최종 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해 사용되는 동일하거나 또는 상이한 온도에서 실시할 수 있다.

[0105] 바람직하게는, 예컨대 용융 블렌딩을 수행하기 위해 사용되는 압출기로 공급하는데 사용되는 공급 대역을 블랭킷팅(blanketing)함으로써 용융 블렌딩 공정으로부터 산소를 배제시킨다. 대안적으로, 전체 압출기로부터 산소를 배제시킬 수 있다. 산소의 배제는 임의의 수단에 의해, 예컨대 압출기 및/또는 부착 장비의 목적하는 부품 또는 부품들을 불활성 기체, 예컨대 질소, 아르곤, 또는 그의 일부의 조합으로 블랭킷팅함으로써 달성될 수 있다.

[0106] 임의의 실시양태에서, 자유-라디칼 형성 화합물 및/또는 유기 퍼옥시드는 본원에 기재된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌에 없거나, 또는 별법에서, 본원에 기재된 용융 블렌딩 공정 중의 성분 (예를 들어, 퍼옥시디카르보네이트, 디벤조일 퍼옥시드 등)으로서 첨가되지 않는다.

[0107] 임의의 경우, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위한 베이스-폴리프로필렌의 용융 블렌딩은 온도 구배 하에 실시할 수 있다. 임의의 실시양태에서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해 사용되는 적어도 베이스-폴리프로필렌은 소정 길이 (즉, 공급 대역에서부터 다이까지)를 갖는 압출기와 같은 장치를 통해 용융 블렌딩되고, 여기서 압출기의 시작 스테이지 (압출기 길이의 처음 10%)에서부터 압출기의 최종 스테이지 (압출기 길이의 마지막 10%)까지의 길이에 따른 온도 변화는 적어도 80 또는 85 또는 90 또는 95℃, 또는 80 또는 85 또는 90℃ 내지 95 또는 100 또는 105 또는 110 또는 120℃의 범위이다. 예를 들어, 압출기의 입구에서 용융된 중합체의 용융 온도는 160℃ 내지 210℃의 범위이고, 압출기의 출구 (다이)에서 용융된 중합체의 용융 온도는 210℃ 내지 300℃의 범위이다.

[0108] **용융 블렌딩된 폴리프로필렌**

[0109] 임의의 경우, 생성된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌 조성물은 또한 본원에 개시된 발명(들)의 측면이다. 바람직하게는, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 5 내지 16 범위의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 가지며, 여기서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 특성은 용융 블렌딩되기 전 (용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해 사용된 "베이스-폴리프로필렌")과 동일하거나 또는 실질적으로 동일하다.

[0110] "실질적으로 동일한"이란 상기와 같은 처리 후 베이스-폴리프로필렌의 특성이 측정 특성의 원래 값의 ±2, ±4, ±6, ±10, ±15, 또는 ±20% 이내로 처리 전 특성과 동일함을 의미하고; 보다 특히, 본 발명의 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩 시 베이스-폴리프로필렌에 비해 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 용융 강도가 20% 또는 15% 또는 10% 미만 저하된다.

[0111] 바람직하게는, 1차 및 2차 항산화제뿐만 아니라 알킬 라디칼 스캐빈저는 용융 블렌딩된 폴리프로필렌과 치밀 블렌드이고, 적어도 용융 블렌딩 공정의 일부 시점 동안 존재한다. 이들 성분 중 임의의 1종 이상의 일부 또는 모두가 시스템 및/또는 베이스-폴리프로필렌 자체 중의 불순물로부터 비롯될 수 있는 용융된 중합체 및/또는 라디칼 탄소 종 주변에 및 그 중에 용해된 산소와 같은 종과 반응할 수 있을 가능성이 있다. 따라서, 임의의 실시양태에서 본 발명은, 본원에 기재된 바와 같은 베이스-폴리프로필렌을 포함하고 본원에 개시된 양의 적어도 1종의 장애 페놀 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 5 ppm 내지 4000 ppm 범위 또는 본원에 기재된 기타 양의 알킬 라디칼 스캐빈저와의 반응 생성물을 추가로 포함하는 (또는 그로 본질적으로 이루어지거나, 또는 그로 이루어진) 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 포함하며, 상기 반응 생성물은 서로, 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과 함께 존재한다. "옥시게네이트"란 1개 이상의 산소 원자를 포함하는 탄화수소 및/또는 산소를 의미하고; "탄소 라디칼"이란 적어도 1개의 탄소-기반 라디칼을 갖는 임의의 탄화수소 또는 중합체 쇄를 의미한다. 가장 바람직하게는, 알킬 라디칼 스캐빈저 및 항산화제는 베이스-폴리프로필렌이 임의의 옥시게네이트 또는 탄소 라디칼과 반응하는 것을 방지하여, 베이스-폴리프로필렌이 용융 블렌딩되기 전과 동일한 채로 남아있게 된다.

[0112] "반응 생성물"을 언급하는 경우, 그 자체, 기타 첨가제, 탄소 라디칼, 및/또는 예를 들어 용융 블렌드 내에 및 그 주변에 존재할 수 있는 산소에서 유래된 옥시게네이트와 화학적으로 반응하도록 온도 및/또는 전단 응력에 노출된 항산화제 및/또는 스캐빈저의 생성물을 의미한다. "반응 생성물"은 분해 생성물이라 지칭될 수도 있다. 바람직하게는, 알킬 라디칼 스캐빈저는 용융 블렌딩 동안 높은 온도 및 전단 응력으로 인해 형성될 때 탄소 및/

또는 옥시게네이트 라디칼과 반응하며, 상기와 같은 라디칼이 베이스-폴리프로필렌을 분해하고 그의 분자량을 감소시키거나 또는 달리 베이스-폴리프로필렌의 특성을 변경시키는 것을 방지할 것이다. 따라서, 바람직하게는 용융 블렌딩은 1차 항산화제, 2차 항산화제, 및 알킬 라디칼 스캐빈저 중의 1종 이상의 반응 생성물을 초래하지만 베이스-폴리프로필렌은 초래하지 않는다.

[0113] 그러나, 항산화제 및 스캐빈저의 존재 하에도, 용융 블렌딩되는 베이스-폴리프로필렌의 일부 양이 압출기 내 라디칼 종과 반응할 수 있는 가능성이 있다. 이러한 경우, 본 발명은 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해, (A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌과 (B) 독립적으로 500 ppm 내지 3000 ppm 범위의 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제, 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (C) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저와의 반응 생성물을 포함한다. 바람직하게는, 용융 블렌딩 후 특성은 용융 블렌딩 전 측정 특성의 원래 값과 실질적으로 동일하다.

[0114] 따라서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 베이스-폴리프로필렌에 대해 기재된 바와 유사한 특성을 갖는다. 임의의 실시양태에서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 용융 유량 (MFR)은 15 또는 10 또는 8 또는 6 또는 4 g/10 min 미만, 또는 임의의 실시양태에서 0.50 또는 0.80 또는 1.0 g/10 min 내지 2 또는 4 또는 8 또는 10 또는 15 g/10 min의 범위이다. 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 중량 평균 분자량 (Mw)은 100,000 또는 150,000 또는 200,000 또는 250,000 g/몰 내지 500,000 또는 550,000 또는 600,000 또는 800,000 g/몰의 범위이다. 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 적어도 5 또는 6, 또는 5 또는 6 또는 7 내지 8 또는 10 또는 12 또는 16의 범위의 분자량 분포 (MWD)를 갖는다. 임의의 실시양태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 z-평균 분자량 (Mz)은 800,000 또는 1,000,000 또는 1,100,000 g/몰 내지 1,300,000 또는 1,400,000 또는 1,500,000 또는 1,800,000 또는 2,000,000 g/몰의 범위이고, z-평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 비율 (Mz/Mw)은 2.8 또는 2.9 또는 3.0 초과, 또는 2.8 또는 2.9 또는 3.0 또는 3.5 내지 4.0 또는 4.5 또는 5.0의 범위이며, 2.8 초과의 값은 고분자량 테일을 나타낸다.

[0115] 유용한 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 그 밖의 바람직한 특성을 가질 수 있다. 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 20 또는 25 또는 30 또는 25 MPa 내지 40 또는 45 또는 50 또는 55 또는 80 MPa 범위의 항복 인장을 갖는다. 임의의 실시양태에서, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 1800 또는 1900 또는 2000 MPa 내지 2100 또는 2200 또는 2400 또는 2600 MPa 범위의 1% 시컨트 굴곡 모듈러스를 갖는다. 또한, 임의의 실시양태에서 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 190℃에서 적어도 15 또는 20 또는 30 또는 40 또는 50 cN, 또는 10 또는 20 또는 30 또는 40 cN 내지 50 또는 60 또는 80 또는 150 cN 범위의 용융 강도를 갖는다. 이들 파라미터는 하기 기재된 바와 같이 결정된다. 바람직하게는, 이들 특성은 용융 블렌딩 전 측정 특성의 원래 값의 ±2, ±4, ±6, ±10, ±15, 또는 ±20% 이내이다.

[0116] 바람직하게는, 실시예에서 입증된 바와 같이, 본 발명의 방법은 보다 고온, 예컨대 약 210, 또는 220, 또는 240, 또는 250, 또는 260℃ 및 그 초과에서 분해 없이, 바람직하게는 압출의 최종 또는 다이 대역에서, 또는 단지 극미한 분해로 베이스-폴리프로필렌의 용융 블렌딩을 가능케 하며, 이는 상기 설명된 바와 같이 베이스-폴리프로필렌의 특성이 용융 압출 시 변화하지 않거나 또는 단지 소량 변화함을 의미한다. 이는 표 1의 데이타 및 도 1에서 그래프로 입증되며, 여기서 예시적 알킬 라디칼 스캐빈저 (비타민 E)를 1차 및 2차 항산화제와 함께 베이스-폴리프로필렌에 첨가하는 경우, 용융 강도는 용융 블렌딩 전 ("베이스-폴리프로필렌") 및 후 ("용융 블렌딩된 폴리프로필렌")가 대등함을 관찰할 수 있다.

[0117] 용융 블렌딩된 폴리프로필렌 조성물은 많은 용도를 가지며, 발포 물품을 형성하기 위한 발포와 같은 공정에 의한 형성, 열성형, 사출 성형, 취입 성형, 압출 코팅, 또는 용융/스펀 본딩되어 다양한 물품을 형성할 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 방법 및 조성물에 대해 본원에 개시된 다양한 기술 요소 및 수치 범위는 본 발명(들)을 기술하기 위해 다른 기술 요소 및 수치 범위와 조합될 수 있고; 추가로, 주어진 요소에 있어서, 임의의 수치 상한값은 상기와 같은 범위를 허용하는 권한의 예를 비롯하여 본원에 기재된 임의의 수치 하한값과 조합될 수 있다. 본 발명의 특징은 하기 비-제한적 실시예에서 입증된다.

[0119] **실시예**

[0120] 중합체 분자량 (중량-평균 분자량 (Mw), 수-평균 분자량 (Mn) 및 z-평균화된 분자량 (Mz)) 및 분자량 분포 (Mw/Mn)는 크기-배제 크로마토그래피를 사용하여 결정된다. 장비는 고온 크기 배제 크로마토그래프 (워터스 코포레이션(Waters Corporation) 또는 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories))와 시차 굴절률 검출기 (DRI), 온라인 광 산란 검출기, 및 점도계 (SEC-DRI-LS-VIS)로 구성되어 있다. 특허청구범위의 목적상, DRI 검

출기를 사용할 것이다. 3개의 폴리머 래보러토리즈 PL겔 10 mm 혼합-B 칼럼을 사용한다. 공칭 유량은 0.5 cm^3/min이고, 공칭 주입 부피는 300 μL이다. 135℃로 유지되는 오븐에 다양한 이송 라인, 칼럼 및 시차 굴절계 (DRI 검출기)를 함유시킨다. 시약 등급 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 4 리터 중에 항산화제로서의 부틸화 히드록시 톨루엔 6 그램을 용해시킴으로써 SEC 실험용 용매를 제조한다. 이어서, TCB 혼합물을 0.7 ㎛ 유리 예비-여과기 및 후속적으로 0.1 ㎛ 테플론(Teflon) 여과기를 통해 여과한다. 그런 다음, TCB를 SEC에 진입하기 전에 온라인 탈기장치(degasser)로 탈기시킨다.

[0121] 표 2에 열거된 모든 제형을 30 mm 베르너 플라이더러(Werner Pfleiderer) 이축 스크류 압출기 내에서 컴파운딩하였다. 스크류 RPM은 160이었고, 전형적인 출력은 20 lbs/hr이었다. 제형을 호퍼 상에서 질소 퍼지와 함께 표 1에 나타낸 목표 용융 온도 (485°F/252℃, 500°F/260℃ 및 520°F/271℃)에서 컴파운딩하였다. 폴리프로필렌 용융물의 용융 온도를 제어하기 위해 배럴에 쿨러를 장착시켰다. 스크린 팩은 제거되거나 또는 적어도 80 메쉬 정도였다.

[0122] 선택된 베이스-폴리프로필렌은 ASTM 방법 D 1238, 조건 L (230℃, 2.16 kg)에 기반하여 1.0 g/10 min의 용융 유량을 갖는 단일중합체였다. 특히, 예시적 제형에서 사용된 베이스-폴리프로필렌은 프로필렌-유래 단위의 단일중합체였고, US 6,087,459에 기재된 바와 같은 프로필트리에톡시실란 및 디시클로펜틸디메톡시실란의 외부 공여체 블렌드와 함께 아반트(Avant)™ ZN 168 M을 사용하여 제조하였다.

[0123] 1.0 MFR 베이스-폴리프로필렌은 2.8 (±0.2)의 MWD, 39 MPa (±1)의 항복 인장 (ASTM D638, 크로스헤드 속도 50.8 mm/min (2.0 in/min) 및 게이지 길이 50.8 mm (2.0 in), 인스트론(Instron) 기계 사용), 2050 MPa (±15)의 1% 시컨트 굴곡 모듈러스 (ASTM D790A, 크로스헤드 속도 1.27 mm/min (0.05 in/min) 및 지지 간격 50.8 mm (2.0 in) 사용, 인스트론 기계 사용), 및 125℃ (±1)의 HDT (ASTM D648, 부하 0.45 MPa (66 psi))를 가졌다. MWD는 상기 언급된 바와 같이 GPC (DRI)에 의해 계산한다.

[0124] 또한, 베이스-폴리프로필렌은 50 cN (±2)의 용융 강도를 가졌다. 본원의 목적상, 특정 온도 (예를 들어 190℃)에서 중합체의 "용융 강도"는 게페르트 레오텐스(Gottfert Rheotens) 용융 강도 장치 (예를 들어, 게페르트 레오텐스 71.97)로 결정하였다. 측정은, 가변 속도 기어를 사용하고 용융된 중합체 스트랜드가 파단될 때까지 일정한 가속 (12 mm/s^2, 초기의 무력(zero-force) 보정 속도 10 mm/s로부터 시작함)으로 기어 속도를 증가시켜 압출물을 압출 (100 mm)시킨 후, 모세관 다이가 구비된 압출기로부터 또는 모세관 레오미터 (예를 들어, 게페르트 레오그래프(Gottfert Rheograph) 2002 모세관 레오미터)에 의해 압출물을 포집함으로써 달성되었다. 스트랜드 내 힘은 선형 가변 양변위 변환기와 함께 밸런스 빔으로 측정하였다. 압출물의 연장 및 그에 이은 파단에 필요한 힘을 용융 강도로서 규정한다. 힘은 센티뉴튼 (cN) 단위로 측정하였다. 휠 속도에 따른 힘의 전형적인 플롯은 스트랜드 파단 직전의 "공명(resonate)"을 포함하는 것으로 관련 기술분야에 공지되어 있다. 그와 같은 경우, 플레토(plateau) 힘은 진폭들 사이의 중간선으로 근사화하였다.

[0125] 실시예에 사용된 베이스-폴리프로필렌의 과립을 컴파운딩 (용융 압출 실시예) 전 500 ppm 수준의 이르가녹스™ 1010과 조합하였다. 용융 압출 동안, 표 2 내 첨가제를 추가로 사용하였다. 중량% 및/또는 ppm 값들은 성분들 (폴리프로필렌 및 첨가제)의 총 중량에 대한 것이다. 또한, 500 ppm의 각각의 칼슘 스테아레이트 및 DHT-4A를 고체 형태로 첨가하였다. 표 2에 언급된 각각의 이르가녹스™ 및 이르가포스(Irgafos)™ 항산화제는 바스프로부터 구입하였다. 레보녹스(Revonox)™ 501은 치텍 테크놀로지 캄파니, 리미티드(Chitec Technology Co., Ltd.)로부터 구입하였다. 최종적으로, 게녹스(Genox)™ EP는 애디반트(Addivant)로부터 구입하였다. "실제" 용융 온도는, 다이 근처의 압출기 길이의 마지막 10%에서 열전쌍 온도 프로브에 의해 수행된 표 2 내 샘플의 컴파운딩/압출 동안 측정된 것들이다.

[0126] 1차 항산화제, 2차 항산화제, 알킬 라디칼 스캐빈저, 및 2종의 산 스캐빈저를 고체 펠릿으로 형성하고, 베이스-폴리프로필렌과 함께 압출기에 첨가하였다.

[0127] 도 1 및 2에는 본 발명에 따른 폴리프로필렌 제형의 용융 압출 시 용융 강도의 개선이 그래프로 나타나 있다. 특히, 이르가녹스 201 (비타민 E)이 1차 및 2차 항산화제와 함께 용융 블렌딩 시 베이스-폴리프로필렌에 존재하는 경우, 생성된 용융 블렌딩된 폴리프로필렌은 용융 블렌딩 전의 값 또는 그 근처의 용융 강도 값을 가짐을 알 수 있다. 500°F (260℃)에서 전체 용융 강도는 용융 블렌딩을 520°F (271℃)에서 실시하는 경우보다 더 높고, 520°F (271℃)에서 용융 강도의 큰 저하는 본 발명에 의해 최소화됨을 알 수 있다.

[0128] 다른 바람직한 베이스-폴리프로필렌의 예는 표 3에서 찾을 수 있으며, 여기서 각각의 열은 본원에 기재된 바와

같은 유용한 "베이스-폴리프로필렌"의 상이한 실시양태를 나타낸다.

[0129] <표 1> 표 2 내 첨가제와 PP의 예시적 컴파운딩 조건

온도 설정 지점	°F	°C
공급 대역	350	177
대역 1 & 2	360	182
대역 3	370	188
대역 4 & 5	380	193
다이 (다이 대역)	400	204
다이에서 또는 그 근처에서 측정된 용융 온도	표 2 참조	표 2 참조
스크류 RPM	160	160
전형적인 출력, lbs/hr	20 lb/hr	9.1 kg/hr

[0130]

[0131] <표 2> 항산화제 및 C-중심 라디칼 스캐빈저와 컴파운딩된 PP

		페놀계 AO	포스파이트 AO	C-중심 라디칼 스캐빈저 (AO 부스터)								
	샘플 ID	이르가녹스 1010 (ppm)	이르가포스 168 (ppm)	이르가녹스 E 201 (비타민 E) (ppm)	레포녹스 501 (락톤) (ppm)	게녹스 EP (허드록실아민) (ppm)	칼슘 스테아레이트 (ppm)	목표 용융 온도 °F (°C)	실제 용융 온도 °F (°C)	레오텐스 용융 강도 (at 190C) (cN)
1-a	1-a	1900	2000	-	-	-	500	485 (252)	486 (252)	67.4
1-b	1-b	1900	2000	-	-	-	500	500 (260)	501 (260)	60.8
1-c	1-c	1900	2000	-	-	-	500	520 (271)	521 (271)	27.2
2-a	2-a	1900	2000	150	-	-	500	485 (252)	485 (252)	72.8
2-b	2-b	1900	2000	150	-	-	500	500 (260)	501 (260)	72.1
2-c	2-c	1900	2000	150	-	-	500	520 (271)	520 (271)	54.8
3-a	3-a	1900	2000	300	-	-	500	485 (252)	485 (252)	74.2
3-b	3-b	1900	2000	300	-	-	500	500 (260)	499 (259)	68.9
3-c	3-c	1900	2000	300	-	-	500	520 (271)	521 (271)	52.0
4-a	4-a	1900	2000	-	150	-	500	485 (252)	485 (252)	74.0
4-b	4-b	1900	2000	-	150	-	500	500 (260)	500 (260)	65.0
4-c	4-c	1900	2000	-	150	-	500	520 (271)	519 (271)	37.4
5-a	5-a	1900	2000	-	-	1000	500	485 (252)	486 (252)	22.3
5-b	5-b	1900	2000	-	-	1000	500	500 (260)	499 (259)	16.9
5-c	5-c	1900	2000	-	-	1000	500	520 (271)	520 (271)	10.3

[0132]

[0133] <표 3> 본 발명에 유용한 바람직한 폴리프로필렌의 특성

I_2 (g/10 min)	MS (cN)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
1.9	20.5	39,408	349,553	1,054,980	8.87	3.02
1.9	15.7	37,761	369,305	1,224,945	9.78	3.32
1.4	21.9	42,084	415,998	1,549,315	9.88	3.72
1.5	24.1	64,736	402,948	1,185,285	6.22	2.94
1.9	19.8	53,051	383,417	1,204,866	7.23	3.14
1.8	15.6	65,099	441,627	1,567,715	6.78	3.55
1.9	15.9	40,986	412,247	1,500,753	10.06	3.64
1.8	21.7	64,008	446,154	1,635,636	6.97	3.67
1.8	15.9	43,658	435,706	1,639,862	9.98	3.76
1.9	16	52,317	425,363	1,480,536	8.13	3.48
1.9	15.5	54,875	412,965	1,496,596	7.53	3.62

[0134]

[0135] 여기서 하기 번호에 해당하는 단락에 기재된 본 발명에 따른 방법 및 조성물의 다양한 측면을 기재한다:

[0136] P1. (A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) (i) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (ii) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (iii) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (iv) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하는 (또는 그로 이루어진, 또는 그로 본질적으로 이루어진), 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

[0137] P2. (A) 15 g/10 min 미만의 MFR (230℃/2.16 kg) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌과 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제와 (C) 적어도 1종의 인-유형 항산화제와 (D) 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저와 (E) 옥시게네이트, 탄소 라디칼 또는 그의 조합과의 반응 생성물을 포함하는, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌.

[0138] P3. (A) 15 g/10 min 미만의 용융 유량 (ASTM D1238, 230℃ 및 2.16 kg 부하에서 조건 L) 및 적어도 5의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 베이스-폴리프로필렌, 및 (B) 적어도 1종의 장애 페놀 항산화제 및 적어도 1종의 인-유형 항산화제, 및 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저를 제공하는 단계; 베이스-폴리프로필렌, 항산화제 및 알킬 라디칼 스캐빈저를, 공급 대역에서부터 다이 대역까지 온도 제어된 길이를 갖는 압출기 내에서 용융 블렌딩하는 단계이며, 여기서 공급 대역에서의 초기 용융 온도는 180℃ 미만이고, 다이 대역에서의 최종 용융 온도는 적어도 210℃인 것인 단계; 및 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 단리하는 단계를 포함하는 (또는 그로 이루어진, 또는 그로 본질적으로 이루어진), 1 또는 2번 단락의 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위한 폴리프로필렌 조성물의 용융 블렌딩 방법.

[0139] P4. 용융 블렌딩을 불활성 분위기 하에 실시하고, 가장 바람직하게는 적어도 호퍼가 불활성 분위기 하에 존재하는 것인 3번 단락의 방법.

[0140] P5. 장애 페놀, 인-유형 항산화제, 및 알킬 라디칼 스캐빈저가 제공되고, 고체 형태로 베이스-폴리프로필렌과 조합되는 것인, 3 및 4번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0141] P6. 베이스-폴리프로필렌을 먼저 장애 페놀 항산화제, 인-유형 항산화제, 또는 이들 둘 모두와 용융 블렌딩하여 마스터배치를 형성한 후, 알킬 라디칼 스캐빈저와 용융 블렌딩하는 것인, 3 내지 5번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0142] P7. 스크린 팩이 압출기에 없거나, 또는 존재하는 경우 적어도 80 메쉬 정도인 것인, 3 내지 6번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0143] P8. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 적어도 15 cN의 용융 강도를 갖는 것인, 3 내지 7번 단락 중 어느 하나의

방법.

[0144] P9. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 용융 강도가 베이스-폴리프로필렌의 용융 강도보다 20% 이내로 더 작은 것인, 3 내지 8번 단락 중 어느 하나의 방법.

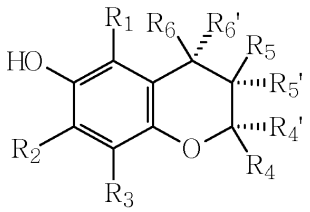
[0145] P10. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 2.8 초과의 Mz/Mw 값을 갖는 것인, 3 내지 9번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0146] P11. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌의 측정 특성이 베이스-폴리프로필렌에 대한 측정 특성 값의 ±20% 이내인 것인, 3 내지 10번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0147] P12. 알킬 라디칼 스캐빈저가 히드록실 아민, 히드록실 아민-함유 화합물, 락톤, 락톤-함유 화합물, 크로마놀, 및 크로마놀-함유 화합물로부터 선택된 것인, 3 내지 11번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0148] P13. 알킬 라디칼 스캐빈저가 6-크로마놀-함유 화합물로부터 선택된 것인, 3 내지 12번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0149] P14. 알킬 라디칼 스캐빈저가 하기 화학식의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 6-크로마놀-함유 화합물인, 3 내지 13번 단락 중 어느 하나의 방법:

[0150] 

[0151] 상기 식에서, 각각의 R_1, R_2, R_3 및 R_6은 독립적으로 수소 및 C1 내지 C10 선형 알킬 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;

[0152] 각각의 R_4 및 R_5 (및 $R_{4'}$ 및 $R_{5'}$)는 독립적으로 수소 및 C1 내지 C30 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택된다.

[0153] P15. 장애 페놀 및 인-유형 항산화제가 독립적으로 500 ppm 내지 3000 ppm 범위로 존재하는 것인, 3 내지 14번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0154] P16. 베이스-폴리프로필렌을 먼저 장애 페놀 항산화제, 인-유형 항산화제, 또는 이들 둘 모두와 용융 블렌딩하여 마스터배치를 형성한 후, 알킬 라디칼 스캐빈저와 용융 블렌딩하는 것인, 3 내지 15번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0155] P17. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해 사용된 적어도 베이스-폴리프로필렌이 소정 길이를 갖는 압출기와 같은 장치를 통해 용융 블렌딩되고, 여기서 압출기 입구 (예를 들어, 공급 대역)에서부터 압출기 출구 (예를 들어, 다이)까지의 길이를 따른 온도 변화가 적어도 80℃인 것인, 3 내지 16번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0156] P18. 용융 블렌딩된 폴리프로필렌이 발포, 열성형, 사출 성형, 취입 성형, 압출 코팅, 또는 용융/스펀 본딩되는 것인, 3 내지 17번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0157] P19. 알킬 라디칼 스캐빈저가 적어도 1종의 다른 구성성분과의 블렌딩에 의해 고체로 형성된 것인, 3 내지 18번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0158] P20. 1차 항산화제, 2차 항산화제, 알킬 라디칼 스캐빈저, 중합체, 및 산 스캐빈저로부터 선택된 적어도 2종의 임의의 구성성분이 용융 블렌딩 전 고체로 형성된 것인, 3 내지 19번 단락 중 어느 하나의 방법.

[0159] 또한, 용융 블렌딩된 폴리프로필렌을 형성하기 위해, 장애 페놀 및 인-유형 항산화제, 및 성분들의 총 중량에 대해 5 ppm 내지 4000 ppm 범위의 알킬 라디칼 스캐빈저를 사용하여 상기 기재된 바와 같은 용융 블렌딩에 적합한 폴리프로필렌 조성물을 형성하는 것이 개시되어 있다.

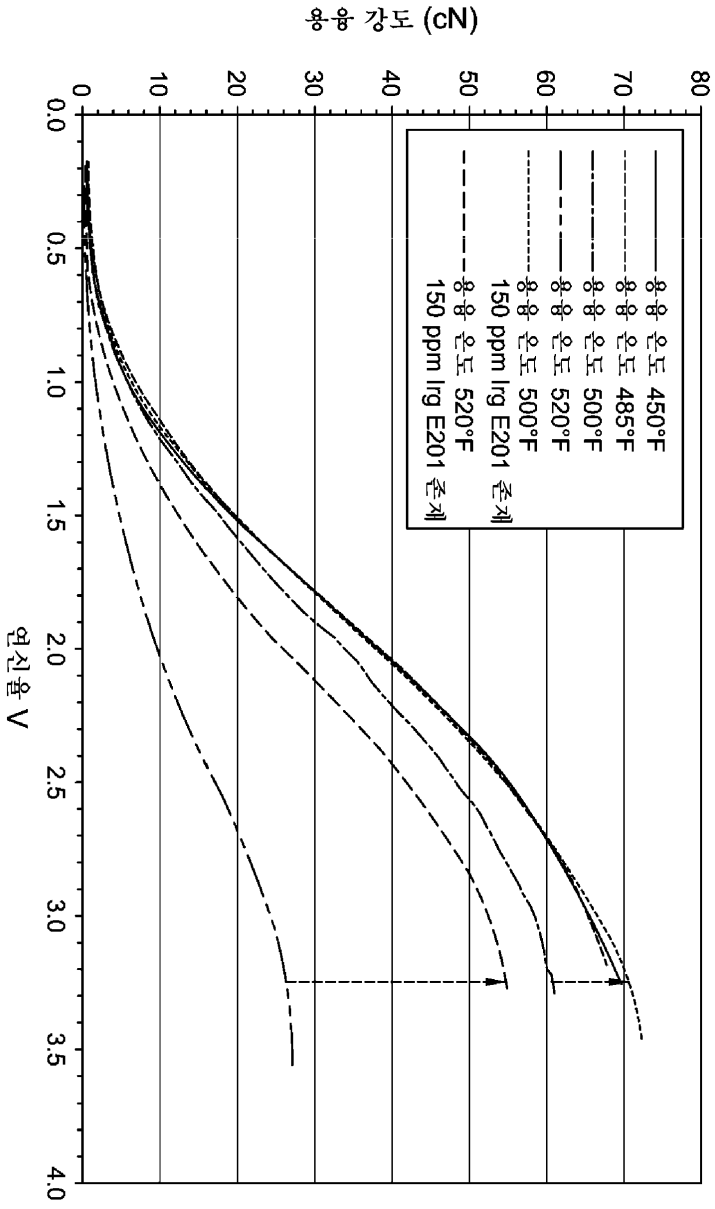
[0160] 어구 "로 본질적으로 이루어진"이란, 명명된 것들 이외의 것으로 지칭되는 기타 첨가제 (항산화제, 대전방지제, 미끄럼 방지제, 블로킹 방지제, 퍼옥시드, 가교제, 충전제)가 조성물 중에 존재하지 않거나, 또는 존재하는 경우 조성물의 중량 기준으로 0.5, 또는 1.0, 또는 2.0, 또는 4.0 wt% 이하의 수준으로 존재함을 의미하고; 공정에서 "로 본질적으로 이루어진"이란, 다른 주요 공정 단계가 존재하지 않거나, 또는 청구된 조성

물 특성에 대해 값이 특허청구범위를 벗어나도록 영향을 미치지 않음을 의미한다.

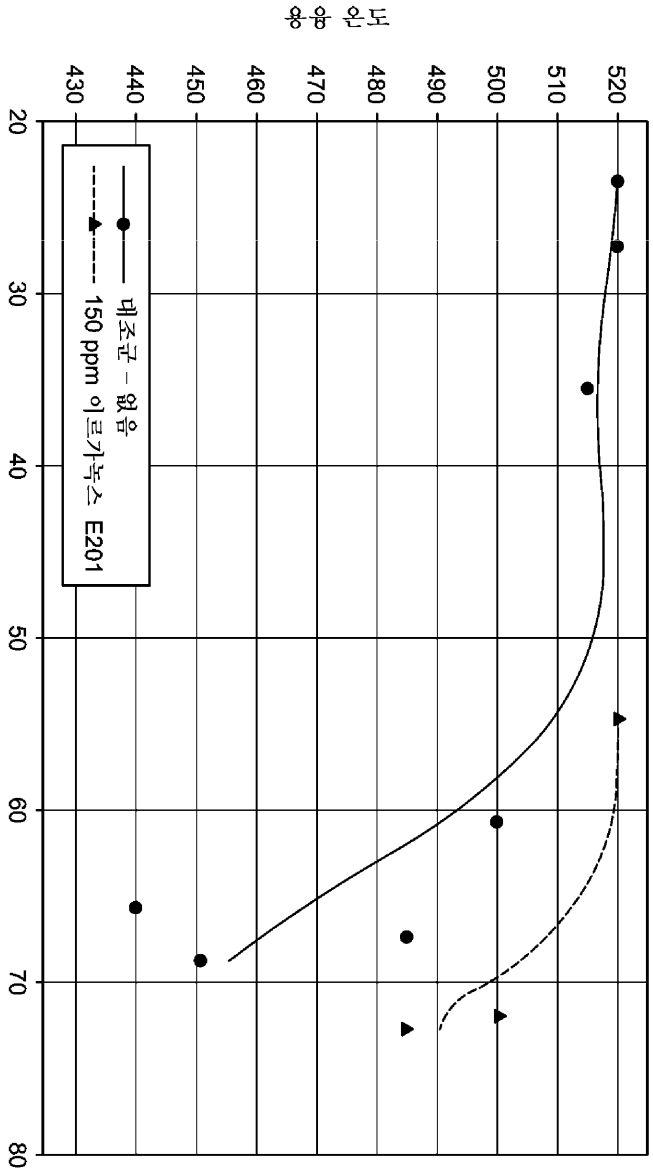
[0161] "참조로 포함"의 원칙이 적용되는 모든 권한에 있어서, 우선권(들)을 비롯하여 모든 시험 방법, 특허 공개물, 특허 및 참조 논문이 언급된 관련 부분에 있어서 또는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

도면

도면1



도면2


용융 온도
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
20
30
40
50
60
70
80
대조군 - 없음
150 ppm 이르가녹스 E201