

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0052905 (43) 공개일자 2012년05월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 8/50 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7030684 (22) 출원일자(국제) 2010년06월21일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년12월22일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/039344 (87) 국제공개번호 WO 2010/151508 국제공개일자 2010년12월29일 (30) 우선권주장 61/219,559 2009년06월23일 미국(US)		(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040 (72) 발명자 쥔 말렌 마이클 피 미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 로즈우드 레인 1902 (74) 대리인 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 레올로지가 조절된 폴리프로필렌

(57) 요약

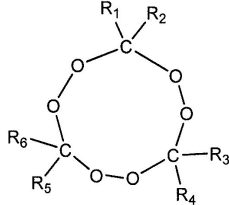
레올로지가 조절된(CR) 폴리프로필렌 수지는 절단 조건하에서 낮은 용융 유속(MFR)을 갖는 비-CR-폴리프로필렌 수지를 시클릭 퍼옥시드와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조한다. 본 발명의 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌 수지는 비-시클릭 퍼옥시드를 사용하는 점을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌 수지에 비해 감소된 VOC 방출을 나타내는 물품을 제조하는 데 유용하다. 이러한 낮은-VOC CR-폴리프로필렌 수지는 특히 자동차 내부용 비금속 컴포넌트를 제조하는 데 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

테올로지가 조절된(CR: controlled rheology) 폴리프로필렌 수지를 제조하기 위한 방법으로서,
절단(scission) 조건하에서 낮은 용융 유속(MFR)을 갖는 비-CR-폴리프로필렌 수지를 하기 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

(I)



식 중, R_1 - R_6 각각은 독립적으로 수소 또는 불활성 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{20} 시클로알킬, C_6 - C_{20} 아릴, C_7 - C_{20} 아랄킬 또는 C_7 - C_{20} 알카릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1 - R_6 중 하나 이상은 히드록실, C_1 - C_{20} 알콕시, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬, C_6 - C_{20} 아릴옥시, 할로젠, 에스테르, 카르복실, 니트릴 및 아미도 중 하나 이상으로 불활성 치환된 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

R_1 - R_6 은 각각 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

시클릭 퍼옥시드는 50 내지 10,000 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

절단 조건은 175℃ 내지 290℃의 온도를 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

비-CR-폴리프로필렌 수지는 프로필렌 단일중합체, 프로필렌 랜덤 공중합체, 또는 프로필렌 충격 공중합체 중 적어도 하나인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

비-CR-폴리프로필렌 수지는 ASTM D-1238-04, 절차 B, 조건 230℃/2.16kg으로 측정하여 10 g/10분 미만의 MFR을 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌 수지.

청구항 9

제8항의 CR-폴리프로필렌 수지를 포함하는 물품.

청구항 10

제9항에 있어서,

자동차 내부용 컴포넌트의 형상인 물품.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본원은 2009년 6월 23일에 출원된 미국특허 가출원번호 61/219,559의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 폴리프로필렌에 관한 것이다. 한 양상에서 본 발명은 레올로지가 조절된(CR: controlled rheology) 폴리프로필렌에 관한 것인 한편 또 다른 양상에서 본 발명은 시클릭 퍼옥시드를 사용하여 레올로지가 조절된 폴리프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또 다른 양상에서 본 발명은 시클릭 퍼옥시드로 제조된 CR 폴리프로필렌으로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 유기 퍼옥시드가 용융상인 폴리프로필렌과 혼합되는 경우 중합체가 절단(scission)되는데, 즉 폴리프로필렌의 분자량이 감소한다. 이에 따른 폴리프로필렌은 또한 출발 물질보다 좁은 분자량 분포를 갖고, 완성된 플라스틱 제품의 제조 동안 개선된 유동성을 나타낸다.

[0005] 유기 퍼옥시드의 존재하에 제조되는 상업적인 폴리프로필렌은 레올로지가 조절된(CR) 수지로서 알려져 있다. 매우 다양한 퍼옥시드가 사용될 수 있지만, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시) 헥산, 선형 지방족 디퍼옥시드가 퍼옥시드로서 선택된다. 이러한 퍼옥시드는 Pennwalt Corporation의 Lucidol 부로부터의 LUPERSOL 101로서 그리고 Akzo Nobel로부터의 TRIGONOX 101로서 상업적으로 입수가가능하다.

[0006] 선형 지방족 디퍼옥시드로 제조된 CR 수지는 좋은 가공성을 나타내지만, 특히 특정 최종 용도, 예컨대 자동차 산업용 물품 또는 컴포넌트 부품의 제조의 경우 과도한 양의 휘발성 유기 화합물(VOC)을 함유 및 생성한다.

[0007] 퍼옥시드 화합물은 일반적으로 (펠릿, 분말 또는 플레이크와 같은 미립자 형태인) 폴리프로필렌과 혼합된 다음, 종종 불활성 가스하에서 압출기에 조합된 형태로 도입하여 열 및/또는 스크루 혹은 혼합 블레이드의 기계적 에너지로 이들을 용융시킨다. 이어서 용융물이 펠릿, 리본, 필름, 시트 등으로서 압출되고, 용융물은 제어된 예측가능한 유동 특성을 나타낸다.

[0008] USP 3,144,436에서는 퍼옥시드 화합물을 자유 라디칼 개시제로서 칭하고, 이들을 압출기에 사용하여 생성물의 용융 지수를 변경한다.

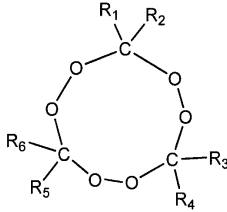
[0009] USP 3,887,534에서는 지방족 퍼옥시드를 사용하여 결정질 폴리프로필렌 분말의 고유 점도 및 용융 유속을 변경한다.

[0010] USP 3,940,379에서는 특정 퍼옥시드를 사용하여 폴리프로필렌의 제어된 산화성 분해를 달성한다. 이 특허는 최소 열 분해와 함께 최대 산화성 분해를 통해 얻은 생성물의 본질적인 색 및 무향 특성을 강조한다.

발명의 내용

[0011] 한 실시양태에서 본 발명은 절단 조건하에서 낮은 용융 유속(MFR)을 갖는 비-CR-폴리프로필렌 수지를 하기 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드와 접촉시키는 단계를 포함하는, CR-폴리프로필렌 수지의 제조 방법이다.

(I)



[0012]

[0013]

식 중, R_1 - R_6 각각은 독립적으로 수소 또는 불활성 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{20} 시클로알킬, C_6 - C_{20} 아릴, C_7 - C_{20} 아랄킬 또는 C_7 - C_{20} 알카릴이다. R_1 - R_6 에 포함된 대표적인 불활성 치환기는 히드록실, C_1 - C_{20} 알콕시, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬, C_6 - C_{20} 아릴옥시, 할로젠, 에스테르, 카르복실, 니트릴, 및 아미도이다. 바람직하게는, R_1 - R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 저급 알킬, 즉 C_1 - C_{10} 알킬, 더욱 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬 및 더 더욱 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0014]

본 발명의 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌 수지 및 이러한 수지로부터 제조된 물품은 비-시클릭 퍼옥시드, 예를 들어 LUPERSOL 101을 화학식 (I)의 시클릭 퍼옥시드로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌 수지(및 이러한 수지로부터 제조된 물품)에 비해 감소된 VOC 방출을 나타낸다. 이러한 낮은-VOC CR-폴리프로필렌 수지는 다양한 낮은-VOC 물품, 특히 다양한 자동차 응용, 예를 들어 자동차 내부 및 다른 밀폐된 구역 내 컴포넌트로서 사용되는 물품의 제조에 특히 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

다르게 설명하거나, 문맥으로부터 암시되거나, 본 기술분야에서 관습적이지 않다면 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고, 모든 시험 방법은 본원의 출원일 현재 통용되고 있다. 미국 특허 실무의 목적상, 모든 참조된 특허, 특허출원 또는 공보의 내용은 특허 본 기술분야의 합성 기법, (본원에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도의) 정의, 및 일반적인 지식에 관하여 전체가 참조로 포함되어 있다(또는 참조문헌의 균등한 미국 버전이 참조로 포함되어 있음).

[0016]

본원의 수치 범위는 근사치이고, 따라서 다르게 나타내지 않는다면 그 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는 임의의 낮은 값과 임의의 높은 값 사이에 둘 이상의 단위의 분리가 존재하는 경우 한 단위의 증분으로 낮은 값부터 높은 값까지의 모든 값을 포함한다. 예로서, 예를 들어 분자량, 용융 유속(MFR) 등과 같은 조성적, 물리적 또는 다른 특성이 100 내지 1,000인 경우, 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별적인 값, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위가 분명히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값 또는 1 초과와 분수(예를 들어 1.1, 1.5 등)를 함유하는 범위의 경우, 한 단위는 적절히 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한 자릿수를 함유하는 범위(예를 들어 1 내지 5)의 경우, 한 단위는 일반적으로 0.1인 것으로 간주된다. 구체적으로 의도하고자 하는 것에 대해서만 예를 들었으며, 열거된 하한 값과 상한값 사이의 수치 값의 가능한 모든 조합이 본원에 분명히 기술된 것으로 간주된다. 본원에 제공된 수치 범위는 특히 MFR, 분자량, 및 다양한 온도 및 다른 공정 범위에 대한 것이다.

[0017]

"중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체들을 반응(즉, 중합)시킴으로써 제조된 화합물을 의미한다. 따라서 일반 용어인 중합체는 일반적으로 단지 하나의 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 칭하는 데 이용하는 용어인 "단일중합체" 및 이하에서 정의된 용어인 "혼성중합체"를 포함한다.

[0018]

"혼성중합체" 및 "공중합체"는 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합으로 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 일반 용어는 고전적인 공중합체, 즉 두 가지 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체 및 두 가지 초과와 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 삼원중합체, 사원중합체 등을 모두 포함한다.

[0019]

"프로필렌 중합체", "폴리프로필렌" 등의 용어는 프로필렌으로부터 유도된 단위를 함유하는 중합체를 의미한다. 프로필렌 중합체는 일반적으로 프로필렌으로부터 유도된 단위를 적어도 50 몰%(mol%) 포함한다.

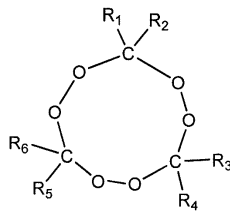
[0020]

"폴리프로필렌 충격 공중합체" 등의 용어는 일반적으로 유사한 MFR의 단일중합체에 비해 높은 충격 강도를 갖는 헤테로상 프로필렌 중합체를 의미한다. 폴리프로필렌 충격 공중합체는 연속상의 프로필렌 기재 중합체, 예를 들어 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 랜덤 공중합체, 및 불연속상의 고무 또는 유사한 탄성중합체, 일반적으로 프로필렌/에틸렌 공중합체를 포함한다.

- [0021] "낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌 수지" 등의 용어는 ASTM D-1238-04, 절차 B, 조건 230℃/2.16kg으로 측정할 때 10분당 그램(g/10분)이 10 미만, 일반적으로는 8 미만, 더욱 일반적으로는 5 미만인 MFR을 갖는 비-CR-폴리프로필렌 수지를 의미한다.
- [0022] "비-CR-폴리프로필렌 수지" 등의 용어는 절단 조건이 가해지지 않은 폴리프로필렌 수지를 의미한다.
- [0023] "절단 조건" 등의 용어는 낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌 수지의 MFR이 적어도 2배, 바람직하게는 적어도 3배, 더욱 바람직하게는 적어도 4배로 증가하는 조건을 의미한다. 일반적인 압출 절단 조건은 피옥시드의 열 안정성에 좌우된다. 예를 들어 TRIGONOX 301은 LUPERSOL 101보다 열적으로 더 안정하므로, 본질적으로 피옥시드 분해를 완료하기 위해서는 더 높은 용융 온도가 필요하다(TRIGONOX 301이 사용되는 압출기의 다이 출구에서의 일반적인 용융 온도는 약 250℃이고, LUPERSOL 101의 경우에는 약 225℃임). EP 1 244 717 B1은 일반적인 압출 절단 조건의 예시적인 예를 제공한다.
- [0024] "불활성으로 치환된", "불활성 치환기" 등의 용어는 공정 조건하에서 공정의 출발 재료, 촉매 및 생성물과는 본질적으로 비반응성인 화합물 또는 라디칼상의 치환기를 의미한다. 본 발명의 문맥에서 "불활성으로 치환된" 등의 용어는 치환기가 폴리프로필렌 수지상에 있는 화학식 I의 시클릭 피옥시드상에 있는 절단 조건하에서 CR-폴리프로필렌 수지의 생성을 저해하지 않음을 의미한다.
- [0025] *프로필렌 중합체*
- [0026] 본 발명에 사용된 프로필렌 중합체는 단일중합체, 혼성중합체 또는 랜덤 공중합체(즉, 2종 이상의 공단량체이지만 하나의 상을 가짐), 또는 충격 공중합체(즉, 연속상이 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 랜덤 공중합체이고, 불연속상 또는 분산상이 일반적으로 고무 특성을 갖도록 충분히 높은 에틸렌 함량의 랜덤 프로필렌-에틸렌 공중합체인 2상 시스템)일 수 있다. 공중합체의 경우(프로필렌으로부터 유도된 동일배열 또는 규칙성 교대배열 구성의 단위들을 갖는) 랜덤일 수 있고, 일반적으로 프로필렌으로부터 유도된 단위를 적어도 50, 바람직하게는 적어도 60, 더욱 바람직하게는 적어도 70, 더 더욱 바람직하게는 적어도 80, 더 더욱 바람직하게는 적어도 90 몰% 포함한다. 블렌딩된 중합체 중 적어도 하나가 폴리프로필렌인 중합체 블렌드는 본 발명의 범위 내에 포함된다. 바람직하게는, 그러한 블렌드는 적어도 50, 바람직하게는 적어도 60, 더욱 바람직하게는 적어도 70 중량%(wt%) 폴리프로필렌을 함유한다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 사용된 프로필렌 중합체는 프로필렌 충격 공중합체일 수 있다. 이러한 충격 공중합체는 본 기술분야에 잘 알려져 있고, 일반적으로 USP 5,258,464에 기술되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 프로필렌 충격 공중합체는 고무 분산 또는 불연속 상과 조합되는 폴리프로필렌 매트릭스 또는 연속 상을 포함한다. 고무 함량은 광범위하게 변할 수 있지만, 일반적으로 10 내지 30 중량%이다. 매트릭스상은 바람직하게는 프로필렌 단일중합체이지만, 프로필렌 공중합체일 수 있다. 프로필렌 공중합체의 경우, 공중합체는 일반적으로 최대 10 중량%의 공단량체, 예컨대 C₂ 및 C₄-C₁₂ 알파-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 사용된 비-CR-폴리프로필렌의 분자량은 편리하게 ASTM D-1238(230℃/2.16kg)에 따른 용융 유속 측정을 이용하여 나타낸다. 용융 유속(MFR)은 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 분자량이 높을수록 MFR이 낮아지지만, 그 관계가 선형은 아니다. 본 발명의 실시예에 사용된 비-CR-폴리프로필렌에 대한 MFR은 일반적으로는 0.5 내지 15, 더욱 일반적으로는 1 내지 10, 더 더욱 일반적으로는 1 내지 5 g/10분이다. 본 발명의 방법으로 제조된 CR-폴리프로필렌에 대한 MFR은 일반적으로는 2 내지 100, 더욱 일반적으로는 3 내지 60, 더 더욱 일반적으로는 5 내지 30 g/10분이다.
- [0029] *시클릭 피옥시드*

[0030] 본 발명의 실시에는 하기 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드를 사용한다.

(I)



[0031]

[0032] 식 중, R₁-R₆ 각각은 독립적으로 수소 또는 불활성 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 아랄킬 또는 C₇-C₂₀ 알카릴이다. R₁-R₆에 포함된 대표적인 불활성 치환기는 히드록실, C₁-C₂₀ 알콕시, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬, C₆-C₂₀ 아릴옥시, 할로젠, 에스테르, 카르복실, 니트릴, 및 아미도이다. 바람직하게는, R₁-R₆은 각각 독립적으로 저급 알킬, 즉 C₁-C₁₀ 알킬, 더욱 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬이다.

[0033] 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드 중 몇몇은 상업적으로 입수가가능하지만, 다르게는 USP 3,003,000; 문헌[Uhlmann, 3rd Ed., Vol. 13, pp.256-57 (1962)]; 논설["Studies in Organic Peroxides XXV Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide," Milas, N. A. and Golubovic, A., J. Am. Chem. Soc., Vol. 81, pp. 5824-26 (1959)]; 문헌["Organic Peroxides", Swern, D. editor, Wiley-Interscience, New York (1970)]; 및 문헌[Houben-Weyl Methoden der Organische Chemie, E13, Volume 1, page 736]에 기술된 바와 같이 케톤을 과산화수소와 접촉시킴으로써 제조할 수 있다.

[0034] 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드의 예는 아세톤, 메틸아밀 케톤, 메틸헵틸 케톤, 메틸헥실 케톤, 메틸프로필 케톤, 메틸부틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸에틸 케톤, 메틸옥틸 케톤, 메틸노닐 케톤, 메틸데실 케톤 및 메틸운데실 케톤으로부터 유도된 시클릭 케톤 퍼옥시드를 포함한다. 시클릭 퍼옥시드는 단독으로 또는 서로 조합되어 사용될 수 있다.

[0035] 본 발명에 사용하기 위한 한 가지 바람직한 시클릭 퍼옥시드는 3,6,9-트리에틸-3-6-9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난이고, Akzo Nobel로부터 상표명 TRIGONOX 301로 상업적으로 입수가가능하다.

[0036] 본 발명에 사용된 시클릭 퍼옥시드는 퍼옥시드의 융점 및 존재한다면 퍼옥시드가 운반되는 희석액에 따라 액체, 고체 또는 페이스트일 수 있다. 액체는 일반적으로 액체 감감제(phlegmatizer), 액체 가소제 및 퍼옥시드를 포함한다. 특정 감감제, 즉 조기 활성화에 대해 퍼옥시드를 안정화시키거나 감도를 줄이는 첨가제 또는 작용제는 본 발명의 실시에 유용한 모든 퍼옥시드와 사용하기에는 적합하지 않을 수 있다. 더욱 특별하게는, 안전한 조성물을 얻기 위하여, 감감제는 퍼옥시드의 분해 온도에 대하여 특정한 최소 인화점 및 비등점을 가져야해서 감감제는 제거, 예를 들어 증발될 수 없고, 농축된 불안정한 퍼옥시드 조성물을 남긴다. 따라서, 후술하는 저 비점 감감제는 예를 들어 낮은 분해 온도를 갖는 본 발명의 특정 치환된 케톤 퍼옥시드에 대해서만 유용할 수 있다.

[0037] 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드와 사용하기에 유용한 액체 감감제의 예는 다양한 용매, 희석액 및 오일을 포함한다. 더욱 특별하게는, 유용한 액체 감감제는 알칸올, 시클로-알칸올, 알킬렌 글리콜, 알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르, 시클릭 에테르 치환된 알코올, 시클릭 아미드, 알데히드, 케톤, 에폭시드, 에스테르, 탄화수소 용매, 할로겐화된 탄화수소 용매, 파라핀 오일, 백유 및 실리콘 오일을 포함한다.

[0038] 공정 프로토콜

[0039] 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드는 일반적으로 낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌 펠릿, 분말, 플레이크 등에 폴리프로필렌 수지의 중량을 기준으로 50 내지 10,000, 더욱 일반적으로는 100 내지 3,000, 더 더욱 일반적으로는 300 내지 3,000 ppm의 농도로 첨가된다. 성분들(즉, 낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌, 퍼옥시드 및 임의의 선택적인 첨가제)은 일반적으로 0℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 미리 혼합되고, 이어서 320℃ 이하, 바람직하게는 290℃ 이하의 온도에서 압출기 또는 유사한 장치에서 용융 혼합된다. 대안으로, 폴리프로필렌 및 첨가제는 여전히 양호한 분말 유동 특성을 유지하는 실온 또는 더 높은 온도에서 미리 혼합될 수 있고, 시클릭 퍼옥시드와 동시에 압출기에 공급될 수 있다. 혼합물은 폴리프로필렌의 융점 초과 및 폴리프로필렌의 분해 온도 미만인 175℃ 내지 290℃의 온도에서 가공해야 한다. 바람직하게는, 모든 블렌딩, 혼합 및 배합은 불활성 분

위기, 예를 들어 질소하에서 수행된다.

[0040] 선택적인 첨가제는 내인화성 첨가제, 열 안정화제, UV 안정화제, 착색제, 산화방지제, 대전방지제, 유동 향상제, 이형제, 산 포집제, 예컨대 금속 스테아레이트(예를 들어 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트), 조핵제, 추적제 및 탄화수소 용매, 예를 들어 알칸의 수소화된 올리고머, 예컨대 Exxon Mobile Corporation으로부터 상업적으로 입수가 가능한 Isopar[®] 제품을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 사용된다면, 그러한 첨가제는 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 적어도 0.001 중량%부터, 바람직하게는 적어도 0.05 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 첨가제는 폴리프로필렌의 중량을 기준으로 3 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0041] 낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌을 열 분해하여 특정 MFR을 달성할 수 있다. 그러나 바람직하게는 열 분해 비(즉, 열 분해 후의 MFR 대 열 분해 전의 MFR)는 50 이하, 바람직하게는 40 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하로 제한된다.

[0042] 본 발명의 공정은 화학식 I의 시클릭 퍼옥시드를 낮은-MFR 비-CR-폴리프로필렌과 접촉시켜 감소된 VOC-방출의 CR-폴리프로필렌 수지를 제조하는 것을 포함한다. 이러한 감소된 VOC-방출의 CR-폴리프로필렌은 특히 감소된 VOC-방출 물질, 예컨대 비금속 자동차 부품, 특히 자동차 내부에 사용되는 부품의 제조에 사용되는 다양한 컴포넌트의 제조에 매우 적합하다. 실제로, 이러한 감소된 VOC-방출의 CR-폴리프로필렌 수지는 특히 감소된 VOC 방출로부터 이득을 얻는 임의의 물품을 제조하는 데 매우 적합하다. 감소된 VOC 방출의 CR-폴리프로필렌으로부터 제조된 물품은 화학식 (I)의 시클릭 퍼옥시드 외의 퍼옥시드를 사용하여 제조된 CR-폴리프로필렌으로부터 제조된 유사한 물품보다 일반적으로는 적어도 20%, 더욱 일반적으로는 적어도 30%, 더 더욱 일반적으로는 적어도 40% 적은 VOC를 방출하는데, VOC 방출은 이하의 실시예에 기술된 산업 승인 시험 방법으로 측정한다. "VOC 방출"은 특정 휘발성과는 무관하게 그 의미 내에 "C 방출" 또는 "탄소 방출"의 관련 개념을 포함한다.

[0043] 본 발명은 이하의 실시예를 통해 더욱 완전하게 기술된다. 다르게 언급하지 않는다면, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0044] 실시예

[0045] VOC 측정 프로토콜

[0046] 이 프로토콜은 차량 내부에 직접 또는 간접적으로 영향을 미치는 비금속 재료로부터의 유기 화합물 방출을 측정하는 데 이용한다. 시험은 VAG(Volkswagen Action Gesellschaft) Method PV 3341을 조금 변경하여 수행한다. 방출된 물질에 의해 제공된 모든 값의 합에 기초하여 가스 크로마토그래피 분석 및 불꽃 이온화 검출을 통해 방출 잠재성을 측정한다. 샘플 도입은 120°C에서 컨디셔닝한 후 헤드스페이스 분석에 의한 것이다. PV3341에 대한 변경이 아래에 제공되고, 대응하는 PP3411 섹션에 대해 참조된다.

[0047] 시료는 컨디셔닝 없이 수용된 압출된 펠릿 또는 과립 형태로 사용된다. 분석에 사용된 샘플의 양은 2.000 ± 0.001 그램이다. 시료 부는 20ml 헤드 스페이스 유리병에서 칭량된다. 유리병은 Teflon-코팅된 격막을 사용하여 기밀 밀봉된다.

[0048] 시험 절차는 모세관 컬럼을 구비한 가스 크로마토그래프(GC)와 함께 헤드스페이스 샘플링 밸브 및 FID 검출기를 사용한다. 모세관 컬럼은 Varian CP-Sil 8 CB(5% 디메틸 폴리실록산), 25m, 0.32mm ID, 0.52μm 필름 두께이다. GC 오븐 온도 프로그램은 다음과 같다.

[0049] 초기 온도: 50°C

[0050] 최대 온도: 240°C

[0051] 초기 시간: 0.00분

[0052] 평형 시간: 0.50분

[0053] 10°C/분의 속도로 240°C까지 가열

[0054] 240°C에서 6분 등온

[0055] 분사기 온도: 200°C

[0056] 검출기 온도: 250°C

- [0057] 운반 가스: 헬륨
- [0058] 평균 운반 가스 속도: 35cm/s
- [0059] 측정 전에, 샘플에 함유된 물질로 유리병을 농후하게 하기 위하여 헤드 스페이스 샘플 밸브에서 약 120℃로 5 시간±5분 동안 유리병을 샘플 위의 공기 중에서 컨디셔닝한다. 그 후 바로 유리병을 분석한다. 하나 또는 두 가지 표준물을 이용하여 기기가 적절하게 기능을 하는지 시험한다.
- [0060] 교정은 아세톤 표준물로 수행된다. 아세톤은 총 탄소 방출에 대한 교정 물질의 역할을 한다. 교정을 위하여 250 μ l Hamilton 주사기로 100 μ l, 150 μ l 및 200 μ l의 아세톤을 취한다. 분석용 천칭(0.1mg)으로 아세톤 용액을 50ml 부피 플라스크에 정확하게 칭량하고, n-부탄올로 희석하여 표준 용액으로 사용한다. 각각의 표준 용액 4.0 μ l를 20ml GC 유리병에 분무하는데, 세 번 반복한다. 선형 피팅(fitting)으로 탄소의 피크 구역 내 mg을 플롯팅함으로써 교정이 이루어진다. 교정은 적어도 일 년에 두 번 수행된다. 표준 용액의 질량 회수(mass recovery)가 5% 이상만큼 차이가 있는 경우 새로운 교정을 수행한다.
- [0061] 2.000±0.001 그램 샘플을 분석에 사용한다. 아세톤 교정 곡선을 이용함으로써 피크 구역으로부터 샘플의 총 VOC C 방출을 계산한다.
- [0062] 샘플 제조
- [0063] 이러한 실시예의 충격 공중합체의 제조에는 The Dow Chemical Company로부터 입수가 가능한 SHAC 330 촉매 시스템을 사용한다. 시스템은 외부 입체 조절제(stereo-control agent)(디시클로펜틸디메톡시실란 또는 DCPDMS) 및 활성제(트리에틸알루미늄)를 조합한 TiCl₄/MgCl₂를 포함한다.
- [0064] 표준 기상 중합 조건하의 UNIPOL 파일롯 플랜트 기상 반응기에서 네 가지 충격 공중합체를 제조한다. 중합은 2개의 순차 반응기에서 수행된다. 프로필렌의 단일중합은 제1 반응기에서 수행된다. 수소를 사용하여 원하는 MFR 값을 얻는다. 촉매 시스템 성분은 원하는 중합 속도를 얻는 속도로 첨가된다. DCPDMS는 공칭 1.5% 크실렌 가용물을 얻는 속도로 첨가된다.
- [0065] 활성 촉매 잔기를 함유하는 단일중합체 분말을 간헐적으로 감압 용기에 전달하여 미반응 프로필렌 단량체 및 다른 가스 성분을 제거한다. 감압 용기를 질소로 가압하여 단일중합체 분말을 에틸렌과의 중합을 위한 제2 반응기에 전달하여 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)를 제조한다. 에틸렌 및 프로필렌 단량체들은 원하는 EPR 조성물을 얻는 비율로 첨가된다. 수소를 또한 사용하여 원하는 MFR 값을 얻는다. 목표한 조성물을 얻으면 제2 반응기로부터 충격 공중합체 분말을 간헐적으로 꺼내 후속 배합하고, 반응기 시스템을 라인 아웃(line out)한다.
- [0066] 충격 공중합체 내 에틸렌의 총량(Et, 중량% 단위) 및 고무 분획 내 에틸렌의 양(Ec, 중량% 단위)을 측정하는 퓨리에 변환 적외선(FTIR) 절차로 충격 공중합체 조성물을 측정한다. 순수 프로필렌 단일중합체를 제1 반응기 성분으로서 갖고, 순수 EPR을 제2 반응기 성분으로서 갖는 충격 공중합체에 대하여 본 방법을 이용한다. 고무 분획의 양(Fc, 중량% 단위)은 아래의 관계식을 따른다.
- [0067] $Et = Ec * Fc / 100$
- [0068] 고무 분획의 양을 총 에틸렌 함량과 조합함으로써 동등한 값의 Et, Ec 및 Fc를 얻을 수 있다. 본 기술분야에 잘 알려진 바와 같이, 고무의 양은 반응기들의 질량 평형으로부터 또는 잘 알려진 분석 방법을 이용하여 제1 및 제2 반응기 생성물로부터의 티타늄 또는 마그네슘 잔기의 측정으로부터 얻을 수 있다. 충격 공중합체의 총 에틸렌 함량은 다음을 포함하는 다양한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0069] 1. ASTM D 5576-00에 의한 FTIR;
- [0070] 2. 문헌[S. Di Martino and M. Kelchtermans, "Determination of the Composition of Ethylene-Propylene Rubbers Using ¹³C NMR Spectroscopy", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56, 1781-1787 (1995)]에 의한 ¹³C NMR;
- [0071] 3. 문헌[J.C. Randall, "A Review of High Resolution Liquid ¹³C NMR Characterizations of Ethylene-Based Polymers", Journal of Macromolecular Science - Reviews of Macromolecular Chemical Physics, Ch. 29, 201-307 (1989)]; 및

[0072] 4. 미국특허출원공개 2004/0215404에 기술된 방법.

[0073] 표 1은 이러한 실시예에 사용된 충격 공중합체 조성물을 보고한다.

표 1

충격 공중합체 조성물

실시예	A	B	C	D
제1 반응기 MFR	4.5	2.4	13	13
제2 반응기 MFR	1.1	0.96	3.3	3.6
Et (wt%)	14.8	14.5	15.6	15
Ec (wt%)	41.2	41.1	42.3	42.2
Fc (wt%)	36	35	37	36

[0074]

[0075] 표 1의 네 가지 충격 공중합체 조성물은 1,000ppm IRGANOX 1010(Ciba Specialty Chemicals Corporation으로부터 입수가능한 테트라키스-(메틸렌-(3,5-디-(tert)-부틸-4-히드로신나메이트))-메탄), 1,000 PPM IRGAFOS PEP-Q(Ciba Specialty Chemicals Corporation으로부터 또한 입수가능한 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'디일비스포스포나이트), 및 250ppm DHT-4A(Kyowa Chemical로부터 입수가능한 히드로탈시트)로 안정화된다. 실시예와 비교예 중 일부는 NA-11(Amfine Chemical Corporation으로부터 입수가능한 메틸렌 비스-(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 나트륨 염) 또는 나트륨 벤조에이트와 핵 형성되었다. 샘플 핵 형성의 상세한 내용은 표 3에서 보고된다. 샘플은 첨가된 퍼옥시드 없이 배합되고, 다양한 농도의 LUPERSOL 101 및 TRIGONOX 301과 배합된다. 열 분해된 샘플의 경우, 아세톤으로 퍼옥시드를 회석하여 주사기로 반응기 분말에 적용하여 상대적으로 넓은 분포의 퍼옥시드를 얻는다.

[0076] 퍼옥시드 적용에 이어서, 반응기 분말을 폴리에틸렌 백에 넣고 흔들어 분말에서 균일한 분포의 퍼옥시드를 얻는다. 배합은 24 대 1의 길이 대 직경(L/D) 비를 갖는 30밀리미터(mm) Werner & Pfleiderer 공회전 2축 스크루 압출기에서 이루어진다. 표 2는 퍼옥시드가 있거나 없는 배합을 위한 압출기 조건을 보고한다. TRIGONOX 301에 대해서는 더 높은 압출기 온도 설정을 이용하는데, 이는 LUPERSOL 101에 비해 TRIGONOX 301이 더 높은 분해 온도를 갖기 때문이다.

표 2

압출/배합 조건

히터 밴드 설정 포인트	열 분해 없이 배합	L-101*과 배합	T-301**과 배합
대역 1 (°C)	180	180	185
대역 2 (°C)	185	185	190
대역 3 (°C)	190	190	200
대역 4 (°C)	190	190	220
대역 5 (°C)	195	195	230
대역 6 (°C)	195	195	230
배압 ¹ (psi)	360-510	200-280	220-300
스크루 속도 (rpm)	400	400	400
용융물 온도 ² (°C)	220-251	217-240	249-252

*L-101은 LUPERSOL 101이다.

**T-301은 TRIGONOX 301이다.

¹ 배압은 용융 유속에 반비례 관계이다.

² 용융물 온도는 고온계로 다이얼구에서 측정한다.

[0077]

표 3

열 분해된 폴리프로필렌 충격 공중합체의 C-방출

실시예	열 분해 전 MFR ^{1,2}	열 분해 후 MFR ¹	열 분해 비	퍼옥시드	ppm	해 형성	ppm	총 탄소 방출 (Eg)
A-1	1.24	1.2	1	없음		없음		21
A-2	1.25	1.3	1	없음		NA-11	1000	19
A-3	1.24	1.2	1	없음		NaBZ	750	18
A-4	1.24	22.1	17.8	L-101	950	없음		128
A-5	1.25	20.6	16.5	L-101	950	NA-11	1000	129
A-6	1.24	24.5	19.8	L-101	950	NaBZ	750	131
A-7	1.24	18.1	14.6	T-301	825	NA-11	1000	53
B-1	1.17	1.2	1	없음		없음		18
B-2	1.12	1.1	1	없음		NA-11	1000	18
B-3	1.22	1.2	1	없음		NaBZ	750	20
B-4	1.17	22.2	19.0	L-101	950	없음		117
B-5	1.12	18.0	16.1	L-101	950	NA-11	1000	115
B-6	1.22	20.1	16.5	L-101	950	NaBZ	750	100
B-7	1.22	22.3	18.3	T-301	825	NA-11	1000	40
C-1	3.52	3.5	1	없음		없음		23
C-2	3.64	3.6	1	없음		NA-11	1000	23
C-3	4.02	4.0	1	없음		NaBZ	750	24
C-4	3.52	19.8	5.6	L-101	450	없음		82
C-5	3.64	18.1	5.0	L-101	450	NA-11	1000	78
C-6	4.02	22.5	5.6	L-101	450	NaBZ	750	74
C-7	4.02	20.7	5.1	T-301	410	NA-11	1000	40
D-1	3.6	3.6	1	없음		없음		27
D-2	3.7	3.7	1	없음		NA-11	1000	28
D-3	4.0	4.0	1	없음		NaBZ	750	26
D-4	3.6	18.3	5.0	T-101	450	없음		84
D-5	3.7	19.8	5.3	T-101	450	NA-11	1000	91
D-6	4.0	20.5	5.2	T-101	450	NaBZ	750	82
D-7	4.0	20.1	5.0	T-301	410	NA-11	1000	45

¹ MFR은 ASTM D-1238-04, 절차 B, 조건 230°C/2.16kg의 절차에 따라 측정한다.

² 샘플의 배합/압출과 관련된 용융 유동 중단으로 인해 표 1의 제2 반응기 MFR에 비해 열 분해 전 샘플에 대한 평균 MFR값이 약간 더 높다.

[0078]

[0079]

표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, T-301, 즉 TRIGONOX 301을 사용하여 얻은 총 탄소 방출 Eg(즉, VOC)는 T-101, 즉 TRIGONOX 101로 열 분해된 동일한 폴리프로필렌에 대한 Eg 총 탄소의 약 반이다. 이러한 결과는 전적으로 놀랍고 예측하지 못한 것이다. 선택적인 산화방지제, 산 포집제 및 통상의 조해제를 폴리프로필렌 기재 중합체와 사용할 수 있다.

[0080]

본 발명은 전술한 특정 실시양태를 통해 어느 정도 상세하게 기술되었지만, 이러한 상세한 내용은 일차적으로는 예시의 목적을 위한 것이다. 본 기술분야의 숙련자는 다음의 특허청구범위에서 기술한 본 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않고도 많은 변경 및 변형을 이룰 수 있다.