



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0068733
(43) 공개일자 2020년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
C08J 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014286
(22) 출원일자(국제) 2018년12월04일
심사청구일자 2020년05월19일
(85) 번역문제출일자 2020년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/083397
(87) 국제공개번호 WO 2019/110536
국제공개일자 2019년06월13일
(30) 우선권주장
17205452.0 2017년12월05일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 아게
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄
17-19 아이지디 타워
(72) 발명자
제라베크 미카엘
오스트리아 4021 린츠 세인트-피터-스트라쎄 25
보레알리스 폴리올레핀 게엠베하
스투라이터 울프강
오스트리아 4021 린츠 세인트-피터-스트라쎄 25
보레알리스 폴리올레핀 게엠베하
롬멜스토포르 토마스
오스트리아 4021 린츠 세인트-피터-스트라쎄 25
보레알리스 폴리올레핀 게엠베하
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물**

(57) 요약

본 발명은 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 과립물(granule)에 관한 것이며, 상기 조성물은 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E) 및 단섬유 (SF; short fiber)를 포함한다. 나아가, 본 발명은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/20 (2013.01)
C08J 5/043 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 51/06 (2013.01)
C08J 2323/12 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)
C08L 2205/03 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 과립물(granule)로서,

상기 과립물은

i) ISO 1133에 따라 결정 시 10.0 내지 250.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는 프로필렌 중합체 (PP),

ii) 에틸렌과 C₄-C₁₀ α-올레핀의 공중합체인 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),

iii) 접착 촉진제 (AP), 및

iv) 유리 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 섬유 및 그래파이트 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 단섬유 (SF; short fiber)

를 포함하고,

상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (I)을 충족시키고:

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 2.0 \quad (I),$$

상기 부등식 (I)에서, w(PP)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 프로필렌 중합체 (PP)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]인, 과립물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (II)를 충족시키고:

$$\frac{w(SF)}{w(E)} > 3.3 \quad (II),$$

상기 부등식 (II)에서, w(SF)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 단섬유 (SF)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]인, 과립물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 ISO 1133에 따라 결정 시 100.0 g/10분 미만의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

섬유 보강된 조성물 (C)은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로,

i) 20.0 내지 70.0 중량%의 프로필렌 중합체 (PP),

ii) 2.0 내지 12.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),

iii) 0.1 내지 5.0 중량%의 접착 촉진제 (AP), 및

iv) 10.0 내지 70.0 중량%의 단섬유 (SF)

를 포함하는, 과립물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착 촉진제 (AP)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 50.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는 말레산 무수물로 그래프팅된 프로필렌 동중중합체 또는 공중중합체인 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP)인, 과립물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 에틸렌 공중중합체 (E)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 25.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 에틸렌 공중중합체 (E)는

a) 2.0 내지 25.0 몰%의 공단량체 함량, 및/또는

b) 0.900 g/cm³ 미만의 밀도

를 갖는, 과립물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 에틸렌 공중중합체 (E)는 에틸렌과 1-옥텐의 공중중합체인, 과립물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 동중중합체인, 과립물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 쌍봉형(bimodal)인, 과립물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

프로필렌 중합체 (PP)는 상기 프로필렌 중합체 (PP)의 총 중량을 기준으로,

i) 10.0 내지 35.0 중량%의 제1 프로필렌 중합체 (PP1),

ii) 30.0 내지 70.0 중량%의 제2 프로필렌 중합체 (PP2), 및

iii) 10.0 내지 35.0 중량%의 제3 프로필렌 중합체 (PP3)

를 포함하고, 여기서, 상기 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 상기 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 상기 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 ISO 1133에 따라 결정 시 상이한 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단섬유 (SF)는 유리 섬유인, 과립물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단섬유 (SF), 바람직하게는 짧은 유리 섬유 (SGF)는
i) 1.0 내지 10.0 mm의 평균 길이, 및/또는
ii) 8 내지 20 μm 의 평균 직경
을 갖는, 과립물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 과립물의 총 중량을 기준으로, 적어도 80.0 중량%의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는, 과립물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 물품, 바람직하게는 성형 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 과립물(granule)에 관한 것이고, 상기 조성물은 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E) 및 단섬유 (SF; short fiber)를 포함한다. 나아가, 본 발명은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물의 기계적 성능, 특히 강성(stiffness) 및 강도는 전형적으로, 섬유 함량으로 조정된다. 특히, 섬유 함량을 증가시키는 것은 강성 및 강도의 증가를 야기한다. 폴리프로필렌 조성물에서의 섬유의 첨가는 또한, 개선된 노치드 충격 및 관통(puncture) 성능을 야기한다. 그러나, 이러한 조성물에서, 충격 거동은 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물의 충격 성능을 추가로 개선하는 것이 어려운 경우 섬유 함량에 의해 완전히 조절된다.

[0003] 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 강인화제(tougher)를 제조하기 위한 가장 확실한 접근법은 다량의 탄성중합체성 성분을 첨가하는 것이다. 이러한 접근법의 단점은 강성 및 강도의 유의한 저하이다.

[0004] 이에, 우수한 충격 성능 및 높은 강성을 특징으로 하는 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물에 대한 필요성이 당업계에 있다.

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 인장 특성을 손상시키지 않으면서 개선된 노치드 충격 및 관통 성능을 특징으로 하는 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 발견은 소량의 탄성중합체를 포함하는 섬유 보강된 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 따라서, 본 발명은 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 과립물에 관한 것이며, 상기 섬유 보강된 조성물 (C)은

[0008] i) ISO 1133에 따라 결정 시 10.0 내지 250.0 g/10분 범위의 용융 유속 MFR₂ (230°C, 2.16 kg)를 갖는 프로필렌 중합체 (PP),

- [0009] ii) 에틸렌과 C₄-C₁₀ α-올레핀의 공중합체인 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),
- [0010] iii) 접착 촉진제 (AP), 및
- [0011] iv) 유리 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 섬유 및 그래파이트 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 단섬유 (SF)
- [0012] 를 포함하고,
- [0013] 상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (I)을 충족시키며:
- $$\frac{w(PP)}{w(E)} > 2.0 \quad (I),$$
- [0014]
- [0015] 상기 부등식 (I)에서, w(PP)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 프로필렌 중합체 (PP)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]이다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (II)를 충족시키며:
- $$\frac{w(SF)}{w(E)} > 3.3 \quad (II),$$
- [0017]
- [0018] 상기 부등식 (II)에서, w(SF)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 단섬유 (SF)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]이다.
- [0019] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 섬유 보강된 조성물 (C)은 ISO 1133에 따라 결정 시 100.0 g/10분 미만의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 섬유 보강된 조성물 (C)은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로,
- [0021] i) 20.0 내지 70.0 중량%의 프로필렌 중합체 (PP),
- [0022] ii) 2.0 내지 12.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),
- [0023] iii) 0.1 내지 5.0 중량%의 접착 촉진제 (AP), 및
- [0024] iv) 10.0 내지 70.0 중량%의 단섬유 (SF)
- [0025] 를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 접착 촉진제 (AP)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 50.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는 말레인 무수물로 그래프팅된 프로필렌 동중중합체 또는 공중합체인 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP)이다.
- [0027] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 25.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0028] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는
- [0029] a) 2.0 내지 25.0 몰%의 공단량체 함량, 및/또는
- [0030] b) 0.900 g/cm³ 미만의 밀도
- [0031] 를 가진다.
- [0032] 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)가 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체인 것이 특히 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 동중중합체이다.
- [0034] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 쌍봉형(bimodal)이다.
- [0035] 프로필렌 중합체 (PP)는 상기 프로필렌 중합체 (PP)의 총 중량을 기준으로,

- [0036] i) 10.0 내지 35.0 중량%의 제1 프로필렌 중합체 (PP1),
- [0037] ii) 30.0 내지 70.0 중량%의 제2 프로필렌 중합체 (PP2), 및
- [0038] iii) 10.0 내지 35.0 중량%의 제3 프로필렌 중합체 (PP3)
- [0039] 를 포함하는 것이 특히 바람직하며, 여기서, 상기 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 상기 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 상기 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 ISO 1133에 따라 결정 시 상이한 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0040] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 단섬유 (SF)는 유리 섬유이다.
- [0041] 단섬유 (SF), 바람직하게는 짧은 유리 섬유 (SGF)가
- [0042] i) 1.0 내지 10.0 mm의 평균 길이, 및/또는
- [0043] ii) 8 내지 20 μm의 평균 직경
- [0044] 을 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 과립물은 상기 과립물의 총 중량을 기준으로, 적어도 80.0 중량%의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함한다.
- [0046] 나아가, 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 물품에 관한 것이다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 물품은 성형(moulded) 물품이다.
- [0048] 하기에서, 본 발명은 보다 상세히 기재된다.
- [0049] **섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)**
- [0050] 상술된 바와 같이, 본 발명은 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 과립물에 관한 것이다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 과립물은 상기 과립물의 총 중량을 기준으로, 적어도 80.0 중량%, 더 바람직하게는 적어도 90.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 95.0 중량%, 예컨대 적어도 99.0 중량%의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함한다. 상기 과립물은 섬유 보강된 조성물 (C)로 구성되는 것이 특히 바람직하다.
- [0052] 상술된 바와 같이, 상기 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 단섬유 (SF)를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 단섬유 (SF)는 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 주요 부분을 이룬다. 하나의 바람직한 구현예에서, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)이 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 단섬유 (SF)를 포함하며, 여기서, 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E) 및 접착 촉진제 (AP)가 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 주요 중합체 성분이고, 즉, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)이 상기 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 초과, 바람직하게는 5 중량% 초과, 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E) 및 접착 촉진제 (AP) 이외의 중합체를 함유하지 않는다. 이러한 부가적인 중합체는 예를 들어 첨가제 (AD)에 대한 중합체성 담체일 수 있다. 이에, 하나의 구체적인 구현예에서, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP), 단섬유 (SF), 및 이들의 중합체성 담체를 포함한 첨가제 (AD)로 구성된다.
- [0053] 섬유 보강된 조성물 (C)은 강성과 충격 특성 사이에서 양호한 균형을 달성하기 위해 꽤 소량의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)를 포함한다.
- [0054] 이에, 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (I), 더 바람직하게는 부등식 (Ia), 보다 더 바람직하게는 부등식 (Ib)를 충족시키며,

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 2.0 \quad (I),$$

$$30.0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 3.0 \quad (Ia),$$

$$25.0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 3.4 \quad (Ib),$$

[0055]

[0056]

상기 부등식에서, w(PP)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 프로필렌 중합체 (PP)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]이다.

[0057]

이전의 단락에 부가적으로, 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (II), 더 바람직하게는 부등식 (IIa), 보다 더 바람직하게는 부등식 (IIb)를 충족시키는 것이 바람직하며,

$$\frac{w(SF)}{w(E)} > 3.3 \quad (II),$$

$$30.0 > \frac{w(SF)}{w(E)} > 4.5 \quad (IIa),$$

$$22.0 > \frac{w(SF)}{w(E)} > 6.2 \quad (IIb),$$

[0058]

[0059]

상기 부등식에서, w(SF)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 단섬유 (SF)의 중량 분율 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율 [중량%]이다.

[0060]

특히, 섬유 보강된 조성물은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로, 20.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 25.0 내지 55.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 35.0 내지 45.0 중량%의 프로필렌 중합체 (PP), 2.0 내지 12.0 중량%, 더 바람직하게는 2.2 내지 11.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 10.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 0.1 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 2.0 중량%의 접착 촉진제 (AP) 및 10.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 20.0 내지 65.0 중량%, 더 바람직하게는 25.0 내지 60.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 35.0 내지 55.0 중량%의 단섬유 (SF)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0061]

상술된 바와 같이, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 첨가제 (AD)를 포함할 수 있다.

[0062]

이에, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로, 20.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 25.0 내지 55.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 35.0 내지 45.0 중량%의 프로필렌 중합체 (PP), 2.0 내지 12.0 중량%, 더 바람직하게는 2.2 내지 11.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 10.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 0.1 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 2.0 중량%의 접착 촉진제 (AP), 10.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 20.0 내지 65.0 중량%, 더 바람직하게는 25.0 내지 60.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 35.0 내지 55.0 중량%의 단섬유 (SF), 선택적으로 0.05 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 4.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 첨가제 (AD)를 포함하고, 더 바람직하게는 이들로 구성되는 것이 바람직하다. 첨가제 (AD)는 하기에서 보다 상세히 기재된다.

[0063]

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 쌍봉형이다. 특히, 프로필렌 중합체 (PP)가 상이한 용융 유속을 갖는 3개의 프로필렌 중합체 분획, 즉, 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 프로필렌 중합체 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3)은 하기에서 보다 상세히 기재된다.

[0064]

프로필렌 중합체 (PP)가 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)를 1:1:1 내지 1:5:1, 더 바람직하게는 1:1.5:1 내지 1:3:1, 예컨대 1:2.5:1의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다.

[0065]

이에, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로, 5.0 내지 20.0 중량%, 더 바람직하게는 7.0 내지 15.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 7.5.0 내지 10.0 중량%의 제1 프로필

렌 중합체 (PP1), 12.0 내지 30.0 중량%, 더 바람직하게는 15.0 내지 25.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 19.0 내지 23.0 중량%의 제2 프로필렌 중합체 (PP2), 4.0 내지 15.0 중량%, 더 바람직하게는 5.0 내지 12.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 6.0 내지 10.0 중량%의 제3 프로필렌 중합체 (PP3), 2.0 내지 12.0 중량%, 더 바람직하게는 2.2 내지 11.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 10.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 0.1 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 2.0 중량%의 접착 촉진제 (AP), 10.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 20.0 내지 65.0 중량%, 더 바람직하게는 25.0 내지 60.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 45.0 내지 55.0 중량%의 단섬유 (SF), 선택적으로 0.5 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 4.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 첨가제 (AD)를 포함하고, 더 바람직하게는 이들로 구성되는 것이 바람직하다.

- [0066] 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)는 ISO 1133에 따라 결정 시, 100.0 g/10분, 더 바람직하게는 0.1 내지 90.0 g/10분, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 30.0 g/10분, 보다 더 바람직하게는 1.5 내지 20.0 g/10분, 예컨대 2.0 내지 10.0 g/10분 범위의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0067] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 꽤 강성의 물질인 것으로 여겨진다. 이에, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)는 ISO 527에 따라 결정 시, 적어도 4000 MPa, 더 바람직하게는 적어도 8000 MPa, 더 바람직하게는 적어도 10 000 MPa, 보다 더 바람직하게는 적어도 11 000 MPa의 인장 계수 (tensile modulus)를 갖는 것이 바람직하다.
- [0068] 나아가, 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)는 개선된 충격 거동을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 따라서, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)는 ISO 6603에 따라 결정 시, 적어도 7.5 J, 더 바람직하게는 적어도 8.0 J, 더 바람직하게는 적어도 8.5 J, 보다 더 바람직하게는 적어도 9.0 J의 관통 에너지를 갖는 것이 바람직하다.
- [0069] 부가적으로 또는 대안적으로, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 23℃에서 ISO 179 / 1eA에 따라 결정 시, 적어도 5.0 kJ/m², 더 바람직하게는 적어도 10. kJ/m², 보다 더 바람직하게는 적어도 12.0 kg/m²의 샤르피 (Charpy) 노치드 충격 강도 및/또는 23℃에서 ISO 179 / 1eU에 따라 결정 시 적어도 40.0 kg/m², 더 바람직하게는 적어도 50.0 kg/m², 보다 더 바람직하게는 적어도 60.0 kg/m²의 샤르피 언노치드(unnotched) 충격 강도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0070] 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AD), 단섬유 (SF) 및 선택적으로 첨가제를 상술된 바와 같은 중량비로 용융 배합함으로써 제조된다.
- [0071] 본 조성물의 개별적인 성분의 용융 배합을 위해, 종래의 화합 또는 배합 장치, 예를 들어 벤버리 혼합기, 2-롤 고무 밀(2-roll rubber mill), Buss-코-니더(Buss-co-kneader) 또는 트윈 스크류 압출기가 사용될 수 있다. 압출기/혼합기로부터 회수된 중합체 물질은 통상 과립물 형태로 존재한다. 그 후에, 이들 과립물은 바람직하게는, 예를 들어 사출 성형에 의해 추가로 가공되어, 본 발명의 조성물의 물품 및 생성물이 생성된다.
- [0072] 본 발명에 따른 섬유 보강된 조성물 (C)은 압출기, 바람직하게는 트윈 스크류 압출기에서 개별적인 성분을 용융 배합함으로써 제조되는 것이 특히 바람직하다.
- [0073] 특히, 본 발명에 따른 섬유 보강된 조성물 (C)은 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득되는 것이 바람직하며, 상기 방법은
- [0074] (a) 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 선택적으로 첨가제 (AD)를 압출기, 바람직하게는 트윈 스크류 압출기 내로 공급하는 단계,
- [0075] (b) 상기 단계 (a)에서 수득된 조성물을 200℃ 내지 270℃의 온도에서 용융-니딩하는 단계,
- [0076] (c) 단섬유 (SF)를 상기 단계 (b)에서 수득된 조성물을 함유하는 압출기, 바람직하게는 트윈 스크류 압출기에 공급하는 단계, 및
- [0077] (d) 상기 단계 (c)에서 수득된 조성물을 200℃ 내지 270℃의 온도에서 용융-니딩함으로써, 섬유 보강된 조성물 (C)을 수득하는 단계
- [0078] 를 포함한다.

- [0079] 하기에, 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 단섬유 (SF)는 보다 상세히 기재된다.
- [0080] **프로필렌 중합체 (PP)**
- [0081] 상술된 바와 같이, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 프로필렌 중합체 (PP)를 포함한다.
- [0082] 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 공중합체 또는 프로필렌 동중중합체일 수 있으며, 프로필렌 동중중합체가 바람직하다.
- [0083] 프로필렌 중합체 (PP)가 프로필렌 공중합체인 경우, 상기 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌, 예를 들어 공단량체, 예컨대 에틸렌 및/또는 C_4 내지 C_8 α -올레핀, 특히 에틸렌 및/또는 C_4 내지 C_6 α -올레핀, 예를 들어 1-부텐 및/또는 1-헥센과 공중합 가능한 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 프로필렌 중합체 (PP)는 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 프로필렌과 공중합 가능한 단량체를 포함하며, 특히 이들로 구성된다. 보다 구체적으로 본 발명의 프로필렌 중합체 (PP)는 - 프로필렌 외에도 - 에틸렌 및/또는 1-부텐으로부터 유래 가능한 단위를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌 중합체 (PP)는 에틸렌 및 프로필렌으로부터 유래 가능한 단위만 포함한다.
- [0084] 프로필렌 중합체 (PP)의 공단량체 함량은 0.0 내지 5.0 몰%, 보다 더 바람직하게는 0.0 내지 3.0 몰%, 보다 더 바람직하게는 0.0 내지 1.0 몰% 범위이다.
- [0085] 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 동중중합체 (H-PP)인 것이 특히 바람직하다.
- [0086] 본 발명에 따르면, 표현 "프로필렌 동중중합체"는 실질적으로 즉, 적어도 99.0 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 99.8 중량%, 예컨대 적어도 99.9 중량%의 프로필렌 단위로 구성된 폴리프로필렌에 관한 것이다. 다른 구현예에서, 프로필렌 단위만 검출 가능하고, 즉, 프로필렌만 중합되었다.
- [0087] 바람직하게는 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 아이소택틱(isotactic)이다. 이에, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)가 꽤 높은 펜타드(pentad) 농도 (mmmm%), 즉, 94.1% 초과, 더 바람직하게는 94.4% 초과, 예컨대 94.4% 초과 내지 98.5%, 보다 더 바람직하게는 적어도 94.7%, 예컨대 94.7% 내지 97.5% 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0088] 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 꽤 낮은 냉 자일렌 가용물(XCS; cold xylene soluble) 함량, 즉, 3.1 중량% 미만의 냉 자일렌 가용물(XCS)을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 이에, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%, 더 바람직하게는 1.5 내지 2.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.0 내지 2.6 중량% 범위의 냉 자일렌 가용물 함량 (XCS)을 가진다.
- [0089] 냉 자일렌 가용물 (XCS)의 양은 부가적으로, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)가 바람직하게는 임의의 탄성중합체성 중합체 성분, 예컨대 에틸렌 프로필렌 고무가 없음을 나타낸다. 다시 말해, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 헤테로상(heterophasic) 폴리프로필렌, 즉, 탄성중합체성 상이 분산된 폴리프로필렌 매트릭스로 구성된 시스템이 아니어야 한다. 이러한 시스템은 꽤 높은 냉 자일렌 가용물 함량을 특징으로 한다.
- [0090] 냉 자일렌 가용물 (XCS)의 양은 부가적으로, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)가 바람직하게는, 기계적 특성을 개선하기 위해 제2 상으로서 포함물을 형성하는 탄성중합체성 (공)중합체를 함유하지 않음을 나타낸다. 제2 상의 삽입물로서 탄성중합체성 (공)중합체를 함유하는 중합체는 대조적으로 헤테로상으로 지칭될 것이고, 바람직하게는 본 발명의 일부가 아니다. 제2 상 또는 소위 포함물의 존재는 예를 들어, 고해상 현미경, 예컨대 전자 현미경 또는 원자힘 현미경에 의해, 또는 동적 기계적 열 분석(DMTA)에 의해 시각화된다. 구체적으로, DMTA에서, 다중상(multiphase) 구조의 존재는 적어도 2개의 별개의 유리 전이 온도의 존재에 의해 식별될 수 있다.
- [0091] 이에, 본 발명에 따르면 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 -30°C 미만, 바람직하게는 -25°C 미만, 더 바람직하게는 -20°C 미만의 유리 전이 온도를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0092] 한편, 하나의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 -12°C 내지 4°C , 더 바람직하게는 -10°C 내지 4°C 범위의 유리 전이 온도를 가진다.
- [0093] 나아가, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 바람직하게는, 결정질 프로필렌 동중중합

체이다. 용어 "결정질"은, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)가 꽤 높은 용융 온도를 가짐을 나타낸다. 이에, 본 발명 전체에서, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 다르게 언급되지 않는 한, 결정질로서 간주된다. 따라서, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 바람직하게는 적어도 160℃, 더 바람직하게는 적어도 161℃, 보다 더 바람직하게는 적어도 163℃, 예컨대 163℃ 내지 167℃ 범위의 용융 온도 T_m 을 가진다.

- [0094] 나아가, 프로필렌 중합체 (PP), 예컨대 프로필렌 동중중합체 (H-PP)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 108℃ 이상, 더 바람직하게는 110℃ 내지 130℃, 더 바람직하게는 112℃ 내지 126℃ 범위의 결정화 온도 T_c 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0095] 프로필렌 중합체 (PP)는 중간 정도의(moderate) 용융 유속을 특징으로 하는 것으로 이해된다. 이에, 프로필렌 중합체 (PP)는 ISO 1133에 따라 결정 시, 10 내지 250 g/10분, 바람직하게는 50 내지 150 g/10분, 더 바람직하게는 60 내지 120 g/10분, 예컨대 60 내지 80 g/10분 범위의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0096] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 쌍봉형이다.
- [0097] 이에, 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 2개, 예컨대 3개의 프로필렌 중합체 분획을 포함하는 것이 바람직하다. 프로필렌 중합체 (PP)는 3개의 프로필렌 중합체 분획, 즉, 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0098] 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 ISO 1133에 따라 결정 시 상이한 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0099] 바람직하게는, 프로필렌 중합체 (PP)는 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)를 1:1:1 내지 1:5:1, 더 바람직하게는 1:1.5:1 내지 1:3:1, 예컨대 1:2.5:1의 중량비로 포함한다.
- [0100] 이전의 단락에 부가적으로 또는 대안적으로, 프로필렌 중합체 (PP)는 상기 프로필렌 중합체 (PP)의 총 중량을 기준으로,
- [0101] i) 10.0 내지 35.0 중량%, 더 바람직하게는 15.0 내지 30.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 20.0 내지 25.0 중량%의 제1 프로필렌 중합체 (PP1),
- [0102] ii) 30.0 내지 70.0 중량%, 더 바람직하게는 40.0 내지 60.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 45.0 내지 56.0 중량%의 제2 프로필렌 중합체 (PP2), 및
- [0103] iii) 10.0 내지 35.0 중량%, 더 바람직하게는 15.0 내지 30.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 20.0 내지 25.0 중량%의 제3 프로필렌 중합체 (PP3)
- [0104] 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0105] 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 각각 프로필렌 공중합체 또는 프로필렌 동중중합체일 수 있다.
- [0106] 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및/또는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)가 프로필렌 공중합체인 경우, 상기 프로필렌 중합체는 프로필렌과 공중합 가능한 단량체, 예를 들어 공단량체, 예컨대 에틸렌 및/또는 C_4 내지 C_8 α -올레핀, 특히 에틸렌 및/또는 C_4 내지 C_6 α -올레핀, 예를 들어 1-부텐 및/또는 1-헥센을 포함한다. 바람직하게는 본 발명에 따른 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및/또는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 프로필렌과 공중합 가능한 단량체를 포함하고, 특히 이들로 구성된다. 보다 구체적으로, 본 발명의 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및/또는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 - 프로필렌 외에도 - 에틸렌 및/또는 1-부텐으로부터 유래 가능한 단위를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌 중합체 (PP)는 에틸렌으로부터 유래 가능한 단위 및 프로필렌만 포함한다.
- [0107] 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및/또는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 공단량체 함량은 각각 0.0 내지 5.0 몰%, 보다 더 바람직하게는 0.0 내지 3.0 몰%, 보다 더 바람직하게는 0.0 내지 1.0 몰% 범위이다.
- [0108] 그러나, 상술된 바와 같이, 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 동중중합체 (H-PP)인 것이 바람직하다. 따라서,

프로필렌 중합체 (PP), 즉, 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 모든 프로필렌 중합체 분획은 프로필렌 동중중합체인 것이 바람직하다. 표현 "프로필렌 동중중합체"에 관하여, 상기 제공된 정의를 참조한다.

- [0109] 하기에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 보다 상세히 기재된다.
- [0110] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)
- [0111] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 바람직하게는 높은 유동 프로필렌 중합체이다. 따라서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 ISO 1133에 따라 결정 시, 적어도 100 g/10분, 더 바람직하게는 100 내지 800 g/10분, 보다 더 바람직하게는 200 내지 500 g/10분, 보다 더 바람직하게는 300 내지 490 g/10분, 예컨대 400 내지 480 g/10분 범위의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0112] 이러한 측면에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 비스브레이킹(visbroken)되는 것이 바람직하다. 다르게 지시되지 않는 한, 본 발명 전체에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 용융 유속 MFR_2 (230℃/2.16 kg)은 비스브레이킹 후의 용융 유속 (230℃/2.16 kg)이다.
- [0113] 이에, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 용융 유속 MFR_2 (초기) (230℃/2.16 kg), 즉, 비스브레이킹 전의 용융 유속은 훨씬 더 낮으며, 예컨대 15 내지 150 g/10분이다. 예를 들어, 비스브레이킹 전의 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 용융 유속 MFR_2 (초기) (230℃/2.16 kg)은 30 내지 140 g/10분, 예컨대 50 내지 120 g/10분이다.
- [0114] 본 발명의 일 구현예에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 적어도 5의 비스브레이킹 비 [최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg) / 초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)]로 비스브레이킹되었으며, 여기서, "최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 후의 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이고, "초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 전의 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이다. 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 5 내지 25의 비스브레이킹 비 [최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg) / 초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)]로 비스브레이킹되었으며, 여기서, "최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 후의 프로필렌 동중중합체의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이고, "초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 전의 프로필렌 동중중합체의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이다. 더 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 5 내지 15의 비스브레이킹 비 [최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg) / 초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)]로 비스브레이킹되었으며, 여기서, "최종 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 후의 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이고, "초기 MFR_2 (230℃/2.16 kg)"는 비스브레이킹 후의 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 MFR_2 (230℃/2.16 kg)이다.
- [0115] 상술된 바와 같이, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 하나의 특징은, 상기 프로필렌 중합체 (PP1)가 비스브레이킹되었다는 것이다. 비스브레이킹에 적합하게 된 바람직한 혼합 장치는 특수 혼합 구획 및 코-니더를 갖는 싱글 스크류 압출기, 트윈 스크류 압출기 및 불연속적 니더 및 연속적 니더이다.
- [0116] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)를 열(heat)로, 또는 보다 조절된 조건에서 피옥사이드로 비스브레이킹함으로써, 긴 분자 사슬이 더 쉽게 분해되거나 절단되고 몰 질량 M이 MFR_2 증가에 상응하여 저하될 것이기 때문에 몰 질량 분포 (MWD)는 더 좁아진다. MFR_2 는 사용되는 피옥사이드의 양이 증가함에 따라 증가한다.
- [0117] 이러한 비스브레이킹은 임의의 기지의(known) 방식으로, 예컨대 피옥사이드 비스브레이킹 작용제를 사용함으로써 수행될 수 있다. 전형적인 비스브레이킹 작용제는 2,5-디메틸-2,5-비스(tert.부틸-피옥시)헥산 (DHP) (예를 들어 상표명 Luperox 101 및 Trigonox 101 하에 판매됨), 2,5-디메틸-2,5-비스(tert.부틸-피옥시)헥신-3 (DYBP) (예를 들어 상표명 Luperox 130 및 Trigonox 145 하에 판매됨), 디쿠밀-피옥사이드 (DCUP) (예를 들어 상표명 Luperox DC 및 Perkadox BC 하에 판매됨), 디-tert.부틸-피옥사이드 (DTBP) (예를 들어 상표명 Trigonox B 및 Luperox Di 하에 판매됨), tert.부틸-쿠밀-피옥사이드 (BCUP) (예를 들어 상표명 Trigonox T 및 Luperox 801 하에 판매됨) 및 비스(tert.부틸피옥시-이소프로필)벤젠 (DIPP) (예를 들어 상표명 Perkadox 14S 및 Luperox DC 하에 판매됨)이다. 본 발명에 따라 이용되는 피옥사이드의 적합한 양은 원칙적으로 당업자에게 알려져 있고, 비스브레이킹을 받는 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 양, 비스브레이킹을 받는 제1 프로필렌 중합체

(PP1)의 MFR₂ (230℃/2.16 kg) 값 및 수득되는 생성물의 요망되는 표적 MFR₂ (230℃/2.16 kg)를 기준으로 쉽게 계산될 수 있다. 이에, 퍼옥사이드 비스브레이킹 작용제의 전형적인 양은 이용되는 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 총 양을 기준으로, 0.005 내지 0.7 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.4 중량%이다.

[0118] 전형적으로, 본 발명에 따른 비스브레이킹은 압출기에서 수행되어, 적합한 조건 하에, 용융 유속의 증가가 수득된다. 비스브레이킹 동안, 출발 생성물의 더 높은 몰 질량의 사슬은 더 낮은 몰 질량 분자보다 통계학적으로 더 빈번하게 브레이킹되어, 상술된 바와 같이 평균 분자량의 전반적인 저하 및 용융 유속의 증가를 초래한다.

[0119] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)를 비스브레이킹함으로써, 바람직하게는 퍼옥사이드의 사용에 의해 비스브레이킹함으로써 수득된다.

[0120] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 추가의 특징은 중합체 사슬 내에서 프로필렌의 낮은 양의 오삽입(misinsertion)이고, 이는 제1 프로필렌 중합체 (PP1)가 지글러-나타 촉매의 존재 하에, 바람직하게는 하기에서 보다 상세히 정의된 바와 같은 지글러-나타 촉매(ZN-C1)의 존재 하에 생성됨을 나타낸다. 이에, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 ¹³C-NMR 분광광도법에 의해 결정 시, 바람직하게는 낮은 양, 즉, 0.4 몰% 이하, 더 바람직하게는 0.2 몰% 이하, 예컨대 0.1 몰% 이하의 2,1 에리트로 레지오 결함(regio-defect)을 특징으로 한다. 특히 바람직한 구현예에서, 2,1 에리트로 레지오 결함은 검출 가능하지 않다.

[0121] 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 꽤 낮은 냉 자일렌 가용물 (XCS) 함량, 즉, 4.1 중량% 미만의 냉 자일렌 가용물 (XCS)을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 이에, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량%, 더 바람직하게는 2.0 내지 3.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.2 내지 3.5 중량% 범위의 냉 자일렌 가용물 함량 (XCS)을 가진다.

[0122] 냉 자일렌 가용물 (XCS)의 양은 부가적으로, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)가 바람직하게는 임의의 탄성중합체성 중합체 성분, 예컨대 에틸렌 프로필렌 고무가 없음을 나타낸다. 다시 말해, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 헤테로상 폴리프로필렌, 즉, 탄성중합체성 상이 분산된 폴리프로필렌 매트릭스로 구성된 시스템이 아니어야 한다. 이러한 시스템은 꽤 높은 냉 자일렌 가용물 함량을 특징으로 한다.

[0123] 냉 자일렌 가용물 (XCS)의 양은 부가적으로, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)가 바람직하게는, 기계적 특성을 개선하기 위해 제2 상으로서 포함물을 형성하는 탄성중합체성 (공)중합체를 함유하지 않음을 나타낸다. 제2 상의 삽입물로서 탄성중합체성 (공)중합체를 함유하는 중합체는 대조적으로 헤테로상으로 지칭될 것이고, 바람직하게는 본 발명의 일부가 아니다. 제2 상 또는 소위 포함물의 존재는 예를 들어, 고해상 현미경, 예컨대 전자 현미경 또는 원자힘 현미경에 의해, 또는 동적 기계적 열 분석(DMTA)에 의해 시각화된다. 구체적으로, DMTA에서, 다중 상 구조의 존재는 적어도 2개의 별개의 유리 전이 온도의 존재에 의해 식별될 수 있다.

[0124] 이에, 본 발명에 따르면 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 -30℃ 미만, 바람직하게는 -25℃ 미만, 더 바람직하게는 -20℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0125] 한편, 하나의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 -12℃ 내지 6℃, 더 바람직하게는 -10℃ 내지 4℃ 범위의 유리 전이 온도를 가진다.

[0126] 나아가, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 바람직하게는, 결정질 프로필렌 동중중합체이다. 용어 "결정질"은, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)가 꽤 높은 용융 온도를 가짐을 나타낸다. 이에, 본 발명 전체에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 다르게 언급되지 않는 한, 결정질로서 간주된다. 따라서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 바람직하게는 158℃, 더 바람직하게는 적어도 160℃, 보다 더 바람직하게는 적어도 161℃, 예컨대 161℃ 내지 165℃ 범위의 용융 온도 T_m을 가진다.

[0127] 나아가, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 110℃ 이상, 더 바람직하게는 110℃ 내지 128℃, 더 바람직하게는 114℃ 내지 120℃ 범위의 결정화 온도 T_c를 갖는 것이 바람직하다.

[0128] 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 하기 정의된 바와 같은 지글러-나타 촉매의 존재 하에 프로필렌을 중합함으로써 수득된다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 하기 상세히 정의된 바와 같은 공정에 의해 지글러-나타 촉매를 사용함으로써 수득된다.

[0129] 본 발명에 따른 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 바람직하게는,

[0130] (a) IUPAC의 4족 내지 6족의 전이 금속의 화합물 (TC), 2족 금속 화합물 (MC) 및 내부 공여체 (ID)를 포함하는

지글러-나타 촉매(ZN-C1);

(b) 선택적으로 공촉매 (Co), 및

(c) 선택적으로 외부 공여체 (ED)

의 존재 하에 생성된다.

바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 적어도 하나의 반응기, 예컨대 2개의 반응기 (R1) 및 (R2)를 포함하는 하기에서 추가로 기재된 바와 같은 중합 공정에서 생성된다. 바람직하게는, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)는 하나의 중합 반응기 (R1)에서 생성된다.

프로필렌 동중중합체뿐만 아니라 지글러-나타 촉매의 제조 방법은 하기에서 상세히 추가로 기재된다.

중합 반응기 (R1)는 기체상 반응기 (GPR) 또는 슬러리 반응기 (SR)일 수 있다. 본 발명에 따른 기체상 반응기 (GPR)는 바람직하게는 유동층 반응기, 신속 유동층 반응기 또는 침강층(settled bed) 반응기 또는 이들의 임의의 조합이다.

바람직하게는, 중합 반응기 (R1)는 슬러리 반응기 (SR)이고, 벌크 또는 슬러리에서 작동하는 임의의 연속식 또는 단순 교반 회분식 탱크 반응기 또는 루프 반응기일 수 있다. 벌크는, 적어도 60% (w/w) 단량체를 포함하는 반응 매질에서의 중합을 의미한다. 본 발명에 따르면, 슬러리 반응기(SR)는 바람직하게는 (벌크) 루프 반응기 (LR)이다.

제2 중합 반응기 (R2) 및 임의의 후속 반응기는 존재한다면, 바람직하게는 기체상 반응기 (GPR)이다. 이러한 기체상 반응기 (GPR)는 임의의 기계적으로 혼합되는 반응기 또는 유동층 반응기일 수 있다. 바람직하게는, 기체상 반응기 (GPR)는 적어도 0.2 m/sec의 기체 속도로 기계적으로 교반되는 유동층 반응기를 포함한다. 따라서, 기체상 반응기는 바람직하게는 기계적 교반기가 있는 유동층 유형 반응기인 것으로 이해된다.

임의의 후속 반응기가 존재한다면, 제1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 동중중합체는 바람직하게는 단계들 사이에서 플래쉬(flash) 단계 없이 제2 중합 반응기 (R2) 내로, 즉, (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 내로 직접적으로 공급된다. 이러한 종류의 직접 공급은 EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A 및 EP 991684 A에 기재되어 있다. "직접 공급"이란, 제1 중합 반응기 (R1), 즉, 루프 반응기 (LR)의 내용물이 다음 단계의 기체상 반응기에 직접적으로 도입되는 공정을 의미한다.

대안적으로, 제1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 동중중합체, 더 바람직하게는 루프 반응기 (LR)의 중합체 슬러리는 또한, 제2 중합 반응기 (R2), 즉, 기체상 반응기 (GPR) 내로 공급되기 전에 플래쉬 단계 내로 또는 추가의 농축 단계를 통해 도입될 수 있다. 이에, 이러한 "간접 공급"은 제1 중합 반응기 (R1), 루프 반응기 (LR)의 내용물, 즉, 중합체 슬러리가 제2 중합 반응기 (R2) 내로, (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 내로, 반응 매질 분리 유닛 및 상기 분리 유닛으로부터의 기체로서 반응 매질을 통해 공급되는 공정을 지칭한다.

그러나, 프로필렌 중합체 (PP1)는 하나의 반응기에서 제조되며, 즉, 중합 반응기 (R1)는 루프 반응기 (LR)인 것이 바람직하다.

슬러리 반응기 (SR), 즉, 루프 반응기 (LR) 전에 필요하다면, 예비-중합 반응기가 놓인다.

지글러-나타 촉매는 중합 반응기 (R1) 내에 공급된다. 상기 방법이 또한, 예비-중합 단계를 망라한다면, 모든 지글러-나타 촉매가 예비-중합 반응기에 공급되는 것이 바람직하다. 후속적으로, 지글러-나타 촉매를 함유하는 예비-중합 생성물은 중합 반응기 (R1) 내로 옮겨진다.

바람직한 다단계 공정은 예컨대 특허 문헌, 예컨대 EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 또는 WO 00/68315에 기재된, 덴마크 소재의 Borealis A/S(BORSTAR® 기술로서 알려져 있음)에 의해 개발된 "루프-기체상"-공정이다.

특히 양호한 결과는, 반응기에서의 온도가 조심스럽게 선택되는 경우 달성된다.

이에, 중합 반응기 (R1) 내의 작동 온도는 62°C 내지 90°C, 더 바람직하게는 65°C 내지 85°C, 보다 더 바람직하게는 67°C 내지 83°C 범위인 것이 바람직하다.

전형적으로 중합 반응기 (R1), 바람직하게는 루프 반응기 (LR)에서의 압력은 20 내지 80 bar, 바람직하게는 30 내지 70 bar, 예컨대 35 내지 65 bar의 범위이다.

- [0148] 바람직하게는 수소는 분자량, 즉, 용융 유속 MFR₂를 조절하기 위해 각각의 중합 반응기에 첨가된다.
- [0149] 바람직하게는 평균 체류 시간은 중합 반응기 (R1)에서 꽤 길다. 일반적으로, 평균 체류 시간 (τ)은 반응기로 부터의 부피 유출 속도(volumetric outflow rate)(Q_o)에 대한 반응 부피(V_R)의 비(즉, V_R/Q_o), 즉, $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]로서 정의된다. 루프 반응기의 경우, 반응 부피(V_R)는 반응기 부피와 동일하다.
- [0150] 이에, 중합 반응기 (R1)에서 평균 체류 시간 (τ)은 바람직하게는 적어도 15분, 더 바람직하게는 15 내지 90분, 보다 더 바람직하게는 20 내지 80분, 예컨대 24 내지 60분의 범위이다.
- [0151] 상술된 바와 같이 프로필렌 동중중합체의 제조는 중합 반응기 (R1)에서의 프로필렌 동중중합체의 (주요) 중합 외에도, 중합 반응기 (R1)의 업스트림에 예비-중합 반응기 (PR)에서 예비-중합을 그 앞에 포함할 수 있다.
- [0152] 예비-중합 반응기 (PR)에서, 폴리프로필렌 (Pre-PP)이 생성된다. 예비-중합은 지글러-나타 촉매의 존재 하에 수행된다. 이 구현예에 따르면, 지글러-나타 촉매, 공촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED)는 모두 예비-중합 단계에 도입된다. 그러나, 이는, 이후의 단계에서 예를 들어 추가의 공촉매 (Co) 및/또는 외부 공여체 (ED)가 예를 들어 제1 반응기 (R1)에서 중합 공정에 첨가되는 옵션을 배제해서는 안 된다. 일 구현예에서, 지글러-나타 촉매, 공촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED)는 예비-중합이 적용된다면, 예비-중합 반응기 (PR)에서만 첨가된다.
- [0153] 예비-중합 반응은 전형적으로 0℃ 내지 60℃, 바람직하게는 15℃ 내지 50℃, 더 바람직하게는 20℃ 내지 45℃의 온도에서 수행된다.
- [0154] 예비-중합 반응기에서의 압력은 결정적이지 않지만, 액체상에서 반응 혼합물을 유지시키기에 충분히 높아야 한다. 따라서, 압력은 20 내지 100 bar, 예를 들어 30 내지 70 bar일 수 있다.
- [0155] 바람직한 구현예에서, 예비-중합은 액체 프로필렌에서 벌크 슬러리 중합으로서 수행되며, 즉, 액체상은 그 안에 용해된 선택적으로 불활성인 성분과 함께 주로 프로필렌을 포함한다. 더욱이, 본 발명에 따르면, 에틸렌 공급물은 상술된 바와 같이 예비-중합 동안 이용된다.
- [0156] 다른 성분을 또한 예비-중합 단계에 첨가하는 것이 가능하다. 따라서, 수소는 당업계에 알려진 바와 같이 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 분자량을 조절하기 위해 예비-중합 단계 내로 첨가될 수 있다. 나아가, 정전기방지 첨가제는 입자가 서로 또는 반응기의 벽에 부착되는 것을 방지하는 데 사용될 수 있다.
- [0157] 예비-중합 조건 및 반응 매개변수의 정밀한 조절은 당업계에 내에 있다.
- [0158] 예비-중합에서 상기 정의된 공정 조건으로 인해, 바람직하게는 예비-중합 반응기 (PR)에서 생성된 지글러-나타 촉매와 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 혼합물 (MI)이 수득된다. 바람직하게는 지글러-나타 촉매는 폴리프로필렌 (Pre-PP)에서 (미세하게) 분산된다. 다시 말해, 예비-중합 반응기 (PR)에 도입되는 지글러-나타 촉매 입자는 더 작은 단편으로 분할되고, 이들 단편은 성장중인 폴리프로필렌 (Pre-PP) 내에서 균일하게 분포된다. 도입된 지글러-나타 촉매 입자뿐만 아니라 수득된 단편의 크기는 본 발명과 필수적으로 관련되어 있지 않고 당업자의 지식 내에 있다.
- [0159] 상술된 바와 같이, 예비-중합이 사용된다면, 상기 예비-중합에 후속하여, 예비-중합 반응기 (PR)에서 생성된 지글러-나타 촉매와 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 혼합물 (MI)은 제1 반응기 (R1)로 옮겨진다. 전형적으로, 최종 프로필렌 중합체 (PP1) 내의 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 총량은 꽤 낮고, 전형적으로 5.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 4.0 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 4.0 중량% 범위, 예컨대 1.0 내지 3.0 중량% 범위이다.
- [0160] 예비-중합이 사용되지 않는 경우, 프로필렌 및 다른 성분, 예컨대 지글러-나타 촉매는 제1 중합 반응기 (R1) 내로 직접적으로 도입된다.
- [0161] 이에, 프로필렌 동중중합체는 바람직하게는, 상기 설정된 조건 하에 하기 단계를 포함하는 방법에서 생성된다:
- [0162] (a) 제1 중합 반응기 (R1)에서, 즉, 루프 반응기 (LR)에서, 프로필렌은 중합되어, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)를 수득한다.
- [0163] 상기 기재된 바와 같은 예비-중합은 단계 (a) 전에 달성될 수 있다.
- [0164] 상기 기재된 방법에서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)를 제조하기 위한 지글러-나타 촉매(ZN-C1)가 적용된다. 이러한 지글러-나타 촉매(ZN-C1)는 프로필렌 중합을 위한 임의의 입체특이적(stereospecific) 지글러-나타 촉매(ZN-C1)일 수 있으며, 상기 촉매는 바람직하게는 500 내지 10000 kPa, 특히 2500 내지 8000 kPa의 압력 및 40

℃ 내지 110℃, 특히 60℃ 내지 110℃의 온도에서 프로필렌과 선택적인 공단량체의 중합 및 공중합을 촉매화할 수 있다.

[0165] 바람직하게는, 지글러-나타 촉매(ZN-C1)는 내부 공여체 성분을 포함하는 고-수율 지글러-나타 유형 촉매를 포함하고, 이는 80℃ 이상의 높은 중합 온도에서 사용될 수 있다. 이러한 고-수율 지글러-나타 촉매(ZN-C1)는 숙시네이트, 디에테르, 프탈레이트 등 또는 이들로부터의 혼합물을 내부 공여체 (ID)로서 포함할 수 있고, 예를 들어 LyondellBasell로부터 Avant ZN 상표명 하에 상업적으로 입수 가능하다. Avant ZN 시리즈의 예는 Avant ZN 126 및 Avant ZN 168이다. Avant ZN 126은 3.5 중량% 티타늄 및 내부 전자 공여체로서 디에테르 화합물을 포함하는 지글러-나타 촉매이고, 이는 LyondellBasell로부터 상업적으로 입수 가능하다. Avant ZN 168은 2.6 중량% 티타늄 및 내부 전자 공여체로서 숙시네이트 화합물을 포함하는 지글러-나타 촉매이고, 이는 LyondellBasell로부터 상업적으로 입수 가능하다. Avant ZN 시리즈의 추가의 예는 LyondellBasell의 촉매 ZN180M이다.

[0166] 부가적인 적합한 촉매는 예를 들어 WO 2012/007430, EP2610271, EP261027 및 EP2610272에 기재되어 있다.

[0167] 지글러-나타 촉매(ZN-C1)는 바람직하게는, 알킬 알루미늄 공촉매 및 선택적으로 외부 공여체와 함께 사용된다.

[0168] 본 중합 방법에서 추가의 성분으로서, 외부 공여체(ED)가 바람직하게는 존재한다. 적합한 외부 공여체(ED)는 소정의 실란, 에테르, 에스테르, 아민, 케톤, 헤테로환식 화합물 및 이들의 배합물을 포함한다. 실란을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 하기 일반 화학식의 실란을 사용하는 것이 가장 바람직하며:



[0170] 상기 일반 화학식에서, R^a , R^b 및 R^c 는 탄화수소 라디칼, 특히 알킬 또는 사이클로알킬기를 나타내고,

[0171] p 및 q는 0 내지 3의 범위의 수이고, 이때 p + q의 합계는 3 이하이다. R^a , R^b 및 R^c 는 독립적으로 서로 선택될 수 있고, 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 이러한 실란의 구체적인 예는 (tert-부틸)₂Si(OCH₃)₂, (사이클로헥실)(메틸)Si(OCH₃)₂, (페닐)₂Si(OCH₃)₂ 및 (사이클로펜틸)₂Si(OCH₃)₂, 또는 하기 일반 화학식의 것이며:



[0173] 상기 일반 화학식에서, R^3 및 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타낸다.

[0174] R^3 및 R^4 는 독립적으로, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 탄화수소 기, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 지방족 탄화수소 기, 및 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 환식 지방족 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^3 및 R^4 가 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 옥틸, 데카닐, 이소-프로필, 이소-부틸, 이소-펜틸, tert.-부틸, tert.-아밀, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸 및 사이클로헥틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0175] 더 바람직하게는, R^3 과 R^4 는 둘 모두가 동일하고, 보다 더 바람직하게는 R^3 과 R^4 는 둘 모두가 에틸기이다.

[0176] 특히 바람직한 외부 공여체(ED)는 디사이클로펜틸 디메톡시 실란 공여체(D-공여체) 또는 사이클로헥실메틸 디메톡시 실란 공여체(C-공여체)이다.

[0177] 지글러-나타 촉매 (ZN-C1) 및 선택적인 외부 공여체 (ED) 외에도, 공촉매가 사용될 수 있다. 상기 공촉매는 바람직하게는, 주기율표(IUPAC)의 13족 화합물, 예를 들어, 오르가노 알루미늄, 예컨대 알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬, 알루미늄 할라이드 또는 알루미늄 알킬 할라이드 화합물이다. 이에, 하나의 구체적인 구현에 있어서, 공촉매(Co)는 트리알킬알루미늄, 예컨대 트리에틸알루미늄(TEAL), 디알킬 알루미늄 클로라이드 또는 알킬 알루미늄 디클로라이드 또는 이들의 혼합물이다. 하나의 구체적인 구현에 있어서, 공촉매(Co)는 트리에틸알루미늄(TEAL)이다.

[0178] 바람직하게는 공촉매(Co)와 외부 공여체(ED) 사이의 비[Co/ED] 및/또는 공촉매(Co)와 전이 금속(TM) 사이의 비[Co/TM]는 조심스럽게 선택되어야 한다.

- [0179] 이에,
- [0180] (a) 외부 공여체(ED)에 대한 공촉매(Co)의 몰-비[Co/ED]는 5 내지 45의 범위여야 하고, 바람직하게는 5 내지 35, 더 바람직하게는 5 내지 25의 범위이고;
- [0181] 선택적으로,
- [0182] (b) 티타늄 화합물(TC)에 대한 공촉매(Co)의 몰-비[Co/TC]는 80 초과 내지 500의 범위여야 하고, 바람직하게는 90 내지 350, 보다 더 바람직하게는 100 내지 300의 범위이다.
- [0183] 제2 프로필렌 중합체 (PP2)
- [0184] 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 바람직하게는 중간 정도의 용융 유속을 가진다. 이에, ISO 1133에 따라 결정 시, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)은 20.0 내지 150.0 g/10분, 더 바람직하게는 40.0 내지 120.0 g/10분, 보다 더 바람직하게는 60.0 내지 90.0 g/10분 범위인 것이 바람직하다.
- [0185] 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 꽤 낮은 냉 자일렌 가용물(XCS) 함량, 즉, 4.1 중량% 미만의 냉 자일렌 가용물(XCS)을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 이에, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량%, 더 바람직하게는 2.0 내지 3.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.2 내지 3.5 중량% 범위의 냉 자일렌 가용물 함량(XCS)을 가진다.
- [0186] 따라서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)와 유사하게, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 임의의 탄성중합체성 성분이 없는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 상기 제공된 정의를 참조한다.
- [0187] 이에, 본 발명에 따른 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 -30℃ 미만, 바람직하게는 -25℃ 미만, 더 바람직하게는 -20℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0188] 한편, 하나의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 -12℃ 내지 6℃, 더 바람직하게는 -10℃ 내지 4℃ 범위의 유리 전이 온도를 가진다.
- [0189] 나아가, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 바람직하게는 결정질 프로필렌 동중중합체이다. 용어 "결정질"에 관하여, 상기 제공된 정의를 참조한다. 따라서, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 바람직하게는 적어도 158℃, 더 바람직하게는 적어도 160℃, 보다 더 바람직하게는 적어도 161℃, 예컨대 161℃ 내지 165℃ 범위의 용융 온도 T_m을 가진다.
- [0190] 나아가, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 108℃ 이상, 더 바람직하게는 110℃ 내지 128℃, 더 바람직하게는 112℃ 내지 120℃ 범위의 결정화 온도 T_c를 갖는 것이 바람직하다.
- [0191] 바람직하게는, 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 지글러-나타 촉매의 존재 하에 프로필렌을 중합함으로써 수득된다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 제2 프로필렌 중합체 (PP2)는 지글러-나타 촉매를 사용하는 공정에 의해 수득된다.
- [0192] 제2 프로필렌 중합체 (PP2)의 제조를 위해, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)에 대한 상기 기재된 중합 공정 및 지글러-나타 촉매가 사용될 수 있다. 따라서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1)에 대해 상기 기재된 공정 및 지글러-나타 촉매를 참조한다.
- [0193] 제3 프로필렌 중합체 (PP3)
- [0194] 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 바람직하게는 ISO 1133에 따라 결정 시, 0.1 내지 50.0 g/10분, 더 바람직하게는 1.0 내지 30.0 g/10분, 보다 더 바람직하게는 10.0 내지 28.0 g/10분 범위의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 가진다.
- [0195] 또한, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 꽤 낮은 냉 자일렌 가용물(XCS) 함량, 즉, 4.1 중량% 미만의 냉 자일렌 가용물(XCS)을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 이에, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량%, 더 바람직하게는 1.5 내지 3.8 중량%, 보다 더 바람직하게는 2.0 내지 3.5 중량% 범위의 냉 자일렌 가용물 함량(XCS)을 가진다.
- [0196] 따라서, 제1 프로필렌 중합체 (PP1) 및 제2 프로필렌 중합체 (PP2)와 유사하게, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 임의의 탄성중합체성 성분이 없는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 상기 제공된 정의를 참조한다.
- [0197] 이에, 본 발명에 따른 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 -30℃ 미만, 바람직하게는 -25℃ 미만, 더 바람직하게는

-20℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖지 않는 것이 바람직하다.

- [0198] 한편, 하나의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 -12℃ 내지 6℃, 더 바람직하게는 -10℃ 내지 4℃ 범위의 유리 전이 온도를 가진다.
- [0199] 나아가, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 바람직하게는 결정질 프로필렌 동중중합체이다. 용어 "결정질"에 관하여, 상기 제공된 정의를 참조한다. 따라서, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 바람직하게는 적어도 160℃, 더 바람직하게는 적어도 161℃, 보다 더 바람직하게는 적어도 163℃, 예컨대 163℃ 내지 167℃ 범위의 용융 온도 T_m 을 가진다.
- [0200] 나아가, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정 시, 110℃ 이상, 더 바람직하게는 110℃ 내지 130℃, 더 바람직하게는 114℃ 내지 128℃ 범위의 결정화 온도 T_c 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0201] 바람직하게는, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 핵형성되고(nucleated), 더 바람직하게는 α -핵형성된다. 이에, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 핵형성제, 바람직하게는 α -핵형성제의 존재 하에 제조되는 것이 바람직하다.
- [0202] 제3 프로필렌 중합체 (PP3)가 α -핵형성을 포함하는 경우, α -핵형성제가 없는 것이 바람직하다. α -핵형성제는 바람직하게는,
- [0203] (i) 모노카르복실산 및 폴리카르복실산의 염, 예를 들어 소듐 벤조에이트 또는 알루미늄 tert-부틸벤조에이트, 및
- [0204] (ii) 디벤질리텐소르비톨 (예를 들어 1,3 : 2,4 디벤질리텐소르비톨) 및 C_1 - C_8 -알킬-치환된 디벤질리텐소르비톨 유도체, 예컨대 메틸디벤질리텐소르비톨, 에틸디벤질리텐소르비톨 또는 디메틸디벤질리텐소르비톨 (예를 들어 1,3 : 2,4 디(메틸벤질리텐) 소르비톨), 또는 치환된 노니톨-유도체, 예컨대 1,2,3,-트리데옥시-4,6:5,7-비스-0-[(4-프로필페닐)메틸렌]-노니톨, 및
- [0205] (iii) 인산의 디에스테르의 염, 예를 들어 소듐 2,2'-메틸렌비스 (4,6-디-tert-부틸페닐) 포스페이트 또는 알루미늄-하이드록시-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트], 및
- [0206] (iv) 비닐사이클로알칸 중합체 및 비닐알칸 중합체(하기에서 보다 상세히 논의된 바와 같음), 및
- [0207] (v) 이들의 혼합물
- [0208] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0209] 이러한 첨가제는 일반적으로 상업적으로 입수 가능하고, 예를 들어, "Plastic Additives Handbook", pages 871 to 873, 5th edition, 2001 of Hans Zweifel에 기재되어 있다.
- [0210] 바람직하게는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 5.0 중량% 이하의 α -핵형성제를 함유한다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌 동중중합체는 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 0.025 내지 200 ppm, 더 바람직하게는 0.1 내지 200 ppm, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 200 ppm, 가장 바람직하게는 0.3 내지 100 ppm의, 특히 디벤질리텐소르비톨 (예를 들어 1,3 : 2,4 디벤질리텐 소르비톨), 디벤질리텐소르비톨 유도체, 바람직하게는 디메틸디벤질리텐소르비톨 (예를 들어 1,3 : 2,4 디(메틸벤질리텐) 소르비톨), 또는 치환된 노니톨-유도체, 예컨대 1,2,3,-트리데옥시-4,6:5,7-비스-0-[(4-프로필페닐)메틸렌]-노니톨, 소듐 2,2'-메틸렌비스 (4,6,-디-tert-부틸페닐) 포스페이트, 비닐사이클로알칸 중합체, 비닐알칸 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 α -핵형성제를 함유한다.
- [0211] 본 발명에 따른 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 바람직하게는,
- [0212] (a) IUPAC의 4족 내지 6족의 전이 금속의 화합물 (TC), 2족 금속 화합물 (MC) 및 내부 공여체 (ID)를 포함하는 지글러-나타 촉매(ZN-C2);
- [0213] (b) 선택적으로 공촉매 (Co), 및
- [0214] (c) 선택적으로 외부 공여체 (ED)
- [0215] 의 존재 하에 생성된다.
- [0216] 바람직하게는, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 적어도 2개의 반응기 (R1) 및 (R2)를 포함하는 하기에서 추가로 기재된 바와 같은 순차적인 중합 공정에서 생성되고, 상기 제1 반응기 (R1)에서 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3 a)이 생성된 다음, 제2 반응기 (R2)로 옮겨지고, 상기 제2 반응기 (R2)에서 제2 프로필렌 동중중합체 분획

(PP3b)이 상기 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)의 존재 하에 생성된다.

- [0217] 프로필렌 동중중합체뿐만 아니라 지글러-나타 촉매(ZN-C2)의 제조 방법은 하기에서 상세히 추가로 기재된다.
- [0218] 상기에서 이미 언급된 바와 같이, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 바람직하게는 순차적인 중합 공정에서 생성된다.
- [0219] 용어 "순차적인 중합 시스템"은 제3 프로필렌 중합체 (PP3)가 일련으로 연결된 적어도 2개의 반응기에서 생성됨을 나타낸다. 이에, 본 중합 시스템은 적어도 제1 중합 반응기 (R1) 및 제2 중합 반응기 (R2), 및 선택적으로 제3 중합 반응기 (R3)를 포함한다. 용어 "중합 반응기"는, 주요 중합이 발생함을 나타내어야 한다. 따라서, 공정이 2개의 중합 반응기로 구성되는 경우, 이러한 정의는, 전체 시스템이 예를 들어 예비-중합 반응기에서의 예비-중합 단계를 포함하는 옵션을 배제하지 않는다. 용어 "~로 구성되다"는 단지, 주요 중합 반응기의 측면에서 닫는 제제(closing formulation)이다.
- [0220] 바람직하게는, 2개의 중합 반응기 (R1) 및 (R2) 중 적어도 하나는 기체상 반응기 (GPR)이다. 보다 더 바람직하게는, 제2 중합 반응기 (R2) 및 선택적인 제3 중합 반응기(R3)는 기체상 반응기(GPR), 즉, 제1 기체상 반응기 (GPR1) 및 제2 기체상 반응기(GPR2)이다. 본 발명에 따른 기체상 반응기(GPR)는 바람직하게는 유동층 반응기, 신축 유동층 반응기 또는 침강층 반응기 또는 이들의 임의의 조합이다.
- [0221] 이에, 제1 중합 반응기 (R1)는 바람직하게는 슬러리 반응기 (SR)이고, 벌크 또는 슬러리에서 작동하는 연속식 또는 단순 교반 회분식 탱크 반응기 또는 루프 반응기일 수 있다. 벌크는, 적어도 60% (w/w) 단량체를 포함하는 반응 매질에서의 중합을 의미한다. 본 발명에 따르면, 슬러리 반응기(SR)는 바람직하게는 (벌크) 루프 반응기(LR)이다. 이에, 루프 반응기 (LR) 내의 중합체 슬러리에서 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 제1 분획 (제1 F), 즉, 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)의 평균 농도는 전형적으로, 상기 루프 반응기 (LR) 내 중합체 슬러리의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 55 중량%이다. 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에서, 루프 반응기 (LR) 내의 중합체 슬러리에서 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)의 평균 농도는 상기 루프 반응기 (LR) 내의 중합체 슬러리의 총 중량을 기준으로, 20 중량% 내지 55 중량%, 더 바람직하게는 25 중량% 내지 52 중량%이다.
- [0222] 바람직하게는 제1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 동중중합체, 즉, 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a), 더 바람직하게는 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)을 함유하는 루프 반응기 (LR)의 중합체 슬러리는 단계들 사이에서 플래쉬 단계 없이 제2 중합 반응기 (R2) 내로, 즉, (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 내로 직접적으로 공급된다. 이러한 종류의 직접 공급은 EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A 및 EP 991684 A에 기재되어 있다. "직접 공급"이란, 제1 중합 반응기 (R1), 즉, 루프 반응기 (LR)의 내용물, 즉, 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)을 포함하는 중합체 슬러리가 다음 단계의 기체상 반응기에 직접적으로 도입되는 공정을 의미한다.
- [0223] 대안적으로, 제1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 동중중합체, 즉, 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a), 더 바람직하게는 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (H-PP1a)을 함유하는 루프 반응기 (LR)의 중합체 슬러리는 또한, 제2 중합 반응기 (R2), 즉, 기체상 반응기 (GPR) 내로 공급되기 전에 플래쉬 단계 내로 또는 추가의 농축 단계를 통해 도입될 수 있다. 이에, 이러한 "간접 공급"은 제1 중합 반응기 (R1), 루프 반응기 (LR)의 내용물, 즉, 중합체 슬러리가 제2 중합 반응기 (R2) 내로, (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 내로, 반응 매질 분리 유닛 및 상기 분리 유닛으로부터의 기체로서 반응 매질을 통해 공급되는 공정을 지칭한다.
- [0224] 보다 구체적으로, 제2 중합 반응기 (R2), 및 임의의 후속 반응기, 예를 들어 제3 중합 반응기 (R3)는 바람직하게는 기체상 반응기 (GPR)이다. 이러한 기체상 반응기 (GPR)는 임의의 기계적으로 혼합되는 반응기 또는 유동층 반응기일 수 있다. 바람직하게는, 기체상 반응기 (GPR)는 적어도 0.2 m/sec의 기체 속도로 기계적으로 교반되는 유동층 반응기를 포함한다. 따라서, 기체상 반응기는 바람직하게는 기계적 교반기가 있는 유동층 유형 반응기인 것으로 이해된다.
- [0225] 따라서, 바람직한 구현예에서, 제1 중합 반응기 (R1)는 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR)인 반면, 제2 중합 반응기 (R2) 및 임의의 선택적인 후속 반응기, 예컨대 제3 중합 반응기 (R3)는 기체상 반응기 (GPR)이다. 이에, 본 발명의 방법에 대해, 일련으로 연결된 적어도 2개, 바람직하게는 2개의 중합 반응기 (R1) 및 (R2) 또는 3개의 중합 반응기 (R1), (R2) 및 (R3), 즉, 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR) 및 (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 및 선택적으로 제2 기체상 반응기 (GPR2)가 사용된다. 필요하다면, 그 전에 슬러리 반응기 (SR)가 놓인다.
- [0226] 지글러-나타 촉매는 제1 중합 반응기 (R1) 내에 공급되고, 상기 제1 중합 반응기 (R1)에서 수득된 중합체 (슬러리)와 함께 후속 반응기 내로 옮겨진다. 상기 방법이 또한, 예비-중합 단계를 망라한다면, 모든 지글러-나타

촉매 (ZN-C2)가 예비-중합 반응기에 공급되는 것이 바람직하다. 후속적으로, 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)를 함유하는 예비-중합 생성물은 제1 중합 반응기 (R1) 내로 옮겨진다.

- [0227] 바람직한 다단계 공정은 예컨대 특허 문헌, 예컨대 EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 또는 WO 00/68315에 기재된, 덴마크 소재의 Borealis A/S(BORSTAR® 기술로서 알려져 있음)에 의해 개발된 "루프-기체상"-공정이다.
- [0228] 추가의 적합한 슬러리-기체상 공정은 Basell의 Spheripol® 공정이다.
- [0229] 특히 양호한 결과는, 반응기에서의 온도가 조심스럽게 선택되는 경우 달성된다.
- [0230] 이에, 제1 중합 반응기 (R1) 내의 작동 온도는 62℃ 내지 90℃, 더 바람직하게는 65℃ 내지 85℃, 보다 더 바람직하게는 67℃ 내지 83℃ 범위인 것이 바람직하다.
- [0231] 대안적으로 또는 이전의 단락에 부가적으로, 제2 중합 반응기 (R2) 및 선택적으로 제3 반응기 (R3) 내의 작동 온도는 62℃ 내지 95℃, 더 바람직하게는 67℃ 내지 92℃ 범위인 것이 바람직하다.
- [0232] 바람직하게는 제2 중합 반응기 (R2) 내의 작동 온도는 제1 중합 반응기 (R1) 내의 작동 온도와 동일하거나 그보다 높다. 이에, 작동 온도는
- [0233] (a) 제1 중합 반응기 (R1)에서, 62℃ 내지 90℃, 더 바람직하게는 5℃ 내지 85℃, 보다 더 바람직하게는 67℃ 내지 82℃ 범위이고;
- [0234] (b) 제2 중합 반응기 (R2)에서, 75℃ 내지 95℃, 더 바람직하게는 78℃ 내지 92℃, 보다 더 바람직하게는 78℃ 내지 88℃ 범위이되, 단, 제2 중합 반응기 (R2) 내의 작동 온도는 제1 중합 반응기 (R1) 내의 작동 온도와 동일하거나 그보다 높은 것
- [0235] 이 바람직하다.
- [0236] 전형적으로 제1 중합 반응기 (R1), 바람직하게는 루프 반응기 (LR)에서의 압력은 20 내지 80 bar, 바람직하게는 30 내지 70 bar, 예컨대 35 내지 65 bar의 범위인 반면, 제2 중합 반응기 (R2), 즉, (제1) 기체상 반응기 (GPR1) 및 선택적으로 임의의 후속 반응기, 예컨대 제3 중합 반응기 (R3), 예를 들어 제2 기체상 반응기 (GPR2)에서의 압력은 5 내지 50 bar, 바람직하게는 15 내지 40 bar 범위이다.
- [0237] 바람직하게는 수소는 분자량, 즉, 용융 유속 MFR_2 를 조절하기 위해 각각의 중합 반응기에 첨가된다.
- [0238] 바람직하게는 평균 체류 시간은 중합 반응기 (R1) 및 (R2)에서 꽤 길다. 일반적으로, 평균 체류 시간 (τ)은 반응기로부터의 부피 유출 속도(Q_0)에 대한 반응 부피(V_R)의 비(즉, V_R/Q_0), 즉, $\tau = V_R/Q_0$ [$\tau = V_R/Q_0$]로서 정의된다. 루프 반응기의 경우, 반응 부피(V_R)는 반응기 부피와 동일하다.
- [0239] 이에, 제1 중합 반응기 (R1)에서 평균 체류 시간 (τ)은 바람직하게는 적어도 15분, 더 바람직하게는 15 내지 90분, 보다 더 바람직하게는 20 내지 80분, 예컨대 24 내지 60분의 범위이며, 및/또는 제2 중합 반응기 (R2)에서 평균 체류 시간 (τ)은 바람직하게는 적어도 70분, 더 바람직하게는 70 내지 220분, 보다 더 바람직하게는 80 내지 210분, 예컨대 90 내지 200분의 범위, 예컨대 90 내지 190분의 범위이다. 바람직하게는, - 존재한다면 - 제3 중합 반응기 (R3)에서 평균 체류 시간 (τ)은 바람직하게는 적어도 30분, 더 바람직하게는 30 내지 120분, 보다 더 바람직하게는 40 내지 100분, 예컨대 50 내지 90분의 범위이다.
- [0240] 상술된 바와 같이 프로필렌 동중중합체의 제조는 적어도 2개의 중합 반응기 (R1, R3 및 선택적인 R3)에서의 프로필렌 동중중합체의 (주요) 중합 외에도, 제1 중합 반응기 (R1)의 업스트림에 예비-중합 반응기 (PR)에서 예비-중합을 그 앞에 포함할 수 있다.
- [0241] 예비-중합 반응기 (PR)에서, 폴리프로필렌 (Pre-PP)이 생성된다. 예비-중합은 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)의 존재 하에 수행된다. 이 구현예에 따르면, 지글러-나타 촉매 (ZN-C2), 공촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED)는 모두 예비-중합 단계에 도입된다. 그러나, 이는, 이후의 단계에서 예를 들어 추가의 공촉매 (Co) 및/또는 외부 공여체 (ED)가 예를 들어 제1 반응기 (R1)에서 중합 공정에 첨가되는 옵션을 배제해서는 안 된다. 일 구현예에서, 지글러-나타 촉매 (ZN-C2), 공촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED)는 예비-중합이 적용된다면, 예비-중합 반응기 (PR)에서만 첨가된다.
- [0242] 예비-중합 반응은 전형적으로 0℃ 내지 60℃, 바람직하게는 15℃ 내지 50℃, 더 바람직하게는 20℃ 내지 45℃의

온도에서 수행된다.

- [0243] 예비-중합 반응기에서의 압력은 결정적이지 않지만, 액체상에서 반응 혼합물을 유지시키기에 충분히 높아야 한다. 따라서, 압력은 20 내지 100 bar, 예를 들어 30 내지 70 bar일 수 있다.
- [0244] 바람직한 구현예에서, 예비-중합은 액체 프로필렌에서 벌크 슬러리 중합으로서 수행되며, 즉, 액체상은 그 안에 용해된 선택적으로 불활성인 성분과 함께 주로 프로필렌을 포함한다. 더욱이, 본 발명에 따르면, 에틸렌 공급물은 상술된 바와 같이 예비-중합 동안 이용된다.
- [0245] 다른 성분을 또한 예비-중합 단계에 첨가하는 것이 가능하다. 따라서, 수소는 당업계에 알려진 바와 같이 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 분자량을 조절하기 위해 예비-중합 단계 내로 첨가될 수 있다. 나아가, 정전기방지 첨가제는 입자가 서로 또는 반응기의 벽에 부착되는 것을 방지하는 데 사용될 수 있다.
- [0246] 예비-중합 조건 및 반응 매개변수의 정밀한 조절은 당업계 내에 있다.
- [0247] 예비-중합에서 상기 정의된 공정 조건으로 인해, 바람직하게는 예비-중합 반응기 (PR)에서 생성된 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)와 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 혼합물 (MI)이 수득된다. 바람직하게는 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 폴리프로필렌 (Pre-PP)에서 (미세하게) 분산된다. 다시 말해, 예비-중합 반응기 (PR)에 도입되는 지글러-나타 촉매 (ZN-C2) 입자는 더 작은 단편으로 분할되고, 이들 단편은 성장중인 폴리프로필렌 (Pre-PP) 내에서 균일하게 분포된다. 도입된 지글러-나타 촉매 (ZN-C2) 입자뿐만 아니라 수득된 단편의 크기는 본 발명과 필수적으로 관련되어 있지 않고 당업자의 지식 내에 있다.
- [0248] 상술된 바와 같이, 예비-중합이 사용된다면, 상기 예비-중합에 후속하여, 예비-중합 반응기 (PR)에서 생성된 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)와 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 혼합물 (MI)은 제1반응기 (R1)로 옮겨진다. 전형적으로, 최종 프로필렌 중합체 (PP1) 내의 폴리프로필렌 (Pre-PP)의 총량은 꽤 낮고, 전형적으로 5.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 4.0 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 4.0 중량% 범위, 예컨대 1.0 내지 3.0 중량% 범위이다.
- [0249] 예비-중합이 사용되지 않는 경우, 프로필렌 및 다른 성분, 예컨대 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 제1 중합 반응기 (R1) 내로 직접적으로 도입된다.
- [0250] 이에, 프로필렌 동중중합체는 바람직하게는, 상기 설정된 조건 하에 하기 단계를 포함하는 방법에서 생성된다:
- [0251] (a) 제1 중합 반응기 (R1)에서, 즉, 루프 반응기 (LR)에서, 프로필렌을 중합하여, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)을 수득하는 단계,
- [0252] (b) 상기 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)을 제2 중합 반응기 (R2)에 옮기는 단계,
- [0253] (c) 제2 중합 반응기 (R2)에서, 프로필렌을 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a)의 존재 하에 중합하여, 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 제2 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3b)을 수득하고, 상기 제1 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3a) 및 상기 제2 프로필렌 동중중합체 분획 (PP3b)은 제3 프로필렌 중합체 (PP3)를 형성하는 단계.
- [0254] 상기 기재된 바와 같은 예비-중합은 단계 (a) 전에 달성될 수 있다.
- [0255] 본 발명에 사용되는 촉매는 고체 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)로서, 상기 촉매는 IUPAC의 4족 내지 6족의 전이 금속의 화합물(TC), 예컨대 티타늄, 2족 금속 화합물(MC), 예컨대 마그네슘, 및 프탈레이트 또는 바람직하게는 비-프탈릭(non-phthalic) 화합물, 바람직하게는 비-프탈산 에스테르, 보다 더 바람직하게는 하기에서 보다 상세히 기재된 바와 같은 비-프탈릭 디카르복실산의 디에스테르인 내부 공여체(ID)를 포함한다. 따라서, 촉매는 바람직한 구현예에서, 요망되지 않는 프탈릭 화합물이 완전히 없다. 나아가, 고체 촉매는 임의의 외부 지지체 물질, 예컨대 실리카 또는 $MgCl_2$ 가 없지만, 촉매는 자가-지지형이다.
- [0256] 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 수득된 방식에 의해 추가로 정의될 수 있다. 이에, 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 바람직하게는, 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된다:
- [0257] a)
- [0258] a1) 선택적으로 유기 액체 반응 매질에서 하이드록실 모이어티 외에 적어도 하나의 에테르 모이어티를 포함하는 2족 금속 화합물 (MC)과 모노하이드릭 알코올 (A)의 반응 생성물인 적어도 하나의 2족 금속 알콕시 화합물 (Ax)의 용액을 제공하는 단계; 또는

- [0259] a2) 선택적으로 유기 액체 반응 매질에서 2족 금속 화합물 (MC)과, 화학식 ROH의 모노하이드릭 알코올 (A)과 모노하이드릭 알코올 (B)의 알코올 혼합물의 반응 생성물인 적어도 하나의 2족 금속 알콕시 화합물 (Ax')의 용액을 제공하는 단계; 또는
- [0260] a3) 선택적으로 유기 액체 반응 매질에서 2족 금속 알콕시 화합물 (Ax)과, 2족 금속 화합물 (MC)과 모노하이드릭 알코올 (B)의 알코올 혼합물의 반응 생성물인 2족 금속 알콕시 화합물 (Bx)의 혼합물의 용액을 제공하는 단계; 또는
- [0261] a4) 화학식 $M(OR^1)_n(OR^2)_mX_{2-n-m}$ 의 2족 금속 알콕시 화합물 또는 2족 알콕사이드 $M(OR^1)_nX_{2-n}$ 와 $M(OR^2)_mX_{2-m}$ 의 혼합물의 용액을 제공하는 단계로서, 상기 화학식에서, M은 2족 금속이며, X는 할로젠이고, R^1 및 R^2 는 C_2 내지 C_{16} 탄소 원자의 상이한 알킬기이고, $0 < n < 2$, $0 < m < 2$ 및 $n+m+(2-n-m) = 2$ 이되, 단, n과 m 둘 모두가 0은 아니고, $0 < n' < 2$ 이고, $0 < m' < 2$ 인 단계; 및
- [0262] b) 단계 a)의 상기 용액을 4족 내지 6족의 전이 금속의 적어도 하나의 화합물 (TC)에 첨가하는 단계, 및
- [0263] c) 고체 촉매 성분 입자를 수득하고,
- [0264] 내부 전자 공여체 (ID), 바람직하게는 비-프탈릭 내부 공여체 (ID)를 단계 c) 전에 임의의 단계에서 첨가하는 단계.
- [0265] 따라서, 내부 공여체 (ID) 또는 이의 전구체는 바람직하게는 단계 a)의 용액에 첨가되거나 또는 단계 a)의 용액을 첨가하기 전에 전이 금속 화합물에 첨가된다.
- [0266] 상기 절차에 따르면, 지글러-나타 촉매 (ZN-C)는 물리적 조건, 특히 단계 b) 및 c)에서 사용되는 온도에 따라 침전 방법을 통해 또는 에멀전 - 고체화 방법을 통해 수득될 수 있다. 에멀전은 또한, 본 출원에서 액체/액체 2-상 시스템으로 지칭된다.
- [0267] 두 방법(침전 또는 에멀전-고체화) 모두에서, 촉매 화학은 동일하다.
- [0268] 침전 방법에서, 단계 b)에서 적어도 하나의 전이 금속 화합물 (TC)과 단계 a)의 용액의 조합이 수행되고, 전체 반응 혼합물은 고체 입자 (단계 c) 형태의 촉매 성분의 완전한 침전을 보장하기 위해 적어도 50℃, 더 바람직하게는 55℃ 내지 110℃의 온도 범위, 더 바람직하게는 70℃ 내지 100℃의 범위에서 유지된다.
- [0269] 단계 b)에서 에멀전 - 고체화 방법에서, 단계 a)의 용액은 전형적으로, 더 낮은 온도, 예컨대 -10℃ 내지 50℃ 미만, 바람직하게는 -5℃ 내지 30℃에서 적어도 하나의 전이 금속 화합물 (TC)에 첨가된다. 에멀전의 교반 동안, 온도는 전형적으로 -10℃ 내지 40℃ 미만, 바람직하게는 -5℃ 내지 30℃에서 유지된다. 에멀전의 분산상의 액적은 활성 촉매 조성물을 형성한다. 액적의 고체화(단계 c)는 적합하게는, 에멀전을 70℃ 내지 150℃, 바람직하게는 80℃ 내지 110℃의 온도까지 가열함으로써 수행된다.
- [0270] 에멀전 - 고체화 방법에 의해 제조된 촉매는 바람직하게는 본 발명에 사용된다.
- [0271] 바람직한 구현예에서, 단계 a)에서, a2) 또는 a3)의 용액이 사용되며, 즉, (Ax')의 용액 또는 (Ax)와 (Bx)의 혼합물의 용액, 특히 a2)의 용액이 사용된다.
- [0272] 바람직하게는, 2족 금속 (MC)은 마그네슘이다.
- [0273] 상기 정의된 바와 같은 마그네슘 알콕시 화합물은 촉매 제조 공정의 제1 단계, 단계 a)에서 인 시추에서, 상기 기재된 바와 같이 마그네슘 화합물을 알코올(들)과 반응시킴으로써 제조될 수 있거나, 또는 상기 마그네슘 알콕시 화합물은 별개로 제조된 마그네슘 알콕시 화합물일 수 있거나 또는 이들은 상업적으로 입수 가능한 사용 준비된 마그네슘 알콕시 화합물이고 본 발명의 촉매 제조 공정에서와 같이 사용될 수 있다.
- [0274] 알코올 (A)의 예시적인 예는 글리콜 모노에테르이다. 바람직한 알코올 (A)는 C_2 내지 C_4 글리콜 모노에테르이며, 상기 에테르 모이어티는 2 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직한 예는 2-(2-에틸헥실옥시)에탄올, 2-부틸옥시 에탄올, 2-헥실옥시 에탄올 및 1,3-프로필렌-글리콜-모노부틸 에테르, 3-부톡시-2-프로판올이고, 이때, 2-(2-에틸헥실옥시)에탄올 및 1,3-프로필렌-글리콜-모노부틸 에테르, 3-부톡시-2-프로판올이 특히 바람직하다.
- [0275] 예시적인 모노하이드릭 알코올 (B)는 화학식 ROH의 것이며, 이때, R은 직쇄 또는 분지형 C_2 - C_{16} 알킬 잔기, 바람

직하게는 C_4 내지 C_{10} , 더 바람직하게는 C_6 내지 C_8 알킬 잔기이다. 가장 바람직한 모노하이드릭 알코올은 2-에틸-1-헥사놀 또는 옥타놀이다.

[0276] 바람직하게는, Mg 알콕시 화합물 (Ax)와 (Bx)의 혼합물 또는 알코올 (A)와 (B)의 혼합물이 각각 10:1 내지 1:10, 더 바람직하게는 6:1 내지 1:6, 가장 바람직하게는 4.1 내지 1:4의 $Bx:Ax$ 또는 B:A의 몰비로 사용되고 이용된다.

[0277] 마그네슘 알콕시 화합물은 상기 정의된 바와 같은 알코올(들)과 디알킬 마그네슘, 알킬 마그네슘 알콕사이드, 마그네슘 디알콕사이드, 알콕시 마그네슘 할라이드 및 알킬 마그네슘 할라이드로부터 선택되는 마그네슘 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 나아가, 마그네슘 디알콕사이드, 마그네슘 디아릴옥사이드, 마그네슘 아릴옥시할라이드, 마그네슘 아릴옥사이드 및 마그네슘 알킬 아릴옥사이드가 사용될 수 있다. 알킬기는 유사하거나 상이한 C_1 - C_{20} 알킬, 바람직하게는 C_2 - C_{10} 알킬일 수 있다. 전형적인 알킬-알콕시 마그네슘 화합물은 사용되는 경우, 에틸 마그네슘 부톡사이드, 부틸 마그네슘 펜톡사이드, 옥틸 마그네슘 부톡사이드 및 옥틸 마그네슘 옥톡사이드이다. 바람직하게는 디알킬 마그네슘이 사용된다. 가장 바람직한 디알킬 마그네슘은 부틸 옥틸 마그네슘 또는 부틸 에틸 마그네슘이다.

[0278] 마그네슘 화합물이 알코올 (A) 및 알코올 (B) 외에도 화학식 $R''(OH)_m$ 의 폴리하이드릭(polyhydric) 알코올 (C)과 반응하여, 상기 마그네슘 알콕사이드 화합물을 수득할 수 있는 것이 또한 가능하다. 바람직한 폴리하이드릭 알코올은 사용된다면, R'' 가 직쇄, 환식 또는 분지형 C_2 내지 C_{10} 탄화수소 잔기이고 m 이 2 내지 6의 정수인 알코올이다.

[0279] 따라서, 단계 a)의 마그네슘 알콕시 화합물은 마그네슘 디알콕사이드, 디아릴옥시 마그네슘, 알킬옥시 마그네슘 할라이드, 아릴옥시 마그네슘 할라이드, 알킬 마그네슘 알콕사이드, 아릴 마그네슘 알콕사이드 및 알킬 마그네슘 아릴옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 마그네슘 디할라이드와 마그네슘 디알콕사이드의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0280] 본 촉매의 제조에 이용되는 용매는 5 내지 20개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 방향족 및 지방족 직쇄, 분지형 및 환식 탄화수소, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 적합한 용매는 벤젠, 톨루엔, 쿠멘, 자일렌, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난을 포함한다. 헥산 및 펜탄이 특히 바람직하다.

[0281] 마그네슘 알콕시 화합물의 제조 반응은 40°C 내지 70°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 가장 적합한 온도는 사용되는 Mg 화합물 및 알코올(들)에 따라 선택된다.

[0282] 4족 내지 6족의 전이 금속 화합물은 바람직하게는 티타늄 화합물, 가장 바람직하게는 티타늄 할라이드, 예컨대 $TiCl_4$ 이다.

[0283] 본 발명에 사용되는 촉매의 제조에 사용되는 내부 공여체 (ID)는 바람직하게는 비-프탈릭 카르복실 (2)산의 (디)에스테르, 1,3-디에테르, 이들의 유도체 및 혼합물로부터 선택된다. 특히 바람직한 공여체는 모노-불포화된 디카르복실산의 디에스테르, 특히 말로네이트, 말레에이트, 숙시네이트, 시트라코네이트, 글루타레이트, 사이클로헥센-1,2-디카르복실레이트 및 벤조에이트, 및 이들의 임의의 유도체 및/또는 혼합물 포함하는 군에 속하는 에스테르이다. 바람직한 예는 예를 들어 치환된 말레에이트 및 시트라코네이트, 가장 바람직하게는 시트라코네이트이다.

[0284] 에멀전 방법에서, 2-상 액체-액체 시스템은 단순한 교반, 및 선택적으로 에멀전의 형성을 용이하게 하며 및/또는 안정화시키는 것으로 당업계에 알려진 방식으로 사용되는 (추가) 용매(들) 및 첨가제, 예컨대 난류 최소화제(TMA; 난류 최소화제) 및/또는 유화제 및/또는 에멀전 안정화제, 예컨대 계면활성제를 첨가함으로써 형성될 수 있다. 바람직하게는, 계면활성제는 아크릴성 또는 메타크릴성 중합체이다. 비분지형 C_{12} 내지 C_{20} (메트)아크릴레이트, 예컨대 폴리(헥사데실)-메타크릴레이트 및 폴리(옥타데실)-메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 난류 최소화제(TMA)는 사용된다면, 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀 단량체의 α -올레핀 중합체, 예컨대 폴리옥텐, 폴리노넨, 폴리데센, 폴리운데센 또는 폴리도데센 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 난류 최소화제는 폴리데센이다.

[0285] 침전 또는 에멀전 - 고체화 방법에 의해 수득되는 고체 미립자 생성물은 방향족 및/또는 지방족 탄화수소, 바람직하게는 톨루엔, 헵탄 또는 펜탄으로 및/또는 $TiCl_4$ 로 적어도 1회, 바람직하게는 적어도 2회, 가장 바람직하게는 적어도 3회 세척될 수 있다. 세척 용액은 또한, 공여체 및/또는 13족의 화합물, 예컨대 트리알킬 알루미늄,

할로젠화된 알킬 알루미늄 화합물 또는 알콕시 알루미늄 화합물을 함유할 수 있다. 알루미늄 화합물은 또한, 촉매 합성 동안 첨가될 수 있다. 촉매는 증발 또는 질소를 이용한 플러싱(flushing)에 의해 추가로 건조될 수 있거나, 또는 촉매는 임의의 건조 단계 없이 유성 액체로 슬러리될 수 있다.

[0286] 최종적으로 수득된 지글러-나타 촉매는 바람직하게는, 일반적으로 5 내지 200 μm , 바람직하게는 10 내지 100 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 입자 형태로 존재한다. 입자는 낮은 다공성을 가져서 조밀하고, 20 g/m^2 미만, 더 바람직하게는 10 g/m^2 미만의 표면적으로 가진다. 전형적으로 Ti의 양은 촉매 조성물의 1 내지 6 중량%이며, Mg의 양은 10 내지 20 중량%이고 공여체의 양은 10 내지 40 중량%이다.

[0287] 촉매의 제조에 대한 상세한 설명은 WO 2012/007430, EP2610271, EP 2610270 및 EP2610272에 개시되어 있으며, 이들은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0288] 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 바람직하게는, 알킬 알루미늄 공촉매 및 선택적으로 외부 공여체와 함께 사용된다.

[0289] 본 중합 공정에서 추가의 성분으로서, 외부 공여체 (ED)가 바람직하게는 존재한다. 적합한 외부 공여체 (ED)는 소정의 실란, 에테르, 에스테르, 아민, 케톤, 헤테로환식 화합물 및 이들의 배합물을 포함한다. 실란을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 하기 일반 화학식의 실란을 사용하는 것이 가장 바람직하며:



[0291] 상기 일반 화학식에서, R^a , R^b 및 R^c 는 탄화수소 라디칼, 특히 알킬 또는 사이클로알킬기를 나타내고, p 및 q는 0 내지 3의 범위의 수이고, 이때 p + q의 합계는 3 이하이다. R^a , R^b 및 R^c 는 독립적으로 서로 선택될 수 있고, 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 이러한 실란의 구체적인 예는 (tert-부틸) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (사이클로헥실)(메틸) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (페닐) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 및 (사이클로펜틸) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, 또는 하기 일반 화학식의 것이며:



[0293] 상기 일반 화학식에서, R^3 및 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타낸다.

[0294] R^3 및 R^4 는 독립적으로, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 탄화수소 기, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 지방족 탄화수소 기, 및 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 환식 지방족 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된다. R^3 및 R^4 가 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 옥틸, 데카닐, 이소-프로필, 이소-부틸, 이소-펜틸, tert.-부틸, tert.-아밀, 네오펜틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸 및 사이클로헥틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0295] 더 바람직하게는, R^3 과 R^4 는 둘 모두가 동일하고, 보다 더 바람직하게는 R^3 과 R^4 는 둘 모두가 에틸기이다.

[0296] 특히 바람직한 외부 공여체(ED)는 펜틸 디메톡시 실란 공여체(D-공여체) 또는 사이클로헥실메틸 디메톡시 실란 공여체(C-공여체)이다.

[0297] 지글러-나타 촉매 (ZN-C2) 및 선택적인 외부 공여체 (ED) 외에도, 공촉매가 사용될 수 있다. 상기 공촉매는 바람직하게는, 주기율표(IUPAC)의 13족 화합물, 예를 들어, 오르가노알루미늄, 예컨대 알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬, 알루미늄 할라이드 또는 알루미늄 알킬 할라이드 화합물이다. 이에, 하나의 구체적인 구현에 있어서, 공촉매는 트리알킬알루미늄, 예컨대 트리에틸알루미늄(TEAL), 디알킬 알루미늄 클로라이드 또는 알킬 알루미늄 디클로라이드 또는 이들의 혼합물이다. 하나의 구체적인 구현에 있어서, 공촉매는 트리에틸알루미늄(TEAL)이다.

[0298] 바람직하게는 공촉매(Co)와 외부 공여체(ED) 사이의 비[Co/ED] 및/또는 공촉매(Co)와 전이 금속(TM) 사이의 비[Co/TM]는 조심스럽게 선택되어야 한다.

[0299] 이에,

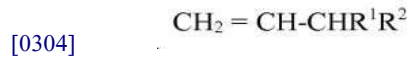
[0300] (a) 외부 공여체(ED)에 대한 공촉매(Co)의 몰-비[Co/ED]는 5.0 내지 45.0의 범위여야 하고, 바람직하게는 5.0

내지 35.0, 보다 바람직하게는 5.0 내지 25.0의 범위이고; 선택적으로,

[0301] (b) 티타늄 화합물(TC)에 대한 공촉매(Co)의 몰-비[Co/TC]는 80 초과 내지 500의 범위여야 하고, 바람직하게는 100 내지 350, 보다 더 바람직하게는 120 내지 300의 범위이다.

[0302] 상기 언급된 바와 같이, 지글러-나타 촉매 (ZN-C2)는 바람직하게는, 중합체성 핵형성제를 도입하기 위해 상기 기재된 예비-중합 단계 동안 소위 BNT-기술에 의해 변형된다.

[0303] 이러한 중합체성 핵형성제는 바람직하게는 비닐 중합체, 예컨대 하기 화학식의 단량체로부터 유래된 비닐 중합체이며:



[0305] 상기 화학식에서, R^1 및 R^2 는 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께, 선택적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템을 형성하고, 여기서, 고리 또는 융합된 고리 모이어티는 4 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 12-원 포화된 또는 불포화된 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템을 함유하거나 또는 독립적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 알칸, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알칸 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 방향족 고리를 나타낸다.

바람직하게는 R^1 및 R^2 는 이들이 부착되는 C-원자와 함께, 5-원 또는 6-원 포화된 또는 불포화된 또는 방향족 고리를 형성하거나 또는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 저급 알킬기를 나타낸다. 본 발명에 따라 사용되는 중합체성 핵형성제의 제조에 바람직한 비닐 화합물은 특히 비닐 사이클로알칸, 특히 비닐 사이클로헥산(VCH), 비닐 사이클로펜탄, 및 비닐-2-메틸 사이클로헥산, 3-메틸-1-부텐, 3-에틸-1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 또는 이들의 혼합물이다. VCH가 특히 바람직한 단량체이다.

[0306] 중합 촉매의 변형 단계에서 중합 촉매에 대한 비닐 화합물의 중량비는 바람직하게는 0.3 이상 내지 40 이하, 예컨대 0.4 내지 20, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15, 예컨대 0.5 내지 2.0이다.

[0307] 비닐 화합물, 예를 들어 VCH의 중합은 형성된 중합체(예를 들어 폴리VCH)를 용해시키지 않는 임의의 불활성 유체에서 수행될 수 있다. 최종 촉매/중합된 비닐 화합물/불활성 유체 혼합물의 점도는 저장 및 수송 동안 촉매 입자가 침강되지 않도록 충분히 높이는 것이 중요하다.

[0308] 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)

[0309] 본 발명에 따른 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)를 추가로 포함한다.

[0310] 바람직하게는, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 매우 저밀도 폴리올레핀, 더 바람직하게는 단일 부위, 바람직하게는 메탈로센 촉매작용을 사용하여 중합되는 매우 저밀도 폴리올레핀이다.

[0311] 바람직한 구현예에서, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 0.900 g/cm^3 미만의 밀도를 가진다. 더 바람직하게는, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 밀도는 0.890 g/cm^3 이하, 보다 더 바람직하게는 0.845 내지 0.890 g/cm^3 , 예컨대 0.870 내지 0.885 g/cm^3 범위이다.

[0312] 바람직하게는, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 적어도 25 g/10분 , 더 바람직하게는 25 내지 50 g/10분 , 보다 더 바람직하게는 28 내지 40 g/10분 , 예컨대 29 내지 35 g/10분 의 용융 유속 MFR_2 (190°C , 2.16 kg)을 가진다.

[0313] 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 에틸렌 및 C_4 내지 C_{10} α -올레핀으로부터 유래되는 단위를 포함한다.

[0314] 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 (i) 에틸렌 및 (ii) 적어도 다른 C_4 내지 C_{10} α -올레핀으로부터 유래 가능한 단위, 더 바람직하게는 (i) 에틸렌 및 (ii) 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 다른 α -올레핀으로부터 유래 가능한 단위를 포함하고, 바람직하게는 이들로 구성된다. 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 적어도 (i) 에틸렌 및 (ii) 1-부텐 or 1-옥텐으로부터 유래 가능한 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0315] 특히 바람직한 구현예에서, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 (i) 에틸렌 및 (ii) 1-부텐 또는 1-옥텐으로부터 유래 가능한 단위로 구성된다. 특히, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체인 것이 바람직하다.

- [0316] 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 공단량체 함량, 예컨대 C₄ 내지 C₂₀ α-올레핀 함량은 4 내지 25 몰%, 더 바람직하게는 5 내지 20 몰%, 보다 더 바람직하게는 6 내지 12 몰%, 예컨대 5 내지 10 몰% 범위이다.
- [0317] 하나의 바람직한 구현예에서, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 적어도 하나의 메탈로센 촉매로 제조된다. 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 또한, 하나 초과와 메탈로센 촉매로 제조될 수 있거나, 상이한 메탈로센 촉매로 제조된 다수의 탄성중합체의 배합물일 수 있다. 일부 구현예에서, 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 실질적으로 선형 에틸렌 중합체 (SLEP)이다. SLPE 및 다른 메탈로센 촉매화된 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 당업계, 예를 들어, US 5,272,236에 알려져 있다. 이들 수지는 또한, 예를 들어, Borealis로부터 입수 가능한 Queo™ 플라스틱머, Dow Chemical Co로부터 입수 가능한 ENGAGE™ 플라스틱머 수지, Exxon으로부터 입수 가능한 EXACT™ 중합체 또는 Mitsui로부터 입수 가능한 TAFMER™ 중합체, LG로부터의 Lucene 중합체, Sabic으로부터의 Fortify 중합체 또는 SK Chemicals로부터의 Solumer 중합체로서 상업적으로 입수 가능하다.
- [0318] **접착 촉진제 (AP)**
- [0319] 본 발명에 따르면, 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 접착 촉진제 (AP)를 추가로 포함한다. 접착 촉진제 (AP)는 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체인 것으로 명시된다.
- [0320] 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체는 반응성 극성 기를 갖는 저분자량 화합물을 포함한다. 변형된 폴리프로필렌 동중중합체 및 공중합체, 예컨대 프로필렌 및 에틸렌 또는 다른 α-올레핀, 예를 들어 C₄ 내지 C₁₀ α-올레핀의 공중합체는 이들이 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 프로필렌 중합체 (PP)와 고도로 상용성이어서 가장 바람직하다.
- [0321] 구조의 측면에서, 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체는 바람직하게는 그래프트 동중중합체 또는 공중합체로부터 선택된다.
- [0322] 이러한 맥락에서, 특히 산 무수물, 카르복실산, 카르복실산 유도체, 1차 아민, 2차 아민, 하이드록실 화합물, 옥사졸린 및 에폭사이드, 및 또한 이온성 화합물로부터 선택되는 극성 화합물로부터 유래되는 기를 함유하는 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체가 바람직하다.
- [0323] 상기 극성 화합물의 구체적인 예는 불포화된 환식 무수물 및 이들의 지방족 디에스테르, 및 이산(diacid) 유도체이다. 특히, 당업자는 C₁ 내지 C₁₀ 선형 및 분지형 디알킬 말레이트로부터 선택되는 말레산 무수물 및 화합물, C₁ 내지 C₁₀ 선형 및 분지형 디알킬 푸마레이트, 이타콘산 무수물, C₁ 내지 C₁₀ 선형 및 분지형 이타콘산 디알킬 에스테르, 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0324] 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체, 즉, 접착 촉진제 (AP)로서 말레산 무수물 또는 아크릴산으로 그래프팅된 폴리프로필렌 동중중합체 또는 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0325] 변형된 중합체, 즉, 접착 촉진제는 예를 들어 US 4,506,056, US 4,753,997 또는 EP 1 805 238에 개시된 바와 같이 유리 라디칼 발생기(예컨대 유기 퍼옥사이드)의 존재 하에 예를 들어 말레산 무수물 또는 아크릴산을 이용한 중합체의 반응성 압출에 의해 단순한 방식으로 생성될 수 있다.
- [0326] 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체, 즉, 접착 촉진제 (AP) 내 극성 화합물로부터 유래되는 기의 바람직한 양은 0.5 내지 10 중량%이다. 예를 들어, 0.5 중량% 내지 8 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 6 중량%, 더 바람직하게는 0.5 중량% 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3.5 중량% 범위이다.
- [0327] 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체, 즉, 접착 촉진제 (AP)에 대한 용융 유속 MFR₂ (190℃)의 바람직한 값은 2 내지 500 g/10분이다. 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체는 적어도 50 g/10분의 용융 유속 MFR₂ (190℃)를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0328] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에서, 접착 촉진제 (AP)는 말레산 무수물 변형된 폴리프로필렌 동중중합체 또는 공중합체 및/또는 아크릴산 변형된 폴리프로필렌 동중중합체 또는 공중합체이다. 바람직하게는, 접착 촉진제 (AP)는 말레산 무수물 변형된 폴리프로필렌 동중중합체 및/또는 아크릴산 변형된 폴리프로필렌 동중중합체, 바람직하게는 말레산 무수물 변형된 폴리프로필렌 동중중합체이다. 예를 들어, 적합한 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP) 동중중합체 또는 공중합체는 예를 들어, 말레산 무수물로 그래프팅된 폴리프로필렌 동중중합체 (PP-g-MAH) 및 아크릴산 (PP-g-AA)으로 그래프팅된 폴리프로필렌 동중중합체를 포함한다.

- [0329] **단섬유 (SF)**
- [0330] 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 필수 성분은 단섬유 (SF)이다.
- [0331] 단섬유 (SF)는 유리 섬유, 금속 섬유, 미네랄 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 섬유 및 그래파이트 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유리 섬유가 바람직하다. 특히, 유리 섬유는 단섬유 또는 찢드 스트랜드(chopped strand)로도 알려진 절단형(cut) 유리 섬유이다.
- [0332] 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)에서 사용되는 절단형 섬유 또는 단섬유 (SF)는 바람직하게는 1.0 내지 10.0 mm, 더 바람직하게는 2.0 내지 8.0 mm, 보다 더 바람직하게는 3.0 내지 5.0 mm, 예컨대 3.0 내지 4.5 mm 범위의 평균 길이를 가진다.
- [0333] 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)에서 사용되는 절단형 섬유 또는 단섬유 (SF)는 바람직하게는 8 내지 20 μm , 더 바람직하게는 9 내지 16 μm , 보다 더 바람직하게는 10 내지 14 μm , 예컨대 9 내지 13 μm 범위의 평균 직경을 가진다.
- [0334] 바람직하게는, 단섬유 (SF)는 125 내지 650, 바람직하게는 150 내지 450, 더 바람직하게는 200 내지 470, 보다 더 바람직하게는 300 내지 430의 형상비(aspect ratio)를 가진다. 상기 형상비는 섬유의 평균 길이와 평균 직경 사이의 관계이다.
- [0335] **첨가제 (AD)**
- [0336] 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E), 접착 촉진제 (AP) 및 단섬유 (SF) 외에도, 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 첨가제 (AD)를 포함할 수 있다. 전형적인 첨가제는 산 스캐빈저, 항산화제, 착색제, 광 안정화제, 가소제, 슬립제(slip agent), 향-스크래치 작용제, 분산제, 가공 보조제, 윤활제, 안료 등이다.
- [0337] 이러한 첨가제는 상업적으로 입수 가능하고, 예를 들어, "Plastic Additives Handbook", 6th edition 2009 of Hans Zweifel (pages 1141 to 1190)에 기재되어 있다.
- [0338] 더욱이, 본 발명에 따르면 용어 "첨가제 (AD)"는 또한, 담체 물질, 특히 중합체성 담체 물질을 포함한다.
- [0339] **중합체성 담체 물질**
- [0340] 바람직하게는 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)은 (a) 프로필렌 중합체 (PP), 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E) 및 접착 촉진제 (AP)와 상이한 추가의 중합체(들)를 상기 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)의 중량을 기준으로, 15 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 더 바람직하게는 9 중량% 초과,의 양으로 포함하지 않는다. 첨가제 (AD)에 대한 담체 물질인 임의의 중합체는 본 발명에 제시된 바와 같은 중합체성 화합물의 양으로 계산되는 것이 아니라, 각각의 첨가제의 양으로 계산된다.
- [0341] 첨가제 (AD)의 중합체성 담체 물질은 본 발명의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)에서 균일한 분포를 보장하기 위한 담체 중합체이다. 중합체성 담체 물질은 특정 중합체로 한정되는 것이 아니다. 중합체성 담체 물질은 에틸렌 동중합체, 에틸렌과 α -올레핀 공단량체, 예컨대 C_3 내지 C_8 α -올레핀 공단량체로부터 수득되는 에틸렌 공중합체, 프로필렌 동중합체 및/또는 프로필렌과 α -올레핀 공단량체, 예컨대 에틸렌 및/또는 C_4 내지 C_8 α -올레핀 공단량체로부터 수득되는 프로필렌 공중합체일 수 있다. 중합체성 담체 물질은 스티렌 또는 이의 유도체로부터 유래 가능한 단량체성 단위를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0342] **물품**
- [0343] 본 발명은 또한, 상기 정의된 바와 같은 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 사출 성형 물품, 예컨대 사출 성형된 고압멸균 물품에 관한 것이다. 본 발명은 특히, 상기 정의된 바와 같은 적어도 60 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 예컨대 적어도 95 중량% 또는 적어도 99 중량%의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 사출 성형 물품, 예컨대 사출 성형된 고압멸균 물품에 관한 것이다. 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)로 구성된 사출 성형 물품, 예컨대 사출 성형된 고압멸균 물품에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0344] 나아가, 본 발명은 하기 구현예에 관한 것이다:

[0345] **구현예 1:**

[0346] 섬유 보강된 조성물 (C)을 포함하는 과립물(granule)로서,

[0347] 상기 과립물은

[0348] i) 프로필렌 중합체 (PP),

[0349] ii) 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),

[0350] iii) 접착 촉진제 (AP), 및

[0351] iv) 단섬유 (SF)

[0352] 를 포함하고,

[0353] 상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (I)을 충족시키고:

[0354]
$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 2.0 \quad (I),$$

[0355] 상기 부등식 (I)에서, w(PP)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 프로필렌 중합체 (PP)의 중량 분율을 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율을 [중량%]인, 과립물.

[0356] **구현예 2:**

[0357] 구현예 1에 있어서, 상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 부등식 (II)를 충족시키고:

[0358]
$$\frac{w(SF)}{w(E)} > 3.3 \quad (II),$$

[0359] 상기 부등식 (II)에서, w(SF)는 폴리프로필렌 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 단섬유 (SF)의 중량 분율을 [중량%]이고, w(E)는 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)의 중량 분율을 [중량%]인, 과립물.

[0360] **구현예 3:**

[0361] 구현예 1 또는 2에 있어서, 상기 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 에틸렌과 C₄-C₁₀ α-올레핀의 공중합체인, 과립물.

[0362] **구현예 4:**

[0363] 구현예 1 내지 3 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0364] 상기 섬유 보강된 조성물 (C)은 ISO 1133에 따라 결정 시 100.0 g/10분 미만의 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.

[0365] **구현예 5:**

[0366] 구현예 1 내지 4 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0367] 섬유 보강된 조성물 (C)은 상기 섬유 보강된 조성물 (C)의 총 중량을 기준으로,

[0368] i) 20.0 내지 70.0 중량%의 프로필렌 중합체 (PP),

[0369] ii) 2.0 내지 12.0 중량%의 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E),

[0370] iii) 0.1 내지 5.0 중량%의 접착 촉진제 (AP), 및

[0371] iv) 10.0 내지 70.0 중량%의 단섬유 (SF)

[0372] 를 포함하는, 과립물.

- [0373] **구현예 6:**
- [0374] 구현예 1 내지 5 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0375] 상기 접착 촉진제 (AP)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 50.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는 말레산 무수물로 그래프팅된 프로필렌 동중중합체 또는 공중중합체인 극성 변형된 폴리프로필렌 (PM-PP)인, 과립물.
- [0376] **구현예 7:**
- [0377] 구현예 1 내지 6 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0378] 상기 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 ISO 1133에 따라 결정 시 적어도 25.0 g/10분의 용융 유속 MFR (190℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.
- [0379] **구현예 8:**
- [0380] 구현예 1 내지 7 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0381] 상기 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는
- [0382] a) 2.0 내지 25.0 몰%의 공단량체 함량, 및/또는
- [0383] b) 0.900 g/cm^3 미만의 밀도
- [0384] 를 갖는, 과립물.
- [0385] **구현예 9:**
- [0386] 구현예 1 내지 8 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0387] 상기 탄성중합체성 에틸렌 공중합체 (E)는 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체인, 과립물.
- [0388] **구현예 10:**
- [0389] 구현예 1 내지 9 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0390] 상기 프로필렌 중합체 (PP)는 프로필렌 동중중합체인, 과립물.
- [0391] **구현예 11:**
- [0392] 구현예 1 내지 10 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0393] 상기 프로필렌 중합체 (PP)는 적어도 쌍봉형(bimodal)인, 과립물.
- [0394] **구현예 12:**
- [0395] 구현예 1 내지 11 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0396] 프로필렌 중합체 (PP)는 상기 프로필렌 중합체 (PP)의 총 중량을 기준으로,
- [0397] i) 10.0 내지 35.0 중량%의 제1 프로필렌 중합체 (PP1),
- [0398] ii) 30.0 내지 70.0 중량%의 제2 프로필렌 중합체 (PP2), 및
- [0399] iii) 10.0 내지 35.0 중량%의 제3 프로필렌 중합체 (PP3)
- [0400] 를 포함하고, 여기서, 상기 제1 프로필렌 중합체 (PP1), 상기 제2 프로필렌 중합체 (PP2) 및 상기 제3 프로필렌 중합체 (PP3)는 ISO 1133에 따라 결정 시 상이한 용융 유속 MFR₂ (230℃, 2.16 kg)을 갖는, 과립물.
- [0401] **구현예 13:**
- [0402] 구현예 1 내지 12 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0403] 상기 단섬유 (SF)는 유리 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 섬유 및 그래파이트 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 상기 단섬유 (SF)는 유리 섬유인, 과립물.
- [0404] **구현예 14:**

- [0405] 구현예 1 내지 13 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0406] 상기 단섬유 (SF), 바람직하게는 짧은 유리 섬유 (SGF)는
- [0407] i) 1.0 내지 10.0 mm의 평균 길이, 및/또는
- [0408] ii) 8 내지 20 μm 의 평균 직경
- [0409] 을 갖는, 과립물.
- [0410] **구현예 15:**
- [0411] 구현예 1 내지 14 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0412] 상기 과립물의 총 중량을 기준으로, 적어도 80.0 중량%의 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는, 과립물.
- [0413] **구현예 16:**
- [0414] 구현예 1 내지 15 중 어느 한 구현예에 따른 섬유 보강된 폴리프로필렌 조성물 (C)을 포함하는 물품, 바람직하게는 성형 물품.
- [0415] 본 발명은 이제, 하기에 제공된 실시예에 의해 더 상세히 기재될 것이다.
- [0416] **실시예**
- [0417] **1. 측정 방법**
- [0418] MFR_2 (230℃)는 ISO 1133 (230℃, 2.16 kg load)에 따라 측정된다.
- [0419] MFR_2 (190℃)는 ISO 1133 (190℃, 2.16 kg load)에 따라 측정된다.
- [0420] 프로필렌 중합체 (PP)의 용융 유속 MFR_2 (230℃)은 방정식 (I)에 따라 계산되며:
- $$\log \text{MFR} (PP) = w(PP1) \cdot \log \text{MFR}(PP1) + w(PP2) \cdot \log \text{MFR}(PP2) + w(PP3) \cdot \log \text{MFR}(PP3) \text{ (I),}$$
- [0421]
- [0422] 상기 방정식 (I)에서,
- [0423] $w(PP1)$ 는 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 중량 분율이며,
- [0424] $w(PP2)$ 는 제2 프로필렌 중합체 (PP2)의 중량 분율이며,
- [0425] $w(PP3)$ 는 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 중량 분율이며,
- [0426] $\text{MFR}(PP1)$ 은 제1 프로필렌 중합체 (PP1)의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg), g/10분이며,
- [0427] $\text{MFR}(PP2)$ 은 제2 프로필렌 중합체 (PP2)의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg), g/10분이며,
- [0428] $\text{MFR}(PP3)$ 은 제3 프로필렌 중합체 (PP3)의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg), g/10분이고,
- [0429] $\text{MFR}(PP)$ 은 프로필렌 중합체 (PP)의 용융 유속 MFR_2 (230℃, 2.16 kg), g/10분이다.
- [0430] **NMR 분광광도법에 의한 미세구조의 정량화**
- [0431] 정량적 핵-자기 공명(NMR) 분광법을 사용하여, 중합체의 공단량체 함량 및 공단량체 시퀀스 분포를 정량화하였다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 ^1H 및 ^{13}C 각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz에서 작동하는 Bruker Advance III 400 NMR 분광계를 사용하여 용액-상태에서 기록하였다. 모든 스펙트럼을 모든 기학(pneumatics)에 대해 질소 기체를 사용하여 125℃에서 ^{13}C 최적화된 10 mm 익스텐디드(extended) 온도 프로브헤드를 사용하여 기록하였다. 대략 200 mg의 물질을 크롬-(III)-아세틸아세토네이트($\text{Cr}(\text{acac})_3$)와 함께 3 ml의 1,2-테트라클로로에탄- d_2 (TCE- d_2)에 용해시켜, 용매 중 65 mM 이완제(relaxation agent) 용액을 초래하였다(Singh, G., Kothari, A.,

Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). 균질한 용액을 보장하기 위해, 히트 블록(heat block)에서의 초기 시료 제조 후, NMR 튜브를 로터리 오븐(rotatory oven)에서 적어도 1시간 동안 추가로 가열하였다. 마그넷(magnet) 내에 삽입 시, 튜브를 10 Hz에서 회전시켰다. 이러한 셋업(setup)은 주로 고 해상(high resolution)을 위해 선택되었고, 정확한 에틸렌 함량 정량화에 정량적으로 필요하였다. 표준 단일-펄스여기를, 최적화된 선단각(tip angle), 1 s 리사이클 지연 및 2-레벨(bi-level) WALTZ16 디커플링 도식을 사용하여, NOE 없이 이용하였다(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). 1개 스펙트럼 당 총 6144 (6k) 트랜지언트(transient)를 획득하였다.

- [0432] 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼은, 소유권 컴퓨터 프로그램(proprietary computer programs)을 사용하여 인테그럴(integral)로부터 결정된, 가공되고, 통합된, 적절한 정량적 특성이었다. 모든 화학적 시프트(shift)는 간접적으로, 용매의 화학적 시프트를 사용하여 30.00 ppm에서 에틸렌 블록(EEE)의 중심(central) 메틸렌기를 참조하였다. 이러한 접근법은, 심지어 이러한 구조 단위가 존재하지 않을 때에도 비슷한 참조를 허용하였다. 에틸렌의 혼입에 상응하는 특징적인 신호는 Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950에서 관찰되었다.
- [0433] 폴리프로필렌 동중합체의 경우, 모든 화학적 시프트는 내부적으로, 21.85 ppm에서 메틸 이소택틱(isotactic) 펜타드(mmmm)를 참조로 한다.
- [0434] 레지오 결함(regio defect)에 상응하는 특징적인 신호(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) 또는 공단량체가 관찰되었다.
- [0435] 택티시티(tacticity) 분포를, 관심 스테레오 시퀀스와 관련이 없는 임의의 부위에 대해 교정하는(correcting) 23.6 내지 19.7 ppm의 메틸 영역의 통합을 통해 정량화하였다(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).
- [0436] 구체적으로, 택티시티 분포의 정량화에 대한 레지오 결함 및 공단량체의 영향은, 스테레오 시퀀스의 특정한 필수적인(integral) 영역으로부터 대표적인 레지오 결함 및 공단량체 인테그럴(integral)의 삭감(subtraction)에 대해 교정되었다.
- [0437] 이소택티시티(isotacticity)는 펜타드 수준에서 결정되었고, 모든 펜타드 시퀀스를 참조로 하여 이소택틱 펜타드(mmmm) 시퀀스의 퍼센트로서 기록되었다:
- [0438]
$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{모든 펜타드의 합계})$$
- [0439] 2,1 에리트로 레지오 결함(erythro regio defect)의 존재는 17.7 및 17.2 ppm에서 2개의 메틸 부위의 존재에 의해 제시되었고, 다른 특징적인 부위에 의해 확인되었다.
- [0440] 다른 유형의 레지오 결함에 상응하는 특징적인 신호는 관찰되지 않았다(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).
- [0441] 2,1 에리트로 레지오 결함의 양은 17.7 및 17.2 ppm에서 2개의 특징적인 메틸 부위의 평균 인테그럴을 사용하여 정량화되었다:
- [0442]
$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$
- [0443] 1,2 일차(primary) 삽입된 프로펜의 양은 메틸 영역을 기초로 정량화되었으며, 이때, 교정은 일차 삽입과 관련이 없는 이러한 영역에 포함된 부위, 및 이러한 영역으로부터 배제된 일차 삽입 부위에 대해 수행되었다:
- [0444]
$$P_{12} = I_{\text{CH3}} + P_{12e}$$
- [0445] 프로펜의 총 양은 일차 삽입된 프로펜 및 모든 다른 존재하는 레지오 결함의 합계로서 정량화되었다:
- [0446]
$$P_{\text{전체}} = P_{12} + P_{21e}$$
- [0447] 2,1 에리트로 레지오 결함의 몰 퍼센트는 모든 프로펜에 관하여 정량화되었다:

- [0448] [21e] 몰% = $100 * (P_{21e} / P_{\text{전체}})$
- [0449] 공중합체에 대해, 에틸렌의 혼입에 상응하는 공중합체 특징적인 신호가 관찰되었다(Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).
- [0450] 관찰된 레지오 결합에 대해서도(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950), 공단량체 함량에 대한 이러한 결합의 영향에 대한 교정이 필요하였다.
- [0451] 공단량체 분획은 Wang 등(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157)의 방법을 사용하여 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 스펙트럼에서 전체 스펙트럼 영역에 걸쳐 다수의 신호의 통합을 통해 정량화되었다. 이러한 방법은 필요한 경우, 레지오 결합의 존재를 설명하는 이의 강력한 성질 및 능력에 대해 선택되었다. 인테그럴 영역은, 접해진(encountered) 공단량체 함량의 전체 범위에 걸쳐 적용성을 증가시키기 위해 약간 조정되었다.
- [0452] PPEPP 시퀀스에서 단리된 에틸렌만 관찰되는 시스템에 대해, Wang 등의 방법은 존재하지 않는 것으로 공지된 부위의 비-제로(non-zero) 인테그럴의 영향을 감소시키기 위해 변형되었다. 이러한 접근법은 이러한 시스템에 대한 에틸렌 함량의 과대평가(overestimation)를 감소시켰고, 절대 에틸렌 함량을 결정하는 데 사용된 부위의 수의 감소에 의해 달성되었다:
- [0453] $E = 0.5(S\beta_{\beta} + S\beta_{\gamma} + S\beta_{\delta} + 0.5(S\beta_{\alpha} + S\alpha_{\gamma}))$
- [0454] 이러한 세트의 부위의 사용을 통해, 상응하는 인테그럴 방정식은 Wang 등의 논문에서 사용된 것과 동일한 표기법을 사용하여:
- [0455] $E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$
- [0456] 로 된다(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). 절대 프로필렌 함량에 사용되는 방정식은 변형되지 않았다.
- [0457] 공단량체 혼입 몰 퍼센트는 몰 분획으로부터 계산되었다:
- [0458] $E [\text{몰}\%] = 100 * fE$
- [0459] 공단량체 혼입 중량 퍼센트는 몰 분획으로부터 계산되었다:
- [0460] $E [\text{중량}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$
- [0461] 트리아드(triad) 수준에서 공단량체 시퀀스 분포는 Kakugo 등의 분석 방법을 사용하여 결정되었다(Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150). 이러한 방법은 보다 광범위한 공단량체 함량에 대한 적용성을 증가시키기 위해 약간 조정된 이의 강력한 성질 및 통합 영역에 대해 선택되었다.
- [0462] **수 평균 분자량 (M_n), 중량 평균 분자량 (M_w) 및 분자량 분포 (MWD)**
- [0463] 분자량 평균(M_w , M_n), 및 분자량 분포(MWD), 즉, M_w/M_n (여기서, M_n 은 수 평균 분자량이고, M_w 는 중량 평균 분자량임)은 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정되었다. Polymer Laboratories의 3 x Olexis 및 1x Olexis Guard 컬럼 및 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, 250 mg/L 2,6-디 tert 부틸-4-메틸-페놀을 이용하여 안정화됨)과 함께 적외선(IR) 검출기가 장착된 PolymerChar GPC 장비를 160°C에서 1 mL/분의 일정한 유속에서 사용하였다. 1개 분석 당 200 μL 의 시료 용액을 주입하였다. 0.5 kg/mol 내지 11 500 kg/mol 범위에서 적어도 15 협소 MWD 폴리스티렌(PS) 표준과 함께 유니버설 보정(ISO 16014-2:2003에 따름)을 사용하여 컬럼 세트를 보정하였다. 사용된 PS, PE 및 PP에 대한 마크 휴윅 상수(Mark Houwink constant)는 ASTM D 6474-99에 따라 기재된 바와 같다. 5.0 내지 9.0 mg의 중합체를 8 mL(160°C)의 안정화된 TCB(이동상과 동일함)에, GPC 장비의 오토샘플러에서 연속적으로 부드럽게 흔들면서 최대 160°C에서 PP에 대해서는 2.5시간 동안 또는 PE에 대해서는 3시간 동안 용해시킴으로써 모든 시료를 제조하였다.
- [0464] **DSC 분석, 용융 온도(T_m) 및 융합열(H_f), 결정화 온도(T_c) 및 용융 엔탈피(H_m):** 5 내지 7 mg 시료 상에서 TA Instrument Q2000 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 측정된다. DSC는, -30°C 내지 +225°C의 온도 범위에서 10°C/분의 스캔 속도로 가열 / 냉각 / 가열 사이클에서 ISO 11357 / 파트 3 / 방법 C2에 따라 진행된다. 결정

화 온도(T_c)는 냉각 단계로부터 결정된 한편, 용융 온도(T_m) 및 용융 엔탈피(H_m)는 제2 가열 단계로부터 결정된다. 완전히 결정질인 폴리프로필렌에 대해 209 J/g의 H_m -값을 가정함으로써 결정도를 용융 엔탈피로부터 계산한다(Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds. Polymer Handbook, 3rd ed. Wiley, New York, 1989; Chapter 3 참조).

[0465] 유리 전이 온도 T_g 를 ISO 6721-7에 따라 동적 기계적 분석에 의해 결정한다. 2°C/분의 가열 속도 및 1 Hz의 주파수로 -100°C 내지 +150°C에서 압축 성형 시료(40x10x1 mm³) 상에서 토션 모드(torsion mode)에서 측정을 수행하였다.

[0466] 탄성중합체 (E) 내 공단량체 함량을, Nicolet Omnic FTIR 소프트웨어와 함께 Nicolet Magna 550 IR 분광계를 사용하여 ¹³C-NMR로 보정된 푸리에 변환 적외선 분광광도법 (FTIR)을 기반으로 기지의 방식으로 측정하였다. 약 250 μm 두께를 갖는 필름을 시료로부터 압축 성형하였다. 유사한 필름을 기지의 함량의 공단량체를 갖는 보정 시료로부터 제조하였다. 공단량체 함량을 1430 내지 1100 cm⁻¹의 파수 범위로부터 스펙트럼으로부터 결정하였다. 소위 짧은 기준선 또는 긴 기준선 또는 둘 모두를 선택함으로써 흡광도를 피크의 높이로서 측정한다. 짧은 기준선은 최소 포인트를 통해 약 1410 - 1320 cm⁻¹에서 도시되고, 긴 기준선은 약 1410 내지 1220 cm⁻¹에서 도시된다. 보정은 각각의 기준선 유형에 대해 구체적으로 수행되어야 한다. 또한, 미지의 시료의 공단량체 함량은 보정 시료의 공단량체 함량의 범위 내에 있어야 한다.

[0467] 애쉬(ash) 함량을 ISO 3451-1 (1997) 표준에 따라 측정한다.

[0468] 밀도를 ISO 1183-187에 따라 측정한다. ISO 1872-2:2007에 따라 압축 성형함으로써 시료 제조를 수행한다.

[0469] 샤르피 노치드 및 언노치드 충격 강도를 23°C에서 ISO 19069-2에 기재된 바와 같은 사출 성형 시험 표본 (80 x 10 x 4 mm)을 ISO 179-1 / 1eA 및 ISO 179-1 / 1eU에 따라 사용하여 결정한다.

[0470] 인장 특성을 ISO 19069-2에 따라 제조된 사출 성형된 도그본(dogbone) 표본 상에서 결정하였다. 인장 계수를 1 mm/분 및 23°C에서 ISO 527-1A에 따라 결정하였다. 항복 응력 및 항복 변형률을 결정하기 위해, 50 mm/분의 속도를 사용하였다.

[0471] 인스트루멘티드 낙하 중량 시험: ISO 19069-2에 따라 4.4 m/s의 시험 속도 및 60x60x3 mm의 사출-성형된 플라크를 사용하여 ISO 6603-2에 따라 인스트루멘티드 낙하 중량 시험에서 관통 에너지, 최대 힘 및 관통 편향(deflection)을 결정하였다. 기록된 관통 에너지는 +23°C 및 -30°C에서 측정된 낙하 에너지 곡선의 인테그럴로부터의 결과이다.

[0472] 평균 섬유 직경은 ISO 1888:2006(E), 방법 B에 따라, 1000의 현미경 배율에서 결정된다.

[0473] 2.실시에

[0474] 43의 L/D 비를 갖는 공회전 트윈 스크류 압출기(Coperion로부터의 ZSK 40) 상에서 화합함으로써 하기 본 발명의 실시예 IE1 내지 IE5 및 비교예 CE1 및 CE2를 제조하였다. 하기 공정 매개변수를 사용하였다:

[0475] - 100 kg/h의 처리량(throughput)

[0476] - 100 - 150 rpm의 스크류 속도

[0477] - 공급 구역으로부터 증가하고 다이(die) 플레이트 쪽으로 다시 저하하는 220 - 250°C의 배럴 온도

[0478] - 4 mm 직경 정공(hole) 및 3개의 스트랜드를 갖는 다이 플레이트.

[0479] 중합체, 및 단섬유와 상이한 첨가제를 압출기에 공급하고, 제2 배럴에서 용융-니딩하였다. 중합체와 첨가제를 혼합하기 위한 제1 니딩 구역은 제3 배럴과 제5 배럴 사이에 위치한다. 단섬유를 사이드 피더를 사용하여 제6 배럴에 첨가하였다. 유리 섬유 분산을 위한 제2 니딩 구역은 제7 배럴과 제12 배럴 사이에 위치한다.

[0480] 조성물 및 특성은 표 1에 요약되어 있다.

[0481] 표 1: 본 발명의 실시예 및 비교예의 조성물 및 특성

표 1

[0482]

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
PP1	[중량%]	10.0	6.7	8.9	9.4	8.9	8.3	7.8
PP2	[중량%]	25.0	16.6	22.2	23.7	22.2	20.9	19.4
PP3	[중량%]	10.0	6.7	8.9	9.4	8.9	8.3	7.8
E	[중량%]	-	15.0	5.0	2.5	5.0	7.5	10.0
SF	[중량%]	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
AP	[중량%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
안료	[중량%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
AD	[중량%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
애쉬 함량	[중량%]	49.9	50.9	49.1	49.4	49.8	49.6	49.8
MFR	[g/10min]	2.81	4.04	3.04	2.14	2.45	2.33	2.29
인장 계수	[MPa]	13016	10097	12275	12608	12210	11820	11350
인장 강도	[MPa]	147.27	97.84	141.60	154.94	145.19	137.17	127.06
인장 강도에서의 인장 변형률	[%]	2.16	2.41	2.32	2.29	2.46	2.62	2.70
파단 인장 응력	[MPa]	147.27	97.70	141.38	154.94	145.14	136.92	126.77
파단 인장 변형률	[%]	2.16	2.44	2.33	2.29	2.45	2.57	2.60
샤르피 노치드 충격 강도 (23℃)	[kJ/m ²]	12.72	16.81	16.86	12.59	14.10	13.56	14.37
샤르피 언노치드 충격 강도 (23℃)	[kJ/m ²]	62.58	55.41	63.16	60.37	63.38	61.55	60.01
최대 힘	[N]	1789	1681	1955	2102	2072	2186	2039
최대 힘에서의 편향	[mm]	4.91	5.71	6.17	4.79	4.73	5.42	5.04
최대 힘까지의 에너지	[J]	5.58	6.39	8.02	6.23	6.15	7.57	6.43
관통 편향	[mm]	5.76	7.70	7.35	5.62	6.02	6.49	6.53
관통 에너지	[J]	6.78	9.10	9.91	7.67	8.40	9.60	8.91

[0483]

PP1은 450 g/10분의 용융 유속 MFR₂ (230℃) 및 +0℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는, Borealis AG의 상업적인 고 유동(high flow) 프로필렌 동중중합체 HL504FB이다.

[0484]

PP2는 75 g/10분의 용융 유속 MFR₂ (230℃), 905 kg/m³의 밀도 및 +2℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는, Borealis AG의 상업적인 프로필렌 동중중합체 HJ120UB이다.

[0485]

PP3은 20 g/10분의 용융 유속 MFR₂ (230℃), 908 kg/m³의 밀도 및 +4℃의 유리 전이 온도 Tg를 갖는, Borealis AG의 상업적인 프로필렌 동중중합체 HF955MO이다. 프로필렌 동중중합체 HF955MO는 폴리비닐 사이클로헥산 (polyVCH)으로 α-핵형성된다.

[0486]

E는 0.882 g/cm³의 밀도, 30.0 g/10분의 용융 유속 MFR₂ (190℃) 및 7.5 몰%의 1-옥텐 함량을 갖는, Borealis AG의 상업적인 에틸렌-옥텐 공중합체 Queo8230B이다.

[0487]

SF는 10.5 μm의 필라멘트 직경 및 3 mm의 스트랜드 길이를 갖는 Nippon Electric Glass Co., Ltd의 상업적인 제품 ECS 03 T-480H이다.

[0488]

AP는 약 50 g/10분의 MFR (190℃)을 갖고 1.4 중량%의 말레산 무수물 함량을 갖는 말레산 무수물로 작용화된 폴리프로필렌인 Scona에 의한 접착 촉진제 SCONA TPPP 9012 GA이다.

[0489]

안료는 Clariant에 의한 1 중량% Remafin Schwarz P-AP (MP 99-BLACK 7-PP-30)를 포함하는 마스터배치이다.

[0490]

AD는 1 중량부의 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐) 포스파이트 (HPL 첨가제에 의한 Kinnox-68-G) 및 2 중량부의 펜타에 리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-디-*tert*-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트 (BASF에 의한 Irganox

1010FF)를 포함하는 조성물이다.

[0491]

표 1에서 종합할 수 있듯이, 15.0 중량%의 탄성중합체성 화합물을 함유하는 비교예 CE2에 따른 조성물은 높은 관통 에너지, 따라서, 우수한 충격 특성을 특징으로 하지만, 인장 계수는 동일한 양의 섬유를 함유하지만 탄성중합체성 화합물이 없는 CE1과 비교하여 유의하게 저하된다. 2.5 내지 10.0 중량%의 탄성중합체성 화합물을 함유하는 본 발명의 실시예 IE1 내지 IE5에 따른 조성물 또한, 높은 관통 에너지를 나타내지만, 인장 계수는 높은 수준에 머물러 있다. 따라서, 강성과 충격 거동 사이에서 양호한 균형이 달성된다.