



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월10일
 (11) 등록번호 10-0845583
 (24) 등록일자 2008년07월04일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7016934
 (22) 출원일자 2003년12월26일
 심사청구일자 2006년07월24일
 번역문제출일자 2003년12월26일
 (65) 공개번호 10-2004-0028794
 (43) 공개일자 2004년04월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2002/007085
 국제출원일자 2002년06월26일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/002639
 국제공개일자 2003년01월09일

(30) 우선권주장
 01115469.7 2001년06월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US 05358792 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박노준

(54) 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름

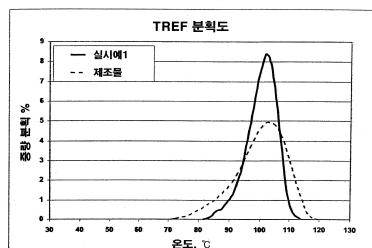
(57) 요 약

본 발명은 제1 실시예로 필름의 밀봉 초기 온도 SIT(sealing initiation temperature)가 $T_m - 30^\circ\text{C}$ 또는 그 이하, 바람직하게는 $T_m - 33^\circ\text{C}$ 또는 그 이하이고, 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이고, 제2 실시예로 필름의 정지마찰값(내부-내부)이 1일에서 4일까지 35 % 또는 그 이상, 바람직하게는 40% 또는 그 이상 상대적으로 감소하고, 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이며, 제3 실시예로 TREF 방법에 따라 결정되는 랜덤 공중합체내 공단량체의 분포는 다중모드(multimodal), 바람직하게는 이중모드(bimodal)이고, 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이고, 제4 실시예로 공중합체의 용출 간격이 50°C 또는 그 이상이고, 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이며, 및 제5 실시예로 랜덤 공중합체가 단일모드(unimodal) 중합체이고, 용출 간격이 다음의 식에 의하여 결정되며, 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이다.

$$Y \leq 4.5 \cdot m + 16$$

상기 식에서, Y는 °C의 용출 간격이고, m은 중량%의 공중합체내 에틸렌의 백분율을 의미한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

키르치버거앤프레드

메이링21,A-4731프람바흐키르헨오스트리아

파이비피트카아넨

린넨헤르네15, 펀-07190 할키아핀 랜드

(56) 선 행 기술 조사 문헌

EP 0538749 A1

US 4822840 A

WO 9858971 A1

US 6221984 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

기상 반응기의 온도가 슬러리 반응기의 온도보다 높고, 적어도 하나의 슬러리 반응기를 포함하는 제1 반응 존에서 공단량체와 프로필렌을 중합화하여 제1 중합 생성물을 만드는 단계, 상기 제1 생성물을 적어도 하나의 기상 반응기를 포함하는 제2 반응기 존에 이전하는 단계 및 상기 제1 중합 생성물의 존재하에 상기 기상 반응기내 공단량체와 프로필렌을 중합시키는 단계를 포함하는 다단계 공정으로, 촉매의 존재하에, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α -올레핀인 공단량체와 프로필렌을 중합시키는 단계를 포함하는 방법에 따라 제조되고, 가용성 크실렌의 함량이 4 내지 15 중량%인, 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 필름의 밀봉 초기 온도 SIT는 $T_m - 30^\circ\text{C}$ 또는 그 이하인 중합체 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 필름은 1일에서 4일까지 정지 마찰값(내부-내부)이 35 % 또는 그 이상 상대적으로 감소하는 중합체 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 용출액으로 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용하는 TREF 방법에 따라 결정된 랜덤 공중합체내 공단량체의 분포가 다중모드(multimodal)인 중합체 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 용출액으로 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용하는 TREF 방법에 따라 결정된 용출간격이 50°C 또는 그 이상인 중합체 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 랜덤 공중합체내 공단량체가 에틸렌인 중합체 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 인장 모듈 MD가 400 MPa인 중합체 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 두께가 10 내지 500 μm 인 중합체 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 랜덤 공중합체는 MFR_2 이 1 내지 20 g/10min인 중합체 필름.

청구항 10

제1항에 있어서, 추가적으로 핵화제(nucleating agent)를 포함하는 중합체 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 필름은 캐스트 공정에 의하여 제조된 중합체 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 프로필렌 랜덤 공중합체의 비스브레이킹(visbreaking) 후에 제조된 중합체 필름.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 공중합체는 쉬어 티닝 인덱스(shear thinning index) SHI_(0/50)가 3 내지 5인 중합체 필름.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 프로필렌 랜덤 공중합체는 MFR₂ 가 6.0 g/10min 내지 12.0 g/10min 인 중합체 필름.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 중량 %이고, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀, 특히 에틸렌을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름에 관한 것이다.

배경기술

<2> 필름의 제조는 프로필렌 랜덤 공중합체의 주요 응용 중의 하나이다. 이러한 필름은 식품 포장과 같은 포장 목적을 위하여 주로 응용된다.

<3> 이러한 응용을 위하여, 필름의 성질 및, 이것의 생산에 사용되는 중합체의 성질이 중요하다. 따라서, 필름에 사용되는 수개의 변형된 프로필렌 랜덤 공중합체의 용도뿐만 아니라 프로필렌 랜덤 공중합체의 생산에 있어서 수

개의 변형이 알려져 있다.

<4> 예를 들면, EP 0 761 700에서는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체의 제조 및 이것의 필름의 제조를 위한 기상 프로세스가 개시되어 있다. US 5,984,839에서는 필름에 사용되는 프로필렌 공중합체 조성물 및 이것의 제조 방법이 개시되어 있다. 공중합체 조성물은 프로필렌 단일중합체 상 및 프로필렌/에틸렌 공중합체 상을 포함한다.

US 5,358,792에서 공단량체가 프로필렌 이외의 알파-올레핀이고, 공단량체 총함량이 1 내지 12%인 프로필렌 랜덤 공중합체 중합체 필름을 개시되었다. EP 0 538 749는 공단량체가 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 알파-올레핀이고, 각 중합체의 공단량체의 총함량이 10% 이하인, 랜덤 프로필렌 공단량체의 혼합물을 포함하는 폴리프로필렌 조성물을 개시하였다. US 4,822,840은 공단량체가 에틸렌(0.5 내지 6%) 및 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 알파-올레핀(2 내지 13%)인 랜덤 프로필렌 공중합체를 포함하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다.

<5> 바람직한 필름 성질에는 높은 투명도, 낮은 탁도 및 높은 광택, 우수한 봉열성(heat sealing property) 및 우수한 기계적 성질과 같은 우수한 광학적 성질을 의미한다.

<6> 또한, 공지의 프로필렌 랜덤 공중합체로부터 제조된 중합체 필름은 이러한 성질에 있어서, 특히 상술한 성질의 전부 또는 일부에 대하여 만족스런 수치의 조합으로 개량될 수 있다.

<7> 따라서, 본 발명의 목적은 높은 투명도, 낮은 탁도 및 높은 광택과 같은 우수한 광학적 성질을 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 봉열성, 높은 유연성 및 우수한 미끄럼 성질을 갖는 필름을 제공하는 것이다. 나아가, 본 발명의 목적은 무 또는 저 분괴압연(blooming) 성향 및 저도의 가용성 크실렌을 갖는 필름을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

<8> 본 발명의 제1 구체예는 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%이고, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공한다. 여기서, 필름의 밀봉 초기 온도 SIT(sealing initiation temperature)가 T_m -30°C 또는 그 이하, 바람직하게는 T_m -33°C 또는 그 이하이다.

<9> 이 구체예의 중합체 필름은 용점 T_m 에 비하여 SIT가 낮기 때문에 우수한 밀봉 성질을 나타낸다.

<10> 본 발명의 제2 구체예는 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%이고, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공한다. 여기서, 필름은 1에서 4일동안 35 % 이상, 바람직하게는 40% 이상 정지 마찰값(내부-내부)이 상대적으로 감소한다.

<11> 상기 구체예의 중합체 필름은 정지 마찰값의 감소를 증진시킴으로써 이것의 제조후 단기간내에 추가적 가공을 가능하게 하므로, 우수한 가공 성질을 나타낸다.

<12> 본 발명의 제3 구체예는 공단량체 총함량이 4.5 내지 12 몰%이고, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 함유하는 α-올레핀을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공한다. 여기서, TREF 방법에 따라 결정되는 랜덤 공중합체에서 공단량체의 분포는 다중모드(multimodal), 바람직하게는 이중모드(bimodal)이다.

<13> TREF (온도 상승 용출 분획법; temperature rising elution fractionation)은 폴리올레핀의 용해도 차이에 따라 폴리올레핀을 분획하는 통상적인 방법이다. TREF 분획도가 중합체내 이소택티시티(isotacticity)의 분포를 정성적으로 반영하는 것임을 폴리프로필렌에 대하여 알려졌다. 이소택틱 체인(isotactic chain)의 평균 길이는 용출 온도의 상승에 따라 거의 선형으로 증가한다(P.Ville et al., Polymer 42 (2001) 1953-1967). 또한, 이 결과는 TREF가 폴리프로필렌을 텍티시티(tacticity)에 따라 엄격하게 분획하는 것이 아니라 체인내 가장 길게 결정화될 수 있는 서열에 따라 분획하는 것임을 보여준다. 따라서, 폴리프로필렌 중합체 체인의 용해도는 입체배치결함(stereical defect)의 분포 및 집중도에 의해서만 영향을 받는다.

<14> 본 발명에 따르면, 하기의 방법은 프로필렌 공중합체내에 고른 공단량체 분포를 제공한다. 공단량체는 입체배치 결함에 따라 움직이기 때문에, 이소택틱 프로필렌 단량체의 연결을 방해한다. 공단량체의 분포에 의하여 및 입체배치결함의 고른 분포를 얻게 된다. 즉, 이러한 방식에 의하여 입체배치결함의 분포를 원하는 식으로 재단할 수 있다. 나아가, 폴리프로필렌 중합체의 이소택틱 분포를 재단할 수 있다.

- <15> 따라서, 공단량체 분포를 결정하고, 이에 따라 실시예 부분에서 구체적으로 설명되는 TREF 방식에 의한 모드를 결정할 수 있다.
- <16> 용어 "공중합체의 공단량체 분포의 모드"는 TREF 분획도에서 커브의 형성을 의미한다. 즉, 중합체 중량 분획을 이것의 용액 온도의 함수에 따라 나타내는 그래프의 외관을 의미한다.
- <17> 만일 중합체가 다단계 방법, 즉 각 반응기내 다른 에틸렌 함량을 사용하여 하기에 제시된 방식에 따라 제조된다면, 다른 반응기내에서 제조된 상이한 중합체 분획은 상당히 서로 다른 이들 자신의 공단량체 분포를 각각 나타낼 것이다. 생성된 최종 중합체의 TREF 커브는 다른 중합체 분획의 TREF 커브의 위에 포개지는 것으로 나타났다.
- <18> 따라서, 이 커브는 예를 들면 2개 또는 그 이상의 선명한 최대치들, 또는 최대치 및 하나 또는 그 이상의 쇼울더를 나타내며, 각 분획에 대한 커브에 비하여 적어도 현저하게 확장될 것이다. TREF 커브는 이러한 모양을 갖고 있기 때문에 당업자가 확장된 커브가 2 또는 그 이상의 다른 TREF 커브의 포개짐으로부터 유래하는 것으로서, 다중 모드의 에틸렌 분포를 나타내는 것임을 명백히 알 수 있다.
- <19> 이처럼 TREF 커브를 보여주는 중합체는 "다중모드의 공단량체 분포"를 갖는 것으로 명시된다.
- <20> 따라서, "이중모드 공단량체 분포"는 최종 중합체의 TREF 커브가 상이한 에틸렌 분포를 갖는 2개의 중량체 분획으로부터 유래한다는 것을 의미한다. 이 TREF 커브는 예를 들면 2개의 상이한 최대치들, 최대치 및 쇼울더를 나타내며, 또는 선명하게 확대된다. 이러한 모양은 당업자에게 이 커브가 2개의 상이한 TREF 커브의 겹침으로부터 기원함이 명백하다.
- <21> 바람직하게는, 다중모드의 공중합체는 50°C 또는 그 이상의 용출 간격을 갖는 것이다.
- <22> 용출 간격은 TREF 커브로부터 측정되는 중합체 용출의 온도 범위, 즉, 온도 범위 $T_{end}-T_{start}$ 를 명시한다. 여기서, T_{end} 는 마지막 중합체 분획이 용출되는 온도를 의미한다. 즉, 이 온도에서 중합체는 컬럼으로부터 완전히 용출된다. T_{start} 는 중합체가 용출을 시작하는 온도를 의미한다. 즉, 중합체의 제1 분획이 용출되는 것을 의미한다(용출되는 중량 분획 > 0).
- <23> 더욱 바람직하게는, 공중량체는 135°C 이상의 용점 T_m 을 갖는다.
- <24> 더욱 바람직하게는, 공중량체는 에틸렌 함량이 5 중량% 이하를 갖는다.
- <25> 본 발명의 제4 구체예에는 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공하는 것이다. 여기서, 공중합체의 용출 간격이 50°C 이상이다.
- <26> 바람직하게는, 상기 구체예의 공중합체는 용점 T_m 이 135 °C 이상인 것이다.
- <27> 더욱 바람직하게는, 상기 구체예의 공중합체는 에틸렌 함량이 5중량% 이하인 것이다.
- <28> 상기 구체예에서 공중합체는, 아래에 설명된 바와 같이 슬러리 반응기 및 기상 반응기에서 생성물의 에틸렌 함량이 다른 다단계 공정 및 이 공정의 모든 바람직한 구체예에 따라 제조되는 것이 바람직하다.
- <29> 본 발명의 제5 구체예에는 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α-올레핀을 공단량체로 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 중합체 필름을 제공하는 것이다. 여기서, 랜덤 공중합체가 단일모드의 중합체이고, 용출 간격이 다음의 식에 의하여 결정된다.
- <30>
$$Y \leq 4.5 \cdot m + 16$$
- <31> 여기서, Y는 °C의 용출간격이고, m은 중량%의 공중합체내 에틸렌의 백분율이다.
- <32> 상술한 단일모드의 중합체는 하기와 같은 슬러리 반응기 및 기상 반응기에서의 생성물의 에틸렌 함량이 동일한 다단계 공정에 의하여 생성되는 것이 바람직하다.
- <33> 상술한 임의의 제2 내지 제5의 구체예에 따른 중합체 필름은 밀봉 초기 온도 SIT가 $T_m - 30^\circ\text{C}$ 또는 그 이하, 바람직하게는 $T_m - 33^\circ\text{C}$ 또는 그 이하인 것이 바람직하다.
- <34> 또한, 상술한 임의의 제1, 제3, 제4, 또는 제5의 구체예에 따른 중합체 필름은 1에서 4일동안 정지 마찰값(내

부-내부)이 35 % 또는 그 이상, 바람직하게는 40% 또는 그 이상 상대적으로 감소하는 것이 바람직하다.

<35> 상술한 임의의 제1 및 제2 구체예에 따른 중합체 필름은 TREF 방법에 따라 결정된 랜덤 공중합체내 공단량체의 분포가 다중모드, 바람직하게는 이중모드인 프로필렌 랜덤 공중합체를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

<36> 상술한 임의의 제1 및 제2 구체예에 따른 중합체 필름은 공중합체가 용출 간격이 50°C 또는 그 이상인 프로필렌 랜덤을 포함하는 것이 바람직하다.

<37> 상술한 임의의 제1 및 제2 구체예에 따른 중합체 필름은 랜덤 공중합체가 단일 모드의 중합체인 것이 바람직하다.

<38> 삭제

<39> 삭제

<40> 다음에서, 본 발명의 중합체 필름의 상술한 제1 내지 제5의 모든 구체예에 대한 바람직한 구체예가 설명된다.

<41> 특히 바람직하게는, 본 발명의 필름의 제조에 사용되는 프로필렌 랜덤 공중합체에서 공단량체는 에틸렌이다.

<42> 또한, 공중합체의 에틸렌 총함량은 3 중량% 또는 그 이상이 바람직하고, 5 중량% 이상이 더욱 바람직하다.

<43> 또한, 공중합체의 에틸렌 총함량은 9 중량% 또는 그 이상이 바람직하고, 8 중량% 이하가 더욱 바람직하다.

<44> 다양한 응용으로, 필름의 인장 모듈이 낮아서 "부드러운" 필름을 얻을 수 있다. 따라서 본 발명의 중합체 필름은 400 MPa 또는 그 이하, 바람직하게는 350 MPa 또는 그 이하의 기계방향(MD)으로 인장강도를 갖는 것이 바람직하다.

<45> 본 발명에 따른 중합체 필름은 두께가 10 내지 500 μm , 더욱 바람직하게는 20 내지 200 μm 이다.

<46> 바람직하게는, 본 발명의 필름의 생산에 사용되는 프로필렌 랜덤 공중합체는 MFR₂ 가 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12이다.

<47> 나아가, 본 발명의 중합체 필름의 가용성 크실렌의 함량이 4 내지 15 중량%가 바람직하고, 6 내지 10 중량%가 더욱 바람직하다.

<48> 본 발명의 중량체 필름의 추가적 구체예로서, 필름은 핵화제(nucleating agent)를 추가로 포함한다. 이러한 핵화제는 예를 들면 소디움 벤조에이트 (CAS 532-32-1); 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴)-소르비톨(CAS 13581-56-2, Millad 3988)이다. 핵화제의 용도는 중합체 필름의 결정화 속도를 증가시키는 것이다. 이들은 필름의 광학 성질의 향상 및/또는 필름의 노후 성질의 향상을 위해 더 두꺼운 필름의 제조를 위하여 주로 사용된다.

<49> 본 발명의 중합체 필름은 당업자에게 공지된 임의의 필름 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다. 특히, 상기 필름은 캐스트 공정, 2축 배향된 폴리프로필렌(BOPP) 필름으로 이어지는 필름의 후속 배향을 갖는 캐스트 공정, 롤스탁 공정 또는 블로운 필름 공정에 의하여 제조될 수 있다.

<50> 바람직하게는, 본 발명의 중합체 필름은 캐스트 공정 또는 BOPP 유도 공정 또는 블로운 필름 공정으로 제조된다.

<51> 캐스트 공정에 의하여 제조되는 필름의 경우에, 필름 형성전에 중합체는 "제어되는 유동학"(비스브레이킹, visbreaking) 공정을 거친다. 이것은 중합체의 MFR₂, 복합분산도(polydispersity) 인덱스 PI 및 M_w/M_n에 대한 필요한 값을 얻기 위하여 수행된다.

<52> 공중합체의 비스브레이킹은 과산화물과 같은 프리 라디칼 개시제의 존재에서, 바람직하게는 불활성 대기에서 단일- 또는 트윈-스크류 압출기에서 중합체의 용융 단계에서 통상적으로 수행된다. 비스브레이킹 공정은 당업자에게 알려져 있다. 통상, 비스브레이킹은 MFR₂ 값에서 상당한 증가를 일으킨다.

<53> 비스브레이킹 후 프로필렌 랜덤 공중합체는 MFR₂ 값이 6.0 내지 12.0g/10min을 갖는 것이 바람직하다.

<54> 필름은 블로운 필름 공정에서 제조된 경우, 통상 중합체가 필름 제조전 비스브레이킹 공정을 거치지 않는다. 따

라서, 프로필렌 랜덤 공중합체의 MFR₂는 1.5 내지 3.0g/10min이 바람직하다.

- <55> 본 발명의 중합체 필름의 제조에 필요한 프로필렌 랜덤 공중합체는 복합분산도 M_w/M_n 이 2 내지 7, 바람직하게는 4 내지 6인 문자량 분포를 갖는 것이 바람직하다.
- <56> 비스브레이킹 후 본 발명의 캐스트 필름의 제조에 사용되는 중합체는 쉬어 터닝 인덱스(shear thinning index) SHI가 3 내지 5인 것이 바람직하고, 특히 3.5 내지 4.5 인 것이 더욱 바람직하다.
- <57> 하기에 설명된 공정에 따라서 획득할 수 있는 본 발명의 필름의 제조에 사용되는 프로필렌 랜덤 공중합체는 중합화에 사용되는 촉매시스템(단일 부위 또는 치글러-나타)에 기인한 FTIR 방법에 따라 측정되는 고도의 이소택티시티(isotacticity)를 갖는다.
- <58> 바람직하게는, 프로필렌 중합체는 FTIR로부터 결정된 바와 같이 90% 또는 그 이상, 더욱 바람직하게는 95% 또는 그 이상 및 가장 바람직하게는 98% 또는 그 이상의 이소택티시티의 정도를 갖는다(T. Sundell, H. Fagerholm & H. Crozier, Isotacticity determination of polypropylene using FI-Raman spectroscopy, Polymer 37, 1996, 3227-31).
- <59> 또한, 프로필렌 랜덤 공중합체를 사용함으로써 본 발명의 필름의 제조전에, 통상의 첨가제를 각 단일 성분에 대하여 100-10,000 ppm의 양으로 소량 공중합체에 첨가할 수 있다.
- <60> 공중합체는 다음과 같이 통상적으로 사용되는 첨가제를 함유할 수 있다:
- 2,6-디-3차부틸-4-메틸페놀(CAS 128-37-0, BHT); 펜타에리트리틸-테트라카이스(3-(3',5'-디-3차부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)(CAS 6683-19-8, Irganox 1010); 옥타데실-3-(3',5'-디-3차부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)(CAS 2082-79-3, Irganox 1076)와 같은 폐놀계 항산화제,
 - 트리스(2,4-디-3차부틸페닐)-포스파이트 (CAS 31570-04-4, Irgafos 168); 비스(2,4-디-3차부틸페닐)-펜타에리트릴-디-포스파이트(CAS 26741-53-7, Ultranox 626)과 같은 인-함유 항산화제,
 - 5,7-디-3차부틸-(3-(3,4-디-메틸페닐)3H-벤조푸란-2-온(CAS 181314-48-7, HP 136)과 같은 C-라디칼 스캐빈저
 - 칼슘 스테아레이트(CAS 1592-23-0); 아연 스테아레이트(CAS 557-05-1); 히드로탈시트(CAS 11097-59-9)와 같은 산 스캐빈저
 - 비스-(2,2,6,6,-테트라메틸-4-페페리딜)-세바케이트(CAS 52829-07-9, 티누빈 770); 2-히드록시-4-n-옥톡시-벤조페논(CAS 1843-05-6, Cimassorb 81)과 같은 UV-안정화제
 - 글리세롤-모노스테아레이트(CAS 97593-29-8)과 같은 대전방지제
 - 나트륨 벤조에이트(CAS 532-32-1); 1,3:2,4-비스(3,4-디메틸벤질리텐)소르비톨(CAS 135861-56-2, Millad 3988)과 같은 핵화제
 - 에루카마이드(CAS 112-84-5); 올레아미드(CAS 301-02-0)과 같은 슬립 제제(slip agent)
 - 천연 또는 합성 실리카(CAS 7631-86-9)와 같은 항블록킹제.
- <69> 상술한 모든 구체예에서 본 발명의 필름에 사용되는 프로필렌 랜덤 공중합체는, 적어도 하나의 슬러리 반응기를 포함하는 제1 반응 존에서 공단량체와 프로필렌을 중합화하여 제1 중합화 생성물을 만드는 단계, 적어도 하나의 기상 반응기를 포함하는 제2 반응 존에 상기 제1 생성물을 이전하는 단계 및 상기 제1 중합화 생성물의 존재하에 상기 기상 반응기내에서 공단량체와 프로필렌을 중합화시키는 단계를 포함하는 다단계 공정으로, 촉매의 존재하에서, 에틸렌 또는 적어도 4개의 탄소 원자를 포함하는 α -올레핀인 공단량체와 프로필렌의 중합화 단계를 포함하는 프로필렌 랜덤 공중합체를 제조하는 방법으로 제조되는 것이 바람직하다. 상기 기상 반응기의 온도는 슬러리 반응기보다 높다.
- <71> 이러한 공정에 의하여 미리 정해진 에틸렌 분포를 갖는 프로필렌 랜덤 공중합체를 제조함으로써, 제조된 중합체의 성질을 미세하게 조정할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의하여 중합체의 성질은 필름 응용에 있어서 특히 적용할 수 있으며, 이러한 응용을 위해 우수한 성질을 갖는 중합체를 얻을 수 있다.
- <72> 나아가, 본 발명의 이점은 공단량체 분포를 미리 제단함으로써 중합체, 가용성 크실렌(XS)의 함량이 낮은 중합체를 얻을 수 있다는 점이다. 따라서, 본 발명은 높은 함량의 XS를 가진 중합체에 의하여 야기될 수 있는 공정

의 문제점을 피할 수 있다.

<73> 바람직하게는, 본 방법에서 기상 반응기내 온도가 슬러리 반응기의 온도보다 5°C 이상, 바람직하게는 10°C 이상, 더욱 바람직하게는 15°C 이상 높은 것이다.

<74> 본 공정에서, 기상 반응기내에 생성되는 생성물의 공단량체 함량이 슬러리 반응기내 생성되는 생성물의 함량보다 낮거나, 동일하거나 또는 높을 수 있다.

<75> 본 발명의 다단계 공정의 성질로 인하여, 제조된 후 양쪽 생성물이 서로 불가분적으로 혼합되는 것이 당연한다. 그럼에도 불구하고, 에틸렌 함량과 같이 기상 반응기에서 생성된 생성물의 성질은 슬러리 반응 생성물 및 최종 중합체에 대하여 상응하는 값을 고려함으로써 또한 생성물 분리를 고려함으로써 결정될 수 있다.

<76> 바람직하게는, 본 공정에서 기상 반응기내에서 생성된 생성물의 공단량체 함량은 슬러리 반응기내에서 생성된 생성물의 공단량체 함량과 동일하거나 그 이상이며, 특히 바람직하게는, 기상 반응기내에서 제조되는 생성물의 공단량체 함량이 슬러리 반응기내에서 생성되는 생성물의 공단량체 함량보다 높은 것이다.

<77> 바람직하게는, 기상 반응기에서 생성되는 생성물의 공단량체 함량은 슬러리 반응기내에서 생성되는 생성물의 공단량체 함량보다 0.75몰% 이상(공단량체로서 에틸렌에 대하여 0.5중량%에 상응함)이고, 더욱 바람직하게는 1.5 몰% 이상(공단량체로서 에틸렌에 대하여 1중량% 이상에 상응함)이다.

<78> 더욱 바람직하게는, 본 공정에서 사용되고 나아가 생성된 중합체내에 함유되는 공단량체는 에틸렌이다. 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체는 필름 응용에 대하여 특히 적절하다.

<79> 본 공정에서 슬러리 반응기내에 생성된 생성물의 에틸렌 함량은 3 내지 6 중량%가 바람직하고, 3 내지 4 중량% 가 더욱 바람직하다.

<80> 더욱 바람직하게는, 기상 반응기내 생성된 생성물의 에틸렌 함량이 3 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 4 내지 8중량%이다.

<81> "슬러리 반응기"는 초임계 상태를 포함하여, 대량 또는 슬러리로 작동하는 연속식 또는 회분식 교반 탱크 반응기 또는 루프 반응기와 같은 임의의 반응기를 의미한다. 여기서 중합체는 특정 형태를 형성한다.

<82> 바람직하게는, 슬러리 반응기는 벌크(bulk) 반응기로서 작동한다. "벌크"는 60중량% 단량체 이상을 포함하는 반응 매개물에서 중합화를 의미한다.

<83> 바람직하게는, 벌크 반응기는 루프 반응기이다.

<84> 더욱 바람직하게는, 본 공정에서 슬러리 반응기내 온도는 65°C 또는 그 이상, 더욱 바람직하게는 70°C 또는 그 이상이다.

<85> 또한, 더욱 바람직하게는, 기상 반응기내 온도는 80°C 또는 그 이상, 더욱 바람직하게는 85°C 또는 그 이상이다.

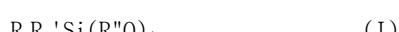
<86> 다른 반응기-슬러리 반응기 및 기상 반응기-각각에서는, 최종 프로필렌 랜덤 공중합체의 일부가 생성된다. 이러한 반응기간 생성 분리는 생성된 공중합체의 원하는 성질에 따라 조정될 수 있다.

<87> 슬러리 반응기와 기상 반응기간의 생성 분리 10:90 내지 70:30이 바람직하고, 20:80 내지 65:35가 더욱 바람직하며, 40:60 내지 60:40이 가장 바람직하다.

<88> 에틸렌 또는 α-올레핀을 갖는 프로필렌 중합체에 적절한 모든 촉매, 예를 들면 단일부위 촉매 및 치글러-나타 촉매가 사용될 수 있다. 단일 부위 촉매가 사용되는 경우에는 WO 95/12627 및 WO 00/34341에 기재된 것이 바람직하다.

<89> 본 공정의 바람직한 구체예에서, 촉매 성분(비닐-변형된 촉매 성분을 또한 포함함), 공촉매 성분 및 외래 전자 공여체를 포함하는 치글러-나타 유형 촉매계가 사용된다. 이러한 촉매계는 예를 들면 US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 및 WO 99/33843에서 설명되어 있으며, 비닐-변형된 촉매 성분을 포함하는 계는 WO 99/24478 및 WO 99/24479에 설명되어 있다. 이러한 자료의 내용은 참고로 포함된다.

<90> 일반적으로, 외래 공여체는 다음 식(I)을 갖는 실란계 공여체이다.



- <92> 여기서, R 및 R'는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 또는 방향족 그룹을 의미하고;
- <93> R"는 메틸 또는 에틸이며;
- <94> n은 정수 0 내지 3이고;
- <95> m은 정수 0 내지 3이며; 및
- <96> n+m은 1 내지 3이다.
- <97> R 및 R'를 의미하는 지방족 그룹은 포화 또는 불포화이다.
- <98> 바람직하게는, R 및 R'는 선형 C₁ 내지 C₁₂ 탄화수소이고, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸 및 데카닐을 포함한다. 적절한 포화 분자 C₁₋₈ 알킬 그룹의 예는 다음과 같다: 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, 3차-부틸, 3차-아밀 및 네오펜틸. 4 내지 8개의 탄소원자를 포함하는 고리형 지방족 그룹은 예를 들면 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸 및 시클로헵틸을 포함한다.
- <99> 본 발명에 따라 사용된 공여체는 촉매표면, 주로 MgCl₂ 표면과 알루미늄 알킬 및 TiCl₄의 존재하에서 상대적으로 강한 복합체를 형성하는 공여체와 강하게 배위결합할 수 있다.
- <100> 통상적으로, 이러한 부류의 공여체는 일반식 (II)의 구조를 갖는다:
- R" " _nSi(OMe)_{4-n} (II)
- <102> 여기서, R'"은 분지형 지방족 또는 고리형 또는 방향족 그룹이고, n은 1 또는 2이고, 바람직하게는 2이다[참고문헌: Harkonen et al., Macromol. Chem. 192 (1991) 2857-2863].
- <103> 특히, 외래 공여체는 디시클로펜틸 디메톡시실란, 디이소프로필 디메톡시실란, 디-이소부틸 디메톡시실란 및 디-3차-부틸 디메톡시실란으로 구성된 군에서 선택되며, 가장 바람직하게는 디시클로펜틸 디메톡시실란이다(D 공여체).
- <104> 임의적으로, 주요 중합화 단계 이전에 중합체 총량의 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 5중량%으로 생성되는 전중합화 과정이 선행된다.

실시예

- <111> 1) 측정 방법
- <112> a) TREF-방법:
- <113> 폴리프로필렌 샘플의 분획화를 분석적 TREF를 사용함으로써 수행하였다. TREF 프로필이 발간된 디자인(참고문헌: Wild, L., Trends Polym Sci. 1993, 1, 50)과 유사한 수제(home made) 기구를 사용하여 생성되었다.
- <114> 샘플을 130°C에서 크실렌에 용해시켰고, 130°C에서 컬럼내로 주입하였다. 이 컬럼을 1.5 K/h의 속도로 20°C로 냉각시켰다. 온도를 20°C에서 130°C로 4.5 시간동안 올리면서, 상기 컬럼을 0.5 ml/min의 플로우 속도로 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)으로 연속적으로 용출시켰다. 결과물을 파장 3.41 μm에서 작동하는 i.r. 검출기로 검출하여, 불변영역으로 표준화된 분획도로 나타내었다.
- <115> b) 가용성 크실렌(XS):
- <116> 가용성 크실렌 분획의 검출을 위하여, 중합체 2.0 g을 교반하면서 135°C에서 250 ml p-크실렌내에 용해시킨다. 30±2분후에 용액을 15분동안 상온에서 식히도록 한후, 25±0.5°C에서 30분동안 방치한다. 상기 용액은 2개의 100 ml 플라스크내에 필터 종이로 여과시킨다.
- <117> 첫번째 100 ml 용기로부터 용액을 질소 플로우에서 증발시키고, 그 잔여물을 불변 중량에 도달할때까지 90°C에서 진공하에 건조시킨다.
- <118> 가용성 크실렌 분획을 다음 식을 사용하여 계산하였다:

<119>

$$XS\% = (100 \cdot m_1 \cdot v_0) / (m_0 \cdot v_1)$$

<120>

여기서, m_0 은 초기 중합체 양(g)이고, m_1 은 잔여물의 중량(g)이며, v_0 는 초기 부피(m_1)이고, v_1 은 분석된 샘플의 부피(m_1)이다.

<121>

c) M_w/M_n

<122>

M_w/M_n 은 130°C에서 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 결정하였다. 용출액으로 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)을 사용하였다.

<123>

d) 용융 플로우 속도(MFR)

<124>

MFR_2 는 230°C 및 하중 2.16 kg에서 ISO 1133에 따라 측정되었다.

<125>

e) 열적 성질

<126>

ISO 3146에 따른 용융 온도 T_m , 결정화 온도 T_{cr} , 및 결정도는 Mettler TA 820 위상차 스캐닝 열량측정법(DSC)을 사용하여 3 ± 0.5 mg 샘플에 대하여 측정하였다. 결정 및 용융 커브 양쪽 모두 30°C와 225°C 사이에 10°C/min의 냉각/가열 스캔을 통해 획득하였다.

<127>

용융 및 결정화 온도는 흡열 및 발열의 피크로서 선택되었다. 결정도는 완전결정 폴리프로필렌의 융합열, 즉 209 J/g과 비교함으로써 계산하였다.

<128>

f) 비중 함수 및 쉬어 티닝(Shear Thinning; SHI)

<129>

비중은 동적 유량계(RDA-II QC)로 측정하였다.

<130>

쉬어 티닝 인덱스(SHI)는 폴리프로필렌의 MMD에 대한 정보를 얻기 위한 가장 고감도의 매개변수이다. SHI는 특정 상수 전단 응력값(shear stress value) G^* 에서 얻어진 복합 비중값에 의하여 제로 쉬어 비중(the Zero Shear Viscosity)을 나눔으로써 계산한다.

<131>

제조 쉬어 비중은 다음과 같은 식에 의하여 정의된다.

<132>

$$\eta_0 = \lim G'' / \omega \quad (\omega \rightarrow 0)$$

<133>

약어 SHI_(0/50) 은 제로 쉬어 비중과 50,000 Pa의 전단 응력에서의 비율이다.

<134>

2) 공중합체의 제조 및 이것의 성질

<135>

연속적 다단계 공정은 프로필렌 공중합체의 제조에 사용되었다. 상기 공정은 전중합화 단계를 포함하며, 루프 반응기 및 유동화 베드 기상 반응기가 사용되었다.

<136>

사용된 촉매는 135°C의 티탄화 온도에서 US 5,234,879에 따라 제조된 높은 활성, 입체특이성 트랜스에스터화된 MgCl₂-지지된 치글리-나타 촉매이다. 상기 촉매를 Al/Ti 비율 200 및 Al/D 비율 10의 공촉매(트리에틸알루미늄, TEAL) 및 외부 공여체(공여체 D, 디시클로펜틸 디메톡시실란)과 접촉시켜, 촉매계를 얻었다.

<137>

촉매계 및 프로필렌을 30°C에서 작동하는 예비중합체 반응기내로 투입하였다. 예비중합화된 촉매를 계속되는 중합화 반응기내에서 사용하였다.

<138>

프로필렌, 에틸렌 및 수소 및 예비중합화된 촉매를 55 bar의 압력 및 표1에 제시된 온도에서 벌크 반응기로 작동하는 루프 반응기내로 투입하였다.

<139>

이어서, 중합체 슬러리 흐름을 루프 반응기에서 20 bar의 압력 및 표1에 제시된 온도에서 작동하는 기상 반응기내로 투입하였다. 최종 중합체를 원하는 성질로 조절하기 위하여, 더많은 프로필렌, 에틸렌 및 수소를 기상 반응기내로 투입하였다.

<140>

1개의 기상 반응기 및 1개의 루프 반응기를 대신하여 루프 반응기 모두의 온도(67°C)가 동일한 2개의 루프 반응기를 사용한 점을 제외하고는, 비교예 1 및 2에서 프로필렌 랜덤 공중합체를 본 발명의 중합체와 동일한 방식으로 제조하였다.

<141> 루프/기상 반응기 또는 루프/루프 반응기(비교예)간의 분리는 70/30 내지 40/60이었다.

표 1

<142>

| | 단위 | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A1/D | mol/mol | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| A1/Ti | mol/mol | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 생성물 분리 루프:GPR/제2 루프 | | 70:30 | 40:60 | 45:55 | 60:40 | 60:40 |
| 루프 | | | | | | |
| 온도 | ℃ | 70 | 70 | 70 | 67 | 67 |
| 에틸렌 | 중량% | 3.2 | 3.9 | 3.4 | 3.5 | 4.7 |
| MFR ₂ | g/10min | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| GRP/제2 루프 | | | | | | |
| 온도 | ℃ | 85 | 85 | 85 | 67 | 67 |
| 최종 생성물 | | | | | | |
| 에틸렌 | 중량% | 3.3 | 5.1 | 6.0 | 3.5 | 4.7 |
| MFR ₂ | g/10min | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |

<143>

a) 중합체 구조 및 성질

<144>

표1의 중합체의 분석결과는 표2에 나타낸다.

<145>

b) 에틸렌 함량 및 분포

<146>

루프 생성물에서 에틸렌 함량은 3.2 내지 3.9 중량%로 다양하다. 최종 에틸렌 함량은 3.3 중량%, 5중량% 내지 6 중량%이었다.

<147>

2개의 에틸렌 함량이 높은 공중합체의 에틸렌 분포의 차이는 TREF 커브에서 명백하게 나타난다(도2 및 3).

표 2

<148>

캐스트 필름 및 블로우 몰딩 중합체의 분석 시험 결과

| 샘플 | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|-----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 펠렛 | | | | | | | |
| MFR ₂ | g/10min | 7.3* | 7.9* | 7.2* | 1.4 | 8.0* | 8.0* |
| 에텐 | 중량% | 3.3 | 5.1 | 6.0 | 5.8 | 3.2 | 4.7 |
| | 몰% | 4.95 | 7.65 | 9.0 | 8.7 | 4.7 | |
| XS | 중량% | 5.7 | 9.1 | | 11.1 | 6.0 | 11 |
| 용출 간격 | ℃ | 30.2 | 58.5 | 60.5 | 60.5 | | 40.9 |
| PP의 T _m | ℃ | 142.8 | 137.2 | 137.6 | 139.2 | 142.0 | 136.2 |
| 결정도 | % | 39.3 | 32.7 | 29.9 | 28.9 | | 34.1 |
| RDA, 제로 점도 | Pas | 2500 | 2450 | 2720 | 24600 | 2420 | |
| SHI _(0/50) | | 3.9 | 3.8 | 3.7 | 6.7 | 3.7 | |

*비스브로큰(visbroken)

c) 가용성 크실렌(XS)

<151>

총 에틸렌 함량이 3.3에서 6 중량%로 증가시키면 가용성 크실렌(XS)의 함량은 5.5에서 11중량%로 증가되었다. 점성이 덜한 물질(XS)을 루프(도4)와 비교되는 특정 공단량체 함량으로 GPR에서 제조하였다. 분리된 에틸렌 개념을 사용함으로써, 루프 에틸렌 함량은 4 중량% 이하인 경우, 최종 생성물의 XS는 동일한 최종 에틸렌 함량을 갖는 높은 에틸렌 생성물의 XS보다 훨씬 낮았다. 그러나, 양쪽 반응기에서 동일한 에틸렌 함량을 갖는 것으로

제조되었다.

<152> d) 용융 작용

<153> 루프 에틸렌 함량은 생성물의 용점을 결정하였고, 이는 GPR내 에틸렌 함량의 증가에도 불구하고 137 과 147°C 사이였다.

<154> GPR내 높은 에틸렌 함량은 용융 범위의 확장으로 보여진다. DSC 커브의 모양은 낮은 밀봉 초기 온도 및 우수한 밀봉 성질(도4)을 나타낸다.

<155> 3) 필름 제조

<156> 실시예 5 및 6의 본 발명에 따른 필름의 제조에 있어서, 실시예 2에 따른 중합체를 이용하였으며, 실시예 7 및 8의 필름의 제조에 있어서, 실시예 3의 중합체를 이용하였다.

<157> 비교 필름의 제조에 있어서, 보례알리스로부터 입수한 폴리프로필렌 공중합체 RD226CF(PP 랜덤 공중합체) 및 SD233CF(PP 랜덤 헤테로상 공중합체)를 사용하였다.

<158> 다음의 첨가제를 본 발명에 따른 필름의 제조를 위하여 사용한 프로필렌 랜덤 공중합체 및 필름의 제조전에 비교 필름의 제조를 위하여 사용한 중합체에 첨가하였다:

<159> Irganox B215 1500 ppm(Irganox 1010 및 Irgafos168의 항산화제 혼합물)

<160> 칼슘 스테아레이트 1000 ppm (산 스캐빈저)

<161> 에루카마이드 1000 ppm(슬립 제제)

<162> 올레마이드 1000 ppm(슬립 제제)

<163> 사일로블록 45 1800 ppm(실리카, 항블록제)

<164> 비스브레이킹은 본 발명의 실시예에 대하여 트리고녹스(Trigonox) 101(과산화물)로 수행하였고, RD226CF(비교)에 대하여 트리고녹스(Trigonox) B로 수행하였다.

<165> 필름은 다이 250°C, 칠 를 온도 15°C, 및 카운터-를 온도 25 °C의 용융 온도를 갖는 캐스트-필름 셋업내 다중층 피드블록 및 슬롯 다이 6.6×800 mm 를 사용하여 스크류 지름 60 mm의 단일-스크류 압출기상에서 제조하였다. 추출(take off) 속도는 원하는 두께 30 및 50 μm 가 달성되도록 조정하였다.

<166> 4) 필름 테스트를 위한 테스트 표준

<167> 기계 방향 MD의 인장 모듈, 수율 응력 MD 및 파열시 길이 MD를 인장 시험 DIN 53455에 따라 결정하였다.

<168> 탁도는 ASTM D-1003-92에 따라 결정하였다.

<169> 엘타 마찰(1/4), 즉 정지마찰값(내부/내부)의 상대적 감소는 마찰 시험 DIN 53375로부터 계산하였다.

<170> 저분괴압연(blooming)은 정성적으로 평가하였다.

<171> 6) 필름 성질

<172> 실시예 5 및 6의 필름의 제조에 있어서, 실시예2에 따른 중합체를 사용하였으며, 실시예 7 및 8의 필름의 제조에 있어서, 실시예 3의 중합체를 사용하였다.

표 3

필름 성질

| | | 실시예 | | | | 비교예 | | |
|--------------------|---------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|----|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 3 | 4 | 5 |
| 물질 # | B5341 | B5341 | B5343 | B5343 | RD226CF | RD226CF | SD233CF | |
| MFR ₂ | g/10min | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 총C ₂ 함량 | 중량% | 5.1 | 5.1 | 6.0 | 6.0 | 3.5 | 3.5 | 16 |

| T _m (DSC) | °C | 137 | 137 | 138 | 138 | 142 | 142 | 143 |
|------------------------|-----|------|------|-----|------|-----|------|------|
| 필름 두께 | μm | 30 | 50 | 30 | 50 | 30 | 50 | 50 |
| 인장모듈MD | MPa | 292 | 302 | 245 | 262 | 411 | 420 | 220 |
| 수율응력MD | MPa | 1.95 | 1.88 | 6.1 | 4.5 | 4.4 | 15.5 | 9.7 |
| 파열길이MD | % | 706 | 718 | 697 | 708 | 675 | 702 | 775 |
| 탁도 | % | 2.1 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 1.9 | 2.0 | 10.3 |
| 델타마찰(1/4) [*] | % | 50 | n.d. | 40 | n.d. | 30 | n.d. | 25 |
| SIT ^{**} | °C | 104 | n.d. | 104 | n.d. | 114 | 114 | n.d. |
| 델타(T _m SIT) | °C | 33 | n.d. | 34 | n.d. | 28 | 28 | n.d. |
| 저분괴압연 ^{***} | - | 무 | 무 | 무 | 무 | 강 | 강 | 약 |

<174> * 1 내지 4일간 정지마찰값(내부/내부)의 상대적 감소

<175> **밀봉 초기 온도

<176> ***실온에서 14일이후에 정성적 평가

도면의 간단한 설명

<105> 다음에서, 본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 실시예에 의하여 설명한다.

<106> 도1은 실시예 1에 따른 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체의 TREF 분획도를 보여준다. 총 에틸렌 함량이 3.3 중량%이고, 상응하는 루프 생성물은 중합체내 에틸렌 공단량체 분포를 나타낸다.

<107> 도2는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체의 연속 TREF 함수("TREF 커브")를 나타내는 TREF 분획도를 보여준다. 총 에틸렌 함량이 약 5중량%(각각 5.1 및 4.7)이고, 실시예2의 중합체내 이중 모드 에틸렌 공단량체 분포를 나타낸다. 연속 TREF 커브는 도3에 나타난 데이터로부터 계산되었다.

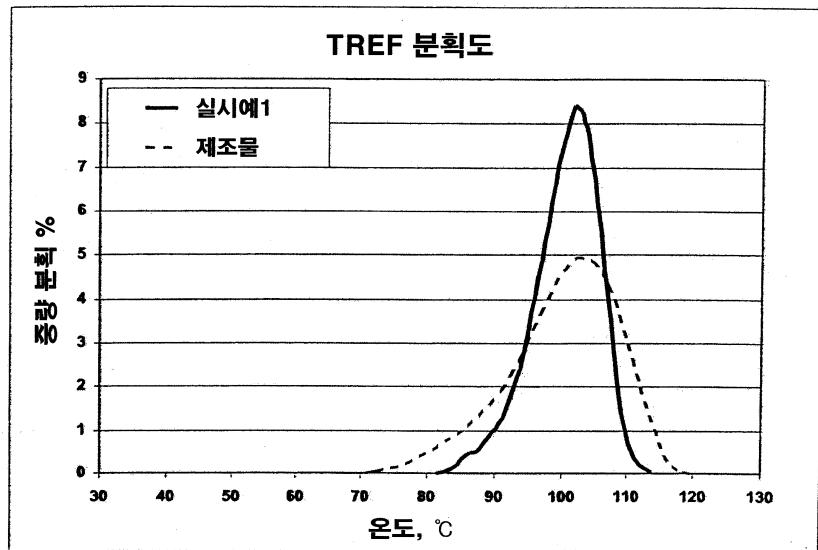
<108> 도3은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체의 TREF 분획도를 나타낸다. 총 에틸렌 함량은 약 5중량%(각각 5.1 및 4.7)이다.

<109> 도4는 실시예3에 따른 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체의 용융 커브를 보여준다. 총 에틸렌 함량이 6중량%이다.

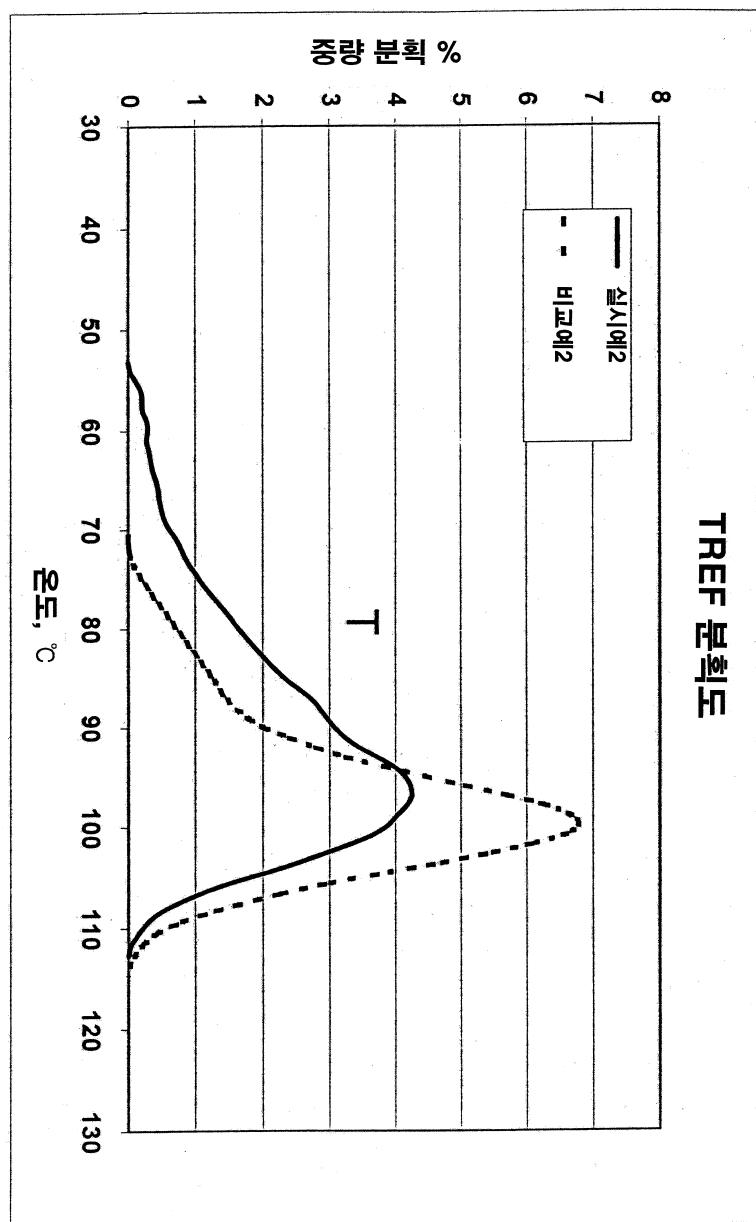
<110> 도5는 총 에틸렌 함량의 함수로써 본 발명의 공중합체의 인장 모듈값을 보여준다.

도면

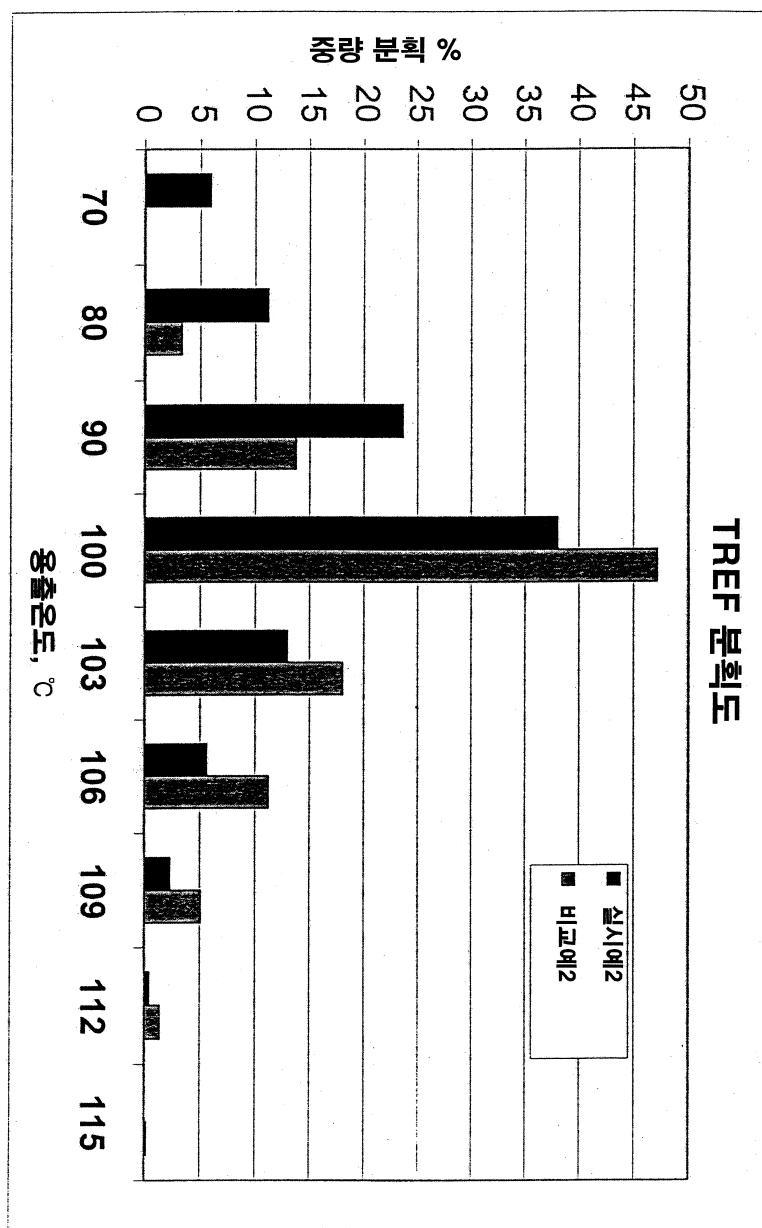
도면1



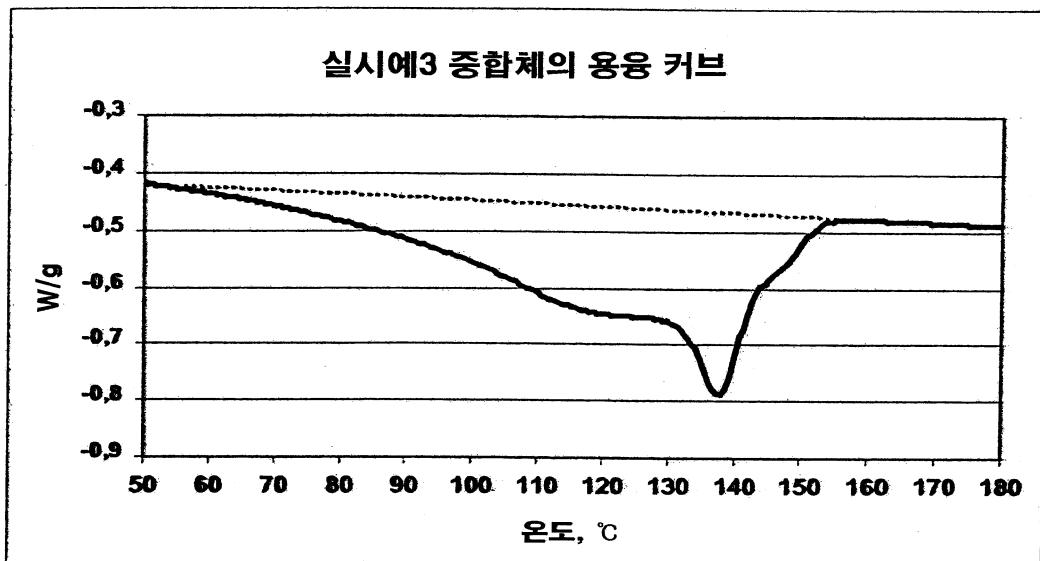
도면2



도면3



도면4



도면5

