



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월17일
(11) 등록번호 10-1353124
(24) 등록일자 2014년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) *C08L 23/14* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7010258

(22) 출원일자(국제) 2006년10월31일
심사청구일자 2011년10월12일

(85) 번역문제출일자 2008년04월29일

(65) 공개번호 10-2008-0070637

(43) 공개일자 2008년07월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/042447

(87) 국제공개번호 WO 2007/053603
국제공개일자 2007년05월10일

(30) 우선권주장 60/731,885 2005년10월31일 미국(US)

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자
창, 앤디, 씨.
미국 77098 텍사스주 휴스톤 아파트먼트 3 노르폴크 2301

프레슬리, 토마스, 지.
미국 78253 텍사스주 산 안토니오 버치우드 베이 142

(74) 대리인
김영 약영주

(56) 선행기술조사문현
US06319998 B1
US07893161 B2
WO2001077224 A1
WO2003040095 A2
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 엘라스토머 조성물**

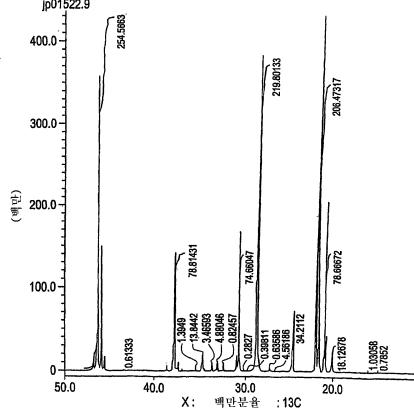
심사관 : 강신건

(57) 요약

보 박영우 1

률을 나타내는, 75 중량% 이상의 프로필렌 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및 3.5 미만의 분자량 분포, 0.885 내지 0.915 g/mL의 밀도, 및 65 내지 125 줄/그램의 용융열을 갖는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성 중합체를 포함하고, 여기서 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 비는 97:3 내지 80:20이며, 2 내지 55 줄/그램의 용융열, 및 69 MPa 미만의 2% 시컨트 (secant) 굴곡 계수 (flexural modulus)를 나타내는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물을 포함한다.

대표 노 - 토1



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) (1) DSC 분석에 의해 1 줄/그램 내지 35 줄/그램의 용융열;
- (2) 54000 내지 875000 g/몰의 중량 평균 분자량 (M_w); 및
- (3) 40% 미만의 영구 변형률 (permanent set)

을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 10 내지 25 중량 퍼센트 (10 ~ 25 중량%)의 C2, 또는 C4 ~ C10 알파 올레핀 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및

(b) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 0.885 내지 0.915 g/mL의 밀도, 및 65 내지 125 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체

를 포함하고, 여기서 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 97:3 내지 80:20이며, 2 내지 55 줄/그램의 용융열, 및 69 MPa 미만의 2% 시컨트 (secant) 굴곡 계수 (flexural modulus)를 나타내는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물.

청구항 2

- (a) (1) DSC 분석에 의해 2 줄/그램 내지 15 줄/그램의 용융열;
- (2) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n);
- (3) 2 내지 30 g/10분의 용융 흐름 속도 (MFR); 및
- (4) ^{13}C NMR에 의해 측정시 0.85 초과의 아이소택틱 (isotactic) 트리아드 (triad) (mm)를 가지는 프로필렌 서열

을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 11 내지 17 중량 퍼센트 (11 ~ 17 중량%)의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및

(b) 91 내지 97 몰%의 에틸렌 유래의 단위 및 3 내지 9 몰%의 탄소 원자수 4 내지 12의 알파 올레핀 유래의 단위를 포함하고, 0.890 내지 0.910 g/mL의 밀도, 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 1.503 내지 1.509의 굴절률, 및 75 내지 115 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체

를 포함하고, 여기서 용융 흐름 속도는 ASTM D-1238, 조건 230°C/2.16 킬로그램 (kg) 중량에 따라 측정되고, 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 97:3 내지 80:20이며, 1.7 내지 10의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖고, 2 내지 55 줄/그램의 용융열, 20°C 이상의 피크 결정화 온도, 및 67 MPa 미만의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타내는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물.

청구항 3

- (a) (1) DSC 분석에 의해 2 줄/그램 내지 12 줄/그램의 용융열;
- (2) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n);
- (3) 2 내지 30 g/10분의 용융 흐름 속도 (MFR); 및
- (4) ^{13}C NMR에 의해 측정시 0.85 초과의 아이소택틱 (isotactic) 트리아드 (triad) (mm)를 가지는 프로필렌 서열

을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 12 내지 16 중량 퍼센트 (12 ~ 16 중량%)의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및

(b) 91 내지 97 몰%의 에틸렌 유래의 단위 및 3 내지 9 몰%의 탄소 원자수 4 내지 8의 알파 올레핀 유래의 단위를 포함하고, 0.895 내지 0.905 g/mL의 밀도, 3.0 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 1.505 내지 1.507의 굴절률,

및 89 내지 101 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체

를 포함하고, 여기서 용융 흐름 속도는 ASTM D-1238, 조건 230°C/2.16 킬로그램 (kg) 중량에 따라 측정되고, 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 90:10 내지 84:16이며, 2.0 내지 5.0의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖고, 2 내지 50 줄/그램의 용융열, 40°C 이상의 피크 결정화 온도, 및 30 MPa 미만의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타내는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 엘라스토머 조성물 및 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체를 포함하는 볼렌드.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌계 엘라스토머가 (a) 메탈로센 촉매, (b) 비-메탈로센, 금 속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매, 및 (c) 비-메탈로센, 금속 중심, 치환된 아릴 리간드 촉매로 이루어진 군 중에서 선택되는 촉매를 사용하여 제조된 것인 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

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

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 용액 제조 공정의 이용으로 제조된 폴리올레핀 엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 프로필렌계 엘라스토머 및 소량의 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체를 함유하는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

프로필렌계 엘라스토머가 종래 기술에 개시되어 있다. 일부 목적 사용 용도, 예컨대 사출 성형품, 열성형품, 시트/필름 및 프로파일 압출품의 경우, 상기 엘라스토머는 에틸렌계 엘라스토머에 비하여 유리한 특징을 나타낼 것이다. 프로필렌계 엘라스토머는 또 다른 프로필렌계 중합체 (예컨대, 단일중합체 폴리프로필렌 (hPP), 랜덤 공중합체 폴리프로필렌 (RCPP) 및/또는 임팩트 공중합체 (ICP))를 함유하는 목적 사용 용도에 이용될 수 있다 (예를 들어, EP0716121 A1 참고).

[0003]

엘라스토머 물질은 낮은 결정화도를 갖는 경향이 있다 (전형적으로, 프로필렌계 엘라스토머의 경우 약 1 내지 35 J/그램의 용융열). 상기 엘라스토머는 전형적인 프로필렌계 중합체보다 더 부드러운 경향이 있다. 그 결과, 엘라스토머는 제조 초기의 각종 단계에서 (즉, 제조 동안 및 직후 블로킹 (blocking)), 및 저장 및 운송의 각종 단계 동안, 및 중합체 전환기에 의한 사용 동안 함께 점착될 수 있다.

[0004]

엘라스토머가 함께 점착되는 경향은 엘라스토머가 제조 동안 펠렛으로 형성되는 경우 특히 어려울 수 있다. 엘라스토머가 펠렛으로 형성된 직후 완전히 냉각되기 이전에 함께 점착되는 것이 전형적이다. 프로필렌계 중합체는 동일한 밀도의 에틸렌계 중합체보다 유의하게 더 느리게 결정화되므로, 이들은 이의 완전한 결정화도를 발생시키기에 더 오래 걸릴 수 있다. 그 결과, 점착성은 특히 프로필렌계 엘라스토머의 경우 문제가 된다. 프로필렌계 엘라스토머의 상기 특징은 중합체 제조 설비를 통한 운송 동안 문제 및 블로킹을 야기하여, 이에 따라 엘라스토머가 제조되는 속도를 감소시킬 수 있다.

[0005]

펠렛이 제조 설비 내에서 최소의 블로킹으로 제조된 이후에도, 저장 및 운송 동안의 온도 및 압력에서 시간에 따라 추가의 블로킹이 발생할 수 있다. 상기 유형의 블로킹은 전형적으로 컨테이너, 예컨대 박스, 백, 기동차, 트럭 또는 사일로 내의 각종 온도에서 펠렛에 부여되는 압력의 결과로서 발생한다. 상기 현상은 블로킹의 지연된 개시로서 기술될 수 있고, 낮은 결정화도의 엘라스토머의 경우에 통상적인 문제점이다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 열역학은 사용 온도 (즉, 0 내지 65.6°C)에서 프로필렌계 엘라스토머에 상 분리를 야기하는 것으로 생각된다. 비결정질 종 (더 작은 분자량 또는 그 반대)이 표면으로 이동 ("블룸 (bloom)")할 수 있다. 본 발명의 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체 성분은 상기 비결정질 종의 상기 블루밍을 최소화하고, 또한 프로필렌 구획의 결정성을 응집시킬 수 있어, 이에 따라 엘라스토머의 목적 사용 위치/설비로의 제조, 선

적, 및 저장 동안 엘라스토머의 블로킹을 최소화할 수 있는 것으로 생각된다.

[0006] 펠렛은 중합체 제조업체로부터 목적 사용 전환기로 전송되어 거기서 이는 전형적으로 보유 컨테이너 등으로 및/ 또는 전환 장비로 직접 이송된다. 운송, 저장, 및 사용 동안, 펠렛은 바람직하게는 최소량의 노력으로 서로 용이하게 분리가능해야 한다. 최악의 경우의 시나리오에서, 펠렛이 물품 제조 장비의 공정 스트림 내부에서 큰 블록을 형성하는 경우, 엘라스토머 펠렛의 목적 사용 물품으로의 전환은 늦추어지거나, 방해되거나, 또는 정지될 것이다.

[0007] 각종 첨가제 전략 (즉, 첨가제, 예컨대 슬립제 (slip agent), 블로킹 방지제, 오일 등의 첨가) 및 기계적 전략 (즉, 추가의 장비에 의한 교반 및 분산)이 시도되어 엘라스토머 중합체의 점착성을 보상하여 왔다. 그러나, 상기 소위 구제책은 종종 상당한 응보, 예컨대 추가의 비용을 부과하고, 또한 엘라스토머 중합체의 핵심 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 블로킹 방지 첨가제 및 개질제는 프로필렌계 엘라스토머의 광학적 특성 및/ 또는 프로필렌계 엘라스토머 물질의 부드러운 가요성 거동을 유의하게 손상시킬 수 있다. 단일중합체 폴리프로필렌이 제조 동안 프로필렌계 엘라스토머에 첨가될 수 있으나, 그러나, 상기 폴리프로필렌은 조성물의 강성을 증가시키고, 탄성 회복을 감소시켜, 이는 일부 목적 사용 용도에 허용가능하지 않을 것이다.

[0008] 프로필렌 농후 엘라스토머 및 비결정질이거나 매우 낮은 결정화도 및 에틸렌 유래의 결정화도를 갖는 엘라스토머 중합체의 반응기 내 블렌드로 이루어진 엘라스토머 조성물이 WO 2006/044149A1에 제안되어 있다. 그러나, 상기 비결정질 또는 느리게 결정화되는 물질, 예컨대 낮은 결정화도의 엘라스토머는, 느리게 결정화되는 프로필렌 농후 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 블렌드의 점착성 및/ 또는 블로킹 거동을 유의하게 개선하지 않을 것이다. 추가로, 프로필렌계 엘라스토머 이외에 폴리프로필렌을 더 포함하는 상기 비결정질 또는 저 결정질의 에틸렌 유래의 엘라스토머를 블렌드에 포함하는 것은 특정 목적 사용 용도에 대하여 허용가능하지 않은 헤이즈 (haze) 및 저 투명도 값을 초래할 것으로 생각된다. 더욱이, 일부 용도에 있어서, 전반적 조성물의 강성은 불충분할 것이다.

[0009] 제조 공장의 중합체 취급 설비의 블로킹으로 인한 제조 이상 없이 조성물이 효과적이고 용이하게 제조되는 것을 가능하게 하기 위하여, 프로필렌계 엘라스토머를 함유하고 우수한 물리적 특성, 예컨대 가요성을 나타내면서, 동시에 저 점착성 및 블로킹 거동을 나타내는 폴리올레핀 엘라스토머 조성물을 갖는 것이 바람직할 것이다. 또한, 상기 조성물이 선적 및 저장 동안 블로킹의 지연된 개시에 저항성인 것이 바람직할 것이다. 바람직하게는, 상기 엘라스토머 조성물은 프로필렌계 중합체 및 에틸렌계 중합체 모두에 친화성일 것이다. 마지막으로, 상기 조성물은 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체와 블렌딩되는 경우 우수한 광학적 특성을 나타내는 것이 이로울 것이다.

본 발명의 목적

[0011] 본 발명의 목적은 프로필렌계 엘라스토머를 주성분으로 함유하고 또한 소량의 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성 중합체를 함유하는 조성물을 제공하는 것이다. 상기 조성물은 허용가능한 헤이즈 및 저 블로킹 특성을 나타내고, 최종 물품에 의해 나타내어지는 물리적 특성의 실질적 열화 없이, 물품 제조 공정에서 재연마 (regrind) 스크랩 물질을 이용하는 공정에 의해 물품으로 형성될 수 있다. 바람직하게는, 물품은 허용가능한 광학적 특성, 예컨대 저 헤이즈 및 고 광택을 나타낼 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체가 에틸렌 및 C4 내지 C20 알파 올레핀을 포함하는 중합체를 포함하는 상기 조성물을 제공하는 것이다. 알파 올레핀은 바람직하게는 C4 내지 C10 올레핀이고; 더 바람직하게는 C4, C5, C6, C7, C8 알파-올레핀 및 4-메틸-1-펜텐이고; 더욱 더 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이며; 가장 바람직하게는 1-옥텐이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 기정 냉각 조건에 대하여 더 높은 결정화를 달성하는 조성물을 제공하는 것이다. 더 높은 피크 결정화 온도는 피크 결정화 온도 (Tc) 미만의 기정 온도에서 더 높은 결정화를 나타내는 것이다. 프로필렌계 엘라스토머 단독의 피크 결정화 온도와 비교시, 본 발명의 조성물의 피크 결정화 온도는 9°C 이상 더 높고, 더 바람직하게는 20°C 이상 더 높고, 더욱 더 바람직하게는 30°C 이상 더 높으며, 가장 바람직하게는 40°C 이상 더 높고, 일부 경우 프로필렌계 엘라스토머 단독보다 60°C 이상 더 높다. 더 높은 피크 결정화 온도 및 더 빠른 결정화 속도는, 예컨대 본 발명에 기술된 바와 같이, 에틸렌계 엘라스토머 및 프로필렌계 엘라스토머와 비교시 상대적으로 빠르게 결정화되는 경향이 있는 플라스토머 에틸렌 알파-올레핀 혼성중합체를 사용한 결과이다. 프로필렌계 엘라스토머 단독이 피크 결정화 온도를 나타내지 않는 경우, 프로필렌계 엘라스토머와 비교시 조성물의 결정화 온도에서의 변화는 결정화 온도가 0°C 초과인 양으로서 정의된다. 상기 조성물은 프로

필렌계 엘라스토머 단독과 비교시 감소된 점착성 및 블로킹 거동을 제공할 것이나, 목적 사용 용도에 있어서 여전히 우수한 유연성, 탄성, 및 바람직하게는 우수한 광학적 특성을 제공할 것이다.

- [0014] 본 발명의 더욱 다른 목적은 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체가 US 5,272,236에서 기술된 절차에 따라 GPC에 의해 측정시, 바람직하게는 3.0 미만, 더 바람직하게는 2.5 미만의 좁은 분자량의 분포 (3.5 미만의 MW D)를 나타내는 상기 조성물 중 임의의 것을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 더욱 다른 목적은 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체가 좁은 분자량 분포 및 좁은 결정화도 분포 모두를 나타내는 상기 조성물을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 조성물이 또한 유연성이고 (저 인장 계수), 가요성이며 (저 굴곡 계수 (flexural modulus)), 탄성인 상기 기술한 바와 같은 조성물을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 최종 목적은 중합체 제조 공장에서 펠렛화하기 이전에 프로필렌계 엘라스토머를 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체와 배합하여, 제조 설비를 통한 중합체 펠렛의 취급 및 운송을 용이하게 하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 신규한 중합체 조성물은 유리한데, 왜냐하면 이는 사용하기 위해 더 적은 노력을 필요로 하고, 더 낮은 수준의 더 적은 첨가제 (예컨대 슬립제 및 블로킹 방지제)를 필요로 할 것이기 때문일 것이다. 더욱이, 바람직한 기계적 특성, 예컨대 가요성, 탄성, 및 계수 (즉, 유연성) 각각은 놀랍게도 폴리프로필렌과 블렌딩된 프로필렌계 엘라스토머와 비교시 유지되는 편, 기타 특성, 예컨대 저온 충격 저항성을 예기치 못하게도 개선된다.
- [0019] <발명의 개요>
- [0020] 제 1 실시양태에서, 본 발명은 폴리올레핀 엘라스토머 조성물이고, 상기 조성물은 본질적으로
- [0021] (a) (1) DSC 분석에 의해 1 줄/그램 내지 35 줄/그램의 용융열;
- [0022] (2) 54000 내지 875000 g/몰의 중량 평균 분자량 (M_w); 및
- [0023] (3) 40% 미만의 영구 변형률 (permanent set)
- [0024] 을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 10 내지 25 중량 퍼센트 (10 ~ 25 중량%)의 C2, 또는 C4 ~ C10 알파 올레핀 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및
- [0025] (b) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 0.885 내지 0.915 g/ml의 밀도, 및 65 내지 125 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체로 이루어지며, 여기서 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 97:3 내지 80:20이고, 조성물은 2 내지 55 줄/그램의 용융열, 및 69 MPa 미만의 2% 시컨트 (secant) 굴곡 계수를 나타낸다.
- [0026] 제 2 실시양태에서, 본 발명은 폴리올레핀 엘라스토머 조성물이고, 상기 조성물은 본질적으로
- [0027] (a) (1) DSC 분석에 의해 2 줄/그램 내지 15 줄/그램의 용융열;
- [0028] (2) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n);
- [0029] (3) 2 내지 30 g/10 분의 용융 흐름 속도; 및
- [0030] (3) 실질적으로 아이소택틱 (isotactic) 프로필렌 서열
- [0031] 을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 11 내지 17 중량 퍼센트 (11 ~ 17 중량%)의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및
- [0032] (b) 91 내지 97 몰%의 에틸렌 유래의 단위 및 3 내지 9 몰%의 탄소수 4 내지 12의 알파 올레핀 유래의 단위를 포함하고, 0.890 내지 0.910 g/ml의 밀도, 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 1.503 내지 1.509의 굴절률, 및 75 내지 115 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체로 이루어지며, 여기서 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 97:3 내지 80:20이고,
- [0033] 조성물은 1.7 내지 10의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖고, 2 내지 55 줄/그램의 용융열, 20°C 이상의 피크 결정화온도, 및 67 MPa 미만의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타낸다.

- [0034] 제 3 실시양태에서, 본 발명은 폴리올레핀 엘라스토머 조성물이고, 상기 조성물은 본질적으로
- [0035] (a)(1) DSC 분석에 의해 2 줄/그램 내지 12 줄/그램의 용융열;
- [0036] (2) 3.5 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n);
- [0037] (3) 2 내지 30 g/10 분의 용융 흐름 속도; 및
- [0038] (3) 실질적으로 아이소택틱 프로필렌 서열
- [0039] 을 나타내는, 75 중량 퍼센트 (75 중량%) 이상의 프로필렌 유래의 단위 및 12 내지 16 중량 퍼센트 (12 ~ 16 중량%)의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 프로필렌계 엘라스토머; 및
- [0040] (b) 91 내지 97 몰%의 에틸렌 유래의 단위 및 3 내지 9 몰%의 탄소수 4 내지 8의 알파 올레핀 유래의 단위를 포함하고, 0.895 내지 0.905 g/mℓ의 밀도, 3.0 미만의 분자량 분포 (M_w/M_n), 1.505 내지 1.507의 굴절률, 및 89 내지 101 줄/그램의 용융열을 갖는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 중에서 선택되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체로 이루어지며, 여기서 프로필렌계 엘라스토머 대 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 중량비는 90:10 내지 84:16이고,
- [0041] 조성물은 2.0 내지 5.0의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖고, 2 내지 50 줄/그램의 용융열, 40°C 이상의 피크 결정화 온도, 및 30 MPa 미만의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타낸다.
- [0042] 용어 "본질적으로 이루어짐"은 명시된 성분, 물질, 또는 단계 이외에; 본 발명의 기본적 특징 및 새로운 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 성분, 물질 또는 단계가 임의로 또한 존재함을 나타낸다. 예를 들어, 당업자에게 공지된 수준, 바람직하게는 2 중량% 이하로 프로필렌계 중합체와 함께 통상적으로 사용되는 첨가제가 본 발명의 범위 이내에서 임의로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 폴리올레핀 엘라스토머 조성물은 유기 및 무기 충전제, 산화방지제 (예컨대, 예를 들어, 장애 (hindered) 페놀 또는 포스파이트), 경질 안정제 (예컨대, 예를 들어, 장애 아민), 블로킹 방지제 및 슬립제, 가소제 (예컨대, 예를 들어, 디옥틸프탈레이트 또는 에폭시화 대두유), 가공 보조제 (예컨대, 예를 들어, 오일, 스테아르산 또는 이의 금속 염), 및 착색제 또는 안료를 본 발명의 조성물의 소정의 물리적 특성을 방해하지 않는 범위까지 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 제 4 실시양태에서, 상기 기술한 폴리올레핀 엘라스토머 조성물은 또다른 에틸렌계 또는 프로필렌계 중합체 (예컨대, 단일중합체 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 공중합체 또는 충격 보강된 폴리프로필렌)와 블렌딩될 수 있다.
- [0044] 프로필렌계 엘라스토머는 바람직하게는 메탈로센 촉매, 비-메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매, 비-메탈로센, 금속 중심, 치환된 아릴 촉매, 또는 이의 혼합물에 의해 제조된다. 바람직하게는, 이용되는 촉매는, 임의로 활성화 공촉매와 함께, 모두 하기 화학식에 의해 기술될 수 있는, 비-메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매 또는 비-메탈로센, 금속 중심, 치환된 아릴 촉매이다:
- [0045] M_{Ln}
- [0046] 상기 식 중:
- [0047] M은 IUPAC 주기율표 (2005년 10월 3일 버전)에 의해 지정되는 3 족 내지 6 족 및 란탄족 원소 (원소 57 내지 71) 중에서 선택되는 금속이고;
- [0048] L은 C, O, N, P, F, Cl, Br, I, 또는 S인 하나 이상의 원자를 통해 전이 금속에 결합된 리간드이고, L은 파이 결합된 전하 비편재화된 치환되거나 비치환된 시클로펜타디에닐 리간드가 아니며, 하나 이상의 L은 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 리간드이고;
- [0049] n은 정수이다.
- [0050] 넓은 결정화도 분포의 프로필렌계 엘라스토머가 요구되는 경우, 비-메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매의 사용이 엘라스토머의 제조에 가장 바람직하게 이용된다.
- [0051] 비-메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매 및 비-메탈로센, 금속 중심, 치환된 아릴 리간드 촉매가 하기에 더 기술된다.

발명의 상세한 설명

[0060]

균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체:

[0061]

블렌드에 이용되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 바람직하게는 에틸렌 유래의 단위 및 C4 ~ C20 알파-올레핀 공단량체의 혼성중합체이다. 바람직한 알파-올레핀 공단량체는 C4 내지 C12 알파-올레핀, 더 바람직하게는 C4 ~ C8 알파-올레핀 및 4-메틸-1-펜텐, 더욱 더 바람직하게는, C4, C6 및 C8 알파-올레핀, 및 가장 바람직하게는 1-옥텐이다. 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 에틸렌 유래의 단위를 91 내지 97 몰%로 포함하고, 나머지는 알파 올레핀을 포함한다. 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 실질적으로 선형 폴리에틸렌 중합체 및 균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌 (모두 하기에 충분히 기술되어 있음) 중에서 선택된다. 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 당업자에게 공지된 제조 공정, 예컨대 기상, 용액, 또는 슬러리 중합체 제조 공정의 이용으로 제조될 수 있다. 본 발명에 유용한 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 예는 다우 케미컬 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 상표명 "AFFINITY" 및 "ENGAGE"로 이용가능한 에틸렌/1-옥텐의 실질적으로 선형 폴리에틸렌, 엑손모빌 케미컬 앤 엑스플라스토머스 (ExxonMobil Chemical and DEXPlastomers)로부터 상표명 "EXACT" 및 "EXCEED"로 이용가능한 균질한 분지된 선형 폴리에틸렌 및 이노벤 (Innovene) (BP 그룹의 자사)으로부터 상표명 "INNOVEX"로 이용가능한 에틸렌-알파-올레핀 혼성중합체, 바젤 (Basell)로부터 상표명 "LUPOLEX" 및 "LUFLEXEN"으로 이용가능한 에틸렌-알파-올레핀 공중합체, 및 미츠이 케미컬스 (Mitsui Chemicals)로부터 상표명 "TAFMER"로 이용가능한 에틸렌-알파-올레핀 공중합체이다.

[0062]

폴리에틸렌은 에틸렌 단량체 유래의 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 반복 단위를 70 몰% 초과로 포함하는 임의의 중합체이다. 혼성중합체는 에틸렌 및 C4 내지 C20 올레핀의 공중합체, 3량체, 4량체 및 더 고차의 중합체를 포함한다.

[0063]

"실질적으로 선형 폴리에틸렌"은 미국 특허 5,272,236 및 5,278,272에 기술된 바와 같은 폴리에틸렌이다.

[0064]

"균질하게 분지된 선형 폴리에틸렌"은 미국 특허 제 5,008,204호에 기술된 바와 같은 장비 및 절차의 이용으로 WO 1993004486(A1)에 따라 계산시 50% 초과의 CDBI를 갖는 폴리에틸렌, 예컨대 엑손 케미컬 컴퍼니 (Exxon Chemical Company)로부터 상표명 "EXCEED" 및 "EXACT"로 이용가능한 폴리에틸렌이다.

[0065]

균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 용융 지수 ("MI")는 0.1 내지 1500 g/10 분, 더 바람직하게는 0.3 내지 20 g/10 분, 더욱 더 바람직하게는 0.5 내지 15 g/10 분, 가장 바람직하게는 1 내지 10 g/10 분이다. 용융 지수 (MI)의 측정은 앞서 "조건 E"로서 공지되고 또한 MI 또는 I_2 로서 공지된, ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 킬로그램 (kg) 중량에 따라 수행된다. 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 더 높은 분자량은 더 낮은 용융 지수와 관련되나, 그 관계는 선형은 아니다. 유리한 용융 지수는 조성물이 이용되는 목적 사용 용도에 따라 다를 수 있다는 점이 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 조성물이 블로운 (blown) 필름 용도에 유용한 경우, 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 바람직한 용융 지수는 바람직하게는 0.1 내지 3 그램/10 분이고; 주조 필름 용도의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 2 내지 25 그램/10 분이고; 스펀본드 (spunbond) 부직포 및/또는 단섬유 용도의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 5 내지 25 그램/10 분이고; 압출 코팅의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 2 내지 20 그램/10 분이고; 멜트 블로운 (melt blown) 부직포 용도의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 10 내지 600 그램/10 분이고; 핫 멜트 (hot melt) 접착제 용도의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 10 내지 1000 그램/10 분이며; 사출 성형 용도의 경우, 용융 지수는 바람직하게는 1 내지 200 그램/10 분이다 (주: 약 500 MI 초과의 MI를 갖는 수지는 US 6,054,544의 표 1에 기술된 바와 같이 350°F (177°C)에서의 브룩 필드 점도 (Brookfield Viscosity)와 상호 관련될 것이다. 예를 들어, MI가 1000 g/10 분인 폴리에틸렌은 약 8200 cps의 브룩필드 점도를 가졌다. 500 MI g/10 분을 갖는 폴리에틸렌은 약 17000 cps의 브룩필드 점도를 가졌다).

[0066]

균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 밀도는, 밀도를 측정하기 위한 ASTM D792 절차의 이용시, 0.885 내지 0.915 g/ml, 바람직하게는 0.890 내지 0.910 g/ml, 더 바람직하게는 0.895 내지 0.905 g/ml, 및 가장 바람직하게는 0.897 내지 0.903 g/ml이다 (ASTM D4703-00에 따라 190°C에서 압축 성형된 샘플에 대하여 측정되고 절차 B의 이용으로 냉각됨). 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 바람직하게는 27 내지 42 중량%의 결정화도를 갖는다. 에틸렌 1-옥텐 혼성중합체의 경우, 상기 결정화도는 1-옥텐 유래의 중합 단위 14 내지 25 중량%에 해당한다. 에틸렌 1-헥센 혼성중합체의 경우, 상기 결정화도는 1-헥센 유래의 중합 단위 12 내지 20 중량%에 해당한다. 에틸렌 1-부텐 혼성중합체의 경우, 상기 결정화도는 1-부텐 유래의 중합 단위 8.5 내지 18.3 중량%에 해당한다. 100 중량%의 결정화도를 갖는 폴리에틸렌은 290 J/g의 용융열을 갖는다는 관계를 이용함에 의해 용융열로부터 결정화도가 측정될 수 있다. 상기 관계에 의해, 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 총 결정화도 (단위: 중량%의 결정화도)는 용융열을 290 J/g으로 나누고 100을 곱함에 의해 계산된다.

- [0067] 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 65 내지 125 줄/그램, 바람직하게는 75 내지 115 줄/그램, 더 바람직하게는 80 내지 105 줄/그램, 및 가장 바람직하게는 89 내지 101 줄/그램의 용융열을 나타낸다.
- [0068] 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 64°C 내지 94°C, 바람직하게는 69°C 내지 90°C, 더 바람직하게는 75°C 내지 83°C, 및 가장 바람직하게는 76°C 내지 82°C의 피크 결정화 온도를 나타낸다. 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 78°C 내지 110°C, 바람직하게는 84°C 내지 105°C, 더 바람직하게는 90°C 내지 101°C, 및 가장 바람직하게는 92°C 내지 99°C의 피크 용융 온도를 나타낸다.
- [0069] 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 앞서 기술한 조건의 이용으로 압축 성형된 샘플의 경우 약 27 내지 131 MPa; 바람직하게는 약 35 내지 101 MPa; 더 바람직하게는 약 45 내지 78 MPa 및 가장 바람직하게는 약 51 내지 70 MPa의 굴곡 계수 (ASTM D790에 의해, 2%의 시컨트)를 나타낸다.
- [0070] 수지 요건은 프로필렌계 중합체의 결정화를 용이하게 하는 프로필렌계 엘라스토머를 응집시키기 위한 균질한 에틸렌-알파 올레핀에 대한 필요성을 반영한다.
- [0071] 바람직하게는, 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 ASTM D542-00에 의해 측정시 1.496 내지 1.516, 더 바람직하게는 1.503 내지 1.509, 및 가장 바람직하게는 1.505 내지 1.507의 굴절률을 갖는다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 굴절률을 상기 범위로 제한하는 것은 본 발명의 조성물을 폴리프로필렌과 블렌딩하는 경우 광학적 특성의 개선에 특히 이로울 것으로 생각된다.
- [0072] 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는, 존재하는 프로필렌계 엘라스토머 및 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 블렌드의 중량을 기준으로, 조성물의 3 중량% 이상, 더 바람직하게는 5 중량% 이상; 및 전체 프로필렌계 엘라스토머/균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 블렌드를 기준으로 20 중량% 미만, 바람직하게는 15 중량% 미만의 수준으로 존재한다. 개선된 광학성을 갖는 블렌드가 바람직한 경우 및/또는 프로필렌계 엘라스토머가 상대적으로 높은 용융열 (즉, 약 20 내지 35 J/그램)을 나타내는 경우, 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 바람직하게는 조성물의 3 중량% 내지 10 중량% (바람직하게는 4 중량% 내지 8 중량%)로 존재한다. 프로필렌계 엘라스토머가 상대적으로 더 낮은 용융열 (즉, 약 1 내지 16 J/그램)을 나타내는 경우, 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체는 바람직하게는 조성물의 10 중량% 내지 15 중량%로 존재한다.
- [0073] 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 프로필렌계 엘라스토머에 있어서 프로필렌-결정화도의 충분한 결정화를 유도하여 조성물의 점착성을 충분히 감소시켜 조성물의 제조 (즉, 펠렛화)로부터 목적 사용 물품의 가공까지의 각종 취급의 필요성을 충족시키기 위하여 최소 3 중량% 이상의 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체가 요구되는 것으로 생각된다. 이용되는 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 최대량은 가요성 및 탄성 거동에 의해 제한되고, 일부 목적 사용 용도에 있어서, 블렌드의 광학적 특성에 의해 제한된다.
- [0074] 일부 용도는 전환 동안 관측되는 특정 변형률을 위하여 제형물 성분의 유사한 유동학적 거동을 선호할 것으로 생각된다. 상기 유동학적 거동을 특히 선호할 방법으로서 섬유 방사, 필름 압출, 및 사출 성형을 들 수 있다. 상기 용도에 있어서, 유사한 유동학적 거동은 특정 전환 방법에 적절한 전단, 신장, 또는 기타 방식으로 측정될 수 있다.
- [0075] 전단 유동학의 측정에 적절한 방법은 하기와 같이 기술될 수 있다. 25 mm 직경의 평행한 플레이트를 갖는 TA 기구 Ares LS 모델 (미국, 델라웨어주, 뉴 캐슬)의 동역학적 분광계를 이용하여 동적 유동학 데이터를 측정한다. 10 개당 5 로그 간격의 지점을 갖는 주파수 스위프 (sweep)를 T_{expt} 에서 0.1 내지 100 라디안/초 (rad/s)로 시행하고, 이때 T_{expt} 는 전환 방법 및 처리 조건에 특이적인 온도이다. 변형 스위프를 2% 단계로 2로부터 30% 변형까지의 변형 스위프에 의해 0.1 rad/s 및 T_{expt} °C에서 수행함에 의해 변형을 선형 점탄성 상황 내에 있도록 측정하여 변환기의 명세 내에서 토크를 생성하기 위해 요구되는 최소 변형을 측정하고; 100 rad/s 및 T_{expt} °C에서의 또 다른 변형 스위프를 이용하여 [J. M. Dealy 및 K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand, New York (1990)]에 의해 개시된 절차에 따라 비선형성이 발생하기 이전의 최대 변형을 측정한다. 모든 시험을 질소 퍼지에서 수행하여 산화적 열화를 최소화한다. 유사한 유동학적 거동을 위하여, 최고 점도의 중합체 성분 대 최소 점도의 중합체 성분의 점도비는 특정 용도에 대한 변형률에서 전형적으로 5 대 1, 바람직하게는 4 대 1, 더 바람직하게는 2 대 1, 및 가장 바람직하게는 1이다. 용도에 대한 변형률이 기구의 측정가능한 범위를 넘어서는 경우, 최고 점도의 중합체 성분 대 최소 점도의 중합체 성분의 점도비는 100 rad/s의 전단 속도에서 5 대 1, 바람직하게는 4 대 1, 더 바람직하게는 2 대 1, 및 가장 바람직하게는 1로 취해질 수 있다.

[0076] 프로필렌계 엘라스토머:

[0077] 프로필렌계 엘라스토머는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 프로필렌 유래의 단위를 75 중량% 이상 (바람직하게는 82 중량% 이상, 더 바람직하게는 83 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 84 중량% 이상)으로 포함하고; 에틸렌 및 C4 내지 C20 알파-올레핀 중에서 선택되는 알파 올레핀 유래의 단위를 10 내지 25 중량% (바람직하게는, 10 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 11 내지 17 중량%, 및 가장 바람직하게는 12 내지 16 중량%)로 포함한다. 바람직하게는, 알파 올레핀은, C2, 및 C4 내지 C10 알파-올레핀, 더 바람직하게는 C2, C4, C6 및 C8 알파-올레핀, 더욱 더 바람직하게는 에틸렌 및 1-부텐, 및 가장 바람직하게는 에틸렌을 포함한다.

[0078] 프로필렌계 엘라스토머는 탄성이고 (하기 기술되는 바와 같음), 3.5 미만 (바람직하게는 3.0 미만)의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 가지며, 시차 주사 열량측정에 의해 1 내지 35 줄/그램, 바람직하게는 2 내지 25 줄/그램, 더 바람직하게는 2 내지 15 줄/그램, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 12 줄/그램, 및 가장 바람직하게는 2 내지 6 줄/그램의 용융열 (ΔH)을 나타낸다.

[0079] 본 명세서의 다른 곳에 기술된 방법에 있어서 2 J/g 미만의 용융열을 갖는 샘플의 경우, 추가의 DSC 절차를 적용하여 DSC 특성을 측정한다: (1) 210°C에서 3 분 동안 샘플을 유지하고; (2) 10°C/분으로 23°C까지 냉각시키고; (3) 샘플을 DSC로부터 제거하여 주위 조건 (23° ± 2°C 및 50 ± 5%의 상대 습도)에서 48 시간 동안 저장하고; (4) 샘플을 DSC로 삽입하여 10°C/분의 속도로 -40°C까지 냉각시키고 상기 온도에서 3 분 동안 등온으로 유지시키며; (5) 그 후, 완전한 용융시까지 샘플을 10°C/분의 속도로 가열시킨다. 용융열은 PCT 특허 출원 제 WO03040201호에 기술된 바와 같이 단계 (5)로부터 온도 기록도로부터 측정된다. 상기 절차에 있어서, 용융열은 바람직하게는 2 내지 12 줄/그램, 및 가장 바람직하게는 2 내지 6 줄/그램이다.

[0080] 프로필렌계 엘라스토머의 중량 평균 분자량 (M_w)은 약 54000 내지 875000 g/몰 이상, 바람직하게는 약 69000 내지 440000 g/몰, 더 바람직하게는 약 111000 내지 390000 g/몰, 및 가장 바람직하게는 약 165000 내지 360000 g/몰이다.

[0081] 본 발명의 목적상, 중합체 또는 중합체 조성물이 하기 기술 내용에 부합되는 경우 상기 중합체 또는 중합체 조성물은 "탄성" 거동을 나타내는 것으로 (즉, "엘라스토머"인 것으로) 고려된다. ASTM D 1708 미세인장 샘플을 압축 성형된 플라크로부터 절단한다 (이후 기술 내용 참고). 공기압 그립 (grip) 및 100 N의 로드 셀이 장착된 Instron 모델 5564 (매사추세츠주, 노르우드 소재의 인스트론 코포레이션 (Instron Corporation))의 이용시, 샘플은 23° + 2°C 및 50 + 5%의 상대 습도에서 22.25 mm의 초기 표점 거리로부터 500%/분 (111.25 mm/분)으로 100%의 변형까지 변형된다. 그립은 본래 위치로 회복된 직후 양의 인장 응력 (0.05 MPa)의 개시가 측정될 때까지 신장된다. 상기 시점에 해당하는 변형은 영구 변형률로 정의된다. 40% 변형 이하의 영구 변형률을 나타내는 샘플은 탄성인 것으로서 정의된다. 하기는 실시예의 P/E-1에 대한 대표적 계산이다.

[0082] 초기 길이 (L_0): 22.25 mm

[0083] 첫번째 주기, 신장 동안 100%의 변형에서의 길이: 44.5 mm

[0084] 0.05 MPa (L')에서 두번째 주기 동안 인장 응력에서의 길이: 24.92 mm

$$\text{영구 변형률} = \frac{L' - L_0}{L_0} \times 100\% = \frac{24.92 \text{ mm} - 22.25 \text{ mm}}{22.25 \text{ mm}} \times 100\% = 12\%$$

[0085] [0086] 12%의 영구 변형률은 40% 변형 미만이므로, 상기 물질은 "탄성"으로서의 자격을 갖는다 (즉, "엘라스토머"이다). 바람직하게는, 프로필렌계 엘라스토머는 30% 미만, 더 바람직하게는 20% 미만, 및 가장 바람직하게는 15% 미만의 영구 변형률을 나타낸다.

[0087] 본 발명에 유용한 대표적 프로필렌계 엘라스토머로서 용액 공정에서 메탈로센 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체, 예컨대 엑손-모빌 코포레이션으로부터 상표명 VISTAMAXX로 시판되는 프로필렌-에틸렌 공중합체 및 미츠이 케미컬스로부터 상표명 TAFMER로 이용가능한 프로필렌-부텐 공중합체를 들 수 있고, 또한 예컨대 WO2003040201 A1에 기술된, 비메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체를 들 수 있다. 비메탈로센, 금속 중심, 헤�테로아릴 리간드 촉매의 예는 하기 기술되는 촉매 A이다. 본 발명의 특히 바람직한 측면에서, 비메탈로센 헤�테로아릴 리간드 촉매에 의해 제조되고, 본원에 기술된 특성을 나타내는 프로필렌-에틸렌 공중합체가 이용된다.

[0088] 본 발명에 유용한 프로필렌계 엘라스토머의 제조에 이용될 수 있는 비메탈로센, 금속 중심, 리간드 촉매의 또다

른 예는, 상기 촉매에 대한 그 교시에 대하여 그 전문을 참고로 인용하는, Boussie 등의 미국 특허 제 6,897,276호; 6,869,904호; 및 6,841,502호에 기술된 촉매이다. 상기 촉매는 본원에서 비-메탈로센, 금속 중심, 치환된 아릴 리간드 촉매로 일컬어진다.

[0089] 본 발명의 프로필렌계 엘라스토머는 전형적으로 0.1 내지 1150 g/10 분 이상, 바람직하게는 1 내지 500 g/10 분, 더 바람직하게는 1.5 내지 100 g/10 분, 및 가장 바람직하게는 2 내지 30 g/10 분의 용융 흐름 속도를 갖는다 (ASTM D-1238, 2.16 kg, 210°C에 따름). 매우 낮은 점도를 요구하는 용도, 예컨대 멜트 블로운 부직포 용도 및 접착제 용도에 있어서, 용융 흐름 속도는 전형적으로 측정되지 않고 대신 프로필렌계 엘라스토머는 앞서 기술된 GPC에 의해 하기 기술되는 바와 같이 측정되는 분자량을 갖는다.

[0090] 프로필렌계 엘라스토머에 있어서, 용융 흐름 속도 (MFR)의 측정은 ASTM D-1238, 조건 230°C/2.16 킬로그램 (kg) 중량에 따라 수행된다. 용융 지수에 있어서, 용융 흐름 속도는 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 분자량이 더 높으면, 용융 흐름 속도가 더 느리나, 그 관계는 선형은 아니다. 이용되는 프로필렌-알파 올레핀의 용융 흐름 속도는 이것이 바람직하게 이용되는 목적 사용 용도에 의존한다. 예를 들어, 공기 급냉된 블로운 필름의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 0.1 내지 10 g/10 분이고; 주조 필름의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 2 내지 20 g/10 분이고; 스펜본드 부직포 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 12 내지 60 g/10 분이고; 멜트-블로운 부직포 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 100 내지 약 1150 g/10 분이다. 약 100 g/10 분 초과의 MFR을 갖는 수지가 방사될 수 있다. 약 100 MFR 미만을 갖는 수지가 사슬 절단제, 예컨대 퍼옥시드, 자유 라디칼 개시제, 또는 US20030216494A1에 기술된 것과 같은 공정 동안의 작용제의 첨가와 함께 스펜본드 공정에 이용될 수 있다.

[0091] 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 0.3 내지 약 500 g/10 분이고, 사출 성형 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 2 내지 약 100 g/10 분이고; 열성형 목적 사용 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 0.2 내지 약 5 g/10 분이고; 프로파일 압출 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 0.3 내지 약 10 g/10 분이고; 블로우 성형 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 0.2 내지 약 5 g/10 분이고; 시트 압출 용도의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 0.3 내지 약 10 g/10 분이며; 2축 배향 필름의 경우, 용융 흐름 속도는 전형적으로 약 2 내지 약 8 g/10 분이다.

[0092] 프로필렌계 엘라스토머는 앞서 기술한 조건의 이용으로 압축 성형된 샘플의 경우 약 1 내지 69 MPa, 바람직하게는 약 2 내지 25.3 MPa, 더 바람직하게는 약 3 내지 15.5 MPa, 및 가장 바람직하게는 약 4 내지 10 MPa의 굴곡 계수를 나타낸다 (ASTM D790에 따라 2%의 시컨트로서 측정됨).

[0093] 본 발명의 공중합체는 실질적으로 아이소택틱 프로필렌 서열을 갖는 것이 전형적이다. "실질적으로 아이소택틱 프로필렌 서열" 및 유사한 용어는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 서열이 약 0.85 초과, 바람직하게는 약 0.90 초과, 더 바람직하게는 약 0.92 초과, 및 가장 바람직하게는 약 0.93 초과인 아이소택틱 트리아드 (triad) (mm)를 가짐을 의미한다. 아이소택틱 트리아드는 종래 기술에 잘 공지되어 있고, 예를 들어, ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해 측정된 공중합체 분자 사슬 중 트리아드 단위에 의해 아이소택틱 서열을 언급하는 USP 5,504,172 및 WO 00/01745에 기술되어 있다.

[0094] ^{13}C NMR 분광법은 중합체로 도입되는 공단량체를 측정하는 종래 기술에 공지된 다수의 기술 중 하나이다. 상기 기술의 예는 [Randall, *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)]에서 에틸렌/α-올레핀 공중합체에 대한 공단량체 함량의 측정에 대하여 기술되어 있다. 올레핀 혼성중합체의 공단량체 함량을 측정하는 기본 절차는 샘플 중 상이한 탄소에 해당하는 피크의 강도가 샘플 중 핵에 기여하는 총 수에 정비례하는 조건 하에 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 것을 포함한다. 상기 비례를 보장하는 방법은 종래 기술에 공지되어 있고, 필스 이후 완화를 위한 충분한 시간의 허용, 판문 분리 (gated-decoupling) 기술, 완화제 등의 이용을 포함한다. 피크 또는 피크 군의 상대적 강도는 이의 컴퓨터 생성 적분으로부터 실제로 얻어진다. 스펙트럼을 얻고 피크를 적분한 이후, 공단량체와 관련된 상기 피크가 할당된다. 상기 할당은 공지된 스펙트럼 또는 문헌을 참고로 함에 의해, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석에 의해, 또는 동위 원소 표지된 공단량체의 이용에 의해 이루어질 수 있다. 공단량체의 몰%는, 예를 들어, Randall에서 기술된 바와 같이, 공단량체의 몰수에 해당하는 적분 대 혼성중합체 중 모든 단량체의 몰수에 해당하는 적분의 비에 의해 측정될 수 있다.

[0095] 데이터는 ^{13}C 공진 주파수 100.4 MHz에 해당하는, Varian UNITY Plus 400 MHz NMR 분광계의 이용으로 수집된다.

획득 파라미터는 완화제의 존재 하에 정량적 ^{13}C 데이터 획득을 보장하도록 선택된다. 데이터는 관문 ^1H 분리, 데이터 파일당 4000의 과도 전류, 7 초의 월스 반복 지연, 24,200 Hz의 스펙트럼 폭 및 32K 데이터 포인트의 파일 크기를 이용하여 프로브 헤드를 130°C까지 가열하여 획득한다. 샘플은 크롬 아세틸아세토네이트(완화제) 중 0.025 M인 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 10 mm의 NMR튜브 중 0.4 g의 샘플에 대략 3 mL로 침가함에 의해 제조된다. 튜브의 상부 공간을 순수 질소로 대체함에 의해 산소를 제거한다. 샘플은 튜브 및 이의 내용물을 헛 건(heat gun)에 의해 시작되는 주기적 환류에 의해 150°C까지 가열함에 의해 용해되고 균질화된다.

[0096] 데이터 수집 이후, 화학적 이동이 21.90 ppm에서의 mmmm 웨타드에 대하여 내부에서 참고된다. 트리아드 수준(mm)에서의 아이소택틱도(isotacticity)는 mm 트리아드(22.5 ~ 21.28 ppm), mr 트리아드(21.28 ~ 20.40 ppm), 및 rr 트리아드(20.67 ~ 19.4 ppm)를 나타내는 메틸 적분으로부터 측정된다. mm 택틱도(tacticity)의 백분율은 mm 트리아드의 강도를 mm, mr, 및 rr 트리아드의 합계로 나눔에 의해 측정된다. 촉매 시스템, 예컨대 비메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매(상기 기술한 바와 같음)에 의해 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, mr 영역은 PPQ 및 PPE로부터의 기여를 감함에 의해 에틸렌 및 레지오-에러에 대하여 보정된다. 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, rr 영역은 PQE 및 EPE로부터의 기여를 감함에 의해 에틸렌 및 레지오-에러에 대하여 보정된다. mm, mr, 및 rr의 영역에서 피크를 생성하는 기타 단량체를 갖는 공중합체의 경우, 상기 영역에 대한 적분은, 일단 피크가 식별되면, 표준 NMR 기술의 이용으로 간접 피크를 감함에 의해 유사하게 보정된다. 이는, 예를 들어, 각종 수준의 단량체가 도입된 일련의 공중합체의 분석에 의해, 문헌의 지시에 의해, 동위 원소 표지에 의해, 또는 종래 기술에 공지된 기타 수단에 의해 달성될 수 있다.

[0097] 예컨대 미국 특허 공보 제 2003/0204017호에 기술된 바와 같은 비메탈로센, 금속 중심, 헤�테로아릴 리간드 촉매의 이용으로 제조된 공중합체의 경우, 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 레지오-에러에 해당하는 ^{13}C -NMR 피크는 성장하는 중합체 사슬로의 프로필렌 단위의 입체 선택적 2,1-삽입 에러의 결과인 것으로 생각된다. 일반적으로, 기정 공단량체 함량에 있어서, 더 높은 수준의 레지오-에러는 중합체의 용점 및 계수의 저하를 유도하는 반면, 더 낮은 수준은 중합체의 더 높은 용점 및 더 높은 계수를 유도한다.

[0098] 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, 하기 절차가 이용되어 공단량체 조성 및 서열 분포를 측정할 수 있다. 적분 면적이 ^{13}C NMR 스펙트럼으로부터 측정되고 행렬 계산에 입력되어 각 트리아드 서열의 몰 분율을 측정한다. 그 후, 행렬 배정이 적분과 함께 이용되어 각 트리아드의 몰 분율을 제공한다. 행렬 계산은 추가의 피크 및 2,1 레지오-에러에 대한 서열을 포함하도록 변형된, Randall의 방법(*Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C29 (2&3), 201-317, 1989)의 선형 최소 자승의 이행이다. 표 B는 배정 행렬에 이용된 적분 영역 및 트리아드 지정을 보여준다. 각 탄소에 관련된 수는 스펙트럼의 어떠한 영역에서 이것이 공명할지를 나타낸다.

[0099] 수학적으로 행렬법은 벡터 방정식 $\mathbf{s} = \mathbf{fM}$ 이고, 여기서 \mathbf{M} 은 배정 행렬이고, \mathbf{s} 는 스펙트럼 행 벡터이며, \mathbf{f} 는 몰 분율 구성 벡터이다. 행렬법의 성공적 이행은 생성되는 방정식이 결정되거나 또는 중복 결정되고(변수와 동일하거나 더 많은 독립 방정식), 방정식에 대한 해가 소정의 구조 정보를 계산하기 위해 필요한 문자 정보를 포함하도록 \mathbf{M} , \mathbf{f} , 및 \mathbf{s} 가 정의될 것을 요구한다. 행렬법에서 첫번째 단계는 구성 벡터 \mathbf{f} 의 성분을 결정하는 것이다. 상기 벡터의 성분은 연구되는 시스템에 대한 구조 정보를 제공하도록 선택된 문자 파라미터여야 한다. 공중합체의 경우, 파라미터의 합리적 집합은 임의의 홀수의 n-ad 분포일 것이다. 일반적으로 개별 트리아드로부터의 피크는 상당히 잘 분석되고 배정하기 용이하여, 따라서 트리아드 분포는 상기 구성 벡터 \mathbf{f} 에 가장 빈번하게 이용된다. E/P 공중합체에 대한 트리아드는 EEE, EEP, PEE, PEP, PPP, PPE, EPP, 및 EPE이다. 상당한 고 분자량($\geq 10,000 \text{ g/mol}$)의 중합체 사슬의 경우, ^{13}C NMR 실험은 EEP를 PEE로부터 또는 PPE를 EPP로부터 구별 할 수 없다. 모든 마코비안(Markovian) E/P 공중합체는 서로 동일한 PEE 및 EPP의 몰 분율을 가지므로, 평등 제약(equality restriction)이 또한 이행에 선택되었다. 동일한 처리가 PPE 및 EPP에 대하여 수행되었다. 상기 2 개의 평등 제약은 8 개의 트리아드를 6 개의 독립적 변수로 감소시킨다. 명료성의 이유로, 구성 벡터 \mathbf{f} 는 여전히 모든 8 개의 트리아드로 나타내어진다. 평등 제약은 행렬을 풀 때 내부 제약으로서 이행된다. 행렬법에서의 두번째 단계는 스펙트럼 벡터 \mathbf{s} 를 정의하는 것이다. 보통 상기 벡터의 성분은 스펙트럼 중 잘 정의된 적분 영역일 것이다. 결정된 시스템을 보장하기 위하여, 적분의 수는 독립 변수의 수만큼 많을 필요가 있다. 세번째 단계는 배정 행렬 \mathbf{M} 을 결정하는 것이다. 상기 행렬은 각 적분 영역(행)에 대한 각 트리아드(열)에서 중심 단량체의 탄소의 기여를 발견함에 의해 구축된다. 어떠한 탄소가 중심 단위에 속하는지를 결정할 때 중합체 전파 방향에 대하여 일관성이 있어야 한다. 상기 배정 행렬의 유용한 특성은 각 행의 합계가 행의 기여자

인 트리아드의 중심 단위에서의 탄소의 수와 동일해야 한다는 점이다. 상기 동일성을 쉽게 점검될 수 있고, 따라서 일부 통상의 데이터 입력 에러를 방지한다.

- [0100] 배정 행렬을 구축한 후, 중복성 점검이 수행되어야 한다. 다시 말해, 선형의 독립적 열의 수는 곱 벡터 (product vector)에서의 독립 변수의 수 이상일 필요가 있다. 행렬이 중복성 시험에서 실패하는 경우, 두번째 단계로 되돌아가서 적분 영역을 재분할한 후 중복성 점검에 통과될 때까지 배정 행렬을 재정의해야 한다.
- [0101] 일반적으로, 열의 수 + 추가의 제약 또는 제한의 수가 행렬 M에서의 행의 수보다 더 많은 경우, 시스템은 중복 결정된다. 상기 차이가 더 클수록 시스템은 더 중복 결정된다. 시스템이 더 중복 결정될수록, 행렬법은 낮은 신호 대 잡음 (S/N) 비의 데이터의 통합, 또는 일부 공명의 부분적 포화로부터 발생할 수 있는 불일치 데이터를 더 많이 보정하거나 식별할 수 있다.
- [0102] 마지막 단계는 행렬을 푸는 것이다. 이는 Solver 함수의 이용으로 마이크로소프트 엑셀에서 쉽게 실행된다. Solver는 먼저 해 벡터 (상이한 트리아드 간의 몫비)를 추측한 후 반복 추측하여 계산된 곱 벡터 및 입력 곱 벡터 s 간의 차이의 합계를 최소화함에 의해 작동한다. Solver는 또한 제약 또는 제한을 명시적으로 입력하는 것을 가능하게 한다.

표 B

상이한 적분 영역에 대한 각 트라이아드의
중심 단위에 대한 각 탄소의 기여

트라이아드 명칭	구조 식	1에 대한 영역	2에 대한 영역	3에 대한 영역
PPP				
PPE				
ERP				
EPE				
EEE				
EEEP				
EEP				

- [0103]

PEE		M	J	
PEP		N	C	
PQE		P	G	O
QEP		F	E	
XPPQE		J	F	O
XPPQP		J	E	O
PPQPX			D	Q
PQPPX		F	B	P

P=프로필렌, E=에틸렌, Q=2,1 삽입된 프로필렌.

[0104]

화학적 이동 범위

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48.00	43.80	39.00	37.25	35.80	35.00	34.00	33.60	32.90
45.60	43.40	37.30	36.95	35.40	34.50	33.60	33.00	32.50

J	K	L	M	N	O	P	Q
31.30	30.20	29.30	27.60	25.00	22.00	16.00	15.00
30.30	29.80	28.20	27.10	24.50	19.50	15.00	14.00

[0105]

[0106] 1,2 삽입된 프로필렌 조성은 입체 규칙성 프로필렌 중심의 트리아드 서열의 몰 분율 전부를 합계함에 의해 계산된다. 2,1 삽입된 프로필렌 조성 (Q)은 Q 중심의 트리아드 서열의 몰 분율 전부를 합계함에 의해 계산된다. 프로필렌의 몰%는 P 중심의 트리아드 전부를 합계하고 몰 분율에 100을 곱함에 의해 측정된다. 에틸렌 조성은 100으로부터 P 및 Q의 몰% 값을 감함에 의해 측정된다.

[0107]

실시예 2

[0108]

메탈로센 촉매 작용:

[0109]

본 실시예는 Koenig J.L. (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992)의 통상의 해석 및 상기 기술한 행렬법 모두를 이용하여, USP 5,616,664의 실시예 15에 따라 합성된 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체에 대한 계산을 증명한다. 프로필렌-에틸렌 공중합체는 미국 특허 출원 2003/0204017의 실시예 1에 따라 제조된다. 프로필렌-에틸렌 공중합체는 하기와 같이 분석된다. ^{13}C

공명에 해당하는 Varian UNITY Plus 400 MHz NMR 분광계의 이용으로 데이터가 수집된다.

- [0110] 트리아드 수준 (mm)에서의 아이소택틱도는 mm 트리아드 (22.70 ~ 21.28 ppm), mr 트리아드 (21.28 ~ 20.67 ppm) 및 rr 트리아드 (20.67 ~ 19.74)의 적분으로부터 결정된다. mm 아이소택틱도는 mm 트리아드의 강도를 mm, mr, 및 rr 트리아드의 합계로 나눔에 의해 결정된다. 에틸렌 공중합체의 경우, mr 영역은 37.5 ~ 39 ppm의 적분을 감함에 의해 보정된다. mm, mr, 및 rr 트리아드의 영역에서 피크를 생성하는 기타 단량체를 갖는 공중합체의 경우, 상기 영역에 대한 적분은, 일단 피크가 식별되면, 표준 NMR 기술의 이용으로 간접 피크의 강도를 감함에 의해 유사하게 보정된다. 이는, 예를 들어, 각종 수준의 단량체가 도입된 일련의 공중합체의 분석에 의해, 문헌의 지시에 의해, 동위 원소 표지에 의해, 또는 종래 기술에 공지된 기타 수단에 의해 달성될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 특히 바람직한 측면에서, 본 발명에 이용되는 프로필렌계 엘라스토머는, 상기 촉매에 대한 그 교시에 대하여 본원에서 그 전문을 참고로 인용하는, 2002년 5월 5일자 출원된 미국 특허 출원 제 10/139,786호 (WO 03/040201)에 기술된, 비메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함한다. 상기 촉매에 있어서, 용어 "헤테로아릴"은 치환된 헤테로아릴을 포함한다. 상기 비메탈로센, 금속 중심, 헤�테로아릴 리간드 촉매에 의해 제조된 프로필렌계 엘라스토머는 유일한 레지오-에러를 나타낸다. 레지오-에러는 약 14.6 및 약 15.7 ppm에 해당하는 ^{13}C NMR 피크에 의해 식별되고, 이는 성장하는 중합체 사슬로의 프로필렌 단위의 입체 선택적 2,1-삽입 에러의 결과인 것으로 생각된다. 상기 특히 바람직한 측면에서, 상기 피크는 거의 동일한 강도이고, 이는 전형적으로 공중합체 사슬로의 프로필렌 삽입의 약 0.02 내지 약 7 몰%를 나타낸다.
- [0112] 몇몇 ^{13}C NMR 스펙트럼의 비교는 본 발명의 특히 바람직한 측면에 이용된 프로필렌-에틸렌 공중합체 엘라스토머의 유일한 레지오-에러를 더 예시한다. 도 1 및 2는 실시예에 이용된 프로필렌계 엘라스토머와 유사하나, 단 실시예의 엘라스토머보다 더 낮은 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 스펙트럼이다. 각 중합체의 스펙트럼은 상기 프로필렌-에틸렌계 공중합체의 고도의 아이소택틱도 (^{13}C NMR에 의하여 측정된 0.94 초파의 아이소택틱 트리아드 (mm)) 및 유일한 레지오-에러를 기록한다. 도 3의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 메탈로센 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 스펙트럼이다. 상기 스펙트럼은 본 발명에 이용된 가장 바람직한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 특징인 레지오-에러 (약 15 ppm)를 기록하지 않는다.
- [0113] 바람직하게는, 프로필렌계 엘라스토머는, 수 평균 분자량에 의해 나누어진 중량 평균 분자량 (M_w/M_n)으로서 정의시, 3.5 이하, 바람직하게는 3.0 이하의 분자량 분포 (MWD)를 갖는다.
- [0114] 프로필렌계 중합체의 분자량 및 분자량 분포는 4 개의 선형 혼합층 칼럼 (폴리머 러보리토리스 (Polymer Laboratories) (20 μm 의 입자 크기))이 장착된 Polymer Laboratories PL-GPC-220 고온 크로마토그래피 유닛 상의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)의 이용으로 측정된다. 오븐 온도는 160°C이고, 여기서 오토샘플러 고온 구역은 160°C이고 온난한 구역은 145°C이다. 용매는 200 ppm의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 유속은 1.0 mL/분이고, 주입 크기는 100 μl 이다. 샘플을 200 ppm의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 질소 페징된 1,2,4-트리클로로벤젠에 160°C에서 2.5 시간 동안 가볍게 혼합하면서 용해시킴에 의해 주입을 위한 약 0.2 중량%의 샘플 용액을 제조한다.
- [0115] 분자량 측정은 10 개의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준 (폴리머 러보리토리스 사 제, 580 ~ 7,500,000 g/mol 범위의 EasiCal PS1)을 이의 용리 부피와 함께 이용함에 의해 추론된다. 동일한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 분자량을 폴리프로필렌 ([Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, 및 A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)]에 의해 기술된 바와 같음) 및 폴리스티렌 ([E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)]에 의해 기술된 바와 같음)에 대한 적절한 Mark-Houwink 계수를 이용하여 하기 Mark-Houwink 방정식으로 결정한다:
- [0116] $\{N\} = KM^a$
- [0117] 상기 식 중, $K_{pp} = 1.90E-04$, $a_{pp} = 0.725$, $K_{ps} = 1.26E-04$, $a_{ps} = 0.702$ 이다.
- [0118] 시차 주사 열량측정
- [0119] 시차 주사 열량측정 (DSC)은 반결정질 중합체의 용융 및 결정화를 검사하기 위해 이용될 수 있는 통상의 기술이

다. DSC 측정의 일반적 원리 및 반결정질 중합체의 연구를 위한 DSC의 적용은 표준 문헌 (예를 들어, [E.A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981])에 기술되어 있다. 본 발명의 특히 바람직한 측면에서, 프로필렌계 엘라스토머 (바람직하게는 프로필렌-에틸렌 엘라스토머)가 본 발명에 이용되고 DSC 곡선에 의해 특징지어지며, 이때 T_{me} 는 본질적으로 동일하게 유지되고, T_{max} 는 공중합체 중 불포화 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소한다. T_{me} 는 용융이 종결되는 온도를 의미하고, T_{max} 는 피크 용융 온도를 의미하며, 상기 모두는 최종 가열 단계로부터의 데이터를 이용하는 DSC 분석으로부터 당업자에 의해 측정된다. 시차 주사 열량측정 (DSC) 분석은 TA 인스트루먼츠, 인코포레이티드 (TA Instruments, Inc)로부터의 모델 Q1000 DSC의 이용으로 측정된다. DSC의 검정은 하기와 같이 수행된다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬 중 임의의 샘플 없이 -90°C 로부터 290°C 까지 DSC를 가동함에 의해 기준선을 얻는다. 그 후, 샘플을 180°C 까지 가열시키고, 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 속도로 140°C 까지 냉각시킨 후, 샘플을 140°C 에서 1 분 동안 등온으로 유지시킨 후, 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 140°C 로부터 180°C 까지 가열시킴에 의해 새로운 인듐 샘플 7 mg을 분석한다. 인듐 샘플의 용융열 및 용융의 개시를 측정하고 점검하여 용융의 개시의 경우 156.6°C 로부터 0.5°C 이내에 있도록 하고 용융열의 경우 28.71 J/g 로부터 0.5 J/g 이내에 있도록 한다. 그 후, DSC 팬 중 새로운 샘플의 작은 액적을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 속도로 25°C 로부터 -30°C 까지 냉각시킴에 의해 탈이온수를 분석한다. 샘플을 -30°C 에서 2 분 동안 등온으로 유지시키고 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 30°C 까지 가열시킨다. 용융의 개시를 측정하고 점검하여 0°C 로부터 0.5°C 이내에 있도록 한다.

[0120] 프로필렌계 엘라스토머 샘플을 190°C 의 온도에서 가압하여 박막이 되게 한다. 약 5 내지 8 mg의 샘플을 측량하고 DSC 팬 내에 위치시킨다. 뚜껑을 팬 상에서 오무려 (crimped) 밀폐된 대기를 보장한다. 샘플 팬을 DSC 셀 내에 위치시키고 약 $100^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 고속으로 용융 온도보다 약 30°C 높은 온도까지 가열시킨다. 샘플을 상기 온도에서 약 3 분 동안 유지시킨다. 그 후, 샘플을 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 -40°C 까지 냉각시ки고, 상기 온도에서 3 분 동안 등온으로 유지시킨다. 결과적으로 샘플을 완전한 용융시까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 가열시킨다. 생성되는 엔탈피 곡선을 미국 특허 출원 제 (W003040201)호에 기술된 바와 같이 피크 용융 온도, 개시 및 피크 결정화 온도, 용융열 및 결정화열, T_{me} , T_{max} , 및 해당 온도 기록도로부터 관심을 갖는 임의의 기타 수량에 대하여 분석한다. 용융열을 명목 중량%의 결정화도로 전환하기 위하여 이용되는 인자는 $165 \text{ J/g} = 100$ 중량%의 결정화도이다. 상기 전환 인자에 의해, 프로필렌계 공중합체의 총 결정화도 (단위: 중량%의 결정화도)는 용융열을 165 J/g 으로 나누고 100%를 곱함에 의해 계산된다.

넓은 결정화도 분포

[0122] 본 발명의 특히 바람직한 측면에서, 프로필렌계 엘라스토머는 넓은 결정화도 분포를 나타낸다. 본 발명자는 넓은 결정화도 분포를 갖는 프로필렌계 엘라스토머를 이용하는 것이 하기 더 충분히 설명되는 바와 같이 더 낮은 점착성/블로킹 특성을 갖는 조성물을 제공할 것으로 생각한다. 약 20 줄/그램 초과의 용융열을 갖는 엘라스토머에 있어서, 결정화도 분포는 바람직하게는 하기 기술되는 TREF/ATREF 분석으로부터 측정된다.

[0123] 결정화 가능한 서열 길이 분포의 측정은 온도 상승 용리 분별 (temperature rising elution fractionation, TREF)에 의해 제조용 규모로 달성될 수 있다. 각 분획의 상대적 질량은 더 연속적 분포를 측정하기 위한 기초로서 이용될 수 있다. [L. Wild, 등, *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, **20**, 441 (1982)]은 샘플 크기를 비율에 따라 줄이고 질량 검출기를 추가하여 용리 온도의 함수로서의 분포의 연속적 표시를 제공한다. 상기 비율 축소 버전의, 분석용 온도 상승 용리 분별 (ATREF)은 분획의 실제 단리와는 관련되지 않으나, 분획의 중량 분포를 더 정확하게 측정한다.

[0124] TREF는 본래 에틸렌 및 더 고급 α -올레핀의 공중합체에 적용되었으나, 이는 또한 프로필렌과 에틸렌 (또는 더 고급 α -올레핀)과의 아이소택틱 공중합체의 분석에도 이용될 수 있다. 프로필렌의 공중합체의 분석은 순수한, 아이소택틱 폴리프로필렌의 용해 및 결정화를 위해 더 높은 온도를 필요로 하나, 관심을 갖는 공중합 생성물 중 대부분은 에틸렌의 공중합체에 대하여 판측되는 것과 유사한 온도에서 용리된다. 하기 표는 프로필렌의 공중합체의 분석에 이용된 조건에 대한 요약이다. 명시되지 않는 한 TREF에 대한 조건은 [Wild, 등., ibid, 및 Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, **45**, 25(1990)]의 것과 일치한다.

표 C

TREF에 이용된 파라미터	
파라미터	설명
칼럼 유형 및 크기	1.5 cc의 틈새 부피로 채워진 스테인레스 강

질량 검출기	스페인, 발렌시아 소재의 폴리머차 (PolymerCharger)로부터 구입된 싱글 빔 (single beam) 적외선 검출기 IR4
주입 온도	150°C
온도 조절 장치	GC 오븐
용매	1,2,4-트리클로로벤젠
유속	1.0 mL/분
농도	0.1 ~ 0.3% (중량/중량)
냉각 속도 1	-6.0°C/분으로 140°C 내지 120°C
냉각 속도 2	-0.1°C/분으로 120°C 내지 44.5°C
냉각 속도 3	-0.3°C/분으로 44.5°C 내지 20°C
가열 속도	1.8°C/분으로 20°C 내지 140°C
데이터 획득 속도	12/분

[0126] TREF로부터 얻어진 데이터는 용리 온도의 함수로서의 중량 분율의 표준화된 플롯으로서 표현된다. 분리 메커니즘은 에틸렌의 공중합체의 것과 유사하며, 이에 따르면 결정화 가능한 성분 (에틸렌)의 몰 함량이 용리 온도를 결정하는 주요 인자이다. 프로필렌의 공중합체의 경우에, 용리 온도를 주로 결정하는 것은 아이소택틱 프로필렌 단위의 몰 함량이다.

[0127] 프로필렌계 엘라스토머의 결정화도 분포를 기술하기 위해 이용될 수 있는 하나의 통계적 인자는 왜도 (skewness)이고, 이는 특정 중합체에 대한 TREF 곡선의 왜도를 반영하는 통계치이다. 수학식 1은 왜도 지수, S_{ix} 를 상기 왜도의 척도로서 수학적으로 나타낸다.

[0128] 수학식 1

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

[0129]

[0130] T_{max} 값은 TREF 곡선에서 50 내지 90°C에서 용리되는 가장 큰 중량 분율의 온도로서 정의된다. T_i 및 w_i 는 각각 TREF 분포에서 임의의, i 번째 분획의 용리 온도 및 중량 분율이다. 상기 분포는 30°C 초과 및 90°C 미만의 용리 곡선의 총 면적에 대하여 표준화되었다 (w_i 의 합계는 100%임). 따라서, 상기 지수는 오로지 공단량체 (에틸렌)를 함유하는 결정화된 중합체의 형태만을 반영하며, 임의의 비결정화된 중합체 (30°C 이하에서 용액 중 여전히 중합체임)는 수학식 1로 나타내어지는 계산으로부터 생략되었다. 본 발명의 특히 바람직한 측면에서, 프로필렌계 엘라스토머에 대한 왜도 지수에 의해 표시되는 넓은 결정화도 분포는 -1.2 초과, 바람직하게는 -1.0 초과, 더 바람직하게는 -0.8 초과, 및 더욱 더 바람직하게는 -0.7 초과이며, 일부 경우 -0.60 초과이다. 상기 왜도 지수는 넓은 결정화도 분포를 갖는 프로필렌계 엘라스토머를 나타낸다.

[0131] 왜도 지수에 추가하여, TREF 곡선의 폭의 또 다른 척도 (및 따라서 공중합체의 결정화도 분포의 폭의 척도)는 최종 용리 사분위수의 중간 용리 온도 (T_{M4})이다. 중간 용리 온도는 마지막에 또는 최고 온도에서 용리되는 TREF 분포의 25% 중량 분율의 중간 용리 온도이다 (30°C 이하에서 용액 중 여전히 중합체인 것은 왜도 지수에 대하여 상기 기술한 계산으로부터 제외됨). 상부 온도 사분위수 범위 ($T_{M4}-T_{Max}$)는 최종 용리 사분위의 중간 용리 온도 및 피크 온도 T_{Max} 의 차이를 정의한다. 본 발명의 상기 특히 바람직한 측면에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 4.0°C 초과, 바람직하게는 4.5°C 이상, 더 바람직하게는 5°C 이상, 더욱 더 바람직하게는 6°C 이상, 가장 바람직하게는 7°C 이상, 및 일부 경우, 8°C 이상 및 심지어 9°C 이상의 상부 온도 사분위수 범위에 의해 부분적으로 표시되는 넓은 결정화도 분포를 갖는다. 일반적으로, 상부 온도 사분위수 범위에 대한 더 높은 값은 공중합체에 대한 더 넓은 결정화도 분포에 상응한다. 본 발명에 이용되는 프로필렌계 엘라스토머는 바람직하게는 상기 기술한 상부 온도 사분위수 범위를 충족시키는 넓은 결정화도 분포를 나타낸다.

[0132] 추가로, 상기 특히 바람직한 측면에서, 프로필렌계 엘라스토머는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하며 TREF에 의해 검사되는 경우 특이한 예상치 못한 결과를 보여준다. 분포는 넓은 용리 온도 범위에 걸쳐져 있는 경향이 있는 한편, 동시에 두드러진, 좁은 피크를 제공한다. 또한, 광범위한 에틸렌 도입에 걸쳐, 피크 온도 T_{Max} 는 60

℃ 내지 65℃ 근처이다. 통상의 프로필렌계 공중합체에 있어서, 유사한 에틸렌 도입 수준에 대하여, 상기 피크는 더 낮은 에틸렌 도입에 따라 더 높은 용리 온도로 이동한다.

[0133] 통상의 메탈로센 촉매의 경우, 프로필렌의 몰 분율, X_p 의 피크 최대치, T_{max} 에 대한 TREF 용리 온도에 대한 관계는 하기 수학식에 의해 제공된다:

$$\text{Log}_e(X_p) = - 289/(273 + T_{max}) + 0.74$$

[0135] 상기 특히 바람직한 측면에서의 프로필렌계 엘라스토머의 경우, 프로필렌의 몰 분율의 자연 로그, $\text{Ln}P$ 는 하기 수학식에서 나타내어지는 바와 같이, 통상의 메탈로센의 것보다 더 크다:

$$\text{Ln}P > - 289/(273 + T_{max}) + 0.75$$

[0137] 20 줄/그램의 용융열 미만의 용융열을 나타내는 프로필렌계 엘라스토머의 경우, 넓은 결정화도 분포는 바람직하게는 DSC를 이용한 고 결정질 분획 (HCF)의 측정 또는 GPC-FTIR을 이용한 상대적 조성 이동 (RCD)의 측정에 의해 나타내어진다. 상기 분석은 하기와 같이 수행된다:

[0138] 고 결정질 분획, HCF는 DSC 용융 곡선에서 128℃ 초과의 부분적 면적으로서 정의된다. 부분적 면적은 먼저 용융열을 얻은 후, 128℃에서 수선을 그어 128℃ 초과의 부분적 면적을 얻음에 의해 얻어진다 (용융열에 대하여 이용된 것과 동일한 기준선에 대한 것임). 본 발명의 가장 바람직한 측면의 프로필렌-에틸렌 공중합체는 20 줄/그램 미만의 용융열을 갖고, 약 0.1 J/g 초과의 HCF 분율 및 약 10 중량% 초과의 에틸렌 함량을 가지며, 더 바람직하게는 HCF는 0.2 J/g 초과일 것이고, 가장 바람직하게는 HCF는 약 0.5 J/g 초과일 것이며, 에틸렌 함량은 약 10 중량% 초과일 것이다.

[0139] 도 4는 약 13.7 중량%의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 메탈로센 촉매 작용의 프로필렌 에틸렌 공중합체 및 P-E-1에 있어서 DSC에 의한 넓은 및 좁은 결정화도 분포의 비교를 도시한다. 도면은 또한 용융열을 나타내는 면적에 대한 고 결정질 분획 (HCF)의 부분적 면적을 도시한다.

[0140] 상기 기술한 DSC 방법에 대한 대안 또는 부가물로서, 더 낮은 결정화도의 공중합체에 대한 결정화도 분포의 상대적 폭은 GPC-FTIR 방법론의 이용으로 확립될 수 있다 [R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers*, v. 521, pp. 270-276, 199]; [R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 65, 98-100, 1991]; [P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform infrared Spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer*, 43 (2002), 159-170]. 에틸렌계 공중합체에 대하여 본래 의도된 상기 방법은 프로필렌계 시스템에 대하여 쉽게 수정되어 공중합체 조성을 중합체 분자량의 함수로서 제공할 수 있다. 하기 GPC-FTIR 방법에서 기술되는 바와 같이 측정되는 경우, 넓은 조성 (에틸렌 도입에 대하여) 분포를 나타내는 프로필렌-에틸렌 공중합체도 또한 상기 기술한 DSC 방법에서 높은 HCF 값에 의해 표시되는 넓은 결정화도 분포를 나타내는 것으로 발견되었다. 상기 이유로, 본 발명의 목적상, 조성 분포 및 결정화도 분포는, 낮은 총 결정화도의 공중합체 (즉, 20 줄/그램 미만의 용융열)에 있어서 HCF 값의 크기에 의해 지시되는 결정화도 분포의 상대적 폭이 GPC-FTIR에 의해 측정된 RCD (하기 기술됨)의 크기에 의해 지시되는 더 넓은 조성 분포에 상응한다는 점에서, 일치하는 것으로서 간주될 것이다.

[0141] GPC-FTIR 분석에 대한 각종 사항 및 파라미터는 표 D 및 E에 기술되어 있다. 연속 스펙트럼은 GPC-FTIR 시스템으로부터 얻어지는 한편, 용해된 공중합체 분획은 셀 [Part # 0820-2000, 매사추세츠주, 암하스트 소재의 폴리머 러보러토리스 인코포레이티드]을 통한 적절하게 고안된 유동을 통해 GPC 칼럼으로부터 용리된다 (분자량 감소의 순서로). 각 FTIR 스펙트럼 내부의 2750 cm^{-1} 내지 3050 cm^{-1} 의 흡광도 영역은 도 5에 도시된 바와 같이 적분되고 스펙트럼 수 또는 용리 부피의 함수로서 기록되며 GPC 크로마토그램에서의 각 스펙트럼 수 또는 용리 부피에서의 질량 (또는 농도)의 매우 우수한 근사치로서 이용된다. 상기 적분된 면적은 스펙트럼의 총 흡광도로서 언급되고 모든 다른 스펙트럼에 대한 모든 다른 총 면적의 적분의 합계로 나눔에 의해 더 표준화된다. 상기 표준화된 총 면적은 따라서 기정 스펙트럼에 의해 표시되는 총 중합체의 중량 분율 (특정 용리 부피에서의)과 동일하다. 따라서, 용리된 중합체의 중량 분율은, 각 스펙트럼의 표준화된 총 면적으로부터 유도된, 도 7 ~ 8 각각의 가우스 형태의 곡선이다. 각 연속 스펙트럼 집합에서의 (또는 각 연속적 용리 부피에서의) 프로필렌/에틸렌 조성을 검정 곡선의 이용으로 (도 6에서의 실시예에 대한) 도 5에서 도시된 바와 같이 스펙트럼 총

2490 cm^{-1} 초파에서 발생하는 흡광도의 부분적 면적의 이용으로 측정된다. 그 조성이 본원에서 밝혀진 방법의 이용으로 NMR에 의해 앞서 측정된 몇몇 공중합체에 대한 평균화된 용리 스펙트럼을 적분함에 의해 검정이 준비된다. 따라서 조성 (에틸렌 중량 분율)은 각 스펙트럼에 대하여 측정되고 스펙트럼 수 또는 용리 부피의 함수로서 플롯팅될 수 있다. 상기 분포는 도 7 ~ 8에 도시되어 있다.

[0142] 마지막으로, 임의의 특정 GPC-FTIR 조성 분포의 폭 (및 상기 기술한 정의에 의해, 상대적 결정화도 분포)은, 합계되는 경우 용리된 중합체의 95% (중량 기준)를 제공하는 최고 총 흡광도 (즉, 최고 중합체 농도)를 갖는 스펙트럼만을 이용하고 최저 총 흡광도 (또는 도 6에 도시된 GPC 곡선에서의 "날개")를 갖는 스펙트럼을 무시하여 최대 및 최소 에틸렌 함량 (분획의)을 비교함에 의해 측정될 수 있다. 이는 낮은 신호 대 잡음으로부터 발생하는 문제를 피하기 위해 필요하다. 최대치 및 최소치는, 그 조성이 계산되는 스펙트럼의 95% (중량 기준) 중에서, 3 개의 최고 및 최저의 계산된 에틸렌 값의 중간치로서 선택된다. 계산된 전체 중합체 에틸렌 조성의 평균치로 나누어진 최대 및 최소 에틸렌 조성 간의 차이가 상대적 조성 이동 또는 RCD로서 정의되고 백분율로서 표시된다. 최고 에틸렌 함량을 갖는 용리 종이 최저 에틸렌 함량을 갖는 종보다 더 큰 문자량 (즉, 더 초기 용리 부피)에서 발생하는 경우, RCD 값은 양이고, 그렇지 않은 경우, 이는 음이다. 본 발명의 특히 바람직한 측면의 프로필란계 엘라스토머는 약 15% 초파, 더 바람직하게는 30% 초파, 및 가장 바람직하게는 45% 초파의 RCD에 의해 정의되는 넓은 결정화도 분포를 나타낸다.

[0143] 문자량은 각 중합체에 대하여 기록된 중량 평균 문자량, M_w , 및 기록된 수 평균 문자량, M_n 으로부터 계산된다. 이는 본 명세서의 다른 곳에 기술된 분석으로부터 얻어진다. 각 연속 스펙트럼 수 (또는 용리 부피)는 하기 연립 방정식을 품에 의해 문자량으로 전환될 수 있다:

$$M_w = \sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s \quad M_n = \left[\sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^{-1} \quad \log - M_s = m \cdot S + b$$

[0144] [0145] 상기 방정식에서, S 는 $N+1$ ($0 \leq S \leq N$) 개의 연속 FTIR 스펙트럼 각각에 대한 스펙트럼 수 (이는 용리 부피와 유사함)이고, M_s 는 스펙트럼 수, S 에서의 문자량이고, w_s 는 스펙트럼, S 에 대한 표준화된 총 면적이고, m 및 b 는 각 스펙트럼, S 에서의 문자량을 계산하기 위해 필요한 계수이다. 상기 방정식은, 예를 들어, 하기 함수를 a 및 b 에 대하여 최소화함에 의해, SOLVER* [워싱턴주, 레드몬드 소재의 마이크로소프트 코포레이션 (Microsoft Corp.)]와 같은 툴의 이용으로 쉽게 풀 수 있다:

$$f(a, b) = \left[1 - \frac{M_w}{M_n} \right]^2 + \left[1 - \frac{M_n}{M_w} \right]^2 = \left[1 - \frac{M_w}{\sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s} \right]^2 + \left[1 - M_n \cdot \sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^2$$

[0146]

표 D

FTIR [매사추세츠주, 월탄 소재의 써모 일렉트론 코포레이션 (Thermo Electron Corp.)] 파라미터에 대한 요약	
데이터 수집 정보	분광계 상세
샘플 스캔의 수: 32	분광계: Magna System 560
샘플링 간격: 9.32 초	공급원: IR
해상도: 4.000	검출기: MCT/A 빔분할기 (beamsplitter): KBr
제로 필링 (zero filling)의 수준: 0	샘플 간격: 2.0000
스캔 지점의 수: 8480	디지타이저 (digitizer) 비트: 20
FFT 지점의 수: 8192	거울 속도: 3.1647
레이저 주파수: 15798.3 cm^{-1}	구경: 95.00
간섭무늬 피크 위치: 4096	샘플 횟수: 1.0
가장자리 처리 (apodization): Happ-Genzel	고역 통과 필터: 200.0000
배경 스캔의 수: 0	저역 통과 필터: 20000.0000
배경 횟수 (gain): 0.0	데이터 처리 이력

데이터 상세	데이터 수집 유형: GC/IR
지점의 수: 1738	총 수집 시간: 30.01
X-축: 파수 (cm^{-1})	최종 포맷: 싱글 빔
Y-축: 싱글 빔	해상도: 4.000
첫번째 X 값: 649.9036	649.9036으로부터 3999.7031까지
마지막 X 값: 3999.7031	
데이터 간격: 1.928497	시리즈 상세
	최소치: 0.1553
	최대치: 30.0080
	단계 크기: 0.1555
	스펙트럼 수: 193

표 E

[0148]

셀 [매사추세츠주, 암허스트 소재의 폴리머 러보러토리스 인코포레이티드]을 통한 유동 및 GPC [매사추세츠주, 밀포드 소재의 와터스 코포레이션 (Waters Corp.)] 파라미터에 대한 요약

상부 셀 윈도우 (Cell Windows) 상에 액체 소통을 갖는 폴리머 램 FTIR 인터페이스 (Polymer Labs FTIR Interface) (파트 # 0820-2000): 불화칼슘 (정체 부피: $70 \mu\text{l}$, 경로 길이: 1 mm)

GPC 기구: Waters 150C 고온 GPC

칼럼: 4 x 300 x 7.5 mm 폴리머 램 $10 \mu\text{l}$ 혼합층

용매: 퍼클로로에틸렌 (시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich) HPLC 등급)

유속: $1 \text{ mL}/\text{분}$

농도: 2.5 mg/mL

주입: $250 \mu\text{l}$

온도: 110°C

[0149]

[0150]

도 5는 프로필렌-에틸렌 공중합체인, 프로필렌계 엘라스토머에 대한 예시적 적외선 스펙트럼을 도시한다. 상기 스펙트럼은 GPC-FTIR 시스템으로부터의 것이고 탄소-수소 신축 영역을 도시한다. 2940 cm^{-1} 초파의 주파수에서의 흡광도는 2750 cm^{-1} 내지 3050 cm^{-1} 에서의 총 흡광도의 분율로서 계산되고 이것을 이용하여 프로필렌의 중량 분율을 계산한다.

[0151]

도 6은 도 5에서와 같은 적외선 스펙트럼에 있어서 총 면적 및 2940 cm^{-1} 초파의 주파수에서의 흡광도로부터의 부분적 면적을 이용하여 프로필렌 중량 분율을 계산하기 위하여 이용된 절정을 도시한다.

[0152]

도 7은 P/E-1에 있어서 GPC-FTIR에 의한 조성 분포를 도시한다. 표시된 핵심 데이터는 각 스펙트럼에서의 총 표준화된 흡광도 (용리 부피), 각 스펙트럼에 대한 에틸렌 중량 분율 (용리 부피), 및 조성 분포에 있어서 상대적 조성 이동 ("RCD")이다. 조성은 낮은 신호 대 잡음에 의해 야기되는 에러를 피하기 위하여 중합체의 최고 농도를 나타내는 스펙트럼의 95% (중량 기준)에 대해서만 계산된다.

[0153]

도 8은 13.7 중량%의 에틸렌 유래의 단위를 갖는 메탈로센 프로필렌 에틸렌 공중합체에 있어서 GPC-FTIR에 의한 조성 분포를 도시한다. 표시된 핵심 데이터는 각 스펙트럼에서의 총 표준화된 흡광도 (용리 부피), 각 스펙트럼에 대한 에틸렌 중량 분율 (용리 부피), 및 조성 분포에 있어서 상대적 조성 이동 ("RCD")이다. 조성은 낮은 신호 대 잡음에 의해 야기되는 에러를 피하기 위하여 중합체의 최고 농도를 나타내는 스펙트럼의 95% (중량 기준)에 대해서만 계산된다.

[0154]

조성물

[0155]

조성물은 본질적으로 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체 및 프로필렌계 엘라스토머 (모두 상기 더 충분히 설명된 바와 같음)로 이루어진다. 조성물은 조성물의 성분을 함께 물리적으로 혼합함에 의해 제조될 수 있다. 대안으로, 조성물은 소위 반응기 내 블렌드 조성물일 수 있고, 이에 의해 조성물은 하나 초파의 중합 단계에 의해 단일 반응기 내에서 제조되거나 일련으로 (즉, 하나의 반응기의 생성물이 두번째 반응기로 전달되어 거기서

두번째 생성물이 제조됨) 또는 동시에 (즉, 각 반응기는 반응기로부터 다운스트림에서 배합되는 별개의 생성물을 제조함) 작동되는 여러 반응기 내에서 제조된다. 조성물은 바람직하게는 프로필렌계 엘라스토머가 제조되는 중합체 제조 공장에서 제조되고, 이때 성분은 조성물의 펠렛화 이전에 함께 도입된다.

[0156] 조성물은 1.7 내지 10, 바람직하게는 1.8 내지 8, 더 바람직하게는 1.8 내지 7, 더욱 더 바람직하게는 1.8 내지 6, 및 가장 바람직하게는 2.0 내지 5.0의 다분산도 (M_w/M_n)를 갖는다. 조성물은 2 내지 55 J/g, 바람직하게는 2 내지 50 J/g, 더 바람직하게는 3 내지 25 J/g, 가장 바람직하게는 4 내지 22 J/g의 용융열을 나타낸다.

[0157] 조성물은 전형적으로 조성물 단독의 프로필렌계 엘라스토머 성분에 의해 나타내어지는 피크 결정화 온도보다 더 높은 피크 결정화 온도를 나타낸다. 바람직하게는, 조성물의 피크 결정화 온도는 9°C 이상, 더 바람직하게는 20°C 이상, 더욱 더 바람직하게는 30°C 이상, 및 가장 바람직하게는 40°C 이상이다. 본 발명의 일부 특히 바람직한 측면에서, 조성물의 피크 결정화 온도는 60°C 이상이다. 상기 피크 결정화 온도는 조성물이 중합체 제조 설비를 통해 이송되고, 목적 사용 물품 가공 설비 내의 장비에 의해 운반되고, 저장되며, 취급될 때 이의 점착성을 최소화할 것으로 생각된다.

[0158] 조성물은 69 MPa 미만, 바람직하게는 67 MPa 미만, 더 바람직하게는 40 MPa 미만, 더욱 더 바람직하게는 30 MPa 미만, 및 가장 바람직하게는 25 MPa 미만의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타낸다. 조성물은 앞선 정의에 의해 기술시 탄성이다.

[0159] 본 발명의 조성물 (에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체 및 프로필렌계 엘라스토머를 함유함)에 대한 바람직한 별크 등온 결정화 속도는 프로필렌계 엘라스토머 단독에 대한 결정화 속도보다 더 빠르다 (약 10% 초과, 더 바람직하게는 15% 초과, 더욱 더 바람직하게는 20% 초과). 개선된 결정화 속도는, 특히 짧은 기간, 예컨대 새롭게 형성된 펠렛의 제조 설비를 통한 운반 동안, 프로필렌계 엘라스토머와 비교시 조성물의 더 낮은 점착성 및/또는 블로킹 거동에 적어도 부분적으로 기여하는 것으로 생각된다. 개선된 결정화 거동은 또한 더 빠른 결정화 거동에 의존하는 물품의 가공, 예컨대 사출 성형된 가공품의 경우에 이로울 것이다.

[0160] 또한, 이론에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는 상기 정의한 바와 같은, 넓은 결정화도 분포를 나타내는 프로필렌계 엘라스토머를 도입하는 조성물이 좁은 결정화도 분포를 갖는 프로필렌계 엘라스토머, 예컨대 메탈로센 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌계 엘라스토머보다 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 첨가로부터 더 이득을 얻을 것으로 생각한다. 넓은 결정화도 분포를 갖는 프로필렌계 엘라스토머는, 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체와 함께 조성물에 넣는 경우, 더 낮은 결정질의 프로필렌계 종을 더 높은 결정질의 프로필렌계 종으로부터 상 분리시키는 더 큰 열역학적 추진력을 가질 것으로 생각된다. 이는 엘라스토머의 평균 분자량과 비교시 더 낮은 분자량을 갖는 고 결정질 분획 (HCF)을 갖는, 실시예의 P/E-1과 같은 프로필렌계 엘라스토머에 의해 더 보조된다. 이는 GPC-FTIR의 더 낮은 분자량 영역에 도입된 프로필렌의 높은 수준에 의해 지시된다. 그 결과, 더 낮은 결정질의 종은 조성물에 함유된 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체와 회합되는 경향이 있다. 또한, 열역학으로 인하여, 더 높은 결정화도의 프로필렌계 종은 표면으로 이동하는 경향이 있고, 이때 균질한 에틸렌-알파 올리펜 혼성중합체 (및 더 낮은 결정화도의 프로필렌계 종)는 물품의 표면 아래에 위치되는 것으로 생각된다. 이는, 넓은 결정화도 분포의 프로필렌계 엘라스토머가 본 발명의 조성물에 이용되는 경우, 물품 (예컨대, 펠렛, 필름, 섬유 등)의 표면에 위치된 낮은 결정화도의 프로필렌계 종의 감소된 양으로 인하여, 덜 점착성인 물품 및 물품 서로간의 블로킹의 감소를 야기할 것이다. 또한, 좁은 결정화도 분포의 프로필렌계 엘라스토머의 경우, 펠렛 및 조성물로부터 제조된 기타 물품의 점착성을 충분히 감소시키기 위하여 균질한 에틸렌-알파 올레핀 혼성중합체의 더 높은 중량%가 필요할 것이다. 폴리프로필렌 (예컨대, 단일중합체 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 공중합체, 또는 충격 보강된 폴리프로필렌)과의 블렌드, 예컨대 3원 블렌드에 사용되는 경우, 40 밀 (1 mm) 두께의 사출 성형된 플라크에 대하여 ASTM D1003을 이용하여 측정시 바람직한 헤이즈는 90 미만, 바람직하게는 85 미만, 더 바람직하게는 70 미만, 더욱 더 바람직하게는 55 미만이다.

[0161] 사출 성형된 플라크는 마스터 프리시전 몰드, 인코포레이티드 (Master Precision Mold, Inc.) (미시간주, 그린빌)에 의해 제조된 표면 관문 조합 (surface gated combination) ASTM/ISO 8.4" x 9.5" T-스타일 MUD 주형이 장착된 Demag (오하이오주, 스트롱스빌 소재의 반 돈 데마그 코포레이션 (Van Dorn Demag Corporation))의 이용으로 형성된다. 주형에는, 주형을 70°F (16°C)까지 냉각시킬 수 있는 물 냉각기가 장착되어 있다. 별개의 주형이 이용되어 광학적 특성을 측정하기 위한 1 mm 두께 (40 밀)의 플라크를 제조한다. 상기 주형은 외부 냉각기에 의해 냉각될 수 없다.

[0162] 전형적인 성형 조건은 하기 표에 명시되어 있다. 압출기 내부의 구역 1, 구역 2, 및 구역 3 및 노즐에서의 해당 온도 범위가 기재되어 있고; 사출 시간, 유지 시간, 냉각 시간, 및 순환 유형에 대한 범위가 기술되어 있고;

중합체 부피의 의미에서의 전형적 발사 (shot) 크기 및 쿠션 값도 기재되어 있으며; 사출 동안 존재하는 압력, 역압, 및 보압 값 및 범위가 명시되어 있다.

[0163]

사출 성형 조건	
파라미터	설정
온도	
스크류	
구역 1 (°F)	400 ~ 600
구역 2 (°F)	400 ~ 600
구역 3 (°F)	400 ~ 600
노즐	70 ~ 100
시간	
사출 (초)	1 ~ 20
유지 (초)	25 ~ 110
냉각 (초)	63 ~ 99
순환 (초)	10 ~ 20
발사 크기 (cm)	2 ~ 8
쿠션 (cm)	2 ~ 10
압력	
사출압 (psi)	500
역압 (psi)	400 ~ 1000
보압 (psi)	500

[0164]

목적 사용 용도 및 가공품:

[0165]

조성물은 수많은 가공 공정에 이롭게 이용되어 유리한 물품을 제조할 수 있다. 상기 물품 및 공정의 일부 예는 (1) 주조 필름, 및 공기 및 물 급냉 블로운 필름 모두인 필름 (적절한 주조 필름 및 공기 급냉 블로운 필름 공정은, 예를 들어, [The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 및 Vol. 18, pp. 191-192]에 기술되어 있음. 적절한 공압출 기술 및 요건은 당업자에게 공지되어 있음); (2) 예를 들어, [Injection Molding Handbook, T.A. Osswald, T. Turng, P. Gramann, Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569903182, 2001]에 기술된 바와 같은 사출 성형 용도; (3) 예를 들어, [Technology of Thermoforming, J.L. Throne Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569901988, 1996]에 기술된 바와 같은 열성형 용도; (4) [The Nonwovens Handbook, Association of Nonwovens Fabrics Industry, Cary NC and Principles of Nonwovens, INDA, Cary NC.]에 기술된 바와 같은 멜트 블로운 섬유 및 부직포 섬유 용도; 및 (5) [Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes W. Albrecht, H. Fuchs, W. Kittelmann, ISBN# 3527304061, Wiley-VCH, 2003]에 기술된 바와 같은 스펜본드 섬유 및 부직포 직물이다.

실시예

[0166]

하기 수지를 실시예에 이용한다:

[0167]

PP-1은 1600 MPa의 굴곡 계수 (ISO 178에 의함), 35%의 헤이즈 (ASTM D1003에 의함), 및 45°의 광택 (ASTM D245에 의함)을 갖는, 등급명 H105-03NA로 다우 케미컬 컴퍼니로부터 이용가능한 3.2 그램/10 분의 용융 흐름 속도의 단일중합체 폴리프로필렌이다.

[0168]

E/0-1은 81 중량%의 에틸렌 함량, 19 중량%의 옥텐 함량, 0.900 g/cc의 밀도, 6 그램/10 분의 용융 지수, 8의 I10/I2, 약 2.3의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는, 등급명 AFFINITY PL1280으로 다우 케미컬 컴퍼니로부터 이용 가능한 에틸렌-1 옥텐의 실질적으로 선형 폴리에틸렌이고, 95 줄/그램의 용융열 및 (ASTM D790)에 따른 약 78 MPa의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타낸다.

[0169]

E/H-1은 약 84 중량%의 에틸렌 함량, 16 중량%의 헥센 함량, 0.903 g/cc의 밀도, 4.8 그램/10 분의 용융 지수, 6의 I10/I2, 약 2.12의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 에틸렌-1 헥센의 실질적으로 선형 폴리에틸렌이고, 105 줄/그램의 용융열을 나타낸다.

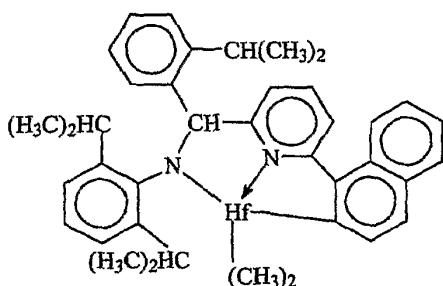
[0170] E/B-1은 약 87 중량%의 에틸렌 함량, 13 중량%의 부텐 함량, 0.901 g/cc의 밀도, 6.7 그램/10 분의 용융지수, 7.9의 I10/I2, 약 2.08의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는 에틸렌-1 부텐의 실질적으로 선형 폴리에틸렌이고, 98 줄/그램의 용융열 및 (ASTM D790)에 따른 약 61 MPa의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타낸다.

[0171] P/E-1은 하기 기술되는 중합 절차와 유사한 중합 방법을 이용하여 측매 A의 이용으로 제조된 프로필렌-에틸렌 엘라스토머이다. P/E-1은 2.46의 분자량 분포, 11.9 g/10 분의 용융 흐름 속도, 94% 이상의 트리아드의 택티도, 15 중량%의 에틸렌 함량, 0.857 g/cc의 밀도, 9.6 줄/그램의 용융열을 갖고, ASTM D790에 따라 10 MPa의 2% 시컨트 굴곡 계수를 나타내고, 앞서 기술된 절차에 의해 측정시 12% 미만의 영구 변형률을 나타내며, 45.5 %의 RCP에 의해 지시되는 넓은 결정화도 분포 및 상기 기술한 절차에 따라 1.0 줄/그램의 HCF를 갖는다.

측매 A

측매 A의 합성

[0174] 하프늄, $[N-[2,6-\text{비스}(1-\text{메틸에틸})페닐]-\alpha-[2-(1-\text{메틸에틸})페닐]-6-(1-\text{나프탈레닐}-\kappa-\text{C}^2)-2-\text{페리딘메탄아미나토}(2-)-\kappa N^1, \kappa N^2]_2$ 디메틸-



[0175]

[0176] a) 2-포르밀-6-브로모페리딘. 상기 화합물은 문헌의 절차, *Tetrahedron Lett.*, (2001) 42, 4841에 따라 합성된다.

[0177] b) 6-브로모-2-(2,6-디이소프로필페닐)이미노페리딘. 건조한, 500 mL의 3목 등근 바닥 플라스크에, 0.3 nm 공극 크기의 분자체 (6 g) 및 80 mg의 *p*-TsOH를 함유하는 500 mL의 무수 톨루엔 중 2-포르밀-6-브로모페리딘 (72.1 g, 383 mmol) 및 2,6-디이소프로필아닐린 (72.5 g, 383 mmol)의 용액을 채운다. 반응기에는 응축기, 오버 헤드 기계적 교반기 및 열전대 웰이 장착되어 있다. 혼합물을 N₂ 하에 12 시간 동안 70°C까지 가열한다. 감압 하에 휘발물을 여과 및 제거한 이후, 갈색 오일을 단리한다. 수율은 109 g, 81.9%였다.

[0178] GC/MS 346 (M⁺), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

[0179] c) 6-(1-나프틸)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]페리딘. 나프틸보론산 (54.5 g, 316 mmol) 및 Na₂CO₃ (83.9 g, 792 mmol)를 200 mL의 탈기된 1:1의 H₂O/EtOH에 용해시킨다. 상기 용액을 6-브로모-2-(2,6-디이소프로필페닐)-이미노페리딘 (109 g, 316 mmol)의 톨루엔 용액 (500 mL)에 첨가한다. 건조 박스 내부에서, 1 g (0.86 mmol)의 테트라카이스(트리페닐-포스핀)팔라듐(0)을 50 mL의 탈기된 톨루엔에 용해시킨다. 용액을 건조 박스로부터 제거하고 N₂ 페징된 반응기에 채운다. 2상 용액을 격렬하게 교반하고 4 ~ 12 시간 동안 70°C까지 가열시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 유기상을 분리하고, 수성층을 톨루엔으로 세정하며 (3 x 75 mL), 배합된 유기 추출물을 H₂O로 세정하고 (3 x 200 mL), MgSO₄ 상에서 건조시킨다. 감압 하에 휘발물을 제거한 후, 생성되는 담황색 오일을 메탄올로부터 재결정화를 통해 정제하여 황색 고체를 제공한다. 수율 109 g, 87.2%; mp 142 ~ 144°C.

[0180] ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m 1H), 8.48 (m, 2H).

[0181] ¹³C NMR (CDCl₃) δ 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86.

[0182] GC/MS 396 (M⁺), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

- [0183] d) 2-이소프로필페닐 리튬. 불활성 대기의 글리브박스 내부에서, n-부틸 리튬 (52.5 mmol, 헥산 중 2.5 M의 21 mL)을 35 ~ 45 분의 기간에 걸쳐 첨가 짤때기에 의해 2-이소프로필 브로모벤젠 (9.8 g, 49.2 mmol)의 에테르 용액 (50 mL)에 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 상온에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후, 에테르 용매를 진공 하에 밤새 제거한다. 그 다음날, 헥산을 잔류하는 백색 고체에 첨가하고 혼합물을 여과하며, 추가의 헥산에 의해 세정한 후, 진공 건조시킨다. 2-이소프로필페닐 리튬 (4.98 g, 39.52 mmol)을 순백색 분말로서 수집한다. 생성물의 두번째 수확물 (0.22 g)을 원래의 헥산 여과액의 두번째 여과로부터 이후에 수득한다.
- [0184] ^1H NMR (d_8 -THF) δ 1.17 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 2.91 (7중선, $J=6.8$, 1H), 6.62-6.69 (다중선, 2H), 6.77 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.69 (다중선, 1H).
- [0185] ^{13}C NMR (d_8 -THF) δ 25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97.
- [0186] e) 2-피리딘메탄아민, N -[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]- α -[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐).
- [0187] 단계 c)의 이민, 6-(1-나프탈)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]피리딘 (2.20 g, 5.6 mmol)을 질소 대기 하에 60 ~ 70 mL의 건조 에테르 중 슬러리로서 자기적으로 교반한다. 2-이소프로필페닐 리튬의 에테르 용액 (25 mL)의 건조 에테르 중 1.21 g, 9.67 mmol)을 4 ~ 5 분의 기간에 걸쳐 주사기를 이용하여 서서히 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 작은 샘플을 제거하고, 1N의 NH_4Cl 로 켄칭하며 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)에 의해 유기층을 분석하여 출발 물질의 완전한 연소를 점검한다. 1N의 NH_4Cl (10 mL)을 주의 깊게, 서서히 첨가하여 나머지 반응물을 켄칭한다. 혼합물을 더 많은 에테르에 의해 희석하고 유기층을 염수로 2 회 세정하며, 건조하고 (Na_2SO_4), 여과하며, 감압 하에 용매를 제거한다. 진한 적색 오일로서 수득된 조 생성물 (2.92 g; 이론적 수율 = 2.87 g)을 추가의 정제 없이 사용한다.
- [0188] ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.96 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.006 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.012 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.064 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 3.21-3.34 (다중선, 3H), 4.87 (br s, NH), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.00-7.20 (다중선, 7H), 7.23-7.29 (다중선, 4H), 7.51 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.60-7.65 (다중선, 2H), 7.75 (다중선, 1H), 8.18 (다중선, 1H).
- [0189] ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97.
- [0190] f) 하프늄, [N -[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]- α -[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐- κ - C^3)-2-피리딘메탄아미나토(2-)- κN^1 , κN^2]디메틸-
- [0191] 유리 단지에 30 mL의 톨루엔에 용해된 8.89 mmol의 단계 e)로부터의 리간드를 채운다. 주사기에 의해 상기 용액에 8.98 mmol의 $n\text{-BuLi}$ (헥산 중 2.5 M의 용액)을 첨가한다. 상기 용액을 1 시간 동안 교반한 후, 8.89 mmol의 고체 HfCl_4 를 첨가한다. 단지를 공냉식 환류 응축기로 덮고 혼합물을 1 시간 동안 가열 환류한다. 냉각 후, 31.1 mmol의 MeMgBr (3.5 당량, 디에틸 에테르 중 3.0 M의 용액)을 주사기에 의해 첨가하고 생성되는 혼합물을 상온에서 밤새 교반한다. 용매 (톨루엔, 헥산 및 디에틸 에테르)를 건조 박스에 부착된 진공 시스템의 이용으로 반응 혼합물로부터 제거한다. 톨루엔 (30 mL)을 잔류물에 첨가하고 혼합물을 여과하며, 잔류물 (마그네슘 염)을 추가의 톨루엔 (30 mL)으로 세정한다. 배합된 톨루엔 용액으로부터 진공에 의해 용매를 제거하고, 헥산을 첨가한 후, 진공에 의해 제거한다. 헥산을 다시 첨가하고, 생성되는 슬러리를 여과하며, 생성물을 펜탄에 의해 세정하여 소정의 생성물을 황색 분말로서 제공한다.
- [0192] ^1H NMR (C_6D_6): δ 8.58 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.36-7.27 (다중선, 3H), 7.19-6.99 (다중선, 7H), 6.82 (t, $J=8.1$ Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.83 (7중선, $J=6.9$ Hz, 1H), 3.37 (7중선, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.89 (7중선, $J=6.9$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.37 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.17 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.15 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d, $J=5.4$ Hz, 3H), 0.39 (d, $J=6.9$ Hz, 3H).

[0193]

일반적 연속 루프 용액 프로필렌-에틸렌 공중합 절차

[0194]

하기 절차에 따라 프로필렌-에틸렌 공중합체를 제조한다.

[0195]

촉매 A.

[0196]

중합 공정은 발열성이다. 중합된 프로필렌의 파운드당 ~ 900 BTU가 방출되고 중합된 에틸렌의 파운드당 ~ 1,500 BTU가 방출된다. 주요 공정 설계의 고려 사항은 반응열의 제거 방법이다. 프로필렌-에틸렌 공중합체는 3" 루프 파이프 + 2 개의 열 교환기로 이루어지고, 총 부피가 50.3 갤런인, 저압, 용액 중합 루프 반응기 내에서 제조된다. 용매 및 단량체 (프로필렌)가 액체로서 반응기에 주입된다. 공단량체 (에틸렌) 기체가 액체 용매에 완전히 용해된다. 공급물을 10°C까지 냉각시킨 후 반응기에 주입한다. 반응기는 20 중량%인 중합체 농도에서 작동된다. 용액의 단열 온도 상승은 중합 반응으로부터의 일부 열 제거의 원인이 된다. 반응기 내부의 열 교환기가 이용되어 반응의 나머지 열을 제거하여, 반응기 온도를 105°C로 조절하는 것을 가능하게 한다.

[0197]

사용된 용매는 Isopar E로 불리는, 엑손으로부터 구입된 고 순도의 이소-파라핀계 분획이다. 새로운 프로필렌을 정제를 위해 Selexsorb COS의 충을 통해 통과시킨 후 재순환 스트림 (용매, 프로필렌, 에틸렌, 및 수소를 함유함)과 혼합한다. 재순환 스트림을 추가의 정제를 위해 75 중량%의 분자체 13X 및 25 중량%의 Selexsorb CD의 충을 통해 통과시킨 후 고압 (700 psig) 공급 펌프를 이용하여 내용물을 반응기로 펌핑한다. 새로운 에틸렌을 정제를 위해 Selexsorb COS 충을 통해 통과시킨 후 스트림을 750 psig까지 압축한다. 수소 (분자량을 감소시키기 위해 사용된 텔로겐 (telogen))를 압축된 에틸렌과 혼합한 후 두 물질을 액체 공급물에 혼합/용해시킨다. 총 스트림을 적절한 공급 온도 (10°C)까지 냉각시킨다. 반응기를 525 psig에서 작동시키고 온도를 105°C로 조절한다. 촉매 주입 속도를 조절함에 의해 반응기 중 프로필렌 전환율을 유지시킨다. 열 교환기의 외곽 측에 걸친 온도를 85°C로 조절함에 의해 반응 온도를 유지시킨다. 반응기 중 체류 시간은 짧은, 10 분이다. 반응기 통과당 프로필렌 전환율은 60 중량%이다.

[0198]

반응기를 나가자마자, 물 및 첨가제가 중합체 용액에 주입된다. 물은 촉매를 가수분해하여, 중합 반응을 종결시킨다. 첨가제는 산화방지제, 500 ppm의 Irganox™ 1010 및 1000 ppm의 Irgafos™ 168로 이루어지고, 이는 중합체와 함께 잔류하고 안정제로서 작용하여 목적 사용자의 설비에서 이후 가공되기 이전에 저장되는 동안 중합체의 분해를 방지한다. 반응기 이후의 용액은 2상 탈휘발화를 위한 준비로 반응기 온도로부터 230°C까지 과열된다. 용매 및 미반응 단량체는 탈휘발화 공정 동안 제거된다. 중합체 용융물은 다이로 펌핑되어 수중 펠렛을 철단한다.

[0199]

탈휘발기의 상부로 나가는 용매 및 단량체 증기는 유착기 (coalescer)로 보내어진다. 유착기는 액화 동안 증기 에 비밀 동반된 중합체를 제거한다. 유착기를 나가는 깨끗한 증기 스트림은 일련의 열 교환기를 통해 부분적으로 응축된다. 2상 혼합물은 분리 드럼으로 유입된다. 응축된 용매 및 단량체는 정제되고 (이는 상기 기술한 재순환 스트림임), 반응 공정에 재사용된다. 프로필렌 및 에틸렌을 주성분으로 하는, 분리 드럼을 나가는 증기는 블록 플레이어 (block flare)로 보내어지고 연소된다. 상기 기술한 공정에 따라 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 본 발명의 프로필렌 알파 올레핀 공중합체에 이용될 수 있다.

표 I

수지

설시 예	PP-1	E/O-1	E/H-1	E/B-1	P/E-1
상세	단일중합체 폴리프로필렌 공중합체	에틸렌- 옥텐 공중합체	에틸렌- 헥센 공중합체	에틸렌- 부텐 공중합체	프로필렌- 에틸렌 공중합체
에틸렌(중량%)	0	81	84	87	18.6
프로필렌(중량%)	100	0	0	0	81.4
부텐(중량%)	0	0	0	13	0
헥센(중량%)	0	0	16	0	0
옥텐(중량%)	0	19	0	0	0
에틸렌(몰%)	0	94.3	94	93.1	25.5
프로필렌(몰%)	100	0	0	0	74.5
부텐(몰%)	0	0	0	6.9	0
헥센(몰%)	0	0	6	0	0
옥텐(몰%)	0	5.7	0	0	0
밀도 (g/cm ³)	0.9	0.9	0.903	0.901	0.857
Mw (kg/mol)	-	69.3	73.8	57.5	156.7
Mn (kg/mol)	-	31.5	34.8	27.7	63.6
Mw/Mn	-	2.2	2.12	2.08	2.46
MFR 또는 MI	3.2 ^a	6 ^b	4.8 ^b	6.7 ^b	11.9 ^a
벤조산나트륨 (ppm)	600	0	0	0	0
Tc (°C)	-	80	79	73	0 ^c
Tm (°C)	160	95	97	91	n/a
ΔH (J/g)	108	95	105	98	9.6
골곡 계수 (MPa)	1600 ^d	96 ^e	-	61 ^e	9 ^e
영구 변형 (%)	88	-	-	-	12
에이즈-20밀(%) (ASTM D1003)	57±2	-	-	-	-

^aASTM D1238, 2.16 kg, 230°C (MFR).^bASTM D1238, 2.16 kg, 190°C (MI).^c결정화 피크의 부재로 인하여 0°C로 정의됨.^dISO 178^eASTM D790, 2% 시컨트

'n/a'는 적용불가능을 나타냄

--는 측정되지 않음을 나타냄

[0200]

표 II

설시 예

설시 예	Ex 1	Ex 3	Ex 4	CE 1
성분 A	P/E-1	P/E-1	P/E-1	P/E-1
성분 B	E/O-1	E/B-1	E/H-1	-
성분 A(중량%)	95	95	95	100
성분 B(중량%)	5	5	5	0
AO1(중량%)	0.033	0.033	0.033	0
AO2(중량%)	0.066	0.066	0.033	0
Mw (kg/ 몰)	159.1	-	-	156.7
Mn (kg/ 몰)	65.9	-	-	63.6
Mw/Mn	2.41	-	-	2.46
Tc (°C)	62.1	-	-	0 ^e
ΔH (J/g)	12	13	14	9.6
영구 변형률 (%)	24±1	-	-	12
해이즈-20밀(%) (ASTM D1003)	59±3	-	-	5
20° 광택-20밀(%) (ASTM D245)	37±7	-	-	-

^a결정화 피크의 부재로 인하여 0°C로 정의됨.

접두사 'Ex'는 본 발명의 설시 예를 나타냄.

접두사 'CE'는 비교예를 나타냄.

AO1은 설시 예의 가공시 첨가된 주가의 펜타에리트리톨 테트라카리스(3-(3,5-디-tert-부틸-

4-히드록시페닐)프로피오네이트 (Irganox 1010)임.

AO2는 설시 예의 가공시 첨가된 주가의 트리스(2,4-디-부틸페닐)포스파이트 (Irgafos 168)임.

'-'는 측정되지 않음을 나타냄.

[0201]

표 III

3월 블렌트

실시 예 #	Ex 2	CE 2	CE 3
PP-1 (중량%)	89.4	89.9	89.9
엘라스토머	Ex 1	CE 1	CE 1
엘라스토머 (중량%)	10.5	10.0	10.0
아이조드 D-B 전이 온도 (°C)	7 ± 3	9 ± 3	9 ± 3
실온 (23°C) 노치 아이조드 (ft·lb/in)	10.0 ± 0.1	9.5 ± 0.3	9.5 ± 0.2
10°C 노치 아이조드 (ft·lb/in)	6.3 ± 0.2	5.2 ± 0.4	5.1 ± 0.3
5°C 노치 아이조드 (ft·lb/in)	3 ± 1	1.4 ± 0.3	1.2
굴곡 계수, 1% 시컨트 (kpsi)	176 ± 4	180 ± 5	174 ± 5
MFR (g/10 분)	4.1 ^a	3.9 ^a	4.0 ^a
헤이즈-40밀 (%) (ASTM D1003)	34 ± 2	37.3 ± 0.4	42.2 ± 0.4
20° 광택-40밀 (%) (ASTM D245)	105 ± 1	101.6 ± 0.6	96.6 ± 0.7

^aASTM D1238, 2.16 kg, 230°C (MFR).

접두사 'Ex'는 본 발명의 실시예를 나타냄

접두사 'CE'는 비교예를 나타냄

[0202]

[0203] P/E-1은 E/0-1, E/H-1, 및 E/B-1과 블렌딩된다. P/E-1 단독과 비교시 블렌드의 특성에 대한 요약은 표 II에 포함되어 있다. 표 II로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 블렌드는 우수한 물리적 특성 (예컨대 탄성)을 제공하면서, 동시에 강화된 결정화 특성 (피크 결정화 온도 (T_c)에 의해 지시되는 바와 같이)을 나타낸다.

[0204]

실시예 1의 본 발명의 블렌드는 PP-1과 블렌딩된다. 그 결과는 표 III에 기재되어 있다. 표 III으로부터 알 수 있는 바와 같이, PP-1과 함께 실시예 1의 조성물을 포함하는 제형물은 우수한 물리적 특성, 예컨대 비제한적인 예로서, 비교예만큼 우수한 헤이즈 및 광택 값을 제공하는 우수한 제형물을 제공한다. 특히, 본 발명의 조성물은 강성 (굴곡 계수에 의해 측정됨), 강도 (아이조드 (Izod)에 의해 측정됨), 및 광학 특성 (헤이즈를 비롯한 시험에 의해 측정됨)의 바람직한 조합을 갖는다. 고 강성, 고 강도, 및 저 헤이즈의 상기 조합은 내구성 포장 (즉, 식품 및 비-식품 품목에 대한 재사용 가능한 용기) 및 견고한 포장 (즉, 그 내부에 함유된 제조 또는 보존 식품과 함께 전형적으로 시판되는 1회용 용기)을 포함하지만 이에 국한되지는 않는 용도에 특히 바람직하다. 강성-강도-헤이즈의 특정 균형은, 고 강성이 최소 두께로 구조 경도를 유지하기 위해 요구되고, 강도가 상온 또는 상온 이하에서의 충격의 경우에 파열을 예방하기 위해 요구되며, 저 헤이즈가 내용물을 적절하게 전시하기 위해 요구되는 경우와 같은 용도에서의 이용성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0052]

도 1은, 실시예에서 기술되는 프로필렌계 엘라스토머와 유사한 (그러나 그보다 더 낮은 에틸렌 함량을 갖는), 프로필렌-에틸렌 공중합체 (촉매 A와 유사한, 활성화된 비-메탈로센, 금속 중심, 헤테로아릴 리간드 촉매에 의해 제조됨)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다.

[0053]

도 2는 도 1에서와 동일한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다. 그러나, 스펙트럼은 도 1과 비교시 확장된 Y-축 비율로 도시되어, 약 14.6 및 15.7 ppm에서의 레지오-에러 (regio-error) 피크를 더 명료하게 도시한다.

[0054]

도 3은 메탈로센 촉매의 이용으로 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다. 도면은 메탈로센 촉매에 의해 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체에 있어서 15 ppm 주위의 영역에서의 레지오-에러 피크의 부재를 증명한다.

[0055]

도 4는 메탈로센 촉매에 의해 제조된 P/E-1 및 프로필렌-에틸렌 공중합체에 있어서 DSC에 의한 넓은 및 좁은 결정화도 분포의 비교를 도시한다. 도면은 또한 용융열을 나타내는 면적에 대하여 고 결정질 분획 (HCF)의 부분적 면적을 도시한다.

[0056]

도 5는 프로필렌-에틸렌 공중합체에 대한 예시적 적외선 스펙트럼을 도시한다. 상기 스펙트럼은 GPC-FTIR 시스템으로부터의 것이고 탄소-수소 신축 영역을 도시한다. 2940 cm⁻¹ 초파의 주파수에서의 흡광도는 2750 cm⁻¹ 내지

3050 cm^{-1} 에서의 총 흡광도의 분율로서 계산되고 이것을 이용하여 프로필렌의 중량 분율을 계산한다.

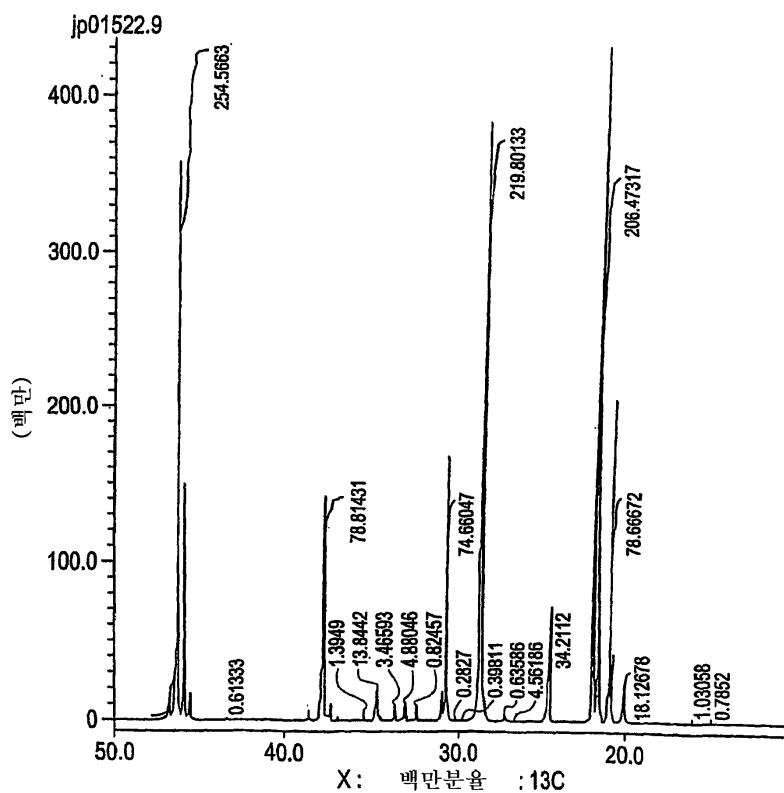
[0057] 도 6은 도 5에서와 같은 적외선 스펙트럼에 있어서 총 면적 및 2940 cm^{-1} 초파의 주파수에서의 흡광도로부터의 부분적 면적을 이용하여 프로필렌 중량 분율을 계산하기 위하여 이용된 검정을 도시한다.

[0058] 도 7은 P/E-1에 있어서 GPC-FTIR에 의한 조성 분포를 도시한다. 표시된 핵심 데이터는 각 스펙트럼에서의 총 표준화된 흡광도 (용리 부피), 각 스펙트럼에 대한 에틸렌 중량 분율 (용리 부피), 및 조성 분포에 있어서 상대적 조성 이동 ("relative composition drift (RCD)")이다. 조성은 낮은 신호 대 잡음에 의해 야기되는 에러를 피하기 위하여 중합체의 최고 농도를 나타내는 스펙트럼의 95% (중량 기준)에 대해서만 계산된다.

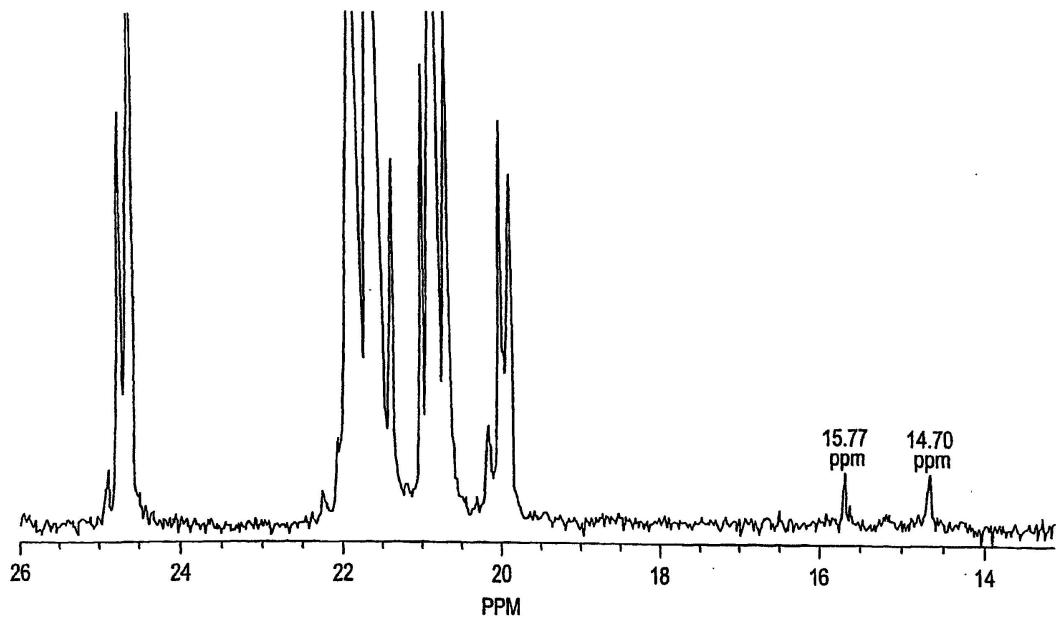
[0059] 도 8은 메탈로센 촉매 작용의 프로필렌-에틸렌 공중합체에 있어서 GPC-FTIR에 의한 조성 분포를 도시한다. 표시된 핵심 데이터는 각 스펙트럼에서의 총 표준화된 흡광도 (용리 부피), 각 스펙트럼에 대한 에틸렌 중량 분율 (용리 부피), 및 조성 분포에 있어서 상대적 조성 이동 ("RCD")이다. 조성은 낮은 신호 대 잡음에 의해 야기되는 에러를 피하기 위하여 중합체의 최고 농도를 나타내는 스펙트럼의 95% (중량 기준)에 대해서만 계산된다.

도면

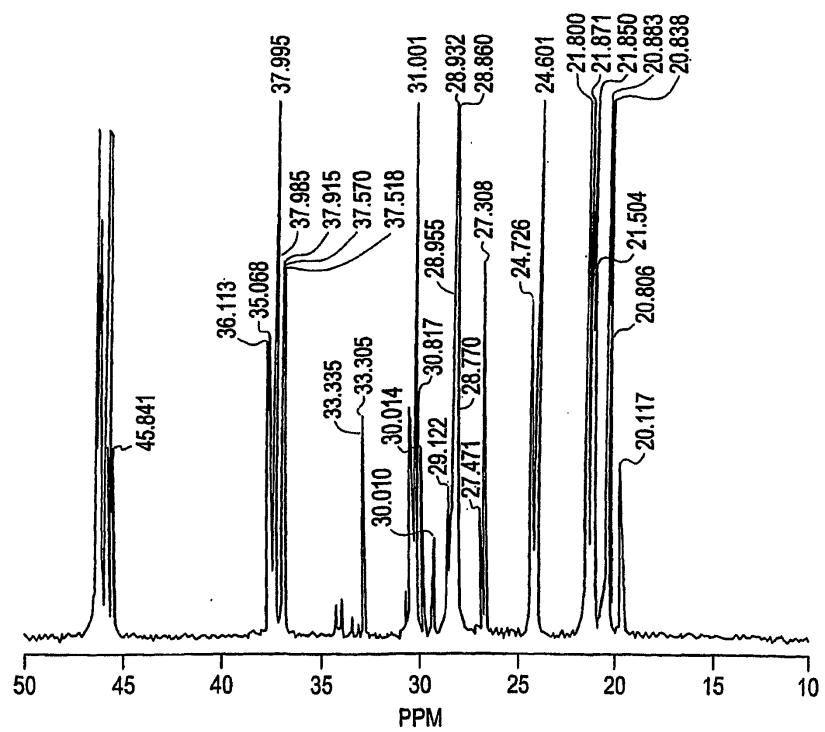
도면1



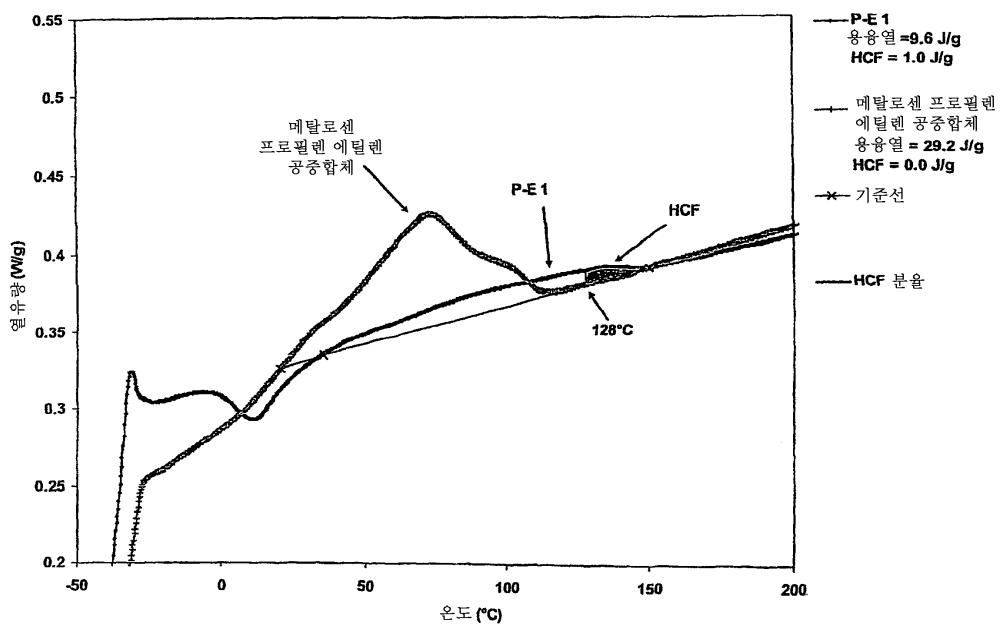
도면2



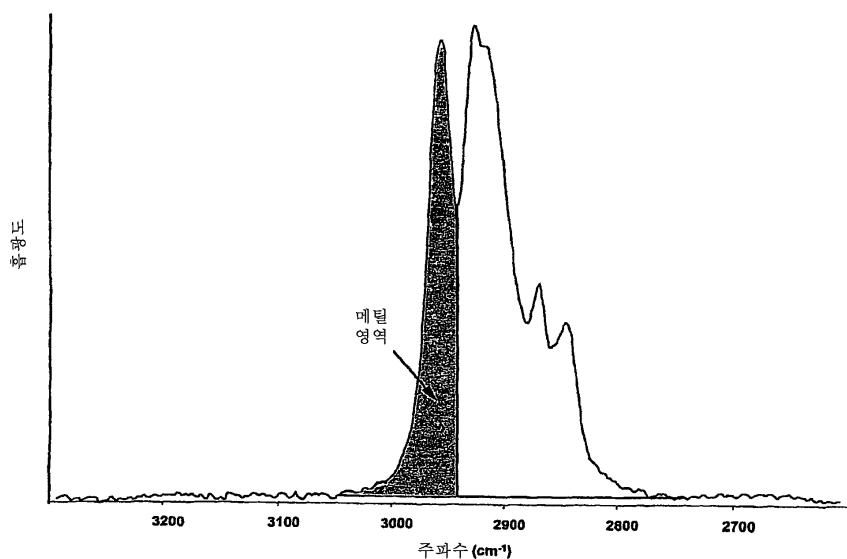
도면3



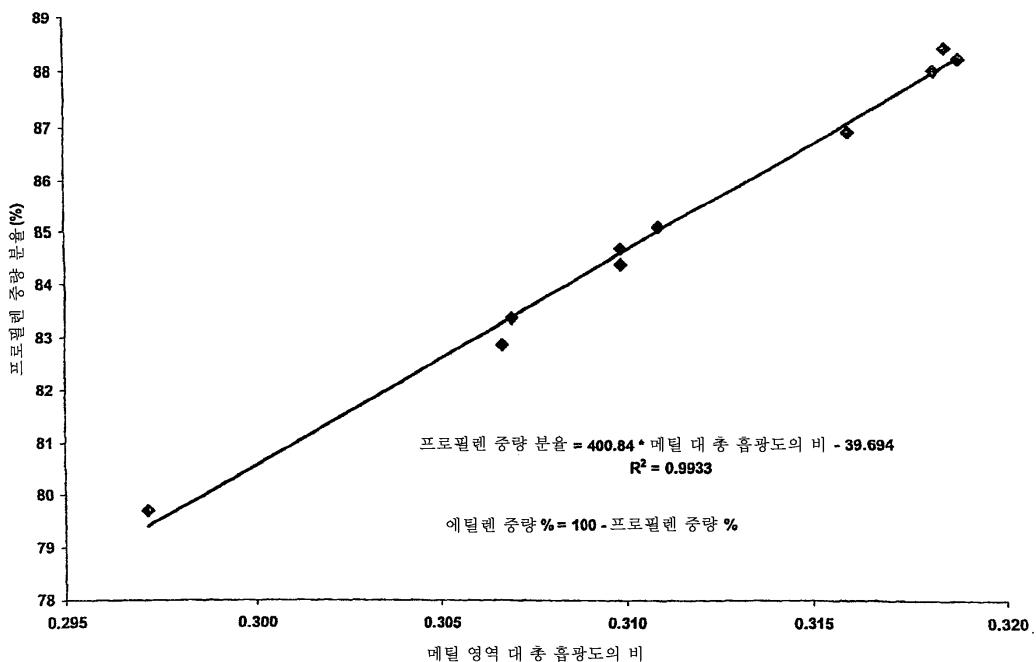
도면4



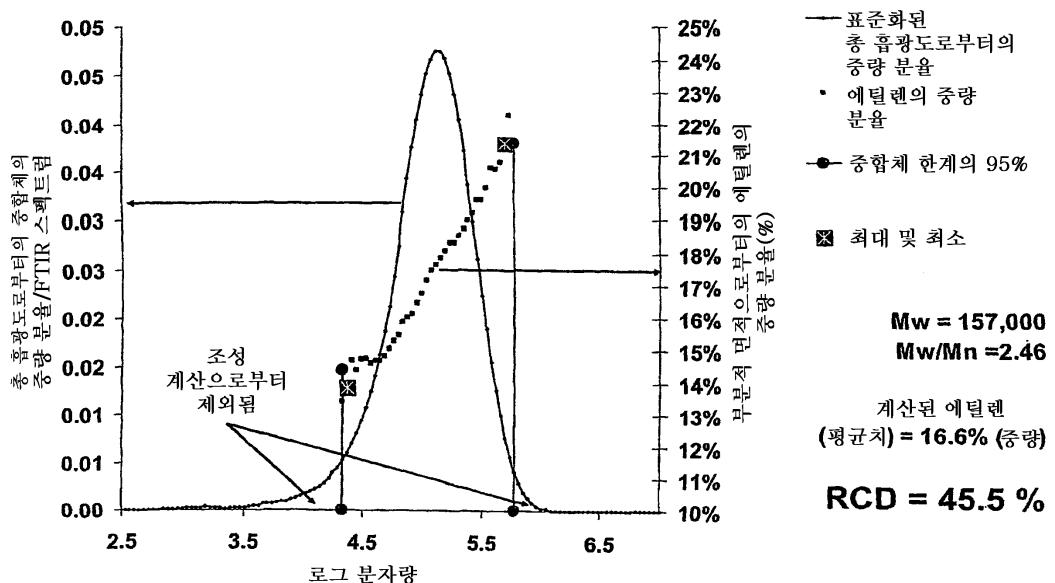
도면5



도면6



도면7



도면8

