



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월07일

(11) 등록번호 10-1765964

(24) 등록일자 2017년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/08 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7009497

(22) 출원일자(국제) 2010년10월04일

심사청구일자 2015년10월02일

(85) 번역문제출일자 2012년04월13일

(65) 공개번호 10-2012-0088704

(43) 공개일자 2012년08월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/064736

(87) 국제공개번호 WO 2011/045194

국제공개일자 2011년04월21일

(30) 우선권주장

09172881.6 2009년10월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/279,591 2009년10월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050010069 A*

KR100388331 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바셀 폴리울레핀 이탈리아 에스.알.엘
 이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에
 이]

(72) 발명자

카바리에리 클라우디오
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 란차 36/1

프라넬라 피오넬라

이탈리아 아이-46020 만토바 카르보나라 디 포 비
 아 씨 바티스티 11

갈반 모니카

이탈리아 아이-45030 로비고 에스엠 마달레나 비
 알레 델라 스타치오네 61

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 **프로필렌 중합체 조성물****(57) 요 약**

하기 (중량%)를 포함하는 프로필렌 조성물: A) 148°C 내지 160°C 범위의 융점을 가진 2.0% 내지 10.0% 의 에틸렌 유래의 단위체를 함유하는 결정질 프로필렌 공중합체 60%-95%; 이때 용융 온도 T_m 은 그대로의 반응기 중합체에 대하여 DSC 로 측정됨; B) 0.8 내지 3 dl/g 범위의 고유 점도를 가진 70% 내지 85% 의 에틸렌 유래의 단위체를 함유하는 에틸렌 공중합체 40%-5%.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (중량%)를 포함하는 프로필렌 조성물:

A) 148°C 내지 160°C 범위의 융점을 가진 3.0% 내지 6.0% 의 에틸렌 유래의 단위체를 함유하는 결정질 프로필렌 공중합체 60%-95%;

이때 융융 온도 T_m 은 그대로의 반응기 중합체에 대해 DSC 로 측정함;

B) 0.8 내지 3 d1/g 범위의 고유 점도를 가진 70% 내지 85% 의 에틸렌 유래의 단위체를 함유하는 에틸렌/프로필렌 공중합체 5%-40%.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분 A)의 에틸렌 유래의 단위체 함량 (C2) 및 융점 (T_m)이 하기 관계식을 만족시키는 조성물:

$$T_m > C2 * -0.56 + 150.5.$$

청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분 A)가 149°C 내지 160°C 범위의 융점을 갖는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 유래의 단위체 함량 (C2) 및 융점 T_m 사이의 관계식이 하기인 조성물:

$$T_m > C2 * -0.56 + 150.8.$$

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 실온에서 자일렌에 가용성인 분획 (전체 조성물 중)의 고유 점도 [I.V.]가 1.2 내지 4.5 인 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 헤이즈 (haze)가 25% 미만인 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 프로필렌 조성물을 포함하는 열성형품.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특성들, 특히 향상된 충격 강도 및 우수한 광학적 특성이 최적으로 균형을 이룬 프로필렌 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알려진 바와 같이, 아이소택틱 폴리프로필렌은 이를 다수의 용도에 적합하도록 하는 특별한 조합의 우수한 특성

들을 가지고 있다. 상기 특성들을 향상시키기 위해서, 프로필렌 입체규칙성 단독중합 공정에 하나 이상의 공중합 단계가 도입되거나 또는 하나 이상의 단량체가 단독중합체 매트릭스에 도입되어 왔다.

[0003] WO 2006/037705 는 하기 (달리 언급하지 않으면, 중량 기준)를 포함하는 올레핀 중합체 조성물에 관한 것이다:

[0004] A) 60-85%, 바람직하게 65-80%, 더욱 바람직하게 65-75% 의 결정질 프로필렌 단독중합체 또는 3% 이하의 에틸렌 또는 C_4-C_{10} α -올레핀(들) 또는 이들의 조합물을 함유하는 프로필렌의 결정질 공중합체, 상기 단독중합체 또는 공중합체는 다분산지수 (P.I.) 값이 4.5-6, 바람직하게 4.5-5.5 이고, 25°C에서 자일렌에 불용성인 분획에 대하여 ^{13}C NMR 에 의해 측정된 아이소택틱 펜타드 (pentad) (mmmm)가 96% 초과, 바람직하게 98% 초과임;

[0005] B) 35% 내지 70%, 바람직하게 40 내지 55% 의 프로필렌 또는 C_4-C_{10} α -올레핀(들) 또는 이들의 조합물 및 임의로 적은 비율의 디엔을 함유하는 에틸렌의 부분 비결정질 공중합체 15-40%, 바람직하게 20-35%, 더욱 바람직하게 25-35%. 올레핀 중합체 조성물은 ISO 방법 527 에 따라 150 내지 600%, 바람직하게 200-500% 범위의 파단 시 신장을 값을 나타낸다.

[0006] EP 603 723 은 하기를 포함하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다:

[0007] A) 결정질 프로필렌 단독중합체, 또는 0.5 내지 10중량% 의 에틸렌 및/또는 α -올레핀을 함유하는, 프로필렌과 에틸렌 및/또는 C_4-C_{10} α -올레핀의 결정질 랜덤 공중합체 (분획 A) 70 내지 98 중량부; 및

[0008] B) 60 내지 85중량% 의 에틸렌을 함유하고 25°C에서 자일렌에 부분적으로 가용성인 에틸렌과 하나 이상의 C_4-C_{10} α -올레핀의 엘라스토머 공중합체 (분획 B) 2 내지 30 중량부;

[0009] 이때 상기 조성물은 0.8 내지 1.1 dl/g 범위의, 25°C에서 자일렌에 가용성인 분획의 135°C의 테트라히드로나프탈렌 중의 고유 점도 값을 가짐.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 출원인은 상기 조성물들의 특성, 특히 충격 및 투명도에 관한 것이 융점 및 에틸렌 함량 사이의 특정 균형을 갖는 폴리프로필렌 매트릭스 (중합체 A)를 사용함으로써 향상될 수 있음을 밝혀냈다.

[0011] 본 발명의 목적은 하기 (중량%)를 포함하는 프로필렌 조성물이다:

[0012] A) 148°C 내지 160°C 바람직하게 149°C 내지 160°C, 바람직하게 149°C 내지 158°C, 더욱 바람직하게 150°C 내지 156°C 범위의 용융 온도 T_m 을 갖는 2.0% 내지 10.0% 바람직하게 3.0 % 내지 6.0% 더욱 바람직하게 3.1% 내지 6.0% 의 에틸렌 유래의 단위체를 함유하는 프로필렌 공중합체 60%-95%, 바람직하게 65%-90%, 더욱 바람직하게 70%-88%;

[0013] 본 발명의 프로필렌 중합체를 특징짓는 T_m 값은 "그대로의 반응기 중합체", 즉 어떠한 첨가제 또는 충전제도 첨가하지 않은, 특히 조핵제를 첨가하지 않은 그대로의 중합체에서 측정되어야 한다.

[0014] B) 0.8 내지 3 dl/g 바람직하게 0.9 내지 2.5 dl/g 더욱 바람직하게 1 내지 2 dl/g 범위의 고유 점도를 갖는, 60% 내지 85%, 바람직하게 70% 내지 85%, 더욱 바람직하게 71% 내지 82%; 더 더욱 바람직하게 71% 내지 81% 의 에틸렌 유래의 단위체와 에틸렌의 공중합체 5%-40%, 바람직하게 10%-35%, 더욱 바람직하게 12%-30%.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 상기 정의에 의하면 용어 "공중합체" 가 단지 2 종의 공단량체를 함유하는 중합체를 포함한다는 것은 분명한 것이다.

[0016] 바람직하게 프로필렌 공중합체 A)에서 에틸렌 함량 (C2) 및 융점 (T_m)은 하기 관계식을 만족시킨다:

$$T_m > C2^* - 0.56 + 150.5$$

[0018] 바람직하게 관계식은 하기이다:

$$T_m > C2^* - 0.56 + 150.8$$

[0020] 더 더욱 바람직하게 관계식은 하기이다:

$$T_m > C_2^* - 0.56 + 151.2$$

[0022] 본 발명의 조성물에 대한 다른 바람직한 특징들은 하기이다:

- 95°C 내지 120°C 범위의 결정화 온도 T_c ;

- MFR L (ASTM 1238, 조건 L, 즉 230°C 및 2.16 kg 하중에 따른 용융 유속) 0.5 내지 50 10 g/10 min, 특히 9 내지 30 10 g/10 min.; 더욱 바람직하게 15 내지 25 10 g/10 min;

- 실온에서 자일렌에 가용성인 분획 (전체 조성물 중)의 고유 점도 [I.V.]: 1.2 내지 4.5, 더욱 바람직하게 1.2 내지 3 dl/g; 더 더욱 바람직하게 1.2 내지 2 dl/g;

[0026] 또한, 본 발명의 조성물은 바람직하게 이러한 특성들의 일부 또는 전부를 갖는다:

- 1 mm 플랙 (plaque) 상에서 측정된 헤이즈 (haze) 30% 미만; 바람직하게 25% 미만; 더 더욱 바람직하게 20% 미만;

- 23°C에서 측정된 IZOD 충격 강도 4 KJ/m² 초과;

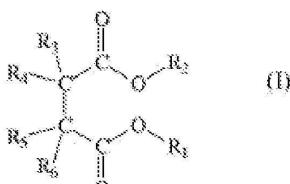
- 연성 취성 (ductile brittle) 온도 +5°C 미만, 바람직하게 -3°C 미만, 더욱 바람직하게 -6°C 미만, 더 더욱 바람직하게 -14°C 미만, 더 더욱 바람직하게 -19°C 미만.

[0030] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물은 2개 이상의 단계로 순차 중합에 의해 제조될 수 있는데, 각 후속되는 중합 단계는 바로 이전의 중합 반응에서 형성된 중합체 물질의 존재 하에 수행될 수 있고, 이때 공중합체 (A)는 통상 하나 이상의 첫번째 중합 단계에서 제조되고, 공중합체 (B)는 통상 하나 이상의 두번째 중합 단계에서 제조된다. 바람직하게, 각 중합 단계는 고도의 입체특이적 불균질 지글러-나타 촉매의 존재 하에 실시된다.

본 발명의 프로필렌 중합체 조성물의 제조에 적합한 지글러-나타 촉매는, 하나 이상의 티타늄-할로겐 결합을 가진 하나 이상의 티타늄 화합물 및 적어도 전자 공여체 화합물 (내부 공여체)을 포함하고, 둘 다 마그네슘 클로라이드에 담지되어 있는, 고체 촉매 성분을 포함한다. 지글러-나타 촉매 시스템은 필수적인 조촉매인 유기-알루미늄 화합물 및 임의로 외부 전자 공여체 화합물을 추가로 포함한다.

[0031] 적합한 촉매 시스템은 유럽 특허 EP45977, EP361494, EP728769, EP 1272533 및 국제 특허 출원 WO00163261에 기재되어 있다.

[0032] 바람직하게, 고체 촉매 성분은 Mg, Ti, 할로겐 및 하기 식 (I)의 석시네이트로부터 선택되는 전자 공여체를 포함한다.:



[0033]

[식 중, 라디칼 R^1 및 R^2 는 상동 또는 상이하게, C₁-C₂₀ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기 (임의로는 주기율표 15-17 족에 속하는 헤테로원자를 함유함)이고; 라디칼 R^3 내지 R^6 은 상동 또는 상이하게, 수소 또는 C₁-C₂ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기 (임의로는 헤테로원자를 함유함)이고, 동일한 탄소 원자에 연결된 라디칼 R^3 내지 R^6 은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있음].

[0035]

R^1 및 R^2 는 바람직하게 C₁-C₈ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 기이다.

[0036]

R^1 및 R^2 가 1차 알킬 및 특히 분지형 1차 알킬로부터 선택되는 화합물이 특히 바람직하다. 적합한 R^1 및 R^2 기의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실을 들 수 있다. 에틸, 이소

부틸, 및 네오펜틸이 특히 바람직하다.

[0037] 식 (I)로 기재되는 화합물의 바람직한 군 중 하나는 R^3 내지 R^5 는 수소이고 R^6 은 탄소수 3 내지 10 의 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 라디칼인 것이다. 식 (I)의 화합물의 군 중 다른 바람직한 화합물의 군은 R^3 내지 R^6 으로부터의 2개 이상의 라디칼이 수소와 상이하고, $C_{1-C_{20}}$ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기 (기애 속하는 헤테로원자를 임의로 함유함)로부터 선택되는 것이다.

[0038] 수소와 상이한 2개의 라디칼이 동일한 탄소 원자에 결합된 화합물이 특히 바람직하다. 더욱이, 수소와 상이한 2개 이상의 라디칼이 상이한 탄소 원자에 결합된 (즉 R^3 과 R^5 또는 R^4 와 R^6) 화합물이 또한 특히 바람직하다.

[0039] 바람직한 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은 식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (식 중, n 은 티타늄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수임)의 티타늄 화합물, 바람직하게 $TiCl_4$ 을, 식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (식 중, p 는 0.1 내지 6, 바람직하게 2 내지 3.5 의 수이고, R 은 탄소수 1-18 의 탄화수소 라디칼임)의 부가물 유래의 마그네슘 클로라이드와 반응시켜 제조될 수 있다. 그 부가물은, 부가물과 혼합되지 않는 불활성 탄화수소의 존재 하에 알코올과 마그네슘 클로라이드를 혼합하고 부가물의 용융 온도 (100-130°C)에서 교반 조건 하에 작동시켜 구형으로 적합하게 제조될 수 있다. 그 후, 에멀젼은 빠르게 켄칭 (quench)되고, 이로써 구형 입자 형태로 부가물의 고체화가 일어난다. 상기 절차에 따라 제조되는 구형 부가물의 예는 US 4,399,054 및 US 4,469,648 에 기재되어 있다. 이렇게 수득된 부가물은 Ti 화합물과 바로 반응할 수 있거나 또는 이는, 알코올의 몰수가 일반적으로 3 미만, 바람직하게 0.1 내지 2.5 인 부가물을 수득하도록 미리 열 제어된 탈알코올화 (80-130°C) 처리될 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 부가물 (탈알코올화된 것 또는 그대로)을 냉 $TiCl_4$ (일반적으로 0 °C)에 혼탁시켜 실시될 수 있고; 그 혼합물을 80-130°C 까지 가열하고, 이 온도에서 0.5-2 시간 동안 유지한다. $TiCl_4$ 로 처리하는 것은 1회 이상 실시될 수 있다. 내부 공여체는 $TiCl_4$ 로 처리하는 동안 첨가될 수 있고, 전자 공여체 화합물로 처리하는 것은 1회 이상 반복될 수 있다. 일반적으로, 식 (I)의 수시네이트는 $MgCl_2$ 에 관한 몰비 0.01 내지 1, 바람직하게 0.05 내지 0.5 로 사용된다. 구형의 촉매 성분의 제조는 예를 들어 유럽 특허 출원서 EP-A-395083 및 국제 특허 출원서 W098144001 에 기재되어 있다. 상기 방법에 따라 수득된 고체 촉매 성분은 일반적으로 20 내지 500 m^2/g , 바람직하게 50 내지 400 m^2/g 의 표면적 (B.E.T. 방법에 의한 것), 및 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게 0.2 내지 0.6 cm^3/g 의 총 다공도 (B.E.T. 방법에 의한 것)를 나타낸다. 10,000 Å 이하의 반경을 가진 기공에 기인한 다공도 (Hg 방법)는, 일반적으로 0.3 내지 1.5 cm^3/g , 바람직하게 0.45 내지 1 cm^3/g 의 범위 내이다.

[0040] 유기-알루미늄 화합물은 바람직하게 트리알킬 알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄으로부터 선택되는 알킬-Al 이다. 또한 트리알킬알루미늄 화합물과 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0041] 바람직한 외부 전자 공여체 화합물은 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 예컨대 에틸 4-에톡시벤조에이트, 아민, 헤테로시클릭 화합물 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 케톤 및 1,3-디에테르를 포함한다. 또 다른 부류의 바람직한 외부 공여체 화합물은 식 $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ (식 중, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이고, 합계 (a+b+c)는 4 이고; R^5 , R^6 , 및 R^7 은 임의로 헤테로원자를 함유하는 탄소수 1-18 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼임)의 규소 화합물의 것이다. 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-t-부틸디메톡시실란 및 1,1,1-트리플루오로프로필-2-에틸피페리디닐-디메톡시실란 및 1,1,1-트리플루오로프로필-메틸디메톡시실란이 특히 바람직하다. 외부 전자 공여체 화합물은 유기-알루미늄 화합물 및 상기 전자 공여체 화합물 사이의 몰비가 0.1 내지 500 이 되는 양으로 사용된다.

[0042] 프로필렌 공중합체 A 는 2개 이상의 상호연결된 중합 구역에서 실시되는 기상 중합 공정에 의해 프로필렌 및 에틸렌을 중합함으로써 수득가능하고, 이 공정은 고도의 입체특이적 불균질 지글러-나타 촉매 시스템의 존재 하에

반응 조건 하에 프로필렌 및 프로필렌 이외의 하나 이상의 탄소수 2 내지 8 의 선형 또는 분지형 알파-올레핀을 상기 중합 구역에 공급하는 것 및 상기 중합 구역에서 중합체 생성물을 수집하는 것을 포함하고, 이러한 공정에서 성장하는 중합체 입자는 고속 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 중 하나 (상승관)를 통해 상향으로 흐르고, 상기 상승관을 나와서 또 다른 중합 구역 (하강관)으로 들어가고, 이곳을 통해 이들은 중력의 작용 하에 하류로 흐르고, 상기 하강관을 나와 상승관으로 재도입하고, 이에 따라 상승관 및 하강관 사이의 중합체의 순환을 확립하고, 이로써 상승관에 존재하는 기체 혼합물이 하강관에 들어가는 것을 전부 또는 일부 방지가능한 수단이 제공되고, 상승관에 존재하는 기체 혼합물과는 상이한 조성을 가진 기체 및/또는 액체 혼합물은 하강관으로 도입되고, 이 공정은 추가로 하기를 특징으로 한다:

[0043] - 상승관으로의 단량체 공급비 $C_2^-/(C_2^- + C_3^-)$ 의 범위는 0.020 내지 1.000 mol/mol 임.

[0044] 중합 공정에서, 성장하는 중합체는 고속 유동화 조건 하에 상승관으로 표현되는 첫번째 중합 구역을 통해 흐른다. 2개의 중합 구역은 적절히 상호연결되어 있다. 상승관을 나오는 성장하는 중합체 및 기체 혼합물은 분리 구역으로 이동하고, 이로써 기체 혼합물은 성장하는 중합체와 분리된다. 분리 구역으로부터, 성장하는 중합체는 하강관으로 표현되는 두번째 중합 구역으로 들어가고, 여기서 성장하는 중합체는 중력의 작용 하에 밀집된 형태로 흐른다. 성장하는 중합체 입자는 상기 두번째 중합 구역을 나와서 상기 첫번째 중합 구역으로 재도입되고, 이에 따라 2개의 중합 구역 사이의 중합체 순환을 확립한다. 물질 균형은 단량체 및 촉매를 공급하고 중합체 분말을 방출하는 것에 의해 유지된다. 일반적으로, 첫번째 중합 구역에서의 고속 유동화 조건은, 상기 첫번째 중합 구역으로의 성장하는 중합체의 재도입 지점 아래로 단량체 기체 혼합물을 공급함으로써 확립된다. 상승관에 주입된 수송 기체의 속도는 작동 조건 하의 수송 속도보다 높아야 하고, 기체 밀도 및 고체의 입자 크기 분포에 따라 달라진다. 이의 범위는 바람직하게 0.5 내지 15 m/s, 더욱 바람직하게 0.8 내지 5 m/s 이다. 일반적으로, 각종 촉매 성분은 바람직하게 상승관의 하부에 배치되어 있는 라인을 통해 상승관으로 공급된다. 그러나, 이들은 상승관의 임의 다른 지점, 및 하강관 또는 상호연결 섹션의 임의 지점에 공급될 수 있다. 분리 구역에서 순환 고체로부터 분리된 기체 혼합물은 하강관으로 들어가는 것이 전부 또는 일부 방지되어야 한다. 이는 기체 및/또는 액체를 하강관으로, 상기 하강관의 적합한 지점에 배치되어 있는 라인을 통해, 바람직하게 이의 상부에서 하나 이상의 도입 라인을 통해 공급함으로써 달성될 수 있다. 하강관에 공급되는 기체 및/또는 액체 혼합물은 상승관에 존재하는 기체 혼합물의 조성과는 상이한, 적절한 조성을 가져야 한다. 상기 기체 및/또는 액체 혼합물은 하강관을 들어가는 중합체 입자가 비밀동반하는 기체 혼합물을 일부 또는 전부 대체한다. 상기 기체 공급의 유속은, 중합체 입자의 흐름과 반대 방향인 기체 흐름이 하강관에서 유래되어, 특히 이의 상부에서 유래되어, 이에 따라 중합체 입자 중에 비밀동반되는 상승관으로부터 나오는 기체 혼합물에 대한 장벽으로 작용하도록 조절될 수 있다. 특히 바람직한 구현예에 따르면, 하강관에 공급되는 상이한 조성의 기체 및/또는 액체 혼합물이 일부 또는 전부 액화된 형태로 공급된다. 더욱 바람직하게, 상기 기체 및/또는 액체 혼합물은 액화된 프로필렌으로 이루어진다.

[0045] 임의로, 하나 이상의 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 지방족 탄화수소는, 불활성 기체의 분압의 합계가 바람직하게 기체의 전체 압력의 5 내지 80% 가 되도록 하는 양으로 중합 구역 내에 유지된다. 예를 들어 온도 등의 작동 파라미터는, 기상 올레핀 중합 공정에서 통상적인 온도, 예를 들어 50°C 내지 120°C, 바람직하게 70°C 내지 90°C 이다. 그 공정은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게 1.5 내지 6 MPa 의 작동 압력 하에 실시될 수 있다. 공정을 실시하는데 적합한 중합 장치는 국제 특허 출원서 WO00/02929, 특히 도 4 에 상세히 기재되어 있다. 성장하는 중합체의 분자량 분포는 하나 이상의 중합 구역, 바람직하게 상승관으로 상이한 비율의 통상적인 분자량 조절 물질, 특히 수소를 첨가함으로써 편리하게 조정될 수 있다. 공중합체 (A)의 제조를 위한 공정은 WO 2008/012144 에 기재되어 있다.

[0046] 중합체 (B)는 단량체의 부분 탈기를 제외하고는 중간 단계 없이 공중합체 (A)의 존재 하에 기상으로 중합시켜 수득된다. 중합 단계의 반응 시간, 온도 및 압력은 대단히 중요한 것은 아니지만, 동일하거나 상이할 수 있는, 분획 (A) 및 (B)의 제조를 위한 온도는, 통상 50°C 내지 120°C이다. 중합 압력의 범위는, 중합이 기상으로 실시되는 경우 바람직하게 0.5 내지 12 MPa 이다. 촉매 시스템은 소량의 올레핀과 예비 접촉 (예비 중합)될 수 있다. 프로필렌 중합체 조성물의 분자량은 수소와 같은 공지된 조절 물질을 사용하여 조절된다.

[0047] 특히 바람직한 중합 공정의 두번째 단계에서, 에틸렌/프로필렌 공중합체 (B)는 이전 중합 단계에서 생성된 중합체 물질 및 촉매 시스템의 존재 하에 통상적인 유동층 기상 반응기에서 제조된다. 중합 혼합물을 하강관으로부터 기체-고체 분리기로 방출시킨 후, 통상적인 온도 및 압력 조건 하에 작동하는 유동층 기상 반응기로 공급한다.

- [0048] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물은 또한 실질적으로 상기 예시된 바와 동일한 중합 조건 하에 동일한 촉매로 작동시켜 상기 공중합체 (A) 및 (B)를 분리하여 제조한 다음, 2축 압출기와 같은 통상의 혼합 장치를 사용하여 용융된 상태의 상기 공중합체들을 기계적으로 배합함으로써 수득될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물은 폴리울레핀 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제, 예컨대 항산화제, 광안정화제, 조착제, 제산제, 착색제 및 충전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물의 주요 적용예는 성형품, 특히 사출 성형 물품의 제조이다. 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 사출-성형품은 양호한 가요성 및 양호한 충격 특성을 가지고, 양호한 투명성을 또한 가진다.
- [0051] 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공되는 것이며, 이를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0052] 실시예
- [0053] 프로필렌 중합체 물질의 데이터를 하기 방법에 따라 수득하였다:
- 자일렌 가용성 분획**
- [0055] 2.5 g 의 중합체 및 250 mL 의 o-자일렌을 냉각 장치 및 자석교반기를 갖춘 유리 플라스크 내에 도입한다. 온도를 30 분 내에 용매의 비등점까지 올린다. 그 후 이로써 수득한 용액을 추가의 30 분 동안 환류 및 교반 하에 유지한다. 그 후 밀폐된 플라스크를 30 분 동안 열음물 수조 내에서 유지하고, 30 분 동안 25°C의 자동온도조절 (thermostatic) 수조 내에서 또한 유지한다. 이로써 수득된 고체를 급속 여과지에서 여과하고, 여과된 액체를 100 mL 분취량 2개로 분할한다. 이전에 측량한, 질소 흐름 하에 가열판 상에서 가열시킨 알루미늄 용기에 여과된 액체 중 100 mL 분취량을 부어서, 중발에 의해 용매를 제거한다. 그 후 일정한 중량을 수득할 때까지 그 용기를 80°C의 오븐 내에서 진공 하에 유지한다. 자일렌-가용성 중합체의 % 를 구하기 위해 그 잔류물을 측량한다.
- [0056] **에틸렌 (C2) 함량**
- [0057] IR 분광법에 의한 것.
- [0058] 중합체의 침전된 "비결정질" 분획에 대한 성분 B 의 공단량체 함량을 측정한다. 침전된 "비결정질" 분획을 다음과 같이 수득한다: 상기 기재된 바 (자일렌-가용성 분획에서의 절차)와 같이 수득된 여과된 액체 중 하나의 100 mL 분취량에 200 mL 의 아세톤을 강력한 교반 하에 첨가한다. 맑은 고체-용액 분리가 분명히 보일 때 침전을 완료해야 한다. 이로써 수득한 고체를 중량 측정된 금속성 스크린 상에서 여과하고, 일정한 중량에 도달할 때까지 70°C의 진공 오븐에서 건조한다.
- [0059] **공급 기체의 물비**
- [0060] 기체 크로마토그래피에 의해 측정됨
- [0061] **용융 유속 (MFR)**
- [0062] ISO 1133 (230°C, 2.16 Kg)에 따라 측정됨
- [0063] **고유 점도**
- [0064] 135°C의 테트라히드로나프탈렌에서 측정됨
- [0065] **수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량**
- [0066] 분자량 및 분자량 분포 Mw/Mn 의 측정을 젤 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 145°C에서 1,2,4-트리클로로벤젠 중에서 Waters 사제 GPC 장치 모델 150C 를 사용하여 실시하였다. 그 데이터를 HS-Entwicklungsgesellschaft fir wissenschaftliche Hard- und Software GmbH, Ober-Hilbersheim 사제의 Win-GPC 소프트웨어에 의해 평가하였다. 컬럼을 100 내지 107 g/mol 의 분자량을 가진 폴리프로필렌 표준물에 의해 교정 (calibrate)하였다.
- [0067] **굴곡 탄성률**
- [0068] ISO 178 에 따라 측정됨
- [0069] **항복 및 파단 시 응력**

- [0070] ISO 527 에 따라 측정됨
- [0071] 항복 및 파단 시 신장율
- [0072] ISO 527 에 따라 측정됨
- [0073] IZOD 충격 강도
- [0074] ISO 18011A 에 따라 측정됨
- [0075] 연성/취성 전이 온도 (D/B)
- [0076] 상기 방법에 따라, 2축 내충격성을 자동식, 컴퓨터화된 타격식 해머 (computerized striking hammer)를 사용한 충격에 의해 측정한다.
- [0077] 원형 수동 펀치 (38 mm 직경)로 절단함으로써 원형 시험편을 수득한다. 이들을 23°C 및 50 RH에서 12시간 이상 동안 조건화한 후, 1시간 동안 시험 온도에서 자동온도조절 수조에 배치한다. 고리 지지체에 받쳐진 원형 시험편에 대한 타격식 해머 (5.3 kg, 1/2" 직경을 가진 반구형 펀치)의 충격 도중에 힘-시간 곡선을 찾아낸다. 사용된 기계는 CEAST 67581000 유형 2번 모델이다.
- [0078] D/B 전이 온도는, 상기 언급한 충격 시험을 가할 때 샘플 중 50% 가 부서지기 쉬운 파손을 받는 온도이다. 127x 127x1.5 mm의 크기를 가진 D/B 측정을 위한 플랙을 하기 방법에 따라 제조한다.
- [0079] 사출 압축기는 조임력이 90 톤인 Negri BossiTM 유형 (NB 90)이다. 그 주형은 직사각형 플랙 (127x127x1.5mm)이다.
- [0080] 주 공정 파라미터는 이하에 기록된다:
- [0081] 배압 (bar): 20
- [0082] 사출 시간 (s): 3
- [0083] 최대 사출 압력 (MPa): 14
- [0084] 유압식 사출 압력 (MPa): 6-3
- [0085] 첫번째 유지 수압 (hydraulic pressure) (MPa): 4±2
- [0086] 첫번째 유지 시간 (s): 3
- [0087] 두번째 유지 수압 (MPa): 3±2
- [0088] 두번째 유지 시간 (s): 7
- [0089] 냉각 시간 (s): 20
- [0090] 주형 온도 (°C): 60
- [0091] 용융 온도는 220 내지 280°C 임.
- [0092] 헤이즈 (1 mm 플랙)
- [0093] 사용된 방법에 따라서, 5x5 cm 시험편은 1 mm 두께의 절단 성형된 플랙이고, 헤이즈 값은 헤이즈측정기 유형 UX-10에 연결된 Gardner 측광 단위 또는 필터 "C"의 G.E. 1209 광원을 가진 동등한 기구를 사용하여 측정한다. 헤이즈가 알려져 있는 참고 샘플을, 그 기구를 교정하는데 사용한다. 시험될 플랙을 하기 방법에 따라 제조한다.
- [0094] 75x75x1 mm 플랙을 GBF Plastinector G235190 사출 성형 기계 (90 톤)로 하기 공정 조건 하에 성형한다:
- [0095] 스크류 회전 속도: 120 rpm
- [0096] 배압: 10 bar
- [0097] 용융 온도: 260°C
- [0098] 사출 시간: 5 초

[0099] 보압으로의 전환 압력: 50 bar

[0100] 첫번째 단계 보압: 30 bar

[0101] 두번째 단계 압력: 20 bar

[0102] 보압 프로파일: 첫번째 단계 5 초

[0103] 두번째 단계 10 초

[0104] 냉각 시간: 20 초

[0105] 주형 수온: 40°C

[0106] 헥산 추출물 (Hexane extractable)

[0107] 헥산 추출 분획을 100 μm 두께의 물품으로 성형된 중합체에 대하여 변형된 FDA 방법 (federal registration, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B)에 따라 측정한다.

[0108] 용융 온도, 용융 엔탈피 및 결정화 온도

[0109] 시차주사열량계 (DSC)에 의해 측정됨. 6 ±1 mg 중량의 것을 20°C/min 의 속도로 220±1°C로 가열하고 질소 스트림에서 2 분 동안 220±1°C에서 유지하고, 이후 20°C/min 의 속도로 40±2°C로 냉각시킴으로써, 이 온도에서 2 분 동안 유지하여 샘플을 결정화시킨다. 그 후, 샘플을 다시 20°C/min 의 온도 상승 속도에서 220°C±1 까지 용해시킨다. 그 용융 스캔을 기록하고, 온도기록도 (thermogram)를 수득하고, 이로부터 용융 온도 및 결정화 온도를 판독한다.

[0110] 실시예 1

[0111] 종합 설비

[0112] 실시예의 프로필렌 중합체 조성물은 2-단계 중합 공정에서 제조하였고, 이때 공중합체 (A)는 단량체 및 촉매 시스템을 유럽 특허 EP782587 에 기재되어 있는 바와 같이 2개의 상호연결된 중합 구역, 상승관 및 하강관을 포함하는 기상 중합 반응기로 공급함으로써 첫번째 중합 단계에서 제조하였다. 중합 혼합물을 상기 반응기로부터 방출시키고, 기체-고체 분리기로 전달하고, 중합된 물질을 통상적인 기상 유동층 반응기로 보냈고, 여기서 에틸렌/프로필렌 공중합체 (B)를 제조하였다. 작동 조건은 표 1에 나타낸다.

[0113] 실시예 1

[0114] 프로필렌 중합체를 제조하는데 사용되는 고체 촉매를 유럽 특허 EP728769 의 실시예 5, 48-55 행에 따라 제조하였다. 트리에틸알루미늄 (TEAL)을 조촉매로서 그리고 디시클로펜틸디메톡시실란을 외부 공여체로서 사용하였다. 단량체 및 촉매 시스템을 상기 나타낸 중합 설비에 공급함으로써 프로필렌 중합체를 제조하였다. 중합체 분말을 스텀 처리하여 미반응된 단량체를 제거하고, 건조하고, 분석한 다음, 수득한 중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0115] 표 2에는 실시예 1의 중합체 분말을 하기 작동 조건 하에 2축 압출기 Berstorff (L/D=33)에서 압출된 1800 ppm 의 Millad 3988 과 혼합함으로써 수득한 조성물에 대해 측정된 특징분석 데이터가 기록되어 있다:

[0116] 공급 섹션의 온도: 190-210°C

[0117] 용융 온도: 240°C

[0118] 다이 섹션의 온도: 230°C

[0119] 유속: 16 Kg/h

[0120]

회전 속도: 250 rpm

표 1

실시예 1		
성분 A		
TEAL/외부 공여체	wt/wt	4
TEAL/촉매	wt/wt	5
온도	°C	70
압력	barg	24
스플릿 홀드업 상승관 (Split holdup riser)	wt%	40
하강관	wt%	60
H2/C3 상승관	mol/mol	0.19 (상승관) / 0.076 (하강관)
C2/(C2+C3)	mol/mol	0.033 (상승관)/0.0 05 (하강관)
MFR	g/10 min	20
C2 총 함량	wt%	3.2
XS	wt%	6.1
Tm	°C	150
성분 B		
온도	°C	80
압력	MPa	2
스플릿	%	15
C2/C2+C3		0.8
H2/C2		0.47

[0121]

C2= 에틸렌 C3 = 프로필렌 H2= 수소

[0122]

XS = 자일렌 가용물

[0124] 샘플에 대해 측정된 특성들이 표 2에 정리되어 있다.

표 2

		실시예 1
중합체 A		
MFR	g/10'	20
C2	wt%	3.2
융점	°C	153
XS	wt%	6
중합체 B		
% 스플릿	wt%	15
% C2 공중합체	wt%	80
조성물		
XSIV	Dl/g	1.2
파단 시 신장율	%	420
Izod 충격 23°C	kJ/m ²	6
D/B TT	°C	-19.7
해이즈 (1mm 플랙)	%	16.4

[0125]

[0126] XSIV = 자일렌 가용성 분획

[0127]

C2=에틸렌