



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0017096
(43) 공개일자 2016년02월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/06 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08F 210/06 (2013.01)
C08F 2/34 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7001329(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년02월23일
심사청구일자 2016년01월18일
- (62) 원출원 특허 10-2011-7006269
원출원일자(국제) 2009년02월23일
심사청구일자 2014년02월14일
- (85) 번역문제출일자 2016년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/034881
(87) 국제공개번호 WO 2010/082943
국제공개일자 2010년07월22일
- (30) 우선권주장
PCT/US2008/007388 2008년08월21일 세계지적재
산권기구(WIPO)(WO)
12/390,897 2009년02월23일 미국(US)
- (71) 출원인
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라
이브 7500
- (72) 발명자
첸 린펑
미국 77498 텍사스주 슈가 랜드 페더네일스 폴스
레인11706
고드 제프리 디
미국 25504 웨스트 버지니아주 바보스빌 블레이크
1275
쉬어드 윌리엄 지
미국 77041 텍사스주 휴스턴 도브 오크스 코트
12907
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체 및 방법

(57) 요약

본 개시물은 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 중합 방법을 제공한다. 상기 방법은 중합 반응기에서 용융 유속이 약 100 g/10분을 초과하는 활성 프로필렌계 중합체를 1종 이상의 올레핀과 접촉시켜 용융 유속이 약 60 g/10분을 초과하는 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조는 표준 수소 농도를 사용하고 비스브레이킹 없이 하나 이상의 중합 반응기에서 수행될 수 있다.

- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08F 297/083 (2013.01)
C08F 4/646 (2013.01)
C08F 4/6465 (2013.01)
C08L 23/10 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

제1 중합 반응기에서 기상 중합 조건 하에 프로필렌 및 임의로 1종 이상의 다른 올레핀을 전촉매, 조촉매, 및 제1 선택성 조절제(selectivity control agent, SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2) 및 활성 제한제(ALA)를 포함하는 혼합된 외부 전자 공여체(M-EED)를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 단계;

ASTM D1238-01(230℃, 2.16 kg)에 따라 측정된 용융 유속이 100 g/10분을 초과하는 활성 프로필렌계 중합체를 제1 중합 반응기에서 형성하는 단계;

제2 반응기에서 중합 조건 하에 활성 프로필렌계 중합체를 1종 이상의 올레핀과 접촉시키는 단계; 및

용융 유속이 60 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하나 또는 두개의 반응기에서 H_2/C_3 몰비를 0.3 미만으로 유지하는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제2 반응기에서 H_2/C_3 몰비를 0.1 미만으로 유지하는 것을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

혼합된 외부 전자 공여체(M-EED), 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2), 활성 제한제(ALA), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 성분을 제2 반응기에 도입하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

활성 프로필렌계 중합체를 프로필렌 및 에틸렌과 접촉시키고 Fc 값이 5 중량% 내지 50 중량%이고 Ec 값이 20 중량% 내지 90 중량%인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

VW 표준 PV3341에 따라 측정된 휘발물질 함량이 65 μ g/g 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

제1 중합 반응기, 제2 중합 반응기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 반응기에서 온도가 100℃ 초과일 때 촉매 조성물로 중합을 자기-제한하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

중합 반응기에서 중합 조건 하에 1종 이상의 올레핀을 ASTM D-1238-01(230℃, 2.16 kg)에 따라 측정된 용융 유속이 100 g/10분을 초과하는 활성 프로필렌계 중합체와 접촉시키는 단계; 및

용융 유속이 85 g/10분을 초과하는 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하는 중합 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

기상 중합 반응기에서 1종 이상의 올레핀을 활성 프로필렌계 중합체와 접촉시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

H_2/C_3 몰비를 0.20 미만으로 유지하는 것을 포함하는 방법.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

활성 프로필렌계 중합체는 자기 제한 촉매 조성물을 포함하고, 중합 반응기의 온도가 100℃를 초과할 때 중합을 자기 제한하는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

프로필렌 및 에틸렌을 활성 프로필렌계 중합체와 접촉시키고; Fc값이 5 중량% 내지 50 중량%이고 Ec값이 20 중량% 내지 90 중량%인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

VW 표준 PV3341에 따라 측정된 휘발물질 함량이 65 $\mu g/g$ 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

ASTM D-1238-01(230℃, 2.16 kg)에 따라 측정된 용융 유속(MFR)이 100 g/10분을 초과하는 프로필렌계 중합체;

프로필렌계 중합체 내에 분산된 프로필렌/에틸렌 공중합체; 및

용융 유속이 60 g/10분을 초과하고 Fc값이 5 중량% 내지 50 중량%이고 Ec값이 20 중량% 내지 90 중량%인 내충격성 프로필렌 공중합체

를 포함하는 내충격성 프로필렌 공중합체.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

프로필렌계 중합체의 MFR이 160 g/10분 초과이고, 내충격성 프로필렌 공중합체의 MFR이 85 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

프로필렌계 중합체가 4 중량% 미만의 크실렌 가용물 함량, 170℃ 초과의 T_m 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 특성을 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체.

청구항 17

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

프로필렌계 중합체가 크래킹되지 않은(uncracked) 것인 내충격성 프로필렌 공중합체.

청구항 18

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

VW 표준 PV3341에 따라 측정된 휘발물질 함량이 65 $\mu\text{g/g}$ 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체.

청구항 19

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

5 ppm 이상의 활성 제한제를 포함하는 내충격성 프로필렌 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] <우선권 주장>

[0002] 본 출원은 전문이 본원에 참고로 삽입된, 2007년 8월 24일에 출원된 미국 가특허출원 제60/957,888호에 대한 우선권을 주장하는, 2008년 8월 21일에 출원된 국제 특허 출원 제PCT/US2008/073882호의 일부계속출원이다.

배경기술

[0003] 보다 복잡한 중합체에 대한 수요가 지속적으로 증가함에 따라 고 용융 유동성을 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있다. 반응기 내 내충격성 프로필렌 공중합체는 중합에 의해 생성된 공중합체이고, 예를 들어 비스브레이킹(visbreaking)을 포함하지 않는다. 중합에 의해 직접 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체를 생성하는 것은 어렵다. 통상적인 중합 촉매반응은 전형적으로 최종 내충격성 프로필렌 공중합체의 용융 유동성보다 큰 용융 유동성을 갖는 매트릭스 상 중합체의 형성을 위해 매우 높은 수소 농도의 사용을 요구한다. 많은 경우에서, 높은 수소 농도의 공급은 반응기 작동 한계, 안전 문제 및/또는 경제성 고려로 인해 가능하지 않다.

[0004] 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 중합 방법이 바람직하다. 고 충격 강도를 갖는 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조 방법이 더 바람직하다. 공정 중단 위험이 감소되거나 또는 이러한 위험이 없는 고 충격 강도를 갖는 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조 방법이 더 바람직하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시물은 고 용융 유속을 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조를 위한 중합 방법을 제공한다. 또한, 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체는 높은 충격 강도를 가질 수 있다. 본 방법은 반응기 내 공정이 비스브레이킹을 포함하지 않는다.

[0006] 한 실시양태에서, 중합 공정이 제공된다. 중합 공정은 제1 중합 반응기에서 활성 프로필렌계 중합체를 기상 중합하거나, 또는 기상 중합을 통해 형성하는 것을 포함한다. 활성 프로필렌계 중합체는 ASTM D1238-01 (230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 kg)에 따라 측정된 용융 유속이 약 100 g/10분을 초과한다. 상기 방법은 활성 프로필렌계 중합체를 제2 중합 반응기에 도입하는 것을 포함한다. 제2 반응기에서, 중합 조건 하에 프로필렌계 중합체를 1종 이상의 올레핀과 접촉시킨다. 상기 방법은 추가로 용융 유속이 약 60 g/분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0007] 한 실시양태에서, 방법은 하나 또는 두개의 반응기에서 H_2/C_3 몰비를 0.3 미만으로 유지하는 것을 포함한다.

[0008] 한 실시양태에서, 방법은 휘발물질 함량이 약 65 $\mu\text{g/g}$ 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 휘발물질 함량은 VW 표준 PV3341에 따라 측정된다.

[0009] 본 개시물은 또 다른 방법을 제공한다. 한 실시양태에서, 중합 반응기에서 중합 조건 하에 1종 이상의 올레핀을 활성 프로필렌계 중합체와 접촉시키는 것을 포함하는 중합 공정이 제공된다. 활성 프로필렌계 중합체는 용융 유속이 약 100 g/10분을 초과한다. 공정은 추가로 용융 유속이 약 85 g/10분을 초과하는 내충격성 프로필렌

공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0010] 한 실시양태에서, 중합 반응기는 기상 중합 반응기이다.

[0011] 한 실시양태에서, 공정은 반응기에서 H_2/C_3 물비를 0.2 미만으로 유지하는 것을 포함한다.

[0012] 한 실시양태에서, 공정은 휘발물질 함량이 약 65 $\mu g/g$ 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0013] 본 개시물은 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 용융 유속이 약 100 g/10분을 초과하는 프로필렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체 내에 분산된 프로필렌/에틸렌 공중합체를 포함하는 내충격성 프로필렌 공중합체가 제공된다. 내충격성 프로필렌 공중합체는 Fc 값이 약 5 중량% 내지 약 50 중량%이고, E_c 값이 약 20 중량% 내지 약 90 중량%이다. 내충격성 프로필렌 공중합체는 용융 유속이 약 60 g/10분을 초과한다.

발명의 효과

[0014] 본 개시물의 이점은 내충격성 프로필렌 공중합체의 개선된 제조 방법 및 특히 고 용융 유동 내충격성 프로필렌 공중합체의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 개시물의 이점은 개선된 내충격성 프로필렌 공중합체를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 공중합체의 이점은 고 용융 유동성을 갖는 크래킹되지 않은(uncracked) 내충격성 프로필렌 공중합체를 제공하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 한 실시양태에서, 중합 공정이 제공된다. 중합 공정은 용융 유속(MFR)이 약 100 g/10분 초과인 활성 프로필렌계 중합체를 기상 중합하는 것 (또는 기상 중합을 통해 형성하는 것)을 포함한다. MFR은 ASTM D1238-01 (230°C, 2.16 kg)에 따라 측정된다. 활성 프로필렌계 중합체는 제1 중합체 반응기에서 중합 (즉, 기상 중합) 조건 하에 형성된다. 공정은 추가로 활성 프로필렌계 중합체를 제2 중합 반응기에 도입하여 중합 조건 하에 활성 프로필렌계 중합체를 프로필렌 이외의 1종 이상의 올레핀과 접촉시키는 것을 포함한다. 공정은 추가로 용융 유속이 약 60 g/10분을 초과하는 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0018] 본원에서 사용된 "활성 중합체"는 중합 조건 하에서 올레핀에 노출시 추가 중합할 수 있는 소정 양의 활성 촉매를 함유한 (전형적으로는 그 안에 매립된) 중합체이다. 한 실시양태에서, 활성 프로필렌계 중합체에 매립된 활성 촉매는 전촉매 조성물, 조촉매 및 혼합된 외부 전자 공여체 (M-EED)를 포함하는 자기 제한성 촉매 조성물이다. M-EED는 제1 선택성 조절제 (SCA1), 제2 선택성 조절제 (SCA2) 및 활성 제한제(ALA)를 포함한다. M-EED는 3종 이상의 SCA 및/또는 2종 이상의 ALA를 포함할 수 있다고 이해된다.

[0019] 본 발명의 촉매 조성물의 전촉매 조성물은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 전촉매 조성물일 수 있다. 임의의 통상적인 지글러-나타 전촉매가 본 발명의 촉매 조성물에서 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 전이금속 화합물 및 2족 금속 화합물을 함유한다. 전이금속 화합물은 전이금속 화합물, 예를 들어, 티탄-, 지르코늄-, 크롬- 또는 바나듐-히드로카르빌옥시드, 히드로카르빌, 할라이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 고체 착체일 수 있다.

[0020] 전이금속 화합물은 화학식 TrX_x 를 갖고, 여기서 Tr은 전이금속이고, X는 할로젠 또는 C_{1-10} 히드로카르복실기 또는 히드로카르빌기이고, x는 2족 금속 화합물과 결합한 화합물 중 상기 X기의 개수이다. Tr은 4족, 5족 또는 6족 금속일 수 있다. 한 실시양태에서, Tr은 4족 금속, 예를 들어 티탄이다. X는 클로라이드, 브로마이드, C_{1-4} 알콕시드 또는 페녹시드 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 한 실시양태에서, X는 클로라이드이다.

[0021] 지글러-나타 전촉매 조성물을 형성하는 데 사용될 수 있는 적합한 전이금속 화합물의 비제한적인 예는 $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, 및 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 이다. 이러한 전이금속 화합물의 혼합물도 마찬가지로 사용될 수 있다. 1종 이상의 전이금속 화합물이 존재하는 한 전이금속 화합물의 수는 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 전이금속 화합물은 티탄 화합물이다.

[0022] 적합한 2족 금속 화합물의 비제한적인 예는 마그네슘 할라이드, 디알콕시마그네슘, 알콕시마그네슘 할라이드,

마그네슘 옥시할라이드, 디알킬마그네슘, 마그네슘 옥시드, 마그네슘 히드록시드 및 마그네슘의 카르복실레이트를 포함한다. 한 실시양태에서, 2족 금속 화합물은 마그네슘 디클로라이드이다.

[0023] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 마그네슘 화합물에 지지되거나 또는 그로부터 유도된 티탄 잔기의 혼합물이다. 적합한 마그네슘 화합물은 무수 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드 부가물, 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드, 또는 카르복실화 마그네슘 디알콕시드 또는 아릴옥시드를 포함한다. 한 실시양태에서, 마그네슘 화합물은 마그네슘 디(C₁₋₄)알콕시드, 예를 들어 디에톡시마그네슘이다.

[0024] 적합한 티탄 잔기의 비제한적인 예는 티탄 알콕시드, 티탄 아릴옥시드, 및/또는 티탄 할라이드를 포함한다. 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는 데 사용된 화합물은 1종 이상의 마그네슘-디(C₁₋₄)알콕시드, 마그네슘 디할라이드, 마그네슘 알콕시할라이드, 또는 이들의 혼합물 및 1종 이상의 티탄 테트라(C₁₋₄)알콕시드, 티탄 테트라할라이드, 티탄(C₁₋₄)알콕시할라이드 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0025] 전구체 조성물은 당업계에 통상적으로 알려진 바와 같이 지글러-나타 전촉매 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 전구체 조성물은 상술한 혼합 마그네슘 화합물, 티탄 화합물 또는 이들의 혼합물의 염소화에 의해 제조될 수 있고, 고체/고체 복분해를 통해 특정 조성물을 형성하거나 또는 가용화시키는 데 도움을 주는, "클리핑제 (clipping agent)"로 불리는 1종 이상의 화합물의 사용을 포함할 수 있다. 적합한 클리핑제의 비제한적인 예는 트리알킬보레이트, 특히 트리에틸 보레이트, 페놀계 화합물, 특히 크레졸, 및 실란을 포함한다.

[0026] 한 실시양태에서, 전구체 조성물은 화학식 $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ 의 혼합 마그네슘/티탄 화합물이고, 여기서 R_e는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼, 또는 COR'이고, 여기서 R'는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고; 각각의 OR_e기는 동일하거나 상이하고; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드이고; d는 0.5 내지 56, 또는 2 내지 4, 또는 3이고; f는 2 내지 116, 또는 5 내지 15이고; g는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3, 또는 2이다. 전구체는 그의 제조에서 사용된 반응 혼합물로부터 알코올의 제거를 통해 제어된 침전에 의해 제조될 수 있다. 한 실시양태에서, 반응 매체는 방향족 액체, 특히 염소화 방향족 화합물, 예를 들어 클로로벤젠과 알칸올, 특히 에탄올, 및 무기 염소화제의 혼합물을 포함한다. 적합한 무기 염소화제는 규소, 알루미늄 및 티탄의 염소 유도체, 예를 들어 티탄 테트라클로라이드 또는 티탄 트리클로라이드, 및 특히 티탄 테트라클로라이드를 포함한다. 염소화제는 비교적 높은 수준의 알콕시 성분(들)을 함유하는 전구체를 생성하는 부분 염소화를 유도한다. 염소화에서 사용된 용액으로부터 알칸올을 제거함으로써 원하는 형상 및 표면적을 갖는 고체 전구체를 침전시킨다. 전구체는 반응 매체로부터 분리되었다. 또한, 생성된 전구체는 특히 균일한 입자 크기 및 입자 분해에 대한 내성 뿐만 아니라 생성된 전촉매의 분해에 대한 내성이 있다. 한 실시양태에서, 전구체 조성물은 $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ 이다.

[0027] 이어서, 전구체는 무기 할라이드 화합물, 바람직하게는 티탄 할라이드 화합물과의 추가 반응 (할로겐화) 및 내부 전자 공여체의 혼입에 의해 고체 전촉매로 전환된다. 이미 충분한 양으로 전구체에 혼입되어 있지 않다면, 할로겐화 전, 그 동안 또는 그 후에 내부 전자 공여체가 별도로 첨가될 수 있다. 이 절차를 임의로 추가 첨가제 또는 보조제의 존재하에서 1회 이상 반복할 수 있고, 최종 고체 생성물은 지방족 용매로 세척하였다. 고체 전촉매를 제조, 회수 및 저장하는 어떠한 방법이라도 본 개시물에 사용하기에 적합하다.

[0028] 전구체의 할로겐화를 위한 하나의 적합한 방법은 임의로 탄화수소 또는 할로탄화수소 희석제의 존재 하에서 전구체를 승온에서 4가 티탄 할라이드와 반응시키는 것이다. 바람직한 4가 티탄 할라이드는 티탄 테트라클로라이드이다. 올레핀 중합 전촉매의 제조에 사용된 임의의 탄화수소 또는 할로탄화수소 용매는 바람직하게는 12개 이하의 탄소 원자, 또는 9개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 예시적인 탄화수소는 펜탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 알킬벤젠 및 테카히드로나프탈렌을 포함한다. 예시적인 지방족 할로탄화수소는 메틸렌 클로라이드, 메틸렌 브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디브로모에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로시클로헥산, 디클로로플루오로메탄 및 테트라클로로옥탄을 포함한다. 예시적인 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠 및 클로로톨루엔을 포함한다. 지방족 할로탄화수소는 2개 이상의 클로라이드 치환기를 함유하는 화합물, 예를 들어 사염화탄소 또는 1,1,2-트리클로로에탄일 수 있다. 방향족 할로탄화수소는 클로로벤젠 또는 o-클로로톨루엔일 수 있다.

[0029] 할로겐화는 임의로 할로겐화와 후속 할로겐화 사이에 불활성 액체, 예를 들어 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소로 세정하는 것을 수반하면서 1회 이상 반복될 수 있다. 또한, 임의로 특히 100℃ 초과, 또는 110℃ 초과,의 승온에서 불활성 액체 희석제, 특히 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 지방족 또는 방향족 할로

탄화수소와 접촉시키는 것을 포함하는 1회 이상의 추출이 불안정성 중, 특히 $TiCl_4$ 를 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0030] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 (i) 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 디알콕시 마그네슘을 현탁시키고, (ii) 디알콕시 마그네슘을 티탄 할라이드와 접촉시키고, 추가로 (iii) 생성된 조성물을 티탄 할라이드와 2회 접촉시키고, (ii)에서 티탄 할라이드로 처리 동안 일정 시점에 디알콕시 마그네슘을 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 수득된 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0031] 한 실시양태에서, 지글러-나타 전촉매 조성물은 (i) 통상의 온도에서 액체인 방향족 탄화수소 또는 할로탄화수소에 화학식 $Mg_xTi(OR)_yX_z$ (상기 기술된 바와 같음)의 전구체 물질을 현탁시키고, (ii) 전구체를 티탄 할라이드와 접촉시키고, 추가로 (iii) 생성된 조성물을 티탄 할라이드와 2회 접촉시키고, (ii)에서 티탄 할라이드로 처리 동안 일정 시점에 전구체를 방향족 디카르복실산의 디에스테르와 접촉시킴으로써 수득된 고체 촉매 성분을 포함한다.

[0032] 전촉매 조성물은 내부 전자 공여체를 포함한다. 본원에서 사용된 "내부 전자 공여체"는 전촉매 조성물의 형성 동안 첨가되거나 또는 형성된, 생성된 전촉매 조성물에 존재하는 하나 이상의 금속에 한쌍의 전자를 공여하는 화합물이다. 임의의 특정 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 내부 전자 공여체는 활성 자리의 형성을 조절하는데 도움을 줌으로써 촉매 입체선택성을 향상시키는 것으로 생각된다.

[0033] 한 실시양태에서, 내부 전자 공여체는 바이덴테이트 화합물이다. 본원에서 사용된 "바이덴테이트 화합물"은 임의로 헤테로원자(들)를 함유할 수 있는 1종 이상의 포화 C_2-C_{10} 탄화수소 쇄에 의해 분리된 2개 이상의 산소 함유 관능기를 함유하는 화합물이다. 바이덴테이트 화합물은 프탈레이트, 디에테르, 숙시네이트, 페닐렌 디벤조에이트, 말레이이트, 말로네이트, 글루타레이트, 디알콕시벤젠, 비스(알콕시페닐), 디올 에스테르, 케토에스테르, 알콕시알킬 에스테르, 비스(알콕시알킬)플루오렌, 및 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0034] 한 실시양태에서, 내부 전자 공여체는 디이소부틸 프탈레이트 및/또는 디-n-부틸 프탈레이트이다.

[0035] 한 실시양태에서, 내부 전자 공여체는 9,9-비스(메톡시메틸)-9H-플루오렌이다.

[0036] 한 실시양태에서, 내부 전자 공여체는 페닐렌 디벤조에이트이다.

[0037] 또한, 지글러-나타 전촉매 조성물은 불활성 지지체 물질을 포함할 수 있다. 지지체는 전이금속 화합물의 촉매 성능에 악영향을 미치지 않는 불활성 고체일 수 있다. 예는 금속 산화물, 예를 들어 알루미늄, 및 메탈로이드 옥사이드, 예를 들어 실리카를 포함한다.

[0038] 본 발명의 촉매 조성물은 조촉매를 포함한다. 전술한 지글러-나타 전촉매 조성물과 함께 사용하기 위한 조촉매는 알루미늄 함유 조성물일 수 있다. 적합한 알루미늄 함유 조성물의 예는 유기알루미늄 화합물, 예를 들어 각각의 알킬기 또는 알콕시드기에 1 내지 10개, 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 트리알킬알루미늄-, 디알킬알루미늄 히드ريد-, 알킬알루미늄 디히드ريد-, 디알킬알루미늄 할라이드-, 알킬알루미늄 디할라이드-, 디알킬알루미늄 알콕시드-, 및 알킬알루미늄 디알콕시드- 화합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 조촉매는 C_{1-4} 트리알킬알루미늄 화합물, 예를 들어 트리에틸알루미늄 (TEA 또는 TEA1)이다. 알루미늄 대 티탄의 몰비는 10 내지 200:1, 또는 35 내지 50:1이다. 한 실시양태에서, 알루미늄 대 티탄의 몰비는 45:1이다.

[0039] 본 발명의 촉매 조성물은 제1 선택성 조절제 (SCA1), 제2 선택성 조절제 (SCA2), 및 활성 제한제(ALA)를 포함하는 혼합된 외부 전자 공여체 (M-EED)를 포함한다. 본원에서 사용된 "외부 전자 공여체" (또는 "EED")는 한쌍의 전자를 금속 원자에 공여할 수 있는 하나 이상의 관능기를 함유하는, 전촉매 형성과는 독립적으로 첨가된 화합물이다. 특정 이론에 의해 얽매이려는 것은 아니나, 촉매 조성물에 하나 이상의 외부 전자 공여체의 제공은 포먼트(formant) 중합체의 하기 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다: 입체 규칙성 수준 (즉, 크실렌 가용성 물질), 분자량 (즉, 용융 유동), 분자량 분포 (MWD), 용점 및/또는 올리고머 수준.

[0040] SCA에 적합한 화합물의 비제한적인 예는 규소 화합물, 예를 들어 알콕시실란; 에테르 및 폴리에테르, 예를 들어 알킬-, 시클로알킬-, 아릴-, 혼합 알킬/아릴-, 혼합 알킬/시클로알킬-, 및/또는 혼합 시클로알킬/아릴-에테르 및/또는 폴리에테르; 에스테르 및 폴리에스테르, 특히 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 예를 들어 방향족 모노카르복실산, 또는 디카르복실산의 알킬, 시클로알킬- 및/또는 아릴-에스테르; 상기 에스테르 또는 폴리에스테르의 알킬- 또는 시클로알킬-에테르 또는 티오에테르 유도체, 예를 들어 방향족 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알킬 에스테르 또는 디에스테르의 알킬 에테르 유도체; 및 상술한 모든 것들의 15족 또는 16족 헤테로원

자 치환된 유도체; 및 아민 화합물, 예를 들어 시클릭, 지방족 또는 방향족 아민, 보다 특히 피롤 또는 피리딘 화합물; 전체 2 내지 60개의 탄소 및 임의의 알킬 또는 알킬렌기 중 1 내지 20개의 탄소, 임의의 시클로알킬 또는 시클로알킬렌기 중 3 내지 20개의 탄소, 및 임의의 아릴 또는 아릴렌기 중 6 내지 20개의 탄소를 함유하는 상술한 모든 SCA를 포함한다.

[0041] 한 실시양태에서, SCA1 및/또는 SCA2는 하기 화학식 I을 갖는 실란 조성물이다:

[0042] <화학식 I>

[0043] $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$

[0044] 식 중, R은 독립적으로 각각의 경우에 수소 또는 임의로 하나 이상의 14족, 15족, 16족 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카르빌기 또는 아미노기이다. R은 수소 및 할로젠을 계산하지 않고 20개 이하의 원자를 함유하고, R'는 C_{1-20} 알킬기이고, m은 0, 1 또는 2이다. 한 실시양태에서, R은 C_{6-12} 아릴, 알킬 또는 아탈킬, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 분지화 알킬, 또는 C_{3-12} 시클릭 아미노기이고, R'는 C_{1-4} 알킬이고, m은 1 또는 2이다.

[0045] 한 실시양태에서, SCA1은 디메톡시실란이다. 디메톡시실란은 규소 원자에 직접 결합된 하나 이상의 2차 알킬 및/또는 하나의 2차 아미노기를 함유할 수 있다. 적합한 디메톡시 실란의 비제한적인 예는 디시클로펜틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 이소프로필이소부틸디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, t-부틸이소프로필디메톡시실란, 시클로펜틸피롤리디노디메톡시실란, 비스(피롤리디노)디메톡시실란, 비스(피히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 및 상술한 것들의 임의의 조합을 포함한다.

[0046] 한 실시양태에서, SCA1은 강성 증진 조성물이다. 본원에서 사용된 "강성 증진 조성물"은 본 개시물의 공정 조건에 따른 공정의 경우 관심있는 중합 조건 하에서 생성된 중합체의 강성도를 증가시키거나 또는 향상시키는 조성물이다. 적합한 강성 증진의 비제한적인 예는 상기 개시된 디메톡시실란 중 임의의 것을 포함한다.

[0047] 한 실시양태에서, SCA1은 디시클로펜틸디메톡시실란이다.

[0048] 한 실시양태에서, SCA2는 디에톡시실란, 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리메톡시실란, 2개의 선형 알킬기를 함유한 디메톡시실란, 2개의 알케닐기를 함유한 디메톡시실란, 디에테르, 디알콕시벤젠 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 규소 화합물이다.

[0049] SCA2에 적합한 규소 화합물의 비제한적인 예는 디메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, n-옥틸메틸디메톡시실란, n-옥타데실메틸디메톡시실란, 메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 2-클로로에틸메틸디메톡시실란, 알릴디메톡시실란, (3,3,3-트리플루오로프로필)메틸디메톡시실란, n-프로필메틸디메톡시실란, 클로로메틸메틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 비닐(클로로메틸)디메톡시실란, 메틸시클로헥실디에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-(디에톡시메틸실릴)에탄, n-옥틸메틸디에톡시실란, 옥타에톡시-1,3,5-트리실라펜탄, n-옥타데실메틸디에톡시실란, 메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-히드록시-4-(3-메틸디에톡시실릴프로폭시)디페닐케톤, (3-글리시독시프로필)메틸디에톡시실란, 도데실메틸디에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 1,1-디에톡시-1-실라시클로펜텐-3-엔, 클로로메틸메틸디에톡시실란, 비스(메틸디에톡시실릴프로필)아민, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, (메타크릴옥시메틸)메틸디에톡시실란, 1,2-비스(메틸디에톡시실릴)에탄, 및 디이소부틸디에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 벤질트리메톡시실란, 부테닐트리메톡시실란, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 0-(비닐옥시부틸)-N-트리에톡시실릴프로필카르바메이트, 10-운데세닐트리메톡시실란, n-(3-트리메톡시실릴프로필)피롤, N-[5-(트리메톡시실릴)-2-아자-1-옥소펜틸]카프로락탐, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 트리에톡시실릴운데카날 에틸렌 글리콜 아세탈, (S)-N-트리에톡시실릴프로필-0-멘토카르바메이트, 트리에톡시실릴프로필에틸카르바메이트, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디히드로이미다졸, (3-트리에톡시실릴프로필)-t-부틸카르바메이트, 스티릴에틸트리메톡시실란, 2-(4-피리딜에틸)트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, (S)-N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, (R)-N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노메틸트리메톡시실란, 페네틸트리메톡시실란, 펜틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 7-옥테닐트리메톡시실란, S-(옥타노일)메르캅토프로필트리메톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란, n-옥타데실트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-메톡시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 및 0-(메타크릴옥시에틸)-

N-(트리에톡시실릴프로필)카르바메이트, 테트라메톡시실란 및/또는 테트라에톡시실란을 포함한다.

[0050] 한 실시양태에서, SCA2는 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디-이소부틸디에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 테트라에톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부트-3-에닐트리에톡시실란, 1-(트리에톡시실릴)-2-펜텐, (트리에톡시실릴)시클로헥산 및 상술한 것들의 임의의 조합일 수 있다.

[0051] 한 실시양태에서, SCA2는 2개의 선형 알킬기를 함유하는 디메톡시실란, 2개의 알케닐기 또는 수소를 함유하는 디메톡시실란 (하나 이상의 수소 원자는 할로겐으로 치환될 수 있음) 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.

[0052] 한 실시양태에서, SCA2는 디에테르, 디에테르의 이량체, 디알콕시벤젠, 디알콕시벤젠의 이량체, 선형 탄화수소기에 의해 연결된 디알콕시벤젠 및 이들의 임의의 조합일 수 있다. 하기 기술된 ALA에 대한 디에테르가 SCA2 디에테르에 대한 비제한적인 예로서 동일하게 적용됨을 유의한다.

[0053] 한 실시양태에서, SCA2는 용융 유동 증진 조성물이다. 본원에서 사용된 "용융 유동-증진 조성물"은 본 개시물의 공정 조건에 따른 공정의 경우 관심있는 중합 조건 하에서 생성된 중합체의 용융 유속을 증가시키는 조성물이다. 용융 유동 증진 조성물은 상기 개시된 SCA2로서 적합한 임의의 실란 조성물, 디에테르, 알콕시벤젠, 에스테르, 케톤, 아미드 및/또는 아민일 수 있다.

[0054] M-EED는 활성 제한제(ALA)를 포함한다. 본원에 사용된 "활성 제한제"는 승온에서, 즉 중합 반응기 중 중합 조건에서 약 100℃ 초과 온도에서 촉매 활성을 감소시키는 물질이다. ALA의 제공은 자기 제한 촉매 조성물을 생성한다. 본원에서 사용된 "자기 제한" 촉매 조성물은 약 100℃ 초과 온도에서 감소된 활성을 나타내는 촉매 조성물이다. 달리 말하자면, "자기 제한"은 통상 80℃ 미만의 반응 온도에서 통상의 중합 조건 하의 촉매 활성에 비해 반응 온도가 100℃ 초과로 상승할 때 촉매 활성의 감소이다. 또한, 실제 표준으로서 중합체 입자의 응집에 대한 위험성이 감소되면서 통상의 처리 조건에서 실시하는 중합 공정, 예를 들어 유동층, 기상 중합이 중단되고 그로 인한 층이 붕괴될 수 있는 경우 촉매 조성물은 "자기 제한"이라 부른다.

[0055] 본원에서 사용하기 위한 승온에서의 중합 활성의 표준화된 수단으로서, 온도로 인한 상이한 단량체 농도를 보상하도록 촉매 활성이 조절된다. 예컨대, 액체 상(슬러리 또는 용액) 중합 조건이 사용될 경우, 승온에서 반응 혼합물 중 감소된 프로필렌 용해도를 고려하기 위한 보정 인자가 포함된다. 즉, 촉매 활성은 더 낮은 온도, 특히 67℃ 표준에 비하여 감소된 용해도를 보상하기 위하여 "정규화"된다. 온도 T에서 "정규화된" 활성 또는 A_T 는, 온도 T에서 측정된 활성 또는 (중량 중합체/중량 촉매/시간)에 농도 보정 인자 $[P(67)]/[P(T)]$ 를 곱한 것으로 정의되며 상기 $[P(67)]$ 은 67℃에서의 프로필렌 농도이고 $[P(T)]$ 은 온도 T에서의 프로필렌 농도이다. 정규화된 활성에 대한 수학적식은 아래에 제공된다.

[0056] 정규화된 활성 (A) = $\frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{활성}(T)$

[0057] 상기 수학적식에서, 온도 T에서의 활성은 67℃에서의 프로필렌의 농도 대 온도 T에서의 프로필렌의 농도의 비로 곱해졌다. 온도의 증가에 따른 프로필렌 농도의 감소에 대해 조정된, 그 결과 얻은 정규화된 활성 (A)는 다양한 온도 조건하의 촉매 활성들의 비교를 위해 사용될 수 있다. 보정 인자들은 액체 상 중합에 사용된 조건에 대해 이하에 열거되었다.

[0058]

67 °C	85 °C	100 °C	115 °C	130 °C	145 °C
1.00	1.42	1.93	2.39	2.98	3.70

[0059] 보정 인자는 중합 활성이 사용되는 조건 하에서 프로필렌 농도에 정비례하여 증가하는 것으로 가정한다. 보정 인자는 사용되는 용매 또는 희석제의 함수이다. 예컨대, 상기 열거된 보정 인자들은 통상의 C₆₋₁₀ 지방족 탄화수소 혼합물(이소파(Isopar)TME, 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Company)에서 입수가 가능함)용이다. 기상 중합 조건 하에서, 단량체 용해도는 통상적으로 인자가 아니며 활성은 일반적으로 온도 차이에 대하여 보정되지 않는다. 즉, 활성 및 정규화된 활성이 같다.

[0060] "정규화된 활성 비"는 A_T/A_{67} 로 정의되고, A_T 는 온도 T에서의 활성이고 A_{67} 은 67℃에서의 활성이다. 이 값은 온도 함수로서의 활성 변화의 지표로 사용될 수 있다. 예컨대, 0.3과 동일한 A_{100}/A_{67} 는 100℃에서의 촉매 활성이 67℃에서의 촉매 활성의 30 퍼센트밖에 되지 않음을 보여준다. 100℃에서, 35% 이하의 A_{100}/A_{67} 비는 자기-제한 시스템인 촉매 시스템을 생성한다는 것이 밝혀졌다.

[0061]

ALA는 방향족 에스테르 또는 그의 유도체, 지방족 에스테르 또는 그의 유도체, 디에테르, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르, 및 이들의 조합물일 수 있다. 적절한 방향족 에스테르의 비제한적 예는 방향족 모노카르복실산의 C₁₋₁₀ 알킬 또는 시클로알킬 에스테르를 포함한다. 적절한 이들의 치환된 유도체들은 방향족 고리(들) 또는 에스테르기 둘다가 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 헤테로원자, 특히 산소를 함유하는 1종 이상의 치환기로 치환된 화합물을 포함한다. 이와 같은 치환기의 예는 (폴리)알킬에테르, 시클로알킬에테르, 아릴에테르, 아랄킬에테르, 알킬티오에테르, 아릴티오에테르, 디알킬아민, 디아릴아민, 디아랄킬아민, 및 트리알킬실란기를 포함한다. 방향족 카르복실산 에스테르는 히드로카르빌기가 비치환되거나 하나 이상의 14족, 15족, 또는 16족 헤테로원자 함유 치환기로 치환된 벤조산의 C₁₋₂₀ 히드로카르빌 에스테르 및 이들의 C₁₋₂₀ (폴리)히드로카르빌 에테르 유도체, 또는 C₁₋₄ 알킬 벤조에이트 및 이들의 C₁₋₄ 고리 알킬화된 유도체, 또는 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 메틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 및 에틸 p-에톡시벤조에이트일 수 있다. 한 실시양태에서, 방향족 카르복실산 에스테르는 에틸 p-에톡시벤조에이트이다.

[0062]

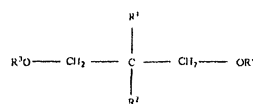
한 실시양태에서, ALA는 지방족 에스테르이다. 지방족 에스테르는 C₄-C₃₀ 지방산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리-(2 이상) 에스테르일 수 있고, 직쇄이거나 분지되어 있을 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있으며, 그들의 임의의 조합일 수 있다. C₄-C₃₀ 지방산 에스테르는 또한 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족 헤테로원자 함유 치환기로 치환될 수 있다. 적절한 C₄-C₃₀ 지방산 에스테르의 비제한적인 예는 지방족 C₄₋₃₀ 모노카르복실산의 C₁₋₂₀ 알킬 에스테르, 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산의 C₁₋₂₀ 알킬 에스테르, 지방족 C₄₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 모노- 및 디에스테르, 지방족 C₈₋₂₀ 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C₁₋₄ 알킬 에스테르, 및 C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜 또는 C₂₋₁₀₀ (폴리)글리콜 에테르의 C₄₋₂₀ 모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체를 포함한다. 추가의 실시예에서, C₄₋₃₀ 지방산 에스테르는 이소프로필 미리스테이트 및/또는 디-n-부틸 세바케이트이다.

[0063]

한 실시양태에서, ALA는 이소프로필 미리스테이트이다.

[0064]

한 실시양태에서, ALA는 디에테르이다. 디에테르는 하기 화학식으로 나타난 디알킬 디에테르일 수 있다.



[0065]

[0066]

상기 화학식에서 R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이며, 임의로 14족, 15족, 16족 또는 17족 헤테로원자를 함유할 수 있되, 단 R¹과 R²가 수소 원자일 수 있다. 적절한 디알킬 에테르 화합물의 비제한적인 예는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 메틸 부틸 에테르, 메틸 시클로헥실 에테르, 2,2-디메틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-에틸-2-n-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디메틸-1,3-디에톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-n-프로필-2-시클로헥실-1,3-디에톡시프로판, 및 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 포함한다. 추가의 실시예에서, 디알킬 에테르 화합물은 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판이다.

[0067]

한 실시양태에서, ALA는 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르이다. 적합한 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르의 비제한적인 예는 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트, 폴리(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-올레에이트, 글리세릴 트리(아세테이트), C₂₋₄₀ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르 및 이들의 임의의 조합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 폴리(알킬렌 글리콜) 에스테르의 폴리(알킬렌 글리콜) 잔기는 폴리(에틸렌 글리콜)이다.

[0068]

한 실시양태에서, 알루미늄 대 ALA 몰비가 1.4 내지 85:1, 또는 2.0 내지 50:1, 또는 4 내지 30:1일 수 있다. 하나 초과인 카르복실레이트기를 함유하는 ALA에 대해서, 모든 카르복실레이트기는 유효한 성분으로 간주된다. 예를 들어, 2개의 카르복실레이트 관능기를 함유하는 세바케이트 분자는 2개의 유효 관능성 분자를 감는 것으로 간주된다.

- [0069] 한 실시양태에서, 촉매 조성물의 Al 대 M-EED의 몰비는 0.5 내지 25:1, 또는 1.0 내지 20:1, 또는 1.5 내지 15:1, 또는 약 6.0 미만 또는 약 5 미만, 또는 4.5 미만이다.
- [0070] 한 실시양태에서, Al:M-EED 몰비는 0.5 내지 4.0:1이다. 임의의 특정 이론에 얽매는 것을 원하지 않지만, Al/M-EED 비 0.5:1 내지 4.0:1은 통상의 중합 온도에서 중합 반응을 지원하는 데 충분한 양의 알루미늄을 제공하는 것으로 생각된다. 그러나, 승온시 (예를 들어, 온도 이탈 또는 공정 업셋(upset)으로 인해), 보다 많은 알루미늄 종이 다른 촉매 성분과 반응한다. 이는 중합 반응을 늦추는 알루미늄 결핍을 야기한다. 알루미늄 결핍은 알루미늄과 착화된 전자 공여체 수의 상응하는 감소를 유발한다. 비-착화 공여체의 자유 전자쌍은 촉매 시스템의 독으로 작용하여 반응을 자기 제한한다.
- [0071] 본원에서 사용된 "총-SCA"는 SCA1 및 SCA2의 합친 양 (몰)이다. 달리 말하자면, 총-SCA=SCA1(몰) + SCA2(몰). M-EED 중 ALA의 양은 승온시 촉매 자기 제한 능력을 향상시키고, SCA1의 양은 강성도를 제공하고 SCA2는 생성된 중합체에 용융 유동성을 제공한다. 총-SCA 대 ALA 몰비는 0.43 내지 2.33:1, 또는 0.54 내지 1.85:1, 또는 0.67 내지 1.5:1이다. SCA1 대 총-SCA 몰비는 0.2 내지 0.5:1, 0.25 내지 0.45:1, 또는 0.30 내지 0.40:1이다. 본 출원인은 놀랍고도 예기치 않게 (1) SCA1 대 SCA2, 및/또는 (2) 총-SCA 대 ALA 및/또는 (3) SCA1 대 총-SCA의 제어된 몰비가 자기 제한 촉매의 작업성 특성과 연관된 고 용융 유동 및 높은 강성도의 독특한 특성을 갖는 중합체를 생성함을 발견하였다.
- [0072] 한 실시양태에서, 총-SCA 대 ALA의 몰비는 0.43 내지 2.33:1이고 SCA1 대 총-SCA의 몰비는 0.2 내지 0.5:1이다.
- [0073] 한 실시양태에서, 촉매 조성물의 Al 대 총-SCA의 몰비는 1.4 내지 85:1, 또는 2.0 내지 50:1, 또는 4.0 내지 30:1이다.
- [0074] 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 1.0 미만인 총-SCA 대 ALA의 몰비를 갖는다. 놀랍고도 예기치 않게, 총-SCA 대 ALA의 몰비를 1.0 미만으로 유지하는 것은 반응기 작업성을 상당히 개선시킴이 발견되었다.
- [0075] 한 실시양태에서, M-EED는 디시클로펜틸디메톡시실란(SCA1), 용융 유동 증진 조성물(SCA2), 및 이소프로필 미리스테이트(ALA)를 포함한다. 추가 실시양태에서, SCA2는 메틸시클로헥실디에톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 디-n-부틸-디메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 부테닐트리에톡시실란, (트리에톡시실릴)시클로헥산, 테트라에톡시실란, 1-에톡시-2-(6-(2-에톡시페녹시)헥실옥시)벤젠, 1-에톡시-2-n-펜톡시벤젠 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0076] 본 발명의 촉매 조성물의 다양한 성분간의 몰비는 하기 표 1에 기술되어 있다.

표 1

몰비	범위
Al 대 Ti	10-200:1
Al 대 M-EED	0.5-25:1
Ti 대 M-EED	1-100:1
Al 대 전체-SCA	1.4-85:1
Al 대 ALA	1.4-85:1
전체-SCA 대 ALA	0.43-2.33:1
SCA1 대 SCA2	0.1-1.0:1
SCA1 대 전체-SCA	0.2-0.5:1

- [0077]
- [0078] 본 발명의 촉매 조성물은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0079] 한 실시양태에서, 활성 프로필렌계 중합체의 형성은 기상 중합 공정을 통해 수행되고, 이로써 촉매 조성물은 제 1 중합 반응기에서 프로필렌, 및 임의로 1종 이상의 올레핀과 접촉된다. 1종 이상의 올레핀 단량체는 프로필렌과 함께 제1 중합 반응기로 임의로 도입되어 촉매와 반응하여 중합체, 공중합체 (또는 중합체 입자의 유동층)을 형성할 수 있다. 적합한 올레핀 단량체의 비제한적인 예는 에틸렌, C₄₋₂₀ α-올레핀, 예를 들어 1-부텐,

1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등; C_{4-20} 디올레핀, 예를 들어 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB) 및 디시클로펜타디엔; 스티렌, o-, m-, 및 p-메틸스티렌을 포함하는 C_{8-40} 비닐 방향족 화합물, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌; 및 할로젠 치환 C_{8-40} 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 클로로스티렌 및 플루오로스티렌을 포함한다.

[0080] 본원에서 사용된 "중합 조건"은 촉매 조성물과 올레핀의 중합 반응을 촉진하여 원하는 중합체를 형성하는 데 적합한 중합 반응기 내 온도 및 압력 매개변수이다. 중합 공정은 하나 또는 하나 초과와 중합 반응기에서 작동하는 기상, 슬러리 또는 벌크 중합 공정일 수 있다. 따라서, 중합 반응기는 기상 중합 반응기, 액상 중합 반응기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0081] 중합 반응기에 수소의 제공은 중합 조건의 한 요소인 것으로 이해된다. 중합 동안, 수소는 쇠 전달제이고 생성된 중합체의 분자량 (및 상응하게 용융 유속)에 영향을 미친다.

[0082] 한 실시양태에서, 중합은 기상 중합을 통해 수행된다. 본원에서 사용된 "기상 중합" 또는 "기상 중합하는"은 촉매의 존재하에서 유동 매질에 의해 유동화 상태로 유지되는 중합체 입자의 유동층을 통해 상승하는 1종 이상의 단량체를 함유한 유동 매질의 통과(passage)이다. "유동화", "유동화된" 또는 "유동"은 미분된 중합체 입자의 층이 기체의 상승 스트림에 의해 상승되고 교반되는 기체-고체 접촉 공정이다. 유동화는 입자 층의 틈을 통해 유체의 상향 유동이 압력차 및 입자 중량을 초과하는 내마찰성 증분을 얻을 때 입자 층에서 발생된다. 따라서, "유동층"은 유동 매질의 스트림에 의해 유동화 상태로 현탁된 다수의 중합체 입자이다. "유동 매체"는 기상 반응기를 통해 상승하는 1종 이상의 올레핀 기체, 임의로 운반 기체 (예를 들어, H_2 또는 N_2) 및 임의로 액체 (예를 들어, 탄화수소)이다.

[0083] 전형적인 기상 중합 반응기 (또는 기상 반응기)는 용기 (즉, 반응기), 유동층, 분배 플레이트, 유입관 및 유출관, 압축기, 순환 기체 냉각기 또는 열 교환기 및 생성물 배출 시스템을 포함한다. 용기는 각각 분배 플레이트 위에 위치된 반응 구역 및 속도 감속 구역을 포함한다. 층은 반응 구역에 위치되어 있다. 한 실시양태에서, 유동화 매체는 프로필렌 기체 및 1종 이상의 다른 기체, 예를 들어 올레핀 및/또는 운반 기체, 예를 들어 수소 또는 질소를 포함한다. 한 실시양태에서, 기상 중합은 응축 모드로 수행된다.

[0084] 한 실시양태에서, 촉매 조성물을 중합 반응기에 공급하고 올레핀을 중합 반응기에 도입하여 접촉이 수행된다. 한 실시양태에서, 공정은 올레핀을 조촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 조촉매는 전촉매 조성물과 혼합된 후 (예비-혼합) 전촉매 조성물을 중합 반응기에 도입할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 조촉매는 전촉매 조성물에 독립적으로 중합 반응기에 첨가된다. 조촉매의 중합 반응기로의 독립적인 도입은 전촉매 조성물 공급과 함께 동시에 또는 실질적으로 동시에 수행될 수 있다.

[0085] 한 실시양태에서, 공정은 M-EED를 전촉매 조성물과 혼합하거나 또는 배합하는 것을 포함한다. M-EED는 조촉매와 착화되고/거나 전촉매 조성물과 혼합된(예비 혼합) 후 촉매 조성물과 프로필렌을 접촉시킬 수 있다. 또 다른 실시양태에서, M-EED(또는 이들의 개별 성분)은 중합 반응기에 독립적으로 첨가될 수 있다.

[0086] 한 실시양태에서, 중합 공정은 제1 반응기에서 수소 대 프로필렌 (" H_2/C_3 ") 몰비를 0.30 (즉, 0.30:1) 미만, 또는 0.20 미만, 또는 0.18 미만, 또는 0.16 미만, 또는 0.08 미만으로 유지하는 것을 포함한다. 고 용융 유동성은 고 수준의 수소를 사용하여 달성될 수 있지만, 0.30 초과와 H_2/C_3 몰비를 통해 생성된 프로필렌계 중합체는 반응기의 산화된 탄소강의 존재 하에서 원하지 않는 반응인 프로필렌의 수소화를 상당히 가속시키고 촉매 활성을 감소시키는 것이 발견되었다. 반면에, 본 발명의 공정을 통해 형성된 프로필렌계 중합체는 H_2/C_3 몰비가 0.3 미만이기 때문에 과량의 촉매 잔류물을 방지한다.

[0087] 또한, 낮은 H_2/C_3 몰비값, 예를 들어 0.30 미만의 값은 촉매 생산성을 향상시킨다. H_2/C_3 몰비에 대한 값이 증가함에 따라, 보다 많은 수소가 보다 많은 양의 프로필렌을 대체한다. 프로필렌의 수소 대체는 촉매 조성물과 반응할 수 있는 프로필렌의 양을 감소시킨다. 따라서, 높은 H_2/C_3 몰비 값은 보다 적은 프로필렌이 중합하는 데 이용가능함을 나타낸다. 반응에 이용가능한 프로필렌이 적으면 생성된 중합체는 적다 - 감소된 촉매 활성 및 감소된 반응기 반응성을 나타냄.

[0088] 역으로, 본 발명의 촉매 조성물은 낮은 H_2/C_3 몰비, 즉 0.3 미만의 H_2/C_3 몰비를 통해 고 용융 유동 프로필렌계 중합체의 형성을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명의 촉매 조성물의 향상된 수소 응답성은 촉매 활성을 향상시

키고 반응성을 향상시킨다.

- [0089] 한 실시양태에서, 중합 공정은 수소 분압을 약 80 psi 미만, 또는 약 71 psi 미만, 또는 약 63 psi 미만으로 유지하는 것을 포함한다.
- [0090] 한 실시양태에서, 공정은 반응기의 온도가 약 100℃를 초과할 때 중합 공정을 자기 제한하는 것을 포함한다.
- [0091] 한 실시양태에서, 공정은 단일 중합 반응기에서 프로필렌계 중합체를 형성하는 것을 포함한다.
- [0092] 본 출원인은 놀랍고도 예기치 않게 혼합된 외부 전자 공여체의 존재가 표준 중합 조건 하에서 단일 중합 반응기에서 높은 강성도 및 높은 용융 유속을 갖는 프로필렌계 중합체를 생성하는, 자기 제한성인 촉매 조성물을 제공하는 것을 발견하였다. 특정 이론에 얽매이는 것을 원하지 않지만, ALA가 과도한 열에 의해 발생된 폭주(run-away) 반응, 중합체 시트화(sheeting) 및/또는 중합체 응집을 억제함으로써 중합 반응기에서 작업성을 향상시키는 것으로 생각된다. SCA1 및 SCA2의 제공은 표준 수소 수준을 사용하면서 높은 강성도 (즉, 170℃ 초과 T_{MF})/고 용융 유동 (즉, 50, 또는 60, 또는 70, 또는 100 g/10분 초과) 프로필렌계 중합체의 형성을 가능하게 한다.
- [0093] 특히, 본 공정은 유리하게도 비스브레이킹 (상기 기술된 바와 같이 반응기 등급의 고 강성 프로필렌계 중합체의 수소 사용 제한 초과로 MFR을 증가시키는 통상적인 방법) 없이 높은 강성도 및 고 용융 유동성을 갖는 프로필렌계 중합체를 생성한다. 본원에서 사용된 "비스브레이킹" (또는 "크래킹")이라는 용어는 중합체를 작은 중합체 사슬 세그먼트로 열 및/또는 화학적 분해하는 것이다. 비스브레이킹은 전형적으로 자유 라디칼 개시제 (예를 들어, 퍼옥시드)의 존재하에서 중합체 (예를 들어, 폴리프로필렌)를 용융 상태가 되게 하여 폴리프로필렌을 작은 폴리프로필렌 세그먼트로 분해시키는 것을 포함한다. 비스브레이킹은 후 반응기 절차이다. 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조 방법은 반응기 내 중합 공정이다. 따라서, 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조 방법은 비스브레이킹을 포함하지 않는다.
- [0094] 비스브레이킹은 많은 부작용, 예를 들어 분해 생성물 (흔히 냄새 및 식품 비상용성 문제를 야기함)의 형성, 추가 비용, 및 중합체 강성도 감소를 갖는다. 비스브레이킹은 용융 유동성을 증가시키지만, 중합체의 중량 평균 분자량을 감소시킨다. 비스브레이킹은 초기 중합체의 물리적 및 화학적 구조를 변경시킨다. 예를 들어, 비스브레이킹된 폴리프로필렌 단일중합체는 동일한 MFR을 갖는 크래킹되지 않은 프로필렌 단일중합체와 비교하여 물리적 및/또는 기계적 특성의 감소 (즉, 보다 낮은 인장 탄성율, 보다 낮은 굴곡 모듈러스)를 나타낼 것이다.
- [0095] 한 실시양태에서, 본 발명의 공정은 크래킹되지 않은 프로필렌계 중합체를 형성한다. "크래킹되지 않은" 중합체는 비스브레이킹 절차를 겪지 않는다. 달리 말하면, 크래킹되지 않은 중합체는 열적으로 및/또는 화학적으로 분해되지 않은 중합체이다. 크래킹되지 않은 중합체는 동일한 MFR에서 비스브레이킹된 중합체를 나타내는, 분자량에 관련된 물리적 및/또는 기계적 특성 (예를 들어, 굴곡 모듈러스 및/또는 인장 특성)의 감소를 나타내지 않는다. 또한, 크래킹되지 않은 중합체는 비스브레이킹된 중합체를 나타내는, 분해 생성물 (흔히 냄새 및 식품 비상용성 문제를 야기함)을 나타내지 않는다.
- [0096] 한 실시양태에서, 공정은 하나 이상의 하기 특성을 갖는 프로필렌계 중합체를 형성하는 것을 포함한다: (i) 크래킹되지 않은 프로필렌 단일중합체; (ii) 50 g/10 분 초과, 또는 60 g/10분 초과, 또는 70 g/10분 초과, 또는 100 g/10분 초과 T_{MF} ; (iii) 4 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 2.0 중량% 미만의 크실렌 가용물 함량; (iv) 약 165℃ 초과, 또는 170℃ 초과 T_{MF} ; (v) 약 5 ppm 이상 내지 약 150 ppm의 ALA 함량; (vi) 3000 ppm 미만, 또는 2500 ppm 미만, 또는 약 500 ppm 내지 약 3000 ppm의 후 반응기 올리고머 함량 ("올리고머"는 C_{12} - C_{21} 화합물임); 및/또는 (vii) 유사한 중합 조건 하에서 단일 강성도 증진 조성물 SCA (및 임의로 ALA)를 함유하는 촉매 조성물에 의해 형성된 프로필렌계 중합체의 상응하는 올리고머 함량보다 약 10%, 또는 약 20%, 또는 약 40% 적은 후 반응기 올리고머 함량. 본원에서 사용된 "후 반응기 올리고머 함량"이라는 용어는 중합 반응기를 빠져나간 직후 생성된 프로필렌계 중합체의 올리고머 함량이다. 달리 말하면, "후 반응기 올리고머 함량"은 임의의 후 중합 세척 절차, 가열 절차, 및/또는 정제 절차 전에 올리고머 함량이다.
- [0097] 한 실시양태에서, 크래킹되지 않은 프로필렌계 중합체는 프로필렌 단일중합체이다. 추가 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 독성이 낮거나 없고, 분해 생성물이 적거나 없고, 불쾌한 냄새가 적거나 없다.
- [0098] 한 실시양태에서, 활성 프로필렌계 중합체는 전문이 본원에 참고로 삽입된, 2009년 2월 23일자로 출원된 공동계류 출원 _____ (대리인 관리 번호 제68316호)에 개시된 바와 같이 생성될 수 있다.

- [0099] 본 발명의 공정은 활성 프로필렌계 중합체를 제2 중합 반응기에 도입하는 것을 포함한다. 한 실시양태에서, 제1 중합 반응기 및 제2 중합 반응기는 직렬로 작동하고, 이로써 제1 중합 반응기로부터의 유출물은 제2 중합 반응기에 충전되고, 1종 이상의 추가 (또는 상이한) 올레핀 단량체(들)이 제2 중합 반응기에 첨가되어 중합을 계속한다. 또 다른 실시양태에서, 제1 중합 반응기 및 제2 중합 반응기 각각은 기상 중합 반응기이다.
- [0100] 공정은 제2 중합 반응기에서 중합 조건 하에 활성 프로필렌계 중합체를 1종 이상의 올레핀과 접촉시키고, ASTM D1238-01에 따라 측정된 용융 유속이 약 60 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 1종 이상의 올레핀은 프로필렌 이외의 올레핀을 포함한다.
- [0101] 한 실시양태에서, 공정은 MFR이 160 g/10분 초과인 활성 프로필렌계 중합체를 형성하고 MFR이 약 85 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 공정은 MFR이 200 g/10분 초과인 활성 프로필렌계 중합체를 형성하고 MFR이 약 100 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 공정은 MFR이 약 300 g/10분 초과인 활성 프로필렌계 중합체를 형성하고 MFR이 약 150 g/10분 초과인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.
- [0102] 내충격성 프로필렌 공중합체는 헤테로상 공중합체이다. 본원에서 사용된 "헤테로상 공중합체"는 연속 중합체 상(또한 매트릭스 상이라고 부름) 및 연속 중합체 상 내에 분산된 불연속 중합체 상(또한, 엘라스토머 상 또는 고무상 또는 고무라고 부름)을 갖는 다중 상 중합체이다. 제1 반응기에서 생성된 프로필렌계 중합체는 연속 상이다. 올레핀은 제2 반응기에서 프로필렌계 중합체의 존재하에 중합되고 불연속 상을 형성한다. 헤테로상 공중합체는 2개 초과인 중합체 상을 함유할 수 있다.
- [0103] 제2 반응기에서 도입된 올레핀은 프로필렌, 에틸렌, C₄₋₂₀ α-올레핀 (예를 들어, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등), 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다. 한 실시양태에서, 프로필렌 및 에틸렌은 제2 반응기에서 활성 프로필렌계 중합체와 접촉하여 불연속 상으로서 프로필렌/에틸렌 공중합체를 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성한다.
- [0104] 한 실시양태에서, 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%의 Fc 값을 갖는다. 본원에서 사용된 "공중합체 분율" ("Fc")은 헤테로상 공중합체에 존재하는 불연속 상의 중량%이다. Fc 값은 내충격성 프로필렌 공중합체의 전체 중량을 기준으로 한다.
- [0105] 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 20중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 60 중량%의 Ec값을 가질 수 있다. 본원에서 사용된 "에틸렌 함량" ("Ec")은 내충격성 프로필렌 공중합체의 불연속 상에 존재하는 에틸렌의 중량%이다. Ec 값은 불연속 (또는 고무) 상의 전체 중량을 기준으로 한다.
- [0106] 한 실시양태에서, 중합 공정은 수소 대 프로필렌 (" H_2/C_3 ") 물비를 제1 중합 반응기 및/또는 제2 중합 반응기에서 0.3 미만으로 유지하는 것을 포함한다. 0.3 초과인 H_2/C_3 물비를 통해 생성된 프로필렌계 중합체는 과량의 촉매 잔류물, 예를 들어 티탄 및/또는 염소를 함유하는 것이 발견되었다. 본 방법을 통해 형성된 프로필렌계 중합체는 H_2/C_3 물비가 0.3 미만이기 때문에 과량의 촉매 잔류물을 방지한다.
- [0107] 추가 실시양태에서, 공정은 제2 중합 반응기에서 H_2/C_3 물비를 0.10 미만, 또는 0.08 미만, 또는 0.04 미만, 또는 0.03 미만으로 유지하는 것을 포함한다. 본 출원인들은 놀랍고도 예기치 않게 H_2/C_3 물비를 0.3 미만으로 유지하는 것 (및/또는 제2 반응기에서 H_2/C_3 물비를 0.1 미만을 유지하는 것)이 수소 소모를 줄이고, 적은 수소의 존재가 프로필렌 및/또는 다른 올레핀의 분압을 낮추기 때문에 촉매 활성을 향상시킴을 발견하였다.
- [0108] 임의의 특정 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 본 공정의 촉매 조성물은 생성된 내충격성 프로필렌 공중합체 중 낮은 수준의 휘발물질 함량에 기여하는 것으로 생각된다. 한 실시양태에서, 공정은 약 65 µg/g 미만의 휘발물질 함량을 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 본원에서 사용된 "휘발물질"은 실온에서 또는 약간 승온에서 증기로서 중합체로부터 배출되는 탄소-함유 물질이다. 휘발물질 함량은 약 65 µg/g 미만, 또는 약 60 µg/g 미만, 또는 약 50 µg/g 미만, 또는 약 10 µg/g 내지 약 65 µg/g 미만이다. 휘발물질 함량은 폭스바겐(Volkswagen, VW) 표준 PV-3341에 따라 측정하였다.
- [0109] 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체의 낮은 수준의 휘발물질의 함량은 유리하게는 후속 퍼징 절차를 감소시키거나 또는 제거한다. 통상적인 내충격성 프로필렌 공중합체는 휘발물질 함량을 (특히 식품 용기 분야와 같은

낮은 휘발물질 함량을 요구하는 분야에 대해) 허용가능한 수준으로 감소시키기 위해 전형적으로 질소 퍼징 및/또는 스팀 퍼징 (수일 동안)을 요구한다. 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체의 낮은 휘발물질 함량은 퍼징 시간을 감소시키거나 또는 퍼징 절차를 제거한다.

[0110] 한 실시양태에서, 공정은 제1 중합 반응기 및/또는 제2 중합 반응기에서 온도가 100℃를 초과할 때 중합 반응을 자기 제한하는 것을 포함한다. 임의의 특정 이론에 얽매이는 것을 원하지 않지만, ALA는 두 반응기 중 하나에서 중합동안 형성된 과도한 열에 의해 발생된 폭주 반응, 중합체 시트화 및/또는 중합체 응집을 억제함으로써 중합 반응기에서 작업성을 개선시키는 것으로 생각된다.

[0111] 한 실시양태에서, 공정은 M-EED 또는 이들의 1종 이상의 성분을 제2 반응기에 도입하는 것을 포함한다. 따라서, 제1 선택성 조절제 (SCA1), 제2 선택성 조절제 (SCA2), 및/또는 활성 제한제(ALA)를 개별적으로 또는 임의의 조합으로 제2 반응기에 첨가할 수 있다.

[0112] 공정은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0113] 본 개시물은 또 다른 공정을 제공한다. 한 실시양태에서, 중합 반응기에서 중합 조건 하에 1종 이상의 올레핀을 활성 프로필렌계 중합체와 접촉시키는 것을 포함하는 중합 공정이 제공된다. 활성 프로필렌계 중합체는 약 100 g/10분 초과 용융 유속을 갖는다.

[0114] 공정은 ASTM D-1238-01 (230℃, 2.16 kg 추)에 따라 측정된 용융 유속이 85 g/10분 이상인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 한 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 MFR이 약 150 g/10분을 초과하고, 내충격성 프로필렌 공중합체는 MFR이 약 100 g/10분을 초과한다. 또 다른 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 MFR이 약 200 g/10분을 초과하고, 내충격성 프로필렌 공중합체는 MFR이 약 150 g/10분을 초과한다.

[0115] 한 실시양태에서, 중합은 기상 중합을 통해 수행된다. 달리 말하면, 활성 프로필렌계 중합체와 올레핀(들) 사이의 접촉이 기상 중합 반응기에서 중합 조건 하에 일어난다. 중합 반응기는 상기 개시된 제2 중합 반응기일 수 있다.

[0116] 한 실시양태에서, 공정은 내충격성 프로필렌 공중합체의 형성 동안 H₂/C₃ 몰비를 0.20 미만, 또는 0.10 미만, 또는 0.08 미만, 또는 0.04 미만, 또는 0.03 미만으로 유지하는 것을 포함한다.

[0117] 한 실시양태에서, 공정은 중합 반응기 중 온도가 약 100℃를 초과할 때 활성 프로필렌계 중합체에 매립된 촉매 조성물을 사용하여 중합을 자기 제한하는 것을 포함한다. 활성 프로필렌계 중합체에 매립된 촉매는 전촉매, 조촉매 및 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2) 및 활성 제한제(ALA)를 포함하는 혼합 외부 전자 공여체 (M-EED)를 갖는 것으로 본원에 개시된 촉매 조성물일 수 있다.

[0118] 한 실시양태에서, 공정은 M-EED 또는 그의 1종 이상의 성분을 반응기에 도입하는 것을 포함한다. 따라서, 제1 선택성 조절제(SCA1), 제2 선택성 조절제(SCA2), 및/또는 활성 제한제(ALA)를 개별적으로 또는 임의의 조합으로 중합 반응기에 첨가할 수 있다.

[0119] 한 실시양태에서, 활성 프로필렌계 중합체는 프로필렌 및 에틸렌과 접촉된다. 공정은 Fc값이 약 5 중량% 내지 약 50 중량%이고 Ec 값이 약 20 중량% 내지 약 90 중량%인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다.

[0120] 한 실시양태에서, 공정은 핵형성제를 내충격성 프로필렌 공중합체와 용융 블렌딩하고 핵형성된 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 본원에서 사용된 "용융 블렌딩"은 중합체가 연화되고/되거나 용융되고 1종 이상의 다른 화합물과 혼합되는 공정이다. 용융 블렌딩 공정의 비제한적인 예는 압출, 용융 혼합 (배치 또는 연속), 반응성 용융 블렌딩, 및/또는 컴파운딩을 포함한다.

[0121] 핵형성제는 결정의 크기를 감소시키고, 이로써 내충격성 프로필렌 공중합체로부터 제조된 용품의 투명성 및 선명도를 향상시킨다. 임의의 특정 이론에 얽매이는 것을 원하지 않지만, 핵형성제가 냉각 동안 보다 정렬되고 신속한 폴리올레핀 결정화를 위한 부위를 제공하는 것으로 생각된다. 결정화 공정 동안, 중합체 결정은 구결정(spherulite)으로 불리는 보다 큰 초구조체로 조직화된다. 구결정은 핵형성제의 부재하에 형성된 구결정보다 균일하고 크기가 더 작다.

[0122] 당업계에 공지된 다양한 핵형성제가 제한 없이 사용될 수 있다. 적합한 핵형성제의 비제한적인 예는 나트륨 벤조에이트, 알루미늄 아디페이트; 알루미늄 p-t-부틸벤조에이트; 소르비톨 아세탈 유도체, 예를 들어 1,3,2,4-디벤질리덴소르비톨, 1,3,2,4-비스(p-메틸-벤질리덴)소르비톨, 1,3,2,4-비스(p-에틸벤질리덴)-소르비톨, 1,3-p-클

로로벤질리덴-2,4-p-메틸벤질리덴-소르비톨, 1,3-0-2,4-비스(3,4-디메틸벤질리덴)소르비톨 (상표명 밀라드(Millad)® 3988 하에 미국 사우스 캐롤라이나주 스파르탄부르크 소재의 밀리켄 케미칼사(Milliken Chemical)로부터 입수가가능함), 1,3-0-2,4-비스(p-메틸벤질리덴)소르비톨 (또한 상표명 밀라드® 3940 하에 밀리켄 케미칼로부터 입수가가능함); 나트륨 비스(4-t-부틸페놀) 포스페이트; 나트륨 비스(4-t-메틸페닐) 포스페이트; 칼륨 비스(4,6-디-t-부틸페닐) 포스페이트; 나트륨 2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트 (NA-11); 나트륨 2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트; 활석; 탄산칼슘 및 상술한 것들의 임의의 조합을 포함한다.

[0123] 한 실시양태에서, 공정은 휘발물질 함량이 약 65 µg/g 미만인 내충격성 프로필렌 공중합체를 형성하는 것을 포함한다. 휘발물질 함량은 약 65 µg/g 미만, 또는 약 60 µg/g 미만, 또는 50 µg/g 미만, 또는 약 10 µg/g 내지 약 65 µg/g 미만이다.

[0124] 공정은 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0125] 본 개시물은 내충격성 프로필렌 공중합체를 제공한다. 내충격성 프로필렌 공중합체는 그 안에 분산된 프로필렌/에틸렌 공중합체(불연속상)를 갖는 프로필렌계 중합체 (매트릭스 상)를 포함한다. 프로필렌계 중합체는 약 100 g/10분 초과 용융 유속을 갖는다. 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 60 g/10분 초과 용융 유속을 갖고, 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 Fc 값, 약 20 중량% 내지 약 90 중량%의 Ec 값을 갖는다.

[0126] 한 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 약 160 g/10분 초과 MFR을 갖고, 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 85 g/10분 초과 MFR을 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 약 200 g/10분 초과 MFR을 갖고, 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 100 g/10분 초과 MFR을 갖는다. 한 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 약 300 g/10분 초과 MFR을 갖고, 내충격성 프로필렌 공중합체는 약 150 g/10분 초과 MFR을 갖는다. 추가 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 프로필렌 단일중합체이다.

[0127] 한 실시양태에서, 프로필렌계 중합체는 하기 특성 중 하나 이상을 갖는다: 약 4 중량% 미만 또는 약 2 중량% 미만의 크실렌 가용물 함량; 및 약 170°C 초과 T_{MF}.

[0128] 한 실시양태에서, 내충격성 프로필렌 공중합체 중 중합체 성분은 크래킹되지 않았다. 달리 말하면, 내충격성 프로필렌 공중합체는 크래킹되지 않았고, 프로필렌계 중합체는 크래킹되지 않았고, 프로필렌/에틸렌 공중합체는 크래킹되지 않았다.

[0129] 한 실시양태에서, 내충격성 프로필렌 공중합체는 휘발물질 함량이 65 µg/g 미만, 또는 약 60 µg/g 미만, 또는 50 µg/g 미만, 또는 약 10 µg/g 내지 약 65 µg/g 미만 (VW PV3341)이다.

[0130] 한 실시양태에서, 내충격성 프로필렌 공중합체는 ALA 함량이 5 ppm 이상, 또는 10 ppm 이상, 또는 20 ppm 이상, 또는 30 ppm 이상, 또는 약 5 ppm 내지 약 150 ppm이다.

[0131] 한 실시양태에서, 내충격성 프로필렌 공중합체는 핵형성된 내충격성 프로필렌 공중합체이다.

[0132] 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체는 다양한 분야, 예를 들어 낮은 휘발물질이 요구되는 자동차 인테리어 부품에 사용될 수 있고, 다수의 식품 접촉 분야, 예를 들어 컵 및 용기에 사용될 수 있다. 또한, 다수의 통상의 성형 물품, 예를 들어 장난감, 들통(pail), 용기(bucket), 및 범용 용품이 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체의 고 용융 유동 생성물 및 충격 강도 특성 및/또는 낮은 휘발물질 함량의 이점을 취할 수 있다. 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체는 또한 카펫, 덮개(upholstery) 및 기저귀용 섬유를 생성하는 데 사용될 수 있다.

[0133] 내충격성 프로필렌 공중합체는 본원에 개시된 2개 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.

[0134] 정의

[0135] 본원에서 원소의 주기율표에 대한 모든 인용은 2003년 CRC 프레스사(CRC Press, Inc.)에 의해 발간되고 저작권이 있는 원소 주기율표를 참조할 것이다. 또한, 족 또는 족들에 대한 임의의 인용은 족들 또는 족 표기를 위한 IUPAC 시스템을 사용하여 상기 원소 주기율표에 반영된 족에 대한 것일 것이다. 반대로 기술되지 않거나, 또는 문맥으로부터 암시하거나 또는 당업계에 통상적인 경우, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실무상, 본원에 인용된 임의의 특허, 특허 출원 또는 공개 문헌의 내용은 그 전체가, 특히 합성 기술, 정의(본원에 제공된 임의의 정의와 일치하는 정도로) 및 당업계의 일반 지식에 대해, 참고로 여기에 삽입된다 (또는 그의 등가의 US 버전이 참고로 삽입됨).

[0136] "포함하는"이라는 용어 및 그의 파생어는 동일한 것이 본원에 개시되어 있는지 여부와는 상관 없이 임의의 추가

성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 확실하게 하기 위해, "포함하는"이라는 용어를 사용하여 본원에서 청구된 모든 조성물은 달리 언급되지 않는 한 임의의 추가 첨가제, 보조제 또는 화합물을 이것들이 중합체인지 여부에 상관 없이 포함할 수 있다. 반대로, "본질적으로 이루어진"이라는 용어는 작업성에 본질적인 것이 아닌 것들을 제외한 임의의 후속 인용의 범위로부터 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "~로 이루어진"이라는 용어는 구체적으로 기술되거나 또는 열거되지 않는 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. "또는"이라는 용어는 달리 언급되지 않는 한 개별적으로 뿐만 아니라 임의의 조합으로 열거된 구성원을 나타낸다.

- [0137] 본원에서 인용된 임의의 수치 범위는 한 단위의 증분으로 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함하되, 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이의 적어도 2개의 단위의 분리가 있다. 예로써, 성분의 양, 또는 조성 또는 물리적 특성값, 예를 들어 블렌드 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등이 1 내지 100이라고 기술된 경우, 모든 개별값, 예를 들어 1, 2, 3 등 및 모든 하부 범위, 예를 들어 1 내지 20, 55 내지 70, 97 내지 100 등이 본 명세서에 명시적으로 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값에 대해, 한 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 이들은 구체적으로 의도된 것의 예들이고, 열거된 가장 낮은 값과 가장 높은 값 사이의 수치 값의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 기술된 것으로 간주된다. 달리 말하면, 본원에서 인용된 임의의 수치 범위는 기술된 범위 내에 임의의 값 또는 하부 범위를 포함한다. 본원에서 논의된 바와 같이 참조 용융 지수, 용융 유속 및 다른 특성의 수치 범위가 인용된다.
- [0138] 본원에서 사용된 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"이라는 용어는 2종 이상의 중합체들의 블렌드이다. 이와 같은 블렌드는 혼화성이거나 아닐 수도 있다 (본자 수준에서 분리된 상이 아님). 이러한 블렌드는 상 분리되어 있을 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법(transmission electron spectroscopy), 광 산란, x선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법으로 측정되었을 때, 하나 이상의 도메인(domain) 형태를 포함할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.
- [0139] 본원에서 사용된 "조성물"이라는 용어는 조성물뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물과 분해 생성물을 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다.
- [0140] "중합체"라는 용어는 동일 또는 상이한 종류의 단량체들을 중합하여 제조된 고분자 화합물이다. "중합체"는 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체, 혼성중합체등을 포함한다. "혼성중합체"라는 용어는 2종 이상의 종류의 단량체 또는 공단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이는 공중합체 (통상 2종의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함), 삼원공중합체 (통상 3종의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함), 사원공중합체 (통상 4종의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 지칭함) 등을 포함하되, 이에 제한되지는 않는다.
- [0141] 본원에서 사용된 "혼성중합체"라는 용어는 2종 이상의 상이한 종류의 단량체의 중합으로 제조된 중합체를 지칭한다. 따라서 통칭적인 혼성중합체라는 용어는 상이한 2 종류의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 통상적으로 채용되는 공중합체, 및 상이한 2 종류 이상의 단량체로부터 제조되는 중합체를 포함한다.
- [0142] "올레핀계 중합체"라는 용어는 중합된 형태로 중합체 전체 중량을 기준으로 다수의 올레핀, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌 중량%를 함유하는 중합체이다. 올레핀계 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌계 중합체 및 프로필렌계 중합체를 포함한다.
- [0143] 본원에서 사용된 "에틸렌계 중합체"라는 용어는 다수의 중합된 에틸렌 단량체 중량% (중합가능한 단량체의 전체 중량을 기준으로 함)를 포함하는 중합체를 나타내고, 임의로 1종 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있다.
- [0144] 본원에서 사용된 "에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체"이라는 용어는 다수의 중합된 에틸렌 단량체 중량% (중합가능한 단량체의 전체 중량을 기준으로 함) 및 1종 이상의 중합된 α -올레핀을 포함하는 혼성중합체를 나타낸다.
- [0145] 본원에서 사용된 "프로필렌계 중합체"라는 용어는 다수의 중합된 프로필렌 단량체 중량% (중합가능한 단량체의 전체 중량을 기준으로 함)를 포함하는 중합체를 나타내고, 임의로 1종 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있다.
- [0146] 본원에서 사용된 "알킬"이라는 용어는 분지 또는 비분지, 포화 또는 불포화 비환형 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 적합한 알킬 라디칼의 비제한적인 예는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 2-프로페닐 (또는 알릴), 비닐, n-부틸, t-부틸, i-부틸 (또는 2-메틸프로필) 등을 포함한다. 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

- [0147] 본원에서 사용된 "치환된 알킬"이라는 용어는 알킬의 임의의 탄소에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 다른 기, 예를 들어 할로젠, 아릴, 치환된 아릴, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 치환된 헤테로시클로알킬, 할로젠, 할로알킬, 히드록시, 아미노, 포스포도, 알콕시, 아미노, 티오, 니트로 및 이들의 조합으로 치환된 바로 위에 기재된 바와 같은 알킬을 언급한다. 적합한 치환된 알킬은 예를 들어 벤질, 트리플루오로메틸 등을 포함한다.
- [0148] 본원에서 사용된 "아릴"이라는 용어는 함께 융합되거나, 또는 공통기, 예를 들어 메틸렌 또는 에틸렌 잔기에 결합된 공유 결합되거나 단일 방향족 고리 또는 다중 방향족 고리일 수 있는 방향족 치환기를 나타낸다. 방향족 고리(들)은 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 비페닐 등을 포함할 수 있다. 아릴은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0149] 시험 방법
- [0150] 굴곡 모듈러스는 ASTM D790-00 Method I에 따라 1.3 mm/분에서 시험된 ASTM D 638 Type 1 시편을 사용하여 측정하였다.
- [0151] 아이조드 충격 강도는 ASTM D256에 따라 측정되었다.
- [0152] 용융 유속 (MFR)은 프로필렌계 중합체에 대해 230℃에서 2.16 kg 추에 의해서 ASTM D1238-01 시험 방법에 따라 측정하였다.
- [0153] 크실렌 용융물(XS)는 하기 절차에 따라 측정하였다. 중합체 0.4 g을 130℃에서 30분 동안 교반하면서 크실렌 20 ml에 용해시켰다. 이어서, 용액을 25℃로 냉각시키고 30분 후 불용성 중합체 분획을 여과하였다. THF 이동상을 1.0 ml/분으로 유동시키면서 비스코텍(Viscotek) 비스코겔(ViscoGEL) H-100-3078을 사용하여 유동 주입 중합체 분석(Flow Injection Polymer Analysis)에 의해 생성된 여과물을 분석하였다. 광 산란, 점도계 및 굴절계 검출기를 45℃에서 작동시키면서 비스코텍 모델 302 트리플 디텍터 어레이(Triple Detector Array)에 컬럼을 결합시켰다. 장비 검정은 비스코텍 폴리칼(PolyCAL)TM 폴리스티렌 표준물질로 유지하였다.
- [0154] 최종 용융점 T_m 는 샘플 중 가장 완전한 결정을 용융시키는 온도이고, 이소택틱도 및 고유의 중합체 결정성에 대한 척도로 간주된다. 시험은 TA Q100 시차 주사 열량계를 사용하여 수행하였다. 샘플은 0℃에서 240℃로 80℃/분의 속도로 가열되고, 동일한 속도로 0℃로 냉각된 후, 다시 동일한 속도로 150℃까지 가열되고, 150℃에서 5분 동안 유지되고 150℃에서 180℃로 1.25℃/분으로 가열되었다. T_m 는 상기 마지막 사이클로부터 가열 곡선의 말단에서 베이스라인의 시작을 계산하여 결정되었다.
- [0155] 시험 절차:
- [0156] (1) 표준 물질로서 고순도 인듐으로 장비를 교정한다.
- [0157] (2) 장비의 헤드/셀을 일정한 50 ml/분의 유속의 질소로 일정하게 퍼징한다.
- [0158] (3) 샘플 제조:
- [0159] 30-G302H-18-CX 와바쉬(Wabash) 압축 성형기(30톤)을 사용하여 분말 샘플 1.5 g을 압축 성형한다: (a) 혼합물을 230℃에서 2분 동안 접촉하여 가열한다; (b) 샘플을 동일한 온도에서 20 톤의 압력으로 1분 동안 압축한다; (c) 샘플을 45°F로 냉각하고 2분 동안 20톤의 압력으로 유지한다; (d) 플라크를 대략 동일한 크기의 4개로 절단하고, 이들을 함께 쌓고 샘플이 균일해지도록 (a) 내지 (c) 단계를 반복한다.
- [0160] (4) 샘플 플라크로부터 샘플 조각 (바람직하게는 5 내지 8 mg)을 칭량하고 표준 알루미늄 샘플 팬에 이를 밀봉한다. 샘플을 함유한 밀봉된 팬을 장비 헤드/셀의 샘플 측에 놓고 참조 측에 속인 빈 밀봉된 팬을 놓는다. 자동 샘플러를 사용하는 경우, 다수의 상이한 샘플 시편을 칭량하고 순서대로 기기에 설정한다.
- [0161] (5) 측정:
- [0162] (i) 데이터 저장: 오프
- [0163] (ii) 80.00℃/분으로 240.00℃로 승온시킨다
- [0164] (iii) 1.00분 동안 등온
- [0165] (iv) 80.00℃/분으로 0.00℃로 냉각시킨다

- [0166] (v) 1.00분 동안 등은
- [0167] (vi) 80.00℃/분으로 150.00 ℃로 승온시킨다
- [0168] (vii) 5.00분 동안 등은
- [0169] (viii) 데이터 저장: 온
- [0170] (ix) 1.25℃/분으로 180.00 ℃로 승온시킨다
- [0171] (x) 방법의 종료
- [0172] (6) 계산: T_{mf} 는 두 선의 절편(interception)에 의해 결정된다. 고온의 베이스라인으로부터 한 선을 그린다. 고온측에서 곡선의 말단에 인접한 곡선의 굴절을 통해 다른 선을 그린다.
- [0173] 휘발물질 함량은 서적 [Pyrolysis and GC in Polymer Analysis, edited by S.A. Liebman and E.J. Levy, Marcel Dekker, Inc., 1985]에 개시된 정적 헤드스페이스 분석에 의해 측정되었다. 기체 크로마토그래피/헤드스페이스 기체 크로마토그래피 (GC-MS) 분석은 자동차 산업에서 널리 사용된다. 폭스바겐 아게는 일반적으로 플라스틱 산업에서 허용되고 사용되는 표준을 개발하였다. 이는 "VW 표준 PV 3341" (또는 "PV3341")로 알려져 있다. PV 3341은 샘플 2 g을 헤드스페이스 바이알에 넣고 5시간 동안 120℃에서 컨디셔닝한 후 GC에 주입하는 시험이다. 정량은 아세톤 표준 물질의 피크 면적 응답을 기준으로 한 외부 표준 기술을 사용하여 달성된다.
- [0174] 이제 예를 통하지만 제한하려는 것이 아닌 본 발명의 실시예가 제공될 것이다.
- [0175] 실시예
- [0176] (1) 전촉매
- [0177] SHAC 320은 티탄, 마그네슘 및 디-이소부틸프탈레이트의 내부 전자 공여체로 이루어지고, 그 전문이 본원에 참고로 삽입된 미국 특허 제6,825,146호의 실시예 1에 따라 제조된 지글러-나타 전촉매 조성물이다.
- [0178] 전촉매 FV는 유럽 특허 출원 제728,769호에 개시된 바와 같은 티탄, 마그네슘, 1,3-디에테르의 내부 전자 공여체로 이루어진 지글러-나타 전촉매 조성물이다. FV 전촉매는 하기와 같이 제조된다.
- [0179] 주변 온도에서, 혼합 마그네슘/티탄 할라이드 알코올레이트 350 g, 9,9-비스(메톡시메틸)-9H-플루오렌 72 g 및 티탄(IV) 클로라이드 및 클로로벤젠의 50/50 (부피/부피) 혼합물 5.6 L를 합하였다. 혼합물을 105 내지 115℃에서 60분 동안 교반하고, 침강시키고 100℃에서 여과하였다. 고형물을 85℃에서 클로로벤젠 2.8L에서 교반하고, 침강시키고 85℃에서 여과하였다. 고형물을 105 내지 115℃에서 30분 동안 50/50 티탄(IV) 클로라이드 및 클로로벤젠의 새로운 혼합물 5.6 L에서 2회 교반하고 침강시키고 100℃에서 여과하였다. 냉각 후, 고형물을 50 내지 60℃에서 헥산 5.2 L로 2회 세정한 후, 주변 온도에서 2-메틸부탄 5.6 L로 최종 세정하였다. 고형물을 광물유 1.19 kg과 배합하고, 생성된 슬러리에 진공을 가해 잔류 휘발물질을 제거하였다.
- [0180] (2) 외부 전자 공여체
- [0181] 샘플 A 내지 E는 하기로부터 선택된 M-EED 성분을 갖는 혼합 외부 전자 공여체 (M-EED)를 포함한다:
- [0182] DCPDMS: 디시클로펜틸디메톡시실란 (SCA)
- [0183] IPM: 이소프로필 미리스테이트 (ALA)
- [0184] PTES: n-프로필트리에톡시실란 (SCA2)
- [0185] TEOS: 테트라에톡시실란 (SCA2)
- [0186] 샘플 F는 하기로부터 선택된 성분을 갖는 외부 전자 공여체를 포함한다.
- [0187] DCPDMS: 디시클로펜틸디메톡시실란 (SCA)
- [0188] IPM: 이소프로필 미리스테이트 (ALA)
- [0189] 샘플 G 및 H는 통상적인 내충격성 공중합체이다. 샘플 H는 외부 전자 공여체로서 디시클로펜틸디메톡시실란을 포함하는 촉매 조성물로 제조된다. 샘플 G 및 H는 비교로서 제공되고 본 개시물의 실시양태는 아니다.
- [0190] (3) 중합

- [0191] 샘플 A 내지 F 및 샘플 H의 제조는 그 전문이 본원에 참고로 삽입된 미국 특허 제4,882,380호에 기재된 연결된 유동층 반응기를 사용하여 기상에서 수행된다. 중합 조건은 하기 표 2에 열거된 것들이다.
- [0192] 샘플 G는 제1 단계에서 액상 중합 반응기, 이후 고무 상 제조를 위한 하나 또는 두개의 추가 기상 중합 반응기를 사용하는 공지된 다단계 공정인 스페리폴(Spheripol) 공정으로 제조된 통상의 내충격성 공중합체이다. 최종 등급은 반응기 등급 (즉, 비스브레이킹되지 않음)이다.
- [0193] 샘플 A 내지 F의 제조시 최종 단계로서, 각각의 샘플은 파이버팩(fiberpak)에 반연속적으로 배출되고 3시간 이하 동안 수지 1000 kg당 대략 3 kg의 물을 사용하여 22℃에서 습윤 질소가 살포(또는 불활성화)된다.
- [0194] 샘플 H로부터 수지가 반응기로부터 방출된 후, 중합체 1000 kg당 1 kg의 물을 사용하여 22℃에서 습윤 질소를 1 내지 3시간 동안 퍼징함으로써 불활성화된다.
- [0195] 샘플 A 내지 F 및 H는 2축 맞물림(intermeshing) 압출기를 사용하여 표 4에 열거된 첨가제와 함께 컴파운딩되었다. 컴파운딩 이후 상기 샘플들에 퍼징을 수행하지 않았다.

표 2

Rx 1 조건	A	B	C	D	E	F	G*	H*
촉매	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	FV		SHAC 320
Rx 1 H ₂ C ₃	0.144	0.15	0.177	0.188	0.192	0.075		0.178
Rx 온도 (C)	70	70	70	70	70	70		65
물	21.0	13.3	21.0	13.3	13.3	4.3		1
Δ/DCHDMS								
물		8.0	na	8.0	8.0	na		na
Δ/TEOS								
물/Δ/PTES	7.0	na	7.0	na	na	na		na
물/Δ/TPM	3.5	3.3	3.5	3.3	3.3	2.8		na
Rx 1 Δ/SCA	2.1	2	2.1	2	2	1.7		1
Rx 1 Δ/Ti	49	49	49	49	49	49		40
프로필렌 분압 (kPa)		2208	2208	2208	2208	2202		2622
Rx 1 체류 시간 (시)	2.7	2.9	3.1	3	2.9	3.3		1.3
MFR (단일 중합체) (g/분)	139.0	153.0	210.0	195.0	205.0	187.0		61
XS (단일 중합체) 중량 %	1.7	1.6	2.3	1.7	1.8	1.8		1.6
RX 2 조건								
Rx 2 온도 (C)	70	70	70	70	70	70		70
Rx 2 프로필렌 분압 (psi)	95	78	93	88	81	82		41
Rx 2 체류 시간 (시)	2	2.1	2.1	2	2	2		1
Rx 2 H ₂ C ₃	0.023	0.022	0.023	0.022	0.021	0.017		0.096
위발물점 함량 (μg/g)	47.7	55.6			58.45	46.9	70.4	125
필렛 생성물 특성								
MFR (g/10 분)	78	74	80	90	108	82	82	33
Et (% 중량)	44.5	45.2	43.4	44.3	44.5	43.4	49.3	52
Fe (% 중량)	17.3	16.9	18.5	18.2	17.3	18.4	18.9	17
비핵화								
ISO 굴곡 코드 (psi)	173,455	176,146	162,116	169,689	170,574	157,451		
ISO 굴곡 코드 (MPa)	1,197	1,215	1,119	1,171	1,177	1,086		
Rx 1 조건	A	B	C	D	E	F	G*	H*
ISO 노치드 아이조트(23°C) (KJ/M ²)	7.63	8.39	9.73	9.47	8.4	9.85		
23°C에서의 ISO 샤르프(KJ/M ²)	7.21	7.85	8.42	8.31	7.83	9.2		

* = 비교예

[0196]

표 3

1000 ppmw NA-11로 액화됨	A	B	C	D	E	F	G*	H*
ISO 굴곡 코트 (psi)	221,093	221,552	210,400		218,617	197,370		
ISO 노치드 아이조드 (23°C (KJ/M ²))	1,526 7.49	1,529 7.81	1,452 8.08		1,509 7.02	1,362 10		
23°C 에서의 ISO 샤르페 (KJ/M ²)	7.21	7.63	8.27		6.59	10		
500 ppmw NaBz로 액화됨								
ISO 굴곡 코트 (MPa)	1,380	1,396					1,413	1493**
ISO 노치드 아이조드 (23°C (KJ/M ²))	7.14	8.03					7.4	8.3**
23°C 에서의 ISO 샤르페 (KJ/M ²)	7.4	7.4					6.8	
ASTM 1% 시퀀트 굴곡 모듈러스 (MPa)								1539
ASTM RT 아이조드 (J/m)								76

* = 비교예

** = 표에 열거된 ASTM 값과 연관하여 계산된 값

[0197]

표 4

첨가제 (ppmw)	실시예 A-G
이르가독스 1010 (일체 장애행 폐놀계 산화방지제)	1000
이르가독스 168 (포스파이트 산화방지제)	1000
GMS (글리세롤 모노스테아레이트)	6000
칼슘 스테아레이트 (산 수용제)	600
NA-11로 액화됨 경우	
NA-11 - 액 형성제	1000
NaBz로 액화됨 경우	
칼슘 스테아레이트	0
산화 아연 (산 수용제)	200
NaBz (나트륨 벤조에이트)	500

[0198]

	실시예 H
이르가독스 1010	750
P-EPO - 포스파이트 산화방지제	750
아크라락스 C 용출제	500
DHT-4A 제올라이트 산 수용제	250
NaBz	500

[0199]

[0200]

샘플 A 내지 F 각각이 샘플 H보다 높은 MFR을 갖는 사실에도 불구하고 샘플 A 내지 F는 비교 샘플 H보다 낮은 휘발물질 함량을 갖는다.

[0201]

샘플 F는 상이한 촉매 (FV 촉매)를 IPM 및 DCPDMS와 조합하여 사용함으로써, 동일한 결과, 즉 고 용융 유동 및 낮은 휘발물질 함량을 갖는 내충격성 프로필렌 공중합체의 제조를 달성할 수 있다는 것을 나타낸다. 또한, 추가 비용 감소가 제공된다면 DCPDMS가 보다 고가이기 때문에 DCPDMS (및 임의로 다른 실란)과 조합하여 IPM을 사용함으로써 적은 양의 DCPDMS가 필요하다.

[0202]

샘플 A 및 B 각각은 (실질적으로 동일하거나 또는 동일한 첨가제를 사용하는) 샘플 G와 동일하거나, 또는 실질적으로 동일한 내충격성 및 강성 특성을 갖는다. 놀랍고도 예기치 않게, 기상에서 제조된 본 발명의 내충격성 프로필렌 공중합체는 휘발물질 함량에 있어서 보다 우수하다. 특히, 샘플 A 및 B 각각은 샘플 G보다 적은 휘발물질 함량을 갖는다.

[0203]

본 발명이 본원에 함유된 실시양태 및 예시에 제한되지 않고, 상기 실시양태의 일부를 포함하는 상기 실시양태의 변형된 형태 및 하기 특허청구범위의 범위 내에 있는 한도 내에서 상이한 실시양태의 요소의 조합을 포함하도록 특히 의도되었다.