



등록특허 10-2569961



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월22일
(11) 등록번호 10-2569961
(24) 등록일자 2023년08월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036429
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월18일
심사청구일자 2021년05월18일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월18일
- (65) 공개번호 10-2018-0011465
- (43) 공개일자 2018년02월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/061115
- (87) 국제공개번호 WO 2016/198243
국제공개일자 2016년12월15일
- (30) 우선권주장
15169058.3 2015년05월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
WO2014202427 A1*
JP2010537036 A*
環境資源工學 VOL. 54, PP. 167-174
WO2014203209 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 개선된 혜테로상 폴리프로필렌

(57) 요약

i) 프로필렌 단일중합체 및/또는 공중합체의 중량 기준 중량%로 최대 3 중량%의 에틸렌 및/또는 적어도 하나의 C₄ 내지 C₈ α-올레핀을 갖는 프로필렌 공중합체의 기질상 및 ii) 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 분산상으로서, 에틸렌 함량이 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 중량 기준으로 적어도 40 중량%인 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 분산상을 함유하는 혜테로상 폴리프로필렌, 및 하나 이상의 상용화제들로서, 상용화제는 i) 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르 및/또는 ii) 폴리프로필렌 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함하는 블록 공중합체이며, 상기 폴리에스테르는 비방향족 폴리에스테르이며 적어도 10의 평균 M/E 비율을 가지며, M이 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인 하나 이상의 상용화제들을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

대표 도



(52) CPC특허분류

C08L 53/00 (2013.01)

C08L 67/00 (2013.01)

C08L 2203/18 (2013.01)

C08L 2205/08 (2013.01)

C08L 2207/02 (2013.01)

(72) 발명자

스틴바커스-멘팅, 헨리카, 노베르타, 알베르타, 마리아

네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

자신스카-월크, 리디아

네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

부야히, 밀루드

네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

명세서

청구범위

청구항 1

- 하기를 포함하는, 혼합상(heterophasic) 폴리프로필렌:

i) 프로필렌 단일중합체 및 프로필렌 공중합체 중 적어도 하나의 기질상(matrix phase)로서, 상기 프로필렌 공중합체는 에틸렌 및/또는 적어도 하나의 C₄ 내지 C₈ α-올레핀을 상기 프로필렌 공중합체의 중량 기준으로 최대 3 중량%를 갖는것인, 상기 기질상, 및

ii) 에틸렌 - C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 분산상(disperse phase)으로서, 상기 에틸렌 함량이 상기 에틸렌 - C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 중량 기준으로 적어도 40 중량%인, 상기 분산상; 및

- 하나 이상의 상용화제(compatibiliser)로서, 상기 상용화제는, A가 폴리프로필렌을 나타내고 B가 폴리에스테르를 나타내는 AB 또는 BAB 형 블록 공중합체, 또는 폴리프로필렌 골격 상에 그라프트된 n 폴리에스테르 분자들을 가지며 상기 n이 적어도 1인 폴리프로필렌 골격을 갖는 AB_n 구조의 그라프트 블록 공중합체이며, 상기 폴리에스테르는 비방향족 폴리에스테르이며 적어도 10의 평균 M/E 비율을 가지며, 여기서 M이 상기 폴리에스테르 내에서 카르보닐 탄소를 포함하지 않는 골격 탄소 원자의 개수이며 E는 상기 폴리에스테르 내의 에스테르기의 개수인, 상기 하나 이상의 상용화제

를 포함하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르는 12 내지 32의 평균 M/E 비율을 갖는 것인, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합상 폴리프로필렌의 양은 상기 혼합상 폴리프로필렌 및 상기 상용화제의 합계 중량 기준으로 적어도 80 중량%인, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 상용화제의 양은 상기 혼합상 폴리프로필렌 및 상기 상용화제의 합계 중량 기준으로 0.5 내지 10 중량%인, 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 상용화제의 상기 폴리에스테르는, 폴리테트라데카락톤, 폴리펜타데카락톤, 폴리헥사데카락톤, 폴리(카프로락톤-co-펜타데카락톤), 폴리(ε-데카락톤-co-펜타데카락톤), 폴리(에틸렌 브라실레이트-co-펜타데카락톤), 폴리[에틸렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[에틸렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[프로필렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[프로필렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,4-부타디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-

1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,20-이코사디일-1,20-이코산디오에이트], 및 폴리[1,6-헥사디일-1,20-이코센디오네이트], 폴리[프로필렌-1,20-이코산디오네이트]로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상으로부터 선택된 것인, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르의 골격이 포화 골격인, 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 헤테로상 폴리프로필렌의 분산상의 에틸렌 함량은 적어도 50 중량%인, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,
무기 필러 1 내지 30 중량%를 추가 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항에서,
ISO 1133(2.16 kg, 230°C)에 따라 측정된 것으로서 0.1 내지 100 g/10 분의 용융 흐름 속도를 갖는, 조성물.

청구항 11

제1항에서, 상기 상용화제는 상기 헤�테로상 폴리프로필렌의 기계적 성질을 향상시키는 것인, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제11항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 13

제12항에 있어서,
자동차 내장 물품, 자동차 외장 물품, 가정용 가전제품 및 배관으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 물품.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 헤�테로상 폴리프로필렌을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 그러한 조성물은 주지되어 있고 가전제품 및 배관뿐만 아니라 자동차 내외장 응용을 포함하는 많은 응용에 널리 이용된다.

배경 기술

[0002] 헤�테로상 폴리프로필렌은 기질상 및 분산상으로 일반적으로 지칭되는 2 개의 상들로 이루어진 물질이다. 기질상은 주로 프로필렌 단일중합체 또는 상대적 소량의 공단량체와의 프로필렌 공중합체이다. 상기 물질의 기질은 일반적으로 물질에 강성을 제공한다. 분산상은 주로 고무 또는 고무상 물질로 이루어진다. 분산상은 물질의 충격

성을 증가시키지만, 이는 강성을 대가로 한 것이다. 따라서, 분산상의 양 및 유형을 변화시킴으로써, 강성 및 충격성이 원하는 수준으로 균형을 유지할 수 있다. 필요하다면, 활석, 칼슘 카보네이트, 유리 섬유와 같은 무기 충진제 및 유기 섬유와 같은 다른 강성 강화 첨가제가 첨가될 수 있다. 그러한 조성물은 당업자에게 주지되어 있다.

[0003] 헤테로상 폴리프로필렌 물질은 일반적으로 다중-스테이지 중합 공정에서 제조된다. 제1 반응기 또는 일련의 제1 반응기들 내에서, 기질상을 형성하는 중합체는 제조되는데, 이후 수득된 중합체가 분산상을 형성하는 중합체를 제조하기 위한 제2 반응기 또는 일련의 제2 반응기들에 공급된다. 그러한 헤�테로상 폴리프로필렌은 본원에서 반응기급 헤�테로상 폴리프로필렌이라고 지칭된다.

[0004] 헤�테로상 폴리프로필렌을 제조하는 다른 방법은 기질상 및 분산상을 이루는 개별적인 성분들을 용해 혼합하는 것이다. 예를 들면, 프로필렌 단일중합체는 에틸렌 공중합체 탄성체와 용해 혼합하여, 탄성체가 프로필렌 단일중합체 내에서 분산되는 헤�테로상 시스템을 형성할 수 있다. 그러한 헤�테로상 폴리프로필렌은 본원에서 비-반응기급 헤�테로상 폴리프로필렌이라고 지칭된다.

[0005] 분산상 및 기질상 사이의 결합이 개별 성분들의 혼합에 기반한 헤�테로상 시스템 내에서의 결합보다 고유하게 더 강한 것을 보이기 때문에, 제1 방법은 일반적으로 바람직하다.

[0006] 그럼에도 불구하고, 헤�테로상 폴리프로필렌의 기질상 및 분산상 사이의 결합을 더 강화하려는 계속적인 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 개선된 헤�테로상 폴리프로필렌을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 개선된 성질, 특히, 기계적 성질을 갖는 헤�테로상 폴리프로필렌을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 조성물에 관한 것이다

[0010] - i) 프로필렌 단일중합체 및/또는 공중합체의 중량 기준 중량%로 최대 3 중량%의 에틸렌 및/또는 적어도 하나의 C₄ 내지 C₈ α-올레핀을 갖는 프로필렌 공중합체의 기질상 및 ii) 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 분산상으로서, 에틸렌 함량이 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 중량 기준으로 적어도 40 중량%인 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α-올레핀 공중합체의 분산상을 함유하는 헤�테로상 폴리프로필렌, 및

[0011] - 하나 이상의 상용화제들로서, 상용화제는 i) 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르 및/또는 ii) 폴리프로필렌 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함하는 블록 공중합체이며, 상기 폴리에스테르는 비방향족 폴리에스테르이며 적어도 10의 평균 M/E 비율을 가지며, M이 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인 하나 이상의 상용화제들.

[0012] 본 발명자들은 M이 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르들은 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 결정들을 함유한 폴리에틸렌 상을 포함하는 조성물 내에서 상대적으로 소량으로 사용되는 경우 상용화 효과를 보이는 것을 알게 되었다.

[0013] 본 발명자들은 특히, 이러한 폴리에스테르들이 에틸렌 공중합체상 내에서 결정들과 적어도 부분적으로 공동으로 결정화할 수 있고/있거나 에틸렌 공중합체상 내에서 에틸렌 결정들 상으로 에피택시로 결정화할 수 있다는 것을 관찰하였다. 적어도, 특히, 에틸렌 공중합체상 내에서 결정들의 양이 적으면, 폴리에스테르는 분산상의 중합체들과 엉기게 될 것이다. 발명자들은 또한 폴리에스테르가 폴리프로필렌과 상호작용을 보이는 것을 관찰하였다. 이러한 관찰들에 따라, 본 발명자들은 헤�테로상 폴리프로필렌의 성질은 본원에 정의된 바와 같이 폴리에스테르를 상대적으로 소량 첨가함으로써 개선될 수 있다는 것을 알게 되었다. 폴리프로필렌 블록이 폴리프로필렌상과 상호작용하는, 폴리프로필렌 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함하는 블록 공중합체들에 대하여 동일한 관찰이 발견되었다. 본 발명자들은 폴리에스테르계 상용화제(폴리에스테르 또는 폴리프로필렌 폴리에스테르 블록 공중합체 중 어느 하나)는 프린트성(printability) 또는 도장성(paintability)이 개선되어 화염 처리, 코로나 처리

또는 불소 처리와 같은 전처리의 필요 또는 세기를 감소시키도록, 물질 내에서 특정한 극성을 도입할 것이라는 것을 더 알게 되었다.

[0014] 따라서, 발명의 적용에 의하여 상기 언급된 목적을 충족한다.

혜테로상 폴리프로필렌

[0016] 혜테로상 폴리프로필렌은 바람직하게는 혜테로상 폴리프로필렌의 중량 기준 중량%로, 기질상을 60 내지 95 중량% 및 분산상을 5 내지 40 중량%를 함유한다. 혜테로상 폴리프로필렌은 기질상을 70 내지 90 중량% 및 분산상을 30 내지 10 중량% 포함할 수 있다.

[0017] 기질상의 폴리프로필렌은 바람직하게는 프로필렌 단일중합체이다.

[0018] 분산상의 에틸렌 공중합체는 바람직하게는 에틸렌 프로필렌 공중합체이다.

[0019] 에틸렌 공중합체는 폴리에스테르와의 상호작용을 향상시키기 때문에 특정한 결정화도를 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직한 일 실시형태에 있어서, 분산상의 에틸렌 공중합체는 결정성 영역들을 포함한다.

[0020] 그 정도로, 에틸렌 공중합체의 에틸렌 함량이 적어도 50 중량%, 더 바람직하게는 적어도 60 중량% 또는 적어도 65 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 중량%인 것이 바람직하다. 에틸렌 공중합체의 에틸렌 함량은 분산상의 에틸렌 공중합체의 중량 기준 중량 백분율로, 최대 90 중량%, 더 바람직하게는 최대 85 중량%이다.

[0021] 혜테로상 폴리프로필렌의 용융 흐름 속도는 변할 수 있으며, 의도된 응용에 의존한다. 예를 들면, 용융 흐름 속도는 0.1 내지 100 g/10 분일 수 있다. 배관 응용에 대하여, 용융 흐름 속도는 0.1 내지 3 g/10 분일 수 있는 반면에, 사출 성형 응용에 대하여, 용융 흐름 속도는 더 높을 수 있으며, 통상적으로 10 내지 80 g/10 분의 범위에 있다. 본 발명자들은 혜테로상 폴리프로필렌의 용융 흐름 속도는 본원에 개시된 바와 같이 상용화제의 상용화 효과에 미치는 영향력이 덜하다고 생각한다.

[0022] 유사하게도, 분산상의 점도는 원하는 응용에 따라 변할 수 있다. 예를 들면, 분산상의 자일렌 냉 용해성 분율(cold soluble fraction)의 고유 점도는 ISO-1628-1 및 -3(데칼린)에 따라 측정된 바와 같이, 1.0 내지 3.0 d1/g 또는 1.5 내지 2.5 d1/g와 같이, 1.0 내지 4.0 d1/g의 범위에 있을 수 있다.

[0023] 혜테로상 폴리프로필렌은 바람직하게는 반응기 급 혜테로상 폴리프로필렌이다. 당업자는 혜테로상 폴리프로필렌은 둘 이상의(반응기 급) 혜테로상 폴리프로필렌들의 혼합물일 수도 있다는 것을 알 것이다.

폴리에스테르 상용화제

[0025] 본 발명에 따른 조성을 내의 폴리에스테르는 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르이며, 여기서 M은 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수이다. 평균 M/E 비율은 수치 평균을 의미한다.

[0026] 폴리에스테르는 폴리에스테르가 방향족기들을 함유하지 않는 것을 의미하는 비방향족이다.

[0027] 폴리에스테르의 골격은 바람직하게는 포화인데, 이는 바람직하게는 폴리에스테르의 골격이 이중 결합을 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 폴리에스테르의 골격은 지방족인 것이 바람직하다.

[0028] 폴리에스테르 골격은 일 실시형태에 있어서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실 분자들과 같은 짧은 지방족 분자들을 함유할 수 있다. 그러한 분자들의 양은 바람직하게는 소량으로 유지되는데, 이는 폴리에스테르 블록의 (공)결정화 거동에 부정적인 영향을 줄 수 있기 때문이다. 다른 실시형태에 있어서, 골격은 산소, 질소 또는 황과 같은 하나 이상의 혜테로원자들을 함유한다. 폴리에스테르의 골격은 메틸렌 단위들을 기준으로 한 것, 즉, 에스테르기들이 미분자 지방족기들을 통해 연결되는 것이 바람직하다.

[0029] 폴리에스테르는 폴리에스테르 단일중합체 또는 폴리에스테르 공중합체일 수 있다.

[0030] 폴리에스테르가 폴리에스테르 공중합체이면, 골격 내에서 2 개의 인접한 에스테르기들 사이에서 골격 탄소 원자들의 개수는 바람직하게는 폴리에스테르에 걸쳐서 무작위로 분포된다. 또한, 폴리에스테르 공중합체들 내에서 에스테르 관능기들 사이의 골격 탄소 원자들의 개수(M)은 바람직하게는 적어도 8 개, 더 바람직하게는 적어도 10 개 또는 적어도 12 개이다.

[0031] 폴리에스테르 단일중합체들의 통상적인 예는 도데카락톤(dodecalactone), 트리데카노락톤(tridecanolactone), 테트라데카락톤(tetradecalactone), 펜타데카락톤(pentadecalactone), 헥사데카락톤(hexadecalactone), 헵타데

카락톤(heptadecalactone), 옥타데카락톤(octadecalactone), 노나데카락톤(nonadecalactone), 암브레톨리드(ambrettolide), 및 글로발리드(globalide)의 개환 중합에 의하여 수득될 수 있는 단일중합체들을 포함한다. 달리 말해서, 폴리에스테르 단일중합체들의 통상적인 예는 폴리도데카락톤, 폴리트리데카노락톤, 폴리테트라데카락톤, 폴리펜타데카락톤, 폴리헥사데카락톤, 폴리헵타데카락톤, 폴리옥타데카락톤, 폴리노나데카락톤, 폴리암브레톨리드 및 폴리글로발리드를 포함한다.

[0032] 폴리에스테르 공중합체들의 통상적인 예는 도데카락톤, 트리데카노락톤, 테트라데카락톤, 펜타데카락톤, 헵타데카락톤, 옥타데카락톤, 노나데카락톤, 암브레톨리드, 글로발리드, 발레로락톤, 카프로락톤, 마소이아 락톤(massoia lactone), δ -데카락톤, ϵ -데카락톤, 13-헥실옥사시클로트리텍10-엔-2-원(13-hexyloxacyclotridec10-en-2-one), 및 13-헥실옥사시클로트리데칸-2-원(13-hexyloxacyclotridecan-2-one)을 포함하는 군으로부터 적어도 두 개의 락톤들의 공중합체들을 포함한다.

[0033] 폴리에스테르 공중합체들의 다른 통상적인 예는 폴리에스테르 공중합체가 적어도 10의 평균 M/E를 갖는다면 C_2 내지 C_{30} 디올들 및 C_2 내지 C_{32} 이가산(diacid)들의 조합으로 제조된 AABB 형 코폴리에스테르들을 포함한다. 또한, 공중합체들에 대한 M/E 비율은 적어도 8인 것이 바람직하다. C_x 라는 용어는 각각 디올 또는 이가산 내에서 탄소 원자들의 총량 x를 지칭한다.

[0034] 디올은 에틸렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헵탄-1,7-디올, 옥탄-1,8-디올, 노난-1,9-디올, 데칸-1,10-디올, 운데칸-1,11-디올, 도데칸-1,12-디올, 트리데칸-1,13-디올, 테트라데칸-1,14-디올, 에펜타데칸(epntadecane)-1,15-디올, 헥사데칸-1,16-디올, 헵타데칸-1,17-디올, 옥타데칸-1,18-디올, 노나데칸-1,19-디올, 이코산-1,20-디올, 헤니코산(henicosane)-1,21-디올, 도코산-1,22-디올, 트리코산-1,23-디올, 테트라코산-1,24-디올, 펜타코산-1,25-디올, 헥사코산-1,26-디올, 헵타코산-1,27-디올, 옥타코산-1,28-디올, 노나코산-1,29-디올, 트리아콘탄-1,30-디올 뿐만 아니라 이들의 불포화 및 분지 유사체들을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0035] 이가산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵탄디오산, 옥탄디오산, 노난디오산, 테칸디오산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 트리데칸디오산, 테트라데칸디오산, 펜타데칸디오산, 헥사데칸디오산, 헵타데칸디오산, 옥타데칸디오산, 노나데칸디오산, 이코산디오산, 헤니코산디오산, 도코산디오산, 트로코산디오산, 테트라코산디오산, 펜타코산디오산, 헥사코산디오산, 헵타코산디오산, 옥타코산디오산, 노나코산디오산, 트리아콘탄디오산 및 이들의 불포화 및 분지 유사체들을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 디올들 및 이가산들은 산소, 질소 또는 황, 예를 들면, 1,5-디옥사판-2-온과 같은 주쇄 내의 혜테로원자를 함유할 수도 있다.

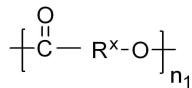
[0036] 사이클릭 카본산 에스테르도 단량체로서 또는 락톤, 디락톤, 히드록실산, 디카르복실산에 더하여 히드록시산 에스테르 또는 디올과 조합된 공단량체로서 또는 이러한 단량체들의 조합으로서 사용하여 10 이상의 평균 M/E를 갖는 폴리카보네이트들 또는 폴리(에스테르-co-카보네이트)들을 형성할 수 있다. 사이클릭 카본산 에스테르의 예는 트리메틸렌 카보네이트 및 데카메틸렌 카보네이트이다.

[0037] 하나 이상의 디올 및 이가산의 조합 대신에, 사이클릭 디락톤을 첨가하여 10 이상인 원하는 M/E를 갖는 AABB 코폴리에스테르를 생성할 수도 있다. 사이클릭 디락톤의 통상적인 예는: 에틸렌 아디페이트, 에틸렌 브라실레이트, 부틸렌 아디페이트이다.

[0038] 폴리에스테르 공중합체의 다른 유형은 락톤 및 디락톤의 조합 및/또는 C_2 내지 C_{30} 디올 및 C_2 내지 C_{32} 이가산을 조합하여 적어도 10의 평균 M/E를 갖는 폴리에스테르가 되는 조합으로 제조된 AB/AABB 코폴리에스테르를 포함한다. 락톤, 디락톤, 디올 및 이가산을 상기 주어진 목록으로부터 선택할 수 있다.

[0039] 바람직하게는, 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르는 폴리테트라데카락톤, 폴리펜타데카락톤, 폴리헥사데카락톤, 폴리(카프로락톤-co-펜타데카락톤), 폴리(ϵ -데카락ton-co-펜타데카락톤), 폴리(에틸렌 브라실레이트-co-펜타데카락톤), 폴리[에틸렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[에틸렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[프로필렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[프로필렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,4-부타디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,4-부타디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,20-이코사디일-1,20-이코산디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,20-이코센디오네이트], 폴리[프로필렌-1,20-이코산디오네이트]로부터 선택된다.

[0040] 더 일반적으로, 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르는 하기 일반적인 구조이다

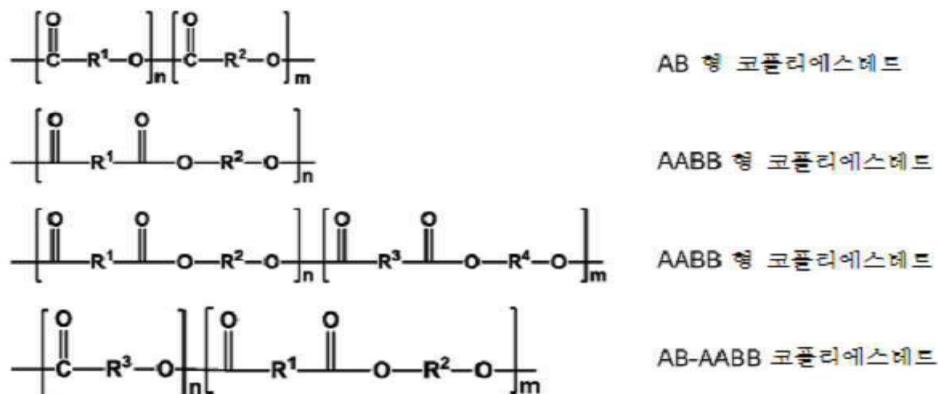


[0041]

[0042] 여기서

[0043] R^x 는 유기기이고, 바람직하게는 적어도 10 개의 탄소수의 평균 사슬 길이를 갖는 지방족기이며, n_1 은 일반적으로 적어도 25, 예컨대 적어도 50, 예컨대 적어도 100인 반복 단위들의 수이다. 반복 단위들의 실질적인 최대수는 2,000 또는 1,000일 수 있다.

[0044] 유기기 R^x 는 -O-와 인접하는 원자가 탄소 원자이면, 즉, 헤테로원자가 아니면, 하나 이상의 헤테로원자들을 임의로 함유하는 분자 또는 직쇄 탄화수소기이다. R^x 는 -C=C-와 같이, 하나 이상의 불포화기들을 함유할 수 있다. 바람직하게는, R^x 는 분자 또는 직쇄 탄화수소기이며, 더 바람직하게는, R^x 는 분자 또는 직쇄 지방족기이다. R^x 는 바람직하게는 포화 지방족기이다. 이 점에서, 본원에 사용된 사슬 길이라는 용어는 2 개의 에스테르 관능기들 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ 사이에서 원자들의 최단 숫자를 지칭한다. 따라서, "사슬 길이"는 임의의 선택적인 분자들 또는 사이드기들(side groups)을 포함하지 않는다. 예를 들면, R^x 가 (C_4H_8) 이면, 사슬 길이는 4이다. 유사하게도, R^x 가 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 이면, 사슬 길이도 4이다. 상기 일반식에서, 평균 사슬 길이가 적어도 10 개의 탄소 원자들 이면, Rx 는 폴리에스테르 전체에 걸쳐 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 제공된 일반 구조의 더 상세한 실시형태로서 고려되는, 하기 일반 (코)폴리에스테르 구조를 고려할 수 있다:



[0045]

[0046] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 사슬 길이는 폴리에스테르에 대하여 M/E 비율이 적어도 10이 되도록 선택된다. 상기 R^x 에 대한 설명도 R^1 내지 R^4 에 적용된다.

[0047]

M/E 비율은 너무 높지 않아야 되는데, 그렇지 않으면, 폴리에스테르는 폴리에틸렌 상에 의하여 많이 흡수되어 폴리에틸렌 상 및 폴리프로필렌 상의 계면에서 상용화제로서 작용할 수 있는 폴리에스테르가 적어질 수 있기 때문이다. 따라서, M/E 비율은 최대 32인 것이 바람직하다. 따라서, M/E 비율은 바람직하게는 10 내지 32, 더 바람직하게는 12 내지 24이다.

[0048]

폴리에스테르의 분자량은 변할 수 있으며, 폴리에틸렌과 상대적으로 용이하게 혼화될 수 있는 물질을 얻도록 일반적으로 선택된다.

[0049]

수 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 250,000 g/mol, 더 바람직하게는 10,000 내지 100,000 g/mol이며, 상기 수 평균 분자량은 표준으로서 폴리에틸렌을 이용하는 트리클로로벤젠에서 160°C에서 수행되는 고온 크기 배제 크로마토그래피에 의하여 폴리에틸렌-등가 분자량으로 결정된다.

[0050]

폴리에스테르 - 방법

[0051]

폴리에스테르를 업계에 알려진 다양한 방법들에 의하여 제조할 수 있다.

- [0052] 예를 들면, 폴리에스테르들을 효소 개환 중합, 유기 촉매를 이용한 촉매 개환 중합, (3) 음이온 개환 중합 및 금속계 촉매를 이용한 촉매 개환 중합, (4) 각각 디엔 또는 불포화 사이클릭 에스테르를 함유하는 에스테르의 ADMET(비환식 디엔 복분해) 또는 ROMP(개환 복분해), 또는 (5) 중축합에 의하여 제조할 수 있다.
- [0053] 사이클릭 에스테르, 특히 매크로락톤(10 개의 원자들 보다 더 큰 고리 크기의 락톤)의 효소 개환 중합은 매우 효율적인 공정인 것으로 증명되었다. 예를 들면, 지지된 칸디다 앤틱티카 리파아제 B(*Candida Antarctica* lipase B)를 함유하는 노보자임(Novozyme) 435는 고분자량(M_n 86,000 g/mol) 폴리펜타데카락톤으로의 90% 초과 전환율로 70°C에서 2시간 이내에 펜타데카락톤을 중합할 수 있다(Bisht, K. S.; Henderson, L. A.; Gross, R. A.; Kaplan, D. L.; Swift, G. *Macromolecules* 1997, 30, 2705-2711; Kumar, A.; Kalra, B.; Dekhterman, A.; Gross, R. A. *Macromolecules* 2000, 33, 6303-6309). 지지된 휴미콜라 인솔렌스큐터나제(Humicola insolenscutinase)는 펜타데카락톤 중합에 대한 필적할 만한 결과를 제공했다(Hunson, M.; Abul, A.; Xie, W.; Gross, R. *Biomacromolecules* 2008, 9, 518-522).
- [0054] 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]헥-5-엔(1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene; TBD)과 같은 유기 촉매는 해당 단일중합체들 및 공중합체들에 대하여 락톤들 및 펜타데카락톤과 같은 매크로락톤들을 선택적으로 개환한다. 전환율이 높음에도 불구하고, 모든 보고된 경우들에 있어서, 생성물의 수득된 분자량은 여전히 상대적으로 낮은 상태이다(Bouyahyi, M.; Pepels, M. P. F.; Heise, A.; Duchateau, R. *Macromolecules* 2012, 45, 3356-3366).
- [0055] 고분자량 폴리매크로락톤들 및 락톤-매크로락톤 공중합체들을 생성하는 가장 주지된 경로는 음이온성 또는 금속계 촉매들을 이용하는 촉매 개환 중합에 의한 것이다. 다양한 촉매들을 적용한다. 알루미늄 살렌(salen)(WO 2012/065711, van der Meulen, I.; Gubbels, E.; Huijser, S.; Sablong, R.; Koning, C. E.; heise, A.; Duchateau, R. *Macromolecules* 2011, 44, 4301-4305) 및 아연 폐녹시이민(WO 2014/188344; Bouyahyi, M.; Duchateau, R. *Macromolecules* 2014, 47, 517-524; Jasinska-Walc, L.; Hansen, M. R.; Dudenko, D.; Rozanski, A.; Bouyahyi, M.; Wagner, M.; Graf, R.; Duchateau, R. *Polym. Chem.* 2014, 5, 3306-3320) 촉매들은 고분자량 단일중합체들 및 공중합체들을 생성하는 매크로락톤들의 개환 중합에 대하여 알려진 가장 활성이 있는 촉매들 중에 속한다. 복합 보조 리간드 시스템(complex ancillary ligand system)으로 이루어진 불연속 촉매들 이외에, 간단한 금속 알콕사이드들도 적용할 수 있다. 예를 들면, KOtBu 및 Mg(BHT)₂THF₂는 락톤들 및 매크로락톤들의 개환 중합에 대한 강력한 촉매들/개시제들인 것으로 증명되었다(Jedlinski, Z.; Juzwa, M.; Adamus, G.; Kowalcuk, M.; Montaudo, M. *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 2923-2929; Wilson, J. A.; Hopkins, S. A.; Wright, P. M.; Dove, A. P. *Polym. Chem.* 2014, 5, 2691-2694; Wilson, J. A.; Hopkins, S. A.; Wright, P. M.; Dove, A. P. *macromolecules* 2015, 48, 950-958).
- [0056] ADMET 및 ROMP는 고 M/E 수치의 폴리에스테르들을 생성하는 흥미있는 방법론들이다. ADMET 및 ROMP 사이의 차이는 ADMET가 단계 성장 공정인 반면에 ROMP는 사슬 성장 공정이라는 것이다. 그럼에도, 이 방법들은 현저히 높은 분자량의 폴리에스테르들을 생성하게 된다. 올레핀 복분해의 단점은 최종적인 포화 생성물을 수득하기 위하여, 수소화 단계가 필요하다는 것이다. 공정은 또한 비싸다는 것이다(Fokou, P. A.; Meier, M. A. R. *Macromol. Rapid. Commun.* 2010, 31, 368-373; Vilela, C.; Silvestre, A. J. D.; Meier, M. A. R. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 2220-2227; Pepels, M. P. F.; Hansen, M. R.; Goossens, H.; Duchateau, R. *Macromolecules* 2013, 46, 7668-7677).
- [0057] ω -히드록시 지방산들 또는 ω -히드록시 지방산 에스테르들의 중축합은 효소들 또는 금속계 촉매들 중 어느 하나를 이용하여 보고되었다. 예를 들면, 칸디다 앤틱티카 리파아제 B(노보자임 435)는 중합도가 여전히 낮음에도 불구하고 12-히드록시도케노산과 같은 ω -히드록시 지방산들을 중합한다(Mahapatro, A.; Kumar, A.; Gross, R. A. *Biomacromolecules* 2004, 5, 62-68). 동일한 효소도 이용하여 지방산계 이가산들을 디올들과 공중합하여 적절한 고분자량 폴리에스테르들을 제조하였다(Yang, X.; Lu, W.; Zhang, X.; Xie, W.; Cai, M.; Gross, R. A. *Biomacromolecules* 2010, 11, 259-268). ω -히드록시 지방산 에스테르들의 티타늄계 중축합은 고분자량의 폴리에스테르들을 생성하는, 고효율인 것으로 증명되었다(Liu, C.; Liu, F.; Cai, J.; Xie, W.; Long, T. E.; Turner, S. R.; Lyons, A.; Gross, R. A. *Biomacromolecules* 2011, 12, 3291-3298).
- [0058] 본 발명에서의 응용에 적합한 폴리에스테르들의 제조방법은 그 내용이 본원에 참조로 포함된, 예를 들면, WO 2012/065711, WO 2014/203209, WO 2014/147546에 더 개시되어 있다.
- [0059] 블록 공중합체 상용화제

[0060] 폴리에스테르 블록

본 발명에 따른 조성물의 상용화제 내의 폴리에스테르 블록은 M이 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인, 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르이다. 평균 M/E 비율은 수치 평균을 의미한다. M/E 비율은 적어도 12, 적어도 20, 적어도 50 또는 심지어 적어도 100일 수도 있다. 그러나, 프린터성이 한편으로는 폴리에틸렌상과의 상호 작용 및 물질로의 충분한 도입된 극성 사이에서 균형을 찾는 것은 유리한 것이다. 따라서, M/E 비율은 최대 50, 바람직하게는 최대 32인 것이 바람직하다. 따라서, 폴리에스테르 블록 내에서 M/E 비율에 대한 바람직한 범위는 10 내지 32이다.

[0062] 폴리에스테르는 폴리에스테르가 방향족기들을 함유하지 않는 것을 의미하는 비방향족이다.

[0063] 폴리에스테르의 골격은 바람직하게는 포화인데, 이는 바람직하게는 폴리에스테르의 골격이 이중 결합을 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 폴리에스테르의 골격은 지방족인 것이 바람직하다.

[0064] 폴리에스테르 골격은 일 실시형태에 있어서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실 분자들과 같은 짧은 지방족 분자들을 함유할 수 있다. 그러한 분자들의 양은 바람직하게는 소량으로 유지되는데, 이는 폴리에스테르 블록의 (공)결정화 거동에 부정적인 영향을 줄 수 있기 때문이다. 다른 실시형태에 있어서, 골격은 산소, 질소 또는 황과 같은 하나 이상의 혼합원자들을 함유한다. 폴리에스테르의 골격은 메틸렌 단위들을 기준으로 한 것, 즉, 에스테르기들이 미분자 지방족기들을 통해 연결되는 것이 바람직하다.

[0065] 폴리에스테르는 폴리에스테르 단일중합체 또는 폴리에스테르 공중합체일 수 있다.

[0066] 폴리에스테르가 폴리에스테르 공중합체이면, 골격 내에서 2 개의 인접한 에스테르기들 사이에서 골격 탄소 원자들의 개수는 바람직하게는 폴리에스테르에 걸쳐서 무작위로 분포된다. 또한, 폴리에스테르 공중합체들 내에서 에스테르 관능기들 사이의 골격 탄소 원자들의 개수(M)은 바람직하게는 적어도 8 개, 더 바람직하게는 적어도 10 개 또는 적어도 12 개이다.

[0067] 폴리에스테르 단일중합체들의 통상적인 예는 도데카락톤, 트리데카노락톤, 테트라데카락톤(tetradecalactone), 펜타데카락톤, 헥사데카락톤, 헵타데카락톤, 옥타데카락톤, 노나데카락톤, 암브레톨리드, 및 글로발리드의 개환 중합에 의하여 수득될 수 있는 단일중합체들을 포함한다. 달리 말해서, 폴리에스테르 단일중합체들의 통상적인 예는 폴리도데카락톤, 폴리트리데카노락톤, 폴리테트라데카락톤, 폴리펜타데카락톤, 폴리헥사데카락톤, 폴리헵타데카락톤, 폴리옥타데카락톤, 폴리노나데카락톤, 폴리암브레톨리드 및 폴리글로발리드를 포함한다.

[0068] 폴리에스테르 공중합체들의 통상적인 예는 도데카락톤, 트리데카노락톤, 펜타데카락톤, 헥사데카락톤, 헵타데카락톤, 옥타데카락톤, 노나데카락톤, 암브레톨리드, 글로발리드, 발레로락톤, 카프로락톤, 마소아이아 락톤, δ -데카락톤, ϵ -데카락톤, 13-헥실옥사시클로트리데can-10-엔-2-원, 및 13-헥실옥사시클로트리데can-2-원을 포함하는 군으로부터 적어도 두 개의 락톤들의 공중합체들을 포함한다.

[0069] 폴리에스테르 공중합체들의 다른 통상적인 예는 폴리에스테르 공중합체가 적어도 10의 평균 M/E를 갖는다면 C_2 내지 C_{30} 디올들 및 C_2 내지 C_{32} 이가산들의 조합으로 제조된 AABB 형 코폴리에스테르들을 포함한다. 또한, 공중합체들에 대한 M/E 비율은 적어도 8인 것이 바람직하다. C_x 라는 용어는 각각 디올 또는 이가산 내에서 탄소 원자들의 양 x를 지칭한다.

[0070] 디올은 에틸렌 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헵탄-1,7-디올, 옥탄-1,8-디올, 노난-1,9-디올, 데칸-1,10-디올, 운데칸-1,11-디올, 도데칸-1,12-디올, 트리데칸-1,13-디올, 테트라데칸-1,14-디올, 에프타데칸-1,15-디올, 헥사데칸-1,16-디올, 헵타데칸-1,17-디올, 옥타데칸-1,18-디올, 노나데칸-1,19-디올, 이코산-1,20-디올, 헤니코산-1,21-디올, 도코산-1,22-디올, 트리코산-1,23-디올, 테트라코산-1,24-디올, 펜타코산-1,25-디올, 헥사코산-1,26-디올, 헵타코산-1,27-디올, 옥타코산-1,28-디올, 노나코산-1,29-디올, 트리아콘탄-1,30-디올뿐만 아니라 이들의 불포화 및 분자 유사체들을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 락تون은 산소, 질소 또는 황 - 예를 들면, 1,5-디옥사판-2-온과 같은 주체 내의 혼합원자를 함유할 수도 있다.

[0071] 사이클릭 카본산 에스테르도 단량체로서 또는 락تون, 디락تون, 히드록실산, 디카르복실산에 더하여 히드록시산 에스테르 또는 디올과 조합된 공단량체로서 또는 이러한 단량체들의 조합으로서 사용하여 10 이상의 평균 M/E를 갖는 폴리카보네이트들 또는 폴리(에스테르-co-카보네이트)들을 형성할 수 있다. 사이클릭 카본산 에스테르의

예는 트리메틸렌 카보네이트 및 데카메틸렌 카보네이트이다.

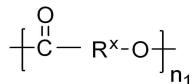
[0072] 이가산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 클루타르산, 아디프산, 헵탄디오산, 옥탄디오산, 노난디오산, 테칸디오산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 트리데칸디오산, 테트라데칸디오산, 웬타데칸디오산, 헥사데칸디오산, 헬타데칸디오산, 옥타데칸디오산, 노나데칸디오산, 이코산디오산, 헤니코산디오산, 도코산디오산, 트로코산디오산, 테트라코산디오산, 웬타코산디오산, 헥사코산디오산, 헬타코산디오산, 옥타코산디오산, 노나코산디오산, 트리아콘탄디오산 및 이들의 불포화 및 분지 유사체들을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 디올들 및 이가산들은 산소, 질소 또는 황과 같은 주체 내의 혜테로원자를 함유할 수도 있다.

[0073] 하나 이상의 디올 및 이가산의 조합 대신에, 사이클릭 디락톤을 첨가하여 10 이상인 원하는 M/E를 갖는 AABB 코폴리에스테르를 생성할 수도 있다. 사이클릭 디락톤의 통상적인 예는: 에틸렌 아디페이트, 에틸렌 브라실레이트, 부틸렌 아디페이트이다.

[0074] 폴리에스테르 공중합체의 다른 유형은 락톤 및 디락톤의 조합 및/또는 C₂ 내지 C₃₀ 디올 및 C₂ 내지 C₃₂ 이가산을 조합하여 적어도 10의 평균 M/E를 갖는 폴리에스테르가 되는 조합으로 제조된 AB/AABB 코폴리에스테르를 포함한다. 락톤, 디락톤, 디올 및 이가산을 상기 주어진 목록으로부터 선택할 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르는 폴리테트라데카락톤, 폴리펜타데카락톤, 폴리헥사데카락톤, 폴리(카프로락톤-co-펜타데카락톤), 폴리(ε-데카락톤-co-펜타데카락톤), 폴리(에틸렌 브라실레이트-co-펜타데카락톤), 폴리[에틸렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[에틸렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[프로필렌-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[프로필렌-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,4-부타디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,4-부타디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,19-노나데카디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,19-노나데칸디오에이트], 폴리[1,23-트리코사디일-1,23-트리코산디오에이트], 폴리[1,20-이코사디일-1,20-이코산디오에이트], 폴리[1,6-헥사디일-1,20-이코센디오에이트], 폴리[프로필렌-1,20-이코산디오네이트]로부터 선택된다.

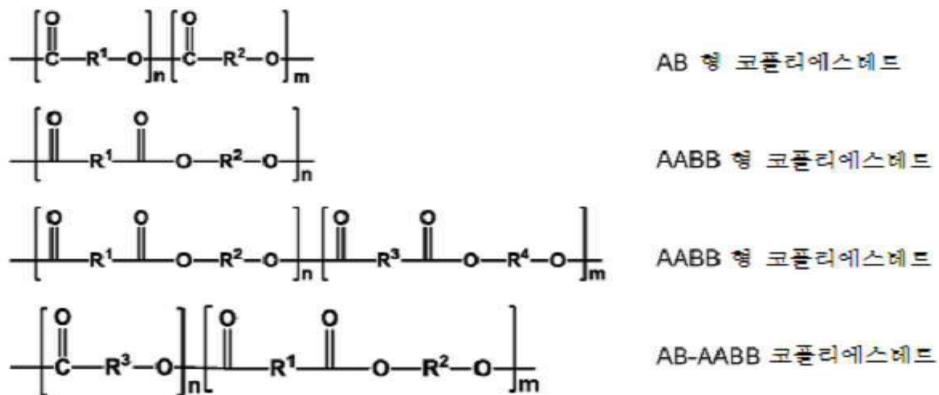
[0076] 더 일반적으로, 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르는 하기 일반적인 구조이다



[0077] 여기서

[0079] R^x는 유기기이고, 바람직하게는 적어도 10 개의 탄소수의 평균 사슬 길이를 갖는 지방족기이며, n₁은 일반적으로 적어도 25, 예컨대 적어도 50, 예컨대 적어도 100인 반복 단위들의 수이다. 반복 단위들 n₁의 개수는 바람직하게는 최대 2,000, 예컨대, 1,000 또는 500이다.

[0080] 유기기 R^x는 -O-와 인접하는 원자가 탄소 원자이면, 즉, 혜테로원자가 아니면, 하나 이상의 혜테로원자들을 임의로 함유하는 분지 또는 직쇄 탄화수소기이다. R^x는 -C=C-와 같이, 하나 이상의 불포화기들을 함유할 수 있다. 바람직하게는, R^x는 분지 또는 직쇄 탄화수소기이며, 더 바람직하게는, R^x는 분지 또는 직쇄 지방족기이다. R^x는 바람직하게는 포화 지방족기이다. 이 점에서, 본원에 사용된 사슬 길이라는 용어는 2 개의 에스테르 관능기들 (O=)C-O- 사이에서 원자들의 최단 숫자를 지칭한다. 따라서, "사슬 길이"는 임의의 선택적인 분지들 또는 사이드기들을 포함하지 않는다. 예를 들면, R^x가 (C₄H₈)이면, 사슬 길이는 4이다. 유사하게도, R^x가 CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₂ 이면, 사슬 길이도 4이다. 상기 일반식에서, 평균 사슬 길이가 적어도 10 개의 탄소 원자들이면, Rx는 폴리에스테르 전체에 걸쳐 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 제공된 일반 구조의 더 상세한 실시형태인, 하기 일반(코)폴리에스테르 구조를 고려할 수 있다:



[0081]

[0082] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 사슬 길이는 폴리에스테르에 대하여 M/E 비율이 적어도 10이 되도록 선택된다. 상기 R^x 에 대한 설명도 R^1 내지 R^4 에 적용된다.

[0083] 평균 M/E 비율은 바람직하게는 적어도 12이다. M/E 비율이 높으면 높을수록, 폴리에스테르는 폴리에틸렌을 더 닮을 것이며, 폴리에틸렌상과의 상호작용이 더 양호할 것이다. 동시에, 매우 높은 M/E 비율을 갖는 폴리에스테르들의 제조는 덜 비용효과적이다. 또한, 이후 물질의 극성은 더 낮아져서, 프린트성은 전처리를 필요로 한다.

[0084] 따라서, M/E 비율은 최대 32일 수 있다. 따라서, M/E 비율은 10 내지 32, 더 바람직하게는 12 내지 24일 수 있다.

폴리프로필렌 블록

[0085] 본 발명에 따른 조성물의 상용화제 중의 폴리프로필렌 블록은 폴리프로필렌 블록의 중량 기준으로 적어도 90 중량%의 프로필렌을 함유하는 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 공중합체이다. 공단량체들은 에틸렌 또는 C3 내지 C8 α -올레핀들, 바람직하게는 에틸렌일 수 있다. 바람직하게는, 공단량체의 양은 최대 5 중량%, 더 바람직하게는 최대 2 중량%이다. 공단량체의 양이 너무 높으면, 물질은 기계적 성질의 관점에서 특정 응용에 있어서 바람직하지 않을 수 있는 완전 무정형이 될 수 있다.

블록 공중합체의 유형

[0086] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 바람직하게는 A가 폴리프로필렌을 나타내고 B가 폴리에스테르를 나타내는 AB 또는 BAB 형이다.

[0087] 블록 공중합체는 폴리프로필렌 골격 상에 그래프트된 n 폴리에스테르 분자들이 있고, n 이 적어도 1인 폴리프로필렌 골격을 갖는 AB_n 구조의 그래프트 블록 공중합체일 수도 있다. 그래프트 공중합체에 대하여, 골격은 폴리프로필렌 블록으로 고려된다.

[0088] 그래프트들의 양은 최대 20, 바람직하게는 최대 15 또는 10이다. 그래프트의 개수는 너무 높지 않은데, 그렇지 않으면, 폴리프로필렌 골격이 조성물 내에서 폴리프로필렌상과 충분히 상호작용하지 않을 것이기 때문이다.

[0089] 블록 공중합체가 2 개 이상의 B(즉, 폴리에스테르) 블록들을 함유하는 일 실시형태에서, 이러한 B 블록들은 블록 공중합체를 제조하는 공정의 조건에 따라, 길이가 동일하거나 상이할 수 있는데, 즉, 동일하거나 상이한 분자량을 가질 수 있다.

[0090] 상용화제로서 조성물 내에서 사용된 블록 공중합체의 수 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 250,000 g/mol, 더 바람직하게는 10,000 내지 100,000 g/mol이며, 상기 수 평균 분자량은 표준으로서 폴리에틸렌을 이용하는 트리클로로벤젠에서 160°C에서 수행되는 고온 크기 배제 크로마토그래피에 의하여 폴리에틸렌-등가 분자량으로 결정된다.

제조방법: 블록 공중합체

[0091] 일 실시형태에 있어서, 블록 공중합체들은 3-단계 방법으로 제조될 수 있다.

[0092] 제1 단계(A)에서, 프로필렌 및 임의로 올레핀 공단량체는 적어도 하나의 사슬 말단 상에 하나의 주기 금속을 함

유하는 제1 폴리프로필렌 블록을 수득하는, 하기 사항을 포함하는 촉매 시스템을 이용하여 중합된다:

[0096] i) IUPAC 원소 주기율표의 3 내지 10 족의 금속을 포함하는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체; 및

[0097] ii) 적어도 1개 유형의 사슬 이동제; 및

[0098] iii) 임의로 공-촉매

[0099] 이에, 단계 (A)에서, 폴리프로필렌 또는 폴리(프로필렌-co-α-올레핀)은 촉매, 조촉매, 적어도 1개 유형의 사슬 이동제 및 임의로 추가적인 사슬 셔틀링제(chain shuttling agent)의 존재 하에 배위 사슬 이동 중합(coordinative chain transfer polymerization; CCTP)에 의하여 제조되고 있다. 사용된 사슬 이동제는 통상적으로 알루미늄-, 봉소- 및/또는 아연 히드로카빌 종이다). 이 공정으로 산소와 같은 산화제와 쉽게 반응하게 되는 금속 원자와 말단-관능화되는 폴리프로필렌 또는 폴리(프로필렌-co-α-올레핀) 사슬들이 생성된다.

[0100] 제2 단계(B)에서, 단계 A)에서 수득된 적어도 하나의 사슬 말단 상에 주기 금속을 함유하는 제1 폴리프로필렌 블록은 적어도 1개 유형의 산화제 및 이후 적어도 1개 유형의 금속 치환제와 반응하여 적어도 하나의 관능화 사슬 말단을 함유하는 제1 폴리프로필렌 블록을 수득한다. 바람직하게는, 관능화 사슬 말단은 히드록실기를 포함한다.

[0101] 이에, 단계 (B) 동안에, 단계 (A)로부터 수득된 생성물은 산소로 처리되고, 이후 산성화 알코올(acidified alcohol)과 같은 프로톤 기질로 처리되어 금속을 제거하고 히드록실 말단-관능화 폴리프로필렌 또는 폴리(프로필렌-co-α-올레핀) 생성물을 산출한다.

[0102] 제3 단계(C)에서, 제1 폴리프로필렌 블록 상에 적어도 1개의 제2 중합체 블록이 형성되며, 개시제로서, 단계 B)에서 얻은 제1 폴리프로필렌 블록의 관능화 사슬 말단을 이용하여 블록 공중합체를 수득한다. 제3 단계는 전이에스테르화(transesterification) 또는 (적당한) 락톤의 개환 중합(ROP)에 의하여 수행될 수 있다.

[0103] 이에, 단계 (C)에서, 단계 (B)의 생성물을 디블록 공중합체의 형성을 위한 매크로개시제로서 이용한다. 단계 (C) 동안에, 락톤의 개환 중합 또는 사전-합성된 폴리에스테르의 전이에스테르화를 단계 (B) 동안의 히드록실 사슬-말단 관능화 폴리프로필렌 또는 폴리(프로필렌-co-α-올레핀) 생성물 및 개환 중합 및/또는 전이에스테르화 촉매의 존재 하에 수행한다. 단계 (C)를 (방향족) 탄화수소 용액 중 또는 용해물 중에서 수행할 수 있다. 폴리프로필렌 또는 폴리(프로필렌-co-α-올레핀) - 폴리에스테르 블록 공중합체들의 생성 공정은 예컨대, HDPE-PLLA 디블록 공중합체들(*Chem. Eur. J.* 2012, 18, 13974-13978)에 대하여, 또는 신디오텍틱(syndiotactic) PP - 폴리에스테르 디블록 공중합체들(*Macromolecules* 2010, 42, 3073-3085)에 대하여 보고된 바와 유사하다. 전이에스테르화 반응은 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올) 및 폴리카프로락тон의 커플링에 대하여 보고된 바와 필적할 수 있다(*Macromol. Mater. Eng.* 2009, 294, 643-650).

[0104] 상기 기재된 단계 A 내지 C는 바람직하게는 추가적인 중간 및/또는 정밀검사(workup) 및/또는 건조 및/또는 정제 단계들 없이, 더 바람직하게는 연속적으로, 예를 들면, 동일 반응기 또는 용기 내 또는 잇따른/연결된 반응기들 또는 용기들 내에서 캐스케이드상(cascade-like) 공정에서 이에 의하여 수행될 수도 있다. 캐스케이드상 공정에서, 중합체 제조는 금속-치환 단계 없이, 예를 들면, 가수분해에 의하여 수행될 수 있다. 압출기는 본 발명의 맥락에서 반응기로 고려될 수도 있다는 것을 알아야 할 것이다.

[0105] 제조방법: 그래프트 블록 공중합체

[0106] 그래프트 블록 공중합체, 즉, 폴리에스테르 블록들이 폴리프로필렌 골격 상 또는 폴리프로필렌 골격으로부터 그래프트되는 블록 공중합체는 3-단계 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0107] 제1 단계 (D)에서, 적어도 하나의 제1 유형의 올레핀 단량체 및 적어도 하나의 제2 유형의 금속으로 조정된 (metal-pacified) 관능화 올레핀 단량체를 하기 사항을 포함하는 촉매 시스템을 이용하여 공중합하여 하나 또는 다수의 금속으로 조정된 관능화 단체 분자를 갖는 폴리프로필렌 주체를 수득한다:

[0108] i) IUPAC 원소 주기율표의 3 내지 10 족의 금속을 포함하는 금속 촉매 또는 금속 촉매 전구체;

[0109] ii) 임의로 공-촉매;

[0110] 이에, 단계 (D)에서, 히드록실-관능화 올레핀 공단량체를 공중합 이전에 TiBA와 같은 알루미늄 알킬과 반응시킴으로써 조정되는 것이 차이가 나는, 임의의 다른 촉매 올레핀 공중합과 유사하게, 촉매 및 조촉매의 존재 하에서 조정된 히드록실 관능화 올레핀 공단량체를 이용하여 프로필렌이 공중합되고 있다.

- [0111] 제2 단계(E)에서, 단계 (D)에서 수득한 하나 또는 다수의 금속으로 조정된 관능화 단쇄 분지를 갖는 폴리프로필렌 주쇄를 적어도 하나의 금속 치환체와 반응시켜 하나 또는 다수의 관능화된 단쇄 분지를 갖는 폴리프로필렌 주쇄를 수득한다; 바람직하게는 관능화 사슬 말단은 히드록실기를 포함한다.
- [0112] 이에, 단계 (E) 동안에, 단계 (A)의 생성물을 산성화 알코올과 같은 프로톤 기질로 처리하여 보호기를 제거한다. 단계 (E)의 생성물은 히드록실 관능기들이 단쇄 분지들 내에 위치하는, 프로필렌 및 히드록실-관능화 올레핀들의 랜덤 공중합체다.
- [0113] 제3 단계(F)에서, 하나 이상의 폴리에스테르 겉가지들이 폴리프로필렌 주쇄 상에 형성되고, 단계 (E)에서 수득된 폴리프로필렌 주쇄 상에 개시제로서 관능화 단쇄 분지들을 이용하여 그래프트 공중합체를 수득할 수 있다. 단계 (F)는 전이에스테르화 또는 (적당한) 락톤의 개환 중합(ROP)에 의하여 수행될 수 있다.
- [0114] 이에, 단계 (E)의 생성물은 그래프트 블록 공중합체의 형성용 매크로-개시제로서 단계 (F)에서 이후에 사용된다. 단계 (F) 동안에, 락톤의 개환 중합 또는 사전-합성된 폴리에스테르의 전이에스테르화를 단계 (B)에서 수득된 프로필렌 및 히드록실-관능화 올레핀의 랜덤 공중합체 및 개환 중합 및/또는 전이에스테르화 촉매의 존재 하에 수행한다. 단계 (C)를 (방향족) 탄화수소 용액 중 또는 용해물 중에서 수행할 수 있다. 프로필렌 및 히드록실-관능화 올레핀 및 폴리프로필렌-그래프트-폴리에스테르 블록 공중합체의 생성 공정은 예컨대, 에틸렌 및 히드록실-관능화 올레핀 공중합 및 이후의 그래프트 공중합체 형성에 대하여 보고된 바와 유사하다(*J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2014, 52, 2146-2154). 전이에스테르화 반응은 폴리(에틸렌-co-비닐 알코올) 및 폴리카프로락톤의 커플링에 대하여 보고된 바와 필적할 수 있다(*Macromol. Mater. Eng.* 2009, 294, 643-650).
- [0115] 상기 기재된 단계 D 내지 F는 바람직하게는 추가적인 중간 및/또는 정밀검사 및/또는 견조 및/또는 정제 단계들 없이, 더 바람직하게는 연속적으로, 예를 들면, 동일 반응기 또는 용기 내 또는 잇따른/연결된 반응기들 또는 용기들 내에서 캐스케이드상 공정에서 수행될 수 있다. 캐스케이드상 공정에서, 중합체 제조는 바람직하게는, 금속-치환 단계 없이, 예를 들면, 가수분해에 의하여 수행될 수 있다. 압출기는 본 발명의 맥락에서 반응기로 고려될 수도 있다는 것을 알아야 할 것이다.
- [0116] 폴리프로필렌
- [0117] 조성물 중의 폴리프로필렌은:
- [0118] - 하나 이상의 프로필렌 단일중합체,
- [0119] - 하나 이상의 프로필렌 - α -올레핀 랜덤 공중합체, 바람직하게는 프로필렌 에틸렌 또는 프로필렌 C₄ 내지 C₈ α -올레핀 랜덤 공중합체,
- [0120] - 하나 이상의 프로필렌 - α -올레핀 블록 공중합체,
- [0121] - 기질상 및 분산상을 포함하는 하나 이상의 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체로서, 기질상은 프로필렌 단일중합체 및/또는 기질상 기준 중량%로, 최대 3 중량%의 에틸렌 및/또는 적어도 하나의 C₄ 내지 C₈ α -올레핀을 갖는 프로필렌 공중합체로 구성되고, 분산상은 에틸렌 -C₃ 내지 C₈ α -올레핀 공중합체로 구성된 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체, 및
- [0122] - 상기 폴리프로필렌들 중 임의의 것의 혼합물일 수 있다.
- [0123] 이소택틱 폴리프로필렌이 바람직하다.
- [0124] 폴리프로필렌이 헤테로상 공중합체이면, 기질상은 최대 3 중량%의 에틸렌이 있는 프로필렌 - 에틸렌 공중합체의 프로필렌 단일중합체인 것이 바람직하고, 또한, 분산상은 분산상을 기준으로 한 중량%로, 20 중량% 내지 80 중량%의 프로필렌 및 80 중량% 내지 20 중량%의 에틸렌이 있는 에틸렌 프로필렌 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0125] 폴리프로필렌은 바람직하게는 프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 에틸렌 또는 프로필렌 C₄ 내지 C₈ α -올레핀 랜덤 공중합체이다. 랜덤 공중합체는 공중합체를 기준으로, 상기 에틸렌 또는 α -올레핀의 최대 5 중량%를 함유 한다. 랜덤 공중합체는 바람직하게는 프로필렌 - 에틸렌 랜덤 공중합체이다.
- [0126] 바람직하게는, 폴리프로필렌의 용융 흐름 속도는 ISO 1133(2.16 kg, 230°C)에 따라 측정된 바와 같이 0.1 내지 100 g/10 분이다. 더 바람직하게는, 용융 흐름 속도는 5.0 내지 60 g/10 분이다.

[0127] 조성물

[0128] 조성물 중의 상용화제의 양은 헤테로상 폴리프로필렌 및 상용화제의 합계 중량 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 예컨대, 2 내지 10 중량% 또는 3 내지 8 중량%이다.

[0129] 헤�테로상 폴리프로필렌의 양은 헤�테로상 폴리프로필렌 및 상용화제의 합계 중량 기준으로 바람직하게는 적어도 80 중량%, 예컨대, 적어도 90 중량%이다.

[0130] 조성물은 염료, 안료, 항산화제, 자외선 안정화제, 적외선 흡수제, 난연제, 금형 이형제 등과 같이, 업계에 공통인 첨가제들을 더 함유할 수 있다. 그러한 첨가제들은 조성물의 중량 기준으로 최대 약 5 중량%의 양으로 포함된다.

[0131] 조성물은 또한 활석, 유리 섬유, 유리 플레이크, 유리 플레이틀릿(glass platelets), 유기 섬유, 탄소 섬유, 셀룰로오스 섬유 등과 같은 강화제들을 더 포함할 수 있다. 활석 및/또는 유리 섬유가 바람직하다. 강화제의 양은 조성물의 양을 기준으로 1 내지 30 중량%일 수 있다. 바람직한 일 실시형태에 있어서, 조성물은 조성물의 중량 기준으로, 활석을 1 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 2 내지 20 중량%를 포함한다.

[0132] 조성물의 용융 흐름 속도는 변할 수 있으며, 의도된 응용에 의존한다. 예를 들면, 용융 흐름 속도는 (0.1 내지 100 g/10 분, 예컨대 10 내지 80 g/10 분 또는 0.1 내지 3 g/10 분(ISO 1133, 2.16 kg, 230°C)일 수 있다.

[0133] 조성물은 추가적인 탄성체들을 함유할 수도 있다. 이 추가적인 탄성체들이 에틸렌 공중합체이면, 이 추가적인 탄성체들이 분산상을 형성하거나 (헤�테로상) 폴리프로필렌의 분산상 내에 용해되는 경우에 상용화제의 양의 계산에 대한 기초에 첨가되어야 한다.

[0134] 당업자는 발명에 따른 조성물이 열가소성 조성물이라는 것을 이해할 것이다.

[0135] 물품

[0136] 본 발명은 또한 본원에 개시된 바와 같이 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본원에 개시된 바와 같이 조성물로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 일반적으로, 조성물은 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형 및 압축 성형과 같은 성형 기법을 이용하여 물품으로 변환된다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 조성물을 성형함으로써 수득된 물품에 관한 것이다. 프로파일 또는 튜브 압출에 의하여 프로파일 또는 튜브를 제조하는 것도 가능하다.

[0137] 성형 또는 압출에 의하여 수득된 물품에서, 폴리에스테르의 일부는 에틸렌 공중합체상 중에서 공결정화되고/되거나 에피택시로 결정화되고 다른 부분은 폴리프로필렌상 중에서 얹히게된다. 대안적으로, 폴리에스테르는 분산상의 에틸렌 공중합체와 얹힌다.

[0138] 물품은 자동차 내장 물품, 자동차 외장 물품, 가정용 가전제품 등일 수 있다.

[0139] 용도

[0140] 다른 양태에 있어서, 본 발명은 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르 및/또는 폴리프로필렌 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함하는 블록 공중합체로서, 상기 폴리에스테르는 비방향족 폴리에스테르이며 적어도 10의 평균 M/E 비율을 가지며, M은 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인 비방향족 폴리에스테르 및/또는 블록 공중합체의 헤�테로상 폴리프로필렌 중의 상용화제로서의 용도에 관한 것이다.

[0141] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 적어도 10의 평균 M/E 비율을 갖는 비방향족 폴리에스테르 및/또는 폴리프로필렌 블록 및 폴리에스테르 블록을 포함하는 블록 공중합체로서, 상기 폴리에스테르는 비방향족 폴리에스테르이며 적어도 10의 평균 M/E 비율을 가지며, M은 카르보닐 탄소들을 포함하지 않는, 폴리에스테르 내의 골격 탄소 원자들의 개수이며 E는 폴리에스테르 중의 에스테르기들의 개수인 비방향족 폴리에스테르 및/또는 블록 공중합체의 상기 헤�테로상 폴리프로필렌의 기계적 성질을 향상시키기 위한 헤�테로상 폴리프로필렌 중의 상용화제로서의 용도에 관한 것이다.

[0142] 발명은 이제 하기 비-한정 예들을 기초로 더 설명될 것이다.

[0143] 폴리에스테르 상용화제

[0144] 본 발명자들은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 폴리펜타데카락톤의 일부 조성물들을 제조하였고, 전자 현미경법으

로 이 블렌드들(blends)의 형태를 연구하였다.

도면의 간단한 설명

[0145] 도 1 내지 3은 이 블렌드들의 TEM 사진들을 도시한다.

도 1a는 80/20 혼합물에서의 PP와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 0.2 마이크로미터를 나타낸다.

도 1b는 80/20 혼합물에서의 PP와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 100 nm를 나타낸다.

도 1c는 80/20 혼합물에서의 PP와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 50 nm를 나타낸다.

도 2a는 80/20 혼합물에서의 LDPE와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 0.2 마이크로미터를 나타낸다.

도 2b는 80/20 혼합물에서의 LDPE와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 100 nm를 나타낸다.

도 2c는 80/20 혼합물에서의 LDPE와 PPDL의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 50 nm를 나타낸다.

도 3a는 80/20/5 혼합물에서의 PPDL로 상용화된 PP 및 LDPE의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 0.2 마이크로미터를 나타낸다.

도 3b는 80/20/5 혼합물에서의 PPDL로 상용화된 PP 및 LDPE의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 100 nm를 나타낸다.

도 3c는 80/20/5 혼합물에서의 PPDL로 상용화된 PP 및 LDPE의 블렌드를 도시한다; 도면의 좌측 바닥의 검정색 막대는 50 nm를 나타낸다.

도 1은 PP 및 PPDL 사이의 계면에서, 일상에서 다른 상으로 일종의 전이가 있는 것을 도시하는데, 이는 두 물질들 사이에서 상호작용을 의미하는 것을 나타낸 것이다(특히 도 1c 참조).

도 2는 일상내에서 적어도 일부의 몇몇 결정들(박판의)이 다른 상에서 계속되고 있는 것을 도시하는데, 이는 폴리에스테르의 폴리에틸렌 상으로의 공-결정화 또는 에피택셀 결정화 중 어느 하나를 나타낸 것이다(특히 도 2c 참조).

도 3에서, 상기 관찰들은 폴리프로필렌(옅은색) 및 폴리에틸렌(짙은색) 상들 사이에서 정확한 계면이 없지만, 오히려 일상에서 다른 상으로 점진적인 변화가 있다는 점에서 확인된다. 본 발명자들은 이러한 점진적인 변화는 상용화 효과의 결과라고 생각한다.

폴리프로필렌 - 폴리에틸렌 블렌드들에 관한 이러한 관찰들에 기초하여, 본 발명자들은 유사한 상용화 효과들이 폴리프로필렌 기질상 및 에틸렌 공중합체 분산상에 기초하여 헤테로상 폴리프로필렌들에 대하여 관찰될 수 있다고 생각한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0146] 폴리프로필렌 - 블록 - 폴리에스테르 상용화제

[0147] 측정 방법

[0148] 반응 전환율을 NMR로 결정하였다:

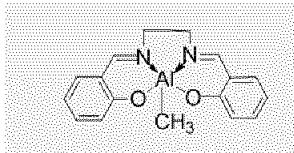
[0149] 용매로서 변성 테트라클로로에텐(TCE-d₂)을 이용하여 80°C 내지 110°C에서 수행되고 400 MHz의 진동수에서 작동하는 배리안(Varian) 수은 분광계 상 5 mm 튜브 내에서 기록된 ¹H NMR 분석(¹H-NMR). 테트라메틸실란에 대하여 ppm의 화학적 이동을 잰준 용매를 참조하여 결정하였다.

[0150] Mn, Mw 및 PDI :

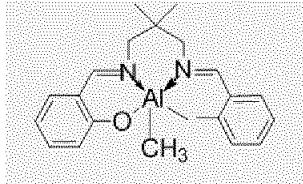
- [0151] M_n , M_w (kg/mol) 및 PDI를 고속 GPC(Freeslate, 서니베일(Sunnyvale), 미국)를 이용하여 160°C에서 수행된 고온 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의하여 결정하였다. 검출: IR4(PolymerChar, 발렌시아(Valencia), 스페인). 칼럼 셋: 3 개의 Polymer Laboratories 13 μm PLgel Olexis, 300 \times 7.5 mm. 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)을 1 mL 분⁻¹의 흐름 속도에서 용리제로서 사용하였다. TCB를 사용 전에 갓 중류하였다. 분자량 및 해당 PDI를 좁은 폴리에틸렌 표준에 대한 HT SEC 분석으로부터 계산하였다(PSS, 마인츠(Mainz), 독일). 블록 공중합체의 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 3 개의 PLgel Olexis (300 \times 7.5 mm, Polymer Laboratories) 칼럼들을 직렬로 구비한 Polymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC Polymer Analysis System(굴절률 검출기 및 점도 검출기) 상 160 °C에서 수행하였다. 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 흐름 속도로 용리제로서 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용하였다. 폴리에틸렌 표준(Polymer Laboratories)에 대하여 분자량들을 측정하였다. Polymer Laboratories PL XT-220 로봇 표본 취급 시스템을 자동샘플러(autosampler)로서 사용하였다. 다분산도, PDI는 M_w/M_n 에 해당한다.
- [0152] 전이의 엔탈피뿐만 아니라 녹는점(T_m) 및 결정화 온도(T_c)를 TA Instruments의 DSC Q100을 이용한 시차 주사 열량계(DSC)에 의하여 측정하였다. -60°C 내지 210°C에서 10°C 분⁻¹의 가열 및 냉각 속도에서 측정을 수행하였다. 전이를 제2 가열 및 냉각 곡선들로부터 추론하였다.
- [0153] 히드록실-관능화 사슬 말단을 갖는 폴리프로필렌 블록의 제조
- [0154] 300 mL의 반응 부피를 갖는 스테인레스강 교반 반응기 내에서 중합을 수행하였다. 반응기를 40°C의 일정 온도에서 유지하였다. 톨루엔(70 mL) 및 메틸알루목산(MAO) 용액(톨루엔 중의 30% 용액 5 mL, Al/Zr \approx 1000)을 첨가하고 50 rpm에서 30 분 동안 교반하였다. 트리이소부틸알루미늄(TIBA; 4 mL, 헥산 중의 1.0 M 용액, Al/Zr \approx 200 당량) 및 디-에틸아연(DEZ; 1.0 mL, 헥산 중의 1.0 M 용액, Al/Zr \approx 50 당량)을 첨가하고 10 분 동안 교반하였다. 이후, 지르코노센 촉매 전구체인 rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂의 톨루엔 용액을 첨가하였다. 용액을 일정한 압력의 올레핀 - 에틸렌 또는 프로필렌 중 어느 하나로 포화하였다. 글로브 박스 내에서, 촉매를 톨루엔(3 mL)에 용해시키고 반응기로 이송하였다. 이후, 반응기를 올레핀의 원하는 압력(2 bars)까지 압착시켰고, 압력을 일정한 시간(15 분, 단계 A) 동안 유지하였다. 중합의 말미에, 올레핀 공급을 중단하고, 잔존 올레핀 압력을 방출한 이후에, 공기를 기체 주입 투브를 통해 주입하였고, 혼탁액을 세차게 교반(600 rpm, 단계 B)하면서 3 bars의 일정한 산소 압력 하 60°C에서 2 시간 동안 유지하였다. 산화 단계 말미에, 중합체를 산성화 메탄올(금속 치환제로서 사용, 단계 B) 중에 퀼칭(quenched)하여 히드록실-관능화 제1 폴리프로필렌 블록(IPP)를 수득하고, 이후 이를 여과하고, 메탄올로 세척하며, 진공 중 60°C에서 하룻밤 동안 건조하였다.
- [0155] 이하의 실시예들은 관능화 사슬 말단, 특히, 예를 들면, 히드록실 관능화 사슬 말단을 갖는 이전에 제조된 제1 폴리프로필렌 블록을 이용하여 제2 중합체 블록을 형성한, 본원에 기재된 바와 같은 공정의 단계 C)에 관한 것이다.

[0156]

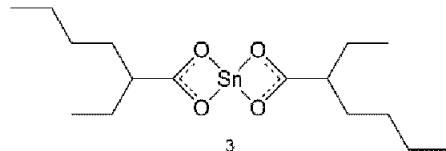
블록 공중합체들의 제조



촉매 1



촉매 2



촉매 3

[0157]

[0158] 실시예 1

[0159]

cROP를 통한 iPP-블록-PPDL 공중합체들의 합성의 통상적인 과정. 유리 크림프 캡 바이알(glass crimp cap vial)에 톨루엔(1.5 mL), PDL(1.08 g, 4.5 mmol), 히드록실 말단-캡핑된 iPP(17.4 mg, 8.7 μmol) 및 촉매 2(3.05 mg, 8.7 μmol)를 충진하였다.

[0160]

글로브박스 내에서 모든 조작을 수행하였다. 이후, 혼합물을 글로브박스로부터 제거하였고, 100°C의 오일 배스 내에서 교반하였다. 반응의 진행 상황은 정해진 시간 간격에서 분취량들을 취함으로써 ^1H NMR 분광분석에 의하여 추적하였다. 합성된 공중합체를 실온까지 냉각하고 산성화 메탄올을 이용하여 웬칭하고, 단리하고 실온의 진공 중에서 18 시간 동안 건조시켰다. 표 1, 기재사항 iPP-PPDL1 내지 iPP-PPDL9는 반응 조건, 분자량(M_n 및 M_w), PDI 및 PDL 전환율을 명기한다.

[0161] 실시예 2

[0162]

2를 히드록실 말단-캐핑된 iPP로 100°C에서 24 시간 동안 사전 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정을 사용하였다. 표 1, 기재사항 iPP-PPDL10 내지 iPP-PDL15는 반응 조건, 분자량(M_n 및 M_w), PDI 및 PDL 전환율을 명기한다.

[0163] 실시예 3

[0164]

1을 히드록실 말단-캐핑된 iPP로 100°C에서 24 시간 동안 사전 혼합한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 과정을 사용하였다. 표 1, 기재사항 iPP-PPDL16 내지 iPP-PDL21은 반응 조건, 분자량(M_n 및 M_w), PDI 및 PDL 전환율을 명기한다.

[0165] 실시예 4

[0166]

반응 압출을 통한 PP-블록-PPDL의 합성의 통상적인 과정. 챔버들의 압출기 온도는 제1, 제2 및 제3 존에서 각각 160°C, 180°C, 및 190°C로 설정하였다. 압출기에는 말레산 무수화물 관능화 iPP(Exxelor P01020, 9 g, $M_n = 30.7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 3.4, 무수화물기들의 0.43 중량%) 및 Irganox B225 (2,500 ppm)을 공급하였다. 중합체를 5 분 동안 사전혼합하고 이후, 에탄올아민(0.072 g, 1.1 mmol)을 주사기를 통해 첨가하였다. 혼합물을 60 초 동안 처리한 이후에 압출기 챔버를 진공으로 만들었다. OH-관능화 폴리프로필렌(Exx-OH)을 120°C에서 m-자일렌 중에 용해 및 냉각된 아세톤 중 침전에 의하여 정제하였다. 생성물을 40°C에서 진공 오븐 내에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0167]

이전에 제조한 OH-관능화 PP를 PP-블록-PPDL 공중합체의 제조에 활용하였다. 이 단계에서, 압출기에 100 rpm으

로 설정된 스크류 속도로 190°C에서 OH-관능화 폴리프로필렌(Exx-OH)(5.1 g, $M_n = 36.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 3.4) 및 폴리펜타데카락톤(PPDL)(3.9 g, $M_n = 115.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 2.4)을 공급하였다. 중합체를 5 분 동안 사전 혼합하였다. 이후, 틴(II) 옥토에이트(tin (II) octoate) 촉매 3(0.045 g, 0.1 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 2 분 동안 혼합하였다. 공중합체를 120°C에서 m-자일렌 중에 용해 및 냉각된 아세톤 중 침전에 의하여 정제하였다. 공중합체를 40°C의 진공 오븐중에 24 시간 동안 건조하였다. 표 1, 기재사항 iPP-PPDL22 내지 iPP-PPDL24는 반응 조건, 분자량(M_n 및 M_w), PDI 및 PDL 전환율 명기한다.

[0168] 실시예 5

용액 중 전이에스테르화를 통한 iPP-블록-PPDL 공중합체들의 합성의 통상적인 과정. OH-관능화 폴리프로필렌(Exx-OH)(6.66 g, $M_n = 36.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 3.4) 및 PPDL(3.33 g, $M_n = 39.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, D = 2.4)를 질소 주입구, 환류 응축기를 구비한 3 구 등근 바닥 플라스크에 넣고 120°C의 m-자일렌 중에 용해하였다. 용액을 자기 교반기를 이용하여 교반하였다. 이후, 촉매 3(0.05 g, 0.12 mmol)을 첨가하였고, 혼합물을 24 시간 동안 교반하였다. 용액을 냉각된 아세톤을 이용하여 비이커에 따라 붓고, 자기 교반기를 이용하여 1 시간 동안 교반한 이후에 여과하였다. 공중합체를 실온의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켰다. 표 1, 기재사항 iPP-PPDL25 내지 iPP-PPDL26은 반응 조건, 분자량(M_n 및 M_w), PDI 및 PDL 전환율 명기한다.

[0170] [표 1]

히드록실-말단 캐핑된 iPP에 의하여 개시된 PDL의 개환 중합은 iPP-블록-PPDL 공중합체들을 산출한다.

기재사항	촉매	PDL/촉매/in	시간 [h]	온도 [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	전환율 [%]
iPP-PPDL1	2	250/1/1	2	100	57906	107022	1.9	49
iPP-PPDL2	2	250/1/1	5	100	35991	70338	2.0	77
iPP-PPDL3	2	500/1/1	2	100	8786	17591	2.0	18
iPP-PPDL4	2	500/1/1	5	100	63193	122632	1.9	68
iPP-PPDL5	2	250/1/1	24	100	60365	98079	1.6	95
iPP-PPDL6	2	500/1/1	24	100	82483	149488	1.8	90
iPP-PPDL7	2	1000/1/1	24	100	102906	187201	1.8	91
iPP-PPDL8	2	500/1/1.2	24	100	64643	124188	1.9	86
iPP-PPDL9	2	1000/1/1.2	24	100	2728	15206	5.6	10
iPP-PPDL10*	2	250/1/1	2	100	7301	23323	3.2	38
iPP-PPDL11*	2	500/1/1	2	100	4860	14339	3.0	39
iPP-PPDL12*	2	1000/1/1	2	100	5203	18039	3.5	22
iPP-PPDL13*	2	250/1/1	5	100	33659	64170	1.9	19

iPP-PPDL14*	2	500/1/1	5	100	38402	69637	1.8	61
iPP-PPDL15*	2	1000/1/1	5	100	54029	80752	1.8	64
iPP-PPDL16*	1	250/1/1	2	100	14321	25906	1.8	32
iPP-PPDL17*	1	500/1/1	2	100	17635	29213	1.7	28
iPP-PPDL18*	1	1000/1/1	2	100	극미량의 생성물			
iPP-PPDL19*	1	250/1/1	5	100	33801	65196	1.9	75
iPP-PPDL20*	1	500/1/1	5	100	27246	47404	1.7	38
iPP-PPDL21*	1	1000/1/1	5	100	극미량의 생성물			

전이에스테르화/촉매 3에 의하여 합성된 공중합체들은 0.5 중량% 기여

기재사항	촉매	PP/PPDL 중량/중량	시간 [h]	온도 [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	
iPP-PPDL22 ^a	3	3/5	0.0 3(2 분)	190	35.4	168.2	4.8	
iPP-PPDL23 ^a	3	4/3	0.0 3(2 분)	190	31.7	167.5	5.3	
iPP-PPDL24 ^b	3	2/1.5	0.0 3(2 분)	190	30.5	207.3	6.8	
iPP-PPDL25 ^c	3	2/1	24	120	25.0	120.9	4.8	
iPP-PPDL26 ^a	3	2/1	5	120	29.9	219.7	7.4	

[0172]

[0173]

*로 표시된 반응들에 대하여, 촉매를 100°C에서 24 시간 동안 개시제와 반응하였다. a= 전이에스테르화 공정에 이용된 PPDL의 M_n 은 85.5 kg/mol, b= 전이에스테르화 공정에 이용된 PPDL의 M_n 은 115.1 kg/mol이며, c= 전이에스테르화 공정에 이용된 PPDL의 M_n 은 39.6 kg/mol이다.

[0174]

실시예 6

[0175]

상용화되지 않은 블렌드들의 제조의 통상 과정. 이소택틱 폴리프로필렌(iPP)(PP575P, 8.0 g, $M_n = 42.9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 6.9, MFI = 10.5 g/10 분(230°C, 2.16 kg)), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)(2008TN00, 2.0 g, $M_n = 12.2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 5.8, MFI = 7. 5 g/10 분(190°C, 2.16 kg))을 압출기 챔버에 공급하였다. 혼합물을 100 rpm의 스크류 회전 속도로 190°C에서 3 분 동안 처리하였다. 이후, 혼합물을 미니-사출 성형기로 직접 옮겨 기계적 성질 및 형태 분석용 표본들을 제조하였다. 표 2 기재사항 1, 2, 4, 6, 및 8은 블렌드 제조 조건을 명기한다.

[0176]

실시예 7

[0177]

PP-블록-PPDL에 의하여 상용화된 블렌드들의 제조의 통상 과정. 이소택틱 폴리프로필렌(iPP)(PP575P, 8.0 g, $M_n = 42.9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 6.9, MFI = 10.5 g/10 분(230°C, 2.16 kg)), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)(2008TN00, 2.0 g, $M_n = 12.2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 5.8, MFI = 7. 5 g/10 분(190°C, 2.16 kg)) 및 PP-블록-PPDL(iPP-PPDL24, 0.5 g, $M_n = 30.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 6.8)을 압출기 챔버에 공급하였다. 혼합물을 100 rpm의 스크류 회전 속도로 190°C에서 3 분 동안 처리하였다. 이후, 혼합물을 미니-사출 성형기로 직접 옮겨 기계적 성질 및 형태 분석용 표본

들을 제조하였다. 표 2 기재사항 3, 5, 7은 블렌드 제조 조건을 명기한다.

[표 2]

비상용화 및 PP-블록-PPDL 종합체 블렌드들에 의한 상용화 조성을

기재사항 조성물	증량 비율 [PP]/[LDPE]/[PP - 블록 -PPDL]	혼합 시간 [분]
1 PP /LDPE/PP-block-PPDL	100/-/-	3
2 PP/LDPE/PP-block-PPDL	80/20/-	3
3 PP/LDPE/PP-block-PPDL	80/20/5	3
4 PP/LDPE/PP-block-PPDL	50/50/-	3
5 PP/LDPE/PP-block-PPDL	50/50/5	3
6 PP/LDPE/PP-block-PPDL	20/80/-	3
7 PP/LDPE/PP-block-PPDL	20/80/5	3
8 PP/LDPE/PP-block-PPDL	-/100/-	3

[0179]

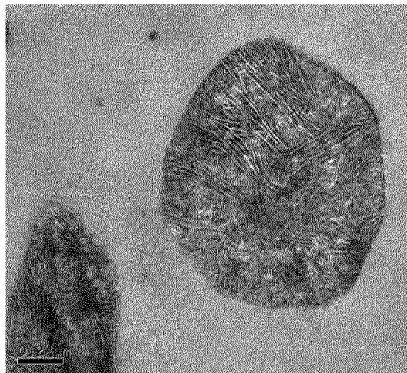
블렌드들의 제조를 위해, 상용화제로서 PP-블록-PPDL(기재사항 iPP-PPDL24, 표 1)을 사용하였다.

[0180]

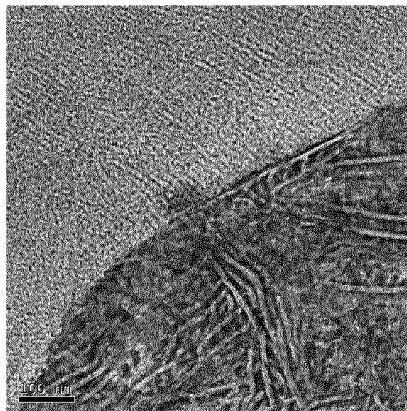
도 4는 이 블렌드들에 대한 DSC 플롯들을 도시한다. 상용화된 블렌드들에 대한 결정화 열(엔탈피 수치들)은 상용화되지 않은 블렌드들에 비하여 더 낮은 것을 관찰할 수 있다. 이는 폴리에틸렌상뿐만 아니라 폴리프로필렌상 양쪽 모두에 대하여 적용된다. 이러한 관찰에 기초하여, 본 발명자들은 본원에 개시된 바와 같이 블록 공중합체는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 블렌드들에 대한 상용화 효과를 확실히 갖는 것으로 생각한다.

도면

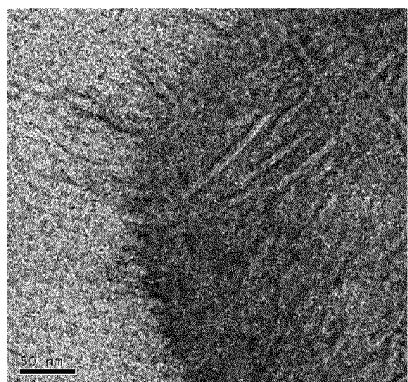
도면 1a



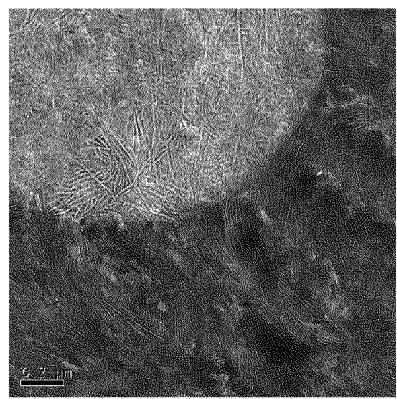
도면 1b



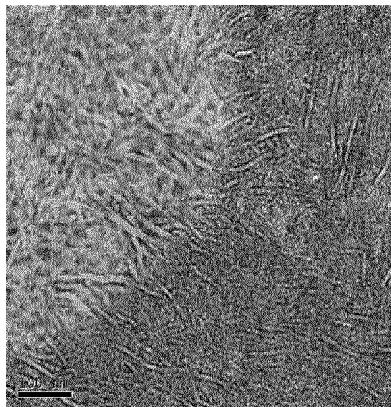
도면 1c



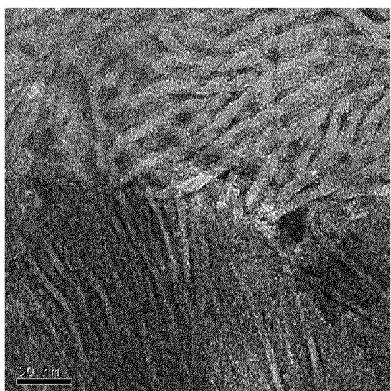
도면 2a



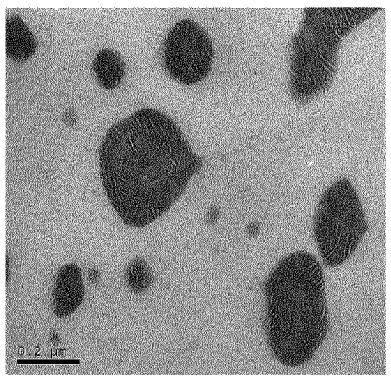
도면2b



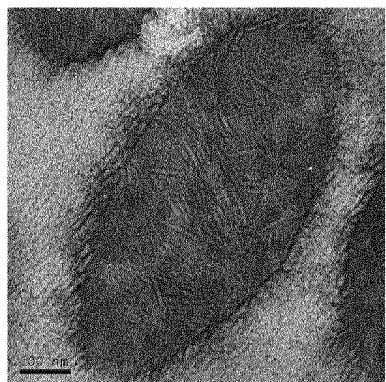
도면2c



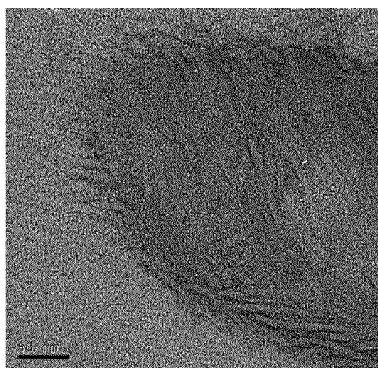
도면3a



도면3b



도면3c



도면4

