



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0125638
(43) 공개일자 2015년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/14 (2006.01) B65D 1/26 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/142 (2013.01)
B65D 1/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7009241
(22) 출원일자(국제) 2013년08월02일
심사청구일자 2015년04월10일
(85) 번역문제출일자 2015년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/002311
(87) 국제공개번호 WO 2014/056559
국제공개일자 2014년04월17일
(30) 우선권주장
12007059.4 2012년10월11일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
아부 다비 폴리머스 씨오. 엘티디 (보르주) 엘엘 씨.
아랍에미리트, 아부 다비, 피.오.박스 6925, 웨이크 칼리파 에너지 컴플렉스 코니치 로드
보레알리스 아게
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라체 17-19 아이지디 타워
(72) 발명자
존센, 게이트, 크리스티안
아랍에미리트, 아부다비, 피.오.박스 6951, 보르주 타워 11층, 웨이크 칼리파 에너지 컴플렉스
람펠라, 잔
아랍에미리트, 아부다비, 피.오.박스 6951, 보르주 타워 11층, 웨이크 칼리파 에너지 컴플렉스
웅, 제임스
싱가포르, 싱가포르 596231, 흙 앰버뉴 10-01 54
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 컨테이너용 핵화된 폴리프로필렌 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키지용 성형된 컨테이너로서, 폴리프로필렌 조성물은 (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및 (ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는 -프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및 핵화제(B)를 포함하는, 컨테이너를 제공하며, 뿐만 아니라, (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및 (ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는 -프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및 핵화제(B)를 포함하는; 성형된 컨테이너의 제조용 폴리프로필렌 조성물의 용도에 관련된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/005 (2013.01)

C08K 5/0083 (2013.01)

C08K 5/098 (2013.01)

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 23/20 (2013.01)

C08L 2310/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키지용 성형된 컨테이너로서, 폴리프로필렌 조성물은

(i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

(ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

- 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및

- 핵화제(B)를 포함하는, 컨테이너.

청구항 2

제1항에 있어서,

사출 성형된(IM) 컨테이너이고, 바람직하게 박벽 패키지 어플리케이션용 컨테이너이며, 보다 바람직하게 푸드 패키지 어플리케이션용인, 컨테이너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

컨테이너의 벽 두께는 2.0 mm 이하, 바람직하게 1.0 mm 이하, 보다 바람직하게 0.2 mm 내지 1.0 mm, 가장 바람직하게 0.3 mm 내지 1.0 mm 인, 컨테이너.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

컨테이너의 폴리프로필렌 조성물, 바람직하게 컨테이너는, 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의, 바람직하게 최소 35 g/10 min 의, 보다 바람직하게 최소 45 g/10 min 의, 가장 바람직하게 최소 50 g/10 min 의 용융 흐름 속도, MFR₂를 가지고, 보다 바람직하게 상기 MFR₂는 200 g/10 min 이하, 바람직하게 125 g/10 min 이하, 가장 바람직하게 80 g/10 min 이하인, 컨테이너.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 하나 이상의 올레핀 코모노머(들)와, 프로필렌의 코폴리머, 바람직하게 프로필렌의 랜덤 코폴리머이며, 총 올레핀 코모노머의 함량은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 4.0 wt.% 이하, 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 바람직하게 2.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.75 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.5 wt.% 이하, 가장 바람직하게 1.3 wt.% 이하이며, 보다 바람직하게 상기 총 올레핀 코모노머의 함량은 최소 0.1 wt.% 인, 컨테이너.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

컨테이너의 폴리프로필렌 조성물, 바람직하게 컨테이너는, 임의의 순서로 하나 이상의 하기의 특성을 가지며, 바람직하게 모든 하기의 특성을 갖는, 컨테이너:

- 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, ISO 16152:2005로 측정시 5.5 wt.% 이하, 바람직하게 4.5 wt.% 이하, 보다 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.0 내지 2.5 wt.%의 크실렌 가용성 함량(XS)
- ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편으로부터 절단된, 80×10×4 mm의 노치 시편에 ISO 179-1:2000으로 측정시 (23±2℃ 시험온도로, ISO 179-1/1eA에 따른 노치드 충격 시편이 이용되었고, 사출 성형은 ISO 1873-2:2007로 수행됨), 최소 1.9 kJ/m², 바람직하게 1.9 내지 7.0 kJ/m², 보다 바람직하게 2.0 내지 6.0 kJ/m², 보다 바람직하게 2.0 내지 5.0 kJ/m²의 샤르피 노치드 충격 강도;
- (ISO 1873-2:2007로 수행된 사출성형으로) 성형된 시편인 ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편에 ISO 527-1:1996 및 ISO 527-2:1996으로 측정시, 최소 1000 MPa, 바람직하게 최소 1300 MPa, 보다 바람직하게 최소 1400 MPa, 보다 더 바람직하게 1500 내지 3000 MPa, 가장 바람직하게 1600 내지 2500 MPa의 인장 모듈러스; 및/또는
- 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 5.0 wt.% 이하, 바람직하게 4.0 wt.% 이하, 보다 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 2.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.75 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.5 wt.% 이하, 가장 바람직하게 1.3 wt.% 이하의 총 올레핀 코모노머 함량이며, 보다 바람직하게 총 올레핀 코모노머 함량은 최소 0.1 wt.% 임.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의, 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 ISO 1133으로 측정시 용융 흐름 속도 MFR₂는 최소 35 g/10 min, 보다 바람직하게 최소 45 g/10 min, 가장 바람직하게 최소 50 g/10 min이며, 보다 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 상기 MFR₂는 200 g/10 min 이하, 보다 바람직하게 125 g/10 min 이하, 가장 바람직하게 80 g/10 min 이하인, 컨테이너.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

핵화제(B)는 중합성 핵화제, 바람직하게 중합된 비닐 화합물, 보다 바람직하게 비닐사이클로알칸 모노머 또는 비닐알칸 모노머를 중합함으로써 획득가능한 중합성 핵화제, 보다 더 바람직하게 하기 식의 중합된 비닐 화합물이며, 가장 바람직하게 핵화제(B)는 비닐 사이클로헥산(VCH) 폴리머인, 컨테이너:



여기서 R¹ 및 R²는 함께 5- 또는 6-원 포화, 불포화 또는 방향족 고리를 형성하거나, 1 내지 4 탄소원자를 포함하는 알킬기를 독립적으로 나타내거나, 바람직하게 함께 5- 또는 6-원 포화, 불포화 또는 방향족 고리를 형성하며, 이는 선택적으로 치환기를 함유하며, 또는 C₁ 내지 C₄-알킬기로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R¹ 및 R²가 방향족 고리를 형성하는 경우 -CHR¹R² 부에 수소원자는 존재하지 않음.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

핵화제(B)는 성분(A) 및 (B)의 기계적 블렌딩에 의해, 선택적으로 하나 이상의 다른 첨가제와 함께, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 도입되거나; 또는 핵화제(B)는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 중합 공정 동안

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 도입되는, 컨테이너.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

컨테이너는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성되며, 폴리프로필렌 조성물은

(i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

(ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

- 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 바람직하게 프로필렌 코폴리머(A); 및

- 핵화제(B) 및 캐리어 폴리머(B1)를 포함하는 마스터배치(MB)를 포함하고,

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 핵화제(B)는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 규정된 바와 같은, 컨테이너.

청구항 11

제10항에 있어서,

캐리어 폴리머(B1)는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머, 보다 바람직하게 프로필렌 호모폴리머인, 컨테이너.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

핵화제(B)는 캐리어 폴리머(B1)의 중합 공정 동안 캐리어 폴리머(B1)에 도입되고, 보다 바람직하게 고체 Ziegler Natta 촉매 성분을 상기 청구항 제9항에 규정된 식(I)의 비닐 화합물과, 바람직하게 비닐 사이클로헥실(VCH)과 예비중합(prepolymerising)함으로써 도입되며, 여기서, 보다 바람직하게, 변형 단계 후 고체 촉매 성분 에 대한, 제9항에 규정된 식(I)의 비닐 화합물의 폴리머, 바람직하게 비닐 사이클로헥실(VCH) 폴리머(제9항에 규정된 식(I)의 비닐 화합물의 폴리머, 바람직하게 비닐 사이클로헥실(VCH) 폴리머:고체 촉매 성분)의 중량비(g)는 최대 5(5:1), 바람직하게 최대 3(3:1), 가장 바람직하게 0.5(1:2) 내지 2(2:1)인, 컨테이너.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

컨테이너는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키지용 사출 성형된 컨테이너이며, 폴리프로필렌 조성물은 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 규정된 바와 같이,

(i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

(ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

- 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및

- 핵화제(B)를 포함하며,

- 핵화제(B)는 폴리프로필렌 조성물에 존재하는 유일한 핵화제 및/또는 정화제인, 컨테이너.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

컨테이너는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키지용 사출 성형된 컨테이너이며, 폴리프로필렌 조성물은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 규정된 바와 같이,

(i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

(ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

- 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A);

- 핵화제(B); 및

- 핵화제(B)와 상이하고, 핵화제 및/또는 정화제인 첨가제(C1)을 포함하는, 컨테이너.

청구항 15

제14항에 있어서,

첨가제(C1)는 하기 그룹으로부터 선택되며:

1. 모노카르복실산 및 폴리카르복실산의 염, 예를 들어 소듐 벤조에이트;
2. 소르비톨 화합물, 예를 들어 소르비톨 또는 크실리톨의 디아세탈;
3. 노니톨 기반 핵화제;
4. 인-계(phosphorous-based) 화합물, 예를 들어 모노-, 비스- 또는 테트라- 페닐 포스페이트;
5. 힌더드 페닐 아민, 바람직하게 힌더드 페닐 프로피온아마이드;
6. 탈크; 또는

7. 임의의 1. 내지 6. 그룹의 첨가제(C1)의 혼합물;

보다 바람직하게 하기 그룹으로부터 선택되는, 컨테이너:

2. 소르비톨 화합물, 바람직하게 소르비톨 또는 크실리톨의 디아세탈, 보다 바람직하게 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 소르비톨(CAS-no. 135861-56-2) 또는 1,3:2,4-디-O-(p-클로로벤질리덴)-D-소르비톨(CAS-no. 82203-23-4);
3. 노니톨 기반 핵화제, 바람직하게 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐) 메틸렌) 노니톨(CAS-no. 882073-43-0);
4. 인-계(phosphorous-based) 화합물, 예를 들어 모노-, 비스- 또는 테트라- 페닐 포스페이트, 예를 들어, 소듐 2,2'-메틸렌 비스-(4,6-디-tert. 부틸페닐)포스페이트(CAS-no. 85209-91-2), 하이드록시비스(2,4,8,10-테트라-tert. 부틸-6-하이드록시-12H-디벤조(d,g)(1.,3,2)디옥사포스포신 6-옥시다토)알루미늄(CAS-no. 151841-65-5) 또는 Adeka에 의해 공급된 ADK STAB NA-71 포스페이트 기반 화합물;
5. 힌더드 페닐 아민, 바람직하게 힌더드 페닐 프로피온아마이드, 보다 바람직하게 N-[3,5-비스-(2,2-디메틸-프로피오닐아미노)-페닐]-2,2-디메틸-프로피온아마이드(CAS-no. 745070-61-5); 또는
8. 임의의 2. 내지 5. 그룹의 첨가제(C1)의 혼합물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

핵화제(B)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 컨테이너의 총 중량을 기준으로, 3000 ppm 이하, 보다 바람직하게 0.02 내지 2000 ppm, 보다 더 바람직하게 0.025 내지

2000 ppm 이며,

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 90.0 내지 99.75 wt.%, 보다 바람직하게 95.0 내지 99.25 wt.%, 보다 더 바람직하게 96.5 내지 98.5 wt.% 인, 컨테이너.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 이의 중합 후에 피옥사이드 처리되지 않은, 컨테이너.

청구항 18

(i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

(ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

- 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및

- 핵화제(B)를 포함하는,

성형된 컨테이너의 제조용 폴리프로필렌 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가공성, 충격/강성도 균형, 이로운 색채 및 관능적 특성의 향상된 조합을 갖는 폴리프로필렌 조성물로 제조된 컨테이너에 관련된다. 컨테이너는 대개 성형된 컨테이너이며, 구체적으로 사출 성형된 컨테이너이다.

배경 기술

[0002]

패키지 어플리케이션(예를 들어, 푸드 및 의료 패키지 및 플라스틱 컵)과 같이, 컨테이너에서 사출 성형된 부분은 이들 물품을 생성하기 위해 사용되는 중합성 물질에 구체적인 필요조건을 둔다. 이들 대규모 생산 어플리케이션에서 가장 중요한 것은 우수한 가공성이다. 또한, 패키지용 물품은 최종 물품에 충분한 견고성 및 완전성을 제공하기에 충분한 강성도/충격 균형을 제공해야만 한다. 마지막으로, 상기 물질, 특히 푸드 및 의료 패키지용 물질은 또한 우수한 관능적 특성(organoleptic properties)을 가져야 한다. 일부 어플리케이션에서, 우수한 광학적 특성 역시 바람직하다.

[0003]

가공성 향상을 위한 폴리프로필렌의 높은 용융 흐름 속도(MFR)는 수소와 같은 소위 사슬종결제(예를 들어, 분자량 또는 MFR 조절제로도 알려짐)를 이용해, 형성된 폴리머의 사슬 길이를 조절하거나, 생성된 폴리프로필렌을 피옥사이드로 처리하여 폴리머의 사슬 길이를 감소시킴으로써(소위 vis-분해), 중합 공정 도중 제공될 수 있다.

[0004]

MFR의 증가는 강성도를 증가시키며, 동시에 충격 강도 특성은 희생된다. 피옥사이드 처리를 이용해 높은 MFR 폴리프로필렌이 생성되는 경우, 이는 중합 공정 도중 높은 MFR이 제공되는 폴리프로필렌보다, 충격 특성에 적은 악영향을 미친다. 그 이유는 "반응기로 제조된" 높은 MFR 폴리프로필렌의 분자량 분포(MWD)보다, 피옥사이드 처리된(vis-분해된) 높은 MFR 폴리프로필렌의 보다 좁은 분자량 분포(MWD) 때문으로 여겨진다. 그러나, vis-분

해된 폴리프로필렌이 i.a. 비바람직한 관능적 특성, 예컨대 원치않은 맛이나 냄새를 가질 수 있고, 최종 생성물에 비바람직한 색채효과(옐로우 색)를 부여할 수 있음은 잘 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러므로, 우수한 가공성 및 동시에 우수한 색채특성 및 관능적 특성과 함께 바람직한 충격/강성도 균형을 갖는 조성물, 특히 박벽 패키지용 조성물에 대한 필요가 존재한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 따라서, 본 발명은 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키징 용 성형된 컨테이너로서, 폴리프로필렌 조성물은

[0007] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및

[0008] (ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는

[0009] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및

[0010] - 핵화제(B)를 포함하는, 컨테이너를 제공한다.

[0011] 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 상술한 특징 조합이 매우 이로운 충격/강성도 균형을 제공함이 놀랍게도 발견되었다. 예상외로, 요청된(claimed) 조합은 성형된 컨테이너에 증가된 충격 특성을 제공하며, 적어도, 예를 들어 사출성형된 컨테이너에 이로운 수준으로 강성도를 유지한다. 그 결과, 본 발명의 컨테이너는 훌륭한 견고성을 가지며, 추가로, 뒤틀림의 문제가 거의 없거나 전혀 없다.

[0012] 나아가, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 핵화제(B)의 본 발명의 조합은 우수한 관능적 특성을 제공하며, 또한, 임의의 추가적 핵화제/정화제 없이도, 예를 들어 박벽 물품은 백색 외관과 함께 이롭게 명료하고 투명하다. 예를 들어, 컨테이너가 스택되는 경우 형성된 스택은 바람직한 백색 외관을 가진다. 바람직하다면, 명료성 및 강성도는 추가의 핵화제 및/또는 정화제를 이용하여 더 향상될 수 있다.

[0013] 이로운 가공 특성에 관련하여, 본 발명의 폴리머 조성물의 유동성(flowability)은 훌륭하다. 또한, 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물은 컨테이너 생성을 위한 총 사이클 시간의 감소를 가능하게 한다. 본 명세서에서 사이클 시간은 바람직하게 주입(injection)에 의해 도입되고, 폴리프로필렌이 몰드에 용융되고 응고되며, 성형된 바람직하게는 사출성형된, 물품이 몰드로부터 제거되는데 필요한 시간으로서 정의된다. 나아가, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 요청된 특징은 성형 공정 동안 가공 온도의 감소를 가능하게 한다.

[0014] 마지막으로, 관능적 특성 또한 보통의 퍼옥사이드 처리된 높은 흐름의 폴리프로필렌 물질의 그것보다 좋다. 또한, 임의의 저하 문제도 회피될 수 있다.

[0015] "본 발명의 프로필렌 조성물", "본 발명의 컨테이너의 프로필렌 조성물", 및 "본 발명의 컨테이너"는 본 명세서에서 간략히 "프로필렌 조성물", "컨테이너의 프로필렌 조성물", 및 "컨테이너"로도 언급된다.

- [0016] 바람직하게, 상기 성형된 컨테이너(본 명세서에서 "컨테이너"로 언급됨)는 사출성형된(IM) 컨테이너이다.
- [0017] 본 발명의 컨테이너는 바람직하게 3.0 mm 이하의 벽 두께를 가진다. 보다 바람직하게, 컨테이너의 벽 두께는 2.0 mm 이하, 보다 바람직하게 1.0 mm 이하이다. 하한은 바람직하게 0.2 mm 이다. 바람직하게, 컨테이너의 벽 두께는 0.3 내지 1.0 mm, 보다 바람직하게 0.4 내지 0.9 mm, 보다 바람직하게 0.4 내지 0.75 mm 의 범위 내이다.
- [0018] 달리 언급되지 않는한, 본 발명의 컨테이너의 하기 정의된 바람직한 특성은 컨테이너를 재-용융시킴으로써 측정되는바, 그와 같은 용융물이 특성 측정에 이용되거나 시험 시편이 먼저 용융물로부터 형성되고 획득된 시험 시편이 특성 측정에 이용되는데, 이는 측정의 필요조건에 따라 달라진다. "(본 발명의) 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물"의 특성에 대한 하기 이용된 표현은 폴리프로필렌 조성물이 본 발명의 컨테이너로 성형되기 전에 폴리프로필렌 조성물로부터, 정의된 특성이 측정됨을 의미한다.
- [0019] 본 발명의 컨테이너의 충격과, 각각의, 강성도 특성 사이의 이로운 균형은 본 명세서에서 각각, i.a. 샤르피 노치드 충격 강도, 계측 낙하 중량(Instrumental Falling Weight, IFW) 및 인장 강도로서 표현되고; 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 훌륭한 가공성은 i.a. 용융 흐름 속도, 나선형 플로우 및 컨테이너 생성을 위한 총 사이클 시간으로서 표현되며; 이로운 광학 특성은 헤이즈로서 표현된다. 샘플 제조를 포함하는 상기 측정 방법은 나중에 하기 "측정 방법"에서 정의된다.
- [0020] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물, 바람직하게 컨테이너는 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의, 최소 35 g/10 min 의, 보다 바람직하게 최소 45 g/10 min 의, 가장 바람직하게 최소 50 g/10 min 의 용융 흐름 속도, MFR₂를 가진다. 바람직하게, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 상기 MFR₂는 200 g/10 min 이하, 바람직하게 125 g/10 min 이하, 가장 바람직하게 80 g/10 min 이하이다.
- [0021] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 하나 이상의 올레핀 코모노머(들)와, 바람직하게 프로필렌의 코폴리머, 바람직하게 프로필렌의 랜덤 코폴리머이다.
- [0022] 용어 "랜덤"은 코모노머가 프로필렌 코폴리머 내에 랜덤하게 분포되는 것을 나타낸다. 용어 랜덤은 IUPAC에 따라 이해된다(폴리머 사이언스의 기본적 용어의 용어사전; IUPAC recommendations 1996).
- [0023] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 총 올레핀 코모노머의 함량은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 5.0 wt.% 이하, 바람직하게 4.0 wt.% 이하, 보다 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 2.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.75 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.5 wt.% 이하, 가장 바람직하게 1.3 wt.% 이하이며, 보다 바람직하게 상기 총 올레핀 코모노머의 함량은 최소 0.1 wt.% 이다.
- [0024] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물, 바람직하게 컨테이너는 ISO 16152:2005로 측정시 5.5 wt.% 이하, 보다 바람직하게 4.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.0 내지 2.5 wt.% 의 크실렌 가용성 함량(XS)을 가진다.
- [0025] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 샤르피 노치드 충격 강도는 ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편으로부터 절단된, 80×10×4 mm 의 노치 시편에 ISO 179-1:2000으로 측정시, 바람직하게 최소 1.9 kJ/

m², 바람직하게 1.9 내지 7.0 kJ/m², 보다 바람직하게 2.0 내지 6.0 kJ/m², 보다 더 바람직하게 2.0 내지 5.0 kJ/m² 이다. ISO 179-1/1eA에 따른 노치드 충격 시험이 이용되었다. 시험 온도는 23±2℃ 이고, 사출 성형은 ISO 1873-2:2007로 수행되었다.

[0026] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 계측 낙하 중량(IFW) 시험의 펑크 에너지(puncture energy)는 하기 "측정방법"에 서술된 바와 같이, 0.5 mm 두께를 갖는 박막 직사각형 박스(본 명세서에서, 예를 들어 145×95×50mm 박스가 이용됨)의 바닥으로부터 절단된, 0.5 mm 두께에 ISO 6603-2:2000으로 측정시, 바람직하게 0.1 J 초과, 보다 바람직하게 0.14 J 초과, 보다 더 바람직하게 0.14 내지 0.5 J, 보다 더 바람직하게 0.14 내지 0.3 J, 가장 바람직하게 0.14 내지 0.2 J 이다.

[0027] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 인장 모듈러스는 사출성형이 ISO 1873-2:2007로 수행되어 성형된 시편인 ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편에 ISO 527-1:1996 및 ISO 527-2:1996으로 측정시, 바람직하게 최소 1000 MPa, 보다 바람직하게 최소 1300 MPa, 보다 더 바람직하게 최소 1400 MPa, 보다 더 바람직하게 1500 내지 3000 MPa, 가장 바람직하게 1600 내지 2500 MPa 이다.

[0028] 본 발명에서, 나선형 플로우는 하기 "측정방법"에 구체적으로 서술된 방법으로 600 bar, 1000 bar 및 1400 bar 에서, 즉, 각각 나선형 플로우_(600 bar), 나선형 플로우_(1000 bar) 및 나선형 플로우_(1400 bar)로 측정되었다.

[0029] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(600 bar)는 바람직하게 최소 20 cm, 보다 바람직하게 최소 30 cm, 가장 바람직하게 최소 33 cm 이다.

[0030] 바람직하게, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(600 bar)는 50 cm 미만이다.

[0031] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(1000 bar)는 바람직하게 최소 40 cm, 보다 바람직하게 최소 45 cm, 가장 바람직하게 최소 50 cm 이다.

[0032] 바람직하게, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(1000 bar)는 70 cm 미만이다.

[0033] 바람직하게, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(1400 bar)는 최소 50 cm, 보다 바람직하게 최소 60 cm, 가장 바람직하게 최소 65 cm 이다.

[0034] 바람직하게, 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 나선형 플로우_(1400 bar)는 90 cm 미만이다.

[0035] 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 바람직하게 컨테이너의 헤이즈는 바람직하게 40% 미만, 보다 바람직하게 30% 미만, 보다 더 바람직하게 20% 미만이다. 헤이즈의 하한은 반드시 그런 것은 아니지만 전형적으로 2% 초과 이다. 헤이즈는 ISO 294-3:2003 60×60×0.5mm 작은 접시 ISO 타입 D1 시험 시편에 ASTM D 1003-07로 측정된다.

- [0036] 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 제조방법에 관하여, 제1 제조 구현 예에서, 핵화제(B) 및 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 기계적 블렌딩에 의해 함께, 선택적으로 하나 이상의 다른 첨가제와 함께 결합된다.
- [0037] 선택적으로, 및 바람직하게, 핵화제(B)는 상기 핵화제(B), 캐리어(carrier) 폴리머(B1) 및 선택적으로 추가의 첨가제를 포함하는 마스터배치(MB)의 형태로 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 블렌드된다. 기계적 블렌딩("컴파운딩"으로도 알려짐)은 공지이며, 폴리머 조성물의 구성성분을 결합시키기 위한 기술로 이용된다. 기계적 블렌딩은 당해 기술분야에 알려진 방식으로, 예를 들어 믹서 또는 압출기로, 바람직하게 압출기로, 이뤄질 수 있다. 통상의 컴파운딩 또는 블렌딩 장치의 예는 예를 들어, Banbury 믹서, 2-롤 러버 밀, Buss-co-니더 또는 압출기, 바람직하게 트윈 스트류 압출기이다.
- [0038] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현 예에서, 본 발명의 컨테이너는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성되며, 폴리프로필렌 조성물은
- [0039] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및
- [0040] (ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는
- [0041] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 바람직하게 프로필렌 코폴리머(A); 및
- [0042] - 핵화제(B) 및 캐리어 폴리머(B1)를 포함하는 마스터배치(MB)를 포함한다.
- [0043] 대안적으로, 제2 제조 구현 예에서, 핵화제(B)는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 중합 공정 동안 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 도입된다.
- [0044] 제1 및 제2 제조 구현 예의 바람직한 구현 예가 하기에 더 정의된다.
- [0045] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 90.0 내지 99.75 wt.%, 보다 바람직하게 95.0 내지 99.25 wt.%, 보다 더 바람직하게 96.5 내지 98.5 wt.% 이다.
- [0046] 바람직하게, 핵화제(B)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 3000 ppm 이하, 보다 바람직하게 0.02 내지 2000 ppm, 보다 더 바람직하게 0.025 내지 2000 ppm 이다.
- [0047] 선택적 마스터배치, 즉, 캐리어 폴리머(B1) 및 핵화제(B) 및 선택적 추가의 첨가제의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 최소 0.25 wt.%, 보다 바람직하게 최소 0.75 wt.%, 가장 바람직하게 최소 1.5 wt.% 이다.
- [0048] 보다 바람직하게, 상기 MB는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 10.0 wt.% 이하, 보다 바람직하게 5.0 wt.% 이하, 가장 바람직하

게 3.5 wt.% 이하의 함량으로 존재하며, 가장 바람직한 MB의 함량은 1.5 내지 3.5 wt.% 이다.

- [0049] 또한, 본 발명의 컨테이너의 프로필렌 조성물은 핵화제(B)에 더하여, 이에 한정되는 것은 아니나 추가의 핵화제, 정화제, 광택제, 산 제거제(acid scavengers) 및 산화방지제, 뿐만 아니라 슬립제, 무기 필러 및 UV 광안정화제를 포함하는 추가의 첨가제를 함유할 수 있다. 각각의 첨가제는 예를 들어, 통상의 함량으로 이용될 수 있으며, 프로필렌 조성물에, 바람직하게 컨테이너에 존재하는 첨가제의 총 함량은 바람직하게 하기에 정의된 바와 같다. 산 제거제의 예는 Ca-스테아레이트이고; 산화방지제의 예는 페놀 산화방지제 및/또는 인 산화방지제이며; UV 광안정화제의 예는 힌더드 아민 광안정화제이다. 추가의 핵화제, 정화제 및 광택제의 예는 본 발명의 컨테이너의 하기 대안적 구현 예(D)의 맥락에 기술된다.
- [0050] 이러한 첨가제는 일반적으로 상업적으로 이용가능하며 예를 들어, Hans Zweifel의 "Plastic Additives Handbook", 5th 에디션, 2001에 서술된다.
- [0051] 선택적 추가의 첨가제의 총 함량은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 0.0001 내지 2.0 wt.%, 보다 바람직하게 0.0001 내지 1.0 wt.%, 보다 더 바람직하게 0.0001 내지 0.5 wt.% 이다. 임의의 선택적 첨가제가 마스터배치에 첨가되는 경우, 첨가제의 캐리어 물질은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 첨가제의 총 함량에 대하여 계산된다.
- [0052] 바람직한 구현 예에서, 폴리프로필렌 조성물, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 핵화제(B), 캐리어 폴리머(B1) 및 선택적 추가의 첨가제를 포함하고, 바람직하게는 이로 구성된, 마스터배치(MB)의 형태로서 핵화제(B); 뿐만 아니라 선택적 추가의 첨가제를, 바람직하게 임의의 상술한 함량으로 포함하고, 바람직하게는 이로 구성된다.
- [0053] 본 발명의 컨테이너는 통상의 성형 및 사출성형 기술 및 성형 장치를 이용하여, 바람직하게 성형에 의해, 보다 바람직하게 사출성형에 의해 생성된다. 일반적으로, 사출성형(IM) 컨테이너는 하기와 같이 생성될 수 있다:
- [0054] 통상의 사출성형 방법이 이용될 수 있고(IM 기계의 예는 Netstal 120T 또는 Ferromatik Magna T200), 여기서 폴리머 물질이 먼저 (a) 용융되고, 이후 (b) 생성될 물품의 모양(예를 들어, 박백 박스의 일부분)을 규정하는 몰드로 주입된다. 몰드 내에서, 폴리머 물질은 (c) 응고될 때까지 냉각되고, 그 후 (d) 마감된 부분이 배출되며, 이후 다음의 주입 사이클이 시작된다. 컨테이너를 생성하기 위한, 본 명세서에 이용된 총 사이클 시간은 상기 (a) 내지 (d) 단계를 의미한다. 하기 파라미터는 바람직한 가이드라인으로서 이용될 수 있다:
- [0055] 용융 온도 210-260 °C
- [0056] 홀딩(holding) 압력 200-500 bar (최소 싱크 마크를 회피할 정도)
- [0057] 성형 온도 10-30 °C
- [0058] 주입 스피드는 예를 들어 200 mm/s일 수 있음.
- [0059] 본 발명은 나아가
- [0060] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및
- [0061] (ii) 성분(A)가 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머를 갖는
- [0062] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및

- [0063] - 핵화제(B)를 포함하는,
- [0064] 성형된 컨테이너, 구체적으로 상기, 하기 또는 청구범위에서 정의된 바와 같은 컨테이너의 제조용 폴리프로필렌 조성물의 용도에 관련된다.
- [0065] 본 발명의 컨테이너는 박벽 패키지 어플리케이션에 매우 적절하다. 또한, 본 발명의 컨테이너는 산뜻한 심미적 외형, 견고성 및 완전성을 가지며, 바람직하게는 뒤틀림 문제가 거의 없거나 전혀 없으며 맛/냄새 문제가 거의 없거나 전혀 없다. 따라서, 본 발명의 컨테이너는 컵을 포함하는, 푸드 패키지용 및 푸드와 음료 제공용 개방 및 폐쇄가능한 컨테이너를 포함하는, 푸드 패키지 어플리케이션에 특히 바람직하다.
- [0066] 폴리프로필렌 조성물의, 그리고 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 제조방법의 구성성분들의 하기의 주어진 바람직한 특성들, 특성 범위 및 구현 예는 임의의 조합으로 결합될 수 있으며, 상기, 하기 또는 청구범위에 서술된 바와 같은 바람직한 특성들, 특성 범위 및 구현 예를 포함하는 컨테이너의 바람직한 특성들, 특성 범위 및 구현 예로서 적용될 수 있다.
- [0067] **본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 구성성분**
- [0068] 프로필렌 조성물의 요청된 특징 조합을 갖는 발명은, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 요청된 높은 MFR가 이의 중합 공정 중에 제공되는 경우라도, 매우 이로운 충격/강성도 균형, 특히 예상외로 높은 샤르피 충격 강도를 제공한다.
- [0069] 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의, 이의 바람직한 범위를 포함하여, 최소 25 g/10 min의 MFR₂를 갖는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는, 이의 중합 이후 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)를 피옥사이드로 처리하지 않고 제공되는 것이 바람직하다.
- [0070] 이러한 처리는, 당해 기술분야에 공지된 바와 같이, 프로필렌 폴리머의 MFR₂를 증가시키기 위해 이용될 수 있다.
- [0071] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 중합 공정 동안 MFR의 조정은 통상의 방식으로, 예를 들어 사슬 종결제(예를 들어, MFR의 분자량 조절제로도 알려짐), 예컨대 수소를 이용하여 행해질 수 있다.
- [0072] 보다 바람직하게, 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물은 임의의 피옥사이드 처리를 받지 않았다.
- [0073] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의, 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 용융 흐름 속도 MFR₂는 바람직하게 최소 35 g/10 min, 보다 바람직하게 최소 45 g/10 min, 가장 바람직하게 최소 50 g/10 min 이다. 나아가, 바람직하게, 상기 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 MFR₂는 200 g/10 min 이하, 보다 바람직하게 125 g/10 min 이하, 가장 바람직하게 80 g/10 min 이하이다.
- [0074] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 하나 이상의 올레핀 코모노머(들)와, 바람직하게 프로필렌의 코폴리머, 가장 바람직하게 프로필렌의 랜덤 코폴리머이며, 총 올레핀 코모노머의 함량은 프로필렌의 랜덤 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 4.0 wt.% 이하, 보다 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 2.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.75 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.5 wt.% 이하, 가장 바람직하게 1.3 wt.% 이하이다. 나아가, 바람직하게 상기 총 올레핀 코모노머의 함량은 프로필렌의 랜덤 코폴리머의 총 중량을 기준으로,

바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 최소 0.1 wt.% 이다.

[0075] 프로필렌의 상기 랜덤 코폴리머의 코모노머는 바람직하게 C₂ 및 C₄ 내지 C₂₀ 알파-올레핀, 보다 바람직하게 C₂ 및 C₄ 내지 C₁₀ 알파-올레핀 및 가장 바람직하게 C₂ 및 C₄ 내지 C₆ 알파-올레핀으로부터 선택된다. 구체적인 바람직한 코모노머는 에틸렌이다.

[0076] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 바람직하게, ISO 16152:2005로 측정시 5.5 wt.% 이하, 보다 바람직하게 4.5 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 3.0 wt.% 이하, 보다 더 바람직하게 1.0 내지 2.5 wt.% 의 크실렌 가용성 함량(XS)을 가진다.

[0077] 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 핵화제(B)에 관하여, 바람직하게, 핵화제(B)는

[0078] - 중합성 핵화제,

[0079] - 모노카르복실산 및 폴리카르복실산의 염, 예를 들어 소듐 벤조에이트;

[0080] - 소르비톨 화합물, 예를 들어 소르비톨 또는 크실리톨의 디아세탈, 예를 들어 1,3 : 2,4 비스(3,4-디메틸벤질리텐) 소르비톨(CAS-no. 135861-56-2, 예를 들어, Millad 3988, 공급자 Milliken);

[0081] - 노니톨 기반(based) 핵화제, 예를 들어 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐) 메틸렌) 노니톨(CAS-no. 882073-43-0, 예를 들어 Millad NX8000, 공급자 Milliken);

[0082] - 인-계(phosphorous-based) 화합물, 예를 들어 모노-, 비스- 또는 테트라- 페닐 포스페이트, 예를 들어, 소듐 2,2'-메틸렌 비스-(4,6-디-tert. 부틸페닐)포스페이트(CAS-no. 85209-91-2, 예를 들어 NA-11, 공급자 Adeka Corporation) 또는 하이드록시비스(2,4,8,10-테트라-tert. 부틸-6-하이드록시-12H-디벤조(d,g)(1.,3,2)디옥사포스포인 6-옥시다토)알루미늄(CAS-no. 151841-65-5, 예를 들어 ADK STAB NA-21, 공급자 Adeka Corporation), 또는

[0083] - 탈크,

[0084] 또는 이의 임의의 혼합물로부터 선택된다.

[0085] 핵화제(B)의 바람직한 구현 예에서, 상기 핵화제(B)는 중합성 핵화제, 바람직하게 중합된 비닐 화합물, 보다 바람직하게 비닐사이클로알칸 모노머 또는 비닐알칸 모노머를 중합함으로써 획득가능한 중합성 핵화제이다.

[0086] 중합성 핵화제는 가장 바람직하게 하기 식의 중합된 비닐 화합물이다

[0087]
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}^1\text{R}^2 \quad (I)$$

[0088] 여기서 R¹ 및 R²는 함께, 선택적으로 치환기를 함유하는, 5- 또는 6-원 포화, 불포화 또는 방향족 고리를 형성하거나, 1 내지 4 탄소원자를 포함하는 알킬기를 독립적으로 나타내며, 여기서 R¹ 및 R²가 방향족 고리를 형성하는 경우 -CHR¹R² 부에 수소원자는 존재하지 않는다.

[0089] 보다 더 바람직하게, 핵화제(B)는: 비닐 사이클로알칸 폴리머, 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH) 폴리머, 비닐 사이클로펜탄 폴리머 및 비닐-2-메틸 사이클로헥산 폴리머로부터 선택된다. 바람직한 핵화제(B)는 비닐 사이클로헥산(VCH) 폴리머이다.

- [0090] 상술한 바와 같이, 바람직한 구현 예에서, 핵화제(B)는 중합성 핵화제이고, 가장 바람직하게 상기 정의된 식 (I)의 중합된 비닐 화합물이며, 보다 더 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH) 폴리머이다.
- [0091] 핵화제(B)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 핵화제(B) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 500 ppm 이하, 보다 바람직하게 0.025 내지 200 ppm, 가장 바람직하게 0.1 내지 100 ppm 이다.
- [0092] 핵화제가 마스터배치(MB)의 형태로 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 포함되는 경우라면, 캐리어 폴리머(B1)는 바람직하게 최소 2.0 g/10 min, 보다 바람직하게 바람직하게 최소 5.0 g/10 min, 보다 더 바람직하게 최소 5.0 내지 200 g/10 min, 보다 더 바람직하게 5.0 내지 125 g/10 min, 가장 바람직하게 5.0 내지 80 g/10 min의 MFR₂(ISO 1133, 2.16 kg, 230 °C)를 갖는다.
- [0093] 바람직하게, ISO 11357-3으로 시차주사열량계(DSC)에 의해 측정시, 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 용융 온도는 155 °C 내지 170 °C 의 범위 내이고, 보다 바람직하게 160 °C 내지 175 °C 의 범위 내이다.
- [0094] 마스터배치(MB)의 선택적 캐리어 폴리머(B1)는 바람직하게 폴리프로필렌이고, 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머이며, 보다 바람직하게 프로필렌 호모폴리머이다.
- [0095] 일 구현 예에서, 컨테이너의 구현 예(C)에서, 본 발명은 폴리프로필렌 조성물을 포함하는, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 푸드 패키지용 성형된 컨테이너를 제공하고, 폴리프로필렌 조성물은 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 바와 같이,
- [0096] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및
- [0097] (ii) 성분(A)가 코폴리머, 바람직하게 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머, 바람직하게 올레핀 코모노머를 갖는
- [0098] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A); 및
- [0099] - 핵화제(B)를 포함하며,
- [0100] 여기서 핵화제(B)는 폴리프로필렌 조성물에 존재하는 유일한 핵화제 및/또는 정화제이다.
- [0101] 이런 맥락에서, 용어 "핵화제 및/또는 정화제" 또는 "핵화제/정화제"는 상기 첨가제가 핵화제만으로, 정화제만으로, 또는 둘 다로서 기능할 수 있음을 나타낸다. 또한, 상기 "핵화제 및/또는 정화제"는 언급된 한쪽 또는 양쪽의 목적을 위해 제안되거나 알려진 상업적으로 이용가능한 상품을 의미한다.
- [0102] 이런 구현 예(C)는 박막 패키지 어플리케이션용으로 특히 적절하고 바람직한, 강성도, 충격 및 광학 특성 사이의 매우 이로운 균형을 제공한다. 생성된 박막 컨테이너는 뒤틀림이 감소되거나 없이 견고하고, 관능적 특성이 바람직하게 낮거나 없으며, 또한 매우 중요한 점은 매우 이로운 심미적 외관을 가진다. 또한, 상기 구현 예(C)는 폴리머 물질/첨가제 비용 및 공정 처리량의 면에서 상업상 실현가능한 저비용 해결책을 제공한다.
- [0103] 청구항 제1항 및 구현 예(C)에 규정된 바와 같은 컨테이너의 프로필렌 조성물로 이로운 충격/강성도와 함께 우수한 명료성 및 투명도가 이미 획득되더라도, 그러나, 광학 특성의 매우 높은 필요조건을 갖는 성형, 바람직하게 사출성형의 어플리케이션이 있을 수 있다.

- [0104] 따라서, 본 발명의 컨테이너의 대안적 구현 예(D)는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성된, 바람직하게 푸드 패키지용 성형된 컨테이너를 제공하며, 폴리프로필렌 조성물은 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 바와 같이,
- [0105] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및
- [0106] (ii) 성분(A)가 코폴리머, 바람직하게 코폴리머인 경우, 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머, 바람직하게 올레핀 코모노머를 갖는
- [0107] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A);
- [0108] - 핵화제(B); 및
- [0109] - 핵화제(B)와 상이하고, 핵화제 및/또는 정화제인 첨가제(C1)을 포함한다.
- [0110] 첨가제(C1)으로서 "핵화제 및/또는 정화제"는 상기 구현 예(C)에 제공된 바와 동일한 의미를 가진다.
- [0111] 바람직한 첨가제(C1)는 하기 그룹으로부터 선택된다:
- [0112] 1. 모노카르복실산 및 폴리카르복실산의 염, 예를 들어 소듐 벤조에이트;
- [0113] 2. 소르비톨 화합물, 예를 들어 소르비톨 또는 크실리톨의 디아세탈;
- [0114] 3. 노니톨 기반 핵화제;
- [0115] 4. 인-계 화합물, 예를 들어 모노-, 비스- 또는 테트라- 페닐 포스페이트;
- [0116] 5. 힌더드 페닐 아민, 바람직하게 힌더드 페닐 프로피온아마이드;
- [0117] 6. 탈크; 또는
- [0118] 7. 1. 내지 6. 그룹의 첨가제(C1)의 혼합물;
- [0119] 상기 나열된 핵화제/정화제는 핵화제 및/또는 정화제 용도로서 공지이고 상업적으로 이용가능하며 제안된다.
- [0120] 보다 바람직하게, 첨가제(C1)는 하기 그룹으로부터 선택된다:
- [0121] 2. 소르비톨 화합물, 바람직하게 소르비톨 또는 크실리톨의 디아세탈, 보다 바람직하게 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 소르비톨(CAS-no. 135861-56-2) 또는 1,3:2,4-디-O-(p-클로로벤질리덴)-D-소르비톨(CAS-no. 82203-23-4);
- [0122] 3. 노니톨 기반 핵화제, 바람직하게 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐) 메틸렌) 노니톨(CAS-no. 882073-43-0);
- [0123] 4. 인-계 화합물, 예를 들어 모노-, 비스- 또는 테트라- 페닐 포스페이트, 예를 들어, 소듐 2,2'-메틸렌 비스-(4,6-디-tert. 부틸페닐)포스페이트(CAS-no. 85209-91-2), 하이드록시비스(2,4,8,10-테트라-tert. 부틸-6-하이드록시-12H-디벤조(d,g)(1,3,2)디옥사포스포신 6-옥시다토)알루미늄(CAS-no. 151841-65-5) 또는 Adeka에 의해 공급된 ADK STAB NA-71 포스페이트 기반 화합물;
- [0124] 5. 힌더드 페닐 아민, 바람직하게 힌더드 페닐 프로피온아마이드, 보다 바람직하게 N-[3,5-비스-(2,2-디메틸-프로피오닐아미노)-페닐]-2,2-디메틸-프로피온아마이드(CAS-no. 745070-61-5);
- [0125] 8. 2. 내지 5. 그룹의 첨가제(C1)의 혼합물.
- [0126] 상기 그룹들 중 가장 바람직한 첨가제(C1)는 2. 소르비톨 화합물, 바람직하게 소르비톨 또는 크실리톨

(xylitos)의 디아세탈, 보다 바람직하게 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 소르비톨(CAS-no. 135861-56-2) 및 3. 노니톨 기반 핵화제, 바람직하게 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐) 메틸렌) 노니톨(CAS-no. 882073-43-0)이다. 이들 첨가제(C1) 타입 2. 및 3.은 예를 들어 EP 647 643 B, EP 569 198 B 및 EP 2 010 543 A에 서술된다.

[0127] 상기 가장 바람직한, CAS-no. 135861-56-2의 2. 소르비톨 화합물은 예를 들어 상표명 Millad 3988 하에 Milliken에 의해 공급되고, CAS-no. 882073-43-0의 3. 노니톨 화합물은 예를 들어 상표명 Millad NX8000 시리즈 하에 Milliken에 의해 공급된다.

[0128] 놀랍게도, 향상된 광학 특성에 더하여, 대안적 구현 예(D)의 조합은 본 발명의 강성도/충격 균형에 더욱 기여한다. 예상외로, 상기 대안적 구현 예(D)는 적어도 높은 샤르피 노치드 충격 강도를 가지며, 광학 특성, 예컨대 헤이즈(헤이즈 값은 더 감소됨)는 더 향상된다. 또한, 첨가제(C1)만을 이용하는 경우 통상적으로 필요로 되는 것보다 더 낮은 함량의 첨가제(C1)로 바람직한 효과는 이미 획득된다.

[0129] 본 발명의 컨테이너의 이런 대안적 구현 예(D)에서, 핵화제(B)는 중합성 핵화제, 가장 바람직하게 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 바와 같은 폴리 비닐사이클로헥산이고, 첨가제(C1)는 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 바와 같은 것이 바람직하다.

[0130] 존재하는 경우, 첨가제(C1)의 함량은 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 3000 ppm 이하, 보다 바람직하게 2500 ppm 이하, 가장 바람직하게 1 내지 2100 ppm 이다.

[0131] 보다 더 바람직하게, 첨가제(C1)의 함량은 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 1500 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 1000 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 800 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 1 내지 800 ppm 이다.

[0132] 핵화제(B) 및 첨가제(C1) 조합을 갖는 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 대안적 구현 예(D)는 매우 심미적인 외관이 바람직한 경우에 이롭다. 이런 구현 예(D)에서, 예를 들어 광학 광택제는 또한 최종 어플리케이션에 따라 첨가될 수 있다. 광학 광택제는 UV 스펙트럼에서 광을 흡수하고 가시광 스펙트럼의 블루 영역에서 방출하는 첨가제이다. Ciba의 TINOPAL®은 광학 광택제의 하나의 가능한 예를 나타낸다. 광학 광택제의 함량은 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 바람직하게 최소 0.01 ppm, 보다 바람직하게 최소 0.05 ppm이며, 바람직하게 200 ppm 미만, 보다 바람직하게 100 ppm 미만이다.

[0133] 본 발명의 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물의 이런 대안적 구현 예(D)에서, ISO 294-3:2003 60×60×0.5mm 작은 접시 ISO 타입 D1 시험 시편에 ASTM D 1003-07로 측정시, 헤이즈는 바람직하게 20% 이하, 보다 바람직하게 10% 이하, 보다 더 바람직하게 6% 이하, 가장 바람직하게 2 내지 6% 이다.

[0134] 대안적 구현 예(D)는 상기 첨가제(C1)가 컨테이너의 폴리프로필렌 조성물에 부재하는 본 발명의 컨테이너에 단지 대안인 점에 주목된다.

[0135] **프로필렌 조성물, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 제조방법**

[0136] 본 발명의 컨테이너의 프로필렌 조성물의 상술한 제1 제조 구현 예에서, 핵화제(B)는 바람직하게 상기, 하기 또

는 청구범위에 규정된 폴리프로필렌 코폴리머인 폴리프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)와 같은 것에 병합될 수 있거나; 또는 바람직하게는, 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH) 폴리머인 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 핵화제(B); 및 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머, 보다 바람직하게 프로필렌 호모폴리머인 상기 또는 청구범위에 규정된 캐리어 폴리머(B1)를 포함하는 마스터배치(MB)의 형태이다.

[0137] 상기 캐리어 폴리머(B1) 및 핵화제(B)는 상술한 바와 같이 통상의 방식으로 기계적으로 함께 블렌딩되어 MB를 형성할 수 있다. 대안적으로, MB는 이의 중합 공정 동안 캐리어 폴리머(B1)에 핵화제(B)를 도입함으로써 형성된다.

[0138] 이런 제1 제조 구현 예에서, 핵화제(B)는 마스터배치(MB)의 형태인 것이 바람직하다. 상기 MB는 변형된 촉매 시스템의 존재 하에서, 상기, 하기 또는 청구범위에 규정된 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머, 바람직하게 프로필렌 호모폴리머인, 캐리어 폴리머(B1)를 중합함으로써 생성되는 것이 바람직하며, 여기서 변형(modification)은 핵화제(B)에 대하여 상기, 하기 또는 청구범위에서 규정된 식(I)의 비닐 화합물의 존재 하에서, 보다 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH)의 존재 하에서 촉매의 예비중합(prepolymerisation)을 의미한다. 상기 촉매의 변형은 하기 캐리어 폴리머(B1)의 제조에서 더 서술된다.

[0139] 바람직하게, 형성된 MB는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)와 기계적으로 블렌딩하기 전에 통상의 방식으로 압출기에서, 선택적으로 하나 이상의 첨가제와 함께 펠렛화된다. 또한, 선택적으로 하나 이상의 첨가제와 함께, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 역시 상기 블렌딩하는 단계에 도입될 때 펠렛의 형태인 것이 바람직하다.

[0140] 프로필렌 조성물의 이런 제1 제조 구현 예에서, 핵화제(B)의 함량은 MB 및 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 300 ppm 이하, 보다 바람직하게 200 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 100 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0141] 보다 더 바람직하게, 핵화제(B)의 함량은 MB 및 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 50 ppm 이하, 보다 바람직하게 20 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 10 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 5 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 3 ppm 이하, 보다 더 바람직하게 1 ppm 이하, 가장 바람직하게 0.80 ppm 이하이다.

[0142] 보다 더 바람직하게, 핵화제(B)의 함량은 MB 및 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 결합된 중량을 기준으로, 바람직하게 폴리프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 본 발명의 컨테이너의 중량을 기준으로, 최소 0.025 ppm, 보다 바람직하게 최소 0.075 ppm, 보다 더 바람직하게 최소 0.1 ppm, 보다 더 바람직하게 최소 0.15 ppm, 보다 더 바람직하게 0.075 내지 5 ppm, 보다 더 바람직하게 0.1 내지 3 ppm, 가장 바람직하게 0.15 내지 0.8 ppm 이다.

[0143] 나아가, 이런 제1 제조 구현 예에서, MB는 MB의 중량(100 wt.%)을 기준으로, 500 ppm 이하, 보다 바람직하게 1 내지 200 ppm, 보다 더 바람직하게 5 내지 100 ppm 의 함량으로 핵화제(B)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0144] MB의 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 함량은 MB의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 바람직하게 최소 90 wt.%, 보다 바람직하게 최소 95 wt.%, 보다 더 바람직하게 96.5 wt.%, 가장 바람직하게 최소 99.0 내지 99.8 wt.% 이다.

- [0145] 본 발명의 컨테이너의 프로필렌 조성물의 상술한 대안적 제2 제조 구현 예에서, 핵화제(B)는 변형된 촉매 시스템의 존재 하에 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)를 중합함으로써 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 병합되고, 여기서 변형은 핵화제(B)에 대하여 상기 또는 청구범위에서 규정된 식(I)의 비닐 화합물의 존재 하에서, 보다 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH)의 존재 하에서 촉매의 예비중합(prepolymerisation)을 의미한다. 상기 촉매의 변형은 하기 MB의 선택적, 바람직한 캐리어 폴리머(B1)의 제조에서 더 서술된다.
- [0146] 이런 제2 제조 구현 예에서, 핵화제(B)와 함께 핵화되어 획득된 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는, 선택적으로 하나 이상의 첨가제와 함께, 바람직하게 이후 펠렛화된다.
- [0147] 이런 제2 제조 구현 예에서, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 존재하는 핵화제(B)의 함량은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)를 기준으로, 바람직하게 프로필렌 조성물의 총 중량(100 wt.%)을 기준으로, 보다 바람직하게 컨테이너의 중량을 기준으로, 500 ppm 이하, 보다 바람직하게 0.025 내지 200 ppm, 보다 더 바람직하게 1 내지 100 ppm, 가장 바람직하게 5 내지 100 ppm 인 것이 바람직하다.
- [0148] 제1 제조 구현 예는 핵화제(B)를 본 발명의 폴리프로필렌 조성물에 병합하는데 바람직하다. 또한, MB의 형태로 핵화제(B)를 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 병합하는 것이 가장 바람직하다.
- [0149] 따라서, 본 발명의 컨테이너의 바람직한 구현 예는 폴리프로필렌 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물로 구성되며, 폴리프로필렌 조성물은 상기 또는 청구범위에 규정된 바와 같이,
- [0150] (i) 2.16 kg 의 하중으로 230 °C 에서 ISO 1133 으로 측정시, 최소 25 g/10 min 의 용융 흐름 속도; 및
- [0151] (ii) 5.0 wt.% 이하의 함량의 코모노머, 바람직하게 올레핀 코모노머를 갖는
- [0152] - 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 바람직하게 프로필렌 코폴리머(A); 및
- [0153] - 핵화제(B) 및 캐리어 폴리머(B1)를 포함하는 마스터배치(MB)를 포함하며, 캐리어 폴리머(B1)는 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머, 보다 바람직하게 프로필렌 호모폴리머이다.
- [0154] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적, 바람직한 캐리어 폴리머(B1)는 Ziegler-Natta, 크로뮴 및 단일위치(예컨대 메탈로센 촉매)를 포함하는 임의의 통상의 배위 촉매의 존재 하, 바람직하게 Ziegler-Natta 촉매의 존재 하의 중합에 의해 생성될 수 있다. 이러한 Ziegler-Natta 촉매는 전형적으로 고체의 전이 금속 성분 및 공촉매를 포함한다.
- [0155] 이미 언급한 바와 같이, 핵화제(B)는 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)의 중합 동안 도입되지 않고, 상기 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)에 캐리어 폴리머(B1)와 함께 MB의 형태로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0156] 따라서, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)는 WO 03/000757, WO 03/000754 및 WO 2004/029112에 개시된 바와 같이, 전이 금속 성분 및 마그네슘 성분을 포함하는 고체의 촉매 성분의 존재 하에 바람직하게 중합된다.
- [0157] 이들 촉매는 콤팩트한 구조 및 입자의 낮은 표면적을 갖는 구모양 입자의 고체의 촉매이다. 나아가, 이들 촉매는 촉매 입자를 통하여 촉매적 활성 자리의 균일한 분포에 의해 특징지어진다. 이들 촉매는 에멀전-응고법에 의해 제조된다. 에멀전의 액체 방울(liquid droplets)의 형태에서 분산된 상(phase)은 촉매부분을 형성하고, 이는 응고 단계 동안 고체의 촉매 입자로 변환된다.

- [0158] 상기한 바와 같이, 가장 바람직하게 폴리프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A), 바람직하게 폴리머 반응기로부터 획득된 프로필렌 코폴리머(A)는 어떠한 첨가된 핵화제(B)도 함유하지 않지만, 핵화제(B)는 나중에 분리 단계에서 첨가된다.
- [0159] 캐리어 폴리머(B1)의 제조에 관하여, 핵화제(B)는 캐리어 폴리머(B1)의 중합 동안 도입되는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직하게 프로필렌 호모- 또는 코폴리머, 보다 바람직하게 프로필렌 호모폴리머인 캐리어 폴리머(B1)는 변형된 Ziegler Natta 촉매를 이용하여 생성된다. 변형은 상기, 하기 또는 청구범위에서 규정된 식(I)의 비닐 화합물로, 바람직하게 비닐 사이클로헥산(VCH)으로 고체의 Ziegler Natta 촉매 성분을 예비중합함으로써 이루어진다.
- [0160] 바람직하게, 변형 단계 후, 고체 촉매 성분에 대한, 상기 또는 청구범위에 규정된 식(I)의 비닐 화합물의 폴리머, 바람직하게 비닐 사이클로헥실(VCH) 폴리머(식(I)의 비닐 화합물의 폴리머, 바람직하게 비닐 사이클로헥실(VCH) 폴리머:고체 촉매 성분)의 중량비(g)는 최대 5(5:1), 바람직하게 최대 3(3:1), 가장 바람직하게 0.5(1:2) 내지 2(2:1)이다.
- [0161] 핵화된 폴리프로필렌의 제조는 예를 들어 EP 1 028 984에 개시된다. 변형에 이용되는 고체의 Ziegler Natta 촉매 성분과 관련하여, 상기 촉매 성분은 바람직하게 전이 금속 성분 및 마그네슘 할라이드를 포함한다. 이들 화합물은 미립자 지지체, 예컨대 실리카 또는 알루미늄이나 같은 무기 옥사이드 상에 지지되거나, 또는 보통은, 마그네슘 할라이드가 고체의 지지체를 형성할 수 있다. 이러한 고체의 촉매 성분의 예는 다른 것 중에서도, WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/1 1166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842에 개시된다.
- [0162] 공지된 바와 같이, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적, 바람직한 캐리어 폴리머(B1)를 중합하기 위한 고체의 촉매 성분은 전형적으로, 마그네슘 할라이드 및 전이 금속 화합물에 더하여, 전자 공여체(내부 전자 공여체)를 포함한다.
- [0163] 적절한 전자 공여체는 다른 것들 중에서도, 프탈레이트, 시트라코네이트 및 숙시네이트와 같은 카르복실산의 에스테르이다. 또한, 산소- 또는 질소- 함유 실리콘 화합물이 이용될 수 있다. 적절한 화합물의 예는 WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4,347,160, US 4,382,019, US 4,435,550, US 4,465,782, US 4,473,660, US 4,530,912 및 US 4,560,671에 나타난다.
- [0164] 또한, 상기 고체의 촉매 성분은 바람직하게 이에 한정되는 것은 아니나, 에테르, 케톤, 아민, 알코올, 페놀, 포스핀 및 실란, 예를 들어 중심 원자로서 실리콘을 가지고, R은 1-20 탄소원자의 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬 또는 사이클로알킬인 Si-OCOR, Si-OR 또는 Si-NR₂ 결합을 함유하는 오가노실란 화합물을 포함하는 공지의 외부 전자 공여체; 및 바람직하게는 당해 기술분야에 알려진 알루미늄 알킬 화합물을 포함하는, 공지의 공촉매와의 조합으로 이용되어; 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적, 바람직한 캐리어 폴리머(B1)를 중합할 수 있다.
- [0165] 본 발명의 컨테이너의 프로필렌 조성물의, 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적, 바람직한 MB의 캐리어 폴리머(B1)의 중합은 통상의 중합 기술, 예를 들어 기상(gas phase), 용액 상, 슬러리 또는 벌크 중합을 이용하여 하나 이상의, 예를 들어 1, 2, 또는 3의 중합 반응기에서 이루어질 수 있다.
- [0166] 일반적으로, 슬러리 (또는 벌크) 및 적어도 하나의 기상 반응기의 조합은 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적, 바람직한 캐리어 폴리머(B1)의 중합에 종종 바람직하다. 반응기 순서가 슬러리 (또는 벌크)이고 이후

하나 이상의 기상 반응기인 것이 더 바람직하다.

- [0167] 슬러리 반응기에 대하여 프로필렌 중합인 경우, 반응 온도는 일반적으로 60 내지 110 °C, 예를 들어 60 내지 85 °C 의 범위일 것이고, 반응기 압력은 일반적으로 5 내지 80 bar, 예를 들어 20 내지 60 bar 의 범위일 것이며, 체류 시간은 일반적으로 0.1 내지 5시간, 예를 들어 0.3 내지 2시간의 범위일 것이다. 모노머는 대개 반응 매체로서 이용된다.
- [0168] 기상 반응기에서, 반응 온도는 일반적으로 60 내지 115 °C, 예를 들어 70 내지 110 °C 의 범위일 것이고, 반응기 압력은 일반적으로 10 내지 25 bar 의 범위일 것이며, 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 8시간, 예를 들어 0.5 내지 4시간일 것이다. 이용된 기체는 선택적으로 질소 또는 프로판과 같은 비반응성 기체와의 혼합물로서, 모노머일 것이다. 실제의 중합 단계 및 반응기에 더하여, 상기 공정은 예비중합 단계와 같은 임의의 추가의 중합 단계, 및 당해 기술분야에 알려진 임의의 추가의, 반응기 이후 핸들링 단계를 포함할 수 있다.
- [0169] 다모드의 프로필렌 호모- 또는 코폴리머는 당해 기술분야에 알려진 임의의 적절한 중합 공정으로 생성될 수 있다. 바람직하게 다모드의 프로필렌 폴리머는 다모드의 프로필렌 폴리머를 생성하도록 다른 조건의 적어도 두 개의 중합 구역을 포함하는 순차적 중합 공정에서 생성된다. 중합 구역은 슬러리, 용액, 또는 기상 조건 또는 이의 조합으로 작동할 수 있다. 적절한 공정은 다른 것들 중에서도 WO-A-98/58975, WO-A-98/58976, EP-A-887380 및 WO-A-98/58977에 개시된다.
- [0170] 바람직한 구현 예에서, 예비중합은 액체 프로필렌에서, 즉, 그 안에 용해된 소량의 다른 반응물 및 선택적으로 비활성 성분과 함께, 액체 상이 주로 프로필렌을 포함하는 것에서, 벌크 슬러리 중합으로서 연속적 방식으로 수행된다. 바람직하게 예비중합은 연속적 교반 탱크 반응기 또는 루프 반응기에서 수행된다.
- [0171] 예비중합 반응은 전형적으로 0 내지 60 °C, 바람직하게 10 내지 50 °C, 보다 바람직하게 20 내지 45 °C 의 온도에서 수행된다.
- [0172] 예비중합 반응기의 압력은 반드시 그런 것은 아니지만, 반응 혼합물을 액체 상으로 유지할 정도로 충분히 높아야 한다. 따라서, 압력은 20 내지 100 bar, 예를 들어 30 내지 70 bar 일 수 있다.
- [0173] 반응 조건은 다른 것들 중에서 GB 1580635에 개시된 바와 같이 당해 기술분야에 알려져 있다.
- [0174] 제1 중합 구역의 중합은 슬러리로 수행될 수 있다. 이때, 중합에서 형성된 폴리머 입자는, 파편화되어 입자 내에 분산된 촉매와 함께, 유동적 탄화수소에 현탁된다(suspended). 유동체로부터 입자로의 반응물의 전이가 가능하도록 슬러리는 교반된다.
- [0175] 슬러리 중합은 바람직하게 소위 벌크 중합이다. "벌크 중합"은 중합이 필수적으로 비활성 희석액의 부재 하에 액체 모노머로 수행되는 공정을 의미한다.
- [0176] 슬러리 중합에서 온도는 전형적으로 50 내지 110 °C, 바람직하게 60 내지 100 °C, 구체적으로 65 °C 이상 85 °C 미만이다. 압력은 1 내지 150 bar, 바람직하게 10 내지 100 bar이다. 일부의 경우, 반응 상을 구성하는 유동적 혼합물의 임계(critical) 온도보다 높은 온도 및 상기 유동적 혼합물의 임계 압력보다 높은 압력에서, 중합을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 반응 조건은 종종 "초임계(supercritical) 조건"으로 언급된다.

구절 "초임계 유동체"는 상기 유동체 또는 유동적 혼합물의 임계 온도 및 압력을 초과하는 온도 및 압력에서의 유동체 또는 유동적 혼합물을 나타내는데 이용된다.

[0177] 슬러리 중합은 슬러리 중합에 이용되는 것으로 알려진 임의의 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기는 연속적 교반 탱크 반응기 및 루프 반응기를 포함한다. 루프 반응기에서 중합을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 반응기에서, 슬러리는 순환 펌프를 이용함으로써 폐쇄 파이프를 따라 빠른 속도로 순환된다. 루프 반응기는 당해 기술분야에 일반적으로 알려져 있으며, 그 예는, 예를 들어 US 4,582,816, US 3,405,109, US 3,324,093, EP-A-479186 및 US 5,391,654에 나타난다.

[0178] 기상 중합은 유동층(fluidized bed) 반응기에서, 빠른 유동층 반응기 또는 고정된 베드 반응기 또는 임의의 이의 조합으로 수행될 수 있다. 반응기의 조합이 이용되는 경우, 폴리머는 하나의 중합 반응기로부터 다른 반응기로 이동된다. 나아가, 중합 스테이지에서 폴리머의 일부 또는 전부는 이전의 중합 스테이지로 돌아갈 수 있다.

[0179] 전형적으로 유동층 중합 반응기는 50 내지 100 °C, 바람직하게 65 내지 90 °C 범위의 온도에서 작동된다. 압력은 적절히 10 내지 40 bar, 바람직하게 15 내지 30 bar 이다.

[0180] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A) 및 선택적 캐리어 폴리머(B1)의 중합 공정 동안 MFR의 조정은 예를 들어 사슬 종결제(예를 들어 MFR의 분자량 조절제로도 알려짐), 전형적으로 수소를 이용함으로써 통상의 방식으로 수행된다.

[0181] 바람직한 멀티스테이지 공정은 적어도 하나의 루프 반응기 및 하나의 기상 반응기, 및 선택적으로 1, 2 이상의 기상 반응기를, 상기 순서로, 포함하는 반응기 시스템에서 수행된다. 상기 반응기 시스템 및 공정은 Borstar[®] Technology로 알려져있다.

[0182] 실험부분

[0183] 1. 측정방법

[0184] a) 나선형 플로우

[0185] 나선형 시험은 600, 1000 또는 1400 bar의 압력으로, 나선형 몰드를 갖는 Arburg 35mm 스크류 사출성형 장치를 이용하여, 하기 사양에 따라 수행한다:

[0186] 스크류 직경: 35 mm,

[0187] max. 피스톤 변위(displacement): 150 cm³,

[0188] spec. 주입 압력: 600, 1000 또는 1400 bar,

[0189] 틀 형태: 타원형; Axxicon에 의해 제공됨; 두께 1 mm, 폭: 5 mm,

[0190] 예비-챔버(pre-chamber) 및 다이(die)의 온도: 230 °C,

[0191] 구역 2/ 구역 3/ 구역 4/ 구역 5의 온도: 230 °C/ 230 °C/ 225 °C/ 200 °C,

[0192] 주입 사이클: 홀딩을 포함한 주입 시간: 10 s,

[0193] 냉각 시간: 15 s,

[0194] 주입 압력: 시험 물질의 지정 길이에 따름,

[0195] 드웰(dwell) 압력 = 주입 압력,

- [0196] 스크류 스피드: 30 rpm,
- [0197] 시스템 압력: 10 bar,
- [0198] 미터링 패스(metering path): 드웰 압력의 끝에 이의 최종 위치의 20 mm 앞에 스크류가 멈추도록 선택되어야 함,
- [0199] 틀 온도: 40 °C,
- [0200] 나선형 플로우 길이는 주입 작업 후 즉시 측정될 수 있다.
- [0201] **b)MFR₂(230 °C)**는 ISO 1133(230 °C, 2.16 kg 하중)으로 측정된다.
- [0202] **c)FTIR 분광학에 의한 코모노머 함량의 정량화**
- [0203] 코모노머 함량은 당해 기술분야에 알려진 방식으로 정량적 ¹³C 핵자기공명(NMR) 분광학을 통해 보정된 기본과제(basic assignment) 후, 정량적 푸리에 변환 적외선 분광학(FTIR)에 의해 측정한다. 얇은 필름을 100-500 마이크로미터의 두께로 프레스하고, 스펙트럼은 전송 모드로 기록된다.
- [0204] 구체적으로, 폴리프로필렌-co-에틸렌 코폴리머의 에틸렌 함량은 720-722 및 730-733 cm⁻¹에서 발견된 정량적 밴드의 기준선 보정된 피크 영역을 이용하여 측정한다. 구체적으로, 폴리프로필렌 코폴리머의 부텐 또는 헥센 함량은 1377-1379 cm⁻¹에서 발견된 정량적 밴드의 기준선 보정된 피크 영역을 이용하여 측정한다. 정량적 결과는 필름 두께에 따라 수득한다.
- [0205] **d)크실렌 콜드(cold) 가용성(XCS, wt.-%)** 함량은 ISO 16152; 제1 에디션; 2005-07-01로 25 °C 에서 측정하였다.
- [0206] **e)인장 모듈러스, 항복 인장 응력 및 항복 인장 스트레인은** 사출성형이ISO 1873-2:2007로 수행되어 성형된 시편인, ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편에 ISO 527-1:1996 및 ISO 527-2:1996으로 측정하였다.
- [0207] **f)샤르피 노치드 충격 강도는** ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편으로부터 절단된, 80×10×4 mm 의 노치 시편에 ISO 179-1:2000으로 측정하였다. ISO 179-1/1eA:2000에 따른 노치드 충격 시편이 이용되었다. 시험 온도는 23±2°C 이다. 사출 성형은 ISO 1873-2:2007로 수행하였다.
- [0208] **g)헤이즈**는 텍스트에 나타난 바와 같이, ISO 294-3:2003 60×60×0.5 또는 1.0 또는 2.0 mm 작은 접시, ISO 타입 D1 시험 시편에 ASTM D 1003-07로 측정하였다.
- [0209] **h)열변형 온도(HDT)**는 성형된 시편인 ISO 527-2:1996 타입 1A 시험 시편으로부터 절단된, 80×10×4 mm 의 시편에 ISO 75-2:2004로 측정하였다. 시험은 0.45 MPa 의 최대 표면 응력으로, 플랫폼와이즈(flatwise) 로딩으로 수행하였다. 사출성형은 ISO 1873-2:2007로 수행하였다.
- [0210] **i)계측 낙하 중량 시험(IFW)**은 0.5 mm 두께를 갖는 박막 직사각형 박스(본 명세서에서, 예를 들어 145×95×50 mm 박스가 이용됨)의 바닥으로부터 절단된, 0.5 mm 두께에 ISO 6603-2:2000으로 수행하였다. 시험은 4.4 m/s 속도 및 20 mm 직경의 윤활 스트라이커, 및 직경 40 mm 의 서포트 링을 이용하여 수행하였다.

[0211]

2. 폴리머의 제조

[0212]

마스터배치(MB)의 제조: 캐리어 폴리머(B1), 및 비닐 사이클로헥산 폴리머인 핵화제(B):

[0213]

먼저, 대기압에서 반응기에 250 ml 의 데칸에 비활성 조건 하에 0.1 mol 의 $MgCl_2 \times 3 EtOH$ 를 현탁시켰다. 상기 용액을 $-15^\circ C$ 의 온도로 냉각시키고 상기 수준의 온도를 유지하면서 300 ml 의 차가운 $TiCl_4$ 를 첨가하였다. 이후, 슬러리의 온도를 천천히 $20^\circ C$ 까지 증가시켰다. 이 온도에서, 0.02 mol 의 디에틸헥실프탈레이트(DOP)를 슬러리에 첨가하였다. 프탈레이트의 첨가 후, 90분 동안 $135^\circ C$ 까지 온도를 올리고 60분 동안 슬러리를 방치하였다. 이후, 다른 300 ml 의 $TiCl_4$ 를 첨가하였고 120분 동안 $135^\circ C$ 로 온도를 유지하였다. 그런 다음, 액체로부터 촉매를 여과하고 $80^\circ C$ 에서 300 ml 헵탄으로 여섯 번 세척하였다. 이후, 고체 촉매 성분을 여과하고 건조하였다. 촉매 및 이의 제조 개념은 예를 들어 특허공보 EP 491 566, EP 591 224 및 EP 586 390에 일반적으로 서술된다.

[0214]

Al/Ti 은 3-4mol/mol, Al/Do 또한 3-4mol/mol, VCH/고체 촉매의 중량비는 1:1이 되도록 하는 함량으로, 트리에틸알루미늄(TEAL), 공여체(Do)로서 디사이클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS), 상기와 같이 생성된 촉매 및 비닐사이클로헥산(VCH)을, 오일, 예컨대 미네랄 오일, 예를 들어 Technol 68($40^\circ C$ 에서 62-74 cSt 운동 점성률)에 첨가하였다. 혼합물을 $60-65^\circ C$ 로 가열하고 반응 혼합물에서 미반응 비닐사이클로헥산의 함량이 1000 ppm 미만이 될 때까지 반응하도록 두었다. 최종 오일-촉매 슬러리의 촉매 농도는 10-20 wt-% 이었다.

[0215]

제1 스테이지에서, 프로필렌 및 소량의 수소(2.5 g/h)와 함께 상술한 촉매를 예비중합 반응기에 공급하였다. 공촉매로서 트리에틸알루미늄 및 공여체로서 디사이클로펜틸디메톡시실란을 이용하였다. 공여체에 대한 알루미늄의 비율은 11.5 mol/mol이었고 티타늄에 대한 알루미늄의 비율은 500 mol/mol이었다. 반응기는 $30^\circ C$ 의 온도 및 55 barg 의 압력에서 작동하였다.

[0216]

예비중합 스테이지로부터, $80^\circ C$ 의 온도 및 55 barg 압력에서 작동하는 루프 반응기로 곧바로 슬러리를 공급하였다. 루프 반응기에 프로필렌 및 수소를 더 첨가하였다. 프로필렌에 대한 수소의 몰 비율은 2.0 mol/kmol이었다. 루프 반응기 생성물은 1.5 g/10min 의 용융 인덱스 MFR_2 및 1.5 wt-%의 XS를 가졌다. 루프 내 생산율은 30 kg/h 이었다.

[0217]

직접적 피드 라인을 통해, 즉 반응기들 사이를 플래시(flashing)하는 모노머 없이, 루프 반응기로부터 기상 반응기로 슬러리를 도입하였다. 기상 반응기는 $85^\circ C$ 온도 및 21 barg 의 프로필렌 분압으로 작동하였다. 135 mol/kmol의, 프로필렌에 대한 수소의 몰비율로 추가의 수소를 공급하였다. 기상 반응기의 생산율은 30 kg/h이었고, 따라서 반응기들 후의 총 폴리머 생산율은 60 kg/h이었다. 최종 폴리머 용융 인덱스 MFR_2 는 8.0 g/10min 이었고 1.2 wt-%의 XS이었다. 생성물 스플릿(기상 반응기에서 제조된 생성물의 %)은 50%이었다. 획득된 최종 캐리어 폴리머(B1)의 최종 Poly-VCH 함량은 200 ppm 이하이었다.

[0218]

$240^\circ C$ 의 용융 온도에서 W&P ZSK 70 (Coperion) 트윈-스크류 압출기에서, 상기 획득된 폴리머 파우더와 안정화제, 즉 0.025 wt.% 의 통상의 산 제거제 및 0.03 wt.% 의 통상의 산화방지제를 혼합하고, 펠렛화하였다. 압출기 처리량은 200 kg/h이었다. 획득된 펠렛은 마스터배치(MB)로서 이용되었다.

[0219]

폴리머 1

[0220]

알루미늄 화합물로서 트리에틸알루미늄 대신 디에틸알루미늄 클로라이드를 이용하고, 소량의 수소(2.5 g/h)가 프로필렌 에틸렌(360 g/h)과 함께 예비중합 반응기에 공급된 것을 제외하고 WO 2004/029112의 실시예 8에 따라

고체 Ziegler-Natta 촉매 성분을 제조하였다.

[0221] 공촉매로서 트리에틸알루미늄 및 공여체로서 디사이클로펜틸디메톡시실란을 이용하였다. 공여체에 대한 알루미늄의 비율은 7.5 mol/mol이었고 티타늄에 대한 알루미늄의 비율은 220 mol/mol이었다. 반응기는 30 °C 의 온도 및 55 barg 의 압력에서 작동하였다.

[0222] 예비중합 스테이지로부터, 75 °C 의 온도 및 55 barg 압력에서 작동하는 루프 반응기로 곧바로 슬러리를 공급하였다. 루프 반응기에 프로필렌, 수소 및 에틸렌을 더 첨가하였다. 프로필렌에 대한 수소의 몰 비율은 15 mol/kmol이었고, 프로필렌에 대한 에틸렌의 비율은 4 mol/kmol이었다. 루프 반응기 생성물은 60 g/10min 의 용융 인덱스 MFR₂, 1.0 wt-% 의 에틸렌 함량 및 2.0 wt-%의 XS를 가졌다. 루프 내 생산율은 33 kg/h 이었다.

[0223] 직접적 피드 라인을 통해, 즉 반응기들 사이를 플래시하는 모노머 없이, 루프 반응기로부터 기상 반응기로 슬러리를 도입하였다. 기상 반응기는 85°C 온도 및 21 barg 의 프로필렌 분압으로 작동하였다. 다음의 몰비율로 추가의 에틸렌 및 수소를 공급하였다: 프로필렌에 대한 수소는 145 mol/kmol 및 프로필렌에 대한 에틸렌은 6 mol/kmol. 기상 반응기의 생산율은 33 kg/h이었고, 따라서 반응기들 후의 총 폴리머 생산율은 66 kg/h이었다. 최종 폴리머 용융 인덱스 MFR₂는 60 g/10min 이었고 에틸렌 함량 1.0 wt-% 및 1.5 wt-% 의 XS이었다. 생성물 스플릿(기상 반응기에서 제조된 생성물의 %)은 50%이었다.

[0224] 폴리머 2

[0225] 알루미늄 화합물로서 트리에틸알루미늄 대신 디에틸알루미늄 클로라이드를 이용하고, 프로필렌 및 소량의 수소 (2.5 g/h) 및 에틸렌(360 g/h)과 함께 예비중합 반응기에 공급된 것을 제외하고 WO 2004/029112의 실시예 8에 따라 고체 Ziegler-Natta 촉매 성분을 제조하였다.

[0226] 공촉매로서 트리에틸알루미늄 및 공여체로서 디사이클로펜틸디메톡시실란을 이용하였다. 공여체에 대한 알루미늄의 비율은 6.0 mol/mol이었고 티타늄에 대한 알루미늄의 비율은 220 mol/mol이었다. 반응기는 30 °C 의 온도 및 55 barg 의 압력에서 작동하였다.

[0227] 예비중합 스테이지로부터, 70 °C 의 온도 및 55 barg 압력에서 작동하는 루프 반응기로 곧바로 슬러리를 공급하였다. 루프 반응기에 프로필렌, 수소 및 에틸렌을 더 첨가하였다. 프로필렌에 대한 수소의 몰 비율은 15 mol/kmol이었고, 프로필렌에 대한 에틸렌의 비율은 9.5 mol/kmol이었다. 루프 반응기 생성물은 30 g/10min 의 용융 인덱스 MFR₂, 2.8 wt-% 의 에틸렌 함량 및 6.0 wt-%의 XS를 가졌다. 루프 내 생산율은 27 kg/h 이었다.

[0228] 직접적 피드 라인을 통해, 즉 반응기들 사이를 플래시하는 모노머 없이, 루프 반응기로부터 기상 반응기로 슬러리를 도입하였다. 기상 반응기는 85°C 온도 및 21 barg 의 프로필렌 분압으로 작동하였다. 다음의 몰비율로 추가의 에틸렌 및 수소를 공급하였다: 프로필렌에 대한 수소는 120 mol/kmol 및 프로필렌에 대한 에틸렌은 23 mol/kmol. 기상 반응기의 생산율은 33 kg/h이었고, 따라서 반응기들 후의 총 폴리머 생산율은 60 kg/h이었다. 최종 폴리머 용융 인덱스 MFR₂는 30 g/10min 이었고 에틸렌 함량 3.4 wt-% 및 5.0 wt-% 의 XS이었다. 생성물 스플릿(기상 반응기에서 제조된 생성물의 %)은 55%이었다.

[0229] 폴리머 3:

[0230] 프로필렌 호모- 또는 코폴리머(A)로서 **프로필렌의 랜덤 코폴리머**, 여기서 비닐 사이클로hex산 폴리머인 핵화제 (B)가 폴리머 3의 중합 공정 동안 도입됨:

- [0231] 먼저, 대기압에서 반응기에 250 ml 의 데칸에 비활성 조건 하에 0.1 mol 의 $MgCl_2 \times 3 EtOH$ 를 현탁시켰다. 상기 용액을 $-15^\circ C$ 의 온도로 냉각시키고 상기 수준의 온도를 유지하면서 300 ml 의 차가운 $TiCl_4$ 를 첨가하였다. 이후, 슬러리의 온도를 천천히 $20^\circ C$ 까지 증가시켰다. 이 온도에서, 0.02 mol 의 디에틸헥실프탈레이트(DOP)를 슬러리에 첨가하였다. 프탈레이트의 첨가 후, 90분 동안 $135^\circ C$ 까지 온도를 올리고 60분 동안 슬러리를 방치하였다. 이후, 다른 300 ml 의 $TiCl_4$ 를 첨가하였고 120분 동안 $135^\circ C$ 로 온도를 유지하였다. 그런 다음, 액체로부터 촉매를 여과하고 $80^\circ C$ 에서 300 ml 헵탄으로 여섯 번 세척하였다. 이후, 고체 촉매 성분을 여과하고 건조하였다. 촉매 및 이의 제조의 개념은 예를 들어 특허공보 EP 491 566, EP 591 224 및 EP 586 390에 일반적으로 서술된다.
- [0232] Al/Ti 은 3-4mol/mol, Al/Do 또한 3-4mol/mol, VCH/고체 촉매의 중량비는 1:1이 되도록 하는 함량으로, 트리에틸알루미늄(TEAL), 공여체(Do)로서 디사이클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS), 상기와 같이 생성된 촉매 및 비닐사이클로hex산(VCH)을, 오일, 예컨대 미네랄 오일, 예를 들어 Technol 68($40^\circ C$ 에서 $62-74$ cSt 운동 점성률)에 첨가하였다. 혼합물을 $60-65^\circ C$ 로 가열하고 반응 혼합물에서 미반응 비닐사이클로hex산의 함량이 1000 ppm 미만이 될 때까지 반응하도록 두었다. 최종 오일-촉매 슬러리의 촉매 농도는 10-20 wt-% 이었다.
- [0233] 프로필렌 및 소량의 수소(2.5 g/h) 및 에틸렌(360 g/h)과 함께 상기 촉매를 예비중합 반응기에 공급하였다. 공촉매로서 트리에틸알루미늄 및 공여체로서 디사이클로펜틸디메톡시실란을 이용하였다. 공여체에 대한 알루미늄의 비율은 7.5 mol/mol이었고 티타늄에 대한 알루미늄의 비율은 220 mol/mol이었다. 반응기는 $30^\circ C$ 의 온도 및 55 barg 의 압력에서 작동하였다.
- [0234] 예비중합 스테이지로부터, $75^\circ C$ 의 온도 및 55 barg 압력에서 작동하는 루프 반응기로 곧바로 슬러리를 공급하였다. 루프 반응기에 프로필렌, 수소 및 에틸렌을 더 첨가하였다. 프로필렌에 대한 수소의 몰 비율은 8 mol/kmol이었고, 프로필렌에 대한 에틸렌의 비율은 2 mol/kmol이었다. 루프 반응기 생성물은 60 g/10min 의 용융 인덱스 MFR_2 및 0.5 wt-%의 에틸렌 함량 및 2.0 wt-% 의 XS를 가졌다. 루프 내 생산율은 27 kg/h 이었다.
- [0235] 직접적 피드 라인을 통해, 즉 반응기들 사이를 플래시하는 모노머 없이, 루프 반응기로부터 기상 반응기로 슬러리를 도입하였다. 기상 반응기는 $85^\circ C$ 온도 및 21 barg 의 프로필렌 분압으로 작동하였다. 다음의 몰비율로 추가의 에틸렌 및 수소를 공급하였다: 프로필렌에 대한 수소는 120 mol/kmol 및 프로필렌에 대한 에틸렌은 25 mol/kmol. 기상 반응기의 생산율은 33 kg/h이었고, 따라서 반응기들 후의 총 폴리머 생산율은 60 kg/h이었다. 최종 폴리머 용융 인덱스 MFR_2 는 30 g/10min, 에틸렌 함량 2.5 wt-% 및 3.5 wt-%의 XS이었다. 생성물 스플릿 (기상 반응기에서 제조된 생성물의 %)은 55%이었다. 획득된 최종 폴리머 3의 최종 Poly-VCH 함량은 200 ppm 이하였다.
- [0236] **폴리머 4**
- [0237] 알루미늄 화합물로서 트리에틸알루미늄 대신 디에틸알루미늄 클로라이드를 이용하고, 프로필렌 및 소량의 수소 (2.5 g/h) 및 에틸렌(360 g/h)과 함께 예비중합 반응기에 공급된 것을 제외하고 WO 2004/029112의 실시예 8에 따라 고체 Ziegler-Natta 촉매 성분을 제조하였다.
- [0238] 프로필렌 및 소량의 수소(2.5 g/h) 및 에틸렌(360 g/h)과 함께 촉매를 예비중합 반응기에 공급하였다. 공촉매로서 트리에틸알루미늄 및 공여체로서 디사이클로펜틸디메톡시실란을 이용하였다. 공여체에 대한 알루미늄의 비율은 7.5 mol/mol이었고 티타늄에 대한 알루미늄의 비율은 220 mol/mol이었다. 반응기는 $30^\circ C$ 의 온도 및 55 barg 의 압력에서 작동하였다.

[0239] 예비중합 스테이지로부터, 70 °C 의 온도 및 55 barg 압력에서 작동하는 루프 반응기로 곧바로 슬러리를 공급하였다. 루프 반응기에 프로필렌, 수소 및 에틸렌을 더 첨가하였다. 프로필렌에 대한 수소의 몰 비율은 6 mol/kmol이었고, 프로필렌에 대한 에틸렌의 비율은 11 mol/kmol이었다. 루프 반응기 생성물은 8 g/10min 의 용융 인덱스 MFR₂, 2.8 wt-% 의 에틸렌 함량 및 5.0 wt-%의 XS를 가졌다. 루프 내 생산율은 27 kg/h 이었다.

[0240] 직접적 피드 라인을 통해, 즉 반응기들 사이를 플래시하는 모노머 없이, 루프 반응기로부터 기상 반응기로 슬러리를 도입하였다. 기상 반응기는 85°C 온도 및 21 barg 의 프로필렌 분압으로 작동하였다. 다음의 몰비율로 추가의 에틸렌 및 수소를 공급하였다: 프로필렌에 대한 수소는 45 mol/kmol 및 프로필렌에 대한 에틸렌은 21 mol/kmol. 기상 반응기의 생산율은 33 kg/h이었고, 따라서 반응기들 후의 총 폴리머 생산율은 60 kg/h이었다. 최종 폴리머 용융 인덱스 MFR₂는 8 g/10min 이었고 에틸렌 함량 2.8 wt-% 및 5.0 wt-% 의 XS이었다. 생성물 스플릿(기상 반응기에서 제조된 생성물의 %)은 55%이었다.

[0241] 반응기로부터 획득된 최종 폴리머를 상업적 펄크사이드, CAS No. 78-63-7,를 이용하여 통상의 방식으로 vis분해(visbreak)하여, 폴리머의 용융흐름 속도를 30 g/10min의 MFR₂로 증가시켰다.

[0242] **비교예 1:**

[0243] IM 및 박벽 패키지용 상업적 프로필렌 호모폴리머이며, 펄크사이드로 vis분해된 결과 50 g/10min의 MFR₂이다.

[0244] **본 발명의 조성물 1 내지 12(C1 내지 C12) 및 Ref.2의 제조 - 컴파운딩:** 하기 표 1에 나타난 바와 같이 마스터 배치(MB) 및/또는 첨가제와 함께 폴리머 1 내지 4(P1 내지 P4)를 컴파운드하여 본 발명의 폴리프로필렌 조성물 1 내지 12(C1 내지 C12) 및 비교 조성물 Ref.2를 얻었다. 표 1의 모든 표시는 중량%이다. 240 °C 의 용융 온도로 W&P ZSK 70 (Coperion) 트윈-스크류 압출기에서 혼합함으로써 컴파운딩하고 펠렛화하였다. 압출기 처리량은 200 kg/h이었다.

표 1 :발명의 폴리머 조성물 C1 내지 C12의 구성성분

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	Ref.2
P1	97.585							97.56	97.55	97.56	97.54	
P2		97.585										
P3			99.585	99.415	99.485	99.385						
P4							97.570					99.570
마스터배치(MB)	2.0	2.0	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
칼슘스테아레이트	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
Irganox 1010 ⁽¹⁾	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
Irgafos 168 ⁽²⁾	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
GMS95 ⁽³⁾	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300
Millad 3988i ⁽⁴⁾		0.170		0.170								
NX8000 ⁽⁵⁾					0.100	0.200						
Irgaclear ⁽⁶⁾							0.015					0.015
NA-21 ⁽⁷⁾								0.025	0.035			
NA-71 ⁽⁸⁾										0.025	0.040	

[0245]

- [0246] ⁽¹⁾ 펜타에리트리톨-테트라키스(3-(3',5'-디-tert.-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트(CAS-no. 6683-19-8)
- [0247] ⁽²⁾ (2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트(CAS-no. 31570-04-4)
- [0248] ⁽³⁾ 글리세릴 모노스테아레이트의 혼합물(CAS-no. 97593-29-8)
- [0249] ⁽⁴⁾ 비스(3,4-디메틸벤질리덴)소르비톨(CAS-no. 135861-56-2)
- [0250] ⁽⁵⁾ 1,2,3-트리데옥사-4,6:5,7-비스-O-((4-프로필페닐)메틸렌)노니톨(CAS-no. 882073-43-0)
- [0251] ⁽⁶⁾ N-[3,5-비스-(2,2-디메틸-프로피오닐아미노)-페닐]-2,2-디메틸-프로피온아마이드(CAS-no. 745070-61-5)
- [0252] ⁽⁷⁾ 하이드록시비스(2,4,8,10-테트라-tert.부틸-6-하이드록시-12H-디벤조(d,g)(1.,3,2)디옥사포스포신 6-옥시다토)알루미늄(CAS-no. 151841-65-5)
- [0253] ⁽⁸⁾ Adeka에 의해 공급된, ADK STAB NA-71 상업적 포스페이트 기반 화합물

[0254] 조성물/폴리머는 하기 표들에 제공된 특성을 갖는다. 컴파운드된 펠렛을 이용하여 시험 시편을 제조하였다. 폴리머 조성물 C1 내지 C12 및 비교 조성물로부터 생성된 사출성형된 컨테이너로부터 용융된 샘플을 이용하여 비교 결과를 얻었다.

[0255] 표 2는 vis분해된 비교예(Ref.1)에 비해 본 발명의 폴리머 조성물 C1의 이로운 충격/강성도 균형을 보여준다. C1의 인장 모듈러스는 Ref.1의 그것과 유사한 수준이며 C1의 샤르피 충격 강도 및 항복 인장 스트레인은 보다 향상된다. 본 발명의 폴리머 조성물 C2는 본 발명의 구현 예(D)를 나타내며 향상된 헤이즈와 함께 이로운 충격/강성도 균형을 보여준다.

표 2

특성	유닛	Ref.1	C1	C2
인장 모듈러스	MPa	1850	1710	1050
항복 인장 스트레인	%	7.3	8.2	
23°C 노치드, 샤르피 충격	kJ/m ²	1.9	2.1	6.5
HDT (0.46 MPa)	°C	102.9	103.0	
헤이즈 시험 샘플 0.5mm	%	25	28	6

[0257] 표 3에 결과를 나타낸 계측 낙하 중량(IFW) 시험은 본 발명의 프로필렌 조성물의 제1항에 규정된 바와 같은 특징 조합에 의해 제공되는 이로운 충격/강성도 균형의 결과로서 향상된 기계적 특성을 보여준다.

표 3

특성	유닛	C1	Ref. 1
IFW, 23°C, 펄크 에너지 (pucutre energy)	J	0.16	0.10

[0259] 표 4는 본 발명 조성물 C1의 나선형 플로우(다섯 번 수행한 후 평균 값이 주어짐)에 의해 입증된 명백히 향상된 가공성(유동성)을 보여준다.

표 4

	C1	Ref.1
1400 bar에서 나선형 플로우 (cm)	66.4	61.4
1000 bar에서 나선형 플로우 (cm)	52.4	49.3
600 bar에서 나선형 플로우(cm)	35.4	34.0

[0260]

[0261] 또한, 통상의 방식으로 사출성형에 의해 C1 및 C2로부터 제조된 컨테이너는 맛 및 냄새의 문제가 전혀 없으며, 스택되는 경우 매력적인 백색 색상을 가진다.

[0262] 하기의 표들은 본 발명의 구현 예(D)의 프로필렌 조성물 또한 매우 이로운 본 발명의 특성을 가짐을 보여준다.

[0263] 표 5는 상기 또는 청구범위에 규정된 바와 같은 첨가제(C1)의 첨가는 충격/강성도 균형 및 헤이즈를 더욱 개선 시킴을 보여준다.

표 5

	C3	C4	C5	C6
헤이즈(%), 1.0 mm 시험 샘플	34	13.5	35	16
인장 모듈러스 [MPa]	1365	1410	1350	1380
샤르피 23℃ [kJ/m ²]	4.3	5.9	5.8	5.5

[0264]

[0265] 표 6은 핵화제(B)가 없는 Ref.2보다 vis분해된 C7에서 샤르피 충격 강도가 향상됨을 보여준다.

표 6

	Ref.2	C7
헤이즈(%), 1.0 mm 시험 샘플	14	14
인장 모듈러스 [MPa]	1220	1210
샤르피 23℃ [kJ/m ²]	5.1	5.9

[0266]

[0267] 본 발명의 구현 예(D)의 C8 내지 C11로, 표 7은 통상적으로 이용되는 함량보다 낮은 함량으로 추가의 첨가제(C1)을 이용하는 경우라도 이로운 본 발명의 특성을 얻을 수 있음을 보여준다. 또한, 첨가제(C1)이 없는 본 발명의 C1에 비해, C8 내지 C11의 샤르피 충격 강도(충격)는 약간 높으며 헤이즈는 명백히 낮다. 나아가, 예상외로, C8 내지 C11의 인장 모듈러스(강성도)는 또한 C1에 비해 향상된다. 따라서, 구현 예(D)의 폴리프로필렌 조성물은 예를 들어, 훌륭한 광학 특성과 함께 기계적 특성에 대한 필요조건을 크게 요구하는 어플리케이션용 IM 컨테이너를 생성하는데 이용될 수 있다.

표 7

	C1	C8	C9	C10	C11
인장 모듈러스 [MPa]	1710	1830	1855	1820	1850
샤르피 23℃ [kJ/m ²]	2.1	2.2	2.3	2.2	2.2
헤이즈(%), 2.0 mm 시험 샘플	94	81	70	85	75

[0268]

[0269]

추가된 본 발명의 조성물 C12는 C2에 대해 표 1에 주어진 첨가제에 더하여, 획득된 폴리머 조성물 C12의 총 중량을 기준으로 중량의 100 ppm 의 함량으로 추가된 첨가제, 즉 광학 광택제, Ciba에 의해 공급되는 Tinopal,와 함께 폴리머 2를 컴파운딩함으로써 제조하였다. 광학 광택제는 조성물 3으로부터 생성된 백색의 컨테이너에 약간의 푸른 색을 부여해, 매우 바람직한 외관을 가지도록 한다.