

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0060663

(43) 공개일자 2006년06월05일

(21) 출원번호 10-2006-7001598

(22) 출원일자 2006년01월24일

번역문 제출일자 2006년01월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/008252

국제출원일자 2004년07월22일

(87) 국제공개번호 WO 2005/014713

국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장 03017824.8 2003년08월05일 유럽특허청(EPO)(EP)
60/497,830 2003년08월26일 미국(US)

(71) 출원인 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25

(72) 발명자 데 팔로 로베르토
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 페스치 158
마사리 파올라
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 이 파롤피 3
카그나니 카밀로
이탈리아 아이-44100 페라라 비아 델 카스텔루치오 15

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 폴리올레핀 제품

요약

제품, 구체적으로, 압출, 성형 및 이들의 조합에 의해 제조되고, (1) 주변 온도에서 크실렌에 85 % 이상의 양이 불용성이 고, 4 내지 13 범위의 복합분산 지수 및 2.2 dl/g 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 갖는 65-95 %의 결정질 프로필렌 중합체; 및 (2) 15 내지 85 % 범위의 에틸렌 함량, 및 1.4 g/ml 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 갖는, 에틸렌과 C_3 - C_{10} α -올레핀과의 5-35 %의 엘라스토머 올레핀 중합체를 포함하는 헤테로페이즈 폴리올레핀 중합체를 포함하는 비압력 단층 또는 복층 파이프. $[\eta]_1/[\eta]_2$ 비율은 0.45 내지 1.6 이다. 제품은 통상 2000 MPa 보다 높은 인장 탄성 계수를 갖는다. 본 발명은 또한 상기 헤테로페이즈 폴리올레핀 조성물 및 상기 제품을 제조하기 위한 압출 공정과 관련된다.

색인어

헤테로페이즈 폴리올레핀 조성물, 폴리올레핀 제품, 비압력 파이프 용품

명세서

기술분야

본 발명은 압출, 성형 및 이들의 조합, 예컨대 파이프 성형, 판 성형, 박막 성형, 형상 성형 또는 블로우 (blow) 성형에 의해 제조된 강성 제품에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 기계적 물성이 잘 조화된 단층 또는 복층 파이프, 부품 및 적층 제품에 관한 것이다. 이 발명은 또한 상기 성형 제품의 제조에 특히 적합한 폴리올레핀 조성물에 관계한다.

배경기술

폴리올레핀 조성물은 표준 헤테로페이스 중합체 (heterophasic polymer) 조성물보다 현저하게 높은 강성도 및 강도, 및 개선되거나 유지된 충격 물성을 갖는 파이프를 제공한다.

본 발명에 따른 파이프는 실내 사용 및 바람직하게 실외 사용을 위한 비압력 파이프 용품, 예컨대 폐수 파이프에 특히 적합하다. 특히, 높은 강성도의 물성으로 인해, 상기 파이프는 지하 배수 파이프 및 매장된 하수 파이프로서의 용도를 발견할 수 있다.

또한, 파이프에 적합한 대부분의 프로필렌 중합체는 양호한 가공성을 갖지 못한다는 것이 알려져 있다.

미국 특허 No. 6300420은 넓은 분자량 분포가 있는 반응기 블렌드 조성물로서 이러한 단점을 극복할 수 있음을 서술한다. 상기 조성물은 서로 다른 분자량과 공단량체 (에틸렌) 의 함량 및 공중합체 내에서 공단량체의 더욱 균질한 분포를 갖는 두 공중합체 매트릭스로 이루어진다. 이러한 프로필렌 랜덤 공중합체는 특히 압력 파이프 용품에 적합하고, 그러므로 비압력 용품에 필요한 물성들, 예컨대 충분히 높은 내신성 (resistance to stretch) 이 조화를 이루고 있지 않다.

프로필렌 중합체로 만들어졌고, 다른 필요한 물성과 함께 높은 강성도 및 강도를 갖는 비압력 파이프가 이미 알려져 있다. 이러한 물성을 얻기 위하여 종래기술에서 몇몇의 해결책이 제시되었다. 예를 들어, 유럽 특허 출원 No. 1260546 및 미국 특허 No. 6503993에서 개시된 것과 같이, 프로필렌 중합체는 특정한 핵형성 인자로 핵형성된다.

같은 결과를 미국 특허 No. 6433087에 개시된 바와 같이 특정한 중합체 조성물을 사용하여 달성할 수 있다. 상기 조성물은 고결정질 동일배열 (isotactic) 폴리프로필렌 단일중합체 80-98 중량부와, 에틸렌 및/또는 C_4-C_{10} α -올레핀 30-50 중량부를 갖는 엘라스토머 (elastomeric) 프로필렌 공중합체 2 내지 20 중량부를 포함한다. 결정질 중합체에 대한 엘라스토머 중합체의 고유 점성도 비율은 0.9 내지 1.5이다. 상기 파이프는 강성도 및 인장 탄성 계수 (modulus of elasticity in tension) 에 있어서 높은 값을 나타낸다. 실시예는 달성된 가장 높은 원강성도 (ring stiffness) 값이 6.8 kN/m^2 임을 보여 준다; 상기 값은 110 mm 의 외부 직경 및 3.7 mm 의 벽의 두께를 갖는 파이프에 대하여 측정된다. 상기한 치수와 원강성도를 갖는 파이프에 대해 계산된 인장 탄성 계수 값은 1935 MPa 이며, 이 값은 저먼 메소드 (German method) AT 127에 따른 수식을 이용하여 계산되었고, 이하에서 자세히 기술한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목표는 강성도의 저하 없이, 개선된 내성 물성, 특히 낮은 온도에서 더 우수한 내신성 및 충격 내성을 갖는 폴리올레핀 파이프를 제공하는 것이다. 나아가 파이프를 위한 중합체 조성물의 가공성을 개선하는 것을 목표로 한다.

낮은 온도에서 높은 강성도와 양호한 충격 내성 뿐만 아니라 높은 강도 (즉 신장 계수) 를 갖는 성형 제품이, 넓은 분자량 분포를 갖는 결정질 중합체와 함께 엘라스토머 중합체를 포함하는 (상기 중합체는 상당히 높은 분자량을 가짐), 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물 (이는 본 발명의 추가의 구현에이기도 함) 을 사용하여 얻을 수 있다는 것이 지금 놀랍게도 발견되었다.

본 발명의 장점은, 파이프가 예를 들면, 파이프의 강도 성능의 저하 없이 종래기술의 파이프의 벽보다 더 얇은 벽을 갖는 것이다. 결과적으로 같은 길이의 파이프를 비교할 때, 종래기술의 파이프를 위해 기존에 사용된 중합체 물질보다 더 적은 중합체 물질이 사용될 것이다. 또한, 성형 공정은 더 단축된 냉각 시간을 필요로 할 것이다. 더 낮은 파이프 무게와 더 짧은 냉각시간의 결과로, 경제적 효율성에 긍정적인 영향이 있을 것이다.

사용된 중합체 조성물의 더 높은 유동성으로 인하여, 본 발명에 따른 제품은 또한 보다 균질한 두께를 갖게 된다.

또한, 본 발명에 따른 제품의 압출에 의한 가공성은, 동일하거나 심지어 더 높은 용융 유동 속도를 갖는 통상적인 프로필렌 중합체의 유동성보다 사용된 중합체 조성물의 더 높은 유동성에 의해 개선된다. 그 결과로, 본 발명에 따른 압출 공정은 거푸집 내에서 더 낮은 압력 또는 압출 온도를 필요로 하며, 결과적으로 공정을 수행하는데 있어서 더 낮은 에너지 또는 압출된 제품의 냉각을 위한 더 짧은 시간 모두를 필요로 하게 된다. 그리하여 공정의 효율성이 개선된다.

그리하여 본 발명은 압출, 성형 및 이들의 조합에 의해 제조된 제품을 제공하며, 상기 제품은 이하의 중합체를 포함 (중량%) 하는 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물로 생산된다:

1) 프로필렌 단일중합체 및 프로필렌과 에틸렌, C_4 - C_{10} α -올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 0.1 내지 10 %의 α -올레핀과의 랜덤 중합체로부터 선택된 65-95 %의 결정질 프로필렌 중합체 (상기 중합체는 85 % 이상의 양이 주변 온도에서 크실렌에 불용성이며, 4 내지 13, 바람직하게는 4.5 내지 12, 더욱 바람직하게는 5 내지 9 범위의 복합분산 지수 (polydispersity index), 및 2.2 dl/g 이상, 바람직하게는 2.2 내지 4.5 dl/g의 고유 점성도 값을 가짐); 및

2) 15 내지 85 % 범위의 에틸렌 함량, 및 1.4 g/ml 이상, 바람직하게는 2.5 내지 5 g/ml의 고유 점성도 값 ($[\eta]$)을 갖는, 에틸렌과 C_3 - C_{10} α -올레핀 및 임의로 디엔과의 5-35 %의 엘라스토머 올레핀 중합체.

엘라스토머 중합체 (2)의 고유 점성도 값에 대한 결정질 중합체 (1)의 고유 점성도 값의 비율은 0.45 내지 1.6 범위이다.

여기서 "중합체"라는 용어는 또한 두 종류 이상의 서로 다른 단량체의 중합으로 제조된 중합체를 의미한다. "중합체"라는 일반적 용어는 따라서 "공중합체"라는 용어 (두 개의 서로 다른 단량체로부터 제조된 중합체를 언급할 때 흔히 사용됨)와 함께 "삼원 공중합체"라는 용어 (세 개의 서로 다른 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 프로필렌-에틸렌-부텐 중합체를 언급할 때 흔히 사용됨)를 포함한다.

본 발명의 또 다른 구현에는 본 청구항 7에 기술된 헤테로페이스 조성물이다.

본 발명의 바람직한 일구현에 있어서, 헤테로페이스 조성물은 추가로 상기 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물의 100 중량부에 대해 0.5 내지 60 중량부 범위의 양의 무기 충전제를 포함한다. 이러한 충전제의 몇몇 예는 탄산칼슘, 황산바륨, 이산화티타늄 및 활석이다. 활석 및 탄산칼슘이 바람직하다. 또한 핵형성 인자인 활석과 같이, 다수의 충전제는 또한 핵형성 효과를 가질 수 있다. 핵형성 인자의 양은 보통 중합체 양에 대하여 0.5 내지 5 중량%이다.

상기 결정질 중합체의 입체 규칙성은 바람직하게는 동일배열 양상이다.

바람직하게는 상기 폴리올레핀 조성물에 있어서, 결정질 중합체는 동일배열 프로필렌 단일중합체이다.

결정질 중합체는 크실렌에 주변 온도에서 바람직하게는 90 %의 양 이상, 더 바람직하게는 95 % 이상이 불용성이다.

결정질 프로필렌 중합체가 프로필렌과 C_4 - C_{10} α -올레핀과의 공중합체일 때, 보통 C_4 - C_{10} α -올레핀 함량은 0.1 내지 2 중량% 미만의 범위이다.

결정질 프로필렌 중합체가 프로필렌과 에틸렌 및 C_4 - C_{10} α -올레핀과의 삼원 공중합체일 때, 보통 에틸렌 및 C_4 - C_{10} α -올레핀 함량은 0.5 내지 2 % 미만의 범위이다.

결정질 및 엘라스토머 중합체에 있어서 공단량체가 C_4 - C_{10} α -올레핀일 때, 그것은 선형이거나 분지형이고, 바람직하게는 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1 또는 이들의 조합에서 선택된다.

엘라스토머 중합체는 콘주게이트 (conjugate) 되거나 그렇지 않은 디엔, 예컨대 부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 및 에틸리덴-노르보르넨-1을 함유할 수 있다. 디엔이 존재하는 경우 디엔은 보통 엘라스토머 중합체의 무게에 대하여 0.5 내지 10 중량%의 양이다.

엘라스토머 중합체는 보통 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 35 내지 60 중량% 범위의 에틸렌 함량을 갖는다.

상기 중합체 조성물은 일반적으로 0.01 내지 100 g/10분의 용융 유동 속도 값을 갖는다.

바람직하게는 상기 헤테로페이스 조성물은 1600 MPa 이상의 굽힘 계수, 및/또는 5 kJ/m² 이상, 바람직하게는 6 kJ/m² 이상의 -20 °C에서의 Izod 충격 내성 값, 및/또는 29 MPa 이상, 바람직하게는 30 MPa 이상의 인장 항복 강도 (tensile strength at yield) 값을 나타낸다. 바람직하게는, 헤테로페이스 조성물은 1600 MPa 이상의 인장 탄성 계수를 갖는다.

본 발명의 바람직한 구현에는 보통 2 g/10분 이하의 용융 유동 속도 값을 갖는 상기한 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물로 만들어진, 비압력 파이프 시스템을 위한 제품, 예컨대 비압력 파이프 및 부품과 관련한다. 특히, 본 발명은 한 층 이상이 2 g/10분 이하의 용융 유동 속도를 갖는 상기한 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물을 포함하는 폴리올레핀 기재 단층 또는 복층 파이프를 제공한다.

보통, 본 발명에 따른 제품은 2000 MPa 이상, 바람직하게는 2100 MPa 이상, 예컨대 2100 내지 2400 MPa의 인장 탄성 계수 (이하에 기록된 방법에 따라 측정됨) 를 갖는다.

특히 매끈한 내부 및 외부 표면을 갖고 20 mm 이상 내지 2000 mm 이하의 외부 직경을 갖는 발명된 고체상 벽 파이프는 하기 수학적 관계를 충족하는 원강성도 (SN) 값을 갖는다.

$$270 \text{ kN/m}^2 \times [10/(\text{SDR}-1)]^3 \geq \text{SN} \geq 130 \text{ kN/m}^2 \times [10/(\text{SDR}-1)]^3.$$

바람직하게는 숫자 값으로 260 및 135 kN/m² (270 및 130 kN/m² 대신) 이고, 여기서 SDR은 벽 두께에 대한 외부 직경의 비율을 나타낸다.

예를 들어, 250 mm의 외부 직경 및 10.7 mm의 벽 두께를 갖는 파이프의 경우, 이는 원강성도 (이하에서 개시된 바와 같이 측정됨) 가 약 11.6 내지 24.1 kN/m², 바람직하게는 12.1 내지 23.7 kN/m²의 값을 가짐을 의미한다.

상기 조성물은 매끈한 내부 및 외부 표면을 갖는 파이프 이외에, 임의의 형상의 벽을 갖는 단단한 폴리프로필렌 파이프를 제공하는데 또한 적합하다. 그 예는 각 파이프 말단의 형상과는 독립적으로, 샌드위치와 같은 (sandwich-like) 파이프 벽을 갖는 파이프, 길이 방향으로 연장된 공동 (cavity) 을 갖는 중공 (hallow) 벽 구조를 갖는 파이프, 나선형 공동을 갖는 중공 벽 구조를 갖는 파이프, 매끈한 내부 표면 및 조밀한 또는 중공의, 나선형 형태의, 또는 고리 모양의 리브가 있는 외부 표면을 갖는 파이프이다.

헤테로페이스 폴리올레핀 조성물은 잘 알려진 중합 공정에 따라 제조될 수 있다.

상기한 헤테로페이스 조성물의 제조를 위한 공정은 둘 이상의 연속적 단계를 포함하는 연속적 중합에 의해 수행되며, 여기서 성분 (1) 및 성분 (2)는 분리된 일련의 단계에서 제조되고, 첫번째 단계를 제외한 각 단계에서는 이전 단계에서 생성된 중합체와 사용된 촉매의 존재 하에서 수행된다. 촉매는 오직 첫번째 단계에서만 추가되나, 그것의 활성은 모든 이후의 단계를 위해 여전히 활성이 있는 정도이다. 성분 (1)은 바람직하게는 단일의 중합 단계에서 제조된다. 중합 단계의 순서는 결정적인 공정 특징은 아니지만, 성분 (1)은 성분 (2) 전에 제조되는 것이 바람직하다.

중합은 액체 상, 기체 상 또는 액체-기체 상에서 일어날 수 있다.

예를 들어, 희석제로서 액체 프로필렌을 사용한 프로필렌 중합 단계 및 이어지는 기체 상의 공중합 단계를, 프로필렌의 부분적 기체 제거를 제외하고는 중간 단계 없이 수행하는 것이 가능하다.

적합한 반응기의 예는 연속적으로 작동하는 교반 반응기, 루프 (loop) 반응기, 유동층 반응기, 또는 수평적 또는 수직적 교반 분말층 반응기이다. 물론, 반응은 또한 연속적으로 연결된 복수의 반응기 내에서 수행될 수 있다.

연속적으로 연결되고 그 안에서 미세분말 반응층이 수직 교반기에 의하여 운동 상태를 유지하는, 교반되는 기체 상 반응기의 연쇄 내에서 중합을 수행하는 것이 가능하다. 반응층은 일반적으로 각각의 반응기에서 중합된 중합체를 포함한다.

성분 (1)을 형성하기 위한 프로필렌 중합은 에틸렌 및/또는 한가지 이상의 C_4-C_{10} α -올레핀, 예컨대 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1 또는 이들의 조합의 존재 하에서 수행될 수 있다.

상기한대로, 성분 (2)를 형성하기 위한 에틸렌과 프로필렌 (바람직하게) 및/또는 다른 C_4-C_{10} α -올레핀과의 공중합은 상기 디엔의 존재 하에서 일어날 수 있다.

중합 단계와 관련된 반응 시간, 압력, 및 온도는 결정적이지는 않지만, 온도가 20 내지 150 °C, 특히 50 내지 100 °C 인 경우 가장 좋다. 압력은 대기압 이상일 수 있다.

분자량의 조절은 공지된 조절자, 특히 수소에 의해 수행될 수 있다.

선택적으로, 본 발명에 따르는 파이프의 제조에 사용되는 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물은 둘 이상의 상호연결된 중합 구역에서 수행되는 기체 상 중합 공정에 의해 생산될 수 있다. 공정의 상기한 형태는 유럽 특허출원 No. 782 587에 기술되어 있다.

상세하게, 상기한 공정은 반응 환경 하에서 촉매의 존재 하에 상기 중합 구역에 하나 이상의 단량체(들)를 공급하는 것, 및 상기 중합 구역으로부터 중합체 생성물을 수집하는 것을 포함한다. 상기 공정에서, 성장하는 중합체 입자는 빠른 유동화 조건 하에서 상기 중합 구역 (상승로) 중 하나 (첫번째) 를 통하여 위쪽으로 흐르고, 상기 상승로를 이탈하며, 중력의 작용 하에서 밀집된 형태로 아래쪽으로 통하여 흐르는 또 다른 (두번째) 중합 구역 (하강로) 으로 진입하고, 상기 하강로를 이탈하고, 상승로로 재진입함으로써, 상승로와 하강로 사이에 중합체의 순환이 형성된다.

하강로에서, 고체의 밀도가 높은 값에 도달하고, 이는 중합체의 벌크 밀도에 접근한다. 따라서 흐름의 방향에 따라서 압력의 증가를 얻을 수 있고, 그리하여 중합체를 특별한 기계적 수단의 도움 없이 상승로로 재진입하도록 하는 것이 가능하게 된다. 이 방법으로, 두 중합 구역 사이의 압력의 균형과 시스템에 도입된 수두 손실 (head loss) 로 정의되는 "루프" 순환이 설정된다.

일반적으로, 상승로 내의 빠른 유동화 조건은 상기 상승로에 적절한 단량체를 포함하는 기체 혼합물을 공급함으로써 성립된다. 기체 혼합물의 공급은 기체 분산자 수단을 적절한 곳에 사용함에 의하여, 상기 상승로로의 중합체의 재진입 지점보다 낮은 곳에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상승로로의 운반 기체의 속도는 작동 환경 하에서 운반 속도보다 높고, 바람직하게는 2 내지 15 m/s 이다.

일반적으로, 상승로를 이탈하는 중합체와 기체 상의 혼합물은 고체/기체 분리 구역으로 운반된다. 고체/기체 분리 구역은 통상적인 분리 수단을 사용함에 의해 이루어질 수 있다. 분리 구역으로부터, 중합체는 하강로로 진입한다. 분리 구역을 이탈하는 기체상의 혼합물은 압축, 냉각되며, 만약 구성 단량체 및/또는 분자량 조절자의 추가가 적절하다면 상승로로 운반된다. 운반은 기체 상의 혼합물에 대한 재활용 라인의 수단에 의하여 이루어질 수 있다.

두 중합 구역 사이를 순환하는 중합체의 조절은 고체의 흐름을 조절하는데 적합한 수단, 예컨대 역학적 밸브를 사용하여 하강로를 이탈하는 중합체의 양을 측정함으로써 이루어질 수 있다.

작동 변수들, 예컨대 온도는 기체 상 올레핀 중합 공정에 일반적인 것이며, 예를 들어 50 내지 120 °C 이다.

작동 압력은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 6 MPa 의 범위일 수 있다.

유익하게, 하나 이상의 비활성 기체가, 비활성 기체의 부분 압력의 합이 기체의 전체 압력의 바람직하게는 5 내지 80 % 가 되는 정도의 양으로, 중합 구역에서 유지될 수 있다. 비활성 기체는 예를 들어 질소 또는 프로판일 수 있다.

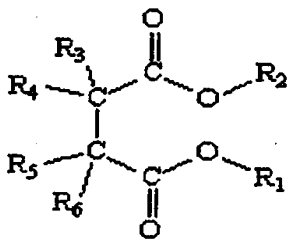
바람직하게, 다양한 촉매 성분이 상기 상승로의 임의의 지점에서 상승로로 공급된다. 그러나, 이들은 또한 하강로의 임의의 지점에서 공급될 수 있다. 촉매는 임의의 물리적 상태일 수 있고, 그러므로 고체 또는 액체 상태의 촉매가 사용될 수 있다.

본 중합 공정에서 사용되는 바람직한 촉매는, 하나 이상의 티타늄-할로젠 결합을 갖는 티타늄 화합물을 포함하는 고체 촉매 성분 및 전자공여 화합물 (두 가지 모두는, 임의로 공동 보조제로서 실리카와 함께 바람직한 보조제로서 활성 형태의 마그네슘 할라이드로 보조됨) 을 포함하는 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매이다.

상기 특징을 갖는 촉매는 특허 문헌에서 잘 공지되어 있다; 특히 유익한 것은 미국 특허 No. 4,399,054, 유럽 특허 No. 45977 및 No. 395083에 기술된 촉매에 사용된 고체 촉매 성분들이다.

상기 촉매에서 사용된 고체 촉매 성분은, 전자공여 화합물 (내부 전자공여 화합물) 로서, 에테르, 케톤, 락톤, N, P 및/또는 S 원자를 함유하는 화합물 및 모노- 및 디카복실산의 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함한다. 특히 적합한 전자공여 화합물은 프탈산 에스테르, 에컨데 디이소부틸, 디옥틸, 디페닐 및 벤질부틸 프탈레이트 및 숙신산의 에스테르이다.

특히 적합한 내부 전자공여 화합물은 국제 특허출원 WO 00/63261에 개시된 숙시네이트에서 선택된다. 바람직하게는, 숙시네이트는 하기 식 (I) 을 갖는다:



식 중, 서로 동일하거나 상이한 R_1 라디칼 및 R_2 라디칼은 임의로 이종원자 (heteroatom) 를 함유하는 C_1 - C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 라디칼 기이다; 서로 동일하거나 상이한 R_3 내지 R_6 라디칼은 수소 또는 임의로 이종원자를 함유하는 C_1 - C_{20} 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 라디칼 기이고, 같은 탄소 원자에 연결된 라디칼 R_3 내지 R_6 은 고리를 형성하기 위하여 서로 연결될 수 있다; R_3 내지 R_5 라디칼이 동시에 수소인 경우, R_6 은 3 내지 20의 탄소수를 갖는 1차 분지형, 2차 또는 3차 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 라디칼 기, 또는 4 이상의 탄소수를 갖고 임의로 이종원자를 함유하는 선형 알킬 라디칼 기에서 선택된 라디칼이다.

R_1 및 R_2 는 바람직하게는 C_1 - C_8 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 라디칼 기이다. 특히 바람직한 것은 그것의 R_1 및 R_2 가 1차 알킬 및 특히 분지형 1차 알킬에서 선택된 화합물이다. 적절한 R_1 및 R_2 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실이다. 특히 바람직한 것은 에틸, 이소부틸, 및 네오펜틸이다.

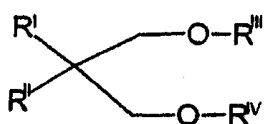
식 (I)으로 표시된 화합물 중 바람직한 집단의 하나는 그것의 라디칼 R_3 내지 R_5 는 수소이고, R_6 은 3 내지 10의 탄소수를 갖는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 라디칼인 것이다. 특히 바람직한 것은 그것의 R_6 이 3 내지 10의 탄소수를 갖는 분지형 1차 알킬 기 또는 시클로알킬 기인 화합물이다. 특정한 예가 상기 특허 출원에 개시되어 있다.

나아가, 그것의 수소와 다른 둘 이상의 라디칼이 서로 다른 탄소 원자, 즉 R_3 및 R_5 또는 R_4 및 R_6 에 연결된 화합물이 또한 특히 바람직하다. 상기 촉매 성분으로 사용될 그러한 숙시네이트로 바람직한 예는 디에틸 2,3 bis(트리메틸실릴)숙시네이트, 디에틸 2,2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디에틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디에틸 2,3-bis(2-에틸부틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디에틸 2,3-(1-트리플루오로메틸-에틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-(9-플루오레닐)숙시네이트, 디에틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디에틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디에틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디에틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디에틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디에틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트,

디에틸 2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3bis(트리메틸실릴)숙시네이트, 디이소부틸 2,2-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-bis(2-에틸부틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,3-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-n-프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-(9-플루오레닐)숙시네이트, 디이소부틸 2-이소프로필-3-이부틸숙시네이트, 디이소부틸 2-터부틸-3-이프로필숙시네이트, 디이소부틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디이소부틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디이소부틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디이소부틸 2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-bis(트리메틸실릴)숙시네이트, 디네오펜틸 2,2-디-sec-부틸-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-(3,3,3-트리플루오로프로필)-3-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3 bis(2-에틸부틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3(9-플루오레닐)숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

특히 바람직한 것은 디에틸-2,3-디벤질숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디에틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디에틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디에틸 2,3-(1-트리플루오로메틸-에틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디이소부틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디이소부틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디이소부틸 2,3-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소프로필-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디시클로헥실-2-메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디벤질숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-bis(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디-t-부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디네오펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디이소펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-(1,1,1-트리플루오로-2-프로필)숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-n-프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3(9-플루오레닐)숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-이소부틸숙시네이트, 디네오펜틸 2-t-부틸-3-이소프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소프로필-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-이소펜틸-3-시클로헥실숙시네이트, 디네오펜틸 2-n-프로필-3-(시클로헥실메틸)숙시네이트, 디네오펜틸 2-시클로헥실-3-시클로펜틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라메틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라에틸숙시네이트, 디네오펜틸 2,2,3,3-테트라프로필숙시네이트, 디네오펜틸 2,3-디에틸-2,3-디이소프로필숙시네이트이다.

특히 적합한 다른 전자공여자는 하기 식의 1,3-디에테르이다:



식 중, R^I 및 R^{II} 라디칼은 동일하거나 상이하고, C_1 - C_{18} 알킬, C_3 - C_{18} 시클로알킬 또는 C_7 - C_{18} 아릴 라디칼이다; R^{III} 및 R^{IV} 라디칼은 동일하거나 상이하고, C_1 - C_4 알킬 라디칼이다; 또는 1,3-디에테르로, 그것의 2 위치의 탄소 원자가 5, 6, 또는 7의 탄소수 및 2 또는 3개의 불포화를 함유하는 고리형 또는 다중고리형 구조에 속하는 것이다.

이런 형태의 에테르는 간행된 유럽 특허 출원 No. 361493 및 No. 728769에 기술되어 있다.

상기 디에테르의 대표적인 예는 하기와 같다: 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소아밀-1,3-디메톡시프로판 및 9,9-bis(메톡시메틸)플루오렌.

상기 촉매 성분의 제조는 다양한 방법에 따라 수행된다. 예를 들어, $MgCl_2 \cdot nROH$ 부가생성물 (특히 구형 입자 형태인) 로서 n은 일반적으로 1 내지 3이고 ROH는 에탄올, 부탄올, 또는 이소부탄올인 것이, 전자공여 화합물을 함유하는 과량의 $TiCl_4$ 와 반응한다. 반응 온도는 일반적으로 80 내지 120 °C 이다. 이후 고체가 단리되고 전자공여 화합물의 존재 또는 부

존재 하에서 $TiCl_4$ 와 한번 더 반응하며, 그 후 그것이 분리되고 모든 염소 이온이 사라질 때까지 탄수화물 적량으로 세정된다. 고체 촉매 성분에서 Ti로 표현되는 티타늄 화합물은 0.5 내지 10 중량%의 양으로 일반적으로 존재한다. 고체 촉매 성분에 고정되어 남아있는 전자공여 화합물의 양은 일반적으로 마그네슘 디할라이드에 대해 5 내지 20 몰%이다. 고체 촉매 성분의 제조에 사용될 수 있는 티타늄 화합물은 티타늄의 할라이드 및 할로젠 알코올레이트이다. 사염화티타늄은 바람직한 화합물이다.

상기 반응은 활성 형태의 마그네슘 할라이드의 형성의 결과를 가져온다. 할라이드 이외의 마그네슘 화합물, 예컨대 마그네슘 카복실레이트에서 시작하는, 활성 형태의 마그네슘 할라이드의 형성을 일으키는 다른 반응이 문헌에 이미 공지되어 있다.

지글러-나타 촉매는 공촉매, 즉 오르가노알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬 화합물을 또한 포함한다. 외부 공여자가 오르가노알루미늄 화합물에 임의로 추가된다.

공촉매로 사용되는 Al-알킬 화합물은 Al-트리알킬, 예컨대 Al-트리에틸, Al-트리아이소부틸, Al-트리부틸, 및 O 또는 N 원자 또는 SO_4 또는 SO_3 기를 통하여 서로 결합한 둘 이상의 Al 원자를 함유하는 선형 또는 고리형 Al-알킬 화합물을 포함한다.

Al-알킬 화합물은 Al/Ti 비율이 1 내지 1000이 되는 정도의 양으로 일반적으로 사용된다.

외부 공여자로 사용될 수 있는 전자공여 화합물은 방향족 산 에스테르, 예컨대 알킬 벤조에이트 및 특히 하나 이상의 Si-OR 결합(R은 탄수화물 라디칼)을 함유하는 실리콘 화합물을 포함한다. 실리콘 화합물로 유용한 예는 $(tert\text{-부틸})_2Si(OCH_3)_2$, $(시클로헥실)_2Si(OCH_3)_2$, $(시클로헥실)(메틸)Si(OCH_3)_2$ 및 $(페닐)_2Si(OCH_3)_2$ 이다.

상기 식을 갖는 1,3-디에테르는 또한 유익하게 사용될 수 있다.

만약 내부 공여자가 이들 디에테르 중 하나이면, 외부 공여자는 생략될 수 있다.

중합 공정 전에, 촉매는 적은 양의 올레핀과 예비 접촉(예비중합)할 수 있고, 이로써 촉매의 성능과 중합체의 형태 모두를 개선할 수 있다. 예비중합은 탄수화물 용매(예를 들어 헥산 또는 헵탄) 내의 현탁액에 촉매를 유지하고, 주변 내지 60 °C의 온도에서 고체 촉매 성분의 무게의 0.5 내지 3 배의 중합체의 양이 생산되는데 충분한 시간 동안 중합하여 수행된다. 또한 이는 액상 프로필렌 내에서 상기 지정한 온도 조건에서, 촉매 성분 단위 g 당 1000 g에 도달할 수 있는 중합체의 양을 생산하면서 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 공정에서 사용될 수 있는 다른 촉매는 USP 5,324,800 및 EP-A-0 129 368에 기술된 바와 같은 메탈로센(metallocene) 형태 촉매이다; 특히 유익한 것은, 예를 들어 USP 5,145,819 및 EP-A-0 485 823에 기술된 바와 같은 교상(bridged) bis-인덴일 메탈로센이다. 적합한 촉매로서 또 다른 종류는 EP-A-0 416 815, EP-A-0 420 436, EP-A-0 671 404, EP-A-0 643 066 및 WO 91/04257에 기술된 바와 같은 소위 기하 구속 촉매(constrained geometry catalyst)이다.

본 발명에 따른 파이프, 부품, 형상, 박막 및 판은 각각 예를 들어 (공)압출 또는 성형으로 공지된 방식으로 생산될 수 있다.

제품의 압출은 폴리올레핀에 대한 다른 형태의 압출기, 예를 들어 단일 또는 이중 스크류 압출기로서 수행될 수 있다.

본 발명의 추가적인 구현예는 상기 헤테로페이스 중합체 조성물이 상기 제품으로 성형되는 공정이다.

사용되는 중합체 조성물의 높은 유동성으로 인해, 압출 공정은 통상적인 올레핀 중합체들(비록 이들은 더 높은 용융 유동 속도를 가지지만)이 사용될 때 필요로 하는 것보다 거푸집 내에서 더 낮은 압력 또는 온도를 필요로 한다. 예를 들어 압력 값은 약 10 % 줄어들 수 있다.

파이프가 복층일 경우, 한 층 이상이 상기 프로필렌 중합체 조성물로 만들어진다. 추가의 층(들)은 바람직하게는 R-CH=CH₂ 올레핀(여기서 R은 수소 원자 또는 C₁-C₆ 알킬 라디칼임)의 비결정질 또는 결정질 중합체(예컨대 단일중합체 및 공중합체 또는 삼원 공중합체)로 만들어진다. 특히 바람직한 것은 하기의 중합체이다:

- 1) 동일배열 또는 주로 동일배열 프로필렌 단일중합체;
- 2) 프로필렌과 에틸렌 및/또는 C_4-C_8 α -올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐과의 랜덤 공중합체 및 삼원 공중합체 (여기서 전체 공단량체 함량은 0.05 중량% 내지 20 중량% 의 범위임) 또는 상기 중합체와 동일배열 또는 주로 동일배열 프로필렌 단일중합체와의 혼합물;
- 3) (a) 프로필렌 단일중합체 및/또는 항목 (2)의 공중합체 및 삼원 공중합체 중의 하나, 및 (b) 에틸렌과 프로필렌 및/또는 C_4-C_8 α -올레핀과의 공중합체 및 삼원 공중합체를 포함하고, 임의로 디엔 (중합체 (2)(a)에 대해 개시된 것과 같은) 을 소량 함유하는, 엘라스토머 부분을 포함하는 헤테로페이스 중합체 블렌드; 및
- 4) 비결정질 중합체, 예컨대 불소화 중합체, 폴리비닐 디플루오라이드 (PVDF).

복층 파이프에서, 파이프의 층은 동일하거나 상이한 두께를 가질 수 있다.

본 폴리올레핀 조성물을 사용함으로써, 매장된 하수 시스템을 위한 더 가는 파이프와 부품이, 원강성도가 8 kN/m^2 이상에 도달하기 위하여 예를 들어 S11.2 대신에 S 13.3 시리즈 파이프를 활용하여 만들어질 수 있다. S-시리즈 및 대응하는 벽 두께가 EN 1852/A1 법칙에 기술되어 있다.

실시예

이하의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공되지만, 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

이하의 분석 방법은 전자공여자 화합물의 추출능을 측정하고, 중합체 조성물 및 이로부터 얻은 파이프의 특징을 확인하기 위해 사용된다.

용융 유동 속도: ISO 방법 1133에 따름 (특정하지 않는 이상, 5 kg, 230 °C).

[η] 고유 점성도: 135 °C 에서 테트라하이드로나프탈렌 내에서 측정됨.

에틸렌 함량: I.R. 분광학에 의해 측정됨.

25 °C 에서 크실렌에 대한 가용성인 및 불용성인 부분: 2.5 g 의 중합체를 250 ml 의 크실렌에 135 °C 에서 교반하면서 용해한다. 20 분 후 용액을, 여전히 교반하면서, 25 °C 로 냉각되도록 하고, 이후 30 분간 침전되도록 한다. 침전물을 거름종이로 거르고, 용액을 질소 흐름 하에서 증발시키고, 잔류물을 일정한 중량에 도달할 때까지, 진공 하에서 80 °C 에서 건조한다. 그리하여 주변 온도에서 크실렌에 가용성 및 불용성인 중합체의 중량의 백분율을 계산한다.

복합분산 지수 (PI): 중합체에서 분자량 분포의 측정. PI 값을 측정하기 위하여 낮은 계수 값, 예를 들어 500 Pa 에서의 계수 분리 (modulus separation) 는, 200 °C 의 온도에서, 0.01 rad/초 에서 100 rad/초 로 증가하는 진동 주파수에서 작동하는 Rheometrics (미국) 에서 시판하는 RMS-800 평행판 유량계 모델을 사용하여 측정된다. 계수 분리 값으로부터, PI 는 하기 수식을 사용하여 유도될 수 있다:

$$PI = 54.6 \times (\text{계수 분리})^{-1.76}$$

식 중, 계수 분리 (MS) 는 하기와 같이 정의된다:

$$MS = (G' = 500 \text{ Pa 에서의 주파수}) / (G'' = 500 \text{ Pa 에서의 주파수})$$

식 중, G'는 스토리지 (storage) 계수이고 G''는 로우 (low) 계수이다.

균형 탄성 계수: ISO 방법 178에 따름.

항복 신장률: ISO/R 방법 527에 따름.

인장 항복 강도 및 인장 탄성 계수 (또는 인장 계수): ISO 방법 527에 따름.

IZOD 충격 내성, 노치가 있는 상태 (notched): ISO 방법 180/1A에 따름.

원강성도: 23 °C에서 ISO 방법 9969에 따름.

파이프의 인장 탄성 계수 (ME): 저먼 메소드 AT 127의 하기 식에 의해 계산됨:

$$ME = SN \times 12 \times 8 \times t^{-3} \times [(d_{ex} - t)/2]^3$$

식 중, SN은 원강성도이고, d_{ex} 는 파이프의 외부 직경이며, t는 파이프 벽 두께이다.

실시예 1

고체 촉매 성분의 제조

28.4 g의 무수 $MgCl_2$ 및 49.5 g의 무수 에탄올, 100 ml의 바셀린유 ROLOB/30 및 100 ml의 실리콘유 (점성도: 350 mm^2/s)를, 불활성 대기 하에서 120 °C의 열적으로 안정된 수조에 잠긴 플라스크로, $MgCl_2$ 가 완전히 용해될 때까지 교반하면서 도입한다. 이로써 기름과의 혼합물 내에서 에탄올과의 $MgCl_2$ 부가생성물이 형성된다. 이후 뜨거운 혼합물을 여전히 불활성 대기 상에서, 히팅 재킷 (heating jacket)이 구비되고, 150 ml의 바셀린유와 150 ml의 실리콘유를 함유하는 1500 ml 용기로 운반한다. 이 혼합물은 120 °C를 유지하고 교반을 계속 유지한다. 혼합물을 3,000 rpm에서 3분간 교반한다. 그리고, 혼합물은 교반 상태의 1000 ml의 무수 n-헵탄을 함유하는 2리터 용기로 배출되며, 최종 온도가 0 °C를 넘지 않도록 냉각된다.

이와 같이 수득된 $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 미세구는 부분적으로 탈알코올화된다. 알코올을 부가생성물로부터, 50에서 100 °C로 점차적으로 상승하는 온도에서 질소 흐름 하에서, 알코올이 $MgCl_2$ 단위 몰 당 1.8 몰로 줄어들 때까지 제거한다. 이후 부가생성물을 거르고, 상온에서 진공 하에서 건조하며, USP 4,399,054의 실시예 1에 서술된 바대로 활성화한다.

이러한 미세구는 1.95 중량%의 Ti를 함유하는 고체 촉매 성분을 산출한다.

질소로 퍼지된 (purged) 500 ml의 4목 둥근 플라스크에, 250 ml의 $TiCl_4$ 를 0 °C에서 도입한다. 교반하면서, 10.0 g의 상기 미세구형 $MgCl_2 \cdot 1.8C_2H_5OH$ 를 도입한다. 이후 내부 공여자로서 디에틸 2,3-(디이소프로필)숙시네이트 (DIEDIPS)의 라세믹 형태 및 메소 형태 두 가지 모두의 블렌드를 첨가한다.

온도를 110 °C로 상승시키고 60분간 유지한다. 이후 교반을 멈추고, 고체 생성물이 침전되도록 하고 상층액을 빨아낸다.

250 ml의 새로운 $TiCl_4$ 를 추가한다. 혼합물을 120 °C에서 30분간 반응시키고, 이후 상층액을 빨아낸다.

이후 교반을 멈추고, 고체 생성물을 침전되도록 하고 상층액을 빨아낸다.

250 ml의 새로운 $TiCl_4$ 를 다시 첨가한다. 혼합물을 120 °C에서 30분간 반응시키고, 이후 상층액을 빨아낸다.

고체를 60 °C에서 무수 헥산으로 6회 (각 회당 100 ml) 세정한다.

고체 촉매 성분 내의 내부 공여자 함량은 11.1 중량%이다.

중합

기체 상 중합 기구를 포함하는 설비에서 연속적인 조건 하에서 프로필렌과 에틸렌을 중합함으로써 중합체 조성물을 제조한다.

상기한 촉매 성분은 외부 전자공여자 성분으로서 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS) 과 함께 및 트리에틸알루미늄 (TEAL) 과 함께 사용된다. TEAL/촉매 성분 중량 비율은 5이다; TEAL/DCPMS 중량 비율은 4이다. 촉매를 기체 상 중합 기구로 보낸다. 후자는 상승로 1 및 하강로 2의 두 개의 상호연결된 실린더형 반응기를 포함한다. 빠른 유동화 환경이 반응기 1에서 기체-고체 분리기로부터의 기체를 재활용함으로써 수립된다.

두 개의 반응기 레그 (leg) 에서 기체 조성물을 분별하는 방법은 "배리어 (barrier)" 공급이다. 이 흐름은 하강로의 더 큰 상층부에 공급되는 프로필렌이다.

다른 작동 환경 및 생산된 중합체의 특징이 표 1에 나타나 있다.

중합의 마지막에, 생성 중합체 분말이 배출되고, 통상적인 안정제 포장으로 안정화되며, 오븐에서 질소 흐름 하에서 60 °C 에서 건조되고, 이후 중합체 부분에 대해 2 중량% 의 양의 활석과 함께 워너 (Werner) 53 압출기 내로 과립화를 위하여 도입된다.

표 2에 과립화된 조성물에 대해 측정된 중합체 조성물의 물성이 기록되어 있다.

ISO 9969에 따른 파이프 원강성도, 및 110.24 mm 의 공칭 직경 (nominal diameter) 및 3.2 mm 의 벽 두께에서의 탄성 계수의 계산 값을 측정 및 계산하였으며, 그 결과가 표 2에 나타나 있다.

【표 1】

실시예	1
온도 °C	80
첫번째 성분 - 프로필렌 단일중합체	
스플릿 (split) ¹⁾ , 중량%	92
MFR (230 °C, 5 kg), g/10분	1.6
복합분산 지수	6.2
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분, 중량%	1.6
[η] ($[\eta]_1$), dl/g	3.2
두번째 성분 - 프로필렌-에틸렌 공중합체 고무	
온도 (유동층 반응기), °C	70
$C_2^-/(C_2^-+C_3^-)$, 몰/몰	0.28
스플릿 ¹⁾ , 중량%	8
에틸렌 함량, 중량%	42
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분, 중량%	91
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분의 [η] ($[\eta]_2$), dl/g	3.6
전체 중합체 조성물	
에틸렌 함량, 중량%	3.3
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분, 중량%	8.3
$[\eta]_1/[\eta]_2$ 비율	0.86

¹⁾ 해당 반응기에서 제조된 중합체 양, 전체 중합체 양에 대해 나타냄.

참고: C_2^- : 에틸렌, C_3^- : 프로필렌.

[표 2]

7일 후의 조성물의 물성	실시예 1
MFR (230 °C, 5 kg), g/10분	1.19
굽힘 계수, MPa	1886
0 °C에서의 Izod 충격 내성, kJ/m ²	22.8
-20 °C에서의 Izod 충격 내성, kJ/m ²	9.9
인장 항복 강도, MPa	33.9
인장 탄성 계수, MPa	1811
파이프와 관계한 물성	
원강성도, kN/m ²	4.94
인장 탄성 계수, MPa	2219

실시예 2

첫번째 고체 촉매 성분의 제조

48 g의 무수 $MgCl_2$, 77 g의 무수 C_2H_5OH , 및 830 ml의 케로센을, 불활성 기체 내 및 주변 온도에서 터빈 교반기 및 드로잉 파이프 (drawing pipe)가 구비된 2 리터의 오토클레이브 (autoclave)로 도입한다. 내용물을 교반하면서 120 °C로 가열하여, 용융되고 분산제와 혼합된 채로 남아있는 $MgCl_2$ 와 알코올 간의 부가생성물이 형성된다. 오토클레이브 내의 질소 압력을 1.5 MPa로 유지한다. 오토클레이브의 드로잉 파이프를 히팅 재킷으로 외부적으로 120 °C로 가열하고, 상기 드로잉 파이프는 1 mm의 내부 직경을 가지며, 상기 드로잉 파이프는 히팅 재킷의 한쪽 말단에서 다른 쪽까지 3 m 길이를 갖는다. 이후 혼합물을 약 7 m/초의 속도로 파이프를 통하여 흐르도록 한다.

파이프의 출구에서, 분산물을, 교반 중이고 2.5 l의 케로센을 함유하며 -40 °C의 최초 온도에서 유지된 재킷을 사용하여 외부적으로 냉각된, 5 l 플라스크로 수집한다.

분산물의 최종 온도는 0 °C이다.

에멀전의 분산된 상을 구성하는 구형 고체 생성물을 침전 및 거름의 방법으로 분리하고, 이후 헵탄으로 세정하고 건조한다. 모든 상기 과정은 비활성 기체 환경에서 수행한다.

최대 직경이 50 마이크론 이하인, 구형 고체 입자 형태의 130 g의 $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 를 수득한다. 이후, 이로써 수득한 $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 미세구를, $MgCl_2 \cdot 1.1C_2H_5OH$ 를 수득하기 위하여 실시예 1에서 서술된 바와 같이 부분적으로 탈알코올화한다.

거름 배리어가 구비된 500 ml 실린더형 유리 반응기 내로, 0 °C에서, 15분의 기간 동안 교반하면서, 225 ml의 $TiCl_4$ 및 상기한대로 수득한 10.1 g (54 밀리몰)의 미세구형 $MgCl_2 \cdot 2.1C_2H_5OH$ 을 도입한다.

첨가의 마지막에, 온도를 40 °C로 하고 디이소부틸 프탈레이트를 도입한다.

한 시간 동안 온도를 100 °C로 상승시키고, 교반을 추가로 두 시간 동안 계속한다. 이후 $TiCl_4$ 를 거름으로 제거하고, 120 °C에서 한 시간 더 교반을 계속하면서 200 ml의 $TiCl_4$ 를 첨가한다. 마지막으로, 여과물에서 모든 염소 이온이 사라질 때까지, 내용물을 거르고 60 °C에서 n-헵탄으로 세정한다. 이 방법으로 수득한 촉매 성분은 3.3 중량%의 Ti와 10.8 중량%의 디이소부틸 프탈레이트를 함유한다.

두번째 고체 촉매 성분의 제조

두번째 촉매는, 미세구형 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 를 수득하고 촉매 성분이 17.4 중량%의 디이소부틸 프탈레이트를 함유한다는 것을 제외하고는, 첫번째 고체 촉매 성분과 같이 제조한다.

촉매 시스템과 예비중합 처리

중합 반응기로 그것을 도입하기 전에, 1 대 1의 중량비의 상기한 고체 촉매 성분의 혼합물을 12 °C에서 24 분간 트리에틸 알루미늄 및 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS) 과 접촉시키는데, 여기서 고체 촉매 성분과 TEAL의 중량비는 11과 같고 TEAL과 DCPMS의 중량비는 5.45인 정도의 양이다.

이후 촉매 계를 20 °C에서 첫번째 중합 반응기로 도입되기 전 약 5 분간 액체 프로필렌 내의 현탁액 내에서 유지함으로써 예비중합이 수행된다.

중합

중합 작업은 생성물을 하나의 반응기에서 바로 다음의 것으로 운반하기 위한 장치를 구비한 일련의 세 반응기에서 연속적인 모드로 수행된다. 처음의 두 반응기는 액체 상 반응기이고 세번째는 유동층 기체 상 반응기이다. 성분 (1)은 첫번째 및 두번째 반응기 내에서 제조되고, 성분 (2)는 세번째 반응기 내에서 제조된다.

수소를 분자량 조절자로 사용한다.

기체 상 (프로필렌, 에틸렌, 및 수소) 을 계속적으로 기체-크로마토그래피로 검사한다.

작업의 마지막에, 분말이 배출되고 질소 흐름 하에서 건조된다.

이후, 코르티플라스트 (Cortiplast) 압출기에서 이로써 수득한 중합체 조성물 분말을, 중합체 부분 및 통상적 안정제 포장에 대해 2 중량%의 양의 활석과 함께 혼합, 용융 및 과립화한다.

압출기 안에서, 용융된 중합체 조성물의 온도는 230 °C 이고 거푸집 압력은 19~20 MPa 이다.

주요 중합 조건 및 세 반응기에서 생산된 중합체와 관련된 검사 결과를 표 3에 기록한다.

실시에 2의 중합체 조성물 및 이로부터 제조한 파이프의 특징 및 기계적 및 물리적 물성을 표 4에 기록한다.

ISO 9969에 따른 파이프 원강성도, 및 250 mm의 공칭 직경 및 10.7 mm의 벽 두께에서의 인장 탄성 계수에 대한 계산 값이 측정되었고 계산되었으며, 그 결과가 표 4에 나타나 있다.

비교예 1

프로필렌 공중합체는 4.5 중량%의 에틸렌을 함유하고, 3.58 dl/g의 $[\eta]$ 값, 0.29 g/10분 (230 °C, 2.16 kg)의 MFR 값 (230 °C 및 5 kg에서 0.3 g/10분에 대응)을 갖고, 주변 온도에서 크실렌에 89.1 % 양이 불용성이다.

단단한 파이프 분야의 현재 기술의 상태에 대응하는 상기 통상적, 상업적 프로필렌 공중합체를 실시예 3과 같은 코르티플라스트 압출기 내에서 압출한다. 압출기 내부에서 온도는 227 °C 이고 거푸집 압력은 21 MPa 이다.

거푸집 압출기의 더 높은 압력 값은, MFR 값이 비슷한 본 발명에 따른 조성물의 가공성보다 통상적 중합체의 가공성이 더 낮다는 것을 보여준다.

[표 3]

실시에	2
첫번째 반응기-단일폴리프로필렌	

온도 °C	72
압력, bar	42
슬러리 밀도, kg/m ³	508
H ₂ 벌크 ¹⁾ , ppm	304
스플릿 ²⁾ , 중량%	56
MFR (10 kg, 230 °C), g/10 분	0.24
두번째 반응기-단일폴리프로필렌	
온도 °C	70
압력, bar	42
슬러리 밀도, kg/m ³	528
H ₂ 벌크 ¹⁾ , ppm	918
스플릿 ²⁾ , 중량%	34
MFR (5 kg, 230 °C), g/10 분	0.68
25 °C에서 크실렌에 불용성인 부분 ³⁾ , 중량%	98.6
복합분산 지수 ³⁾	6.7
[η] ³⁾ ([η] ₁), dl/g	3.6
세번째 반응기-프로필렌-에틸렌 공중합체 고무	
온도 °C	75
압력, bar	17
H ₂ /C ₂ ⁻ , 몰비	0.032
C ₂ ⁻ /(C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻), 몰/몰	0.35
스플릿 ²⁾ , 중량%	10
에틸렌 함량, 중량%	46
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분의 [η] ([η] ₂), dl/g	3.3
전체 중합체 조성물	
MFR, g/10 분	0.81
에틸렌 함량, 중량%	4.7
25 °C에서 크실렌에 가용성인 부분, 중량%	10.1
[η] ₁ /[η] ₂ 비율	1.09

1) 액체 단량체 내의 수소 농도; 2) 해당 반응기에서 제조된 중합체의 양, 전체 중합체 중량에 대해 나타냄; 3) 처음 두 반응기에서 생산된 전체 중합체에 대해 나타냄.

참고: C₂⁻: 에틸렌; C₃⁻: 프로필렌

[표 4]

7일 후의 중합체의 물성	실시예 2
굽힘 계수, MPa	1755
0 °C에서의 Izod 충격 내성, kJ/m ²	NB ¹⁾
-10 °C에서의 Izod 충격 내성, kJ/m ²	11.2
-20 °C에서의 Izod 충격 내성, kJ/m ²	6.1
인장 항복 강도, MPa	33
파이프와 관계한 물성	
원강성도, kN/m ²	16
인장 탄성 계수, MPa	2148

1) 깨지지 않음 (Not broken)

실시에 1 및 2는, 본 발명에 따른 파이프가 종래 기술의 파이프의 인장 탄성 계수와 반대로, 2000 MPa 보다 더 높은 인장 탄성 계수 값을 갖는다는 것을 보여준다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 따른 파이프는 실내 사용 및 바람직하게 실외 사용을 위한 비압력 파이프 용품, 예컨대 폐수 파이프에 특히 적합하다. 특히, 높은 강성도의 물성으로 인해, 상기 파이프는 지하 배수 파이프 및 매장된 하수 파이프로서의 용도를 발견할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

압출, 성형 및 이들의 조합에 의해 제조된, 하기를 포함 (중량%) 하는 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물을 포함하는 제품:

1) 프로필렌 단일중합체 및 프로필렌과 에틸렌, C_4-C_{10} α -올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 0.1 내지 10 %의 α -올레핀과의 랜덤 공중합체 및 삼원 공중합체로부터 선택된 65-95 %의 결정질 프로필렌 중합체 (상기 중합체는 85 % 이상의 양이 주변 온도에서 크실렌에 불용성이며, 4 내지 13 범위의 복합분산 지수, 및 2.2 dl/g 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 가짐); 및

2) 15 내지 85 % 범위의 에틸렌 함량, 및 1.4 g/ml 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 갖는, 에틸렌과 C_3-C_{10} α -올레핀 및 임의로 디엔과의 5-35 %의 엘라스토머 올레핀 중합체;

여기서, 엘라스토머 중합체 (2)의 고유 점성도 값에 대한 결정질 중합체 (1)의 고유 점성도 값의 비율은 0.45 내지 1.6 범위임.

청구항 2.

제 1 항의 제품에 있어서, 결정질 프로필렌 중합체가 4.5 내지 12의 복합분산 지수를 갖는 제품.

청구항 3.

제 1 항 및 제 2 항의 제품에 있어서, 2000 MPa 보다 높은 인장 탄성 계수를 갖는 제품.

청구항 4.

하나 이상의 층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 단층 또는 복층 파이프.

청구항 5.

제 4 항에 따른 단층 또는 복층 파이프에 있어서, 매끈한 내부 및 외부 표면이 있고 외부 직경이 20 mm 이상 내지 2000 mm 이하인 고체상 벽 파이프의 원강성도 (SN) 값이 하기의 수학적 관계를 충족하는 단층 또는 복층 파이프,

$$270 \text{ kN/m}^2 \times [10/(\text{SDR}-1)]^3 \geq \text{SN} \geq 130 \text{ kN/m}^2 \times [10/(\text{SDR}-1)]^3$$

여기서, SDR은 파이프 벽 두께에 대한 외부 직경의 비율을 나타냄.

청구항 6.

제 4 항 또는 제 5 항에 따른 파이프에 있어서, 파이프는 폐수 파이프, 지하 배관 파이프, 또는 매장된 하수 파이프 중 하나인 파이프.

청구항 7.

2 g/10분 이하의 용융 유동 속도 값을 갖고, 하기를 포함 (중량%) 하는 헤테로페이스 폴리올레핀 조성물:

1) 프로필렌 단일중합체 및 프로필렌과 에틸렌, C_4 - C_{10} α -올레핀 및 이들의 혼합물로부터 선택된 0.1 내지 10 %의 α -올레핀과의 랜덤 공중합체 및 삼원 공중합체로부터 선택된 65-95 %의 결정질 프로필렌 중합체 (상기 중합체는 85 % 이상의 백분율이 주변 온도에서 크실렌에 불용성이며, 4 내지 13 범위의 복합분산 지수, 및 2.2 dl/g 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 가짐); 및

2) 15 내지 85 % 범위의 에틸렌 함량을 갖고, 1.4 g/ml 이상의 고유 점성도 ($[\eta]$) 값을 갖는, 에틸렌과 C_3 - C_{10} α -올레핀 및 임의로 디엔과의 5-35 %의 엘라스토머 올레핀 중합체;

여기서, 엘라스토머 중합체 (2)의 고유 점성도 값에 대한 결정질 중합체 (1)의 고유 점성도 값의 비율은 0.45 내지 1.6 범위임.

청구항 8.

제 7 항의 조성물에 있어서, 결정질 프로필렌 중합체가 4.5 내지 12의 복합분산 지수를 갖는 조성물.

청구항 9.

제 7 항에 따른 조성물이 압출되거나 또는 성형되거나 또는 두 가지 모두가 수행된 제 1 항의 제품을 생산하는 공정.

청구항 10.

제 7 항 및 제 8 항의 조성물로부터 만들어진 압출된 형상, 박막, 및 판.