(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0032902
(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/06 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C08F 210/08* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/651* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/06 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7003690
(22) 출원일자(국제) 2022년06월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/035826
(87) 국제공개번호 WO 2023/278772
국제공개일자 2023년01월05일
(30) 우선권주장
63/218,156 2021년07월02일 미국(US)

(71) 출원인
더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500
(72) 발명자
마 지루
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
레고 조세 마누엘
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

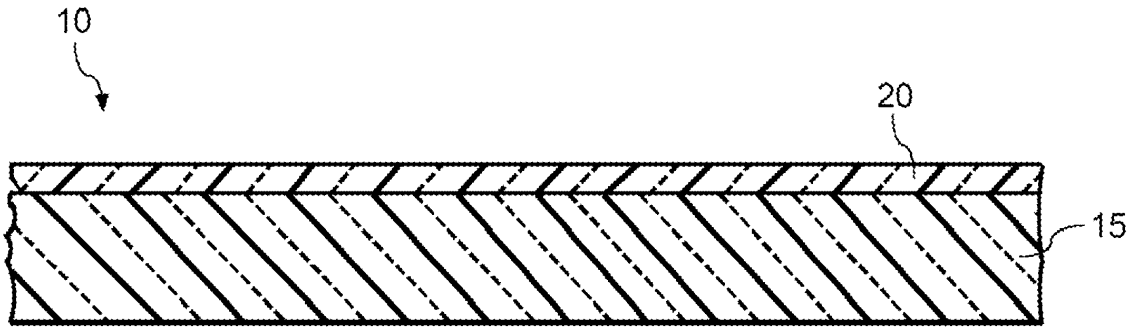
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌 삼원공중합체 및 이로부터 제조된 열 밀봉 필름**

(57) 요 약

열 밀봉 응용 분야에 사용하기에 특히 적합한 프로필렌 삼원공중합체가 구성된다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 다층 필름에 열 밀봉 층을 형성하는 데 사용될 수 있다. 상기 열 밀봉 층은 포장물 및 기타 물품을 형성하기 위해 2개의 대향 필름 층을 함께 결합시키는 데 사용될 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 증가된 무작위적인 에틸렌 분포를 갖도록 형성되어, 감소된 중합체 결정화도, 감소된 용융 온도, 및 더 낮은 열 밀봉 온도를 생성한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 27/32 (2021.01)
B32B 27/34 (2013.01)
C08F 210/08 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 4/651 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08F 2500/27 (2021.01)
C08F 2500/36 (2021.01)
(72) 발명자
리즈 조나단
미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.
차이 핑
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 웨스트 웨이 스트리트 122 스위트 401-에이 그레이스 매니지먼트 서비시즈 (지엠에스)

명 세 서

청구범위

청구항 1

프로필렌 삼원공중합체로서,

1차 단량체로서의 프로필렌;

약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 에틸렌 함량;

약 1 중량% 내지 8 중량% 미만의 부텐 함량을 포함하고;

상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 1 g/10분 내지 약 30 g/10분의 용융 유량을 갖고, 140℃ 미만의 용융 온도를 갖고, 하기와 같이 정의되는 에틸렌의 서열 길이 분포를 갖고:

$nE < 0.0353Et + 1.08$

상기 식에서 Et는 에틸렌 중량 함량인, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 부텐 함량이 약 3 중량% 내지 7 중량%, 예를 들어 약 5 중량% 내지 약 6.5 중량%인, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 삼원공중합체가 약 115℃ 미만, 예를 들어 약 110℃ 미만의 열 밀봉 개시 온도를 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체가 약 110℃ 내지 약 135℃, 예를 들어 약 110℃ 내지 130℃ 미만의 용융 온도를 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 자일렌 가용물 함량이 약 2 중량% 내지 약 10 중량%인, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 2 g/10분 내지 약 20 g/10분의 용융 유량을 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 1.5 중량% 내지 약 3.5 중량%의 에틸렌 함량을 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 비-프탈레이트 촉매를 사용하여 지글러-나타 촉매된, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 87 중량% 내지 약 98 중량%의 프로필렌 함량을 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 1.00 내지 약 1.20의 에틸렌의 서열 길이 분포를 갖는, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 비스브레이킹된(visbroken) 프로필렌 삼원공중합체 또는 반응기-내 등급 프로필렌 삼원공중합체인, 프로필렌 삼원공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 프로필렌 삼원공중합체를 제조하는 방법으로서, 지글러-나타 촉매의 존재하에 프로필렌 단량체, 에틸렌 단량체 및 부텐 단량체를 중합하는 단계를 포함하고, 상기 지글러-나타 촉매는 촉매 성분 및 활성 제한제를 포함하고, 상기 고체 촉매 성분은 마그네슘 모이어티, 티타늄 모이어티, 및 내부 전자 공여체를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 단량체는 슬러리 루프 반응기에서 상기 고체 촉매 성분 및 상기 활성 제한제의 존재 하에 중합되는, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 단량체는 기상 반응기에서 상기 고체 촉매 성분 및 상기 활성 제한제의 존재 하에 중합되는, 방법.

청구항 15

제12항, 제13항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내부 전자 공여체는 치환된 페닐렌 디에스테르를 포함하는, 방법.

청구항 16

중합체 조성물로서, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 프로필렌 삼원공중합체를 함유하고, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 70 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 80 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 90 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 95 중량% 초과의 양으로 상기 중합체 조성물에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 17

중합체 필름 층으로서, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 프로필렌 삼원공중합체를 포함하고, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 70 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 80 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 90 중량% 초과의 양으로, 예를 들어 약 95 중량% 초과의 양으로 상기 중합체 필름 층에 존재하는, 중합체 필름 층.

청구항 18

다층 필름 구조물로서,

열가소성 중합체를 포함하는 베이스 층; 및

프로필렌 삼원공중합체를 포함하는 열 밀봉 층 - 여기서 상기 프로필렌 삼원공중합체는 1차 단량체로서의 프로필렌, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 에틸렌 함량; 약 1 중량% 초과의 부텐 함량을 가지며, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 1 g/10분 내지 약 20 g/10분의 용융 유량, 약 110℃ 미만의 열 밀봉 개시 온도, 및 하기와 같이 정의되는 에틸렌의 서열 길이 분포를 갖고:

$nE < 0.0353Et + 1.08$

상기 식에서 Et는 에틸렌 중량 함량임 - 을 포함하는, 다층 필름 구조물.

청구항 19

제18항에 있어서, 포장용 필름을 포함하는 다층 필름 구조물.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 삼원공중합체의 부텐 함량은 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 8 중량%인, 다층 필름 구조물.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 110℃ 내지 약 129℃의 용융 온도를 갖는, 다층 필름 구조물.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 자일렌 가용물 함량은 약 2 중량% 내지 약 10 중량%인, 다층 필름 구조물.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 삼원공중합체는 약 1.00 내지 약 1.20의 에틸렌의 서열 길이 분포를 갖는, 다층 필름 구조물.

청구항 24

제18항에 있어서, 상기 필름 구조물은 공압출되고 이축 배향되거나 또는 일방향 배향되거나 또는 캐스트 필름 가공되는, 다층 필름 구조물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 2021년 7월 2일자로 출원된 미국 임시 특허 출원 제63/218,156호의 우선권의 이익을 주장하며, 이의 내용은 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 폴리올레핀 중합체는 다수의 다양한 응용 분야 및 분야에 사용된다. 폴리올레핀 중합체는 예를 들어, 용이하게 가공될 수 있는 열가소성 중합체이다. 폴리올레핀 중합체는 또한 재순환되고 재사용될 수 있다. 폴리올레핀 중합체는 탄화수소, 예를 들어 프로필렌 및 알파-올레핀으로부터 형성되는데, 이들은 석유화학물질로부터 얻어지고 풍부하게 이용 가능하다.

[0004] 한 응용 분야에서, 폴리올레핀 중합체는 열 밀봉 필름 및 포장재 제조에 사용하도록 제형화 및 설계된다. 포장재에 사용하기 위한 열 밀봉 필름은 일반적으로 복수의 중합체 층을 포함한다. 적어도 하나의 표면 층은, 포장물을 밀봉할 때 인접한 층에 열적으로 결합시키거나 열 밀봉하기 위해 더 낮은 용융 온도를 갖도록 제형화된 열 밀봉 층으로 지칭된다. 지금까지, 열 밀봉 층을 구성하는 데 폴리프로필렌 삼원공중합체가 사용되어 왔다. 폴리프로필렌 삼원공중합체는 일반적으로 프로필렌, 에틸렌 및 1-부텐 또는 다른 고급 알파-올레핀 단량체를 포함하는 단량체의 조합으로부터 제조된다. 에틸렌 단량체를 혼입하면 생성된 중합체의 용융 온도를 낮출 수 있다. 1-부텐과 같은 제3 단량체를 혼입하면 중합체 및 중합체로부터 제조된 열 밀봉 층의 전반적인 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 부텐은 더 높은 용융 온도에서 열 밀봉 개시 온도를 낮출 수 있다.

[0005] 폴리프로필렌 삼원공중합체는 예를 들어, 인장 강도, 인열 저항성, 스크래치 저항성 및 낮은 탁도와 관련하여 포장재 응용 분야에서 바람직한 물리적 특성을 나타냈다. 다양한 상이한 열 밀봉성 필름이 예를 들어, 미국 특허 제4,256,784호, 미국 특허 제6,365,682호, 미국 특허출원공개 제2006/0029824호 및 미국 특허출원공개 제2004/0081842호에 개시되어 있으며, 이들 모두는 본원에 인용되어 포함된다.

[0006] 지금까지 다양한 열 밀봉성 필름이 제조되어 왔으나, 여전히 추가적인 개선이 필요한 실정이다. 특히, 공단량체 함량을 증가시키거나 중합체 또는 중합체로부터 제조된 필름 층의 다른 특성을 저하시키지 않으면서 더 낮은 용융 온도 및 감소된 열 밀봉 개시 온도를 나타내는 열 밀봉 응용 분야를 위해 제형화된 중합체에 대한 필요성

이 남아 있다. 예를 들어 열 밀봉 개시 온도를 낮추면 필름 포장재 응용 분야에서 밀봉 시간을 크게 줄여 사이클 시간을 단축하고 생산성을 높일 수 있다. 또한, 더 낮은 에틸렌 함량을 갖고 반응기 오염 문제 없이 제조될 수 있는 열 밀봉 응용 분야를 위해 제형화된 중합체에 대한 필요성도 존재한다.

발명의 내용

[0007] 일반적으로, 본 개시내용은 포장용 필름의 열 밀봉 층으로 사용하기에 매우 적합한 프로필렌 삼원공중합체에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 1차 단량체로서 프로필렌을 함유하고, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 에틸렌 함량을 가지며, 약 1 중량% 내지 8 중량% 미만의 부텐 함량을 갖는다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 1 g/10분 내지 약 30 g/10분의 용융 유량을 갖고, 140℃ 미만의 용융 온도를 갖고, 하기와 같이 정의되는 에틸렌의 서열 길이 분포를 갖고:

[0008] $nE < 0.0353Et + 1.08$

[0009] 상기 식에서 Et는 에틸렌 중량 함량이다. 특히 유리하게는, 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 프탈레이트를 포함하지 않도록 제형화될 수 있다.

[0010] 일 양태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 부텐 함량은 약 3 중량% 내지 약 6.9 중량%, 예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 6.9 중량%이다. 일 양태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 에틸렌 함량은 약 1.5 중량% 내지 약 3.5 중량%일 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 프탈레이트 내부 전자 공여체를 사용하지 않고 지글러-나타 촉매될 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체의 프로필렌 함량은 일반적으로 약 87 중량% 초과, 예를 들어 약 90 중량% 초과, 예를 들어 약 92 중량% 초과, 예를 들어 약 94 중량% 초과, 및 일반적으로 약 98 중량% 미만이다.

[0011] 상기와 같이 제형화된 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 약 115℃ 미만, 예를 들어 약 110℃ 미만의 열 밀봉 개시 온도를 가질 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는, 일 양태에서, 약 110℃ 내지 약 129℃의 용융 온도를 가질 수 있다. 용융 유량은 약 2 g/10분 내지 약 10 g/10분일 수 있다. 일 양태에서, 상기 삼원공중합체는 약 1.0 내지 약 1.2의 에틸렌의 서열 길이 분포를 가질 수 있다. 선택적으로, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 비스브레이킹된(visbroken) 프로필렌 삼원공중합체일 수 있다.

[0012] 본 개시내용은 또한 전술된 바와 같은 프로필렌 삼원공중합체를 함유하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 70 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 80 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 90 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 95 중량% 초과의 양으로 상기 중합체 조성물에 존재할 수 있다. 상기 중합체 조성물은 또한 하나 이상의 항산화제, 하나 이상의 산 제거제, 하나 이상의 UV 안정제, 하나 이상의 열 안정제, 슬립제, 블로킹 방지제 등을 포함하는 다양한 기타 첨가제를 함유할 수 있다.

[0013] 본 개시내용은 또한 전술된 바와 같은 프로필렌 삼원공중합체를 함유하는 중합체 필름 층에 관한 것이다. 상기 중합체 필름 층은 상기 중합체 조성물로부터 형성될 수 있다.

[0014] 또 다른 양태에서, 본 개시내용은 다층 필름 구조물에 관한 것이다. 상기 다층 필름 구조물은 열가소성 중합체를 포함하는 베이스 층 및 프로필렌 삼원공중합체를 포함하는 열 밀봉 층을 포함한다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 전술된 바와 같은 특성을 가질 수 있다. 일 양태에서, 상기 다층 필름 구조물은 포장용 필름을 포함할 수 있다. 상기 필름 구조물은 공압출에 의해 형성될 수 있다. 원하는 경우, 상기 필름 구조물은 일방향으로 배향되거나 이축으로 배향될 수도 있다.

[0015] 본 개시내용의 다른 특징 및 양태를 하기에서 보다 상세하게 논의한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 본 개시내용의 완전하고 실시 가능하게 하는 개시내용은 첨부 도면의 참조를 포함하여 본 명세서의 나머지 부분에서 더 구체적으로 제시된다.

도 1은 본 개시내용에 따라 제조된 다층 필름의 일 실시형태의 단면도이다.

도 2는 본 개시내용에 따라 제조된 다층 필름의 대안적인 실시형태의 단면도이다.

도 3은 본 개시내용에 따라 제조될 수 있는 열 밀봉 포장물의 사시도이다.

도 4는 하기 실시예에 제시된 결과의 일부를 나타낸 그래프이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징부 또는 요소를 나타내는 것으로 의도된다.

정의 및 시험 과정

본원에 사용된 용어 "프로필렌 삼원공중합체"는 적어도 2개의 공단량체, 예를 들어 에틸렌 및 또 다른 알파-올레핀 단량체, 예를 들어 1-부텐과 조합된 대부분의 중량%의 프로필렌 단량체를 함유하는 삼원공중합체이다. 프로필렌 삼원공중합체는 중합체 사슬에 무작위적인 또는 통계적인 분포로 존재하는 다른 공단량체의 개별 반복 단위를 가질 수 있다.

본원에 사용된 용융 유량(MFR: melt flow rate)은 프로필렌계 중합체에 대해 2.16 kg 중량으로 230℃에서 ASTM D1238 시험 방법에 따라 측정된다.

자일렌 가용물(XS: xylene soluble)은 폴리프로필렌 랜덤 공중합체 수지의 샘플을 뜨거운 자일렌에 용해시키고 용액을 25℃로 냉각시킨 후에 용액 중에 남아 있는 수지의 중량%로서 정의된다. 이는 또한 60분의 침전 시간을 사용하는 ASTM D5492-06에 따른 중량 측정 XS 방법으로도 지칭되며 본원에서는 "습식 방법"으로도 지칭된다. XS는 또한 하기와 같이 Viscotek 방법에 따라 측정될 수 있다: 0.4 g의 중합체를 60분 동안 130℃에서 교반하면서 20 ml의 자일렌에 용해시킨다. 그런 다음, 용매를 25℃까지 냉각시키고, 60분 후에 불용성 중합체 분획을 여과한다. 생성된 여액은 1.0 ml/분으로 유동하는 THF 이동상을 갖는 Viscotek ViscoGEL H-100-3078 컬럼을 사용하는 유동 주입 중합체 분석(flow injection polymer analysis)에 의해 분석된다. 컬럼은 45℃에서 작동하는 광산란, 점도계 및 굴절계 검출기와 함께 Viscotek 모델 302 삼중 검출기 어레이에 결합된다. 기기 보정은 Viscotek PolyCAL™ 폴리스티렌 표준으로 유지된다. 폴리프로필렌(PP: polypropylene) 단독중합체, 예를 들어 다양한 상업적 공급원으로부터 입수 가능한 이축 배향 폴리프로필렌(BOPP: biaxially oriented polypropylene) 등급 L5D98이, Viscotek 기기 및 샘플 제조 절차가 방법 성능을 확인하기 위한 대조군으로서 L5D98을 사용함으로써 일관된 결과를 제공하도록 하기 위한 기준 물질로 사용된다. L5D98에 대한 값은 처음에 상기에서 식별된 ASTM 방법을 사용한 시험에서 유래된다.

전술된 ASTM D5492-06 방법은 자일렌 가용성 부분을 결정하도록 변경될 수 있다. 일반적으로, 절차는 2 g의 샘플을 칭량하고 24/40 조인트(joint)를 갖는 400 ml 플라스크에 200 ml o-자일렌에 샘플을 용해시키는 것으로 이루어진다. 플라스크를 수냉식 응축기에 연결하고, 내용물을 교반하고 질소(N_2) 하에 환류 가열한 다음, 추가로 30분 동안 환류 상태를 유지한다. 이어서, 용액을 25℃의 온도 제어된 수조에서 60분 동안 냉각시켜 자일렌 불용성 분획을 결정화시킨다. 용액이 냉각되고 불용성 분획이 용액으로부터 침전되면, 이를 25 미크론 여과지를 통해 여과함으로써 자일렌 불용성 부분(XI: xylene insoluble portion)으로부터 자일렌 가용성 부분(XS: xylene soluble portion)을 분리한다. 100 ml의 여액을 미리 칭량된 알루미늄 팬에 수집한 다음, 질소 스트림 하에 이러한 100 ml의 여액으로부터 o-자일렌을 증발시킨다. 용매가 증발하면, 팬 및 내용물을 100℃ 진공 오븐에 30분 동안 또는 건조될 때까지 넣어 둔다. 이어서, 팬을 실온으로 냉각시킨 다음 칭량한다. 자일렌 가용성 부분은 XS (중량%)=$[(m_3-m_2)*2/m_1]*100$으로 계산되며, 여기서 m_1은 사용된 샘플의 본래의 중량이고, m_2는 비어 있는 알루미늄 팬의 중량이며, m_3은 팬 및 잔사의 중량이다(별표 *는, 여기 및 본 개시내용의 다른 곳에서, 식별된 항목들 또는 값들을 곱한다는 것을 나타낸다).

중합체 내의 단량체의 서열 분포는 ^{13}C-NMR에 의해 결정될 수 있으며, 이는 또한 이웃하는 프로필렌 잔기와 관련하여 부텐 잔기의 위치를 알아낼 수 있다. ^{13}C NMR은 에틸렌 함량, 부텐 함량, 트리아드 분포, 및 트리아드 입체규칙성을 측정하는 데 사용될 수 있으며, 하기와 같이 수행된다: 대략 2.7 g의, 0.025 M Cr(AcAc)3을 함유하는 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 Norell 1001-7 10 mm NMR 튜브 내 0.20 g의 샘플에 첨가하여 샘플을 제조한다. 가열 블록을 사용하여 튜브 및 이의 내용물을 150℃까지 가열하여 샘플을 용해 및 균질화시킨다. 균질성을 보장하기 위해 각각의 샘플을 시각적으로 조사한다. Bruker Dual DUL 고온 크리오프로브(CryoProbe)가 장착된 Bruker 400 ㎒ 분광기를 사용하여 데이터를 수집한다. 데이터 파일당 512개의 트랜지언트(transient), 6초 펄스 반복 지연, 90도 플립 각도, 및 120℃의 샘플 온도를 갖는 역 게이트 디커플링을 사용하여 데이터를 획득한다. 모든 측정은 잠금 모드에서 회전하지 않는 샘플에 대해 이루어진다. 샘플을 데이터 획득 전 10분 동안 열적으로 평형을 이루게 둔다. 본 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 방법에 따라 퍼센트 mm 입체규칙성 및 에틸렌의 중량%를 계산하며, 이는 하기와 같이 간략히 요약된다.

서열 길이 분포는 하기 방정식에 의해 정의되며:

nE < 0.0353Et + 1.08

여기서 Et는 에틸렌 중량 함량이고, 서열 길이는 하기 방정식에 의해 정의된다:

$$nE = 2 * \frac{\left(EE + \frac{PE}{2} + \frac{BE}{2}\right)}{(PE + BE)}$$

서열 길이는 ^{13}C NMR 분광법으로 측정된다. 피크 할당, 공단량체 함량 및 단량체 서열 길이(nE)는 문헌[Zhang et al. Polymer Journal, Vol 35, No. 7, pp 551-559 (2003)]에 기재된 방법에 따라 계산된다.

편의를 위해, 부텐 함량은, 1차 방법으로서, 전술된 ^{13}C NMR을 사용하여 결정된 부텐 값과 상관관계가 있는 푸리에 변환 적외선법(FTIR: Fourier Transform Infrared method)을 사용하여 또한 측정될 수 있다. 두 가지 방법을 사용하여 수행된 측정 간의 상관관계 및 일치는 예를 들어, 문헌[J. R. Paxson, J. C. Randall, "Quantitative Measurement of Ethylene Incorporation into Propylene Copolymers by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy", Analytical Chemistry, Vol. 50, No. 13, Nov. 1978, 1777-1780]에 기재되어 있다.

Mw/Mn("MWD"로도 또한 지칭됨) 및 Mz/Mw는 폴리프로필렌의 경우 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography) 분석 방법에 따라 GPC로 측정된다. 중합체를 IR5 MCT(수은 카드뮴 텔루라이드-고감도, 열전 냉각식 IR 검출기), Polymer Char 4 모세관 점도계, Wyatt 8각 MALLS 및 3개의 Agilent Plgel Olexis(13 um)가 있는 Polymer Char 고온 GPC 상에서 분석한다. 오븐 온도를 150℃로 설정한다. 용매는 약 200 ppm의 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 함유하는 질소 퍼징된 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. 유량은 1.0 mL/분이고, 주입 부피는 200 μl이다. N2 퍼징되고 예열된 TCB(200 ppm BHT 함유)에서 샘플을 부드럽게 교반하면서 160℃에서 2시간 동안 용해시킴으로써 2 mg/mL 샘플 농축물을 제조한다. 본 개시내용에 따라 제조된 삼원공중합체는 약 3 초과, 예를 들어 약 4 초과, 예를 들어 약 4.8 초과 및 약 8 미만, 예를 들어 약 7 미만의 MWD를 가질 수 있다.

20개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 실행하여 GPC 컬럼 세트를 보정한다. 표준의 분자량(MW)은 266 내지 12,000,000 g/mol의 범위이고, 표준은 6개의 "칵테일" 혼합물에 함유되었다. 각각의 표준 혼합물은 개별 분자량 사이에 적어도 10개의 분리를 갖는다. 폴리스티렌 표준은 1,000,000 g/mol 이상의 분자량의 경우 20 mL의 용매 중 0.005 g으로, 및 1,000,000 g/mol 미만의 분자량의 경우 20 mL의 용매 중 0.001 g으로 제조된다. 폴리스티렌 표준을 160℃에서 60분 동안 교반 하에 용해시킨다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 실행하고, 가장 높은 분자량 성분을 감소시키는 순서로 실행하여 분해 효과를 최소화한다. 용출 부피의 함수로서 4차 다항식 피팅을 사용하여 로그 분자량 보정을 생성한다. 등가 폴리프로필렌 분자량은 폴리프로필렌(문헌[Scholte et. al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3763-3782 (1984)]) 및 폴리스티렌(문헌[Otocka et. al. *Macromolecules*, 4, 507 (1971)])에 대한 보고된 마크-후윙크 계수를 사용하여 하기 방정식을 사용하여 계산되며:

$$M_{pp} = \left\{ \frac{K_{PS} M_{PS}^{(a_{PS}+1)}}{K_{PP}} \right\}^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

상기 식에서 M_{pp}는 PP 등가 MW이고, M_{PS}는 PS 등가 MW이고, PP 및 PS에 대한 마크-후윙크 계수의 값 및 log K는 하기 표 1에 열거되어 있다.

[표]

중합체	A	Log K
폴리프로필렌	0.725	-3.721
폴리스티렌	0.702	-3.900

용융점 또는 용융 온도 및 결정화 온도는 시차 주사 열량측정법(DSC: differential scanning calorimetry)를 사용하여 결정된다. 용융점은 시험 중에 형성되는 1차 피크이며, 일반적으로, 형성되는 두 번째 피크이다. 용어 "결정화도"는 결정 구조를 형성하는 원자 또는 분자 배열의 규칙성을 지칭한다. 중합체 결정화도는 DSC를 사용하여 검사할 수 있다. T_{me}는 용융이 종료되는 온도를 의미하고, T_{max}는 최고 용융 온도를 의미하며, 이들 둘 모두는 최종 가열 단계로부터의 데이터를 사용하여 DSC 분석으로부터 당업자에 의해 결정된다. DSC 분석에 적합한 한 가지 방법은 TA Instruments, Inc.의 모델 Q1000™ DSC를 사용한다. DSC의 보정은 하기 방식으로 수

행된다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬에 샘플 없이 셀을 -90℃부터 290℃까지 가열하여 기준선을 얻는다. 이어서, 샘플을 180℃로 가열하고 10℃/분의 냉각 속도로 샘플을 140℃로 냉각시킨 다음, 샘플을 1분 동안 140℃에서 등온으로 유지하고, 그런 다음 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 140℃에서 180℃로 가열함으로써 7 mg의 새로운 인듐 샘플을 분석한다. 인듐 샘플의 용융열 및 용융 시작을 결정하고, 용융 시작의 경우 156.6℃에서 0.5℃ 이내이고, 용융열의 경우 28.71 J/g에서 0.5 J/g 이내인 것으로 결정되고 확인된다. 이어서, DSC 팬에서 새로운 샘플의 작은 방울을 10℃/분의 냉각 속도로 25℃에서 -30℃로 냉각시켜 탈이온수를 분석한다. 샘플을 -30℃에서 2분 동안 등온으로 유지하고 10℃/분의 가열 속도로 30℃까지 가열한다. 용융 시작은 0℃에서 0.5℃ 이내로 결정되고 확인된다.

고결정질 폴리프로필렌 중합체의 결정화도를 측정하는 한 가지 방법은 시차 주사 열량측정법(DSC)을 사용하는 방법이다. 프로필렌 중합체의 작은 샘플(밀리그램 크기)을 알루미늄 DSC 팬에 밀봉한다. 샘플을 분당 25 cm의 질소 퍼지로 DSC 셀에 넣고 약 -80℃로 냉각시킨다. 분당 10℃로 225℃까지 가열하여 샘플에 대한 표준 열 이력을 설정한다. 이어서, 샘플을 약 -80℃로 냉각시키고 분당 10℃로 225℃까지 재가열한다. 제2 스캔에 대해 관찰된 융해열($\Delta H_{관찰}$)을 기록한다. 관찰된 융해열은 하기 방정식에 의한 폴리프로필렌 샘플의 중량을 기준으로 하는 중량%의 결정화도와 관련이 있으며:

$$결정화도, \% = \frac{\Delta H_{관찰}}{\Delta H_{이소택틱\ PP}} \times 100$$

상기 식에서, 문헌[*Macromolecular Physics*, Volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New Your, 1980, p 48]에 보고된 바와 같이, 이소택틱 폴리프로필렌에 대한 융해열($\Delta H_{이소택틱\ PP}$)은 중합체 그램당 164.92 주울(J/g)이다. 본 개시내용의 삼원공중합체는 약 60% 미만, 예를 들어 약 55% 미만, 예를 들어 약 50% 미만, 예를 들어 약 45% 미만, 및 약 25% 초과, 예를 들어 약 35% 초과의 결정화도를 가질 수 있다.

대안적으로, 결정화도는 또한 가열시 결정화열(HCH: heat of crystallization upon heating) 방법을 사용하여 측정될 수도 있다. HCH 방법에서, 샘플을 200℃에서 평형화시키고 그 온도에서 3분 동안 유지한다. 등온 단계 후, 데이터 스토리지를 켜고, 샘플을 분당 10℃로 -80℃까지 램프시킨다. -80℃에 도달한 경우, 데이터 샘플링을 끄고, 샘플을 해당 온도에서 3분 동안 유지한다. 제2 등온 단계 후, 데이터 스토리지를 켜고, 샘플을 분당 10℃로 200℃까지 램프시킨다.

용어 "열 밀봉 개시 온도"(HSIT: heat seal initiation temperature)는, 밀봉된 필름을 사용하는 열 밀봉 곡선 상에서 열 밀봉 강도가 0의 열 밀봉 강도에서 처음으로 상승하기 시작할 때의 밀봉 온도로 정의된다. HSIT 측정은 BMS TT 03 방법을 사용하여 Bruckner의 필름 시험 상용 실험실에서 수행될 수 있다. 필름을 Brugger HSG-CC 열 밀봉 기계를 사용하여 1 bar 압력 및 1초 체류 시간 하에 선택된 온도에서 밀봉한다. 밀봉된 필름을 15 mm 폭의 스트립으로 절단한다. 밀봉 강도는 인장 시험기의 클램프로 필름을 잡고 그립 사이에 180° 각도로 잡아당겨 Zwick 인장 강도 기계에서 시험한다. 열 밀봉 개시 온도(HSIT)는 1.0 N/15 mm의 밀봉 강도가 달성되는 밀봉 온도로 결정된다.

필름 헤이즈는 하기의 ASTM D1003 방법에 따라 측정되었다. 코어 층(B)으로는 단독중합체 폴리프로필렌을 사용하였고, 스킨 층(A)으로는 삼원공중합체를 사용하였으며, 필름 구조는 ABA 3층 구조이다. 총 필름 두께는 약 20 μm이며 코어 층과 스킨 층 비율은 90:10이다. 본 개시내용에 따라 제조된 필름은 약 1% 미만, 예를 들어 약 0.8% 미만, 예를 들어 약 0.6% 미만 및 약 0.1% 초과의 헤이즈를 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 다양한 실시형태가 이하에서 설명된다. 구체적인 실시형태는 완전한 설명 또는 본원에서 논의되는 더 넓은 양태에 대한 제한으로서 의도되지 않는다는 점에 유의해야 한다. 특정 실시형태와 관련하여 기술되는 하나의 양태는 반드시 그 실시형태로 제한되지 않으며 임의의 다른 실시형태(들)로 실시될 수 있다.

[0018] 수치 범위와 관련하여 본원에서 이용되는 용어 "대략", "약", "실질적으로", 및 유사 용어는 당업자에 의해 이해될 것이고, 이것이 사용되는 문맥에 따라 어느 정도로 달라질 것이다. 당업자에게 명백하지 않은 용어가 사용되는 경우, 이것이 사용되는 문맥을 고려할 때, 용어는 개시된 값의 ±10%일 것이다. "대략", "약", "실질적으로", 및 유사 용어가 구조적 특징(예를 들어, 형상, 크기, 배향, 방향 등을 기재하기 위함)에 적용되는 경우, 이러한 용어는, 예를 들어, 제조 또는 조립 과정으로부터 야기될 수 있는 구조의 사소한 변형을 포함하는 것을 의미하고, 본 개시내용의 기술 요지와 관련된 해당 기술 분야의 당업자에게 일반적이고 허용되는 용법과 조화를

이루는 광범위한 의미를 갖는 것으로 의도된다. 따라서, 이러한 용어는 기재 및 청구되는 기술 요지의 비실질적인 또는 중요하지 않은 수정 또는 변경이 첨부된 청구범위에 언급된 본 개시내용의 범주 내에 있는 것으로 간주된다는 것을 나타내는 것으로 해석되어야 한다.

[0019] 요소를 기재하는 맥락에서(특히, 하기 청구범위의 맥락에서) 용어 "하나" 및 "한" 및 "그" 및 유사 지시 대상의 사용은, 본원에서 달리 나타내거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위의 언급은, 본원에서 달리 나타내지 않는 한, 단지 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 나타내는 약칭 방법으로서 역할하는 것으로 의도되며, 각각의 개별 값은 본원에서 개별적으로 언급된 것처럼 본 명세서에 포함된다. 본원에 기재되는 모든 방법은 본원에서 달리 나타내거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에서 제공되는 임의의 및 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "예를 들어")의 사용은 단지 실시형태를 더 잘 예시하는 것으로 의도되고, 달리 나타내지 않는 한 청구범위의 범주를 제한하지 않는다. 본 명세서의 어떠한 언어도 임의의 청구되지 않은 요소를 필수적인 것으로 나타내는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0020] 일반적으로, 본 개시내용은 우수한 기계적 및 물리적 특성을 유지하면서 더 낮은 용융 온도를 나타내는 프로필렌 삼원공중합체에 관한 것이다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 포장용 필름과 같은 다양한 물품에 열 밀봉 층을 형성하는 데 특히 매우 적합하다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 감소된 열 밀봉 개시 온도를 나타낼 수 있다. 이와 관련하여, 포장물 제조에 사용되는 경우, 상기 프로필렌 삼원공중합체로 제조된 열 밀봉 층은 과거에 제조된 열 밀봉 층에 비해 밀봉 시간과 사이클 시간을 단축하고 생산 속도를 높일 수 있다. 일 양태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 과거에 제조된 유사한 삼원공중합체와 비교하여 공단량체 수준을 크게 증가시킬 필요가 없으면서 형성된다. 또한, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 상대적으로 낮은 에틸렌 함량으로 형성될 수 있다.

[0021] 적어도 하나의 외부 열 밀봉 층을 함유하는 다층 필름은 모든 다양한 유형의 포장물을 형성하는 데 사용된다. 상기 포장물은 유연할 수 있거나 또는 단단할 수 있다. 상기 포장물은 예를 들어 간식용 음식, 사탕, 하드웨어, 기타 모든 유형의 식품, 소비재 등을 포함하는 무한한 다양한 품목을 수용하고 보관하는 데 사용될 수 있다. 상기 열 밀봉 층은, 포장물에 내용물을 충전하기 전과 후에, 열과 압력을 사용하여 대향하는 두 필름 층을 밀봉하는 데 사용된다.

[0022] 포장물 및 기타 용기를 밀봉하는 데 사용되는 열 밀봉 층은 이상적으로는 상대적으로 낮은 용융 온도 및/또는 열 밀봉 개시 온도를 갖다. 예를 들어, 열 밀봉 공정 중에, 상기 열 밀봉 층의 사용을 통해 포장물의 밀봉을 개시하는 데 필요한 온도는, 밀봉 과정 동안 포장물이 열화되거나 주름지거나 일그러지지 않도록, 1차 필름 층의 연화점보다 낮아야 한다.

[0023] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 개시내용에 따라 제조된 다층 필름의 다양한 실시형태가 단지 예시적인 목적으로 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 이 실시형태에서, 상기 다층 필름(10)은 본 개시내용에 따라 제조된 열 밀봉 층(20)에 인접한 1차 필름 층(15)을 포함한다. 특히, 상기 열 밀봉 층(20)은 프로필렌 삼원공중합체로 제조된다. 상기 열 밀봉 층(20)은 상기 다층 필름(10)의 외부 표면을 형성하고, 필름을 인접한 필름 층에 열적으로 결합시키는 데 사용될 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 열 밀봉 층(20)이 대향하는 열 밀봉 층과 대면하도록 상기 다층 필름(10)을 접음으로써 포장물이 형성될 수 있다. 이어서, 상기 2개의 열 밀봉 층을 열적으로 결합시켜 포장물을 형성할 수 있다.

[0024] 도 1에 도시된 실시형태에서, 상기 1차 필름 층(15)은 단일 층으로 도시되어 있다. 그러나, 상기 1차 필름 층(15)은 또한 다양한 열가소성 중합체의 다중 층으로 제조될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 하나 이상의 1차 필름 층(15)을 제조하는 데 사용될 수 있는 열가소성 중합체는 폴리올레핀, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 에틸렌 함유 공중합체, 프로필렌 함유 공중합체 및 이들의 블렌드를 포함한다. 금속화된 층이 또한 상기 1차 필름 층에 존재할 수 있으며, 원하는 경우, 외부 층을 형성할 수 있다. 필름 층을 제조하는 데 사용될 수 있는 다른 적합한 열가소성 중합체는 다양한 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리아미드 등을 포함한다.

[0025] 도 2를 참조하면, 다층 필름(10)의 대안적인 실시형태가 도시되어 있다. 유사한 요소를 나타내기 위해 유사한 참조 번호가 사용되었다. 도 2의 실시형태에서, 상기 다층 필름(10)은 1차 필름 층(15), 제1 열 밀봉 층(20) 및 제2 열 밀봉 층(30)을 포함한다. 도시된 바와 같이, 상기 열 밀봉 층(20, 30)은 상기 필름(10)의 외부 표면을 형성한다. 상기 열 밀봉 층(20, 30)은 본 발명의 프로필렌 삼원공중합체로부터 형성될 수 있다.

[0026] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 열 밀봉 층(20, 30)은 상기 필름(10) 전체의 두께에 비해 상대적으로 얇다. 예를 들어, 상기 열 밀봉 층(20, 30)은 약 20 미크론 미만, 예를 들어 약 10 미크론 미만, 예를 들어 약 5 미크론 미만, 예를 들어 약 4 미크론 미만, 예를 들어 예를 들어 약 3 미크론 미만, 예를 들어 약 2 미크론 미만, 및 일반적으로 약 0.1 미크론 초과, 예를 들어 약 0.5 미크론 초과, 예를 들어 약 1 미크론 초과의 두께를 가질 수 있다. 반면, 상기 다층 필름(10)은 약 250 미크론 이하, 예를 들어 약 225 미크론 미만, 예를 들어 약 200 미크론 미만, 예를 들어 약 175 미크론 미만, 예를 들어 약 150 미크론 미만, 예를 들어 약 125 미크론 미만, 예를 들어 약 100 미크론 미만, 예를 들어 약 75 미크론 미만, 예를 들어 약 50 미크론 미만, 및 일반적으로 약 10 미크론 초과, 예를 들어 약 20 미크론 초과, 예를 들어 약 25 미크론 초과, 예를 들어 약 35 미크론 초과, 예를 들어 약 45 미크론 초과, 예를 들어 약 55 미크론 초과, 예를 들어 약 65 미크론 초과, 예를 들어 약 75 미크론 초과, 예를 들어 약 100 미크론 초과의 두께를 가질 수 있다.

[0027] 예시로서, 도 3을 참조하면, 본 개시내용에 따라 형성될 수 있는 포장물(50)이 도시되어 있다. 상기 포장물(50)은 도 1 또는 도 2에 도시된 다층 필름(10)으로 제조될 수 있다. 상기 포장물(50)은 하부(52), 측면(54) 및 상부(56)를 포함한다. 이 실시형태에서, 상기 포장물(50)은 2개의 대향하는 가요성 필름으로 형성된다. 상기 포장물의 각각의 측면은 개별 필름 조각으로 제조될 수 있거나 또는 필름을 겹쳐서 접어서 형성될 수도 있다. 본 개시내용의 열 밀봉 층(20, 30)은 상기 포장물의 가장자리를 밀봉하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 포장물은 상기 열 밀봉층에 열과 압력을 가하여 형성된 밀봉된 가장자리(60)를 포함한다.

[0028] 도시된 바와 같이, 상기 포장물(50)은 식품과 같은 물품(70)을 함유한다. 본 개시내용에 따라 제조된 포장물은 간식용 음식, 하드웨어, 소비재 등과 같은 다양한 제품을 담고 밀봉하는 데 사용될 수 있다. 또한, 상기 포장물(50)은 물, 과일 주스 등을 포함하는 액체와 같은 유동성 물질을 담는 데 사용될 수 있다. 상기 포장물(50)은 또한 샴푸, 컨디셔너, 기타 헤어 제품, 치약 등과 같은 유동성 겔을 담는 데 사용될 수 있다.

[0029] 도 3에 도시된 바와 같이 포장물을 충전할 때, 일반적으로 두 층의 필름을 모아서 가장자리를 밀봉하여 용량이 있는 빈 내부를 생성한다. 그런 다음, 제품 또는 제품들을 빈 내부에 탑재하고 포장물의 나머지 부분을 열 밀봉한다. 상기 포장물을 열 밀봉하기 위해, 상기 포장물의 개방 단부는 일반적으로, 상기 열 밀봉 층이 활성화되어 열 결합을 형성하기에 충분한 양의 열과 압력을 가하는 밀봉 장치와 결합된다. 충전 및 밀봉 공정을 통해 포장물이 더 빠르게 전달될수록 포장 공정이 더 경제적이다. 이와 관련하여, 본 개시내용은 일반적으로, 더 낮은 용융 온도 및 감소된 열 밀봉 개시 온도를 갖는 프로필렌 삼원공중합체로부터 열 밀봉 층을 제조하는 것에 관한 것이다. 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 밀봉 시간 및/또는 밀봉 온도를 극적으로 감소시켜 상당한 생산성 증가를 가져올 수 있음이 발견되었다.

[0030] 본 개시내용에 따르면, 더 무작위적인 및/또는 더 균일하게 분포된 에틸렌 함량을 갖는 중합체를 구성함으로써 더 낮은 용융 온도 및/또는 감소된 열 밀봉 개시 온도를 갖는 프로필렌 삼원공중합체가 제조된다. 더 무작위적인 에틸렌 분포는 중합체 결정화도를 감소시켜 용융 온도를 감소시키고 열 밀봉 온도를 낮추는 것으로 여겨진다.

[0031] 상기 프로필렌 삼원공중합체는 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 지글러-나타 촉매는 베이스 촉매 성분을 내부 전자 공여체와 조합하여 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 전자 공여체는 치환된 페닐 디에스테르일 수 있다. 중합 동안, 전술된 바와 같은 베이스 촉매 성분은 조촉매 및 하나 이상의 외부 전자 공여체와 조합된다. 예를 들어, 상기 외부 전자 공여체는 하나 이상의 활성 제한제일 수 있다. 상기 지글러-나타 촉매의 사용을 통해, 공정 조건과 단량체 및 공단량체 첨가 속도를 제어함으로써 프로필렌 삼원공중합체가 구성될 수 있다. 비록 알려져 있지는 않지만, 전술된 바와 같은 촉매 시스템은 더 무작위적인 에틸렌 함량에 기여할 수 있고, 다른 촉매 시스템, 예를 들어 프탈레이트계 성분, 디에테르계 성분, 및 숙신산염계 성분을 사용하는 촉매 시스템을 사용하여 제조될 수 없는 중합체를 제조할 수 있다. 실제로, 본 개시내용에 따라 제조된 중합체의 한 가지 이점은 상기 중합체가 프탈레이트를 포함하지 않을 수 있다는 것이다.

[0032] 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 적어도 2개의 다른 단량체와 조합된 대부분의 중량%의 프로필렌 단량체를 포함할 수 있다. 상기 공단량체는 2개 이상의 알파-올레핀일 수 있다. 예를 들어, 상기 공단량체는 에틸렌 및 부텐(1-부텐)일 수 있다.

[0033] 상기 프로필렌 삼원공중합체의 프로필렌 함량은 예를 들어, 일반적으로 약 87 중량% 초과, 예를 들어 약 89 중량% 초과, 예를 들어 약 91 중량% 초과, 예를 들어 약 93 중량% 초과, 예를 들어 약 95 중량% 초과이다. 상기 프로필렌 삼원공중합체의 총 프로필렌 함량은 일반적으로 약 98 중량% 미만, 예를 들어 약 96 중량% 미만, 예를

들어 약 94 중량% 미만, 예를 들어 약 92 중량% 미만이다. 상기 프로필렌 삼원공중합체의 총 공단량체 함량은 약 2 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 총 공단량체 함량은 약 13 중량% 미만, 예를 들어 약 11 중량% 미만, 예를 들어 약 9 중량% 미만, 및 일반적으로 약 3 중량% 초과, 예를 들어 약 5 중량% 초과일 수 있다.

[0034] 전술된 바와 같이, 일 실시형태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 에틸렌/부텐/프로필렌 삼원공중합체이다. 상기 삼원공중합체의 에틸렌 함량은 일반적으로 약 1 중량% 초과, 예를 들어 약 1.5 중량% 초과, 예를 들어 약 2 중량% 초과, 예를 들어 약 2.5 중량% 초과, 예를 들어 약 3 중량% 초과일 수 있다. 상기 삼원공중합체의 에틸렌 함량은 일반적으로 약 5 중량% 미만, 예를 들어 약 4.5 중량% 미만, 예를 들어 약 4 중량% 미만, 예를 들어 약 3.5 중량% 미만, 예를 들어 약 3.3 중량% 미만, 예를 들어 약 3 중량% 미만이다.

[0035] 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체의 한 가지 이점은 상대적으로 낮은 에틸렌 단량체 함량을 갖는 중합체를 제조하는 능력이다. 에틸렌 단량체 함량을 낮게 유지하면, 입자 응집이 적은 중합체 및 취급하기 쉬운 수지를 제조할 수 있다.

[0036] 상기 프로필렌 삼원공중합체의 부텐 함량은 일반적으로 약 1 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있고, 일 실시형태에서는 8 중량% 미만일 수 있다. 일반적으로, 부텐 함량은 약 7.5 중량% 미만, 예를 들어 약 7.3 중량% 미만, 예를 들어 약 6.9 중량% 미만일 수 있다. 부텐 함량은 일반적으로 약 2 중량% 초과, 예를 들어 약 3 중량% 초과, 예를 들어 약 5 중량% 초과이다.

[0037] 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 일반적으로 약 2 중량% 내지 약 45 중량%의 자일렌 가용물(XS) 함량을 갖는다. 예를 들어, 자일렌 가용물 함량은 약 40 중량% 미만, 예를 들어 약 30 중량% 미만, 예를 들어 약 20 중량% 미만일 수 있고, 일반적으로 2 중량% 초과, 예를 들어 약 4 중량% 초과, 예를 들어 약 5 중량% 초과일 수 있다. 일 양태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 상대적으로 낮은 자일렌 가용물 함량을 가질 수 있다. 일반적으로, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 10 중량% 미만, 예를 들어 약 9 중량% 미만, 예를 들어 약 8 중량% 미만의 자일렌 가용물 함량을 가질 수 있다.

[0038] 상기 조성물에 존재하는 프로필렌 삼원공중합체는 일반적으로 약 1 내지 약 30 g/10분 범위의 용융 유동 지수(MFI: melt flow index)를 가질 수 있지만, 더 높거나 더 낮은 용융 유동 지수를 갖는 폴리프로필렌 또한 본원에 포함된다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 2 g/10분 초과, 예를 들어 약 3 g/10분 초과, 예를 들어 약 4 g/10분 초과의 용융 유동 지수를 가질 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체의 용융 유동 지수는 약 18 g/10분 미만, 예를 들어 약 16 g/10분 미만, 예를 들어 약 14 g/10분 미만, 또는 약 10 g/10분 미만일 수 있다.

[0039] 본 개시내용에 따라 제조된 열 밀봉 층은, 상기 프로필렌 삼원공중합체를 단독으로 함유하거나 또는 다양한 다른 성분과 조합하여 함유하는 폴리프로필렌 중합체 조성물로부터 형성될 수 있다. 상기 프로필렌 삼원공중합체는 적어도 50 중량%, 예를 들어, 적어도 60 중량%, 예를 들어, 적어도 70 중량%, 예를 들어, 적어도 80 중량%, 예를 들어, 적어도 90 중량%, 예를 들어, 적어도 95 중량%, 예를 들어, 적어도 96 중량%의 양으로 상기 프로필렌 삼원공중합체 조성물에 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체 조성물은 거의 독점적으로 상기 프로필렌 삼원공중합체만을 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 96 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 97 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 98 중량% 초과의 양으로, 예를 들어, 약 99 중량% 초과의 양으로 존재할 수 있다.

[0040] 일 실시형태에서, 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 과산화물 크래킹될 수 있는데, 이것은 용융 유량을 증가시키고 분자량 분포를 감소시킬 수 있다.

[0041] 과산화물 크래킹은 또한 비스브레이킹 공정(visbreaking process)으로도 지칭된다. 비스브레이킹 동안, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 더 높은 몰 질량 사슬은 더 낮은 몰 질량 사슬로 절단된다. 비스브레이킹은 중합체의 평균 분자량을 전반적으로 감소시키고 용융 유량을 증가시킨다. 비스브레이킹은 더 낮은 분자량 분포 또는 다분산도 지수를 갖는 중합체를 생성할 수 있다. 중합체 내에서 발생하는 비스브레이킹의 양은 크래킹 비율을 사용하여 정량화될 수 있다. 크래킹 비율은 중합체의 최종 용융 유량을 중합체의 초기 용융 유량으로 나누어 계산한다.

[0042] 상기 프로필렌 삼원공중합체는 비스브레이킹제로서 과산화물을 사용하는 본 개시내용에 따른 비스브레이킹을 거칠 수 있다. 일반적인 과산화물 비스브레이킹제는 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert.부틸-퍼옥시)헥산(DHBP), 2,5-디메틸-2,5-비스(tert.부틸-퍼옥시)헥신-3(DYBP), 디쿠밀-퍼

옥사이드(DCUP), 디-tert.부틸-퍼옥사이드(DTBP), tert.부틸-쿠밀-퍼옥사이드(BCUP) 및 비스(tert.부틸퍼옥시-이소프로필)벤젠(DIPP)이다. 상기 과산화물은 단독으로 또는 블렌드로 사용될 수 있다.

[0043] 상기 프로필렌 삼원공중합체의 비스브레이킹은 제1 압출기에서 용융 가공하는 동안 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 상기 압출기를 통해 공급될 수 있으며, 상기 비스브레이킹제는 상기 중합체가 용융 상태가 되면 상기 압출기에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 상기 비스브레이킹제는 상기 프로필렌 삼원공중합체와 미리 블렌딩될 수 있다. 일 양태에서, 예를 들어, 상기 비스브레이킹제는 먼저 중합체, 예를 들어 프로필렌 삼원공중합체와 컴파운딩되어 마스터배치(masterbatch)를 형성할 수 있다. 이어서, 상기 비스브레이킹제를 함유하는 마스터배치는 상기 프로필렌 삼원공중합체와 블렌딩되고 상기 압출기를 통해 공급될 수 있다. 또 다른 양태에서, 상기 비스브레이킹제는, 예를 들어 중합체 분말 상에 흡수시키는 방식으로, 상기 프로필렌 삼원공중합체와 물리적으로 블렌딩될 수 있다. 일반적으로, 임의의 적합한 압출기가 비스브레이킹 중에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 압출기는 단축 압출기, 역회전 이축 압출기, 동시 회전 이축 압출기, 유성 기어 압출기, 링 압출기 또는 임의의 적합한 혼련 장치일 수 있다.

[0044] 상기 프로필렌 삼원공중합체에 첨가되는 비스브레이킹제의 양은 원하는 크래킹 비율을 포함하는 다양한 요인에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 상기 비스브레이킹제 또는 과산화물은 약 0.001 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.005 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.01 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.015 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.02 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.04 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.05 중량% 초과, 예를 들어, 약 0.08 중량% 초과의 양으로 상기 프로필렌 삼원공중합체에 첨가될 수 있다. 일반적으로, 상기 비스브레이킹제는 약 0.2 중량% 미만의 양으로, 예를 들어, 약 0.15 중량% 미만의 양으로, 예를 들어, 약 0.1 중량% 미만의 양으로 상기 프로필렌 삼원공중합체에 첨가된다.

[0045] 일반적으로, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 약 1.1 초과, 예를 들어 약 1.3 초과, 예를 들어 약 1.5 초과, 예를 들어 약 1.7 초과, 예를 들어 약 2 초과, 및 일반적으로 약 10 미만, 약 5 미만, 예를 들어 약 3 미만, 예를 들어 약 2.5 미만의 크래킹 비율을 갖도록 비스브레이킹을 거칠 수 있다. 크래킹 비율은 중합체의 최종 용융 유량을 중합체의 초기 용융 유량으로 나누어 계산한다.

[0046] 전술된 바와 같이, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 더 무작위적인 에틸렌 분포를 갖도록 본 발명에 따라 구성된다. 상기 삼원공중합체 내의 에틸렌 분포는 서열 길이와 관련될 수 있으며, 이는 하기 방정식에 의해 정의된다:

[0047] $$nE = 2 * \frac{\left(EE + \frac{PE}{2} + \frac{BE}{2}\right)}{(PE + BE)}$$

[0048] 상기에 정의된 서열 길이에 기초하여, 일 실시형태에서 본 개시내용에 따라 제조된 프로필렌 삼원공중합체는 하기 방정식에 의해 정의되는 에틸렌에 대한 특정 서열 길이 분포를 가지며:

[0049] $nE < 0.0353Et + 1.08$

[0050] 상기 식에서 Et는 에틸렌 중량 함량이다. 특정 실시형태에서, 상기 프로필렌 삼원공중합체는 1.26 미만, 예를 들어 1.24 미만, 예를 들어 약 1.22 미만, 예를 들어 약 1.2 미만, 예를 들어 약 1.18 미만, 예를 들어 약 1.15 미만의 에틸렌의 서열 길이 분포를 가질 수 있다. 상기 삼원공중합체 내에 함유된 에틸렌의 서열 길이 분포는 일반적으로 1 초과, 예를 들어 약 1.05 초과이다.

[0051] 상기 삼원공중합체 내의 에틸렌 분포가 보다 무작위적일수록 중합체 결정화도가 감소하고, 결과적으로 용융 온도가 낮아지고 열 밀봉 온도가 낮아지는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 상기 프로필렌 삼원공중합체의 용융 온도는 약 140℃ 미만, 예를 들어 약 135℃ 미만, 예를 들어 약 132℃ 미만, 예를 들어 약 130℃ 미만, 예를 들어 약 129℃ 미만, 예를 들어 약 127℃ 미만, 예를 들어 약 125℃ 미만일 수 있다. 용융 온도는 일반적으로 110℃ 초과, 예를 들어 약 115℃ 초과, 예를 들어 약 120℃ 초과이다. 상기 프로필렌 삼원 공중합체의 열 밀봉 개시 온도는 110℃ 미만, 예를 들어 약 109℃ 미만, 예를 들어 약 108℃ 미만이고, 일반적으로 약 80℃ 초과, 예를 들어 약 90℃ 초과, 예를 들어 100℃ 초과이다.

[0052] 본 개시내용의 프로필렌 삼원공중합체는 상이한 방식으로 형성될 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 중합체는 지글러-나타 촉매된다. 상기 촉매는 예를 들어, 특정 응용 분야에 따라 변화할 수 있는 고체 촉매 성분을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 고체 촉매 성분은 (i) 마그네슘, (ii) 주기율표 IV 내지 VIII족 원소의 전이 금속 화합물, (iii) (i) 및/또는 (ii)의 할라이드, 옥시할라이드 및/또는 알콕사이드, 및 (iv) (i), (ii) 및 (iii)의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 촉매 성분의 비제한적인 예는 마그네슘, 망간, 티타늄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 지르코늄, 하프늄 및 이들의 조합의 할라이드, 옥시할라이드 및 알콕사이드를 포함한다.

[0054] 일 실시형태에서, 상기 촉매 성분의 제조는 혼합된 마그네슘 및 티타늄 알콕사이드의 할로겐화를 수반한다.

[0055] 다양한 실시형태에서, 상기 촉매 성분은 마그네슘 모이어티 화합물(MagMo), 혼합된 마그네슘 티타늄 화합물(MagTi), 또는 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 화합물(BenMag)이다. 일 실시형태에서, 촉매 전구체는 마그네슘 모이어티("MagMo") 전구체이다. 상기 MagMo 전구체는 마그네슘 모이어티를 포함한다. 적합한 마그네슘 모이어티의 비제한적인 예는 무수 마그네슘 클로라이드 및/또는 이의 알코올 부가물, 마그네슘 알콕사이드 또는 아릴옥사이드, 혼합된 마그네슘 알콕시 할라이드, 및/또는 카르복실화된 마그네슘 디알콕사이드 또는 아릴옥사이드를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 MagMo 전구체는 마그네슘 디(C_{1-4}) 알콕사이드이다. 추가적인 실시형태에서, 상기 MagMo 전구체는 디에톡시마그네슘이다.

[0056] 또 다른 실시형태에서, 상기 촉매 성분은 혼합된 마그네슘/티타늄 화합물("MagTi")이다. 상기 "MagTi 전구체"는 화학식 $Mg_dTi(OR^e)fX_g$를 가지며, 상기 식에서 R^e는 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 또는 COR'이고, 상기 식에서 R'은 1 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고; 각각의 OR^e기는 동일하거나 상이하고; X는 독립적으로 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소이고; d는 0.5 내지 56, 또는 2 내지 4이고; f는 2 내지 116 또는 5 내지 15이고; g는 0.5 내지 116, 또는 1 내지 3이다. 상기 전구체는 이의 제조에 사용되는 반응 혼합물로부터 알코올의 제거를 통해 제어된 침전에 의해 제조된다. 일 실시형태에서, 반응 매질은 방향족 액체, 특히, 염소화된 방향족 화합물, 가장 특히 클로로벤젠과 알칸올, 특히 에탄올의 혼합물을 포함한다. 적합한 할로겐화제는 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라클로라이드 또는 티타늄 트리클로라이드, 특히 티타늄 테트라클로라이드를 포함한다. 할로겐화에 사용되는 용액으로부터의 알칸올의 제거는, 특히 바람직한 형태(morphology) 및 표면적을 갖는 고체 전구체의 침전을 가져온다. 더욱이, 생성되는 전구체는 특히 입자 크기가 균일하다.

[0057] 또 다른 실시형태에서, 상기 촉매 전구체는 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 물질("BenMag")이다. 본원에 사용된 "벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드"("BenMag")는 벤조에이트 내부 전자 공여체를 함유하는 촉매(즉, 할로겐화된 촉매 성분)일 수 있다. 상기 BenMag 물질은 또한 티타늄 모이어티, 예를 들어 티타늄 할라이드를 포함할 수 있다. 상기 벤조에이트 내부 공여체는 불안정하며, 촉매 및/또는 촉매 합성 동안 다른 전자 공여체로 대체될 수 있다. 적합한 벤조에이트기의 비제한적인 예는 에틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-클로로벤조에이트를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 벤조에이트기는 에틸 벤조에이트이다. 일 실시형태에서, 상기 BenMag 촉매 성분은 벤조에이트 화합물의 존재 하에서의 임의의 촉매 성분(즉, MagMo 전구체 또는 MagTi 전구체)의 할로겐화의 생성물일 수 있다.

[0058] 또 다른 실시형태에서, 상기 고체 촉매 성분은 마그네슘 모이어티, 티타늄 모이어티, 에폭시 화합물, 유기실리콘 화합물, 및 내부 전자 공여체로부터 형성될 수 있다. 일 실시형태에서, 유기 인 화합물이 또한 상기 고체 촉매 성분 내로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 할라이드-함유 마그네슘 화합물은 에폭시 화합물, 유기 인 화합물, 및 탄화수소 용매를 포함하는 혼합물에 용해될 수 있다. 생성된 용액은 유기규소 화합물의 존재 하에 티타늄 화합물로, 및 선택적으로, 내부 전자 공여체로 처리되어, 고체 침전물을 형성할 수 있다. 그런 다음, 고체 침전물은 추가량의 티타늄 화합물로 처리될 수 있다. 상기 촉매를 형성하는 데 사용되는 티타늄 화합물은 하기 화학식을 가질 수 있으며:

[0059] $Ti(OR)_gX_{4-g}$

[0060] 상기 식에서 각각의 R은 독립적으로 C_1-C_4 알킬이고; X는 Br, Cl, 또는 I이고; g는 0, 1, 2, 3, 또는 4이다.

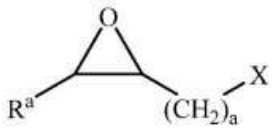
[0061] 일부 실시형태에서, 상기 유기규소는 단량체성 또는 중합체성 화합물이다. 상기 유기규소 화합물은 하나의 분자의 내부에 또는 다른 것들 사이에 -Si-O-Si-기를 함유할 수 있다. 유기규소 화합물의 다른 예시적인 예는 폴리디알킬실록산 및/또는 테트라알콕시실란을 포함한다. 이러한 화합물은 개별적으로 또는 이들의 조합으로서 사용될 수 있다. 상기 유기규소 화합물은 알루미늄 알콕사이드 및 내부 전자 공여체와 조합하여 사용될 수 있

다.

[0062] 상기에 지칭된 알루미늄 알콕사이드는 화학식 $Al(OR')_3$를 가질 수 있으며, 상기 식에서 각각의 R'는 개별적으로, 최대 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소이다. 이는 각각의 R'가 개별적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 네오-펜틸 등인 경우를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 할라이드-함유 마그네슘 화합물의 예는 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 브로마이드, 마그네슘 요오다이드, 및 마그네슘 플루오라이드를 포함한다. 일 실시형태에서, 상기 할라이드-함유 마그네슘 화합물은 마그네슘 클로라이드이다.

[0064] 상기 에폭시 화합물의 예는 하기 화학식의 글리시딜-함유 화합물을 포함하지만 이로 제한되지 않으며:

[0065] 

[0066] 상기 식에서 "a"는 1, 2, 3, 4, 또는 5이며, X는 F, Cl, Br, I, 또는 메틸이고, R^a는 H, 알킬, 아릴, 또는 사이클릴이다. 일 실시형태에서, 상기 알킬에폭사이드는 에피클로로하이드린이다. 일부 실시형태에서, 상기 에폭시 화합물은 할로알킬에폭사이드 또는 비-할로알킬에폭사이드이다.

[0067] 또 다른 실시형태에서, 실질적으로 구형인 $MgCl_2$-*n*EtOH 부가물은 분무 결정화 공정에 의해 형성될 수 있다. 이 공정에서는, 용기(vessel)의 상부 부분 내로 20 내지 80℃의 온도에서 불활성 가스를 전송하면서 용기 내부에서 $MgCl_2$-*n*ROH 용융물이 분무되며, 상기 식에서 n은 1 내지 6이다. 용융 액적은 결정화 영역에 전달되고, 이 안으로 불활성 가스가 -50 내지 20℃의 온도에서 도입되어, 용융 액적을 구형 형상의 비응집된 고체 입자로 결정화시킨다. 이어서, 구형 $MgCl_2$ 입자를 원하는 크기로 분류한다. 원치 않는 크기의 입자는 재순환될 수 있다. 촉매 합성을 위한 바람직한 실시형태에서, 구형 $MgCl_2$ 전구체는 평균 입자 크기(Malvern d_{50})가 약 15 내지 150 미크론, 바람직하게는 20 내지 100 미크론, 가장 바람직하게는 35 내지 85 미크론이다.

[0068] 상기 촉매 성분은 할로겐화에 의해 고체 촉매로 전환될 수 있다. 할로겐화는 상기 내부 전자 공여체의 존재 하에 상기 촉매 성분을 할로겐화제와 접촉시키는 것을 포함한다. 할로겐화는 상기 촉매 성분에 존재하는 마그네슘 모이어티를, 티타늄 모이어티(예를 들어 티타늄 할라이드)가 증착된 마그네슘 할라이드 지지체로 전환시킨다. 임의의 특정 이론에 의해 구애되고자 하는 것은 아니지만, 할로겐화 동안 내부 전자 공여체는 (1) 마그네슘계 지지체 상의 티타늄의 위치를 조절하고, (2) 마그네슘 및 티타늄 모이어티의 각각의 할로겐화물로의 전환을 용이하게 하고, (3) 전환 동안 마그네슘 할라이드 지지체의 결정자 크기를 조절하는 것으로 여겨진다. 그러므로, 상기 내부 전자 공여체를 제공하면 향상된 입체선택성을 갖는 촉매 조성물을 산출하게 된다.

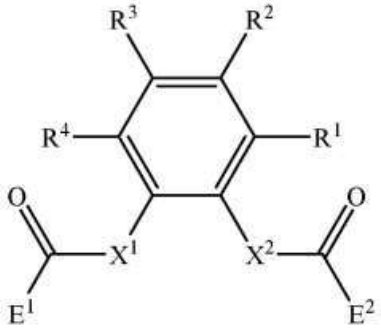
[0069] 일 실시형태에서, 상기 할로겐화제는 화학식 $Ti(OR^e)_fX_h$를 갖는 할로겐화티타늄이며, 상기 식에서 R^e 및 X는 상기와 같이 정의되고, f는 0 내지 3의 정수이고; h는 1 내지 4의 정수이고; f + h는 4이다. 일 실시형태에서, 상기 할로겐화제는 $TiCl_4$이다. 추가적인 실시형태에서, 상기 할로겐화는 염소화된 또는 비염소화된 방향족 액체, 예를 들어 디클로로벤젠, o-클로로톨루엔, 클로로벤젠, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 이들의 혼합물의 존재하에 수행된다. 또 다른 실시형태에서, 상기 할로겐화는 40 내지 60 부피%의 할로겐화제, 예를 들어 $TiCl_4$를 포함하는 염소화된 방향족 액체와 할로겐화제의 혼합물의 사용에 의해 수행된다.

[0070] 일 실시형태에서, 생성된 고체 촉매 조성물은 총 고형물 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 내지 약 6.0 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 4.5 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 약 3.5 중량%의 티타늄 함량을 갖는다. 상기 고체 촉매 조성물 내의 티타늄 대 마그네슘의 중량비는 적합하게는 약 1:3 내지 약 1:160, 또는 약 1:4 내지 약 1:50, 또는 약 1:6 내지 1:30이다. 일 실시형태에서, 상기 내부 전자 공여체는 약 0.005:1 내지 약 1:1, 또는 약 0.01:1 내지 약 0.4:1의 내부 전자 공여체 대 마그네슘의 몰비로 상기 촉매 조성물에 존재할 수 있다. 중량%는 상기 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0071] 전술된 바와 같이, 상기 촉매 조성물은 마그네슘 모이어티, 티타늄 모이어티 및 내부 전자 공여체의 조합을 포함할 수 있다. 상기 촉매 조성물은 전술된 할로겐화 절차에 의해 제조되는데, 상기 절차는 상기 촉매 성분 및

상기 내부 전자 공여체를 상기 마그네슘 모이어티와 티타늄 모이어티의 조합으로 전환시키고, 이 안으로 상기 내부 전자 공여체가 혼입된다. 상기 촉매 조성물을 형성하는 촉매 성분은 마그네슘 모이어티 전구체, 혼합된 마그네슘/티타늄 전구체, 벤조에이트-함유 마그네슘 클로라이드 전구체, 마그네슘, 티타늄, 에폭시, 및 인 전구체, 또는 구형 전구체를 포함하는 전술된 촉매 전구체 중 임의의 것일 수 있다.

[0072] 여러 가지 상이한 유형의 내부 전자 공여체가 상기 고체 촉매 성분 내로 혼입될 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 내부 전자 공여체는 아릴 디에스테르, 예를 들어 페닐렌-치환된 디에스테르이다. 일 실시형태에서, 상기 내부 전자 공여체는 하기 화학 구조를 가질 수 있으며:

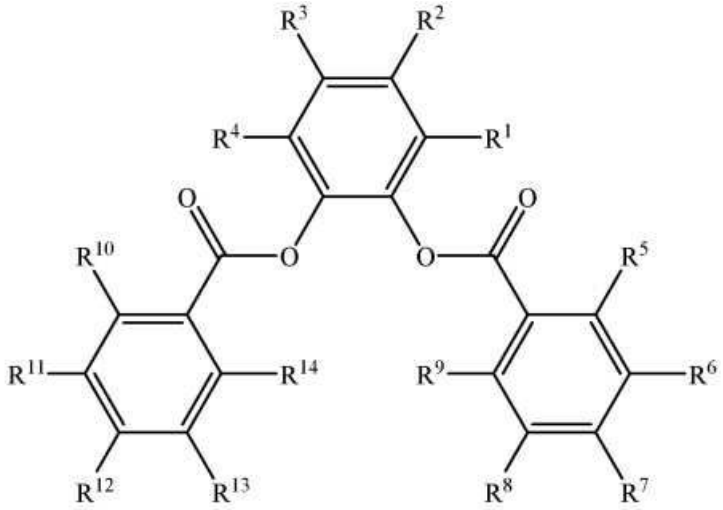
[0073] 

[0074] 상기 식에서 R^1 R^2, R^3 및 R^4는 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기이고, 상기 히드로카르빌기는 분지형 또는 선형 구조를 갖거나 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬기를 포함하며, E_1 및 E_2는 동일하거나 상이하며 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 아릴, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 헤테로원자를 함유하는 불활성 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X^1 및 X^2는 각각 O, S, 알킬기 또는 NR_5이며, R_5는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기이거나 수소이다.

[0075] 본원에 사용된 용어 "히드로카르빌" 및 "탄화수소"는, 분지형 또는 비분지형, 포화 또는 불포화, 환형, 다환식, 융합형, 또는 비환형 화학종, 및 이들의 조합을 포함하는, 오직 수소 원자와 탄소 원자만 함유하는 치환기를 지칭한다. 히드로카르빌기의 비제한적인 예는 알킬-, 사이클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 사이클로알케닐-, 사이클로알카디에닐-, 아릴-, 아르알킬, 알킬아릴, 및 알키닐-기를 포함한다.

[0076] 본원에 사용된 용어 "치환된 히드로카르빌" 및 "치환된 탄화수소"는 하나 이상의 비히드로카르빌 치환기로 치환된 히드로카르빌기를 지칭한다. 비히드로카르빌 치환기의 비제한적인 예는 헤테로원자이다. 본원에 사용된 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 지칭한다. 헤테로원자는 주기율표의 IV족, V족, VI족 및 VII 족으로부터의 비-탄소 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예는 할로겐(F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, 및 Si를 포함한다. 치환된 히드로카르빌기는 또한 할로히드로카르빌기 및 규소-함유 히드로카르빌기를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "할로히드로카르빌"기는 하나 이상의 할로겐 원자로 치환된 히드로카르빌기를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "규소-함유 히드로카르빌기"는 하나 이상의 규소 원자로 치환된 히드로카르빌기이다. 규소 원자(들)는 탄소 사슬 내에 있을 수 있거나 탄소 사슬 내에 있지 않을 수 있다.

[0077] 일 양태에서, 치환된 페닐렌 디에스테르는 하기 구조 (I)을 갖는다:



[0078]

[0079] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 이소프로필기인 R^1 및 R^3를 포함한다. R^2, R^4 및 R^5 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0080] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R_1 및 R_4 각각을 메틸기로 포함하고 R_3은 사이클로알킬기, 예를 들어 사이클로헥실기이다. R^2 및 R^5 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0081] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1, R^5, 및 R^{10} 각각을 메틸기로 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^2, R^4, R^6 내지 R^9 및 R^{11} 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0082] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1, R^7, 및 R^{12} 각각을 메틸기로 포함하고, R^3은 t-부틸기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0083] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1을 메틸기로 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 에틸기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0084] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1, R^5, R^7, R^9, R^{10}, R^{12}, 및 R^{14} 각각을 메틸기로 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^2, R^4, R^6, R^8, R^{11}, 및 R^{13} 각각은 수소이다.

[0085] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R_1을 메틸기로 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^5, R^7, R^9, R^{10}, R^{12}, 및 R^{14} 각각은 i-프로필기이다. R^2, R^4, R^6, R^8, R^{11}, 및 R^{13} 각각은 수소이다.

[0086] 일 실시형태에서, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르는 본원에 인용되어 포함된 미국 특허 제8,536,372호에 상세하게 기재된 각각의 R^1 내지 R^{14}에 대한 대안을 포함하는 구조 (II) 내지 (V)로 이루어진 군으로부터 선택되는 구조를 갖는다.

[0087] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 에톡시기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0088] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 불소 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0089] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 염소 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0090] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 브롬 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0091] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 및 R^{12} 각각은 요오드 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0092] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^6, R^7, R^{11}, 및 R^{12} 각각은 염소 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0093] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^6, R^7, R^{11}, 및 R^{12} 각각은 염소 원자이다. R^2, R^4, R^5, R^7, R^9, R^{10}, R^{12}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0094] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^2, R^4 및 R^5 내지 R^{14} 각각은 불소 원자이다.

[0095] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R_7 및 R_{12} 각각은 트리플루오로메틸기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0096] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R^7 and R^{12} 각각은 에톡시카르보닐기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0097] 일 실시형태에서, R^1은 메틸기이고, R^3은 t-부틸기이다. R_7 및 R_{12} 각각은 에톡시기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0098] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 t-부틸기이다. R_7 및 R_{12} 각각은 디에틸아미노기이다. R^2, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, 및 R^{14} 각각은 수소이다.

[0099] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함하고 R^3은 2,4,4-트리메틸펜탄-2-일기이다. R^2, R^4 및 R^5 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0100] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1 및 R^3을 포함하고, 이들은 각각 sec-부틸기이다. R^2, R^4 및 R^5 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0101] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 각각 메틸기인 R^1 및 R^4를 포함한다. R^2, R^3, R^5 내지 R^9 및 R^{10} 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0102] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 메틸기인 R^1을 포함한다. R^4는 i-프로필기이다. R^2, R^3, R^5 내지 R^9 및 R^{10} 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0103] 일 실시형태에서, 구조 (I)은 R^1, R^3, 및 R^4를 포함하고, 이들은 각각 i-프로필기이다. R^2, R^5 내지 R^9 및 R^{10} 내지 R^{14} 각각은 수소이다.

[0104] 전술된 바와 같은 고체 촉매 성분에 더하여, 본 개시내용의 촉매 시스템은 또한 조촉매를 포함할 수 있다. 상기 조촉매는 알루미늄, 리튬, 아연, 주석, 카드뮴, 베릴륨, 마그네슘, 및 이들의 조합의 하이드라이드, 알킬, 또는 아릴을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 상기 조촉매는 화학식 R_3Al로 표시되는 히드로카르빌 알루미늄 조촉매이며, 상기 식에서 각각의 R은 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 또는 하이드라이드 라디칼이고; 적어도 하나의 R은 히드로카르빌 라디칼이고; 2개 또는 3개의 R 라디칼이 환형 라디칼 형태로 결합되어 헤테로환식 구조를 형성할 수 있고; 각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있으며; 히드로카르빌 라디칼인 각각의 R은 1 내지 20개의 탄

소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 추가적인 실시형태에서, 각각의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 이러한 히드로카르빌 라디칼은 혼합 라디칼일 수 있고, 즉 상기 라디칼은 알킬, 아릴, 및/또는 사이클로알킬기를 함유할 수 있다. 적합한 라디칼의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, 5,5-디메틸헥실, n-노닐, n-데실, 이소데실, n-운데실, 및 n-도데실이다.

[0105] 적합한 히드로카르빌 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다: 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-헥실알루미늄 하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드, n-헥실알루미늄 디하이드라이드, 디이소부틸헥실알루미늄, 이소부틸디헥실알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-n-데실알루미늄, 트리-n-도데실알루미늄. 일 실시형태에서, 상기 조촉매는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 디-n-헥실알루미늄 하이드라이드로부터 선택된다.

[0106] 일 실시형태에서, 상기 조촉매는 트리에틸알루미늄이다. 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 5:1 내지 약 500:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 15:1 내지 약 150:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1이다. 또 다른 실시형태에서, 알루미늄 대 티타늄의 몰비는 약 45:1이다.

[0107] 적합한 촉매 조성물은 상기 고체 촉매 성분, 조촉매, 및 2개 이상의 상이한 성분의 혼합된 외부 전자 공여체(M-EED: mixed external electron donor)일 수 있는 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다. 적합한 외부 전자 공여체 또는 "외부 공여체"는 하나 이상의 활성 제한제(ALA: activity limiting agent) 및/또는 하나 이상의 선택성 제어제(SCA: selectivity control agent)를 포함한다. 본원에 사용된 "외부 공여체"는 촉매 성능을 변경하는 전촉매 형성과는 무관하게 첨가되는 성분 또는 이러한 성분들의 혼합물을 포함하는 조성물이다. 본원에 사용된 "활성 제한제"는, 촉매의 존재 하에 중합 온도가 임계 온도 초과(예를 들어, 약 95℃ 초과의 온도)로 상승함에 따라 촉매 활성을 저하시키는 조성물이다. "선택성 제어제"는 중합체 입체규칙성을 개선하는 조성물이며, 여기서, 입체규칙성 개선은 일반적으로 입체규칙성 증가 또는 자일렌 가용물 감소 또는 둘 모두를 의미하는 것으로 이해된다. 상기 정의는 상호 배타적이지 않으며 단일 화합물이, 예를 들어, 활성 제한제 및 선택성 제어제 둘 모두로 분류될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0108] 본 개시내용에 따른 선택성 제어제는 일반적으로 유기규소 화합물이다. 예를 들어, 일 양태에서, 상기 선택성 제어제는 알콕시실란일 수 있다.

[0109] 일 실시형태에서, 상기 알콕시실란은 하기 화학식을 가질 수 있으며: $SiR^{20}_{m}(OR^{21})_{4-m}$ (I), 상기 식에서 R^{20}은 각각의 경우 독립적으로 수소, 또는 14족, 15족, 16족 또는 17족의 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환되는 히드로카르빌 또는 아미노기이고, 상기 R^{20}은 수소 및 할로겐이 아닌 최대 20개의 원자를 함유하며; R^{21}은 C_{1-4} 알킬기이고, m은 0, 1, 2 또는 3이다. 일 실시형태에서, R^{20}은 C_{6-12} 아릴, 알킬 또는 아르알킬, C_{3-12} 사이클로알킬, C_{3-12} 분지형 알킬, 또는 C_{3-12} 환형 또는 비환형 아미노기이고, R^{21}은 C_{1-4} 알킬이며, m은 1 또는 2이다. 일 실시형태에서, 예를 들어, 제2 선택성 제어제는 n-프로필트리에톡시실란을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 다른 선택성 제어제는 프로필트리에톡시실란 또는 디이소부틸디메톡시실란을 포함한다.

[0110] 일 실시형태에서, 상기 촉매 시스템은 활성 제한제(ALA)를 포함할 수 있다. ALA는 중합 반응기 업셋(upset)을 억제하거나 또는 그렇지 않으면 방지하며, 중합 공정의 연속성을 보장한다. 일반적으로, 반응기 온도가 상승함에 따라 지글러-나타 촉매의 활성이 증가한다. 일반적으로 지글러-나타 촉매는 또한 제조된 중합체의 용융점 온도 부근에서 높은 활성을 유지한다. 발열 중합 반응에 의해 발생된 열은 중합체 입자들이 응집체를 형성하게 할 수 있으며, 궁극적으로 중합체 제조 공정에 대한 연속성의 단절로 이어질 수 있다. ALA는 상승된 온도에서 촉매 활성을 감소시키며, 그에 의해 반응기 업셋을 방지하고, 입자 응집을 감소시키고(또는 방지하고), 중합 공정의 연속성을 보장한다.

[0111] 상기 활성 제한제는 카르복실산 에스테르일 수 있다. 지방족 카르복실산 에스테르는 C_4-C_{30} 지방족 산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리-(둘 이상의) 에스테르일 수 있고, 직쇄 또는 분지형일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있으며, 이들의 임의의 조합일 수 있다. C_4-C_{30} 지방족 산 에스테르는 하나 이상의 14족, 15족 또는 16족

헤테로원자 함유 치환기로 또한 치환될 수 있다. 적합한 C_{4-C30} 지방족 산 에스테르의 비제한적인 예는 지방족 C_{4-30} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{4-20} 모노카르복실산과 디카르복실산의 C_{1-4} 알릴 모노에스테르 및 디에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복실산과 디카르복실산의 C_{1-4} 알킬 에스테르, 및 C_{2-100} (폴리)글리콜 또는 C_{2-100} (폴리)글리콜 에테르의 C_{4-20} 모노카르복실레이트 또는 폴리카르복실레이트 유도체를 포함한다. 추가적인 실시형태에서, C_4-C_{30} 지방족 산 에스테르는 라우레이트, 미리스테이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 올레에이트, 세바케이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-미리스테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-라우레이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디-올레에이트, 글리세릴 트리(아세테이트), C_2-$_{40}$ 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 추가적인 실시형태에서, C_4-C_{30} 지방족 에스테르는 이소프로필 미리스테이트, 디-n-부틸 세바케이트 및/또는 펜틸 발레레이트이다.

[0112] 전술된 바와 같은 본 개시내용의 촉매 시스템은 올레핀계 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 상기 공정은 올레핀을 중합 조건 하에 상기 촉매 시스템과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0113] 일 실시형태에서, 중합은 기상 중합에 의해 일어난다. 본원에 사용된 "기상 중합"은 촉매의 존재 하에 유동 상태에서 유동화 매질에 의해 유지되는 중합체 입자의 유동층을 통한 상승하는 유동화 매질의 통과이고, 상기 유동화 매질은 하나 이상의 단량체를 함유한다. "유동화", "유동화된" 또는 "유동화하는"은 미분된 중합체 입자의 층이 상승하는 가스 스트림에 의해 들어올려지고 교반되는 기체-고체 접촉 공정이다. 유동화는 입자의 층의 틈새를 통한 유체의 상향 유동이 압력차 및 미립자 중량을 초과하는 마찰 저항 증분(frictional resistance increment)을 달성할 때 미립자의 층에서 일어난다. 그러므로, "유동층"은 유동화 매질의 스트림에 의해 유동화된 상태로 부유된 복수의 중합체 입자이다. "유동화 매질"은 하나 이상의 올레핀 가스, 선택적으로 캐리어 가스(예를 들어, H_2 또는 N_2), 및 선택적으로, 기상 반응기를 통해 상승하는 액체(예를 들어, 탄화수소)이다.

[0114] 전형적인 기상 중합 반응기(또는 기상 반응기)는 용기(즉, 반응기), 유동층, 분배 플레이트, 입구 및 출구 배관, 압축기, 사이클 가스 냉각기 또는 열교환기, 및 생성물 배출 시스템을 포함한다. 상기 용기는 반응 구역 및 속도 감소 구역을 포함하며, 이들 각각은 분배 플레이트 위에 위치한다. 상기 층은 상기 반응 구역에 위치한다. 일 실시형태에서, 상기 유동화 매질은 프로필렌 가스 및 적어도 하나의 다른 가스, 예를 들어 올레핀 및/또는 캐리어 가스, 예를 들어 수소 또는 질소를 포함한다.

[0115] 일 실시형태에서, 상기 접촉은 상기 촉매 조성물을 중합 반응기 내로 공급하고 올레핀을 중합 반응기 내로 도입함으로써 일어난다.

[0116] 그러나, 기상 중합 공정에 더하여, 본 개시내용의 촉매 시스템은 루프 반응기를 갖는 슬러리 시스템을 포함하는 모든 상이한 유형의 벌크상 중합 공정에도 사용될 수 있음이 또한 이해되어야 한다.

[0117] 본 개시내용에 따라 제조된 프로필렌 삼원공중합체는 이후 필름 층 및/또는 열 밀봉 층과 같은 물품을 제조하기 위한 다양한 중합체 조성물에 혼입될 수 있다. 상기 중합체 조성물은 상기 프로필렌 삼원공중합체를 다양한 다른 성분과 조합하여 함유할 수 있다.

[0118] 일 양태에서, 상기 중합체 조성물은 1차 항산화제, 2차 항산화제(예를 들어, 포스파이트), 및 제산제(예를 들어, CaSt 또는 ZnO)를 함유할 수 있다. 일 양태에서, 상기 항산화제는 Irganox 3114, Cyanox 1790, 또는 Irganox 1425WL과 같은 가스 퇴색 방지 특성을 갖는다. 대안적으로, 상기 항산화제 시스템은 비-가스 퇴색성이며, 즉 페놀계 항산화제를 포함하지 않을 수 있으며, HALS(장애 아민 광 안정제)와 히드록실아민 안정제(예를 들어, Irganox FS042) 및 포스파이트 2차 항산화제 중 어느 하나/둘 모두와의 조합을 기반으로 할 수 있다. 상기 항산화제는 상기 중합체 블렌드에서 중합체 성분 및 유기 첨가제의 산화를 최소화할 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체 조성물은 포스파이트 및/또는 포스포네이트 항산화제를 단독으로 또는 다른 항산화제와 조합하여 함유할 수 있다. 적합한 항산화제의 비제한적인 예는 페놀, 예를 들어, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시벤질)벤젠; 테트라키스[(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시하이드로신나메이트)]메탄; 아크릴로일 개질 페놀; 옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시신나메이트; 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(예를 들어, BASF에서 공급되는 Irganox 3114); 칼슘-비스 (((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸)-에틸포스포네이트)(예를 들어, BASF에서 공급되는 Irganox 1425WL)를 포함한다. 사용될 수 있는 또 다른 항산화제는 1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[[4-(1,1-디메틸에틸)-3-히드록시-2,6-디메틸페닐]메틸](예를 들어,

Solvay의 Cyanox 1790)이다. 또 다른 양태에서, 상기 항산화제는 N,N-디옥타데실히드록실아민(예를 들어, FS042)일 수 있다. 포스파이트 및 포스포나이트는 일반적으로 상기 장애 페놀과 함께 사용될 수 있고; 히드록실아민은 일반적으로 장애 아민 광 안정제 또는 포스파이트와 함께 사용될 수 있다. 다른 항산화제는 벤조푸라논 유도체; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0119] 상기 중합체 조성물은 또한 산 제거제로서 작용하는 제산제를 함유할 수 있다. 상기 제산제는 스테아레이트, 금속 산화물, 하이드로탈사이트, 마그네슘 알루미늄 히드록사이드 카보네이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 특정 제산제의 예는 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 산화마그네슘, 산화아연, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

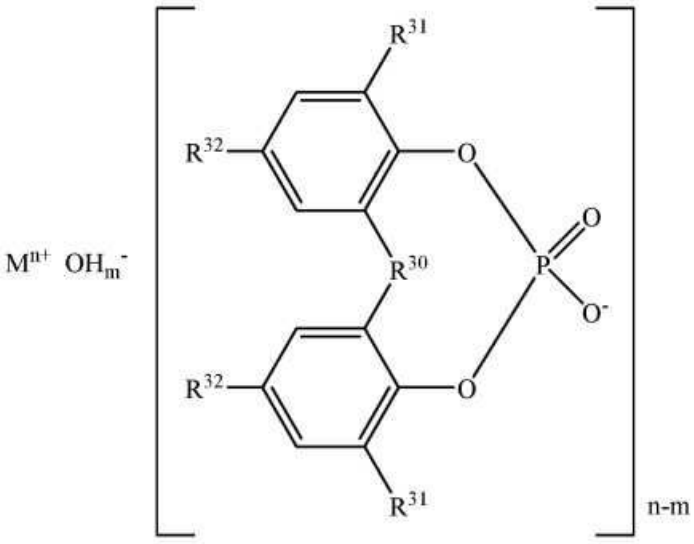
[0120] 상기 중합체 조성물은 또한 가공 보조제를 함유할 수 있다. 가공 보조제의 예는 플루오로카본 중합체이다. 예를 들어, 상기 조성물은 폴리테트라플루오로에틸렌 입자를 함유할 수 있다. 상기 가공 보조제는 약 0 중량% 내지 약 5 중량%, 예를 들어, 약 0.01 중량% 내지 약 1.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0121] 상기 중합체 조성물은 또한 슬립제 및 블로킹 방지제를 함유할 수 있다. 슬립제는 지방 아미드와 같은 아미드를 포함한다. 용어 "블로킹 방지제"는, 해당 접착이 바람직하지 않을 때, 필름 또는 중합체 필름의 시트가 서로 또는 다른 표면에 달라붙거나 부착되는 경향을 감소시키는 물질을 기재하기 위해 본원에서 사용된다. 일반적인 블로킹 방지제는 콜로이드 실리카, 미분 실리카, 점토, 규소, 특정 아미드 및 아민을 포함한다. 이러한 제제는 일반적으로, 외부 층에서의 약 500 ppm 내지 약 20,000 ppm의 농도로 상기 필름에 존재한다.

[0122] 일부 실시형태에서, 상기 중합체 조성물은 UV 방사선에 의한 중합체 블렌드의 분해를 방지하거나 감소시킬 수 있는 안정제를 선택적으로 포함할 수 있다. 적합한 UV 안정제의 비제한적인 예는 벤조페논, 장애 아민, 벤조트리아졸, 아릴 에스테르, 옥사닐리드, 아크릴산 에스테르, 포름아미딘, 카본 블랙, 니켈 소광제, 페놀계 항산화제, 금속 염, 아연 화합물, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0123] 일 양태에서, 상기 중합체 조성물은 또한 하나 이상의 착색제를 함유할 수 있다. 상기 착색제는 염료 또는 안료일 수 있다. 일 실시형태에서, 특정 색상을 갖는 필라멘트를 제조하기 위해서 착색제의 블렌드가 사용될 수 있다.

[0124] 일 실시형태에서, 상기 중합체 조성물은 핵화제를 함유할 수 있다. 이용되는 경우, 상기 핵화제는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시형태에서, 상기 핵화제는 하기 구조 (VIII)로 표시되는 인산 에스테르 금속 염과 같은 인계 핵화제의 군으로부터 선택될 수 있으며:

[0125] 

[0126] 상기 식에서 R^{30}은 산소, 황 또는 1 내지 10개의 탄소 원자의 탄화수소기이고; 각각의 R^{31} 및 R^{32}는 수소 또는 탄화수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자의 탄화수소기이고; R^{31} 및 R^{32}는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 2개의 R^{31}, 2개의 R^{32}, 또는 R^{31}과 R^{32}는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고, M은 1가 내지 3가 금속 원자이고; n은 1 내지 3의 정수이고, m은 0 또는 1이되, 단, n>m이다.

[0127] 상기 화학식으로 표시되는 알파 핵화제의 예는 소듐-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸-페닐)포스페이트, 소듐-

2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트, 리튬-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트, 리튬-2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트, 소듐-2,2'-에틸리덴-비스(4-i-프로필-6-t-부틸페닐)포스페이트, 리튬-2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페닐)포스페이트, 리튬-2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)포스페이트, 칼슘-비스[2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸-페닐)-포스페이트], 칼슘-비스[2,2'-티오비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)-포스페이트], 칼슘-비스[2,2'-티오비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트], 마그네슘-비스[2,2'-티오비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트], 마그네슘-비스[2,2'-티오비스(4-t-옥틸페닐)포스페이트], 소듐-2,2'-부틸리덴-비스(4,6-디메틸페닐)포스페이트, 소듐-2,2'-부틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸-페닐)-포스페이트, 소듐-2,2'-t-옥틸메틸렌-비스(4,6-디메틸-페닐)-포스페이트, 소듐-2,2'-t-옥틸메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트, 칼슘-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 마그네슘-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 바륨-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 소듐-2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페닐)-포스페이트, 소듐-2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)포스페이트, 소듐(4,4'-디메틸-5,6'-디-t-부틸-2,2'-바이페닐)포스페이트, 칼슘-비스-[(4,4'-디메틸-6,6'-디-t-부틸-2,2'-비페닐)포스페이트], 소듐-2,2'-에틸리덴-비스(4-m-부틸-6-t-부틸-페닐)포스페이트, 소듐-2,2'-메틸렌-비스-(4,6-디-메틸페닐)-포스페이트, 소듐-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-에틸-페닐)포스페이트, 포타슘-2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트, 칼슘-비스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 마그네슘-비스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 바륨-비스[2,2'-에틸리덴-비스-(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트], 알루미늄-히드록시-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸-페닐)포스페이트], 및 알루미늄-트리스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)-포스페이트]를 포함한다.

[0128] 인계 핵화제의 제2 군은, 예를 들어, 알루미늄-히드록시-비스[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)-6-히드록시-12H-디벤조-[d, g]-디옥사-포스포신-6-옥시다토] 및 이의 Li-미리스테이트 또는 Li-스테아레이트와의 블렌드를 포함한다.

[0129] 핵화제의 다른 예는, 제한 없이, 소르비톨계 핵화제(예를 들어, 1,3:2,4 디벤질리덴 소르비톨, 1,3:2,4 디(메틸벤질리덴) 소르비톨, 1,3:2,4 디(에틸벤질리덴) 소르비톨, 1,3:2,4 비스(3,4-디메틸벤질리덴) 소르비톨 등), 송진, 중합체성 핵화제(예를 들어, 비닐사이클로알칸 중합체, 비닐알칸 중합체, 로진산의 부분 금속 염 등), 활석, 소듐 벤조에이트 등을 포함할 수 있다.

[0130] 핵화제의 상업적으로 입수 가능한 예는, 제한 없이, Asahi Denka Kokai로부터 입수 가능한 ADK NA-11, ADK NA-21, ADK NA-21 E, ADK NA-21 F, 및 ADK NA-27; Milliken & Company로부터 입수 가능한 Millad NX8000, Millad 3988, Millad 3905, Millad 3940, Hyperform HPN-68L, Hyperform HPN-715, 및 Hyperform HPN-20E; 및 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 Irgaclear XT 386을 포함할 수 있다.

[0131] 상기 중합체 조성물에 존재할 때, 하나 이상의 핵화제는 일반적으로 약 100 ppm 초과의 양으로, 예를 들어 약 1,800 ppm 초과의 양으로, 예를 들어 약 2,000 ppm 초과의 양으로, 예를 들어 약 2,200 ppm 초과의 양으로 첨가된다. 하나 이상의 핵화제는 일반적으로 약 20,000 ppm 미만, 예를 들어, 약 15,000 ppm 미만, 예를 들어, 약 10,000 ppm 미만, 예를 들어, 약 8,000 ppm 미만, 예를 들어, 약 5,000 ppm 미만의 양으로 존재한다.

[0132] 상기 프로필렌 삼원공중합체를 함유하는 중합체 조성물이 제형화된 후, 일 실시형태에서, 상기 조성물은 열 밀봉 층과 같은 필름 층으로 형성될 수 있다.

[0133] 필름 형성 공정은 하기 절차 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 압출, 공압출, 캐스트 압출, 블로운 필름 형성, 이중 기포 필름 형성, 텐터 프레임 기술, 캘린더링, 코팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 라미네이션, 이축 배향, 사출 성형, 열성형, 압축 성형 및 이들의 임의의 조합.

[0134] 일 실시형태에서, 상기 공정은 다층 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 용어 "다층 필름"은 2개 이상의 층을 갖는 필름이다. 다층 필름의 층들은 하기의 비제한적인 공정들, 즉, 공압출, 압출 코팅, 기상 증착 코팅, 용제 코팅, 에멀젼 코팅 또는 서스펜션 코팅 중 하나 이상에 의해 함께 결합된다.

[0135] 일 실시형태에서, 상기 공정은 압출된 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 용어 "압출" 및 이와 유사한 용어는 용융된 플라스틱 물질을 다이를 통해 밀어넣고 선택적으로 냉각 또는 화학적 경화를 수행하여 연속적인 형상을 형성하는 공정이다. 다이를 통한 압출 직전에, 상대적으로 고점도의 중합체성 물질이 회전식 스크류 내로 공급되고, 이를 다이를 통해 밀어넣는다. 상기 압출기는 단축 압출기, 다축 압출기, 디스크 압출기 또는 램 압출기일 수 있다. 상기 다이는 필름 다이, 블로운 필름 다이, 시트 다이, 파이프 다이, 튜빙 다이 또는 프로파일 압출 다이일 수 있다. 압출 물품의 비제한적인 예는 파이프, 필름 및/또는 섬유를 포함한다.

[0136] 일 실시형태에서, 상기 공정은 공압출된 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 용어 "공압출" 및 유사한 용어는 압출물이 층상 구조로 함께 병합되거나 또는 그렇지 않으면 용접되도록 배열된 2개 이상의 오리피스가 있는 단일 다이를 통해 2개 이상의 물질을 압출하는 공정이다. 공압출된 층 중 적어도 하나는 본 프로필렌계 중합체를 함유한다. 공압출은, 예를 들어 필름 블로잉, 캐스팅 필름, 및 압출 코팅 공정에서, 다른 공정의 일 양태로서 이용될 수 있다.

[0137] 일 실시형태에서, 상기 공정은 블로운(blown) 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 용어 "블로운 필름" 및 유사한 용어는 중합체 필름을 연신시키기 위해 중합체 또는 공중합체가 압출되어 공기 또는 다른 기체로 채워진 기포를 형성하는 공정에 의해 제조된 필름이다. 이어서, 기포가 붕괴되고, 평평한 필름 형태로 수집된다.

[0138] 상기 다층 필름의 형성 후, 상기 다층 필름은 본 개시내용에 따른 모든 다양한 유형의 포장재를 형성하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, **도 3**은 본 개시내용에 따라 제조될 수 있는 포장물의 예시적인 실시형태이다.

[0139] 이와 같이 일반적으로 기재된 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 용이하게 이해될 것이며, 이는 예시로서 제공되고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0140] **실시예**

[0141] 6개의 서로 다른 프로필렌 삼원공중합체를 제조하고 용융 온도 및 열 밀봉 개시 온도(HSIT)에 대해 시험하였다. 각각의 삼원공중합체는 에틸렌 및 부텐과 조합된 1차 단량체로서의 프로필렌을 함유하였다. 에틸렌의 서열 길이 분포를 샘플 1 내지 3 및 6에 대해 계산하였다.

[0142] 모든 프로필렌 삼원공중합체는 지글러-나타 촉매 시스템을 사용하여 제조되었다. 샘플 번호 1 내지 4에서, 고체 촉매 성분은 내부 전자 공여체로서 페닐렌-치환된 디에스테르를 함유하였다. 샘플 번호 5는 상업적으로 입수 가능한 프로필렌 삼원공중합체였다. 샘플 번호 6은 W. R. Grace로부터 상업적으로 입수 가능한 프탈레이트계 촉매인 LYNX 1010의 존재 하에 형성되었다. 샘플번호 1, 2, 및 6을 제외한 하기의 샘플은 모두 비스브레이킹되었다. 하기 결과를 얻었다:

[0143]

샘플 번호	분말 MFR (g/10 분)	펠릿 MFR (g/10 분)	XS%	MWD	필름 헤이즈 (%)	HSIT (℃)	DSC Tm (℃)	결정화도 (%)	Et(중량%) (NMR)	Bt(중량%) (NMR)	nE
1	3.3	4.2	5.8	5.0	0.54	108	128	42.6	2.4	6.9	1.13
2	7.0	7.5	7.7	6.4	0.43	106	126	40.3	2.8	6.9	1.17
3	3.5	5.7	36.4	5.0	0.40	93	116	33.2	2.0	14.5	1.22
4	3.4	7.0	11.2	4.7	0.52	101	124	37.2	2.6	8.5	
5		5.5	7.4	4.7		110	133	48.1	2.9	5.3	
6	5.4		9.8 (v)*	5.0			137	51.0	3.2	2.4	1.24

*-Viscotek 유동 주입 중합체 분석 방법을 사용하여 측정됨.

[0144] 각각의 프로필렌 삼원공중합체에 대한 서열 길이와 에틸렌 함량의 비교가 도 4에 도시되어 있다. 도 4에 도시된 바와 같이, 샘플 번호 1과 2는 매우 무작위적인 에틸렌 분포를 나타냈다. 이들 샘플은 또한 부텐을 8 중량% 미만, 특히 7 중량% 미만의 양으로 함유하면서 매우 낮은 용융 온도 및 열 밀봉 개시 온도를 나타냈다.

[0145] 특정 실시형태가 예시되고 설명되었지만, 하기 청구범위에 정의된 바와 같은 더 넓은 양태의 기술을 벗어나지 않고서도 당업계의 통상적인 기술에 따라 변경 및 수정이 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다.

[0146] 본원에 예시적으로 기재된 실시형태는 본원에서 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소 또는 요소들, 제한 또는 제한들의 부재 하에 적합하게 실행될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 용어 "포함하는(comprising, including)", "함유하는" 등은 광범위하게 그리고 제한 없이 해석될 것이다. 추가적으로, 본원에 이용된 용어 및 표현은 제한이 아닌 설명의 용어로서 사용되었으며, 이러한 용어 및 표현의 사용에서 도시 및 기재된 특징의 임의의 균등물 또는 이의 일부를 제외하려는 의도는 없지만, 청구된 기술의 범주 내에서 다양한 변경이 가능함이 인식된다. 추가적으로, 문구 "~로 본질적으로 이루어진"은 구체적으로 언급된 요소 및 청구된 기술의 기본적이고, 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가적인 요소를 포함함이 이해될 것이다. 문구 "~로 이루어진"은 명시되지 않은 임의의 요소를 제외한다.

[0147] 본 개시내용은 본 출원에 기재된 특정 실시형태의 관점에서 제한되지 않는다. 당업자에게 명백할 바와 같이, 많은 수정 및 변경이 이의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 본원에서 열거된 것들 이외에, 본 개시내용의 범주 내의 기능적으로 동등한 방법 및 조성물이 전술된 설명으로부터 당업자에게 명백할 것이다. 이러한 수정 및 변경은 첨부된 청구범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 본 개시내용은 이러한 청구범위의 균등물의 전체 범주와 함께 첨부된 청구범위의 용어에 의해서만 제한되어야 한다. 본 개시내용이 특정 방법, 시약, 화합물, 조성물, 또는 생물학적 시스템으로 제한되지 않으며, 이는 물론 달라질 수 있음이 이

해되어야 한다. 또한, 본원에 사용되는 전문용어는 오직 특정 실시형태를 설명하려는 목적이며, 제한적인 것으로 의도되지 않음이 이해되어야 한다.

[0148] 또한, 본 개시내용의 특징 또는 양태가 마쿠쉬 군의 관점으로 기재되는 경우, 당업자는 본 개시내용이 이로 인해 마쿠쉬 군의 임의의 개별 구성원 또는 구성원의 하위군의 관점으로도 기재됨을 인식할 것이다.

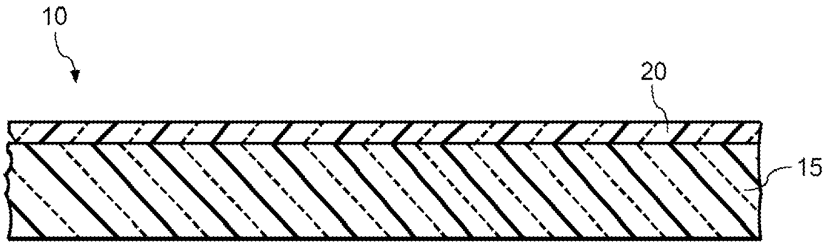
[0149] 당업자에 의해 이해될 바와 같이, 임의의 모든 목적을 위해, 특히 서면 설명을 제공하는 측면에서, 본원에 개시된 모든 범위는 또한 임의의 모든 가능한 하위범위 및 이의 하위범위의 조합을 포함한다. 임의의 나열된 범위는, 동일한 범위가 적어도 동일한 절반들, 삼분의 일들, 사분의 일들, 오분의 일들, 십분의 일들 등으로 분해됨을 충분히 설명하고 이들을 가능하게 하는 것으로서 쉽게 인식될 수 있다. 비제한적인 예로서, 본원에 논의된 각각의 범위는 하부의 삼분의 일, 중간의 삼분의 일 및 상부의 삼분의 일 등으로 쉽게 분해될 수 있다. 또한, 당업자에 의해 이해될 바와 같이, "최대", "적어도", "~ 초과의", "~미만의" 등과 같은 모든 언어는 언급된 수를 포함하고, 상기에 논의된 바와 같이 추후에 하위범위들로 분해될 수 있는 범위들을 지칭한다. 마지막으로, 당업자에 의해 이해될 바와 같이, 범위는 각각의 개별 구성원을 포함한다.

[0150] 본 명세서에 언급된 모든 간행물, 특허 출원, 발행된 특허, 및 기타 문서는 각각의 개별 간행물, 특허 출원, 발행된 특허, 또는 기타 문서가 구체적으로 그리고 개별적으로 그 전체 내용이 인용되어 포함된 것으로 명시되는 것처럼 본원에 인용되어 포함된다. 인용되어 포함된 문서에 포함된 정의는 이들이 본 개시내용의 정의와 모순되는 한, 제외된다.

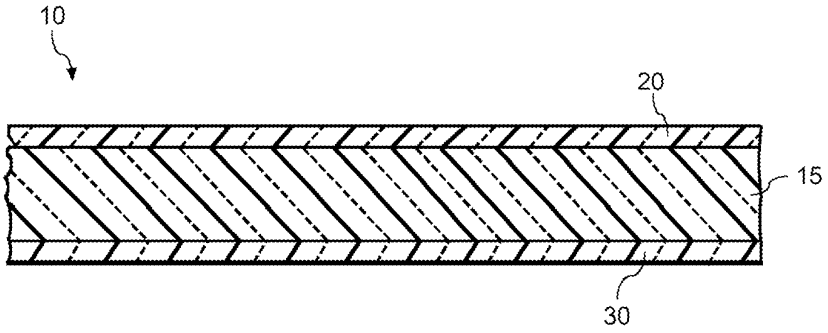
[0151] 다른 실시형태는 하기 청구범위에서 제시된다.

도면

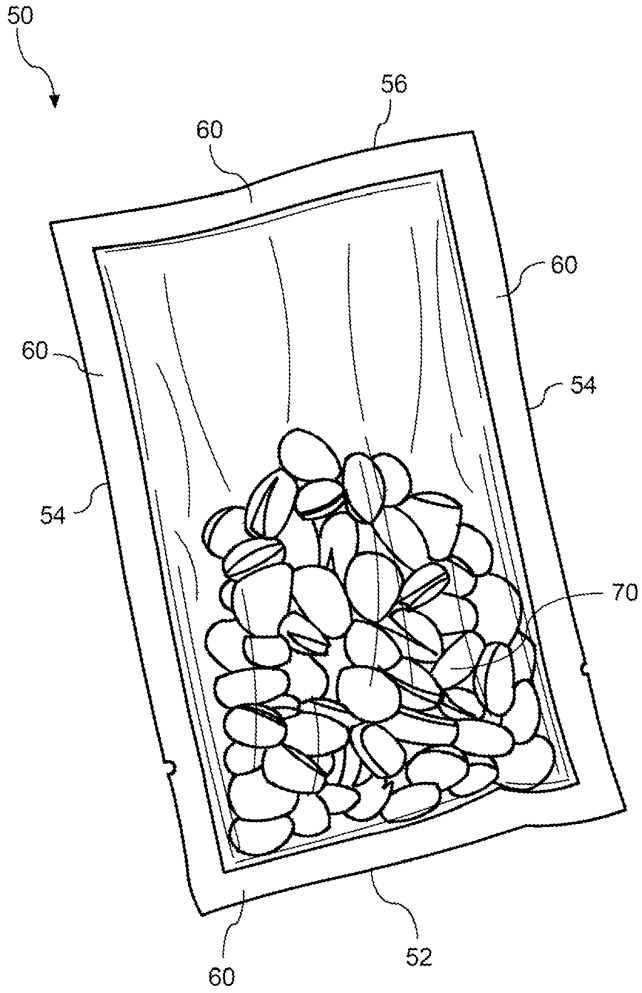
도면1



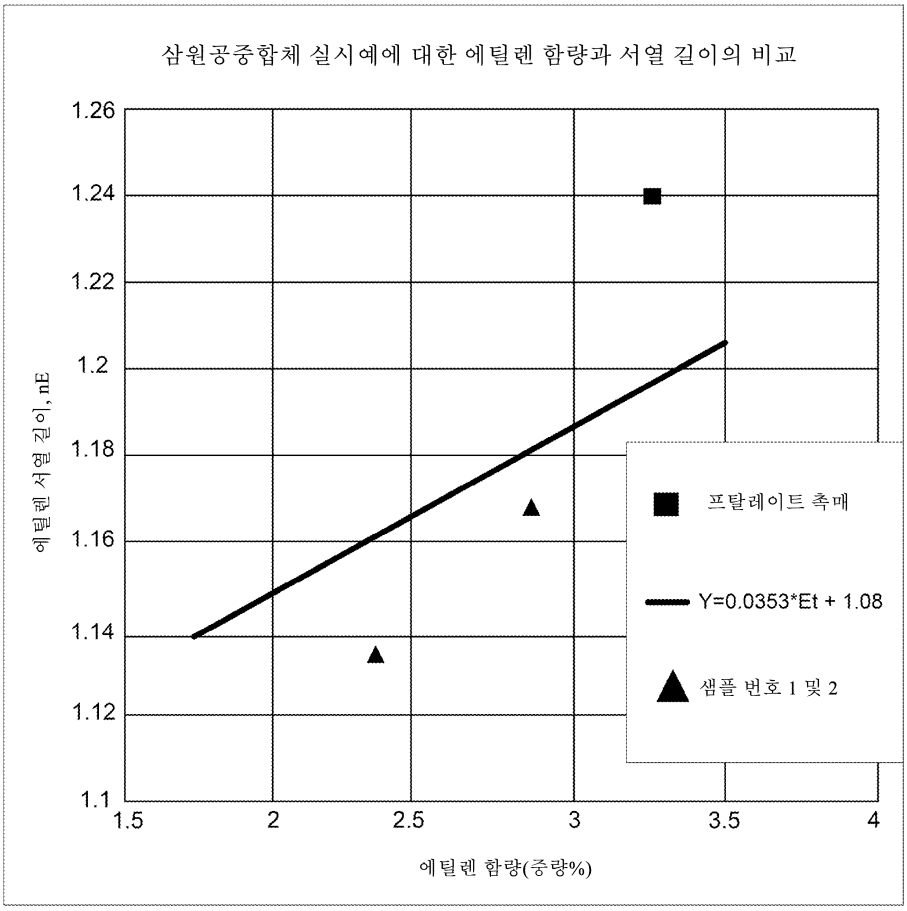
도면2



도면3



도면4


삼원공중합체 실시예에 대한 에틸렌 함량과 서열 길이의 비교
1.26
1.24
1.22
1.2
1.18
1.16
1.14
1.12
1.1
에틸렌 서열 길이, nE
1.5
2
2.5
3
3.5
4
에틸렌 함량(중량%)
프탈레이트 촉매
Y=0.0353*Et + 1.08
샘플 번호 1 및 2