



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0038946
(43) 공개일자 2017년04월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
C08F 2/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7008690 (분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년02월04일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2016-7023060
원출원일자(국제) 2015년02월04일
심사청구일자 2016년08월23일
(85) 번역문제출일자 2017년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/052245
(87) 국제공개번호 WO 2015/117983
국제공개일자 2015년08월13일
(30) 우선권주장
14154145.8 2014년02월06일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에이
- (72) 발명자
나카지마, 타케시
일본 210-0863 가와사키 가와사키-쿠 야코 2초메 3-2 가와사키 디벨롭먼트 센터
사카이, 카즈히코
일본 210-0863 가와사키 가와사키-쿠 야코 2초메 3-2 가와사키 디벨롭먼트 센터
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

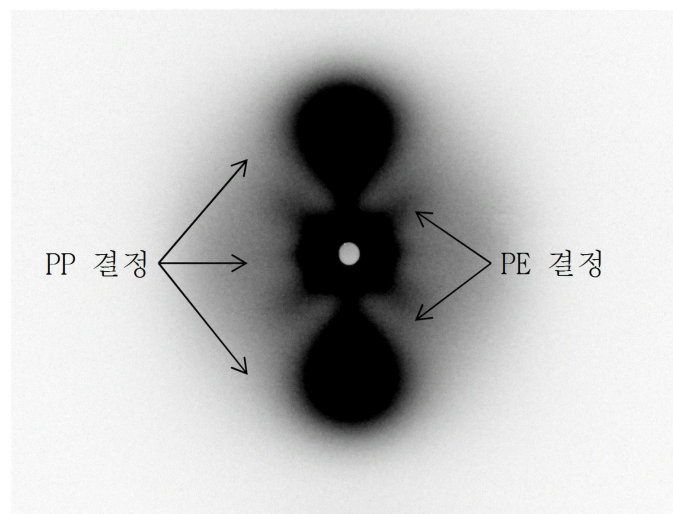
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 폴리프로필렌 조성물

(57) 요약

본 발명은 78 내지 85 중량%의 프로필렌 단독 중합체 또는 공중합체 매트릭스와 함께 2.0 중량% 이하의 에틸렌 단위, 15 내지 22 중량%의 탄성 에틸렌-프로필렌 공중합체 및 청정제를 포함하는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 조성물은 실온에서 0.5 내지 1.5 dl/g의 크실렌 가용성 분획의 고유 점도 및 0.5 내지 10 g/10분의 용융 유속(230℃, 2.16 kg)을 갖는다. 본 발명의 조성물은 열 성형용 시트를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



실시예 3의 SAXS 프로파일

(52) CPC특허분류

C08F 210/06 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 5/0083 (2013.01)

C08L 23/08 (2013.01)

C08L 23/10 (2013.01)

C08L 23/16 (2013.01)

C08F 2500/12 (2013.01)

C08F 2500/17 (2013.01)

C08F 2500/26 (2013.01)

(72) 발명자

쿠리야마, 미노루

일본 210-0863 가와사키 가와사키-쿠 야코 2초메
3-2 가와사키 디벨롭먼트 센터

마루야마, 마사노리

일본 210-0863 가와사키 가와사키-쿠 야코 2초메
3-2 가와사키 디벨롭먼트 센터

명세서

청구범위

청구항 1

본 명세서에 기재된 모든 발명.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 헤테로상 프로필렌 중합체 및 조핵제를 포함하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그로부터 얻어진 시트 및 그러한 시트로부터 얻어진 열 성형된 물품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리프로필렌의 내충격성이 기계적 혼합에 의해 또는 순차 중합에 의해 에틸렌계 탄성 공중합체, 종종 에틸렌-프로필렌 공중합체의 첨가에 의해 개선될 수 있음은 오랫동안 알려져 왔다. 결정질 폴리프로필렌 매트릭스 및 에틸렌계 탄성 공중합체에 의해 형성된 고무 상을 포함하는 헤테로상 조성물은 예를 들면, 유럽 특허 출원 제 170255호, 제373660호, 제603723호, 제1135440호, 제2084223호 및 제2247424호에 기재되어 있다.
- [0003] 상기 조성물은 양호한 내충격성 및, 특정한 경우에, 양호한 광학 특성을 나타낸다. 그러나, 특성들의 전체적인 균형은 시장에서 요구되는 높은 기준의 관점에서 가능한 용도의 전체적인 범위에서 여전히 전체적으로 만족스럽지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 따라서, 특정 대상 용도에 대해 균형 있는 개선된 특성을 갖는 이러한 종류의 조성물에 대한 지속적인 수요가 여전히 남아있다. 특히 열 성형용 시트의 생산을 위한 특성들의 우수한 균형은 이제 본 발명에 따른 폴리프로필렌 조성물에 의해 달성되었다.

과제의 해결 수단

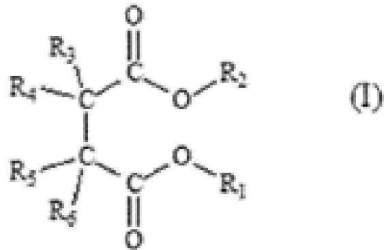
- [0005] 따라서, 제1 목적에 따라, 본 발명은 폴리프로필렌 조성물로서:
- [0006] (a) 프로필렌 단독 중합체 또는 2.0 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체 78 내지 85 중량%, 바람직하게는 80 내지 83 중량%;
- [0007] (b) 78 내지 90 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체 15 내지 22 중량%, 바람직하게는 17 내지 20 중량%; 및
- [0008] (c) 유효량의 청징제(clarifying agent)를 포함하고,
- [0009] 여기서 상기 조성물은 실온에서 0.5 내지 1.5 dl/g의 크실렌 가용성 분획(XSIV)의 고유 점도 및 230℃ 및 2.16 kg에서 측정된 0.5 내지 10 g/10 분의 용융 유속 (MFR)을 갖는, 폴리프로필렌 조성물을 제공한다.
- [0010] 청징제는 일반적으로 본 발명의 조성물 내에 상기 조성물의 총 중량에 대하여 0.05 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.4 중량%의 양으로 존재한다.
- [0011] 본 발명에 따른 조성물에 사용하기 위한 청징제는 무기 조핵제(예컨대, 분쇄된 점토, 실리케이트, 알칼리 염류, 알칼리 토류 염류, 알루미늄 염, 티탄 염, 및 금속 산화물), 유기 조핵제(예를 들면, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 소르비톨 유도체, 노니톨 유도체, 및 포스페이트 유도체), 및 1,3,5-트리스아미드 유도체를 포함할 수 있다.
- [0012] 바람직한 청징제는 소르비톨 유도체, 특히 1,3:2,4-비스-(3,4-디메틸벤질리덴) 소르비톨, 노니톨 유도체, 특히 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-0-[(4-프로필페닐)메틸렌]-노니톨, 포스페이트 유도체, 예컨대 2,2'-메틸렌비스

(2,4-디-tert-부틸페닐)포스페이트 리튬 염, 및 1,3,5-트리스아미드 유도체이다.

- [0013] 청정제의 전형적인 예는 Millad® 3988 및 Millad® NX8000(Milliken Chemicals로부터 상업적으로 입수할 수 있음), ADK NA-21 및 ADK NA-71(Amfine Chemicals로부터 상업적으로 입수할 수 있음), 및 CGX386(Ciba로부터 상업적으로 입수할 수 있음)을 포함하지만, 이들로만 제한되지 않는다. 이들 결정 조핵제는 단독으로 또는 2개 이상 조합하여 사용될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 조성물에 의해 특성들, 특히 (헤이즈 및 백색도의 관점에서) 강성, 내충격성 및 투명성의 귀중한 조합이 이루어진다.
- [0015] 본 발명의 조성물은 적어도 두 개의 순차 단계를 포함하고, 여기서 성분(a) 및 (b)는 제1 단계를 제외하고는 선행 단계에서 형성된 중합체 및 사용된 촉매의 존재 하에 각각의 단계로 작동하는 별개의 후속 단계에서 제조되는, 순차 중합에 의해 제조될 수 있다. 촉매는 제1 단계에만 첨가되지만, 그의 활성은 모든 후속 단계에 대해 여전히 활성이 되게 한다. 바람직하게는, 성분(a)는 성분(b) 전에 제조된다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 또한 상기 보고된 것과 같은 폴리올레핀 조성물의 제조 공정에 관한 것이며, 상기 공정은 프로필렌의 중합체 성분(a)에 대한 중합 단계가 적어도 하나의 단계로 수행되고, 이어서 에틸렌과 프로필렌의 혼합물의 탄성 중합체 성분(b)에 대한 적어도 하나의 공중합 단계가 일반적으로 입체 특이적 Ziegler-Natta 촉매의 존재하에 수행되는, 직전에 선행되는 중합 반응에서 형성된 중합체성 물질의 존재 하에 수행되는 각각의 후속 중합에 의한 적어도 두개의 순차 중합 단계를 포함한다.
- [0017] 중합 단계들은 액체 상, 기체 상 또는 액체-기체 상으로 발생할 수 있다. 바람직하게는, 중합체 성분(a)의 중합은 (예, 희석제로서 액체 프로필렌을 사용하여) 액체 단량체중에서 수행되는 한편, 탄성 공중합체 성분(b)의 공중합 단계는 기체 상으로 수행된다. 대안적으로, 모든 순차 중합 단계는 기체 상으로 수행될 수 있다.
- [0018] 중합체 성분(a)의 제조 및 탄성 공중합체 성분(b)의 제조를 위한 중합 단계에서 반응 온도는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 중합체 성분(a)의 제조에 있어서 바람직하게는 40 내지 100℃; 더욱 바람직하게는, 반응 온도는 50 내지 90℃의 범위이고, 공중합체 성분(b)의 제조를 위해 70 내지 100℃이다.
- [0019] 액체 단량체 중에서 수행되는 경우 중합체 성분(a)를 제조하기 위한 중합 단계의 압력은 사용된 작동 온도에서 액체 프로필렌의 증기압과 경쟁하는 것으로, 압력은 촉매 혼합물을 공급하기 위해 사용된 소량의 불활성 희석제의 증기압에 의해서, 임의의 단량체의 과도한 압력에 의해서 및 분자량 조절제로서 사용된 수소에 의해 변경될 수 있다.
- [0020] 중합 압력은 액체 상으로 측정되는 경우 바람직하게는 33 내지 43 바의 범위이고, 기체 상으로 측정되는 경우 5 내지 30 바의 범위이다. 단계들에 대한 체류 시간은 중합체 성분들(a) 및 (b) 간의 바람직한 비율에 의존하고, 일반적으로 15 분 내지 8 시간 범위일 수 있다. 연쇄 이동제(예, 수소 또는 $ZnEt_2$)와 같이 당업계에 알려진 통상의 분자량 조절제가 사용될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 조성물은 또한 상기 성분들(a) 및 (b)을 별개로 제조하고, 이전에 설명된 것과 동일한 촉매 및 실질적으로 동일한 중합 조건 하에 작동시키고(완전한 순차 중합 공정이 수행되지 않은 것을 제외하지만, 상기 성분들은 별개의 중합 단계에서 제조될 것임), 이어서 상기 성분들을 용융 상태 또는 연화된 상태로 기계적으로 블렌딩함으로써 얻을 수 있다. 스크류 압출기, 특히 트윈 스크류 압출기와 같은 종래의 혼합 장치가 사용될 수 있다.
- [0022] 모든 중합 단계는 트리알킬알루미늄 화합물, 임의로 전자 공여체, 및 Ti의 할라이드 또는 할로젠-알코올레이트를 포함하는 고체 촉매 성분 및 무수 염화 마그네슘 상에 지지된 전자 공여체 화합물을 포함하는 촉매의 존재 하에 적절히 수행된다. 상기 특성들을 갖는 촉매들은 특허 문헌에 잘 알려져 있고; 미국 특허 제4,399,054호 및 제EP-A-45977호에 기재된 촉매가 특히 유리하다. 다른 예들은 미국 특허 제4,472,524호에서 찾을 수 있다.
- [0023] 바람직하게는 중합 촉매는:
- [0024] (i) Mg, Ti 및 할로젠, 및 전자 공여체(내부 공여체);
- [0025] (ii) 알킬알루미늄 화합물 및, 임의로(그러나 바람직하게는); 및
- [0026] (iii) 하나 이상의 전자 공여체 화합물(외부 공여체)을 포함하는 고체 촉매 성분을 포함하는 입체 특이적 Ziegler-Natta 촉매이다.

[0027] 내부 공여체는 벤조에이트, 말로네이트, 프탈레이트 및 특정 숙시네이트 등의 유기 모노 또는 디카르복실산의 에스테르류로부터 적절히 선택된다. 이들 공여체는 예를 들면, 미국 특허 제4522930호, 유럽 특허 제45977호 및 국제 특허 출원 WO 00/63261 및 WO 01/57099에 기재되어 있다. 프탈산 에스테르 및 숙신산 에스테르가 특히 적합하다. 프탈산 에스테르류 중에서, 디이소부틸, 디옥틸 및 디페닐 프탈레이트 및 벤질-부틸 프탈레이트 등의 알킬프탈레이트가 일반적으로 사용된다.

[0028] 바람직한 내부 공여체는 아래 일반식(I)의 숙시네이트-유형 화합물이다:

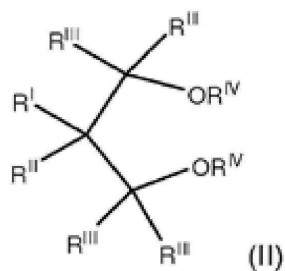


[0029]

[0030] 식에서, 라디칼 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나, 또는 상이하고, 임의로 헤테로 원자를 함유하는 C1-C20 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기이고; 라디칼 R_3 내지 R_6 은 서로 동일하거나, 또는 상이하고, 수소 또는 임의로 헤테로 원자를 함유하는 C1-C20 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기이며, 상기 R_3 내지 R_6 라디칼 중의 임의의 2개는 함께 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0031] 공-촉매로서 사용되는 Al-알킬 화합물은 O 또는 N 원자, 또는 SO4 또는 SO3 기에 의해 서로에게 결합된 2개 이상의 Al 원자를 함유하는 Al-트리에틸, Al-트리이소부틸, Al-트리-n-부틸, 및 직쇄 또는 시클릭 Al-알킬 화합물 등의 Al-트리알킬을 포함한다. Al-알킬 화합물은 일반적으로 Al/Ti 비율이 1 내지 1000이 되는 양으로 사용된다.

[0032] 외부 공여체는 동일한 유형일 수 있거나, 또는 일반식(I)의 숙시네이트와 상이할 수 있다. 적절한 외부 전자 공여체 화합물은 규소 화합물, 에테르, 일반식(I)의 구조와 상이한 구조를 갖는 프탈레이트, 벤조에이트, 숙시네이트 등의 에스테르, 아민, 헤테로 고리 화합물 및 특히 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 케톤, 및 일반식(II)의 1,3-디에테르를 포함한다:



[0033]

[0034] 식에서, R_I 및 R_{II} 는 동일하거나 또는 상이하고, C1-C18 알킬, C3-C18 시클로알킬 또는 C7-C18 아릴 라디칼이고; R_{III} 및 R_{IV} 는 동일하거나 또는 상이하고, C1-C4 알킬 라디칼이거나; 또는 위치 2에서 탄소 원자가 5, 6 또는 7개의 탄소 원자로 구성되고 2 또는 3개의 불포화를 함유하는 시클릭 또는 폴리시클릭 구조에 속하는 1,3-디에테르이다.

[0035] 이러한 유형의 에테르는 공개된 유럽 특허 출원 제361493호 및 제728769호에 기재되어 있다.

[0036] 외부 공여체로서 사용될 수 있는 바람직한 전자 공여체 화합물은 적어도 하나의 Si-OR 결합을 함유하는 방향족 규소 화합물을 포함하고, 여기서 R은 탄화수소라디칼이다. 외부 공여체 화합물의 특히 바람직한 부류는 일반식 $R_aR_bSi(OR)_c$ 의 규소 화합물이고, 여기서, a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 3의 정수이며, 그 합 (a+b+c)은 4이고; R_7 , R_8 , 및 R_9 는 임의로 헤테로 원자를 함유하는 C1-C18 탄화수소기이다. a는 1이고, b는 1이며, c는 2이고, R_7 및 R_8 중의 적어도 하나는 임의로 헤테로 원자를 함유하고, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지쇄 알킬, 알케닐, 알킬렌, 시클로알킬 또는 아릴 기로부터 선택되고, R_9 는 C1-C10 알킬 기, 특히 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다. 그러한 바람직한 규소 화합물의 예는 시클로헥실트리메톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, t-헥실트리메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필-2-에틸피페리딘-디메톡

시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리디닐-2-t-부틸디메톡시실란, (1,1,1-트리플루오로-2-프로필)-메틸디메톡시실란 및 (1,1,1-트리플루오로-2-프로필)-2-에틸피페리디닐디메톡시실란이다. 더욱이, a가 0이고, c가 3이며, R8이 임의로 헤테로 원자를 함유하는 분지쇄 알킬 또는 시클로알킬 기이고, R9이 메틸인 규소 화합물이 또한 바람직하다. 규소 화합물의 특히 바람직한 특정 예들은 (tert-부틸)2Si(OCH3)2, (시클로헥실)(메틸) Si(OCH3)2, (페닐)2Si(OCH3)2, (시클로펜틸)2Si(OCH3)2, 및 디이소-프로필 디메톡시실란이다.

[0037] 바람직하게는 외부 전자 공여체 화합물은 유기 알루미늄 화합물과 상기 전자 공여체 화합물 사이의 몰비가 0.1 내지 500, 더욱 바람직하게는 1 내지 300, 및 특히 3 내지 30이 되게 하는 양으로 사용된다.

[0038] 상기 설명된 바와 같이, 고체 촉매 성분은 상기 전자 공여체 외에, Ti, Mg 및 할로젠을 포함한다. 특히, 촉매 성분은 적어도 Ti-할로젠 결합을 갖는 티탄 화합물 및 Mg 할라이드 상에 지지된 상기 전자 공여체 화합물을 포함한다. 할로젠화 마그네슘은 바람직하게는 활성 형태의 MgCl2이고, 이는 Ziegler-Natta 촉매에 대한 지지체로서 특허 문헌으로부터 널리 알려져 있다. 미국 특허 제4,298,718호 및 미국 특허 제4,495,338호는 Ziegler-Natta 촉매에서 이들 화합물의 사용을 최초로 기재하였다. 이들 특허로부터 올레핀의 중합을 위한 촉매 성분 중의 지지체 또는 공통-지지체로서 사용되는 활성 형태의 마그네슘 디할라이드는 비활성 할라이드의 스펙트럼에서 나타나는 가장 강한 회절선이 강도가 감소되고, 그의 최대 강도는 더 강한 라인의 강도에 비해 상대적으로 더 낮은 각도 쪽으로 대체되는 할로(halo)로 대체되는 X-선 스펙트럼을 특징으로 하는 것으로 알려져 있다.

[0039] 바람직한 티탄 화합물은 TiCl4 및 TiCl3이고; 게다가, 일반식 Ti(OR)_n-yX_y의 Ti-할로알코올레이트가 또한 사용될 수 있고, 여기서 n은 티탄의 원자가이고, y는 1과 n 사이의 수이며, X는 할로젠이고, R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소라디칼이다.

[0040] 고체 촉매 성분의 제조는 당업계에 잘 알려져 있고 기재된 여러 방법들에 따라 수행될 수 있다.

[0041] 바람직한 방법에 따라, 고체 촉매 성분은 일반식 Ti(OR)_n-yX_y의 티탄 화합물(여기서 n은 티탄의 원자가이고 y는 1과 n사이의 수임), 바람직하게는 TiCl4를 일반식 MgCl2 · pROH의 부가물로부터 유도되는 염화 마그네슘(여기서 p는 0.1과 6 사이의 수이고, 바람직하게는 2와 3.5사이의 수이고, R은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소라디칼임)과 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 부가물은 이 부가물의 용융 온도(100 내지 130℃)에서 교반 조건 하에 작동시키면서, 이 부가물과 불혼화성인 불활성 탄화수소의 존재 하에 알코올과 염화 마그네슘을 혼합하므로써 구형 형태로 적절히 제조될 수 있다. 이어서, 에멀전은 신속히 급랭되고, 그에 따라 구형 입자 형태로 부가물의 고형화를 유발한다.

[0042] 이러한 절차에 따라 제조된 구형 부가물의 예는 미국 특허 제4,399,054호 및 미국 특허 제4,469,648호에 기재되어 있다. 그렇게 얻어진 부가물은 Ti 화합물과 직접적으로 반응할 수 있거나, 또는 알코올의 몰수가 일반적으로 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5인 부가물을 얻을 수 있도록 열적으로 조절된 탈알코올화(80 내지 130℃)에 미리 적용될 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 부가물(탈알코올화되거나 또는 그대로)을 차가운 TiCl4 (일반적으로 0℃)에 현탁시킴으로써 수행될 수 있고; 이 혼합물은 80 내지 130℃까지 가열되고 이 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 유지된다. TiCl4에 의한 처리는 일회 이상의 횟수로 수행될 수 있다. 전자 공여체 화합물(들)은 TiCl4에 의한 처리 동안 첨가될 수 있다.

[0043] 사용된 제조 방법과 무관하게, 전자 공여체 화합물(들)의 최종 양은 바람직하게는 MgCl2에 대한 몰비가 0.01 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5가 되도록 한다.

[0044] 상기 촉매 성분 및 촉매는 WO 00/63261 및 WO 01/57099에 기재되어 있다.

[0045] 촉매는 이 촉매를 탄화수소용매 중의 현탁액에 유지하면서 소량의 올레핀과 예비 접촉할 수 있고(전중합), 주변 온도 내지 60℃의 온도에서 중합되고, 따라서 촉매의 중량의 0.5 내지 3 배의 양의 중합체를 생성할 수 있다. 이 작업은 또한 액체 단량체 중에서 발생할 수 있고, 이 경우에 촉매의 중량의 1000배의 양의 중합체를 생성한다.

[0046] 상기 촉매를 사용함으로써, 폴리올레핀 조성물은 구형 입자 형태로 얻어지고, 그 입자들은 약 250 내지 7,000 μm의 평균 직경, 30 초 미만의 유동성 및 0.4 g/ml를 초과하는 벌크 밀도(압축됨)를 갖는다.

[0047] 청정제 외에, 본 발명의 조성물은 항산화제, 광안정제, 열 안정제, 착색제 및 충전제 등의 당업계에 통상적으로 사용되는 다른 첨가제들을 함유할 수 있다.

[0048] 활석, 탄산 칼슘 및 미네랄 섬유 등의 무기 충전제의 첨가는 굴곡 탄성을 및 열 변형 온도(HDT) 등의 몇몇 기계

적 특성에 대한 개선을 가져온다.

- [0049] 본 발명의 조성물은 양호한 투명성뿐만 아니라 강성과 내충격성의 양호한 균형이 부여된 시트를 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0050] 따라서, 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로부터 얻어진 시트로서:
- [0051] (a) 프로필렌 단독 중합체 또는 2.0 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체 78 내지 85 중량%, 바람직하게는 80 내지 83 중량%;
- [0052] (b) 78 내지 90 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체 15 내지 22 중량%, 바람직하게는 17 내지 20 중량%; 및
- [0053] (c) 유효량의 청징제를 포함하고;
- [0054] 여기서 상기 조성물은 실온에서 0.5 내지 1.5 dl/g의 크실렌 가용성 분획(XSIV)의 고유 점도 및 230℃ 및 2.16 kg에서 0.5 내지 10 g/10 분의 용융 유속 (MFR)을 갖는, 프로필렌 중합체 조성물로부터 얻어진 시트를 제공한다.
- [0055] 이렇게 얻어진 시트는 특성들의 양호한 균형으로 인해 열성형 물품의 생산에 사용하기 적절하다.
- [0056] 따라서, 또 다른 목적에 따라, 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로부터 얻어진 열 성형된 물품으로서:
- [0057] (a) 프로필렌 단독 중합체 또는 2.0 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체 78 내지 85 중량%, 바람직하게는 80 내지 83 중량%;
- [0058] (b) 78 내지 90 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체 15 내지 22 중량%, 바람직하게는 17 내지 20 중량%; 및
- [0059] (c) 유효량의 청징제를 포함하고;
- [0060] 여기서 상기 조성물은 실온에서 0.5 내지 1.5 dl/g의 크실렌 가용성 분획(XSIV)의 고유 점도 및 230℃ 및 2.16 kg에서 0.5 내지 10 g/10 분의 용융 유속 (MFR)을 갖는, 프로필렌 중합체 조성물로부터 얻어진 열 성형된 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1 은 실시예 3에서 제조된 시트에 대한 SAXS 프로파일이다.
- 도 2 는 실시예 10C에서 제조된 시트에 대한 SAXS 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 다음 실시예들은 어떠한 제한하고자 하는 목적 없이 본 발명을 예시하기 위해 주어진다.
- [0063] **방법**
- [0064] 에틸렌 함량
- [0065] 에틸렌 공단량체의 함량은 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광기 (FTIR)에 의해 샘플 대 공기 배경의 IR 스펙트럼을 수집함으로써 적외선 분광법에 의해 측정하였다. 장비 데이터 획득 매개 변수는 다음과 같다:
- [0066] - 퍼지 시간: 최소 30 초
- [0067] - 수집 시간: 최소 3 분
- [0068] - 아포디제이션: Happ-Genzel
- [0069] - 해상도: 2 cm^{-1} .
- [0070] 샘플 제조 - 유압 프레스를 사용하여, 두꺼운 시트는 2개의 알루미늄 호일 사이에 약 1 g의 샘플을 가압함으로써 얻는다. 작은 부분이 이 시트로부터 절단되어 필름을 성형한다. 권장되는 필름 두께는 0.02 내지 0.05 cm (8 내지 20 밀)이다. 가압 온도는 $180 \pm 10^\circ\text{C}$ (356°F)이고, 약 10 kg/cm² (142.2 PSI)의 압력이 약 1 분 동안 인가된다. 압력이 해제된 후, 샘플은 프레스로부터 제거되고 실온으로 냉각된다.

[0071] 가압된 필름 샘플의 스펙트럼은 흡광도 대 파수(cm^{-1})로 기록된다. 다음 측정은 에틸렌 함량을 산출하기 위해 사용된다:

[0072] - 필름 두께의 분광 정규화를 위해 사용된 4482 내지 3950 cm^{-1} 의 조합 흡수대의 면적(A_t);

[0073] - 800 내지 690 cm^{-1} 범위의 아이소택틱 비첨가형(non-additivated) 폴리프로필렌의 기준 스펙트럼의 분광학적 감산 후 750 내지 700 cm^{-1} 의 흡수대의 면적(AC_2);

[0074] 에틸렌 함량을 산출하기 위해, 알려진 양의 에틸렌의 샘플을 사용함으로써 얻어진 에틸렌에 대한 교정 직선이 요구되고, AC_2/A_t 대 에틸렌 몰 백분율 (%C_{2m})을 플로팅함으로써 얻어진다. 기울기 GC₂는 선형 회귀로 산출된다.

[0075] 미지의 샘플의 스펙트럼이 기록되고, 이어서 미지의 샘플의 (A_t) 및 (AC_2)가 산출된다. 중량 단위의 에틸렌 함량은 샘플의 에틸렌 함량 (% 몰 분율 C_{2m})으로부터 전환되어 얻어지고, 다음과 같이 산출된다:

$$\%C_{2m} = \frac{1}{GC_2} \cdot \frac{AC_2}{A_t}$$

[0076]

[0077] 성분(a)의 에틸렌 함량은 제1 반응기로부터 취한 프로필렌 공중합체 샘플 상에서 결정된다.

[0078] 성분(b)의 에틸렌 함량은 중합체의 침전된 "비정질" 분획 상에서 결정된다. 침전된 "비정질" 분획은 다음과 같이 얻어진다: "크실렌-가용성 분획의 고유 점도"라는 표제의 단락에서 후술하는 것과 같이 얻어진 여과액의 하나의 분취량 100 ml에, 아세톤 200 ml가 격렬한 교반 하에 첨가된다. 침전은 투명한 고체-용액 분리에 의해 입증되는 것과 같이 완료되어야 한다. 이렇게 얻어진 고체는 일정한 중량에 도달할 때까지 금속성 스크린 상에서 여과되고 진공 오븐 내에서 70°C에서 건조된다. 매우 높은 에틸렌 함량을 갖는 (b)의 부분이 결정화되고, 크실렌-가용성 분획으로부터 배제되기 때문에, 동일한 측매 시스템을 사용함으로써 오토클레이브에서 중합된 에틸렌과 프로필렌의 공중합체의 데이터로부터 얻어진 다음 등식을 사용함으로써 "비정질" 분획의 에틸렌 함량에 대한 보정이 이루어졌다.

[0079] (성분(b)의 에틸렌 함량) = 1.37 x ("비정질" 분획의 에틸렌 함량) - 5.7

[0080] 상기 등식은 "비정질"의 에틸렌 함량이 55% 내지 70 중량%((b)의 에틸렌 함량이 70% 내지 90 중량%임)일 때 유효하다.

[0081] 크실렌-가용성 분획(XSIV)의 고유 점도

[0082] 2.5 g의 중합체 및 250 ml의 크실렌을 냉장고 및 자기 교반기가 장착된 유리 플라스크에 도입하였다. 온도는 30 분 내에 용매의 비등점까지 상승되었다. 이어서, 그렇게 얻어진 투명한 용액은 추가로 30 분 동안 교반하면서 환류 하에 유지시킨다. 이어서, 폐쇄된 플라스크는 항온 수조 내에서 25°C에서 30 분 동안 유지시킨다. 그렇게 형성된 고체는 Quick 여과지 상에서 여과시킨다. 여액의 100 ml 분취량을 알루미늄 용기 내에 붓고, 질소 기류 하에 가열 플레이트 상에서 가열하여 증발에 의해 용매를 제거한다. 측정용 샘플을 실온에서 30 분 동안 냉각시킨 후 용기로부터 제거하였다. 고유 점도는 135°C에서 테트라하이드로나프탈렌 중에서 측정되었다.

[0083] 용융 유속 (MFR)

[0084] ISO 1133 (230°C, 2.16 Kg)에 따라 결정됨.

[0085] 테이버 강성

[0086] ASTM D747에 따라 결정됨.

[0087] 다트 충격

[0088] ISO 7765-1에 따라 결정됨.

[0089] 헤이즈

[0090] ISO 14782에 따라 결정됨. 액체 파라핀(KANTO CHEMICAL CO., INC., 카탈로그 번호 32033-00)을 브러쉬로 시트 표면의 양 측면 상에 페인팅하였다. 헤이즈 값은 HM-150(Murakami Color Research Laboratory) 장비로 측정하

였다.

[0091] 백색도 (WI)

[0092] ASTM E313에 따라 결정됨. 액체 파라핀(KANTO CHEMICAL CO.,INC., 카탈로그 번호 32033-00)을 브러쉬로 시트 표면의 양 측면 상에 페인팅하였다. 백색도는 전면 상에 슬라이드 글라스 및 후면 상에 검은 유리(BK-7, Murakami Color Research Laboratory)를 붙인 후 SE-2000(Nippon Denshoku Co., Ltd.) 장비에 의해 반사법으로 측정하였다.

[0093] 드로우-다운 시간

[0094] 100 x 150 mm의 금속 프레임에 부착된 시트를 210℃로 유지된 오븐 내로 도입하였다. 드로우-다운 시간은 T2 - T1로서 정의되고, 여기서 T1은 시트가 스트레치 백되는데 필요한 시간이고 T2는 스트레치 백된 후 자체 중량으로 인해 시트의 중심에서 2cm 처지는데 필요한 시간이다.

[0095] 작은 각 X-선 산란 (SAXS)

[0096] 성분(b)에서 PE 결정은 시트의 작은 각 X-선 산란(SAXS) 프로파일에서 기계 방향(MD)으로 45° 경사진 조흔(streak) 산란으로서 검출하였다. SAXS는 일본 효고현(Hyogo Prefecture)에 위치하는 싱크로트론 방사선 설비이고 Japan Synchrotron Radiation Research Institute에서 운영 중인 이미지 인텐시파이어 (II) 및 SPring-8의 BL03XU 빔라인의 전하 결합 소자(CCD)의 검출기 시스템을 사용함으로써 0.1nm의 파장 길이, 2.3m의 카메라 길이, 및 200 msec의 노출 시간으로 측정하였다.

[0097] 실시예

[0098] 일련의 중합 실행은 제1 반응기로부터 제2 반응기로 생성물을 전송하는 장치가 장착된 일련의 제1 액체-상 반응기 및 제2 유동층 가스-상 반응기에서 연속적으로 작동하는 공장에서 수행하였다.

[0099] 실시예 1-7 및 10C-12C (비교)

[0100] 촉매의 제조 및 전-중합

[0101] Ziegler-Natta 촉매 성분은 유럽 특허 제EP728769호의 실시예 5 48-58 행에 따라 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매 성분은 외부-전자 공여체 성분으로서 알루미늄 트리에틸 (TEAL) 및 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS)와 12℃에서 24 분 동안 접촉되었다. TEAL과 고체 촉매 성분 간의 중량비는 11이었고 TEAL과 DCPMS 간의 중량비는 10이었다. 이렇게 얻어진 촉매 시스템은 제1 중합 반응기로 도입하기 전에 그것을 액체 프로필렌 중의 현탁액에서 20℃에서 약 5 분 동안 유지함으로써 전-중합에 적용시켰다.

[0102] 중합

[0103] 성분(a)로서 프로필렌 단독 중합체는 제1 반응기에서 제조하는 한편, 성분(b)로서 에틸렌-프로필렌 공중합체는 제2 반응기에서 제조하였다. 온도 및 압력은 반응 과정 전반에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 수소는 분자량 조절제로서 사용하였다. 기체 상 (프로필렌, 에틸렌 및 수소)의 조성물은 가스 크로마토그래피 분석에 의해 연속적으로 측정하였다. 실행의 말기에 분말이 방출되고 질소 기류 하에 건조시켰다. 얻어진 중합체의 특성화에 대한 데이터는 표 1에 나타난다. 중합체 특성화 데이터는 그렇게 얻어진 중합체에 대해 수행된 측정으로부터 얻어지고, 필요에 따라 안정화된다.

[0104] 압출

[0105] 중합체 입자들은 표 1에 나타난 양 및 유형의 청징제 및 Ciba사가 시판중인 안정제인 0.1 phr의 Irganox B225와 혼합하였다. "NX8000"은 Millad® NX8000(Milliken Chemicals로부터 상업적으로 입수할 수 있음)을 의미한다. "NA71"은 ADK NA-71(Amfine Chemicals로부터 상업적으로 입수할 수 있음)을 의미한다. 이어서, 중합체 입자들은 압출기에 도입하고 트윈 스크류 압출기 내에서 질소 분위기 하에 220 rpm의 회전 속도 및 200 내지 250℃의 용융 온도로 압출하였다. 이렇게 얻은 펠렛들을 사용하여 단일 층(Tanabe)에 대해 40φ의 시트 압출기를 사용하여 220의 압출 온도, 50의 측정된 냉각 물 온도, 및 1.1 m/분의 권취 속도(take-up velocity)로 작동 시킴으로써 0.3 mm 두께의 시트를 제조하였다. 이렇게 제조된 시트 시험편을 물성에 대한 모든 시험에 사용하였다. 그렇게 압출된 중합체에 대해 수행된 측정으로부터 얻어진 최종 중합체 조성물의 물리적-기계적 특성에 관련된 데이터는 표 2에 보고되어 있다. 실시예 3에서 제조된 시트에 대한 SAXS 프로파일은 도 1에 도시된다. 실시예 10C에서 제조된 시트에 대한 SAXS 프로파일은 도 2에 도시된다.

[0106] 실시예 8-9 및 13C-17C(비교)

[0107] 실시예 1-7 및 10C-12C에 대해 기재된 절차는 Ziegler-Natta 촉매가 제1 온도 상승에 대해 온도가 100℃ 대신에 110℃로 상승된 것을 제외하고는 국제 출원 WO 2009/050045의 실시예 1에 따라 제조되는 차이로 반복되었다. 이렇게 얻어진 중합체의 특성화에 대한 데이터는 표 1에 도시된다. 그렇게 압출된 중합체에 대해 수행된 측정으로부터 얻어진 최종 중합체 조성물의 물리적-기계적 특성에 관련된 데이터는 표 2에 보고되어 있다.

[0108] [표 1]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10C	11C	12C	13C	14C	15C	16C	17C
(a) 중의 C2 [중량%]	0	1.0	1.9	0	1.0	1.0	1.0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.5	3.0	0	1.0	1.9
(b) 중의 C2 [중량%]	80	80	80	78	78	85	80	79	79	73	72	75	73	79	79	79	79
XSIV [dL/g]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(b)의 함량 [중량%]	20	20	20	20	20	20	20	20	15	20	20	20	10	10	10	10	10
조성물의 MFR [g/10 분]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NX8000 (정정제) [phr]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
NA71 (정정제) [phr]	0	0	0	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0109]

[0110] [표 2]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10C	11C	12C	13C	14C	15C	16C	17C
테이버 강성 [MPa]	1150	830	620	1090	810	850	930	620	710	600	610	620	830	570	1100	950	780
다트 충격 (23°C) [J]	4.3	4.2	5.1	4.1	5.0	4.5	4.1	5.1	4.1	5.3	5.0	4.7	2.9	5.3	4.1	1.8	2.0
다트 충격 (0°C) [J]	3.5	3.5	4.0	4.1	3.3	3.1	3.7	3.6	4.0	4.3	3.6	4.0	1.2	3.9	1.6	2.3	1.1
다트 충격 (-20°C) [J]	1.7	1.4	2.0	1.4	1.6	1.3	1.3	2.0	2.4	2.3	2.0	1.9	0.8	2.3	<0.78	<0.78	<0.78
헤이즈 [%]	2.2	2.0	3.8	3.9	3.7	3.7	3.9	3.8	3.5	4.8	4.6	4.0	3.6	3.7	3.5	2.3	2.6
WI	1.5	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.4	1.3	5.2	4.3	2.7	2.1	1.8	1.7	1.6	1.8
드로우-다운 시간[sec]	59	58	50	51	62	56	67	71	73	56	61	57	65	67	69	72	70
SAXS	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N	N	Y	N	Y	Y	Y	Y

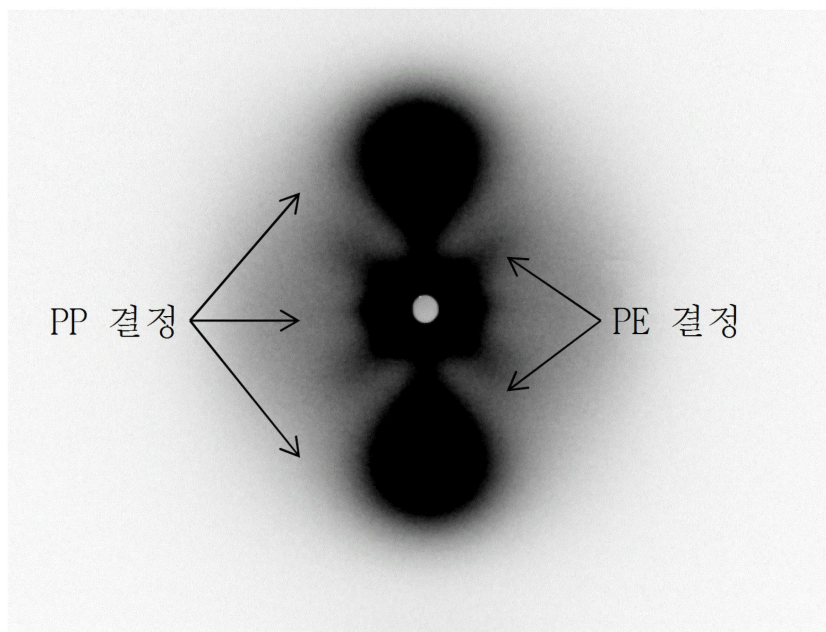
Y = 성분 (b)에서 PE 결정의 존재

N = 성분 (b)에서 PE 결정의 부재

[0111]

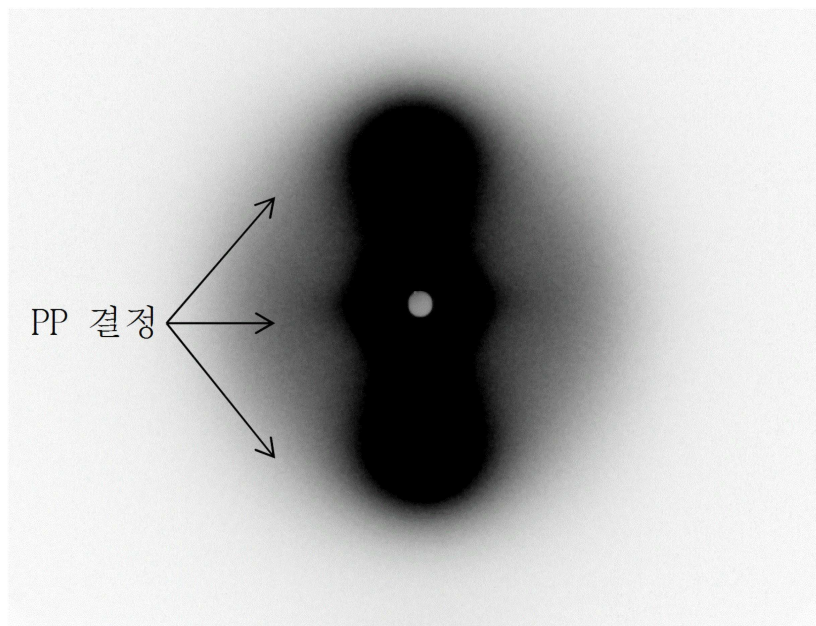
도면

도면1



실시예 3의 SAXS 프로파일

도면2



실시예 10C의 SAXS 프로파일