

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 23/12 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월18일 10-0635888 2006년10월12일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7006016	(65) 공개번호	10-2001-0086444
(22) 출원일자	2001년05월12일	(43) 공개일자	2001년09월12일
번역문 제출일자	2001년05월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/008790	(87) 국제공개번호	WO 2001/19915
국제출원일자	2000년09월08일	국제공개일자	2001년03월22일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 헝가리, 인도네시아, 인도, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 폴란드, 러시아, 싱가포르, 터어키, 미국,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 99202974.4 1999년09월14일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 바셀테크 유에스에이 인크
 미합중국 델라웨어, 윌밍톤, 슈트 1704, 델라웨어 애비뉴 300(우편번호:19803)

(72) 발명자 체킨지우리아노
 이탈리아이-44100페라라비아데이젤소미니50

 펠리코니안떼오
 이탈리아이-45030산파마리아마달레나비아볼파22

 세가르지파올라
 이탈리아이-44100페라라비아보르고데이레오니83

 페라리파올로
 이탈리아이-44100페라라비아세칸디아나24아

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김종섭

(54) 내충격성 폴리올레핀 조성물

요약

본 발명은 하기를 함유 (중량%)하는 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다:

- A) 2.5 내지 50 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^A) 값을 가지며, 0.5 내지 8 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^I) 값을 갖는 20 % ~ 80 %의 분획 A^I) 및 20 % ~ 80 %의 분획 A^{II})를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 성분 60 % ~ 95 %; 및
- B) C₄-C₁₀ α-올레핀(들) 10 내지 40 %를 함유하는, 에틸렌과 하나 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)과의 공중합체 5 % ~ 40 %;

MFR^A/MFR^I의 비는 2 내지 25 이며; A) 및 B)의 백분율은 A)와 B)의 합을 말하고, A^I) 및 A^{II})의 백분율은 A^I)과 A^{II})의 합을 말한다.

명세서

본 발명은 다른 용융흐름속도값을 갖는 두 개의 중합체 분획으로 이루어지는 폴리올레핀 조성물에 관한 것으로, 이는 프로필렌 단독중합체 및 프로필렌-에틸렌 및/또는 다른 α-올레핀 랜덤 공중합체, 및 C₄-C₁₀ α-올레핀들을 갖는 에틸렌 공중합체로부터 선택된다.

본 발명의 조성물은 공정적응성, 기계적 성질 및 광학적 성질에 있어서 독특한 균형을 나타낸다. 또한 상기 조성물은 낮은/매우 낮은 탁화(blush), 저감된 블루밍(blooming) 및 유기용매에 추출가능한 분획의 낮은 함량을 나타낸다.

상기 조성물은 사출성형에 의해 쉽게 가공될 수 있으며, 가정용품 및 장난감을 포함하는 여러 적용 분야, 특히 식품에 접촉하는 분야에 사용될 수 있다.

폴리프로필렌, 및 에틸렌과 α-올레핀의 엘라스토머성 공중합체에 의해 형성된 고무상으로 이루어지는 조성물은 이미 당해 기술분야에서 공지되어 있으며, 유럽특허 170255 및 373660에 상세히 설명되어 있다. 상기 조성물은 내충격성을 나타내며, 유럽특허 373660의 경우 많은 적용분야에서 관심을 갖는 투명도를 또한 나타내나, 물성의 전체적 균형은 시장에서 요구되는 높은 표준의 관점에서 볼 때 여전히 완벽하게 만족스럽지는 못하다. 따라서 개선된 물성을 갖는 이러한 종류의 조성물에 대한 강한 요구가 있다.

이제 이러한 목표는 하기로 이루어지는 본 발명의 폴리올레핀 조성물에 의해 달성되었다 (중량%):

A) 2.5 내지 50, 바람직하게는 5 내지 50, 보다 바람직하게는 10 내지 30 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^A) 값 (2.16 kg의 하중으로 230 °C에서 측정)을 가지며, 0.5 내지 8, 바람직하게는 0.5 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 3 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^I) 값 (2.16 kg의 하중으로 230 °C에서 측정)을 갖는 20 % ~ 80 %, 바람직하게는 40 % ~ 60 %의 분획 A^I) 및 20 % ~ 80 %, 바람직하게는 40 % ~ 60 %의 분획 A^{II})를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 성분 60 % ~ 95 %, 바람직하게는 70 % ~ 90 %, 보다 바람직하게는 70 % ~ 88 %; 및

B) C₄-C₁₀ α-올레핀(들)을 10 내지 40 %, 바람직하게는 15 내지 30 %, 보다 바람직하게는 15 내지 25 %를 함유하는, 에틸렌과 하나 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)과의 공중합체 5 % ~ 40 %, 바람직하게는 10 % ~ 30 %, 보다 바람직하게는 12 % ~ 30 %;

상기 분획 A^I) 및 A^{II})는 프로필렌 단독중합체, 및 에틸렌 및/또는 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)을 15 % 까지, 바람직하게는 10 % 까지 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체로부터 독립적으로 선택되고; MFR^A/MFR^I의 비는 2 내지 25, 바람직하게는 4 내지 20 이며; A) 및 B)의 백분율은 A)와 B)의 합을 말하고, A^I) 및 A^{II})의 백분율은 A^I)과 A^{II})의 합을 말한다.

상기 정의로부터 "공중합체"라는 용어는 한 종류 이상의 공단량체를 함유하는 중합체를 포함함이 명백하다.

앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 다양한 종류의 최종산물 또는 중간산물로 쉽게 전환될 수 있는데, 당해 조성물이 상기의 물성 (특히, 휨률[flexural modulus], 내충격성, 소성/취성 전이온도, 탁도 및 광도)의 높은 균형과 함께 상대적으로 높은 MFR 값을 보유하고 있어 특히 사출성형 기법에 의해 쉽게 전환될 수 있다. 전체 조성물의 MFR 값 (230 °C, 2.16 kg)이 4 g/10 분 이상, 특히 5 g/10 분 이상인 본 발명의 조성물이 바람직하다.

분획 A^{II}의 MFR 값 (MFR^{II})은 상기 범위의 MFR^I 및 MFR^A 값을 기초로 하여, 본 사례에서는 아래와 같이 표현될 수 있는, 폴리올레핀 조성물의 MFR 과 개별성분의 MFR 간의 공지된 상관관계에 의해 쉽게 결정될 수 있다:

$$\ln \text{MFR}^A = (W_A^I / W_A^I + W_A^{II}) \times \ln \text{MFR}^I + (W_A^{II} / W_A^I + W_A^{II}) \times \ln \text{MFR}^{II}$$

여기서 W_A^I 및 W_A^{II}는 각각 분획 A^I) 과 A^{II})의 중량을 나타낸다.

본 발명의 조성물에 대한 다른 바람직한 특징은 하기와 같다:

- 하나 이상이 프로필렌 공중합체로부터 선택되는 경우 각각의 분획 A^I) 과 A^{II})에서의 공단량체 또는 공단량체들의 함량: 0.5 내지 15 %, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 %, 특히 0.5 내지 8 % (에틸렌만 존재하는 경우 0.5 내지 5 %, C₄-C₁₀ α-올레핀(들)만 존재하는 경우 1 내지 10 %, 특히 1 내지 8 %);

- 분획 A^I) 과 A^{II})에 대해 실온 (23 °C) (실질적으로 이소택틱 지수에 상당)에서 크실렌에 녹지 않는 중합체의 함량: 프로필렌 공중합체에 대해 80 % 이상, 보다 바람직하게는 85 % 이상, 특히 90 % 이상; 프로필렌 단독중합체에 대해 90 % 이상, 보다 바람직하게는 95 % 이상, 특히 97 % 이상, 상기 백분율은 중량%이며, 하나의 분획에 대한 값이다;

- A)에 대한 다분산 지수(PDI): 4 이상, 특히 4 내지 12;

- 실온에서 크실렌에 녹는 (전 조성물에 대한) 분획의 극한점도 [η]: 0.8 내지 2.5 dl/g, 높은 투명도가 요구되는 경우, 보다 바람직하게 0.8 내지 2, 가장 바람직하게 0.8 내지 1.9, 특히 0.8 내지 1.5 dl/g.

본 발명의 조성물은 140 ~ 145 °C 보다 높은 온도에서 시차주사열량계 (DSC; Differential Scanning Calorimetry)로 측정할 때 하나 이상의 용융 정점을 나타낸다.

상기 조성물의 성분 B)는 120 내지 135 °C 의 온도 범위에서 DSC로 측정할 때 일반적으로 하나의 용융 정점을 나타낸다. 폴리에틸렌 형의 결정성에 기인하는 이러한 용융 정점은 전 조성물의 DSC 유형에서 일반적으로 관찰되며, 성분 A)가 프로필렌 단독중합체로 만들어지는 경우 특히 그러하다.

덧붙여, 본 발명의 조성물은 하기를 갖는 것이 바람직하다:

- 하나 이상의 분획 A^I) 과 A^{II})가 프로필렌 공중합체로부터 선택되는 경우 휨률이 700 MPa 이상, 특히 700 내지 1300 MPa, 또는 성분 A)가 프로필렌 단독중합체로 만들어지는 경우 (즉 A^I) 과 A^{II}) 둘 다 프로필렌 단독중합체인 경우) 1200 MPa 이상, 보다 바람직하게 1400 MPa 이상, 특히 1400 또는 1500 내지 2000 MPa;

- 23 °C 에서의 아이조드 (Izod) 값이 50 J/m 이상, 보다 바람직하게 60 J/m 이상, 특히 50 또는 60 내지 500 J/m;

- 생성물에서의 항장력: 15 ~ 38 MPa;

- 파괴시점의 신장: 40 % 초과;

- 1 mm 두께의 플라크 (plaque)를 구부렸을 때 실질적으로 탁화 없음;

- 핵산에 추출가능한 분획 (FDA 177, 1520): 10 중량% 미만, 보다 바람직하게 9 중량% 미만, 특히 5.5 중량% 미만;

- 실온에서 크실렌에 용해가능한 분획: 20 % 미만, 보다 바람직하게 15 % 미만.

소성/취성 전이온도 및 광학적 성질 (탁도 및 광도)은 실온에서 크실렌에 용해되는 (전 조성물의) 분획의 극한점도 (I.V.)에 강하게 의존한다.

상기의 극한점도가 커질수록 소성/취성 전이온도는 낮아지며, 일반적으로 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 하한값은 약 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

상기의 극한점도가 작아질수록 탁도도 작아지며, 성분 A)가 프로필렌 단독중합체로 만들어지는 경우의 조성물에 대해 바람직하게 30 % 미만, 보다 바람직하게 25 % 이하이며, 분획 A^I) 및 A^{II})의 하나 이상이 프로필렌 공중합체로부터 선택되는 경우의 조성물에 대해 20 % 이하, 보다 바람직하게 15 % 이하이다. 상기 탁도값은 결정 생성 조성물 (특히 디벤질리덴 소르비톨과 함께)로부터 제조되는 1 mm 두께의 플라크상에서 측정된다.

상기의 극한점도가 작아질수록 광도는 커지며, 탁도의 경우와 같은 조건에서 측정시 바람직하게는 30 내지 150 %, 보다 바람직하게는 40 내지 130 % 이다.

그러므로 실온에서 크실렌에 용해될 수 있는 분획의 상기 바람직한 극한점도의 범위 - 우수한 광학적 성질에 요구될 때 적용가능한 - 에 더하여, 낮은 소성/취성 전이온도 및 결과적으로 저온에서 개선된 내충격성에 요구될 때 적용가능한 상기 극한점도의 바람직한 범위, 즉 1.5 초과 내지 2.5 dl/g 이 존재한다는 것이 명백하다. 이러한 극한점도의 범위에서, 탁도값은 일반적으로 45 내지 75 % 의 범위를 갖는다.

본 발명의 조성물은 또한 저감된 수준의 블루밍으로 특징지어지는데, 이는 노화 (예를 들어 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 9 일간의 노화 후)하에서 그 광도값이 일반적으로 30 % 이상의 감소를 경험하지 않는다는 사실에 의해 분명히 드러난다.

본 발명의 조성물의 성분과 분획에서 공단량체로 존재하거나 존재할 수 있는 상기 C₄ - C₁₀ α-올레핀들은 화학식 CH₂=CHR 로 표현되고, 여기서 R 은 탄소수 2 ~ 8 인, 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 아릴 (특히 페닐) 라디칼이다.

상기 C₄ - C₁₀ α-올레핀들의 예로는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐을 들 수 있다. 특히 1-부텐이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 3 이상의 중합 단계에서 연속중합에 의해 제조될 수 있다. 이러한 중합은 입체특이성 지글러-나타 촉매의 존재하에서 수행된다. 상기 촉매의 필수성분은 고체 촉매성분이고, 이는 하나 이상의 티타늄-할로젠 결합을 갖는 티타늄 화합물과 전자공여 화합물로 구성되며, 이들은 활성형태로 할로젠화마그네슘 상에 지지된다. 또 다른 필수성분 (조촉매)은 알루미늄 알킬 화합물과 같은 유기알루미늄 화합물이다.

외부 공여체를 첨가할 수 있다.

본 발명의 제조방법에서 일반적으로 사용되는 촉매는 이소택틱 지수 (Isotacticity Index) 90 % 이상, 바람직하게 95 % 이상을 갖는 폴리프로필렌을 생산할 수 있다.

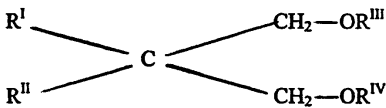
게다가, 상기 촉매는 1 g/10 분 미만 내지 100 g/10 분 이상의 MFR 값을 갖는 폴리프로필렌을 생산하기에 충분히 높은 - 분자량 조절제 (특히 수소)에 대한 - 감도를 가져야 한다.

상기 언급된 특징을 갖는 촉매는 특허 문헌에서 잘 알려져 있으며; 특히 미국 특허 4,399,054 및 유럽 특허 45977에서 설명된 촉매가 유리하다. 다른 예는 미국 특허 4,472,524 에서 발견할 수 있다.

상기 촉매에서 사용되는 고체 촉매성분은 전자공여체 (내부 공여체)로서, 에테르, 케톤, 락톤으로 구성되는 작용기로부터 선택되는 화합물, N, P 및/또는 S를 함유하는 화합물, 및 모노- 및 디카르복실산의 에스테르로 이루어진다.

특히 적합한 전자공여 화합물은 디이소부틸, 디옥틸, 디페닐 및 벤질부틸 프탈레이트와 같은 프탈산 에스테르이다.

특히 적합한 다른 전자공여체는 하기 화학식의 1,3-디에테르이다:



여기서 R^I 및 R^{II} 는 동일하거나 상이하고, C₁ - C₁₈ 알킬, C₃ - C₁₈ 시클로알킬 또는 C₇ - C₁₈ 아릴 라디칼이다; R^{III} 및 R^{IV} 는 동일하거나 상이하고, C₁ - C₄ 알킬 라디칼이거나 2번 위치의 탄소원자가 5, 6 또는 7 개의 탄소원자로 이루어지고 두세개의 불포화를 함유하는 환식 또는 다환식 구조에 속하는 1,3-디에테르이다.

이러한 유형의 에테르는 공개된 유럽 특허출원 361493 및 728769 에 설명되어 있다.

상기 에테르의 대표적인 예로는 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, 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌을 들 수 있다.

상기 언급한 촉매 성분의 제조는 다양한 방법에 따라 수행된다.

예를 들어, MgCl₂ · nROH 첨가물 (특히 준구형의 입자 형태) - 여기서 n은 일반적으로 1 내지 3 이며, ROH 는 에탄올, 부탄올 또는 이소부탄올이다 - 을 전자공여 화합물을 함유하는 과량의 TiCl₄ 와 반응시킨다. 반응온도는 일반적으로 80 내지 120 °C 이다. 이어서 고체를 단리하고, 모든 염소 이온이 사라질 때까지 탄화수소의 분취량으로 세척한 후, 전자공여 화합물의 존재 또는 부재하에서 TiCl₄ 와 한 번 더 반응시킨다. 고체 촉매성분에서 Ti 로 표현되는 티타늄 화합물은 일반적으로 0.5 내지 10 중량%의 양으로 존재한다. 고체 촉매성분상에 고정된 상태로 있는 전자공여 화합물의 양은 일반적으로 이할로겐화마그네슘에 대해 5 내지 20 몰% 이다.

고체 촉매성분의 제조를 위해 사용될 수 있는 티타늄 화합물은 티타늄의 할로겐화물 및 할로젠 알콜레이트이다. 사염화티타늄이 바람직한 화합물이다.

상기 설명한 반응은 활성형의 할로겐화마그네슘의 형성을 초래한다. 마그네슘 카르복실레이트와 같은 할로겐화물 이외의 마그네슘 화합물로부터 출발하는 활성형의 할로겐화마그네슘의 생성을 야기하는 다른 반응들이 문헌상에 알려져 있다.

고체 촉매성분 중의 할로겐화마그네슘의 활성형은, 촉매성분의 X-선 스펙트럼중에 불활성 할로겐화마그네슘 (3 m²/g 미만의 표면적을 갖는)의 스펙트럼에 나타나는 최대 반사강도는 더 이상 존재하지 않으나, 그 자리에 불활성 이할로겐화마그네슘의 최대 반사강도의 위치에 대해 이동된 최대강도를 갖는 달무리 (halo)가 있다는 사실, 또는 최대 반사강도가 불활성 할로겐화마그네슘의 스펙트럼에 나타나는 최대 반사강도 중 하나보다 30 % 이상 큰 반높이 나비를 보인다는 사실에 의해 인정될 수 있다. 최대 활성형은 상기 언급한 달무리가 고체 촉매성분의 X-선 스펙트럼에 나타나는 것들이다.

할로겐화마그네슘 가운데, 염화마그네슘이 바람직하다. 염화마그네슘의 최대 활성형의 경우, 고체 촉매성분의 X-선 스펙트럼은 불활성 염화물의 스펙트럼중에 2.56 Å에서 나타나는 반사 대신 달무리를 보인다.

조촉매로 사용되는 Al-알킬 화합물은 Al-트리에틸, Al-트리이소부틸, Al-트리-n-부틸과 같은 Al-트리알킬, 및 O 또는 N 원소, 또는 SO₄ 또는 SO₃ 기에 의해 서로 결합된 둘 이상의 Al 원소를 함유하는 선형 또는 고리형 Al-알킬 화합물로 이루어진다.

Al-알킬 화합물은 일반적으로 Al/Ti 비가 1 내지 1000 인 양으로 사용된다.

외부 공여체로서 사용될 수 있는 전자공여 화합물은 알킬 벤조에이트와 같은 방향족 산 에스테르, 및 특히 하나 이상의 Si-OR 결합 - 여기서 R 은 탄화수소 라디칼인 -을 함유하는 규소 화합물을 포함한다.

규소 화합물의 예로는 (tert-부틸)₂ Si (OCH₃)₂, (시클로헥실) (메틸) Si (OCH₃)₂, (페닐)₂ Si (OCH₃)₂, 및 (시클로펜틸)₂ Si (OCH₃)₂ 가 있다. 상기 설명된 화학식을 갖는 1,3-디에테르가 또한 유리하게 사용될 수 있다. 내부 공여체가 이들 디에테르 중 하나라면, 외부 공여체는 생략될 수 있다.

앞서 언급한 바대로, 중합방법은 3 이상의 연속단계에서 수행될 수 있는데, 여기서 성분 A) 및 B) 는 별개의 바로 다음 단계 - 첫 단계를 제외하고는 생성된 중합체와 직전 단계에서 사용된 촉매의 존재하에서 각 단계가 조작되는 - 에서 제조된다. 촉매는 단지 첫 단계에만 가해지나, 그 활성은 모든 다음 단계에서도 여전히 유지된다.

성분 A)는 성분 B) 전에 제조되는 것이 바람직하다.

둘 이상의 (바람직하게 연속적인) 중합 단계로 관련 단량체(들)를 중합하여 분획 A^I) 및 A^{II})를 생성하고, 다른 단계(들)로 에틸렌 및 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)의 혼합물을 중합하여 성분 B)를 생성한다. 분획 A^I) 는 분획 A^{II}) 전에 제조되는 것이 바람직하다.

분자량의 조절은 공지된 조절제, 특히 수소의 사용에 의해 수행된다.

관련 단계에서 분자량 조절제의 농도를 적절히 첨가함으로써, 앞서 설명한 MFR 및 [η] 값을 얻는다.

연속식 또는 회분식일 수 있는 전체 중합공정은 다음의 공지된 기법을 수행하며, 불활성 희석제의 존재 또는 부재하에 액상에서 또는 기상에서 또는 혼합 액체-기체 기법에 의해 조작한다. 기상에서 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 그러나 프로필렌 (공)중합 단계는 액상 프로필렌을 희석제로 사용하여 수행하고, 다른 중합 단계(들)는 기상에서 수행하는 것이 가능하다. 미반응 단량체의 탈기체를 제외하고는 일반적으로 중간단계가 필요하지 않다.

두 단계에 관한 반응시간, 압력 및 온도가 결정적으로 중요한 것은 아니나, 온도가 20 내지 100 °C 이면 가장 좋다. 압력은 대기압 또는 그 이상일 수 있다.

촉매는 소량의 올레핀과 미리 접촉할 수 있다 (예비중합).

본 발명의 조성물은 또한 상기 성분 A) 및 B) 또는 대등한 분획 A^I), A^{II}) 및 성분 B)를 별개로 제조함으로써 수득될 수도 있는데, 이는 같은 촉매를 가지고 앞서 설명한 것과 실질적으로 같은 중합조건하에서 (완전한 연속중합공정이 수행되지 않는고, 상기 성분 및 분획이 별개의 중합 단계에서 제조된다는 점을 제외하고는) 조작하고, 이어서 용융상태 또는 연화상태에서 상기 성분 및 분획을 기계적으로 배합함으로써 행해진다. 스크루 압출기, 특히 쌍스크루 압출기와 같은 종래의 혼합 장치가 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물은 또한 항산화제, 광안정제, 열안정제, 결정생성제, 착색제 및 충전제와 같은 선행 기술분야에서 통상 채용되는 첨가물을 함유할 수 있다.

특히 결정생성제의 첨가는 휨률, 열왜곡온도 (HDT), 생성물에서의 항장력 및 투명도와 같은 중요한 물리적-기계적 성질에 있어 상당한 개선을 가져온다.

결정생성제의 전형적인 예로는 p-tert-부틸 벤조에이트 및 1,3- 및 2,4-디벤질리덴소르비톨이 있다.

결정생성제는 전체 중량에 대해 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 양을 본 발명의 조성물에 가한다.

활석, 탄산칼슘 및 미네랄 섬유와 같은 무기 충전제의 첨가도 또한 휨률 및 HDT와 같은 몇몇 기계적 성질에 개선을 가져온다. 활석은 결정생성 효과도 또한 가진다.

개개의 사항은 하기 실시예에서 제시되는데, 본 실시예는 본 발명을 제한함 없이 예시하기 위한 것이다.

실시예 1-4

하기 실시예에서 본 발명에 따른 폴리올레핀 조성물은 연속 중합에 의해 제조된다.

중합에서 사용되는 고체 촉매성분은 염화마그네슘상에 지지된 고 입체특이성 지글러-나타 촉매성분이며, 내부공여체로서 약 2.5 중량%의 티타늄 및 디이소부틸프탈레이트를 함유하고, 유럽 공개특허출원 674991 의 실시예에 설명된 방법과 유사하게 제조된다.

촉매계 및 예비중합 처리

앞서 설명한 고체 촉매성분을 중합 반응기에 도입하기 전에, -5 °C에서 5 분간 트리에틸알루미늄 (TEAL) 및 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS)과 접촉시키는데, 여기서 TEAL/DCPMS 중량비는 약 4 이고, TEAL/Ti 몰비는 65 이다.

이어서 촉매계는 제 1 중합 반응기에 도입하기 전에 20 °C 에서 약 20 분간 액상 프로필렌 중에 현탁상태로 유지함으로써 예비중합을 거친다.

중합

중합은 인접한 직전 반응기에서 나온 생성물을 바로 다음 반응기로 이송하는 장치를 장착한 일련의 세 개의 기상 반응기를 통해 연속적으로 수행된다.

기상에서 수소와 단량체(들)은 연속적으로 분석되고, 원하는 농도가 일정하게 유지되는 방식으로 주입된다.

제 1 기상 중합반응기에서 프로필렌 단독중합체 (실시예 1-3) 또는 프로필렌/에틸렌 공중합체 (실시예 4)는 예비중합된 촉매계, 수소 (분자량 조절체로서 사용) 및 기체 상태의 프로필렌 및 에틸렌 단량체를 연속적으로 그리고 일정한 흐름으로 주입하고 이어서 분획 A^I)을 수득함으로써 제조된다.

제 1 반응기에서 생성된 중합체를 제 2 반응기로 배출하는데, 여기서 프로필렌 단독중합체 (실시예 1-3) 또는 프로필렌/에틸렌 공중합체 (실시예 4)는 적절한 몰비로 단량체(들) 및 수소를 주입하고 이어서 분획 A^{II})를 수득함으로써 제조된다.

제 2 반응기에서 생성된 중합체를 연속 흐름으로 배출시키고, 미반응 단량체를 세정한 후, 수소와 에틸렌 및 기체 상태의 1-부텐 단량체의 정량적으로 일정한 흐름과 함께, 제 3 기상 반응기에 연속 흐름으로 도입한다. 성분 B)가 수득된다.

제 3 반응기에서 나온 중합체 입자는 반응 단량체와 휘발성 물질의 제거를 위해 수증기 처리를 한 후, 건조한다.

중합조건, 반응물의 몰비 및 수득된 중합체의 조성은 표 1에 제시한다.

이어서 중합체 입자를 회전드럼에 도입하고, 여기서 0.01 중량%의 Irgafos 168 트리스 (2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트, 0.05 중량%의 Irganox 1010 펜타에리트리틸-테트라키스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)] 프로피오네이트 및 0.16 중량%의 Millad 3988 3,4-디메틸벤질리덴 소르비톨과 혼합한다.

이어서 중합체 입자를 쌍스크류 압출기 Berstorff ZE 25 (스크류의 길이/지름비: 33)에 도입하고, 질소 대기하에서 하기 조건으로 압출한다:

회전 속도: 250 rpm;

압출기 생산량: 6 ~ 20 kg/hour;

용융온도: 200 ~ 250 °C.

표 2에 보고된 최종 중합체 조성에 관한 자료는, 이렇게 추출된 중합체에 대해 수행된 측정으로부터 얻어진다.

표에 제시된 자료는 하기의 시험방법을 사용함으로써 얻어진다.

- 주입 기체의 물비

기체 크로마토그래피에 의해 측정.

- 중합체의 에틸렌 및 1-부텐 함량

I.R. 분광기에 의해 측정.

- 용융흐름속도 (MFR)

ASTM D 1238, 조건 L에 따라 측정.

- 크실렌 가용성 및 불용성 분획

하기와 같이 측정.

2.5 g의 중합체와 250 cm³의 크실렌을, 응축기와 자석식 교반기가 장착된 유리플라스크에 도입한다. 30 분 동안 용매의 끓는점까지 온도를 올린다. 이어서 이렇게 수득된 맑은 용액을 추가로 30 분간 환류하에서 교반을 유지한다. 그 다음 단혀진 플라스크를 얼음 및 물이 담긴 중탕에서 30 분간 유지하고, 그리고 25 °C의 물 중탕 항온기에서 30 분간 또한 유지한다. 이렇게 형성된 고체는 속성 여과지상에서 여과된다. 증발에 의한 용매제거를 위해 질소 흐름하의 가열판상에서 가열하여 미리 중량을 측정해 둔 알루미늄 용기에 100 cm³의 여액을 붓는다. 이어서 용기는 일정한 중량이 얻어질 때까지 진공하에서 80 °C의 오븐에 유지된다. 그 다음 실온에서 크실렌에 용해되는 중합체의 중량 백분율이 계산된다. 실온에서 크실렌에 불용성인 중합체의 중량 백분율은 중합체의 이소택틱 지수로 고려된다. 이 값은 n-헵탄을 끓이면서 하는 추출에 의해 측정되는 이소택틱 지수에 실질적으로 상당하며, 동 지수는 정의에 의해 폴리프로필렌의 이소택틱 지수를 구성한다.

- 다분산 지수 (PI)

중합체의 분자량 분포에 관한 평가. PI 값을 측정하기 위해, 예컨대 500 Pa과 같은 낮은 모듈러스 값에서 모듈러스 분리가 측정되는데, 본 측정은 0.01 rad/초에서 100 rad/초까지 증가하는 진동수에서 작동하는, Rheometrics (미국) 사제의 RMS-800 평행판 유동계 모델을 사용하여, 200 °C에서 이루어진다. 모듈러스 분리값으로부터, PI는 하기 식을 사용하여 유도될 수 있다:

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

여기서 모듈러스 분리 (MS)는 하기와 같이 정의된다:

$$MS = (G' = 500 \text{ Pa에서의 진동수}) / (G'' = 500 \text{ Pa에서의 진동수})$$

여기서 G'은 강모듈러스이고 G''은 저모듈러스이다.

- 헥산 추출성 분획

FDA 177, 1520에 따라, 과량의 헥산에 분석하고자 하는 조성물의 100 μm 두께의 필름 표본을 현탁시키고, 50 °C에서 2시간 동안 오토클레이브함으로써 측정한다. 이어서 증발에 의해 헥산을 제거하고 건조된 잔류물의 중량을 측정한다.

- 극한점도 (I.V.)

135 °C에서 테트라히드로나프탈렌에서 측정된다.

- 용융온도 (Tm) 및 결정온도 (Tc)

DSC (Differential Scanning Calorimetry)로 측정된다.

- **힘률**

ISO 178에 따라 측정된다.

- **생성물에서의 항장력**

ISO R 527에 따라 측정된다.

- **생성물에서의 신장**

ISO R 527에 따라 측정된다.

- **파괴 시점의 신장**

ISO R 527에 따라 측정된다.

- **아이조드 충돌 강도 (툽니 모양)**

ISO 180/1A에 따라 측정된다.

- **소성/취성 전이온도 (D/B)**

요청하면 이용할 수 있는 내부방법 MA 17324에 따라 측정된다.

본 방법에 따라, 2축 내충격성은 자동의 컴퓨터화된 타격해머로 충격을 가함으로써 측정된다.

원형 시험 표본은 원형 핸드펀치 (지름 38 mm)로 잘라 얻는다. 표본은 23 °C 및 50 RH에서 48 시간 이상 조절되고 나서, 시험온도에서 1 시간 동안 항온조내에 둔다.

힘-시간 곡선은 고리형 지지체에 고정된 원형 표본상에 타격해머 (5.3 kg, 지름 1/2"인 반구형 펀치)의 충격이 가해지는 동안 탐지된다. 사용되는 기계는 CEAST 6758/000 형 모델 No.2 이다.

D/B 전이온도는 샘플의 50 %가 상기 충격시험에서 부서져 깨어질 때의 온도를 의미한다.

- **플라크표본의 제조**

127 × 127 × 1.5 mm 규격의, D/B 측정을 위한 플라크는 내부방법 MA 17283에 따라 제조된다; 1 mm 두께의, 탁도 측정을 위한 플라크는 사출시간 1 초, 온도 230 °C, 성형온도 40 °C로, 내부방법 MA 17335에 따라 사출성형에 의해 제조된다; 1 mm 두께의, 광도 측정을 위한 플라크는 사출시간 3 초, 온도 260 °C, 성형온도 40 °C로, 내부방법 MA 17335에 따라 사출성형에 의해 제조되며, 상기 모든 방법의 설명은 요청에 의해 이용할 수 있다.

방법 MA 17283

사출프레스는 클램프힘이 90 톤인 Negri Bossi 형 (NB 90)이다.

틀은 직사각형의 플라크 (127 × 127 × 1.5 mm)이다.

주 공정변수는 하기와 같다:

배압 (bar): 20

사출시간 (초): 3

최대 사출압 (MPa): 14

수력학적 사출압 (MPa): 6 ~ 3

제 1 체류 수압 (MPa): 4 ± 2

제 1 체류시간 (초): 3

제 2 체류 수압 (MPa): 3 ± 2

제 2 체류시간 (초): 7

냉각시간 (초): 20

성형온도 (°C): 60

용융온도는 220 내지 280 °C이다.

방법 MA 17335

사출프레스는 클램프힘이 50 톤인 Battenfeld 형 BA 500CD 이다.

삽입 틀은 두 플라크 (각 $55 \times 60 \times 1$ mm)의 성형으로 이끈다.

- 필름 표본의 제조

두께 50 μ m의 수개의 필름이, 필름 당김속도 7 m/분 및 용융온도 210 ~ 250 °C에서 단스크류 Collin 압출기 (스크류의 길이/지름비: 25)에 각 시험조성물을 압출함으로써 제조된다. 각 필름 결과물은 이소택틱 지수 97 및 MFRL 2 g/10 분을 갖는 프로필렌 단독중합체의 두께 1000 μ m인 필름상에 포개진다. 포개진 필름은 200 °C, 9000 kg 하중의 Carver 프레스에서 5 분간 유지하여 서로 결합시킨다.

최종 박층 (laminate)은 150 °C에서 TM Long 필름 스트레처 (stretcher)로 계수 6에 의해 종방향 및 횡방향, 즉 2축 방향으로 당겨, 두께 20 μ m의 필름을 수득한다 (18 μ m 단독중합체 + 2 μ m 시험 조성물).

2 × 5 cm 표본을 필름으로부터 자른다.

- 플라크상의 탁도

요청에 의해 이용할 수 있는 내부방법 MA 17270에 따라 측정된다.

플라크는 R.H. 50 ± 5 % 및 23 ± 1 °C에서 24 시간 동안 조절된다.

사용되는 장치는 Hunter D25P-9 측색계이다. 측정과 계산원리는 표준 ASTM-D1003에서 제시된다.

장치는 표본 없이 보정되며, 보정은 탁도 기준으로 점검된다. 탁도 측정은 5 플라크에서 수행된다.

- 플라크상의 광도

요청에 의해 이용할 수 있는 내부방법 MA 17021에 따라 측정된다.

사용되는 광도계는 입사각 60°로 설정된 Zehntner 모델 ZGM 1020 또는 1022이다. 측정원리는 표준 ASTM D2457에서 제시된다.

장치 보정은 알려진 광도값을 갖는 샘플로 행해진다. 하나의 광도 측정은 3 플라크에서 측정함으로써 얻어지는데, 같은 플라크상의 두 개의 다른 위치에서 측정이 이루어진다.

- 필름상의 탁도

상기 설명한 대로 제조된, 두께 50 μm인 시험조성물의 필름에서 측정된다. 측정은 필름의 가운데 부분에서 자른 50×50 mm 부분에서 수행된다.

시험에 사용된 기기는 G.E. 1209 램프 및 필터 C가 장착된 Haze-미터 UX-10의 Gardner 광도계이다. 기기 보정은 샘플의 부재시 (탁도 0 %)의 측정과, 광선 차단시 (탁도 100 %)의 측정을 수행함으로써 행해진다.

- 필름상의 광도

탁도에 대해서와 같은 표본에서 측정된다. 본 시험에 사용되는 기기는 입사 측정을 위한 모델 1020 Zehntner 광도계이다. 보정은 표준 광도 96.2 %를 갖는 흑색 유리상에 입사각 60°로의 측정과, 표준 광도 55.4 %를 갖는 흑색 유리상에 입사각 45°로의 측정을 수행함으로써 행해진다.

[표 1a]

실시에	1	2	3	4
<u>제 1 반응기</u>				
온도, °C	70	80	80	80
압력, MPa	1.8	1.8	1.8	1.8
H ₂ /C ₃ ⁻ , mol.	0.01	0.001	0.001	0.002
C ₂ /C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻ , mol.	-	-	-	0.019
생성 중합체				
생산량, %	39	41	40	39
C ₂ ⁻ , %	-	-	-	2.6
MFR L, g/10 분	2.3	1.2	1.2	1.2
<u>제 2 반응기</u>				
온도, °C	70	80	80	80
압력, MPa	1.8	1.8	1.8	1.8
H ₂ /C ₃ ⁻ , mol.	0.28	0.439	0.63	0.419
C ₂ /C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻ , mol.	-	-	-	0.019
생성 중합체				
생산량, %	40	41	40	39
C ₂ ⁻ (전체), %	-	-	-	2.6
MFR L (전체), g/10 분	15	17	21	11.7
X.I. (전체), %	98.7	98.7	98.3	96.5
PI	5.5	7.2	8.9	6.01

[표 1b]

실시예	1	2	3	4
<u>제 3 반응기</u>				
온도, °C	70	75	75	70
압력, MPa	1.8	1.8	1.8	1.6
H ₂ /C ₂ ⁻ , mol.	0.48	0.38	0.17	0.466
C ₄ ⁻ /C ₂ ⁻ +C ₄ ⁻	0.35	0.35	0.35	0.35
<u>전체 조성물</u>				
생산량, %	21	18	20	22
C ₂ ⁻ , %	16.8	14.2	16.4	18.4
C ₄ ⁻ , %	4.3	3.4	3.8	5.2
MFR L, g/10 분	11.2	13.4	9.8	9.4
X.S., %	10.4	9.0	9.2	13.6
H.E., %	-	5.3	3.3	7.7
X.I. 에서의 C ₂ ⁻ , %	10.6	10	12.4	13.3
X.I. 에서의 C ₄ ⁻ , %	<2	<2	<2	<2
X.S. 의 I.V., dl/g	1.24	1.26	2.38	1.29

[표 2]

실시예	1	2	3	4
Tm/Tc, °C	162.6/112.3	163.2/111.7	162.4/111.6	147.6/103.1
윌름, MPa	1630	1729	1770	1015
생성물에서의 항장력, MPa	32.5	36.1	32.4	25.2
파괴 시점의 신장, %	100	60	40	650
23 °C 에서의 아이조드, J/m	135	70	80	190
0 °C, 에서의 아이조드, J/m	35	36	51	75
-20 °C 에서의 아이조드, J/m	23	26	43	38
D/B, °C	-13	-15	-46	-22
플라크상의 탁도, %	22.4	20.9	62.2	13.3
플라크상의 광도, %	103.6	105.1	50.7	115.3
필름상의 탁도, %	5.2	6.1	64.1	6.4
필름상의 광도, %	72.6	70	11.4	71.5

표에 대한 주석:

C₂⁻ = 에틸렌; C₃⁻ = 프로필렌; C₄⁻ = 1-부텐; C₂⁻ (전체) = 특정 반응기에서 배출된 중합체의 에틸렌 함량; 생산량 = 특정 반응기에서 생산된 중합체의 양; X.I. = 크실렌 불용성 분획; X.I. (전체) = 특정 반응기에서 배출된 중합체의 X.I.; X.S. = 크실렌 가용성 분획; H.E. = 헥산 추출성 분획; 모든 백분율 양 (신장과 탁도 제외)은 중량기준이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 함유 (중량%)하는 폴리올레핀 조성물:

A) 2.5 내지 50 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^A) 값 (2.16 kg 의 하중으로 230 °C에서 측정)을 가지며, 0.5 내지 8 g/10 분의 용융흐름속도 (MFR^I) 값 (2.16 kg 의 하중으로 230 °C에서 측정)을 갖는 20 % ~ 80 % 의 분획 A^I) 및 20 % ~ 80 % 의 분획 A^{II})를 함유하는 결정성 폴리프로필렌 성분 60 % ~ 95 %; 및

B) C₄-C₁₀ α-올레핀(들) 10 내지 40 %를 함유하는, 에틸렌과 하나 이상의 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)과의 공중합체 5 % ~ 40 %;

상기 분획 A^I) 및 A^{II})는 프로필렌 단독중합체, 및 에틸렌 및/또는 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)을 15 % 까지 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체로부터 독립적으로 선택되고; MFR^A/MFR^I 의 비는 2 내지 25 이며; A) 및 B)의 백분율은 A) 와 B)의 합을 말하고, A^I) 및 A^{II})의 백분율은 A^I) 과 A^{II})의 합을 말한다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 용융흐름속도 값 (230 °C, 2.16 kg)이 4 g/10 분 이상인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 실온에서 크실렌에 용해하는 분획의 극한점도가 0.8 내지 2.5 dl/g 의 범위내에 있음을 특징으로 하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 하나 이상이 프로필렌 공중합체로부터 선택되는 경우 각각의 분획 A^I) 과 A^{II})에서의 공단량체 또는 공단량체들의 합량이 0.5 내지 15 중량% 의 범위내에 있음을 특징으로 하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 분획 A^I) 과 A^{II})에 대해 실온에서 크실렌에 불용해성인 중합체의 합량이 프로필렌 공중합체에 대해 80 % 이상이거나, 프로필렌 단독중합체에 대해 90 % 이상 (상기 백분율은 중량%이며, 하나의 분획의 중량에 대한 값임)임을 특징으로 하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 소성/취성 전이온도가 -2 °C 이하임을 특징으로 하는 폴리올레핀 조성물.

청구항 7.

둘 이상의 중합 단계로 관련 단량체(들)를 중합하여 분획 A^I) 및 A^{II}) 를 생성하고, 다른 단계(들)로 에틸렌 및 C₄-C₁₀ α-올레핀(들)의 혼합물을 중합하여 성분 B)를 생성하며, 첫 단계를 제외하고는 생성된 중합체와 이전 단계에서 사용된 촉매의 존재하에서 각 단계가 조작되는, 3 이상의 연속단계로 수행됨을 특징으로 하는, 제 1 항의 폴리올레핀 조성물의 제조방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 중합 촉매는 촉매형성 성분으로서 하나 이상의 티타늄-할로겐 결합을 갖는 티타늄 화합물, 및 전자공여 화합물 (이들은 활성형태로 할로겐화마그네슘상에 지지됨) 및 유기알루미늄 화합물을 함유하는 고체 성분으로 이루어지는 입체특이성 지글러-나타 촉매임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 모든 중합 단계가 기상에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 7 항에 있어서, 프로필렌 (공)중합 단계는 액체 프로필렌을 희석제로 사용하여 수행되고, 다른 중합 단계(들)는 기상에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.