



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017209
 (43) 공개일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 2/34* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7024257
 (22) 출원일자 2008년05월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년11월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/055587
 (87) 국제공개번호 WO 2008/141934
 국제공개일자 2008년11월27일
 (30) 우선권주장
 07108668.0 2007년05월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 60/931,342 2007년05월23일 미국(US)

(71) 출원인
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
 이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25
 (72) 발명자
카냐니 카밀로
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 델 카스텔루초 15
베카리니 엔리코
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 델 파르코 48
카발리에리 클라우디오
 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 란차 36/1
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 연질의 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법

(57) 요약

둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계를 포함하는, 굴곡탄성률이 500 MPa 미만, 총 에틸렌 함량이 9% 초과, 실온에서 자일렌 가용성 분획이 20 % 초과인 프로필렌 공중합체 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 자일렌 가용성 분획의 30 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 중합 단계로 생성되는 사실을 특징으로 하는 프로필렌 공중합체 조성물의 제조방법.

특허청구의 범위

청구항 1

둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계를 포함하는, 굴곡탄성률이 500 MPa 미만, 총 에틸렌 함량이 9% 초과, 실온에서 자일렌 가용성 분획이 20 % 초과인 프로필렌 공중합체 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 자일렌 가용성 분획의 30 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 중합 단계로 생성되는 사실을 특징으로 하는 프로필렌 공중합체 조성물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 자일렌 가용성 분획의 50 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 중합 단계로 생성되는 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전체 조성물이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계로 제조되는 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 반응기가 고속 유동화 조건 하에서 작동하는 제 1 중합 구역, 및 제2 중합 구역(하강관)을 포함하고, 상기 제2 중합 구역을 통해 이들이 중력 작용하에서 밀집된 형태로 흐르는 제조방법.

청구항 5

제 6 항에 있어서, 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 기체 및/또는 액체 혼합물이 제2 중합 구역으로 유입되어 제1 중합 구역의 기체 혼합물이 제2 중합구역으로 들어가는 것을 전부 또는 부분적으로 차단하는 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 제1 중합 구역의 기체-상 조성물이 제2 중합 구역보다 더 리치한 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 프로필렌 공중합체 조성물은 굴곡탄성률이 400 MPa 미만인 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 프로필렌 공중합체 조성물은 실온에서 자일렌 가용성 분획이 25% 초과인 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 프로필렌 공중합체 조성물은 에틸렌 함량이 10 % 초과인 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 프로필렌 공중합체 조성물은 필름 (100 μm) 상에선 측정된 핵산 추출물이 6 중량% 미만인 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 연질의 프로필렌 중합체 조성물 제조를 위한 중합 방법에 관한 것이다. 상기 방법으로 수득한 조성물은 필름 및 사출 성형 물품의 제조에 특히 적합하다. 특히, 상기 물품은 저온에서도 충격 특성이 우수하고, 유연성이 양호하며, 화학물질의 방출이 매우 적다. 따라서, 상기 물품은 특히 음식과 접촉하는데 사

[0001]

용되고, 생체의학적 용품에 적합하다.

배경 기술

[0002] 많은 자일렌-가용성 부분의 존재가 연질의 프로필렌 중합체 조성물의 제조에 바람직하다는 것은 종래 기술에 잘 공지되어 있다. 그러나, 높은 수치의 자일렌-가용성 부분은 대량의 핵산 추출물을 생성시키므로, 이러한 연질의 조성물은 통상 식품 포장 분야에서 적합하지 않다.

[0003] 유럽 특허 출원 W003/046021 에는 저온에서 충격 특성이 양호하고, 또한 낮은 핵산-추출가능한 부분을 보여주는 열가소성 폴리올레핀 조성물이 개시되어 있다. 상기 조성물은 자일렌-불용성 분획 85 중량% 이상을 갖는 프로필렌 공중합체 및 알파 올레핀 8-40 중량% 를 갖는 프로필렌 공중합체를 포함하고, ISO 1133 (230 °C, 2.16 Kg) 에 따라 측정된 용융흐름속도(MFR)가 3-30 g/10 분 이다. 전술된 MFR 의 값은 MFR 이 더 낮은 전구체 조성물을 과산화 분해시킴으로써 취득된다. 전술된 조성물은 저함량의 핵산 추출가능한 분획을 나타내지만, 유연성 (비교적 고비율 굴곡탄성률/MFR) 및 저온 및 극저온에서의 충격 특성에 있어 전적으로 만족스럽지 못하다. 한편, 조성물이 더 유연히 지고(ex. 3 에서의 굴곡탄성률이 370MPa), 총 에틸렌 함량이 (Ex. 1 의 8% 에서 Ex. 3 의 9.3% 로) 증가할 때, 플라크 상에서 측정된 핵산 가용성 분획이 5.5 중량% 에서 7.4 중량% 로 증가하는 것을 나타내는 것이 가능하다. 상기 조성물은 둘의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 제1 기체-상 중합 장치에서의 성분 (A) 의 제조 및 프로필렌, 에틸렌-리치, 공중합체가 개별 유동층 반응기에서 단량체를 중합시킴으로써 제조되는 제2 단계 (B) 를 포함하는 연속적인 중합 방법에 의해 제조될 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0004] 본 출원인은 핵산 가용성 부분과 낮은 굴곡탄성률 사이의 한층 향상된 균형을 갖는 연질의 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 목적은 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계를 포함하는, 굴곡탄성률이 500 MPa 미만, 총 에틸렌 함량이 9% 초과, 실온에서 자일렌 가용성 분획이 20 % 초과인 프로필렌 공중합체 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 자일렌 가용성 분획의 30 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 중합 단계로 생성되는 사실을 특징으로 하는 제조방법이다.

[0005] 사실, 놀랍게도 상기 제조되는 조성물은 매우 연질임에도 핵산 추출가능한 분획이 매우 낮은 수치인 것을 특징으로 하는 것을 발견하였다.

[0006] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 조성물은 굴곡탄성률이 500 MPa 미만, 바람직하게는 450 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 400 MPa 미만이다.

[0007] 실온에서 자일렌에 가용성인 분획은 20 중량% 초과, 바람직하게는 25 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 30 중량% 초과, 구체적으로 30 내지 40 중량% 의 범위이다.

[0008] 총 에틸렌 함량은 9 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 중량% 이다.

[0009] 원자로급(reactor grade) 중합체 조성물에서 측정된 자일렌 가용성 분획의 고유 점도의 값은 0.5 dl/g 내지 5.0 dl/g, 바람직하게는 1.0 내지 4.0 dl/g, 더욱 바람직하게는 2.0 내지 4.0 dl/g 의 범위이다.

[0010] 본 발명의 방법에 따라 취득되는 조성물은 ISO 1133 (230 °C, 2.16 Kg) 에 따른 용융흐름속도 값이 0.1 내지 50 g/10 분인 원자로급으로서 취득될 수 있다.

[0011] 바람직하게는, 상기 조성물의 MFR 은 5 미만, 더욱 바람직하게는 0.5-4 g/10 분인 범위로 취득된다. 그후, 원한다면 상기 조성물을 선별된 용품에 적합한 최종 MFR 값에 도달시키기 위해 공지된 기술에 따라 비스브레이킹 할 수 있다. 중합체의 화학분해(비스브레이킹)를 자유 라디칼 개시제, 예컨대 과산화물의 존재하에서 수행한다. 본 목적에 사용될 수 있는 라디칼 개시제의 예에는 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸과산화물)-핵산 및 디쿠밀-과산화물이 있다. 상기 분해 처리는 적정량의 자유 라디칼 개시제를 사용함으로써 수행하고, 바람직하게는 질소와 같은 불활성 대기에서 수행한다. 본 방법을 수행하기 위해 종래에 공지된 방법, 장치 및 동작 조건을 사용할 수 있다.

[0012] 비스브레이킹 후 MFR 은 2 내지 40 g/10 분 및 바람직하게는 4 내지 30 g/10 분의 범위일 수 있다.

[0013] 상기 취득된 프로필렌 공중합체는 IZOD 충격 강도가 우수한 것을 특징으로 한다. 상기 시료가 ISO 180/1A 에 따라 측정되는 경우, 23 °C 에서 파단되지 않는다. 0 °C 에서 시험되는 경우, 충격 강도는 10 내지 40

KJ/m³의 범위이고, 반면 -20 °C에서는 5 내지 10 KJ/m³를 포함하므로, 저온에서도 높은 복원력을 나타낸다.

플라크 상에서 측정되는 경우, 8 중량% 미만, 바람직하게는 7 중량% 미만의 매우 낮은 핵산 추출물의 존재하에서 연결성 및 내충격성이 보여지는 것이 주목할 만하다. 상기 핵산 추출성이 필름(100 μm) 상에서 측정되는 경우, 값은 6 중량% 미만이다.

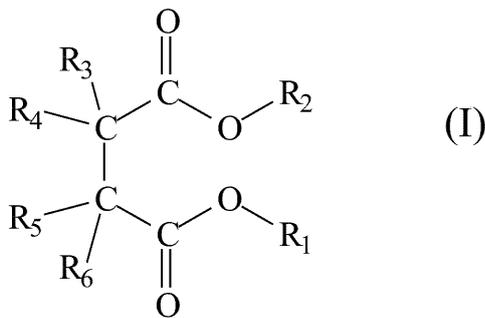
- [0014] 30 중량% 초과와 자일렌 가용성 분획량 및 10 % 초과와 총 에틸렌 함량에 상응하여, 통상적으로 (필름 상에 측정된) 자일렌-가용성 부분 및 핵산-추출 가능한 부분의 중량비가 4 초과, 바람직하게는 5 초과, 더욱 바람직하게는 6 초과이다. 상기 특징은 식품 접촉 용품에서조차 연결의 조성물의 사용이 안전하다는 것이다.
- [0015] 설명된 바와 같이, 상기 프로필렌 공중합체 조성물은 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계를 포함하는 방법으로 제조되는데, 상기 방법은 자일렌 가용성 분획의 30 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 중합 단계에서 제조되는 사실을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 자일렌 가용성 분획의 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행되는 상기 중합 단계에서 제조된다.
- [0016] 하나 이상의 중합 단계가 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 반응기에서 수행되고, 다른 중합 단계는 통상적인 액체 중합 반응기 또는 통상적인 유동층 또는 교반층(stirred bed) 기체-상 반응기에서 수행되는 연속적인 방법으로 상기 개시된 프로필렌 공중합체 조성물을 제조하는 것이 가능하더라도, 전체 조성물이 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 반응기에서 수행되는 하나 이상의 중합 단계 모두에 의해 제조되는 것이 바람직하다. 특히, 중합체 조성물의 모든 자일렌 가용성 분획이 일종의 반응기에서 제조되는 것이 바람직하다. 둘 이상의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 수행하는 중합 방법은 유럽 특허 EP 782587 에 개시되어 있다.
- [0017] 프로필렌 및 에틸렌 또는 프로필렌 및 알파-올레핀이 촉매 시스템의 존재하에서 유입되어, 제조된 중합체가 배출되는 제1 및 제2 상호연결된 중합 구역에서 상기 방법이 수행된다. 성장하는 중합체 입자는 고속의 중합 조건하에서 제1 중합 구역 (상승관)을 통해 흐르고, 상기 제1 중합 구역을 떠나, 상기 제2 중합 구역 (하강관)으로 들어가는데, 상기 제2 중합 구역을 통해 이들이 중력 작용하에서 밀집된 형태로 흘러 상기 제2 구역을 떠나 상기 제1 중합 구역으로 재유입되므로, 따라서 중합 구역 둘 사이에서 중합체의 순환이 형성된다. 일반적으로, 제1 중합 구역에서 고속 유동화의 조건은 상기 제1 중합 구역으로 성장하는 중합체의 재유입 지점 아래로 단량체 가스 혼합물을 주입함으로써 형성된다. 제1 중합 구역으로의 수송 기체의 속도는 작동 조건하에서의 수송 속도보다 빠르고, 일반적으로 2 내지 15 m/s 이다. 상기 제2 중합 구역에서, 중합체가 중력 작용하에서 밀집된 형태로 흐르는 경우, 중합체의 벌크 밀도에 접근하는 고체의 높은 값들이 도달된다; 따라서 흐름의 방향을 따라 압력의 긍정적인 이득이 수득 될 수 있고, 그래서 기계 수단의 도움 없이 제1 반응 구역으로 중합체를 재유입시키는 것이 가능하게 된다. 이러한 방식으로, 중합 구역 둘 사이의 압력의 균형 및 시스템으로 유입된 손실수두(head loss)에 의해 정의되는, "루프" 순환이 설정된다. 임의로, 하나 이상의 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 지방족 탄화수소는 불활성 기체의 부분 압력의 합이 바람직하게는 기체의 총 압력의 5 내지 80 % 인 양으로 중합 구역에서 유지된다. 예를 들어 온도와 같은 작동 변수들은 예를 들어 50 °C 내지 120 °C 와 같은 기체-상 올레핀 중합 공정에서 유용한 변수들이다. 상기 공정은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 6 MPa 의 작동 압력하에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 다양한 촉매 성분이 제1 중합 구역의 입의 지점에서 제1 중합 구역으로 유입된다. 그러나, 이들은 제2 중합 구역의 입의 지점에서 또한 유입될 수 있다. 당업계에서 공지되어 있는 분자량 조절자, 특히 수소는 성장 중합체의 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다.
- [0018] WO00/02929 에 개시된 수단을 사용함으로써, 상승관에 존재하는 기체 혼합물이 하강관으로 유입되는 것을 전부 또는 부분적으로 차단하는 것이 가능하다; 특히, 이는 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 기체 및/또는 액체 혼합물을 하강관에서 유입시킴으로써 수득되는 것이 바람직하다. 본 발명의 특히 유리한 구현예에 따라, 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 기체 및/또는 액체 혼합물의 하강관으로의 유입은 하강관으로 유입하는 기체 혼합물 형태를 차단하는데 효과적이다. 따라서, 상이한 단량체 조성물을 갖는 상호연결된 중합 구역 둘을 획득하여 상이한 성질을 갖는 중합체를 생성할 수 있는 것이 가능하다.
- [0019] 상기 특징은, 에틸렌이 덜 리치(reach)한 구역에서 자일렌에 불용성인 상당량의 프로필렌 공중합체 분획, 및 에틸렌-리치 구역에서 자일렌에 가용성인 상당량의 프로필렌 공중합체 분획을 차례로 생성하게 하는 둘의 구역에서 상이한 양의 에틸렌을 유지시키기 때문에 본 발명의 프로필렌 공중합체를 제조하는데 특히 중요하다.

[0020] 통상적으로, 에틸렌-리치 중합 구역은, 전체 프로필렌 공중합체 조성물이 둘의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 기체-상 중합 반응기에서 생성되는 경우, (에틸렌과 총 몰량의 단량체와의 몰비로서 표현되는) 에틸렌의 몰농도가 0.1 내지 0.3, 바람직하게는 0.12 내지 0.20 인 상승관이다; 하강관에서, 상기 기재된 기체 및/또는 액체 주입에 의해 제공되는 장벽 효과 덕분에, 기체상 조성물은 에틸렌이 덜 리치하고, 일반적으로 0.01-0.05, 바람직하게는 0.02 내지 0.04 의 범위에 있다. 상승관에서의 하강관에서의 에틸렌 함량의 비는 통상적으로 5 초과, 더욱 통상적으로는 6 초과이다.

[0021] 상이한 유형의 반응기에서 추가 단계가 수행되는 경우, 통상적인 유동층 기체-상 반응기에서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 바람직하게 본 단계는 제2 단계로서 수행된다. 중합 혼합물은 하강관으로부터 기체-고체 분리기로 배출되고, 후속적으로 통상적인 온도 및 압력 조건하에서 작동하는 유동층 기체-상 반응기로 주입된다. 각 중합 단계는 전이 금속 화합물계 높은 입체특이성 촉매의 존재하에서 수행된다. 바람직하게는 이중의 지글러-나타 촉매이다. 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물을 생성하는데 적합한 지글러-나타 촉매는 하나 이상의 티타늄-할로젠 결합을 갖는 하나 이상의 티타늄 화합물 및 하나 이상의 전자-공여체 화합물 (내부 공여체) (둘다 염화마그네슘에 지지됨)을 포함하는 고체 촉매 성분을 포함한다. 지글러-나타 촉매 시스템은 추가로 필수 조촉매로서 유기-알루미늄 화합물 및 임의로 외부 전자-공여체 화합물을 포함한다.

[0022] 유럽 특허 EP45977, EP361494, EP728769, EP1272533 및 국제 특허 출원 W000/63261 에 적합한 촉매 시스템이 기재되어 있다

[0023] 바람직하게는, 고체 촉매 성분은 Mg, Ti, 할로젠 및 화학식 (I) 의 석시네이트로부터 선택되는 전자 공여체를 포함한다:



[0024]

[0025] [식 중

[0026] 라디칼 R₁ 및 R₂ 는 서로 동일하거나 상이하게, 임의로 헤테로원자를 함유하는, C₁-C₂₀ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이다; 라디칼 R₃ 내지 R₆ 은 서로 동일하거나 상이하게, 수소 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 C₁-C₂₀ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이며, 동일한 탄소 원자에 결합된 라디칼 R₃ 내지 R₆ 은 서로 연결되어 고리를 형성함].

[0027] R₁ 및 R₂ 는 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기이다. 특히 바람직하게는 R₁ 및 R₂ 가 1차 알킬로부터 선택되는 화합물 및 특히 분지형 1차 알킬인 화합물이다. 적합한 R₁ 및 R₂ 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실이다. 특히 바람직하게는 에틸, 이소부틸, 및 네오펜틸이다.

[0028] 화학식 (I) 로 표시되는 바람직한 균의 화합물들 중 하나는 R₃ 내지 R₅ 가 수소이고, R₆ 이 탄소수 3 내지 10 인 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 라디칼인 화합물이다. 화학식 (I) 의 화합물들 내에서 다른 바람직한 균은 R₃ 내지 R₆ 의 둘 이상의 라디칼이 수소와 상이하고, 임의로 헤테로원자를 함유하는, C₁-C₂₀ 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로부터 선택되는 화합물이다.

특히 바람직한 것은 수소와 상이한 두개의 라디칼이 동일한 탄소원자와 연결된 화합물이다. 게다가, 수소와 상이한 둘 이상의 라디칼, 즉 R₃ 및 R₅ 또는 R₄ 및 R₆ 이 상이한 탄소원자에 결합된 화합물 이 특히 바람직하다.

[0029] 특히 바람직한 촉매는 Mg, Ti 및 할로겐에 더해 EP45977 에 개시된 프탈산의 에스테르로부터 선택된 전자 공여

체, 특히 디이소부틸프탈레이트 또는 디헥실프탈레이트 또는 디에틸프탈레이트 및 이들의 혼합물 중 하나를 포함한다.

[0030] 바람직한 방법에 따르면, 고체 촉매 성분은 화학식 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ (n 은 티타늄의 원자가이고, y 는 1 내지 n 의 수)의 티타늄 화합물, 바람직하게는 $TiCl_4$ 와 화학식 $MgCl_2 \cdot pROH$ (p 는 0.1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3.5 의 수이고, R 은 탄소수 1-18 의 탄화수소 라디칼)의 부가생성물에서 비롯한 염화마그네슘을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 부가생성물은 적합하게는 부가생성물과 혼합할 수 없는 불활성 탄화수소의 존재하에서 알코올과 염화마그네슘을 혼합하고, 부가생성물의 용융 온도 (100-130 °C)에서 교반 상태 하에 작동함으로써 구형으로 제조될 수 있다. 그 후, 에멀전은 급속히 썬치되고, 따라서 구형 입자의 형태로 부가생성물의 응고가 일어난다. 상기 과정에 따라 제조된 구형의 부가생성물의 예에는 US 4,399,054 및 US 4,469,648 에 기재되어 있다. 이와 같이 수득된 부가생성물은, 알코올 물 수가 통상적으로 3 미만, 바람직하게는 0.1 내지 2.5 인 부가생성물을 수득하기 위해, Ti 화합물과 직접 반응될 수 있거나, 미리 열적으로 제어된 탈알코올화 (dealcoholation) (80-130 °C) 될 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 차가운 $TiCl_4$ (통상 0 °C) 중 (탈알코올화되거나 이와 유사하게 된) 부가생성물을 현탁시킴으로써 수행될 수 있다; 혼합물을 80-130 °C 까지 가열하고, 상기 온도에서 0.5-2 시간 동안 유지시킨다. $TiCl_4$ 로의 처리를 1 회 이상 수행할 수 있다. $TiCl_4$ 로 처리하는 동안 내부 공여체를 첨가할 수 있고, 전자 공여체 화합물로 처리하는 것은 1 회 이상 반복할 수 있다. 통상적으로, 내부 전자 공여체 화합물 및 또는 화학식 (I) 의 특정 석시네이트는 $MgCl_2$ 에 대해 0.01 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 의 몰비로 사용된다. 촉매 성분을 구형으로 제조하는 것은 예를 들어 유럽 특허 출원 EP-A-395083 및 국제 특허 출원 W098/44001 에 기재되어 있다. 상기 방법에 따라 수득된 고체 촉매 성분은 (B.E.T. 방법에 의한) 곡면적이 통상적으로 20 내지 500 m^2/g , 바람직하게는 50 내지 400 m^2/g 이고, (B.E.T. 방법에 의한) 총 공극률은 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 cm^3/g 인 것으로 나타났다. 기공의 반지름이 10.000 Å 이하이기 때문에 공극률 (Hg 방법)은 통상적으로 0.3 내지 1.5 cm^3/g , 바람직하게는 0.45 내지 1 cm^3/g 의 범위이다.

[0031] 유기-알루미늄 화합물을 바람직하게는 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬 알루미늄으로부터 선택되는 알킬-Al 이다. 트리알킬알루미늄과 알킬알루미늄 할라이드, 수소화 알킬알루미늄 또는 세스퀴염화 알킬알루미늄, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0032] 바람직한 외부 전자-공여체 화합물에는 규소 화합물, 에테르, 에스테르, 예컨대 에틸 4-에톡시벤조에이트, 아민, 헤테로시클릭 화합물, 특히 2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 케톤 및 1,3-디에테르가 포함된다. 바람직한 외부 공여체 화합물의 다른 부류에는 화학식 $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$ (a 및 b 는 0 내지 2 의 정수이고, c 는 1 내지 3 의 정수이며, 총합 ($a+b+c$)가 4 임) 의 규소 화합물이 있다; R^5 , R^6 , 및 R^7 은 임의로 헤테로원자를 함유하는 탄소수 1-18 의 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼이다. 특히 바람직한 것에는 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸-t-부틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 2-에틸피페리딘-2-t-부틸디메톡시실란 및 1,1,1,트리플루오로프로필-2-에틸피페리딘-디메톡시실란 및 1,1,1,트리플루오로프로필-메틸-디메톡시실란이 있다. 외부 전자 공여체 화합물은 유기-알루미늄 화합물 및 상기 전자 공여체 화합물의 몰비가 0.1 내지 500 인 양으로 사용될 수 있다.

[0033] 촉매 시스템은 개별 성분들 (고체 촉매 성분, 조촉매로서 알루미늄 알킬 및 활성제로서 외부 공여체)를 주입시킴으로써 반응기에서 직접 형성될 수 있고, 또는 사전에 개별 용기에서 성분들을 혼합하고(전-접촉), 그렇게 수득된 촉매 시스템을 반응기에 주입함으로써 형성될 수 있다. 다른 바람직한 선택에 따르면, 미리 형성된 촉매 시스템은 소량의 올레핀과 접촉하여 주요 중합 반응기로 보내지는 전-중합된 촉매를 제조할 수 있다. 프로필렌 중합체 조성물의 분자량은 수소와 같은 공지된 조절제를 사용하여 조절될 수 있다.

[0034] 본 발명의 방법에 의해 수득되는 프로필렌 공중합체 조성물에는 폴리올레핀 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제, 예컨대, 산화방지제, 광안정제, 조색제, 산억제제(antiacid), 착색제 및 충전제가 첨가될 수 있다.

[0035] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물의 주된 용품에는 필름, 특히 연질의 갈색 필름, 및 성형된 물품, 특히 사출 성형 물품의 제품이 있다. 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는 사출 성형된 물품은 유연성이 양호하고, 저온에서의 충격 특성이 우수하다. 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물의 낮은 핵산-추출 가능한 분획 때문에, 상기 조성물로부터 수득된 필름 및 사출 성형된 물품은 식품 용품에 특히 적합하다. 하기 실시

에는 설명하기 위해 주어지며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

실시예

- [0036] 프로필렌 중합체 물질의 데이터를 하기 방법에 따라 획득하였다:
- [0037] 자일렌-가용성 분획
- [0038] 중합체 2.5 g 및 o-자일렌 250 mL 를 냉각장치 및 자력교반기가 장착된 유리 플라스크에 넣었다. 용매의 비점까지 30 분 동안 온도를 상승시켰다. 이렇게 획득한 용액을 환류시키면서 추가 30 분 동안 교반하였다. 그 후, 밀봉한 플라스크를 30 분 동안 얼음수조 및 또한 30 분 동안 25 °C 에서 자동온도 조절의 수조에 놓았다. 따라서 획득한 고체를 신속한 여과지에 여과시키고, 여과액을 100 ml 씩 둘로 나누었다. 하나의 100 ml 여과액을 미리 중량을 잰 알루미늄 용기에 붓고, 이를 질소 흐름 하에 가열 플레이트에서 가열시키고, 증기로 용매를 제거하였다. 그리고 나서, 일정한 중량이 획득될 때까지, 진공 하에서 용기를 80 °C 오븐에 유지시켰다. 잔류물의 중량을 재어 자일렌-가용성 중합체의 퍼센트를 측정하였다.
- [0039] 공단량체 (C2) 함량
- [0040] IR 분광학에 의함.
- [0041] 중합체의 침전된 "비결정질" 분획에서 성분 B 의 공단량체 함량을 측정하였다. 침전된 "비결정질" 분획을 하기와 같이 획득하였다: 전술한 바와 같이 획득한 하나의 100 ml 여과액에, 아세톤 200 ml 를 강하게 교반하면서 첨가하였다. 명백한 고체-용액 분리로부터 알 수 있듯이 침전물이 완성되었음에 틀림없다. 따라서 획득한 고체를 금속 스크린에 여과시키고, 일정한 중량에 도달할 때까지 진공 오븐에서 70 °C 로 건조시켰다.
- [0042] 주입 가스의 몰비
- [0043] 기체-크로마토그래피로 측정
- [0044] 용융흐름속도 (MFR)
- [0045] ISO 1133 (230 °C, 2.16 Kg)에 따라 측정
- [0046] 고유 점도
- [0047] 135 °C 에서 테트라하이드로나프탈렌으로 측정
- [0048] 굴곡탄성률
- [0049] ISO 178 에 따라 측정
- [0050] 항복 및 파단 응력
- [0051] ISO 527 에 따라 측정
- [0052] 항복 및 파단 신장률
- [0053] ISO 527 에 따라 측정
- [0054] IZOD 충격 강도
- [0055] ISO 180/1A 에 따라 측정
- [0056] 취성/연성 전이 온도 (D/B)
- [0057] 상기 방법에 따라, 자동식, 컴퓨터 타격 해머로의 충격을 통해 2 축 내충격성을 측정하였다.
- [0058] 원형 수동 펀치 (38 mm 직경) 로 절단함으로써 순환 시험 표본을 획득하였다. 이들을 23 °C 에서 50 RH 로 12 시간 이상 동안 컨디셔닝시키고, 1 시간 동안 시험 온도에서 자동 온도 조절 욕조에 위치시켰다. 고리 지지체 상에서 놓인 원형 표본 상에 타격 해머 (5.3 kg, 1/2" 직경의 반구형 펀치)로 충격을 가하는 동안 힘-시간 곡선을 검출하였다. 사용한 기계는 CEAST 6758/000 형 모델 번호 2 였다.
- [0059] D/B 전이 온도는 시료의 50 % 가 전술한 충격 시험을 받을 때 약한 파단을 겪는 온도였다.
- [0060] 치수가 127×127×1.5 mm 인 D/B 측정용 플라스크를 하기 방법에 따라 제조하였다.

- [0061] 사출 프레스는 90 톤의 힘이 고정된 Negri Bossi™ 형 (NB 90)이 었다. 몰드는 직사각형 플라크 (127×127 ×1.5 mm) 였다.
- [0062] 주요 공정 변수는 하기와 같았다:
- [0063] 배압(Back pressure) (bar): 20
- [0064] 사출 시간 (s): 3
- [0065] 최대 사출 압력 (MPa): 14
- [0066] 유경의 사출 압력 (MPa): 6-3
- [0067] 제1 홀딩 수압 (MPa): 4±2
- [0068] 제1 홀딩 시간 (s): 3
- [0069] 제2 홀딩 수압 (MPa): 3±2
- [0070] 제2 홀딩 시간 (s): 7
- [0071] 냉각 시간 (s): 20
- [0072] 성형 온도 (℃): 60
- [0073] 용융 온도는 220 내지 280 ℃ 였다.
- [0074] 헥산 추출물
- [0075] 100 μm 두께 플라크로 형성된 중합체 또는 필름상에 변경된 FDA 방법 (연방등록, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B) 에 따라 헥산 추출 가능한 분획을 측정하였다. 압축 성형으로 상기 플라크를 제조하였고, 필름은 압출 성형으로 제조하였다.
- [0076] 용융 온도, 용융 엔탈피 및 결정화 온도
- [0077] 1 분 당 20 ℃ 의 온도 변화로 DSC 에 의해 측정함
- [0078] **실시예 1-5**
- [0079] 지글러-나타 촉매를 실시예 5, 유럽 특허 EP728769 48-55 줄을 따라 제조하였다. 하기 표 1 에 나타낸 중량 비로 트리에틸알루미늄 (TEAL)은 조촉매로서, 디시클로펜틸디메톡시실란은 외부 공여체로서 사용하였다.
- [0080] 실시예의 프로필렌 공중합체 조성물을, EP782587 및 W000/02929 에 기재되어 있는 바와 같이 둘의 상호연결된 중합 구역, 상승관 및 하강관을 포함하는 단일 기체-상 중합 반응기에서 제조하였다. 하기 표 1 에 나타낸 중량비로, 트리에틸알루미늄 (TEA1)을 조촉매로서, 디시클로펜틸디메톡시실란을 외부 공여체로서 사용하였다. 하기 표 1 에 작동 조건을 나타내었다.
- [0081] 중합 단계로부터 나온 중합체 입자를 증기 처리하여 미치료된 단량체를 제거하고, 건조하였다.
- [0082] 프로필렌 중합체 조성물에 표 3 에 표시한 첨가제를 첨가하고, 하기 작동 조건하에서 2축 압출기 Berstorff (L/D=33) 로 압출시켰다:
- [0083] 주입 섹션의 온도: 190-210 ℃
- [0084] 용융 온도: 240 ℃
- [0085] 다이 섹션의 온도: 230 ℃
- [0086] 흐름 속도: 16 Kg/h
- [0087] 회전 속도: 250 rpm
- [0088] 시료를 측정한 성질을 표 3 에 수집하였다.
- [0089] 실시예 6
- [0090] 두개의 상호연결된 중합 구역을 포함하는 중합 반응기에서 나온 중합체 조성물을, 추가적 에틸렌-프로필렌 공중

합체가 생성될 때, 통상적인 유동층 반응기로 보내는 것과 달리 실시예 4 에 따른 방법을 반복하였다.

[0091] 중합 단계로부터 나온 중합체 입자를 증기 처리시켜 미처리된 단량체를 제거하고 건조시켰다.

[0092] 상기 통상적인 유동층 반응기에 사용된 조건 및 최종 원자로급 조성물의 특징을 표 2 에 나타내었다. 비스 브록킹된 조성물의 특징은 하기 표 3 에 나타내었다.

[0093] [표 1]

실시예		1	2	3	4	5
TEA/공여체	g/g	4	5	4	5	4.1
TEA/촉매	g/g	5.7	5	5	7.2	6.2
온도	℃	65	65	65	65	65
압력	barg	22	22	22	22	22
H2/C3 상승관 “ 하강관	mol/mol	0.01 0.002	0.016 0.004	0.016 0.004	0.018 0.003	0.017 0.003
C2 ⁻ /C2 ⁻ +C3 ⁻ 상승관	mol/mol	0.14	0.14	0.11	0.141	0.145
스플릿 상승관/하강관	중량/중량	30/70	35/65		30/70	30/70
MFR	g/10'	0.2	0.43	0.41	0.66	0.68
C2(A)	중량%	11	11.4	11.4	9.70	10.3
X.S.	중량%	34.7	36.9	35.7	33.7	36.6
IV XS	dl/gr	3.28	2.76	2.65	2.49	2.53

[0094]

[0095] [표 2]

실시예		6
온도	℃	85
C2 ⁻ /C2 ⁻ +C3 ⁻	mol/mol	0.15
MFR	g/10'	0.15
C2 (총합)	중량%	10.8
X.S.	중량%	39.7
IV XS	dl/gr	3.7

[0096]

[0097] [표 3]

실시예		1	2	3	4	5	6
펠릿 조성							
A.O. B215 0	중량%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
스테아르산 칼슘	중량%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Luperox 101	중량%	a.n	a.n	a.n	a.n	a.n	a.n
특성							
용융 흐름속도		8.1	5.3	11.6	6.5	5.5	6.2
굴곡탄성률	MPa	260	260	304	293	300	210
항복 응력	MPa	11.1	11	11.2	12.4	12.1-	10.5
항복 신장률	%	22.5	23	22	21.3	21.1	25.4
파단 응력	MPa	>9.9	>20.3	>22.9	>21.7	19.6-	23
파단 신장률	%	>600	>595	>600	>600	520	>650
IZOD 23 ℃	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
IZOD 0 ℃	kJ/m ²	34.7	32	14.5	13.5	14.2	38
IZOD -20 ℃	kJ/m ²	6.7	8.4	7.7	4.4	5.1	9.5
D/B 전이 온도	℃	1.1		-41.4	5		-7
플라크 상의 헥산 추출 가능성	%	-	-	6	6	-5	7
필름 상의 헥산 추출 가능성				5	5	4	6
용융 온도	℃	141	139	141	141	138	140
용융 엔탈피	J/g	50	45	53	50	46	-
축매화 온도	℃	90	88	91	88	90	-

[0098]

[0099] A.O. B215 - Irgafos 168 와 Irganox 1010 의 2:1 혼합물

[0100] CaSt 스테아르산 칼슘

[0101]