



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월27일
(11) 등록번호 10-2137393
(24) 등록일자 2020년07월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - C08L 23/12 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
 - C08F 2/38 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
 - C08K 5/098 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)
 - C08L 23/16 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - C08L 23/12 (2013.01)
 - C08F 2/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7025779
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월01일
 - 심사청구일자 2018년09월05일
- (85) 번역문제출일자 2018년09월05일
- (65) 공개번호 10-2018-0107237
- (43) 공개일자 2018년10월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/054684
- (87) 국제공개번호 WO 2017/148969
 - 국제공개일자 2017년09월08일
- (30) 우선권주장
 - 16158604.5 2016년03월04일
 - 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 - KR1020140089605 A*
 - KR1020110050695 A
 - KR1020090037945 A
 - EP02727958 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 - 보레알리스 아게
 - 오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄 17-19 아이지디 타워
- (72) 발명자
 - 크니젤 클라우디아
 - 오스트리아 4020 린츠 쿠들리히슈트라쎄 37
 - 아르니오-빈터호프 민나
 - 오스트리아 4203 알텐베르크 쾨브룬백 14/1
 - (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 - 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 개선된 스티프니스/충격 균형을 갖는 고 유동성 헤테로상 폴리올레핀 조성물

(57) 요약

다소 높은 용융 유량, 개선된 충격 강도뿐 아니라 탁월한 충격/스티프니스 균형을 갖는, 프로필렌 단독- 및/또는 공중합체를 포함하는 매트릭스 및 매트릭스에 분산된 엘라스토머성 알파-올레핀 공중합체 상을 포함하는 고 유동성 핵형성된 헤테로상 폴리올레핀 조성물, 및 이러한 헤테로상 폴리올레핀 조성물의 제조 방법, 이로부터 제조된 물품, 및 헤테로상 폴리올레핀 조성물의 용도.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08J 3/22 (2013.01)
C08K 5/098 (2013.01)
C08K 5/521 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
C08L 23/20 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)
C08L 2207/02 (2013.01)
C08L 2314/06 (2013.01)

(72) 발명자

프리드리히 칼하인츠

오스트리아 7121 바이텐 암 제 노이슈티프트 34

갈라이트너 마르쿠스

오스트리아 4501 노이호펜 안 데어 크램스 콜빈켈

4

베르거 프리드리히

오스트리아 4030 린츠 팔터백 21비

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO):

(a) 폴리프로필렌 (PP) 인 70 내지 87 wt% 의 매트릭스 (M) 으로서, 상기 폴리프로필렌 (PP) 가 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 을 포함하고, 230℃ 및 2.16 kg 하중에서 ISO 1133 에 따라 측정시 50.0 내지 1000.0 g/10min 범위의 매트릭스 용융 유량 (MFR_M) 을 갖는 매트릭스 (M),

및

(b) 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀의 공중합체이고 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 10 내지 27 wt% 의 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC),

상기 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 적어도 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 임의로 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 를 포함함,

여기서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 25℃ 에서 ISO 16152 에 따라 측정되는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 자일렌 저온 가용물 분획 (XCS) 이고 ISO 1628-1 에 따라 (135℃ 에서 데칼린 중) 측정되는 2.0 dl/g - 4.0 dl/g 범위의 고유 점도 (iV) 를 가짐,

(c) 임의로, (b) 의 분산된 입자의 개재물로서 조성물에 존재하는 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀과의 0 내지 5.0 wt% 의 양의 결정성 에틸렌 공중합체 (CEC), 및

(d) 0.0001 내지 0.1 wt% 의 양의 중합체성 핵형성제 (PNA), 여기서

성분 (d) 가 마스터배치 (MB) 형태로 첨가되는 경우, 성분 (d) 를 함유하는 마스터배치의 양은 전체 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 대하여 10 wt% 이하이고,

헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 첨가제를 포함할 수 있고,

분획 (a), (b), (c), (d) 및 첨가제의 총합이 100 wt% 이고; 여기서

(i) 상기 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 ISO 1133 에 따라 측정되는 25.0 g/10min 내지 250 g/10 min 범위의 총 용융 유량 (MFR_T) (230℃) 을 갖고,

(ii) 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 이 ISO 1133 에 따라 측정되는 80.0 내지 500.0 g/10min 범위의 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖고,

제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 가 ISO 1133 에 따라 측정되는 10.0 내지 300.0 g/10min 범위의 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖고,

제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 이 ISO 1133 에 따라 측정되는 2.0 내지 22.0 g/10min 범위의 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖고, 여기서

(iii) 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 이 30.0 내지 45.0 wt% 의 양으로 존재하고,

제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 가 25.0 내지 40.0 wt% 의 양으로 존재하고,

제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 이 5.0 내지 20.0 wt% 의 양으로 존재하고 (모든 중량 백분율은 매트릭스에 대한 것이고 합계하여 매트릭스의 100% 임), 여기서

(iv) 두 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 (PP2) 모두가 프로필렌 단독중합체이며,

(v) (PP1) 분획의 용융 유량이 (PP2) 분획의 용융 유량보다 높으며,

(vi) 비 MFR(PP1)/MFR(PP2) 가 2 내지 10 범위이고,

헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 하기 부등식을 따름:

$NIS(23^{\circ}C) > 13 - 2.01 \ln(MFR_T)$

[식 중, $NIS(23^{\circ}C)$ 는 $23^{\circ}C$ 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 샤르피 노치 충격 강도이고,

$\ln(MFR_T)$ 는 총 용융 유량 (ISO 1133; $230^{\circ}C$; 2.16kg) 의 자연 로그임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 가

- a) 25.0 내지 48.0 wt% 범위, 또는 30.0 내지 46.0 wt% 범위, 또는 32.0 내지 45.0 wt% 범위의 총 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체이고,
- b) 헤테로상 프로필렌 공중합체에 대하여 10.0 내지 27.0 wt% 범위인 양의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 자일렌 저운 가용물 (XCS) 분획을 구성하고,
- c) ISO 1628-1 에 따라 ($135^{\circ}C$ 에서 데칼린 중) 측정되는 2.0 내지 4.0 dl/g 범위의 고유 점도 (iV) 를 갖는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 3

제 1 항에 있어서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 가 고유 점도 및/또는 공단량체 분포의 관점에서 유니모달(unimodal) 이고 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 으로 이루어지는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 4

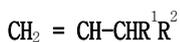
제 1 항에 있어서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 가 고유 점도 및/또는 공단량체 분포의 관점에서 상이한 제 1 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 으로 이루어지는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 5

제 4 항에 있어서, 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 이 20.0 - 35.0 wt% 범위의 공단량체 함량을 갖고 ISO 1628-1 에 따라 ($135^{\circ}C$ 에서 데칼린 중) 측정되는 2.0 - 3.2 dl/g 의 고유 점도 (iV) 를 갖고, 제 2 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 이 35.0 - 60.0 wt% 범위의 공단량체 함량 및 ISO 1628-1 에 따라 ($135^{\circ}C$ 에서 데칼린 중) 측정되는 3.2 - 4.5 dl/g 의 고유 점도 (iV) 를 갖는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 6

제 1 항에 있어서, 중합체성 핵형성제가, 캐리어 중합체와 함께 마스터배치 (MB) 와의 블렌딩에 의해 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중합 동안 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 도입되고, 하기 화학식을 갖는 단량체에서 유래되는 비닐 중합체인, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO):



[식 중, R^1 및 R^2 는, 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템 (여기서, 고리 또는 융합된 고리 모이어티는 4 내지 20 개의 탄소 원자를 함유함), 또는 5 내지 12 원 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템을 형성하거나, 또는 독립적으로 선형 또는 분지형 C_4-C_{30} 알칸, C_4-C_{20} 시클로알칸 또는 C_4-C_{20} 방향족 고리를 나타냄].

청구항 7

제 6 항에 있어서, 중합체성 핵형성제가 비닐 시클로알칸, 비닐 시클로헥산 (VCH), 비닐 시클로펜탄, 비닐-2-메틸 시클로헥산, 3-메틸-1-부텐, 3-에틸-1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및 이들의 혼합물에서 선택되는

단량체에서 유래되는 비닐 중합체인, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 8

제 1 항에 있어서, 하기를 특징으로 하는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO):

- a) 28.0 내지 200 g/10 min 범위의 총 용융 유량 (MFR_T) (ISO 1133; 230℃; 2.16kg),
- b) 6.0 내지 20.0 wt% 범위의 총 에틸렌 함량,
- c) 23℃ 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 5.0 내지 30.0 kJ/m² 범위의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 샤르피 노치 충격 강도,
- d) -20℃ 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 2.0 내지 9.0 kJ/m² 범위의 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 샤르피 노치 충격 강도.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 +23℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 적어도 10.0 J, 또는 적어도 12.0 J 의 천공 에너지, 및 -20℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 적어도 10.0 J, 또는 적어도 12.0 J 의 천공 에너지를 갖는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 10

제 1 항에 있어서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 EN ISO 1873-2 에 따라 제조되는 사출 ISO 다목적 성형 시편 상에서 ISO 527-2 에 따라 측정되는 1000 MPa 초과, 또는 1100 MPa 초과의 인장 모듈러스를 갖는, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO).

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 유동성 및 충격 강도뿐만 아니라 탁월한 충격/스티프니스(stiffness) 균형을 갖는, 프로필렌 단독- 및/또는 공중합체를 포함하는 매트릭스 및 매트릭스에 분산된 엘라스토머성 알파-올레핀 공중합체 상을 포함하는 헤테로상 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 헤테로상 폴리올레핀 조성물의 제조 방법, 이로부터 제조된 물품, 및 헤테로상 폴리올레핀 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중합체, 예컨대 폴리프로필렌은 여러 요구가 많은 적용에서 점점 더 사용되고 있다. 동시에, 이들 적용의 요건을 충족시키는 맞춤형 중합체에 대하여 지속적으로 연구되고 있다. 많은 중합체 특성이 직접 또는 간접적으로 서로 연관되어 있으며, 즉 특정 특성을 개선시키는 것이 또 다른 특성의 희생으로만 달성될 수 있기 때문에, 요구가 도전적일 수 있다. 스티프니스는 예를 들어 조성물 내의 단독중합체의 결정화도 및/또는 상대적 양을 증가시키는 것에 의해 개선될 수 있다. 결과적으로, 재료는 더 취성이 되며, 이로써 불량한 충격 특성을 초래한다. 폴리프로필렌의 충격 강도는 중합체 매트릭스 내에 고무 상을 분산시키는 것에 의해 개선될 수 있으며, 이로써 헤테로상 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 것으로 공지되어 있다.

[0003] 폴리프로필렌의 충격 강도는 중합체 매트릭스 내에 고무 상을 분산시키는 것에 의해 개선될 수 있으며, 이로써 헤테로상 폴리프로필렌 조성물을 수득하는 것으로 공지되어 있다.

[0004] 보다 작은 벽 두께로 제조될 수 있는 경량 소비자 패키징에 대한 시장 수요가 증가하고 있는데, 이것이 에너지와 재료를 절약하게 하기 때문이다. 이러한 특징을 갖는 재료를 제공하기 위해, 우수한 충격 특성을 갖는 매우 스티프한 재료가 개발되어야 한다. 높은 스티프니스는 패키징 물품의 보다 작은 벽 두께를 가능하게 한다.

[0005] 또한, 시편의 탈형에 필요한 특정 스티프니스가 더 짧은 냉각 시간에서 도달되기 때문에 사이클 시간 감소가 가능하다.

[0006] 또한, 재료는 높은 유동성을 나타내야 한다. 그렇지 않으면, 얇은 벽 두께를 갖는 시편을 사출 성형할 수 없다. 고 유동성 물질은 일반적으로 높은 입체 규칙성을 갖는 보다 짧은 중합체 사슬로 인해 높은 스티프니스를 나타낸다. 그러나, 충격 성능은 뒤엉킴을 덜 형성하는 보다 짧은 중합체 사슬로 인해 감소하게 된다. 따라서, 도전은 높은 유동성 및 높은 스티프니스/충격 균형을 갖는 재료, 즉 헤테로상 폴리올레핀 조성물을 수득하는 것이다.

[0007] 이러한 헤테로상 프로필렌 공중합체는 프로필렌 공중합체 고무 (엘라스토머)를 함유하는 비결정성 상이 분산된 프로필렌 단독중합체 또는 랜덤 프로필렌 공중합체인 매트릭스를 포함한다. 따라서, 폴리프로필렌 매트릭스는 매트릭스의 부분이 아닌 (미세하게) 분산된 개재물(inclusion)을 함유하고, 상기 개재물은 엘라스토머를 함유한다. 개재물이라는 용어는 매트릭스 및 개재물이 헤테로상 프로필렌 공중합체 내에 상이한 상을 형성하며, 상기 개재물은 예를 들어 전자 현미경 또는 주사력 현미경 또는 원자력 현미경과 같은 고해상도 현미경으로, 또는 동적 기계적 열 분석(DMTA)으로 볼 수 있다. 또한, 헤테로상 폴리프로필렌은 헤테로상 프로필렌 공중합체의 제조에 의해 수득되는 부-반응 생성물인 결정성 폴리에틸렌을 어느 정도 함유할 수 있다. 이러한 결정성 폴리에틸렌은 열역학적 이유로 인해 비결정성 상의 개재물로 존재한다.

[0008] 많은 여러 유형의 헤테로상 시스템이 개별적인 요건에 따라 설명되었다.

[0009] EP 2431416 A1 은, 예를 들어, (a) 결정성 폴리프로필렌 매트릭스, (b) 40 내지 80 wt% 범위의 프로필렌 함량 및 0.7 초과 내지 2.5 dl/g 이하 범위의 고유 점도를 갖는 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 상, (c) 905 내지 925 kg/m³ 범위의 밀도 및 < 30 g/10min 의 MFR (190°C/2.16kg) 을 갖는 제 1 폴리에틸렌, (d) 915 kg/m³ 초과 의 밀도 및 ≥30 g/10min 의 MFR (190°C/2.16kg) 를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함하는, ≥ 15 g/10min 의 MFR (230°C/2.16kg) 을 갖는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 이 특허는 임의의 핵형성제를 언급하고 있지 않고, 충격 거동을 개선하기 위해 2 가지 PE 성분의 존재를 필요로 한다.

- [0010] 또한, WO 2010/049448 에서 헤테로상 프로필렌 공중합체가 공지되어 있다. 이러한 고순도의 헤테로상 프로필렌 공중합체는 특정 외부 공여체와 함께 저급 알콜 및 프탈산 에스테르의 트랜스-에스테르화 생성물을 함유하는 특정 지글러-나타 촉매 촉매의 존재 하에 다단계 중합 절차로 제조된다. 그러나, 이 출원에 기재되어 있는 생성물은 제한된 충격 강도를 갖는다.
- [0011] EP 2338656 A1 은 적어도 프로필렌 단독중합체 분획, 프로필렌 랜덤 공중합체 분획, 2 가지 상이한 에틸렌-프로필렌 고무 분획 및 에틸렌 단독- 또는 공중합체 분획을 포함하고, 특정 외부 공여체와 함께 저급 알콜 및 프탈산 에스테르의 트랜스-에스테르화 생성물을 함유하는 특정 지글러-나타 전촉매의 존재 하에 다단계 중합 절차로 제조되는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물을 기재하고 있다. 이 출원은 중합체성 핵형성제를 사용하지 않는다.
- [0012] 그러나, 지금까지의 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 기계적 특성은 특히 스티프니스/충격 균형의 관점에서 모든 원하는 요건을 충족시키지 못했다.
- [0013] 따라서, 높은 유동성 및 개선된 충격/스티프니스 균형을 나타내고 특히 얇은 벽 사출 성형 적용에 적합한 헤테로상 폴리 프로필렌 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 이러한 재료를 제공하는 것이다.
- [0015] 추가의 목적은 상기 언급한 고유한 특성 균형을 갖는 다중 반응 단계 방법에 의해 수득 가능한 폴리프로필렌 조성물을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명은 특정 매트릭스 및 고무 디자인을 포함하는 다소 높은 용융 유량을 갖는 핵형성된 헤테로상 폴리올레핀 조성물에 의해 상기 목적이 달성될 수 있다는 발견을 기반으로 한다.
- [0017] 따라서, 본 발명은 보다 높은 스티프니스-충격-요건 및 바람직하게는 또한 법적 및 건강 및 환경 요건을 충족하는 핵형성된 폴리프로필렌 조성물 및 이들의 제조된 물품에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명은 특정 구현예에서 또한 핵형성된 폴리프로필렌 조성물의 제조에 적합한 중합 방법을 다룬다.

발명의 내용

발명의 개요

- [0019] 본 발명은 하기를 포함하는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 관한 것이다:
- [0020] 본 발명은 하기를 포함하는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 관한 것이다:
- [0021] (a) 폴리프로필렌 (PP) 인 매트릭스 (M) 으로서, 상기 폴리프로필렌 (PP) 는 적어도 둘의 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 (PP2) 및 임의로 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 을 포함하고, 230℃ 및 2.16 kg 하중에서 ISO 1133 에 따라 측정시 50.0 내지 1000.0 g/10min 범위의 매트릭스 용융 유량 (MFR_d) 을 갖는 매트릭스 (M),
- [0022] 및
- [0023] (b) 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀의 공중합체이고 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC),
- [0024] 상기 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 적어도 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 임의로 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 를 포함함,
- [0025] 여기서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 25℃ 에서 ISO 16152 에 따라 측정되는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 자일렌 저온 가용물 분획 (XCS) 이고 ISO 1628-1 에 따라 (135℃ 에서 데칼린 중) 측정되는 2.0 dl/g - 4.0 dl/g 범위의 고유 점도 (iV) 를 가짐,
- [0026] (c) 임의로, (b) 의 분산된 입자의 개재물로서 조성물에 존재하는 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀과의 결정성 에틸렌 공중합체 (CEC), 및
- [0027] (d) 중합체성 핵형성제 (PNA),
- [0028] (i) 상기 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 ISO 1133 에 따라 측정되는 25.0 g/10min 내지 250 g/10 min 범위의 총 용융 유량 (MFR_T) (230℃) 을 가짐.
- [0029] 특히 성분 (a), (b) 및 (d) 의 특별한 조합은 다른 헤테로상 폴리프로필렌 조성물과 비교하여 개선된 스티프니

스/충격 균형을 갖는 조성물을 제공한다.

[0030] 본 발명의 제 1 구현예에서, 헤테로상 폴리프로필렌 조성물은 하기를 포함한다:

[0031] (a) 폴리프로필렌 (PP) 인 매트릭스 (M),

[0032] 상기 폴리프로필렌 (PP) 는 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 을 포함하며, 폴리프로필렌 (PP) 는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 또는 프로필렌 단독중합체 (HPP) 이며, 후자가 바람직함,

[0033] (b) 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀의 공중합체이고 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC),

[0034] 상기 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 오직 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 을 포함함,

[0035] (c) 임의로, (b) 의 분산된 입자의 개재물로서 조성물에 존재하는 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과의 결정성 에틸렌 공중합체 (CEC), 및

[0036] (d) 중합체성 핵형성제 (PNA).

[0037] 본 발명의 다른 구현예에서, 헤테로상 폴리프로필렌 조성물은 하기를 포함한다:

[0038] (a) 폴리프로필렌 (PP) 인 매트릭스 (M),

[0039] 상기 폴리프로필렌 (PP) 는 두 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 (PP2) 를 포함하며, 폴리프로필렌 (PP) 는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 또는 프로필렌 단독중합체 (HPP) 이며, 후자가 바람직함,

[0040] (b) 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀의 공중합체이고 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC),

[0041] 상기 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는

[0042] (b-1) 오직 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 또는

[0043] (b-2) 두 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 (EPC2)

[0044] 를 포함함,

[0045] (c) 임의로, (b) 의 분산된 입자의 개재물로서 조성물에 존재하는 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과의 결정성 에틸렌 공중합체 (CEC), 및

[0046] (d) 중합체성 핵형성제 (PNA).

[0047] 본 발명은 또한 지글러-나타 촉매의 존재 하에 적어도 3 개의 연속 중합 단계로 프로필렌을 중합하고, 예비중합 단계에서 또는 예를 들어 캐리어 중합체와 함께 마스터배치 (MB) 의 형태로 중합체성 핵형성제를 도입하는 것을 포함하는, 상기 헤테로상 프로필렌 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 발명의 다른 양태에서, 본 발명은 필름, 압출, 블로우 성형 또는 사출 성형 물품, 예컨대 파우치 및 백, 과일 및 피팅, 수송 패키징 용기뿐 아니라 자동차 외장재 및 내장재용 부품, 예컨대 대시보드, 도어 클래딩, 콘솔, 범퍼 및 트림의 제조에서의 조성물의 사용에 관한 것이다.

[0049] **상세한 설명**

[0050] 다음에서 개별 성분에 대해 더 자세히 정의한다.

[0051] 본 발명의 특정 헤테로상 폴리프로필렌 조성물은 적어도 하기에서 더 자세히 정의되는 바와 같은

[0052] (a) 폴리프로필렌 (PP) 인 매트릭스 (M)

[0053] (b) 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC); 및

[0054] (d) 중합체성 핵형성제, 및

[0055] 임의로, 성분 (c) 결정성 에틸렌 공중합체 (CEC)

[0056] 를 포함한다.

[0057] 본원에 사용되는 용어 "헤테로상 폴리프로필렌 조성물" 은 폴리프로필렌 매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지

에 분산된 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 및 중합체성 핵형성제로 이루어진 조성물을 의미한다.

- [0058] 본 발명에서, 용어 "매트릭스" 는 일반적으로 용인되는 의미로 해석되어야 하며, 즉 고무 입자와 같은 단리된 또는 별개의 입자가 분산될 수 있는 연속 상 (본 발명에서는 연속 중합체 상) 을 지칭한다. 프로필렌 단독- 또는 공중합체는 매트릭스로서 작용할 수 있는 연속 상을 형성할 수 있는 양으로 존재한다.
- [0059] 또한, 용어 "엘라스토머 프로필렌 공중합체 (EPC)", "헤테로상 프로필렌 공중합체의 자일렌 저온 가용성 (XCS) 분획", "분산 상" 및 "에틸렌-프로필렌 고무" 는 동일한 것을 의미하며, 즉 상호 교환 가능하다.
- [0060] **Ad 성분 (A):**
- [0061] 전술한 바와 같이, 폴리프로필렌 (PP) 는 적어도 둘 및 임의로 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 을 포함한다.
- [0062] **변형 (I):**
- [0063] 전술한 바와 같이, 한 구현예에서, 매트릭스 폴리프로필렌 (PP) 는 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0064] 이 경우 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 매트릭스 (M), 즉 폴리프로필렌 (PP) 는 하기를 포함하거나, 바람직하게는 하기로 이루어지며:
- [0065] (a-1) 제 1 프로필렌 단독중합체 (H-PP1) 또는 제 1 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP1) 인, 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1),
- [0066] (a-2) 제 2 프로필렌 단독중합체 (H-PP2) 또는 제 2 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP2) 인, 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2),
- [0067] (a-3) 제 3 프로필렌 단독중합체 (H-PP3) 또는 제 3 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP3) 인, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3),
- [0068] 세 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 중 적어도 하나가 프로필렌 단독중합체이거나, 바람직하게는 적어도 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 이 프로필렌 단독중합체이거나, 더 바람직하게는 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 가 프로필렌 단독중합체이거나, 가장 바람직하게는 세 프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 모두가 프로필렌 단독중합체이다.
- [0069] 본 발명에 사용되는 표현 단독중합체는 실질적으로, 즉 적어도 97 wt%, 바람직하게는 적어도 98 wt%, 더 바람직하게는 적어도 99 wt%, 보다 더 바람직하게는 적어도 99.8 wt% 의 프로필렌 단위로 이루어지는 폴리프로필렌에 관한 것이다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌 단독중합체 내의 프로필렌 단위만이 검출 가능하다.
- [0070] 변형 (I) 에서, 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2), 및 (PP3) 은 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 가 서로 상이하다.
- [0071] 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2), 및 (PP3) 중 하나, 바람직하게는 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 은, 2.0 내지 22.0 g/10min 범위, 바람직하게는 2.5 내지 20.0 g/10min 범위, 보다 더 바람직하게는 3.0 내지 18.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는다. 보다 더 바람직하게는 2.0 내지 22.0 g/10min 범위, 즉 2.5 내지 20.0 g/10min 범위, 예컨대 3.0 내지 18.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는 폴리프로필렌 분획은, 폴리프로필렌 (PP) 의 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 중, 바람직하게는 존재하는 모든 폴리프로필렌 분획 중 가장 낮은 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는 폴리프로필렌 분획이다. 따라서, 한 바람직한 구현예에서, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 은 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2), 및 (PP3) 중 가장 낮은 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖고, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 은 2.0 내지 22.0 g/10min 범위, 바람직하게는 2.5 내지 20.0 g/10min 범위, 보다 더 바람직하게는 3.0 내지 18.0 g/10min 범위이다.
- [0072] 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 중 하나가 2.0 내지 22.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 가져야 한다는 요건 이외에, 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 중 또 다른 분획이 80.0 내지 500.0 g/10min 범위, 바람직하게는 120.0 내지 450.0 g/10min 범위, 더 바람직하게는 150.0 내지 450.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는 것이 바람직하다. 특히 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 은 80.0 내지 500.0 g/10min 범위, 바람직하게는 120.0 내지

450.0 g/10min 범위, 더 바람직하게는 150.0 내지 450.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는다.

- [0073] 한 바람직한 구현예에서, 세 폴리프로필렌 분획 (PP1), (PP2) 및 (PP3) 중 나머지 폴리프로필렌 분획, 바람직하게는 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 는 10.0 내지 300.0 g/10min 범위, 바람직하게는 20.0 내지 250.0 g/10min 범위, 더 바람직하게는 30.0 내지 200.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정되는 용융 유량 MFR2 (230℃) 를 갖는다.
- [0074] 따라서, 변형 (I) 의 매트릭스 (M) 은 멀티모달, 즉 트리모달이다. 이는 바람직하게는 세 분획 (PP1), (PP2), 및 (PP3) 을 특정 양으로 함유한다. 분획 (PP1) 은 바람직하게는 30.0 내지 45.0 wt% 의 양으로 존재하고, 분획 (PP2) 는 바람직하게는 25.0 내지 40.0 wt% 의 양으로 존재하고, 분획 (PP3) 은 5.0 내지 20.0 wt% 의 양으로 존재하고, 모든 중량 백분율은 매트릭스에 대한 것이고 합계하여 매트릭스의 100% 이다.
- [0075] "멀티모달", 예컨대 "바이모달" 또는 "트리모달" 은 여러 개의 상대적 최대치를 갖는 확률 분포를 말한다. 특히, 표현 "중합체의 모달리티" 는 분자량 분포 (MWD) 곡선의 형태를 지칭하고, 즉 분자량의 함수로서 중합체 중량 분율의 그래프의 외형을 지칭한다. 중합체가 순차적 단계 방법, 즉 연속 배열로 연결된 반응기를 이용하고, 각 반응기에서 상이한 조건을 사용하여 제조되는 경우, 상이한 반응기에서 제조된 상이한 중합체 분획은 서로 상당히 상이할 수 있는 고유의 분자량 분포를 각각 갖는다. 수득한 최종 중합체의 분자량 분포 곡선은 개별 중합체 분획의 분자량 분포 곡선의 슈퍼-임포징(super-imposing)으로 나타낼 수 있으며, 이는 따라서 뚜렷한 최대치를 나타내거나, 적어도 개별 분획에 대한 곡선에 비해 뚜렷하게 넓어질 것이다. 이러한 분자량 분포 곡선을 나타내는 중합체는 각각 바이모달, 트리모달 또는 멀티모달로 지칭된다.
- [0076] 변형 (II)
- [0077] 이 구현예에서, 매트릭스 (M) 이 두 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 (PP2) 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0078] 이 경우, 헥테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 매트릭스 (M), 즉 폴리프로필렌 (PP) 는 하기를 포함하거나, 바람직하게는 하기로 이루어지며:
- [0079] (a-1) 제 1 프로필렌 단독중합체 (H-PP1) 또는 제 1 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP1) 인, 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및
- [0080] (a-2) 제 2 프로필렌 단독중합체 (H-PP2) 또는 제 2 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP2) 인, 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2),
- [0081] 두 분획 (PP1) 및 (PP2) 중 적어도 하나가 프로필렌 단독중합체이거나, 바람직하게는 적어도 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 이 프로필렌 단독중합체이거나, 더 바람직하게는 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 가 프로필렌 단독중합체이다.
- [0082] 이 경우, 매트릭스를 구성하는 폴리프로필렌은 유니모달 또는 멀티모달, 예를 들어 바이모달일 수 있다. 바람직하게는 매트릭스는 바이모달이며, 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 및 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 가 적어도 그 용융 유량, 임의로 또한 그 공단량체 함량이 상이하다는 것을 의미한다. 한 바람직한 구현예에 있어서, (PP1) 분획의 용융 유량은 (PP2) 분획의 용융 유량보다 높고, 비 MFR(PP1)/MFR(PP2) 는 2 내지 10 의 범위이다.
- [0083] 변형 I 또는 변형 II 에서 매트릭스를 구성하는 프로필렌 단독- 또는 공중합체 (PP) 는 통상적인 촉매를 사용하여 프로필렌 또는 프로필렌과 알파-올레핀 및/또는 에틸렌의 단일- 또는 다단계 방법 중합, 예컨대 벌크 중합, 기체 상 중합, 용액 중합 또는 이들의 조합으로 제조될 수 있다. 단독- 또는 공중합체는 루프 반응기, 또는 루프 및 기체 상 반응기의 조합으로 제조될 수 있다. 이러한 방법은 당업자에게 익히 공지되어 있다.
- [0084] 상기한 바와 같이 두 경우에서 매트릭스 (M) 은 바람직하게는 프로필렌 단독중합체이다.
- [0085] 프로필렌 단독중합체 매트릭스 상이 분자량 분포에 대해 유니모달인 경우, 이는 단일 단계 방법, 예를 들어 슬러리 또는 기체 상 반응기에서의 슬러리 (또는 벌크) 또는 기체 상 방법으로 제조될 수 있다. 따라서, 유니모달 매트릭스 상은 슬러리 중합 단계로만 중합될 수 있다. 대안적으로, 유니모달 매트릭스는 유사한 중합체 특성을 초래하는 각 단계 방법 조건을 사용하는 다단계 방법 (예를 들어, 슬러리 및 기체 상의 조합) 으로 제조될 수 있다.
- [0086] 프로필렌 단독중합체 매트릭스가 멀티모달 또는 바이모달 특성을 갖는 경우, 이는 상이한 중합체 유형, 즉 상이

한 분자량 및/또는 공단량체 함량의 중합체 유형을 블렌딩하여 제조될 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 폴리프로필렌 매트릭스의 중합체 성분이 연속으로 배열되고 상이한 반응 조건에서 작동하는 반응기를 사용하여 순차적 단계 방법으로 제조되는 것이 바람직하다. 그 결과, 특정 반응기에서 제조되는 각각의 분획은 그 고유의 분자량 분포 및/또는 공단량체 함량 분포를 가질 것이다.

- [0087] 이러한 분획으로부터의 분포 곡선 (분자량 또는 공단량체 함량) 을 수퍼임포징하여 최종 중합체의 분자량 분포 곡선 또는 공단량체 함량 분포 곡선을 획득할 때, 이러한 곡선은 둘 이상의 최대치를 나타낼 수 있거나 적어도 개별 분획에 대한 곡선과 비교했을 때 뚜렷하게 넓어질 수 있다. 둘 이상의 연속 단계로 제조된 이러한 중합체는 단계의 수에 따라 바이모달 또는 멀티모달로 지칭된다.
- [0088] 프로필렌 단독중합체 매트릭스는 50.0 내지 1000.0 g/10min 범위, 바람직하게는 55.0 내지 700.0 g/10 min 범위, 더 바람직하게는 60.0 내지 500.0 g/10 min 범위의 용융 유량 MFR₂ (ISO 1133; 230°C; 2.16kg) 를 갖는다.
- [0089] 매트릭스의 MFR₂ 는 매트릭스 용융 유량 (MFR_M) 으로 지칭된다.
- [0090] 또한, 프로필렌 단독중합체 매트릭스의 자일렌 가용물의 양이 너무 높지 않은 것이 바람직하다. 자일렌 가용물은 저온 자일렌에서 가용성인 중합체의 부분으로서, 비등 자일렌에 용해시키고 불용성 부분을 냉각 용액으로부터 결정화하여 측정된다 (25°C 에서 ISO 16152 에 따라 측정됨). 자일렌 가용물 분획은 낮은 입체규칙성을 갖는 중합체 사슬을 함유하고, 이는 비-결정성 부분의 양에 대한 지표이다. 따라서, 프로필렌 단독중합체 매트릭스의 자일렌 가용물 분획이 0.5 wt% 내지 4.5 wt% 범위, 더 바람직하게는 0.7 wt% 내지 4.0 wt% 범위인 것이 바람직하다. 보다 더 바람직한 구현예에서, 자일렌 가용물 분획은 0.8 wt% 내지 3.5 wt% 범위이다.
- [0091] 프로필렌 단독중합체는 ISO 11357 에 따라 DSC 분석으로 측정되는 용융 온도 T_{m1} 을 갖는다.
- [0092] 바람직하게는, 프로필렌 단독중합체의 T_{m1} 은 160°C 내지 170°C 의 범위 이내, 더 바람직하게는 161°C 내지 169°C 의 범위 이내, 가장 바람직하게는 162°C 내지 168°C 의 범위 이내이다.
- [0093] 상기한 바와 같이, 프로필렌 단독중합체 매트릭스는 유니모달 또는 멀티모달, 예컨대 바이모달 또는 트리모달일 수 있다.
- [0094] 유니모달 또는 멀티모달, 예컨대 바이모달 또는 트리모달의 정의에 관해서는, 상기 정의를 참조한다.
- [0095] **Ad 성분 (b):**
- [0096] 성분 (b) 는 상기 매트릭스 (M) 에 분산된 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀의 공중합체인 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) (즉, 분산 상) 이고, 상기 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 적어도 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 임의로 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 를 포함한다.
- [0097] 특정 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 성분 (b) 는 대부분 비결정성 프로필렌 공중합체이다.
- [0098] 일반적으로 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 프로필렌 및 에틸렌 또는 프로필렌 및 4-10 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀, 예컨대 1-부텐 또는 1-헥센의 공중합체를 포함한다.
- [0099] 바람직하게는 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체이다.
- [0100] 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 25.0 내지 48.0 wt% 범위, 바람직하게는 30.0 내지 46.0 wt% 범위, 더 바람직하게는 32.0 내지 45.0 wt% 범위의, 총 공단량체 함량, 바람직하게는 총 에틸렌 함량을 갖는다.
- [0101] 상기한 바와 같이, 용어 "엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC)", "헤테로상 프로필렌 공중합체의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 분획", "분산 상" 및 "에틸렌-프로필렌 고무" 는 동일한 것을 의미하고, 즉 상호 교환 가능하다.
- [0102] 따라서, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 의 양은, 헤테로상 프로필렌 공중합체에 대해 10.0 내지 30.0 wt% 범위, 바람직하게는 12.0 내지 28.0 wt% 범위이고, 더 바람직하게는 15.0 내지 25.0 wt% 범위인 양의, 헤테로상 프로필렌 공중합체의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 분획을 구성한다.
- [0103] ISO 1628-1 에 따라 (135°C 에서 데칼린 중) 측정되는 XCS 분획의 고유 점도 (IV) 는 1.8 내지 4.0 dl/g 범위, 바람직하게는 2.0 내지 3.8 dl/g 범위, 더 바람직하게는 2.2 내지 3.6 dl/g 범위이다.

- [0104] 프로필렌 단독중합체 매트릭스와 같이, 분산 상은 유니모달 또는 멀티모달, 예컨대 바이모달일 수 있다.
- [0105] 한 구현예에서, 분산 상은 유니모달이다. 더 특히, 분산 상은 바람직하게는 고유 점도 및/또는 공단량체 분포의 관점에서 유니모달이다. 유니모달 및 멀티모달, 예컨대 바이모달의 정의에 관해서는, 상기 정의를 참조한다.
- [0106] 바람직하게는 유니모달 분산 상은 하나의 반응 단계로 제조되거나, 더 바람직하게는 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 으로 각각 이루어지는 이를 포함하는 기체 상 반응기에서 제조된다.
- [0107] 또 다른 구현예에서, 분산 상은 두 분획, 예를 들어 하나의 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 를 포함하거나, 바람직하게는 이로 이루어진다.
- [0108] 이러한 두 분획은 바람직하게는 제자리(in-situ) 블렌딩된다. 분획 (EPC1) 및 (EPC2) 은 바람직하게는 이하 기재된 바와 같이 수득 가능하다.
- [0109] 이 경우, 두 분획 (EPC1) 및 (EPC2) 은 고유 점도 및/또는 공단량체 분포의 관점에서 상이하다.
- [0110] 바람직하게는, 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 은 20.0 - 35.0 wt% 범위, 더 바람직하게는 22.0 - 32.0 wt% 범위, 가장 바람직하게는 24.0 - 30.0 wt% 범위의 공단량체 함량을 갖는다.
- [0111] 바람직하게는, 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 은 2.0 - 3.2 dl/g, 더 바람직하게는 2.2 - 3.1 dl/g, 보다 더 바람직하게는 2.4 - 3.0 dl/g 의 ISO 1628-1 에 따라 (135℃ 에서 데칼린 중) 측정되는 고유 점도 (iV) 를 갖는다.
- [0112] 제 2 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 는 바람직하게는 35.0 - 60.0 wt% 범위, 더 바람직하게는 38.0 - 55.0 wt% 범위, 가장 바람직하게는 40.0 - 53.0 wt% 범위의 공단량체 함량을 갖는다.
- [0113] 제 2 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 는 바람직하게는 3.2 - 4.5 dl/g, 더 바람직하게는 3.4 - 4.2 dl/g, 가장 바람직하게는 3.5 - 4.0 dl/g 의 ISO 1628-1 에 따라 (135℃ 에서 데칼린 중) 측정되는 고유 점도 (iV) 를 갖는다.
- [0114] 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 및 제 2 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 각각의 공단량체 함량은 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1), 및 제 1 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 과 제 2 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 의 혼합물에 대해 측정될 수 있다. 이후, 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 이 계산된다. 공단량체 함량의 계산은 하기 "실시예" 에 제시되어 있다.
- [0115] 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 가 매트릭스를 구성하는 폴리프로필렌과 별도로 제조되는 경우, 이는 후속하여 임의의 통상적인 블렌딩 수단, 예를 들어 압출기에서의 용융 블렌딩에 의해 매트릭스 중합체와 블렌딩될 수 있다.
- [0116] 대안적으로, 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 는 매트릭스 (M) 을 구성하는 프로필렌 단독- 및/또는 공중합체 (PP) 와 함께 반응기 블렌드로서 제조될 수 있는데, 예를 들어 루프 반응기 및 임의로 기체 상 반응기에서의 매트릭스 중합체의 제조로 출발하여, 그 다음 생성물을 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 가 중합되는 하나 이상의 기체 상 반응기로 이송시킨다.
- [0117] **Ad 성분 (c)**
- [0118] 성분 (c) 로서 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과의 결정성 에틸렌 공중합체가 임의로 존재한다.
- [0119] 3-10 개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀은 예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐이다.
- [0120] 결정성 에틸렌 공중합체는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 제조에 의해 수득되는 부-반응 생성물이다. 이러한 결정성 에틸렌 공중합체는 열역학적 이유로 인해 비결정성 상에 개재물로 존재한다.
- [0121] 결정성 에틸렌 공중합체는 ISO 11357 에 따라 DSC 분석으로 측정되는 용융 온도 T_m 및 용융 엔탈피 H_m 를 갖는다.
- [0122] 바람직하게는, 결정성 에틸렌 공중합체의 T_m 는 105℃ 내지 130℃ 의 범위 이내, 더 바람직하게는 110℃ 내지 127℃ 의 범위 이내, 가장 바람직하게는 112℃ 내지 124℃ 의 범위 이내이다.

- [0123] 바람직하게는, 결정성 에틸렌 공중합체의 H_{m2} 는 7 J/g 미만, 더 바람직하게는 6 J/g 미만, 가장 바람직하게는 5 J/g 미만이다.
- [0124] **Ad 성분 (d)**
- [0125] 성분 (d) 로서 중합체성 핵형성제 (PNA) 가 존재한다.
- [0126] 바람직하게는 중합체성 핵형성제는 알파-핵형성제, 더 바람직하게는 중합체성 알파-핵형성제, 예를 들어 비닐시클로알칸 중합체 및/또는 비닐알칸 중합체이다.
- [0127] 상기 중합체성 핵형성제는 예를 들어 캐리어 중합체와 함께 마스터배치 (MB) 와의 블렌딩에 의해 또는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중합 동안 조성물에 도입될 수 있거나, 바람직하게는 중합체성 핵형성제는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 일부 또는 전부를 제조하는데 사용되는 촉매를 예비중합하여 조성물에 도입된다.
- [0128] 비닐 알칸 및 비닐 시클로알칸의 중합체를 포함하는 임의의 공지된 중합체성 핵형성제가 사용될 수 있다.
- [0129] 이러한 중합체성 핵형성제의 바람직한 예는 비닐 중합체, 예컨대 하기 화학식을 갖는 단량체에서 유래되는 비닐 중합체이다:
- [0130] $CH_2 = CH-CHR^1R^2$
- [0131] 식 중, R^1 및 R^2 는, 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템 (여기서, 고리 또는 융합된 고리 모이어티는 4 내지 20 개의 탄소 원자를 함유함), 바람직하게는 5 내지 12 원 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리 또는 융합된 고리 시스템을 형성하거나, 또는 독립적으로 선형 또는 분지형 C_4-C_{30} 알칸, C_4-C_{20} 시클로알칸 또는 C_4-C_{20} 방향족 고리를 나타낸다. 바람직하게는 R^1 및 R^2 는, 이들이 부착되는 C-원자와 함께 5- 또는 6-원 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리를 형성하거나, 또는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함하는 저급 알킬 기를 나타낸다. 본 발명에 따라서 사용되는 중합체성 핵형성제의 제조에 바람직한 비닐 화합물은 특히 비닐 시클로알칸, 특히 비닐 시클로hex산 (VCH), 비닐 시클로펜탄, 및 비닐-2-메틸 시클로hex산, 3-메틸-1-부텐, 3-에틸-1-hex센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 또는 이들의 혼합물이다. VCH 가 특히 바람직한 단량체이다.
- [0132] 핵형성제가 마스터배치 (MB) 의 형태로 폴리프로필렌 조성물에 혼입되는 경우, 상기 또는 하기에 정의된 바와 같은 바람직하게는 알파-핵형성제, 가장 바람직하게는 비닐시클로알칸, 예컨대 비닐시클로hex산 (VCH), 중합체 및/또는 비닐알칸 중합체, 바람직하게는 비닐시클로hex산 (VCH) 인 상기 중합체성 핵형성제는 마스터배치의 중량 (100 wt%) 을 기준으로, 바람직하게는 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 1 내지 200 ppm, 보다 더 바람직하게는 5 내지 100 ppm 의 양으로 존재한다. 이 구현예에서, 더 바람직하게는, 상기 마스터배치 (MB) 는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 총량을 기준으로 10.0 wt% 이하, 더 바람직하게는 5.0 wt% 이하, 가장 바람직하게는 3.5 wt% 이하의 양으로 존재하며, 마스터배치 (MB) 의 바람직한 양은 1.5 내지 3.5 wt% 이다. 가장 바람직하게는 마스터배치 (MB) 는 하기 기재되는 BNT-기술에 따라 핵형성된 프로필렌의 단독중합체 또는 공중합체, 바람직하게는 단독중합체를 포함하거나, 바람직하게는 이로 이루어진다.
- [0133] 핵형성제가 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중합 과정 동안 폴리프로필렌 조성물에 도입되는 것이 바람직하다. 핵형성제는, 바람직하게는 고체 촉매 성분, 바람직하게는 고체 지글러 나타 촉매 성분, 조촉매 및 임의적인 외부 공여체를 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에, 상기 정의된 비닐 화합물, 바람직하게는 상기 또는 하기에서 정의된 바와 같은 비닐시클로알칸을 먼저 중합하고, 비닐 화합물의 중합체, 바람직하게는 비닐 시클로hex산 (VCH) 중합체, 및 촉매 시스템의 수득된 반응 혼합물을 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 를 제조하는데 사용되어, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 도입된다. 본원에서, 상기 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중합 동안의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에의 중합체성 핵형성제의 상기 혼입은 하기 기재되는 BNT-기술로 지칭된다.
- [0134] 상기 수득된 반응 혼합물은 하기 본원에서 개질된 촉매 시스템으로 상호 교환적으로 지칭된다.
- [0135] 바람직하게는 중합체성 핵형성제는 BNT 기술에 의해 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 도입되는 비닐시클로hex산 (VCH) 중합체이다.

- [0136] 더 바람직하게는, 이 바람직한 구현예에서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 중, 중합체성 핵형성제, 예컨대 비닐시클로헥산 (VCH), 중합체 및/또는 비닐알칸 중합체, 더 바람직하게는 비닐시클로헥산 (VCH) 중합체의 양은, 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 1 내지 200 ppm, 가장 바람직하게는 5 내지 100 ppm 이다.
- [0137] BNT-기술에 관해서는 국제 출원 WO 99/24478, WO 99/24479 및 특허 WO 00/68315 가 참조된다. 이 기술에 있어서, 촉매 시스템, 바람직하게는 지글러-나타 전촉매는, 특히 지글러-나타 전촉매, 외부 공여체 및 조촉매를 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에, 상기 정의된 바와 같은 화학식: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}^1\text{R}^2$ 을 갖는 비닐 화합물을 중합함으로써 개질될 수 있다.
- [0138] 중합된 비닐 화합물은 알파-핵형성제로서 작용한다. 촉매의 개질 단계에서 고체 촉매 성분 에 대한 비닐 화합물의 중량비는 바람직하게는 5 이하 (5:1), 바람직하게는 3 이하 (3:1), 가장 바람직하게는 0.5 (1:2) 내지 2 (2:1) 이다. 가장 바람직한 비닐 화합물은 비닐시클로헥산 (VCH) 이다.
- [0139] 중합 과정 동안 핵형성제가 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 도입되는 경우, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 존재하는 핵형성제의 양은, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 및 핵형성제를 기준으로, 바람직하게는 모든 첨가제를 포함하는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 0.025 내지 200 ppm, 보다 더 바람직하게는 1 내지 100 ppm, 가장 바람직하게는 5 내지 100 ppm 이다.
- [0140] 본 발명에 따른 중합체성 핵형성제의 사용은 매우 만족스러운 기계적 특성, 즉 개선된 스티프니스/충격 균형을 갖는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 제조를 가능하게 하여, 본 발명에 따른 조성물은 저분자량 핵형성제, 특히 값비싼 미립자 핵형성제, 예컨대 오르가노-포스페이트 또는 가용성 핵화제(nucleant), 예컨대 소르비톨- 또는 노니톨-유래 핵형성제를 함유할 필요가 없다.
- [0141] **Ad 헤테로상 조성물**
- [0142] 본 발명의 헤테로상 폴리프로필렌 공중합체 (HECO) 는 또한 25.0 내지 250.0 g/10 min 범위, 바람직하게는 28.0 내지 200 g/10 min 범위, 더 바람직하게는 32.0 내지 150.0 g/10 min 범위, 보다 더 바람직하게는 34.0 내지 100.0 g/10 min 범위의 총 용융 유량 (MFR_T) (ISO 1133; 230°C; 2.16kg) 을 특징으로 한다.
- [0143] 바람직하게는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 최종 용융 유량은 중합 과정 동안 조정된다. 따라서, 반응기-제조 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 상기 또는 청구범위에 정의된 바와 같은 용융 유량을 갖는다. "반응기-제조 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO)" 는 본원에서 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 용융 유량이 후-처리에 의해 고의로 개질되지 않았다는 것을 의미한다. 따라서, 바람직한 구현예에서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 비스브로큰(visbroken)되지 않거나, 특히 피옥사이드를 사용하여 비스브로큰되지 않는다. 따라서, 용융 유량은 피옥사이드를 사용하여 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 사슬 길이를 짧게함으로써 증가되지 않는다. 따라서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 임의의 피옥사이드 및/또는 이의 분해 생성물을 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0144] 또한, 전체 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에서 공단량체의 총 함량, 즉 에틸렌 및 4 내지 10 개의 C-원자를 갖는 α-올레핀의 함량의 합계는 다소 적당하다.
- [0145] 따라서, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 5.0 내지 25.0 wt% 범위, 바람직하게는 6.0 내지 20.0 wt% 범위, 더 바람직하게는 7.0 내지 15.0 wt% 범위의 총 공단량체 함량, 바람직하게는 에틸렌 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0146] 23°C 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 샤르피 노치 충격 강도는 4.5 내지 50.0 kJ/m² 범위, 바람직하게는 5.0 내지 30.0 kJ/m² 범위, 더 바람직하게는 5.5 내지 20.0 kJ/m² 범위이다.
- [0147] -20°C 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 샤르피 노치 충격 강도는 바람직하게는 1.5 내지 10.0 kJ/m² 범위, 바람직하게는 2.0 내지 9.0 kJ/m² 범위, 더 바람직하게는 2.2 내지 8.0 kJ/m² 범위이다.
- [0148] 또한, 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 바람직하게는 하기 부등식을 따른다:
- [0149] $\text{NIS}(23^\circ\text{C}) > 13 - 2.01 \ln(\text{MFR}_T)$

- [0150] 식 중, NIS(23℃) 는 23℃ 에서 ISO 179-1eA 에 따라 측정되는 헤테로상 폴리프로필렌 조성의 샤르피 노치 충격 강도이고,
- [0151] $\ln(MFR_T)$ 는 총 용융 유량 (ISO 1133; 230℃; 2.16kg) 의 자연 로그이다.
- [0152] 또한, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 로 이루어진 시편은 바람직하게는 +23℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 적어도 10.0 J, 더 바람직하게는 적어도 12.0 J, 보다 더 바람직하게는 적어도 15.0 J 의 천공 에너지, 및 -20℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 적어도 10.0 J, 바람직하게는 적어도 12.0 J, 더 바람직하게는 적어도 15.0 J 의 천공 에너지를 갖는다.
- [0153] 또한, 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 로 이루어진 시편은 바람직하게는 +23℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 80.0 J 이하, 더 바람직하게는 50.0 J 이하, 보다 더 바람직하게는 40.0 J 이하, 가장 바람직하게는 35.0 J 이하의 천공 에너지, 및 -20℃ 에서 ISO 6603-2 에 따라 측정되는 35.0 J 이하, 더 바람직하게는 30.0 J 이하, 보다 더 바람직하게는 25.0 J 이하, 가장 바람직하게는 20.0 J 이하의 천공 에너지를 갖는다.
- [0154] 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 EN ISO 1873-2 에 따라 제조되는 사출 ISO 다목적 성형 시편 상에서 ISO 527-2 에 따라 측정되는 1000 MPa 초과, 바람직하게는 1100 MPa 초과, 더욱 보다 더 바람직하게는 1200 MPa 초과인 인장 모듈러스를 갖는다.
- [0155] 본 발명에 따른 헤테로상 폴리프로필렌 수지의 인장 모듈러스는 통상적으로 2000 MPa 이하, 바람직하게는 1800 MPa 이하일 것이다.
- [0156] 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 성분 (a) 및 (b) 및 (d) 및 임의적인 성분 (c) 로 구성된다.
- [0157] 성분 (a) 는 70 내지 90 wt%, 바람직하게는 73 내지 87 wt%, 더 바람직하게는 74 내지 86 wt% 의 양으로 존재한다.
- [0158] 성분 (b) 는 30 내지 10 wt%, 바람직하게는 27 내지 13 wt%, 더 바람직하게는 26 내지 14 wt% 의 양으로 존재한다.
- [0159] 성분 (c) 는 0 내지 5.0 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 4.0 wt%, 더 바람직하게는 0.2 내지 3.0 wt% 의 양으로 존재한다.
- [0160] 성분 (d) 는 0.0001 내지 0.1 wt%, 바람직하게는 0.005 내지 0.05 wt%, 더 바람직하게는 0.001 내지 0.01 wt% 의 양으로 존재한다.
- [0161] 성분 (d) 가 마스터배치 (MB) 의 형태로 첨가되는 경우, 성분 (d) 를 함유하는 마스터배치의 양은 전체 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 를 기준으로 전체 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에 대하여 10 wt% 이하, 바람직하게는 5 wt% 이하, 더 바람직하게는 1.5 내지 3.5 wt% 범위이다.
- [0162] 분획 (a), (b), (c) 및 (d) 의 합계는 추가의 분획 또는 첨가제의 존재에 따라 100 wt% 이하이다. 본원에 사용되는 중량 백분율 (wt%) 의 범위는 본 발명에 따른 전체 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 를 기준으로 각각의 분획 또는 성분의 양을 정의한다. 모든 분획 및 성분은 모두 합하여 100 wt% 이다.
- [0163] 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 중합체성 성분 및 중합체성 핵형성제 (d) (임의로 마스터배치 (MB) 형태) 이외에, 추가의 비-중합체성 성분, 예를 들어 상이한 목적을 위한 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0164] 임의적인 첨가제는 하기이다: 공정 및 열 안정화제, 안료, 및 투명도를 유지하게 하는 기타 착색제, 산화방지제, 대전방지제, 슬립제, 블로킹 방지제, UV 안정화제 및 산 스캐빈저.
- [0165] 첨가제의 유형에 따라, 이들은 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중량을 기준으로 0.001 내지 2.0 wt% 의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0166] **헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 제조**
- [0167] 본 발명에 따른 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 특히 블렌딩 방법, 예컨대 혼합 및 용융 블렌딩 방법 및 이들의 임의 조합 및 중합 과정 동안의 제자리 블렌딩을 포함하는 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있다. 이들은 회분식 방법 및 연속식 방법을 포함하는 당업자에게 공지되어 있는 방법으로 수행될 수 있다.

- [0168] 삭제
- [0169] 본 발명에 따른 용어 "순차적 중합 시스템"은 핵형성된 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO)가 연속으로 연결된 적어도 3개의 반응기에서 제조되는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명의 중합 시스템은 적어도 예비-중합 반응기 (PR), 제 1 중합 반응기 (R1) 및 제 2 중합 반응기 (R2), 제 3 중합 반응기 (R3) 및 임의로 제 4 중합 반응기 (R4)를 포함한다. 용어 "중합 반응기"는 주된 중합이 일어난다는 것을 의미할 것이다.
- [0170] 바람직하게는, 두 중합 반응기 (R1) 및 (R2) 중 적어도 하나는 기체 상 반응기 (GPR)이다. 더 바람직하게는, 제 2 중합 반응기 (R2), 제 3 중합 반응기 (R3) 및 임의적인 제 4 중합 반응기 (R4)는 기체 상 반응기 (GPR), 즉 제 1 기체 상 반응기 (GPR1) 및 제 2 기체 상 반응기 (GPR2) 및 제 3 기체 상 반응기 (GPR3)이다. 본 발명에 따른 기체 상 반응기 (GPR)는 바람직하게는 유동층 반응기, 빠른 유동층 반응기 또는 고정층 반응기 또는 이들의 임의 조합이다.
- [0171] 따라서, 제 1 중합 반응기 (R1)은 바람직하게는 슬러리 반응기 (SR)이고, 벌크 또는 슬러리에서 작동되는 임의의 연속식 또는 단순 교반 회분식 탱크 반응기 또는 루프 반응기일 수 있다. 벌크는 적어도 60% (w/w)의 단량체를 포함하는 반응 매질에서의 중합을 의미한다. 본 발명에 따른 슬러리 반응기 (SR)은 바람직하게는 (벌크) 루프 반응기 (LR)이다.
- [0172] 이러한 제 1 중합 반응기 (R1)에서, 매트릭스 폴리프로필렌 (PP)의 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 바람직하게는 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1)이 제조된다.
- [0173] 바람직하게는, 이러한 제 1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 단독중합체, 즉 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1), 더 바람직하게는 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1)을 함유하는 루프 반응기 (LR)의 중합체 슬러리는, 단계들 사이의 플래쉬(Flash) 단계 없이 제 2 중합 반응기 (R2), 즉 (제 1) 기체 상 반응기 (GPR1)에 바로 공급된다.
- [0174] 이러한 유형의 직접적인 공급은 EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A 및 EP 991684 A에 기재되어 있다.
- [0175] "직접적인 공급"은 제 1 중합 반응기 (R1), 즉 루프 반응기 (LR)의 내용물, 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1)을 포함하는 중합체 슬러리가 다음 단계 기체 상 반응기에 바로 보내지는 것을 의미한다.
- [0176] 대안적으로, 제 1 중합 반응기 (R1)의 프로필렌 단독중합체, 즉 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1), 더 바람직하게는 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1)을 함유하는 루프 반응기 (LR)의 중합체 슬러리는, 또한 플래쉬 단계로 보내질 수 있거나, 또는 제 2 중합 반응기 (R2), 즉 제 1 기체 상 반응기 (GPR1)에 공급되기 전에 추가의 농축 단계로 보내질 수 있다. 따라서, 이러한 "간접적인 공급"은 제 1 중합 반응기 (R1), 루프 반응기 (LR)의 내용물, 즉 중합체 슬러리가, 반응 매질 분리 유닛 및 분리 유닛으로부터의 기체로서의 반응 매질을 통해 제 2 중합 반응기 (R2), (제 1) 기체 상 반응기 (GPR1)에 공급되는 방법을 지칭한다.
- [0177] 보다 구체적으로, 제 2 중합 반응기 (R2) 및 제 3 중합 반응기 (R3) 및 임의의 후속 반응기, 예를 들어 제 4 중합 반응기 (R4)는 바람직하게는 기체 상 반응기 (GPR)이다. 이러한 기체 상 반응기 (GPR)는 임의의 기계적으로 혼합되는 또는 유동층 반응기일 수 있다. 바람직하게는 기체 상 반응기 (GPR)는 적어도 0.2 m/sec의 기체 속도로 기계적으로 진탕되는 유동층 반응기를 포함한다. 따라서, 기체 상 반응기는 바람직하게는 기계적 교반기가 있는 유동층 유형 반응기이다.
- [0178] 따라서, 바람직한 구현예에서, 제 1 중합 반응기 (R1)은 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR)인 반면, 제 2 중합 반응기 (R2) 및 제 3 중합 반응기 (R3), 및 임의적인 제 4 중합 반응기 (R4)는 기체 상 반응기 (GPR)이다.
- [0179] 따라서, 본 발명에서 연속으로 연결된, 적어도 3개, 바람직하게는 3개의 중합 반응기 (R1), (R2) 및 (R3), 또는 4개의 중합 반응기 (R1), (R2), (R3) 및 (R4), 즉 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR) 및 (제 1) 기체 상 반응기 (GPR1), 제 2 기체 상 반응기 (GPR2) 및 임의로 제 3 기체 상 반응기 (GPR3)가 사용된다.
- [0180] 슬러리 반응기 (SR) 전에 예비-중합 반응기가 배열된다.
- [0181] 방법이 또한 예비-중합 단계를 포함하기 때문에, 모든 지글러-나타 촉매 (ZN-C)가 예비-중합 반응기에 공급된다. 그 후, 지글러-나타 촉매 (ZN-C)를 함유하는 예비-중합 생성물이 제 1 중합 반응기 (R1)로 이송된다.

- [0182] 특히 반응기에서의 온도를 주의 깊게 선택할 때 특히 우수한 결과가 달성될 수 있다.
- [0183] 따라서, 제 1 중합 반응기 (R1) 에서의 작동 온도가 62 내지 85°C 범위, 더 바람직하게는 65 내지 82°C 범위, 보다 더 바람직하게는 67 내지 80°C 범위인 것이 바람직하다.
- [0184] 이전 단락에 대하여 대안적으로 또는 추가적으로, 제 2 중합 반응기 (R2) 및 제 3 반응기 (R3) 및 임의적인 제 4 반응기 (R4) 에서의 작동 온도가 75 내지 95°C 범위, 더 바람직하게는 78 내지 92°C 범위인 것이 바람직하다.
- [0185] 바람직하게는 제 2 중합 반응기 (R2) 에서의 작동 온도는 제 1 중합 반응기 (R1) 의 작동 온도 이상이다. 따라서, 하기와 같은 작동 온도가 바람직하다:
- [0186] (a) 제 1 중합 반응기 (R1) 에서, 62 내지 85°C 범위, 더 바람직하게는 65 내지 82°C 범위, 보다 더 바람직하게는 67 내지 80°C 범위, 예컨대 70 내지 80°C;
- [0187] 및
- [0188] (b) 제 2 중합 반응기 (R2) 에서, 75 내지 95°C 범위, 더 바람직하게는 78 내지 92°C 범위, 보다 더 바람직하게는 78 내지 88°C 범위,
- [0189] 단, 제 2 중합 반응기 (R2) 에서의 작동 온도는 제 1 중합 반응기 (R1) 에서의 작동 온도 이상이다.
- [0190] 전형적으로, 제 1 중합 반응기 (R1), 바람직하게는 루프 반응기 (LR) 에서의 압력은 20 내지 80 bar 범위, 바람직하게는 30 내지 70 bar, 예컨대 35 내지 65 bar 인 반면, 제 2 중합 반응기 (R2), 즉 (제 1) 기체 상 반응기 (GPR1), 및 임의의 후속 반응기, 예컨대 제 3 중합 반응기 (R3), 예를 들어 제 2 기체 상 반응기 (GPR2), 또는 제 4 중합 반응기 (R4), 예를 들어 제 3 기체 상 반응기 (GPR3) 에서의 압력은 5 내지 50 bar 범위, 바람직하게는 10 내지 40 bar 범위이다.
- [0191] 바람직하게는, 수소가 각 중합 반응기에 첨가되어 분자량, 즉 용융 유량 MFR₂ 를 제어한다.
- [0192] 바람직하게는, 평균 체류 시간은 중합 반응기 (R1) 및 (R2) 에서 다소 길다. 일반적으로, 평균 체류 시간 (τ) 은 반응기로부터 부피 유출량 (Q_0) 에 대한 반응 부피 (VR) 의 비 (즉, VR/Q_0) 로 정의된다 (즉, $\tau = VR/Q_0$ [$\tau = VR/Q_0$]). 루프 반응기의 경우, 반응 부피 (VR) 은 반응기 부피와 같다.
- [0193] 따라서, 제 1 중합 반응기 (R1) 에서의 평균 체류 시간 (τ) 은 바람직하게는 적어도 5 min, 더 바람직하게는 15 내지 80 min 범위, 보다 더 바람직하게는 20 내지 60 min 범위, 예컨대 24 내지 50 min 범위이고/이거나, 제 2 중합 반응기 (R2) 에서의 평균 체류 시간 (τ) 은 바람직하게는 적어도 70 min, 더 바람직하게는 70 내지 220 min 범위, 보다 더 바람직하게는 80 내지 210 min 범위, 보다 더 바람직하게는 90 내지 200 min 범위, 예컨대 90 내지 190 min 범위이다. 바람직하게는, 제 3 중합 반응기 (R3) 또는 제 4 중합 반응기 (R4) (존재하는 경우) 에서의 평균 체류 시간 (τ) 은 바람직하게는 적어도 30 min, 더 바람직하게는 30 내지 120 min 범위, 보다 더 바람직하게는 40 내지 100 min 범위, 예컨대 50 내지 90 min 범위이다.
- [0194] 상기 언급한 바와 같이, 헥테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 제조는 적어도 3 개의 중합 반응기 (R1, R2, R3 및 임의적인 R4) 에서 프로필렌 중합체의 (주된) 중합 이외에 그 전의 상기 제 1 중합 반응기 (R1) 에 대한 예비-중합 반응기 (PR) 업스트림에서의 예비-중합을 포함한다.
- [0195] 예비-중합 반응기 (PR) 에서, 폴리프로필렌 (Pre-PP) 가 제조된다. 예비-중합은 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 존재 하에 수행된다. 이러한 구현예에 있어서, 지글러-나타 촉매 (ZN-C), 조촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED) 가 모두 예비-중합 단계에 도입된다. 그러나, 이는 추후 단계에서, 예를 들어 추가의 조촉매 (Co) 및/또는 외부 공여체 (ED) 가 중합 방법, 예를 들어 제 1 반응기 (R1) 에 첨가된다는 옵션을 배제하지 않을 것이다. 한 구현예에서, 지글러-나타 촉매 (ZN-C), 조촉매 (Co), 및 외부 공여체 (ED) 는 오직 예비-중합 반응기 (PR) 에만 첨가된다.
- [0196] 예비-중합 반응은 전형적으로 10 내지 60°C, 바람직하게는 15 내지 50°C, 더 바람직하게는 20 내지 45°C 의 온도에서 수행된다.
- [0197] 예비-중합 반응기에서의 압력은 중요하지 않지만 반응 혼합물을 액체 상으로 유지하기에 충분히 높아야 한다. 따라서, 압력은 20 내지 100 bar, 예를 들어 30 내지 70 bar 일 수 있다.
- [0198] 바람직한 구현예에서, 예비-중합은 벌크 슬러리 중합으로서 액체 프로필렌에서 수행되며, 즉 액체 상은 주로 프로필렌과, 임의로 이에 용해된 불활성 성분을 포함한다. 또한, 본 발명에 있어서, 에틸렌 공급이 상기 언급

된 예비-중합 동안 이용될 수 있다.

- [0199] 또한, 예비-중합 단계에 다른 성분을 첨가할 수 있다. 따라서, 수소가 예비-중합 단계에 첨가되어 당업계에 알려진 바와 같이 폴리프로필렌 (Pre-PP) 의 분자량을 제어할 수 있다. 또한, 대전방지 첨가제가 사용되어 입자가 서로 또는 반응기의 벽에 부착되는 것을 방지할 수 있다.
- [0200] 예비-중합 조건 및 반응 파라미터의 정확한 제어는 당업계의 기술 내에 있다.
- [0201] 예비-중합에서의 상기 정의된 방법 조건으로 인해, 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조된 폴리프로필렌 (Pre-PP) 및 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 혼합물 (MI) 이 수득된다. 바람직하게는, 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 폴리프로필렌 (Pre-PP) 에 (미세하게) 분산되어 있다. 즉, 예비-중합 반응기 (PR) 에 도입된 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 입자는 성장하는 폴리프로필렌 (Pre-PP) 내에 고르게 분포되어 있는 보다 작은 단편으로 스플릿(split) 된다. 도입된 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 입자뿐 아니라 수득된 단편의 크기는 본 발명 및 당업자에게 필수적인 것은 아니다.
- [0202] 따라서, 프로필렌 중합체는 바람직하게는 상기 조건 하에 하기 단계를 포함하는 방법으로 제조된다:
- [0203] a) 예비-중합에서, 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조되는 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 및 폴리프로필렌 (Pre-PP) 의 혼합물 (MI) 이 수득된다. 바람직하게는 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 폴리프로필렌 (Pre-PP) 에 (미세하게) 분산된다. 예비-중합 다음에, 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조된 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 및 폴리프로필렌 (Pre-PP) 의 혼합물 (MI) 이 제 1 반응기 (R1) 로 이송된다. 전형적으로 최종 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 에서 폴리프로필렌 (Pre-PP) 의 총량은 다소 낮으며 전형적으로 5.0 wt% 이하, 더 바람직하게는 4.0 wt% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 4.0 wt% 범위, 예컨대 1.0 내지 3.0 wt% 범위이다.
- [0204] b) 제 1 중합 반응기 (R1) 에서, 즉 루프 반응기 (LR) 에서, 프로필렌을 중합하여 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 의 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) 을 수득하고, 상기 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) 을 제 2 중합 반응기 (R2) 로 이송한다.
- [0205] c) 제 2 중합 반응기 (R2) 에서, 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) 의 존재 하에 프로필렌을 중합하여 프로필렌 단독중합체의 제 2 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP2) 을 수득한다.
- [0206] 상기 분획 [H-PP1+H-PP2] 은 제 3 중합 반응기 R3 으로 추가로 이송되어 이전 단계에서 제조된 모든 분획의 존재 하에 제 3 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP3) 또는 제 1 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 이 수득된다.
- [0207] 임의로는 제조된 전체 중합체, 즉 [H-PP1 + H-PP2 + H-PP3] 또는 [H-PP1 + H-PP2 + EPC1] 를 제 4 중합 반응기 R4 로 이송하여 이전 단계에서 제조된 모든 분획의 존재 하에 제 1 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 또는 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2) 을 수득할 수 있다.
- [0208] 따라서, 제조된 핵형성된 중합체는 하기 분획을 포함할 수 있다:
- [0209] • 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조된 폴리프로필렌 (Pre-PP) + 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) + 제 2 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP2) + 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 또는
- [0210] • 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조된 폴리프로필렌 (Pre-PP) + 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) + 제 2 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP2) + 제 3 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP3) + 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) 또는
- [0211] • 예비-중합 반응기 (PR) 에서 제조된 폴리프로필렌 (Pre-PP) + 제 1 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP1) + 제 2 프로필렌 단독중합체 분획 (H-PP2) + 제 1 프로필렌 공중합체 분획 (EPC1) + 제 2 프로필렌 공중합체 분획 (EPC2).
- [0212] 상기 언급된 루프 반응기를 사용하여 그리고 연속으로 배열되고 상이한 조건에서 작동하는 1 또는 2 개의 기체 상 반응기에서, 멀티모달 (예를 들어, 바이모달 또는 트리모달) 프로필렌 단독중합체 매트릭스 (M) 이 수득될 수 있다.
- [0213] 루프 반응기 및 제 1 기체 상 반응기가 유사한 중합체를 수득하는 조건 하에서 작동되는 경우, 유니모달 매트릭스가 수득될 수 있다.
- [0214] 바람직한 다단계 방법은 Borealis 가 개발한 "루프-기체 상"-방법 (BORSTAR® 기술로 공지됨) 이고, 예를 들어

특허 문헌, 예컨대 EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 또는 WO 00/68315 에 기재되어 있다.

- [0215] 추가의 적합한 슬러리-기체 상 방법은 Basell 사의 Spheripol® 방법이다.
- [0216] 촉매 성분은 바람직하게는 모두 예비중합 단계에 도입된다. 그러나, 고체 촉매 성분 (i) 및 조촉매 (ii) 가 별도로 공급될 수 있는 경우, 조촉매의 일부분만 예비중합 단계에 도입되고 나머지 부분은 후속 중합 단계에 도입되는 것이 가능하다. 또한 이러한 경우 충분한 중합 반응이 그 안에서 획득되도록 하는 만큼의 조촉매를 예비중합 단계에 도입하는 것이 필요하다.
- [0217] 또한, 예비중합 단계에 다른 성분을 첨가하는 것이 가능하다. 따라서, 당업계에 공지된 바와 같이 수소를 예비중합 단계에 첨가하여 예비중합체의 분자량을 제어할 수 있다. 추가로, 대전방지성 첨가제를 사용하여 입자가 서로 또는 반응기의 벽에 부착되는 것을 방지할 수 있다.
- [0218] 예비중합 조건 및 반응 파라미터의 정밀 제어는 당업계의 기술 내에 있다.
- [0219] 본 발명에 있어서, 헤테로상 폴리프로필렌 조성물은 촉매 시스템의 존재 하에 상기 기재된 바와 같은 다단계 중합 방법으로 획득된다.
- [0220] 상기 기재한 방법에서, 헤테로상 폴리프로필렌 조성물의 제조에 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 가 적용된다. 이 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 바람직하게는 500 내지 10000 kPa, 특히 2500 내지 8000 kPa 의 압력에서, 및 40 내지 110°C, 특히 60 내지 110°C 의 온도에서 프로필렌 및 공단량체의 중합 및 공중합을 촉매할 수 있는 프로필렌 중합을 위한 임의의 입체-특이적 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 일 수 있다.
- [0221] 바람직하게는, 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 80°C 이상의 높은 중합 온도에서 사용될 수 있는 내부 공여체 성분을 포함하는 고-수율 지글러-나타 유형 촉매를 포함한다.
- [0222] 이러한 고-수율 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 내부 공여체 (ID) 로서 석시네이트, 디에테르, 프탈레이트 등, 또는 이들로부터의 혼합물을 포함할 수 있으며, 예를 들어 LyondellBasell 사에서 Avant ZN 상표명으로 시판된다.
- [0223] Avant ZN 시리즈의 예는 Avant ZN 126 및 Avant ZN 168 이다. Avant ZN 126 은 내부 전자 공여체로서 디에테르 화합물 및 3.5 wt% 티타늄을 포함하는 지글러-나타 촉매이며, LyondellBasell 사에서 시판된다. Avant ZN 168 은 내부 전자 공여체로서 석시네이트 화합물 및 2.6 wt% 티타늄을 포함하는 지글러-나타 촉매이며, LyondellBasell 사에서 시판된다.
- [0224] Avant ZN 시리즈의 다른 예는 Basell 사의 촉매 ZN180M 이다.
- [0225] 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 바람직하게는 알킬 알루미늄 조촉매 (Co) 및 임의로 외부 공여체 (ED) 와 함께 사용된다.
- [0226] 본 발명의 중합 방법에서 추가 성분으로서 외부 공여체 (ED) 가 바람직하게 존재한다. 적합한 외부 공여체는 특정 실란, 에테르, 에스테르, 아민, 케톤, 헤테로시클릭 화합물 및 이들의 블렌드를 포함한다. 실란을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 하기 일반 화학식을 갖는 실란을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0227] $R^a_p R^b_q Si(OR^c)_{(4-p-q)}$
- [0228] 식 중, R^a , R^b 및 R^c 는 탄화수소 라디칼, 특히 알킬 또는 시클로알킬 기를 나타내고, p 및 q 는 0 내지 3 범위의 수이며, 그 합계 p + q 는 3 이하이다. R^a , R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 선택될 수 있고 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 실란의 구체적인 예는 (tert-부틸)₂Si(OCH₃)₂, (시클로헥실)(메틸)Si(OCH₃)₂, (페닐)₂Si(OCH₃)₂ 및 (시클로펜틸)₂Si(OCH₃)₂, 또는 하기 일반 화학식을 갖는 실란이다.
- [0229] $Si(OCH_2CH_3)_3(NR^3R^4)$
- [0230] 식 중, R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있고 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타낸다.
- [0231] R^3 및 R^4 는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 탄화수소 기, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 지방족 탄화수소 기, 및 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 고리형 지방족 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터

터 독립적으로 선택된다. R^3 및 R^4 가 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 옥틸, 데카닐, 이소-프로필, 이소-부틸, 이소-펜틸, tert.-부틸, tert.-아밀, 네오펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸 및 시클로헥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이 특히 바람직하다.

- [0232] 더 바람직하게는 두 R^1 및 R^2 가 동일하고, 보다 더 바람직하게는 두 R^3 및 R^4 가 에틸 기이다.
- [0233] 특히 바람직한 외부 공여체 (ED) 는 디시클로펜틸 디메톡시 실란 공여체 (D-공여체) 또는 시클로헥실메틸 디메톡시 실란 공여체 (C-공여체) 이다.
- [0234] 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 및 임의적인 외부 공여체 (ED) 이외에, 조촉매 (Co) 가 사용될 수 있다. 조촉매 (Co) 는 바람직하게는 주기율표 (IUPAC) 의 13 족의 화합물, 예를 들어 오르가노 알루미늄, 예컨대 알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬, 알루미늄 할라이드 또는 알루미늄 알킬 할라이드 화합물이다. 따라서, 한 구체적인 구현예에서, 조촉매 (Co) 는 트리알킬알루미늄, 예컨대 트리에틸알루미늄 (TEAL), 디알킬 알루미늄 클로라이드 또는 알킬 알루미늄 디클로라이드 또는 이들의 혼합물이다. 한 구체적인 구현예에서, 조촉매 (Co) 는 트리에틸알루미늄 (TEAL) 이다.
- [0235] 바람직하게는, 조촉매 (Co) 와 외부 공여체 (ED) 사이의 비 [Co/ED] 및/또는 조촉매 (Co) 와 전이 금속 (TM) 사이의 비 [Co/TM] 는 신중하게 선택되어야 한다.
- [0236] 따라서,
- [0237] (a) 외부 공여체 (ED) 에 대한 조촉매 (Co) 의 몰비 [Co/ED] 는 5 내지 45 의 범위여야 하거나, 바람직하게는 5 내지 35 의 범위이거나, 더 바람직하게는 5 내지 25 의 범위이고; 임의로
- [0238] (b) 티타늄 화합물 (TC) 에 대한 조촉매 (Co) 의 몰비 [Co/TC] 는 80 초과 내지 500 의 범위여야 하거나, 바람직하게는 100 내지 350 의 범위이거나, 보다 더 바람직하게는 120 내지 300 의 범위이다.
- [0239] 본 발명에 따른 헥세로상 폴리프로필렌 조성물 (HECO) 은 바람직하게는
- [0240] (a) 내부 공여체 (ID) 를 포함하는 지글러-나타 촉매 (ZN-C),
- [0241] (b) 임의로 조촉매 (Co), 및
- [0242] (c) 임의로 외부 공여체 (ED)
- [0243] 의 존재 하에 제조된다.
- [0244] 상기 언급된 바와 같이, 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 바람직하게는 상기 기재된 예비-중합 단계 동안 소위 BNT-기술에 의해 개질되어 중합체성 핵형성제를 도입한다.
- [0245] 이러한 중합체성 핵형성제는 상기 기재된 바와 같은 비닐 중합체, 예컨대 상기 기재된 바와 같은 하기 식을 갖는 단량체에서 유래되는 비닐 중합체이다.
- [0246] $CH_2 = CH-CHR^1R^2$
- [0247] 중합 촉매의 개질 단계에서 중합 촉매에 대한 비닐 화합물의 중량비는 바람직하게는 0.3 이상 40 이하, 예컨대 0.4 내지 20, 또는 더 바람직하게는 0.5 내지 15, 예컨대 0.5 내지 2.0 이다.
- [0248] 비닐 화합물, 예를 들어 VCH 의 중합은 형성된 중합체 (예를 들어, 폴리VCH) 를 용해시키지 않는 임의의 불활성 유체에서 수행될 수 있다. 최종 촉매/중합된 비닐 화합물/불활성 유체 혼합물의 점도가 저장 및 수송 동안 촉매 입자가 침전하는 것을 방지하기에 충분히 높도록 보장하는 것이 중요하다.
- [0249] 혼합물의 점도의 조정은 비닐 화합물의 중합 전 또는 후에 수행될 수 있다. 예를 들어, 저점도 오일에서 중합을 수행할 수 있고, 비닐 화합물의 중합 후 점도는 고점성 물질을 첨가함으로써 조정될 수 있다. 이러한 고점성 물질은 "왁스", 예컨대 오일, 또는 오일과 고체 또는 고점성 물질의 혼합물 (오일-그리스(grease)) 일 수 있다. 이러한 점성 물질의 점도는 통상적으로 실온에서 1,000 내지 15,000 cP 이다. 왁스를 사용하는 것의 이점은 촉매 저장 및 방법으로서의 공급이 개선된다는 것이다. 세척, 건조, 체질 및 이동이 필요하지 않기 때문에, 촉매 활성이 유지된다.
- [0250] 오일 및 고체 또는 고점성 중합체의 중량비는 바람직하게는 5:1 미만이다.

- [0251] 점성 물질 이외에, 액체 탄화수소, 예컨대 이소부탄, 프로판, 펜탄 및 헥산이 또한 개질 단계에서 매질로 사용될 수 있다.
- [0252] 중합된 비닐 화합물로 개질된 촉매로 제조된 폴리프로필렌은 본질적으로 유리 (미반응) 비닐 화합물을 함유하지 않는다. 이는 비닐 화합물이 촉매 개질 단계에서 완전히 반응할 것임을 의미한다. 이를 위해, 촉매에 대한 (첨가된) 비닐 화합물의 중량비는 0.05 내지 10 범위, 바람직하게는 3 미만, 더 바람직하게는 약 0.1 내지 2.0, 특히 약 0.1 내지 1.5 여야 한다. 과량의 비닐 화합물을 사용함으로써 어떠한 이점도 달성되지 않는 것을 유의해야 한다.
- [0253] 또한, 비닐 화합물의 중합에 의한 촉매 개질의 반응 시간은 비닐 단량체의 완전한 반응을 허용하기에 충분해야 하고, 즉 중합은 반응 혼합물 (중합 매질 및 반응물 포함) 중 미반응 비닐 화합물의 양이 0.5 wt% 미만, 특히 2000 중량ppm 미만 (분석에 의해 나타남) 일 때까지 계속된다. 따라서, 예비-중합된 촉매가 최대 약 0.1 wt% 의 비닐 화합물을 함유하는 경우, 폴리프로필렌 중 최종 비닐 화합물 함량은 GC-MS 방법을 사용하는 측정의 한계 미만 (< 0.01 중량ppm) 일 것이다. 일반적으로, 산업적 규모로 작동하는 경우, 적어도 30 분의 중합 시간이 필요하며, 바람직하게는 중합 시간은 적어도 1 시간, 특히 적어도 5 시간이다. 심지어 6 내지 50 시간 범위의 중합 시간이 사용될 수 있다. 개질은 10 내지 60°C, 바람직하게는 15 내지 55°C 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0254] 본 발명에 있어서, 핵형성된 높은 스티프니스 프로필렌 중합체는 촉매의 개질이 강하게 배워진 외부 공여체의 존재 하에 수행되는 경우 수득된다.
- [0255] 촉매의 개질에 대한 일반적인 조건은 또한 중합 촉매의 개질에 대하여 본원에 참조로 포함되는 WO 00/6831 에 개시되어 있다.
- [0256] 비닐 화합물에 대하여 본 출원에 상기 기재된 바와 같은 바람직한 구현예가 또한 본 발명의 중합 촉매 및 본 발명에 따른 바람직한 폴리프로필렌 조성물에 대하여 적용된다.
- [0257] 오일 이외에, 개질 단계에 적합한 매질은 또한 저점도의 지방족 불활성 유기 용매, 예컨대 펜탄 및 헵탄을 포함한다. 또한, 소량의 수소가 개질 동안 사용될 수 있다.
- [0258] 따라서, 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 제조 방법이 또한 본 발명의 목적이다. 이러한 방법은 하기의 존재 하에 적어도 3 개의 연속 중합 단계로 프로필렌을 중합하고,
- [0259] a) IUPAC 의 4 내지 6 족의 전이 금속의 화합물 (TC), 2 족 금속 화합물 및 내부 공여체를 포함하는 지글러-나타 촉매,
- [0260] b) 조촉매 (Co), 및
- [0261] c) 임의로 외부 공여체 (ED),
- [0262] 예비중합 단계에서 또는 캐리어 중합체와 함께 마스터배치 (MB) 의 형태로 중합체성 핵형성제를 도입하는 것을 포함한다.
- [0263] **헤테로상 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 사용**
- [0264] 본 발명에 따른 폴리프로필렌 조성물은 이의 개선된 스티프니스/충격 균형으로 인해 다양한 적용 분야에서 사용될 수 있다.
- [0265] 따라서, 본 발명의 추가의 구현예에 있어서, 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 는 필름, 압출, 블로우 성형 또는 사출 성형 물품, 예컨대 파우치 및 백, 파이프 및 피팅, 수송 패키징 용기뿐 아니라 자동차 외장재 및 내장재용 부품, 예컨대 대시보드, 도어 클래딩, 콘솔, 범퍼 및 트림의 제조에 사용된다.
- [0266] 또한, 본 발명은 또한 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 로 제조된 물품, 특히 필름, 압출, 블로우 성형 또는 사출 성형 물품에 관한 것이다.
- [0267] 본 발명은 또한 본원에 기재된 바와 같은 가공된 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 를 포함하는 성형 물품에 관한 것이다. 이러한 성형 물품의 주된 최종 용도는 패키징 적용, 예컨대 냉동 또는 신선 식품, 접착제, 화장품 또는 약제용 얇은 벽 패키징이다. 다른 최종 용도는 플라스틱 용기 및 가정용 물품뿐 아니라 의료용 제품, 강성 패키징, 예컨대 세계 상자, 컵 및 플레이트 보드 (오븐 또는 전자레인지용), 또는 멸균 식품 패키징 (특히 냉동고 또는 냉장고용) 이다. 본 발명은 이러한 물품이 폴리프로필렌 조성물의 유동성을 손실하지 않

으면서 보다 낮은 벽 두께로 제조될 수 있고, 여전히 탁월한 충격 특성을 갖는다는 특정 이점을 제공한다. 또한, 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 로 제조된 물품의 스티프니스/충격 균형은 탁월하다.

[0268] 물품은 열가소성 중합체에 적합한 임의의 통상의 전환 방법, 예컨대 사출 성형, 압출 블로우 성형, 사출 스트레치 블로우 성형 또는 캐스트 필름 압출로 제조된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0269] 실험 파트

[0270] A. 측정 방법

[0271] 하기 용어 정의 및 측정 방법은 다르게 정의되지 않는 한 청구범위를 포함하는 상기 본 발명의 일반적 설명뿐 아니라 이하 실시예에도 적용된다.

[0272] NMR 분광법에 의한 마이크로구조의 정량화

[0273] 정량적 핵 자기 공명 (NMR) 분광법을 사용하여 프로필렌 단독중합체의 이소택티시티(isotacticity) 및 레지오-규칙성(regio-regularity)을 정량화하였다.

[0274] 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 용액 상태에서 ^1H 및 ^{13}C 에 대해 각각 400.15 및 100.62 MHz 에서 작동하는 Bruker Advance III 400 NMR 분광계를 사용하여 기록하였다. 모든 스펙트럼은 모든 공압에 대해 질소 기체를 사용하여 125°C 에서 ^{13}C 최적화된 10 mm 확장된 온도 프로브헤드를 사용하여 기록하였다.

[0275] 프로필렌 단독중합체의 경우, 대략 200 mg 의 재료를 1,2-테트라클로로에탄- d_2 (TCE- d_2) 에 용해시켰다. 균질한 용액을 보장하기 위해, 가열 블록에서의 초기 샘플 제조 후에, NMR 튜브를 적어도 1 시간 동안 회전식 오븐에서 추가로 가열하였다. 자석 안으로 삽입 시 튜브를 10 Hz 로 회전시켰다. 이 설정은 주로 택티시티(tacticity) 분포 정량화에 필요한 고해상도를 위해 선택하였다 (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). NOE 및 2-레벨 WALTZ16 디커플링 방법을 이용하여 표준 단일-펄스 여기를 사용하였다 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 스펙트럼 당 총 8192 (8k) 트랜션트(transient)를 획득하였다.

[0276] 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분하고, 관련 정량적 특성을 전매 특허의 컴퓨터 프로그램을 사용한 적분으로부터 결정하였다.

[0277] 프로필렌 단독중합체의 경우, 모든 화학적 이동은 21.85 ppm 에서 메틸 이소택틱 펜타드 (mmmm) 에 내부적으로 참조된다.

[0278] 레지오 결함(regio defect) (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) 또는 공단량체에 상응하는 특징적 시그널이 관찰되었다.

[0279] 관심의 입체 배열(stereo sequence)과 관련되지 않는 임의의 위치를 보정하는 23.6-19.7 ppm 사이의 메틸 영역의 적분을 통해 택티시티 분포를 정량화하였다 (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

[0280] 특히, 입체 배열의 특정 적분 영역으로부터 대표적인 레지오 결함 및 공단량체 적분을 차감하여 택티시티 분포의 정량화에 대한 레지오 결함 및 공단량체의 영향을 보정하였다.

[0281] 이소택티시티는 펜타드 레벨에서 측정하였고 모든 펜타드 배열에 대한 이소택틱 펜타드 (mmmm) 배열의 백분율로 보고하였다:

[0282]
$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{모든 펜타드의 합})$$

[0283] 2,1 에리트로 레지오 결함의 존재는 17.7 및 17.2 ppm 에서의 2 개의 메틸 부위의 존재로 나타났으며 다른 특징적 부위에 의해 확인되었다. 다른 유형의 레지오 결함에 상응하는 특징적 시그널은 관찰되지 않았다

(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

- [0284] 2,1 에리트로 레지오 결합의 양은 17.7 및 17.2 ppm 에서의 2 개의 특징적 메틸 부위의 평균 적분을 사용하여 정량화하였다:
- [0285] $P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$
- [0286] 1,2 1차 삽입된 프로펜의 양은 1차 삽입과 관련되지 않은 메틸 영역에 포함된 부위 및 이 영역으로부터 제외된 1차 삽입 부위에 대해 보정을 실시한 메틸 영역을 기준으로 정량화하였다:
- [0287] $P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$
- [0288] 프로펜의 총량은 1차 삽입된 프로펜 및 모든 다른 존재하는 레지오 결합의 합으로서 정량화하였다:
- [0289] $P_{총량} = P_{12} + P_{21e}$
- [0290] 2,1 에리트로 레지오 결합의 몰 백분율은 모든 프로펜에 대하여 정량화하였다:
- [0291] $[21e] \text{ mol.-%} = 100 * (P_{21e} / P_{총량})$
- [0292] **NMR 분광분석법에 의한 공단량체 결정**
- [0293] 정량적 핵-자기 공명 (NMR) 분광분석법을 추가로 사용하여 중합체의 공단량체 함량 및 공단량체 배열 분포를 정량화하였다. 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 용액 상태에서 ^1H 및 ^{13}C 에 대해 각각 400.15 및 100.62 MHz 에서 작동하는 Bruker Advance III 400 NMR 분광계를 사용하여 기록하였다. 모든 스펙트럼은 모든 공압에 대해 질소 기체를 사용하여 125°C 에서 ^{13}C 최적화된 10 mm 연장된 온도 프로브헤드를 사용하여 기록하였다. 대략 200 mg 의 물질을 크롬-(III)-아세틸아세토네이트 ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) 와 함께 3 ml 의 1,2-테트라클로로에탄- d_2 (TCE- d_2) 중에 용해시켜 용매 중 완화제의 65 mM 용액을 수득하였다 (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 285 (2009), 475). 균질한 용액을 보장하기 위해, 가열 블록에서의 초기 샘플 제조 후에, NMR 튜브를 적어도 1 시간 동안 회전식 오븐에서 추가 가열하였다. 자석 안으로 삽입 시 튜브를 10 Hz 로 회전시켰다. 이러한 설정은 주로 고 해상도를 위해 선택하였고 정확한 에틸렌 함량 정량화를 위해 정량적으로 필요했다. NOE 없이, 최적화 팁 각도, 1 s 재순환 지연 및 2-레벨 WALTZ16 디커플링 방법을 이용하여 표준 단일-펄스 여기를 이용하였다 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). 스펙트럼 당 총 6144 (6k) 트랜션트가 획득되었다.
- [0294] 정량적 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 스펙트럼을 처리하고, 적분하고, 관련된 정량적 특성을 전매 특허의 컴퓨터 프로그램을 사용한 적분으로부터 결정하였다. 모든 화학적 이동은 용매의 화학적 이동을 이용하여 30.00 ppm 에서 에틸렌 블록 (EEE) 의 중심 메틸렌 기를 간접 참조하였다. 이 접근법은 심지어 이러한 구조 단위가 존재하지 않았던 경우에도 비슷한 참조를 허용했다. 에틸렌의 혼입에 상응하는 특징적인 신호가 관찰되었다 (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).
- [0295] 관찰된 2,1 에리트로 레지오 결합에 상응하는 특징적인 신호가 있는 경우 (L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, 및 W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157 에 기재되어 있는 바와 같음), 측정된 특성에 미치는 레지오 결합의 영향에 대한 보정이 요구되었다. 다른 유형의 레지오 결합에 상응하는 특징적인 신호는 관찰되지 않았다.
- [0296] 공단량체 분석은 Wang 등의 방법 (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) 을 이용하여 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 스펙트럼의 전체 스펙트럼 영역 전반에 걸친 다수 신호의 적분을 통해 정량화하였다. 이러한 방법은 필요한 경우 그의 확고한 성질 및 레지오 결합의 존재를 설명하는 능력 때문에 선택하였다. 적분 영역을 약간 조정하여 직면하게 되는 공단량체 함량의 전체 범위 전반에 걸친 적용가능성을 높였다.
- [0297] PPEPP 배열 중 단리된 에틸렌만 관찰되었던 시스템의 경우 Wang 등의 방법을 변형하여 존재하지 않는 것으로 공지된 부위의 비-제로 적분의 영향을 감소시켰다. 이 접근법은 이러한 시스템에 대한 에틸렌 함량의 과대추

정을 감소시켰고, 절대 에틸렌 함량을 결정하는데 사용되는 부위의 수의 감소에 의해 달성되었다:

[0298] $E = 0.5(S\beta_{\beta} + S\beta_{\gamma} + S\beta_{\delta} + 0.5(Sa_{\beta} + Sa_{\gamma}))$

[0299] 이러한 세트의 부위의 사용을 통해 상응하는 적분 방정식은 Wang 등의 논문 (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) 에서 사용된 동일한 표기법을 사용하여 하기와 같이 된다:

[0300] $E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$

[0301] 절대 프로필렌 함량에 대해 사용된 방정식은 변경하지 않았다.

[0302] 몰 분율로부터 몰 퍼센트 공단량체 혼입을 계산하였다:

[0303] $E [\text{mol}\%] = 100 * fE$

[0304] 몰 분율로부터 중량 퍼센트 공단량체 혼입을 계산하였다:

[0305] $E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$

[0306] 트리아드 수준에서의 공단량체 배열 분포는 Kakugo 등의 분석 방법을 이용하여 결정하였다 (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). 이러한 방법은 그의 확고한 성질 때문에 선택하였고 적분 영역을 약간 조정하여 더 폭넓은 범위의 공단량체 함량에의 적용가능성을 높였다.

[0307] **실온에서의 자일렌 가용물 분획 (XCS, wt%)**: 자일렌에 가용성인 중합체의 양은 ISO 16152; 제 5 판; 2005-07-01 에 따라 25°C 에서 측정하였다.

[0308] **고유 점도 (iV)**

[0309] 고유 점도 (V) 값은 중합체의 분자량에 따라 증가한다. 데칼린 중 135°C 에서 ISO 1628/1 에 따라 예를 들어 XCS 의 iV 값을 측정하였다.

[0310] **DSC 분석, 용융 온도 (T_m), 용융 엔탈피 (H_m), 결정화 온도 (T_c) 및 결정화 엔탈피 (H_c)**: 5 내지 7 mg 의 샘플에 대해 TA Instrument Q200 시차 주사 열량측정법 (DSC) 으로 측정하였다. DSC 는 -30 내지 +225°C 의 온도 범위에서 10°C/min 의 주사 속도로 가열 / 냉각 / 가열 사이클로 ISO 11357 / 파트 3 / 방법 C2 에 따라 실시하였다. 결정화 온도 (T_c) 및 결정화 엔탈피 (H_c) 는 냉각 단계로부터 결정하고, 한편 용융 온도 (T_m) 및 용융 엔탈피 (H_m) 는 제 2 가열 단계로부터, 웹(web)의 경우에는 제 1 가열 단계로부터 각각 결정하였다.

[0311] **유리 전이 온도 T_g** 는 ISO 6721-7 에 따라 동적 기계적 열 분석으로 결정하였다. 측정은 압축 성형된 샘플 (40x10x1 mm³) 에 대하여 비틀림 모드로 -100°C 내지 +150°C 에서 2°C/min 의 가열 속도 및 1 Hz 의 주파수로 수행하였다.

[0312] **MFR₂ (230°C)** 는 ISO 1133 에 따라 (230°C, 2.16 kg 하중) 측정하였다.

[0313] 용융 유량은 MFR₂ 로서 폴리프로필렌의 경우에는 ISO 1133 15 에 따라 (230°C, 2.16 kg 하중) 그리고 폴리에틸렌의 경우에는 ISO 1133 에 따라 (190°C, 2.16 kg 하중) 측정하였고 g/10 min 으로 나타냈다. 분획 (A) 의 존재 하에 제조된 분획 (B) 의 MFR₂ 는 분획 (A) 및 분획 (B) 을 제조한 후에 수득된 혼합물의 MFR₂ 의 측정된 값을 사용하여 계산하였다 ("최종"):

$$\text{Log} \left(\text{MFR}_{\text{최종}} \right) = \text{중량 분율}(A) * \text{Log}(\text{MFR}_A) + \text{중량 분율}(B) * \text{Log}(\text{MFR}_B)$$

[0314]

[0315] **샤르피 노치 충격 강도**

[0316] 샤르피 노치 충격은 ISO 1873 에 따라 제조된 바와 같은 사출 성형된 시험 시편 (80 × 10 × 4 mm) 을 사용하여 +23°C 및 -20°C 에서 ISO 179/1eA 에 따라 측정하였다.

[0317] **인장 특성**

[0318] 인장 특성은 EN ISO 1873-2 에 따라 제조된 사출 ISO 다목적 성형 시편에 대해 ISO 527-2 에 따라 결정하였다.

[0319] 인장 모듈러스 (MPa) 는 ISO 527-2 에 따라 결정하였다. 측정은 23°C 에서 1 mm/min 의 신장률로 수행하였

다.

[0320] 용융 온도

[0321] 용융 온도 (T_m) 는 5 내지 10 mg 의 샘플에 대해 Mettler TA820 시차 주사 열량측정법 (DSC) 장치로 측정하였다. DSC 는 +23 내지 +210°C 의 온도 범위에서 10°C/min 의 주사 속도로 가열/냉각/가열 15 사이클로 ISO 3146 (파트 3, 방법 C2) 에 따라 수행하였다. 용융 온도는 제 2 가열 단계로부터 결정하였다.

[0322] 천공 에너지 (IPT) 는 20 mm 직경을 갖는 고정된 윤활 스트라이커, 2.2 m/s 의 시험 속도 및 60×60×2 mm 의 사출 성형된 플라크를 사용하여 ISO 6603-2 에 따라 기구화된 낙하 중량 시험으로 결정하였다. 기록된 천공 에너지는 (60×60×2 mm) 에서 측정된 파손 에너지 곡선의 적분으로부터 취득하였다.

[0323] 계산:

[0324] 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량의 계산:

$$\frac{XS(R2) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2)$$

[0325]

[0326] 식 중,

[0327] $w(PP1)$ 은 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 생성물의 중량 분율이고,

[0328] $w(PP2)$ 는 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2), 즉 제 2 반응기 (R2) 에서 제조된 중합체의 중량 분율이고,

[0329] $XS(PP1)$ 은 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 생성물의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] (25°C 에서 ISO 16152; 제 5 판; 2005-07-01 에 따라 측정됨) 이고,

[0330] $XS(R2)$ 는 제 2 반응기 (R2) 에서 취득된 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] (25°C 에서 ISO 16152; 제 5 판; 2005-07-01 에 따라 측정됨) 이고,

[0331] $XS(PP2)$ 는 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 계산된 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] 이다.

[0332] 존재하는 경우, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량의 계산:

$$\frac{XS(R3) - w(R2) \times XS(R2)}{w(PP3)} = XS(PP3)$$

[0333]

[0334] 식 중,

[0335] $w(R2)$ 는 제 2 반응기 (R2), 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 중량 분율이고,

[0336] $w(PP3)$ 은 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3), 즉 제 3 반응기 (R3) 에서 제조된 중합체의 중량 분율이고,

[0337] $XS(R2)$ 는 제 2 반응기 (R2) 의 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] (25°C 에서 ISO 16152; 제 5 판; 2005-07-01 에 따라 측정됨) 이고,

[0338] $XS(R3)$ 는 제 3 반응기 (R3) 에서 취득된 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2), 및 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 혼합물의 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] (25°C 에서 ISO 16152; 제 5 판; 2005-07-01 에 따라 측정됨) 이고,

[0339] $XS(PP3)$ 은 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 계산된 자일렌 저온 가용물 (XCS) 함량 [wt%] 이다.

[0340] 분획의 직접적으로 결정되지 않은 고유 점도 및 공단량체 함량을 계산하기 위해 자일렌 가용물 함량 (XS) 에 대하여 동일한 선형 혼합 규칙이 사용된다. N 개의 분획을 포함하는 조성물에 대한 각각의 가정은 다음과 같다:

$$iV_{\text{전체}} = \sum_{n=1}^N w_n iV_n$$

[0341]

[0342] 및

$$C2_{\text{전체}} = \sum_{n=1}^N w_n C2_n$$

[0343]

[0344] 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 용융 유량 MFR₂ (230℃) 의 계산:

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R2)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

[0345]

[0346] 식 중,

[0347] w(PP1) 은 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 생성물의 중량 분율이고,

[0348] w(PP2) 는 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2), 즉 제 2 반응기 (R2) 에서 제조된 중합체의 중량 분율이고,

[0349] MFR(PP1) 은 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 생성물의 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] (ISO 1133 에 따라 측정됨) 이고,

[0350] MFR(R2) 는 제 2 반응기 (R2) 에서 수득된 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] (ISO 1133 에 따라 측정됨) 이고,

[0351] MFR(PP2) 는 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 계산된 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] 이다.

[0352] 존재하는 경우, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 용융 유량 MFR₂ (230℃) 의 계산:

$$MFR(PP3) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R2))}{w(PP3)} \right]}$$

[0353]

[0354] 식 중,

[0355] w(R2) 는 제 2 반응기 (R2), 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 중량 분율이고,

[0356] w(PP3) 는 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3), 즉 제 3 반응기 (R3) 에서 제조된 중합체의 중량 분율이고,

[0357] MFR(R2) 는 제 2 반응기 (R2) 의 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1) 과 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2) 의 혼합물의 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] (ISO 1133 에 따라 측정됨) 이고,

[0358] MFR(R3) 는 제 3 반응기 (R3) 에서 수득된 생성물, 즉 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP1), 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP2), 및 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 혼합물의 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] (ISO 1133 에 따라 측정됨) 이고,

[0359] MFR(PP3) 은 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP3) 의 계산된 용융 유량 MFR₂ (230℃) [g/10 min] 이다.

[0360] **B. 실시예**

[0361] 본 발명의 실시예 (IE1 내지 2) 의 헥테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 의 중합 방법에 사용된 촉매는 조촉매로서 트리에틸-알루미늄 (TEA) 및 공여체로서 디시클로펜틸 디메톡시 실란 (공여체 D) 를 포함하는 LyondellBasell 사의 시판 Avant ZN180M 이었다. 중합 데이터를 표 1 에 나타냈다.

[0362] 실시예 1 에서, 트리모달 프로필렌 단독중합체 매트릭스를 루프 반응기 및 후속 기체 상 반응기 (GPR1 + GPR2) 에서 제조하였다. 제 3 기체 상 반응기 (GPR3) 에서, 유니모달 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC = EPC1) 를 매트릭스 중합체의 존재 하에 제조하였다.

- [0363] 매트릭스 스플릿: 50 wt% 루프 + 37 wt% GPR1 + 13 wt% GPR2
- [0364] 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC): GPR3 에서 100 wt%
- [0365] 전체 스플릿: 41/31/10/18
- [0366] 실시예 2 에서, 유니모달 프로필렌 단독중합체 매트릭스를 루프 반응기 및 후속 기체 상 반응기 (GPR1) 에서 제조하였다. 제 2 기체 상 반응기 (GPR2) 에서, 유니모달 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC = EPC1) 를 매트릭스 중합체의 존재 하에 제조하였다.
- [0367] 매트릭스 스플릿: 59 wt% 루프 및 41 wt% GPR1
- [0368] 엘라스토머성 프로필렌 공중합체 (EPC) 스플릿: GPR2 에서 100 wt%
- [0369] 중합체성 핵형성제는 소위 **마스터배치 기술**을 통해 혼입되었다:
- [0370] 중합체성 핵형성제를 포함하는 폴리프로필렌-단독중합체 2 wt% 를 하기 표 2에 나타난 바와 같이 IE1 및 IE2 의 중합체에 컴파운딩하였다.
- [0371] 마스터배치 기술을 통한 핵형성에 사용된 폴리프로필렌 단독중합체를 다음과 같이 제조하였다:
- [0372] a) 촉매 제조
- [0373] 3.4 리터의 2-에틸헥산을 및 810 ml 의 프로필렌 글리콜 부틸 모노에테르 (4/1 의 몰비로) 를 20 l 반응기에 첨가하였다. 이어서, Crompton GmbH 가 제공하는 BEM (부틸 에틸 마그네슘) 의 20% 톨루엔 용액 7.8 리터를 잘 교반된 알콜 혼합물에 천천히 첨가하였다. 첨가하는 동안 온도는 10°C 로 유지하였다. 첨가 후, 반응 혼합물의 온도를 60°C 로 올리고, 이 온도에서 30 분 동안 혼합을 계속하였다. 마지막으로 실온으로 냉각시킨 후, 수득한 Mg-알콕사이드를 저장 용기로 옮겼다.
- [0374] 상기 제조한 Mg 알콕사이드 21.2 g 을 비스(2-에틸헥실) 시트라코네이트 4.0 ml 와 5 분 동안 혼합하였다. 혼합 후, 수득한 Mg 착물을 촉매 성분의 제조에 즉시 사용하였다.
- [0375] 19.5 ml 티타늄 테트라클로라이드를 25°C 에서 기계적 교반기가 구비된 300 ml 반응기에 넣었다. 혼합 속도는 170 rpm 으로 조정하였다. 상기 제조한 Mg-착물 26.0 을 25°C 에서 30 분 내에 첨가하였다. 3.0 ml 의 Viscoplex 1-254 및 2 mg Necadd 447 을 포함하는 톨루엔 용액 1.0 ml 을 첨가하였다. 그 다음, 24.0 ml 의 헵탄을 첨가하여 에멀전을 형성하였다. 25°C 에서 30 분 동안 혼합을 계속하였다. 그 다음, 반응기 온도를 30 분 내에 90°C 로 올렸다. 반응 혼합물을 90°C 에서 30 분 동안 더 교반하였다. 그 후, 교반을 중단하고, 반응 혼합물을 90°C 에서 15 분 동안 정치시켰다.
- [0376] 고체 물질을 5 회 세척하였다: 170 rpm 으로 30 분 동안 교반 하에 80°C 에서 세척을 수행하였다. 교반을 중단한 후, 반응 혼합물을 20-30 분 동안 정치시킨 후, 사이포닝(siphoning)을 수행하였다.
- [0377] 세척 1: 톨루엔 100 ml 및 공여체 1 ml 의 혼합물로 세척하였다.
- [0378] 세척 2: TiCl₄ 30 ml 및 공여체 1 ml 의 혼합물로 세척하였다.
- [0379] 세척 3: 톨루엔 100 ml 로 세척하였다.
- [0380] 세척 4: 헵탄 60 ml 로 세척하였다.
- [0381] 세척 5: 10 분 동안 교반하에 헵탄 60 ml 로 세척하였다.
- [0382] 그 후, 교반을 중단하고, 반응 혼합물을 10 분 동안 정치시켜 온도를 70°C 로 낮춘 다음 사이포닝을 수행한 후, 20 분 동안 N₂ 를 스파징(sparging)하여 공기에 민감한 분말을 수득하였다.
- [0383] b) 촉매의 VCH 개질
- [0384] 35 ml 의 미네랄 오일 (Paraffinum Liquidum PL68) 을 125 ml 스테인레스 스틸 반응기에 첨가한 다음, 실온에서 불활성 조건하에 0.82 g 의 트리에틸 알루미늄 (TEAL) 및 0.33 g 의 디시클로펜틸 디메톡시 실란 (공여체 D) 를 첨가하였다. 10 분 후에, 1a 에서 제조한 촉매 5.0 g (Ti 함량 1.4 wt%) 을 첨가하고, 추가적으로 20 분 후에 비닐 시클로헥산 (VCH) 5.0 g 을 첨가하였다. 온도를 30 분 동안 60°C 로 올리고 이 온도에서 20 시간 동안 유지시켰다. 마지막으로, 온도를 20°C 로 낮추고, 오일/촉매 혼합물 중 미반응 VCH 의 농도를 분

석하여 120 ppm 중량인 것을 확인하였다.

[0385]

c) 중합

[0386]

41 mg의 공여체 D (TEAL/공여체 비 10 mol/mol) 및 206 mg의 TEAL (TEAL/Ti 비 250 mol/mol) 을 30 ml의 펜탄과 혼합하였다. 티타늄에 대한 공여체는 25 mol/mol 이었다. 이 혼합물의 절반을 5 리터 교반 반응기에 첨가하고, 절반을 오일/촉매 혼합물 209 mg (= 124.7 mg의 건조 촉매)에 첨가하였다. 10분 후에, 펜탄/촉매/TEAL/공여체 D 혼합물을 반응기에 첨가한 다음, 실온에서 300 mmol의 H₂ 및 1.4 kg의 프로필렌을 첨가하였다. 온도를 16분 동안 80°C로 올리고, 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 배기 밸브를 열어 미반응 프로필렌을 제거하였다. 반응기를 열고 중합체 분말을 수집하고 칭량하였다.

[0387]

비교예 CE1 내지 CE2에 대하여 하기 촉매를 제조하였다:

[0388]

촉매 제조

[0389]

먼저, 0.1 mol의 MgCl₂ × 3 EtOH를 대기압에서 반응기에서 250 ml의 데칸에 불활성 조건하에 현탁시켰다. 용액을 -15°C의 온도로 냉각시키고, 온도를 상기 수준으로 유지하면서 300 ml의 저온 TiCl₄를 첨가하였다. 그 다음, 슬러리의 온도를 20°C로 서서히 증가시켰다. 이 온도에서, 0.02 mol의 디옥틸프탈레이트 (DOP)를 슬러리에 첨가하였다. 프탈레이트를 첨가한 후, 온도를 90분 동안 135°C로 올리고, 슬러리를 60분 동안 정치시켰다. 그 다음, 또 다른 300 ml의 TiCl₄를 첨가하고, 온도를 135°C에서 120분 동안 유지시켰다. 그 후, 촉매를 액체로부터 여과하고, 80°C에서 300 ml의 헵탄으로 6회 세척하였다. 그 다음, 고체 촉매 성분을 여과하고 건조시켰다.

[0390]

촉매 및 그 제조 개념은 일반적으로 예를 들어 특허 공보 EP 491566, EP 591224 및 EP 586390에 기재되어 있다.

[0391]

촉매의 VCH 개질

[0392]

이 실시예는 실시예 1b에 따라 수행되었지만, 촉매로서 실시예 C2a)에 따라 제조한 프탈레이트 함유 촉매 (Ti 함량 1.8 wt%)를 사용하였다. 52 ml의 오일, 1.17 g의 TEAL, 0.73 g의 공여체 D를 사용하였다. 반응 온도는 이 촉매를 사용했을 때 65°C였다. 최종 촉매 중 미반응 VCH의 농도는 200 ppm 중량이었다. 미반응 VCH의 농도는 이 프탈레이트 함유 촉매의 경우 더 높은 반응 온도에도 불구하고 본 발명의 실시예에 기재한 무(無)프탈레이트 촉매의 경우보다 거의 2배 높았다.

[0393]

외부 공여체로서 디(시클로펜틸) 디메톡시 실란 (공여체 D)를 사용하였다.

[0394]

본 발명의 실시예와 동일한 중합체 디자인을 CE1 및 CE2에서 선택하였다.

[0395]

중합 데이터는 표 1에서 볼 수 있다.

표 1

	IE1	CE 1	IE2	CE 2
TEAL/Ti [mol/mol]	200	200	200	200
TEAL/공여체 [mol/mol]	5	15	5	15
예비중합				
온도 [°C]	28	30	28	30
체류 시간 [h]	0.2	0.3	0.2	0.3
루프 R1				
R1 온도 [°C]	75	75	70	75
R1 압력 [bar]	45	55	45	55
R1 체류 시간 [h]	0.4	0.3	0.4	0.4
R1 H2/C3 비 [mol/kmol]	9.2	30	7.1	25
R1 C2/C3 비 [mol/kmol]	0	0	0	0
R1 스플릿 [%]	41	38	48	50
R1 MFR2 [g/10 min]	223	205	163	155
R1 XCS [wt%]	4.2	2.0	4.4	2.0
GPR1 R2				
R2 온도 [°C]	80	80	80	80
R2 압력 [bar]	18	32	15	33
R2 체류 시간 [h]	0.9	1.8	1.6	1.7
R2 C2/C3 비 [mol/kmol]	0	0	0	0
R2 H2/C3 비 [mol/kmol]	45.3	180	85.5	205
R2 스플릿 [%]	31	34	33	32
R2 MFR2 [g/10 min] 전체	136	160	161 (MFR _M)	161 (MFR _M)
GPR1 생성물에 대하여 계산한 MFR ₂	70	95	160	161
R2 XCS [wt.%]	3.2	2.1	3.9	2.0
R2 C2 함량 [wt.%]	0	0	0	0
GPR2 R3				
R3 온도 [°C]	80	85	75	80
R3 압력 [bar]	16	31	14	32
R3 체류 시간 [h]	1.6	2.3	0.4	1.2
R3 C2/C3 비 [mol/kmol]	0	2	335	505
R3 H2/C2 비 [mol/kmol]*	0.3*	30*	183	210
R3 스플릿 [%]	10	12	19	18
R3 MFR2 [g/10 min]	95 (MFR _M)	65 (MFR _M)	63	67
GPR2 생성물에 대하여 계산한 MFR2	15	6	1.2	1.3
R3 XCS [wt.%]	3.0	3.2	22.7	18
R3 C2 [wt%]	0	0.1	9.9	7.6
R3 C2(XCS) [wt%]	0	3.5	44	42
R3 IV(XCS) [dl/g]	n.d.	n.d.	2.35	2.6

[0396]

GPR3 R4				
R4 온도 [°C]	80	80	-	-
R4 압력 [bar]	14	22	-	-
R4 체류 시간 [h]	1.0	0.9	-	-
R4 C2/C3 비 [mol/kmol]	351	490	-	-
R4 H2/C2 비 [mol/kmol]	66	200	-	-
R4 스플릿 [%]	18	16	-	-
최종 생성물				
MFR ₂ [g/10 min]	39	37	63	67
C2 함량 [wt%] 전체	8.0	6.5	9.7	7.6
XCS [wt%]	20	16	22	18
XCS 의 C2 [wt%]	40	40	44	42
XCS 의 고유 점도 [dl/g]	3.2	2.6	2.4	2.6

* IE1 및 CE1 에서의 H2/C3 비

[0397]

[0398]

개별 반응기에서 수득한 생성물의 특성은 균질화된 물질 상에서가 아니라 반응기 샘플 (스팟 샘플) 상에서 측정하였다. 최종 수지의 특성은 균질화된 물질 상에서 측정하였으며, MFR₂ 는 하기 기재하는 바와 같은 압출 혼합 과정으로 제조되는 펠렛 상에서 측정하였다.

[0399]

IE1 및 IE2 의 중합체에 2 wt% 의 상기 마스터배치를 혼합하였다.

[0400]

또한, 모든 수지는 0.1 wt% 의 BASF AG 사제 펜타에리트리틸-테트라키스(3-(3',5'-디-tert. 부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트, (CAS-no. 6683-19-8, 상표명 Irganox 1010), BASF AG 사제 0.1 wt% 의 트리스 (2,4-디-t-부틸페닐) 포스페이트 (CAS-no. 31570-04-4, 상표명 Irgafos 168), 및 Croda Polymer Additive 사제 0.05 wt% 의 칼슘 스테아레이트 (CAS-no. 1592-23-0) 와 이축 압출기에서 혼합하였다.

[0401]

표 3 에 기계적 중합체 파라미터를 열거하였다:

표 3

파라미터	단위	CE1	IE1	CE2	IE2
인장 모듈러스	MPa	1597	1577	1574	1304
NIS 1eA +23°C	kJ/m ²	5.3	8.3	3.6	5.7
NIS 1eA -20°C	kJ/m ²	2.6	3.7	1.97	3.0
IPT +23°C	J	25.8	23.8	18.9	20.9
IPT -20°C	J	9.7	17.5	9.9	18.3
NIS(23°C) > 13-2.01ln(MFR _T)		아니오	예	아니오	예

[0402]

[0403]

표 3 및 도 1 로부터 본 발명의 헤테로상 프로필렌 공중합체 (HECO) 가 비교 예에 비해 개선된 스티프니스/충격 균형을 갖는다는 것을 분명히 알 수 있다.

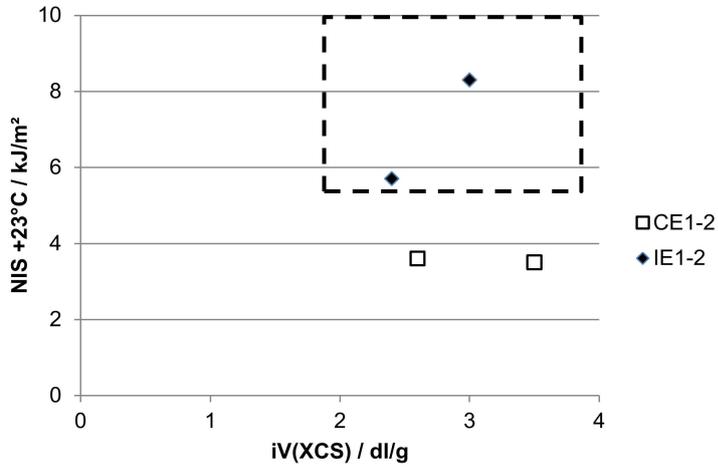
[0404]

도 2 는 NIS 와 MFR (전체) 사이의 관계에 대한 요건이 오직 본 발명의 실시예에서만 충족된다는 것을 보여준다.

도면

도면1

도 1은 CE1 내지 CE2에 비해 본 발명의 실시예 IE1 내지 IE2가 유사한 IV(XCS)에서 충격 강도가 더 높다는 것을 입증한다



도면2

부등식: $NIS(23^{\circ}C) > 13 - 2.01 \ln(MFR_T)$

