



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월30일
(11) 등록번호 10-1581596
(24) 등록일자 2015년12월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/06 (2006.01) C08F 2/14 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01) C08F 4/651 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7001578
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월05일
심사청구일자 2014년01월21일
- (85) 번역문제출일자 2014년01월21일
- (65) 공개번호 10-2014-0027490
- (43) 공개일자 2014년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/063138
- (87) 국제공개번호 WO 2013/004781
국제공개일자 2013년01월10일
- (30) 우선권주장
11173031.3 2011년07월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11504957 A
JP2004527607 A
KR1020080016580 A*
US04211670 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
보레알리스 아게
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라제
17-19 아이지디 타워
- (72) 발명자
데 스메트 에피
벨기에 비-3050 오우트-헤벨레 프란시스 크라베슈
트라트 14
헨드릭스 로데빅
벨기에 비-2450 메르호우트 율 그리텐스슈트라트
3
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **동일배열 폴리프로필렌의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 2.5 wt.-% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 슬러리 중합 방법에 관한 것으로서,

- (a) 지글러-나타 촉매 (ZN),
- (b) 프로필렌 및 임의로 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 및
- (c) 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D)

를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하고, 적어도 상기 제 1 반응기 (R1) 에서 상기 폴리프로필렌 (PP) 의 중합을 실시한다.

(72) 발명자

페르빔프 베르너

벨기에 비-3980 테셴델로 게넨보스슈트라트 32

페르하이엔 마르크

벨기에 비-2440 겔 드리회크 1 에이치

알레메르쉬 파울

벨기에 비-3980 테셴델로 발모렌슈트라트 44

관차이어 에르빈

벨기에 비-3381 카펠렌 도르프슈트라트 78

야콥스 프란키주스

벨기에 비-9940 에퍼겜 라이브뢰크슈트라트 58

다니엘스 이포

벨기에 비-3520 촌호펜 앙슈테겐제백 24

슈토름스 크리슈토프

벨기에 비-9112 지나이-바스 지나이도르프 5 부스
5

명세서

청구범위

청구항 1

2.5 wt.% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 슬러리 중합 방법으로서,

- (a) 지글러-나타 촉매 (ZN),
- (b) 프로필렌 및 임의로 에틸렌 또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 또는 에틸렌 및 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 및
- (c) 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D)

를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하고, 공여제를 포함하는 희석제 (D)를 제 1 반응 용기 (R1)에 직접 공급하고, 적어도 상기 제 1 반응기 (R1) 에서 상기 폴리프로필렌 (PP) 의 중합을 실시하는, 슬러리 중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 슬러리 중합 방법이 직렬로 연결된 제 1 반응기 (R1) 및 제 2 반응기 (R2) 의 적어도 2 개의 반응기를 포함하는 슬러리 중합 방법.

청구항 3

2.5 wt.% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 슬러리 중합 방법으로서,

상기 폴리프로필렌 (PP) 의 중합은 직렬로 연결된 제 1 반응기 (R1) 및 제 2 반응기 (R2) 의 적어도 2 개의 반응기에서 일어나고, 또한

- (a) 지글러-나타 촉매 (ZN),
- (b) 프로필렌 및 임의로 에틸렌 또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀 또는 에틸렌 및 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 및
- (c) 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D)

를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하며, 공여제를 포함하는 희석제 (D)를 제 1 반응 용기 (R1)에 직접 공급하고,

(d1) 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도는 30 °C 초과이거나,

또는,

(d2) 제 1 반응기 (R1) 에서의 중합은 예비중합이 아니거나,

또는,

(d3) 제 1 반응기 (R1) 에서 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 과 제 1 반응기 (R1) 에 존재하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 의 중량비 [폴리프로필렌 (PP) 중량 / 지글러-나타 촉매 (ZN) 중량] 는 1000/1 [g/g] 초과이거나,

또는,

(d4) 상기 (d1) 내지 (d3) 중 적어도 2 이상인,

슬러리 중합 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 공여제 (DA) 가 지글러-나타 촉매 (ZN) 에 대한 외부 공여제 (EDA) 인 슬러리 중합 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급되는 지글러-나타 촉매 (ZN) 가 의

부 공여제 (EDA) 를 포함하는 슬러리 중합 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 공여제 (DA) 가

메틸 포르메이트, 에틸 아세테이트, 비닐 아세테이트, 프로필 아세테이트, 옥틸 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 발레레이트, 에틸 스테아레이트, 메틸 클로로아세테이트, 에틸 디클로로아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸 1-헥실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 에틸 크로토네이트, 디부틸 말레에이트, 디에틸 부틸말로네이트, 디에틸 디부틸말로네이트, 에틸 시클로헥산카르복실레이트, 디에틸 1,2-시클로헥산-디카르복실레이트, 디-2-에틸헥실 1,2-시클로헥산-디카르복실레이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 옥틸 벤조에이트, 시클로헥실 벤조에이트, 페닐 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 메틸 톨루에이트, 에틸 톨루에이트, 아밀 톨루에이트, 에틸 에틸벤조에이트, 메틸 아니세이트, 에틸 아니세이트, 에틸 에톡시벤조에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트 및 디옥틸 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는, 슬러리 중합 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 공여제 (DA)가 메틸 메타크릴레이트인 슬러리 중합 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

희석제 (D) 내의 공여제 (DA) 의 양이 0.002 내지 0.02 wt.% 의 범위이거나,

또는

지글러-나타 촉매 (ZN) 가 2 세대 지글러-나타 촉매이거나,

또는

희석제 (D) 내의 공여제 (DA) 의 양이 0.002 내지 0.02 wt.% 의 범위이고, 지글러-나타 촉매 (ZN) 가 2 세대 지글러-나타 촉매인,

슬러리 중합 방법.

청구항 9

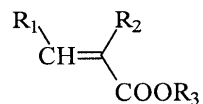
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 지글러-나타 촉매 (ZN) 가

TiCl₃,

유기 알루미늄 화합물 (AC),

유기 에테르 (EC),

화학식 (I) 의 화합물



(식 중,

R₁ 및 R₂ 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3 의 알킬기이고,

R₃ 은 탄소수 6 이상의 알킬기이다), 및

임의로 외부 공여제 (ED)

를 포함하는 슬러리 중합 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

유기 알루미늄 화합물 (AC) 이 트리에틸 알루미늄, 트리프로필 알루미늄, 트리부틸 알루미늄, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 디프로필 알루미늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되거나,

또는

유기 에테르 (EC) 가 디에틸에테르, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디-n-아밀에테르 및 디-n-헥실에테르로 이루어진 군에서 선택되거나,

또는

유기 알루미늄 화합물 (AC) 이 트리에틸 알루미늄, 트리프로필 알루미늄, 트리부틸 알루미늄, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 디프로필 알루미늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되고, 유기 에테르 (EC) 가 디에틸에테르, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디-n-아밀에테르 및 디-n-헥실에테르로 이루어진 군에서 선택되는,

슬러리 중합 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

화학식 (I) 의 화합물이 메타크릴산의 헥실 에스테르, 메타크릴산의 헵틸 에스테르, 메타크릴산의 옥틸 에스테르, 메타크릴산의 2-에틸헥실 에스테르, 메타크릴산의 데실 에스테르, 메타크릴산의 도데실 에스테르, 메타크릴산의 트리데실 에스테르 및 메타크릴산의 옥타데실 에스테르로 이루어진 군에서 선택되거나,

또는

외부 공여제 (ED) 가 공여제 (DA) 이거나,

또는

화학식 (I) 의 화합물이 메타크릴산의 헥실 에스테르, 메타크릴산의 헵틸 에스테르, 메타크릴산의 옥틸 에스테르, 메타크릴산의 2-에틸헥실 에스테르, 메타크릴산의 데실 에스테르, 메타크릴산의 도데실 에스테르, 메타크릴산의 트리데실 에스테르 및 메타크릴산의 옥타데실 에스테르로 이루어진 군에서 선택되고, 외부 공여제 (ED) 가 공여제 (DA)인,

슬러리 중합 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 희석제 (D) 가 C₄-알칸, C₅-알칸, C₆-알칸, C₇-알칸, C₈-알칸, C₉-알칸, C₁₀-알칸, C₁₁-알칸, C₁₂-알칸, C₁₃-알칸, C₁₄-알칸, C₁₅-알칸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 슬러리 중합 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 희석제 (D) 가 회수된 희석제이며, 상기 회수된 희석제 (D) 는, 슬러리 중합 방법으로부터 제거되고, 정제하고, 공여제 (DA) 와 혼합한 후, 제 1 반응 용기 (R1) 에 다시 공급되는 희석제인 슬러리 중합 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단일중합체 (H-PP) 인 슬러리 중합 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

2 개의 반응기 (R1 + R2) 에서 50 wt.% 이상의 폴리프로필렌 (PP) 을 제조하거나,

또는

제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도가 40 내지 100 °C 의 범위이거나,

또는

2 개의 반응기 (R1 + R2) 에서 50 wt.% 이상의 폴리프로필렌 (PP) 을 제조하고, 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도가 40 내지 100 °C 의 범위인,

슬러리 중합 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이

시차 주사 열량측정법에 의해 측정된 159 °C 초과 용융 온도 Tpm

또는

시차 주사 열량측정법에 의해 측정된 111 °C 초과 결정화 온도 Tpc

또는

시차 주사 열량측정법에 의해 측정된 159 °C 초과 용융 온도 Tpm 및 시차 주사 열량측정법에 의해 측정된 111 °C 초과 결정화 온도 Tpc

를 가지는 슬러리 중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지글러-나타 촉매 존재하에서 제조되는 동일배열 폴리프로필렌의 신규 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리프로필렌은 많은 최종 용도에 선택되는 물질이다. 적용되는 기술 분야에 따라서, 폴리프로필렌은 변경되어야 한다. 예를 들어, 축전기에서 유전체물질로서 사용되는 폴리프로필렌은 고순도이어야 하며, 상당히 높은 동일배열성을 가져야 한다.

[0003] 초기에는, 표준 동일배열성이 약 95 % (데칼린 가용성 분획 약 4 wt.-%) 인 고순도 폴리프로필렌만이 이용되었다. 이들 중합체 유형은 제 1 세대의 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조되었다.

[0004] 한편, 동일배열성이 적어도 97 내지 98 % (데칼린 가용성 분획: 1.0 내지 1.5 wt.-%) 이하인 고순도 폴리프로필렌 (촉매 잔류물 함량이 낮음) 이 이용되었다. 이들 폴리프로필렌은 제 2 세대의 지글러-나타 촉매를 사용하는 슬러리 중합 방법으로부터 수득 가능하다. 폴리프로필렌이 고순도이더라도, 동일배열성이 향상됨에 따라서 촉매 활성이 저하되기 때문에, 비교적 많은 양의 촉매를 사용해야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 촉매 활성을 고수준으로 유지시키는 조건하에서, 당업자가 높은 동일배열성의 고순도 폴리프로필렌을 제조할 수 있도록 하는 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 발견은, 프로필렌 중합을, 공여제를 함유하는 희석제를 사용하는, 지글러-나타 촉매를 이용한 슬러리 중합 방법에서 수행해야 한다는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 따라서, 본 발명은 2.5 wt.-% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 슬러리 중합 방법에 관한 것으로서,

[0008] (a) 지글러-나타 촉매 (ZN),

[0009] (b) 프로필렌 및 임의로 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 및

[0010] (c) 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D)

[0011] 를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하고, 적어도 상기 제 1 반응기 (R1) 에서 상기 폴리프로필렌 (PP) 의 중합을 실시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 놀랍게도, 본 발명에 따른 슬러리 중합 방법은 높은 촉매 활성을 특징으로 하며, 높은 동일배열성의 폴리프로필렌 (PP) 을 산출한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 상기 폴리프로필렌은 초고순도이며, 즉, 회분 함량이 30 ppm 미만이다.

[0013] 용어 "슬러리 중합 방법" 은 당업계에 공지되어 있는 것으로 이해된다. 따라서, 슬러리 중합 방법은, 본 발명에 의하면, 고품 중합체, 즉, 폴리프로필렌 (PP) 을 액상 중합 매질중에서 형성하는 중합 방법을 의미한다. 상기 액상 매질은 바람직하게는 50 wt.-% 이상의 희석제 (D) 를 포함한다.

[0014] 본 발명에 따른 슬러리 중합 방법은 특히 산업적 규모의 방법으로서 이해된다. 산업적 규모의 방법에서는, 예를 들어 실험실 규모의 방법에서 발생하지 않는 문제가 발생한다는 것이 충분히 알려져 있다. 따라서, 실험실 작업을 형성하는 것으로 알려질 수 있는 접근안은 대규모에 반드시 실용적이지는 않다. 그러므로, 본 발명의 특별한 발견은, 촉매 활성을 고수준으로 유지시키는 조건하에서, 2.5 wt.-% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 대규모 슬러리 중합 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본원에서 사용되는 "제 1 반응기 (R1)" 또는 "제 2 반응기 (R2)" 와 같은, 용어 "중합 반응기" 또는 "반응기" 는, 주 중합이 상기 반응기(들)에서 일어난다는 것을 나타낼 것이다. 이 정의는 모든 방법이, 예를 들어 예비중합 용기에서의 예비중합 단계를 포함하는 조건을 배제하지 않는다. 그러나, 용어 "반응기", 특히 용어 "제 1 반응기 (R1)" 또는 "제 2 반응기 (R2)" 는 이들 반응기에서 (주) 슬러리 중합이 일어나고, 예를 들어 임의의 예비중합은 일어나지 않는다는 것을 나타낼 것이다. 전형적으로, 예비중합 단계에서는, 온화한 조건하에서 소량의 중합체가 제조된다. 따라서, 본 발명에 있어서, 예비중합은 바람직하게는 중합체, 즉, 폴리프로필렌 (PP) 과 촉매, 즉, 지글러-나타 촉매 (ZN) 의 중량비가 1000 미만, 보다 바람직하게는 700 미만, 더욱 바람직하게는 500 미만, 더욱더 바람직하게는 400 미만인 중합 단계로서 이해된다. 이러한 예비중합은 전형적으로 50 °C 미만, 보다 바람직하게는 40 °C 미만, 더욱 바람직하게는 30 °C 미만의 온도에서 달성된다.

[0016] 또한, 폴리프로필렌 (PP) 의 슬러리 중합은 적어도 제 1 반응 용기 (R1) 에서 일어난다. 그러나, 상기 방법이 대규모에서 사용된다는 것을 고려하면, 슬러리 중합은 2 개, 3 개, 4 개 또는 5 개의 용기와 같이, 적어도 2 개의 반응 용기에서 수행되는 것이 바람직하다. 1 개 초과와 반응 용기를 사용하는 경우, 반응 용기는 직렬로 연결된다. 바람직하게는, 모든 반응 용기에서 슬러리 중합이 일어난다. 주 중합은 첫번째의 2 개의 반응 용기 (R1 + R2) 에서 달성되며, 즉, 50 wt.-% 이상, 보다 바람직하게는 60 wt.-% 이상, 더욱 바람직하게는 70 wt.-% 이상의 폴리프로필렌 (PP) 이 첫번째의 2 개의 반응 용기 (R1 + R2) 에서 제조된다.

[0017] 이점에 유념하면서, 본 발명은 특히 2.5 wt.-% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가지는 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 위한 슬러리 중합 방법에 관한 것으로서,

[0018] 상기 폴리프로필렌 (PP) 의 중합은 직렬로 연결된 제 1 반응기 (R1) 및 제 2 반응기 (R2) 의 적어도 2 개의 반응 용기에서 일어나고, 또한

[0019] (a) 지글러-나타 촉매 (ZN),

[0020] (b) 프로필렌 및 임의로 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 및

[0021] (c) 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D)

[0022] 를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하며,

- [0023] (d1) 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도는 30 °C 초과이고,
- [0024] 및/또는,
- [0025] (d2) 제 1 반응기 (R1) 에서의 중합은 예비중합이 아니며,
- [0026] 및/또는,
- [0027] (d3) 제 1 반응기 (R1) 에서 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 과 제 1 반응기 (R1) 에 존재하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 의 중량비 [폴리프로필렌 (PP) 중량 / 지글러-나타 촉매 (ZN) 중량] 는 1000/1 초과, 바람직하게는 1500/1 초과, 보다 바람직하게는 2000/1 초과이다.
- [0028] 본 발명의 또다른 필수적인 양상은, 희석제 (D) 가 공여제 (DA) 를 포함한다는 것이다. 희석제 (D) 내에 공여제 (DA) 의 사용은, 촉매 활성을 고수준으로 유지하면서, 보다 높은 동일배열 폴리프로필렌 (PP) 의 제조를 지지한다는 것이 밝혀졌다.
- [0029] 공여제 (DA) 는 바람직하게는 지글러-나타 촉매 (ZN) 에 대해 통상적으로 외부 공여제 (ED) 로서 작용하는 화합물이다. 따라서, 공여제 (DA) 는 외부 공여제 (EDA) 인 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 공여제 (DA), 즉, 외부 공여제 (EDA) 는 메틸 포르미에이트, 에틸 아세테이트, 비닐 아세테이트, 프로필 아세테이트, 옥틸 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 발레레이트, 에틸 스테아레이트, 메틸 클로로아세테이트, 에틸 디클로로아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸 1-헥실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 에틸 크로토네이트, 디부틸 말레이트, 디에틸 부틸말로네이트, 디에틸 디부틸말로네이트, 에틸 시클로헥산카르복실레이트, 디에틸 1,2-시클로헥산-디카르복실레이트, 디-2-에틸헥실 1,2-시클로헥산-디카르복실레이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 프로필 벤조에이트, 부틸 벤조에이트, 옥틸 벤조에이트, 시클로헥실 벤조에이트, 페닐 벤조에이트, 벤질 벤조에이트, 메틸 톨루에이트, 에틸 톨루에이트, 아밀 톨루에이트, 에틸 에틸벤조에이트, 메틸 아니세이트, 에틸 아니세이트, 에틸 에톡시벤조에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트 및 디옥틸 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0030] 더욱 바람직한 공여제 (DA), 즉, 외부 공여제 (EDA) 는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸 1-헥실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 공여제 (DA), 즉, 외부 공여제 (EDA) 는 메틸 메타크릴레이트이다.
- [0031] 바람직하게는, 공여제 (DA) 의 농도는 비교적 낮다. 따라서, 희석제 (D) 내의 공여제 (DA) 의 양은 300 wt-ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 250 wt-ppm 의 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 200 wt-ppm 의 범위인 것으로 생각된다.
- [0032] 본 발명에서 사용되는 희석제 (D) 는 슬러리 중합 방법에 사용되는 임의의 희석제일 수 있다. 따라서, 희석제 (D) 는 C₄-알칸, C₅-알칸, C₆-알칸, C₇-알칸, C₈-알칸, C₉-알칸, C₁₀-알칸, C₁₁-알칸, C₁₂-알칸, C₁₃-알칸, C₁₄-알칸, C₁₅-알칸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 희석제 (D) 는 C₁₀-알칸, C₁₁-알칸, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 희석제 (D) 는 회수된 희석제이다. 따라서, 본 발명의 슬러리 중합 방법에서 사용되는 희석제 (D) 는 재순환된다. 즉, 슬러리 중합 방법으로부터 제거된 희석제 (D) 를 정제하고, 공여제 (DA) 를 첨가한다. 그 후, 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D) 를 상기 방법에 다시 공급하고, 특히 제 1 반응 용기 (R1) 에 다시 공급한다. 희석제 (D) 의 정제는 당업계에 공지되어 있으며, 본 발명의 일부가 아니다. 전형적으로, 혼성배열 폴리프로필렌과 같은 용해된 중합체 부산물, 또는 지글러-나타 촉매로부터 발생하는 에테르 화합물과 같은 용해된 물질 또는 촉매 세정 단계에서 발생하는 알코올 화합물과 같은 물질은 정제 동안에 희석제 (D) 로부터 제거한다. 예를 들어, 본 발명에 있어서, 알코올 화합물은 물을 이용하여 희석제 (D) 로부터 추출하는 것이 바람직하다. 혼성배열 폴리프로필렌은 희석제 (D) 의 증발에 의해 제거하는 것이 바람직하다. 마지막으로, 희석제 (D) 에서는 물 및 에테르, 즉, 유기 에테르 (EC) 와 같은 경질 분획을 제거한다. 희석제 (D) 의 정제는 오늘날 충분히 진보되고 있지만, 모든 잔류물을 완전히 제거할 수 없다. 이것은 특히 에테르 화합물, 즉, 유기 에테르 (EC) 에 적용된다. 본 발명의 방법에 의해서, 공여제 (DA) 를 함유하는 회수된 희석제 (D) 를 사용하는 경우, 높은 촉매 활성으로, 높은 동일배열성의 폴리프로필렌 (PP) 을 획득할 수 있다는 것을 이제 발견하였다.

[0034] 이론에 구애됨이 없이, 회석제 (D) 내에 존재하는 공여제 (DA) 는, 에테르 화합물, 즉, 유기 에테르 (EC) (회수된 회석제 (D) 내에 존재하고/거나 지글러-나타 촉매의 일부임) 가 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 의 동일배열성을 감소시키는 것을 방지할 수 있을 것이다. 에테르 화합물은 동일배열성에 역효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 또한, 지글러-나타 촉매의 공여제 (DA), 특히 외부 공여제 (ED), 예를 들어 바람직하게는 상술한 바와 같은 외부 공여제 (EDA) 는 에테르 화합물, 즉, 유기 에테르 (EC) 의 상기 효과를 상쇄함으로써, 폴리프로필렌의 동일배열성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 따라서, 공여제 (DA) 는 지글러-나타 촉매에 대해 외부 공여제 (ED) 로서 사용된다. 그러나, 이러한 외부 공여제 (ED) 의 사용은 촉매 활성의 저하를 동반하기 때문에, 제한된 양 만이 적용 가능하다. 또한, 특정량의 외부 공여제 (ED), 즉, 외부 공여제 (EDA) 로는, 동일배열성을 추가로 향상시킬 수 없는 것으로 관찰되었다. 본 발명의 발견은, 중합 방법에서의 이후의 단계에서 공여제 (DA) 를 첨가하는 경우, 이들 과제를 극복할 수 있다는 것이다. 다시 말해서, 공여제 (DA) 는 회석제 (D) 와 함께, 바람직하게는 적은 농도로, 제 1 반응 용기 (R1) 에 직접 공급되어야 한다. 이로써, 외부 공여제 (ED) 를 포함하지 않는 지글러-나타 촉매 (ZN) 또는 외부 공여제 (ED) 를 포함하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 를 사용할 수 있으며, 후자가 바람직하다. 특히, 하기에서 정의하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 와 같은, 외부 공여제 (ED) 를 포함하는 지글러-나타 촉매를 사용하는 것이 가능하고, 여기에서, 외부 공여제 (ED) 의 양은 상당히 적으며, 즉, 바람직하게는 2000 wt ppm 미만, 즉, 50 내지 2000 wt ppm, 보다 바람직하게는 1000 wt ppm 미만, 즉, 50 내지 1000 wt ppm, 더욱 바람직하게는 500 wt ppm 미만, 즉, 50 내지 500 wt ppm, 예를 들어 250 wt ppm 미만, 즉, 50 내지 250 wt ppm 이다. 이러한 지글러-나타 촉매 (ZN), 즉, 외부 공여제 (ED) 를 소량으로 포함하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 를 본 발명에 따른 슬러리 중합 방법에서 사용함으로써, 당업자는 촉매 활성을 고수준으로 유지시키면서, 높은 동일배열성의 폴리프로필렌 (PP) 을 제조할 수 있다.

[0035] 본 발명에서 사용되는 바람직한 지글러-나타 촉매 (ZN) 는 소위 2 세대 지글러-나타 촉매이다. 특히 바람직한 지글러-나타 촉매 (ZN) 는 US 4,534,953 및 EP 0 099 026 A2 에서 각각 정의되어 있는 것이다. 이들 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

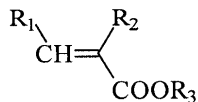
[0036] 따라서, 지글러-나타 촉매 (ZN) 는 하기를 포함하는 것이 바람직하다:

[0037] (a) $TiCl_3$,

[0038] (b) 유기 알루미늄 화합물 (AC),

[0039] (c) 유기 에테르 (EC),

[0040] (d) 화학식 (I) 의 화합물



[0041] (식 중,
[0042]

[0043] R_1 및 R_2 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3 의 알킬기이고,

[0044] R_3 은 탄소수 6 이상의 알킬기이다), 및

[0045] (e) 임의로 외부 공여제 (ED).

[0046] 바람직하게는, 유기 알루미늄 화합물 (AC) 은 트리에틸 알루미늄, 트리프로필 알루미늄 또는 트리부틸 알루미늄 과 같은 트리알킬 알루미늄; 디메틸 알루미늄 모노클로라이드, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드, 디프로필 알루미늄 모노클로라이드 또는 디에틸 알루미늄 모노브로마이드와 같은 디알킬 알루미늄 모노할라이드; 및 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드와 같은 알킬 알루미늄 세스퀴할라이드; 및 메틸 알루미늄 디클로라이드 또는 에틸 알루미늄 디클로라이드와 같은 알킬 알루미늄 디할라이드이다.

[0047] 따라서, 유기 알루미늄 화합물 (AC) 은 트리에틸 알루미늄, 트리프로필 알루미늄, 트리부틸 알루미늄, 디메틸 알루미늄 클로라이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 디프로필 알루미늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특히 바람직하다. 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 유기 알루미늄 화합물 (AC) 은 디에틸 알루미늄 클로라이드이다.

[0048] 유기 에테르 (EC) 는 바람직하게는 디알킬에테르, 디알케닐에테르 또는 알킬알케닐에테르이다. 따라서, 유

기 에테르 (EC) 는 바람직하게는 디에틸에테르, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디-n-아밀에테르, 디-n-헥실에테르, 디-n-헵틸에테르, 디-n-옥틸에테르, 디-n-데실에테르, 디-n-도데실에테르, n-아밀-n-부틸에테르, n-부틸-n-옥틸에테르, n-프로필-n-헥실에테르, 비스(1-부테닐)에테르, 비스(1-옥테닐)에테르 및 프로필-1-부테닐에테르로 이루어진 군에서 선택된다. 더욱 바람직한 유기 에테르 (EC) 는 디에틸에테르, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디-n-아밀에테르 및 디-n-헥실에테르로 이루어진 군에서 선택된다. 하나의 구현예에 있어서, 유기 에테르 (EC) 는 디부틸에테르, 즉, 디-n-부틸에테르이다.

[0049] 화학식 (I) 로 나타내는 화합물은 아크릴산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르; 메타크릴산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르; 크로톤산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르; 이소크로톤산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르; 안젤산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르; 및 티글산의 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 트리데실 및 옥타데실 에스테르를 포함한다.

[0050] 이들 에스테르 화합물 중에서도, R₁ 및 R₂ 의 하나 이상이 수소 원자이고, 나머지가 수소 원자 또는 메틸기이며, R₃ 이 탄소수 6 내지 18 의 알킬기인 화학식 (I) 로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0051] 따라서, 화학식 (I) 의 화합물은 메타크릴산의 헥실 에스테르, 메타크릴산의 헵틸 에스테르, 메타크릴산의 옥틸 에스테르, 메타크릴산의 2-에틸헥실 에스테르, 메타크릴산의 데실 에스테르, 메타크릴산의 도데실 에스테르, 메타크릴산의 트리데실 에스테르 및 메타크릴산의 옥타데실 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특히 바람직하다. 하나의 특정한 구현예에 있어서, 화학식 (I) 의 화합물은 메타크릴산의 트리데실 에스테르이다.

[0052] 상술한 바와 같이, 본 발명의 슬러리 중합 방법에서 사용되는 바람직한 지글러-나타 촉매 (ZN) 는 충분히 공지되어 있으며, US 4,534,953 및 EP 0 099 026 A2 에 기재되어 있다. 따라서, 이의 제조에 관해서는, 상기 2 개의 문헌을 참조한다.

[0053] 지글러-나타 촉매 (ZN) 가 외부 공여제 (ED) 를 함유해야 하는 경우에는, 상기 정의한 공여제 (DA) 인 것이 바람직하다. 따라서, 외부 공여제 (ED) 는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸 1-헥실 메타크릴레이트 및 트리데실 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 외부 공여제 (ED) 는 메틸 메타크릴레이트이다.

[0054] 지글러-나타 촉매 (ZN) 가 외부 공여제 (ED) 를 함유하는 경우, 이 공여제는, 상기 촉매를 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급하기 전에, 상기 촉매에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0055] 3 세대 및 4 세대의 지글러-나타 촉매와는 다르게, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 지글러-나타 촉매, 즉, 2 세대는 지지되지 않으며, 즉, 실리카 지지 물질 또는 염화마그네슘 지지체를 포함하지 않는다.

[0056] 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급되는 공여제 (DA) 를 포함하는 희석제 (D) 및 지글러-나타 촉매 (ZN) 외에도, 또한 단량체를 공급해야 한다. 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단일중합체 (H-PP) 또는 프로필렌 랜덤 공중합체 (R-PP) 인지에 따라서, 프로필렌 및 임의로 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀을 적어도 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급한다. 프로필렌 및 임의로 기타 공단량체의 사용량은 원하는 최종 생성물에 상당히 의존한다. 폴리프로필렌이 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체이거나, 또는 공단량체로서 임의의 다른 고급 알파 올레핀을 함유하는 경우, 제 1 반응 용기 (R1) 에 공급되는 전형적인 공단량체는 1 내지 10 wt.-% 의 범위, 바람직하게는 5 wt.-% 미만이다.

[0057] 슬러리 중합 방법, 특히 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도는 바람직하게는 30 °C 이상, 보다 바람직하게는 40 °C 이상, 더욱 바람직하게는 50 °C 이상, 더욱더 바람직하게는 60 °C 이상, 예를 들어 65 °C 이상이다. 따라서, 슬러리 중합 방법, 특히 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 반응 온도는 40 내지 100 °C 의 범위, 보다 바람직하게는 50 내지 80 °C 의 범위, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 °C 의 범위, 더욱더 바람직하게는 65 내지 75 °C 의 범위인 것으로 생각된다.

[0058] 슬러리 중합 방법, 특히 제 1 반응 용기 (R1) 에서의 압력은 바람직하게는 8 내지 9 barg 의 범위, 보다 바람직하게는 8.5 내지 9.0 barg 의 범위이다.

[0059] 제 1 반응기 (R1) 에서의 폴리프로필렌 (PP) 의 체류 시간은 바람직하게는 0.4 시간 이상, 보다 바람직하게는 0.45 내지 0.60 시간의 범위이다. 제 1 반응 용기 (R1) 다음의 각각의 반응 용기에서, 체류 시간은 0.6 시간 이상, 보다 바람직하게는 0.7 내지 1.1 시간의 범위이다.

- [0060] 또한, 제 1 반응기 (R1) 에서 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 과 제 1 반응기 (R1) 에 존재하는 지글러-나타 촉매 (ZN) 의 중량비 [폴리프로필렌 (PP) 중량 / 지글러-나타 촉매 (ZN) 중량], 또는 다시 말해서, 촉매 활성은 1000/1 [g/g] 이상, 보다 바람직하게는 1500/1 [g/g] 이상, 더욱 바람직하게는 2000/1 [g/g] 이상, 예를 들어 2500/1 [g/g] 이상이다.
- [0061] 본 발명의 슬러리 중합 방법에 의해 수득되는 폴리프로필렌 (PP) 은 높은 동일배열성을 특징으로 한다. 따라서, 본 발명의 슬러리 중합 방법의 폴리프로필렌 (PP) 은 2.5 wt.-% 이하, 보다 바람직하게는 2.0 wt.-% 이하, 더욱 바람직하게는 1.6 wt.-% 이하, 더욱더 바람직하게는 1.0 wt.-% 이하의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가진다. 따라서, 본 발명의 슬러리 중합 방법의 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 0.2 내지 2.5 wt.-% 의 범위, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2.0 wt.-% 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.8 wt.-% 의 범위, 더욱더 바람직하게는 0.2 내지 1.5 wt.-% 의 범위, 예를 들어 0.2 내지 1.0 wt.-% 의 범위의 데칼린 가용성 분획 (DS) 을 가진다.
- [0062] 따라서, 본 발명의 슬러리 중합 방법의 폴리프로필렌 (PP) 은 3.5 wt.-% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 wt.-% 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 wt.-% 이하, 더욱더 바람직하게는 1.3 wt.-% 이하의 n-헵탄 가용성 분획 (HS) 을 가진다. 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 슬러리 중합 방법의 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 0.5 내지 3.5 wt.-% 의 범위, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.5 wt.-% 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.0 wt.-% 의 범위, 예를 들어 0.5 내지 1.3 wt.-% 의 범위의 n-헵탄 가용성 분획 (HS) 을 가진다.
- [0063] 바람직하게는, 본 발명의 폴리프로필렌 (PP) 은 높은 용융 온도 T_m 및 결정화 온도 T_c 를 특징으로 하는 비교적 높은 결정화도를 가진다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP) 은 하기를 가지는 것이 바람직하다:
- [0064] (a) 바람직하게는 159 °C 초과, 보다 바람직하게는 160 °C 초과, 더욱 바람직하게는 160 내지 165 °C 의 범위의, 시차 주사 열량측정법으로 측정된 용융 온도 T_m ,
- [0065] 및/또는
- [0066] (b) 111 °C 초과, 보다 바람직하게는 112 °C 초과, 더욱 바람직하게는 112 내지 117 °C 의 범위의, 시차 주사 열량측정법으로 측정된 결정화 온도 T_c ,
- [0067] 및/또는
- [0068] (c) 48 % 초과, 보다 바람직하게는 50 % 초과, 더욱 바람직하게는 54 % 초과, 시차 주사 열량측정법으로 측정된 결정화도.
- [0069] 바람직하게는, 본 발명의 폴리프로필렌 (PP) 은 1 내지 10 g/10 min 의 범위, 보다 바람직하게는 1.5 내지 8.0 g/10 min 의 범위의, ISO 1133 에 따라서 측정된 용융 흐름 지수 MFR_2 (230 °C) 를 가진다.
- [0070] 바람직하게는, 본 발명의 폴리프로필렌 (PP) 은 또한 M_w/M_n 으로서 정의되는 넓은 분자량 분포 (MWD) 를 특징으로 한다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 4.0 초과, 보다 바람직하게는 5.0 내지 10.0 의 범위, 더욱 바람직하게는 5.5 내지 8.0 의 범위, 더욱더 바람직하게는 5.5 내지 7.5 의 범위의 분자량 분포 (MWD) 를 가진다.
- [0071] 또한, 폴리프로필렌 (PP) 은 이의 분자량에 의해서 정의될 수 있다. 즉, 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 200,000 내지 800,000 g/mol 의 범위, 보다 바람직하게는 350,000 내지 650,000 g/mol 의 범위의, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC; ISO 16014-1/-2/-4) 로 측정된 중량 평균 분자량 (M_w) 을 가진다.
- [0072] 특정한 방법으로 인해, 상기 수득되는 본 발명의 폴리프로필렌 (PP) 은 소량의 촉매 잔류물을 함유한다. 즉, 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 30 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만의 회분 함량을 가진다.
- [0073] 폴리프로필렌 (PP) 은 프로필렌 단일중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 이며, 전자가 특히 바람직하다.
- [0074] 본 발명에서 사용되는 표현인 프로필렌 단일중합체는 실질적으로, 즉, 99.7 wt.-% 초과, 더욱 바람직하게는 99.8 wt.-% 이상의 프로필렌 단위로 이루어지는 폴리프로필렌과 관련이 있다. 바람직한 구현예에 있어서, 프로필렌 단일중합체에서는 프로필렌 단위만이 검출 가능하다. 공단량체 함량은 FT 적외선 분광법에 의해

측정된다.

[0075] 폴리프로필렌 (PP) 이 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 인 경우, 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 프로필렌과 공중합 가능한 단량체, 예를 들어 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₁₂ α-올레핀, 특히 에틸렌 및/또는 C₄ 내지 C₈ α-올레핀, 예를 들어 1-부텐 및/또는 1-헥센과 같은 공단량체를 포함하는 것으로 생각된다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 이루어진 군에서 선택되는, 프로필렌과 공중합 가능한 단량체를 포함하며, 특히 이들로 이루어진다. 보다 구체적으로는, 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 프로필렌 이외에, 에틸렌 및/또는 1-부텐에서 유도 가능한 단위를 포함한다. 바람직한 구현예에 있어서, 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 에틸렌 및 프로필렌으로만 유도 가능한 단위를 포함한다.

[0076] 또한, 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 바람직하게는 0.3 초과 내지 1.0 wt.-% 의 범위, 보다 바람직하게는 0.3 초과 내지 0.8 wt.-% 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.3 초과 내지 0.7 wt.-% 의 범위의 공단량체 함량을 가지는 것으로 생각된다.

[0077] 용어 "랜덤" 은 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 의 공단량체가 프로필렌 공중합체내에 랜덤하게 분포되어 있는 것을 나타낸다. 용어 랜덤은 IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996) 에 의해 이해된다.

[0078] 이하에서, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0079] **실시예**

[0080] **1. 정의/측정 방법**

[0081] 하기 용어 및 측정 방법의 정의는, 달리 정의하지 않는 한, 상기 본 발명의 일반적인 기재뿐만 아니라, 하기의 실시예에도 적용된다.

[0082] **NMR-분광법 측정:**

[0083] 폴리프로필렌의 ¹³C-NMR 스펙트럼은, 1,2,4-트리클로로벤젠/벤젠-d₆ (90/10 w/w) 에 용해시킨 시료로부터 130 °C 에서 Bruker 400 MHz 분광기에 기록하였다. 트리아드 분석을 위해, 문헌: T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujo, and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) and Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994) 에 기재된 방법에 따라서 지정을 수행한다.

[0084] NMR-측정은, 당업계에 충분히 공지된 방식으로, mmmm 펜타드 농도를 측정하는데 사용되었다.

[0085] **평균 분자량, 분자량 분포:**

[0086] 평균 분자량 (M_w, M_n), M_w/M_n (식 중, M_n 은 수 평균 분자량이고, M_w 는 중량 평균 분자량이다) 으로 표시되는 분자량 분포 (MWD) 는, ASTM D 6474-99 ; ISO 16014-1/-2/-4 에 따라서, 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 을 사용하여, 140 °C 에서 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 로 측정하였다.

[0087] **MFR₂ (230 °C)** 는 ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg 하중) 에 따라서 측정한다.

[0088] **용융 온도 (피크 용융 온도 T_p) 및 엔탈피 (ΔH_f), 결정화 온도 (피크 결정화 온도 T_p) 및 엔탈피 (ΔH_c),** ISO 11357-3 에 따름:

[0089] 5 내지 10 mg 시료에 대해서, Mettler TA820 시차 주사 열량측정법 (DSC) 으로 측정한다.

[0090] +23 에서 +210 °C 까지의 온도 범위에서 10 °C/min 의 주사 속도로, ISO 11357-3 에 기재된 온도 주사에 따라서 DSC 를 작동시킨다. 결정화 온도 및 엔탈피 (ΔH_c) 는 냉각 단계로부터 측정하고, 용융 온도 및 용융 엔탈피 (ΔH_f) 는 제 2 가열 단계로부터 측정한다. 용융 온도, 결정화 온도, 용해열 ΔH_f (J/g) 및 결정화열 ΔH_c (J/g) 는 표준화 방법에 기재된 바와 같이 측정한다.

[0091] 결정화도는 % 결정화도 = 100 × ΔH_f/ΔH_{100%} (여기에서, 폴리프로필렌의 경우, ΔH_{100%}(J/g) 는 209.0 J/g 이다) (Polymer handbook, J Brandrup&E.H. Immergut, Eds, 3rded., John Wiley & Sons, New York 1989) 이다.

[0092] **FTIR 분광법에 의한 공단량체 함량의 정량화:**

- [0093] 공단량체 함량은, 당업계에 충분히 공지된 방식으로, 정량적 ¹³C 핵자기공명 (NMR) 분광법을 통해 검량한 기본 지정후, 정량적 푸리에 변환 적외선 분광법 (FTIR) 으로 측정한다. 100-500 μm 두께의 박막을 압착시키고, 전송 방식으로 스펙트럼을 기록한다.
- [0094] 구체적으로는, 폴리프로필렌-코-에틸렌 공중합체의 에틸렌 함량은, 720-722 및 730-733 cm⁻¹ 에서 확인된 정량적 밴드의 기준선 보정 피크 면적을 이용하여 측정한다. 정량적 결과는 막 두께를 참조하여 수득된다.
- [0095] **데칼린 가용물 (DS):**
- [0096] 2 g 중합체 시료를 100 ml 안정화 데카히드로나프탈렌 (= 데칼린) 에, 160 °C 에서 가열 및 1 hr 동안 교반함으로써 용해시킨다. 용액을 실온에서 1 시간 동안 냉각시킨 후, 25 °C 의 수조에 1 시간 동안 놓는다. 용액을 여과한다. 20 ml 의 여과액을, 타르를 칠한 알루미늄 팬에 정량적으로 옮긴다. 팬을, 느린 질소 기류로 덮인 195 °C 의 핫 플레이트 상에 놓는다. 팬 내의 잔류물이 거의 건조되었을 때, 팬을 140 °C 의 진공 오븐에 2 시간 동안 놓는다.
- [0097] 여과액의 전체 고체 농축물이 가용성 분획의 측정값이다. 데칼린 가용물 계산값 = {(잔류물 g)/(시료 g)} × 5 × 100 %.
- [0098] **n-헵탄 가용물 (HS):**
- [0099] 5 g 중합체 시료를 Kumagawa 유리 추출기내에서 비등 n-헵탄중에 1 시간 동안 추출한다. 용액을 60 °C 까지 냉각시킨다. 그 후, 추출기를 90 °C 의 진공 오븐에 1 시간 동안 놓은 후, 15 min 간 실온까지 냉각시킨다.
- [0100] n-헵탄 가용성 분획은 100-동일배열 지수로서 정의되며, 상기 동일배열 지수는 {B/A} × 100 으로서 % 로 계산된다:
- [0101] A = 추출전 중합체 중량 (g)
- [0102] B = 추출후 중합체 중량 (g)
- [0103] **회분 함량:**
- [0104] 100 g 중합체 시료 (0.01 mg 정밀도까지 측정) 를 정밀하게 측정된 고순도 백금 도가니 (0.01 mg 정밀도까지 측정) 에 넣고, 가스 버너로 완전히 연소시킨다. 이어서, 연소후에 유지된 내용물을 갖는 도가니를 1000 °C 의 전기로에 15 분간 놓는다. 내용물을 갖는 도가니를 추출기에서 3 hr 동안 냉각시킨다. 도가니 및 내용물을 0.01 mg 정밀도까지 정밀하게 측정한다.
- [0105] 회분 함량은 {(C-A)/B} × 1,000,000 = ppm 회분으로서 계산된다:
- [0106] A = 빈 도가니 중량 (g)
- [0107] B = 중합체 시료 중량 (g)
- [0108] C = 회분화 후의 도가니 + 내용물 중량 (g)
- [0109] **2. 실시예**
- [0110] **비교예 1**
- [0111] 직렬의 5 개의 연속 교반 탱크 반응기에서 슬러리 중합을 발생시켰다. 밀도가 0.76 kg/ℓ 인, 알칸, 대략 10 % C₁₀ 및 90 % C₁₁ 이성질체의 혼합물로 이루어진 희석제 (메틸 메타크릴레이트가 없음) 를 제 1 반응기에 공급하였다. 프로필렌 및 촉매 배치를 제 1 반응기에 공급하였다. 또한, 프로필렌을 제 2 반응기에 공급하였다. 촉매 배치는 제 2 세대의 지글러-나타 촉매 및 상술한 바와 동일한 희석제 조성물을 함유한다. 지글러-나타 촉매는 촉매 배치의 중량에 대해서, 1.6 wt.-% TiCl₃, 1.5 wt.-% 디에틸 알루미늄 클로라이드 및 외부 공여제로서 125 wt ppm 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0112] 온도는 모든 5 개의 연속 교반 탱크 반응기에서 약간 다르며, 제 1 반응기에서의 68.5 °C 내지 마지막 반응기에서의 75 °C 사이에서 변화한다. 제 1 반응기에서의 압력은 8.7 barg 로 조절한다.
- [0113] 혼성배열 폴리프로필렌과 같은 부산물, 및 촉매 잔류물을 분리함으로써, 수득된 동일배열 폴리프로필렌을 공지 의 방식으로 정제하였다.

[0114] 수득된 동일배열 폴리프로필렌은 4.5 wt-%의 n-헵탄 가용물에 상응하는 3.5 wt.-%의 데칼린 가용성 분획 (DS) 및 160.1 °C의 용융 온도를 가졌다. 촉매 활성은 3.18 kg PP/g 촉매였다.

[0115] **비교예 2**

[0116] 비교예 1 과 동일한 공정 조건을 사용하였다. 상기와는 다르게, 촉매 조성물은 이제 외부 공여체로서 2580 wt-ppm 메틸 메타크릴레이트를 함유한다. 비교예 1 에서와 같이, 혼성배열 폴리프로필렌과 같은 부산물, 및 촉매 잔류물을 분리함으로써, 수득된 동일배열 폴리프로필렌을 상기와 동일한 공지의 방식으로 정제하였다.

[0117] 수득된 동일배열 폴리프로필렌은 2.0 wt-%의 n-헵탄 가용물에 상응하는 1.5 wt.-%의 데칼린 가용성 분획 (DS) 및 162.0 °C의 용융 온도를 가졌다. 촉매 활성은 1.70 kg PP/g 촉매로 감소하였다.

[0118] **본 발명의 실시예 1**

[0119] 비교예 1 과 동일한 공정 조건을 사용하였다. 또한, 동일한 촉매를 사용하였다. 상기와는 다르게, 제 1 중합 반응기에 공급되는 희석제는 이제 20 wt-ppm의 메틸 메타크릴레이트를 함유하였다.

[0120] 정제후, 수득된 동일배열 폴리프로필렌은 1.3 wt-%의 n-헵탄 가용물에 상응하는 1.0 wt.-%의 데칼린 가용성 분획 (DS) 및 163.1 °C의 용융 온도를 가졌다. 촉매 활성은 비교예 1 과 동일하였다.