



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0022101  
 (43) 공개일자 2008년03월10일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C08F 210/06</i> (2006.01) <i>C08F 210/02</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 210/00</i> (2006.01) <i>C08F 210/02</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 210/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7029041<br/>             (22) 출원일자 2007년12월12일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2007년12월12일<br/>             (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/062152<br/>             국제출원일자 2006년05월09일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2006/120190<br/>             국제공개일자 2006년11월16일<br/>             (30) 우선권주장<br/>             05103964.2 2005년05월12일<br/>             유럽특허청(EPO)(EP)<br/>             60/682,353 2005년05월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>             바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘<br/>             이탈리아 20124 밀라노 비아 페르골레시 25</p> <p>(72) 발명자<br/>             카발리에리 클라우디오<br/>             이탈리아 아이-44100 페라라 비아 란차 36/1<br/>             후지이시 히로시<br/>             일본 가와사키켄 가와사키쿠 야코 2초메 3-2 선알<br/>             로머가부시킴가이샤 가와사키 디벨롭먼트 센터<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>             특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

**(54) 프로필렌-에틸렌 공중합체 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

4.5 ~ 7 중량% 범위의 에틸렌 함량; 3.5 ~ 5.5 범위의 Mw/Mn (GPC 로 측정); 4 미만의 Mz/Mw (GPC 로 측정); 2-1 위치변환 부재, 및 143 °C 미만의 용융 온도 (Tm) (비핵 등급) 으로 특징지어지는 랜덤 프로필렌-에틸렌 공중합체가 제공된다. 상기 공중합체는 충격 및 광학 특성 사이의 우수한 균형을 보이고, 이는 비스브레이킹 후에도 유지된다.

(72) 발명자

**오츠보 아키히로**

일본 가와사키켄 가와사키쿠 야코 2쵸메 3-2 선알  
로머가부시킴가이샤 가와사키 디벨롭먼트 센터

**판탈레오니 로베르토**

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 니베스 제시 20

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

다음의 특징을 가지는 프로필렌/에틸렌 공중합체:

- 4.5 ~ 7 중량% 범위의 에틸렌 함량;
- 3.5 ~ 5.5 범위의 Mw/Mn (GPC 로 측정);
- 4 미만의 Mz/Mw (GPC 로 측정);
- 2-1 위치변환의 부재, 및
- 143 °C 미만의 녹는점 (Tm) (비(非)핵 등급).

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 에틸렌 함량이 5 ~ 6.5 중량%, 더 바람직하게 5 ~ 6% 인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, Mw/Mn 가 3.5 ~ 5.3 범위인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, Mz/Mw 수치가 3.8 미만인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 녹는점이 125 ~ 135 °C 범위인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 135 °C 에서 테트라린 중 고유 점도 [ $\eta$ ] 가 1.5 초과인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 7**

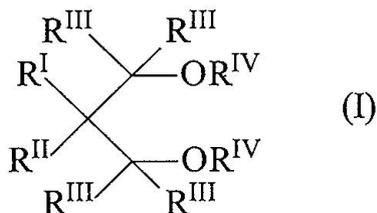
제 1 항에 있어서, 용융 흐름 속도가 0.05 ~ 20 g/10' 범위인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 올리고머 함량이 0.4% 미만인 프로필렌/에틸렌 공중합체.

**청구항 9**

제 1 항에 따른 프로필렌/에틸렌 공중합체의 제조 방법으로서, 중합 매질로서 액체 프로필렌의 슬러리 내에서 수행되고, 마그네슘 클로라이드 화합물에 지지되는 두 성분인 하나 이상의 티타늄-할로겐 결합 및 하나 이상의 전자-공여 화합물 (내부 공여) 을 함유하는 고체 촉매 성분을 함유하는 촉매 시스템의 존재하에서 수행되고, 상기 전자 공여 화합물은 1,3-디에테르, 특히 화학식 (I) 의 1,3-디에테르에서 선택되는 방법:



[식 중, 동일 또는 상이한 R<sup>I</sup> 및 R<sup>II</sup> 은 수소 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄화수소기로서 이는 또한 하나 이상

의 환형 구조를 형성할 수 있고; 서로 동일 또는 상이한 R<sup>III</sup> 기는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄화수소기이고; 서로 동일 또는 상이한 R<sup>IV</sup> 기는 수소일 수 없다는 것만 제외하고 R<sup>III</sup> 정의와 동일하고; 각각의 R<sup>I</sup> ~ R<sup>IV</sup> 기는 할로젠, N, O, S 및 Si 에서 선택되는 헤테로원자를 함유할 수 있음].

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 슬러리 밀도가 550 kg/m<sup>3</sup> 미만인 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 프로필렌-에틸렌 공중합체와 현탁액 중에서 수행되는 그 특정한 제조 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 특성의 특정한 집합으로 특징지어지고, 기계적 및 광학 특성의 우수한 균형을 보이는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 제공한다.

**배경기술**

<2> 이소택틱 폴리프로필렌을 다수의 용도로 적합하게 만드는 우수한 특성의 이례적인 조합을 지닌다는 것은 당업계에 널리 공지되어 있으나; 지나치게 높은 강성으로 인해 불충분한 충격 강도를 지닌다는 단점이 있다. 이러한 단점을 제거하기 위하여 합성 공정을 적절하게 개질시키거나 또는 고무와 배합하는 등 많은 시도를 하였다.

<3> 합성 공정의 개질은 프로필렌 입체규칙적 단일중합 공정에 하나 이상의 공중합 단계를 도입하는 것을 본질적으로 포함한다. 특히 특정 적용에서, 프로필렌과 소량 (0.5 ~ 4 중량%) 의 공단량체, 예컨대 에틸렌 및/또는 α-올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센을 공중합함으로써 프로필렌 단일중합체의 결정성을 감소시키는데 유용한 것으로 공지되어 있다. 이러한 방식으로 소위 랜덤 결정질 프로필렌 공중합체가 수득되는데, 이는 단일중합체와 비교하였을 때 더 양호한 유연성 및 투명성으로 본질적으로 특징지어진다.

<4> 이러한 재료는 많은 적용 분야에서, 예를 들어 관개 파이프, 식수 및 기타 액체 식품 수송 파이프, 가열 장치, 단일층 병 (세제용), 다중층 병 (음료용), 각종 포장 및 단단한 식품 용기용 단일층 또는 다중층 필름에 사용될 수 있다.

<5> 그러나, 프로필렌 랜덤 공중합체가 양호한 투명성을 가지긴 하지만, 상기한 적용에서 만족스럽게 사용될 수 있는 단일중합체보다, 특히 저온에서, 충분히 더 양호한 충격 저항성을 제공하지 않는다.

<6> 단일중합체에 적당량의 엘라스토머성 프로필렌-에틸렌 공중합체를 첨가하고, 기계적 배합 또는 연속 중합을 하여 소위 헤테로상 공중합체를 생성함으로써 폴리프로필렌의 충격 저항성을 개선할 수 있다고 오랫동안 공지되어 왔다. USP 4,634,740 또는 WO 01/92406 와 같은 다수의 특허에 기재된 이 용액은 주로 재료의 투명성 감소를 야기한다. 또한, 헤테로상 공중합체의 결정질 부분이 녹는점을 비교적 높은 수치로 만듦으로써, 이러한 재료의 가공성에 부정적인 영향을 줄 수 있다.

<7> 반면, 당해 분야의 랜덤 프로필렌 공중합체 중 에틸렌 함량을 증가시키면, 자일렌 가용성 분획의 증가가 광학 특성의 추가적인 증가로 보상되지 않기 때문에, 특히 중합체가 비스브레이킹 되어 (과산화물 분해(oxidic degradation) 에 의한) 높은 용융 흐름 속도를 가지는 낮은 분자량 중합체를 생성하여 불리한 특성의 균형이 수득되는 것이 인식되어왔다. 본 출원인은, 반응기-등급 상태 및 저분자량에서 비스브레이킹되었을 때 모두, 광학, 충격 및 가공 특성의 우수한 균형을 보이고, 특정한 특성의 집합을 특징으로 하는 신규 프로필렌 랜덤 공중합체를 발견하였다. 이러한 중합체는 본 발명의 또 다른 주제를 구성하는 특정한 촉매 성분을 사용하는 것을 포함하는 특정 방법을 통해 수득할 수 있다.

<8> 따라서 본 발명의 프로필렌-에틸렌 공중합체는 하기를 특징으로 한다:

<9> - 4.5 ~ 7 중량% 범위의 에틸렌 함량 (IR 분광법으로 측정);

<10> - 3.5 ~ 5.5 범위의 Mw/Mn (GPC 로 측정);

<11> - 4 미만의 Mz/Mw (GPC 로 측정);

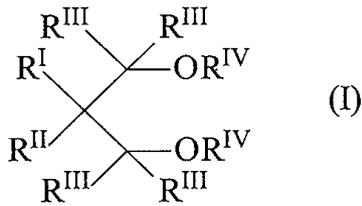
<12> - 2-1 위치변환의 부재, 및

- <13> - 143 °C 미만의 녹는점 (Tm) (비(非)핵 등급).
- <14> 상기 특성은 바람직하게 반응기 등급으로서의 중합체에서, 특히 핵형성, 또는 과산화물 처리와 같은 임의의 하류 처리 전에 보여진다. 바람직하게, 에틸렌 함량은 5 ~ 6.5 중량%, 더 바람직하게 5 ~ 6 % 범위이다.
- <15> 바람직하게, Mw/Mn (상기 방법으로 측정됨) 은 3.5 ~ 5.3 특히 3.5 ~ 4.5 범위이고; Mw/Mn 수치는 바람직하게 3.8 미만, 더 바람직하게 3.5 미만이다.
- <16> 용융 온도 (비(非)핵 중합체에 대하여 특정하게 상기한 DSC 방법을 포함) 은 주로 120 ~ 140 °C 범위, 바람직하게 125 ~ 135 °C 범위이다. 본 발명의 바람직한 측면에서 공중합체는 상기 범위 중에 있는 단일 용융 피크로 특징지어진다. 일부 경우, 피크는 고온 용융점 쪽으로의 슬더 포지션 (shoulder position) 을 보이는 비대칭 외관을 가진다.
- <17> 또한 공중합체는 135 °C 의 테트라린 중 고유 점도 [ $\eta$ ] 가 1.5 초과, 바람직하게 1.8 초과인 것을 특징으로 한다.
- <18> 용융 흐름 속도는 0.01 ~ 50, 바람직하게 0.05 ~ 20, 더 바람직하게 0.1 ~ 5 범위일 수 있고; 더 바람직하게 용융 흐름 속도는 0.1 ~ 2 범위이다.
- <19> 상기 공중합체는 또한, 주로 1 % 미만을 특징으로 하고, 특히 과산화물을 이용하여 중합체의 Mw 가 0.5% 미만, 특히 0.4 % 미만으로 감소되었을 때 매우 낮은 올리고머 함량을 특징으로 한다. 본 발명에 따라 올리고머 분획은 하기한 방법에 따라 25 °C 에서 자일렌에 가용성이고, 하기 방법에 따라 측정된 평균 분자량 (Mw) 이 1000 미만인 중합체 부분으로 고려된다.
- <20> 이 특성은 이러한 공중합체에서 수득한 필름의 점성 거동에 큰 영향을 주고, 이는 블로킹 인덱스 및 마찰 계수를 통해 평가되고, 이는 선행기술과 비교하여 본 발명에서 특히 낮다. 이러한 특징은 이로부터 수득된 공중합체 및 생성물에 증가된 작업성을 제공하므로 개선된 경제성과 연관된다. 게다가, 올리고머의 저 함량은 또한 블루밍 효과를 경감시켜 상기 중합체 및 이의 대상에 개선된 광학 특성을 부여한다. 본 발명의 공중합체는 다양한 적용에서 양호한 결과를 내며 사용될 수 있다. 특히 이는 포장용 필름의 제조 (주조 및 BOPP 기술 모두), 사출 성형 물품의 제조에 적합하고, 이는 충격 및 광학 특성 사이의 우수한 균형을 특징으로 한다.  
 하기 보고되는 실시예에서, 동일한 에틸렌 함량을 가지는 통상의 공중합체보다 본 발명의 공중합체가 반응기-등급으로서, 증가된 연성 (낮은 굴곡 탄성률) 을 가지는 것을 확인된다. 증가된 연성은 또한 동일한 중합체 (표 3) 의 첨가 버전 (additivate version) 에서도 명백하다. 게다가, 표 2 및 4 에서 명백히 보여지듯이, 특히 MRF 이 과산화물 처리에 의해 증가될 때 본 발명의 공중합체는 동일한 에틸렌 함량을 가지는 통상의 공중합체보다 현저하게 낮은 쉘 개시 온도 (Seal Initiation Temperature (SIT)) 수치 및 탁도 (haze) 로 특징지어진다. 이러한 낮은 SIT 수치는 매우 중요한데, 이는 쉘링 시간을 감소시키고, 이와 관련하여 필요한 에너지를 감소시켜 더 효율적인 공정을 가능하게 하기 때문이다. 반면, 낮은 탁도와 그로 인하여 증가된 포장 분야에서 매우 중요한 투명성은 생산된 물품의 외관을 크게 개선시킨다.

**발명의 상세한 설명**

- <21> 본 발명의 공중합체는 입체특이성 Z/N 촉매, 특히 입체특이성이 높은 Z/N 촉매의 존재하에서 프로필렌과 에틸렌의 중합을 통해 수득될 수 있다. 특히, 희석제로서 액체 단량체 (프로필렌) 를 사용하여 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물 제조에 적합한 입체특이성 지글러-나타 촉매는, 하나 이상의 티타늄-할로젠 결합을 가지는 하나 이상의 티타늄 화합물 및 하나 이상의 전자-공여 화합물 (내부 공여자) 을 함유하는 고체 촉매 성분을 함유하고, 둘 다 마그네슘 클로라이드 화합물에 지지된다. 지글러-나타 촉매 시스템은 필수 공촉매로서 유기-알루미늄 화합물 및 임의로 외부 전자-공여 화합물을 추가로 함유한다.

<22> 바람직하게, 내부 전자 공여 화합물은 1,3-디에테르, 특히 하기 화학식 (I) 의 1,3-디에테르에서 선택된다:



<23>

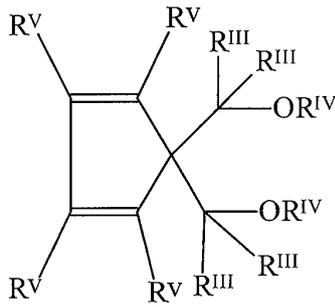
<24> [식 중, 동일 또는 상이한 R<sup>I</sup> 및 R<sup>II</sup> 은 수소 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄화수소기로서 이는 또한 하나 이상의 환형 구조를 형성할 수 있고; 서로 동일 또는 상이한 R<sup>III</sup> 기는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄화수소기이고; 서로 동일 또는 상이한 R<sup>IV</sup> 기는 수소일 수 없다는 것만 제외하고 R<sup>III</sup> 정의와 동일하고; 각각의 R<sup>I</sup> ~ R<sup>IV</sup> 기는 할로젠, N, O, S 및 Si 에서 선택되는 헤테로원자를 함유할 수 있음].

<25> 바람직하게, R<sup>IV</sup> 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬 라디칼 및 더 특히 메틸인 반면, R<sup>III</sup> 라디칼은 바람직하게 수소이다.

또한 R<sup>I</sup> 이 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필일 때, R<sup>II</sup> 은 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 이소펜틸, 2-에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 페닐 또는 벤질일 수 있고; R<sup>I</sup> 이 수소일 때, R<sup>II</sup> 는 에틸, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 2-에틸헥실, 사이클로헥실에틸, 디페닐메틸, p-클로로페닐, 1-나프틸, 1-데카하이드로나프틸일 수 있고; R<sup>I</sup> 및 R<sup>II</sup> 은 또한 동일 또는 상이할 수 있고, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 페닐, 벤질, 사이클로헥실, 사이클로펜틸일 수 있다.

<26> 에테르의 특징에는 유리하게 다음을 포함할 수 있다: 2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-쿠밀-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-(디페닐메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(1-나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(p-플루오로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2(1-데카하이드로나프틸)-1,3-디메톡시프로판, 2(p-tert-부틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디에틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디사이클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-에틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-프로필-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-페닐-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-메틸사이클로헥실-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-클로로페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-페닐에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-사이클로헥실에틸)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(2-에틸헥실)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(p-메틸페닐)-1,3-디메톡시프로판, 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디페닐-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-사이클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-비스(사이클로헥실메틸)-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디부톡시프로판, 2-이소부틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-sec-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디-tert-부틸-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디네오펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소-프로필-2-이소펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-페닐-2-벤질-1,3-디메톡시프로판, 2-사이클로헥실-2-사이클로헥실메틸-1,3-디메톡시프로판.

<27> 또한 특히 바람직한 것은 화학식 (II) 의 1,3-디에테르이다:

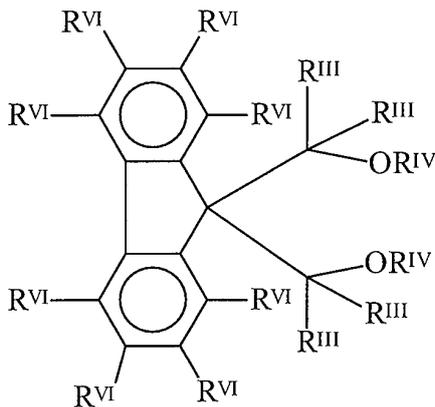


(II)

<28>

<29> [식 중, 라디칼 R<sup>IV</sup> 은 상기 정의와 동일하고, 서로 동일 또는 상이한 라디칼 R<sup>III</sup> 및 라디칼 R<sup>V</sup> 은 수소; 할로젠, 바람직하게 Cl 및 F; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 알크아릴 및 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아르알킬 라디칼로 이루어진 군에서 선택되고, 두 개 이상의 R<sup>V</sup> 라디칼은 서로 결합되어 축합 환형 구조, 포화 또는 불포화를 형성할 수 있고, 할로젠, 바람직하게 Cl 및 F; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 알크아릴 및 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아르알킬 라디칼로 이루어지는 군에서 선택되는 R<sup>VI</sup> 라디칼로 임의 치환될 수 있고; 상기 라디칼 R<sup>V</sup> 및 R<sup>VI</sup> 은 탄소 또는 수소 원자 또는 둘 다에 대한 치환체로서 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유함].

<30> 바람직하게, 화학식 (I) 및 (II) 의 1,3-디에테르에서 모든 R<sup>III</sup> 라디칼은 수소이고, 모든 R<sup>IV</sup> 라디칼은 메틸이다. 게다가, 특히 바람직한 화학식 (II) 의 1,3-디에테르는 두 개 이상의 R<sup>V</sup> 라디칼이 서로 결합하여 하나 이상의 축합 환형 구조를 형성하고, 바람직하게 벤젠성이고, R<sup>VI</sup> 라디칼로 임의 치환되는 것이다. 특히 바람직한 것은 화학식 (III) 의 화합물이다:



(III)

<31>

<32> [식 중, 동일 또는 상이한 R<sup>VI</sup> 라디칼은 수소; 할로젠, 바람직하게 Cl 및 F; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 라디칼, 선형 또는 분지형; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 알킬아릴 및 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아르알킬 라디칼이고, 탄소 또는 수소 원자 또는 둘 다에 대한 치환체로서 N, O, S, P, Si 및 할로젠, 특히 Cl 및 F 로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 임의 함유하고; 라디칼 R<sup>III</sup> 및 R<sup>IV</sup> 은 상기 화학식 (II) 의 정의와 같음].

- <33> 화학식 (Ⅱ) 및 (Ⅲ) 에 포함되는 화합물의 특징예는 하기와 같다:
- <34> 1,1-비스(메톡시메틸)-사이클로펜타디엔;
- <35> 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타디엔;
- <36> 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라페닐사이클로펜타디엔;
- <37> 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5-테트라플루오로사이클로펜타디엔;
- <38> 1,1-비스(메톡시메틸)-3,4-디사이클로펜틸사이클로펜타디엔;
- <39> 1,1-비스(메톡시메틸)인텐;
- <40> 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3-디메틸인텐;
- <41> 1,1-비스(메톡시메틸)-4,5,6,7-테트라하이드로인텐;
- <42> 1,1-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라플루오로인텐;
- <43> 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸인텐;
- <44> 1,1-비스(메톡시메틸)-3,6-디메틸인텐;
- <45> 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐인텐;
- <46> 1,1-비스(메톡시메틸)-4-페닐-2-메틸인텐;
- <47> 1,1-비스(메톡시메틸)-4-사이클로헥실인텐;
- <48> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-(3,3,3-트리플루오로프로필)인텐;
- <49> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리메틸인텐;
- <50> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-트리플루오로메틸인텐;
- <51> 1,1-비스(메톡시메틸)-4,7-디메틸-4,5,6,7-테트라하이드로인텐;
- <52> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-메틸인텐;
- <53> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-사이클로펜틸인텐;
- <54> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-이소프로필인텐;
- <55> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-사이클로헥실인텐;
- <56> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸인텐;
- <57> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-tert-부틸-2-메틸인텐;
- <58> 1,1-비스(메톡시메틸)-7-페닐인텐;
- <59> 1,1-비스(메톡시메틸)-2-페닐인텐;
- <60> 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-벤즈[e]인텐;
- <61> 1,1-비스(메톡시메틸)-1H-2-메틸벤즈[e]인텐;
- <62> 9,9-비스(메톡시메틸)플루오렌;
- <63> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-테트라메틸플루오렌;
- <64> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,4,5,6,7-헥사플루오로플루오렌;
- <65> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3-벤조플루오렌;
- <66> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,3,6,7-디벤조플루오렌;
- <67> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디이소프로필플루오렌;
- <68> 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디클로로플루오렌;

- <69> 9,9-비스(메톡시메틸)-2,7-디사이클로펜틸플루오렌;
- <70> 9,9-비스(메톡시메틸)-1,8-디플루오로플루오렌;
- <71> 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4-테트라하이드로플루오렌;
- <72> 9,9-비스(메톡시메틸)-1,2,3,4,5,6,7,8-옥타하이드로플루오렌;
- <73> 9,9-비스(메톡시메틸)-4-tert-부틸플루오렌.
- <74> 바람직한 방법에 따라, 화학식  $Ti(OR)_{n-y}X_y$  의 티타늄 화합물 (식 중, n 은 티타늄의 원자가이고, y 는 1 과 n 사이의 수임), 바람직하게  $TiCl_4$  과, 화학식  $MgCl_2 \cdot pROH$  의 부가물로부터 유도되는 마그네슘 클로라이드 (식 중, p 는 0.1 내지 6, 바람직하게 2 내지 3.5 사이의 수이고, R 은 탄소수 1 내지 18 의 탄화수소 라디칼임) 를 반응시켜 고체 촉매 성분을 제조할 수 있다. 부가물과 불혼화성인 불활성 탄화수소의 존재하에서 알코올 및 마그네슘 클로라이드를 혼합하고, 부가물의 녹는점 (100 ~ 130 °C) 의 교반 조건에서 조작함으로써 구 형태로 부가물을 제조할 수 있다. 이후, 에멀전을 빠르게 켄치시키면, 구 입자 형태의 부가물의 고체화가 야기된다. 이러한 공정에 따라 제조되는 구형 부가물의 예는 US 4,399,054 및 US 4,469,648 에 기재되어 있다. 이렇게 수득된 부가물은 Ti 화합물과 직접 반응시키거나, 미리 열 제어 탈알코올화 (80 ~ 130 °C) 처리를 하여 알코올의 몰수가 3 미만, 바람직하게 0.1 내지 2.5 인 부가물을 수득할 수 있다. Ti 화합물과의 반응은 차가운  $TiCl_4$  (일반적으로 0 °C) 에 부가물 (탈알코올화 된 것 등등) 을 현탁시키고; 혼합물을 80 ~ 130 °C 까지 가열시키고, 이 온도에서 0.5 내지 2 시간 동안 유지시켜 수행할 수 있다.  $TiCl_4$  와의 처리는 1 회 이상 수행될 수 있다. 내부 공여자는  $TiCl_4$  로 처리하는 도중에 첨가될 수 있고, 전자 공여 화합물로의 처리는 1 회 이상 반복될 수 있다. 일반적으로 화학식 (I) 의 숙시네이트는  $MgCl_2$  에 대해 0.01 ~ 1, 바람직하게 0.05 ~ 0.5 몰비로 사용된다. 구형 촉매 성분의 제조는 예를 들어 유럽 특허 출원 EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EP-A-601525 및 W098/44001 에 기재되어 있다. 상기 방법으로 수득된 고체 촉매 성분은 일반적으로 20 ~ 500 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게 50 ~ 400 m<sup>2</sup>/g 의 표면적 (B.E.T. 방법에 의함) 및 0.2 cm<sup>3</sup>/g 초과, 바람직하게 0.2 ~ 0.6 cm<sup>3</sup>/g 의 총 공극률 (B.E.T. 방법에 의함) 을 보인다. 10.000 Å 이하의 반지름을 가지는 공극에 의한 공극률 (Hg 방법) 은 일반적으로 0.3 ~ 1.5 cm<sup>3</sup>/g, 바람직하게 0.45 ~ 1 cm<sup>3</sup>/g 범위이다.
- <75> 유기-알루미늄 화합물은 바람직하게 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 알루미늄 화합물에서 선택되는 알킬-Al 이다. 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드 예컨대  $AlEt_2Cl$  및  $Al_2Et_3Cl_3$  와의 트리알킬알루미늄의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- <76> 바람직한 외부 전자-공여 화합물은 화학식  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$  (식 중, a 및 b 는 0 내지 2 의 정수, c 는 1 내지 3 의 정수이고, 합계 (a+b+c) 는 4 이고;  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$  는 헤테로원자를 임의로 가지는 탄소수 1 내지 18 의 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼 임) 의 규소 화합물을 포함한다. 특히 바람직한 것은 메틸사이클로헥실디메톡시실란, 디사이클로펜틸디메톡시실란이다. 외부 전자 공여 화합물은 유기-알루미늄 화합물과 상기 전자 공여 화합물 사이의 중량비가 0.1 ~ 50, 바람직하게 1 ~ 10 범위 이도록 하는 양이 사용된다.
- <77> 상기한 바와 같이, 액체 프로필렌을 주요 희석제 (벌크 중합) 로 사용하여 액상에서 중합 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 벌크 중합은 직렬로 연결된 하나 이상의 루프 반응기에서 수행된다. 특정 측면에서, 상기 공정은 프로필렌의 존재하에서, 0.1 내지 120 분, 바람직하게 1 내지 60 분 범위의 시간 동안 상기 촉매 성분의 예비-접촉을 수행하는 제 1 단계를 포함한다. 예비-접촉은 0 ~ 50 °C, 바람직하게 5 ~ 40 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- <78> 바람직한 구현예에서, 이렇게 형성된 촉매 시스템은 교반 용기내에서, 임의로 에틸렌의 존재하에서 수행되는, 액체 프로필렌 중 예비-중합 단계를 거쳐 고체 촉매 성분 그램 당 약 0.1 g 내지 고체 촉매 성분 그램 당 약 1000 g 양의 중합체를 형성한다. 예비-중합 단계는 0 ~ 80 °C, 바람직하게 5 ~ 50 °C, 특히 10 ~ 30 °C 의 온도에서 수행될 수 있다. 이렇게 수득된 예비-중합체는 40 ~ 120 °C, 바람직하게 50 ~ 90 °C 범위의 온도에서 20 ~ 50 bar 범위의 압력에서 조작되는 루프 반응기에 공급된다. 상기 중합 온도는 촉매 예비-접촉 석

선 및/또는 예비-중합이 존재하지 않을 경우에도 사용될 수 있다. 에틸렌은 중합체 내에서 요구되는 함량에 도달하기에 충분한 양의 기체로서 주요 중합 단계에 첨가된다. Z/N 촉매와 관련된 통상의 단량체 반응성 파라미터에 대해 알고 있는 당업자는 도입할 에틸렌의 적합한 양을 용이하게 결정할 수 있다. 유사하게 프로필렌 중합체 조성물의 분자량은 수소와 같은 공지된 조절제로 조절될 수 있다. 임의적으로 EP560035 에 기재된 것과 같은 정전기 방지제를 사용하여 막힘 문제를 최소화할 수 있다.

- <79> 본 출원인은 또한 루프 반응기의 슬러리 밀도를 개질시킴으로써 공정의 용이한 조작성에 영향을 줄 수 있음을 발견하였다. 특히 550 kg/m<sup>3</sup> (액체 매질 m<sup>3</sup> 당 중합체의 Kg 를 의미함) 미만, 바람직하게 530 미만, 더 바람직하게 510 kg/m<sup>3</sup> 미만의 슬러리 밀도에서 조작하는 것이, 특히 공중합체의 에틸렌 함량이 상당히 높은 경우 바람직하다.
- <80> 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위하여 주어진 것이고, 본 발명을 제한하고자 함이 아니다.

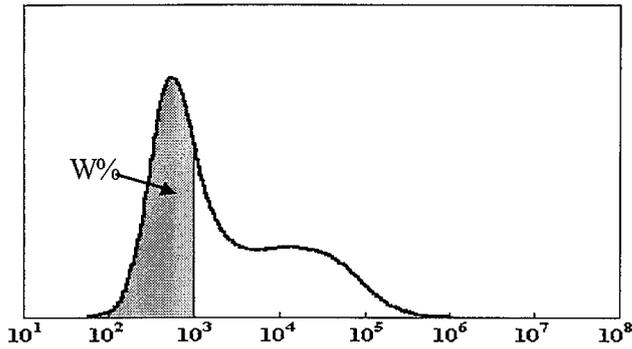
**실시예**

- <81> 프로필렌 중합체 재료의 자료는 하기 방법에 따라 수득하였다:
- <82> 공단량체 (C2) 함량
- <83> IR 분광법에 의함.
- <84> 용융 흐름 속도 (MFR)
- <85> ISO 1133 에 따라 측정함 (230 °C, 2.16 Kg).
- <86> 전체 중합체에 대한 분자량 및 MWD
- <87> 분자량 및 분자량 분포를 145 °C 에서, 입자 크기 13 μm 를 가지는 세 개의 혼상 베드 컬럼 TosoHaas TSK GMHXL-HT 가 장착된 Alliance GPCV 2000 기구 (Waters) 를 사용하여 측정하였다. 컬럼의 수치는 300 × 7.8 mm 이었다. 사용하는 이동상은 진공 증류한 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 이었고, 유속은 1.0 ml/분으로 유지시켰다. 샘플 용액을 2 시간 동안 TCB 중에서 145 °C 로 교반하면서 가열하였다. 농도는 1 mg/ml 이었다. 분해를 예방하기 위해서, 0.1 g/l 의 2,6-디터부틸-p-크레졸을 첨가하였다. 326.5 μl 의 용액을 컬럼 세트에 주입하였다. 분자량이 580 내지 7500000 범위인 10 개의 폴리스티렌 표준 샘플 (EasiCal 키트, Polymer Laboratories 사제) 을 사용하고; 동일한 생산자로부터의 11600000 내지 13200000 의 피크 분자량을 가지는 다른 부가적인 2 개의 표준을 포함하여 보정 곡선을 수득하였다. Mark-Houwink 관계식의 K 수치는 다음과 같다고 가정하였다:
- <88> 폴리스티렌 표준에 대해  $K = 1.21 \times 10^{-4}$  dL/g 이고,  $\alpha = 0.706$ ,
- <89> 샘플에 대해  $K = 2.01 \sim 2.03 \times 10^{-4}$  dL/g 이고,  $\alpha = 0.725$  임.
- <90> 3 차 다항식 적합을 사용하여 실험 자료를 내삽하고, 보정 곡선을 수득하였다. 자료 획득 및 가공은 Waters 사의 GPC 옵션 Millenium 4.00 을 사용하여 수행하였다.
- <91> 고유 점도
- <92> 135 °C 테트라하이드로나프탈렌 중에서 측정함.
- <93> 굴곡 탄성률
- <94> ISO 178 에 따라 측정함.
- <95> 항복 응력 및 파단 응력
- <96> ISO 527 에 따라 측정함.
- <97> 항복 신장률 및 파단 신장률
- <98> ISO 527 에 따라 측정함.
- <99> IZOD 충격 강도

- <100> ISO 180/1A 에 따라 측정함.
- <101> 연성/취성 전이 온도 (D/B)
- <102> 이 방법에 따라, 자동화, 컴퓨터화 타격 망치를 사용하여 2축 충격 저항성을 측정하였다.
- <103> 원형 수동 펀치 (38 mm 직경) 로 잘라서 원형 시험 표본을 수득하였다. 23 °C 및 50 RH 에서 12 시간 이상 동안 조건화하고, 1 시간 동안 시험 온도의 자동온도장치 조(bath)에 놓았다. 고리 지지체 위에 놓은 원형 표본에 타격 망치 (5.3 kg, 1/2" 직경의 반구형 펀치) 로 충격을 가하는 동안 힘-시간 곡선을 검출하였다. 사용된 기계는 CEAST 6758/000 유형 모델 no. 2 이었다.
- <104> D/B 전이 온도는 상기 충격 시험을 수행하였을 때 샘플의 50 % 가 쉽게 깨지는 온도이다.
- <105> 127 × 127 × 1.5 mm 치수를 가지는 D/B 측정용 판을 하기 방법으로 제조하였다.
- <106> 사출 프레스는 90 톤의 형체력 (clamping force) 을 가지는 Negri Bossi™ 유형 (NB 90) 이다.
- <107> 몰드는 직사각형 판 (127 × 127 × 1.5 mm) 이다.
- <108> 주요 공정 파라미터는 하기와 같다:
- <109> 배압 (bar): 20
- <110> 사출 시간 (s): 3
- <111> 최대 사출 압력 (MPa): 14
- <112> 수압식 사출 압력 (MPa): 6-3
- <113> 제 1 버팀 수압 (MPa): 4±2
- <114> 제 1 버팀 시간 (초): 3
- <115> 제 2 버팀 수압 (MPa): 3±2
- <116> 제 2 버팀 시간 (s): 7
- <117> 냉각 시간 (s): 20
- <118> 몰드 온도 (°C): 60
- <119> 용융 온도는 220 내지 280 °C 이다.
- <120> 탁도 (1 mm 판)
- <121> 본 방법에 따라, 5 × 5 cm 표본은 1 mm 두께의 절단 성형된 판이고, 탁도 수치는, Hazemeter 유형 UX-10 와 연결된 Gardner 광도 유닛을 사용하거나 또는 필터 "C" 를 가지는 G.E. 1209 광원이 장착된 동등한 기구를 사용하여 측정된다. 공지된 탁도의 참조 샘플을 사용하여 기구를 보정하였다. 시험할 판은 하기 방법에 따라 제조하였다. 75 × 75 × 1 mm 판을 GBF Plastiniector G235/90 사출 성형기를 사용하여 하기 공정 조건을 따라 90 톤 하에서 성형하였다:
- <122> 스크류 회전 속도: 120 rpm
- <123> 배압: 10 bar
- <124> 용융 온도: 260 °C
- <125> 사출 시간: 5 초
- <126> 버팀 압력으로 스위치: 50 bar
- <127> 제 1 단계 버팀 압력: 30 bar
- <128> 제 2 단계 압력: 20 bar
- <129> 버팀 압력 프로파일: 제 1 단계 5 초
- <130> 제 2 단계 10 초



<151> [식 중, XS 는 자일렌 가용성 분획의 백분율이고, W 는 GPC 곡선의 면적 백분율임].



도 1. 자일렌 가용성 분획의 분자량 분포

<152>

<153> **실시예 1-4**

<154> 하기 실시예에서 사용되는 고체 촉매는 유럽 특허 출원 EP728769 의 실시예 1 에 따라 제조되었다. 트리에틸알루미늄 (TEA1) 을 공촉매로, 디사이클로펜틸디메톡시실란을 외부 공여자로 표 1 에 기재된 중량비로 사용하였다.

<155> 중합은 표 1 에 보고한 조건하 루프 반응기에서 수행하였고, 에틸렌 공급을 변화시켜 상기 표에 보고된 공중합체를 수득하였다.

<156> 상기한 바와 같이 수득한 촉매 머드 형태의 촉매 시스템은 프로판 약 5 (Kg/h) 으로 희석시키는 예비접촉 용기에 주입하였다. 예비-접촉 용기에서 예비 중합 루프로 촉매 시스템을 공급하는데, 이때 프로필렌은 온도 20 °C 에서 공급하였다. 촉매의 루프 내 체류 시간은 약 5 분이였다. 예비중합 루프에서 수득된 예비 중합 촉매를, 표 1 에 보고한 조건하에서 작동하는 루프 반응기에 연속적으로 공급하였다. 보고한 중합 시간 이후에 수득된 중합체를 반응기에서 방출시키고 미반응 단량체로부터 분리하고 건조시켰다. 이렇게 수득된 중합체를 펠렛화하고, 기계적 측정을 하여 표 1 에 그 결과를 보고하였다.

<157> **비교예 1**

<158> 본 발명의 중합체와 동일한 에틸렌 함량을 가지는 시판되는 중합체 샘플의 특징을 규명하였다. 그 결과를 표 1 에 보고하였다.

<159> 표 1

<160>

실시예		1	2	3	4	비교예 1
<b>예비접촉</b>						
TEA/공여자	g/g	5	5	4	4	
TEA/C3 <sup>-</sup>	g/g	0.2	0.2	0.2	0.2	
T	°C	15	15	15	15	
<b>중합</b>						
C2/C3	Kg/Kg	0.025	0.028	0.028	0.032	
T°	68	68	68	68		
시간	분	67	71	67	69	
슬러리 밀도		500	500	500	500	
H <sub>2</sub> 공급	Mol-ppm	105	530	105	100	
<b>중합체 특징</b>						
MFR	g/10'	0.4	2.2	0.2	0.2	0.1
C2	Wt%	4.8	5.1	5	6	6

Mw/Mn		4.5	5.1	4.8	4.8	4.7
Mz/Mw		3.4	3.3	3.1	3	4.9
2-1 위치변환		-	-	-	-	-
X.S.	Wt%	8.3	10.1	10.5	12.4	11.8
Tm	℃	129.7	130.9	128.5	127.1	128.7
굴곡 탄성률	Mpa	670	620	635	540	610
IZOD 23 ℃	KJ/m <sup>2</sup>	-	71	81	79	78
DB T/T	℃	-	-3	-2	-6.7	-6.5
탁도 (1mm 관)	%	34	29	28.3	23.7	24.7

<161> 실시예 5 및 비교예 2

<162> 실시예 4 에서 제조된 중합체를 용융지수 6.9 가 되도록 과산화물로 비스브레이킹하였고, 특징을 규명하여 하기 결과를 수득하였다. 비교예 2 의 중합체는 비교예 1 의 중합체를 비스브레이킹하여 수득하였다.

<163> 표 2

		실시예 5	비교예 2
MFR	g/10'	6.9	5.1
굴곡 탄성률	Mpa	456	455
IZOD 23 ℃	KJ/m <sup>2</sup>	10.9	12.1
DB T/T	℃	-16	-14
SIT	℃	108	113
탁도 (1mm 관)	%	37.7	53.5

<165> 실시예 6 ~ 8 및 비교예 3

<166> 실시예 1, 2 및 4 에서 제조한 중합체와 비교예 1 의 중합체를 하기 제형과 함께 첨가하였고, 특징을 규명하고 그 결과를 하기 표 3 에 나타내었다.

<167> 표 3

실시예		6	7	8	비교예 3
실시예로부터의 중합체		1	2	4	
펠렛 제형					
Irganox B225	wt%	0.15	0.15	0.15	
칼슘 스테아레이트	wt%	0.05	0.05	0.05	
Gellal E200	wt%	0.2	0.2	0.2	
특징					
굴곡 탄성률	MPa	753	690	540	621
IZOD 23 ℃	kJ/m <sup>2</sup>	64.5	35	78	82
D/B 전이 온도	℃	2	1.8	-7.3	-5
탁도 (1mm 관)	%	12.9	9	12	18

<169> 실시예 9 및 비교예 4

<170> 실시예 8 및 비교예 3 에서 제조된 핵생성 중합체를 각각 용융 지수 20 과 27 이 되도록 과산화물로 비스브레이킹한 후, 특징을 규명하고 하기 결과를 수득하였다:

<171> 표 4

실시예		9	비교예 4
MFR	g/10'	20	27

굴곡 탄성률	Mpa	540	530
IZOD 23 °C	KJ/m <sup>2</sup>	12	10.5
탁도 (1mm 관)	%	18	28.7

<173>

**실시예 10, 11 및 비교예 5**

<174>

샘플의 중합 조건 및 구조를 하기 표에 나타내었다. 이 실험에 사용한 촉매 시스템은 실시예 1 ~ 4 에 사용한 것과 동일하다.

<175>

**예비접촉**

<176>

실온에서 5 분 동안 헥산 중, 고체 촉매를 TEAL 및 외부 공여자와 접촉시켰다.

<177>

**예비중합**

<178>

촉매, 액체 프로필렌 및 수소를 6 L 오토클레이브에 공급하고 온도를 10 분에 걸쳐 70 °C 로 증가시켰다.

<179>

**중합**

<180>

그 후 중합 도중에 오토클레이브에 에틸렌을 연속적으로 공급하였고, 에틸렌의 부분 압력을 일정하게 유지하였다. 보고한 중합 시간 후, 미반응 단량체를 방출하고, 수득된 중합체를 건조하였다.

<181>

표 5

<182>

<b>예비접촉</b>		
TEA/공여자	g/g	10
TEA/C6(헥산)	g/g	0.014
T	°C	실온
<b>중합</b>		
C2 부분 압력	MPa	0.15
T	°C	70
시간	분	60
슬러리 밀도 (최종)	Kg/L	472
H2 공급 (대 프로필렌)	Mol-ppm	250
<b>중합체 특징</b>		
MFR	g/10'	0.15
C2	Wt%	5.7
Mw/Mn		5.2
Mz/Mw		2.9
X.S.	Wt%	10.7

<183>

중합체를 용융 지수가 2.1 내지 12.3 이 되도록 과산화물로 비스브레이킹하고, 샘플의 올리고머 함량을 측정하였다. 비교예 5 의 중합체는 비교예 1 의 중합체를 비스브레이킹하여 수득하였다.

<184>

표 6

<185>

<b>실시예</b>		<b>10</b>	<b>11</b>	<b>비교예 5</b>
MFR	g/10'	2.1	12.3	5.1
C2	Wt%	5.7	5.7	6
올리고머 함량	Wt%	0.26	0.31	0.44