(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0175305
(43) 공개일자 2023년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/06 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01) *C08L 23/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/06 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7040682
(22) 출원일자(국제) 2022년04월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년11월24일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/088102
(87) 국제공개번호 WO 2022/228260
국제공개일자 2022년11월03일
(30) 우선권주장
202110448666.3 2021년04월25일 중국(CN)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코포레이션
중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘 노쓰 스트리트 22
베이징 리서치 인스티튜트 오브 케미컬 인더스트리, 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코포레이션
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
(72) 발명자
송 웬보
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
팡 위안위안
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

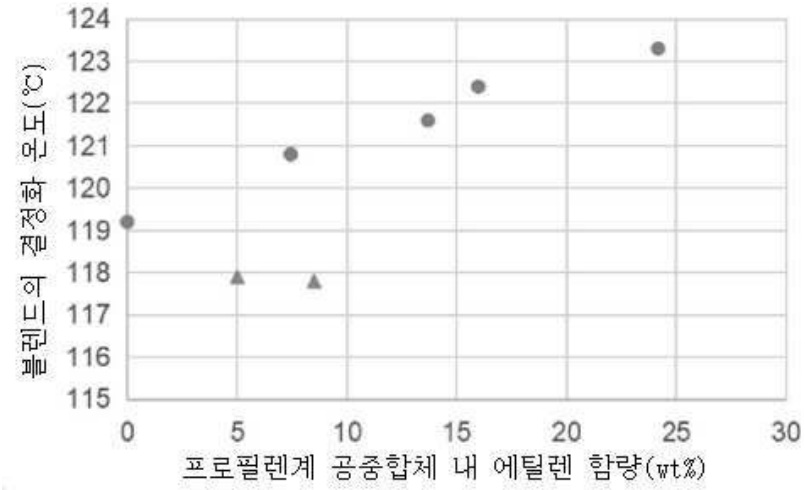
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 공중합체, 이의 제조 공정 및 용도, 및 이를 함유하는 폴리프로필렌 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 올레핀 중합 분야에 속하며, 프로필렌계 공중합체, 이의 제조 공정 및 용도, 그의 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 프로필렌계 공중합체는 60 내지 95 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 5 내지 40 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유할 수 있고; 프로필렌계 공중합체는 50% 내지 70%의 범위로 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$를 가지며, 공단량체 분산도는 $D_{[PCP]/[C]}$=[PCP]/[C] X 100%이다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌과 블렌딩 시, 공중합체는 폴리프로필렌과의 상용성이 우수하고 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 수 있으며 생성된 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성을 개선할 수 있다.

대 표 도 - 도1c



(52) CPC특허분류
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08L 23/10 (2013.01)
C08L 23/14 (2013.01)
C08F 2500/27 (2021.01)

(72) 발명자
한 수량
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
진 자오
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
왕 루성
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14
뤼 징란
중국 100013 베이징 차오양 디스트릭트 베이산휴안 이스트 로드 넘버 14

(30) 우선권주장
202110449881.5 2021년04월25일 중국(CN)
202110449898.0 2021년04월25일 중국(CN)

명 세 서

청구범위

청구항 1

프로필렌계 공중합체로서,

상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 유래 구조 단위와 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고, 바람직하게는 상기 프로필렌계 공중합체는 60 내지 95 중량%, 바람직하게는 75 내지 93 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 7-25 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고; 상기 공단량체는 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나이고; 상기 프로필렌계 공중합체는 50% 내지 70% 범위의 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$를 갖고, 상기 공단량체 분산도는 $D_{[PCP]/[C]}$=[PCP]/[C] X 100%이고, [PCP]는 상기 프로필렌계 공중합체 내의 단분산된 공단량체 구조 단위의 양이고, 상기 단분산된 공단량체 구조 단위는 프로필렌 세그먼트에 삽입된 단일 공단량체 구조 단위의 형태로 존재하는 공단량체 구조 단위이고, 및 [C]는 상기 프로필렌계 공중합체 내의 공단량체 구조 단위의 총량인, 프로필렌계 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프로필렌계 공중합체는 하기 특성 중 적어도 하나를 갖는, 프로필렌계 공중합체:

상기 프로필렌계 공중합체는 75% 내지 99%, 바람직하게는 80% 내지 97% 범위의 mmm 입체규칙도(tacticity)를 갖고;

상기 프로필렌계 공중합체는 3 내지 15의 입체규칙도 지수 m/r를 가지며;

상기 프로필렌계 공중합체는 0.84 내지 0.92g/cc, 바람직하게는 0.85 내지 0.89g/cc의 밀도를 가지며;

상기 프로필렌계 공중합체는 2.16kg의 하중 하에서 190℃에서 100g/10min 이하, 바람직하게는 20g/10min 이하의 용융 유량을 갖는, 프로필렌계 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공단량체는 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센 중 적어도 하나, 바람직하게는 에틸렌인, 프로필렌계 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로필렌계 공중합체 내의 방향족 탄화수소 화합물의 중량 함량은 500 ppm 미만, 바람직하게는 300 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 200 ppm 미만 또는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만이고, 가장 바람직하게는 방향족 탄화수소 화합물이 없는, 프로필렌계 공중합체.

청구항 5

중합체 조성물로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체를 포함하며; 바람직하게는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체 및 하나 이상의 추가 중합체를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중합체 조성물은 폴리프로필렌 조성물이고, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체

및 폴리프로필렌을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 조성물은,

(1) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체 30 내지 99.5 중량%, 바람직하게는 50 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 95 중량%; 및

(2) 0.5 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 40 중량%의 폴리프로필렌으로서, 상기 폴리프로필렌은 95 내지 100 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 0 내지 5 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고, 공단량체는 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나인, 폴리프로필렌

을 함유하는, 중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 조성물은 다음 특성 중 적어도 하나를 갖는, 중합체 조성물:

상기 폴리프로필렌 조성물은 -29℃ 이하, 바람직하게는 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물의 DSC 곡선에는 단 하나의 용융 피크가 있으며;

폴리프로필렌 조성물은 100℃ 초과 및 140℃ 미만, 바람직하게는 130℃ 미만, 더 바람직하게는 120℃ 미만의 용융점을 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물은 80℃ 이상, 바람직하게는 90℃ 이상의 초기 용융 온도를 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물은 50J/g 미만, 바람직하게는 40J/g 미만의 용융 엔탈피를 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물은 0.5 내지 50J/g, 바람직하게는 5 내지 40J/g, 보다 바람직하게는 10 내지 30J/g, 가장 바람직하게는 15 내지 25J/g의 용융 엔탈피를 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물은 20% 미만, 바람직하게는 15% 미만, 더욱 바람직하게는 5 내지 12%의 결정화도를 갖고;

상기 폴리프로필렌 조성물은 0.84 내지 0.92g/cc, 바람직하게는 0.86 내지 0.89g/cc의 밀도를 가지며;

상기 폴리프로필렌 조성물은 190℃, 2.16kg의 하중 하에서 100g/10min 이하, 바람직하게는 20g/10min 이하의 용융 유량을 가짐.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 조성물은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체 및 상기 폴리프로필렌을 용융 형태 또는 용액 형태로 혼합하여 얻어지는, 중합체 조성물.

청구항 10

프로필렌계 공중합체, 바람직하게는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서,

상기 제조 방법은,

(A) 일차 촉매와 조촉매를 사전 접촉시켜 중합 반응기에 연결된 파이프라인에서 용매 중의 균질 이온성 촉매 용액을 제자리에서(in-situ) 형성하는 단계; 및

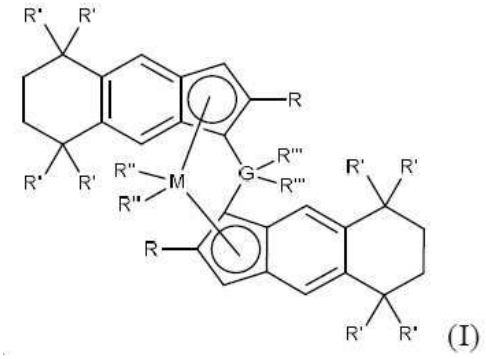
(B) 단계 (A)에서 얻은 균질 이온성 촉매 용액을 중합 반응기에 연결된 파이프라인을 통해 중합 반응기로 보내어 프로필렌 단량체, 하나 이상의 공단량체 및 선택적으로 수소와 접촉시켜 올레핀 중합을 수행하여 프로필렌계

공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, 제조 방법

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 일차 촉매는 메탈로센 촉매; 바람직하게는 화학식 (I)로 표시되는 화합물 중 적어도 하나이고;



화학식 (I)에서, M은 티타늄, 하프늄 또는 지르코늄으로부터 선택된 금속이고;

G는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 또는 납이고;

R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{20} 하이드로카르빌로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌기, C_1-C_{20} 알콕시기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고, 그리고 이들 기(groups)는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌기, C_1-C_{20} 알콕시기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고; 바람직하게는, R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{12} 알킬기, C_1-C_{12} 알콕시기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고, 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬기, C_1-C_{12} 알콕시기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고; 더 바람직하게는, R 및 R'은 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{12} 알킬로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_6 알킬기, C_1-C_6 알콕시기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고, 및 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고, 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''은 수소 원자, C_1-C_6 알킬기, C_1-C_6 알콕시기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고; 추가로 바람직하게는, R 및 R'는 각각 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_3 알킬기, C_1-C_3 알콕시기 또는 C_6-C_8 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고, 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_6-C_8 아릴 또는 C_6-C_8 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_3 알킬기, C_1-C_3 알콕시기 또는 C_6-C_8 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고; 및 가장 바람직하게는, R 및 R'는 각각 메틸, 이소프로필 또는 tert-부틸로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R'''는 수소 원자, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 독립적으로 선택되고; 및/또는

상기 조촉매는 붕소 함유 화합물형 조촉매 및/또는 알루미녹산형 조촉매를 포함하는, 제조 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 일차 촉매와 상기 조촉매가 사전 접촉의 시작부터 중합 반응기로의 진입까지 통과하는 파이프라인의 길이

L은 다음 식: $30\times W/d^2 \leq L \leq 1000\times W/d^2$을 만족하고, 여기서 L의 단위는 m이고, W는 일차 촉매, 조촉매 및 용매의 총유량이고, 단위는 kg/h이고, d는 파이프라인의 내경이고 그 단위는 mm이고; 바람직하게는 L은 다음 식: $40\times W/d^2 \leq L \leq 900\times W/d^2$을 만족하고, 더욱 바람직하게는 L은 다음 식: $50\times W/d^2 \leq L \leq 800\times W/d^2$을 만족하는, 제조 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일차 촉매와 상기 조촉매는 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액이 혼합되는 방식으로 사전 접촉되고, 상기 일차 촉매 혼합액은 상기 일차 촉매와 용매의 혼합물이고, 상기 조촉매 혼합액은 상기 조촉매와 용매의 혼합물인, 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 붕소 함유 화합물형 조촉매는 화학식 (II)로 표시되는 구조를 함유하고;

$(Z)_4B^-$ (II)

화학식 (II)에서, Z는 선택적으로 치환된 페닐 유도체이고, 여기서 선택적인 치환기는 C_1-C_6 할로알킬 또는 할로겐 기로부터 선택되고;

바람직하게는, 상기 붕소 함유 화합물형 조촉매는 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸페닐암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소 중 적어도 하나이고; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나이며; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나이고; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나인, 제조 방법.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조촉매 대 상기 일차 촉매 내의 중심 금속 원자 M의 몰비는 0.5:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 2:1인, 제조 방법.

청구항 17

제10항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 사전 접촉의 시작 후, 알킬 알루미늄은 올레핀 중합 시스템에 첨가되고; 여기서 상기 알킬 알루미늄은 상기 파이프라인에 첨가되거나 상기 중합 반응기에 첨가되고, 바람직하게는 상기 파이프라인에 첨가되고;

바람직하게는, 상기 알킬 알루미늄은 화학식 (III)으로 표시되는 구조를 갖고;

AlR_3 (III)

화학식 (III)에서, R은 C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, 더 바람직하게는 C_1-C_8 알킬이고; 바람직하게는 상기 알킬 알루미늄은 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 및 트리이소옥

틸 알루미늄 중 적어도 하나이고;

바람직하게는, 상기 알킬 알루미늄은 알킬 알루미늄 용액의 형태로 첨가되고, 상기 알킬 알루미늄 용액의 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소이고, 바람직하게는 상기 사전 접촉에 사용된 상기 용매와 동일한 것인, 제조 방법.

청구항 18

제10항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀 중합은 벌크 균질 중합, 초임계 중합, 용액 중합 또는 근임계(near-critical) 분산 중합, 바람직하게는 용액 중합이고; 더 바람직하게는, 용액 중합을 위한 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소 중 적어도 하나; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 이소펜탄, n-펜탄, n-헥산, 이소헥산 및 사이클로헥산 중 적어도 하나이고; 더 바람직하게는, 용액 중합을 위한 용매는 사전 접촉을 위해 사용된 용매와 동일한 것인, 제조 방법.

청구항 19

제10항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀 중합의 중합 온도는 60 내지 150℃이고, 중합 압력은 0.1 내지 10 MPa인, 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 프로필렌계 공중합체의 폴리프로필렌 조성물을 제조하기 위한 용도로서,

상기 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌 및 상기 프로필렌계 공중합체를 포함하고; 바람직하게는 상기 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌 결정화 촉진제로서 사용되거나; 또는 폴리프로필렌 재료에 대한 개질제로서, 바람직하게는 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성에 대한 개질제로서 사용되는, 프로필렌계 공중합체의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합 분야에 속한다. 구체적으로, 본 발명은 프로필렌계 공중합체, 프로필렌계 공중합체의 제조 공정, 프로필렌계 공중합체의 용도, 및 프로필렌계 공중합체를 함유하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프로필렌계 공중합체는 매우 널리 사용되는 폴리올레핀 재료의 한 종류이다. 공단량체 함량이 높은 프로필렌-알파-올레핀 공중합체는 탄성이 높은 특성을 가지며 폴리프로필렌 재료의 충격 개질을 위한 열가소성 엘라스토머로 사용될 수 있다. 그러나 공단량체 함량이 증가함에 따라, 특히 공단량체 함량이 10 중량% 이상에 도달하면 프로필렌계 공중합체과 폴리프로필렌과의 상용성이 감소하게 된다. 프로필렌계 공중합체를 혼입하면 폴리프로필렌 재료의 결정화를 방해하여 재료의 기계적 특성에 영향을 미치게 된다. 따라서, 폴리프로필렌에 혼입되어 블렌딩 재료를 형성할 때 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 수 있는 공단량체 함량이 높은 프로필렌-알파-올레핀 공중합체를 얻는 것이 바람직할 것이다. 프로필렌-알파-올레핀 공중합체의 결정화는 일반적으로 프로필렌 세그먼트 내 공단량체의 분산도와 연관되어 있다.

[0003] 공단량체 함량이 높은 프로필렌-알파-올레핀 공중합체는 탄성이 높고 유리 전이 온도가 낮아 저온 환경에서 사용이 가능한 특성을 갖고 있다. 그러나 결정화 속도가 느리고 고착성이 높아 보관 및 수송 시 펠릿의 부착 및 응집 문제가 발생할 수 있다. 공단량체 함량이 높은 프로필렌 공중합체는 일반적으로 초기 용융 온도가 낮아 특히 여름에 고온 지역에서 보관 및 수송 시 부착 및 응집 문제가 더욱 심각해진다. 따라서 이 분야에서는 보관 및 수송 시 부착 및 응집 문제를 해결하기 위해 공단량체 함량이 높고 초기 용융 온도가 높은 프로필렌계 중

합체를 개발할 긴급한 필요성이 존재한다.

[0004] 키랄 비스-인데닐 메탈로센 촉매를 사용하여 고결정성 이소택틱 폴리프로필렌 및 그 공중합체를 제조할 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. WO2002/01745, US2002/0004575A1, WO2002/083753A1 및 US6525157에는 키랄 메탈로센 rac-$Me_2Si(1\text{-indenyl})_2HfMe_2$를 사용하여 프로필렌 서열 내에 입체규칙성을 함유하는 프로필렌/에틸렌 공중합체를 제조하는 공정이 개시되어 있다. US 6057408에는 키랄 비스-인데닐 메탈로센을 사용하여 프로필렌 서열에서 높은 결정화도를 갖는 중합체량 프로필렌/에틸렌 공중합체를 제조하는 공정이 개시되어 있다.

[0005] US5767208 및 EP0612768은 고온 용액 중합에서 중합체량 에틸렌-알파-올레핀 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 가교된 비스-사이클로펜타디에닐 하프늄을 기반으로 하는 이온성 촉매 시스템을 언급한다. 기타 유용한 참조자료는 CN101124235B, US5455365, US6084115, CN110272515A, 및 Organometallics 1992, 11, 2115를 포함한다.

[0006] 그러나, 선행 기술에서 제조된 공단량체 함량이 높은 프로필렌-알파-올레핀 공중합체는 여전히 위에서 언급한 단점을 가지고 있다. 따라서, 상기 단점 중 하나 이상을 제거할 수 있는 프로필렌계 공중합체를 제공하는 것이 당업계에서 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적은 프로필렌계 공중합체, 이의 제조 공정 및 용도, 그리고 프로필렌계 공중합체를 함유하는 폴리프로필렌 조성물을 제공하는 것이다.

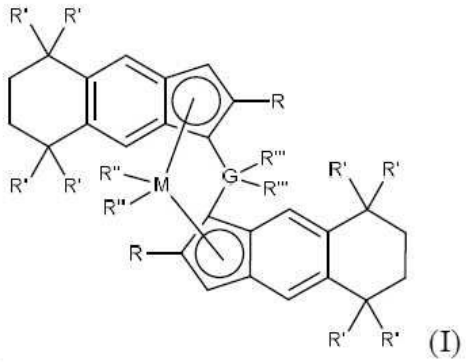
[0008] 본 발명의 제1 양태는 프로필렌계 공중합체를 제공하고, 상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 유래 구조 단위와 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고, 바람직하게는 프로필렌계 공중합체는 60 내지 95 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 5 내지 40 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고; 공단량체는 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나이고; 프로필렌계 공중합체는 50% 내지 70% 범위의 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$를 갖고, 공단량체 분산도는 $D_{[PCP]/[C]}$=[PCP]/[C] X 100%이고, [PCP]는 프로필렌계 공중합체 내의 단분산된 공단량체 구조 단위의 양이고, 단분산된 공단량체 구조 단위는 프로필렌 세그먼트에 삽입된 단일 공단량체 구조 단위의 형태로 존재하는 공단량체 구조 단위이고, 그리고 [C]는 프로필렌계 공중합체 내의 공단량체 구조 단위의 총량이다.

[0009] 본 발명의 제2 양태는 상기 언급된 프로필렌계 공중합체의 제조 공정을 제공하며, 상기 공정은,

[0010] (A) 일차 촉매와 조촉매를 사전 접촉시켜 중합 반응기에 연결된 파이프라인에서 용매 내의 균질 이온성 촉매 용액을 제자리에서(in situ) 형성하는 단계; 및

[0011] (B) 단계 (A)에서 얻은 균질 이온성 촉매 용액을 중합 반응기에 연결된 파이프라인을 통해 중합 반응기로 보내어 프로필렌 단량체, 하나 이상의 공단량체 및 선택적으로 수소와 접촉시켜 올레핀 중합을 수행하여 프로필렌계 공중합체를 생산하는 단계를 포함한다.

[0012] 본 발명의 구현예에 따르면, 일차 촉매는 메탈로센 촉매, 바람직하게는 화학식 (I)로 표시되는 화합물 중 적어도 하나이다;

[0013] 

[0014] 화학식 (I)에서, M은 티타늄, 하프늄 또는 지르코늄으로부터 선택된 금속이고; G는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 또는 납이고; R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{20} 하이드로카르빌로부터 독립적으로

선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌기, C_1-C_{20} 알콕시기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, C_6-C_{20} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌기, C_1-C_{20} 알콕시기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시기로부터 독립적으로 선택되고/되거나;

[0015] 조촉매는 붕소 함유 화합물형 조촉매, 알루미녹산형 조촉매, 또는 이들의 조합이다.

[0016] 본 발명의 제3 양태는 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공하고; 바람직하게는 중합체 조성물은 본 발명의 프로필렌계 공중합체 및 하나 이상의 추가 중합체를 포함하고; 보다 바람직하게는 중합체 조성물은 폴리프로필렌 및 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 포함하며, 여기서 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 단독중합체, 본 발명의 프로필렌계 공중합체와는 다른 폴리프로필렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0017] 본 발명의 제4 양태는 폴리프로필렌 조성물을 제조하는데 있어서 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 용도를 제공하며, 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌 및 프로필렌계 공중합체를 포함한다.

[0018] 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 비교적 높은 공단량체 함량을 갖는 동시에 특별히 선택된 공단량체 분산도를 갖는다. 본 발명자들은 놀랍게도 특정 범위에서 공단량체 분산도를 선택함으로써 원하는 특성을 갖는 프로필렌계 공중합체를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌과 블렌딩 시, 공중합체는 폴리프로필렌과의 상용성이 우수하고 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 수 있으며 생성된 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성을 개선할 수 있다.

[0019] 메탈로센 촉매는 일반적으로 지방족 탄화수소에 대한 용해도가 낮고, 용해 후 보관 시간이 짧은 것으로 알려져 있다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 제조 공정은 파이프라인에서 균질한 이온성 촉매 용액을 제자리에서 형성하여 촉매 시스템이 우수한 중합 활성(특히 더 높은 온도, 예를 들어 80℃ 이상)과 공단량체 선택성을 갖도록 할 수 있고, 이는 결과적으로 더 높은 공단량체 함량과 상대적으로 낮은, 특히 유리한 공단량체 분산도를 갖는 올레핀 중합체의 생산을 가능하게 한다. 또한, 연속 용액 중합 공정의 경우, 본 발명은 촉매가 파이프라인에서 제자리에서 활성 중심을 형성하고 균질한 지방족 용액의 형태로 중합 반응기에 주입할 수 있게 하며, 이는 조작에 있어서 명백한 이점을 갖는다.

[0020] 본 명세서에서 "구현예" 또는 "일부 구현예"에 대한 참조는 구현예(들)와 관련하여 설명된 특징, 구조 또는 특성이 적어도 하나의 구현예에 포함된다는 것을 의미한다. 하나 이상의 구현예에서, 이들 특징, 구조 또는 특성은 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다.

[0021] 본 명세서에 기재된 개별 구현예들은 서로 조합될 수 있으나, 자연법칙에 위배되거나 당업자의 전문지식에 기초하여 배제되는 조합은 포함되지 않는다.

[0022] 본 명세서에는 다양한 유형의 범위가 개시되어 있다. 이러한 범위에는 함량 범위, 수치 범위, 중량비 범위, 몰비 범위 등이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다. 출원인이 어떤 유형의 범위를 개시하거나 주장하는 경우, 출원인은 범위의 종점, 포인트 값, 범위 내의 모든 하위 범위, 여기에 포함된 하위 범위의 조합을 포함하여 범위가 합리적으로 포괄할 수 있는 모든 가능한 범위와 값을 별도로 개시하거나 주장하려고 한다. 또한, 출원인이 임의의 유형의 범위를 개시 또는 청구하고, 범위 및 그 범위 내의 포인트 값(들)을 공개하는 경우, 본원의 범위는 구체적으로 주어진 범위의 임의의 최종값과 임의의 포인트 값을 조합하여 형성된 범위 또는 임의의 두 포인트 값을 결합하여 형성된 범위를 포함할 수 있다.

[0023] "상세한 설명" 부분의 마지막 부분에 제시된 실시예를 제외하고, 본 명세서(첨부 청구의 범위 포함)에서 수치(예컨대 수량 또는 조건)는 "약(about)"이 수치 앞에 실제로 나타나는지 여부에 관계없이 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수정되는 것으로 이해되어야 한다. "약"은 수치가 어느 정도 약간의 부정확성을 허용한다는 의미이다. "약"에 의해 제공되는 부정확성이 해당 분야의 일반적인 의미로 이해되지 않는 경우, 본원에 사용된 "약"은 적어도 이러한 매개변수를 측정하고 사용하는 일반적인 방법으로 인해 발생할 수 있는 변화를 의미한다. 예를 들어, "약"은 5% 이하, 선택적으로 4% 이하, 선택적으로 3% 이하, 선택적으로 2% 이하, 선택적으로 2% 이하 내지 1%, 선택적으로 특정 양태에서는 0.5% 이하, 선택적으로 0.1% 이하의 변동을 포함할 수 있다.

[0024] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥이 명백하게 달리 나타내지 않는 한 복수 형태도 포함하도록 의도된다. "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "함유하는" 및 "갖는"이라는 용어는 포괄적이므로 설명된 특성, 요소, 조성, 단계, 정수, 조작 및/또는 구성요소의 존재를 명시하지만 하나

이상의 다른 특성, 정수, 단계, 조작, 요소, 구성요소 및/또는 그 수집의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. "포함하는(comprising)"이라는 개방형 용어는 본원에 기재된 다양한 구현예를 설명하고 청구하기 위한 비제한적인 용어로 이해되어야 하지만, 특정 양태에서 이 용어는 대신에 "구성되는" 또는 "본질적으로 구성되는"과 같은 보다 제한적이고 한정적인 용어를 의미하는 것으로 이해될 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 특징 및 장점은 다음의 상세한 설명에서 상세히 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 예시적인 구현예를 더욱 상세하게 설명한다.

도 1a는 본 발명의 실시예 A4의 프로필렌계 공중합체를 혼입하기 전후의 폴리프로필렌 재료의 동적 기계적 분석 곡선을 도시한다.

도 1b는 본 발명의 실시예 A6의 프로필렌계 공중합체를 혼입하기 전후의 폴리프로필렌 재료의 동적 기계적 분석 곡선을 도시한다.

도 1c는 상이한 에틸렌 함량을 갖는 실시예 A1-A4의 프로필렌계 공중합체 및 비교예 B2 및 B3의 프로필렌계 공중합체가 혼입된 폴리프로필렌 조성물의 결정화 온도(DSC 테스트에 의해 결정됨)를 도시한다.

도 2a 내지 도 2c는 각각 실시예 C1-C3에서 제조된 폴리프로필렌 조성물의 DSC 곡선을 도시한다.

도 3은 비교예 B1의 프로필렌계 공중합체를 혼입하기 전후의 단독중합된 폴리프로필렌 재료의 동적 기계적 분석 곡선을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 본원에 기재된 구현예는 단지 본 발명을 예시하고 설명하기 위해 사용된 것이며, 본 발명을 제한하려는 의도가 아니라는 점을 이해해야 한다.

[0028] **프로필렌계 공중합체**

[0029] 본 발명은 프로필렌계 공중합체를 제공하고, 상기 프로필렌계 공중합체는 프로필렌 유래 구조 단위와 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고, 바람직하게는 프로필렌계 공중합체는 60 내지 95 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 5 내지 40 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고; 더 바람직하게는 프로필렌계 공중합체는 75 내지 93 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 7 내지 25 중량%의공단량체 유래 구조 단위를 함유하고; 공단량체는 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나이고; 프로필렌계 공중합체는 50% 내지 70% 범위, 바람직하게는 60%-70%, 예를 들어 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%의 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$를 갖는다. 공단량체 분산도는 $D_{[PCP]/[C]}$=[PCP]/[C] X 100%이고, [PCP]는 프로필렌계 공중합체 내의 단분산된 공단량체 구조 단위의 양이고, 단분산된 공단량체 구조 단위는 프로필렌 세그먼트에 삽입된 단일 공단량체 구조 단위의 형태로 존재하는 공단량체 구조 단위이고, 그리고 [C]는 프로필렌계 공중합체 내의 공단량체 구조 단위의 총량이다.

[0030] 본 발명에서, 프로필렌계 공중합체의 프로필렌 유래 구조 단위 및 공단량체 유래 구조 단위의 중량 백분율은 프로필렌계 공중합체 전체 중량을 기준으로 한 것이다.

[0031] 본 발명에 따르면, "공단량체 분산도"는 프로필렌 세그먼트 내의 공단량체의 분산도를 나타낸다. PCP는 단분산된 공단량체 구조 단위를 나타내며, 프로필렌 단량체 구조 단위(P)-1개의 단일 공단량체 구조 단위(C)-프로필렌 단량체 구조 단위(P)의 형태로 존재하는 공단량체 구조 단위를 지칭하고, [PCP]는 그러한 구조 단위의 양을 나타내고; 공단량체 구조 단위의 총량에 대한 비율은 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$이다. 공단량체 구조 단위 [C]의 총량과 단분산된 공단량체 구조 단위 [PCP]의 양은 ^{13}C NMR을 통해 얻을 수 있으며, 여기서 [PCP]와 [C]의 "수치 값"은 동일한 단위로, 예를 들어, 두 가지 모두 몰(몰량) 또는 두 가지 모두 중량(중량)으로 표현될 수 있다.

[0032] 공단량체 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$는 ^{13}C NMR로 측정할 수 있다. ^{13}C NMR 분광법은 중합체에 혼입된 공단량체의 양뿐만 아니라 공단량체 구조 단위가 중합체 사슬에 혼입되는 연결 방식을 측정하는 기술 분야에 공지된 방법이다. 예를 들어 문헌[Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics,

C29(2&3), 201-317(1989)] 참조. 올레핀 공중합체 내의 공단량체 함량을 결정하는 기본 절차에는 샘플의 상이한 탄소에 해당하는 피크의 강도가 샘플의 기여 핵의 총량에 정비례하는 조건에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻는 것이 수반된다. 이러한 비례성을 보장하는 방법은 당업계에 공지되어 있으며 펄싱(pulsing) 후 충분한 이완 시간을 허용하는 것, 게이팅된 디커플링 기술을 사용하는 것, 이완제를 사용하는 것 및 유사한 방법을 포함한다. ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻고 피크를 통합한 후, 단량체 구조 단위와 연관된 피크가 할당된다. 이러한 할당은 해당 분야에 알려져 있으며, 예를 들어 알려진 스펙트럼 또는 문헌을 참조하여, 모델 화합물의 합성 및 분석에 의해, 또는 동위원소 표지된 단량체를 사용하여 수행될 수 있다. 공단량체 분산도는 단분산된 공단량체 구조 단위에 해당하는 피크 적분 값 대 공중합체 내의 모든 공단량체 구조 단위에 해당하는 피크 적분 값의 비율에 의해 결정될 수 있다.

[0033] 하나 초과의 공단량체의 경우, 상기 방정식 $D_{[PCP]/[C]}$=[PCP]/[C]X100%에서, [PCP]는 프로필렌계 공중합체 내의 단분산된 공단량체 구조 단위의 총량이고, [C]는 프로필렌계 공중합체 내의 모든 공단량체 구조 단위의 총량이다.

[0034] 본 발명의 프로필렌계 중합체는 높은 공단량체 함량을 갖는다. 본원에서 사용된 "고단량체 함량"은 프로필렌계 공중합체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상의 공단량체 함량을 지칭한다. 본 발명에서, 공단량체 함량은 5 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%일 수 있다. 본 발명에서, 공단량체 함량은 예를 들어, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 9 중량%, 10 중량%, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%, 15 중량%, 16 중량%, 17 중량%, 18 중량%, 19 중량%, 20 중량%, 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%, 25 중량%, 26 중량%, 27 중량%, 28 중량%, 29 중량%, 30 중량%, 31 중량%, 32 중량%, 33 중량%, 34 중량%, 35 중량%, 36 중량%, 37 중량%, 38 중량%, 39 중량%, 또는 40 중량%일 수 있다.

[0035] 공단량체 함량은 Perkin Elmer PE1760과 같은 적외선 분광 광도계로 다음과 같이 측정될 수 있다: 프로필렌계 공중합체를 대략 150℃ 이상의 온도에서 얇고 균일한 필름으로 압착한 다음, 적외선 분광 광도계에 고정한다. 600cm^{-1}에서 4000cm^{-1}까지 샘플의 완전한 스펙트럼이 기록되고 공단량체의 중량 퍼센트는 다음 방정식에 따라 계산될 수 있다: 공단량체 중량%=82.585-111.987x+30.045x^2, 여기서 x는 1155cm^{-1}에서의 피크 높이 대 722cm^{-1} 또는 732cm^{-1}에서의 피크 높이(둘 중 더 높은 것)의 비율이다.

[0036] 공단량체는 바람직하게는 에틸렌, 1-부텐 및/또는 1-헥센이다. 가장 바람직한 구현예에서, 공단량체는 에틸렌이다.

[0037] 공단량체가 에틸렌인 구현예에서, 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 프로필렌-에틸렌 공중합체이다. 프로필렌-에틸렌 공중합체에서, 에틸렌 단량체 분산도 $D_{[PEP]/[E]}$는 50% 내지 70%, 바람직하게는 60% 내지 70%의 범위; 예를 들어, 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 또는 70%이다. 에틸렌 단량체 분산도 $D_{[PEP]/[E]}$ = [PEP]/[E]X100%, 여기서 [PEP]는 프로필렌-에틸렌 공중합체 내의 단분산된 에틸렌 단량체 구조 단위의 양이고, 여기서 단분산된 에틸렌 단량체는 구조 단위는 프로필렌 세그먼트에 삽입된 단일 에틸렌 단량체 구조 단위의 형태로 존재하는 에틸렌 단량체 구조 단위이고, 그리고 [E]는 프로필렌-에틸렌 공중합체 내의 에틸렌 단량체 구조 단위의 총량이다.

[0038] 일부 구현예에 따르면, 본 발명의 프로필렌-에틸렌 공중합체에서, 트리아드 에틸렌 단량체 단위 [EEE]/[E]의 비율은 3.5 내지 5%이고/이거나; 디아드 에틸렌 단량체 단위 [EE]/[E]의 비율은 15 내지 20%이다.

[0039] 일부 구현예에서, 프로필렌계 공중합체는 본질적으로 프로필렌 단량체 구조 단위 및 에틸렌 단량체 구조 단위로 구성되거나, 프로필렌 단량체 구조 단위 및 에틸렌 단량체 구조 단위로 구성된다.

[0040] 본 명세서에 기재된 일부 구현예에 따르면, 에틸렌이 공단량체로서 사용되지만, 이들 구현예는 다른 알파-올레핀을 공단량체로서 갖는 프로필렌계 공중합체에도 동일하게 적용 가능하다.

[0041] 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 트리아드 입체규칙도(mmm 입체규칙도)은 110℃에서 중수소화 클로로포름을 용매로 사용하여 핵자기 공명 기기 예컨대 Bruker-300에서 ^{13}C NMR로 측정하고; 미국 특허 US7232871의 방법을 자세히 참조할 수 있다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 mmm 입체규칙도는 바람직하게는 75% 내지 99%, 더욱 바람직하게는 80% 내지 97%이다.

[0042] 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 입체규칙도 지수 m/r은 문헌[H.N. Cheng in Macromolecules, Vol.17, pp.1950-1955(1984)]에 기재된 바와 같이 ^{13}C NMR에 의해 측정된다. 한 쌍의 인접한 프로필렌 단량체 구조 단위의 입체화학은 m과 r로 설명되며, 여기서 m은 메조를 나타내고 r은 라세미를 나타낸다. m/r이 1이면 일반적으로 신디오택틱 중합체를 나타내고, m/r이 2이면 어택틱 물질을 나타낸다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 m/r은 3 내지 15인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 밀도는 바람직하게는 0.84 내지 0.92 g/cc, 더 바람직하게는 0.85 내지 0.89 g/cc이다. 밀도는 상온에서 ASTM D-1505 테스트 방법으로 측정된다.

[0044] 본 명세서에서 사용된 "상온"은 약 25℃를 지칭한다.

[0045] 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 2.16kg의 부하 및 190℃에서 100g/10min 이하, 바람직하게는 20g/10min 이하, 및 0.5g/10min 초과의 용융 유량(MFR)을 가질 수 있고; ASTM D-1238 시험 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0046] 일부 구현예에서, 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 용융 지수가 0.5 내지 50g/10min(190℃; 2.16kg)이다.

[0047] 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 폴리프로필렌과의 블렌딩은 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 것이다. 상기 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 단독중합체, 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 다른 폴리프로필렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 다른 폴리프로필렌 공중합체는 95 내지 100 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 0 내지 5 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하고; 여기서 선택적 공단량체는 각각 독립적으로 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0048] 따라서, 폴리프로필렌과 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 포함하는 폴리프로필렌 조성물에 있어서, 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌 결정화 촉진제 역할을 할 수 있다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌 재료의 기계적 물성을 개선할 수 있다. 따라서, 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌 재료에 대한 개질제, 예를 들어 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성에 대한 개질제로도 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명의 프로필렌계 공중합체는 폴리프로필렌 재료와의 상용성이 양호하다. 본 발명의 프로필렌계 공중합체 및 폴리프로필렌 재료를 블렌딩하여 생성된 재료는 하나의 유리 전이 온도를 가지며; 블렌딩으로부터 생성된 재료는 증가된 결정화 온도 Tc(DSC 시험에 의해 얻어짐)를 가지며, 이는 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 혼입이 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 수 있음을 나타낸다.

[0050] **프로필렌계 공중합체의 제조 공정**

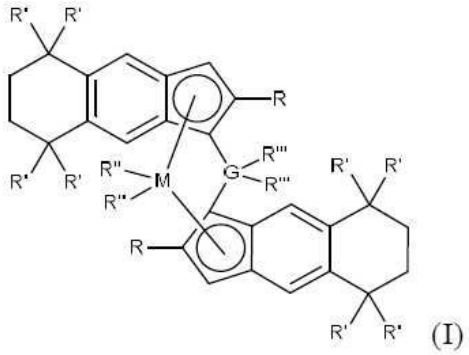
[0051] 본 발명은 프로필렌계 공중합체, 바람직하게는 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 제조하는 공정을 제공하고, 공정은 하기를 포함한다:

[0052] (A) 일차 촉매와 조촉매를 사전 접촉시켜 중합 반응기에 연결된 파이프라인에서 용매 내의 균질 이온성 촉매 용액을 제자리에서 형성하는 단계; 및

[0053] (B) 단계 (A)에서 얻은 균질 이온성 촉매 용액을 중합 반응기에 연결된 파이프라인을 통해 중합 반응기로 보내어 프로필렌 단량체, 하나 이상의 공단량체 및 선택적으로 수소와 접촉시켜 올레핀 중합을 수행하여 프로필렌계 공중합체를 생산하는 단계.

[0054] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본 발명의 공정에 사용되는 일차 촉매는 메탈로센 촉매이다. 메탈로센 촉매는 당업계에 잘 알려져 있다.

[0055] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 일차 촉매는 화학식 (I)로 표시되는 화합물 중 적어도 하나이다.



(I)

[0056]

[0057] 화학식 (I)에서, M은 티타늄, 하프늄 또는 지르코늄으로부터 선택된 금속이고; G는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 또는 납이고; R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{20} 하이드로카르빌로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌 기, C_1-C_{20} 알콕시 기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, C_6-C_{20} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R"'는 수소 원자, C_1-C_{20} 하이드로카르빌 기, C_1-C_{20} 알콕시 기 또는 C_6-C_{20} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0058] 바람직하게는, R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_{12} 알콕시 기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_{10} 알킬, C_1-C_{10} 알콕시, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R"'는 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 기, C_1-C_{12} 알콕시 기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0059] 더욱 바람직하게는, R 및 R'는 각각 수소, 및 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{12} 알킬로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_6 알콕시 기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{10} 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_6 알킬 기, C_1-C_6 알콕시 기 또는 C_6-C_{12} 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0060] 더욱 바람직하게는, R 및 R'는 각각 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_3 알킬 기, C_1-C_3 알콕시 기 또는 C_6-C_8 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고, 이들 기는 선형, 분지형 또는 고리형이고 선택적으로 할로겐 원자, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시, C_6-C_8 아릴 또는 C_6-C_8 아릴옥시로 추가로 치환되고; 각각의 R'''는 수소 원자, C_1-C_3 알킬 기, C_1-C_3 알콕시 기 또는 C_6-C_8 아릴옥시 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0061] 더욱 더 바람직하게는, R 및 R'는 각각메틸, 이소프로필, 또는 tert-부틸로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R"는 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸, 에틸, 또는 프로필로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R'''는 수소 원자, 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 독립적으로 선택된다.

[0062] 화학식 (I)에서, 상기 M은 바람직하게는 하프늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

[0063] 화학식 (I)에서, 상기 G는 바람직하게는 규소이다.

[0064] 화학식 (I)에서, 할로겐 원자는 바람직하게는 불소, 염소, 브롬, 요오드 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 염소이다.

[0065] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 조촉매는 붕소 함유 화합물형 조촉매, 또는 알루미녹산형 조촉매이다. 바람직하게는, 조촉매는 붕소 함유 화합물형 조촉매이다.

[0066] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 붕소 함유 화합물형 조촉매는 하기 화학식 (II)의 구조를 함유한다;

[0067] $(Z)_4B^-$ (II)

[0068] 화학식 (II)에서, Z는 선택적으로 치환된 페닐 유도체이고, 여기서 선택적인 치환기는 C_1-C_6 할로알킬 또는 할로겐 기이다. 화학식 (II)로 표시되는 구조를 포함하는 붕소 함유 화합물형 조촉매는 당해 분야에 공지되어 있다. 바람직하게는, 붕소 함유 화합물형 조촉매는 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸벤질암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸페닐암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0069] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 조촉매는 알루미녹산형 조촉매, 예를 들어, 알킬 알루미녹산형 조촉매, 예컨대 메틸 알루미녹산 등일 수 있다. 알루미녹산형 조촉매는 바람직하게는 알칸 용매에 가용성인 개질된 알킬 알루미녹산형 조촉매 가용성, 예를 들어, 개질된 메틸 알루미녹산 (예컨대 알칸 용매 예컨대 헥산 및 헵탄에 가용성인 Nouryon MMAO-3A 및 MMAO-7, 또는 맞춤형 제품)이다.

[0070] 본 발명에 따르면, "일차 촉매와 조촉매의 사전 접촉"은 비교적 유연할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액이 혼합되도록 일차 촉매와 조촉매는 사전 접촉되고, 일차 촉매 혼합액은 일차 촉매와 용매의 혼합물이고, 조촉매 혼합액은 조촉매와 용매의 혼합물이고; 즉, 일차 촉매와 조촉매를 먼저 각각 용매와 혼합한 다음, 예를 들어 미리 설정된 유량으로 함께 혼합한다.

[0071] 본 발명에 따르면, "중합반응기에 연결된 파이프라인에서 균질한 이온성 촉매 용액을 제자리에서 형성한다"는 표현은 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액이 파이프라인에서 직접 조합되어 중합 반응기에 연결된 파이프라인에서 이온성 촉매를 형성한 다음, 중합 반응기로 들어가서 반응을 시작함을 의미한다. 일부 구현예에 따르면, 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액 내의 하나 또는 둘 모두는 혼합기를 통해 혼합된 다음, 파이프라인으로 보내질 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액이 파이프라인에서 직접 조합되어 중합 반응기에 연결된 파이프라인에서 이온성 촉매를 형성한 다음, 중합 반응기로 들어가서 반응을 시작한다.

[0072] 파이프라인에서 제자리에서 형성된 균질 이온성 촉매 용액의 경우, 육안으로 관찰할 때 용액이 명백한 입자 침전이나 입자 침전 없이 균질하고 30분 동안 방치한 후에도 고체 입자가 침강되지 않음을 의미한다.

[0073] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 본원의 프로필렌계 공중합체를 얻기 위해, 일차 촉매와 조촉매가 사전 접촉의 시작부터 중합 반응기로의 진입까지 통과하는 파이프라인의 길이 L은 다음 식을 만족하도록 제어되어야 한다: $30\times W/d^2 \le L \le 1000\times W/d^2$, L의 단위는 m(미터)이고, W는 일차 촉매, 조촉매 및 용매의 총 유량(보통 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액의 유량의 합)이고, 단위는 kg/h이고 d는 파이프라인의 내경이며 단위는 mm(mm)이다. 일부 구현예에 따르면, 바람직하게는 L은 다음 식을 만족한다: $30\times W/d^2 \le L \le 900\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 850\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 800\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 750\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 700\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 650\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 600\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 550\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 500\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 450\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 400\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 350\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 300\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 250\times W/d^2$; $30\times W/d^2 \le L \le 200\times W/d^2$; 또는 $30\times W/d^2 \le L \le 150\times W/d^2$. 일부 구현예에 따르면, 바람직하게는 L은 다음 식을 만족한다: $40\times W/d^2 \le L \le 1000\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 900\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 850\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 800\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 750\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 700\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 650\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 600\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 550\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 500\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 450\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 400\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 350\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 300\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 250\times W/d^2$; $40\times W/d^2 \le L \le 200\times W/d^2$; 또는 $40\times W/d^2 \le L \le 150\times W/d^2$. 일부 구현예에 따르면, 바람직하게는 L은 다음 식을 만족한다: $50\times W/d^2 \le L \le 1000\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 900\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 850\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 800\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 750\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 700\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 650\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 600\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 550\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 500\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 450\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 400\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 350\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 300\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 250\times W/d^2$; $50\times W/d^2 \le L \le 200\times$

W/d^2; 또는 $50\times W/d^2 \leq L \leq 150\times W/d^2$. 더욱 바람직하게는, L은 다음 식: $40\times W/d^2 \leq L \leq 900\times W/d^2$을 만족할 수 있고; 보다 바람직하게는 L은 다음 식: $50\times W/d^2 \leq L \leq 800\times W/d^2$를 만족할 수 있다. 구체적으로 L은 $30\times W/d^2$, $35\times W/d^2$, $40\times W/d^2$, $45\times W/d^2$, $50\times W/d^2$, $60\times W/d^2$, $70\times W/d^2$, $80\times W/d^2$, $90\times W/d^2$, $100\times W/d^2$, $150\times W/d^2$, $200\times W/d^2$, $250\times W/d^2$, $300\times W/d^2$, $350\times W/d^2$, $400\times W/d^2$, $450\times W/d^2$, $500\times W/d^2$, $550\times W/d^2$, $600\times W/d^2$, $650\times W/d^2$, $700\times W/d^2$, $750\times W/d^2$, $800\times W/d^2$, $850\times W/d^2$, $900\times W/d^2$, $950\times W/d^2$ 또는 $1000\times W/d^2$와 같은 수 있거나, L은 전술한 임의의 두 값 사이에서 정의된 임의의 범위에 있을 수 있으며, 여기서 L의 단위는 m이고, W는 일차 촉매, 조촉매 및 용매의 총 유량이고 그 단위는 kg/h이고, d는 파이프라인의 내경이고, 그 단위는 mm이다. 본원의 발명자들은 놀랍게도 상기 조건이 충족될 경우, 일차 촉매와 조촉매가 잘 사전 접촉할 수 있고, 보다 우수한 촉매 성능을 갖는 균질한 이온성 촉매 용액을 얻을 수 있음을 발견하였다. 생성된 균질한 이온성 촉매 용액을 반응기에 도입한 후, 본원의 프로필렌계 공중합체, 특히 본원에 정의된 유리한 특성(특히 공단량체 분산도)을 갖는 프로필렌계 공중합체가 제조될 수 있다.

[0074] 본 발명에서, 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액의 유량을 부피 유량 기준으로 할 때, 용매의 밀도를 이용하여 부피 유량을 질량 유량으로 환산할 수 있다. 예를 들어, n-헥산의 밀도는 $0.66 g/cm^3$이다. n-헥산을 용매로 사용하여 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 얻는 경우, 상기 식에서 사용되는 n-헥산의 밀도를 이용하여 부피 유량을 질량 유량으로 환산할 수 있다.

[0075] 본 발명의 구현예에 따르면, 사전 접촉에 사용되는 용매는 바람직하게는 C_4-C_{20} 직선형, 분지형, 또는 환형 지방족 탄화수소 중 적어도 하나; 구체적으로, 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산이다.

[0076] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본원의 일차 촉매는 용매와 혼합되어 일차 촉매 혼합액을 얻을 수 있다. 상기 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소 내의 적어도 하나; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산이다.

[0077] 일차 촉매 혼합액의 농도는 당업자에 의해 적절히 결정될 수 있다. 예를 들어, 일차 촉매 혼합액의 농도는 0.001 μmol/mL 내지 1000 μmol/mL, 바람직하게는 0.01 μmol/mL 내지 100 μmol/mL일 수 있다. 예를 들어, 일차 촉매 혼합액의 농도는 0.1 μmol/mL일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본원의 조촉매는 용매와 혼합되어 조촉매 혼합액을 얻을 수 있다. 상기 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소 내의 적어도 하나; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 및 사이클로헥산 내의 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산이다.

[0079] 조촉매 혼합액의 농도는 당업자에 의해 적절히 결정될 수 있다. 예를 들어, 조촉매 혼합액의 농도는 0.001 μmol/mL 내지 1000 μmol/mL, 바람직하게는 0.01 μmol/mL 내지 100 μmol/mL일 수 있다. 예를 들어, 조촉매 혼합액의 농도는 0.15 μmol/mL일 수 있다.

[0080] 본원의 일부 구현예에 따르면, 일차 촉매 혼합액의 용매는 조촉매 혼합액의 용매와 동일하다. 바람직하게는, 일차 촉매 혼합액의 용매는 조촉매 혼합액과 동일하고, 상기 용매는 바람직하게는 C_4-C_{20} 직선형, 분지형, 또는 환형 지방족 탄화수소 중 적어도 하나; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산

이다.

[0081] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 제조 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0082] (A) 중합 반응기와 연결된 파이프라인에서 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 사전 접촉시켜 용매에서 균질한 이온성 촉매 용액을 제자리에서 형성하는 단계; 그리고

[0083] (B) 단계 (A)에서 얻은 균질 이온성 촉매 용액을 중합 반응기에 연결된 파이프라인을 통해 중합 반응기로 보내어 프로필렌 단량체, 하나 이상의 공단량체 및 선택적으로 수소와 접촉시켜 올레핀 중합을 수행하여 프로필렌계 공중합체를 생산하는 단계.

[0084] 본 발명의 제조 공정은 단계 (A) 이전에 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 일차 촉매 혼합액을 제조하는 단계는 선택적으로 교반 하에 일차 촉매를 용매와 혼합하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에 따르면, 조촉매 혼합액을 제조하는 단계는 선택적으로 교반 하에 조촉매를 용매와 혼합하는 단계를 포함한다. 교반은 당업계에 공지된 다양한 교반 장비를 사용하여 수행될 수 있다.

[0085] 종래 기술에서, 촉매, 특히 비스-인데닐 리간드를 갖는 메탈로센 촉매의 용해도를 개선하기 위해, 일반적으로 톨루엔과 같은 방향족 용매를 사용할 필요가 있다. 그러나 방향족 용매는 비등점이 높아 중합체에서 제거하기가 어렵다. 용액 중합 공정과 같은 중합 공정 동안 방향족 용매를 투입하면, 생성된 중합체는 방향족 물질을 함유하게 된다. 중합체에 방향족 물질이 존재하면 중합체의 적용에 부정적인 영향을 미치며, 예를 들어 식품 및 의료 분야에 사용할 수 없다.

[0086] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 제조 공정에서는 방향족 탄화수소 화합물을 사용하지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 공정에서 지방족 용매를 사용함으로써 방향족 용매의 사용을 피한다. 따라서, 본 발명의 제조 공정에 의해 얻어지는 프로필렌계 공중합체, 예를 들어 본 발명의 프로필렌계 공중합체에서 방향족 탄화수소 화합물의 중량 함량은 500 ppm 미만, 바람직하게는 300 ppm 미만이고, 더 바람직하게는 200 ppm 미만 또는 100 ppm 미만, 더 바람직하게는 50 ppm 미만이고, 가장 바람직하게는 방향족 탄화수소 화합물이 존재하지 않는다. "방향족 탄화수소 화합물을 사용하지 않는다"는 표현은 본 발명의 공정에서 방향족 탄화수소 화합물을 의도적으로 사용하지 않는다는 의미이다. 일부 구현예에 따르면, 방향족 탄화수소 화합물은 벤젠, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 에틸벤젠, 이들의 할로겐화 유도체 및 이들의 혼합물과 같이 당업계에 공지된 것들을 포함한다.

[0087] 본 발명의 공정에 있어서, 조촉매 및 일차 촉매의 사용량은 당업계에서 통상적으로 사용되는 양일 수 있다. 당업자는 조촉매 및 일차 촉매의 사용량을 선택할 수 있다. 바람직하게는, 조촉매 대 일차 촉매 내의 중심 금속 원자 M의 몰비는 0.5:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 2:1이다.

[0088] 본 발명에 따르면, 일부 구현예에서, 알킬 알루미늄이 올레핀 중합 시스템에 첨가될 수 있다. 알킬 알루미늄을 첨가하는 시기는 상대적으로 유연할 수 있으며 파이프라인이나 중합 반응기에 추가될 수 있으며; 바람직하게는 파이프라인에 추가될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 알루미늄 알킬은 사전 접촉이 시작된 후에 첨가된다. 일부 바람직한 구현예에 따르면, 알킬 알루미늄은 사전 접촉 지점의 하류(즉, 중합 반응기에 더 가까운 위치)에서 중합 반응기에 연결된 사전 접촉 파이프라인에 추가된다.

[0089] 본 발명에 사용되는 알킬 알루미늄은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 알킬 알루미늄은 화학식 (III)으로 표시되는 구조를 가질 수 있으며;

[0090] AlR_3 (III)

[0091] 화학식 (III)에서, R은 C_1-C_{12} 하이드로카르빌, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, 더 바람직하게는 C_1-C_8 알킬이다.

[0092] 보다 구체적으로, 알킬 알루미늄은 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 및 트리이소옥틸 알루미늄 중 적어도 하나일 수 있다.

[0093] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 알킬 알루미늄은 알킬 알루미늄 용액의 형태로 첨가된다. 일부 바람직한 구현예에 따르면, 알킬 알루미늄 용액의 용매는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 고리형 지방족 탄화수소이고; 바람직하게는, 알킬 알루미늄 용액의 용매는 사전 접촉에 사용된 용매(즉, 일차 촉매 혼합액 및 조촉매 혼합액 제조에 사용된 용매)와 동일하다. 알킬 알루미늄 용액의 농도는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있으며 당업자가 적절하

게 선택할 수 있으며; 예를 들어 1 내지 20 mol/L일 수 있다.

[0094] 일부 구현예에 따르면, 붕소 함유 화합물형 조촉매와 알킬 알루미늄 둘 다 본 발명의 공정에 사용된다.

[0095] 본 발명에서 올레핀 중합의 형태는 벌크 균질 중합, 초임계 중합, 용액 중합, 또는 근임계 분산 중합일 수 있다. 이들 중합 형태는 당업계에 공지되어 있다.

[0096] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 중합 공정은 용액 중합이다.

[0097] 용액 중합을 위해서는 반드시 적어도 하나의 중합 용매 존재 하에서 수행되어야 한다. 일부 구현예에 따르면, 중합 용매는 C_3-C_{10} 알칸 및/또는 단환형 방향족 탄화수소; 바람직하게는 C_3-C_{10} 알칸일 수 있다. C_3-C_{10} 알칸은 바람직하게는 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나이고; 그리고 단환형 방향족 탄화수소는 바람직하게는 톨루엔 및/또는 자일렌이다. 바람직하게는, 중합 용매는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나 이상; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산이다.

[0098] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 중합 방법은 용액 중합이며, 용액 중합에 사용되는 용매는 일차 촉매 혼합액 및/또는 조촉매 혼합액 제조에 사용되는 용매와 동일하다. 일부 바람직한 구현예에 따르면, 용액 중합에 사용되는 용매, 일차 촉매 혼합액 제조에 사용되는 용매 및 조촉매 혼합액 제조에 사용되는 용매는 모두 동일하며; 바람직하게는, 상기 용매는 바람직하게는 C_4-C_{20} 직선형, 분지형, 또는 환형 지방족 탄화수소 중 적어도 하나; 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 더 바람직하게는 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 추가로 바람직하게는 n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산 및 사이클로헥산 중 적어도 하나; 또 추가의 바람직하게는 n-헥산이다.

[0099] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에서 용액 중합에 사용되는 용매는 사전 접촉에 사용되는 용매와 동일하다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 알킬 알루미늄을 사용하는 경우, 알킬 알루미늄 용액의 용매, 용액 중합에 사용되는 용매, 사전 접촉에 사용되는 용매는 모두 동일하다.

[0100] 본 발명의 중합은 연속식 또는 반연속식 조작(operation) 또는 회분식 조작일 수 있다. 이러한 조작 방식은 해당 기술 분야에 알려져 있다. 본 발명의 중합은 바람직하게는 연속 중합이다.

[0101] 본 발명의 올레핀 중합은 당해 분야의 통상적인 공정 조건을 사용할 수 있다. 당업자는 사용된 중합 공정에 따라 적절한 중합 조건을 선택할 수 있으며, 이러한 중합 조건은 당업계에 공지되어 있다.

[0102] 일부 구현예에 따르면, 본 발명에서 올레핀 중합의 중합 온도는 60 내지 150℃이고, 중합 압력은 0.1 내지 10 MPa이다.

[0103] 본 발명의 제조 공정에서, 중합이 완료되면 중합을 종료하고 후처리하여 중합체를 얻을 수 있다. 중합 반응의 종결 및 후처리는 당업계에 공지되어 있다.

[0104] **프로필렌계 공중합체를 함유하는 조성물**

[0105] 본 발명은 본 발명의 프로필렌계 공중합체을 포함하는 중합체 조성물을 제공하고; 바람직하게는 중합체 조성물은 본 발명의 프로필렌계 공중합체 및 하나 이상의 추가 중합체를 포함한다. 추가 중합체는 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 상이하다.

[0106] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 중합체 조성물은 폴리프로필렌 조성물이고, 본 발명의 프로필렌계 공중합체 및 폴리프로필렌을 포함한다. 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 단독중합체, 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 다른 폴리프로필렌 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0107] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본 발명은 폴리프로필렌 조성물을 제공하며, 여기서 폴리프로필렌 조성물은 하기를 함유한다:

[0108] (1) 본 발명의 프로필렌계 공중합체(제1 중합체 성분) 30 내지 99.5 중량%; 및

[0109] (2) 0.5 내지 70 중량%의 제2 중합체 성분(폴리프로필렌)으로서, 제2 중합체 성분은 95 내지 100 중량%의 프로필렌 유래 구조 단위 및 0 내지 5 중량%의 공단량체 유래 구조 단위를 함유하는, 제2 중합체 성분;

[0110] 제2 중합체 성분 내의 선택적인 공단량체(들)는 각각 에틸렌 및 C_4-C_{20} 알파-올레핀 중 적어도 하나로부터 독립적으로 선택된다.

[0111] 일부 구현예에 따르면, 폴리프로필렌 조성물은 80℃ 이상, 바람직하게는 90℃ 이상의 초기 용융 온도를 가지며; 그리고 50 J/g 미만, 바람직하게는 40 J/g 미만의 용융 엔탈피를 갖는다.

[0112] 초기 용융 온도와 용융 엔탈피는 모두 DSC에 의해 결정된다.

[0113] 본 발명에서, 폴리프로필렌 조성물 내의 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 함량 및 제2 중합체 성분의 함량은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 기준으로 계산된다.

[0114] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 폴리프로필렌 조성물에서, 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 함량은 50 내지 99 중량%이고, 제2 중합체 성분의 함량은 1 내지 50 중량%이고; 바람직하게는, 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 함량은 60 내지 95 중량%이고, 그리고 제2 중합체 성분의 함량은 5 내지 40 중량%이다.

[0115] 본 발명에 따르면, 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물에서, 제2 중합체 성분은 바람직하게는 특정 공단량체 분산도를 만족한다. 구체적으로, 프로필렌 세그먼트 $D_{[PCP]/[C]}$에서 제2 중합체 성분에 함유된 공단량체 유래 구조 단위의 분산도는 50% 내지 75% 범위; 예를 들어 55%, 60%, 65%, 70%이고; 여기서 분산도 $D_{[PCP]/[C]}$는 상기 정의된 바와 같다. 본 발명에서, 일부 바람직한 구현예에 따르면, 제2 중합체 성분은 본 발명의 중합 방법에 의해 생산될 수 있다.

[0116] 본 발명에 따르면, 본 발명의 프로필렌계 공중합체 및 제2 중합체 성분 내의 하나 또는 둘 모두는 또한 다음 특성 중 적어도 하나를 갖는다:

[0117] mmm 입체규칙도는 75 내지 99%, 바람직하게는 80% 내지 97% 범위이고;

[0118] 입체규칙도 지수 m/r은 3 내지 20이다.

[0119] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 유리 전이 온도가 상대적으로 낮다. 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 -29℃ 이하, 바람직하게는 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖는다. 유리 전이 온도는 DSC에 의해 결정될 수 있다.

[0120] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물이 상기 두 가지 중합체 성분을 함유하지만, 폴리프로필렌 조성물은 DSC 곡선에서 단 하나의 용융 피크를 갖는다. 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 그의 용융점(Tm)을 특징으로 할 수 있다. 용융점은 시차 주사 열량측정법(DSC)로 결정될 수 있다.

[0121] DSC의 일반적인 절차는 다음과 같다: 10 mg의 샘플을 도가니에 넣고 시차 주사 열량측정법(예를 들어 METTLER DSC1)로 측정한다. 질소 분위기 하에서, -70℃에서 200℃까지 10℃/분의 가열 속도로 승온시키고, 1분간 유지하고, -70℃까지 10℃/분의 속도로 낮추고, 3분간 유지한 다음, 10℃/분의 속도로 200℃까지 상승시킨다. 두 번째 온도 상승 스캔 데이터가 기록된다. 본원의 목적상, 최고 온도 피크의 최대값은 중합체의 용융점으로 간주된다. 본원에서 "피크"는 DSC 곡선(열 흐름 대 온도)의 전체 기울기에서 양수에서 음수로의 변화로 정의되며, 기준선에 대해 이동하지 않고 최대값을 형성하며, 여기서 DSC 곡선은 발열 반응이 끝날 때 양의 피크가 표시되도록 플롯팅된다.

[0122] 폴리프로필렌 조성물의 용융점 Tm(DSC로 측정)은 100℃ 초과 및 140℃ 미만, 바람직하게는 130℃ 미만, 더 바람직하게는 120℃ 미만일 수 있다.

[0123] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 그의 용융 엔탈피 (△Hm)을 특징으로 할 수 있다. 용융 엔탈피는 DSC에 의해 결정될 수 있다. 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 0.5 내지 50J/g, 바람직하게는 5 내지 40J/g, 보다 바람직하게는 10 내지 30J/g, 가장 바람직하게는 15 내지 25J/g의 용융 엔탈피를 갖는다.

[0124] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물의 결정화도는 샘플의 △Hm을 100% 결정성 중합체의 △Hm으로 나누어서 결정될 수 있다. 이소택틱 폴리프로필렌의 경우, 100% 결정성 중합체에 대한 △Hm은 189 J/g으로 추정된다. 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 20% 미만, 바람직하게는 15% 미만, 더욱 바람직하게는 5 내지 12%의 결정화도를 가질 수 있다.

[0125] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 ASTMD-1505 시험 방법에 의해 상온에서 측정된 밀도가 바람직하게는 0.84 내지 0.92 g/cc, 보다 바람직하게는 0.86 내지 0.89 g/cc이다.

[0126] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 2.16kg의 부하 및 190℃에서 100g/10min 이하, 바람직하게는 20g/10min 이하의 용융 유량(MFR)을 가질 수 있고; ASTM D-1238 시험 방법에 의해 측정된다.

[0127] 본 발명에 따르면, 폴리프로필렌 조성물은 본 발명의 프로필렌계 공중합체와 제2 중합체 성분을 용융 형태 또는 용액 형태로 혼합하여 얻을 수 있다. 이들 혼합 방식은 당업계에 공지되어 있으며 당업자에 의해 적합한 방식으로 선택 및 사용될 수 있다.

[0128] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물은 공단량체 함량이 높고 초기 용융 온도가 상대적으로 높기 때문에 보관 및 수송 시 부착 및 응집 문제를 피할 수 있다.

[0129] 본 발명의 프로필렌 조성물과 폴리프로필렌과의 블렌딩은 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 것이다. 따라서, 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 조성물을 포함하는 폴리프로필렌 재료에서, 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌 결정화 촉진제로서 역할을 할 수 있다. 또한 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성을 개설할 수 있다. 따라서, 폴리프로필렌 조성물은 또한 폴리프로필렌 재료에 대한 개질제로서, 특히 폴리프로필렌 재료의 기계적 특성에 대한 개질제로 사용될 수 있다.

[0130] 본 발명은 또한 폴리프로필렌 재료를 제조하는데 있어서 폴리프로필렌 조성물의 용도를 제공하며, 폴리프로필렌 재료는 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 조성물을 포함한다.

[0131] 본 발명은 또한 폴리프로필렌과 상기 언급된 폴리프로필렌 조성물을 포함하는 폴리프로필렌 재료를 제공한다.

[0132] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물 및/또는 폴리프로필렌 재료는 당업계에서 알려진 첨가제, 예컨대 충전제, 항산화제, 계면활성제, 가소제, 블로킹방지제, 안료, 염료, 가공 조제, UV 안정제, 윤활제, 왁스, 핵화제, 등을 함유할 수 있다. 첨가제는 0.001 중량% 내지 10 중량%와 같이 당업계에 공지된 전형적인 유효량으로 존재할 수 있다. 당업자는 이들 첨가제를 적합한 방식으로 선택하고 사용할 수 있다.

[0133] **실시예**

[0134] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0135] 다음 예에서 관련된 평가 및 테스트 방법은 다음과 같습니다.

[0136] 1. 용융 유량(190℃/2.16kg)을 ASTM-D 1238 방법에 따라 측정하였다.

[0137] 2. 프로필렌계 공중합체 내의 에틸렌 단량체 구조 단위 함량: 이 함량은 적외선 분광광도계 Perkin Elmer PE1760로 다음과 같이 측정될 수 있다: 프로필렌계 공중합체를 대략 150℃ 이상의 온도에서 얇고 균일한 필름으로 압착한 다음, 적외선 분광 광도계에 고정하였다. 600cm^{-1}부터 4000cm^{-1}까지 샘플의 완전한 스펙트럼이 기록되었으며, 에틸렌 단량체 구조 단위의 중량%는 다음 방정식에 따라 계산될 수 있다: 에틸렌 중량%=82.585 내지 111.987x+30.045x^2, 여기서 1155cm^{-1}에서의 피크 높이 대 722cm^{-1} 또는 732cm^{-1}에서의 피크 높이(둘 중 더 높은 것)의 비율이다.

[0138] 3. 에틸렌 분산도: $D_{[PEP]/[E]}$ = [PEP]/[E] X 100%, 여기서 [PEP]는 프로필렌-에틸렌 공중합체 내의 단분산된 에틸렌 단량체 구조 단위의 양이고, 여기서 단분산된 에틸렌 단량체는 구조 단위는 프로필렌 세그먼트에 삽입된 단일 에틸렌 단량체 구조 단위의 형태로 존재하는 에틸렌 단량체 구조 단위이고, 그리고 [E]는 프로필렌계 공중합체 내의 에틸렌 단량체 구조 단위의 총량이고; 에틸렌 단량체 구조 단위 [E]의 총량 및 단분산 에틸렌 단량체 구조 단위 [PEP]의 양은 ^{13}C NMR로 측정되었다.

[0139] 4. 밀도는 ASTM-D792 방법에 따라 상온에서 측정되었다.

[0140] 5. 수소 및 탄소 핵자기 스펙트럼은 중수소화 클로로포름을 용매로 사용하여 Bruker-300 핵자기 공명 기기를 사용하여 110℃에서 얻었다.

[0141] 6. mmm 입체규칙도는 13C NMR로 측정되었고; 미국 특허 US7232871에 개시된 방법을 참조한다.

[0142] 7. 입체규칙도 지수 m/r은 13C NMR로 측정되었고; 상세한 방법은 문헌[H.N. Cheng, Macromolecules, Vol.17, pp.1950-1955 (1984)]의 설명을 참조한다.

[0143] 8. 용융점은 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 결정되었다. DSC의 일반적인 절차는 다음과 같았다: 10 mg의 샘플을 도가니에 넣고 시차 주사 열량측정법 METTLER DSC1로 측정하였다. 질소 분위기 하에서, -70℃에서 200

℃까지 10℃/분의 가열 속도로 승온시키고, 1분간 유지하고, -70℃까지 10℃/분의 속도로 낮추고, 3분간 유지한 다음, 10℃/분의 속도로 200℃까지 상승시켰다. 두 번째 온도 상승 스캔 데이터가 기록되었다. 최고 온도 피크의 최대값은 중합체의 용융점으로 간주되었다.

[0144] 9. 중합 활성: 중합을 통해 얻은 중합체를 건조 후 칭량하고, 중합 동안 첨가된 촉매의 양으로 나누어 촉매 활성을 얻었다.

[0145] 10. 용융 엔탈피는 상기에 기재된 바와 같이 DSC에 의해 결정되었다.

[0146] **실시예 A1-A4**

[0147] 1.8L 중합 케틀(kettle)에서 연속적으로 중합 반응을 수행하였다. 중합 케틀에는 기계식 교반기를 장착하였다. 오일 배스를 통해 재킷 온도를 제어하여 중합 케틀의 온도를 조정할 수 있다. 반응기 내부 온도를 90℃로 설정하였다. 중합 케틀은 프로필렌 파이프라인, 에틸렌 파이프라인, n-헥산 파이프라인 및 촉매 주입 파이프라인과 연결되었다. 반응기로의 용매 및 단량체 공급물을 질량 흐름 제어기로 측정하였다. 질량 흐름 제어기를 통과한 후 수소 공급물을 에틸렌 파이프라인에 혼입시켰다. 재료의 유량과 압력을 가변 속도 다이어프램 펌프로 제어하였다.

[0148] 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)디메틸하프늄을 일차 촉매로 사용하였다. 합성 방법에 대해서는 미국 특허 US60/586465를 참조한다. 일차 촉매를 n-헥산 용매와 혼합하고, 얻은 일차 촉매 혼합액의 농도는 0.1μmol/mL이었다. 붕소 함유 화합물은 상업적으로 입수 가능한 화합물인 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이었고, 이를 n-헥산 용매와 혼합하였다. 생성된 붕소 함유 화합물 혼합액의 농도는 0.15μmol/mL이었다. 일차 촉매 혼합액, 붕소 함유 화합물 혼합액 및 트리이소부틸 알루미늄 용액(농도가 1 mmol/mL인 n-헥산 용액)을 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량하였다. 일차 촉매 혼합액과 붕소 함유 화합물 혼합액을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다. 이어서 트리이소부틸알루미늄 용액을 반응기로부터 0.1 미터 떨어진 파이프라인에 추가하였다.

[0149] 반응기를 교반하면서 30 bar에서 작동시켰다. 중합 케틀 바닥에 배출 파이프라인을 제공하였다. 중합 반응을 종결시키기 위해 안정제 트리(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트와 함께 배출 파이프라인에 물을 추가하였다. 그런 다음 생성물 재료를 열 교환기를 통해 가열한 다음, 탈휘발화 장치로 보내었다. 압출기와 수중 펠렛타이저를 사용하여 중합체 펠릿을 얻었다.

[0150] 특정 공정 조건 및 결과를 표 A1에 나타내었다.

표 A1

	실시예 A1	실시예 A2	실시예 A3	실시예 A4
프로필렌 유량 (g/h)	380	360	380	320
에틸렌 유량 (g/h)	20	40	60	80
n-헥산 유량 (g/h)	660	660	600	600
수소 유량 (mL/min)	3	3	1	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	60	60	50	50
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	50	60	40	40
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50	50
에틸렌 함량 (중량%)	7.44	13.69	15.98	24.16
에틸렌 분산도 (%)	64	61	68	62
MFR (g/10 분) @190°C	7.34	7.06	2.97	3.43
밀도 (g/cc)	0.884	0.875	0.866	0.857
mmm 입체규칙도 (%)	91.7	90.4	93.0	90.5
입체규칙도 지수 m/r	11.0	9.4	13.3	9.5

[0151]

[0152] **실시예 A5 및 A6**

[0153] 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 A1의 중합 절차를 사용하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0154] 특정 공정 조건 및 결과를 표 A2에 나타내었다.

표 A2

	실시예 A5	실시예 A6
프로필렌 유량 (g/h)	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	30	30
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50
에틸렌 함량 (중량%)	9.21	16.6
에틸렌 분산도 (%)	65	59
MFR (g/10 분) @190°C	4.2	3.9
밀도 (g/cc)	0.875	0.867
mmm 입체규칙도 (%)	92.0	89.1
입체규칙도 지수 m/r	11.5	8.2

[0155]

[0156] **실시예 A7 내지 A9**

[0157] 일차 촉매가 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)지르코늄 디클로라이드인 것을 제외하고는 실시예 A1의 중합 절차를 사용하였고, 그 합성 방법을 미국 특허 US60/586465에서 찾을 수 있었다. 조촉매는 Nouryon Company에서 구입한 MMAO-3A이었다. 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.5 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0158] 특정 공정 조건 및 결과를 표 A3에 나타내었다.

표 A3

	실시예 A7	실시예 A8	실시예 A9
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	2	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
에틸렌 함량 (중량%)	7.8	8.5	12.3
에틸렌 분산도 (%)	55	57	53
MFR (g/10 분) @190°C	17.1	48	15.2
밀도 (g/cc)	0.878	0.877	0.869
mmm 입체규칙도 (%)	87.6	88.5	87.3
입체규칙도 지수 m/r	7.1	7.7	6.9

[0159]

[0160] **시험예 A**

[0161] 실시예 A1-A9의 프로필렌계 공중합체를 블렌딩 테스트를 위해 단일중합 폴리프로필렌(PP; Sinopec의 PPH-M16)에 혼입시켰다. 프로필렌계 공중합체 대 PP의 중량비는 13:87이었다. 블렌드의 동적 기계적 분석 곡선(DMA 곡선)은 RSA III DMA 동적 열기계 분석기를 사용하여 측정되었다. 블렌드의 유리 전이 온도(Tg)는 탄젠트 델타 피크의 온도이다. 고체 상태 테스트는 액체 질소 환경에서 토션 클램프를 사용하여 동적 방식에서 수행되었다. 3℃/min의 가열 속도, 1rad/sec의 주파수 및 0.1%의 초기 변형률을 사용하였다. 평균 샘플 크기는 45.0mm*12.6mm*3.2mm였다. 프로필렌계 공중합체와 PP 재료의 상용성은 DMA 곡선의 Tg 피크를 통해 반영될 수 있다. 블렌딩 후 얻은 각 재료는 DMA 곡선에서 단 하나의 유리 전이 온도 피크를 가지며, PP 재료의 결정화 온도 Tc(DSC 테스트로 얻음)가 증가되고, 이는 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 혼입이 PP의 결정화를 촉진할 수 있음을 나타낸다.

[0162] 도 1a는 본 발명의 실시예 A4의 프로필렌계 공중합체를 혼입하기 전후의 폴리프로필렌 재료의 동적 기계적 분석 곡선을 보여주고, 여기서 더 낮은 피크 온도를 갖는 곡선은 실시예 A4의 샘플을 혼입한 후의 폴리프로필렌 재료를 나타낸다. 도 1a에서 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 PP와 블렌딩한 후 얻은 재료는 단 하나의 유리 전이 온도 피크를 가진다는 것을 알 수 있었다.

[0163] 도 1b는 본 발명의 실시예 A6의 프로필렌계 공중합체를 혼입하기 전후의 폴리프로필렌 재료의 동적 기계적 분석 곡선을 보여주고, 여기서 더 낮은 피크 온도를 갖는 곡선은 실시예 A6의 샘플을 혼입한 후의 폴리프로필렌 재료를 나타낸다. 도 1b에서 본 발명의 프로필렌계 공중합체를 PP와 블렌딩한 후 얻은 재료는 단 하나의 유리 전이 온도 피크를 가진다는 것을 알 수 있었다.

[0164] 도 1c는 실시예 A1-A4의 프로필렌계 공중합체 및 비교예 B2 및 B3의 프로필렌계 공중합체가 혼입된 폴리프로필렌 조성물의 결정화 온도를 보여주고, 여기서 프로필렌계 공중합체 대 폴리프로필렌의 중량비는 13:87이었다. 도 1c에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 혼입 후, 폴리프로필렌 조성물의 결정화 온도 Tc(DSC 테스트로 얻음)는 증가되고, 이는 본 발명의 프로필렌계 공중합체의 혼입이 폴리프로필렌의 결정화를 촉진할 수 있음을 나타낸다. 비교예 B2 및 B3의 경우, 폴리프로필렌과 13:87의 중량비로 블렌딩한 후, 폴리프로필렌 조성물의 결정화 온도는 117.9℃ 및 117.8℃였다.

[0165] **실시예 B1-B4**

[0166] **중합 절차**

[0167] 1.8L 중합 케틀에서 연속 중합 반응을 수행하였다. 중합 케틀에는 기계식 교반기를 장착하였다. 오일 배스를 통해 재킷 온도를 제어하여 중합 케틀의 온도를 조정할 수 있다. 중합 케틀은 프로필렌 파이프라인, 에틸렌 파이프라인, n-헥산 파이프라인 및 촉매 주입 파이프라인과 연결되었다. 반응기로의 용매 및 단량체 공급물을 질량 흐름 제어기로 측정하였다. 재료의 유량과 압력을 가변 속도 다이어프램 펌프로 제어하였다. 질량 흐름 제어기를 통과한 후 수소 공급물을 에틸렌 파이프라인에 혼입시켰다.

[0168] 일차 촉매는 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라히드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤진데닐)디메틸하프늄이었다. 합성 방법에 대해서는 미국 특허 US60/586465를 참조한다. 일차 촉매를 n-헥산 용매와 혼합하고, 얻은 일차 촉매 혼합액의 농도는 0.1μmol/mL이었다. 붕소 함유 화합물은 상업적으로 입수 가능한 화합물인 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이었고, 이를 n-헥산 용매와 혼합하였다. 생성된 붕소 함유 화합물 혼합액의 농도는 0.15μmol/mL이었다. 일차 촉매 혼합액, 붕소 함유 화합물 혼합액 및 트리이소부틸 알루미늄 용액(농도가 1 mmol/mL인 n-헥산 용액)을 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량하였다. 일차 촉매 혼합액과 붕소 함유 화합물 혼합액을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 중합 케틀로 유입시켰다. 이어서 트리이소부틸알루미늄 용액을 첨가하였다. 반응기를 교반하면서 작동시켰다. 중합 케틀 바닥에 배출 파이프라인을 제공하였다. 중합 반응을 종결시키기 위해 트리(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트와 함께 배출 파이프라인에 물을 추가하였다. 그런 다음 생성물 재료를 열 교환기를 통해 가열한 다음, 탈휘발화 장치로 보내었다. 압출기와 수중 펠렛타이저를 사용하여 중합체 펠릿을 얻었다.

[0169] 특정 공정 조건 및 결과를 표 B1에 나타내었다.

표 B1

	실시예 B1	실시예 B2	실시예 B3	실시예 B4
온도 (°C)	70	90	120	90
압력 (bar)	30	25	25	30
프로필렌 유량 (g/h)	400	400	380	400
에틸렌 유량 (g/h)	30	40	60	70
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	2	2	3	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	30	30
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	35	60	30	25
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	25	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기에 직접 들어감	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기에 직접 들어감	반응기로부터 0.1m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	5.72×10^7	7.68×10^7	4.31×10^7	5.88×10^7
에틸렌 함량 (중량%)	8.63	11.69	16.16	18.24
에틸렌 분산도 (%)	61	64	69	65
MFR (g/10 분) @190°C	7.5	8.8	17.5	3.3
밀도 (g/cc)	0.880	0.877	0.866	0.865

[0170]

[0171] 실시예 B5 내지 B7

[0172] 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 1 미터, 내경(직경) 4.5 ㎜의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0173] 특정 공정 조건 및 결과를 표 B2에 나타내었다.

표 B2

	실시예 B5	실시예 B6	실시예 B7
온도 (°C)	85	85	105
압력 (bar)	30	30	25
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	20	20
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	1	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	30	60	30
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	1.33×10^{7}	7.35×10^{6}	1.01×10^{7}
에틸렌 함량 (중량%)	9.77	5.32	5.96
에틸렌 분산도 (%)	66	68	65
MFR (g/10 분) @190°C	3.5	2.3	25
밀도 (g/cc)	0.878	0.883	0.882

[0174]

[0175] 실시예 B8 내지 B10

[0176] 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0177] 특정 공정 조건 및 결과를 표 B3에 나타내었다.

표 B3

	실시예 B8	실시예 B9	실시예 B10
온도 (°C)	90	90	90
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	20	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	1	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	30	30	30
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	7.93×10^6	8.22×10^6	7.31×10^6
에틸렌 함량 (중량%)	5.78	9.21	16.6
에틸렌 분산도 (%)	65	65	59
MFR (g/10 분) @190°C	3.3	4.2	3.9
밀도 (g/cc)	0.882	0.875	0.867

[0178]

[0179] **실시예 B11 내지 B13**

[0180] 일차 촉매가 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)지르코늄 디클로라이드인 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였다 (그 합성 방법을 미국 특허 US60/586465에서 찾을 수 있었음). 조촉매는 Nouryon Company에서 구입한 제품 MMAO-3A이었다. 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.5 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0181] 특정 공정 조건 및 결과를 표 B4에 나타내었다.

표 B4

	실시예 B11	실시예 B12	실시예 B13
온도 (°C)	90	90	90
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	2	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	9.83×10^{7}	7.12×10^{7}	1.05×10^{8}
에틸렌 함량 (중량%)	7.8	8.5	12.3
에틸렌 분산도 (%)	55	57	53
MFR (g/10 분) @190°C	17.1	48	15.2
밀도 (g/cc)	0.878	0.877	0.869

[0182]

[0183] 비교예 B1 내지 B4

[0184] 비교예 B1 내지 B4에서, 일차 촉매, 조촉매 및 알킬 알루미늄을 반응기에 직접 공급하였다.

	비교예 B1		비교예 B2		비교예 B3		비교예 B4	
온도 (℃)	120		85		90		90	
압력 (bar)	25		30		30		30	
프로필렌 유량 (g/h)	380		390		390		390	
에틸렌 유량 (g/h)	60		20		40		40	
n-헥산 유량 (g/h)	600		600		600		600	
수소 유량 (mL/min)	3		1		1		2	
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)디메틸하프늄	30	디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)디메틸하프늄	50	디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)디메틸하프늄	50	디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)지르코늄 디클로라이드	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트	30	트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트	60	트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트	30	변형된 메틸알루미녹산	50
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50		50		50		50	
트리이소부틸 알루미늄 용액을	반응기에 직접 들어감		반응기에 직접 들어감		반응기에 직접 들어감		반응기에 직접 들어감	

[0185]

첨가하는 부위				
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	1.58×10^{6}	2.35×10^{6}	3.22×10^{5}	7.12×10^{5}
에틸렌 함량 (중량%)	15.3	5.01	8.5	8.5
에틸렌 분산도 (%)	78	75	78	72
MFR (g/10 분) @190°C	22	15	11	105
밀도 (g/cc)	0.869	0.883	0.874	0.876

[0186]

[0187] **실시예 C1 내지 C3**

[0188] 본 발명의 폴리프로필렌 조성물 내의 제1 중합체 성분(즉, 본 발명의 프로필렌계 공중합체) 및 제2 중합체 성분은 각각 1.8L 중합 케틀에서 연속 중합에 의해 제조되었다. 중합 케틀에는 기계식 교반기를 장착하였다. 중합 케틀의 온도는 오일 배스를 통해 재킷 온도를 제어하여 조정될 수 있다. 반응기 내부 온도를 90℃로 설정하였다. 중합 케틀은 프로필렌 파이프라인, 에틸렌 파이프라인, n-헥산 파이프라인 및 촉매 주입 파이프라인과 연결되었다. 반응기로의 용매 및 단량체 공급물을 질량 흐름 제어기로 측정하였다. 재료의 유량과 압력을 가변 속도 다이어프램 펌프로 제어하였다. 제1 중합체 성분의 제조 시, 프로필렌의 유량은 400g/h이고, 에틸렌의 유량은 70g/h이고, n-헥산의 유량은 600g/h이었다. 제2 중합체 성분의 제조 시, 프로필렌의 유량은 390g/h이고, 에틸렌의 유량은 12g/h이고, n-헥산의 유량은 600g/h이었다.

[0189] 동일한 조건 하에 일차 촉매, 조촉매 및 트리이소부틸알루미늄으로부터 두 가지 중합체 성분을 제조하였다. 일차 촉매는 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라히드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤진데닐)디메틸하프늄이었다. 합성 방법에 대해서는 미국 특허 US60/586465를 참조한다. 일차 촉매를 n-헥산 용매와 혼합하고, 얻은 일차 촉매 혼합액의 농도는 0.1μmol/mL이었다. 붕소 함유 화합물은 상업적으로 입수 가능한 화합물인 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이었고, 이를 n-헥산 용매와 혼합하였다. 생성된 붕소 함유 화합물 혼합액의 농도는 0.15μmol/mL이었다. 일차 촉매 혼합액, 붕소 함유 화합물 혼합액 및 트리이소부틸 알루미늄 용액(농도가 1 mmol/mL인 n-헥산 용액)을 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량하였다. 일차 촉매 혼합액의 유량은 60mL/h이고, 조촉매 혼합액의 유량은 50mL/h이었다. 일차 촉매 혼합액과 붕소 함유 화합물 혼합액을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다. 이어서 트리이소부틸알루미늄 용액(유량: 50mL/h)을 파이프라인에 첨가하였다.

[0190] 반응기를 교반하면서 30 bar에서 작동시켰다. 중합 케틀 바닥에 배출 파이프라인을 제공하였다. 중합 반응을 종결시키기 위해 트리(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트와 함께 배출 파이프라인에 물을 추가하였다.

[0191] 중합 케틀에서 얻은 제1 중합체 성분 용액과 제2 중합체 성분 용액을 교반 탱크에서 혼합한 다음, 블렌딩된 물질을 열교환기를 통해 가열한 다음, 탈휘발화 장치로 보내었다. 압출기와 수중 펠렛타이저를 사용하여 중합체 펠릿을 얻었다.

[0192] 특정 공정 조건 및 결과를 표 C1에 나타내었다. 실시예 C1-C3에서 제조된 폴리프로필렌 조성물의 DSC 곡선을 각각 도 2a-C3에 나타내었으며, 각각은 단지 하나의 용융 피크를 가졌다.

표 C1

	실시예 C1	실시예 C2	실시예 C3
제 1 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	18.05	18.05	18.05
에틸렌 분산도 (%)	64	64	64
mmm 입체규칙도 (%)	91.5	91.5	91.5
입체규칙도 지수 m/r	10.8	10.8	10.8
제 2 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	3.05	3.05	3.05
에틸렌 분산도 (%)	72	72	72
mmm 입체규칙도 (%)	94.5	94.5	94.5
입체규칙도 지수 m/r	17.2	17.2	17.2
조성물 특성			
제 1 중합체 성분/제 2 중합체 성분 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
에틸렌 함량 (중량%)	12.05	15.28	17.30
MFR (g/10 분) @190°C	5.97	6.16	6.49
밀도 (g/cc)	0.872	0.863	0.862
유리 전이 온도 (°C)	-30.82	-31.93	-32.55
용융점 (°C)	115.03	113.70	113.71
초기 용융 온도 (°C)	103.79	99.46	97.64
용융 엔탈피 (J/g)	29.58	18.14	18.83
결정화도 (%)	15.7	9.6	10.0

[0193]

[0194] **실시예 C4 내지 C6**

[0195] 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 C1의 중합 절차를 사용하여 제1 중합체 성분을 제조하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 2 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0196] 일차 촉매가 디메틸실릴 비스인덴일 지르코늄 디클로라이드이고 조촉매가 Nouryon Company에서 구입한 MMAO-3A인 것을 제외하고는 제1 중합체 성분과 동일한 중합 절차를 사용하여 제2 중합체 성분도 제조하였다. 더욱이, 일차 촉매와 조촉매는 파이프라인에서 미리 혼합되지 않지만, 각각의 파이프라인을 통해 중합 케틀에 직접 유입되었다.

[0197] 특정 공정 조건 및 결과를 표 C2에 나타내었다.

표 C2

	실시예 C4	실시예 C5	실시예 C6
제 1 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	16.6	16.6	16.6
에틸렌 분산도 (%)	59	59	59
mmm 입체규칙도 (%)	89.1	89.1	89.1
입체규칙도 지수 m/r	8.2	8.2	8.2
제 2 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	2.5	2.5	2.5
에틸렌 분산도 (%)	78	78	78
mmm 입체규칙도 (%)	93.3	93.3	93.3
입체규칙도 지수 m/r	13.9	13.9	13.9
조성물 특성			
제 1 중합체 성분/제 2 중합체 성분 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
에틸렌 함량 (중량%)	10.96	13.78	15.895
MFR (g/10 분) @190°C	3.6	3.4	3.0
밀도 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
유리 전이 온도 (°C)	-30.02	-30.88	-32.1
용융점 (°C)	123.5	121.7	117.6
초기 용융 온도 (°C)	113. 9	110.6	108.5
용융 엔탈피 (J/g)	37.3	26.1	18.8
결정화도 (%)	19.7	13.8	9.9

[0198]

[0199] **실시예 C7 내지 C9**

[0200] 실시예 C1의 중합 절차를 사용하여 제1 중합체 성분을 제조하였다.

[0201] 일차 촉매가 디메틸실릴 비스인덴일 지르코늄 디클로라이드이고 조촉매가 Nouryon Company에서 구입한 MMAO-3A인 것을 제외하고는 제1 중합체 성분과 동일한 중합 절차를 사용하여 제2 중합체 성분도 제조하였다. 더욱이, 일차 촉매와 조촉매는 파이프라인에서 미리 혼합되지 않지만, 각각의 파이프라인을 통해 중합 케틀에 직접 유입되었다. 또한, 공단량체를 첨가하지 않았으며 프로필렌 단독중합이었다.

[0202] 특정 공정 조건 및 결과를 표 C3에 나타내었다.

표 C3

	실시예 C7	실시예 C8	실시예 C9
제 1 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	18.05	18.05	18.05
에틸렌 분산도 (%)	64	64	64
mmm 입체규칙도 (%)	91.5	91.5	91.5
입체규칙도 지수 m/r	10.8	10.8	10.8
제 2 중합체 성분			
에틸렌 함량 (중량%)	0	0	0
mmm 입체규칙도 (%)	92.1	92.1	92.1
입체규칙도 지수 m/r	11.7	11.7	11.7
조성물 특성			
제 1 중합체 성분/제 2 중합체 성분 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
에틸렌 함량 (중량%)	10.83	14.44	17.15
MFR (g/10 분) @190°C	3.6	3.4	3.0
밀도 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
유리 전이 온도 (°C)	-29.98	-31.9	-33.0
용융점 (°C)	131.5	128.5	124.6
초기 용융 온도 (°C)	115.4	110.7	110.4
용융 엔탈피 (J/g)	28.8	23.1	8.5
결정화도 (%)	15.2	12.2	4.5

[0203]

[0204] **비교예 D**

[0205] **비교예 D1 내지 D3**

[0206] 일차 촉매가 Sinopec에서 생산한 BCNX 촉매이고 조촉매가 디사이클로펜틸디메톡시실란인 것을 제외하고 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였다. 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.5 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0207] 특정 공정 조건 및 결과를 표 D1에 나타내었다.

표 D1

	비교예 D1	비교예 D2	비교예 D3
온도 (°C)	70	70	70
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	2	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	100	100	100
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	5.8×10^5	7.9×10^4	6.1×10^5
에틸렌 함량 (중량%)	5.5	6.6	10.1
에틸렌 분산도 (%)	43	46	42
MFR (g/10 분) @190°C	1.7	2.9	1.2
밀도 (g/cc)	0.880	0.878	0.871

[0208]

[0209] 비교예 D4 내지 D6

[0210] 다음 비교예에서, 조촉매는 Nouryon Company의 MAO(톨루엔 용액이고 활성화된 알루미늄 함량이 1.5mmol/mL임)였다. 일차 촉매가 디메틸실릴 비스(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸벤즈인데닐)지르코늄 디클로라이드인 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였다 (그 합성 방법을 미국 특허 US60/586465에서 찾을 수 있었음). 조촉매는 톨루엔 중의 메틸 알루미녹산 용액이었다. 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.5 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0211] 특정 공정 조건 및 결과를 표 D2에 나타내었다.

[0212] 표 D2에 주어진 데이터로부터 중합 활성이 크게 감소하고 에틸렌 분산도가 >75%임을 알 수 있다.

표 D2

	비교예 D4	비교예 D5	비교예 D6
온도 (°C)	90	90	90
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	40	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	2	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐	반응기로부터 0.1m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	8.21×10^5	7.33×10^5	9.21×10^5
에틸렌 함량 (중량%)	6.5	7.8	11.6
에틸렌 분산도 (%)	79	78	75
MFR (g/10 분) @190°C	35	69	42
밀도 (g/cc)	0.880	0.878	0.871

[0213]

[0214] **비교예 D7 내지 D9**

[0215] 비교예 D7 및 D8에서 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 3 미터, 내경(직경) 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다. 비교예 D9에서, 500 mL의 일차 촉매 혼합액 및 300 mL의 조촉매 혼합액을 교반기가 있는 1.2L의 유리 용기에서 30분 동안 미리 혼합한 다음, 펌프를 이용하여 반응기에 주입하였다.

[0216] 특정 공정 조건 및 결과를 표 D3에 나타내었다.

표 D3

	비교예 D7	비교예 D8	비교예 D9
온도 (°C)	90	90	90
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	20	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
수소 유량 (mL/min)	1	1	1
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	In 총 80
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	30	30	
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐	반응기로부터 0.25m 떨어짐
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	중합 활성 없음	1.1×10^4	중합 활성 없음

[0217]

[0218] 비교예 D7 내지 D9에서, 중합 반응의 활성이 극히 낮음을 알 수 있었다.

[0219] **비교예 D10 내지 D12**

[0220] D10 내지 D12에서 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하는 것을 제외하고는 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 5 미터, 내경(직경) 4.5 ㎜의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0221] 특정 공정 조건 및 결과를 표 D4에 나타내었다.

표 D4

	비교예 D10	비교예 D11	비교예 D12
온도 (°C)	80	80	80
압력 (bar)	35	35	35
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	20	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
붕소 함유 화합물 혼합액 유량 (mL/h)	30	30	30
트리이소부틸 알루미늄 용액 유량 (mL/h)	50	50	50
트리이소부틸 알루미늄 용액을 첨가하는 부위	반응기에 직접 첨가됨	반응기에 직접 첨가됨	반응기에 직접 첨가됨
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	중합 활성 없음	중합 활성 없음	1.05×10^4

[0222]

[0223] 비교예 D10 내지 D12에서, 중합 반응이 거의 불활성임을 알 수 있었다.

[0224] 비교예 D13 내지 D15

[0225] 일차 촉매가 디메틸실릴 비스(2-메틸-4-페닐인덴일)지르코늄 디클로라이드(Infinity Scientific(Panjin) Co., Ltd.에서 구입)인 것을 제외하고 실시예 B1의 중합 절차를 사용하였다. 조촉매는 Nouryon Company의 MAO(톨루엔 용액이고 활성화된 알루미늄 함량이 1.5mmol/mL임)였다. 일차 촉매 혼합액과 조촉매 혼합액을 펌프와 질량 유량계를 사용하여 계량하였고; 이들을 파이프라인에서 조합한 다음, 길이 0.5 미터, 내경 4.5 mm의 파이프라인을 통해 반응기로 유입시켰다.

[0226] 특정 공정 조건 및 결과를 표 D5에 나타내었다.

표 D5

	비교예 D13	비교예 D14	비교예 D15
온도 (°C)	90	90	90
압력 (bar)	30	30	30
프로필렌 유량 (g/h)	390	390	390
에틸렌 유량 (g/h)	20	40	60
n-헥산 유량 (g/h)	600	600	600
일차 촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
조촉매 혼합액 유량 (mL/h)	50	50	50
촉매 중합 활성 (g 중합체/mol 촉매)	7.6×10^4	8.8×10^4	1.1×10^5
에틸렌 함량 (중량%)	4.5	6.7	12.3
에틸렌 분산도 (%)	78	77	78
MFR (g/10 분) @190°C	62	150	330

[0227]

[0228] **실시예 E: 방향족 탄화수소 화합물 함량의 테스트**

[0229] 샘플은 분석 전 7일 동안 상온(최대 25℃)에서 뚜껑을 덮지 않고 보관하였다. 테스트는 Verband der Automobilindustrie의 표준 VDA278에 따라 수행되었으며, 열탈착에는 Gerstel Company의 TDSA를 사용했으며, 운반 가스가 헬륨인 가스 크로마토그래피를 수행하기 위해 Agilent Company의 HP6890을 사용하였고, 분리 컬럼은 5% 페닐메틸실록산이었다. 테스트 결과는 다음과 같았다:

실시예/ 비교예	실시예 B1	실시예 B2	실시예 B11	비교예 D4	비교예 D5	비교예 D6
톨루엔 함량 (ppm)	-	-	-	810	960	840

주석: "-"는 검출되지 않음을 의미한다

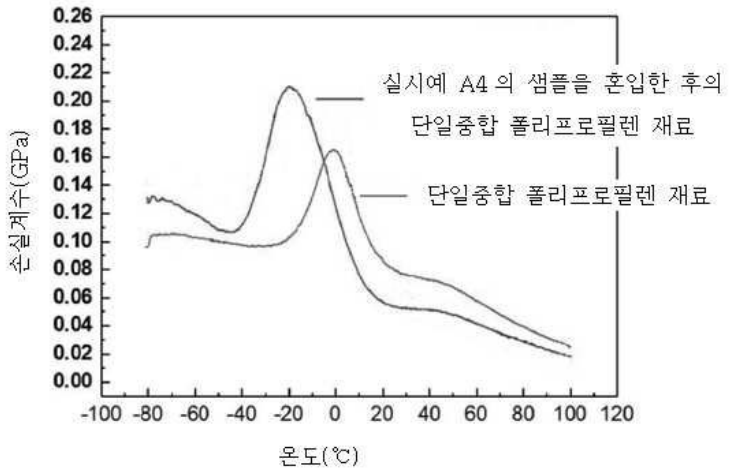
[0230]

[0231] 이상, 본 발명의 실시예를 설명하였다. 상기 설명은 예시적인 것이며, 완전한 것이 아니며, 본원은 개시된 실시예에 제한되지 않는다. 기재된 실시예의 범위 및 사상을 벗어나지 않으면서 많은 수정 및 변형이 당업자에게 명백할 것이다.

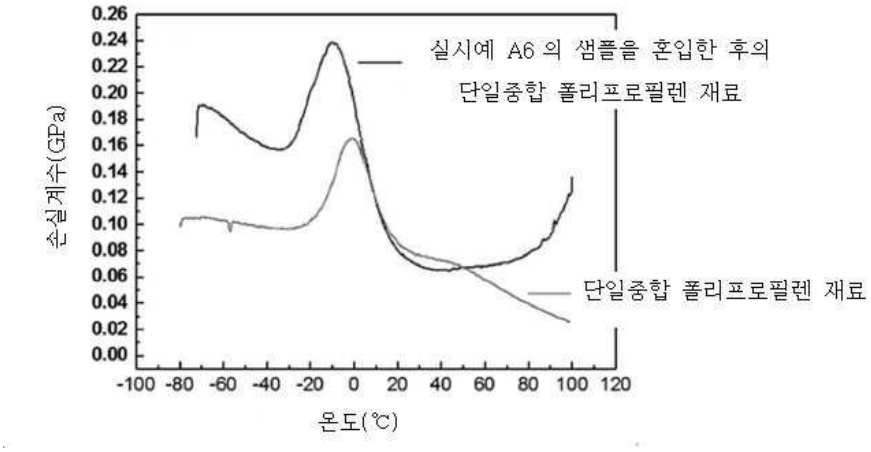
[0232] 본원에 개시된 범위 및 임의의 값의 종점은 정확한 범위 또는 값으로 제한되지 않으며, 이러한 범위 또는 값은 이러한 범위 또는 값에 가까운 값을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 범위의 경우, 서로의 범위의 종점, 개별 포인트 값이 있는 범위의 종점 및 서로의 개별 포인트 값을 조합하여 하나 이상의 새로운 수치 범위를 제공할 수 있고, 이들 새로운 수치 범위는 본원에 구체적으로 개시된 바와 같이 해석되어야 한다.

도면

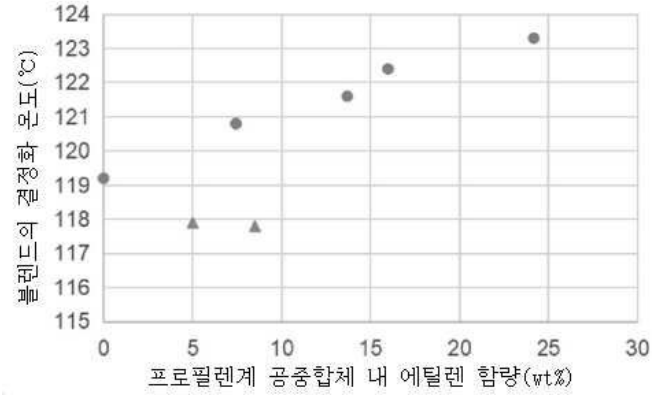
도면1a



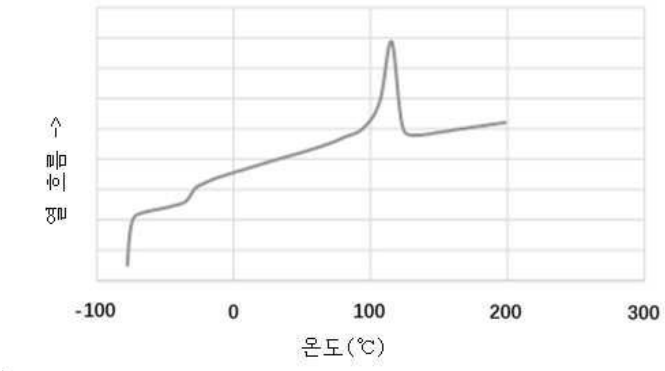
도면1b



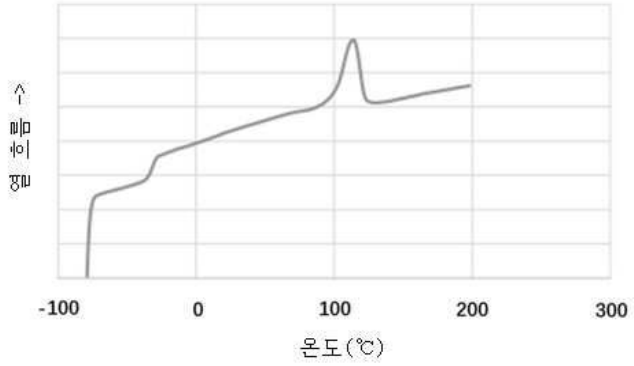
도면1c



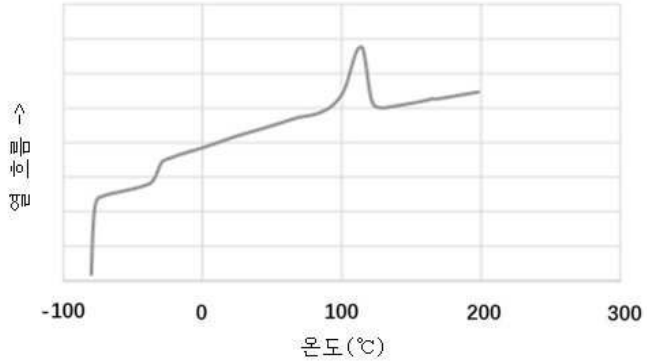
도면2a



도면2b



도면2c



도면3

