



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0043801
 (43) 공개일자 2014년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/06 (2006.01) *C08F 4/651* (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7001886
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년01월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048230
 (87) 국제공개번호 WO 2013/016478
 국제공개일자 2013년01월31일
 (30) 우선권주장
 61/512,592 2011년07월28일 미국(US)

(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 처우 차이-징
 미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 오버텔 드라이브
 707
 (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **낮은 회분 함량을 갖는 프로필렌 기재 중합체, 및 방법**

(57) 요약

본 발명은, 유전 막으로 사용하기 위한, 낮은 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체의 제조 방법을 제공한다. 상기 프로필렌 기재 중합체는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 함유하며 전기 장치에 대한 유전체로 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

중합 조건하에서, 프로필렌 및 임의적으로 하나 이상의 공단량체를, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고,

30 ppm 미만의 전체 회분 함량(total ash content)을 갖는 세척 불필요(wash-free) 프로필렌 기재 중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 0 ppm 내지 10 ppm 알루미늄, 0 ppm 내지 10 ppm 염소, 0 ppm 내지 10 ppm 마그네슘, 0 ppm 내지 10 ppm 티타늄, 및 그 조합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 특성을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 6.0 중량% 미만의 크실렌 가용물질 함량(xylene solubles content)을 갖는 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 프로필렌을, 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트인 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고; 프로필렌 단독중합체를 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 프로필렌 및 에틸렌을, 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트인 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키고; 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 프로필렌 기재 중합체를 이축 배향시키고; 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께를 갖는 막을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께, 및 DIN IEC 243-2에 따라 측정된 620 KV/mm 내지 720 KV/mm의 절연내력을 갖는 막을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 전기 부품을 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 코팅시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 변압기, 축전기, 스위치, 조절기, 차단기(circuit breaker), 재폐로 차단기(recloser), 유체 충전된 전송선, 및 그 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 전기 부품을 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 코팅하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 전기 부품 상에, 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 포함하는 막을 형성시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께를 갖는 막을 축전기 상에 형성시키는 것을 포함

하고, 상기 막이 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 포함하고 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 낮은 전체 회분 함량(total ash content)을 갖는 프로필렌 기재 중합체, 상기 중합체의 제조 방법, 및 상기 중합체를 함유하는 장치를 제공한다.

배경기술

[0002] 촉매 잔여물은 중합체성 유전 막의 특성에 부정적인 영향을 미친다. 예를 들어, 통상적인 프로필렌 기재 중합체는 촉매 잔여물을 제거하고 전체 회분 함량을 낮추기 위해서 유전체로 적용되기 전에 전형적으로 세척된다. 그러나, 세척은 고가이며, 시간 소모적이고, 추가의 가공 자원을 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 당해 기술에서는, 유전체 응용을 위한, 낮은 전체 회분 함량을 갖는 프로필렌 기재 중합체에 대한 요구가 인식되고 있다. 유전체로 사용하도록 여전히 허용가능하게 낮은 촉매 잔여물을 가짐에도 불구하고, 세척 과정을 필요로 하지 않는 낮은 전체 회분 함량을 갖는 프로필렌 기재 중합체가 추가로 요망된다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 방법을 제공한다. 실시양태에서, 프로필렌 기재 중합체의 제조 방법이 제공되며, 여기에는 중합 조건 아래에서 프로필렌 및 임의적으로 하나 이상의 공단량체를, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것이 포함된다. 상기 방법에는, 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요(wash-free) 프로필렌 기재 중합체를 형성하는 것이 포함된다.

[0005] 실시양태에서, 상기 방법에는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를, 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께를 갖는 막으로 이축 배향시키는 것이 포함된다. 상기 이축 배향된 막은 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.

[0006] 본 발명은 막, 및 상기 막의 제조 방법을 제공한다. 실시양태에서, 막에는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체가 포함된다. 상기 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르가 포함된다. 상기 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.

[0007] 실시양태에서, 막은 6.0 중량% 미만의 크실렌 가용물질 함량(xylene solubles content)을 갖는다.

[0008] 실시양태에서, 막은 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께를 가지며 DIN IEC 243-2에 따라 측정된 620 KV/mm 내지 720 KV/mm의 절연내력(dielectric strength)을 갖는다.

[0009] 본 발명은, 장치 및 상기 장치의 제조 방법을 제공한다. 실시양태에서, 상기 장치에는 전기 부품, 및 상기 전기 부품과 작동적으로 소통되는 프로필렌 기재 중합체가 포함된다. 상기 프로필렌 기재 중합체에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르가 포함된다.

[0010] 실시양태에서, 프로필렌 기재 중합체는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체이다. 추가 실시양태에서, 상기 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 함유한다.

[0011] 실시양태에서, 전기 부품은 변압기, 축전기, 스위치, 조절기, 차단기(circuit breaker), 재폐로 차단기(recloser), 유체 충전된 전송선, 및 그 조합으로부터 선택된다.

[0012] 본 발명의 이점은, 낮은 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 제조하기 위한, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 함유하는 촉매를 사용하는 세척 불필요 방법이다.

[0013] 본 발명의 이점은, 낮은 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 제조된 막으로서, 상기 막은 유리한 유전 특성 및 특히 높은 절연내력을 갖는다.

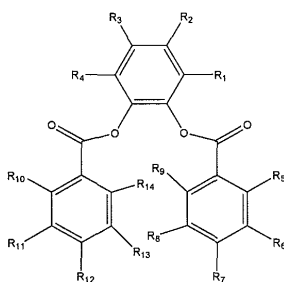
[0014] 본 발명의 이점은 전기 부품 및 유전 막을 갖는 장치를 제공하는 것이다. 상기 유전 막은 치환된 페닐렌 방향

족 디에스테르를 함유하는 프로필렌 기재 중합체로 구성된다. 상기 유전 막은 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 구성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 1. 방법
- [0016] 본 발명은, 낮은 전체 회분 함량을 갖는 올레핀 기재 공중합체의 제조 방법을 제공한다. 용어 "올레핀 기재 중합체"는, 중합체의 전체 중량을 기준으로 다수 중량%의 올레핀을 중합된 형태로 함유하는 중합체이다. 올레핀 기재 중합체의 비제한적인 예에는, 에틸렌 기재 중합체 및 프로필렌 기재 중합체가 포함된다.
- [0017] 실시양태에서, 올레핀 기재 중합체는 프로필렌 기재 중합체이다. 상기 방법에는, 중합 조건 아래에서 프로필렌 및 임의적으로 하나 이상의 공단량체를 촉매 조성물과 접촉시키는 것이 포함된다. 촉매 조성물에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르가 포함된다. 상기 방법에는, 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 추가로 포함된다.
- [0018] 본원에 사용된 "중합 조건"은, 목적하는 중합체를 형성시키도록 촉매 조성물과 올레핀 사이에서의 중합을 촉진시키는데 적합한 중합 반응기 내 온도 및 압력 파라미터이다. 중합 공정은, 하나, 또는 하나 초과의 반응기 중에서 작동되는 기체 상, 슬러리, 또는 벌크 중합 공정일 수 있다. 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌 및 임의적으로 에틸렌이다.
- [0019] 본원에 사용된 "촉매 조성물"은, 중합 조건 아래에서 올레핀과 접촉시키는 경우에 올레핀 기재 중합체를 형성시키는 조성물이다. 촉매 조성물에는 전촉매(protocatalyst) 조성물 및 조촉매(cocatalyst)가 포함된다. 촉매 조성물에는 임의적으로 외부 전자 공여체 및/또는 활성 제한제(activity limiting agent)가 포함될 수 있다.
- [0020] 전촉매 조성물에는 마그네슘 부분(moiety), 티타늄 부분, 및 내부 전자 공여체의 조합물이 포함된다. 내부 전자 공여체에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르 공여체가 포함된다. 전촉매 조성물은, 전촉매 전구물질 및 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 마그네슘 및 티타늄 부분의 조합물로 전환시키는 할로젠화 과정에 의해 제조되는데, 상기 조합물 내로 내부 전자 공여체가 혼입된다. 전촉매 조성물이 형성되는 전촉매 전구물질은, 마그네슘 부분 전구물질, 혼합된 마그네슘/티타늄 전구물질, 또는 벤조에이트 함유 마그네슘 클로라이드 전구물질일 수 있다.
- [0021] 실시양태에서, 마그네슘 부분은 마그네슘 할라이드이다. 또 다른 실시양태에서, 마그네슘 할라이드는 마그네슘 클로라이드, 또는 마그네슘 클로라이드 알콜 첨가생성물이다.
- [0022] 실시양태에서, 티타늄 부분은 티타늄 할라이드, 예컨대 티타늄 클로라이드이다. 또 다른 실시양태에서, 티타늄 부분은 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0023] 실시양태에서, 전촉매 조성물에는 마그네슘 클로라이드 지지체가 포함되는데, 상기 지지체 위로 티타늄 클로라이드가 침착되고 상기 지지체 내로 내부 전자 공여체가 혼입된다.
- [0024] 전촉매 조성물의 내부 전자 공여체에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르가 포함된다. 본원에 사용된 용어 "치환된 페닐렌 방향족 디에스테르(또는 "SPAD")"는 치환된 1,2-페닐렌 방향족 디에스테르, 치환된 1,3-페닐렌 방향족 디에스테르, 또는 치환된 1,4-페닐렌 방향족 디에스테르일 수 있다.
- [0025] 실시양태에서, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르는 하기 구조식 I로 표시되는 1,2-페닐렌 방향족 디에스테르이다:

[0026] <구조식 I>



[0027]

- [0028] 상기 식에서, R_1 내지 R_{14} 는 동일하거나 상이하다. R_1 내지 R_{14} 의 각각은 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 그 조합물로부터 선택된다. R_1 내지 R_{14} 중 하나 이상은 수소가 아니다.
- [0029] 본원에 사용된 용어 "히드로카르빌" 및 "탄화수소"는, 단 하나의 수소 및 탄소 원자들을 함유하는 치환기, 예컨대 분지 또는 비분지된, 포화 또는 불포화의, 고리형, 다중고리형, 융합형, 또는 비고리형 중, 및 그 조합물을 의미한다. 히드로카르빌 기의 비제한적인 예에는, 알킬-, 시클로알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-, 시클로알케닐-, 시클로알카디에닐-, 아릴-, 아르알킬, 알킬아릴, 및 알키닐-기가 포함된다.
- [0030] 본원에 사용된 용어 "치환된 히드로카르빌" 및 "치환된 탄화수소"는, 하나 이상의 비히드로카르빌 치환기로 치환되는 히드로카르빌 기를 지칭한다. 비히드로카르빌 치환기의 비제한적인 예는 헤테로원자이다. 본원에 사용된 "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 원자를 지칭한다. 헤테로원자는 주기율표의 제 IV, V, VI 및 VII 족으로부터의 비탄소 원자일 수 있다. 헤테로원자의 비제한적인 예에는, 할로젠(F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S 및 Si가 포함된다. 치환된 히드로카르빌 기에는 또한 할로히드로카르빌 기 및 실리콘 함유 히드로카르빌 기가 포함된다. 본원에 사용된 용어 "할로히드로카르빌" 기는, 하나 이상의 할로젠 원자로 치환되는 히드로카르빌 기를 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "실리콘 함유 히드로카르빌 기"는 하나 이상의 실리콘 원자로 치환되는 히드로카르빌 기이다. 실리콘 원자(들)는 탄소 사슬 중에 있을 수 있거나 있을 수 없다.
- [0031] 실시양태에서, R_1 내지 R_4 의 적어도 하나(또는 두 개, 또는 세 개, 또는 네 개)의 R 기(들)는, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환된 히드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 히드로카르빌 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 헤테로원자, 및 그 조합물로부터 선택된다.
- [0032] 실시양태에서, SPAD는 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트이다. 적합한 SPAD의 추가의 비제한적인 예가 실시예 부분의 표 2에 제시되어 있다.
- [0033] 촉매 조성물에는 조촉매가 포함된다. 본원에 사용된 "조촉매"는, 전촉매를 활성 중합 촉매로 전환시킬 수 있는 물질이다. 조촉매에는, 알루미늄, 리튬, 아연, 주석, 카드뮴, 베릴륨, 마그네슘, 및 그 조합물의 히드라이드, 알킬 또는 아릴이 포함될 수 있다. 실시양태에서, 조촉매는 식 R_3Al 로 표시되는 히드로카르빌 알루미늄 조촉매인데, 상기 식에서 각각의 R은 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 히드라이드 라디칼이고; 적어도 하나의 R은 히드로카르빌 라디칼이고; 두 개 또는 세 개의 R 라디칼은 고리형 라디칼에 연결되어 복소환 구조를 형성시킬 수 있다; 각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있고; 히드로카르빌 라디칼인 각각의 R은 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 추가의 실시양태에서, 각각의 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형 사슬일 수 있고, 그러한 히드로카르빌 라디칼은 혼합형 라디칼일 수 있는데, 즉 상기 라디칼은 알킬, 아릴, 및/또는 시클로알킬 기를 함유할 수 있다. 적합한 라디칼의 비제한적인 예는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2-메틸펜틸, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, 2-에틸헥실, 5,5-디메틸헥실, n-노닐, n-데실, 이소데실, n-운데실, n-도데실이다.
- [0034] 적합한 히드로카르빌 알루미늄 화합물의 비제한적인 예는 하기와 같다: 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 디-n-헥실알루미늄 히드라이드, 이소부틸알루미늄 디히드라이드, n-헥실알루미늄 디히드라이드, 디이소부틸헥실알루미늄, 이소부틸디헥실알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-n-데실알루미늄, 트리-n-도데실알루미늄이다. 실시양태에서, 조촉매는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄 히드라이드, 및 디-n-헥실알루미늄 히드라이드로부터 선택된다.
- [0035] 실시양태에서, 조촉매는 식 R_nAlX_{3-n} 으로 표시되는 히드로카르빌 알루미늄 화합물이며, 상기 식에서 $n = 1$ 또는 2이고, R은 알킬이고, X는 할라이드 또는 알콕사이드이다. 적합한 화합물의 비제한적인 예는, 메틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 테트라에틸디알루미늄옥산, 테트라이소부틸디알루미늄옥산, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 및 디메틸알루미늄 클로라이드이다.
- [0036] 실시양태에서, 조촉매는 트리에틸알루미늄이다. 티타늄에 대한 알루미늄의 몰 비는 약 5:1 내지 약 500:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 15:1 내지 약 150:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1이다. 또 다른 실시양태에서, 티타늄에 대한 알루미늄의 몰 비는 약 45:1이다.
- [0037] 실시양태에서, 촉매 조성물에는 외부 전자 공여체가 포함된다. 본원에 사용된 "외부 전자 공여체"는 전촉매 형

성과는 무관하게 첨가된 화합물이며, 이것은 한 쌍의 전자를 금속 원자에 기여(donate)할 수 있는 하나 이상의 관능성 기를 함유한다. 어떠한 구체적인 이론에 결합시키지 않고도, 외부 전자 공여체는 촉매 입체선택성을 향상시키는 것(즉, 형성된 중합체 중 크실렌 가용물질을 감소시키기 위해)으로 생각된다.

- [0038] 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 하기한 것 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다: 알콕시실란, 아민, 에테르, 카르복실레이트, 케톤, 아마이드, 카르바메이트, 포스핀, 포스페이트, 포스파이트, 술포네이트, 술폰 및/또는 술포사이드.
- [0039] 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 알콕시실란이다. 알콕시실란은 하기 일반식 I로 표시된다:
- [0040] <일반식 I>
- [0041] $SiR_m(OR')_{4-m}$
- [0042] 상기 식에서, R은 각각 독립적으로 하나 이상의 14, 15, 16 또는 17족 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 치환기로 임의적으로 치환된 아미노 기 또는 히드로카르빌 기 또는 수소인데, 20개 이하의 원자를 함유하는 상기 R에는 수소 및 할로젠이 카운팅되지 않으며; R'는 C₁₋₄ 알킬 기이고; m은 0, 1, 2 또는 3이다. 실시양태에서, R은 C₆₋₁₂ 아릴, 알킬 또는 아르알킬, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 분지형 알킬, 또는 C₃₋₁₂ 고리형 또는 비고리형 아미노 기이고, R'는 C₁₋₄ 알킬이고, m은 1 또는 2이다. 적합한 실란 조성물의 비제한적인 예에는, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 메틸시클로헥실디메톡시실란, 메틸시클로헥실디에톡시실란, 에틸시클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 디이소부틸디에톡시실란, 이소부틸이소프로필디메톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란, 이소프로필트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디에틸아미노트리에톡시실란, 시클로펜틸피롤리디노디메톡시실란, 비스(피롤리디노)디메톡시실란, 비스(피히드로이소퀴놀리노)디메톡시실란, 및 디메틸디메톡시실란이 포함된다. 실시양태에서, 실란 조성물은 디시클로펜틸디메톡시실란(DCPDMS), 메틸시클로헥실디메톡시실란(MChDMS), 또는 n-프로필트리메톡시실란(NPTMS), 및 그 임의의 조합물이다.
- [0043] 한 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디시클로펜틸디메톡시실란이다. 또 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 n-프로필트리메톡시실란이다.
- [0044] 실시양태에서, 외부 공여체는 두 개 이상의 알콕시실란의 혼합물일 수 있다. 추가 실시양태에서, 상기 혼합물은 디시클로펜틸디메톡시실란 및 메틸시클로헥실디메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란 및 테트라에톡시실란, 또는 디시클로펜틸디메톡시실란 및 n-프로필트리에톡시실란일 수 있다.
- [0045] 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 하기한 것 중 하나 이상으로부터 선택된다: 벤조에이트, 숙시네이트, 및/또는 디올 에스테르. 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이다. 또 다른 실시양태에서, 외부 전자 공여체는 디에테르이다.
- [0046] 실시양태에서, 촉매 조성물에는 활성 제한제(ALA)가 포함된다. 본원에 사용된 "활성 제한제"("ALA")는, 고온(즉, 약 85°C 초과 온도)에서 촉매 활성을 감소시키는 물질이다. ALA는 중합 반응기 업셋(upset)을 억제하거나 그렇지 않으면 방지하며, 중합 공정의 연속성을 보장한다. 전형적으로, 치글러-나타 촉매의 활성은 반응기 온도가 상승됨에 따라 증가한다. 치글러-나타 촉매는 또한 전형적으로, 제조된 중합체의 용점 온도 근방에서 높은 활성을 유지한다. 발열성 중합 반응에 의해 발생한 열은, 중합체 입자가 응집체를 형성하게 할 수 있고 궁극적으로 중합체 제조 공정을 위한 연속성 파괴를 야기할 수 있다. ALA는 고온에서 촉매 활성을 감소시켜서, 반응기 업셋을 방지하고 입자 응집을 감소시키고(또는 방지하고) 중합 공정의 연속성을 보장한다.
- [0047] 활성 제한제는 카르복실산 에스테르, 디에테르, 폴리(알켄 글리콜), 디올 에스테르, 및 그 조합물일 수 있다. 카르복실산 에스테르는 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리-카르복실산 에스테르일 수 있다. 적합한 모노카르복실산 에스테르의 비제한적인 예에는, 에틸 및 메틸 벤조에이트, 에틸 p-메톡시벤조에이트, 메틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 p-에톡시벤조에이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아세테이트, 에틸 p-클로로벤조에이트, 헥실 p-아미노벤조에이트, 이소프로필 나프테네이트, n-아밀 톨루에이트, 에틸 시클로헥사노에이트 및 프로필 피발레이트가 포함된다.
- [0048] 적합한 폴리카르복실산 에스테르의 비제한적인 예에는, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디-n-프로필 프탈레이트, 디이소프로필 프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-tert-부틸 프탈레이트,

다이소아밀 프탈레이트, 디-tert-아밀 프탈레이트, 디네오펜틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 디-2-에틸테실 프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디옥틸 테레프탈레이트, 및 비스[4-(비닐옥시)부틸]테레프탈레이트가 포함된다.

[0049] 지방족 카르복실산 에스테르는 C_4 - C_{30} 지방족 산 에스테르일 수 있고, 모노- 또는 폴리-(두 개 이상) 에스테르일 수 있고, 직쇄 또는 분지형일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있고, 그 임의의 조합일 수 있다. C_4 - C_{30} 지방족 산 에스테르는 또한 하나 이상의 14, 15 또는 16족 헤테로원자 함유 치환기로 치환될 수 있다. 적합한 C_4 - C_{30} 지방족 산 에스테르의 비제한적인 예에는, 지방족 C_{4-30} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복실산의 C_{1-20} 알킬 에스테르, 지방족 C_{4-20} 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C_{1-4} 알릴 모노- 및 디에스테르, 지방족 C_{8-20} 모노카르복실산 및 디카르복실산의 C_{1-4} 알킬 에스테르, 및 C_{2-100} (폴리)글리콜 또는 C_{2-100} (폴리)글리콜 에테르의 C_{4-20} 모노- 또는 폴리카르복실레이트 유도체가 포함된다. 추가의 실시양태에서, C_4 - C_{30} 지방족 산 에스테르는 미리스테이트, 세바케이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디아세테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디미리스테이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디라우레이트, (폴리)(알킬렌 글리콜) 모노- 또는 디올레이트, 글리세릴 트리(아세테이트), C_{2-40} 지방족 카르복실산의 글리세릴 트리-에스테르, 및 그 혼합물일 수 있다. 추가의 실시양태에서, C_4 - C_{30} 지방족 에스테르는 이소프로필 미리스테이트 또는 디-n-부틸 세바케이트이다.

[0050] 본 발명의 방법에 의해서는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체가 형성된다. 본원에 사용된 용어 "세척 불필요" 또는 "세척 불필요 프로필렌 기재 중합체"는, 형성된 프로필렌 기재 중합체로부터 촉매 잔여물을 제거하기 위해 어떠한 세척제도 적용되지 않고/않거나 어떠한 세척 컬럼도 사용되지 않는 중합체이다. 중합의 완료 시(즉, 켄치(quench) 후)에, 통상적인 프로필렌 기재 중합체는 전형적으로 세척제, 예컨대 탄화수소, 알콜, 또는 카본 테트라클로라이드로 세척되어(및/또는 세척 컬럼을 통과하여) 중합체로부터 촉매 잔여물이 제거된다. 대조적으로, 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체에는, 중합 후에 (i) 세척 과정, (ii) 세척제, 또는 (iii) 세척 컬럼 처리가 실시되지 않는다. 본 발명의 방법에 의해서는 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 0 ppm의 전체 회분 함량; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 30 ppm, 또는 25 ppm, 또는 20 ppm, 또는 15 ppm, 또는 10 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체가 형성된다. 용어 "전체 회분 함량"은, 형성된 프로필렌 기재 중합체 중에 존재하는 백만분율(ppm) 단위의 Al, Ti, Mg 및 Cl의 응집체 양이다.

[0051] 본 출원인은, 내부 전자 공여체로 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르(SPAD)를 갖는 촉매 조성물이 예상치않게, 통상적인 촉매 시스템과 비교하여 최종 중합체 생성물 내 전체 회분 함량을 감소시킨다는 것을 발견하였다. 본 발명의 SPAD 함유 촉매 조성물에 의한 전체 회분 함량에서의 감소는 너무나 급격하여 세척 단계가 불필요하다. 어떠한 구체적인 이론에 결합시키지 않더라도, 촉매 조성물 내 SPAD의 존재가 촉매 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 촉매 활성의 증가는, 프로필렌을 중합시키고 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는데 더욱 적은 촉매 조성물(및 임의적으로는 공단량체)을 필요로 한다. 더욱 적은 출발 촉매가 필요한 경우에, 형성된 중합체 내 촉매 잔여물은 급격히 감소된다. 촉매 조성물의 양에서의 감소는 형성된 프로필렌 기재 중합체 내 촉매 잔여물의 양을 감소시켜서, 중합체 내 전체 회분 함량을 감소시킨다. 이와 관련하여, 촉매 조성물 중에 SPAD를 제공하면, 형성된 프로필렌 기재 중합체를 세척할 필요가 회피되거나 그렇지 않으면 제거되어, "세척 불필요 프로필렌 기재 중합체"가 생성된다.

[0052] 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체에 의해서는, 통상적인 프로필렌 기재 중합체를 사용하여 실시된 후-반응기 세척 단계가 제거된다. 따라서, 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 유리하게는, 세척 단계가 실시된 통상적인 프로필렌 기재 중합체보다 더욱 큰 제조 효율을 나타내며, 제조에 더욱 적은 에너지를 필요로 하고, 더욱 비용 효과적이다.

[0053] 실시양태에서, 상기 방법에는 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 10 ppm, 또는 8 ppm의 알루미늄을 함유하는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.

[0054] 실시양태에서, 상기 방법에는 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 10 ppm, 또는 8 ppm의 염소를 함유하는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.

[0055] 실시양태에서, 상기 방법에는 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 10 ppm, 또는 8 ppm의 마

그네슘을 함유하는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.

- [0056] 실시양태에서, 상기 방법에는 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 10 ppm, 또는 8 ppm의 티타늄을 함유하는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.
- [0057] 알루미늄, 염소, 마그네슘 및 티타늄의 응집체 양은 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만인 것으로 이해된다.
- [0058] SPAD 함유 프로필렌 기재 중합체는 세척될 수 있다. 세척되는 경우에, SPAD 함유 프로필렌 기재 중합체는 예외적으로 낮거나 0의 전체 회분 함량을 나타낸다. 실시양태에서, 상기 방법에는 SPAD 함유 프로필렌 기재 중합체를 세척하고; 10 ppm 미만; 또는 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 3 ppm, 또는 4 ppm 초과 내지 10 ppm, 또는 8 ppm, 또는 5 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.
- [0059] 실시양태에서, 상기 방법에는 2.0 중량%, 또는 2.5 중량%, 또는 3.0 중량% 내지 6.0 중량%; 또는 6.0 중량%, 또는 5.5 중량%, 또는 5.0 중량%, 또는 4.5 중량%, 또는 4.0 중량% 미만의 크실렌 가용물질 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.
- [0060] 실시양태에서, 상기 방법에는 0.5 g/10 min, 또는 1.0 g/ 10min, 또는 1.5 g/10 min, 또는 2.0 g/10 min, 또는 2.5 g/10 min 내지 4.0 g/10 min, 또는 3.5 g/10 min, 또는 3.0 g/10 min의 용융 흐름 속도를 갖는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 형성시키는 것이 포함된다.
- [0061] 실시양태에서, 상기 방법에는 중합 조건 아래에서, SPAD 함유 촉매를 프로필렌 단량체와 접촉시키고, 세척 불필요 프로필렌 단독중합체를 형성시키는 것이 포함된다.
- [0062] 실시양태에서, 상기 방법에는 중합 조건 아래에서, 프로필렌 및 에틸렌을 SPAD를 함유하는 촉매 조성물과 접촉시키고, 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는 세척 불필요 프로필렌/에틸렌 공중합체를 형성시키는 것이 포함된다. 상기 프로필렌/에틸렌 공중합체는 프로필렌 기재 중합체에 대해 상술된 전체 회분 함량 및/또는 촉매 잔여물 함량을 갖는다.
- [0063] 실시양태에서, 세척 불필요 프로필렌/에틸렌 공중합체는 0.1 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 1.0 중량%의 에틸렌 함량을 갖는다.
- [0064] 실시양태에서, 상기 방법에는 프로필렌 기재 중합체를 이축 배향시키고; 2 마이크로미터, 또는 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 또는 10 마이크로미터, 또는 8 마이크로미터, 또는 6 마이크로미터의 두께를 갖는 막을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 이축 배향된 막은 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 15 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.
- [0065] 본 발명의 프로필렌 기재 중합체는 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0066] 2. 막
- [0067] 본 발명의 방법에는, 세척 불필요 프로피렌 기재 중합체으로 막을 형성시키는 것이 포함된다. 실시양태에서, 상기 막에는, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르, 및 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 함유하는, 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체가 포함된다. 상기 막은 2 마이크로미터, 또는 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 또는 10 마이크로미터, 또는 8 마이크로미터, 또는 6 마이크로미터의 두께를 갖는다. 상기 막은 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다. 실시양태에서, 막은 0 ppm; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 30 ppm, 또는 25 ppm, 또는 20 ppm, 또는 15 ppm, 또는 10 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.
- [0068] 용어 "막"은, 길이 및 폭 치수를 가지며, 두 개의 주요 표면 사이에 두께를 갖는 그러한 두 개의 주요 표면을 갖는 시트, 층, 웹 등, 또는 그 조합물이다. 막은 (단 하나의 층을 갖는) 단층 막, 또는 (둘 이상의 층을 갖는) 다층 막일 수 있다. 실시양태에서, 막은 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께를 갖는 단층 막이다.
- [0069] 막 형성 방법에는, 하기 과정 중 하나 이상이 포함될 수 있다: 압출, 공압출, 주조 압출, 블로운 필름 형성, 이중 버블 필름 형성, 텐터 프레임(tenter frame) 기술, 캘린더링, 코팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 라미네이션, 이축 배향, 사출 성형, 열성형, 압축 성형, 및 상술된 것들의 임의 조합 과정.
- [0070] 실시양태에서, 상기 방법에는 다층 막을 형성시키는 것이 포함된다. 용어 "다층 막"은, 두 개 이상의 층을 갖

는 막이다. 다층 막의 층들은 하기 비제한적인 공정 중 하나 이상에 의해 함께 결합된다: 공압출, 압출, 코팅, 증기 증착 코팅, 용매 코팅, 에멀전 코팅, 또는 현탁액 코팅.

- [0071] 실시양태에서, 상기 방법에는 압출된 막을 형성시키는 것이 포함된다. 용어 "압출" 및 유사 용어는, 용융된 플라스틱 물질을 다이를 통해 밀어 넣고 나서, 임의적으로 냉각 또는 화학적 경화를 실시함으로써 연속적인 형태를 형성시키는 방법이다. 다이를 통해 압출시키기 직전에, 비교적 고점도 중합체성 물질을 회전하는 축 내로 공급하는데, 이것은 다이를 통해 밀려 들어간다. 압출기는 단축 압출기, 다축 압출기, 디스크 압출기 또는 램(ram) 압출기일 수 있다. 다이는 필름 다이, 블로운 필름 다이, 시트 다이, 파이프 다이, 튜브형 다이, 또는 프로파일 압출 다이일 수 있다. 압출된 물품의 비제한적인 예에는, 파이프, 막 및/또는 섬유가 포함된다.
- [0072] 실시양태에서, 상기 방법에는 공압출된 막을 형성시키는 것이 포함된다. 용어 "공압출" 및 유사용어는, 압출물이 층 구조로 통합되거나 그렇지 않으면 함께 결합되도록 배열된, 둘 이상의 개구를 갖는 단일 다이를 통해 둘 이상의 물질을 압출시키는 방법이다. 공압출된 층의 하나 이상은 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 함유한다. 공압출은 다른 방법의 측면으로 예를 들어, 필름 블로잉, 필름 주조, 및 압출 코팅 방법에서 사용될 수 있다.
- [0073] 실시양태에서, 상기 방법에는 블로운 필름을 형성시키는 것이 포함된다. 용어 "블로운 필름" 및 유사 용어는, 중합체성 막을 신장시키기 위해 중합체 또는 공중합체를 압출시켜서 공기 또는 또 다른 기체로 충전된 거품을 형성시키는 공정에 의해 제조된 막이다. 그 후, 상기 거품은 붕괴되고 평평한 막 형태로 수집된다.
- [0074] 실시양태에서, 막은 4 마이크로미터 미만의 두께를 가지고, 전체 회분 함량은 15 ppm 미만; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 15 ppm, 또는 10 ppm, 또는 8 ppm 미만이다.
- [0075] 실시양태에서, 상기 방법에는 이축 배향된 막을 형성시키는 것이 포함된다. "이축 배향된 막"은 길이 및 폭 방향 둘 모두에서 신장된 막이다. 이축 배향된 막은 2 마이크로미터, 또는 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터, 또는 10 마이크로미터, 또는 8 마이크로미터, 또는 6 마이크로미터의 두께를 갖는다. 이축 배향된 막은 40 ppm, 미만; 또는 30 ppm 미만; 또는 0 ppm, 또는 2 ppm, 또는 5 ppm 초과 내지 30 ppm, 또는 25 ppm, 또는 20 ppm, 또는 15 ppm, 또는 10 ppm, 또는 8 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.
- [0076] 실시양태에서, 막은 이축 배향되고, 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께, 및 620 KV/mm 내지 720 KV/mm의 절연내력을 갖는다.
- [0077] 본 발명의 막은 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0078] 3. 장치
- [0079] 본 발명은 장치, 및 상기 장치의 제조 방법을 제공한다. 장치에는 전기 부품, 및 상기 전기 부품과 작동적으로 소통되는 프로필렌 기재 중합체가 포함된다. 프로필렌 기재 중합체에는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르가 포함된다. 실시양태에서, 프로필렌 기재 중합체는 이상에서 개시된 바와 같이 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.
- [0080] 적합한 전기 부품의 비제한적인 예에는, 변압기, 축전기, 스위칭 기어, 전송 부품, 분배 부품, 스위치, 조절기, 차단기, 오토 재폐로 차단기, 또는 유사 성분, 유체 충전된 전송선, 및 그 조합체가 포함된다.
- [0081] 실시양태에서, 본 발명의 방법에는 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체를 전기 부품과 작동적으로 소통되게 위치시키는 것이 포함된다. 본원에 사용된 "작동적으로 소통"은, 프로필렌 기재 중합체가 전기 부품과 접촉될 수 있게 하는 구성 및/또는 공간적 관계이다. 이에 의해 작동적 소통에는, 하기 구성에 의한 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체와 전기 부품 사이에서의 직접적인 접촉 및/또는 간접적인 접촉이 포함된다: 전기 부품 중, 위에, 주변에, 인접하게, 접촉시키게, 둘러싸는(전체적으로 또는 부분적으로), 통하여, 및/또는 근접한, 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체.
- [0082] 실시양태에서, 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체와 전기 부품 사이에서의 작동적 소통은, 전기 부품을 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 코팅하여 얻어진다. 전기 부품은 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 전체적으로 코팅(전체적으로 둘러싸임)되거나 부분적으로 코팅(부분적으로 커버됨)될 수 있다.
- [0083] 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 본원에서 이전에 개시된 임의의 프로필렌 기재 중합체이다. 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르를 함유한다. 추가의 실시양태에서, 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르는 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트이다.

- [0084] 실시양태에서, 전기 부품 상으로 코팅된 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다.
- [0085] 실시양태에서, 장치는 금속화 프로필렌 막 축전기인데, 여기서 본 발명의 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체가 축전기 상에 막으로 적용된다.
- [0086] 실시양태에서, 상기 방법에는 전기 부품 상에 막을 형성시키는 것이 포함된다. 상기 막은 전기 부품과 작동적으로 소통된다. 상기 막은 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체, SPAD, 및 40 ppm 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 함유하는 상술된 막 중 임의의 것일 수 있다.
- [0087] 막과 전기 부품사이에서의 작동적 소통을 위한 비제한적인 구성에는 하기 것들이 포함된다: (1) 막이 전기 부품 내(예컨대, 축전기 내) 하나 이상의 유전 층(들)일 수 있거나, (2) 막은 전기 부품 상의 코팅일 수 있다.
- [0088] 실시양태에서, 상기 방법에는 축전기인 전기 부품 상에 막을 형성시키는 것이 포함되는데, 상기 막은, 막이 축전기와 작동적으로 소통되도록 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체로 구성된다. 막은 2 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 두께, 및 40 ppm, 미만, 또는 30 ppm 미만의 전체 회분 함량을 갖는다. 말하자면, 막은 축전기의 하나 이상의 유전 층(들)으로 적용되고, 축전기의 한 성분이다.
- [0089] 실시양태에서, 장치에는 (i) 전기 부품, (ii) 막 형태의, 세척 불필요 프로필렌 기재 중합체, 및 (iii) 유전성 유체가 포함된다. "유전성 유체"는, ASTM D 1816(VDE 전극, 1 mm 갭)에 따라 측정된 20 kV 초과와 유전 파괴 (dielectric breakdown) 및/또는 ASTM D 924(60 Hz, 25°C)에 따라 측정된 0.2% 미만 및 100°C에서 4 미만(ASTM D 924, 60 Hz)의 손실 계수를 갖는 비-전도성 유체이다. 유전성 유체는, 전기 부품과 작동적으로 소통하도록 위치하는 경우에, 냉각제 및/또는 절연 특성을 제공한다.
- [0090] 실시양태에서, 막은 유전성 유체와 접촉한다. 따라서, 막과 전기 부품 사이에서의 작동적 소통을 위한 비제한적인 구성에는 하기 것들이 포함된다: 막은 유체 충전되거나 유체 함침된 전기 장치(예컨대 축전기 또는 변압기)에 대한 하나 이상의 유전 층(들), 또는 배리어 층(들)일 수 있다.
- [0091] 실시양태에서, 유전성 유체는 식물성 오일(옥수수, 대두), 종자 오일(피마자, 해바라기, 평지씨), 조류(algae) 오일, 미생물 오일(임의적으로 유전학적으로 조작된), 및 그 조합물일 수 있다.
- [0092] 실시양태에서, 유전성 유체는 할로젠 비함유 유전성 유체이다. 할로젠 비함유 유전성 유체는 SPAD 함유 막과 접촉한다.
- [0093] 본 발명의 장치는 본원에 개시된 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0094] 정의
- [0095] 반대되는 것을 설명하지 않는다면, 문맥으로부터 암시되거나 당업계에서 통상적인 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이며, 모든 시험 방법은 본원의 출원일 현재를 기준으로 한다. 미국 특허 실무 목적상, 임의의 참고된 특허, 특허 출원서 또는 공보의 내용은, 특히 정의의 개시 내용(구체적으로 본원에 제공된 임의의 정의와 일치되는 정도로) 및 당업계에서의 일반적인 지식에 대하여, 전문이 참고로 포함된다(또는 그 US 대응 버전이 참고로 포함된다).
- [0096] 본원에서의 수치 범위는 근사적인 것이고, 따라서 여기에는 다른 것이 설명되지 않는다면 그 범위 밖의 값이 포함될 수 있다. 수치 범위에는 한 단위씩 증가하면서 하한 및 상한 값으로부터 및 그 값을 포함하는 모든 값이 포함되는데, 단, 임의의 하한 값 및 임의의 상한 값 사이에는 적어도 두 개의 단위가 분리되어 있다. 예를 들어, 조성적, 물리적 또는 다른 특성, 예컨대 분자량 등이 100 내지 1,000인 경우에, 모든 개별적인 값, 예컨대 100, 101, 102 등, 및 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명확하게 열거된다. 1 미만인 값을 함유하거나 1 초과와 분수를 함유하는 범위(예를 들어, 1.1, 1.5 등)에 대해서, 한 단위는 적절한 경우에 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한 자리 수를 함유하는 범위(예를 들어, 1 내지 5)에 대해서, 한 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 간주된다. 이것들은 구체적으로 의도되는 것의 단 하나의 예이며, 열거된 하한 값과 상한 값 사이에서의 수치 값의 모든 가능한 조합이 본원에서 명확하게 설명된 것으로 간주되어야 한다. 특히 조성물 퍼센트에 대한 수치 범위가 본원에 주어져 있다.
- [0097] "조성물", "제형" 및 유사 용어는, 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 배합물이다. 케이블 외피, 또는 다른 제조물품으로부터의 재료의 혼합물 또는 배합물의 맥락에서, 조성물에는 혼합물의 모든 성분, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 공중합체, 금속 수화물 및 임의의 다른 첨가제, 예컨대 경화 촉매, 항산화제, 난연제 등이 포함

된다.

- [0098] "포함하는", "갖는" 및 유사 용어는, 이들이 구체적으로 개시되든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가적인 성분, 단계 또는 과정의 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 조급의 의심도 회피하기 위해서, 용어 "포함하는"을 사용하여 청구된 모든 방법에는, 반대되는 것을 설명하지 않는다면, 하나 이상의 추가 단계, 장치 일부 또는 성분 부분, 및/또는 물질이 포함될 수 있다. 대조적으로, 용어 "필수적으로 이루어지는"은 작동성에 필수적인 것들을 제외하고, 임의의 연속되는 열거(recitation)의 범위로부터 임의의 다른 성분, 단계 또는 과정을 제외시킨다. 용어 "이루어지는"은, 구체적으로 설명되거나 나열되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 과정을 제외시킨다. 용어 "또는"은, 반대되는 것을 설명하지 않는다면, 개별적으로 그리고 임의로 조합된 나열된 성분을 지칭한다.
- [0099] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 기재 중합체"는, 다수 중량%의 중합된 에틸렌 단량체(중합가능한 단량체의 전체 양을 기준으로)를 포함하고, 임의적으로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함할 수 있는 혼성중합체이다.
- [0100] "혼성중합체"는, 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체이다. 이 포괄적인 용어에는, 두 개의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 및 두 개 초과의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 삼원중합체, 사원중합체 등인 공중합체가 포함된다.
- [0101] "중합체"는, 동일하거나 상이한 유형이든지 그렇지 않든지 간에, 단량체를 중합시켜서 제조된 중합체성 화합물이다. 따라서, 포괄적인 명칭 중합체에는, 단 한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체인 용어 단독중합체, 및 이하에 정의된 용어 혼성중합체가 포함된다.
- [0102] "폴리올레핀", "PO" 및 유사 용어는, 간단한 올레핀으로부터 유래한 중합체이다. 많은 폴리올레핀은 열가소성이고, 본원의 목적상 여기에는 고무 상이 포함될 수 있다. 대표적인 폴리올레핀에는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌, 및 그 다양한 혼성중합체가 포함된다.
- [0103] 본원에 사용된 용어 "프로필렌 기재 중합체"는, 다수 중량%의 중합된 프로필렌 단량체(중합가능한 단량체의 전체 양을 기준으로)를 포함하고, 임의적으로 하나 이상의 중합된 공단량체를 포함하는 혼성중합체이다.
- [0104] 본원에 사용된 용어 "프로필렌/에틸렌 공중합체"는 다수 중량%의 중합된 프로필렌 단량체(중합가능한 단량체의 전체 양을 기준으로)를 포함하고, 중합된 에틸렌을 포함하는 혼성중합체이다.
- [0105] 시험 방법
- [0106] ¹³C NMR 특성화(에틸렌 함량, 코니그(Koenig) B값, 트라이어드(triad) 분포, 트라이어드 입체규칙성(tacticity), 에틸렌 및 프로필렌에 대한 수 평균 시퀀스 길이(즉, 각각 l_e 및 l_p))를 하기와 같이 실시하였다:
- [0107] 샘플 제조
- [0108] 0.025 M Cr(AcAc)₃을 함유하는 테트라클로로에탄-d₂/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물 대략 2.7 g을, 노렐(Norell) 1001-7 10 mm NMR 튜브 중에서 0.20 g의 샘플에 첨가하여 샘플을 제조하였다. 상기 튜브 및 그 내용물을 가열 블럭 및 가열 건을 사용하여 150°C로 가열시켜서 샘플을 용해시키고 균질화하였다. 균일화를 확인하기 위해 각각의 샘플을 시각적으로 조사하였다.
- [0109] 데이터 취득 파라미터
- [0110] 브루커(Bruker) 이중 DUL 고온 저온탐침(cryoprobe)이 구비된 브루커 400 MHz 분광계를 사용하여 데이터를 수집하였다. 데이터는 데이터 파일 당 1280 트랜지언트(transient), 6초 펄스 반복 지연, 90도 플립 각(flip angle), 및 120°C의 샘플 온도를 갖는 역 게이트화 디커플링(inverse gated decoupling)을 사용하여 취득하였다. 모든 측정은 록킹 모드의 비-회전하는 샘플에 대하여 실시하였다. 샘플을 데이터 취득 전 7분 동안 열적으로 평형화시켰다.
- [0111] 절연내력은, 절연 물질이 그 절연 특성의 파손을 경험하지 않고 견딜 수 있는 전기장 강도의 척도이다. 절연내력은 DIN IEC 243-2에 따라서 측정하였다.
- [0112] 프로필렌에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석 방법.
- [0113] 중합체를, 굴절계 검출기 및 4개의 PL겔 혼합된 A(20 μm) 컬럼(폴리머 라보라토리 인코포레이티드(Polymer Laboratory Inc.) 제품)이 구비된 PL-220 시리즈 고온 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 장치 상에서 분석하였다.

오븐 온도를 150℃로 설정하였고, 자동샘플주입기의 고온 및 가온 구역의 온도는 각각 135℃ 및 130℃였다. 용매는, 약 200 ppm의 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 함유하는 질소 퍼지된 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이었다. 유속은 1.0 ml/min였고, 주입 부피는 200 μl였다. 샘플을 완만하게 교반시키면서 160℃에서 2.5 시간 동안 질소 퍼지되고 사전가열된 TCB(200 ppm의 BHT를 함유함) 중에 용해시켜서 2 mg/mL 농도로 제조하였다.

[0114] 20개의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준을 흘려보내서 GPC 컬럼 세트를 보정하였다. 상기 표준의 분자량(MW)은 580 내지 8,400,000 g/mol의 범위였고, 상기 표준을 6개 "각테일" 혼합물 중에 함유시켰다. 각각의 표준 혼합물은 개별적인 분자량 사이에 적어도 10개의 분리를 나타냈다. 폴리스티렌 표준을, 1,000,000 g/mol 이상의 분자량에 대해서는 20 mL 용매 중의 0.005 g에서, 그리고 1,000,000 g/mol 미만의 분자량에 대해서는 20 mL 용매 중의 0.001 g에서 제조하였다. 폴리스티렌 표준을 교반 아래에서 30분 동안 150℃에서 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물을 우선 그리고 분해 효과를 최소화하기 위해서 최고 분자량 성분을 감소시키는 순서로 흘려보내었다. 용리 부피의 함수인 4차수 다항 꺾을 사용하여 대수적 분자량 보정을 생성시켰다. 당량 폴리프로필렌 분자량을, 폴리프로필렌(문헌[Th. G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, and A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782(1984)] 참조) 및 폴리스티렌(문헌[E.P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971)] 참조)에 대한 기록된 마크-하우윅크(Mark-Houwink) 계수와 함께 하기 방정식으로 사용하여 계산하였다:

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

[0116] 상기 식에서, M_{PP} 는 PP 당량 분자량이고, M_{PS} 는 PS 당량 분자량이고, PP 및 PS에 대한 마크-하우윅크 계수의 로그 K 및 a 값은 하기 표 1에 기재되어 있다:

표 1

중합체	A	로그 K
폴리프로필렌	0.725	-3.721
폴리스티렌	0.702	-3.900

[0118] 입체규칙성은, 브루커 이중 DUL 고온 저온탐침이 구비된 브루커 400 MHz 분광계를 사용하여 측정하였다. 데이터는, 데이터 파일 당 320 트랜지언트, 6초 펄스 반복 지연(4.7초 지연 + 1.3초 취득 시간), 90도 플립 각, 및 120℃의 샘플 온도를 갖는 역 게이트화 디커플링을 사용하여 취득하였다. 모든 측정은 록킹 모드의 비-회전하는 샘플에 대해서 실시되었다. 샘플을, 가열된(125℃) NMR 샘플 교환기 내로 삽입시키기 직전에 균질화시키고, 이것을 데이터 취득 전 7분 동안 상기 탐침 중에서 열적으로 평형화시켰다. ¹³C NMR 화학적 이동은 21.90 ppm에서 mmmm 동일배열 펜타드(pentad)를 내부적으로 참고하였다.

[0119] 이조드(Izod) 충격 강도는 ASTM D 256에 따라서 측정하였다.

[0120] 리소(Liso: 동일배열 블록 길이)는 하기 방정식으로 정의되었다:

$$(2 * mmmm/mrrr) + 3$$

[0122] 용융 흐름 속도(MFR)는, 프로필렌 기재 중합체에 대해서는 2.16 kg 중량을 사용하여 230℃에서 ASTM D 1238 시험 방법에 따라서 측정하였다.

[0123] 분자량(Mn, Mw 및 Mz) 및 MWD(Mw/Mn 및 Mz/Mw)을 GPC로 측정하였다. 보정을 위해 폴리스티렌 표준을 사용하였다.

[0124] 0.5 g의 중합체를 실온에서 12시간 동안 5 g의 클로로포름을 사용하여 추출하여 올리고머 함량을 측정하였다. 추출물을, 불꽃 이온화 검출기(델타웨어 윌밍턴에 소재한 아질런트 테크놀로지(Agilent Technologies) 제품)를 갖는 아질런트 6890 기체 크로마토그래피 내로 주입하였다. 컬럼은 30 m × 0.25 mm 내부 직경 용융 실리카 모세관; 메틸 실리콘의 0.25 μM 막 두께였다(DB-1). 오븐을 50℃의 초기 온도에서 4분 동안 작동시키고, 10℃/min에서 340℃로 프로그래밍시키고, 30분 동안 유지하였다. 내부 헥사데칸 표준과 비교하여 올리고머의 정량화를 실시하였다.

[0125] 다분산 지수(PDI)는, 지흐너 및 파텔(Ziechner and Patel)(1981)의 방법(문헌["A Comprehensive Study of

Polypropylene Melt Rheology" Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada)]을 사용하여 180℃에서 작동된 TA 인스트로먼츠 제품인 레오메트릭스 800 콘 앤드 플레이트(cone and plate) 레오미터를 사용하여 측정하였다. 이 방법에서, 교차 계수(cross-over modulus)를 측정하였는데, PDI는 100,000/교차 계수(Pa 단위)로 정의되었다.

[0126] 전체 회분 함량 및 원소 잔류 함량은 ASTM D 6247에 따라서 x선 형광 분광법으로 측정하였다.

[0127] 크실렌 가용물질(XS)은 하기 과정에 따라서 측정하였다: 0.4 g의 중합체를 130℃에서 30분 동안 교반시키면서 20 ml의 크실렌 중에 용해시켰다. 그 후, 상기 용액을 25℃로 냉각시키고, 30분 후에 불용성 중합체 분획을 여과하였다. 생성되는 여과액을, 1.0 ml/min에서 유동하는 THF 이동상을 갖는 비스코텍(Viscotek) 비스코GEL H-100-3078 컬럼을 사용하여 흐름 주입 중합체 분석(Flow Injection Polymer Analysis)으로 분석하였다. 컬럼을, 45℃에서 작동되는 빛 산란형 점도계 및 굴절계 검출기를 갖는 비스코텍 모델 302 삼중 검출기 어레이에 연결하였다. 장치 보정은 비스코텍 폴리칼(PolyCAL)TM 폴리스티렌 표준을 사용하여 유지하였다.

[0128] 본 발명의 몇몇의 실시양태를 지금부터 하기 실시예에서 상세하게 설명할 것이다.

[0129] 실시예

[0130] 1. 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르:

[0131] 적합한 치환된 페닐렌 방향족 디에스테르의 비제한적인 예가 하기 표 2에 제시되어 있다:

표 2

[0132]

화합물	구조	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED1)*		δ 8.08 (dd, 4H), 7.54 (tt, 2H), 7.34-7.43 (m, 8H).
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED2)		δ 8.08 (dd, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.50 (tt, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3,5-디이소프로필-1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED3)		δ 8.08 (dd, 2H), 7.00 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.48 (tt, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 3.11 (heptat, 1H), 2.96 (heptat, 1H), 1.30 (d, 6H), 1.26 (d, 6H).
3,6-디메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED4)		δ 8.08 (d, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.11 (s, 2H), 2.23 (s, 6H).
4-t-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED5)		δ 8.07 (dd, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 7H), 1.37 (s, 9H).
4-메틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트(IED6)		δ (ppm) 8.07 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.37 (t, 4H), 7.27 (d, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 2.42 (s, 3H).
1,2-나프탈렌 디벤조에이트(IED7)		δ 8.21-8.24 (m, 2H), 8.08-8.12 (m, 2H), 7.90-7.96 (m, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 4H), 7.46 (t, 2H), 7.37 (t, 2H).

2,3-나프탈렌 디벤조에이트 (IED8)		δ 8.08-8.12 (m, 4H), 7.86-7.90 (m, 4H), 7.51-7.58 (m, 4H), 7.38 (t, 4H)
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디(4-메틸벤조에이트)(IED9)		δ (ppm) 7.98 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.15 (d, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디(2,4,6-트리메틸벤조에이트)(IED10)		δ (ppm) 7.25 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.81 (d, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.30 (d, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 1.36 (s, 9H).
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디(4-플루오로벤조에이트)(IED11)		δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디(4-클로로벤조에이트)(IED12)		Δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

- [0133] *: 비교예임
- [0134] 실시예 1 내지 6 전축매
- [0135] 실시예 1 내지 6을, 티타늄, 마그네슘, 및 3-메틸-5-tert-부틸-1,2-페닐렌 디벤조에이트의 내부 전자 공여체로 구성된, SPAD 함유 치글러-나타 전축매 조성물을 사용하여 제조하였다.
- [0136] 비교용 샘플 1(CS1) 전축매
- [0137] CS1을, 티타늄, 마그네슘, 및 디-이소부틸프탈레이트의 내부 전자 공여체로 구성된, 치글러-나타 전축매 조성물인 SHAC™ 310을 사용하여 제조하였다.
- [0138] 2. 중합
- [0139] 중합은, 별도 주입을 사용하여 1 갤런 오토클레이브 내 액체 프로필렌 중에서 실시하였다. 외부 전자 공여체는 n-프로필트리메톡시실란(NPTMS) 및 이소프로필 미리스테이트였다. 처리 후에, 반응기에 1375 g의 프로필렌(실시예 5 내지 6에서는 프로필렌 및 에틸렌이 사용되었음) 및 목적하는 양의 수소를 넣고, 62°C가 되게 하였다. 외부 전자 공여체, 이소옥탄 중의 0.27 M 트리에틸알루미늄 용액, 및 미네랄 오일 중의 5.0 중량%의 촉매 슬러리의 적합한 양(하기 데이터 표에 기재됨)을 실온에서 20분 동일한 바이알 중에서 사전 혼합시킨 다음, 반응기에 넣고 나서, 고압 촉매 주입 펌프를 사용하여 이소옥탄을 플라싱시켜서 중합을 개시하였다. 발열 후에, 온도를 67°C로 조절하였다. 실행 시간은 1시간이었다.
- [0140] 실시예 1 내지 4는, SPAD 함유 치글러-나타 전축매 조성물을 사용하여 제조된 세척 불필요 프로필렌 단독중합체였다. 실시예 5 내지 6은, SPAD 함유 전축매 조성물을 사용하여 제조된 세척 불필요 프로필렌/에틸렌 공중합체였다.
- [0141] CS1은, SHAC™ 301 전축매 조성물을 사용하여 제조된 미세척된 프로필렌 단독중합체였다.
- [0142] CS2는, 보레알리스(Borealis)로부터 입수가 가능한 상표명 보르클린(Borclean) HC318BF로 판매되는 세척된 프로필렌 단독중합체였다.
- [0143] 실시예 1 내지 6 및 CS 1 내지 2를, 6 내지 8 마이크로미터의 두께를 갖는 이축 배향 막으로 형성시켰다. 이축 신장이 이루어지는 155°C에서의 실험실용 신장기(lab stretcher)에 의해 막을 제조하였다.
- [0144] 실시예 및 비교예 모두에서는, 600 ppm의 이르가녹스(Irganox) 1010, 1200 ppm의 이르가포스(Irgafos) 168, 및 250 ppm의 DHT-4A로 이루어지는 동일한 첨가제 패키지가 사용되었다.
- [0145] 실시예에서 전체 회분 함량을 측정하는데 X선 분석을 사용하였다:

표 3

	CS1	CS2*	E1	E2	E3	E4	E5	E6
프로필렌 기재 중합체	단독 중합체	단독 중합체	단독 중합체	단독 중합체	단독 중합체	단독 중합체	랜덤 공중합체	랜덤 공중합체
전체 회분 함 량	202	20	23	21	38	39	26	32
XS (중량%)	5.9	4.0	5.8	5.2	3.2	2.6	3.8	4.2
MFR (g/10분)	3.6	3.2	3.1	2.6	3.0	3.1	3.5	3.7
Et (중량%)	-	-	-	-	-	-	0.7	0.9
유전 강도 (KV/mm)	614	545		712			646	

- [0147] *CS2는 세척된 보레알리스 보르클린 HC318BF였다.
- [0148] 표 3은, 세척 불필요 실시예 1 내지 6이 미세척된 CS1과 비교하여 현저히 더 낮은 전체 회분 함량을 나타냄을 보여주었다.
- [0149] 세척 불필요 실시예 1 내지 6은 세척된 프로필렌 단독중합체인 CS2와 비교하여 비교가능한 전체 회분 함량을 나타냈다.
- [0150] 중합체 내 더욱 낮은 크실렌 가용물질은 더욱 높은 전체 회분 함량을 초래하는 경향이 있었다. 예상치 못하게, 실시예 3 및 4는 낮은 크실렌 가용물질 함량(4.0 중량% 미만)을 나타냈고 여전히 CS1에서 확인된 전체 회분 함량의 단지 20%만을 나타냈다.
- [0151] 놀랍게도, 실시예 E2 및 E5는 CS1 및/또는 CS2 중 어느 하나보다 더 높은 절연내력을 나타냈다. 유사한 전체 회분 함량에서, 실시예 E2 및 E5는 세척이 불필요하였고, 예상치못하게 세척된 프로필렌 단독중합체인 CS2보다 더 큰 절연내력을 나타냈다.
- [0152] 본 발명은 본원에 포함된 실시양태 및 예시로 제한되지 않지만, 여기에는 하기 청구범위의 범주에 속하는 다양한 실시양태의 요소의 조합, 및 실시양태의 일부를 포함하는 그러한 실시양태의 변형된 형태가 포함되는 것으로 구체적으로 의도된다.