



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월28일  
(11) 등록번호 10-1763090  
(24) 등록일자 2017년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 10/06 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 2/00 (2006.01) C08F 4/619 (2006.01)  
C08F 4/64 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 10/06 (2013.01)  
C08F 110/06 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7022073(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2013년02월22일  
심사청구일자 2016년09월19일  
(85) 번역문제출일자 2016년08월11일  
(65) 공개번호 10-2016-0099739  
(43) 공개일자 2016년08월22일  
(62) 원출원 특허 10-2014-7026608  
원출원일자(국제) 2013년02월22일  
심사청구일자 2014년09월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/053590  
(87) 국제공개번호 WO 2013/127707  
국제공개일자 2013년09월06일  
(30) 우선권주장  
12157103.8 2012년02월27일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100074338 A\*  
KR1020090132648 A  
KR1020100074339 A  
KR1020090005022 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
보레알리스 아게  
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄  
17-19 아이지디 타워  
(72) 발명자  
나이쉴 볼프강  
오스트리아 에이-4040 리히텐베르크 브로이어백 8  
글로거 디트리히  
오스트리아 에이-4020 린츠 란드슈트라쎄 24  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 저 희분 함량을 갖는 폴리프로필렌의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 시리즈로 연결된 3개 이상의 반응기를 포함하는 순차적인 중합 방법으로 폴리프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이때 중합은 지글러-나타 촉매의 존재 하에 일어나며, 상기 지글러-나타 촉매는 하기를 포함한다:

- 전이 금속 (TM) 화합물, 주기율표 (IUPAC) 1족 내지 3족에서 선택되는 금속 화합물, 및 내부 전자 공여체를 포함하는 전촉매,
- 조촉매 (Co), 및
- 외부 공여체 (ED),

이때 또한,

조촉매 (Co) 대 외부 공여체 (ED) 의 몰비 [Co/ED] 는 12 초과 내지 25 미만 범위이고,

조촉매 (Co) 대 전이 금속 (TM) 의 몰비 [Co/TM] 는 100 초과 내지 200 미만 범위이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/00* (2013.01)

*C08F 4/619* (2013.01)

*C08F 4/64* (2013.01)

(72) 발명자

**잔드홀처 마르티나**

오스트리아 에이-4030 린츠 엘슈테른베크 22

**포터 그레고리**

오스트리아 에이-4020 린츠 카푸치너슈트라쎄 1

---

**호릴 토마스**

오스트리아 에이-2201 게라스도르프 닥터 브루노

지믈링거 가쎄 2-8/2/1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

시리즈로 연결되는 3개 이상의 반응기를 포함하는 순차적 중합 방법으로 폴리프로필렌 (PP) 을 제조하는 방법으로서,

제 1 반응기 (R1) 가 루프 반응기 (LR) 이고 후속 반응기들이 기체 상 반응기 (GR)들이고,

이때 중합은 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 존재 하에서 일어나며,

상기 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 하기를 포함하고:

- (a) (a1) 전이 금속 (TM) 화합물,
  - (a2) 금속 (M) 화합물 (상기 금속은 주기율표 (IUPAC) 1족 내지 3족 중 하나에서 선택됨),
  - (a3) 내부 전자 공여체 (ID)
- 를 포함하는 전촉매 (PC),
- (b) 조촉매 (Co), 및
  - (c) 외부 공여체 (ED),
- 이때 또한,
- (d) 조촉매 (Co) 대 외부 공여체 (ED) 의 몰비 [Co/ED] 는 12 내지 25 미만 범위이고,
  - (e) 조촉매 (Co) 대 전이 금속 (TM) 의 몰비 [Co/TM] 는 100 초과 내지 195 이하 범위인, 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 3개의 반응기 중 적어도 1개의 반응기에서, 온도가 70 °C 내지 100 °C 범위인, 방법.

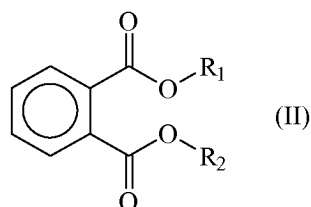
#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 조촉매 (Co) 대 프로필렌 (C3) 의 중량비 [Co/C3] 가 25 g/t 내지 40 g/t 범위인, 방법.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 (i) 내지 (iii) 중 하나 이상을 만족하는 방법:

- (i) 전이 금속 (TM) 화합물의 금속이 주기율표 (IUPAC) 4족 내지 6족 중 하나에서 선택되는 것인 것,
- (ii) 금속 (M) 의 화합물이  $MgCl_2$  인 것,
- (iii) 내부 공여체 (ID) 가 식 (II) 의 디알킬프탈레이트를 포함하는 것



[식 중,  $R_1$  및  $R_2$  는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_4$  알킬임].

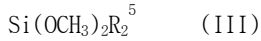
#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 (i) 및 (ii) 중 하나 이상을 만족하는 방법:

- (i) 조촉매 (Co) 가 알루미늄 화합물인 것,
- (ii) 외부 공여체 (ED) 가 히드로카르빌옥시 실란인 것.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 외부 공여체 (ED) 가 하기 식 (III) 으로 표시되는 히드로카르빌옥시 실란인, 방법:



[식 중,  $\text{R}^5$  는 탄소수 3 내지 12 의 분지형 알킬 기, 또는 탄소수 4 내지 12 의 시클로알킬임].

#### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 에 대한 세척 단계를 포함하지 않는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 순차적 중합 방법이 하기 단계들을 포함하는 방법:

- (A) 제 1 중합 반응기 (R1) 에서 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀을 중합하여 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 ( $1^{\text{st}}$  F) 을 수득하고,
- (B) 상기 제 1 분획 ( $1^{\text{st}}$  F) 을 제 2 중합 반응기 (R2) 로 이동시키고,
- (C) 제 2 중합 반응기 (R2) 에서 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀을 제 1 분획 ( $1^{\text{st}}$  F) 의 존재 하에서 중합하여 폴리프로필렌 (PP) 의 제 2 분획 ( $2^{\text{nd}}$  F) 을 수득하여, 상기 제 1 분획 ( $1^{\text{st}}$  F) 및 상기 제 2 분획 ( $2^{\text{nd}}$  F) 이 제 1 혼합물 ( $1^{\text{st}}$  M) 을 형성하고,
- (D) 상기 제 1 혼합물 ( $1^{\text{st}}$  M) 을 제 3 중합 반응기 (R3) 로 이동시키고,
- (E) 제 3 중합 반응기 (R3) 에서 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀을 제 1 혼합물 ( $1^{\text{st}}$  M) 의 존재 하에 중합하여 폴리프로필렌 (PP) 의 제 3 분획 ( $3^{\text{rd}}$  F) 을 수득하고, 상기 제 1 혼합물 ( $1^{\text{st}}$  M) 및 상기 제 3 분획 ( $3^{\text{rd}}$  F) 은 폴리프로필렌 (PP) 을 형성하는 것.

#### 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이, 1.0 내지 5.0 g/10min 범위의 ISO 1133 에 따라 측정된 용융 유동 지수 (MFR<sub>2</sub>) 를 갖는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이 45 ppm 미만의 회분 함량을 갖는 방법.

#### 청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이 하기 (i) 및 (ii) 중 하나 이상을 갖는 방법:

- (i)  $^{13}\text{C}$ -NMR 분광학으로 측정시 0.4 몰% 이하의 2,1 에리트로 위치-결합,
- (ii) 93.5 몰% 초과인 펜타드 동일배열성 (mmmm).

#### 청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이 하기 (i) 및 (ii) 중 하나 이상을 갖는 방법:

- (i) ISO 6271-10 (200 °C) 에 따라 측정시 67 미만의 전단 감소 지수 (0/100),
- (ii) 5.3 미만의 다분산 지수 (PI).

### 청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이 하기 (i) 내지 (iii) 중 하나 이상을 갖는 방법:

(i) 163 ℃ 초과와 용융 온도  $T_m$ ,

(ii) 110 ℃ 초과와 결정화 온도  $T_c$ ,

(iii) 23 중량% 초과와, 170 초과 내지 180 ℃ 에서 용융되는 결정화 분획 (상기 분획은 단계적 등온 분리 기술 (SIST) 에 의해 측정됨).

### 청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 인, 방법.

### 청구항 15

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 저 회분 함량을 갖는 폴리프로필렌을 제조하는, 신규한 고 생산성 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 폴리프로필렌은 널리 적용되며 예를 들어 이의 사슬이 전기장 응력 하에서 기원하는 임의의 종류의 극성 기가 부족하기 때문에 필름 캐패시터 분야에서의 재료로 선택된다. 결과적으로, 폴리프로필렌은 본질적으로 낮은 손실 인자 및 높은 체적 저항력을 갖는다. 캐패시터에서 상대적으로 높은 유전 상수 및 자가 회복 특성 및 양호한 기계적 특성, 예컨대 고 용융 온도 및 고 강도와 조합된 이들 특성은 기술 산업에서 폴리프로필렌이 중요한 이유이다. 그러나, 지글러-나타 촉매가 폴리프로필렌의 제조 동안 사용되는 경우, 이러한 폴리프로필렌으로 제조된 유전체 필름은 상당한 양의 극성 잔기, 예컨대 사용되는 지글러-나타 촉매로부터 기원하는 염소, 알루미늄, 티타늄, 마그네슘 또는 규소를 함유한다. 이들 잔기는 저항력을 감소시키는데, 즉 중합체의 전도성을 높여, 중합체가 캐패시터용 필름에서와 같이 극저의 전도성이 요구되는 적용물에 사용되는데 부적합하게 된다. 따라서 이러한 기술 분야에서 시판되는 폴리프로필렌은 곤란하게도 정제되어야만 하는데, 전형적으로는 세척되어 원치 않는 잔기를 중합체 물질로부터 제거하는데, 상기 방법은 시간이 소요되며 많은 비용이 발생한다. 전형적으로 중합체의 정제는 마지막 중합 단계 후 추가적인 단계에서 수행된다. 따라서 마지막 중합 단계로부터의 중합체는 세척 단계로 수행되며, 이때 촉매 잔기는 중합체 물질로부터 용해된다. 사용되는 세척 액체는 전형적으로 극성 기, 예컨대 히드록실 기, 예를 들어 프로판올을 갖는 유기 탄화수소 용매를 포함한다.

[0003] 다량의 잔기는 몇몇 인자에 의해 야기되는데, 이때 생산성이 중심 역할을 한다. 사용되는 촉매의 생산성이 중합 공정 동안 높은 경우, 더 적은 양의 촉매가 사용될 수 있으며 따라서 원치 않는 잔기의 양이 감소될 수 있다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 문제의 소지가 있는 세척 단계를 적용할 필요없이 폴리프로필렌 중 잔기 함량을 낮게 유지함으로써 고 생산성을 갖는 폴리프로필렌을 제조하기 위한 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은, 각각 매우 균형잡힌 몰비의 조촉매 (Co) 대 외부 공여체 (ED) [Co/ED] 및 조촉매 (Co) 대 전이 금속 (TM) [Co/TM] 비율을 갖는 지글러 나타 촉매를 사용하는 것이다.

[0006] 따라서, 본 발명은 시리즈로 연결되는 3개 이상의 반응기를 포함하는, 순차적인 중합 방법으로 폴리프로필렌

(PP) 을 제조하는 방법에 관한 것이며, 이때:

[0007] 중합은 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 존재 하에 일어나며,

[0008] 상기 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 하기를 포함한다:

[0009] (a) 하기를 포함하는 전촉매 (PC):

[0010] (a1) 전이 금속 (TM) 화합물,

[0011] (a2) 주기율표 (IUPAC) 1족 내지 3족으로부터 선택되는 금속 (M) 화합물,

[0012] (a3) 내부 전자 공여체 (ID),

[0013] (b) 조촉매 (Co), 및

[0014] (c) 외부 공여체 (ED),

[0015] 이때 또한:

[0016] (d) 조촉매 (Co) 대 외부 공여체 (ED) 의 몰비 [Co/ED] 는 10 초과 내지 25 미만, 예컨대 12 내지 25 미만 범위이고,

[0017] (e) 조촉매 (Co) 대 전이 금속 (TM) 의 몰비 [Co/TM] 는 100 초과 내지 200 미만의 범위이다.

[0018] 바람직하게는 본 공정에서의 온도는, 3 개의 반응기 중 적어도 1개의 반응기에서, 바람직하게는 모든 3개의 반응기에서, 70 °C 내지 100 °C 범위이다.

### 발명의 효과

[0019] 놀랍게도, 본 방법에 따라 제조되는 폴리프로필렌 (PP) 은 낮은 잔기 함량을 갖는 것으로 밝혀졌다. 또한, 적용된 촉매의 생산성이 매우 높다.

[0020] 이하에서, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 중합 공정:

[0022] 본 발명의 하나의 요건은, 폴리프로필렌 (PP) 을 3개 이상의 반응기를 포함하는 순차적 중합 공정으로 제조하는 것이다.

[0023] 용어 "순차적인 중합 공정" 은 폴리프로필렌이 시리즈로 연결된 3개 이상의 반응기로 제조되는 것을 나타낸다.

따라서 본 방법은 적어도 제 1 중합 반응기 (R1), 제 2 중합 반응기 (R2), 및 제 3 중합 반응기 (R3) 를 포함한다. 용어 "중합 반응기" 는 주된 중합이 일어나는 곳을 나타낸다. 따라서, 3개의 중합 반응기로 구성된 공정의 경우, 이러한 정의는 예를 들어 전체적인 공정이 예비 중합 반응기에서 예비 중합 단계를 포함하는 선택사항을 배제하지 않는다. 용어 "~ 로 이루어지는" 은 오직 주된 중합 반응기를 고려하는 끝맺음 표현이다.

[0024] 제 1 반응기 (R1) 는 바람직하게는 슬러리 반응기 (SR) 이고, 벌크 또는 슬러리로 작업되는 임의의 연속식 또는 단순 교반되는 배치 탱크 반응기 또는 루프 반응기일 수 있다. 벌크는 60 % (w/w) 이상의 단량체로 구성된 반응 매질에서의 중합을 의미한다. 본 발명에 따르면 슬러리 반응기 (SR) 는 바람직하게는 (벌크) 루프 반응기 (LR) 이다. 따라서 폴리프로필렌 (PP) 의 평균 농도, 즉 루프 반응기 (LR) 내 중합체 슬러리 중 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 (1<sup>st</sup> F) 은 전형적으로, 루프 반응기 (LR) 내 중합체 슬러리의 총 중량 기준으로 15 중량% 내지 55 중량% 이다. 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 의 평균 농도 즉 루프 반응기 (LR) 내 중합체 슬러리 중 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 (1<sup>st</sup> F) 은 루프 반응기 (LR) 내 중합체 슬러리 중 총 중량 기준으로 25 중량% 내지 52 중량% 이다.

[0025] 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 (1<sup>st</sup> F), 보다 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 (1<sup>st</sup> F) 을 함유하는 루프 반응기 (LR) 의 중합체 슬러리는, 단계 사이의 플래시 단계 없이 제 2 반응기 (R2), 즉 제 1 기체 상 반응기 (GPR-1) 로 직접 공급된다. 이러한 종류

의 직접적인 공급은 EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A 및 EP 991684 A 에 기술되어 있다. "직접적인 공급" 이란, 제 1 반응기 (R1) 의 내용물, 즉 루프 반응기 (LR) 의 내용물인 중합체 슬러리 (중합체 슬러리는 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 을 포함함) 가 다음 단계의 기체 상 반응기로 직접 이동함을 의미한다.

[0026] 대안적으로는, 폴리프로필렌 (PP), 즉 제 1 반응기 (R1) 의 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 ( $1^{st}$  F), 보다 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 을 함유하는 루프 반응기 (LR) 의 중합체 슬러리는 플래시 단계로 향하거나 또는 제 2 반응기 (R2), 즉 제 1 기체 상 반응기 (GPR-1) 로 공급되기 전에 추가의 농축 단계를 통할 수 있다. 따라서, 이러한 "간접 공급" 은 루프 반응기 (LR) 의 제 1 반응기 (R1) 의 내용물, 즉 중합체 슬러리가, 반응 매질 분리 유닛 및 분리 유닛으로부터 기체로서의 반응 매질을 통해, 제 2 반응기 (R2) 로, 제 1 기체 상 반응기 (GPR-1) 로 공급되는 것을 지칭한다.

[0027] 본 발명에 따른 기체 상 반응기 (GPR) 는 바람직하게는 유동 층 반응기, 신속 유동 층 반응기 또는 고정 층 반응기 또는 이의 임의의 조합일 수 있다.

[0028] 보다 구체적으로는, 제 2 반응기 (R2), 제 3 반응기 (R3) 및 임의의 후속 반응기는 바람직하게는 기체 상 반응기 (GPR) 이다. 이러한 기체 상 반응기 (GPR) 는 임의의 기계적으로 혼합된 또는 유동 층 반응기일 수 있다. 바람직하게는 기체 상 반응기 (GPR) 는 0.2 m/sec 이상의 기체 속도를 갖는 기계적으로 교반되는 유동 층 반응기를 포함한다. 따라서 기체 상 반응기는 바람직하게는 기계적 교반기를 갖는 유동 층 유형의 반응기인 것으로 평가된다.

[0029] 따라서, 바람직한 구현예에 있어서 제 1 반응기 (R1) 는 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR) 인 반면, 제 2 반응기 (R2), 제 3 반응기 (R3) 및 임의 선택적 후속 반응기는 기체 상 반응기 (GPR) 이다. 따라서 본 방법에 대해서, 3개 이상의, 바람직하게는 시리즈로 연결된 3개의 중합 반응기, 즉 슬러리 반응기 (SR), 예컨대 루프 반응기 (LR), 제 1 기체 상 반응기 (GPR-1), 및 제 2 기체 상 반응기 (GPR-2) 가 사용된다. 필요한 경우, 슬러리 반응기 (SR) 전에 예비-중합 반응기가 놓인다.

[0030] 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 제 1 반응기 (R1) 로 공급되고 제 1 반응기 (R1) 에서 수득된 중합체 (슬러리) 로 후속 반응기로 이동된다. 공정이 예비-중합 단계를 포함하는 경우, 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 가 예비-중합 반응기에서 공급되는 것이 바람직하다. 이후, 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 를 함유하는 예비-중합 생성물이 제 1 반응기 (R1) 로 이동된다.

[0031] 바람직한 다단계 공정은 Borealis A/S, Denmark (BORSTAR® 기술로서 공지되어 있음) 로 개발된 것과 같은 "루프-기체 상"-공정이며, 이는 예를 들어 문헌 EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 또는 WO 00/68315 에 기술되어 있다.

[0032] 추가의 적합한 슬러리-기체 상 공정은 Basell 사의 Spheripol® 공정이다.

[0033] 특히 반응기에서의 온도가 신중하게 선택될 때 양호한 결과가 달성된다. 따라서, 온도 3개의 반응기 중 적어도 하나의 반응기에서, 바람직하게는 적어도 제 1 반응기 (R1), 즉 루프 반응기 (LR) 에서, 온도는 70 내지 100 °C, 바람직하게는 70 내지 90 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 90 °C, 예컨대 82 내지 90 °C 범위, 즉 85 °C 인 것이 바람직하다. 하나의 바람직한 구현예에 있어서 모든 3개의 반응기에서 온도는 70 내지 100 °C, 바람직하게는 70 내지 90 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 90 °C, 예컨대 82 내지 90 °C 범위, 즉 85 °C 이다. 하나의 구체적인 구현예에 있어서 온도는 모든 3개의 반응기에서 본질적으로 동일하며, 즉 서로 2 °C 이상 차이나지 않고 또한 모든 3개의 반응기에서 온도는 70 내지 100 °C, 바람직하게는 70 내지 90 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 90 °C, 예컨대 82 내지 90 °C 범위, 즉 85 °C 이다.

[0034] 전형적으로 제 1 반응기 (R1) 에서, 바람직하게는 루프 반응기 (LR) 에서, 압력은 20 내지 80 bar, 바람직하게는 30 내지 60 bar 인 반면, 제 2 반응기 (R2) 에서, 즉 제 1 기체 상 반응기 (GPR-1), 및 제 3 반응기 (R3), 제 2 기체 상 반응기 (GPR-2), 및 임의의 후속 반응기에서 압력은 5 내지 50 bar, 바람직하게는 15 내지 35 bar 범위이다.

[0035] 수소는 각 반응기에서 첨가되어 분자량을 제어하며, 즉 용융 유동 지수 MFR<sub>2</sub> 를 제어한다.

[0036] 바람직하게는 조촉매 (Co) 대 프로필렌 (C3) 의 중량비 [Co/C3] 는 (특히 예비 중합 및 루프 반응기로 공급되는 프로필렌을 고려할 때) 25 g/t 내지 40 g/t, 보다 바람직하게는 28 g/t 내지 38 g/t, 보다 더 바람직하게는 29 g/t 내지 35 g/t 범위이다.

- [0037] 바람직하게는 외부 공여체 (ED) 대 프로필렌 (C3) 의 중량비 [ED/C3] 는, (특히 예비 중합 및 루프 반응기로의 총 프로필렌 공급물을 고려할 때) 2.8 g/t 내지 4.8 g/t, 보다 바람직하게는 3.0 g/t 내지 4.6 g/t, 보다 더 바람직하게는 3.3 g/t 내지 4.3 g/t 범위이다.
- [0038] 체류 시간은 상기 정의된 반응기에서 다양할 수 있다. 구현예에서, 제 1 반응기 (R1), 예를 들어 루프 반응기 (LR) 에서 체류 시간은 0.5 내지 5 시간, 예를 들어 0.5 내지 2 시간 범위이고, 후속 반응기 즉 기체 상 반응기에서 체류 시간은 일반적으로 1 내지 8 시간일 것이다.
- [0039] 따라서 본 발명에 따른 방법은 상기에서 설정된 조건 하에서 하기 단계를 포함한다:
- [0040] (a) 제 1 중합 반응기 (R1), 즉 루프 반응기 (LR) 에서, 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀, 예컨대 임의적으로는  $C_2$  내지  $C_{10}$   $\alpha$ -올레핀 (프로필렌 이외에도) 을 중합하여, 폴리프로필렌 (PP) 의 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 을 수득하는 단계,
- [0041] (b) 상기 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 을 제 2 중합 반응기 (R2) 으로 이동시키는 단계,
- [0042] (c) 제 2 중합 반응기 (R2) 에서 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀, 예컨대 임의적으로는  $C_2$  내지  $C_{10}$   $\alpha$ -올레핀 (프로필렌 이외에도) 을 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 의 존재 하에 중합하여 폴리프로필렌 (PP) 의 제 2 분획 ( $2^{nd}$  F) 을 수득하는 단계 (상기 제 1 분획 ( $1^{st}$  F) 및 상기 제 2 분획 ( $2^{nd}$  F) 이 제 1 혼합물 ( $1^{st}$  M) 을 형성함),
- [0043] (d) 상기 제 1 혼합물 ( $1^{st}$  M) 을 제 3 중합 반응기 (R3) 로 이동시키는 단계, 및
- [0044] (e) 제 3 중합 반응기 (R3) 에서 프로필렌 및 임의적으로는 하나 이상의 다른  $\alpha$ -올레핀, 예컨대 임의적으로는  $C_2$  내지  $C_{10}$   $\alpha$ -올레핀 (프로필렌 이외에도) 을 제 1 혼합물 ( $1^{st}$  M) 의 존재 하에 중합하여 폴리프로필렌 (PP) 의 제 3 분획 ( $3^{rd}$  F) 을 수득하는 단계 (상기 제 1 혼합물 ( $1^{st}$  M) 및 상기 제 3 분획 ( $3^{rd}$  F) 이 폴리프로필렌 (PP) 을 형성함).
- [0045] 단계 (e) 이후, 폴리프로필렌은 임의의 세척 단계 없이 배출된다. 따라서 하나의 바람직한 구현예에 있어서 폴리프로필렌 (PP) 은 세척 단계로 처리되지 않는다. 즉, 특정 구현예에 있어서, 폴리프로필렌이 세척 단계로 처리되지 않고 따라서 적용물 형성 공정에서 세척되지 않고 사용된다.
- [0046] 지글러-나타 촉매 (ZN-C)
- [0047] 상기 설명된 바와 같이 상기 폴리프로필렌 (PP) 의 특정 제조 방법에서는 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 가 사용되어야만 한다. 따라서, 이하에서 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 를 더욱 상세히 설명할 것이다.
- [0048] 따라서 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 는 하기를 포함해야만 한다:
- [0049] (a) 하기를 포함하는 전촉매 (PC):
- [0050] (a1) 전이 금속 (TM) 화합물,
- [0051] (a2) 주기율표 (IUPAC) 1족 내지 3족에서 선택되는 금속 (M) 화합물, 및
- [0052] (a3) 내부 전자 공여체 (ID),
- [0053] (b) 조촉매 (Co), 및
- [0054] (c) 외부 공여체 (ED).
- [0055] 전이 금속 (TM) 의 금속 화합물은 바람직하게는 주기율표 (IUPAC) 의 4족 내지 6족 화합물, 특히 4족 화합물로부터 선택되며, 예를 들면 티타늄 (Ti) 이다. 따라서, 전이 금속 (TM) 화합물은 바람직하게는 3 또는 4 의 산화 정도를 갖는 티타늄 화합물, 바나듐 화합물, 크롬 화합물, 지르코늄 화합물, 하프늄 화합물 희토류 금속 화합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 보다 바람직하게는 티타늄 화합물, 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 가장 바람직하게는 전이 금속은 티타늄 화합물이다. 게다가, 전이 금속 (TM) 의 화합물은 특히 전이 금속 할라이드, 예컨대 전이 금속 클로라이드이다. 티타늄 트리클로라이드 및 티타

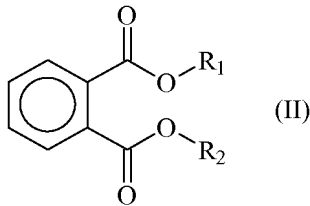


늄 테트라클로라이드가 특히 바람직하다. 특히 바람직한 것은 티타늄 테트라클로라이드이다.

[0056] 본 발명에 따르면, 용어 "전이 금속의 화합물" 및 용어 "전이 금속 화합물" 은 동의어이다.

[0057] 금속 (M) 화합물은, 주기율표 (IUPAC) 의 1족 내지 3족 중 하나에서 선택되며, 바람직하게는 2족 금속으로부터 선택된다. 통상적으로, 금속 (M) 화합물은 티타늄이 없는 것이다. 특히 금속 (M) 화합물은 마그네슘 화합물, 예컨대  $MgCl_2$  이다.

[0058] 게다가, 상기 언급된 바와 같이, 전촉매 (PC) 는 내부 전자 공여체 (ID) 를 포함해야만 하며, 이는 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 외부 공여체 (ED) 와 화학적으로 상이하며, 즉 내부 공여체 (ID) 는 바람직하게는 식 (II) 의 디알킬프탈레이트를 포함하고, 더욱 바람직하게는 식 (II) 의 디알킬프탈레이트이다.



[0059]

[0060] [식 중,

[0061]  $R_1$  및  $R_2$  는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_4$  알킬에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는  $R_1$  및  $R_2$  는 동일하고, 즉 동일한  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 잔기로 정의됨].

[0062] 바람직하게는 내부 공여체 (ID) 는 식 (II) 의 n-디알킬프탈레이트이며, 이때  $R_1$  및  $R_2$  는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_4$  n-알킬에서 선택될 수 있고, 바람직하게는  $R_1$  및  $R_2$  는 동일하며 즉 동일한  $C_1$  내지  $C_4$  n-알킬 잔기로 정의된다. 보다 더 바람직하게는 내부 공여체 (ID) 는 식 (II) 의 n-디알킬프탈레이트를 포함하고, 예를 들면 식 (II) 의 n-디알킬프탈레이트이고, 이때  $R_1$  및  $R_2$  는 독립적으로  $C_1$  및  $C_2$  알킬로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는  $R_1$  및  $R_2$  는 동일하며 즉 동일한  $C_1$  또는  $C_2$  알킬 잔기로 정의된다. 보다 더 바람직하게는 내부 공여체 (ID) 는 디에틸프탈레이트를 포함하며, 예를 들면 디에틸프탈레이트이다.

[0063] 물론, 상기 정의되고 또한 하기 정의되는 전촉매 (PC) 는 고체의 지지된 전촉매 조성물이다.

[0064] 게다가, 전촉매 (PC) 는 2.5 중량% 이하의 전이 금속 (TM), 바람직하게는 티타늄을 함유하는 것이 바람직하다. 보다 더 바람직하게는 전촉매는 1.7 내지 2.5 중량%의 전이 금속 (TM), 바람직하게는 티타늄을 함유한다. 또한, 내부 공여체 (ID) 대 전촉매의 금속 (M), 예컨대 Mg 의 몰비 [ID/M] 는, 0.03 내지 0.08, 보다 더 바람직하게는 0.04 내지 0.06 이고/이거나, 이의 내부 공여체 (ID) 함량은 4 내지 15 중량%, 보다 더 바람직하게는 6 내지 12 중량% 이다.

[0065] 또한, 바람직하게는 내부 공여체 (ID) 는 알코올로 식 (I) 의 디알킬프탈레이트를 트랜스에스테르화시킨 결과이다. 전촉매 (PC) 가 특허 문헌 WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 및 EP 0 491 566 에서 제조된 바와 같은 전촉매 (PC) 인 것이 바람직하다. 이들 문헌의 내용은 본원에 참조 인용된다.

[0066] 전이 금속 (TM) 의 금속 화합물은 주기율표 (IUPAC) 의 4 내지 6족, 특히 4족 화합물로부터 선택되며, 예를 들면 티타늄 (Ti) 이다.

[0067] 따라서 전촉매 (PC) 는 하기 성분을 함께 접촉시켜 제조되는 것이 바람직하다:

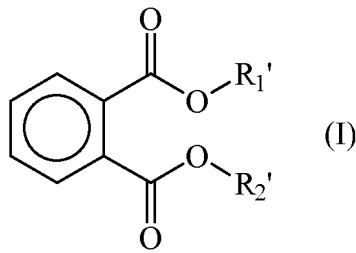
[0068] (a) 전이 금속 (TM) 화합물, 바람직하게는 주기율표 (IUPAC) 의 4족 내지 6족 화합물, 보다 바람직하게는 4족 화합물로부터 선택되는 전이 금속 (TM) 화합물, 예컨대 티타늄 (Ti) 화합물, 특히 티타늄 할라이드 (후자가 특히 바람직함),

[0069] (b) 주기율표 (IUPAC) 1족 내지 3족에서 선택되는 금속 (M) 화합물, 바람직하게는 마그네슘 화합물, 예컨대  $MgCl_2$ ,

[0070] (c)  $C_1$  내지  $C_4$  알코올, 바람직하게는  $C_1$  내지  $C_2$  알코올, 예컨대 메탄올 또는 에탄올, 가장 바람직하게는

에탄올, 및

(d) 식 (I)의 디알킬프탈레이트,



(식 중,  $R_1'$  및  $R_2'$ 는 상기 알코올보다 많은 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 이들은 독립적으로 적어도  $C_5$  알킬, 예컨대 적어도  $C_8$  알킬이며, 예를 들면  $C_8$  알킬임),

또는

바람직하게는 식 (I)의  $n$ -디알킬프탈레이트이며 (이때  $R_1'$  및  $R_2'$ 은 상기 알코올보다 많은 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 이들은 독립적으로 적어도  $C_5$   $n$ -알킬, 예컨대 적어도  $C_8$   $n$ -알킬이고, 보다 바람직하게는  $R_1'$  및  $R_2'$ 는 동일하고 적어도  $C_5$   $n$ -알킬, 예컨대 적어도  $C_8$   $n$ -알킬임),

또는

보다 바람직하게는 디옥틸프탈레이트, 예컨대 디이소옥틸프탈레이트 또는 디에틸헥실프탈레이트이고, 보다 더 바람직하게는 디에틸헥실프탈레이트이고,

이때,

상기 알코올과 상기 식 (I)의 디알킬프탈레이트 사이의 트랜스에스테르화는 적합한 트랜스에스테르화 조건, 즉 130 내지 150  $^{\circ}C$ 의 온도에서 수행된다.

특히, 상기 및 하기에 기술되는 전축매 (PC) 제조 방법에 대해서 식 (I)의 디알킬프탈레이트는 프로필헥실프탈레이트 (PrHP), 디옥틸프탈레이트 (DOP), 디이소-데실프탈레이트 (DIDP), 디운데실프탈레이트, 디에틸헥실프탈레이트 및 디트리데실프탈레이트 (DTDP)로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 디알킬프탈레이트는 디옥틸프탈레이트 (DOP), 예컨대 디이소-옥틸프탈레이트 또는 디에틸헥실프탈레이트, 특히 디에틸헥실프탈레이트이다.

바람직하게는 적어도 80 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 90 중량%의 식 (I)의 디알킬프탈레이트는 상기 정의된 바와 같은 식 (II)의 디알킬프탈레이트로 트랜스에스테르화된다.

전축매 (PC)가 하기에 의해 제조되는 것이 특히 바람직하다:

(a) 분무 결정화되거나 또는 에멀전 고체화된 화학식  $MgCl_2 \cdot nEtOH$  (여기서,  $n$ 은 1 내지 6임)의 부가물을  $TiCl_4$ 와 접촉시켜서 티타늄화된 담체를 형성하고,

(b) 상기 티타늄화된 담체에

(i)  $R_1'$  및  $R_2'$ 가 독립적으로 적어도  $C_5$ -알킬, 예컨대 적어도  $C_8$ -알킬인 화학식 I의 디알킬프탈레이트,

또는 바람직하게는

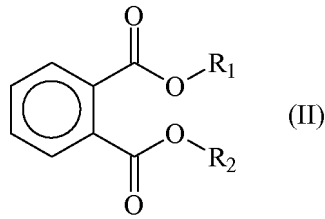
(ii)  $R_1'$  및  $R_2'$ 가 동일하고, 적어도  $C_5$ -알킬, 예컨대 적어도  $C_8$ -알킬인 화학식 I의 디알킬프탈레이트,

또는 보다 바람직하게는

(iii) 프로필헥실프탈레이트 (PrHP), 디옥틸프탈레이트 (DOP), 디-이소-데실프탈레이트 (DIDP), 및 디트리데실프탈레이트 (DTDP)로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 I의 디알킬프탈레이트 (보다 더 바람직하게는 화학식 I의 디알킬프탈레이트는 디옥틸프탈레이트 (DOP), 예컨대 디-이소-옥틸프탈레이트 또는 디에틸헥실프탈레이트, 특히 디에틸헥실프탈레이트임)

- [0090] 를 첨가하여 제1 생성물을 형성하고,
- [0091] (c) 상기 제1 생성물을 적합한 에스테르교환 조건, 즉 130℃ 내지 150℃의 온도에 적용하여 상기 에탈올을 상기 화학식 I의 디알킬프탈레이트의 상기 에스테르 기로 에스테르교환시켜서 바람직하게는 적어도 80 몰%, 보다 바람직하게는 90 몰%, 가장 바람직하게는 95 몰%의 화학식 II의 디알킬프탈레이트 (상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 임)를 형성하고,
- [0092] (d) 상기 에스테르교환 생성물을 전촉매 조성물 (PC)로서 회수한다.
- [0093] 추가 요건으로서, 지글러-나타 촉매 (ZN-C)는 조촉매 (Co)를 포함해야만 한다. 바람직하게는, 조촉매 (Co)는 주기율표 (IUPAC)의 13족 화합물이고, 예를 들어 오가노 알루미늄, 예컨대 알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬, 알루미늄 할라이드 또는 알루미늄 알킬 할라이드 화합물이다. 따라서 하나의 구체적인 구현예에 있어서 조촉매 (Co)는 트리알킬알루미늄, 예컨대 트리에틸알루미늄 (TEA), 디알킬 알루미늄 클로라이드 또는 알킬 알루미늄 세스퀴클로라이드이다. 하나의 구체적인 구현예에 있어서 조촉매 (Co)는 트리에틸알루미늄 (TEA)이다.
- [0094] 또한 지글러-나타 촉매 (ZN-C)는 외부 공여체 (ED)를 포함해야만 한다. 바람직하게는, 외부 공여체 (ED)는 히드로카르빌옥시 실란 유도체이다. 따라서 하나의 구체적인 구현예에 있어서 외부 공여체 (ED)는 식 (IIIa) 또는 (IIIb)로 나타낸다:
- [0095] 식 (IIIa)는 하기에 의해 정의된다:
- [0096]  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}_2^5$  (IIIa)
- [0097] (식 중, R<sup>5</sup>는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형-알킬 기, 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형-알킬 기 또는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로-알킬, 바람직하게는 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 시클로-알킬임).
- [0098] R<sup>5</sup>가 이소-프로필, 이소-부틸, 이소-펜틸, tert.-부틸, tert.-아밀, 네오펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸 및 시클로헥틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.
- [0099] 식 (IIIb)는 하기에 의해 정의된다:
- [0100]  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^x\text{R}^y)$  (IIIb)
- [0101] (식 중, R<sup>x</sup> 및 R<sup>y</sup>는 상이하거나 동일할 수 있고, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타냄).
- [0102] R<sup>x</sup> 및 R<sup>y</sup>는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 지방족 탄화수소 기, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 지방족 탄화수소 기 및 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 지방족 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. R<sup>x</sup> 및 R<sup>y</sup>가 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 옥틸, 데카닐, 이소-프로필, 이소-부틸, 이소-펜틸, tert.-부틸, tert.-아밀, 네오펜틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸 및 시클로헥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이 특히 바람직하다.
- [0103] 보다 바람직하게는, R<sup>x</sup> 및 R<sup>y</sup> 모두는 동일하며, 보다 더 바람직하게는 R<sup>x</sup> 및 R<sup>y</sup> 모두는 에틸 기이다.
- [0104] 보다 바람직하게는 외부 공여체 (ED)는 디에틸아미노트리에톡시실란 [ $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ] (U-공여체), 디시클로펜틸 디메톡시 실란 [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{시클로-펜틸})_2$ ] (D-공여체), 디이소프로필 디메톡시 실란 [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ] (P-공여체) 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 외부 공여체는 디시클로펜틸 디메톡시 실란 [ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{시클로-펜틸})_2$ ] (D-공여체)이다.
- [0105] 따라서, 특히 양호한 결과는 하기를 포함하는 지글러-나타 촉매 (ZN-C)로 달성된다:
- [0106] (a) 티타늄, MgCl<sub>2</sub> 및 내부 공여체 (ID)를 포함하는 전촉매 (PC), 이때 상기 내부 공여체 (ID)는 하기를 포함하고, 바람직하게는 하기의 화합물이며,

[0107] (i) 식 (II)의 디알킬프탈레이트,



[0108]

[0109] 이때 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬에서 선택되고, 바람직하게는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하며 즉 동일한 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬 잔기로 정의되고,

[0110] 또는 바람직하게는

[0111] (ii) 식 (II)의 n-디알킬프탈레이트, (이때 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> n-알킬로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하며 즉 이들은 동일한 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> n-알킬 잔기로 정의됨)

[0112] 또는 더욱바람직하게는

[0113] (iii) 식 (II)의 n-디알킬프탈레이트 (이때 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub> 알킬로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일하며 즉 동일한 C<sub>1</sub> 또는 C<sub>2</sub> 알킬 잔기로 정의됨),

[0114] 또는 더욱더 바람직하게는

[0115] (iv) 디에틸프탈레이트,

[0116] (b) 트리알킬알루미늄, 디알킬 알루미늄 클로라이드 또는 알킬 알루미늄 세스퀴클로라이드, 바람직하게는 트리에틸알루미늄 (TEA) 인 조촉매 (Co), 및

[0117] (c) 디에틸아미노트리에톡시실란 [Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], 디시클로펜틸 디메톡시 실란 [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(시클로-펜틸)<sub>2</sub>] (D-공여체), 디이소프로필 디메톡시 실란 [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (P-공여체) 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 외부 공여체 (ED), 보다 바람직하게는 디시클로펜틸 디메톡시 실란 [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(시클로-펜틸)<sub>2</sub>] 인 외부 공여체 (ED).

[0118] 필요한 경우, 지글러-나타 촉매 (ZN-C)는 상기 촉매의 존재 하에 비닐 화합물을 중합함으로써 변형되며, 이때 비닐 화합물은 하기 식을 갖는다:



[0120] 이때 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 함께 5- 또는 6-원 포화, 불포화 또는 방향족 고리를 형성하거나 또는 독립적으로는 탄소수 1 내지 4의 알킬 기를 나타낸다.

[0121] 보다 바람직하게는 상기 전촉매 (PC)는 상기 정의된 바와 같이 제조되고 또한 특허 출원 WO 92/19658, WO 92/19653 및 EP 0 491 566 A2에서 기술된다. 조촉매 (Co) 및 외부 공여체 (ED)는 폴리프로필렌 (PP) 중합 전에 전촉매 (PC)에 첨가되거나 또는 제 1 반응기 (R1)에 모두 함께 공급되거나 - 사용되는 경우 - 예비-중합 반응기로 공급된다.

[0122] 본 발명의 중요한 양태는, 한편으로는 조촉매 (Co) 및 외부 공여체 (ED)의 비 [Co/ED] 및 다른 한편으로는 조촉매 (Co) 및 전이 금속 (TM)의 비 [Co/TM]가 신중하게 선택되어야 하는 것이다.

[0123] 따라서,

[0124] (a) 조촉매 (Co) 대 외부 공여체 (ED)의 몰비 [Co/ED]는 10 초과 내지 25 미만 범위여야만 하고, 바람직하게는 12 내지 25 미만 범위이고, 보다 바람직하게는 12 내지 23 범위, 보다 더 바람직하게는 15 내지 22 범위이고,

[0125] (b) 조촉매 (Co) 대 전이 금속 (TM)의 몰비 [Co/TM]는 100 초과 내지 200 미만 범위여야만 하고, 바람직

하계는 110 내지 195 범위, 보다 바람직하게는 120 내지 190 범위, 보다 더 바람직하게는 125 내지 185 범위, 보다 더 바람직하게는 128 내지 182 범위이다.

[0126] 폴리프로필렌 (PP)

[0127] 상기 정의된 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 를 포함하는 상기 기술된 방법으로 높은 생산성을 갖는 폴리프로필렌 (PP) 이 제조될 수 있다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP) 는 특히 저 회분 함량, 특히 임의의 정제 즉 세척 단계가 없는 저 회분 함량을 특징으로 한다. 따라서 폴리프로필렌 (PP) 은 45 ppm 미만의 회분 함량, 즉 10 내지 45 ppm 미만, 바람직하게는 40 ppm 미만, 즉 15 내지 40 ppm 미만, 보다 바람직하게는 30 내지 40 ppm 범위의 회분 함량을 갖는다.

[0128] 본 방법을 이용하여 임의의 폴리프로필렌 (PP) 이 제조될 수 있으며 즉 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 프로필렌 공중합체가 제조될 수 있다.

[0129] 용어 "프로필렌 공중합체" 는 착물 구조를 포함할 것이며, 예를 들면 헤테로상 시스템이고, 즉 엘라스토머성 프로필렌 공중합체가 분산되어 있는 폴리프로필렌 매트릭스를 포함하는 조성물이다. 그러나, 본 발명에 따른 프로필렌 공중합체는 바람직하게는 다소 낮은 저온 자일렌 가용물 (XCS) 함량, 즉 10 중량% 미만의 저온 자일렌 가용물 (XCS) 을 특징으로 하며, 따라서 헤테로상 시스템으로서 간주되지 않는다. 이러한 낮은 저온 자일렌 가용물 (XCS) 함량을 갖는 프로필렌 공중합체는 본 발명에서 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 로서 나타난다.

[0130] 따라서 폴리프로필렌 (PP) 은 바람직하게는 결정형이다. 용어 "결정형" 이란 폴리프로필렌 (PP), 즉 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 프로필렌 공중합체 (R-PP) 가 다소 높은 용융 온도를 갖는 것을 나타낸다. 따라서 본 발명을 통해, 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 달리 나타내지 않는 한 결정형인 것으로 간주된다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP) 은 120 °C 초과, 보다 바람직하게는 125 °C 초과, 보다 더 바람직하게는 130 °C 초과, 예컨대 130 초과 내지 168 °C 범위, 보다 더 바람직하게는 160 °C 초과, 예컨대 160 초과 내지 168, 여전히 보다 바람직하게는 163 °C 초과, 예컨대 163 초과 내지 168 °C 의 용융 온도를 갖는다. 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 인 경우, 용융 온도는 특히 바람직하게는 160 °C 초과, 즉 160 초과 내지 168, 예컨대 163 °C 초과, 즉 163 초과 내지 168 °C 이다. 다른 한편으로는 폴리프로필렌이 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 인 경우, 용융 온도는 바람직하게는 125 °C 초과, 예컨대 125 초과 내지 155 °C 범위, 보다 바람직하게는 130 °C 초과, 예컨대 130 초과 내지 155 °C 범위이다.

[0131] 또한 또는 대안적으로는 폴리프로필렌 (PP), 즉 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 다소 높은 결정화 온도를 갖는 것으로 평가된다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP), 즉 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 가 적어도 110 °C, 보다 바람직하게는 적어도 115 °C, 보다 더 바람직하게는 적어도 118 °C 의 결정화 온도를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP), 즉 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 110 내지 128 °C, 보다 바람직하게는 115 내지 128 °C, 보다 더 바람직하게는 118 내지 128 °C 의 결정화 온도를 갖는다.

[0132] 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 인 경우, 결정화 온도는 특히 바람직하게는 110 °C 초과, 즉 110 초과 내지 128, 보다 바람직하게는 115 °C 초과, 예컨대 115 초과 내지 128 °C, 보다 더 바람직하게는 118 °C 초과, 예컨대 118 초과 내지 128 °C 이다. 다른 한편으로는 폴리프로필렌이 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 인 경우 결정화 온도는 바람직하게는 110 °C 초과, 예컨대 110 초과 내지 120 °C 범위, 보다 바람직하게는 115 °C 초과, 예컨대 115 초과 내지 120 °C 범위이다.

[0133] 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 동일배열성이다. 따라서 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 다소 높은 펜타드 농도 (mmmm%), 즉 92.0 % 초과, 보다 바람직하게는 93.5 % 초과, 예컨대 93.5 초과 내지 97.0 %, 보다 더 바람직하게는 적어도 94.0 %, 예컨대 94.0 내지 97.0 % 범위의 펜타드 농도 (mmmm%) 를 갖는 것으로 평가된다.

[0134] 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 의 추가적인 특징은, 중합체 사슬 내로 소량의 프로필렌이 오삽입되는 것이며, 이는 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 가 상기 정의된 바와 같은 촉매의 존재 하에, 즉 지글러-나타 촉매 (ZN-C) 의 존재 하에 제조됨을 나타낸다. 따라서 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 바람직하게는 2,1 에리트로 위치-결합이 소량, 즉 0.4 몰% 이하,



보다 바람직하게는 0.2 몰% 이하, 예컨대 0.1 몰% 이하 ( $^{13}\text{C}$ -NMR 분광학으로 측정) 인 것을 특징으로 한다.  
특히 바람직한 구현예에 있어서 2,1 에리트로 위치-결합이 검출될 수 없으며, 2,1 에리트로 위치-결합의 양은 0.0 몰%이다.

- [0135] 소량의 위치-결합으로 인해, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 또한 다량의 두꺼운 라멜라를 특징으로 한다. 다소 높은 mmmm 펜타드 농도 및 소량의 위치-결합의 특정 조합은 또한 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 의 결정화 거동에 영향을 미친다. 따라서, 본 발명의 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 긴 결정화 가능한 서열을 특징으로 하고 따라서 다소 다량의 두꺼운 라멜라를 특징으로 한다. 이러한 두꺼운 라멜라를 확인하기 위해, 단계적 등은 분리 기술 (SIST) 방법이 선택된다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 170 초과 내지 180 °C 의 온도 범위에서 결정화 분획 용융물일 수 있거나, 또는 대안적으로는 이에 의해 규정된다. 따라서, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 23 중량% 초과, 170 초과 내지 180 °C 에서 용융되는 결정화 분획, 보다 바람직하게는 23 초과 내지 30 중량% 이하의 결정화 분획을 가지며, 이때 상기 분획은 단계적 등은 분리 기술 (SIST) 에 의해 측정된다.
- [0136] 또한 바람직하게는, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 35 중량% 초과, 보다 바람직하게는 35 초과 내지 42 중량% 이하 범위의, 160 초과 내지 170 °C 에서 용융되는 결정화 분획을 가지며, 상기 분획은 단계적 등은 분리 기술 (SIST) 에 의해 측정된다.
- [0137] 펜타드 농도 및 2,1 에리트로 위치-결합에 대해 제공되는 값 및 단계적 등은 분리 기술 (SIST) 에 의해 측정되는 결정화 분획의 양은, 특히 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 이 경우에 적용될 수 있다.
- [0138] 또한, 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는, 바람직하게는 0.3 내지 6.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5.5 중량%, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량% 범위의 저온 자일렌 가용물 함량 (XCS) 을 갖는다.
- [0139] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 6.0 g/10min 이하, 보다 바람직하게는 5.0 g/10 min 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 6.0 g/10min 범위, 보다 더 바람직하게는 1.0 내지 5.0 g/10min 범위의  $\text{MFR}_2$  (230 °C) 를 갖는다.
- [0140] 또는 대안적으로는 또한 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 이의 크로스오버 주파수  $\omega_c$  (중량 평균 분자량에 상응하는 파라미터), 상기 크로스오버 주파수  $\omega_c$  는 역학-기계적 유동학 시험에서 측정되는 저장 탄성률  $G'$  및 손실 탄성률  $G''$  가 동일하고 크로스오버 계수  $G_c$  로서 정의되는 주파수이다. 따라서 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 200°C 에서 ISO 6271-10 에 따른 역학 유동학에 의해 측정될 때 10.0 rad/s 이상, 보다 바람직하게는 12.0 rad/s 이상, 보다 더 바람직하게는 14.0 rad/s 이상, 보다 더 바람직하게는 12.0 이상 내지 24.0 rad/s 범위, 여전히 보다 더 바람직하게는 13.0 내지 22.0 rad/s 범위, 예컨대 14.0 내지 20.0 rad/s 범위의 크로스오버 주파수  $\omega_c$  를 갖는 것으로 평가된다.
- [0141] 또한, 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 중간 정도의 분자량 분포를 특징으로 하는 것으로 평가된다. 따라서 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 200°C 에서 ISO 6271-10 에 따른 역학 유동학으로부터 교차 탄성률인  $G_c$  를 이용하여 105/ $G_c$  로서 정의되는 다분산 지수 (PI) 가 5.3 미만, 보다 바람직하게는 5.0 미만, 보다 더 바람직하게는 3.0 내지 5.3 미만, 보다 더 바람직하게는 3.3 내지 5.0 범위, 예컨대 3.4 내지 4.5 인 것을 요구한다.
- [0142] 또는 대안적으로는 또한 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는, 67 미만, 보다 바람직하게는 65 미만, 보다 더 바람직하게는 18 내지 67 미만, 보다 더 바람직하게는 20 내지 65, 예컨대 22 내지 55 범위의, 200 °C 에서 ISO 6271-10 에 따라 측정되는 전단 감소 지수 SHI (0/100) 를 갖는다.
- [0143] 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP) 은 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 이다.

- [0144] 본 발명에 사용되는 표현 폴리프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는 프로필렌 단위로 실질적으로 이루어진, 즉 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 적어도 99.8 중량% 이상의 프로필렌 단위로 구성된 폴리프로필렌을 지칭한다. 바람직한 구현예에 있어서, 폴리프로필렌 단독중합체 (H-PP) 에서 단독 프로필렌 단위가 검출될 수 있다.
- [0145] 폴리프로필렌 (PP) 이 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 인 경우, 이는 프로필렌과 공중합 가능한 단량체를 포함하고, 즉 프로필렌 이외에도  $\alpha$ -올레핀을 포함하고, 예를 들면 공단량체 예컨대 에틸렌 및/또는  $C_4$  내지  $C_{10}$   $\alpha$ -올레핀, 특히 에틸렌 및/또는  $C_4$  내지  $C_8$   $\alpha$ -올레핀, 예를 들어 1-부텐 및/또는 1-헥센 을 포함한다. 바람직하게는 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 구성된 구성로부터의 프로필렌과 공중합 가능한 단량체를 포함하며, 특히 이들로 구성된다. 보다 구체적으로는, 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 - 프로필렌과는 별도로 - 에틸렌 및/또는 1-부텐 유래의 단위를 포함한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 에틸렌 및 프로필렌만으로부터 유래하는 단위를 포함한다.
- [0146] 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 에서 공단량체 함량은 바람직하게는 상대적으로 낮으며, 즉 10 중량% 미만, 또는 보다 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 공단량체 함량은 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 4 중량%, 심지어 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3.5 중량% 및 가장 바람직하게는 1.0 중량% 내지 3.0 중량%, (랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 의 총 중량 기준) 이다.
- [0147] 용어 랜덤은 IUPAC 에 따르는 것으로 이해된다 (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996). 따라서 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 적어도 40 %, 보다 바람직하게는 적어도 50 %, 보다 더 바람직하게는 적어도 55 %, 심지어 보다 바람직하게는 적어도 60 %, 보다 더 바람직하게는 적어도 65 % 의 랜덤도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0148] 랜덤 폴리프로필렌 공중합체 (R-PP) 의 경우, 상기 언급된 바와 같이 단계 (a), (c), 및 (e) 중 하나 이상에서, 보다 바람직하게는 모든 3개의 단계에서, 공단량체가 본 발명에 나타낸 바와 같이 중합되는 것이 바람직하다.
- [0149] 상기 "중합 방법" 구획에서 언급된 바와 같이, 본 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 3개 이상의 반응기, 바람직하게는 3개의 반응기에서 제조된다. 따라서 본 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 3개의 분획을 포함하고, 이들로 구성된다. 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP), 예컨대 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 또는 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 하기를 포함한다:
- [0150] (a) 25 내지 40 중량%, 바람직하게는 30 내지 38 중량%의, 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP-A), 바람직하게는 제 1 반응기 (R1) 에서 제조됨,
- [0151] (b) 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 45 내지 55 중량%의, 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP-B), 바람직하게는 제 2 반응기 (R2) 에서 제조됨,
- [0152] (c) 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%의, 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP-C), 바람직하게는 제 3 반응기 (R3) 에서 제조됨,
- [0153] 이때 상기 양은 폴리프로필렌의 총 중량을 기초로 한 것이며, 바람직하게는 상기 양은 제 1 폴리프로필렌 분획 (PP-A), 제 2 폴리프로필렌 분획 (PP-B), 및 제 3 폴리프로필렌 분획 (PP-C) 을 함께 총 중량으로 하여 이를 기초로 한 것이다.
- [0154] 폴리프로필렌 (PP) 이 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 인 경우, 이의 분획은 또한 프로필렌 단독중합체 분획이다. 이 경우 개별 분획은 용융 유동 지수  $MFR_2$  측면에서 상이할 수 있으나, 반드시 그럴 필요는 없다. 따라서 하나의 구현예에 있어서, 폴리프로필렌 (PP) 은 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 이고, 이때 각각의 분획은 유사한 용융 유동 지수  $MFR_2$  를 갖고, 즉 서로  $\pm 0.5$  g/10min 이하, 보다 바람직하게는  $\pm 0.3$  g/10min 이하의 차이를 갖는다.
- [0155] 폴리프로필렌 (PP) 이 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 인 경우, 3개의 분획 중 하나 이상은 랜덤 프로필렌 공중합체 분획이다. 따라서 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 또한 프로필렌 단독중합체 분획을 포함할 수 있다. 그러나, 랜덤 프로필렌 공중합체 (R-PP) 는 랜덤 프로필렌 공중합체 분획 단독으로 구성되는 것이 바람직하다.

- [0156] 하나의 구체적인 구현예에 있어서 본 발명은 하기를 갖는 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 에 관한 것이다:
- [0157] (a) 1.0 내지 5.0 g/10min 범위, 바람직하게는 1.5 내지 4.5 g/10min 범위의, ISO 1133 에 따라 측정된 용융 유동 지수 (MFR<sub>2</sub>),
- [0158] (b) 163 °C 초과, 바람직하게는 163 초과 내지 168 °C 범위의 용융 온도 T<sub>m</sub> 및/또는 110 °C 초과, 바람직하게는 110 초과 내지 128 °C, 보다 바람직하게는 115 초과 내지 128 °C, 보다 더 바람직하게는 118 초과 내지 128 °C 범위의 결정화 온도 T<sub>c</sub>, 및
- [0159] (c) 23 중량% 초과, 바람직하게는 23 초과 내지 30 중량% 이하의, 170 초과 내지 180 °C 에서 용융되는 결정화 분획 (이때 상기 분획은 단계적 등온 분리 기술 (SIST) 에 의해 측정됨).
- [0160] 바람직하게는 상기 단락의 상기 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는 추가적으로 하기를 포함한다:
- [0161] (a) 0.4 몰% 이하, 바람직하게는 0.2 몰% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 몰% 이하, 예컨대 0.0 몰% (13C-NMR 분광학으로 측정) 의 2,1 에리트로 위치-결합,
- [0162] 및/또는
- [0163] (b) 93.5 몰% 초과, 바람직하게는 93.5 초과 내지 97.0 몰%, 보다 바람직하게는 94.0 초과 내지 97.0 몰% 의 펜타드 동일배열성 (mmmm),
- [0164] 및/또는
- [0165] (c) 45 ppm 미만, 바람직하게는 40 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 내지 45 ppm 미만, 보다 더 바람직하게는 15 내지 40 ppm 미만, 보다 더 바람직하게는 30 내지 40 ppm 미만의 회분 함량,
- [0166] 및/또는
- [0167] (d) 67 미만, 바람직하게는 65 미만, 보다 바람직하게는 18 내지 67 미만, 보다 더 바람직하게는 20 내지 65, 보다 더 바람직하게는 22 내지 55 범위의, ISO 6271-10 (200 °C) 에 따라 측정된 전단 감소 지수 (0/100),
- [0168] 및/또는
- [0169] (e) 5.3 미만, 바람직하게는 5.0 미만, 보다 바람직하게는 3.0 내지 5.3 미만, 보다 더 바람직하게는 3.3 내지 5.0 범위, 보다 더 바람직하게는 3.4 내지 4.5 범위의 다분산 지수 (PI).
- [0170] 또한, 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 의 바람직한 구현예는 상기 논의된 폴리프로필렌 (PP) 에 대해 제공되는 정보로부터 취해질 수 있다. 따라서 폴리프로필렌 (PP) 에 대해 모든 바람직한 구현예는 달리 언급되지 않는 한 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 의 바람직한 구현예이다.
- [0171] 이축 연식 필름 / 캐패시터 필름
- [0172] 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는 필름 형성 방법으로 처리되어 캐패시터 필름을 수득할 수 있다. 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는 캐패시터 필름 내에서 유일한 중합체이다. 따라서 캐패시터 필름은 첨가제를 함유할 수 있으나 바람직하게는 다른 중합체를 함유하지 않는다. 따라서, 남아 있는 100.0 중량% 이하의 부분은 당업계에 공지되어 있는 첨가제, 예컨대 항산화제에 의해 완수될 수 있다. 그러나, 이러한 남아 있는 부분은 캐패시터 필름 내에서 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 예컨대 1.0 중량% 이하일 것이다. 따라서 캐패시터 필름은 바람직하게는 95 중량% 초과, 보다 바람직하게는 98 중량% 초과, 예컨대 99.0 중량% 초과, 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 를 포함한다.
- [0173] 캐패시터 필름의 두께는 15.0 μm 이하일 수 있으나, 그러나, 전형적으로 캐패시터 필름은 12.0 μm 이하, 바람직하게는 10.0 μm 이하, 보다 바람직하게는 8.0 μm 이하, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 10 μm, 예컨대 3.0 내지 8.0 μm 범위의 두께를 갖는다.
- [0174] 또한, 캐패시터 필름은 이축 연식 필름 즉 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 이거나 또는 폴리프로필렌 (PP) 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 을 포함하는 임의의 혼합물 (배합물) 인 것이 바람직하며, 이는 연신 방법으로 처리되어 이로써 이축 연신된 중합체가 수득된다. 상기 나타난 바와 같이, 캐패시터 필름은 바람직하게는 유일한 중합체로서 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 를 함유하고 따라서 상기 폴리프로필렌 (PP) 특히 상기 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 로부터 제조된 이축



연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 이 바람직하다.

[0175] 바람직하게는 캐패시터 필름, 즉 이축 연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 은 횡 방향으로 3.0 이상 및 종 방향으로 3.0 이상의 연신 비를 갖는다. 이러한 비는 시판 이축 연신 폴리프로필렌 필름이 파단 없이 상기 정의된 정도로 신장되어야 하는 것으로 이해된다. 세로 방향으로 연신하는 동안 샘플의 길이는 증가하고 세로 방향은 본래 샘플 길이를 넘는 현재의 길이의 비로부터 계산된다. 이후, 샘플은 가로 방향으로 연신되는데 이때 샘플의 폭이 증가된다. 따라서, 연신 비는 샘플의 본래 폭을 넘는 샘플의 현재 폭으로부터 계산된다. 바람직하게는 연신 비는 캐패시터 필름 즉 이축 연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 의 세로 방향으로 3.5 내지 8.0, 보다 바람직하게는 4.5 내지 6.5 이다. 캐패시터 필름, 즉 이축의 폴리프로필렌 (BOPP) 의 가로 방향으로 연신 비는 바람직하게는 4.0 내지 15.0, 보다 바람직하게는 6.0 내지 10.0 이다. 연신 동안 온도 범위는 일반적으로 100 °C 내지 180 °C 이다.

[0176] 캐패시터 필름, 즉 이축 연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 으로서, 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 으로부터 제조되고, 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 에 대해 주어진 특성은 달리 구체적으로 상이하지 않는 한 캐패시터 필름에 대해 동등하게 적용될 수 있다.

[0177] 바람직하게는 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 는 이축 연신된다.

[0178] 폴리프로필렌 (PP) 의 제조 후, 폴리프로필렌 (PP) 은 필름 형성 방법으로 처리된다. 캐패시터 필름의 제조에 적합한 임의의 필름 형성 방법이 사용될 수 있다.

[0179] 바람직한 구현예에 있어서 폴리프로필렌 (PP) 은 필름 형성 방법 전에 세척 단계로 처리되지 않는다.

[0180] 캐패시터 필름, 즉 이축 연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 은 당업계에 공지된 통상적인 연신 방법에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 캐패시터 필름, 즉 이축 연신된 폴리프로필렌 (BOPP) 의 제조 방법은 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP) 의 사용 및 당업계에 공지된 텐더 방법에 의한 필름으로의 이의 형성을 포함한다.

[0181] 텐더 방법은 특히 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌 (PP), 특히 프로필렌 단독중합체 (H-PP) 가 T-다이와 같은 슬릿 다이로부터 용융 압출되고 냉각 드럼 상에서 냉각되어 연신되지 않은 시트를 수득하는 것이다. 상기 시트는 예를 들어 가열된 금속 롤로 예비 가열되고 이어서 주변 속도에서의 차이가 수립되는 복수의 롤 사이에서 길이 방향으로 연신되고 이어서 둘 모두의 가장자리는 그리퍼로 그립핑되고 시트는 텐더에 의해 오븐에서 가로 방향으로 연신되어 이축 연신 필름이 생성된다. 세로 방향 연신 동안 상기 연신된 시트의 온도는 바람직하게는, 상기 정의된 바와 같은 폴리프로필렌의 용융점 범위 내에 있도록 제어된다 (세로 방향: -20 내지 -10 °C; 가로 방향: -5 내지 +10 °C). 가로 방향 연신시 필름 두께의 균일도는 필름 상의 고정 영역이 길이 방향으로 연신 후 마스킹되는 방법에 의해 평가되고 가로 연신 후 상기 마스킹의 스페이스를 측정함으로써 실제 연신 인자를 측정한다.

[0182] 이후, 캐패시터 필름, 즉 이축 연신된 필름 (BOPP) 은, 공기, 질소, 이산화 탄소 기체 또는 금속화되는 표면 상에 임의의 혼합물에서 코로나 배출에 의해 처리되어, 침착되는 금속에 부착 강도를 개선시킬 수 있고 와인더에 의해 감길 수 있다.

[0183] 이하에서 본 발명을 실시예로 추가 설명한다.

## [0184] 실시예

### [0185] A. 측정 방법

[0186] 하기 용어 정의 및 측정 방법은 다르게 정의되지 않는 한 상기 발명의 일반적 설명 뿐만 아니라 이하 실시예에도 적용된다.

### [0187] NMR 분광법에 의한 미세구조의 정량화

[0188] 정량적 핵 자기 공명 (NMR) 분광법을 사용하여 중합체의 입체-규칙성 (동일배열성), 위치규칙성, 및 공단량체 함량을 정량화하였다.

[0189] 정량적  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼을,  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  각각에 대해 400.15 및 100.62 MHz 에서 작동하는 Bruker Advance III 400 NMR 분광계를 사용하여 용액-상태에서 기록하였다. 모든 공압에 대한 질소 기체를 사용하여 125 °C

에서  $^{13}\text{C}$  최적화된 10 mm 확장된 온도 탐침헤드를 사용하여 모든 스펙트럼을 기록하였다.

- [0190] 폴리프로필렌 단일중합체에 대해, 대략 200 mg 의 물질을 1,2-테트라클로로에탄- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ) 에 용해시켰다. 균질 용액을 보장하기 위해, 열 블록에서 초기 샘플 제조 후, NMR 튜브를 1 시간 이상 동안 회전 오븐에서 추가로 가열시켰다. 자석으로 주입하자마자, 튜브를 10 Hz 에서 회전시켰다. 이러한 설정은, 입체규칙성 분포 정량화에 요구되는 높은 해상도를 위해 주로 선택되었다 (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). NOE 및 바이-레벨 WALTZ16 디커플링 계획 (Zhou, Z., Kummerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289) 을 이용하여 표준 단일-펄스 여기를 사용하였다. 총 8192 (8k) 단기채류물을 스펙트럼 당 획득하였다.
- [0191] 에틸렌-프로필렌 공중합체를 위해 대략 200 mg 의 물질을, 용매 (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475) 에서 완화제의 65 mM 용액을 생성하는 크로뮴-(III)-아세틸아세토네이트 ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) 에 따라 1,2-테트라클로로에탄- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ) 3 ml 에 용해시켰다. 균질 용액을 보장하기 위해, 열 블록에서 초기 샘플 제조 후, NMR 튜브를 1 시간 이상 동안 회전 오븐에서 추가로 가열시켰다. 자석으로 주입하자마자 튜브를 10 Hz 에서 회전시켰다. 이러한 설정은, 정확한 에틸렌 함량 정량화를 위해 정량적으로 요구되고 높은 해상도를 위해 주로 선택되었다. NOE 없이, 최적화된 팁 앵글, 1 s 채순환 지연 및 바이-레벨 WALTZ16 디커플링 계획을 이용하는 표준 단일-펄스 여기를 사용하였다 (Zhou, Z., Kummerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). 총 6144 (6k) 의 단기채류물을 스펙트럼 당 획득하였다.
- [0192] 정량적  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼을 가공하고, 통합하고 적절한 정량적 특성을 지적 재산권이 있는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 적분으로부터 결정하였다.
- [0193] 에틸렌-프로필렌 공중합체를 위해 모든 화학적 시프트를 용매의 화학적 시프트를 이용하여 30.00 ppm 에서 에틸렌 블록 (EEE) 의 중심 메틸렌 기에 간접적으로 참조하였다. 이러한 접근법은 이러한 구조적 단위가 존재하지 않는 경우에도 꽤 참조할 수 있다.
- [0194] 폴리프로필렌 단일중합체를 위해 모든 화학적 시프트를 21.85 ppm 에서 메틸 동일배열성 펜타드 (mmmm) 에 대해 내부적으로 참조하였다.
- [0195] 위치결함에 상응하는 특성 신호 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253;; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) 또는 공단량체가 관찰되었다.
- [0196] 입체규칙성 분포는 관심 스테레오 서열에 관련되지 않은 임의의 위치에 대해 교정하는 23.6-19.7 ppm 사이의 메틸 영역의 통합을 통해 정량화하였다 (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).
- [0197] 구체적으로, 입체규칙성 분포의 정량화에 대한 공단량체 및 위치결함의 영향을, 대표적 위치결함 및 스테레오 서열의 특정 적분 영역으로부터 공단량체 적분의 차감에 의해 교정하였다.
- [0198] 동일배열성을 펜타드 수준에서 측정하고 모든 펜타드 서열에 대해 동일배열성 펜타드 (mmmm) 서열의 % 로서 나타냈다:
- [0199]  $[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{모든 펜타드의 합})$
- [0200] 2,1 에리트로 위치결함의 존재는, 17.7 및 17.2 ppm 에서 2 개의 메틸 부위의 존재에 의해 표시되고 다른 특성 부위에 의해 확인되었다.
- [0201] 위치결함의 다른 유형에 상응하는 특성 신호는 관찰되지 않았다 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).
- [0202] 2,1 에리트로 위치결함의 양을, 17.7 및 17.2 ppm 에서 2 개의 특성 메틸 부위의 평균 적분을 이용하여 정량화

하였다:

- [0203]  $P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$
- [0204] 1,2 일차 삽입되는 프로펜의 양을, 이러한 영역으로부터 배제되는 일차 삽입 부위에 대해 및 일차 삽입에 관련되지 않은 이러한 영역에 포함되는 부위에 대해 교정 메틸 영역을 기반으로 하여 정량화하였다:
- [0205]  $P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$
- [0206] 프로펜의 총량을 모든 다른 존재하는 위치결함 및 일차 삽입되는 프로펜의 합으로서 정량화하였다:
- [0207]  $P_{\Sigma} = P_{12} + P_{21e}$
- [0208] 2,1 에리트로 위치결함의 몰% 를 모든 프로펜에 대해 정량화하였다:
- [0209]  $[21e] \text{ 몰\%} = 100 * (P_{21e} / P_{\Sigma})$
- [0210] 에틸렌의 혼입에 상응하는 공중합체에 대한 특성 신호는 관찰되지 않았다 (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).
- [0211] 위치결함이 관찰되었고 (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950) 공단량체 함량에 대한 그러한 결함의 영향에 대한 교정이 요구되었다.
- [0212] 중합체에서 에틸렌의 몰 분획을, 정의된 조건을 사용하여 획득되는  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  스펙트럼의 전체 스펙트럼 영역을 통해 다중 신호의 통합을 통해 하기 방법을 사용하여 정량화하였다: Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). 이러한 방법을, 이의 정확도, 강건 성질 및 필요시 위치결함의 존재를 위해 고려되는 능력에 대해 선택하였다. 공단량체 함량의 폭넓은 범위에 대한 적용가능성을 증가시키기 위해 적분 영역을 약간 조정하였다.
- [0213] 중합체에서 혼입되는 공단량체의 몰%, 하기에 따른 몰분획으로부터 계산하였다:
- [0214]  $E [\text{몰\%}] = 100 * fE$
- [0215] 중합체에 혼입되는 공단량체의 중량% 를, 하기에 따른 몰 분획으로부터 계산하였다:
- [0216]  $E [\text{중량\%}] = 100 * (fE * 28.05) / ((fE * 28.05) + ((1-fE) * 42.08))$
- [0217] 트리아드 수준에서 공단량체 서열 분포를 정의된 조건을 사용하여 획득되는  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  스펙트럼의 전체 스펙트럼 영역에 걸친 다중 신호의 통합을 통해 Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) 의 방법을 이용하여 측정하였다. 이러한 방법을, 이의 강건 성질에 대해 선택하였다. 적분 영역을 약간 조정하여, 공단량체 함량의 폭넓은 영역에 대한 적용가능성을 증가시켰다.
- [0218] 중합체에서 주어진 공단량체 트리아드 서열의 몰%를 Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) 방법에 의해 측정되는 몰 분획으로부터 계산하였다:
- [0219]  $XXX [\text{몰\%}] = 100 * fXXX$
- [0220] 중합체에 혼입되는 공단량체의 몰 분획 (트리아드 수준에서 공단량체 서열 분포로부터 측정됨) 을, 공지된 필요 관계를 사용하여 트리아드 분포로부터 계산하였다 (Randall, J. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201):
- [0221]  $fXEX = fEEE + fPEE + fPEP$
- [0222]  $fXPX = fPPP + fEPP + fEPE$
- [0223] 식 중, PEE 및 EPP 는 각각 가역성 서열 PEE/EPP 및 EPP/PPE 의 합계를 나타낸다.
- [0224] 공단량체 분포의 랜덤도를, 모든 혼입되는 에틸렌과 비교시 단리된 에틸렌 서열의 상대량으로서 정량화하였다. 하기 관계를 사용하여 트리아드 서열 분포로부터 랜덤화를 계산하였다:
- [0225]  $R(E) [\%] = 100 * (fPEP / fXEX)$

- [0226] **유동학:** 역학적 유동학 측정을, 25 mm - 직경 플레이트 및 플레이트 지지학을 이용하여 200 °C 에서 질소 분위기 하에서 압착 성형 샘플 상에서 Rheometrics RDA-II QC 로 수행하였다. 변동 전단 실험을 0.01 내지 500 rad/s 의 주파수에서 선형 점탄성 범위의 압박 내에서 수행하였다 (ISO 6721-10).
- [0227] 저장 탄성률 ( $G'$ ), 손실 탄성률 ( $G''$ ), 복소 탄성률 ( $G^*$ ) 및 복합 점도 ( $\eta^*$ ) 의 값을 주파수 ( $\omega$ ) 의 함수로서 취득하였다.
- [0228] 제로 전단 점도 ( $\eta_0$ ) 를 상호간의 복합 점도로서 구성된 복합 유동성을 이용하여 계산하였다. 따라서 이의 실제 및 가정 부분을 하기로 규정한다:
- [0229] 
$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \quad \text{및}$$

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$
- [0230] 이는 하기 방정식으로부터 규정된다:
- [0231] 
$$\eta' = G'' / \omega \quad \text{및} \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$
- [0232] **다분산 지수, PI,**
- [0233]  $PI = 10^5 / G_c$  를  $G'(\omega)$  및  $G''(\omega)$  의 크로스오버 지점으로부터 계산하고, 이에 대해서  $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$  를 유지한다.
- [0234] **전단 감소 지수 (SHI),** 이를 MWD 와 상관관계를 가지며 MW 와는 독립적이며 이를 하기 Heino 1, 2) 에 따라 계산하였다. SHI (0/100) 를 제로 전단 점도 및 100 kPa ( $\eta^*100$ ) 의 전단 응력에서의 점도 사이의 비로서 정의한다. SHI (0/50) 를 제로 전단 점도 및 50 kPa 의 전단 응력에서의 점도 사이의 비로서 정의한다.
- [0235] 1) 문헌 [Rheological characterization of polyethylene fractions. Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppala J. Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11<sup>th</sup> (1992), 1 360-362],
- [0236] 2) 문헌 [The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene. Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995].
- [0237] **크로스오버 주파수  $\omega_c$**
- [0238] 크로스오버 주파수  $\omega_c$  를  $G'(\omega)$  및  $G''(\omega)$  의 크로스오버 지점으로부터 측정하고 이에 대해  $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$  를 유지한다.
- [0239] **용융 유동 지수 (MFR<sub>2</sub>)**
- [0240] 용융 유동 지수를 230 °C 에서 2.16 kg (MFR<sub>2</sub>) 의 하중으로 측정하였다. ISO 1133 에 따라 표준화된 시험 장치는 2.16 kg 의 하중 하에서 230 °C 의 온도에서 10 분 내에 압출되는 중합체의 양 (그램) 이다.
- [0241] **회분 함량:** 회분 함량을 ISO 3451-1 (1997) 에 따라 측정하였다.
- [0242] **ICP (유도 결합 플라즈마) 분석**
- [0243] 유도 결합 플라즈마 방출 스펙트럼측정 (ICP) 은 미량의 금속의 검출에 사용되는 분석 기술이다. 이는 유도 결합 플라즈마 (아르곤) 을 사용하여 특정 원소의 파장 특성에서 전자기 방사선을 방출하는 여기된 원자 및 이온을 생성하는 방출 분광학 유형의 것이다. 이러한 방출의 강도는 샘플 내의 원소의 농도의 지표이다.
- [0244] 사용되는 장치: Optima 2000DV, Perkin-Elmer 사제

- [0245] 티타늄, 알루미늄 및 마그네슘 (펠릿) 을 ICP 를 이용하여 측정한다. 산 표준을 참조로서 사용한다.
- [0246] 샘플 제조
- [0247] 샘플 (샘플 중량 [g]) 을 DIN EN ISO 3451-1 에 따라 제 1 회분화하고, 회분을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N (샘플 농도 [mg/l]) 에 용해시킨다.
- [0248] 표준:
- [0249] 표준 티타늄 용액 (Merck): 1000 ppm Ti = 원액 A
- [0250] 표준 알루미늄 용액 (Merck): 1000 ppm Al = 원액 B
- [0251] 표준 마그네슘 용액 (Merck): 1000 ppm Mg = 원액 C
- [0252] 표준 10 ppm Ti, Al, Mg
- [0253] 1 ml 의 각각의 원액을 100 ml 이하 부피의 플라스크에서 증류수를 이용하여 희석시켰다.
- [0254] 산 표준 10 ppm Ti, 10 ppm Al 및 10 ppm Mg
- [0255] 1 ml 원액 A, B 및 C 를 100 ml 부피의 플라스크에 두었다. 2 g KHSO<sub>4</sub> 및 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N 를 첨가하고 증류수를 이용하여 100 ml 이하로 희석시켰다 = 표준 고 농도.
- [0256] 산 표준 1 ppm Ti, 1 ppm Al 및 1 ppm Mg
- [0257] 10 ml 의 각각의 표준 10 ppm Ti, AL, Mg 를 100 ml 부피의 플라스크에 두었다. 2 g KHSO<sub>4</sub> 및 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N 를 첨가하고 증류수를 이용하여 100 ml 이하로 희석시켰다 = 표준 저 농도.
- [0258] Al, Ti 및 Mg 의 측정을 위한 블랭크 샘플
- [0259] 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 2 g KHSO<sub>4</sub> 를 100 ml 부피의 플라스크에 두고, 증류수를 이용하여 100 ml 이하로 희석시켰다 = 표준 블랭크 Al, Ti, Mg.
- [0260] 표준 저 농도 및 표준 고 농도의 수득된 결과를 눈금으로 개괄적으로 검사하였다. 표준의 "RSD 값" (상대적인 표준편차 값) 은 항상 ≤10% 여야만 한다. 수득된 결과를 사용되는 표준의 실제 값과 근사하게 만들었다. 개괄적으로 눈금을 표시하였다. 상관 계수는 ≥0.997 여야만 한다.
- [0261] 샘플을 각각 3 회 분석하였다. 수득된 결과를 확인하고 RSD ≤10% 임을 확실히 하였다.
- [0262] 3 개의 측정치에 대한 평균 값을 보고하였다.
- [0263] 원소의 농도 (ppm) 를 다음과 같이 계산한다:

$$\frac{\text{샘플 농도 (mg/l)} \times 100}{\text{하소에 사용된 샘플 중량 (g)}}$$

- [0264]
- [0265] **자일렌 저온 가용성 분획 (XCS 중량%)**
- [0266] 자일렌 저온 가용성 분획 (XCS) 의 저온 자일렌 가용물 (XCS, 중량%) 함량을, ISO 16152; 제 1 판; 2005-07-01 에 따라 25 °C 에서 측정하였다.
- [0267] **용융 온도 T<sub>m</sub>, 결정화 온도 T<sub>c</sub>**, 를 5-10 mg 샘플에 대해 Mettler TA820 시차 주사 열량계 (DSC) 로 측정하였다. 둘 모두의 결정화 및 용융 곡선을 10 °C/분 냉각 및 30 °C 내지 225 °C 의 가열 스캔 동안 수득하였다. 용융 및 결정화 온도를 발열 및 흡열 피크로서 취하였다.
- [0268] 또한, 용융- 및 결정화 엔탈피 (**H<sub>m</sub> 및 H<sub>c</sub>**) 를 ISO 11357-3 에 따른 DSC 방법에 의해 측정하였다.
- [0269] **단계식 등온 분정 기술 (SIST):** SIST 분석을 위한 등온 결정화를 200°C 내지 105°C 의 감소하는 온도에서 3±0.5 mg 샘플에 대해 Mettler TA820 DSC 에서 수행하였다.
- [0270] (i) 샘플을 5 분 동안 225°C 에서 용융시킴,
- [0271] (ii) 이어서 80°C/분으로 145°C 로 냉각시킴,

- [0272] (iii) 145℃ 에서 2 시간 동안 유지시킴,
- [0273] (iv) 이어서 80℃/분으로 135℃ 로 냉각시킴,
- [0274] (v) 135℃ 에서 2 시간 동안 유지시킴,
- [0275] (vi) 이어서 80℃/분으로 125℃ 로 냉각시킴,
- [0276] (vii) 125℃ 에서 2 시간 동안 유지시킴,
- [0277] (viii) 이어서 80℃/분으로 115℃ 로 냉각시킴,
- [0278] (ix) 115℃ 에서 2 시간 동안 유지시킴,
- [0279] (x) 이어서 80℃/분으로 105℃ 로 냉각시킴,
- [0280] (xi) 105℃ 에서 2 시간 동안 유지시킴.
- [0281] 마지막 단계 후 샘플을 80℃/분의 속도로 -10℃ 로 냉각시키고, 냉각된 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 200℃ 까지 가열시켜 용융 곡선을 획득하였다. 모든 측정을 질소 분위기 하에서 수행하였다. 용융 엔탈피를 온도의 함수로서 기록하고 하기의 온도 간격 내에서 용융 분획의 용융 엔탈피를 측정함으로써 평가하였다:
- [0282] 50 내지 60 ℃; 60 내지 70 ℃; 70 내지 80 ℃; 80 내지 90 ℃; 90 내지 100 ℃; 100 내지 110 ℃; 110 내지 120 ℃; 120 내지 130 ℃; 130 내지 140 ℃; 140 내지 150 ℃; 150 내지 160 ℃; 160 내지 170 ℃; 170 내지 180 ℃; 180 내지 190 ℃; 190 내지 200 ℃.
- [0283] **B. 실시예**
- [0284] 중합 방법에 사용되는 촉매, 예를 들어 E1, E2, 및 CE1 내지 CE4 를 하기와 같이 제조하였다:
- [0285] 제 1, 0.1 mol 의  $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$  를 대기압에서 반응기에서 250 ml 의 테칸에서 불활성 조건 하에서 현탁하였다. 용액을 -15℃ 의 온도로 냉각시키고 300 ml 의 저온  $TiCl_4$  를, 상기 수준으로 온도를 유지하면서 첨가하였다. 이어서, 슬러리의 온도를 천천히 20 ℃ 로 증가시켰다. 이 온도에서, 0.02 mol 의 디옥틸프탈레이트 (DOP) 를 슬러리에 첨가하였다. 프탈레이트의 첨가 후, 온도를 90 분 동안 135 ℃ 로 올리고 슬러리를 60 분 동안 방치시켰다. 이어서, 추가적인 300 ml 의  $TiCl_4$  를 첨가하고 온도를 135 ℃ 에서 120 분 동안 유지시켰다. 이후, 촉매를 액체로부터 여과하고 300 ml 헵탄을 이용하여 80 ℃ 에서 6회 세척하였다. 이어서, 고체 촉매 성분을 여과하고 건조시켰다. 일반적으로, 촉매 및 이의 제조 개념은 특허 공보 EP491566, EP591224 및 EP586390 에 기술되어 있다. 조촉매로서 트리에틸-알루미늄 (TEAL) 및 공여체로서 디시클로 펜틸 디메톡시 실란 (D-공여체) 를 사용하였다. 알루미늄 대 공여체 비를 표 1 에 나타낸다.



[0286] [표 1] 폴리프로필렌 (PP) 제조 예

		CE1	CE2	CE3	IE1	CE4	IE2
촉매 중 Ti	[wt.-%]	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
TEAL/Ti	[mol/mol]	80	80	130	180	180	130
TEAL/공여체	[mol/mol]	10	20	25	20	10	15
촉매 공급 속도	[g/h]	1.7	1.7	1	1	1	1
<b>LOOP</b>							
분할	[wt.-%]	41.0	27.3	36.3	34.8	32.2	33.8
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	2.6	2.7	2.8	2.4	2.7	3.0
XCS	[wt%]	2.1	2.8	3	3.1	2.1	2.7
H2/C3	mol/kmol	1.32	1.21	1.22	1.20	1.34	1.24
<b>GPR1</b>							
분할	[wt.-%]	48.0	55.2	52.2	49.9	42.8	55.8
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	2.3	3.7	2.6	2.3	2.8	3.0
XCS	[wt%]	2.2	2.2	2.5	2.5	1.9	2.4
H2/C3	mol/kmol	30.8	31.2	19.9	21.2	26.4	28.7
<b>GPR2</b>							
분할	wt%	11.0	18.3	11.9	15.8	25.6	10.8
MFR <sub>2</sub>	[g/10']	2.5	2.9	2.6	2.3	2.9	3.1
XCS	[wt%]	2.1	2.5	3.4	2.4	2.1	2.0
H2/C3	mol/kmol	24.8	25.6	23.7	25.0	29.7	22.8
생산성	[kg/g]	33.2	33.1	65.9	78.9	80.9	66.6
Teal/C3	[g/t]	32	32	31	34	42	31
공여체/C3	[g/t]	6.5	3.2	2.5	3.4	8.5	4.1

[0287]

[0288] [표 2] 폴리프로필렌 (PP) 특성 예

		CE1	CE2	CE3	IE1	CE4	IE2	CE5	CE6
MFR	[g/10min]	2.5	2.9	2.6	2.3	2.9	3.1	3.4	2.3
XCS	[wt.-%]	2.1	2.5	3.4	2.4	2.1	2.0	3.3	2.6
Tm	[°C]	166	165	165	166	166	165	161	161
Tc	[°C]	122	122	122	122	122	122	111	114
Ash	[ppm]	61	46	44	38	40	36	60	12
Al	[ppm]	14.7	15.7	10.6	10.7	9.8	8.1	14	1.5
Mg	[ppm]	6.3	6	4.7	4.1	3.6	3.7	3.9	<0.5
Ti	[ppm]	0.6	0.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	<0.5
NMR에 의한 미세구조									
[mmmm]	[mol-%]	94.8	94.1	93.9	94.0	96.4	95.7	n.m	92.4
2,1 e	[mol-%]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	n.m.	0.0
SIST에 의한 미세구조									
160-170°C	[wt.-%]	36	38	42	39	38	39	43	47
170-180°C	[wt.-%]	30	25	22	26	28	24	2.8	2.5
용융 유동학, 주파수 스위프, 200°C									
wc	[rad/s]	16.3	18.1	16.3	15.9	20.4	19.2	20	9.4
PI	[Pa <sup>-1</sup> ]	3.8	3.8	3.9	3.8	3.7	3.9	4	4.7
eta0	[Pa s]	13690	12640	12830	13260	10470	11090	11990	25990
SHI0/50	[-]	8.2	8.5	8.5	7.9	7.5	8.2	10.2	14.8
SHI0/100	[-]	24.4	25.3	25.8	23.5	22.0	25.0	32.6	49.2

[0289]

[0290] CE5 : 시판 폴리프로필렌 단독중합체 HC401BF (Borealis AG 사제)

[0291] CE6 : 시판 프로필렌 단독중합체 HB311BF (Borealis AG 사제)