



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년09월23일  
 (11) 등록번호 10-2024496  
 (24) 등록일자 2019년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 23/12* (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)  
*C08F 2/00* (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C08L 23/12* (2013.01)  
*B32B 27/32* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017996  
 (22) 출원일자(국제) 2016년11월22일  
 심사청구일자 2018년06월25일  
 (85) 번역문제출일자 2018년06월25일  
 (65) 공개번호 10-2018-0094930  
 (43) 공개일자 2018년08월24일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/078417  
 (87) 국제공개번호 WO 2017/097579  
 국제공개일자 2017년06월15일

(30) 우선권주장  
 15199651.9 2015년12월11일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 16193190.2 2016년10월11일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2004002759 A\*  
 JP2011506717 A  
 JP2002069143 A  
 KR1019950032430 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘**  
 이탈리아 20121 밀라노 비아 폰타치오 10

(72) 발명자  
**코베찌, 마시모**  
 이탈리아, 44122 페라라, 12, 피.엘이 쥐. 도네가  
 니, 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.  
**마사리, 파올라**  
 이탈리아, 44122 페라라, 12, 피.엘이 쥐. 도네가  
 니, 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 중합체 조성물**

**(57) 요약**

a) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 5.5 내지 9.0 중량%의 1-헥센 유도 단위를 함유하는 40 중량% 내지 80 중량%의 프로필렌 1-헥센 공중합체; b) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 1.5 중량% 내지 6.5 중량%의 에틸렌 유도 단위를 함유하는 20 중량% 내지 60 중량%의 프로필렌 에틸렌 공중합체를 포함하는 프로필렌 중합체 조성물.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/001* (2013.01)

*C08F 210/06* (2013.01)

*C08F 210/14* (2013.01)

*C08J 5/18* (2013.01)

*C08L 23/16* (2013.01)

*C08F 2500/12* (2013.01)

*C08L 2203/162* (2013.01)

*C08L 2205/02* (2013.01)

*C08L 2207/02* (2013.01)

(72) 발명자

**카발리에리, 클라우디오**

이탈리아, 44122 페라라, 12, 피.엘이 쥐. 도네가  
니, 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

**마르졸라, 로베르타**

이탈리아, 44122 페라라, 12, 피.엘이 도네가니,  
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg 에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 5.5 내지 9.0 중량%의 1-헥센 유도 단위를 함유하는 40 중량% 내지 80 중량%의 프로필렌 1-헥센 공중합체;

b) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 1.5 중량% 내지 6.5 중량%의 에틸렌 유도 단위를 함유하는 42 중량% 내지 60 중량%의 프로필렌 에틸렌 공중합체를 포함하며;

a)와 b)의 양의 합계가 100인, 프로필렌 중합체 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

성분 a)에서 DSC로 측정된 보다 높은 용융 온도가 141.0℃ 내지 151.0℃ 범위인, 프로필렌 중합체 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 성분 a)에서 2개의 피크의 용융 온도의 차이가 5℃ 내지 20℃ 범위인, 프로필렌 중합체 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 프로필렌 중합체 조성물을 포함하는, 필름.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 필름, 특히 낮은 시일 개시 온도(SIT), 높은 투명성 및 인쇄성을 갖는 2축 배향 폴리프로필렌 필름(BOPP) 및 캐스트 필름을 제조하는 데 특히 적합한, 프로필렌과 1-헥센의 공중합체 및 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 프로필렌과 1-헥센의 공중합체는 당업계에 이미 알려져 있으며, 예를 들어 WO 2006/002778호는 0.2 내지 5 중량%의 1-헥센 유도단위를 갖는 프로필렌과 1-헥센의 공중합체에 관한 것이다. 이 공중합체는 모노모달 타입의 분자량 분포를 가지며, 파이프 시스템에 사용되고 있다.

[0003] WO 2009/077287호는 헥센-1로부터 유도된 단위의 5 내지 9 중량%의 반복 단위를 갖는 프로필렌과 헥센-1의 공중합체로서, 125℃ 내지 140℃의 용융 온도 및 0.1 내지 3 g/10분의 용융 유량(ASTM D1238, 230℃/2.16 kg)을 갖는 공중합체에 관한 것이다.

[0004] WO 2015/062787호는 공업용 시트의 제조에 특히 적합한 0.6 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 1-헥센 유도 단위의 함량을 갖는 프로필렌과 1-헥센의 멀티모달 공중합체에 관한 것이다.

[0005] 본 출원인은 프로필렌 1-헥센 공중합체 및 프로필렌 에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물을 사용함으로써 낮은 헤이즈 값, 낮은 시일 개시 온도(SIT) 및 양호한 다인 유지력(dyne retention)을 갖는 BOPP 및 캐스트 필름을 제조할 수 있음을 발견하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로서:

[0007] a) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg 에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 5.5 내지 9.0 중량%의 1-헥센 유도 단위를 함유하는 40 중량% 내지 80 중량%의 프로필렌 1-헥센 공중합체;

[0008] b) 3.5 내지 12.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230℃/2.16 kg에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함)을 갖는 1.5 중량% 내지 6.5 중량%의 에틸렌 유도 단위를 함유하는 20 중량% 내지 60 중량%의 프로필렌 에틸렌 공중합체를 포함하며;

[0009] a)와 b)의 양의 합계가 100인 프로필렌 중합체 조성물을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로서:

- [0011] a) 3.5 내지 12.0 g/10분; 바람직하게는 3.8 내지 7.5 g/10분; 보다 바람직하게는 4.0 내지 6.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230°C/2.16 k g에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230°C에서 측정함)을 갖는 5.5 중량% 내지 9.0 중량%, 바람직하게는 6.0 중량% 내지 8.5 중량%, 보다 바람직하게는 6.5 내지 8.0 중량%의 1-헥센 유도 단위를 함유하는 40 중량% 내지 80 중량%; 바람직하게는 45 중량% 내지 74 중량%; 보다 바람직하게는 48 중량% 내지 63 중량%의 프로필렌 1-헥센 공중합체;
- [0012] b) 3.5 내지 12.0 g/10분; 바람직하게는 3.8 내지 7.5 g/10분; 보다 바람직하게는 4.0 내지 6.0 g/10분의 용융 유량(MFR, ASTM D 1238, 230°C/2.16 kg 에 따라, 즉 2.16 kg의 하중으로 230°C에서 측정함)을 갖는 1.5 중량% 내지 6.5 중량%; 바람직하게는 2.0 내지 6.1 중량%; 보다 바람직하게는 3.5 중량% 내지 5.1 중량%의 에틸렌 유도 단위를 함유하는 20 중량% 내지 60 중량% 바람직하게는 26 중량% 내지 55 중량% 보다 바람직하게는 37 중량% 내지 52 중량%의 프로필렌 에틸렌 공중합체를 포함하며;
- [0013] a)와 b)의 양의 합계가 100인 프로필렌 중합체 조성물을 제공한다.
- [0014] .
- [0015] 바람직하게 상기 프로필렌 1-헥센 공중합체 성분 a)는 하나 이상의 하기 특징을 부여한다:
- [0016] i) DSC 플롯은 0 내지 5 mW; 바람직하게는 0 내지 3 mW 범위의 높이 차이를 갖는 적어도 2개의 피크를 나타냄;
- [0017] ii) DSC로 측정된, 141.0°C 내지 151.0°C; 바람직하게는 142.0°C 내지 149.0°C; 보다 바람직하게는 142.5°C 내지 145.0°C 범위의 보다 높은 용융 온도.
- [0018] 2개의 피크의 용융 온도의 차이가 바람직하게는 5°C 내지 20°C; 보다 바람직하게는 7°C 내지 15°C; 보다 더 바람직하게는 8°C 내지 12°C의 범위이다.
- [0019] 본 발명의 프로필렌 1-헥센 공중합체는 프로필렌 및 1-헥센 유도 단위만을 함유한다. 상기 공중합체는 최대 1.0 중량% 중량의 에틸렌 유도 단위를 추가로 함유할 수 있다. 본 발명의 프로필렌 에틸렌 공중합체는 프로필렌 및 에틸렌 유도 단위만을 함유한다. 상기 공중합체는 최대 1.0 중량%의 1-헥센 유도 단위를 추가로 함유할 수 있다.
- [0020] DSC 곡선에서의 피크(용해 온도/용해열(mW))는 온도 A에 대한  $\pm 5^\circ\text{C}$  범위의 용해열의 값(mW)에 대하여 온도 A에서 가장 높은 용해열 값을 갖는 DSC 곡선 상의 점(용해 온도/용해열)으로서 정의된다.
- [0021] 용융 온도 값은 ISO 11357-3에 따라 시차 주사 열량계에 의해 20°C/분의 가열 속도로 결정된다.
- [0022] 본 발명의 조성물은 매우 낮은 헤이즈 및 낮은 시일 개시 온도(SIT)가 부여되며, 따라서 이 재료는 필름, 특히 캐스트 또는 BOPP 필름의 제조에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0023] 특히, 성분 a) 및 b) 단독의 헤이즈보다 낮은 결과가 되는 조성물의 헤이즈에 상승 효과가 있다.
- [0024] 프로필렌 중합체 조성물의 성분 a) 및 b)는 마그네슘 디할라이드 상에 담지된 입체 특이적 지글러-나타 촉매의 존재 하에 수행되는 중합 공정으로 수득될 수 있다. 분자량 조절제(바람직하게는 수소)를 적절하게 투여함으로써.
- [0025] 연속식 또는 배치식(batch)일 수 있는 중합 공정은 공지된 기술에 따라, 기상에서 또는 액상에서 비활성 희석제의 존재 또는 부재 하에, 또는 혼합된 액체-기체 기술에 의해 수행된다. 2개의 반응기에서 기상에서 중합을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0026] 중합 반응 시간, 압력 및 온도는 중요하지 않지만, 온도가 20 내지 100°C 인 것이 최선이다. 압력은 대기압 이상이 될 수 있다.
- [0027] 전술한 바와 같이, 분자량의 조절은 공지된 조절제, 특히 수소를 사용하여 수행된다.
- [0028] 상기 입체 특이적 중합 촉매는 하기 반응의 생성물을 포함한다:
- [0029] 1) 마그네슘 디할라이드(바람직하게는 염화물)에 담지된 티타늄 화합물 및 전자-공여체 화합물(내부 공여체)을 함유하는, 고체 성분;
- [0030] 2) 알루미늄 알킬 화합물(조촉매); 및 선택적으로,
- [0031] 3) 전자-공여체 화합물(외부 공여체).

[0032] 상기 촉매는 바람직하게는 이소탁틱 지수가 90% 초과(실온에서 크실렌에 불용성인 분획의 중량으로 측정됨)인 프로필렌의 동종 중합체를 제조할 수 있다.

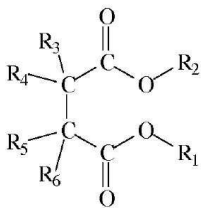
[0033] 고체 촉매 성분(1)은 일반적으로 에테르, 케톤, 락톤, N, P 및/또는 S 원자를 함유하는 화합물, 및 모노- 및 디카복실산 에스테르 중에서 선택된 화합물을 전자-공여체로서 함유한다.

[0034] 전술한 특성을 갖는 촉매는 특허 문헌에 잘 알려져 있다; 미국 특허 제4,399,054호 및 유럽 특허 제45977호에 기재된 촉매가 특히 유리하다.

[0035] 상기 전자-공여체 화합물 중에서 특히 적합한 것은 프탈산 에스테르 및 숙신산 에스테르이다.

[0036] 적합한 숙신산은 하기 화학식 (I)로 나타낸다:

[0037] [화학식 I]



[0038] 상기 식에서, 라디칼 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>은 서로 동일하거나 상이하며, 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는, C1-C20 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴 기이며; 라디칼 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 서로 동일하거나 상이하며, 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는, 수소 또는, C1-C20 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 아릴 알킬 또는 알킬 아릴 기이고, 동일한 탄소 원자에 결합되어 있는 라디칼 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>은 함께 연결되어 환을 형성할 수 있다.

[0040] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>은 바람직하게는 C1-C8 알킬, 사이클로 알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 기이다. R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 일차 알킬 및 특히 분지형 일차 알킬로부터 선택되는 화합물이 특히 바람직하다. 적합한 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실이다. 에틸, 이소 부틸 및 네오펜틸이 특히 바람직하다.

[0041] 화학식 (I)에 의해 기재된 바람직한 화합물 기 중 하나는 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>5</sub>가 수소이고 R<sub>6</sub>이 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴 라디칼인 것이다. 화학식 (I)의 기 중에서 다른 바람직한 기는 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>의 적어도 2개의 라디칼이 수소와 상이하고, 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는, C1-C20 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬 아릴 기로부터 선택되는 것이다. 수소와 상이한 2개의 라디칼이 동일한 탄소 원자에 연결되어 있는 화합물이 특히 바람직하다. 또한, 수소와 상이한 적어도 2개의 라디칼이 상이한 탄소 원자, 즉 R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub> 또는 R<sub>4</sub> 및 R<sub>6</sub>에 연결되어 있는 화합물이 특히 바람직하다.

[0042] 공개된 유럽 특허 출원 EP-A-361 493호 및 728769호에 예시되어 있는 바와 같이, 특히 적합한 다른 전자-공여체는 1,3-디에테르이다.

[0043] 조촉매(2)로서, 바람직하게는 Al-트리에틸, Al-트리이소부틸 및 Al-트리 -n-부틸과 같은 트리알킬 알루미늄 화합물을 사용한다.

[0044] 외부 전자-공여체(Al-알킬 화합물에 첨가됨)로서 사용될 수 있는 전자-공여체 화합물(3)은 방향족산 에스테르(예를 들어, 알킬 벤조에이트), 헤테로사이클릭 화합물(예를 들어, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 2,6-디이소프로필피페리딘), 및 특히 적어도 하나의 Si-OR 결합(여기서 R은 탄화수소 라디칼임)을 함유하는 규소 화합물을 포함한다. 상기 규소 화합물의 예는 화학식 R<sub>a</sub><sup>1</sup>R<sub>b</sub><sup>2</sup>Si(OR<sup>3</sup>)<sub>c</sub>의 화합물이고, 여기서 a 및 b는 0 내지 2의 정수이고, c는 1 내지 3의 정수이고, (a+b+c)의 합계는 4이고; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, 및 R<sup>3</sup>은, 선택적으로 헤테로 원자를 함유하는, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼이다.

- [0045] 텍실트리메톡시실란 (2,3-디메틸-2-트리메톡시실릴-부탄)이 특히 바람직하다.
- [0046] 전술한 1,3-디에테르는 또한 외부 공여체로서 사용하기에 적합하다. 내부 공여체가 상기 1,3-디에테르 중 하나인 경우, 외부 공여체는 생략될 수 있다.
- [0047] 촉매는 소량의 올레핀(예비 중합)과 예비 접촉되고, 상기 촉매를 탄화수소 용매 중에서 촉매를 현탁액으로 유지시키고, 실온 내지 60℃의 온도에서 중합시켜서, 상기 촉매 중량의 0.5 내지 3배 양의 중합체를 생성시킬 수 있다.
- [0048] 상술한 공정으로 제조된 성분 a) 및 b)는 당업계에 공지된 공정을 사용하여 블렌딩된다.
- [0049] 본 발명에 따른 조성물은 또한 2개 이상의 반응기에서 순차적인 중합에 의해 제조될 수 있으며, 여기서 제1 반응기 성분 a)가 제조된 다음, 성분 a)의 존재 하에 후속 반응기에서 성분 b)가 제조되거나, 또는 그 반대로 제조된다. 사용될 수 있는 중합 공정은 상술된 것이다.
- [0050] 본 발명의 조성물은 또한 올레핀 중합체에 통상적으로 사용되는 첨가제, 예를 들어 핵 형성제 및 청징제 및 가공 조제를 함유할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물은 필름의 제조에 유리하게 사용될 수 있다. 바람직하게는 적어도 하나의 층이 본 발명의 조성물을 포함하는 캐스트 또는 BOPP 필름 단층 또는 다층 필름.
- [0052] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물로 얻어진 필름은 양호한 다인 유지력을 특징으로 하며, 이것은, 예를 들어 플라즈마 또는 코로나 처리가 적용된 장시간 후에도 필름을 인쇄하는 데 적합하게 한다.
- [0053] 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물로 얻어진 다층 필름은 상기 프로필렌 조성물을 포함하는 적어도 하나의 스킨 층을 갖는 것을 특징으로 하고, 나머지 층은 다층 필름 또는 필름 코팅 제품에 사용하기 위해 당업계에 공지된 임의의 재료로 형성될 수 있다. 따라서, 예를 들어 각각의 층은 폴리프로필렌 동종 중합체 또는 공중합체 또는, EVA, EVOH와 같은 다른 종류의 중합체로 형성될 수 있다.
- [0054] 다층 구조의 층의 조합 및 수는 특별히 제한되지 않는다. 적어도 하나의 스킨 층 A가 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물을 포함한다면, 그 수는 통상 3 내지 11층, 바람직하게는 3 내지 9층, 보다 바람직하게는 3 내지 7층, 및 보다 바람직하게는 3 내지 5층이며, A/B/A, A/B/C, A/B/C/B/A, A/B/C/D/C/B/A를 포함하는 조합이 가능하다.
- [0055] 본 발명의 다층 필름의 바람직한 층은 3 또는 5이고, 여기서 적어도 하나의 스킨 층은 본 발명의 프로필렌/에틸렌 공중합체를 포함한다. 바람직한 구조는 A/B/A 또는 A/B/C 이며, 여기서 A는 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물이다.
- [0056] 본 발명의 목적을 위해, 스킨 층은 다층 필름의 상부 층 및/또는 하부 층이다.
- [0057] 바람직하게는 본 발명의 다층 필름에서 필름의 상부 층 및 하부 층은 본 발명의 프로필렌/에틸렌 공중합체를 포함한다.
- [0058] 실시예
- [0059] 하기의 실시예는 제한하는 목적없이 본 발명을 예시하기 위해 제공된다.
- [0060] 실시예의 중합체 재료 및 필름에 관한 데이터는 하기에 보고된 방법에 의해 결정된다.
- [0061] 용융 온도(ISO 11357-3)
- [0062] 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정된다. 6 ± 1 mg을 칭량한 샘플을 20℃/분의 속도로 200 ± 1℃까지 가열하고, 질소 스트림 중에 2 분 동안 200 ± 1℃에서 유지한 다음, 20℃/분의 속도로 40 ± 2℃까지 냉각하고, 이에 의해 2분 동안 샘플을 결정화시키기 위해 이 온도에서 유지한다. 이어서, 샘플을 20℃/분의 승온 속도에서 최대 200℃ ± 1℃로 다시 용해한다. 용융 스캔을 기록하고 서모그램을 얻고(℃ vs. mW), 이것으로부터 피크에 대응하는 온도를 판독한다. 제2 용해 중에 기록된 가장 강한 용융 피크에 대응하는 온도가 용융 온도로 취한다.
- [0063] 용융 유량(MFR)
- [0064] ASTM D 1238에 따라 2.16 kg의 하중으로 230℃에서 측정함.
- [0065] 25℃에서 크실렌의 용해도
- [0066] 2.5 g의 중합체와 250 ml의 크실렌을 냉동 장치와 자성 교반기를 구비한 유리 플라스크에 도입한다. 온도는 30

분 후에 용매의 끓는점까지 상승한다. 이어서, 이렇게 얻어진 투명한 용액을 환류 하에 유지시키고, 추가로 30 분 동안 교반한다. 이어서 밀폐된 플라스크를 얼음과 물의 배스에 30분 동안 유지시키고, 항온 수조에서 마찬가지로 25℃에서 30분 동안 유지시킨다. 이와 같이 형성된 고체를 신속한 여과지에서 여과한다. 미리 칭량한 알루미늄 용기에 100 ml의 여과된 액체를 부은 다음, 질소 흐름 하에 가열판에서 상기 용기를 가열하고, 증발시킴으로써 용매를 제거한다. 이어서 상기 용기를 일정한 중량이 얻어질 때까지 진공 하에 80℃에서 오븐에 유지시킨다. 이어서 실온에서 크실렌에 용해 가능한 중합체의 중량 백분율을 계산한다.

[0067] 고유 점도(IV)

[0068] 135℃에서 테트라히드로나프탈렌 중에서 결정함

[0069] NMR에 의한 1-헥센 함량의 결정

[0070] <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 120℃에서 푸리에 변환 모드로 150.91 MHz에서 작동하는 AV-600 분광계 상에서 취득한다. 프로필렌 CH의 피크는 28.83에서 내부 기준으로 사용하였다. <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 다음 파라미터를 사용하여 취득한다:

스펙트럼 폭(SW)	60 ppm
스펙트럼 중심 (O1)	30 ppm
디커플링 시퀀스	WALTZ 65_64pl
펄스 프로그램	ZGPG
펄스 길이(P1)	90°에 대한
총 포인트 수(TD)	32K
완화 지연	15초
과도 신호의 수	1500

[0071]

[0072] 몰 퍼센트로서의 1-헥센의 총량은 하기 관계식을 사용하여 다이 아드(diad)로부터 계산한다:

[0073]  $[P] = PP + 0.5PH$

[0074]  $[H] = HH + 0.5PH$

[0075] 프로필렌/1-헥센 공중합체의 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼의 할당은 다음 표에 따라 계산하였다.

영역	화학 시프트	할당	시퀀스
1	46.93 – 46.00	S <sub>αα</sub>	PP
2	44.50 – 43.82	S <sub>αα</sub>	PH
3	41.34 -4.23	S <sub>αα</sub>	HH
4	38.00 - 37.40	S <sub>αγ</sub> + S <sub>αδ</sub>	PE
5	35.70 -35.0	4B <sub>4</sub>	H
6	35.00 - 34.53	S <sub>αγ</sub> + S <sub>αδ</sub>	HE
7	33.75 33.20	CH	H
8	33.24	T <sub>δδ</sub>	EPE
9	30.92	T <sub>βδ</sub>	PPE
10	30.76	S <sub>γγ</sub>	XEEX
11	30.35	S <sub>γδ</sub>	XEEE
12	29.95	S <sub>δδ</sub>	EEE
13	29.35	3B <sub>4</sub>	H
14	28.94 – 28.38	CH	P
15	27.43 – 27.27	S <sub>βδ</sub>	XEE
16	24.67 -24.53	S <sub>ββ</sub>	XEX
17	23.44 -23.35	2B <sub>4</sub>	H
18	21.80 – 19.90	CH <sub>3</sub>	P
19	14.22	CH <sub>3</sub>	H

[0076]

[0077] 프로필렌/에틸렌 공중합체의 <sup>13</sup>C NMR

[0078] 냉동 프로브를 구비한 Bruker AV-600 분광계를 120℃에서 푸리에 변환 모드로 160.91 MHz에서 작동시켜 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 획득하였다.

[0079] Sββ 탄소(문헌["Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by 13C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode", C.J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, Macromolecules, 1977, 536]에 따른 명명법)의 피크를 29.9 ppm에서 내부 기준으로 사용하였다. 샘플을 120℃의 온도에서 8 중량 %/v의 농도로 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2에서 용해하였다. 90° 펄스, 펄스 간 15초의 지연의 조건 하에 각각의 스펙트럼을 획득하였고, CPD로 1H-13C 커플링을 제거하였다. 9000 Hz의 스펙트럼 윈도우를 사용하여 32 K 데이터 포인트에 512개의 과도 신호를 저장하였다.

[0080] 스펙트럼의 할당, 트리아드(triad) 분포 및 조성물의 평가는 카쿠고(문헌["Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloride-diethylaluminum chloride", M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T.Miyatake, Macromolecules, 1982, 15,1150]에 따라 아래 식을 사용하여 이루어졌다:

$$\begin{aligned}
 PPP &= 100 T_{\beta\beta}/S & PPE &= 100 T_{\beta\delta}/S & EPE &= 100 T_{\delta\delta}/S \\
 PEP &= 100 S_{\beta\beta}/S & PEE &= 100 S_{\beta\delta}/S & EEE &= 100 (0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta})/S \\
 S &= T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta}
 \end{aligned}$$

[0081]

[0082] 에틸렌 함량의 몰 퍼센트는 다음 식을 사용하여 평가하였다:

[0083] E 몰% = 100 \* [PEP+PEE+EEE]. 에틸렌 함량의 몰 퍼센트는 다음 식을 사용하여 평가하였다:

$$100 * E \text{ 몰\%} * MW_E$$

$$E \text{ 중량\%} = \frac{\dots}{\dots}$$

$$E \text{ 몰\%} * MW_E + P \text{ 몰\%} * MW_P$$

[0084]

[0085] 여기서, P 몰%는 프로필렌 함량의 몰%이고, 반면에 MW<sub>E</sub> 및 MW<sub>P</sub>는 각각 에틸렌 및 프로필렌의 분자량이다.

[0086] 반응성 비 r<sub>1</sub>r<sub>2</sub>의 곱(product)을 카만(문헌[C.J. Carman, R.A. Harrington and C.E. Wilkes, Macromolecules, 1977; 10, 536])에 따라 계산하였다:

$$r_1 r_2 = 1 + \left( \frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right) - \left( \frac{P}{E} + 1 \right) \left( \frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right)^{0.5}$$

[0087]

[0088] 프로필렌 시퀀스의 입체 규칙성은 PPP mmT<sub>bb</sub>(28.90 내지 29.65 ppm) 및 전체 T<sub>bb</sub>(29.80 내지 28.37 ppm)의 비로 부터 mm 함량으로 계산하였다.

[0089] 시일 개시 온도(SIT)

[0090] 필름 시편의 제조

[0091] 단일 스크류 콜린 압출기(스크류의 길이/직경 비 1:25)에서 7 m/분의 필름 인출 속도 및 210 내지 250℃의 용융 온도에서 각각의 시험 조성물을 압출함으로써 두께가 50 μm인 일부 필름을 제조한다. 각각의 결과적인 필름은 97 중량%의 크실렌 불용성 분획 및 2 g/10 분의 MFR L을 갖는 프로필렌 동중 중합체의 1000 μm 두께의 필름 상에 중첩시킨다. 중첩된 필름은 5분 동안 유지되는 9000 kg 하중 하에 200℃에서 Carver 프레스에서 서로 결합시킨다. 결과적인 라미네이트를 150℃에서 TOM Long 필름 연신기를 사용하여 길이 방향 및 가로 방향, 즉 2축 방향으로 6배 연신하여, 20 μm 두께의 필름(18 μm 동중 중합체 + 2 μm 시험)을 얻는다. 2x5 cm의 시편을 필름으로부터 절단한다.

[0092] SIT.의 결정

[0093] 각각의 시험에 대해, 상기 시편 중 2개를 정렬하여 중첩시키고, 인접한 층은 특정 시험 조성물의 층이다. 중첩된 시편을 Brugger Feinmechanik Sealer 사의 HSG-ETK 745 모델로 2 cm 측면 중 하나를 따라 밀봉한다. 밀봉 시간은 0.1 N/mm<sup>2</sup>의 압력에서 5 초이다. 밀봉 온도는 시험 조성물의 용융 온도보다 약 10℃ 낮은 온도에서 시작하여 각 밀봉에 대해 2℃ 증가한다. 밀봉된 샘플은 냉각된 상태로 유지하고, 이어서 밀봉되지 않은 단부는 인스트론 기계에 부착시켜 50 mm/분의 견인 속도로 시험한다.

[0094] SIT.는 상기 시험 조건에서 적어도 2 N의 하중을 가하는 경우 밀봉이 파괴되지 않는 최소 시일 온도이다.

[0095] 헤이즈의 결정

[0096] SIT 측정에 대해 전술한 바와 같이 제조된 50 μm 필름 시편을 사용하였다. 헤이즈미터 타입 UX-10에 접속된 가드너 측광 유닛, 또는 필터 "C"를 구비한 G.E. 1209 광원을 갖는 동등한 기구를 사용하여 헤이즈 값을 측정한다. 기구를 교정하기 위하여 공지된 헤이즈의 참조 샘플을 사용한다.

[0097] 1-헥센과 폴리프로필렌의 공중합체의 제조

[0098] 공중합체를 다음과 같이 제조한다.

[0099] 중합에 사용되는 고체 촉매 성분은 촉매 성분 A의 제조에 대하여 WO 03/054035호에 기재된 방법과 유사하게 제조되는, 내부 공여체로서 약 2.2 중량%의 티타늄 및 디이소부틸프탈레이트를 함유하는, 염화 마그네슘에 담지된 고도로 입체 특이적인 지글러-나타 촉매 성분이다.

[0100] 촉매 시스템 및 예비 중합 처리

[0101] 이것을 중합 반응기로 도입하기 전에, 전술한 고체 촉매 성분을 알루미늄 트리에틸(TEAL) 및 테실트리메톡시실란(2,3-디메틸-2-트리메톡시실릴-부탄)과 15℃에서 약 6분 동안 접촉시키고, TEAL/헥실트리메톡시 실란의 중량비는 약 7과 동일하고, TEAL/고체 촉매 성분의 중량비는 약 6과 동일한 양이다.

[0102] 이어서, 촉매 시스템은, 중합 반응기로 도입하기 전에, 20℃에서 약 20분 동안 액체 프로필렌에 현탁액으로 유지시킴으로써 예비 중합을 거친다.

[0103] 중합

[0104] 기체 상태에서 예비 중합된 촉매 시스템, 수소(분자량 조절제로서 사용됨), 프로필렌 및 1-헥센을 연속적으로 및 일정한 흐름으로 공급함으로써 2개의 기상 중합 반응기에서 중합을 수행한다.

[0105] 주요 중합 조건은 표 1에 보고되어 있다.

표 1

제1 반응기		제1 반응기	제2 반응기
온도:	°C	75	75
압력	bar-g	16	16
체류 시간	분	46	46
C6/C6+C3	몰/몰	0.010	0.022
H2/C3	몰/몰	0.016	0.017

[0106] C3 = 프로필렌; C6 = 1-헥센 H2 = 수소

[0107] 반응기로부터 빠져나간 중합체 입자를 증기 처리하여 반응성 단량체 및 휘발성 물질을 제거한 다음, 건조를 거친다.

[0108] 실시예 1에서 얻어진 공중합체의 특성은 표 2에 보고되어 있다.

표 2

		성분 a)
1-헥센 함량	중량%	7.4
MFR	g/10분	4.4
크실렌 가용물 25℃	중량%	18.0
용융 온도	°C	135.1-143.7
높이 DSC	mW	22 - 24
헤이즈(필름)	%	0.55
SIT	°C	91°C

[0109]

[0110] 프로필렌 에틸렌 공중합체

[0111] Lyondellbasell에서 시판되는 2개의 상업용 프로필렌 에틸렌 공중합체를 사용하여 조성물을 제조하였다. 프로필렌 공중합체의 특징은 표 3에 보고되어 있다.

표 3

		성분 b1	성분 b2
C2 함량	중량%	2.2	4.6
Tm	°C	148	139
MFR	g/10 분	9	7.8
헤이즈	%	0.25	0.30
크실렌 가용물 25°C	중량%	4.7	7.0
SIT	°C	nm	120

Nm 측정하지 않음

[0112]

[0113] 실시예 1-5

[0114] 성분 a)는 다양한 양의 성분 b1) 및 b2와 블렌딩하였다. 얻어진 조성물은 특징은 표 4에 보고되어 있다.

실시예		1	2	3	4	5
성분 b1 스플릿	중량%	40	50	0	0	0
성분 b2 스플릿	중량%	0	0	30	40	50
Tm	°C	141.7	143.4	137.4	134.4	135.7
Xs	중량%	9.5	7.5	13.3	13.1	11.3
SIT	°C	103	106	95	98	100
헤이즈	%	0.14	0.14	0.21	0.15	0.16

[0115]

[0116] 표 4로부터, 얻어진 조성물은 원래의 성분에 대하여 SIT의 양호한 값을 유지하고, 특히 결과적인 헤이즈는 원래의 성분의 헤이즈보다 낮음을 분명히 초래한다. 따라서, 결과적인 캐스트 필름은 낮은 시일 개시 온도를 유지하는 투명성이 개선된다.

[0117] 다층 필름

[0118] 실시예 1, 3 및 4의 중합체는 A층이 실시예의 중합체이고, B층이 Lyondellbasell에 의해 시판되는 프로필렌 동중 중합체 MOPLN HP515M 인 A/B/A 다층 필름을 제조하는 데 사용되었다. 필름은 50 마이크론 두께이고, 층 A가 전체 두께의 20%이고, 층 B가 전체 두께의 60%이고, 처리 파라미터는 표 5에 보고되어 있다.

표 5

		바렐 온도			다이	제1 냉각률	제2 냉각률	처리량	라인 속도
		(°C)							
층 A (20)	냉각률 처리된 외측률	255	255	255	250	30	45	166	90
층 B (60)	코어	240	250	250				391+107	
층 C (20)	내부 밀봉 내측률	250	255	255				166	

[0119]

[0120] 얻어진 필름의 샘플은 코로나 처리를 거친 다음, 1주 및 1개월 후에 표면 장력을 측정하였다. 결과는 표 6에 보

고되어 있다.

표 6

실시예		1	2	3	4	5
성분 b1 스플릿	중량%	40	50	0	0	0
성분 b2 스플릿	중량%	0	0	30	40	50
Tm	°C	141.7	143.4	137.4	134.4	135.7
Xs	중량%	9.5	7.5	13.3	13.1	11.3
SIT	°C	103	106	95	98	100
헤이즈	%	0.14	0.14	0.21	0.15	0.16

[0121]

[0122]

표 6로부터, 본 발명의 필름은 150일 후에도 높은 표면 장력을 유지함을 분명히 초래한다. 이는 장시간 후에도 보다 양호한 인쇄성을 허용하며, 따라서 필름은 코로나 처리 후에 긴 저장 수명을 갖는다.