

(19) (KR)
(12) (B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶ (45) 2001 10 24
C08F 2/34 (11) 10 - 0291885
(24) 2001 03 16

(21) 10 - 1993 - 0024086 (65) 1994 - 0011487
(22) 1993 11 12 (43) 1994 06 21

(30) 975,485 1992 11 12 (US)
975,487 1992 11 12 (US)
975,488 1992 11 12 (US)

(73) ,
77010 1225

(72) .
9945
523
9286
1247
10373

(74)
:

(54) 가

Ti/Al
가

- TPO

¹³ C NMR

가 , , 가 8 40
 5,000 70,000 psi 1%
 가 , 125 160

1

[]

가

[]

1

¹³ C NMR

2

143.59

DSC(Differential Scanning Calorimeter)

3

(TREF: temperature fising elution fractionation)

4

(TREF)

(DHT/DT)

[]

Ti/Al

가

(in - situ)

가

(contact clarity)가 , (puncture resistance) (tear resistance)

가 가

W. Schoene " PP Specialty Film Products for Film Applications" (Specialty Plastics Conference 89 Zurich, 1989)

4가 - 가
. Schonen 가

가

가

(LDPE : low density polyethylene)

(HDPE : high density polyethylene)

(isotactic)

2-

가

1

1

2

가 Ross
hem. Prod. Res. Dev., 1985,24,149 - 154
, / (elastomer)

" An Improved Gas - Phase Polypropylene Process" , Ind. Eng. C
가 - 가 (TPO)

- (Ziegler - Natta)
4,260,710

C -

4,454,299

4,455,405

-

가

가 2

4,547,552

3

40

%

1

0 5 %

, 2

1

가

4,882,380

가

1

0 -
-

2

8 ; 4,703,094 , 4,739,015 ; 4,740,551gh; 4,814,377gh; 4,820,775gh; 4,902,483gh alc 4,977,210

4,338,424 ; 4,420,592 ; 4,582,87

가

" (fines)" 가 가

가

가

-

50 100 , 250 650psig

1

가

25 80

100 500psig

2

가

가

(a) ^{13}C NMR (integrated area)

Qc ;

(b) Qc ;

(c) 2 Q_A

(d) Q_A 가 (b)

, 5,000 mil 115 160 70,000 psig 1% Elmendorf (tear) 0.01 500 dg/ (1% secant modulus) 3 47 가 , MD TD

TPO

가

가

가

100 , 250 650 psig ;

1

50

TPO

1

2

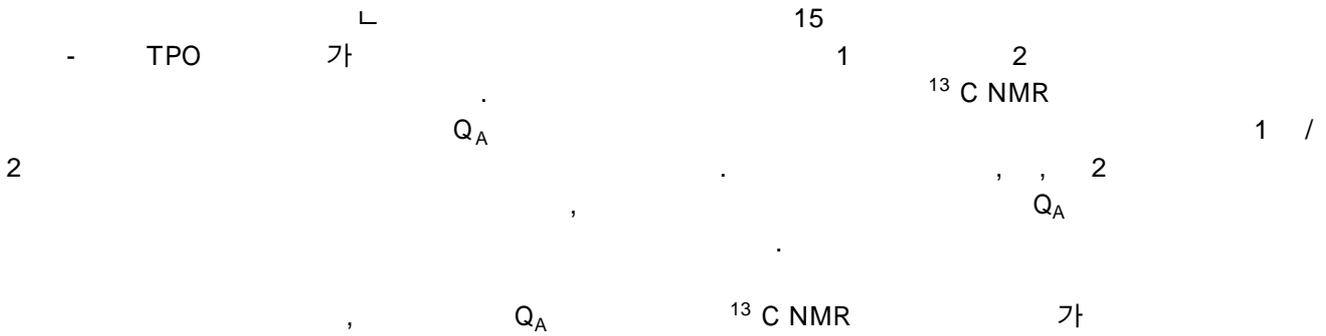
25

80

100

500 ps

ig . , 2 1



$$Q_c = \frac{A}{B}$$

$$A = 1.167R_1 + 0.75R_2 + 1.5R_3 + 1.5R_4 + 1.167R_8$$

$$B = 0.667R_1 + 0.5R_2 + R_5 + R_6 + R_7 + 0.667R_8$$

R₁ R₈ (peak assignment)

- R₁ 37.9 PPM
- R₂ 37.5 PPM
- R₃ 33.2 PPM
- R₄ 31.2 - 30.9 PPM
- R₅ 30.4 PPM
- R₆ 30.0 PPM
- R₇ 27.4 PPM
- R₈ 24.9 PPM

1.30	QA 가 0.90	1.35,	0.95
53 97	3 47	Q가	0.90 - 1.
35 가	.	(flexural modulus)	40,000 70,0
00 psi가	.		

- TPO Q_A 0.65 1.0, 0.75 0.98
 15 30 Q 0.65 1.0 - TPO

(quietness) " (hand)" (toughness)
 가 LDPE

가 가 가

mil 100 5,000 70,000psi 1% MD TD 0
 3 47 Elmendorf 0.01 500 dg/ 115 160

1 ¹³C NMR

2 143.59
 DSC(Differential Scanning Calorimeter)

3 (TREF: temperature rising elution fractionation)

4 (TREF) (DHT/DT)

,가 가 - TPO 가 가
 가 , 1 2 가

1 TPO 1 가 1 가 50 100
 , 1 250 650 psig 가 300 450 psig
 , 1 50 90 0.5 12 3 10

1 , 25 80 , 100 500 psig 2

1 1 , 1 ,

2 1 2.5 35 , 5 30

15 25 .15 30 가 .

2 가 ; , 2

2 가 1 , 1 ,

2 40 70 100 350 psig .

3 47 , 8 40

.80 91 9 20

125 - 160 115 - 160 ,

130 - 155 .

0.5 12

2.5 35 1 () 2 ()

1 가 2

5 30 , 3 10 1 1

2 가 ,

가 , 가

가 Ross , Ind. Eng. Chem. Prod, Dev., 1985, 24 : 149 - 154

가 , 가 , 가

가 , 가

가 , 1 2

() 가 가 , ,

가 . , 가 / 1 4 .

1 - 2 .

2 1

가 2 가 / 가 1 가

1 - - 2

가 가 가 가 ; 2

3 47 , 가 80 91 8 40 9

21 가 15 30

TPO 15 25 가 , 4 8 -1,

-1 -1

10 . 0.1 5 0.1 10 1

86308952.0 4,739,015 가 1987 6 10 0225099

(modifying) 가 (), 가 Ti/Al (), 가

Ti/Al 가 . Ti 10 p
 pm , 5 ppm . Ti/Al ,
 Ti가 55 ppm , 40ppm Ti/Al
 4,260,710 ; 4,309,521 ; 4,454,299 ; 4,547,552 ; 4,739,015 ; 4,814,377 ; 4,820,7
 75 5,037,789 .

가 ,
 - 가
 Ti/Al 가 가
 가 4,950,631 ; 5,034,365 ; 5,051,388 ; 5,
 014,949 5,143,883 .

가 (I)
) :
 (a) ; (b)
 (1) , (2)
 (modifying compound); 가 가 ()
 (1) (2)); (c) (b) Ti(OR)_nX_m (, R)
 ; X ; n 1 4 ; m 0 1 3 ; m n
 4) 가 ; R¹ ; p 1 4 ; q 0 1 3 ; p q
 R¹)q(, X¹ ; R¹ ; p 1 4 ; q 0 1 3 ; p q
 4) (, - (c) -
). 4,950,631 .

(II) ,
 가
 ,
 - 가 - 가 ,
 가 가
 5,143,883

(III) , (a) (1) 가 1
 ; (2) ;
 SiHrX²s (, X² ; r 1 3 ; s 1 3 ; r
 4) , HX³(, X³)
 ; (b) (a) Ti(OR)_mX_n (, R)
 ; X ; m 1 4 ; n 0 1 3 m n 4) 1
 - ; (c) (b) TiX₁p(OR)₁q (, X¹ ; R¹
 ; p 1 4 ; q 0 1 3 p q 4) 2 -
 (, 1 - 2 -
). 5,034,365 .

(IV) , (a)
 100 - 150 1/2 3 가 ; (b)
 가 ; (c) (b) ; (d) (c)
 c) V(O)³X¹_{4-s} (, X³ ; R³ ; p 1 4 ; q 0 1 3 p
 q 4) 1 - , Ti(OR²)_nX²_m (, R² ; X²
 ; n 1 4 ; m 0 1 3 n m 4) 2 - 1
 2 -). 5,051,388

(V) (a) 100 - 150 1/2 3
 가 ; (b) 가 ; (d) (c)
 ; (c) (b) ; (d) (c)
 V(O₂)X¹_{4-s} (, X¹ ; s 0 1) ; , TiX³_p
 (OR³)_q (, X³ ; R³ ; p 1 4 ; q 0 1 3 p q
 4) 1 - , Ti(OR²)_nX²_m (, R² ; X² ;
 n 1 4 ; m 0 1 3 n m 4) 2 - ;
 1 2 -). 5,104,94
 9

I - V
 가)
 R⁹a(OR⁹⁹)_{4-a} (, R⁹ R⁹⁹

가
 가
 가
 가
 가
 가

¹³C NMR
 가 Qc , 2 Qc Q
 A , Q_A Qc
 () () , Qc

가, 가

가

가
가

¹³ C NMR

가

¹³ C NMR
가

<u>화합이동(PPM)</u>		<u>할당(ASSIGNMENT)</u>
45.6-47.5	S _{XXX}	[PPP Triads의 CH ₂]
37.9	S _{XX}	[PEP 중의 CH ₂]
37.5	S _{XX}	[EEP 및 PEEP 중의 CH ₂]
33.2	T _Y	[EPE 중의 CH]
31.2-30.9	T _{YY}	[PPE 중의 CH]
30.4	S _{XX}	[PEEP 중의 CH ₂]
30.0	S _{XXX}	[EEEE 중의 CH ₂]
29.0-28.4	T _{YY}	[PPP 중의 CH]
27.4	S _{XX}	[EEP 및 PEEP 중의 CH ₂]
24.9	S _{XX}	[PEP 중의 CH ₂]
21.6-19.5	P	[모든 P Triads 중의 CH ₃]

11 ¹³ C NMR

6

가

¹³ C

NMR

J.C. Randall, Polymer Sequence Determination, Academic Press (1977)
JMS Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 3), 201 - 317 (1989) . Randall

가

가

가

, R₁ - R₈

가

PM; R₁ 37.9 PPM; R₂ 37.5 PPM; R₃ 33.2 P
PM; R₄ 31.2 - 30.9 PPM; R₅ 30.4 PPM; R₆ 30.0 PPM; R₇ 27.4 PPM R₈ 24.9 PPM.

PPPPP

21.78 PPM

Qc가

¹³ C NMR

Elmendorf . , Elmendorf MD mil 200
 , Elmendorf MD TD mil 120 .

가 , :
(room) : ,
가

/ 가 가

가 가 가
가 10 mil 가 10 mil
가

가

가 , 가
가 가 .

가 ±7 - 10%

가 (edge)

가

가 : ,

, (geo membrane), (biohazard bags),
가 , 가 (boil - in bags),

PE), (PVDC), 가 (HDPE), (PVC),
(EVA), (LDPE), (LLD
(EVOH) (EnBA), 가
(interlayer) 가 (tie layer)

- TPO

(1) - ASTM D 882

(2) 1% - ASTM D 882

(3) (Elmendorf) - ASTM D 1922

(4) (TEDD; Total Energy Dart Drop) (Dart Drop Impact) - astm 427
2

(5) (EAIT: Energy Absorbing Impact) - Kayeness Inc. Mo
del 4092

(6) (Puncture) - Instron

1

:

4% (Crosfield EP - 10) 30
 138 - 149 8 가 . 30 psi N₂ 26.5
 89 lbs 12 oz 2 - - 1 - 가 .
 2 - 3 90.5 가 15 psi N₂ 35 (150 lbs) 65 lbs 4
 oz. (35 %) 가 . 가가 , 48.9 - 54.4
 가 1 2
 150 lbs 15 가 . 2
 (170 lbs) 가 19 lbs 1 oz. (40%)
 109 lbs 가 . 100 ± 12 2
 . 88 , 200 lbs 가 . 65
 2 200ml 15
 가 1 4 .
 99 ± 12 x - 2.28% Ti, 3.84% Mg, 46.8% Si, 15% C

가 가 800
 350 psig 1 () 2 () . 76.5
 0.18 SCFH 1 2가 . 1
 . 1 25% . 2
 15% / /
 120/16/1

2 2 51.6 200 psig
 5.45 SCFR . 2 가
 115 gms/hr 2 1 L
 - Qc
 가
 17 lbs/hr 281 lbs/h
 r 32 lbs/hr 31.5 lbs/hr
 A B A B R₁ - R₈ Q_A 1.14 . Q = A/B (13 C NM
 R 1 13 C NMR

13.5 가 가 3.5 ppm Ti; 272 ppm
 Al; 26 ppm Cl; 77 ppm Si; 100 ppm Ca; 71 ppm P . 1.
 0 dg/ , DSC 143.6 (DSC) 13.67 cal/g . 2 143.6
 가 DSC . 115 - 125
 가 (ASTM D 790B) 51
 400 psi .

10 3.5 2 1 - -
 Wild , (1992) Development of High Performance TREF for Polyolefin Analysis; Proceeding of Am. Chem. Soc., Div. of Polym. Mat. Sci. and Eng. 67:153
 (TREF) 3

- 가 4 2 -

(yield) (psi) 2314

(%) 31

(Mpsi) 51.4

(Notched Izod), 23 (ft - lb - in) 14.4 N.B.

, - 18 (ft - lb - in) 164. P

, - 30 (ft - lb - in) 1.4

, - 18 (ft - lb - in) 34.2 N.B.

(stress whitening)

Qc 1.14
 가
 Qc
 1.14 가 1
 가 Qc 1.14 , Q_A
 가 /
 가
 가
 000 230,000 psi 가
 가
 가 40,000 70,000psi 가 100,000 20,000
 가 75,

/ 가 가

(visbraking)

가 , ,
가 가 , .
가 가 , .

500 1800 ppm

가 , .

1.0

90 25

가

용융 유속 (dg/min)	9.03	25.7
항복시 인장도 (psi)	1923	1724
항복시 신장도 (%)	16	16.
굽힘강성률 (Mpsi)	48.3	37.3
노치 아이조드, 23°C (ft-lb/in)	13.4N.B.	12.5N.B.
노치 아이조드, -30°C (ft-lb/in)	1	1.2

2 A

1 2 mil

, 2 , 1

0.7 115000psi

1

Johnson 24:1 L/D

4 GEC

25 HP

1.5

공정 조건:	실시예 2	비교실시예 A
BUR	2.2:1	2.2:1
레이-층 너비 (in.)	14	14
온도 (°F)	450	450
대역 1 베럴	450	450
대역 2 베럴	450	450
대역 3 베럴	450	450
대역 4 어댑터	450	450
대역 5 블록	450	450
대역 6 하부 다이	450	450
대역 7 상부 다이	460	460
드라이브 파워 (Amps)	8	8
볼트	145	200
스크류 RPM	76	108
어댑터 압력 (psi)	4000	4500
용접 (°F)	475	485
필름 특성:		
항복 (psi)		
MD	2280	3686
TD	2272	3186
파단 (psi)		
MD	6712	9317
TD	6399	6122
항복시 신장도 (%)		
MD	8.9	13.9
TD	8.9	6.0
파단시 신장도 (%)		
MD	663	711
TD	678	667
1% 시컨트 모듈러스 (Mpsi)		
MD	59	128
TD	53	118
TEDD (ft-lbs)		
플랫	파단 없음	1.55
주름짐	파단 없음	1.26
Elmendorf 인열 (g)		
MD	300	37
TD	460	132

가 , 가 , 가 1

TEDD 가

MD TD

3 B

1 22 mil Egan 1 2.5 , 24:1 L/D 22
2 1

; 2.1

스크류 속도	50.4 rpm
Amps	38
라인 속도	96 fpm
배럴 압력	1170 psi
파이프 압력	770 psi
파이프 용접	435°F
어댑터 용접	470°F
냉각 물 온도(#1)	60°F
냉각 물 온도(#2)	60°F

가

	실시예 3	비교실시예 B
생산(psi)		
MD	1730	2010
TD	1470	1690
파단(psi)		
MD	5290	4280
TD	3630	3250
항복시 신장도(%)		
MD	9	5
TD	9	3
파단시 신장도(%)		
MD	520	470
TD	590	540
1% 시엔트 모듈러스(Mpsi)		
MD	35600	49800
TD	27800	43900
TEDD (ft-lbs)		
플랫	6.6	1.9
주름집	6.4	1.8
Elmendorf 인열(g)		
MD	270	110
TD	860	460
다트 드롭 충격(g)	1204	541
파괴 힘(N)	30.5	25.1
EAIT 힘(23°C에서의 1b)	13.4	10.5
변형(in)	2.45	1.94
EAIT 힘(-18°C에서의 1b)	12.0	8.7
변형(in)	0.41	0.54
필름 두께(mils)		
최소	1.25	0.65
최대	1.46	1.49
평균	1.35	1.00
표준오차	0.03	0.27

, 가 , . TEDD, , EAIT .

4

:

- :

3.0 mmole ROMgCl/lb

4.2 mmole SiCl₄/lb

0.5 mmole Ti(OR)₄/lb

18 mmole TiCl₄/lb

4% (Crosfield EP - 10)
 138 - 149 8 가 30 psi N₂ , 26.5
 2 - - 1 - 가 9
 0.5 2-3 가 15 psi N₂ 35 가 48.9 54.4 가 1 (.
 35 %) 가 가가 2 , 2
 15 가 2 가
 가 가 100 ± 12 2 (40%) 가 .
 . 가 65 2 . 88 가
 가 가 15 1 . 4 .
 99 ± 12 .

:

1 2 Qc 13 C N
 MR 가 Qc 0.65 1.0 /

가 1 () 가 800 . 1
 . 1 2() 2가
 . 1 25% . 2 / /
 15% .
 가 . 2 가 2 .

Q _A	표 I		
	수행 1 0.80	수행 2 0.71	수행 3 0.64
일차 반응기:			
알킬알루미늄/실란/ 티타늄 비율	100/10/1	150/10/1	150/10/1
알킬알루미늄용액 주입 속도(oz/hr)	16.2	16.2	16.6
프로필렌 주입속도 (lbs/hr)	242.7	160.9	243.4
H ₂ 주입 속도(SCFH)	5.44	4.03	5.70
온도(°C)	77	77	77
압력(psig)	401.6	400.0	402.0
재순환(GPM)	2.08	1.12	2.43
이차 반응기:			
프로필렌 주입속도 (lbs/hr)	71.9	44.4	59.1
에틸렌 주입속도 (lbs/hr)	91.6	98.7	162.1
수소 주입속도(SCFH)	4.96	13.83	11.19
알코올 주입속도(oz/hr)	140.7	55.1	50.0
온도(°C)	54	60	60
압력(psig)	199.8	200.0	200.1
액체 재순환(GPM)	1.83	1.79	2.95
가스 재순환(SCFH)	5.29	4.52	7.69

2

II

가

가

II

N.D.

가

표 II

생성물

	수행 1	수행 2	수행 3
벌크 밀도(lb/ft ³)	19.1	20.7	20.1
평균 입도(μM)	1028	1256	1242
% 미세도 < 180 μM	0.2	0	0.1
% 미세도 < 350 μM	4.8	0.45	0.9
에틸렌 함량(중량%)	16.0	20.6	23.1
Ti(ppm)	6.9	4.8	4.0
Al(ppm)	406	400	297
Cl(ppm)	49	32	35
용융유속 (필렛; dg/분)	2.91	2.06	2.16
용점(DSC; °C)	161.26	N.D.	N.D.
인장항복(psi)	2382	2084	N.D.
신장항복(%)	17.8	17.8	N.D.
굽힘강성률(psi)	84200	82400	N.D.

5

가

- -

1

:

5.5 mmole ROMgCl/lb

5.5 mmole SiCl₄/lb

0.6 mmole Ti(OR)₄/lb

18 mmole TiCl₄/lb

가, Qc

0.75 - 0.98

4

Q_A

III

가

IV

- 가

1

2

가

Qc
 가 , 2
 Q
 가 , 2
 Qc
 Qc
 TPO /
 QA

표 III

	수행 1	수행 2	수행 3	수행 4
QA	0.83	0.85	0.81	0.76
일차반응기:				
알킬알루미늄/실란/ 비타늄 비율	100/10/1	100/10/1	100/10/1	100/10/1
알킬알루미늄 주입 속도 (lbs/hr)	15	12.7	16.5	14
프로필렌 주입속도 (lbs/hr)	309	314.6	328.7	305.3
H ₂ 주입속도(SCFH)	3.5	3.5	3.1	2.73
온도(°C)	77	77	77	77
압력(psig)	399.3	399	395	403
재순환(GPM)	3.4	4.27	3.53	3.56
이차반응기:				
프로필렌 주입속도 (lbs/hr)	136.5	71.5	162.5	134.5
에틸렌 주입속도 (lbs/hr)	180	144.5	193	186.5
수소주입속도(SCFH)	0.3	3.4	0	0
알코올 주입속도 (oz, hr)	6.85	3.45	0	1.05
온도(°C)	65.5	65.5	65.5	65.5
압력(psig)	2193	220.5	222	220.5
액체재순환(GPM)	1.45	1.45	1.85	1.75
가스재순환(SCFH)	0	0	0	0

표 IV

	생성물			
	수행 1	수행 2	수행 3	수행 4
벌크 밀도(lb/ft ³)	22.3	19.8	19.9	22.5
평균 입도(μM)	1236	1365	1296	1323
% 미세도< 90μM	0.1	0	0	0.1
에틸렌 함량(중량%)	16.0	17.0	19.4	19.9
Tl(ppm)	2.6	2.3	2.5	1.7
Al(ppm)	209	179	201	165
Cl(ppm)	28	24	24	19
용융유속 (벨벳; dg/qns)	1.18	1.81	1.76	1.12
용점(DSC; °C)	161.8	161.2	161.2	161.8
인장항복(psi)	2181	2120	1910	1742
신장항복(%)	34	27	27	34
굽힘강성률(psi)	79300	75400	63500	60500

(57)

1.

50 100 , 250 650psig 1 가 25 80 10
 0 500psig 2 가 , 가 :

(a) ¹³C NMR (integrated area)

Qc ;

(b) Qc ;

(c) 2 Q_A

(d) Q_A가 (b)

2.

1 , Qc ¹³ C NMR ;

$$Q_c = \frac{A}{B}$$

(식 중,

$$A = 1.167R_1 + 0.75R_2 + 1.5R_3 + 1.5R_4 + 1.167R_5$$

$$B = 0.667R_1 + 0.5R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + 0.667R_6$$

R₁ 내지 R₆은 다음의 피크 할당을 갖는다:

R₁ 37.9 PPM

R₂ 37.5 PPM

R₃ 33.2 PPM

R₄ 31.2 - 30.9 PPM

R₅ 30.4 PPM

R₆ 30.0 PPM

R₇ 27.4 PPM

R₈ 24.9 PPM)

Qc 1 가 0.65 1.0 Qc 가 0.90 1.35 1

3.

1 2 , 4 8 C -

4.

1 2 , 1 0.5 12 2 2.5
35 0% 1 15 30
2

5.

- 1 2 , 1 0.1 5 mol 2
1 10 mol .
6.
- 1 2 , 1 2 가 , Ti
/Al Ti/Al .
7.
- 1 2 , 2 가 가 가 .
8.
- 1 2 , Ti/Al .
9.
- 1 2 , Q_A 1 / Q
A 2 .
10.
- 3 47 0.01 500 dg/ 115 160 , 5,
000 70,000 psi 1% , Elmendorf MD TD mil
100 .
11.
- 10 , 가 8 40 0.1 100 dg/
125 160 .
12.
- 10 11 가 , 가 115 125 DSC 2 가
가 .
13.
- 10 11 , 15,000 psi 65,000 psi 1% .
14.
- 10 11 , 가 9 20 % .
15.
- 14 , MD TD mil 120 Elmendorf .

16.

15 , 25,000 psi 60,000 psi 1%

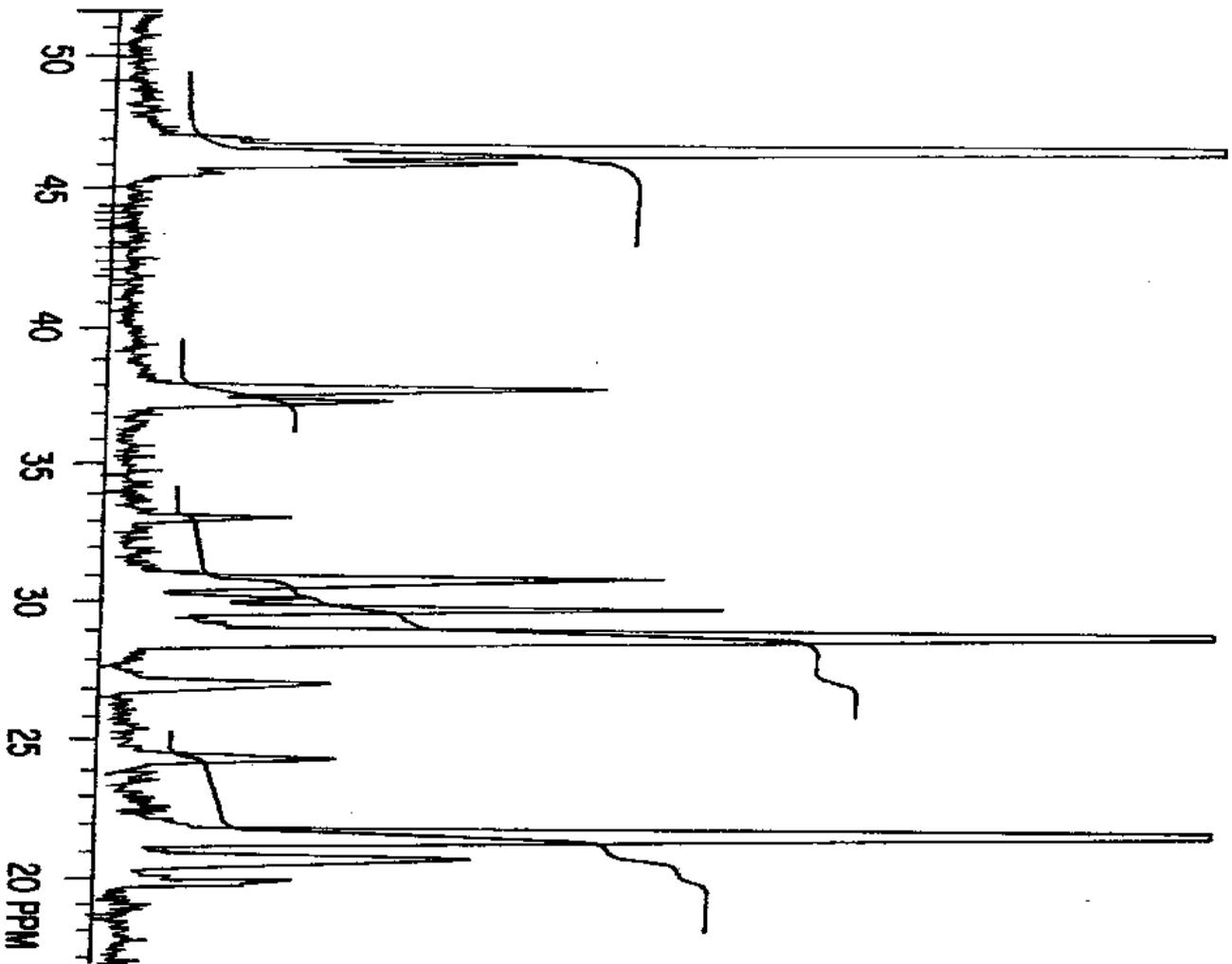
17.

16 , 0.2 40 dg/ 130 155

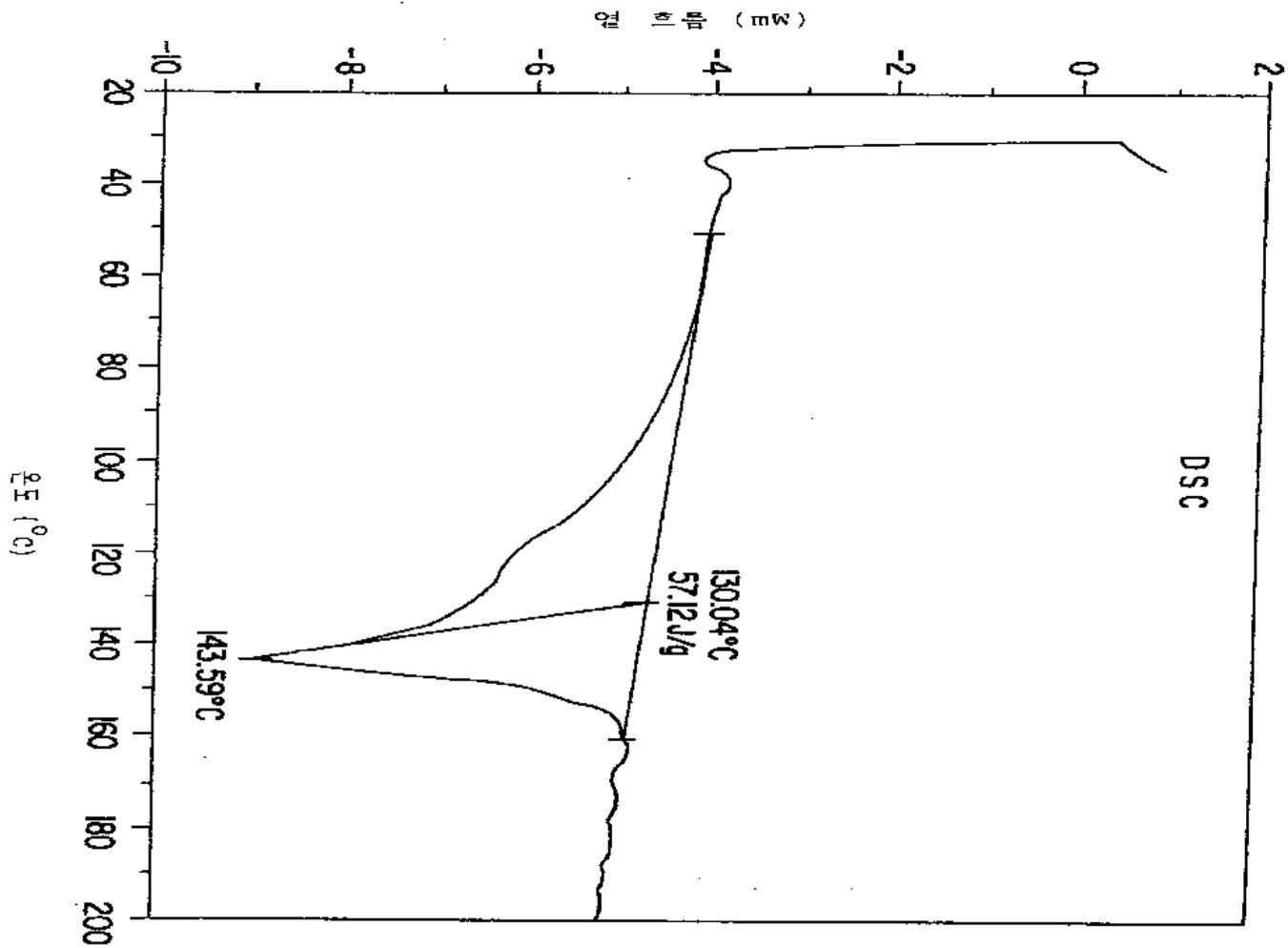
18.

14 , MD mil 200 Elmendorf

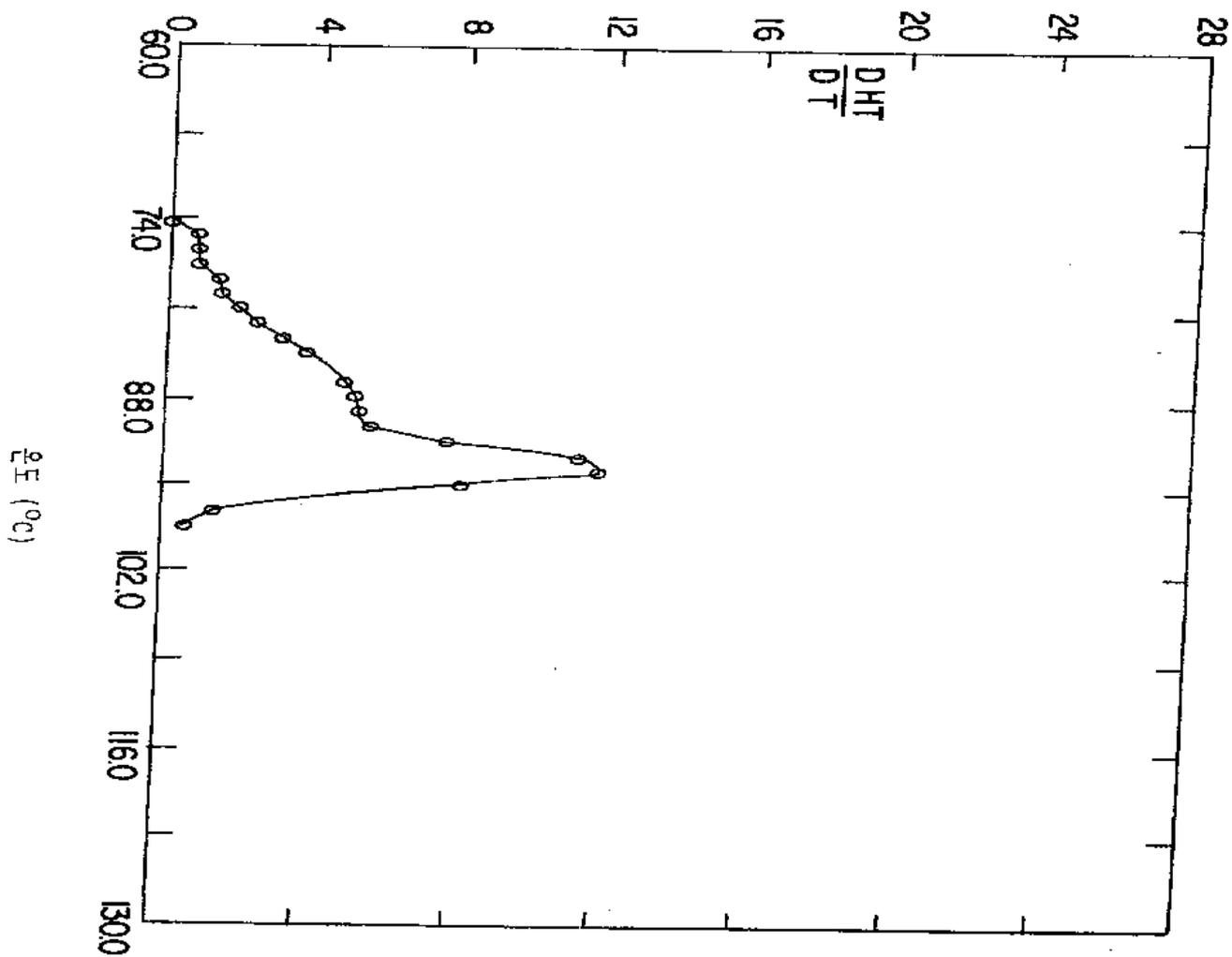
1



2



3



4

