



등록특허 10-2397059



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월12일  
(11) 등록번호 10-2397059  
(24) 등록일자 2022년05월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 23/06* (2006.01) *C08F 110/02* (2006.01)  
*C08L 23/08* (2006.01) *C09D 123/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08L 23/06* (2013.01)  
*C08F 110/02* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7002648
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월30일  
심사청구일자 2020년06월17일
- (85) 번역문제출일자 2018년01월26일
- (65) 공개번호 10-2018-0022892
- (43) 공개일자 2018년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/038626
- (87) 국제공개번호 WO 2017/003463  
국제공개일자 2017년01월05일
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2015501863 A\*  
일본 특허공보 특허제2874821호(1999.03.24.) 1  
부.\*
- JP2012251006 A  
JP2012255138 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211
- (72) 발명자  
데미룰스, 메흐메트  
미합중국 77541 텍사스주 프리포트 비-1470 브라  
조스포트 블러버드 2301 엔.  
카리알라, 테레사 피.
- (74) 대리인  
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 개선된 압출 코팅을 위한 에틸렌계 폴리머 조성물

**(57) 요 약**

본 발명은 적어도 하기를 포함하는 조성물을 제공하며:

a) 고압, 자유 라디칼 중합에 의해 형성된 적어도 1종의 제1 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제1 조성물로서, 그리고 하기 특성을 포함하는, 상기 제1 조성물: 1.0 내지 15.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.910 내지 0.940g/cc의 밀도;

b) 적어도 1종의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제2 조성물로서, 하기 특성을 포함하는, 상기 제2 조성물: 1.0 내지 1000g/10분의 용융 지수 (I2), 0.940g/cc 초과의 밀도;

상기 조성물은 하기 특성: 2.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.915 내지 0.940g/cc의 밀도를 포함하고; 그리고

상기 제1 조성물은 상기 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

(52) CPC특허분류

*C08L 23/0815* (2013.01)

*C09D 123/06* (2013.01)

*C08L 2205/025* (2013.01)

*C08L 2207/062* (2013.01)

*C08L 2207/066* (2013.01)

(72) 발명자

린, 이지안

미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조

스포트 블러버드 비-1470 엔. 2301

쿠퍼, 제임스 엘.

미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트  
블러버드 엔. 2301

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하기:

- a) 고압, 자유 라디칼 중합에 의해 형성된 적어도 1종의 제1 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제1 조성물로서, 하기 특성을 포함하는, 상기 제1 조성물: 1.0 내지 15.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.910 내지 0.940g/cc의 밀도;
- b) 2.0 내지 3.6의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는 적어도 1종의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제2 조성물로서, 하기 특성을 포함하는, 상기 제2 조성물: 1.0 내지 1000g/10분의 용융 지수 (I2), 0.940g/cc 초과의 밀도를 포함하는 조성물로서,

"상기 제1 조성물"에 대한 "상기 제2 조성물"의 용융 지수 (I2) 비는 0.50 내지 2.70이고;

상기 조성물은 하기 특성: 2.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.915 내지 0.940g/cc의 밀도를 포함하고;

상기 제1 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 95 wt%의 양으로 존재하는, 조성물.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, "상기 제2 조성물"에 대한 "상기 조성물"의 용융 지수 (I2) 비는 0.30 내지 2.00인, 조성물.

#### 청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 에틸렌계 폴리머는 관형 반응기에서 제조되는, 조성물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 에틸렌계 폴리머는 LDPE인, 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제2 에틸렌계 폴리머는 HDPE인, 조성물.

#### 청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 조성물에 대한 상기 조성물의 용융 지수 (I2) 비는 0.50 내지 3.00인, 조성물.

#### 청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 조성물은 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2)를 갖는, 조성물.

#### 청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 조성물은 관형 반응기에서 제조되고, 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및  $G'$  값 ( $G'' = 500 \text{ Pa}$ ,  $170^\circ\text{C}$ 에서)  $\geq 127.5\text{Pa} - 1.25\text{Pa}/(\text{g}/10\text{분}) \times I2$ 를 갖는, 조성물.

#### 청구항 10

제1항 또는 제3항의 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 포함하는, 물품.

#### 청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 개선된 압출 코팅, 접착력, 및 장벽 특성을 갖는 에틸렌계 폴리머 조성물에 대한 것이다. LDPE에 기반한 폴리머 조성물은 종종 압출 코팅 적용에 사용된다. 관형 기술을 사용하여 제조된 LDPE ("관형 LDPE")는 고압증기멸균기 기술을 사용하여 제조된 LDPE ("고압증기멸균기 LDPE")보다 더 경제적이다. 그러나, "관형 LDPE"는 더 낮은 용융 강도를 가져, 종종 보다 좋지 못한 압출 코팅 특성으로 이어질 수 있다. 따라서, 보다 경제적 "관형 LDPE"에 기반하고 개선된 압출 코팅 특성을 갖는 신규한 폴리머 조성물이 필요하다. 개선된 접착력 및 장벽 특성을 갖는 이러한 조성물이 추가로 필요하다.

### 배경 기술

[0002]

국제공개 WO 2014/081458은 고압, 자유 라디칼 중합 방법에 의해 형성되고, 하기 특성을 포함하는 제1 에틸렌계 폴리머를 포함하는 조성물을 개시한다: a)  $M_w(\text{abs})$  대 용융 지수  $I_2$  관계:  $M_w(\text{abs}) < A \times [(I_2)B]$ , 여기서  $A = 5.00 \times 10^2$  (kg/몰)/(dg/min)B, 및  $B = -0.40$ ; 및 b) MS 대  $I_2$  관계:  $MS \geq C \times [(I_2)D]$ , 여기서  $C = 13.5$  cN/(dg/min)D, 및  $D = -0.55$ . 이들 조성물은 코팅물, 필름, 밸포체, 라미네이트, 섬유, 테이프, 와이어 및 케이블, 및 직물 또는 부직포를 형성하기 위해 사용될 수 있다.

[0003]

문헌 [B.H. Gregory, Extrusion Coating, A Process Manual, 2010]의 141면에서는 압출 코팅을 위한 HDPE/LDPE 블렌드를 개시하고 있다. 국제공개 WO 2005/068548은 다중봉 고밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 양호한 가공 특성을 갖는 압출 코팅을 위한 폴리머 조성물을 개시하고 있다.

[0004]

국제공개 WO 2013/078018은 하기 특성을 포함하는 에틸렌계 폴리머를 포함하는 조성물을 개시하고 있다: a) 용융 지수 ( $I_2$ )  $> 2.0$  dg/min; b)  $M_w(\text{abs})$  대  $I_2$  관계:  $M_w(\text{abs}) < A + B(I_2)$ , 여기서  $A = 2.40 \times 10^5$  kg/몰, 및  $B = -8.00 \times 10^3$  (g/몰)/(dg/min); 및 c)  $G'$  대  $I_2$  관계:  $G' > C + D(I_2)$ , 여기서  $C = 127.5$  Pa, 및  $D = -1.25$

Pa/(dg/min). 상기 발명은 또한 하기 특성을 포함하는 에틸렌계 폴리머를 제공한다: a) 용융 지수 (I2) > 2.0 dg/min; b) G' 대 I2 관계:  $G' > C + D(I2)$ , 여기서  $C = 127.5 \text{ Pa}$ , 및  $D = -1.25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$  c) 추출가능 클로로포름 (Clext) 대 G' 관계:  $\text{Clext.} < E + FG'$ , 여기서  $E = 0.20 \text{ wt\%}$ , 및  $F = 0.060 \text{ wt\%}/\text{Pa}$ ; 및 d) 하기 관계를 충족하는, "GPC(abs)에 의해 결정된 바와 같이, 폴리머의 총 중량을 기준으로,  $10^6 \text{ g}/\text{몰}$  초과 분자량의 중량 분율 (w)":  $w < I + J(I2)$ , 여기서  $I = 0.080$ , 및  $J = -4.00 \times 10^{-3} \text{ min}/\text{dg}$ . 상기 조성물은 압출 코팅 적용을 위해 사용될 수 있다.

[0005] 미국 특허 7956129는 (a) 에틸렌과 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알파 올레핀의 코폴리머 1-99중량, 상기 코폴리머는 (iv) 0.905 내지  $0.940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  범위인 밀도 (v) 10 내지 150 Pa 범위인 용융 탄성 모듈러스 G' ( $G''=500 \text{ Pa}$ ), 및 (vi) 5 내지 50 범위인 용융 지수를 가짐, 및 (b) 0.914 내지  $0.928 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 의 밀도를 갖는 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 폴리머 1-99중량을 포함하고, 여기서 (a) 및 (b)의 합은 100%인 폴리머 블렌드를 개시한다. 성분 (a)의 코폴리머는 전형적으로 메탈로센 촉매의 사용에 의해 제조된다. 블렌드는 30 내지 200 Pa 범위인 유리한 용융 탄성 모듈러스를 나타낸다. 블렌드는 압출 코팅 적용에 적합한 것으로 개시되어 있다.

[0006] 국제공개 WO 2014/081458은 기판 상에 폴리에틸렌 수지의 압출 코팅 공정을 개시하고, 여기서 상기 폴리에틸렌 수지는  $0.940 \text{ g}/\text{cm}^3$  내지  $0.960 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가지고 그리고 활성화된 브릿징된 비스-(테트라하이드로-인페닐) 메탈로센 촉매의 존재에서 제조된다. 수지는 단독으로 또는 LDPE와 조합하여 사용될 수 있다.

[0007] 미국 특허 7812094는 필름의 생산에 적합한 폴리머 블렌드를 개시하고, 상기 폴리머 블렌드는 적어도 (1) 다중봉 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 조성물, 및 (2) 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 폴리머, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 폴리머 또는 LDPE와 LLDPE 폴리머의 혼합물을 포함한다. HDPE 조성물은 적어도 더 낮은 분자량 (LMW) 폴리에틸렌 성분 및 더 높은 분자량 (HMW) 폴리에틸렌 성분을 함유하는 다중봉 HDPE 폴리머를 포함함.

[0008] 코팅물 및/또는 기타 적용을 위한 다른 에틸렌계 폴리머 조성물이 하기 참조에 개시되어 있다: 미국 특허 8247065, 미국 특허 6291590, 미국 특허 7776987; 국제공개 번호 W083/00490, W02015/092662, WO 2014/190041, WO 2014/190036, WO 2014/190039, WO2013178242A1, WO2013178241A1, WO 2013/078224; 유럽 특허 출원 번호 1187876A1, EP0792318A1, EP1777238A1, EP2123707A1, 및 EP2123707A1. 또한 하기를 참조한다: 문헌 [A. Ghijssels et al., *Melt Strength Behavior of Polyethylene Blends*, Intern. Polymer Processing, VII, 1992]의 44-50면; 문헌 [M. Xanthos et al., *Measurement of Melt Viscoelastic Properties of Polyethylenes and Their Blends - A Comparison of Experimental Techniques*, Polymer Engineering and Science, Vol. 37, No. 6, 1997]의 1102-1112면; 문헌 [INEOS, Olefins and Polymers Europe, Your Partner in Extrusion Coating, Goods that Make Our Life Convenient, prior to May 2015]의 육 페이지; 문헌 [K.R. Frey, *Polyethylene and Polypropylene in Flexible Barrier Packaging*, 2009 Consumer Packaging Solutions for Barrier Performance course, TAPPI Place]의 45면; 문헌 [N. Savargaonkar et al., *Formulating LLDPE/LDPE Blends for Abuse - Resistant Blown Film*, Plastics Technology, 2014]의 44-47 및 50면.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기에 논의된 바와 같이, 보다 경제적인 "관형 LDPE"에 기반하고 개선된 압출 코팅 특성을 갖는 신규한 폴리머 조성물이 필요하다. 개선된 접착력 (예를 들면, 열 밀봉 강도) 및 장벽 (예를 들면, 수증기 투과율) 특성을 갖는 이러한 조성물이 추가로 필요하다. 이를 필요성은 하기 발명에 의해 충족되었다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 적어도 하기를 포함하는 조성물을 제공하고:

[0011] a) 고압, 자유 라디칼 중합에 의해 형성된 적어도 1종의 제1 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제1 조성물이고, 그리고 여기서 하기 특성을 포함하는 제1 조성물: 1.0 내지  $15.0 \text{ g}/10\text{분}$ 의 용융 지수 (I2), 및  $0.910 \text{ 내지 } 0.940 \text{ g}/\text{cc}$ 의 밀도;

[0012] b) 적어도 1종의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제2 조성물이고, 그리고 여기서 하기 특성을 포함하는 제2 조성물;  $1.0 \text{ 내지 } 1000 \text{ g}/10\text{분}$ 의 용융 지수 (I2),  $0.940 \text{ g}/\text{cc}$  초과의 밀도;

[0013] 여기서 본 조성물은 하기 특성: 2.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.915 내지 0.940g/cc의 밀도를 포함하고; 그리고

[0014] 여기서 상기 제1 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 중합 배치구성을 도시한다. 도 1에서 나타낸 바와 같이, 표기법은 아래와 같다: 신선한 에틸렌은 라인 1을 통해 공급된다; 1차 A의 배출은 라인 2를 통해 이송된다; 1차 B의 배출은 라인 3을 통해 이송된다; 4 및 5 각각은 고압 압축기에 대해 공급하는 라인이다; 신선한 CTA는 각각의 라인 6 및 7을 통해 공급된다; 8은 반응기의 측면에 대한 각각 공급 라인 20 및 21에 공급하는 라인이다; 9는 고압 압축기로부터 반응기의 전면으로 공급하는 라인이다; 10은 반응기로부터 HPS (고압 분리기)로 공급하는 라인이다; 11은 HPS로부터 LPS (저압 분리기)로 공급하는 라인이다; 12는 LPS로부터 배출 라인이다; 13은 LPS로부터 부스터로 공급하는 라인이다; 14는 부스터로부터 배출 공급이다; 15는 HPS로부터 라인 16 및 17로 재순환 공급 라인이다; 16은 퍼지 라인이다; 17은 재순환 라인이다; 18 및 19는 고압 압축기로 재순환 라인이다.

도 2는 몇 개의 LDPE/HDPE 조성물의 DSC 온도기록도 (제1 냉각)를 도시한다.

도 3은 몇 개의 LDPE/HDPE 조성물의 DSC 온도기록도 (제2 가열)를 도시한다.

도 4는 일부 LDPE 폴리머의 DSC 온도기록도 (제1 냉각)를 도시한다.

도 5는 일부 LDPE 폴리머의 DSC 온도기록도 (제2 가열)를 도시한다.

도 6은 열 밀봉 연구를 위한 MTS 보편적인 인장 시험 기계에서 시험 샘플 배치구성을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 상기에 논의된 바와 같이, 본 발명은 하기를 포함하는 조성물을 제공하고:

a) 고압, 자유 라디칼 중합에 의해 형성된 적어도 1종의 제1 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제1 조성물이고, 그리고 여기서 하기 특성을 포함하는 제1 조성물: 1.0 내지 15.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.910 내지 0.940g/cc의 밀도;

b) 적어도 1종의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함하는 제2 조성물이고, 그리고 여기서 하기 특성을 포함하는 제2 조성물; 1.0 내지 1000g/10분의 용융 지수 (I2), 0.940g/cc 초과의 밀도;

[0019] 여기서 본 조성물은 하기 특성: 2.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 0.915 내지 0.940g/cc의 밀도를 포함하고; 그리고

[0020] 여기서 상기 제1 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 65 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

[0021] 본 발명의 조성물은 본 명세서에 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0022] 제1 조성물은 본 명세서에 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0023] 제1 에틸렌계 폴리머는 본 명세서에 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0024] 제2 조성물은 본 명세서에 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0025] 제2 에틸렌계 폴리머는 본 명세서에 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0026] 일 구현예에서, "제1 조성물"에 대한 "제2 조성물"의 용융 지수 (I2) 비는 0.50 내지 2.70, 또는 0.5 내지 2.65, 또는 0.5 내지 2.60, 또는 0.5 내지 2.50이다.

[0027] 일 구현예에서, "제2 조성물"에 대한 "조성물"의 용융 지수 (I2) 비는 0.30 내지 2.00, 또는 0.40 내지 2.00, 또는 0.50 내지 2.00이다.

[0028] 일 구현예에서, 제1 조성물은 1.0g/10분 내지 10.0g/10분, 더욱이 2.0g/10분 내지 10.0g/10분, 더욱이 3.0 내지 10.0g/10분, 더욱이 3.0g/10분 내지 6.0g/10분 (ASTM 2.16kg/190°C)의 용융 지수 (I2)를 갖는다.

[0029] 일 구현예에서, 제1 조성물은 0.915g/cc 이상, 또는 0.918g/cc 이상의 밀도를 갖는다.

[0030] 일 구현예에서, 제1 조성물은 0.920g/cc 이상, 또는 0.922g 이상의 밀도를 갖는다.

- [0031] 일 구현예에서, 제1 조성물은 0.940g/cc 이하, 더욱이 0.935g/cc 이하, 더욱이 0.935g/cc 이하의 밀도를 갖는다.
- [0032] 일 구현예에서, 제1 조성물은 0.910 내지 0.940g/cc, 더욱이 0.915g/cc 내지 0.930g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>)의 밀도를 갖는다.
- [0033] 일 구현예에서, 제1 조성물은 관형 반응기에서 중합된다.
- [0034] 일 구현예에서, 제1 조성물 폴리머은 적어도 1종의 관형 반응기에서 중합된다. 추가 구현예에서, 제1 조성물은 고압증기멸균기 반응기를 포함하지 않는 관형 반응기 시스템에서 중합된다.
- [0035] 일 구현예에서, 제1 조성물은 적어도 1종의 관형 반응기를 포함하는 반응기 구성에서 제조된다.
- [0036] 제1 조성물은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에서, 제1 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 70 내지 95 wt%, 더욱이 75 내지 95 wt%, 더욱이 80 내지 95 wt%, 더욱이 80 내지 90 wt%의 양으로 존재한다.
- [0038] 일 구현예에서, 제1 조성물은 제1 조성물의 중량을 기준으로  $\geq 95$  wt%, 더욱이  $\geq 98$  wt%, 더욱이  $\geq 99$  wt%의 제1 에틸렌계 폴리머를 포함한다. 추가 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 LDPE이다.
- [0039] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 1.0g/10분 내지 10.0g/10분, 더욱이 2.0g/10분 내지 10.0g/10분, 더욱이 2.5g/10분 내지 6.0g/10분 (ASTM 2.16 kg/190°C)의 용융 지수 (I2)를 갖는다.
- [0040] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 0.915g/cc 이상, 또는 0.918g/cc 이상의 밀도를 갖는다.
- [0041] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 0.920g/cc 이상, 또는 0.922 g 이상의 밀도를 갖는다.
- [0042] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 0.940g/cc 이하, 더욱이 0.935g/cc 이하, 더욱이 0.930g/cc 이하의 밀도를 갖는다.
- [0043] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 0.910 내지 0.940g/cc, 더욱이 0.915g/cc 내지 0.930g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>)의 밀도를 갖는다.
- [0044] 일 구현예에서, 제1 조성물은 관형 반응기에서 제조되고, 그리고 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 G' 값 ( $G'' = 500$  Pa, 170°C에서)  $\geq 127.5$  Pa-1.25Pa/(g/10분)  $\times$  I2를 갖는다.
- [0045] 일 구현예에서, 제1 조성물은 관형 반응기에서 제조되고, 그리고 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 0.916 내지 0.928g/cc, 더욱이 0.916 내지 0.925g/cc, 더욱이 0.916 내지 0.920g/cc의 밀도를 가지고; 제2 조성물은 4.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I2), 0.955 내지 0.970g/cc의 밀도를 가지고; 그리고 여기서 상기 조성물은 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 100 내지 200 Pa의 G' ( $G'' = 500$  Pa, 170°C에서)를 가지고; 그리고 여기서 상기 제2 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 20 wt%의 양으로 존재한다.
- [0046] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌계 인터폴리머로부터 선택된다.
- [0047] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 LDPE이다.
- [0048] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 적어도 1종의 관형 반응기에서 중합된다. 추가 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 고압증기멸균기 반응기를 포함하지 않는 관형 반응기 시스템에서 중합된다.
- [0049] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 관형 반응기에서 제조된다.
- [0050] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 적어도 1종의 관형 반응기를 포함하는 반응기 구성에서 제조된다.
- [0051] 제1 에틸렌계 폴리머는 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0052] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머는 조성물의 중량을 기준으로 70 내지 95 wt%, 더욱이 75 내지 95 wt%, 더욱이 80 내지 95 wt%, 더욱이 80 내지 90 wt%의 양으로 존재한다.
- [0053] 일 구현예에서, 조성물은 2.0 내지 15.0g/10분, 더욱이 2.5 내지 10.0g/10분, 및 더욱이 3.0 내지 5.0g/10분, 그리고 더욱이 3.0 내지 4.0g/10분의 용융 지수 (I2)를 갖는다.
- [0054] 일 구현예에서, 조성물은 0.910 내지 0.935g/cc, 더욱이 0.910 내지 0.930g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0055] 일 구현예에서, 제1 에틸렌계 폴리머에 대한 조성물의 용융 지수 (I2) 비는 0.50 내지 3.00, 또는 0.55 내지

2.95, 또는 0.60 내지 2.90, 또는 0.65 내지 2.85이다.

[0056] 일 구현예에서, 조성물은 170°C에서 80 Pa 이상, 더욱이 170°C에서 90 Pa 이상, 더욱이 170°C에서 100 Pa 이상의  $G'' = 500$  Pa에서  $G'$  값을 갖는다.

[0057] 일 구현예에서, 조성물은 170°C에서 120 Pa 이상, 더욱이 170°C에서 130 Pa 이상, 더욱이 170°C에서 140 Pa 이상의  $G'' = 500$  Pa에서  $G'$  값을 갖는다.

[0058] 일 구현예에서, 조성물은 아래와 같은 수증기 투과율 값을 갖는다: WVTR (1 mil 두께 코팅에서 ASTM 1249-06에 따른 38°C 100% RH)  $\leq 1.8$  (g/100 in<sup>2</sup>/1일), 더욱이  $\leq 1.7$  (g/100 in<sup>2</sup>/1일), 더욱이  $\leq 1.6$  (g/100 in<sup>2</sup>/1일).

[0059] 일 구현예에서, 이전 청구항 중 어느 한 항의 조성물로, 제1 조성물은 관형 반응기에서 제조되고, 그리고 3.0 내지 10.0g/10분, 더욱이 3.0 내지 5.0g/10분의 용융 지수 (I2), 0.916 내지 0.928g/cc의 밀도를 가지고; 제2 조성물은 4.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I2), 0.955 내지 0.970g/cc의 밀도를 가지고; 그리고 여기서 조성물은 3.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수 (I2), 및 100 내지 200 Pa의  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa, 170°C에서)를 가지고; 그리고 여기서 제2 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 10 내지 20 wt%의 양으로 존재한다.

[0060] 일 구현예에서, 조성물은 190°C에서 9.0 cN 이상, 더욱이 190°C에서 12.0 cN 이상, 더욱이 190°C에서 15.0 cN 이상의 용융 강도를 갖는다.

[0061] 일 구현예에서, 조성물은 190°C에서 8.0 cN 이상, 더욱이 190°C에서 9.0 cN 이상, 더욱이 190°C에서 10.0 cN 이상의 용융 강도를 갖는다.

[0062] 일 구현예에서, 조성물은 세트 폴리머 용융 온도 = 600°F, 코팅 두께 = 1 mil, 개방 다이 폭 = 24 인치, 다이 캡 = 25 mils, 공기 캡 = 6 인치, 처리 속도 = 250 파운드/시 및 라인 속도 = 440 피트/분에서  $\leq 3$  인치의 "넥-인" 값을 갖는다.

[0063] 일 구현예에서, 조성물은 세트 폴리머 용융 온도 = 600°F, 코팅 두께 = 1 mil, 개방 다이 폭 = 24 인치, 다이 캡 = 25 mils, 공기 캡 = 6 인치 및 처리 속도 = 250 파운드/시에서  $\geq 800$  피트/분의 "인출" 값을 갖는다. 인출은 일정한 폴리머 생산량에서 라인 속도를 가속할 때, 웹 파손 또는 웹 결함 /모서리 불일치가 일어나기 전에 달성가능한 최대 라인 속도로 정의된다. 일정한 폴리머 코팅물 출력 수준은 250 파운드/시의 처리 속도로 설정된다. 넥-인은 고정된 라인 속도에서 다이 폭과 웹의 최종 폭 사이의 차이이다.

[0064] 일 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 성분 a 및 b의 합  $\geq 95$  wt%, 더욱이  $\geq 98$  wt%, 더욱이  $\geq 99$  wt%를 포함한다.

[0065] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 110^\circ\text{C}$ , 또는  $\geq 115^\circ\text{C}$ , 또는  $\geq 120^\circ\text{C}$ 의 적어도 하나의 용융 온도 ( $T_m$ )를 갖는다.

[0066] 일 구현예에서, 조성물은 95°C 내지 115°C, 또는 97°C 내지 112°C, 또는 100°C 내지 110°C의 적어도 하나의 용융 온도 ( $T_m$ )를 갖는다.

[0067] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 3.00$ , 또는  $\geq 3.50$ , 또는  $\geq 4.00$ 의 탄 델타 (0.1 rad/s, 190°C)를 갖는다.

[0068] 일 구현예에서, 조성물은 3.00 내지 10.00, 또는 3.50 내지 9.00, 또는 4.00 내지 8.00의 탄 델타 (0.1 rad/s, 190°C)를 갖는다.

[0069] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 6.0$ , 또는  $\geq 7.0$ , 또는  $\geq 8.0$ 의  $V0.1/V100$  (각각 190°C에서)을 갖는다.

[0070] 일 구현예에서, 조성물은 6.0 내지 14.0, 또는 7.0 내지 12.0, 또는 8.0 내지 10.0의  $V0.1/V100$  (각각 190°C에서)을 갖는다.

[0071] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 1900$  Pas, 또는  $\geq 2000$  Pas, 또는  $\geq 2500$  Pas의  $V0.1$  (0.1 rad/s, 190°C)를 갖는다.

[0072] 일 구현예에서, 조성물은 1900 내지 5000 Pa · s, 또는 2000 내지 5000 Pa · s, 또는 2500 내지 5000 Pa · s, 또는 3000 Pa · s 내지 5000 Pa · s의  $V0.1$  (0.1 rad/s, 190°C)을 갖는다.

[0073] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 350,000$ g/몰, 또는  $\geq 400,000$ g/몰, 또는  $\geq 450,000$ g/몰의  $M_{w,cc}$ 를 갖는다.

[0074] 일 구현예에서, 조성물은 350,000 내지 900,000g/몰, 또는 400,000g/몰 내지 850,000g/몰, 또는 450,000 내지 800,000g/몰의  $M_{w,cc}$ 를 갖는다.

- [0075] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 7.00$ , 또는  $\geq 7.50$ , 또는  $\geq 8.00$ 의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0076] 일 구현예에서, 조성물은 7.00 내지 12.00, 또는 7.00 내지 11.00, 또는 7.00 내지 10.00의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0077] 일 구현예에서, 조성물은  $\geq 16.0$ , 또는  $\geq 17.0$ , 또는  $\geq 18.0$ 의  $M_{w,abs}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0078] 일 구현예에서, 조성물은 16.0 내지 26.0, 또는 17.0 내지 25.0, 또는 18.0 내지 24.0의  $M_{w,abs}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0079] 일 구현예에서, 조성물은 용융 배합 공정, 또는 건조 블렌딩 공정에 의해 제조된다.
- [0080] 본 발명의 조성물은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0081] 일 구현예에서, 제2 조성물은  $> 0.945$ , 또는  $\geq 0.950$ , 또는  $\geq 0.955$ , 또는  $\geq 0.960$ g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0082] 일 구현예에서, 제2 조성물은 4.0 내지 40.0g/10분, 더욱이 4.0 내지 30.0g/10분, 더욱이 4.0 내지 20.0g/10분의 용융 지수 (I<sub>2</sub>)를 갖는다.
- [0083] 일 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 폴리에틸렌 호모폴리머이다. 추가 구현예에서, 폴리에틸렌 호모폴리머는 0.940 내지 0.985g/cc, 더욱이 0.945 내지 0.980g/cc, 더욱이 0.950 내지 0.975g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0084] 일 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 2.0 내지 500g/10분, 더욱이 3.0 내지 200g/10분, 더욱이 4.0 내지 100g/10분의 용융 지수를 갖는다.
- [0085] 일 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 2.0 내지 50.0g/10분, 더욱이 3.0 내지 20.0g/10분, 더욱이 4.0 내지 15.0g/10분, 더욱이 5.0 내지 10.0g/10분의 용융 지수를 갖는다.
- [0086] 일 구현예에서, 제2 조성물은 적어도 1종의 HDPE를 포함한다.
- [0087] 일 구현예에서, 제2 조성물은 단 하나의 HDPE를 포함하고 2종 이상의 HDPE 폴리머의 다중봉 HDPE 블렌드를 포함하지 않는다.
- [0088] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 용어 "다중봉 HDPE 블렌드"는 적어도 2종의 HDPE 폴리머를 함유하는 폴리머 블렌드를 지칭한다. 이러한 블렌드는 2종 이상의 촉매계 및/또는 2종 이상의 중합 조건의 설정을 사용하여 형성된 인-시튜 반응기 블렌드일 수 있거나; 또는 2종 이상의 상이한 HDPE 폴리머 (예를 들면, 하기 특성 중 하나 이상에서 상이한 2종 이상의 HDPE 폴리머: 밀도, 용융 지수, M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, MWD, 또는 다른 특성)의 후-반응기 블렌드일 수 있다.
- [0089] 추가 구현예에서, 제2 조성물은 단 하나의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함한다. 추가 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 HDPE이다.
- [0090] 일 구현예에서, 제2 조성물은 제2 조성물의 중량을 기준으로  $\geq 95$  wt%, 더욱이  $\geq 98$  wt%, 더욱이  $\geq 99$  wt%의 제2 에틸렌계 폴리머를 포함한다. 추가 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 HDPE이다.
- [0091] 일 구현예에서, 제2 조성물은 제2 조성물의 중량을 기준으로  $\geq 95$  wt%, 더욱이  $\geq 98$  wt%, 더욱이  $\geq 99$  wt%의 일 HDPE를 포함한다.
- [0092] 일 구현예에서, 제2 조성물은 0.940 내지 0.966g/cc의 밀도를 갖는다. 추가 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 HDPE이다.
- [0093] 일 구현예에서, 제2 조성물은 1.5 내지 5.0, 또는 1.5 내지 4.0, 또는 1.5 내지 3.5, 또는 1.5 내지 3.0, 또는 1.5 내지 2.5의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0094] 일 구현예에서, 제2 조성물은 1.8 내지 4.0, 또는 1.9 내지 3.8, 또는 2.0 내지 3.6, 또는 2.1 내지 3.4의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0095] 일 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 1.5 내지 5.0, 또는 1.5 내지 4.0, 또는 1.5 내지 3.5, 또는 1.5 내지 3.0, 또는 1.5 내지 2.5의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.
- [0096] 일 구현예에서, 제2 에틸렌계 폴리머는 1.8 내지 4.0, 또는 1.9 내지 3.8, 또는 2.0 내지 3.6, 또는 2.1 내지

3.4의  $M_{w,cc}/M_{n,cc}$ 를 갖는다.

[0097] 제2 조성물은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0098] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다.

[0099] 일 구현예에서, 물품은 코팅, 필름, 발포체, 라미네이트, 섬유, 또는 테이프로부터 선택된다.

[0100] 일 구현예에서, 물품은 압출 코팅이다. 또 다른 구현예에서, 물품은 필름이다.

[0101] 본 발명의 물품은 본 명세서에서 기재된 바와 같은 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

## [0102] 중합

[0103] 고압, 자유 라디칼 개시된 중합 방법에 대해, 2가지 기본적 유형의 반응기가 공지되어 있다. 제1 유형은 1종 이상의 반응 구역을 갖는 진탕된 고압증기멸균기 용기 (고압증기멸균기 반응기)이다. 제2 유형은 1종 이상의 반응 구역을 갖는 재킷 달린 튜브 (관형 반응기)이다.

[0104] 공정의 각각의 고압증기멸균기 및 관형 반응기 구역 내 압력은 전형적으로 100 내지 400, 더욱 전형적으로 120 내지 360, 그리고 더욱더 전형적으로 150 내지 320 MPa이다.

[0105] 공정의 각각의 관형 반응기 구역에서의 중합 온도는 전형적으로 100 내지 400°C, 더욱 전형적으로 130 내지 360°C, 그리고 더욱더 전형적으로 140 내지 330°C이다.

[0106] 공정의 각각의 고압증기멸균기 반응기 구역에서의 중합 온도는 전형적으로 150 내지 300°C, 더욱 전형적으로 165 내지 290°C, 그리고 더욱더 전형적으로 180 내지 280°C이다. 당해 분야의 숙련가는 고압증기멸균기 내 온도가 관형 반응기의 것보다 상당히 더 낮고 덜 분화되고, 따라서 보다 양호한 추출가능 수준이 고압증기멸균기-기재 반응기 시스템에서 생산된 폴리머에서 전형적으로 관측된다는 것을 이해한다.

[0107] 본 발명에 따라 발견된 바와 같은 유리한 특성을 갖는 폴리에틸렌 호모 또는 인터폴리머를 생산하기 위한 본 발명의 고압 공정은 바람직하게는 적어도 3개의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행된다.

## [0108] 개시제

[0109] 본 발명의 공정은 자유 라디칼 중합 방법이다. 본 공정에 사용되는 자유 라디칼 개시제의 유형은 결정적이지는 않지만, 바람직하게는 적용된 개시제 중 하나는 300°C 내지 350°C의 범위에서 고온 작동되도록 되어야 한다. 일 반적으로 사용되는 자유 라디칼 개시제는 유기 페옥사이드, 예컨대 페에스테르, 페카탈, 페옥시 케톤, 페카보네이트 및 환형 다작용성 페옥사이드를 포함한다. 이들 유기 페옥시 개시제는 중합성 모노머의 중량을 기준으로 전형적으로 0.005 내지 0.2 wt%의 통상적인 양으로 사용된다.

[0110] 다른 적합한 개시제는 아조디카복실 에스테르, 아조디카복실 디니트릴 및 1,1,2,2-테트라메틸에탄 유도체, 및 요망된 작동 온도 범위에서 자유 라디칼을 형성할 수 있는 다른 성분을 포함한다.

[0111] 페옥사이드는 전형적으로 적합한 용매에서, 예를 들면, 탄화수소 용매에서 희석된 용액으로 주입된다.

[0112] 일 구현예에서, 개시제는 중합의 적어도 1종의 반응 구역에 첨가되고, 그리고 여기서 상기 개시제는 255°C 초과, 바람직하게는 260°C 초과의 "1초에서 반감기 온도"를 갖는다. 추가 구현예에서, 이러한 개시제는 320°C 내지 350°C의 페크 중합 온도에서 사용된다. 추가 구현예에서, 개시제는 고리 구조에 편입된 적어도 1종의 과산화물 기를 포함한다.

[0113] 이러한 개시제의 예는, 비제한적으로, 양자가 Akzo Nobel로부터 이용가능한 TRIGONOX 301 (3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리페옥소나안) 및 TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판), 및 United Initiators로부터 이용가능한 HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-헥사메틸-1,2,4,5-테트록소난)을 포함한다. 또한 하기를 참조한다: 국제공개 번호 WO 02/14379 및 WO 01/68723.

## [0114] 사슬 이동제 (CTA)

[0115] 사슬 이동제 또는 휴지기는 중합 공정에서 용융 지수를 조절하기 위해 사용된다. 사슬 이동은 성장하는 폴리머 사슬의 종료를 포함하고, 따라서 폴리머 재료의 최종적인 분자량을 제한한다. 사슬 이동제는 전형적으로 성장하는 폴리머 사슬과 반응할 것이고 사슬의 중합 반응을 중단하는 수소 원자 공여체이다. 이들 제제들은 포화된 탄화수소 또는 불포화된 탄화수소부터 알데하이드, 케톤 또는 알코올까지 많은 상이한 유형의 것일 수 있다. 선택된 사슬 이동제의 농도를 조절함에 의해, 폴리머 사슬의 길이를 조절할 수 있고, 그러므로, 분자량, 예를 들면,

수 평균 분자량, Mn을 조절할 수 있다. Mn에 관련된 폴리머의 용융 흐름 지수 (MFI 또는 I<sub>2</sub>)는 동일한 방식으로 제어된다.

[0116] 본 발명의 방법에서 사용된 사슬 이동체는, 비제한적으로, 지방족 및 올레핀성 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 프로펜, 펜텐 또는 헥산; 케톤 예컨대 아세톤, 디에틸 케톤 또는 디아밀 케톤; 알데하이드 예컨대 포름알데하이드 또는 아세트알데하이드; 및 포화된 지방족 알데하이드 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올을 포함한다. 사슬 이동체는 또한 모노머성 사슬 이동체일 수 있다. 예를 들면, WO 2012/057975, US 61/579067 (2012년 12월 10일 출원된 국제 출원 번호 PCT/US12/068727 참조) 및 US 61/664956 (2012년 6월 27일 출원) 참조.

[0117] 용융 지수에 영향을 미치는 추가의 방법은 에틸렌 재순환 스트림에서, 메탄 및 에탄과 같은 유입하는 에틸렌 불순물, tert-부탄올, 아세톤, 등과 같은 과산화물 해리 생성물, 및 또는 개시제를 희석하기 위해 사용된 용매 성분의 증강 및 조절을 포함한다. 이들 에틸렌 불순물, 과산화물 해리 생성물 및/또는 희석 용매 성분은 사슬 이동체로서 작용할 수 있다.

#### 모노머 및 코모노머

[0119] 본 설명 및 청구항에서 사용된 바와 같은 용어 에틸렌 인터폴리머는 에틸렌 및 1종 이상의 코모노머의 폴리머를 지칭한다. 본 발명의 에틸렌 폴리머에 사용되는 적합한 코모노머는, 비제한적으로, 에틸렌성으로 불포화된 모노머, 및 특히 C<sub>3-20</sub> 알파-올레핀을 포함하고, 일 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 폴리머 사슬을 가교결합할 수 있는 코모노머, 예를 들면 다중 불포화를 함유하거나 또는 아세틸렌성 기능성을 함유하는 코모노머를 함유하지 않는다.

#### 첨가제

[0121] 1종 이상의 첨가제가 본 발명의 폴리머를 포함하는 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 첨가제는 안정제; 충전제, 예컨대 점토, 탈크, 이산화티타늄, 및 실리콘 디옥사이드를 포함하는 유기 또는 무기 입자를 포함한다.

#### 적용

[0123] 본 발명의 조성물은 압출 코팅물; 필름; 및 성형 물품, 예컨대 취입 성형, 사출 성형, 또는 로토성형 물품; 발포체; 와이어 및 케이블, 섬유, 및 직물 또는 부직포를 포함한 유용한 물품을 생산하기 위한 다양한 종래의 열가소성 제작 공정에 이용될 수 있다.

#### 정의

[0125] 당해 기술에서 관례적으로 또는 문맥으로부터 암시적으로 반대로 언급되지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 부로 현재이다.

[0126] 본 명세서에서 사용된 바와 같은 용어 "조성물"은 조성물뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함하는 물질의 혼합물을 지칭한다.

[0127] 사용된 바와 같은 용어들 "블렌드" 또는 "폴리머 블렌드"는 2종 이상의 폴리머의 친밀한 물리적 혼합물 (즉, 반응이 없음)을 의미한다. 블렌드는 혼화성일 수도 있고 아닐 수도 있다 (분자 수준에서 상 분리되지 않음). 블렌드는 상분리될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당해 분야에서 공지된 다른 방법으로부터 결정된 바와 같이, 하나 이상의 도메인 배치구성을 함유할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 블렌드는 매크로 수준 (예를 들면, 용융 블렌딩 수지 또는 배합) 또는 마이크로 수준 (예를 들면, 동일한 반응기 내에서의 동시 성형)에서 2종 이상의 폴리머를 물리적으로 혼합함으로써 영향받을 수 있다.

[0128] 용어 "폴리머"는 동일한 유형이든 또는 상이한 유형이든 모노머를 중합함에 의해 제조된 화합물을 지칭한다. 일반 용어 폴리머는 따라서 (미량의 불순물이 폴리머 구조 안에 혼입될 수 있다는 것을 이해하면서, 단 하나의 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는) 용어 호모폴리머, 및 아래에 정의된 바와 같은 용어 "인터폴리머"를 포용한다. 미량의 불순물은 폴리머 안에 및/또는 그 내에 혼합될 수 있다.

[0129] 용어 "인터폴리머"는 적어도 2개의 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 지칭한다. 일반 용어 인터폴리머는 (2개의 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는) 코폴리머, 및 2개 초과의 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 포함한다.

[0130] 용어 "에틸렌계 폴리머" 또는 "에틸렌 폴리머"는 폴리머의 중량을 기준으로 과반량의 중합된 에틸렌을 포함하는

폴리머를 지칭하고 그리고, 선택적으로, 적어도 1종의 코모노머를 포함할 수 있다.

[0131] 용어 "에틸렌계 인터폴리머" 또는 "에틸렌 인터폴리머"는 인터폴리머의 중량을 기준으로 과반량의 중합된 에틸렌을 포함하는 인터폴리머를 지칭하고 그리고 적어도 1종의 코모노머를 포함한다.

[0132] 용어 "에틸렌계 코폴리머" 또는 "에틸렌 코폴리머"는 코폴리머의 중량을 기준으로 과반량의 중합된 에틸렌, 및 단 하나의 코모노머 (따라서, 단지 2개의 모노머 유형)을 포함하는 코폴리머를 지칭한다.

[0133] 본 명세서에서 사용된 바와 같은 어구 "고압, 자유 라디칼 중합 방법"은 적어도 1000 bar (100 MPa)의 고압에서 수행된 자유 라디칼 개시된 중합을 지칭한다.

[0134] 용어들 "포함하는", "함유하는", "갖는" 및 그것의 유사어는 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차가 구체적으로 개시되든 그렇지 않은 이들의 존재를 배제하기 위한 것으로 의도되지 않는다. 의심의 여지를 피하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 반대로 언급되지 않는 한 임의의 추가 첨가제, 아쥬반트, 또는 폴리머이든 또는 그렇지 않은 화합물을 포함할 수 있다. 그에 반해서, 용어, "본질적으로 구성되는"은 작동성에 필수적이지 않은 것들을 제외하고, 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 임의의 계속되는 설명의 범위로부터 배제한다. 용어 "구성되는"은 구체적으로 기술 또는 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.

[0135] 시험 방법

[0136] 용융 지수 (I2 및 I10)

[0137] 용융 흐름 지수는 ASTM D 1238 (절차 B)에 따라 측정된다. I2 및 I10은 각각 190°C/2.16kg 및 190°C/10.0kg에서 측정된다.

[0138] 밀도

[0139] 밀도 측정을 위한 샘플은 ASTM D 1928에 따라 제조된다. 폴리머 샘플은 190°C 및 30,000 psi (207 MPa)에서 3분 동안, 그리고 그 다음 21°C 및 207 MPa에서 1분 동안 프레싱된다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 프레싱 1시간 내에 이루어진다.

[0140] 삼중 검출기 젤 투과 크로마토그래피 (TDGPC) - 종래의 GPC 및 광 산란 GPC

[0141] 본 명세서에서 사용된 GPC 기술 (종래의 GPC, 광 산란 GPC, 및 gpcBR)을 위해, 삼중 검출기 젤 투과 크로마토그래피 (3D-GPC 또는 TDGPC) 시스템을 사용하였다. 이 시스템은 Precision Detectors (현 Agilent Technologies) 2-각 레이저 광 산란 (LS) 검출기 모델 2040이 구비된 PolymerChar (스페인 발렌시아) GPC-IR 고온 크로마토그래프, PolymerChar로부터의 IR5 적외선 검출기 및 4-모세관 점도계 검출기로 구성된다. 데이터 수집은 PolymerChar의 "Instrument Control" 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 본 시스템에는 또한 Agilent Technologies (미국 캘리포니아주)로부터의 온라인 용매 탈가스 디바이스가 구비된다.

[0142] GPC 칼럼 세트로부터의 용출액은 하기 순서로 직렬식으로 배열된 각각의 검출기를 통해 흐른다: IR5 검출기, LS 검출기, 그런 다음 점도계 검출기. 다중-검출기 상쇄의 결정을 위한 체계적인 접근법은 Balke, Mourey, 등에 의해 공개된 것(문헌 [Mourey and Balke, Chromatography Polym., Chapter 12, (1992)]) (문헌 [Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., Chapter 13, (1992)])과 일치하는 방식으로 수행되어, 다음 단락의 방정식 (5)에서, 아래 광 산란 (LS) GPC 부문에서 설명된 바와 같이, 넓은 폴리에틸렌 표준을 사용하는 것으로부터 삼중 검출기 로그 (MW 및 고유 점도)를 최적화하였다.

[0143] 4개의 20-마이크론 혼합된-기공-크기 팩킹 ("혼합된 A", Agilent Technologies)을 분리를 위해 사용하였다. PolymerChar 자동시료주입기 오븐 구획은 3시간 동안 낮은 속도로 헤이킹하면서 160°C에서 작동되었고, 그리고 칼럼 구획은 150°C에서 작동되었다. 샘플은 "밀리리터 당 2 밀리그램"의 농도로 제조되었다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 "200ppm의 2,6-디-tert-부틸-4메틸페놀 (BHT)"을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB)이었다. 용매는 질소로 살포하였다. 주입 용량은 200 마이크로리터였다. GPC를 통한 유량은 1ml/분으로 설정하였다. 이 연구를 위해, 종래의 GPC 데이터 및 광 산란 GPC 데이터를 기록하였다.

[0144] 종래의 GPC

[0145] 종래의 GPC를 위해, IR5 검출기 ("측정 센서")를 사용하였고, 그리고 GPC 칼럼 세트는 21 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 훌륭에 의해 보정하였다. 표준물의 분자량 (MW)은 580g/mol 내지 8,400,000g/mol의 범위였고, 그리고 표준물은 6 "칵테일" 혼합물에 함유되었다. 각각의 표준 혼합물은 개별적인 분자량 사이에 적

어도 열 개의 분리를 가졌다. 표준 혼합물은 Polymer Laboratories (현 Agilent Technologies)로부터 구매했다. 폴리스티렌 표준물은 1,000,000g/mol 이상의 분자량에 대해 "50mL의 용매 중 0.025g"으로, 그리고 1,000,000g/mol 미만의 분자량에 대해서는 "50mL의 용매 중 0.05g"으로 제조했다. 폴리스티렌 표준물을 80°C에서 완만하게 교반하면서 30분 동안 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 실행하고, 그리고 최고 분자량 성분이 감소하는 순서로 실행하여 열화를 최소화하였다. 폴리스티렌 표준물 피크 분자량을 방정식 (1)을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시켰다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)에 기재된 바와 같음]):

$$[0146] \quad MW_{PE} = A \times (MW_{PS})^B \quad (Eq. 1)$$

[0147] 여기서 MW는 마킹된 바와 같이 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리스티렌 (PS)의 분자량이고, 그리고 B는 1.0과 동등하다. A는 A 값이 표준 참조 물질 (SRM) 1475a에 대해 52,000 MW<sub>PE</sub>를 생성하도록 약 0.38 내지 약 0.44의 범위 내에 있을 수 있다는 것이 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 분자량 값, 예컨대 분자량 분포 (MWD 또는 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), 및 관련된 통계를 얻기 위해 이 폴리에틸렌 보정 방법의 사용은 Williams 및 Ward의 변형된 방법과 같이 여기서 정의된다. 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량, 및 z-평균 분자량은 하기 방정식으로부터 계산된다.

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (Eq. 2)$$

$$M_{w,cc} = \sum w_i M_{cc,i} \quad (Eq. 3)$$

$$[0148] \quad M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (Eq. 4)$$

[0149] 여기서 M<sub>n,cc</sub>, M<sub>w,cc</sub>, 및 M<sub>z,cc</sub>는 각각 종래의 보정으로부터 수득된 수-, 중량-, 및 z-평균 분자량이다. w<sub>i</sub>는 유지 용적 V<sub>i</sub>에서 용출된 폴리에틸렌 분자의 중량 분율이다. M<sub>cc,i</sub>는 종래의 보정 (참조 방정식 (1))을 사용하여 수득된 유지 용적 V<sub>i</sub>에서 용출된 폴리에틸렌 분자의 분자량이다.

[0150] 광 산란 (LS) GPC

[0151] LS GPC를 위해, Precision Detector PDI2040 검출기 모델 2040 15° 각을 사용하였다. 분자량 데이터는 Zimm (문헌 [Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)]) 및 Kratochvil (문헌 [Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)])에 의해 공개된 것과 일치하는 방식으로 수득되었다. 분자량의 결정에 사용된 전체 주입된 농도는 질량 검출기 (IR5) 영역 및 적합한 선형 폴리에틸렌 호모폴리머로부터 유래된 질량 검출기 상수 또는 공지된 중량평균 분자량의 폴리에틸렌 표준물 중 하나로부터 얻어졌다. 계산된 분자량은 아래 언급된 하나 이상의 폴리에틸렌 표준물로부터 유래된 광 산란 상수 및 0.104의 굴절률 농도 계수 dn/dc를 사용하여 얻어졌다. 일반적으로, 질량 검출기 반응 및 광 산란 상수는 약 50,000g/몰을 초과하는 분자량을 갖는 선형 표준으로부터 결정되어야 한다. 점도계 보정은 제조자에 의해서 기재된 방법을 사용하거나 또는 대안적으로 적합한 선형 표준, 예컨대 표준 참조 물질 (SRM) 1475a (National Institute of Standards and Technology (NIST)로부터 이용가능함)의 공개된 값을 사용하여 달성될 수 있다. 크로마토그래피 농도는 제2 바이러스성 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)에 대한 것을 제거하기에 충분히 낮다고 추정된다.

[0152] 3D-GPC로, 절대적인 중량-평균 분자량 ("M<sub>w,abs</sub>") 및 절대적인 z-평균 분자량 ("M<sub>z,abs</sub>")은, 더 높은 정확도 및 정확성을 위해 "피크 면적" 방법 (면적 대 질량 및 질량-분자량 생성물에 관한 검출기 보정 후)을 사용하여, 아래 방정식 (5) 및 (6)을 사용하여 결정된다. "LS.면적" 및 "농도.면적"은 크로마토그래프/검출기 조합에 의해 생성된다.

$$M_{w,abs} = \frac{\sum C_i M_{abs,i}}{\sum C_i} = \frac{\sum LS_i}{\sum C_i} = \frac{LS.면적}{농도.면적} \quad (Eq. 5)$$

$$[0153] \quad M_{z,abs} = \sum (w_i M_{abs,i}^2) / \sum (w_i M_{abs,i}) \quad (Eq. 6)$$

[0154] 여기서 C<sub>i</sub>는 유지 용적 V<sub>i</sub>에서 용출액 내 폴리에틸렌 분자의 농도이고, M<sub>abs,i</sub>는 유지 용적 V<sub>i</sub>에서 폴리에틸렌 분자의 절대 분자량이고, ΣLS<sub>i</sub>(LS.면적)는 광 산란의 총 반응이고, 그리고 ΣC<sub>i</sub>(농도.면적)는 총 농도이다.

- [0155] 각각의 LS 프로파일에 대해, cc가 종래의 보정 곡선을 지칭하는, x-축 ( $\log MW_{cc-GPC}$ )은 아래와 같이 결정된다. 먼저, 폴리스티렌 표준물 (상기 참조)을 사용하여 " $\log MW_{PS}$ "로 유지 용적을 계산한다. 그런 다음, 방정식 (1) ( $MW_{PE} = A \times (MW_{PS})^B$ )을 사용하여 " $\log MW_{PS}$ "를 " $\log MW_{PE}$ "로 전환한다. " $\log MW_{PE}$ " 척도는 실험적 부문의 LS 프로파일에 대한 x-축으로 작용한다 ( $\log MW_{PE}$ 는  $\log MW(cc-GPC)$ 와 동등하다). 각각의 LS 프로파일에 대한 y-축은 주입된 샘플 질량에 의해 정규화된 LS 검출기 반응이다. 초기에, 선형 호모폴리머 폴리에틸렌 표준 샘플, 예컨대 SRM1475a 또는 등가물에 대한 분자량 및 고유 점도는 용출 용적의 함수로 분자량 및 고유 점도 모두에 대해 종래의 보정 ("cc")을 사용하여 결정된다.
- [0156] GPC 용출 곡선의 저분자량 영역에서, 산화방지제 또는 다른 첨가제의 존재에 의해 야기되는 것으로 공지된 상당한 피크의 존재는 폴리머 샘플의 수 평균 분자량 ( $M_n$ )의 과소추정을 야기할 것이어서  $M_w/M_n$ 으로 정의된 샘플 다분산도의 과대추정을 제공할 것이고, 여기서  $M_w$ 는 중량 평균 분자량이다. 진정한 폴리머 샘플 분자량 분포는 따라서 이 추가의 피크를 배제함에 의해 GPC 용출로부터 계산될 수 있다. 이 방법은 액체 크로마토그래피 분석의 데이터 처리 절차에서 피크 건너뛰기 특징으로 통상적으로 기재된다. 이 방법에서, 이 부가 피크는 GPC 용출 곡선으로부터 샘플 분자량 계산을 수행하기 전에 GPC 용출 곡선으로부터 빼낸다.
- [0157] 삼중 검출기 GPC (3D-GPC)에 의한  $gpcBR$  분자화 지수
- [0158]  $gpcBR$  분자화 지수는 이전에 기재된 바와 같이 광 산란, 점도, 및 농도 검출기 (IR5)를 먼저 보정함에 의해 결정된다. 기준선은 그런 다음 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램에서 공제된다. 통합 윈도우는 그런 다음 적외선 (IR5) 크로마토그램으로부터 검출가능한 폴리머의 존재를 나타내는 광 산란 및 점도계 크로마토그램에서 모든 저분자량 유지 용적 범위의 통합을 보장하도록 설정된다. 선형 폴리에틸렌 표준은 그런 다음 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 마크-후윙크 상수를 확립하기 위해 사용된다. 상수를 얻을 때, 방정식 (7) 및 (8)에서 나타낸 바와 같이 용출 용적의 함수로서 폴리에틸렌 분자량 ( $M_{PE}$ ) 및 폴리에틸렌 고유 점도 ( $[\eta]_{PE}$ )에 대한 2개의 선형 참조 종래의 보정을 구성하기 위해 2개의 값이 사용된다:
- $$M_{PE} = (K_{PS} / K_{PE})^{1/(\alpha_{PS}+1)} \cdot M_{PS}^{(\alpha_{PS}+1)/(\alpha_{PE}+1)} \quad (Eq. 7)$$
- $$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1} / M_{PE} \quad (Eq. 8)$$
- [0159]
- [0160] 여기서  $M_{PS}$ 는 폴리스티렌의 분자량이다.
- [0161]  $gpcBR$  분자화 지수는 문헌 [Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization," Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45]에서 기재된 바와 같이 장쇄 분자화의 특성규명을 위한 강력한 방법이다. 본 지수는 전체의 폴리머 검출기 면적에 유리하게,  $g'$  값 및 분자화 빈도 계산의 결정에 종래에 사용된 "슬라이스 대 슬라이스" 3D-GPC 계산을 회피한다. 3D-GPC 데이터로부터, 피크 면적 방법을 사용하여 광 산란 (LS) 검출기에 의해 샘플 별크 절대 중량 평균 분자량 ( $M_{w,abs}$ )을 얻을 수 있다. 본 방법은 전통적인  $g'$  결정에서 요구되는 바와 같은 농도 검출기 신호에 대한 광 산란 검출기 신호의 "슬라이스 대 슬라이스" 비를 회피한다.
- [0162] 3D-GPC로, 샘플 고유 점도는 또한 방정식 (9)를 사용하여 독립적으로 수득된다. 방정식 (5) 및 (9)의 면적 계산은 전체 샘플 면적으로서 기준선 및 통합 한계에 대한 검출기 노이즈 및 3D-GPC 설정으로 야기된 변동에 훨씬 덜 민감하기 때문에 더 높은 정확성을 제공한다. 더 중요하게는, 피크 면적 계산은 검출기 용적 상쇄에 의해 영향을 받지 않는다. 유사하게, 높은-정확성 샘플 고유 점도 (IV)가 방정식 (9)에 나타낸 면적 방법에 의해 수득된다:
- $$IV_w = \frac{\sum C_i IV_i}{\sum C_i} = \frac{\sum \eta_{sp,i}}{\sum C_i} = \frac{\text{점도계. 면적}}{\text{농도. 면적}} \quad (Eq. 9)$$
- [0163]
- [0164] 여기서  $\eta_{sp,i}$ 는 점도계 검출기로부터 획득된 바와 같은 특이적인 점도를 나타낸다.
- [0165]  $gpcBR$  분자화 지수를 결정하기 위해, 샘플 폴리머에 대한 광 산란 용출 면적을 사용하여 샘플의 분자량을 결정한다. 샘플 폴리머에 대한 점도 검출기 용출 면적을 사용하여 샘플의 고유 점도 (IV 또는  $[\eta]$ )를 결정한다.

[0166] 초기에, 선형 폴리에틸렌 표준 샘플, 예컨대 SRM1475a 또는 등가물에 대한 분자량 및 고유 점도는 방정식 (2) 및 (10) 당 용출 용적의 함수로 분자량 및 고유 점도 모두에 대해 종래의 보정 ("cc")을 사용하여 결정된다:

$$IV_{cc} = \frac{\sum C_i IV_{i,cc}}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i K(M_{i,cc})^{\alpha_{PE}}}{\sum C_i} \quad (\text{Eq. 10})$$

[0167] [0168] 방정식 (11)을 사용하여 gpcBR 분지화 지수를 결정한다:

$$gpcBR = \left( \frac{IV_{cc}}{IV_w} \right) \left( \frac{M_{w,abs}}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \quad (\text{Eq. 11})$$

[0169] [0170] 여기서  $IV_w$ 는 측정된 고유 점도이고,  $IV_{cc}$ 는 종래의 보정으로부터의 고유 점도이고,  $M_{w,abs}$ 는 측정된 절대 중량 평균 분자량이고, 그리고  $M_{w,cc}$ 는 종래의 보정으로부터의 중량 평균 분자량이다. 방정식 (5)를 사용한 광 산란 (LS)에 의한 중량 평균 분자량은 통상적으로 "절대 중량 평균 분자량" 또는 " $M_{w,abs}$ "로 지칭된다. 종래의 GPC 분자량 보정 곡선 ("종래의 보정")을 사용하여 방정식 (2)로부터의  $M_{w,cc}$ 는 종종 "폴리머 사슬 골격 분자량", "종래의 중량 평균 분자량", 및 " $M_{w,cc}$ "로 지칭된다.

[0171] "cc" 하첨자를 갖는 모든 통계적인 값은 그것의 각각의 용출 용적, 이전에 기재된 바와 같은 대응하는 종래의 보정 및 농도 ( $C_i$ )를 사용하여 결정된다. 하첨자되지 않은 값은 질량 검출기, LALLS (저각도 레이저 광 산란 - 15도 신호) 및 점도계 면적을 기반으로 측정된 값이다.  $K_{PE}$ 의 값은, 선형 참조 샘플이 제로의 gpcBR 측정된 값을 가질 때까지 반복적으로 조정된다. 예를 들면, 이 특정한 경우에 gpcBR의 결정에 대한  $a$  및  $\log K$ 의 최종 값은 각각 폴리에틸렌에 대해, 0.725 ( $a_{PE}$ ) 및 -3.391 ( $\log K_{PE}$ )이고, 그리고 폴리에틸렌에 대해 0.722 ( $a_{PS}$ ) 및 -3.993 ( $\log K_{PS}$ )이다. 이를 폴리에틸렌 계수 ( $a$  및  $K$ )를 그런 다음 방정식 (10)에 도입하였다.

[0172] 이전에 논의된 절차를 사용하여  $K$ 와  $a$  값이 결정되면, 절차는 분지형 샘플을 사용하여 반복된다. 분지형 샘플은 최상의 "cc" 보정 값으로 선형 참조로부터 수득된 최종 마크-후윙크 상수를 사용하여 분석되며, 그리고 방정식 (2)-(10)이 적용된다.

[0173] gpcBR의 해석은 간단하다. 선형 폴리머의 경우, LS 및 점도측정에 의해 측정된 값이 종래의 보정 표준에 가까울 것이므로 방정식 (11)로부터 계산된 gpcBR은 0에 가까울 것이다. 분지형 폴리머의 경우, 측정된 폴리머 분자량이 계산된  $M_{w,cc}$ 보다 높고 계산된  $IV_{cc}$ 는 측정된 폴리머  $IV$ 보다 더 높을 것이기 때문에, gpcBR은 특히 높은 수준의 장쇄 분지화로 0보다 더 높을 것이다. 사실상, gpcBR 값은 폴리머 분지화의 결과로서 분자 크기 수축 효과에 기인한 단편적인  $IV$  변화를 나타낸다. 0.5 또는 2.0의 gpcBR 값은 각각 당량의 선형 폴리머 분자 대비 50% 및 200%의 수준에서  $IV$ 의 분자 크기 수축 효과를 의미한다.

[0174] 이를 특정한 실시예의 경우, 전통적 "g" 지수 및 분지화 빈도 계산과 비교할 때, gpcBR을 사용하는 이점은 gpcBR의 더 높은 정확성에 기인한다. gpcBR 지수 결정에 사용된 모든 파라미터는 양호한 정확성으로 얻어지고 농도 검출기의 고분자량에서 낮은 3D-GPC 검출기 반응에 의해 유해한 영향을 받지 않는다. 검출기 용적 정렬에서의 오류 또한 gpcBR 지수 결정의 정확성에 영향을 미치지 않는다.

[0175] 시차 주사 열량측정 (DSC)

[0176] DSC는 광범위한 온도에서 폴리머의 용융 및 결정화 거동을 측정하는 데 사용되었다. 예를 들면, RCS (냉장된 냉각 시스템) 및 자동시료주입기가 구비된 TA Instruments Q1000 DSC를 사용하여 이 분석을 수행했다. 시험 동안, 50ml/분의 질소 퍼지 가스 흐름이 사용되었다. 각각의 샘플은 약 175°C에서 박막으로 용융 프레딩되었고; 용융된 샘플을 그런 다음 실온 (대략 25°C)으로 공냉시켰다. 필름 샘플은 "0.1 내지 0.2 그램" 샘플을 175°C에서, 1,500psi에서 30초 프레싱함에 의해 "0.1 내지 0.2 mil 두께" 필름을 형성하였다. 3-10mg, 6mm 직경의 시료를 냉각된 폴리머로부터 추출하고 무게를 재고 가벼운 알루미늄 웨이퍼 (약 50mg)에 넣고 주름 잡하게 마감하였다. 그런 다음 분석을 수행하여 그것의 열적 특성을 결정하였다.

[0177] 샘플의 열적 거동은 샘플 온도를 위아래로 상승시켜 열 흐름 대 온도 프로파일을 생성함으로써 결정되었다. 먼저 샘플을 180°C로 빠르게 가열하고, 그것의 열적 이력을 제거하기 위해 5분 동안 등온을 유지시켰다. 다음으로, 샘플을 10°C/분 냉각 속도로 -40°C로 냉각시키고 -40°C에서 5분 동안 등온으로 유지시켰다. 그런 다음

음 샘플을 10°C/분 가열 속도로 150°C로 가열하였다 (이것은 "제2 열" 램프임). 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다. 냉각 곡선은 기준선 종점을 결정화 시작에서부터 -20°C까지 설정함에 의해 분석되었다. 열 곡선은 기준선 종점을 -20°C에서부터 용융물의 단부까지 설정함에 의해 분석되었다. 결정도 % =  $((H_f)/(292J/g)) \times 100$ 을 사용하여 폴리에틸렌 샘플에 대한 결정된 값은 피크 용융 온도 ( $T_m$ ), 피크 결정화 온도 ( $T_c$ ), 융합열 ( $H_f$ ) (그램당 주울 단위), 및 계산된 결정도 %였다.

[0178] 융합열 ( $H_f$ ) 및 피크 용융 온도가 제2 가열 곡선으로부터 보고되었다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 결정되었다.

#### 레올로지 측정

[0180] 레올로지 측정에 사용된 시험 샘플은 압축 성형 플라크로부터 제조되었다. 알루미늄 포일의 조각을 배면 플레이트 위에 놓고 템플레이트 또는 주형을 배면 플레이트의 최상부 상에 놓았다. 대략 3.2 그램의 수지를 주형에 넣고 제2의 알루미늄 포일의 조각을 수지 및 주형 위에 놓았다. 그런 다음 제2 배면 플레이트를 알루미늄 포일의 최상부 상에 놓았다. 총 양상률을 압축 성형 프레스에 넣고 25000 psi에서 190°C로 6분 동안 프레싱하였다. 그런 다음 샘플을 제거하고 계수기 상에 놓아 실온으로 냉각시켰다. 압축-성형된 플라크에서 25mm 디스크가 스템핑되었다. 이 디스크의 두께는 대략 3.0mm였다.

[0181] DMS  $G'$  ( $G'' = 500Pa$ , 170°C에서)를 결정하기 위한 레올로지 측정은 질소 환경, 170°C 및 10%의 변형에서 수행되었다. 스템핑되어 진 디스크는 예비가열된 ARES-1 (Rheometrics SC) 유량계 오븐에 위치한 2개의 "25mm" 평행한 플레이트 사이에 170°C에서 적어도 30 분 동안 놓아두었다가 "25mm" 평행한 플레이트의 캡을 2.0mm로 서서히 감소시켰다. 샘플은 그런 다음 이들 조건에서 정확하게 5분 동안 그대로 유지되도록 하였다. 그런 다음 오븐을 개방하고, 과잉의 샘플을 플레이트의 모서리 둘레에서 주의하여 다듬고, 오븐을 닫았다. 본 방법은 온도 평형을 고려하여 추가 5분 지연을 구성했다. 그런 다음 샘플의 저장 탄성을 및 손실 모듈러스를 100에서부터 0.1rad/s 까지 (0.1 rad/s에서 500 Pa보다 더 낮은  $G''$  값을 얻을 수 있을 때), 또는 100에서부터 0.01rad/s까지 감소하는 빈도 스위프에 따라 작은 진폭인, 진동 전단을 통해 측정되었다. 각각의 빈도 스위프에 대해 빈도 10당 10 포인트 (로그 간격)가 사용되었다.

[0182] 데이터는 로그-로그 스케일로 플롯되고 ( $G'$  (Y-축) 대  $G''$  (X-축)) 4차 다항식 곡선으로 적합화되었다 ( $\log G' = a + b \times \log G'' + c \times (\log G'')^2 + d \times (\log G'')^3 + e \times (\log G'')^4$ , 여기서 a, b, c, d 및 e는 최소한 스퀘어 피팅 방법에 의해 결정된 상수이다).  $G'$  ( $G'' = 500Pa$ , 170°C에서)가 적합화된 방정식으로부터 수득되었다.

[0183] 0.1 rad/s에서 점도, 100 rad/s에서 점도, 0.1 rad/s에서 탄 엘타, 100 rad/s에서 탄 엘타, 및  $G'$  ( $G'' = 5kPa$ , 190°C에서)를 결정하기 위한 레올로지 측정은 190°C, 및 10%의 변형에서 질소 환경에서 수행되었다. 스템핑되어 진 디스크는 예비가열된 ARES-1 (Rheometrics SC) 유량계 오븐에 놓인 2개의 "25mm" 평행한 플레이트 사이에 190°C에서 적어도 30 분 동안 놓아두었다가 "25mm" 평행한 플레이트의 캡을 2.0mm로 서서히 감소시켰다. 샘플은 그런 다음 이들 조건에서 정확하게 5분 동안 이들 조건에서 그대로 유지되도록 하였다. 그런 다음 오븐을 개방하고, 과잉의 샘플을 플레이트의 모서리 둘레에서 주의하여 다듬고, 오븐을 닫았다. 본 방법은 온도 평형을 고려하여 추가 5분 지연을 구성했다. 그런 다음 0.1 rad/s에서 점도, 100 rad/s에서 점도, 0.1 rad/s에서 탄 엘타, 100 rad/s에서 탄 엘타는 0.1에서부터 100rad/s까지 증가하는 빈도 스위프에 따라 작은 진폭인, 진동 전단을 통해 측정되었다. 복합 점도  $n^*$ , 탄 ( $\delta$ ) 또는 탄 엘타, 0.1 rad/s에서 점도 ( $V_0.1$ ), 100 rad/s에서 점도 ( $V100$ ), 및 점도 비 ( $V0.1/V100$ )가 이들 데이터로부터 계산된다.

[0184]  $G'$  ( $G'' = 5kPa$ , 190°C에서)에 대해, 데이터는 로그-로그 스케일로 플롯되고 ( $G'$  (Y-축) 대  $G''$  (X-축)) 4차 다항식 곡선으로 적합화되었다 ( $\log G' = a' + b' \times \log G'' + c' \times (\log G'')^2 + d' \times (\log G'')^3 + e' \times (\log G'')^4$ , 여기서 a', b', c', d' 및 e'는 최소한 스퀘어 피팅 방법에 의해 결정된 상수이다).  $G'$  ( $G'' = 5Pa$ , 190°C에서)가 적합화된 방정식으로부터 수득되었다.

#### 용융 강도

[0186] 용융강도는 Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; 사우스캐롤라이나주 록힐 소재)을 사용하여 190°C에서, 길이 30mm 및 직경 2mm의 평면 입구 각 (180도)이 구비된 Göettfert Rheotester 2000 모세관 유량계로 용융 공급하여 측정되었다. 펠렛 (20-30 그램 펠렛)을 배럴 ( $L = 300mm$ , 직경 = 12mm) 안으로 공급하고,

압축하고 그리고, 소정의 다이 직경에서  $38.2\text{ s}^{-1}$ 의 벽 전단율에 상응하는  $0.265\text{mm/s}$ 의 일정한 피스톤 속도로 압출하기 전에 10분 동안 용융하였다. 압출물은 다이 유출구 아래  $100\text{mm}$ 에 위치한 Rheotens의 훨을 통과하였고, 그리고  $2.4\text{mm/s}^2$ 의 가속도로 훨 하방으로 당겨졌다. 훨 상에 작용된 힘 (cN으로)은 훨의 속도 ( $\text{mm/s}$ 로)의 함수로 기록되었다. 용융 강도는 가닥 절단 전에 원력 (cN)으로 보고된다.

[0187] **헥산 추출물에 대한 표준 방법**

[0188] 헥산 추출물 - 폴리머 펠렛 (추가의 변형 없이 중합 펠렛화 공정으로부터의 것; 대략 프레스당  $2.2\text{ g}$ (펠렛))을 카버 프레스에서  $2.5 - 3.5\text{mils}$ 의 두께로 프레싱하였다. 펠렛을  $190^\circ\text{C}$  및  $30001\text{bf}$ 에서 3분 동안 압축한 다음,  $190^\circ\text{C}$  및  $400001\text{bf}$ 에서 또 다른 3분 동안 압축하였다. 비-잔류 장갑 (PIP\* CleanTeam\* CottonLisle Inspection Gloves, 부품 번호: 97-501)은 작동자의 손에 묻은 잔류 오일로 필름의 오염을 방지하기 위해 착용했다. 필름은 "1-인치  $\times$  1-인치" 정사각형으로 자르고 계량하였다 ( $2.5 \pm 0.05\text{g}$ ). 필름을 가열된 수조에서  $49.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 헥산 약  $1000\text{ml}$ 를 함유하는 헥산 용기에서 2 시간 동안 추출하였다. 사용된 헥산은 이성질체 "헥산" 혼합물 (예를 들면, 헥산 (Optima), Fisher Chemical, HPLC용 고순도 이동상 및/또는 GC용 추출 용매) 이었다. 2시간 후, 필름을 제거하고, 깨끗한 헥산으로 헹구고, 진공 오븐 ( $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ) 내에서, 전체 진공 (ISOTEMP 진공 오븐, 모델 281A, 대략  $30\text{ 인치 Hg}$ 에서)에서 2시간 동안 건조시켰다. 그런 다음 필름을 데시케이터에 넣고, 최소 1시간 동안 실온으로 냉각되도록 하였다. 필름을 그런 다음 재계량하여 헥산 중 추출로 인한 질량 손실량을 계산하였다. 이 방법은, n-헥산 대신에 헥산을 사용함에 의해 FDA 프로토콜로부터 한 번 벗어난, 21 CFR 177.1520 (d)(3)(ii)를 기반으로 하였다.

[0189] **압출 코팅**

[0190] 모든 코팅 실험은 Black-Clawson 압출 코팅 라인에서 수행되었다. 압출기는 2개의 나선형 매트록 혼합 부문을 갖는  $3\frac{1}{2}$  인치,  $30:1\text{ L/D}$ ,  $4:1$  압축 비의 단일 플라이트 스크류가 구비되어 있다.  $91\text{cm}$  (36인치)의 명목 다이 폭은  $61\text{cm}$  (24인치)의 개방 다이 폭으로 데클 (다이의 외부 가장자리 주위의 다이 출구에서 다이로 흐름을 막고 다이 폭을 줄이기 위해 사용되고 따라서 다이 외부로 폴리머 흐름을 감소하기 위한 금속 댐)되었다. 압출 코팅에서, 데클은 슬롯 다이 코팅기의 코팅 폭 또는 압출 다이의 압출 폭을 설정하는 다이 인서트이다. 이것은 물질이 다이에서 나올 때 흐름을 제한하여 작동한다.

[0191] 다이 캡은  $25\text{mil}$ 이고, 공기 캡은  $*15\text{cm}$  (6 인치)였다. 균질한 블렌드가 수득될 때까지 (각 샘플에 대해 대략 30분), 펠렛을 계량하고, 그 다음 텁블 블렌딩하여 다양한 성분의 블렌드를 제조하였다. 압출기의 각각의 구역에서 온도는 각각  $177$ ,  $232$ ,  $288$ , 및  $316^\circ\text{C}$ (다이) ( $350$ ,  $450$ ,  $550$  및  $600^\circ\text{F}$  (다이))로,  $316^\circ\text{C}$  ( $600^\circ\text{F}$ )의 표적 용융 온도를 유도한다. 스크류 속도는  $90\text{rpm}$ 으로,  $250\text{ lb/hr}$  출력 속도를 초래한다. 라인 속도는  $50\text{ lb/ream}$  크라프트 종이 (크라프트 종이의 폭은  $61\text{cm}$  (24인치)였고; 비표백됨) 상에  $1\text{mil}$  코팅을 초래하는  $440\text{ ft/min}$  (fpm) 이었다. 코팅된 종이는 열 밀봉 시험 (폴리머 코팅물/크라프트 종이 배치구성)을 위해 사용되었다. 수증기 투과율 (WVTR) 시험을 위한 폴리머 필름의 조각을 얻기 위해, 이형 라이너의 조각 (이형 라이너의 폭 약  $61\text{cm}$ 를, 용융된 폴리머 커튼이 종이 기재와 접촉하기 전에 폴리머 코팅물과 종이 기재 사이에 삽입하여, "폴리머 코팅물/이형 라이너/ 크라프트 종이" 배치구성을 형성하였다. 고형화된 폴리머 코팅물은 그런 다음 WVTR 시험을 위해 이형 라이너로부터 이형되었다.

[0192] 분당  $440$  피트 및 분당  $880$  피트 (fpm)의 라인 속도에서 네-인의 양 (실제의 코팅 폭 대 데클 폭에서의 차이 ( $61\text{cm}$ ))을 측정하여, "1mil" 및 "0.5mil"의 코팅 두께를 초래했다. 압출기의 암페어 수 및 마력을 기록하였다. 배압의 양은 배압 밸브 위치를 변경하지 않고 각각의 폴리머에 대해서 또한 기록하였다. 드로우 다운은 폴리머 코팅 상의 모서리 결함 (전형적으로 폴리머 코팅의 모서리를 따라 진동하는 폴리머 코팅의 폭)이 인지되는 속도 또는 용융된 커튼이 다이에서 완전히 찢어지는 속도이다. 설비는  $3000\text{fpm}$ 의 견인 속도를 낼 수 있지만, 이를 실험에서 사용된 최대 속도는  $1500\text{fpm}$ 이다. 드로우 다운은  $90\text{rpm}$  스크류 속도에서 측정되었다. 결함 및/또는 폴리머 찢김이  $1500\text{fpm}$ 에서 관찰되지 않으면, 스크류 속도를  $45\text{rpm}$ 으로 낮추어 출력 속도를 감소시켰다. 그런 다음 감소된 속도 드로우 다운은  $45\text{rpm}$  스크류 속도에서 기록되었다. 압출 코팅 결과는 실험적 부문에 나타내어진다.

[0193] **수증기 투과율 (WVTR)**

[0194]  $440\text{fpm}$ 에서 압출 코팅 실험으로부터 제조된, 이형 라이너로부터 이형된 폴리머 필름을 WVTR 연구를 위해 사용하였다. 필름은 "9cm x 10cm" 시험 샘플로 절단하였다. 각각의 폴리머 코팅은 약  $1\text{mil}$  두께였다. WVTR은  $100\%$  상대 습도 (RH)로  $38^\circ\text{C}$ 에서 ASTM F1249-06에 따라 Mocon W3/33으로 측정하였다. 2번의 복제물의 평균 값이 보고되

었다. WVTR 결과는 실험적 부문에서 아래에 나타내어졌다.

[0195] 열 밀봉

[0196] 440fpm에서 압출 코팅 실험으로부터 수득된 코팅된 종이를 열 밀봉 시험에 사용하였다. 폴리머 코팅 층 두께는 약 1mil였다. 이 연구를 위해 각각의 코팅된 종이를 ASTM 조건 (23 ± 2°C 및 50 ± 10% 상대 습도)에서 40시간 동안 컨디셔닝하였다. 각각의 조성물에 대해, 2개의 코팅된 종이 시트를 다른 시트의 폴리머 코팅과 접촉하여 하나의 시트 상에 폴리머 코팅으로, 함께 위치시켜 (종이/폴리머 코팅/폴리머 코팅/종이 배치구성), 사전-밀봉된 시트를 형성하였다.

[0197] 각각의 샘플은 10°C 증분으로 80°C 내지 150°C의 범위인 표준 밀봉 온도를 사용하여 Kopp 열 밀봉기로 밀봉하여 열 밀봉된 샘플 시트를 형성하였다. 밀봉 바의 폭은 5mm였다. 각각의 사전-밀봉된 시트는 0.5초의 체류 시간으로 39 psi에서 가로 방향으로 밀봉되어 밀봉된 샘플 시트를 형성하였다. 각각의 밀봉된 샘플 시트는 압축된 공기 샘플 절단기를 사용하여 시트의 기계 방향을 따라 "1인치 폭" 스트립으로 절단하여 5개의 시험 시료를 형성하였다. 각각의 시험 시료는 1인치의 폭과 4인치의 길이를 가졌다. "1인치 x 5mm"의 결합된 영역은 시험 시료의 일 단부로부터 약 1인치의 거리에 위치하였다.

[0198] 각각의 시험 샘플은 그런 다음 시험되기 전에 40시간 동안 (ASTM 조건 (23 ± 2°C 및 50 ± 10% 상대 습도)에서) 컨디셔닝하였다. 각각의 샘플은 50 lb 로드 셀을 갖춘 MTS 유니버설 인장 시험 기계를 사용하여 시험되었으며, 실패할 때까지 10 in/min의 속도로 당겨졌다. 도 6 참조 - 더욱이 결합된 영역으로부터 각각의 시험 샘플의 자유 단부는 MTS 유니버설 인장 시험 기계에 고정되었다. 밀봉 온도당 시험 온도 및 피크 하중 평균 (5개의 반복 시험 샘플로부터의 것)이 보고되었다.

[0199] 실험적

[0200] I. 수지 및 물질

[0201] LDPE-1

[0202] LDPE-1의 경우, 중합은 4개의 반응 구역을 갖는 관형 반응기에서 수행하였다. 각각의 반응 구역에서, 반응 매질을 냉각 및/또는 가열을 위해 가압된 물을, 이 물을 반응기의 재킷을 통해 반대 흐름으로 순환시킴에 의해 사용하였다. 유입구-압력은 2150 bar였다. 에틸렌 처리는 약 45 t/h였다. 각각의 반응 구역은 하나의 유입구 및 하나의 유출구를 가졌다. 각각의 유입 스트림은 이전의 반응 구역으로부터 유출구 스트림 및/또는 첨가된 에틸렌-풍부 공급물 스트림으로 구성되었다. 에틸렌은 에틸렌에 아세틸렌의 미량 (최대 5 mol ppm)을 허용하는 사양에 따라 공급되었다. 따라서, 폴리머 중의 혼입된 아세틸렌의 최대 잠재적인 양은 에틸렌계 폴리머의 모노머성 단위의 총 물을 기준으로 16 몰 ppm 이하이다. 반응기 유출구에서 비-전환된 에틸렌 및 다른 기체성 성분은 고압 및 저압 재순환을 통해 재순환되고 부스터, 1차 및 하이퍼 (2차) 압축기를 통해 압축되었다. 유기 페온사이드 (표 1 참조)가 각각의 반응 구역에 공급되었다. 이 중합의 경우, 프로피온알데하이드 (PA) 및 n-부탄 모두가 사슬 이동제로서 사용되었고, 각각의 반응 구역에 존재하였다. 에틸렌 풍부 반응기 공급물 스트림은 심지어 적용된 사슬 이동제의 농도를 함유한다.

[0203] 반응 구역 1에서 제1 피크 온도 (최대 온도)에 도달한 후, 반응 매질을 가압된 물의 도움으로 냉각시켰다. 반응 구역 1의 유출구에서, 반응 매질은 재-캐시를 위해 유기 파산화물을 함유하는 신선한, 차가운 에틸렌-풍부 공급물 스트림을 주입함으로써 추가로 냉각되었다. 제2 반응 구역의 단부에서, 제3 반응 구역에서 추가 중합을 가능하게 하기 위해, 유기 페온사이드가 공급되었다. 이 공정을 제3 반응 구역의 단부에서 반복하여 제4 반응 구역에서 추가의 중합을 가능하게 하였다. 폴리머는 약 230-250°C의 용융 온도에서 단일 스크류 압출기 디자인을 사용하여 압출 및 펠릿화되었다 (그램당 약 30개 펠렛). 4개의 반응 구역에서의 에틸렌-풍부 공급물 스트림의 중량비는 X:(1.00-X):0.00:0.00이고, 여기서 X는 전체 에틸렌 풍부 공급물 스트림의 중량 분율이고, X는 표 3에서 "전면에 대한 에틸렌/wt%"로 지정되어 있다. 내부 처리 속도는 각각 1, 2, 3 및 4번 째 반응 구역에 대해 대략 15, 13, 12 및 12 m/sec였다. 추가 정보는 표 2와 3에서 발견될 수 있다.

**표 1**

LDPE-1에 대한 개시제	
개시제	약어
tert-부틸 페온시-2-에틸 헥사노에이트	TBPO
디-tert-부틸 파산화물	DTBP

표 2

LDPE-1에 대한 압력 및 온도 조건									
	유입구-압력 / bar	시작-온도 / °C	재개시 온도 2차 구역 / °C	재개시 온도 3차 구역 / °C	재개시 온도 4차 구역 / °C	1차 피크 온도/ °C	2차 피크 온도/ °C	3차 피크 온도/ °C	4차 피크 온도/ °C
LDPE-1	2150	152	183	248	253	319	314	314	301

표 3

LDPE-1의 추가 정보				
	퍼옥사이드	CTA	중량에 의한 보충 흐름 비 PA/n-부탄	전면에 대한 에틸렌/wt%
LDPE-1	TBPO/DTBP	PA /n-부탄	1.0	47

## HDPE 1-5

HDPE-1 내지 HDPE-5의 경우, 모든 원료 (모노머 및 코모노머) 및 공정 용매 (좁은 끓는점 범위, 고-순도 이소파라핀성 용매)를 반응 환경에 도입하기 전에 분자체로 정제하였다. 수소는 고순도 등급으로 가압된 실린더에서 공급되었으며 더 이상 정제되지 않았다. 반응기 모노머 공급물 스트림을 기계적 압축기를 통해 반응 압력 이상으로 가압하였다. 용매 및 코모노머 공급물을 펌프를 통해 반응 압력 이상으로 가압하였다. 개별적인 촉매 성분을 정제된 용매로 수작업으로 배치 희석하고, 반응 압력 이상으로 가압하였다. 모든 반응 공급물 흐름은 질량 유량계로 측정되고 컴퓨터 자동화 밸브 제어 시스템으로 독립적으로 제어되었다. 신선한 코모노머 공급물 (필요 하다면)을 기계적으로 가압하여 반응기에 공급물 스트림 안으로 주입하였다.

연속 용액 중합 반응기는 열 제거가 있는 연속 교반식 탱크 반응기 (CSTR)와 유사한 액체 충전, 비-단열, 등온, 순환하는 루프식 반응기로 구성된다. 모든 신선한 용매, 모노머, 코모노머, 수소 및 촉매 성분 공급물의 독립적인 제어가 가능하였다. 반응기에 대한 총 신선한 공급물 스트림 (용매, 모노머, 코모노머, 및 수소)은 공급물 스트림을 열교환기를 통해 통과시킴으로써 온도 조절되었다. 중합 반응기로의 총 신선한 공급물은 2개의 위치에서 반응기로 주입되었고, 각각의 주입 위치 사이에는 대략 동등한 반응기 용적을 가졌다. 신선한 공급물은 총 신선한 공급물 질량 흐름의 절반을 수용하는 각각의 주입기로 제어되었다.

촉매 성분은 특별히 설계된 주입 침을 통해 중합 반응기에 주입하고, 반응기에 주입하기 전에 하나의 혼합된 촉매/공촉매 공급물 스트림으로 조합하였다. 1차 촉매 성분 공급물은 지정된 목표에서 반응기 모노머 전환을 유지하기 위해 컴퓨터로 제어되었다. 공촉매 성분은 계산된 지정된 몰비에 기초하여 1차 촉매 성분에 공급되었다. 각각의 새로운 주입 위치 (공급물 또는 촉매 중 하나)를 즉시 따라, 공급물 스트림은 순환 중합 반응기 내용물과 함께 정적 혼합 요소로 혼합되었다. 반응기의 내용물은 대부분의 반응의 열을 제거하는 담당을 하는 열 교환기를 통해, 지정된 온도로 등온 반응 환경을 유지하는 담당을 하는 냉각제 측면의 온도로 계속해서 순환하였다. 반응기 루프 둘레의 순환은 펌프에 의해 제공되었다. 최종 반응기 유출물은 적합한 시약 (물)의 첨가 및 이들과 반응으로 탈활성화된 구역으로 들어갔다. 이 동일한 반응기 유출구 위치에서, 다른 첨가제가 또한 첨가될 수 있다.

촉매 탈활성화 및 첨가제 첨가에 이어서, 반응기 유출물은 탈휘발화 시스템으로 들어가고, 여기서 폴리머는 비-폴리머 스트림으로부터 제거되었다. 단리된 폴리머 용융물을 웨腼화하고 수집하였다. 비-폴리머 스트림은 대부분의 에틸렌을 분리하는 다양한 설비를 통해 통과되어, 시스템에서 제거되었다. 대부분의 용매 및 미반응된 코모노머는 정제 시스템을 통과한 후 반응기로 재순환되었다. 소량의 용매 및 코모노머가 공정으로부터 탈기되었다. 반응기에서의 공정 조건은 표 4 및 표 5에 요약되어 있다.

표 4

촉매 정보	
	CAS 명칭

Cat. A	(tert-부틸(디메틸(3-(피롤리딘-1-일)-1H-인덴-1-일)실릴)아미노)디메틸티타늄
Co-Cat. B	아민, 비스(수소화된 탈로우 알킬)메틸, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-)
Co-Cat. C	알루미녹산, 이소-Bu Me, 분지형, 환형 및 선형; 변형된 메틸 3A 알루미녹산

표 5

고밀도 폴리에틸렌을 생산하기 위한 공정 조건						
샘플 #	Units	HDPE-1	HDPE-2	HDPE-3	HDPE-4	HDPE-5
반응기 구성		단일 반응기				
코모노머		1-옥텐	none	none	none	none
반응기 총 용매 흐름	lb/hr	2746	1986	2777	2381	2775
반응기 총 에틸렌 흐름	lb/hr	407	391	413	354	411
반응기 총 코모노머 흐름	lb/hr	18	0	0	0	0
반응기 수소 공급물 흐름	SCCM	9088	8498	19067	4659	8998
반응기 제어 온도	° C	142	167	160	150	150
반응기 에틸렌 전환	%	85.5	89.9	85.3	85.5	84.1
반응기 점도	센티-푸아즈	82	10	8	223	66
반응기 촉매	유형	Cat. A				
반응기 공축매 1	유형	Co-Cat. B				
반응기 공축매 2	유형	Co-Cat. C				
반응기 촉매 효율	g 폴리머/ g 촉매 금속	5452000	865000	3239000	6362000	4956000
반응기 공축매 대 촉매 금속 몰비	비	1.4	1.1	1.4	1.4	1.4
반응기 포착제 대 촉매 금속 몰비	비	8.0	5.0	8.0	8.0	8.0

[0213]

폴리머는 소량 (ppm)의 1종 이상의 안정제로 전형적으로 안정화된다. 폴리머, 및 관련된 특성은 아래 표 6 및 7에 열거되어 있다.

표 6

LDPE 수지 및 HDPE 수지의 밀도 및 용융 지수					
	밀도 (g/cc)	I2 (g/10min)	I10 (g/10min)	DMS G' (G" = 5kPa에서) (Pa) @ 190 ° C	DMS G' (G" = 500Pa에서) (Pa) @ 170 ° C
LDPE-1 (관형)	0.9194	6.9	81.9	3500	129
LDPE-2 (관형)*	0.9192	4.6	NM	3908	156
AGILITY EC 7000 (관형)	0.9190	3.9	NM	3936	156
HDPE-1	0.9462	4.3	24.9	NM	NM
HDPE-2	0.9563	20.2	133	NM	NM
HDPE-3	0.9654	62	384	NM	NM
HDPE-4	0.9567	1.0	6.4	NM	NM
HDPE-5	0.9576	4.9	28.42	NM	NM
HDPE-6*	0.9543	9.8	NM	NM	NM
HDPE-7*	0.9571	2.0	NM	NM	NM
HDPE 10462N	0.9630	10	NM	NM	NM

[0214]

\*LDPE-2는 AGILITY EC 7000과 LDPE-1의 중량으로 50%/50%의 용융 블렌드이다. \*HDPE-6는 HDPE-1과 HDPE-2의 중량으로 40%/60%의 용융 블렌드이다. \*HDPE-7은 HDPE-4와 HDPE-5의 중량으로 50%/50%의 용융 블렌드이다. NM = 측정되지 않음

[0215]

표 7

HDPE 수지의 분자량 및 분자량 분포 - 삼중 검출기 GPC로부터 통상적 보정				
	$M_{n,cc}$ (g/mol)	$M_{w,cc}$ (g/mol)	$M_{z,cc}$ (g/mol)	$M_{w,cc} / M_{n,cc}$
HDPE-1	34,134	72,540	125,343	2.13
HDPE-2	19,654	46,383	83,398	2.36
HDPE-3	16,855	36,643	61,025	2.17
HDPE-4	48,112	104,138	184,869	2.16
HDPE-6	21,423	51,564	95,630	2.41
HDPE-7	40,163	87,777	159,201	2.19
HDPE 10462N	19,369	63,741	215,413	3.29

[0217]

## II. 조성물

[0219]

용융 블렌드 샘플 (조성물)을 30mm 동-회전하는 치합형 Coperion Werner-Pfleiderer ZSK-30 이축 압출기에서 생성하였다. ZSK-30은 960mm의 전체 길이 및 32의 L/D 비를 갖는 10개의 배럴 부문을 가지고 있다. 압출기는 V-벨트로 기어 박스에 연결된 DC 모터로 구성되어 있다. 15hp (11.2kW) 모터는 제어 캐비닛에 위치한 GE 조정 가능한 속도 드라이브로 구동되었다. 스크류 샤프트 속도의 제어 범위는 1:10이었다. 최대 압출기 스크류 속도는 500rpm이었다. 압출기 자체는 5개의 온도 제어된 구역을 구성하는 30mm 스페이서와 함께 여덟 (8) 개의 가열된/냉각된 배럴 부문을 가지고 있다. 이것은 냉각된 유일한 공급 부문과 가열된 유일한 다이 부문을 가지고 있고, 그리고 타이-로드로 함께 묶여 기계 프레임 상에 지지되어 있다. 각각의 부문은 모난 절반-쉘 가열기로 전기적으로 가열될 수 있으며 냉각 채널의 특별한 시스템에 의해 냉각될 수 있다. 스크류는 스크류-깃을 단 성분과 특별한 혼련 요소가 임의의 요구된 순서로 설치된 연속 샤프트로 구성되어 있다. 요소는 열쇠와 열쇠 구멍에 의해 방사상으로 그리고 스크류된 방식 스크류 팁으로 축 방향으로 함께 고정되고 있다. 스크류 샤프트는 커플링에 의해 기어-샤프트에 연결되어 있으며 분해를 위해 배럴에서 쉽게 제거될 수 있다. 용융 블렌드는 GPC, DSC, 용융 지수, 밀도, 레올로지, 용융 강도 및 헥센 추출가능 특성규명에 대해 펠렛화되었다. 조성물은 표 8-11에 나타내어진다. 일부 조성물 특성은 아래 표 12-18에 열거되어 있다. DSC 프로파일은 도 1-4에 도시되어 있다. 추가 특성은 아래의 연구 1-3에서 논의된다.

표 8

조성물 (연구 1)				
	제1 조성물	제2 조성물	제1 조성물 wt%	제2 조성물 wt%
샘플 1 비교	Agility EC 7000	-	100	-
샘플 2	Agility EC 7000	HDPE-1	85	15
샘플 3	Agility EC 7000	HDPE-6	85	15
샘플 4	Agility EC 7000	HDPE-6	80	20
샘플 5	Agility EC 7000	HDPE-2	85	15
샘플 6	Agility EC 7000	HDPE-3	80	20

표 9

추가 조성물 (연구 2)				
	제1 조성물	제2 조성물	제1 조성물 wt%	제2 조성물 wt%
샘플 9 비교	LDPE-1	-	100	-
샘플 10	LDPE-1	HDPE-7	85	15
샘플 11	LDPE-1	HDPE-1	85	15
샘플 12	LDPE-1	HDPE-6	85	15
샘플 13	LDPE-1	HDPE-2	85	15

[0221]

표 10

[0222]

추가 조성물 (연구 2 참조)				
	제1 에틸렌계 폴리머	제2 조성물	제1 조성물 wt%	제2 조성물 wt%
샘플 7	LDPE-2	HDPE-2	85	15
샘플 8	LDPE-2	HDPE-3	85	15

표 11

[0223]

추가 조성물 (연구 3)					
	제1 조성물	제2 성분	제1 조성물 wt%	제2 조성물 wt%	I2 (1차 에틸렌계 폴리머)에 대한 I2 (2차 조성물)의 비
샘플 14 비교	Agility EC 7000	-	100	-	-
샘플 15 비교	Agility EC 7000	HDPE 10462N	98	2	2.63
샘플 16	Agility EC 7000	HDPE 10462N	85	15	2.63
샘플 17 비교	Agility EC 7000	HDPE 10462N	60	40	2.63
샘플 18 비교	Agility EC 7000	HDPE 10462N	20	80	2.63
샘플 19	Agility EC 7000	HDPE-4	85	15	0.26

표 12

[0224]

조성물의 특성							
	밀도 (g/cc)	I2 (g/10min)	I10 (g/10min)	I2(2차 조성물) 대 I2 (1차 조성물)의 비 0.50 내지 2.70	I2 (조성물) 대 I2 (제2 조성물)의 비 0.30 내지 2.60	I2(조성물) 대 I2 (1차 조성물)의 비 0.50 내지 3.00	헥산 추출가능 (wt%)
샘플 1 비교	0.919	3.9	46.4	-	-	-	3.79
샘플 2	0.9246	3.0	32.7	1.10	0.70	0.78	측정되지 않음
샘플 3	0.925	3.8	38.2	2.56	0.39	0.96	측정되지 않음
샘플 4	0.9265	6.4	61.7	2.56	0.65	1.65	2.48
샘플 5	0.925	4.9	54.0	5.13	0.24	1.25	측정되지 않음
샘플 6	0.9273	11.1	107.6	15.38	0.18	2.83	2.47
샘플 7	0.9244	5.2	53.4	4.35	0.26	1.13	2.77
샘플 8	0.9252	6.5	66.3	13.48	0.11	1.42	2.70

표 13

[0225]

조성물의 특성							
	밀도 (g/cc)	I2 (g/10min)	I10 (g/10min)	I2(2차 조성물) 대 I2 (1차 조 성물)의 비 0.50 내지 2.70	I2 (조성물) 대 I2 (2차 조 성물)의 비 0.30 내지 2.60	I2(조성물) 대 I2 (1차 조 성물)의 비 0.50 내지 3.00	헥산 추출가능 (wt%)
샘플 9 비교	0.9194	6.9	81.9	-	-	-	3.32
샘플 10	0.9246	4.0	41.8	0.29	2.00	0.58	2.67

샘플 11	0.924	4.9	51.4	0.62	1.14	0.71	측정되지 않음
샘플 12	0.9243	6.4	68.5	1.45	0.65	0.93	측정되지 않음
샘플 13	0.9253	7.7	76.1	2.90	0.38	1.11	2.57

표 14

조성물의 DSC 결과								
	결정화의 열 (J/g)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	Tc3 (°C)	융합열	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tm3 (°C)
샘플 1	138.1	55	95		138.3	107.2		
샘플 2	152.4	56.7	96.8	112.3	153.1	105.8	123.8	
샘플 3	155.7	56.7	95.5	113	153.3	105.8	123.8	125.5
샘플 4	155.7	57.2	95.8	110.5	157.9	105.5	123.5	126.3
샘플 6	158.7	57.2	95	115.8	160.3	105.8	126.8	128.0
샘플 7	152.9	57.2	95.8	110.8	155.4	105.5	122.8	126.3
샘플 8	152.6	56.5	95	112	154.4	105.5	123.3	127.5

표 15

조성물의 DSC 결과								
	결정화의 열 (J/g)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)	Tc3 (°C)	융합열	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tm3 (°C)
샘플 9	138.7	55	95.3		139.2	107.5		
샘플 10	155.2	56.7	95.5	113.5	153.7	106.0	125.0	127.8
샘플 13	153.6	56.5	95.8	110.5	156.5	105.5	122.3	126.3

표 16

조성물의 용융 강도 및 DMS 특성								
	용융 강도 (cN)	파괴시 속도 (mm/s)	0.1rad/s에서 DMS 접도 (V) (Pa?s)	100rad/s에서 DMS 접도 (V) (Pa?s)	0.1rad/s에서 V 대 100rad/s에서 V의 비	0.1rad/s에서 탄델타	100rad/s에서 탄델타	190°C에서 DMS (G' (G"= 5kPa, 190°C에서) (Pa)) DMS G' (G"= 500Pa에서) (Pa)
샘플 1	10.1	342	4873	315	15.5	3.574	0.849	3956 156
샘플 2	12.7	365	5746	426	13.5	3.391	0.980	3513 154
샘플 3	8.9	407	3484	304	11.5	4.578	1.009	3575 157
샘플 4	5.7	365	2307	297	7.8	6.917	1.136	3058 119
샘플 5	11.2	344	4648	365	12.7	3.569	0.994	3538 144
샘플 6	3.9	595	1418	213	6.7	9.217	1.186	3197 122
샘플 7	9.6	334	3246	283	11.5	4.056	1.009	3646 158
샘플 8	8.5	325	2707	246	11.0	4.348	1.023	3729 159

표 17

조성물의 용융 강도 및 DMS 특성								
							190°C에서 DMS	170°C에서 DMS

	용융 강도 (cN)	파괴시 속도 (mm/s)	0.1rad/s에서 DMS 점도 (V) (Pa?s)	100rad/s에서 DMS 점도 (V) (Pa?s)	0.1rad/s에서 V 대 100rad/s에서 V의 비	0.1rad/s에서 탄델타	100rad/s에서 탄델타	G' (G"= 5KPa에서) (Pa)	DMS G' (G" = 500Pa에서) (Pa)
샘플 9	4.8	333	2419	253	9.6	6.404	0.966	3500	129
샘플 10	8.5	388	3795	386	9.8	5.015	1.026	3120	123
샘플 11	7.1	411	3031	349	8.7	5.882	1.086	3063	120
샘플 12	4.5	341	1922	261	7.4	8.262	1.142	3102	118
샘플 13	5.0	438	2046	263	7.8	7.375	1.115	3175	124

표 18

[0230]

조성물의 GPC 데이터												
	삼중 검출기 GPC를 사용한 통상적 보정				삼중 검출기 GPC를 사용한 LS 보정 (M <sub>w</sub> (LS-abs) / M <sub>n</sub> (cc-GPC)에 대해 예외)				고유 점도 및 gpcBR			
	M <sub>n,cc</sub> (g/mol)	M <sub>w,cc</sub> (g/mol)	M <sub>z,cc</sub> (g/mol)	M <sub>w,cc</sub> /M <sub>n,cc</sub>	M <sub>w,abs</sub> (g/mol)	M <sub>z,abs</sub> (g/mol)	M <sub>z,abs</sub> /M <sub>w,abs</sub>	M <sub>w,abs</sub> / M <sub>n,cc</sub>	IV <sub>cc</sub> (d1/g)	IV <sub>w</sub> (d1/g)	gpcBR	IV <sub>c</sub> / I <sub>V<sub>w</sub></sub>
샘플 1	12623	120826	470549	9.57	269438	3410039	12.7	21.3	1.783	0.920	2.477	1.938
샘플 2	14259	118012	468696	8.28	249665	2934571	11.8	17.5	1.765	0.991	2.063	1.780
샘플 3	13231	111727	466288	8.44	241362	3198884	13.3	18.2	1.686	0.938	2.155	1.797
샘플 4	13393	96480	454481	7.20	242443	4480334	18.5	18.1	1.517	0.888	2.330	1.708
샘플 6	12422	92954	460538	7.48	241313	4758133	19.7	19.4	1.463	0.830	2.556	1.763
샘플 7	13776	111091	550571	8.06	273014	3801713	13.9	19.8	1.653	0.916	2.482	1.804
샘플 8	12636	111394	563063	8.82	279798	3862350	13.8	22.1	1.646	0.889	2.625	1.851
샘플 9	12012	103886	480394	8.65	280797	5225538	18.6	23.4	1.585	0.836	2.923	1.896
샘플 10	13516	104831	469161	7.76	266900	4645957	17.4	19.7	1.612	0.930	2.437	1.734

샘플 1 3	13623	97329	461965	7.14	251696	4379034	17.4	18.5	1.521	0.870	2.498	1. 74 8
--------------	-------	-------	--------	------	--------	---------	------	------	-------	-------	-------	---------------

## 연구 1 - 압출 코팅 및 열 밀봉 강도

[0231] 샘플 1C 및 2-6에 대해 압출 코팅 특성 및 열 밀봉 특성을 검사하였다. 상기 표 8 참조. 결과는 표 19-21에 나타내어 진다.

표 19

압출 코팅 결과 (연구 1)								
	440 fpm에서 넥-인 (인치)	880 fpm에서 넥-인 (인치)	드로우 다운 (fpm)	감소된 속도 드로우 다운 (fpm)	단일 스크류를 구동하는 모터의 마력 (HP)	전류 (암페어 수)	용융 온도 (deg. F)	압력 (psi)
샘플 1	2.000	1.75	NB	시험되지 않음	22	118	601	1074
샘플 2	2.125	1.875	NB	시험되지 않음	28	126	605	1502
샘플 3	2.125	1.75	NB	1150	25	123	604	1300
샘플 4	2.125	1.875	NB	1243	25	128	603	1393
샘플 5	2.125	1.875	NB	1349	24	121	602	1188
샘플 6	2.125	1.875	NB	1386	23	124	600	1050

[0234] \*NB = 압출물이 최대 라인 속도 (1500 fpm)에서 파손되지 않았다.

표 20

	각각의 조성물의 열 밀봉 강도 (연구 1)							
	열 밀봉 강도 (lbs) 평균 $\pm$ SD (n = 5)							
밀봉 온도	80° C	90° C	100° C	110° C	120° C	130° C	140° C	150° C
샘플 1 비교	0	1.3 $\pm$ 0.8	3.0 $\pm$ 0.3	3.2 $\pm$ 0.4	3.2 $\pm$ 0.7	3.1 $\pm$ 0.6	3.3 $\pm$ 0.5	3.2 $\pm$ 0.6
샘플 2	0	0	1.9 $\pm$ 0.6	2.8 $\pm$ 0.3	3.0 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 0.4	3.4 $\pm$ 0.4	3.0 $\pm$ 0.6
샘플 3	0	0	1.9 $\pm$ 0.5	2.6 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.4	2.4 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.3	3.1 $\pm$ 0.5
샘플 4	0	0.1?0	1.8 $\pm$ 0.3	2.5 $\pm$ 0.2	2.3 $\pm$ 0.4	2.8 $\pm$ 0.2	3.1 $\pm$ 0.6	3.5 $\pm$ 0.4
샘플 5	0	0	1.6 $\pm$ 0.3	2.2 $\pm$ 0.2	2.3 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.3	2.4 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.2
샘플 6	0	0	0.4 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.3	1.2 $\pm$ 0.3	1.3 $\pm$ 0.3	1.6 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.2

[0235] 샘플 2-6 각각은 동일한 LDPE (AGILITY EC 7000)를 함유하고, 그리고 또한 소량의 HDPE 수지를 함유한다. 이들 샘플은 양호한 압출 코팅 성능 (상대적으로 낮은 넥-인 값 및 상대적인 높은 드로우 다운 값)을 나타냈다. 그러나, 샘플 2-4는 특히 110°C 이상의 온도에서 더 나은 "열 밀봉 강도"를 나타내어, "HDPE (제2 조성물)" 대 "LDPE (제1 조성물)"의 용융 지수 (I2) 비가 0.50 내지 2.70일 때, 더 높은 열 밀봉 강도 결과를 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 이 비율 범위는 열 밀봉 과정 동안 밀봉된 계면에서 폴리머 분자에 대한 더 빠른 상호-확산 속도를 제공한다는 것이 상정된다. 용융 지수 비가 0.50 미만이면 드로우 다운 값은 감소하기 시작할 것이다 (예를 들면 표 19 참조). 샘플 1은 HDPE를 갖지 않고, 표 21에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 샘플 2-6보다 더 높은 WVTR (장벽이 더 열등함)을 갖는다.

표 21

[0237]

## 각각의 조성물의 WVTR

샘플	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5	샘플 6
WVTR [g · mil/(100 in <sup>2</sup> · 일)]	1.81±0.02	1.63±0.13	1.57±0.04	1.62±0.11	1.47±0.04	1.38±0.15

[0238]

WVTR 평균 +/- SD

[0239]

## 연구 2 - 압출 코팅 및 열 밀봉 강도

[0240]

샘플 9C 및 10-13에 대해 압출 코팅 특성 및 열 밀봉 특성을 검사하였다. 상기 표 9 참조. 결과는 표 22-24에 나타내어 진다.

표 22

	440 fpm에서 넥-인 (인치)	880 fpm에서 넥-인 (인치)	드로우 다운 (fpm)	감소된 속도 드로우 다운 (fpm)	단일 스크류를 구동하는 모터의 마력 (HP)	전류 (암페어 수)	용융 온도 (deg. F)	압력 (psi)
샘플 9	3.000	2.625	NB	NB	21	120	599	847
샘플 10	2.625	2.25	NB	1491	27	128	601	1427
샘플 11	2.625	2.25	NB	NB	25	122	602	1283
샘플 12	2.625	2.25	NB	NB	23	120	600	1137
샘플 13	2.625	2.25	NB	NB*	22	118	597	992

[0242]

\*NB = 압출물이 최대 라인 속도 (1500 fpm)에서 파손되지 않았다; 드로우 다운 값이 1500 fpm보다 상당히 더 크다는 것이 추정된다.

표 23

	열 밀봉 강도 (1bs)							
밀봉 온도	80° C	90° C	100° C	110° C	120° C	130° C	140° C	150° C
샘플 9 비교	0	1.8±0.8	2.6±0.1	3.3±0.4	3.3±0.5	3.3±0.5	3.7±0.5	3.9±0.4
샘플 10	0	0	1.7±0.4	2.4±0.3	2.5±0.2	2.8±0.3	2.8±0.4	2.9±0.2
샘플 11	0	0	0.7±0.4	2.5±0.2	2.6±0.4	2.6±0.2	2.9±0.3	3.0±0.3
샘플 12	0	0	1.8±0.4	2.4±0.1	2.6±0.2	2.4±0.6	2.9±0.3	3.1±0.6
샘플 13	0	0	0.8±0.3	1.5±0.2	1.5±0.3	2.0±0.2	1.9±0.2	2.1±0.3

[0244]

샘플 10-13 각각은 동일한 LDPE (LDPE-1)를 함유하고, 그리고 또한 소량의 HDPE 수지를 함유한다. 모든 샘플은 양호한 압출 코팅 성능 (상대적으로 낮은 넥-인 값 및 상대적인 높은 드로우 다운 값)을 나타냈다. 그러나, 샘플 10에 대한 드로우 다운 값은 샘플 11-13의 드로우 다운 값 만큼 양호하지 않다. 또한, 샘플 10-12은 특히 110°C 이상의 온도에서 더 나은 "열 밀봉 강도"를 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 이들 결과는 "HDPE (제2 조성물)" 대 "LDPE (제1 에틸렌계 폴리머)"의 용융 지수 (I2) 비가 0.50 내지 2.70 (샘플 11 및 12)일 때, 더 나은 벨런스의 압출 코팅 특성 및 더 높은 열 밀봉 강도 결과를 나타낸다. 샘플 9는 HDPE를 함유하지 않고, 아래 표 24에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 샘플 10-13보다 더 높은 WVTR (장벽이 더 열등함)을 갖는다.

표 24

샘플	샘플 9	샘플 10	샘플 11	샘플 12	샘플 13
WVTR [g · mil/(100 in <sup>2</sup> · 일)]	1.97	1.45	1.74	1.61	1.44

[0246]

샘플 7 및 8 (양자는 AGILITY EC 7000과 LDPE-1의 블랜드인 LDPE-2를 함유한다). 상기 표 10 참조. 각각의 샘플은 440fpm에서 약 2.38인치의 넥-인으로 양호한 압출 코팅 성능을 나타냈고, 드로우 다운 값을 약 1480 fpm

이상 속도로 감소했다.

[0247] **연구 3- 압출 코팅 및 WVTR**

[0248] 샘플 14C, 15C, 16, 17C, 18C 및 19에 대한 압출 코팅 특성 및 "수증기 투과율" 특성을 검사하였다. 상기 표 11 참고. 결과는 표 25 및 26에 나타내어 진다.

표 25

추가 압출 코팅 결과 (연구 3)								
	440 fpm 에서 넥-인 (인치)	880 fpm 에서 넥-인 (인치)	드로우 다 운 (fpm)	감소된 속도 드로우 다운 (fpm)	HP (마력)	전류 (amp)	용융 온도 (deg. F)	압력 (psi)
샘플 14	2.000	1.875	NB	1250	22	119	601	1061
샘플 15	2.125	1.875	1174	시험되지 않음	23	122	599	1097
샘플 16	2.000	1.875	1200	시험되지 않음	25	125	602	1316
샘플 17	2.125	2.000	920	시험되지 않음	29	127	603	1554
샘플 18	2.875	2.750	1423	시험되지 않음	32	134	608	2118
샘플 19	2.125	-	880	시험되지 않음	30	131	609	1888

표 26

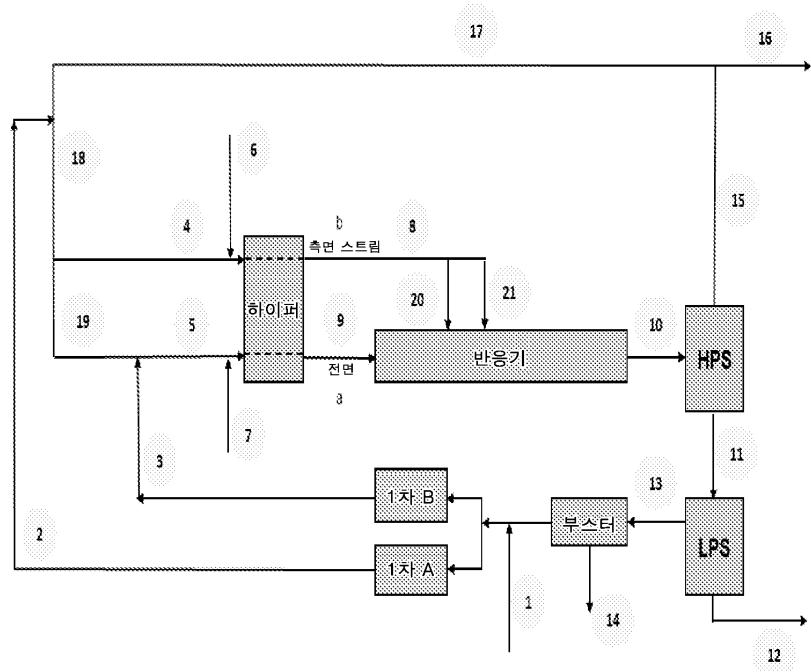
각각의 조성물의 WVTR (연구 3)						
샘플	샘플 14	샘플 15	샘플 16	샘플 17	샘플 18	샘플 19
WVTR (g/100 in <sup>2</sup> /1 일)	1.92±0.10	1.71±0.01	1.54±0.22	1.13±0.23	1.05±0.01	1.85±0.19

[0251] 샘플 15-19 각각은 동일한 LDPE (AGILITY EC 7000), 및 가변량의 HDPE를 함유한다. 비교 샘플 18은 과반량의 HDPE를 함유한다. 샘플 15는 바람직한 것보다 더 높은 수준의 LDPE를 함유한다. 표 25 및 26에서 볼 수 있는 바와 같이, 샘플 16은 더 나은 밸런스의 압출 코팅 특성 (낮은 넥-인 및 높은 드로우 다운) 및 수증기 투과율 (낮은 WVTR)을 나타냈다. 비교 샘플 15, 17 및 18은 높은 WVTR 값 (샘플 15), 또는 좋지 못한 압출 코팅 특성 (예를 들면, 샘플 17에 대해 높은 넥-인 및 낮은 드로우 다운, 샘플 18에 대해 높은 넥-인) 중 어느 하나를 가진다. 적어도 65 wt%의 LDPE를 함유하는 본 발명의 조성물은 보다 많은 HDPE를 함유하는 비교 샘플 (샘플 18)에 비교하여 그리고 너무 많은 LDPE를 함유하는 비교 샘플 15에 비교하여 더 나은 밸런스의 압출 코팅 특성 및 WVTR을 가진다는 것이 밝혀졌다.

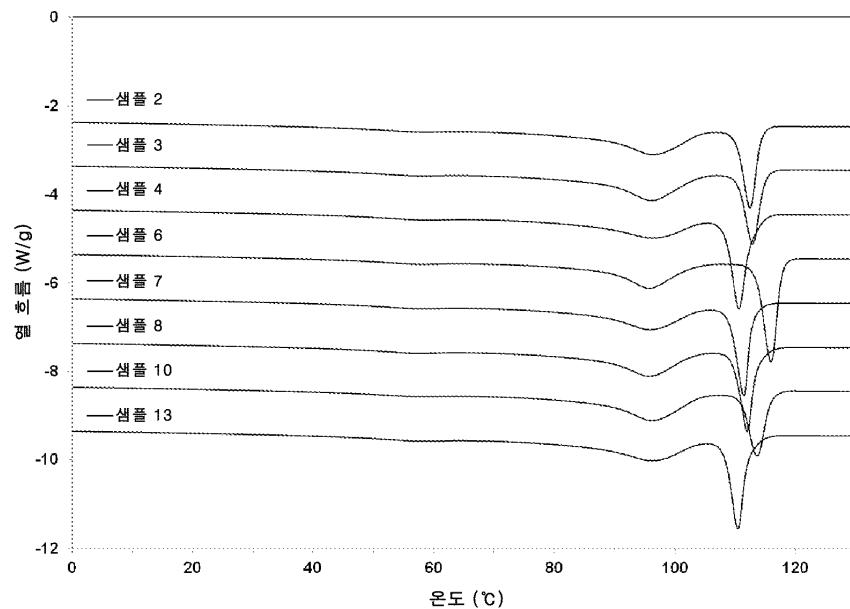
[0252] 샘플 19에 비교될 때, 샘플 16은 더 나은 밸런스의 상기 특성을 나타낸다 - 표 25 및 26 참조. 이 연구에 대해, "HDPE (제2 조성물)" 대 "LDPE (제1 조성물)"의 용융 지수 (I2) 비가 0.50 내지 2.70일 때, 더 나은 밸런스의 압출 코팅 특성 및 더 낮은 WVTR 결과가 발견되었다. 이 비율 범위는 더 높은 결정도 및 더 낮은 WVTR로 이어지는 더 빠른 결정화 속도를 제공한다는 것이 상정된다. 샘플 14는 HDPE를 가지지 않고, 그리고 본 발명의 샘플 16보다 더 높은 WVTR (장벽이 더 열등함)을 가진다.

## 도면

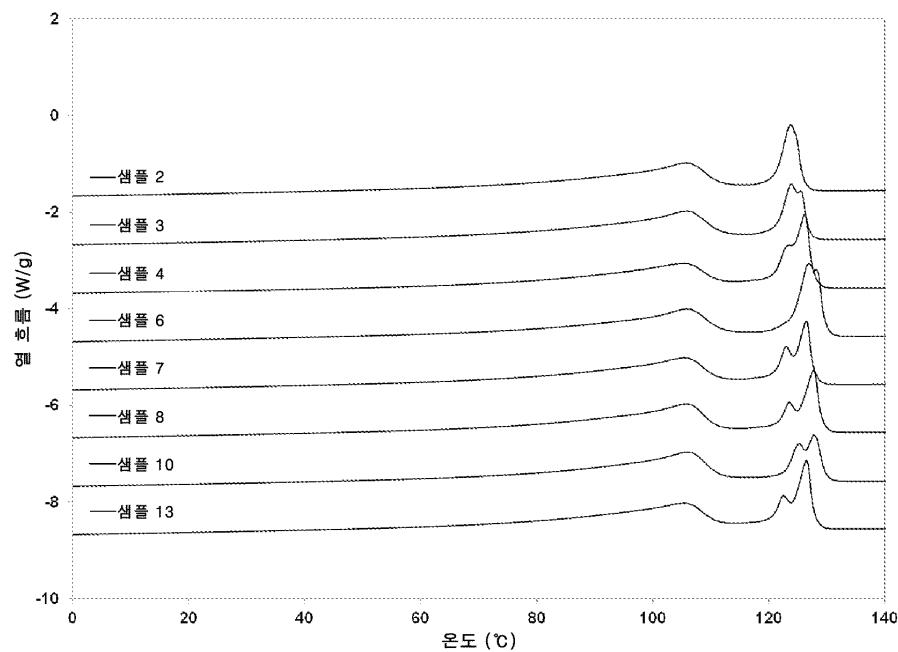
## 도면1



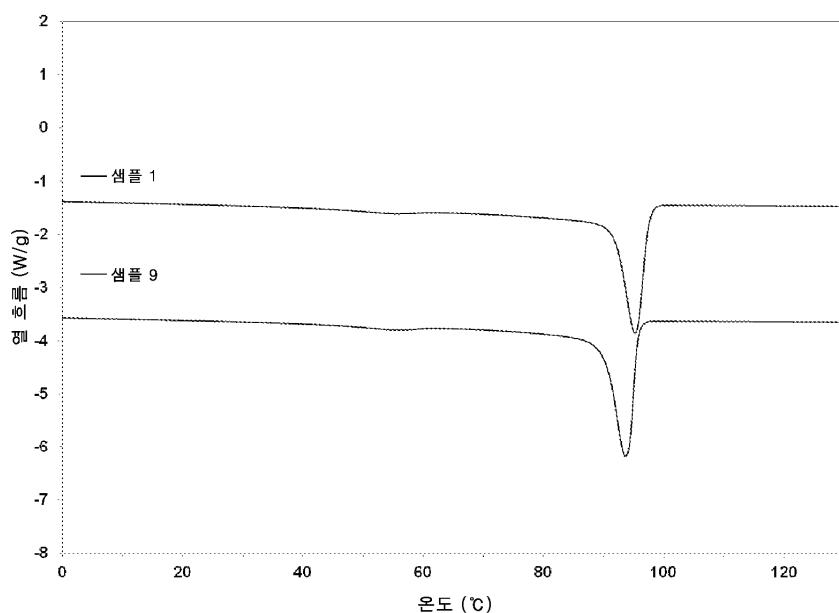
## 도면2



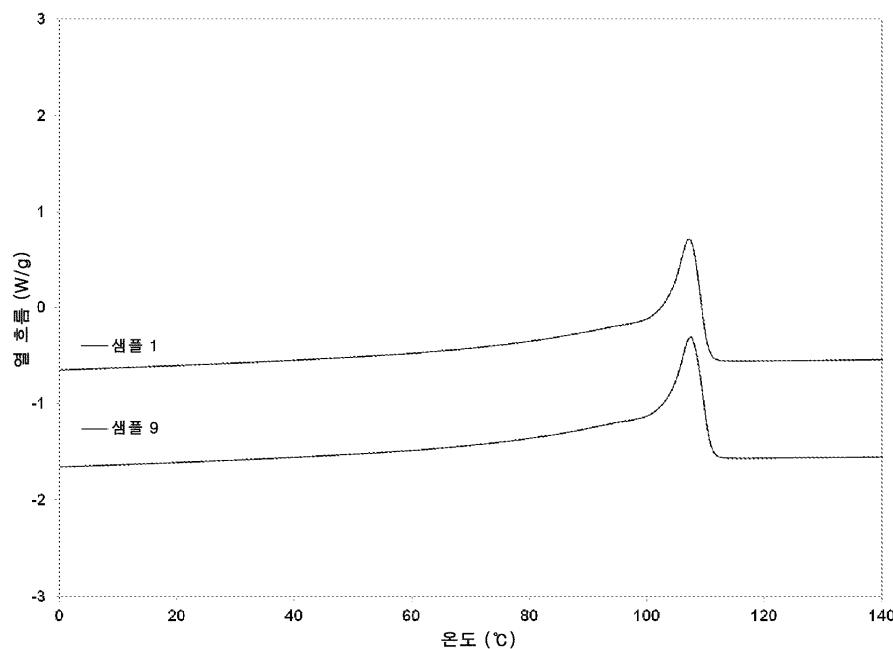
## 도면3



## 도면4



### 도면5



### 도면6

