



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월14일
(11) 등록번호 10-1768245
(24) 등록일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7022434
(22) 출원일자(국제) 2011년01월27일
심사청구일자 2016년01월08일
(85) 번역문제출일자 2012년08월28일
(65) 공개번호 10-2012-0123488
(43) 공개일자 2012년11월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/051173
(87) 국제공개번호 WO 2011/092264
국제공개일자 2011년08월04일
(30) 우선권주장
10250150.9 2010년01월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080048462 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
보레알리스 아게
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄
17-19 아이지디 타워
(72) 발명자
부리악, 안드레이
오스트리아, 린츠 에이-4020, 괴테슈트라쎄 22
덱스, 알브레흐트
오스트리아, 린츠 에이-4040, 로젠나우에르슈트라
쎄 13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김동원

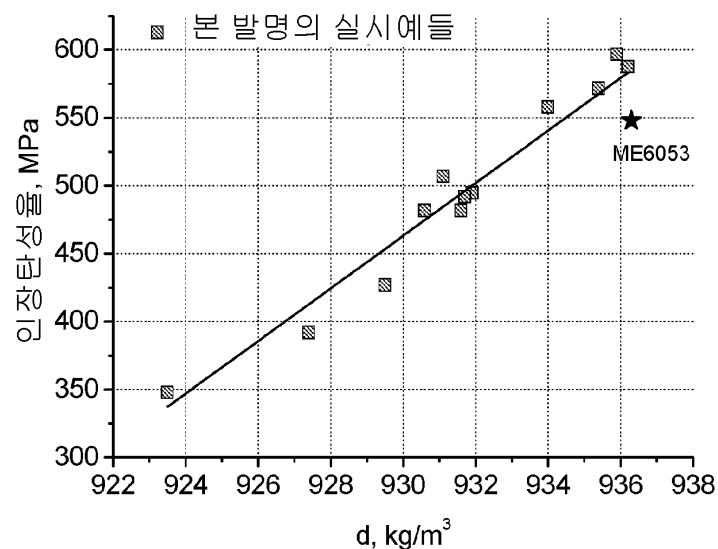
(54) 발명의 명칭 성형 조성물

(57) 요약

다중모드의 분자량 분포를 가지며, 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도를 가지며, 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물을 제공하며, 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



의 탄소수 3 내지 10의 공단량체를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우,

A) 15 내지 40kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

B) 70 내지 200kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및

C) 220 내지 400kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

의 구별되는 분자량들을 갖는 적어도 3가지의 에틸렌 중합체 분획들을 포함하며,

여기에서 상기 조성물은 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는다.

(72) 발명자

팜로프, 마그너스

스웨덴, 바스트라 프롤룬다 에스-426 71, 마르드가
탄 23

팍카넨, 안넬리

핀란드, 바스터스코그 에프아이-01120, 844-17 우
우시 포르분티

피엘, 크리스티안

오스트리아, 린츠 에이-4040, 헤르조그-빌헬름 베
그 11

피올라, 아요델 올루타요

오스트리아, 린츠 에이-4020, 뮤지엄슈트라쎄 34

드렝, 토어

노르웨이, 라르빅 엔-3261, 쿡스박카센 30

마아라넨, 잔느

핀란드, 투우술라 에프아이-04310, 타미티 4에이

크라제트, 알렉산더

오스트리아, 린츠 에이-4020, 안젠그루버슈트라쎄
3 / 탑 21

필리프, 수사나

오스트리아, 레온딩 에이-4060, 빌마 엑클 베그 10

(56) 선행기술조사문헌

EP1814941 A1

EP1655334 A1

KR1020080080103 A

US20050017409 A1

명세서

청구범위

청구항 1

다중모드의 분자량 분포를 가지며, 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도를 가지며, 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물을 제공하며, A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체(C₃-C₁₀ comonomer)를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우,

A) 15 내지 40kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

B) 70 내지 200kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및

C) 220 내지 400kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

의 구별되는 분자량들을 갖는 적어도 3가지의 에틸렌 중합체 분획들을 포함하며,

여기에서 상기 조성물은 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

8mg/1000사이클 미만의 CS-10 헬로의 ASTM D4060-07에 따라 측정된 테버 내마모성을 갖는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

분획 A, B 및 C들이 각 분획에 대하여 20 내지 40중량%의 양으로 존재하는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

적어도 300MPa의 압축 성형된 샘플에 대하여 측정된 인장탄성율;

적어도 90kJ/m²의 압축 성형에 의해 생산된 V-눈금이 새겨진 샘플에 대해 측정된 샤르피 충격 강도 CIS(0℃);

적어도 30kJ/m²의 압축 성형에 의해 생산된 V-눈금이 새겨진 샘플에 대해 측정된 샤르피 충격 강도 CIS(-20℃); 및

적어도 20시간의 50℃ 및 9MPa에서 ISO/DIS 16770.3에 따라 균열저항시험으로서 측정된 환경스트레스균열저항성;

을 갖는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

분획 A가 965 내지 980kg/m³의 범위 이내의 밀도를 갖는 호모중합체 분획이거나 또는 분획 A가 920 내지 930kg/

m³의 범위 이내의 밀도를 갖는 공중합체 분획인 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

분획 B가 950 내지 965kg/m³의 범위 이내의 밀도를 갖는 호모중합체 분획이거나 또는 분획 B가 910 내지 920kg/m³의 범위 이내의 밀도를 갖는 공중합체 분획인 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

분획 C가 935 내지 950kg/m³의 범위 이내의 밀도를 갖는 호모중합체 분획이거나 또는 분획 C가 910kg/m³ 미만의 밀도를 갖는 공중합체 분획인 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

분획 A가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 분획 B 및 C들이 에틸렌 공중합체들인 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

각 공중합체 분획이 1 내지 15중량%의 탄소수 3 내지 10의 공단량체 함량을 갖는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

각 공중합체가 에틸렌 및 헥센을 포함하는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

920 내지 940kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도를 갖는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 12

다중모드의 분자량 분포를 가지며, 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도 및 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물로,

상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우, 별개의 분자량들을 갖는 적어도 3 가지의 에틸렌 중합체 분획들인

A) 적어도 50g/10분의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

B) 10g/10분 미만의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및

C) B의 그것보다 작고 그리고 0.05 내지 5g/10분의 범위 이내인 MFR_{190/21}를 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;를 포함하고,

여기에서 상기 조성물은 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제12항에 있어서,

각 분획이 단일좌 측매를 사용하여 생산되는 상기 폴리에틸렌 성형 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제12항의 폴리에틸렌 조성물을 포함하는 물품.

청구항 15

A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우,

A) 15 내지 40kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

B) 70 내지 200kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및

C) 220 내지 400kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;

를 혼합하는 것을 포함하며,

여기에서 조성물이

다중모드의 분자량 분포,

920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도,

0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}, 및

적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는

청구항 제1항의 폴리에틸렌 성형 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 기계적 특성, 경도(hardness) 및 내마모성(abrasion resistance)을 가지며, 또한 개선된 내충격성(impact resistance) 및 저속 균열 성장(slow crack growth)을 갖는 폴리에틸렌 조성물에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 이러한 조성물의 제조와 마찬가지로 성형 응용예들로서의 파이프(pipes) 및 와이어(wire) 및 케이블(cable) 응용예들의 생산을 위한 이러한 조성물의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중합체 수지(polymer resin)의 뛰어난 저속 균열 성장 성능은 파이프 및 취입성형된 물품(blow moulded articles)을 포함하여 많은 응용예들에서 중요하다. 파손됨이 없이 충격을 견디는 완제품(finished article)에 대하여 양호한 충격강도(impact strength)가 또한 요구된다. 게다가, 와이어 및 케이블 응용예들에 대하여 양호한 내마모성 및 높은 경도와 함께 뛰어난 기계적 특성들이 필수적인 특성들이다.

[0003] 본 발명의 폴리에틸렌 조성물은 3중모드(trimodal)의 분자량분포를 가지며, 즉, 이는 구별되는 분자량들을 갖는 3가지의 에틸렌 중합체 분획들을 포함하는 조성물이다.

[0004] 사출성형(injection moulding)은 상대적으로 복잡한 형상들 및 다양한 크기들을 갖는 물품(articles)들을 포함하여 다양한 물품들을 제조하는 데 사용될 수 있다. 사출성형은, 예를 들면, 캡(caps)과 마개(closures) 그리고 종종 운송되는 대상체(objects)에 맞춘 특정한 형태를 갖는 운송 포장(transportation packaging)에 사용되는 물품의 제조에 적합하다.

[0005] 이러한 물품의 예들에는 박스(boxes), 통(bins), 팔레트(pallets), 들통(pails), 트레이(trays) 및 크레이트

(crates)들이 포함된다. 더욱이, 사출성형은 물통(sink bowls)과 배수구(drainers), 믹싱 볼(mixing bowls), 음식용기(food containers) 및 바스켓(buckets) 등과 같은 가정용품(housewares) 응용례들을 위한 물품을 생산하는 것과 마찬가지로 동결된 음식이나 신선 음식(fresh food)을 위하거나 또는 페인트, 접착제, 화장품 및 약품 등과 같은 비-음식 응용예들을 위한 상부 개방 플라스틱 용기(open top plastic containers) 등과 같은 얇은 벽 포장 물품(thin wall packaging articles)을 제조하는 데 폭 넓게 사용된다.

- [0006] 원료물질(raw materials)이 점점 더 고가가 되고 그리고 소비자 및 제조업자들이 점점 더 요구함에 따라, 중합체 소매업자(polymer retailers)는 보다 낮은 가격, 고성능의 물품들을 그들의 소비자들에게 제공하는 것을 고려하고 있다.
- [0007] 사출성형될 중합체의 중요한 특성들은 그의 기계적인 특성들이며, 이는 차례로 최종 성형된 물품의 특성들을 결정한다. 특히, 상기 중합체는 양호한 내충격성 및 동시에 환경스트레스균열저항성(ESCR ; environmental stress crack resistance, 이는, 예를 들면, 벨 테스트(bell test) 또는 균열저항시험(FNCT ; Full-Notched creep test)의 관점에서 측정된다)과 강도(stiffness ; 이는, 예를 들면, 탄성계수(E-modulus)의 관점에서 측정된다) 사이의 양호한 균형을 가져야만 한다. 물론, 동시에 상기 폴리에틸렌 조성물은 양호한 흐름성(flowability) 등과 같은 양호한 가공성(processability)을 가져야만 한다.
- [0008] 치수(gauge)를 줄이고 그리고 보다 가벼운 물품들을 제조하기 위하여, 보다 강한 중합체성 물질(polymeric materials)에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [0009] 보다 높은 강도는 제조될 물품이 보다 얇은 벽을 갖는 것을 가능하게 하며, 따라서 덜 강한 물품에 비해 물품당 원료물질이 덜 사용되도록 하는 것을 가능하게 한다. 보다 얇은 벽은 보다 가벼운 물품을 의미하며 따라서 운송비가 덜 든다는 것을 의미한다. 보다 가벼운 물품은 사이클 타임(cycle time ; 제품 한 개를 만드는 데 소요되는 시간)의 감소를 의미하며, 이는 또한 매우 중요하다. 보다 가벼운 물품은 보다 빨리 냉각될 수 있어 구동되어야 할 성형 공정(moulding process)을 보다 빈번하게 하는 것을 가능하게 하며 주어진 시간 내에 보다 많은 물품이 생산될 수 있도록 한다.
- [0010] 불행히도, 예를 들면, 밀도가 감소함에 따라 환경스트레스균열저항성이 증가하는 반면에 밀도가 증가함에 따라 강도가 개선되기 때문에 내충격성 및 환경스트레스균열저항성 등과 같은 다른 중요한 특성들이 적어도 부분적으로는 모순되기 때문에, 상기 중합체의 강도가 증가함에 따라 이들 특성들은 감소한다는 것이 현재 상태의 당해 기술분야에서는 공지되었다.
- [0011] 일반적으로, 강도 및 환경스트레스균열저항성은 당해 기술분야에서 숙련된 자에게 공지된 방법, 예를 들면, 상기 중합체의 분자량을 증가시키는 것에 의하여 개선될 수 있다. 보다 높은 분자량의 중합체는 보다 낮은 분자량의 중합체에 비해 개선된 기계적인 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나, 상기 폴리에틸렌의 분자량의 증가는 대개는 그의 가공성 특히 흐름성을 감소시킨다. 형편없는 흐름을 갖는 중합체는 쉽게 사출되거나 또는 성형되지 않으며, 따라서 극한값(limited value)을 갖는다.
- [0012] 강도와 내충격성 사이에도 또한 관계가 있다. 보다 강한 물질은 이들이 보다 깨지기 쉬운 거동을 나타내기 때문에 보다 형편없는 충격강도를 갖는 경향이 있다. 높은 충격강도의 물질은 충격을 흡수할 수 있도록 유연한 것이 되는 경향이 있다. 성형된 물품에 대해서는 충격을 견디는 능력은 중요한 특성이다. 그러나, 높은 강도 및 양호한 충격특성을 갖는 물품의 제조는 현재 상태의 당해 기술분야에서 공지된 문제이다.
- [0013] 따라서, 폴리에틸렌 성형 조성물로부터 우수한 물품을 생성하기 위해서는, 사용된 조성물이 양호하거나 또는 심지어 우수한 내충격성 및 동시에 양호하거나 또는 심지어 우수한 기계적 특성들의 균형, 특히 탄성계수의 관점에서 측정된 바와 같은 환경스트레스균열저항성과 강도에서의 균형을 갖는 것이 중요하다. 동시에 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 양호한 흐름성 등과 같은 양호한 가공성을 나타내야 한다.
- [0014] 비록 폴리에틸렌 성형 조성물의 분야에서 상당한 개발 작업이 수행되기는 하였으나, 사출 성형(injection moulding), 취입 성형(blow moulding) 및 압축 성형(compression moulding), 특히 와이어 및 케이블 응용예들, 캡과 마개, 운송 포장 및 가정용품 응용예들에서 사용하기에 적절한 폴리에틸렌 조성물에 대한 요구가 여전히 존재하고 있으며, 이는, 한편으로는, 우수한 충격강도, 스트레스 크랙 저항성(stress crack resistance) 및 강도와 마찬가지로 이들 기계적인 특성들과 개선된 경도(hardness)와 내마모성(abrasion resistance) 사이의 양호한 균형을 포함하여 우수한 기계적인 특성의 조합을 제공한다.
- [0015] 놀랍게도, 이들 목적들은 적어도 3성분계(three component system) 내에 적어도 하나의 호모중합체 분획(homopolymer fraction)과 적어도 하나의 공중합체 분획을 포함하며, 여기에서 3가지 분획들은 하나의 저분자량

분획(low molecular weight fraction), 하나의 중분자량 분획(medium molecular weight fraction) 및 하나의 고분자량 분획(high molecular weight fraction)을 포함하는 폴리에틸렌 성형 조성물에 의해 달성될 수 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0016] 따라서 본 발명은 다중모드의 분자량 분포(multimodal molecular weight distribution)를 가지며, 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도를 가지며, 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물을 제공하며, A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체(C₃-C₁₀ comonomer)를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우,
- [0017] A) 15 내지 40kg/몰(mol)의 범위의 중량평균분자량(weight average molecular weight ; M_w)을 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;
- [0018] B) 70 내지 200kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및
- [0019] C) 220 내지 400kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;
- [0020] 의 구별되는 분자량들을 갖는 적어도 3가지의 에틸렌 중합체 분획들을 포함하며,
- [0021] 여기에서 상기 조성물은 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도(Shore D hardness)를 갖는다.
- [0022] 다른 관점에서 볼 때, 본 발명은 앞서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 성형된 물품을 제공한다.
- [0023] 다른 관점에서 볼 때, 본 발명은 성형된 물품, 특히 압축 성형되거나 또는 사출 성형된 물품의 제조에서 앞서 정의된 바와 같은 조성물의 용도를 제공한다.
- [0024] 본 발명의 적어도 3중모드의 중합체 조성물은 상기 정의된 특징들 중의 임의의 단 하나로 특징지워지는 것이 아니라, 상기 정의된 특징들 모두의 조합으로 특징지워진다는 것에 주의하여야 한다. 특징들의 이러한 독특한 조합에 의하여, 특히 경도에 관하여 뿐만 아니라 또한 강도/환경스트레스균열저항성 균형 및 충격 특성들의 관점에서 우수한 성능의 폴리에틸렌 성형 조성물을 수득하는 것이 가능하다.
- [0025] 다른 관점에서 볼 때, 본 발명은 A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우,
- [0026] A) 15 내지 40kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;
- [0027] B) 70 내지 200kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%; 및
- [0028] C) 220 내지 400kg/몰의 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 15 내지 50중량%;
- [0029] 을 혼합하는 것을 포함하며, 여기에서 조성물이
- [0030] 다중모드의 분자량 분포,
- [0031] 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도; 및
- [0032] 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}, 및
- [0033] 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는

- [0034] 앞서 정의된 바와 같은 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0035] 다른 관점에서 볼 때, 본 발명은 다중모드의 분자량 분포를 가지며, 920 내지 960kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도 및 0.05 내지 10g/10분의 범위의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 폴리에틸렌 성형 조성물을 제공하며, 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 A, B 및 C의 하나가 에틸렌 호모중합체이고 그리고 적어도 하나의 다른 성분이 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공단량체를 갖는 에틸렌 공중합체인 경우, 구별되는 분자량들을 갖는 적어도 3가지의 에틸렌 중합체 분획들 즉:
- [0036] A) 적어도 50g/10분의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 15 내지 50 중량%;
- [0037] B) 10g/10분 이하의 ISO 1133에 따른 MFR_{190/2}를 갖는 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 15 내지 50 중량%; 및
- [0038] C) B의 그것보다 작고 그리고 0.05 내지 5g/10분의 범위 이내인 MFR_{190/21}를 갖는 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 15 내지 50 중량%;
- [0039] 를 포함하며, 또한 여기에서 상기 조성물은 적어도 56.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 조성물들에 대한 인장탄성율(tensile modulus) 대 밀도 사이의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 조성물들에 대한 항복응력(stress at yield) 대 밀도 사이의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 조성물들에 대한 15초에서의 쇼어 D 경도(ASTM D2240-05) 대 밀도를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 조성물들에 대한 3초에서의 쇼어 D 경도(ASTM D2240-05) 대 밀도 사이의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 조성물들에 대한 -20℃에서의 샤르피 노치 충격(Charpy notched impact) 대 0℃에서의 샤르피 노치 충격 사이의 관계를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 조성물들에 대한 9.0MPa 및 50℃에서의 균열저항시험 대 밀도 사이의 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 명세서에서 용어 "분자량"이 사용되는 한 모든 경우에서, 중량평균분자량을 의미한다.
- [0042] 통상적으로, 분획들에 대하여 서로 다른 (중량평균) 분자량 및 분자량 분포를 야기하는 서로 다른 중합 조건 (polymerization conditions) 하에서 생산되는 적어도 2가지 폴리에틸렌 분획들을 포함하는 폴리에틸렌 조성물이 "다중모드"로 언급된다. 따라서, 이러한 의미에서 본 발명의 상기 조성물은 다중모드의 폴리에틸렌이다. 접두어 "다중(multi)"은 상기 조성물을 구성하는 서로 다른 중합체 분획들의 수에 연관된다. 따라서 이 경우에서 3가지의 분획들로 이루어지는 상기 조성물은 "3중모드"로 언급된다.
- [0043] 본 발명의 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 바람직하게는 3중모드의 중합체이며, 이하에서 상술되는 바와 같은 저분자량 에틸렌 호모중합체(LMW_h) 또는 공중합체(LMW_c) 분획 A, 중분자량 에틸렌 호모중합체(MMW_h) 또는 공중합체(MMW_c) 분획 B 그리고 고분자량 에틸렌 호모중합체(HMW_h) 또는 공중합체(HMW_c) 분획 C를 포함하며, 여기에서 다른 두 성분들이 공중합체인 것과 함께 A, B 및 C들 중의 하나가 호모중합체이다.
- [0044] 본 발명의 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 특성들의 이상적인 균형을 갖는 물품의 형성을 허용하는 것으로 밝혀졌다. 이들은 우수한 기계적인 특성들을 가지며, 쉽게 가공된다. 특히, 물품은 우수한 강도/환경스트레스균열 저항성 균형 및 우수한 충격강도를 나타낸다. 특히, 상기 조성물은 이상적인 경도를 나타낸다.
- [0045] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 조성물은 920 내지 960kg/m³, 보다 바람직하게는 925 내지 940kg/m³의 범위의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도를 갖는다.

- [0046] 상기 조성물의 ISO 1133에 따른 $MFR_{190/2}$ 는 0.05 내지 10g/10분의 범위 이내이다. 바람직하게는 상기 폴리에틸렌 조성물은 0.1 내지 5g/10분, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2g/10분의 $MFR_{190/2}$ 를 갖는다.
- [0047] 상기 다중모드의 폴리에틸렌 성형 조성물의 압축 성형된 샘플에 대하여 측정된 인장탄성율(탄성계수)은 바람직하게는 적어도 300MPa, 바람직하게는 적어도 400MPa, 보다 바람직하게는 적어도 500MPa, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 550MPa 또는 그 이상이다.
- [0048] 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 90kJ/m², 바람직하게는 적어도 110kJ/m²의 압축 성형에 의해 생산된 V-눈금이 새겨진(V-notched) 샘플에 대하여 측정된 샤르피 충격 강도(Charpy impact strength) CIS(0℃)를 갖는다. 바람직하게는 본 발명의 상기 조성물은 적어도 30kJ/m², 바람직하게는 적어도 50kJ/m², 보다 바람직하게는 적어도 80kJ/m²의 압축 성형에 의해 생산된 V-눈금이 새겨진 샘플에 대하여 측정된 샤르피 충격 강도 CIS(-20℃)를 갖는다.
- [0049] 게다가, 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 20시간(h), 바람직하게는 적어도 40시간, 특히 적어도 60시간의 50℃ 및 9MPa에서 ISO/DIS 16770.3에 따른 균열저항시험(FNCT)로서 측정된 환경스트레스균열저항성(ESCR)을 갖는다.
- [0050] 더욱이, 본 발명의 상기 조성물은 적어도 56.0, 바람직하게는 적어도 56.5 그리고 보다 바람직하게는 적어도 57.0의 ASTM D2240-05(15초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는다. 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 58.0, 바람직하게는 적어도 59.0 그리고 보다 바람직하게는 적어도 57.0의 ASTM D2240-05(3초)에 따라 측정된 쇼어 D 경도를 갖는다.
- [0051] 본 발명의 상기 조성물은 8mg/1000사이클(cycles) 이하, 바람직하게는 7mg/1000사이클 이하의 ASTM D4060-07(CS-10 휠(wheel))에 따른 테버 내마모성(Taber abrasion resistance)을 가질 수 있다.
- [0052] 게다가, 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 12MPa, 바람직하게는 적어도 13MPa의 항복응력을 갖는다.
- [0053] 게다가, 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 20MPa, 바람직하게는 적어도 25MPa의 파괴응력(stress at break)을 갖는다.
- [0054] 게다가, 본 발명의 상기 조성물은 바람직하게는 적어도 450%, 바람직하게는 적어도 500%의 파괴변형(strain at break)을 갖는다.
- [0055] 물론, 본 발명의 상기 조성물은 이들의 매개변수(parameters)들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0056] 이미 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 구별되는 분자량들을 갖는 3가지의 서로 다른 에틸렌 중합체 분획들을 포함한다.
- [0057] **분획 A(Fraction A)**
- [0058] 분획 A는 저분자량(LMW) 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획(각각 LMW_h 또는 LMW_c)이다. 분획 A의 분자량은 15 내지 40kg/몰, 바람직하게는 20 내지 30kg/몰의 범위 이내이다.
- [0059] 분획 A의 ISO 1133에 따른 $MFR_{190/2}$ 는 바람직하게는 적어도 50g/10분, 보다 바람직하게는 적어도 100g/10분이다. 상기 LMW 분획의 상기 $MFR_{190/2}$ 에 대한 상한은 바람직하게는 1000g/10분이다.
- [0060] 호모중합체 LMW_h -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 바람직하게는 960 내지 980kg/m³, 바람직하게는 965 내지 975kg/m³의 범위 이내이다. 공중합체 LMW_c -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 바람직하게는 915 내지 935kg/m³, 바람직하게는 920 내지 930kg/m³의 범위 이내이다.
- [0061] **분획 B(Fraction B)**
- [0062] 분획 B는 중분자량(MMW) 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획(각각 MMW_c 또는 MMW_c)이다. 상기 MMW -분획은 LMW -분획 보다 높은 분자량 및 상기 LMW -분획 보다 낮은 $MFR_{190/2}$ 를 갖는다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 MMW 분획의 상기 $MFR_{190/2}$ 는 10g/10분 이하, 바람직하게는 5g/10분 이하, 그리고 보다 바람직하게는 1g/10분 이하이다. 더욱이 상기 MMW_h -분획은 바람직하게는 5 내지 50g/10분, 바람직하게는 10 내지

20g/10분의 범위 이내의 $MFR_{190/21}$ 를 갖는다.

- [0064] 따라서, 상기 MMW-분획은 바람직하게는 100 내지 200kg/몰, 보다 바람직하게는 110 내지 180kg/몰의 범위 이내의 분자량을 갖는다. 호모중합체 MMW_h -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 950 내지 965kg/m³, 바람직하게는 952 내지 957kg/m³의 범위 이내이다. 공중합체 MMW_c -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 바람직하게는 905 내지 925kg/m³, 바람직하게는 910 내지 920kg/m³의 범위 이내이다.
- [0065] **분획 C(Fraction C)**
- [0066] 분획 C는 고분자량(HMW) 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획(각각 HMW_h 또는 HMW_c)이다. 상기 HMW-분획은 LMW-분획 및 MMW-분획 보다 높은 분자량 및 상기 MMW-분획 보다 낮은 $MFR_{190/21}$ 를 갖는다.
- [0067] 따라서, 상기 HMW-분획은 220 내지 400kg/몰, 바람직하게는 250 내지 350kg/몰, 보다 바람직하게는 270 내지 295kg/몰의 범위 이내의 분자량을 갖는다. 하나의 구체예에 있어서, 상기 HMW 분획은 300kg/몰 이하의 분자량(MW)을 갖는다. 호모중합체 HMW_h -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 930 내지 950kg/m³, 바람직하게는 940 내지 950kg/m³의 범위 이내이다. 공중합체 HMW_c -분획의 23℃에서의 ISO 1183에 따른 밀도는 바람직하게는 910kg/m³ 이하이다.
- [0068] 더욱이 상기 HMW_c -분획은 바람직하게는 0.05 내지 5g/10분의 범위 이내의 $MFR_{190/21}$ 를 갖는다.
- [0069] 2개의 분획들이 공중합체들인 경우 하나의 분획은 호모중합체인 것이 바람직하다.
- [0070] 바람직한 구체예에 있어서, 분획 A(저분자량 분획)는 에틸렌 호모중합체인 반면에 분획 B 및 C들은 에틸렌 공중합체이다. 분획 B가 호모중합체인 경우, 분획 A 및 C가 공중합체인 것이 또한 바람직하다. 분획 C가 호모중합체인 경우, 분획 A 및 B가 공중합체인 것이 또한 바람직하다.
- [0071] 본 명세서에서 사용된 바와 같은 용어 에틸렌 호모중합체는 필수적으로 에틸렌으로부터 파생되는 반복단위들로 이루어지는 중합체를 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들면, 호모중합체는 적어도 99.8%, 바람직하게는 적어도 99.9%의 에틸렌으로부터 파생되는 반복단위들을 포함할 수 있다. 바람직한 구체예에 있어서, 에틸렌 단위들만이 상기 호모중합체 분획 내에서 검출가능하다.
- [0072] 본 명세서에서 사용된 바와 같은 용어 에틸렌 공중합체는 에틸렌 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 10의 공중합체(C_3 - C_{10} copolymer)로부터 파생되는 반복단위들을 포함하는 중합체를 포함하는 것으로 의도된다. 바람직한 공중합체는 이원적(binary)으로 이루어지며, 따라서 에틸렌과 단일의 공단량체를 포함한다.
- [0073] 사용될 수 있는 상기 공단량체에는 탄소수 3 내지 10의 알파 올레핀(alpha olefins), 바람직하게는 1-부텐(but-1-ene), 1-헥센(hex-1-ene), 4-메틸-1-펜텐(4-methyl-pent-1-ene), 1-헵텐(hept-1-ene), 1-옥텐(oct-1-ene) 및 1-데센(dec-1-ene), 보다 바람직하게는 1-부텐 및 1-헥센으로부터 선택된다. 바람직하게는 헥센 또는 부텐 또는 헥센과 부텐의 혼합물이 사용된다. 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 하나의 공단량체만이 사용된다. 상기 공단량체는, 예를 들면, 헥센 또는 부텐, 바람직하게는 헥센이다.
- [0074] 바람직하게는 상기 에틸렌 공중합체는 고분자량 에틸렌 분획의 총 중량에 대하여 1 내지 15중량%, 바람직하게는 2 내지 12중량% 그리고 보다 바람직하게는 5 내지 10중량%의 공단량체를 포함한다.
- [0075] 임의의 분획이 15 내지 50중량%, 바람직하게는 20 내지 40중량%의 중량비로 존재할 수 있다. 본 발명의 상기 폴리에틸렌 성형 조성물은 분획 A, B 및 C를 바람직하게는 각 분획에 대하여 18 내지 45중량%, 특히 각 분획에 대하여 20 내지 40중량%의 양으로 포함한다. 바람직하게는 분획 A, B 및 C들은 등량, 즉 각 분획에 대하여 대략 33.3중량%로 존재한다.
- [0076] 하나의 구체예에 있어서, 본 발명은 분획 A, B 및 C, 즉 분획 A, B 및 C의 합이 100%로 이루어지는 혼합물(blend)을 제공한다. 따라서 본 발명의 보다 바람직한 조성물은 이러한 혼합물을 포함한다. 더욱이, 분획 A, B 및 C가 상기 조성물 내에서 단지 폴리올레핀 성분들뿐만, 즉 필수적으로 이들 성분들 및 표준의 중합체 첨가제(polymer additives)로만 이루어지는 경우가 바람직하다.
- [0077] 여기에서 본 발명의 상기 조성물의 분획 (A), (B) 및 (C)들의 특징들이 주어지는 경우, 이들 값들은 일반적으로 이들이 개개 분획, 예를 들면 상기 분획이 별도로 생산되거나 또는 다단계 공정(multistage process)의 첫 단계

에서 생산되는 경우에 대하여 직접적으로 측정되는 경우에 대하여 유효하다.

- [0078] 그러나, 기초수지(base resin)는 또한 다단계 공정에서 생산되는 것이 될 수 있거나 또는 생산된 것이며, 여기에서, 예를 들면, 분획 (A), (B) 및 (C)들은 후속하는 단계들에서 생산된다. 이러한 경우, 상기 다단계 공정의 두 번째 및 세 번째 단계(또는 그 이상의 단계들)에서 생산된 분획들의 특성은 또한 중합체로부터 추정될 수 있으며, 이들은 단일의 단계에서 상기 분획이 생산된 상기 다단계 공정의 상기 단계에 대하여 동일한 중합조건(예를 들면, 동일한 온도, 반응물/희석제(reactants/diluents)의 분압(partial pressures), 현탁 매질(suspension medium), 반응시간)을 적용하는 것에 의하여 그리고 그에 대하여 앞서 생산된 중합체가 존재하지 않는 촉매를 사용하는 것에 의하여 별도로 생산된다. 달리, 상기 다단계 공정의 보다 높은 단계에서 생산된 상기 분획의 특성은 또한, 예를 들어, 문헌 비. 행스트롬(B. Hagstrom, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13)에 따라 계산될 수 있다.
- [0079] 따라서, 비록 상기 다단계 공정 생성물들에 대하여 직접적으로 측정될 수는 없어도, 이러한 다단계 공정의 보다 높은 단계들에서 생산된 상기 분획의 특성은 상기 방법들 중의 어느 하나 또는 둘 다를 적용하는 것에 의하여 결정될 수 있다. 숙련된 자에게는 적절한 방법이 선택될 수 있을 것이다.
- [0080] 본 발명의 상기 폴리에틸렌 성형 조성물이 생산되는 방법은 본 발명에 대하여 절대적인 것이 아니다. 상기 조성물은 상기 개개 분획들의 기계적인 혼합에 의하여, 반응기에 의하거나 또는 원위치에서의 혼합(in-situ blending)에 의하거나, 이들 두 공정들 또는 적절한 균질화(homogenization)를 달성하는 다른 수단들의 조합에 의하여 생산될 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은, 예를 들면, 밴버리 믹서(Banbury mixer), 2-롤 고무 밀(2-roll rubber mill), 버스-코-니더(Buss-co-kneader) 또는 이축압출기(twin screw extruder) 등과 같은 통상의 컴파운딩(compounding) 또는 혼합 장치를 사용하여 원하는 양의 상기 3가지 분획들의 기계적인 혼합에 의하여 제조될 수 있다.
- [0081] 기계적인 혼합에 사용되는 분획 A, B 및 C들은 중합촉매(polymerization catalyst)의 존재 중에서 루프형 반응기(loop reactor), 기상 반응기(gas phase reactor), 반-회분식 반응기(semi-batch reactor) 또는 회분식 반응기(batch reactor) 등과 같은 통상의 반응기를 사용하여 통상의 별도로 에틸렌 호모 중합 또는 개별적으로 공중합 방법, 예를 들면, 기상(gas phase), 슬러리상(slurry phase), 액상(벌크상)(liquid(bulk) phase) 중합으로 제조된다.
- [0082] 바람직하게는, 상기 분획들은 바람직하게는 루프형 반응기 내에서 또는 기상 반응기 내에서 슬러리 반응(slurry reaction)으로 제조된다.
- [0083] 상기 조성물은 또한 상기 3가지 분획들 중의 적어도 2가지 또는 3가지 분획들 모두를 원위치에서의 혼합에 의하여 생산될 수 있다.
- [0084] 원위치에서의 혼합에 대하여는, 다중모드의 중합체의 생산을 의미하며 여기에서 상기 분획들은 하나의 반응단계(예를 들면, 서로 다른 촉매들을 사용하는 것에 의하여) 내에서의 동시적으로 생산되거나 및/또는 다단계 공정 내에서 생산된다.
- [0085] 다단계 공정은 중합촉매를 포함하는 앞서의 단계의 반응 생성물의 존재 중에서 대개는 각 단계 내에서 서로 다른 반응 조건들을 갖는 별도의 반응 단계 내에서 각각 또는 적어도 2가지 중합체 분획(들)을 생산하는 것에 의하여 2 또는 그 이상의 분획들을 포함하는 중합체가 생산되는 중합 공정으로 정의된다. 각 단계에서 사용되는 상기 중합 반응들에는 통상의 반응기, 예를 들면, 루프형 반응기, 기상 반응기, 교반탱크 반응기(stirred tank reactors), 회분식 반응기 등을 사용하는 통상의 에틸렌 호모중합 또는 공중합 반응들, 예를 들면, 기상, 슬러리상, 액상 중합들이 포함될 수 있다(예를 들면, W097/44371 및 W096/18662를 참조하시오).
- [0086] 따라서, 본 발명의 상기 다중모드의 폴리에틸렌 성형 조성물은 일련으로 배치된 개개 반응기들 내에서 예정된 서로 다른 반응 조건들(predetermined different reaction conditions) 하에서 수행되어 서로 다른 분자량을 갖는 개개 폴리에틸렌 분획들을 수득하도록 하는 것을 포함하는 연속적인 중합 단계들을 포함하는 다단계 반응 시퀀스를 통하여 제조될 수 있다. 이러한 형태의 공정은 현탁 매질 내에서 수행될 수 있으며; 이 경우, 단량체들 및 물 질량의 조절제(molar mass regulator), 바람직하게는 수소들은 제1반응조건이 제2반응조건 또는 제3반응조건과는 달라서 서로 다른 분자량들을 갖는 3가지 폴리에틸렌 분획들이 수득될 수 있도록 현탁 매질 및 적절한 촉매의 존재 중에서 제1반응기(first reactor) 내에서 제1반응조건 하에서 먼저 중합되고, 계속해서 제2반응기로 옮겨지고, 그리고 제2반응조건 하에서 더욱 중합되고, 그리고 제3반응기로 또 옮겨지고, 그리고 제3반

응조건 하에서 더욱 중합된다.

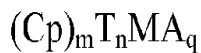
[0087] 각 생산방법에 있어서, 중합촉매가 사용된다. 상기 중합촉매에는 지글러-나타(Ziegler-Natta ; ZN), 메탈로센(metallocenes), 비-메탈로센(non-metallocenes), 크롬-촉매(Cr-catalysts) 등과 같은 전이금속의 배위촉매(coordination catalysts)들이 포함된다. 상기 촉매는, 예를 들면, 실리카(silica), 알루미늄-함유 지지체(Al-containing supports) 및 이염화마그네슘 기반 지지체(magnesium dichloride based supports)를 포함하여 통상의 지지체로 지지될 수 있다.

[0088] 바람직하게는 상기 촉매는 메탈로센 촉매이다. 상기 메탈로센 촉매의 제조는 문헌들로부터 공지된 방법들에 따라 또는 유사하게 수행될 수 있으며, 당해 기술분야에서 숙련된 자의 기술에 속한다.

[0089] 상기 메탈로센은, 예를 들면, η^5 -리간드 등과 같은 η^{2-6} -리간드인 금속에 η -결합된 적어도 하나의 유기 리간드(organic ligand), 일반적으로는 1, 2 또는 3개, 예를 들면, 1 또는 2개를 포함한다. 바람직하게는, 메탈로센은 4족 내지 6족의 전이금속, 적절하게는 티타노센(titanocene), 지르코노센(zirconocene) 또는 하프노센(hafnocene)이며, 이는 적어도 하나의 η^5 -리간드를 포함하며, 이는, 예를 들면, 선택적으로 치환된 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl), 선택적으로 치환된 인데닐(indenyl), 선택적으로 치환된 테트라하이드로인데닐(tetrahydroindenyl) 또는 선택적으로 치환된 플루오레닐(fluorenyl)이다.

[0090] 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 1을 가질 수 있으며:

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] 여기에서, 각 Cp는 독립적으로 미치환되거나 또는 치환되거나 및/또는 접합된 호모- 또는 헤테로사이클로펜타디에닐 리간드(fused homo- or heterocyclopentadienyl ligand), 예를 들면, 치환되거나 또는 미치환된 사이클로펜타디에닐, 치환되거나 또는 미치환된 인데닐 또는 치환되거나 또는 미치환된 플루오레닐 리간드이고; 상기 선택적인 하나 또는 그 이상의 치환체(들)은 바람직하게는 할로젠, 하이드로카르빌(hydrocarbyl ; 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬($\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$), 탄소수 2 내지 20의 알케닐($\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-alkenyl}$), 탄소수 2 내지 20의 알키닐($\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-alkynyl}$), 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬($\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-cycloalkyl}$), 탄소수 6 내지 20의 아릴($\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-aryl}$) 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬($\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-arylalkyl}$), 고리 부분(ring moiety) 내에 1, 2, 3 또는 4개의 헤테로원자(들)을 포함하는 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬($\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-cycloalkyl}$), 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴($\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-heteroaryl}$), 탄소수 1 내지 20의 할로알킬($\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-haloalkyl}$), 각 R"가 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 2 내지 20의 알키닐, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴인 $-\text{SiR}''^3$, $-\text{OSiR}''$, $-\text{SR}''$, $-\text{PR}''^2$ 또는 $-\text{NR}''^2$ 로부터 선택된 것이거나; 또는, 예를 들면, $-\text{NR}''^2$ 의 경우, 2개의 치환체 R"들은 그들이 부착되는 질소원자와 함께 고리, 예를 들면, 5원환 또는 6원환(five- or sixmembered ring)을 형성할 수 있다.

[0094] T는 1 내지 7개의 원자들의 가교(bridge), 예를 들면, 1 내지 4개의 탄소원자들 및 0 내지 4개의 헤테로원자들의 가교이거나, 여기에서 상기 헤테로원자(들)은, 예를 들면, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 및/또는 산소(O) 원자(들)이 될 수 있으며, 그에 의하여, 상기 가교 원자들(bridge atoms) 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 3-알킬실릴(tri($\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$)silyl ; 알킬은 탄소수 1 내지 20), 3-알킬실록시(tri($\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$)siloxy ; 알킬은 탄소수 1 내지 20) 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴 치환체 등과 같은 치환체들을 포함할 수 있거나; 또는 1 내지 3, 예를 들면, 실리콘, 게르마늄 및/또는 산소 원자(들) 등과 같은 하나 또는 2개의 헤테로 원자들의 가교, 예를 들면, $-\text{SiR}^1_2$ 이고, 여기에서 각 R¹은 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 트리메틸실릴-잔기(trimethylsilyl-residue) 등과 같은 3-알킬실릴(알킬은 탄소수 1 내지 20)이다.

[0095] M은 4족 등과 같은 4족 내지 6족의 전이금속, 예를 들면, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이다.

[0096] 각 A는 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알콕시($\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkoxy}$), 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 2 내지 20의 알키닐, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 7 내지 20의 아릴알케닐, $-\text{CH}_2\text{-Y}$ 등과 같

은 시그마-리간드(sigma-ligand)이고, 여기에서 Y는 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, $-NR''_2$, $-SiR''_3$ 또는 $OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''_3$, $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$ 또는 $-NR''_2$ 이고; 각 R''는 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 2 내지 20의 알키닐, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이거나; 또는, 예를 들면, $-NR''_2$ 인 경우, 2개의 치환체 R''들은 그들이 부착되는 질소원자와 함께 고리, 예를 들면, 5원환 또는 6원환을 형성할 수 있다.

[0097] 단독으로 또는 Cp, A, R'' 또는 R'¹에 대한 치환체로서의 부분의 일부로서의 상기 언급된 고리 부분들 각각은, 예를 들면, 실리콘 및/또는 산소 원자들을 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬로 더 치환될 수 있으며;

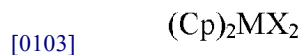
[0098] n은 0, 1 또는 2, 예를 들면, 0 또는 1이고,

[0099] m은 1, 2 또는 3, 예를 들면, 1 또는 2이고,

[0100] q는 1, 2 또는 3, 예를 들면, 2 또는 3이고, 여기에서 m+q는 M의 원자가(valency)와 같다.

[0101] 보다 바람직하게는 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2를 가질 수 있으며:

[0102] [화학식 2]



[0104] 여기에서, 2개의 Cp는 선택적으로 치환되거나 또는 선택적으로 접합된 호모- 또는 헤테로사이클로펜타디에닐 리간드이고;

[0105] M은 지르코늄 또는 하프늄이고; 그리고

[0106] 2개의 X는 $-CH_2-Y$ 이고, 여기에서 Y는 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시, $-NR''_2$, $-SiR''_3$ 또는 $OSiR''_3$ 이고, R''는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌이거나 또는 $-NR''_2$ 인 경우, 2개의 치환체 R''들은 그들이 부착되는 질소원자와 함께 고리를 형성할 수 있다.

[0107] 상기 화학식 2에서 2개의 Cp들은 선택적으로 치환되거나 또는 선택적으로 접합된 호모- 또는 헤테로사이클로펜타디에닐 리간드, 예를 들면, 치환되거나 또는 미치환된 사이클로펜타디에닐, 치환되거나 또는 미치환된 인데닐 또는 치환되거나 또는 미치환된 플루오레닐 리간드이다.

[0108] 상기 Cp기 상에 존재하는 상기 선택적인 치환체(들)은 할로젠, 하이드로카르빌(예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 2 내지 20의 알키닐, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 탄소수 6 내지 60의 아릴 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬), 탄소수 3 내지 12의 헤테로사이클로알킬, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬, $-NR''_2$, $-SiR''_3$ 또는 $OSiR''_3$ 로부터 선택되고, R'는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌(예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 2 내지 20의 알키닐, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴)이거나 또는 $-NR''_2$ 인 경우, 2개의 치환체 R'들은 그들이 부착되는 질소원자와 함께 고리를 형성할 수 있다.

[0109] Cp는 바람직하게는 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라하이드로인데닐 또는 플루오레닐을 나타내며, 선택적으로 앞서 정의한 바와 같이 치환된다. 보다 바람직하게는 Cp는 사이클로펜타디에닐 또는 테트라하이드로인데닐을 나타낸다.

[0110] 바람직한 구체예에 있어서, 두 Cp기들은 미치환된 채로 남거나 또는 둘 다 동일한 수 및 종류의 치환체로 치환된다. 바람직한 치환체들에는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이 포함된다.

[0111] 특히 바람직하게는 상기 Cp기들은 미치환되거나 또는 둘 다 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 노말-부틸(n-butyl) 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 알킬 치환기를 수반한다.

[0112] M은 지르코늄 또는 하프늄, 특히 바람직하게는 하프늄이다.

[0113] 바람직하게는 두 Y들은 탄소수 6 내지 20의 아릴, $-NR''_2$, $-SiR''_3$ 또는 $OSiR''_3$ 로부터 선택되고, 여기에서 R''는 앞

서와 같이 정의된다.

- [0114] 보다 바람직하게는 $-CH_2-Y$ 는 벤질(benzyl) 또는 R'' 가 탄소수 1 내지 6의 알킬 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴인 $-CH_2-SiR''_3$ 이다.
- [0115] 하기의 화합물들이 특히 바람직하다:
- [0116] 비스(노말-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질(Bis(n-butylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl), 비스(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질(Bis(methylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl), 비스(1,2-디메틸사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질(Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl), 비스(노말-프로필사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질(Bis(n-propylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl), 비스(이소-프로필사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질(Bis(i-propylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl), 비스(1,2,4-트리메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄디벤질(Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)Zr dibenzyl), 비스(테트라하이드로인덴일)지르코늄디벤질(Bis(tetrahydroindenyl)Zr dibenzyl), 비스(노말-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄(CH_2SiMe_3)₂(Bis(n-butylcyclopentadienyl)Hf (CH_2SiMe_3)₂), 비스(노말-프로필사이클로펜타디에닐)하프늄(CH_2SiMe_3)₂(Bis(n-propylcyclopentadienyl)Hf (CH_2SiMe_3)₂), 비스(이소-프로필사이클로펜타디에닐)하프늄(CH_2SiMe_3)₂(Bis(i-propylcyclopentadienyl)Hf (CH_2SiMe_3)₂), 비스(1,2,4-트리메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄(CH_2SiMe_3)₂(Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)Zr (CH_2SiMe_3)₂).
- [0117] 가장 바람직한 화합물은 비스(노말-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질이다.
- [0118] 본 발명에 따라 사용되는 상기 메탈로센의 제조는 문헌으로부터 공지된 방법들에 따라 또는 유사하게 수행될 수 있으며, 당해 기술분야에서 숙련된 자의 기술들의 범위 이내이다.
- [0119] 화학식 1의 상기 메탈로센 화합물은, 예를 들면, 유럽특허 제EP 1 462 464호에서 기술된 바와 같이 생산될 수 있다.
- [0120] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 촉매 조성물은 알루미늄옥산(alumoxane) 또는 변성된 알루미늄옥산(modified alumoxane)을 비활성 담체 물질(inert carrier material)로서 실리카와 접촉시키는 것에 의하여 제조된 알루미늄옥산-담지 지지체(alumoxane-impregnated support)를 더 포함한다.
- [0121] 알루미늄옥산 및 변성된 알루미늄옥산을 제조하는 다양한 방법들이 존재하며, 그의 비-제한적인 예들이 미합중국 특허 제4,665,208호, 동 제4,952,540호, 동 제5,091,352호, 동 제5,206,199호, 동 제5,204,419호, 동 제4,874,734호, 동 제4,924,018호, 동 제4,908,463호, 동 제4,968,827호, 동 제5,308,815호, 동 제5,329,032호, 동 제5,248,801호, 동 제5,235,081호, 동 제5,157,137호, 동 제5,103,031호, 동 제5,391,793호, 동 제5,391,529호, 동 제5,693,838호, 동 제5,731,253호, 동 제5,731,451호, 동 제5,744,656호 및 유럽 특허 공개 제EP-A-0 561 476호, 동 제EP-B1-0 279 586호 및 동 제EP-A-0 594-218호 그리고 국제공개특허공보 WO 94/10180에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에서 참조로 전체로 포함된다.
- [0122] 바람직하게는, 알루미늄옥산, 특히 메틸알루미늄옥산(methylalumoxane) 또는 변성된 메틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 예를 들면, 티바오(TIBAO ; tetraisobutylalumoxane) 또는 히바오(HIBAO ; hexaisobutylalumoxane)들이 상기 지지체를 담지하는 데 사용된다. 보다 바람직하게는 메틸알루미늄옥산(MAO)이 사용된다.
- [0123] 단일좌 촉매(single site catalyst)의 금속에 대한 상기 알루미늄옥산 성분의 알루미늄(Al)의 몰비는 0.3:1 내지 2000:1, 바람직하게는 20:1 내지 800:1, 가장 바람직하게는 50:1 내지 500:1의 범위 이내이다.
- [0124] 바람직하게는 실리카가 비활성 담체로서 사용된다. 상기 실리카의 표면적, 기공 용적(pore volume) 및 입자크기는 특정의 중합 공정의 요구조건들에 따라 선택될 수 있으며, 여기에서 상기 촉매들이 사용될 수 있다. 전형적으로, 약 10 내지 약 700m²/g의 범위 이내의 표면적(BET법), 약 0.1 내지 약 6.0cm³/g의 범위 이내의 기공 용적 및 약 10 내지 약 500μm의 범위 이내의 입자크기를 갖는 실리카 입자들이 사용될 수 있다.
- [0125] 상기 실리카는 과립상의 것(granular), 집괴된 것(agglomerated), 증기화된 것(fumed) 또는 다른 형태가 될 수 있다.
- [0126] 상기 담체 물질이 하소된 것, 즉, 공기 하에서 그리고 계속해서 질소 등과 같은 비-반응성 가스(non-reactive gas)로 열처리된 것임이 더욱 바람직하다. 이러한 처리는 바람직하게는 100℃ 초과, 보다 바람직하게는 200℃

또는 그 이상, 예를 들면, 200 내지 800℃, 특히 약 600℃의 온도에서 수행된다. 하소처리하는 바람직하게는 수 시간, 예를 들면, 2 내지 30시간, 보다 바람직하게는 약 10시간 동안 처리된다.

[0127] 상기 알루미늄-담지 지지체는 알루미늄을 실리카와 접촉시키고 그리고 50℃ 내지 100℃의 온도로 가열하는 것에 의하여 수득된다. 이 알루미늄 함유 실리카는 상기 화학식 1 또는 2의 메탈로센에 대한 지지체로서 사용된다. 바람직하게는 상기 알루미늄-담지 지지체는 상기 지지체 물질과 알루미늄의 총중량을 기준으로 하여 15.0중량% 이하의 알루미늄, 보다 바람직하게는 9.0 내지 14.5중량%, 가장 바람직하게는 10.0 내지 14.0중량%의 알루미늄을 포함한다.

[0128] 상기 촉매는 바람직하게는 상기 지지체 물질의 건조중량(dry weight)에 대하여 0.05 내지 4중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3.0중량%, 특히 0.2 내지 2.0중량%의 활성 금속(active metal)으로 상기 지지체 물질 상에 적재된다.

[0129] 본 발명의 상기 폴리에틸렌 조성물은 또한 안료(pigments), 핵형성제(nucleating agents), 대전방지제(antistatic agents), 충전제(fillers), 항산화제(antioxidants), 가공조제(processing aids) 등과 같은 소량, 일반적으로는 10중량% 이하, 바람직하게는 5중량% 이하의 첨가제들을 포함할 수 있다.

[0130] 상기 조성물 내에 첨가제들이 존재하는 경우, 본 발명의 특성들은 첨가제들이 존재하는 조성물에 대하여 측정된다.

[0131] 더욱이 본 발명은 앞서 기술된 바와 같은 상기 폴리에틸렌 조성물을 포함하는 사출 성형 또는 압출 성형된 물품, 상기 조성물의 물품으로의 사출 성형 또는 압축 성형하는 것을 포함하는 사출 성형되거나 또는 압축 성형된 물품을 제조하는 방법 및 사출 성형 또는 압축 성형을 위한 상기 폴리에틸렌 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0132] 분석 정보(Analytical Information)

[0133] **겔투과크로마토그래피(GPC):** 분자량 평균, 분자량 분포 및 다분산지수(polydispersity index ; Mn, Mw, MWD, PDI)

[0134] 분자량 평균(Mw, Mn), 분자량 분포(MWD) 및 다분산지수 $PDI = Mw/Mn$ (여기에서 Mn은 수평균분자량이고 그리고 Mw는 중량평균분자량임)으로 기술되는 그의 대역(breadth)들은 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99에 따라 겔 투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography ; GPC)로 결정되었다. 토소 바이오사이언스(Tosoh Bioscience)로부터 수득된 2개의 GMHXL-HT 및 1개의 G7000HXL-HT TSK-겔 컬럼들 및 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, 250mg/ℓ 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀(2,6-Di tert butyl-4-methylphenol)로 안정화된 것)으로 140℃ 그리고 1ml/분의 항류속도(constant flow rate)에서 시차 굴절율 검출기(differential refractive index detector) 및 온라인 점도계(online viscosimeter)가 장착된 워터스 GPCV2000 기기(Waters GPCV2000 instrument)가 사용되었다. 매 분석 마다 209.5μℓ의 샘플 용액을 주입하였다. 상기 컬럼 세트(column set)를 1kg/몰(mol) 내지 12000kg/몰의 범위 이내에서 적어도 15개의 협폭 MWD 폴리스티렌(PS) 표준물(standards)을 갖는 만능 보정물(universal calibration)을 사용하여 (ISO 16014-2:2003에 따라) 보정하였다. 사용된 PS, PE 및 PP에 대한 마크 호우윙크 상수(Mark Houwink constants)들은 ASTM D 6474-99에 따랐다. 모든 샘플들은 4 ml(140℃)의 안정화된 TCB(이동상과 동일함) 내에 0.5 내지 4.0mg의 중합체를 용해시키고 그리고 최대 3시간 동안 최대 160℃에서 지속적인 완만한 교반을 유지하는 것에 의하여 제조된 이후 겔투과크로마토그래피 기기 내로 샘플링(sampling)되었다.

[0135] 밀도(Density)

[0136] 상기 중합체의 밀도는 ISO 1183-1987 D 방법에 따라 압축-성형된 시료들에 대하여 결정되었다.

[0137] 용융흐름속도(Melt Flow Rate)

[0138] 상기 용융흐름속도(MFR)는 ISO 1133에 따라 결정되고 그리고 g/10분으로 표시되었다. 상기 MFR은 상기 중합체의 흐름성 및 그에 따른 가공성의 표시이다. 상기 용융흐름속도가 높을 수록, 상기 중합체의 점도는 낮아진다. 상기 MFR은 190℃에서 결정되며, 2.16kg(MFR_{190/2}), 5kg(MFR_{190/5}) 또는 21.6kg(MFR_{190/21}) 등과 같은 서로 다른 하중들에서 결정될 수 있다.

[0139] 샤르피 충격 강도

[0140] 샤르피 충격 강도는 ISO 179:2000에 따라 0℃(샤르피 충격 강도(0℃)) 및 -20℃(샤르피 충격 강도(-20℃))에서 V-눈금이 새겨진 80×10×4mm의 샘플에 대하여 결정되었다. 샘플들을 ISO 1872-2:2007의 3.3장(chapter 3.3)에서 정의된 조건들을 사용하여 ISO 293:2004에 따라 압축 성형에 의해 제조된 4mm 두께의 판(plaques)으로부터

절취되었다.

[0141] 인장 특성들(Tensile Properties):

[0142] 인장강도(Tensile modulus)

[0143] 강도에 대한 측정으로서, 상기 조성물의 상기 인장강도(탄성계수)를 23℃에서 ISO 527-2:1993에 따라 압축 성형된 시료들에 대하여 측정되었다. 압축 성형된 샘플들은 ISO 1872-2:2007의 3.3장에서 정의된 조건들을 사용하여 ISO 293:2004에 따라 압축 성형에 의해 제조된 4mm 두께의 판으로부터 절취되었다. 상기 강도는 1mm/분의 속도에서 측정되었다.

[0144] 항복응력(Stress at Yield):

[0145] 항복응력(단위 MPa)은 ISO 527-2에 따른 동일한 샘플들에 대하여 결정되었다. 측정은 23℃의 온도에서 50mm/분의 연신 속도(elongation rate)로 수행되었다.

[0146] 파괴응력 및 파괴변형(Stress and Strain at Break):

[0147] 파괴응력(단위 MPa) 및 파괴변형(단위 %)들은 ISO 527-2에 따른 동일한 샘플들에 대하여 결정되었다. 측정은 23℃ 온도에서 50mm/분의 연신 속도로 수행되었다.

[0148] 균열저항 시험

[0149] ISO/DIS 16770.3에 따른 균열저항시험에 따라 50℃ 및 9MPa 응력에서 1mm의 눈금 깊이(notch depth) 및 123mm × 6mm × 20mm의 시편 규격에 대하여 환경스트레스균열저항성을 측정하였다. 사용된 용매는 탈이온수 내의 10용적%의 이세팔 CO-630(Igepal CO-630)이었다. 압축 성형된 샘플들이 사용되었다. 샘플들은 ISO 1872-2:2007의 3.3장에서 정의된 조건들을 사용하여 ISO 293:2004에 따라 압축 성형에 의해 제조된 6mm 두께의 판으로부터 절취되었다.

[0150] 쇼어 경도

[0151] 쇼어 D는 ASTM D2240-05에 따라 3 또는 15초(30°의 원뿔 포인트(conical point) 및 0.1mm의 끝부분 반경(radius tip)를 갖는 1.1 내지 1.4mm 직경의 경화된 강철봉, 44.64N의 압입력(indentation force))에서 측정되었다. 샘플들은 ISO 1872-2:2007의 3.3장에서 정의된 조건들을 사용하여 ISO 293:2004에 따라 압축 성형에 의해 제조된 2mm 두께의 판으로부터 절취되었다.

[0152] 테버 내마모성

[0153] ASTM D4060-07(CS-10휠)에 따라 1000사이클 당 중량손실(단위 mg)로서 마모지수(wear index)를 계산하였다. 샘플들은 ISO 1872-2:2007의 3.3장에서 정의된 조건들을 사용하여 ISO 293:2004에 따라 압축 성형에 의해 제조된 2mm 두께의 판으로부터 절취되었다.

[0154] 공단량체 함량

[0155] 니콜렛 옴닉 퓨리에변환 적외선 분광분석 소프트웨어(Nicolet Omnic FTIR software)가 구비된 니콜렛 마그나 550 적외선 분광분석기(Nicolet Magna 550 IR spectrometer)를 사용하여, 탄소¹³-핵자기공명 분광분석(¹³C-NMR)으로 보정된 퓨리에변환 적외선 분광분석(FTIR; Fourier transform infrared spectroscopy)에 기초하는 공지된 방법으로 수득된 생성물들의 공단량체 함량을 측정하였다.

[0156] 상기 샘플로부터 약 220 내지 250μm의 두께를 갖는 필름이 압축 성형되었다. 공지된 함량의 상기 공단량체를 갖는 보정 샘플(calibration samples)로부터 유사한 필름들을 만들었다. 상기 두께는 상기 필름의 적어도 5개의 지점들 상에서 측정되었다. 계속해서 상기 필름을 샌드페이퍼(sandpaper)로 문질러서 반사(reflections)를 제거하였다. 오염을 피하기 위하여 상기 필름은 맨손으로 잡지 않았다. 각 샘플 및 보정 샘플에 대하여 적어도 2개의 필름들이 준비되었다. 150℃에서 3 + 2분의 예열 시간, 1분의 압축 시간 및 4 내지 5분의 냉각시간을 사용하여 그레이스바이 스펙팩 필름 프레스(Graceby Specac film press)를 사용하는 것에 의하여 펠릿으로부터 필름들을 압축시켰다. 매우 높은 분자량의 샘플들에 대하여는 상기 예열시간을 연장시키거나 또는 온도를 증가시킬 수 있다.

[0157] 상기 공단량체 함량은 대략 1378cm⁻¹의 파수(wave number)에서의 흡광도(absorbance)로부터 결정되었다. 보정 샘플에서 사용된 공단량체는 상기 샘플들 내에 존재하는 공단량체와 동일하였다. 2cm⁻¹의 해상도(resolution),

4000 내지 400cm^{-1} 의 파수 대역(wave number span) 및 128의 스윕(sweeps)의 수를 사용하는 것에 의하여 분석을 수행하였다. 각 필름에 대하여 적어도 2개의 스펙트럼들을 실행시켰다.

[0158] 상기 공단량체 함량은 상기 스펙트럼으로부터 1430 내지 1100cm^{-1} 의 파수 범위로부터 결정되었다. 흡광도는 소위 짧거나 또는 긴 기저선(base line) 또는 둘 다를 선택하는 것에 의하여 피크의 높이로 측정되었다. 상기 짧은 기저선은 최소점(minimum points)들을 통하여 약 1410 내지 1320cm^{-1} 에서 나타났으며, 상기 긴 기저선은 약 1410 내지 1220cm^{-1} 에서 나타났다. 각 기저선 형태에 대하여 특히 보정들이 수행되어야 할 필요가 있다. 또한, 미지의 샘플의 상기 공단량체 함량은 상기 보정 샘플들의 공단량체 함량의 범위 이내이어야 할 필요가 있다.

[0159] 실시예

[0160] 촉매 제조

[0161] 메탈로센 착체 제조(Metallocene complex preparation):

[0162] 중합 실시예들에서 사용된 촉매 착체(catalyst complex)는 비스(노말-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄디벤질($(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$)이었으며, 이는 문헌 국제공개특허공보 제W02005/002744의 "촉매 제조 실시예 2"에 따라 비스(노말-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄 이염화물(bis(n-butyl cyclopentadienyl)hafnium dichloride ; 위트코(Witco)에 의해 공급됨)로부터 출발하여 제조되었다.

[0163] 상기 촉매 제조는 그 안으로 메탈로센 착체 용액이 첨가되는 160 ℓ 회분식 반응기 내에서 이루어졌다. 혼합 속도는 반응 동안에는 40rpm이었고, 건조 동안에는 20rpm이었다. 반응에 앞서 반응기는 주의깊게 플러싱 되었으며(flushed) 또한 실리카 첨가 이후 질소로 비활성화되었다.

[0164] 촉매 조성물의 제조

[0165] 활성화된 실리카($20\mu\text{m}$ 의 평균입자크기를 갖는 상용적인 실리카 담체, XP02485A, 공급자: 그레이스(Grace)) 10.0 kg을 먼저 실온에서 무수 톨루엔(dry toluene) 21.7kg 내로 슬러리화시켰다. 계속해서 3시간 동안 상기 실리카 슬러리를 톨루엔 내의 30중량%의 메틸알루미늄옥산(MAO, 알베말레(Albemarle)에 의해 공급됨) 14.8kg에 첨가하였다. 그 후, 상기 MAO/실리카 혼합물을 79°C 에서 6시간 동안 가열시켰으며, 계속해서 다시 실온으로 냉각시켰다.

[0166] 그 결과의 용액을 8시간 동안 실온에서 톨루엔 내의 $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 0.33kg과 반응시켰다. 상기 촉매를 질소 퍼지(nitrogen purge) 하에서 50°C 에서 5.5시간 동안 건조시켰다. 수득된 촉매는 200의 알루미늄/하프늄 몰비(Al/Hf mol-ratio), 0.44중량%의 하프늄-농도 및 13.2중량%의 알루미늄-농도를 가졌다.

[0167] 폴리에틸렌 성형 조성물

[0168] 분획 A, B 및 C들의 제조

[0169] 예비중합 반응기(prepolymerization reactor ; 루프형 예비중합기 50dm^3) 및 루프형 반응기 500dm^3 을 갖는 공장에서 저분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 A(LMW_h 분획 또는 LMW_c 분획), 중분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 B(MMW_h 분획 또는 MMW_c 분획) 및 고분자량 에틸렌 호모중합체 또는 공중합체 분획 C(HMW_h 분획 또는 HMW_c 분획)들을 별도로 생산하였다. 상기 제조된 촉매를 15중량% 오일 슬러리(oil slurry ; 프리몰 352(primol 352))로서 상기 예비중합 반응기 내로 공급하였다.

[0170] 그 이상의 반응 매개변수들을 표 1에 기술하였다.

표 1

[0171]

예비중합			
	A18(LMW _h)	A17(MMW _h)	A28(HMW _c)
온도($^\circ\text{C}$)	60	60	60
압력(bar)	60	60	60
촉매공급(g/시간)	35	29.7	15.2
대전방지제 공급(ppm) 옥타스탯 3000(Octastat 3000)	5	5	0
에틸렌-공급(kg/시간)	0	2	0

수소-공급(g/시간)	0	1	0
프로판-공급(kg/시간)	47	47	34
루프형			
	A18(LMW _h)	A17(MMW _h)	A28(HMW _c)
온도(℃)	85	85	80
압력(bar)	57	57	57
에틸렌-공급(kg/시간)	37	37	30
수소-공급(g/시간)	8	1.8	0
헥센-공급(kg/시간)	0	0	5
프로판-공급(kg/시간)	82	82	82
C ₂ -농도(몰%)	7.6	6.2	6.2
수소/C ₂ -비율(몰/킬로몰)	0.48	0.07	0.06
C ₆ /C ₂ -비율(몰/킬로몰)	-	-	207
생산속도(kg/시간)	32.3	34.0	29.1
특성			
	A18(LMW _h)	A17(MMW _h)	A28(HMW _c)
이르가녹스 비225(Irganox B225)(ppm)	2000	2000	2000
MFR _{190/2} (g/10분)	340	0.93	-
MFR _{190/21} (g/10분)	-	17	0.89
밀도(kg/m ³)	972.4	954.5	907.4
분자량(kg/몰)	24	129	272
C ₆ -함량(중량%)	-	-	8.6
예비중합			
	A22(LMW _c)	A25(MMW _c)	A15(HMW _h)
온도(℃)	60	60	60
압력(bar)	58	59	60
축매공급(g/시간)	19.9	28.2	30.9
대전방지제 공급(ppm) 옥타스탯 3000	0	0	5.0
에틸렌-공급(kg/)	0	0	2.0
수소-공급(g/시간)	0	0	0.7
프로판-공급(kg/시간)	34.3	34.2	47.4
루프형			
	A22(LMW _c)	A25(MMW _c)	A15(HMW _h)
온도(℃)	74	85	85
압력(bar)	57	57	56
에틸렌(C ₂)-공급(kg/)	35	38	34
수소-공급(g/시간)	12	1.2	0
헥센(C ₆)-공급(kg/시간)	5.2	4.2	0
프로판-공급(kg/시간)	67	67	82
C ₂ -농도(몰%)	6.2	5.3	5.9
수소/C ₂ -비율(몰/킬로몰)	0.5	0.12	0.02
C ₆ /C ₂ -비율(몰/킬로몰)	219	111	-
생산속도(kg/시간)	33.4	36.9	31.0
특성			
	A22(LMW _c)	A25(MMW _c)	A15(HMW _h)
첨가된 이르가녹스 비225(ppm)	2000	2000	2000
MFR _{190/2} (g/10분)	370	0.5	-
MFR _{190/21} (g/10분)	-	-	0.88
밀도(kg/m ³)	922	915.4	944
분자량(kg/몰)	24	138	294
C ₆ -함량(중량%)	8.3	6.9	-

[0172] 형성된 등급들의 기본 특성들을 표 2에 나타내었다. A15, A17 및 A18 롯트(lots)들은 호모중합체들이고; A22,

A25 및 A28 롯데들은 핵센 공중합체들이다.

표 2

[0173]

단일모드의 분획 각각의 기본 특성들

	A15 (HMW _h)	A17 (MMW _h)	A18 (LMW _h)	A22 (LMW _c)	A25 (MMW _c)	A28 (HMW _c)
밀도, kg/m ³	944.0	954.5	972.4	922.7	915.4	907.4
MFR _{190/2}	해당없음	0.93	340	370	0.5	해당없음
MFR _{190/21}	0.88	17	해당없음	해당없음	해당없음	0.89
분자량, kg/몰	294	129	24	24	138	272
핵센, 중량%	0	0	0	8.3	6.9	8.3

[0174]

12가지의 서로 다른 폴리에틸렌 조성물들이 용융-압출 혼합(melt-extrusion blending)에 의해 제조되었다.

[0175]

폴리에틸렌 혼합물의 제조

[0176]

상기 3가지 분획들을 압출기(extruder) 내에서 혼합하고 그리고 용융-균질화(melt-homogenized) 시켰다. 반죽 블록(kneading blocks)이 장착된 고강도 혼합 스크류(high intensity mixing screws)를 사용하여 16mm의 스크류 직경 D 및 25의 길이/직경 비(L/D ratio)를 갖는 서로 들어맞는 공-회전 트윈 스크류 압출기 프리즘 TSE 16(intermeshing co-rotating twin screw extruder Prism TSE 16) 상에서 반죽(kneading)하는 것에 의하여 컴파운딩을 수행하였다. 스크류 길이에 따른 온도 프로파일(temperature profile)은 1 내지 1.5kg/시간의 산출 속도(output rate) 및 200rpm의 스크류 속도를 사용하여 210℃/215℃/220℃/215℃/210℃으로 설정하였다. 각 조성물을 2회 압출하여 적절한 균질화를 확실하게 하였다. 각 혼합물은 3가지의 분획들로 이루어지며, 이들 중 하나는 호모중합체이다. 각 혼합물의 정확한 조성을 표 3에 나타내었다.

표 3

[0177]

본 발명의 조성물의 실시예들(중량부)

	A15 (HMW _h)	A17 (MMW _h)	A18 (LMW _h)	A22 (LMW _c)	A25 (MMW _c)	A28 (HMW _c)
실시예 1			33.3		33.3	33.3
실시예 2	33.3			33.3	33.3	
실시예 3		33.3		33.3		33.3
실시예 4			40.0		20.0	40.0
실시예 5	40.0			40.0	20.0	
실시예 6		20.0		40.0		40.0
실시예 7			20.0		40.0	40.0
실시예 8	40.0			20.0	40.0	
실시예 9		40.0		20.0		40.0
실시예 10			40.0		40.0	20.0
실시예 11	20.0			40.0	40.0	
실시예 12		40.0		40.0		20.0

[0178]

기계적 특성들

[0179]

상기 혼합물들의 기계적 특성들을 표 4에 나타내었다. 대조물질로서 상용의 보스타 그레이드 ME6053(Borstar grade ME6053)을 시험하였다.

[0180]

기계적 특성들의 도형적인 형태(graphical form)의 비교를 도 1 내지 2에 나타내었다. 이들 그래프들로부터 보여지는 바와 같이, 유사한 밀도에서, 기술된 혼합물들은 보스타 그레이드 ME6053에 비하여 우수한 기계적 특성들을 나타내고 있다.

표 4

[0181]

혼합물(비교를 위하여 ME6053이 시험됨)의 밀도, MFR 및 기계적 특성들

	밀도, kg/m ³	MFR _{190/2} , g/10분	인장탄성율, MPa	항복응력, MPa	파괴응력, MPa	파괴변형, %
실시예 1	931.1	0.60	507	15.5	33.5	595.5
실시예 2	931.9	0.47	495	15.7	23.9	685
실시예 3	931.6	0.76	482	15.2	24	645
실시예 4	934.0	0.4	558	16.4	31.9	547
실시예 5	935.4	0.39	572	17.1	24	800
실시예 6	927.4	0.35	392	13.6	21.9	565
실시예 7	923.5	0.16	348	12.5	25.8	478
실시예 8	931.7	0.14	492	15.8	26.6	700
실시예 9	930.6	0.21	482	15.3	26.6	618
실시예 10	935.9	0.69	597	17.5	32.6	597
실시예 11	929.5	0.66	427	14.4	20.4	602
실시예 12	936.2	0.96	588	17.2	22.9	697
ME6053	936.3	0.67	548	16.1	13.8	356

[0182]

경도 및 마모

[0183]

쇼어 D 경도(ASTM D2240-05, 3초 및 15초에서 측정됨) 및 테버 내마모성(마모계수(wear coefficient)로서, ASTM D4060-07, CS-10 휠) 결과들을 표 5에 나타내었다. 도형 형태의 동일한 데이터를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

표 5

[0184]

본 발명 실시예들 및 대조 중합체(ME6053)에 대한 쇼어 D 경도(ASTM D2240-05) 및 테버 내마모성(ASTM D4060-07, CS-10 휠)

	쇼어 D(15초)	쇼어 D(3초)	마모계수
실시예 1	56.5	58.1	3.7
실시예 2	56.5	58.4	5.1
실시예 3	56.0	58.0	6.6
실시예 4	57.9	59.7	5.3
실시예 5	57.7	59.7	6.8
실시예 10	58.6	60.1	5.9
실시예 12	57.7	59.3	9
ME6053	55.8	57.9	8.9

[0185]

도 3 및 도 4로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예들은 보스타 대조 ME6053(유사한 밀도에서)에 비하여 일관하여 더 나은 경도 및 내마모성을 나타내고 있다. 이는 보다 낮은 밀도(보다 낮은 휨 강도(flexural modulus)의 관점에서 잇점을 갖는 최대 5단위 더 낮은)를 갖는 본 발명의 상기 조성물들로 유사한 경도 및 내마모성이 달성될 수 있다는 것을 의미한다.

[0186]

달리, 동일한 밀도에서, 경도 및 내마모성은 증가될 수 있다.

[0187]

표 5에 나타난 데이터는 기술된 중합체 조성물이 대조 ME6053에 비하여 더 나은 내마모성을 갖는다는 것을 명백하게 나타내고 있다.

[0188]

충격 및 환경스트레스균열저항성 특성

[0189]

충격강도 및 환경스트레스균열저항성에 대하여 ME6053과 비교하여 샘플 실시예 1, 4, 7 및 10들을 시험하였다.

[0190]

압축 성형된 시료들에 대하여 0°C 및 -20°C에서의 충격강도(샤르피 노치 충격(Charpy impact-notched), ISO 179에 따름)와 마찬가지로 9.0MPa 및 50°C(ISO 16770:2004E에 따름)에서의 환경스트레스균열저항성 시험을 수행하였다. 시험 결과들을 표 6에 나타내었으며, 도형 형태의 동일한 정보를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0191]

도 5로부터 명백한 바와 같이, 상기 대조 수지에 비하여 본 발명의 실시예들에 대하여 일관되게 높은 충격값들

이 관측되었다. 이러한 차이는 저온에서의 충격강도에서 특히 뚜렷하다.

[0192] 당연히, 밀도가 증가함에 따라 환경스트레스균열저항성은 하강한다(도 6). 그러나, 본 발명의 실시예들에 대한 추세선(trend line)이 상기 대조 물질(ME6053)에 대한 값 보다 더 위에 놓여있음을 볼 수 있다.

표 6

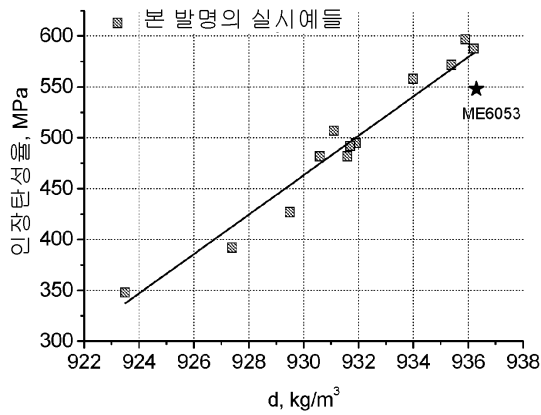
[0193] 상기 혼합물들 및 대조 중합체 ME6053에 대한 샤르피 충격(0℃ 및 -20℃) 및 환경스트레스균열저항성(9.0MPa 및 50℃에서)

	샤르피 충격 0℃, kJ/m ²	샤르피 충격 -20℃, kJ/m ²	환경스트레스균열저항성 (9.0MPa, 50℃), 시간
실시예 1	124	90	135
실시예 4	124	56	93
실시예 7	115	118	해당없음
실시예 10	93	36	60
ME6053	79	17	25

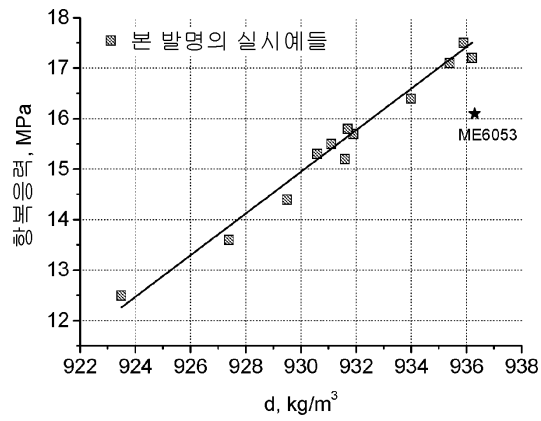
[0194] 따라서, 상기 기술된 중합체 조성물들이 상기 대조 ME6053에 비하여 증가된 저속 균열 성장 및 충격 강도를 나타낸다는 결론을 얻을 수 있다.

도면

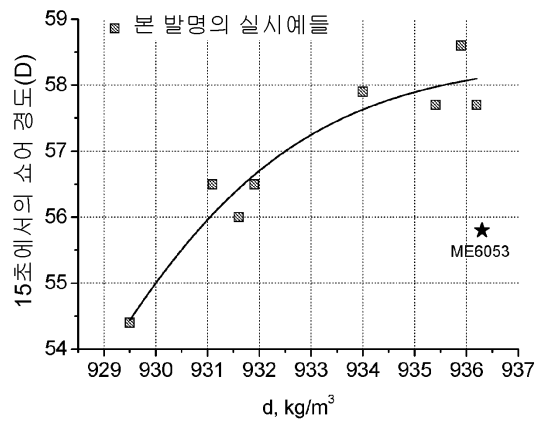
도면1



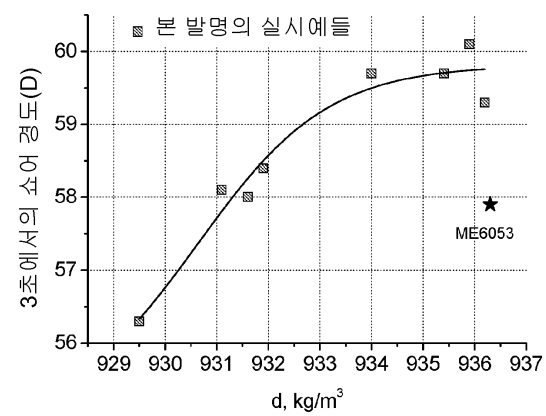
도면2



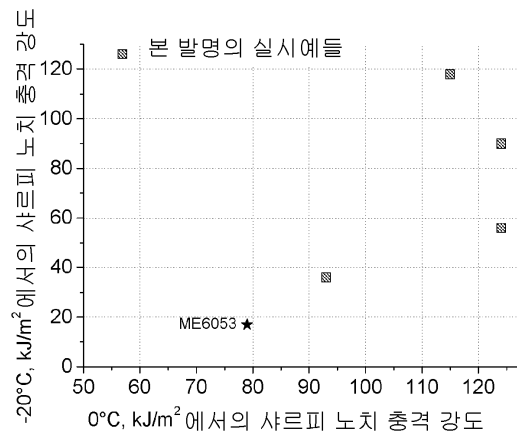
도면3



도면4



도면5



도면6

