

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 23/08

(11) 공개번호 특2000-0070854
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7007119		
(22) 출원일자	1999년08월06일		
번역문제출일자	1999년08월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/02500	(87) 국제공개번호	WO 1998/34985
(86) 국제출원출원일자	1998년02월06일	(87) 국제공개일자	1998년08월13일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드		
	국내특허 : 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 싱가포르		

(30) 우선권 주장	60/037,323 1997년02월07일 미국(US)
	60/037,149 1997년02월14일 미국(US)
	60/065,739 1997년11월17일 미국(US)
(71) 출원인	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
	미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
(72) 발명자	마켈 에릭 제이
	미국 텍사스주 77345 킹우드 내추럴 브리지 드라이브 4534
	데그라시아 카를로스 움베르토
	미국 텍사스주 77571 라포르테 밸리 브룩 드라이브 101
	데크메지안 아르멘
	미국 텍사스주 77345 킹우드 에버그린 클리프티알 2806
(74) 대리인	김창세, 장성구

심사청구 : 없음

(54) 고용융강도 폴리에틸렌 조성물

요약

본 발명은 다분산도 3이하, GPC/V가 ≥ 0.9 에 의해 측정된 바와 같은 평균 분지도(g') 및 하기식을 만족하는 용융강도(MS)(센티포이즈, 190°C)를 갖는 폴리에틸렌 조성물이다:

$$MS \geq 3.0 / \text{용융지수}(2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}) + 4.5$$

바람직한 양태에서, 이들 폴리에틸렌 조성물은 A) 에틸렌, 에틸렌 함유 거대단량체 및 임의로 부가 공중합 가능한 단량체의 삼입 중합에 의해 제조된 분지된 폴리에틸렌 공중합체 및 B) 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체를 포함한다. 좁은 다분산도의 잇점을 희생시킴없이 개선된 용융강도는 본 발명의 조성물에 의해 나타난다.

명세서

기술분야

본 발명은 물성을 개선시키기 위해 함유된 분지된 에틸렌 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌 블렌드 조성물에 관한 것이다.

배경기술

에틸렌 공중합체는 다양한 가소성 제품으로부터 제조되는 널리 알려진 올레핀 공중합체의 부류이다. 이러한 제품은 필름, 섬유, 피복물 및 열성형 제품(예, 용기 및 소비재)을 포함한다. 이들 제품을 제조하는데 사용된 중합체는 임의로 하나이상의 부가 공중합 가능한 단량체와 에틸렌으로부터 제조된다. 자유 라디칼 중합에 의해 생성된 저밀도 폴리에틸렌('LDPE')은 고도로 분지된 중합체로 이루어지고, 이때 분지는 중합체에 걸쳐, 즉 임의의 갯수의 성형된 분절 또는 분지상에서 불균일하게 발생한다. 이 구조는 용이한 가공성을 나타내고, 낮은 에너지 유입에서 높은 부피로 용융 처리될 수 있는 중합체이다. 용융 가공을 수행하기 위한 기계류, 예컨대 다양한 형태의 압출기 및 필름 다이를 LDPE의 가공 특징을 기준으로

최적의 고안 형태를 갖는 제품 가공 제조방법으로 고안하였다.

그러나, 에틸렌 공중합체의 효과적인 배위 촉매의 출현으로 전형적인 지글러-나타 에틸렌 공중합체 및 신규한 메탈로센 촉매화 에틸렌 공중합체에 대한 분지도는 상당히 감소하였다. 특히 메탈로센 공중합체는 필수적으로 선형 중합체이고, 이는 분자량 분포($PDI = M_w/M_n$, 이때 M_w 는 중량평균 분자량이고, M_n 은 수평균 분자량이다)가 약 3.5보다 좁을때 용융 방법이 보다 어렵다. 따라서, 넓은 PDI 공중합체는 보다 용이하게 처리되지만 메탈로센 공중합체로부터 다르게 이용가능한 목적하는 고체상 특질이 부족할 수 있다. 따라서, 목적하는 용융 특성 및 최종 용도 특징을 유지하면서 올레핀 공중합체의 용융 방법을 개선시키기 위한 효과적이고 효율적인 방법을 개발하는 것이 바람직하다.

거의 선형 올레핀 공중합체로 장쇄 분지를 도입하는 것은 중합체의 가공 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 이것은 메탈로센 촉매화 중합체를 사용하여 수행하고, 상당수의 올레핀성 불포화된 쇠 말단은 중합 반응동안에 생성된다. 예컨대, 미국 특허 제 5,324,800 호를 참고로 한다. 올레핀성 불포화 중합체 쇠는 '거대 단량체' 또는 '거대단량체'일 수 있고, 명확하게 다른 공중합가능한 단량체로 재삽입되어 분지된 공중합체를 형성할 수 있다. 국제 공개 공보 WO 94/07930 호는 비닐 종결된 거대단량체를 폴리에틸렌 쇠로 혼입시키는 것으로부터 폴리에틸렌중에 장쇄 분지의 잇점을 개시하고 있고, 이때 거대단량체는 3,800이상의 임계 분자량 또는 환언하면 250이상의 탄소수를 갖는다. 상기 문헌은 안정한 비배위 음이온을 제공하는 알루미늄산이나 이온화 화합물에 의해 활성화될때 본 발명에 따라 적합한 모노시클로펜타디에닐 및 비스시클로펜타디에닐의 큰 부류를 기술한다.

미국 특허 제 5,272,236 호 및 제 5,278,272 호는 탄소수 1000당 약 3개까지의 장쇄 분지를 갖는 '거의 선형'에틸렌 중합체를 기술한다. 이들 중합체는 미국 특허 제 5,026,798 호에 기술된 바와 같이, 모노시클로펜타디에닐 전이 금속 올레핀 중합 촉매로 제조되는 것을 기술하고 있다. 상기 공중합체는 다양한 조립제품 및 다른 중합체와 블렌드중의 성분에 대해 유용한 것으로 알려져 있다. EP-A-0 659 773 A1호는 메탈로센 촉매를 사용하는 기상방법을 기술하고 있고, 주쇄중에 탄소수 1000당 3개까지의 장쇄 분지(분지는 탄소수 18이상을 갖는다)를 갖는 폴리에틸렌을 제조하기에 적합한 것으로 알려져 있다.

감소된 용융 점도 중합체는 미국 특허 제 5,206,303 호 및 제 5,294,678 호에 기술되어 있다. '브러쉬' 중합체 구조가 기술되어 있고, 분지된 공중합체는 주쇄의 얽힘을 방지하는 분자량의 축쇄를 갖는다. 이들 분지 중량평균 분자량은 0.02 내지 $2.0M_e^B$ (이때 M_e^B 는 측면 분지의 얽힘 분자량이다)로 기술된다. 예시된 중합체가 이소부틸렌-스티렌 공중합체이지만, 에틸렌 중합체 및 에틸렌-프로필렌 공중합체에 대해 계산된 얽힘 분자량은 1,250 및 1,660이다. 탄소수 10 내지 100을 갖는 에틸렌 및 장알파-올레핀의 빗형 중합체는 미국 특허 제 5,475,075 호에 기술되어 있다. 상기 중합체는 측면 분지를 형성하는 에틸렌과 장알파-올레핀을 공중합시켜 제조한다. 필름 및 접착제 조성물과 같은 최종 용도 특성의 개선점이 교시되어 있다.

선행 기술의 폴리에틸렌 조성물은 가공성으로 한정되지만 용융 가공의 용이성 또는 전단 희석성의 증가는 중합체중에 분지의 도입으로 개선될 수 있고, 다분산도(PDI)에 의해 측정된 바와 같이 분자량 분포는 증가된 분지에 따라 증가하지만 용융 강도는 전형적인 LDPE에 의해 나타내는 것 미만으로 유지된다. 전형적으로 개선된 가공은 상이한 분자량 폴리에틸렌 공중합체 성분을 블렌딩하거나 다양한 양의 분지를 폴리에틸렌 공중합체로 도입함으로써 얻었다. 따라서, 개선된 용융 강도 폴리에틸렌 공중합체 조성물이 고려되면 일부이상에서 희생될 필요가 있는 메탈로센 촉매에 의해 좁은 PDI의 잇점이 가능한 것으로 일반적으로 교시되고 있다.

발명의 요약

본 발명은 다분산도 3이하, $GPC/V_g \geq 0.9$ 에 의해 측정된 바와 같은 평균 분지도(g') 및 하기식을 만족하는 용융강도(MS)(센티포이즈, 190°C)를 갖는 폴리에틸렌 조성물이다:

$$MS \geq 3.0 / \text{용융지수}(2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}) + 4.5$$

바람직한 양태에서, 이들 폴리에틸렌 조성물은 A) 에틸렌, 에틸렌 함유 거대단량체 및 임의로 부가 공중합가능한 단량체의 삽입 중합에 의해 제조된 분지된 폴리에틸렌 공중합체 및 B) 0.900 내지 0.935g/cm³의 밀도, 50 내지 95%의 CDBI, 1.8 내지 3.5의 PDI 및 0.3 내지 7.5의 용융지수(2.16kg/190°C)를 갖는 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체를 포함한다. 좁은 다분산도의 잇점을 희생시킴없이 개선된 용융강도는 본 발명의 조성물에 의해 나타난다. 본 발명에 따르는 바람직한 폴리에틸렌 조성물은 A) 분지된 폴리에틸렌 공중합체 30 내지 0.9중량% 및 B) 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체 70 내지 99.1중량%를 포함한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 블렌드 조성물, 고압, 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 전형적인 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 메탈로센 공중합체의 용융지수(g/10m; 190/2.1)에 대해 점으로 표시한 용융강도(cN) 값을 도시한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 폴리에틸렌 조성물은 분지된 폴리에틸렌 공중합체를 포함하고, 이때 공중합체 주쇄 및 중합성 축쇄는 활성화 전이 금속 유기금속계 촉매 화합물과 배위 또는 삽입 조건하에서 중합된 모노올레핀으로부터 유도된다.

중합성 촉매는 에틸렌 단독 또는 다른 삽입 중합가능한 단량체를 포함한다. 이 기준을 충족하는 것으로 알려진 단량체는 C_3 내지 C_{20} α -올레핀, C_5 - C_{25} 환식 올레핀, C_5 - C_{25} 스티렌계 올레핀, 환식 및 스티렌계 올레핀의 낮은 탄소수(C_3 - C_8) 알킬 치환된 유사체 및 C_3 - C_{15} 쌍으로 이치환된 올레핀(예, 이소부틸렌)이다. 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체 촉매가 적합하다. 따라서, 전형적으로 촉매는 85 내지 100몰%의 에틸렌, 0 내지 15몰%의 공단량체, 바람직하게 90 내지 99몰%의 에틸렌 및 1 내지 10몰%의 공단량체, 가장 바람직하게 94 내지 98몰%의 에틸렌 및 2 내지 6몰%의 공단량체를 포함할 수 있다. 공단량체의 선택은 다양할 수 있고, 폴리에틸렌 필름 파열을 개선시키기 위해 예컨대, 1-옥텐과 같은 장올레핀 공단량체가 1-부텐과 같은 단올레핀보다 바람직할 수 있다.

촉매는 예컨대 1.1 내지 30, 전형적으로 2 내지 8의 좁거나 넓은 분자량 분포($MWD = PDI = M_w/M_n$)를 가질 수 있다. 추가로, 촉매는 미국 특허법의 목적으로 참고로 인용된 미국 특허 제 5,382,630 호에 기술된 직각 조성물 분포를 비롯한 상이한 공단량체 조성물을 가질 수 있다($CDBI > 50\%$). 임의로, 상이한 분자량 및/또는 조성물을 갖는 촉매 혼합물을 사용할 수 있다.

촉매의 M_n 은 1500 이상 및 45,000이하이다. 바람직하게, 촉매의 M_n 은 1,500 내지 30,000이고, 보다 바람직하게 M_n 은 1500 내지 25,000이다. 촉매의 수는 촉매의 M_n 에 연관되어 촉매의 중량의 총중량 대 혼입된 촉매사이 및 외부의 중합성 주쇄 분질의 총중량비는 30% 미만이고, 바람직하게 4 내지 20%이다. 본원에서 중량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 시차 굴절 지수(DRI) 측정법에 의해 측정한다.

주쇄 또는 주쇄 중합성 분질은 전형적으로 에틸렌 함유 중합성 구조의 단독중합체이거나 공중합체이다. 다른 공중합가능한 단량체는 상기 분지에 대해 적합하게 선택될 수 있고 α -올레핀, 이소부틸렌과 같은 쌍으로 이치환된 올레핀, 시클로펜텐, 노보르넨 및 알킬 치환된 노보르넨과 같은 환식 올레핀 및 스티렌 및 알킬 치환된 스티렌과 같은 스티렌 단량체를 포함한다. 거대단량체 및 주쇄는 동일한 조성물일 수 있거나 상이한 단량체 선택으로 이루어질 수 있다. 분지 및 주쇄는 에틸렌 결정화도를 독립적으로 나타내거나 필수적으로 부정형일 수 있다. 에틸렌 함유 분지 및 주쇄를 포함하는 분지된 공중합체가 에틸렌, 3 중으로 불포화된 거대단량체와 임의로 다른 공중합가능한 단량체의 공중합에 의해 제조되기 때문에 본원에서 공중합란 용어는 상기 기술한 바와 같은 에틸렌 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화된 단량체로부터 삽입 중합에 의해 유도되는 것을 의미한다.

상기 나타난 바와 같이, 주쇄의 매스는 전형적으로 주쇄 및 촉매의 총 중합체 매스의 40중량%이상을 포함할 것이다. 주쇄는 전형적으로 약 50,000이상의 보통 중량평균 분자량(M_w)을 가질 것이다. 보통이란 용어는 주쇄의 M_w 의 직접 측정이 크게 불가능하지만 공중합체 생성물의 특징은 촉매 분지의 삽입 잔기 및 모노올레핀 및 유도체의 중합체성 주쇄의 대략적인 중량에 관련된 M_w 의 측정을 나타내는 것으로 사용된다.

상기 촉매 및 주쇄를 포함하는 분지된 에틸렌 공중합체는 전형적으로 실시예에 정의된 GPC/DRI에 의해 측정된 바와 같이, 50,000 이상의 M_w 를 가질 것이다. M_n 은 전형적으로 200,000를 초과할 수 있고, 바람직하게 300,000 내지 500,000 또는 그 이상일 수 있다.

본 발명의 분지된 에틸렌 공중합체는 A) 40%이상의 쇠 말단 그룹 불포화, 바람직하게 60% 이상 및 가장 바람직하게 비닐 그룹인 불포화를 갖는 공중합체를 형성하기 위해 충분한 조건하에서 중합 반응으로 하나 이상의 공중합가능한 단량체와 에틸렌을 공중합시키고; B) 분지된 에틸렌 공중합체를 제조하기 위해 하나 이상의 공중합가능한 단량체와 A)의 생성물을 공중합시키는 것을 포함하는 방법으로 제조할 수 있다. 방법 단계 A)는 용액 방법으로 유용하게 실행할 수 있고, 상기 에틸렌 및 임의로 하나 이상의 공중합가능한 단량체는 알킬 알콕산 조촉매에 의해 활성화된 전이 금속 올레핀 중합 촉매와 접촉하고, 알루미늄 대 전이 금속의 몰비는 약 220:1미만이다. 단지 포화된 말단을 갖는 공중합체 생성물로부터 분리되거나 분리되지 않고 종결적으로 불포화된 공중합체는 활성화된 전이 금속 삽입 중합촉매, 특히 불포화 함유 에틸렌 공중합체를 분지된 올레핀 공중합체로 혼입할 수 있는 촉매와 용액, 슬러리 또는 기상 에틸렌 중합에 의해 분리 반응으로 에틸렌 및 공중합가능한 단량체로 공중합될 수 있다.

촉매 공중합체를 형성하기에 충분한 조건은 불포화된 쇠 말단을 형성하기 위한 공정 조건 및 촉매와 기술된 촉매 올레핀 유도된 단위 구성을 측정하기 위한 에틸렌 및 공단량체 반응물비를 적합하게 사용하는 것을 포함한다. 97년 7월 2일자 출원된 계류중인 미국 특허원 제 60/037323 호는 적합한 촉매 선택에 특징적이고, 고수율의 비닐 불포화로 거대단량체 공중합체 쇠를 제조하는데 사용된다. 불포화 함유 거대단량체의 제조의 단계 A)에 사용된 메탈로센 촉매는 필수적으로 에틸렌의 삽입 중합할 수 있는 임의의 촉매일 수 있고, 고공단량체 혼입 성능(하기 참조) 또는 저공단량체 혼입 성능중의 하나일 수 있다. 저혼입 성능은 전형적으로 금속 배위 위치에서 보다 입체적으로 혼잡함으로써 비가교되고 치환된 비가교된 메탈로센 촉매가 특히 적합하다. 또한 고수율로 비닐리덴 종결된 에틸렌-1-부텐 공중합체를 제조하는 수단을 기술하는 미국 특허 제 5,498,809 호 및 국제 공개공보 WO 94/19436 및 WO 94/13715 호를 또한 참고로 한다. 또한, 고수율의 비닐리덴 쇠 말단 불포화를 갖는 에틸렌 이소부틸렌 공중합체의 제조로서 계류중인 1996년 5월 21일자 미국 특허원 제 08/651,030 호를 참고로 한다. 상기 및 하기 설명에서 불포화를 지칭할때 '쇠 말단' 또는 '종결'이란 용어는 쇠의 말단에서 정확하게 위치하거나 위치하지 않는 삽입 중합에 적합한 올레핀 불포화를 의미한다. 이 단락의 모든 문헌은 미국 특허법의 목적으로 참고로 인용된다.

바람직한 양태에서, 연속 공중합 반응을 위한 분지로서 적합한 중합체성 비닐 함유 거대단량체 생성물은 알킬 알콕산 활성화제(예, 메틸 알콕산(MAO))중의 알루미늄 대 전이 금속의 바람직한 몰비로 용액 중합 조건하에서 제조될 수 있다. 바람직하게, 범위는 ≥ 20 및 ≤ 175 ; 보다 바람직하게 ≥ 20 및 ≤ 140 ; 및 가장 바람직하게 ≥ 20 및 ≤ 100 이다. 반응 온도, 압력 및 시간은 선택된 방법에 의존하지만 일반적으로 용액 방법에 대한 보통 범위내이다. 따라서, 온도는 20 내지 200°C, 바람직하게 30 내지 150°C, 보다 바람직하게 50 내지 140°C 및 가장 바람직하게 55 내지 135°C이다. 반응압력은 일반적으로 345MPa, 바람직하게 182MPa의 대기압으로부터 변화할 수 있다. 전형적인 용액 반응에 있어서, 온도는 전형적으로 250°C, 압력은 3.45MPa의 범위일 것이다. 반응은 배치식으로 수행될 수 있다. 적합한 슬러리 형태 반응의 조건은 반응 온도가 중합체의 용융 온도아래에 한정되는 것을 제외하고는 용액 조건과 유사하다.

추가로, 또다른 반응 형태에서, 초임계 유체 매질은 250℃미만의 온도 및 345MPa미만의 압력으로 사용될 수 있다.

분지된 중합체 제조에 대한 거대단량체 혼입은 벌크 단량체 혼입일 수 있는 촉매 화합물로 거대단량체 생성물을 삼입 중합 환경으로 가함으로써 이를 수 있다. 적합한 촉매 화합물은 사용된 온도 및 압력 조건 하에서 중합체 주쇄에 대해 M_n 중에 상당한 강하없이 양호한 공단량체를 혼입할 수 있는 것이다. 계류중인 미국 특허원 제 60/037323 호 및 1997년 5월 2일자로 출원된 미국 특허원 제 60/046812 호는 적합한 촉매 선택에 특징적이고 분지된 올레핀 공중합체를 제조하는데 사용되고 고공단량체 및 매크로모노머 혼입에 적합한 촉매 화합물을 개시한다. 본원에 교시한 바와 같이, 비닐 함유 거대단량체, 비닐리덴 함유 거대단량체, 에틸렌 및 공중합가능한 공단량체로부터 분지 올레핀 공중합체를 조립하기 위한 바람직한 촉매 화합물은 미국 특허 제 5,198,401 호, 제 5,270,393 호, 제 5,324,801 호, 제 5,444,145 호, 제 5,475,075 호, 제 5,635,573 호 및 국제 공개 공보 WO 92/00333 및 WO 96/00244 호의 가교된 비스키클로펜타디에닐 및 모노시클로펜타디에닐 4족 금속 화합물을 포함한다. 또한, WO 94/07930 은 말단으로 불포화된 거대단량체 제조 및 분지된 폴리올레핀중에 거대단량체의 혼입을 기술한다. 이들 교시에 따라서, 전이 금속 촉매 화합물은 전형적으로 기술된 바와 같이 조촉매 성분을 활성화시키는데 사용된다(예, 안정한 비배위 음이온을 제공할 수 있는 이온화 화합물 및 알킬 알룸옥산). 이 단락의 각각의 문헌은 또한 미국 특허법의 목적으로 참고로 인용된다. 생성된 공중합체 생성물은 상당한 분지 및 잔여 비반응된 거대단량체없이 본 발명의 분지된 공중합체, 필수적으로 선행 주쇄 공중합체를 함유할 것이다. 선행 공중합체 및 잔여 거대단량체는 일반적으로 소량의 가교결합을 일으킬 수 있다. 최종 블렌드 조성물의 전체 성질을 거의 바꾸지 않는 작은 효과이다. 중합체 분획화는 나머지에서부터 다수의 분지된 공중합체 분획을 분리하는데 효과적일 수 있지만 일반적으로 대다수의 용도에 대해 필수적이지는 않을 것이다.

본 발명에 따르는 폴리에틸렌 조성물은 폴리에틸렌 단독중합체 및 공중합체 조성물이 유용한 것으로 알려진 다양한 용도에 사용될 것이다. 이러한 것은 필름 조성물 및 성형 또는 압출제품과 같은 다양한 용도를 포함한다. 유용한 블렌드는 바람직하게 0.5중량% 이상의 분지 공중합체, 바람직하게 20중량% 이상 및 바람직하게 약 20중량% 미만, 보다 바람직하게 10중량% 이하를 함유하고, 다수의 성분은 필수적으로 직쇄를 포함한다.

실시에

본 발명을 예시하기 위해, 하기의 실시예가 제공된다. 이러한 것은 본 발명을 임의의 형태로 제한하려는 것이 아니라 단지 예시의 목적으로 제공하는 것이다.

분지된 공중합체는 에틸렌/헥센/거대단량체(E/H/M) 삼중합체중에 합성하였고, 거대단량체 함량은 체계적으로 변화하였다. 이들 반응을 위한 비닐 종결된 거대단량체를 상기 미국 특허원 제 60/37323 호에 따라 합성하였다. 삼중합체의 생성물을 3.5중량% 및 7중량%의 하중으로 시판하는 메탈로센 유도된 선행 폴리 에틸렌(선행 PE)로 블렌드하였다.

일반적: 모든 중합을 온도 조절용 물 자켓을 구비한 지퍼클레이브 반응기에서 수행하였다. 상기 반응기를 톨루엔중에서 150℃로 가열하여 먼저 세정하여 임의의 중합체 잔여물을 용해시킴으로써 냉각시키고 유출시켰다. 이어서, 반응기를 120℃에서 자켓수를 사용하여 가열하였고, 반응기를 30분이상의 시간동안 유동 질소로 퍼징시켰다. 반응전에 반응기를 10질소 압력/배출 주기(100 psi) 및 2에틸렌 압력/배출 주기(300psi)를 사용하여 추가로 퍼징시켰다. 주기는 하기의 3가지 목적을 제공하였다: 부유 오염물을 퍼징시키기 위해 압력 게이지와 같은 모든 단부를 철저히 통과시키고, (2) 에틸렌으로 시스템중에 질소를 대체하고, (3) 반응기의 압력을 시험한다.

측정된 눈금 유리를 사용하여 반응기로 액체를 측정하였다. 질소중의 고온에서 활성화된 기본 알루미늄나를 통해 먼저 통과시킴으로써 고순도(>99.5%) 헥산, 톨루엔 및 부텐 공급물을 정제시킨다음 질소중의 고온에서 5Å 분자체를 활성화시켰다. 중합 등급 에틸렌을 질소 자켓 라인으로 바로 공급하였고 추가의 정제없이 사용하였다. 톨루엔중의 10% 메틸알룸옥산(MAO)을 스테인레스 스틸 실린더중에 알버마를 인코포레이티드(Albemarle Inc)로부터 수용하였고, 1리터 유리 용기로 분리하였고 주위 온도에서 실험실 글로브 박스중에 저장하였다. 에틸렌을 교시된 정도(반배치 작동)에서 총 시스템 압력을 유지하기에 필요한 만큼 반응기로 가했다. 마데슨 매스 유동계(모델 8272-0424)를 사용하여 에틸렌 유동비를 관측하였다. 반응 매질이 잘 혼합되는 것을 확인하기 위해 >1000rpm에서 회전하는 평평한 패들 교반기를 사용하였다.

모든 촉매 제법을 <1.5ppm H₂O 함량으로 불활성 대기하에서 수행하였다. 소량의 촉매를 정확하게 측정하기 위해 촉매 제법에 새롭게 제조된 촉매 스톱 용액/희석 방법을 사용하였다. 메탈로센의 용해도를 최대로 하기 위해 용매로서 톨루엔을 사용하였다. 스테인레스 스틸 수송 튜브를 MAO로 세척하여 불순물을 제거하고, 배출시키고 활성화제 및 촉매를 피펫으로 가했다.

거대단량체 제법: 스테인레스 스틸 촉매 첨가 튜브를 상기 개략적으로 제조하였다. 톨루엔중에 10%의 메틸알룸옥산(MAO) 용액의 2.0ml 정제를 가한다음 ml당 1mg의 Cp₂ZrCl₂(비스시클로펜타디에닐 지르콘 디클로라이드)를 함유하는 톨루엔 용액32ml를 가했다. 밀폐된 튜브를 글로브 박스로부터 제거하였고 질소의 연속 흐름하에서 2리터 지퍼클레이브 반응기 포트에 연결하였다. 반응기 공급 다검으로부터 가요성 스테인레스 스틸 관을 연속 질소 흐름하에서 첨가 튜브의 다른 단부에 연결하였다. 반응기를 충전시키고 상기 와 같이 압력을 시험하였다. 이어서, 1200ml의 톨루엔을 반응기에 채우고 120℃로 가열하였다. 온도를 평형시키고 기본 시스템 압력을 기록하였다. 에틸렌의 목적하는 부분압(40psig/0.276MPa)을 기본 시스템 압력의 상부에 가했다. 에틸렌을 시스템에서 포화시킨후에(에틸렌 흐름이 0으로 나타남), 고압 용매를 사용하여 촉매를 펄스에 주입하였다. 전자 매스 유동계로부터 에틸렌 연도를 관측함으로써 반응 진행을 관측하였다. 빠른 냉각(1분이하)에 의해 반응을 종결하였고 과량의 메탄올을 첨가하여 중합체 생성물을 침전시켰다. 중합체/용매 혼합물을 유동 질소중에서 건조시켜 고품 호모폴리에틸렌 거대단량체 함유 생성물을 수득하였다. 15개의 각각의 연속적인 수행의 생성물을 GPC/DRI에 의한 M_n 및 M_w 에 대해 측정하였

다. M_n 값은 3,700 내지 4,605의 범위이고, M_w 는 9,064 내지 11,603의 범위이다. 비닐 불포화 정도는 총 불포화 정도를 기준으로 70.9 내지 76.3%이었다. 각각의 수행의 거대단량체 생성물을 다음 단계에서 사용하기 이전에 건조 블렌드시켰다.

분지된 에틸렌 공중합체 제법: 고휘 거대단량체 생성물을 개방 지퍼클레이브 반응기에 가했고, 이어서 밀폐시키고 30분동안 60℃에서 유동하는 건조 질소로 퍼지시켰다. 톨루엔중에 10%의 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액 2ml 적정액을 깨끗한 스테인레스 스틸 첨가 튜브에 가한다음 10ml의 톨루엔중에 32mg의 ($C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$) $TiCl_2$ (테트라메틸시클로펜타디에닐-디메틸실릴-도데실아미도-지르코늄디클로라이드)를 함유하는 용액을 첨가하였다. 밀폐된 튜브를 글로브박스로부터 제거하였고 1리터의 지퍼클레이브 반응기 포트에 연결하였다. 반응기 공급 다관으로부터 가요성 스테인레스 스틸 라인을 질소의 연속 흐름하에서 첨가 튜브의 다른 단부에 연결하였다. 500ml의 톨루엔을 퍼징 기간후에 반응기에 가했고, 시스템을 100psi(0.689MPa)의 질소의 블랭킷하에서 100℃로 가열하였다. 질소하에서 15분의 가열 및 교반후에 헥센(5ml)을 거대단량체 용액에 가했다. 이어서 촉매 용액을 바로 가한 60 내지 65psi(0.413 내지 0.448MPa)의 에틸렌의 부분압력으로 반응기에 가했다. 10분동안 90℃의 온도에서 중합을 수행하였다. 반응기로부터 회수된 모든 중합체를 취입 질소하에서 실온에서 건조시켰다. 거대단량체 생성물량의 3가지 다른 정도를 이들 중합에서 시험하였다: 2.5g, 5g 및 10g.

하기 표 1을 참고로 한다.

[표 1]

분지된 에틸렌 공중합체 제법

실시예	헥센(ml)	매크로머(g)	에틸렌 부분압(psi/kPa)	온도(℃)	수행시간(분)
I	5	2.5	65/0.448	120	10
II	5	5.0	65/0.448	120	10
III	5	10	65/0.448	120	10

따라서 합성된 분지된 에틸렌 중합체는 3개의 체계적으로 변화된 거대단량체 또는 분지 함량을 가졌다. 이들 생성물은 시판하는 메탈로센 유도된 선형 PE, 0.9MI 및 3.5중량% 및 7중량%의 하중에서 0.918밀도로 용융 처리하여 블렌딩하였다. 블렌딩을 질소 충전된 밴버리 혼합기에서 수행하였고, 블렌딩 온도는 177 내지 204℃였다. 표 2를 참고로 한다.

[표 2]

폴리에틸렌 블렌드 조성물

블렌드	삼중합체 (g)/(수행)	선형 PE*(g)	MI	MIR	MS(cN)	M_w	M_n	PDI
A	50/I	1250	0.68	20.8	10.7	119917	53643	2.24
B	100/I	1200	0.55	22.0	14.6	131695	50909	2.59
C	50/II	1250	0.68	18.8	13.7	127277	52445	2.43
D	100/II	1200	0.42	24.0	21.9	132204	491366	2.69
E	50/III	1250	0.70	18.6	19.5	125541	52260	2.40
F	100/III	1200	0.45	23.8	28.5	129012	44301	2.91

*ECD103(엑손 케미칼 캠페니), 0.1중량%의 이르가녹스 및 0.1중량%의 이르가포스(시바-가이키 캠페니) 안정화제와 MI 0.9 및 밀도 0.918을 갖는 에틸렌-헥센 LLDPE 공중합체

생성물 특징: 용융지수(MI)를 ASTM D 1238(190℃, 2.1kg)에 따라서 측정하였고, 용융 지수비(MIR)를 (190℃, 21.0kg)으로부터 (190℃, 2.1kg)의 MI 측정의 비로 측정하였다. 블렌드 생성물 시료를 DRI 탐지기, 쇼텍스 AT-806MS 칼럼을 구비하고 145℃의 시스템 온도에서 작동하는 물 150℃ 고온 시스템을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 M_w , M_n 및 PDI(M_w/M_n)에 대해 분석하였다. 사용된 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었고, 0.1mg/ml 농도의 중합체 시료 용액을 제조하여 주입하였다. 총 용매 유동비는 1.0ml/분이었고, 사출크기는 300 μ l이었다. GPC 칼럼을 일련의 좁은 폴리스티렌을 사용하여 측정하였다.(1989년 도쿄소재의 토소 코포레이션(Tosoh Corporation)으로부터 입수가 가능함). 특질 조절을 위해 선형 PE 샘플 NBS-1475를 기본으로 하는 넓은 표준 구경을 사용하였다. 각각의 16개의 작은병 카로셀을 사용하여 표준을 수행하였다. 각각의 배치의 제 1 시료로서 2회 주입하였다. 중합체 시료의 용출후에, 생성된 크로마토그램을 워터스 엑스퍼트 프로그램(Waters Expert Fuse Program)을 사용하여 분석하여 분자량 분포 및 M_n 및 M_w 평균을 계산하였다.

본 발명의 중합체의 다른 특징은 그의 조성물 분포(CD)이다. 조성물 분포의 측정은 '조성물 분포 폭 지수'(CDBI)이다. CDBI는 중간 총 몰 공단량체 함량의 50%이내(즉, 각각의 측면상에 25%)의 공단량체 함량

을 갖는 공중합체 분자의 중량%로서 정의된다. 공중합체의 CDBI는 공중합체의 시료의 개별적인 분획을 분리하기 위한 널리 알려진 기법을 이용하여 용이하게 측정된다. 이러한 기법의 하나는 본원에 참고로 인용되고 있는 문헌[Temperature Rising Elution Fraction(TREF), as described in Wild, et al., J.Poly.Sci., Poly.Phys.Ed., vol.20,p.441(1982)] 및 미국 특허 제 5,008,204 호이다.

용융강도(MS)는 인스트론 모세관 레오미터에 부착된 고에트페르트 레오텐(Goettfert Rheoten)을 사용하여 측정하였다. 중합체 용융물을 일정한 플런저(plunger) 속도에서 0.007633cm의 반경 및 33.531의 양태비(모세관 길이/모세관 반경)를 통해 압출한다. 따라서, 중합체 용융물을 일정한 임계 벽 전단속도를 가한다. 압출된 용융물은 모세관 방출로부터 거리(H)에서 1.91cm의 반경을 갖는 한쌍의 톱니바퀴에 의해 계속 신장시킨다. 바퀴의 회전 속도를 시간에 따라 초기에 증가시키고 하향력(F)을 관측한다. 스트랜드가 파괴될때 하향력(cN)으로서 용융강도를 교시한다. 용융강도 측정에 하기의 조건을 사용하였다.

온도= 190℃, 플런저 속도= 0.127cm/s, 바퀴 가속= 2.4cm/s/s, 모세관 반경= 0.076327cm, 모세관 길이= 2.5593cm, 차단 반경= 0.47625cm, 바퀴 반경= 1.91cm.

첨부된 도 1에서, 실례의 블렌드 조성물 A 내지 F를 MS 대 MI로 나타낸다. 비교 목적으로 엑손 케미칼 캠페니에 의해 에스코렌(ESCORENE) 등급으로 시판되는 일련의 저밀도 폴리에틸렌 등급(LDPE) 및 엑손 케미칼 캠페니로부터 익시드(EXCEED) ECD-103의 측정을 유사하게 예시한다. LDPE 등급 확인을 위해 하기 표 3을 참고로 한다.

[표 3]

LDPE 조성물

등급명	MI(190/2.1)	MS(cN)
LD 134	1.95	8.3
LD 134.09	1.8	9.6
LD 117	1.4	10.1
LD 140.09	0.65	14.4
LD 140.09	0.62	15.8

도면은 본 발명의 블렌드의 용융강도가 전형적인 고도로 분지된 LDPE의 전형적인 값을 상당히 초과할 수 있는 반면에 메탈로센과 같은 단일 위치의 촉매로부터 선형 에틸렌 단독중합체 또는 공중합체의 좁은 PDI 및 MIR 특징을 보유하는 것을 도시한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다분산도 3이하, GPC/V가 ≥ 0.9 에 의해 측정된 바와 같은 평균 분지도(g') 및 하기식을 만족하는 용융강도(MS)(센티포이즈, 190℃)를 갖는 폴리에틸렌 조성물:

$$MS \geq 3.0/\text{용융지수}(2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}) + 4.5$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

0.900 내지 0.935g/cm³의 밀도, 50 내지 95%의 CDBI, 1.8 내지 3.5의 PDI 및 0.3 내지 7.5의 용융지수(190℃, 2.16kg)를 갖는 70 내지 99.1중량%의 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

에틸렌, 불포화된 말단 그룹 함유 거대단량체 및 임의로 소량의 부가 다른 삽입 중합가능한 공단량체의 삽입 중합에 의해 제조된 분지된 에틸렌 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

에틸렌 함유 거대단량체가 에틸렌의 삽입 공중합에 의해 유도된 단위로 필수적으로 이루어지는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 에틸렌 함유 거대단량체가 C₃ 내지 C₂₀ α-올레핀, C₅ 내지 C₂₅ 환식 및 치환된 환식 올레핀, C₅ 내지 C₂₅ 스티렌계 및 치환된 스티렌계 올레핀으로 이루어진 군의 하나이상의 구성원과 에틸렌의 삽입 공중합에 의해 유도된 단위를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

에틸렌 함유 거대단량체가 부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어지는 군의 하나이상의 구성원과 에틸렌의 삽입 공중합에 의해 유도된 단위를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체가 C_3 내지 C_{20} α -올레핀, C_5 내지 C_{25} 환식 및 치환된 환식 올레핀, C_5 내지 C_{25} 스티렌계 및 치환된 스티렌계 올레핀으로 이루어진 군의 하나이상의 구성원과 에틸렌의 삽입 중합에 의해 유도된 단위를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 필수적으로 선형 에틸렌 공중합체가 부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군의 하나이상의 구성원과 에틸렌의 삽입 공중합에 의해 유도된 단위를 포함하는 폴리에틸렌 조성물.

도면

도면1

