	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0066036 (43) 공개일자 2012년06월21일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 210/16 (2006.01) C08F 255/10 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)	(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040	
(21) 출원번호 10-2012-7009451	(72) 발명자 데미로스 메흐멧 미국 77584 텍사스주 펄랜드 벤딩 스프링 드라이브 2319	
(22) 출원일자(국제) 2010년09월14일 심사청구일자 없음	카잘라 테레사 피 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 맨드빌라 코트 56 (뒷면에 계속)	
(85) 번역문제출일자 2012년04월13일	(74) 대리인 김영, 양영준	
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/048824		
(87) 국제공개번호 WO 2011/032176 국제공개일자 2011년03월17일		
(30) 우선권주장 61/242,137 2009년09월14일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 에틸렌 및 폴리알켄으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체

(57) 요약

중합체는 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하고, ¹³C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000 개의 탄소 원자 당 0.15개 이상의 아말기 단위를 갖는다.

(72) 발명자

오스비 존 오

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 카탈파 스트리트 109

베르비 오토 예이

네덜란드 엔엘-4561익스에이 홀스트 카르멜웁 17

덴 뢰테르 코르넬리스 에프제이

네덜란드 엔엘-4533아엘 테르뉴젠 크리스탈드리프 6

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하고, ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상의 아밀기 단위를 갖는 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리알킬렌의 하나 이상의 탄소 원자에 결합된 에틸렌의 일부분을 포함하는 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리알킬렌의 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 에틸렌-기재 중합체 분지를 포함하는 중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, ^{13}C NMR에 의해 측정시 감지가능하지 않은 메틸 분지를 포함하는 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, ^{13}C NMR에 의해 측정시 감지가능하지 않은 프로필 분지를 포함하는 중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0.91 g/cm^3 이상의 밀도를 갖는 중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리알킬렌 70 중량% 미만이 용매 추출에 의해 추출될 수 있는 중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 10 미만의 I_2 를 갖는 중합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 15 이상의 점도비 $V_{0.1}/V_{100}$ 을 갖는 중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 11

제10항의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 용품.

청구항 12

제11항에 있어서, 필름 형태인 용품.

청구항 13

A. 제1 반응기 또는 대부분 반응기의 제1 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 1종 이상의 폴리알킬렌을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및

B. 하나 이상의 다른 반응기 또는 대부분 반응기의 후속 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 폴리알킬렌을 추가의 에틸렌과 반응시켜 폴리알킬렌에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하는 단계

를 포함하는, 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 에틸렌-기재 중합체 분지가, 에틸렌 단량체를 폴리알킬렌과 결합시켜 에틸렌-폴리알킬렌 부분을 형성하고, 생성된 부분을 적어도 추가의 에틸렌 단량체와 중합시켜 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성함으로써 형성되는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 에틸렌-기재 중합체 분지를 폴리알킬렌과 별도로 형성한 후, 폴리알킬렌에 그래프팅시키는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] <관련 출원과의 상호 참조>

[0002] 본 출원은, 전문이 본원에 참고로 포함되는 2009년 9월 14일에 출원된 미국 가출원 제61/242,137호의 이점을 청구한다.

배경 기술

[0003] 통상적인 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 양호한 가공성을 갖지만, 필름 용도에 사용될 경우, 양호한 클링 (cling) 특성, 예컨대 클링 강도 또는 표면에 대한 개선된 접착성을 부여하기 위하여 전형적으로 폴리이소부틸렌 (PIB)과 같은 첨가제가 요구된다. 그러나, 이러한 첨가제는 표준 압출 또는 물리적 블렌딩 기술에 의해 블렌딩될 경우, 시간이 지남에 따라 상 분리 및/또는 이동 또는 필름으로부터의 침출을 방지하기 위하여 종종 낮은 수준으로 첨가되어야 한다. 따라서, 양호한 가공성을 갖고, 또한 목적할 경우 가교될 수 있고, 일관된 클링 거동을 갖는 필름을 형성하기 위하여 사용될 수 있는 LDPE 조성물에 대한 요망이 존재한다.

발명의 내용

[0004] 일 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하고, ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상의 아밀기 단위를 갖는 중합체이다. 중합체는 에틸렌-기재 중합체 분지를 갖는 폴리알킬렌을 포함한다. 1000개의 탄소 원자 당 0.15개의 아밀기의 측정은 폴리알킬렌 부분을 형성하는 탄소 원자를 제외한, 에틸렌-기재 중합체 분지 중 탄소 원자의 수를 기초로 한다.

[0005] 일 실시양태에서, 본 발명은

[0006] A. 제1 반응기 또는 대부분 반응기의 제1 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 1종 이상의 폴리알킬렌을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및

[0007] B. 하나 이상의 다른 반응기 또는 대부분 반응기의 후속 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 폴리알킬렌을 추가의 에틸렌과 반응시켜 폴리알킬렌에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하는 단계

[0008] 를 포함하는, 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체의 제조 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 시판용 LDPE 및 2가지 본 발명의 중합체 및 2가지 비교예 중합체의 피크 용융 온도 (T_m) 및 밀도의 관계를 보고한 플롯이다.

도 2는 여러가지 분지 유형의 특징적인 피크의 위치를 나타내는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 3은 C5 분지/1000개의 탄소의 정량화의 일례를 나타내는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 4는 C1 분지를 함유하는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 5는 C3 분지를 함유하는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 6은 PIB의 특징적인 피크를 나타내는 대표적인 본 발명의 중합체의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 7은 실시예 및 선택적인 비교예의 분자량 분포를 보고하는 그래프이다.

도 8은 2가지 실시예 및 비교예의 DMS 중첩이다.

도 9는 2가지 본 발명의 실시예, 시판용 LDPE 및 비교예 중합체의 피크 용융 온도 T_m 및 밀도의 관계를 보고하는 그래프이다.

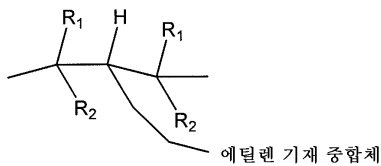
도 10은 2가지 실시예, 시판용 LDPE 및 비교예 중합체의 용해열 및 밀도의 관계를 보고하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 중합체

[0011] 용어 "에틸렌-기재 중합체 분지"는 폴리알킬렌에 결합된 중합된 에틸렌을 포함하는 중합체 단위를 의미한다. 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체(때때로 "에틸렌 중합체"로 칭해짐)는 하기 화학식 1의 구조식을 포함한다.

[0012] <화학식 1>



[0013] 에틸렌 기재 중합체

[0014] 화학식 1에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 단일중합체, 예를 들어 LDPE, 또는 혼성중합체, 예컨대 에틸렌-프로필렌 공중합체 분지일 수 있다. 중합체는 주쇄 탄소 원자에 공유 결합 부착된 에틸렌-기재 중합체 분지를 갖는 폴리알킬렌 단위(여기서 폴리이소부틸렌 또는 PIB로부터 유도됨)를 포함한다. 구 "폴리알킬렌으로부터 유도된 단위"는 폴리알킬렌의 올리고머 또는 중합체 단위를 의미할 수 있다. 에틸렌-기재 중합체 분지는 폴리알킬렌 상에 직접 형성되거나, 즉 에틸렌 단량체 또는 올리고머가 폴리알킬렌에 부착된 후, 중합되거나, 다른 에틸렌 단량체와 추가로 중합되어(또는 하나 이상의 올레핀 공단량체와 공중합되어) 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하거나, 에틸렌-기재 중합체가 독립적으로 형성된 후, 폴리알킬렌에 그래프팅된다. 폴리알킬렌은 하나 이상의 에틸렌-기재 중합체 분지를 함유할 수 있고, 임의의 폴리알킬렌 상 분지의 수는 적어도 부분적으로, 에틸렌이 중합되거나 폴리에틸렌이 폴리알킬렌에 그래프팅되는 조건 및 폴리알킬렌의 크기의 함수이다. 에틸렌-기재 중합체 분지는 크기 및 구조가 다양할 수 있지만, 전형적으로 바람직하게는 하나 이상의 장쇄 분지(LCB, 고압 LDPE의 특성임)를 포함한다. 에틸렌-기재 중합체 분지가 유도되는 에틸렌-기재 중합체가 고압 방법에 의해 제조되고/거나 장쇄 분지를 함유할 경우, 때때로 이러한 중합체 또는 이러한 중합체로부터 유도된 분지는 고 분지화 에틸렌-기재 중합체로 공지된다.

[0015] 2개의 구성 성분, 즉 폴리알킬렌 및 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 공유 결합은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 성분과 유사한 가공성을 유지하면서, 폴리알킬렌 성분과 유사한 또는 그보다 우수한 물리적 특성을 갖는 중합체를 생성한다.

[0016] 본 발명의 개시된 중합체에 대한 물리적 특성 및 가공성의 조합은 폴리알킬렌과 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 단순한 블렌드에서는 관찰되지 않는다. 본 발명의 개시된 중합체의 독특한 화학적 구조는 폴리알킬렌 및 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 치환기가 공유 결합되기 때문에 유리한 것이다.

[0017] 본 발명의 중합체는 미반응 폴리알킬렌을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 형성된 또는 본 발명의 중합체의 제조 방법에 도입되지만 폴리알킬렌과 결합되지 않은 자유 또는 비부착된 에틸렌-기재 중합체를 포함할 수 있다. 에틸렌-기재 중합체에 결합되지 않은 폴리알킬렌 및 폴리알킬렌에 결합되지 않은 에틸렌-기재 중합체는 일반적으로 낮은 수준으로 존재하거나, 통상의 기술자에게 공지된 다양한 정제 또는 회수 방법을 통해 낮은 수준으로 제거될 수 있다.

[0018] 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하며, 중합체는 ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상, 전형적으로 0.5개 이상, 보다 전형적으로 0.8개

이상의 아밀기 단위를 갖는다. 전형적으로, 중합체는 (1) ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 1개, 전형적으로 1.2개 이상, 보다 전형적으로 1.4개 이상의 C6+ 분지 단위, (2) ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 감지가능하지 않은 메틸 분지, (3) ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 감지가능하지 않은 프로필 분지, 및 (4) ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 5개 이하, 전형적으로 3개 이하, 보다 전형적으로 2개 이하의 아밀기 단위 중 하나 이상을 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체 또는 중합체의 에틸렌-기재 중합체 분지는 이러한 특성 중 2개, 3개 또는 4개 전부를 갖는다.

[0019] 일 실시양태에서, 중합체는 ASTM D 792에 의해 측정시 0.89 또는 0.90 또는 0.91 그램/입방 센티미터 (g/cc 또는 g/cm^3) 초과 0.93 또는 0.925 또는 0.92 그램/입방 센티미터 (g/cc 또는 g/cm^3) 미만의 밀도를 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체는 0.89 내지 0.93 g/cc 또는 0.90 내지 0.925 g/cc 또는 0.91 내지 0.92 g/cc 의 밀도를 갖는다.

[0020] 일 실시양태에서, 중합체는 ASTM 1238-04 (2.16 $\text{kg}/190^\circ\text{C}$)에 의해 측정시 0.01 내지 100 그램/10분($\text{g}/10\text{분}$), 전형적으로 0.05 내지 50 그램/10분($\text{g}/10\text{분}$), 보다 전형적으로 0.1 내지 10 그램/10분($\text{g}/10\text{분}$)의 용융 지수를 갖는다.

[0021] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체의 제조에 사용된 폴리알킬렌의 70, 60, 50, 40, 30, 20 또는 10 중량% 미만이 중합체로부터 용매 추출에 의해 추출될 수 있다.

[0022] 일 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하고, ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상의 아밀기 단위를 갖는 중합체를 포함하는 조성물이다. 일 실시양태에서, 본 발명은 이러한 조성물을 포함하는 용품이고, 일 실시양태에서, 본 발명은 이러한 조성물을 포함하는 성분을 포함하는 용품이다. 일 실시양태에서, 용품은 필름이다.

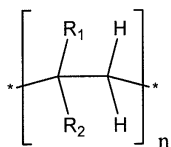
[0023] 일 실시양태에서, 중합체는 중합체의 중량을 기준으로 다수의 중량%의 중합된 에틸렌을 포함한다.

[0024] 1종 이상의 폴리알켄과 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 단순한 물리적 블렌드를 넘어서는 물리적 특성의 개선을 이루기 위하여, 본 발명자들은 폴리알킬렌의 존재하에 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 중합에 의해 형성된 공유 결합이, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 성분과 유사한 가공성을 유지하면서 1종 이상의 폴리알켄-기재 중합체 성분과 유사한 또는 그보다 우수한 물리적 특성을 갖는 에틸렌 중합체 물질을 생성한다는 것을 발견하였다. 개시된 에틸렌 중합체 구조는 거기에 그래프팅된 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 치환기 또는 1종 이상의 폴리알켄-기재 중합체 상 라디칼화된 자리로부터 생성된 "자유 라디칼 중합 생성된 에틸렌-기재 장쇄 중합체 분지"로 이루어지는 것으로 생각된다. 개시된 조성물은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 장쇄 분지를 갖는 1종 이상의 폴리알켄-기재 중합체로 이루어진 에틸렌 중합체이다.

[0025] 폴리알켄

[0026] 적합한 폴리알켄-기재 중합체는 하기 화학식 2로 나타내어지는 반복 단위를 포함한다.

[0027] <화학식 2>



[0028]

[0029] 상기 식에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소 또는 알킬이되, 단 R_1 및 R_2 는 동시에 수소일 수 없고, n 은 전형적으로 10 이상, 보다 전형적으로 50 이상, 보다 더 전형적으로 100 이상의 정수이다. n 값의 최대값은 비용 및 실제 중합 고려 사항의 함수이다. 일 실시양태에서, 각각의 R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소 또는 C1-C6 알킬, 바람직하게는 C1-C3 알킬, 보다 더 바람직하게는 메틸이다. 말단기는 광범위하게 다양할 수 있지만, 전형적으로 독립적으로 수소 또는 알킬이다. 본 발명의 폴리알킬렌은 구체적으로 단일중합체 폴리메틸렌을 배제시킨다. 일 실시양태에서, 폴리알킬렌은 폴리이소부틸렌 (PIB)이다. 본 발명의 폴리알킬렌은 전형적으로 양이온성 중합에 의해 제조된다.

[0030] 일 실시양태에서, 폴리알킬렌은 GPC에 의해 측정시 30,000 내지 4.1 백만, 또는 40,000 내지 2.5 백만, 또는 45,000 내지 1.1 백만, 또는 50,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.

- [0031] 일 실시양태에서, 폴리알킬렌은 150℃에서 점도 30,000 내지 1 백만 cP (mPa?s), 또는 40,000 내지 700,000 cP (mPa?s)의 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는다.
- [0032] 일 실시양태에서, 폴리알킬렌은 전형적으로 2 내지 5, 보다 전형적으로 2.5 내지 4의 분자량 분포 (Mw/Mn)를 갖는다.
- [0033] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체
- [0034] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체, 예컨대 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 에틸렌 단량체를 중합하기 위하여 자유 라디칼 화학을 사용하는 고압 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 전형적인 중합체 밀도는 0.91 내지 0.94 g/cm³이다. 저 밀도 폴리에틸렌은 0.01 내지 150 g/10분의 용융 지수 (I₂)를 가질 수 있다. 고 분지화 에틸렌-기재 중합체, 예컨대 LDPE는 또한 "고압 에틸렌-기재 중합체"로 칭해질 수 있으며, 이것은 중합체가 자유 라디칼 개시제, 예컨대 과산화물의 사용과 함께 13,000 psig 초과 압력에 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 부분적으로 또는 완전히 단일중합 또는 공중합된다는 것을 의미한다 (예를 들어, 미국 특허 제4,599,392호 (맥키니(McKinney) 등) 참조). 방법은 단량체/공단량체 물질로부터 장쇄 분지를 포함하는 상당한 분지를 갖는 중합체를 생성한다.
- [0035] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체는 전형적으로 에틸렌의 단일중합체이지만, 중합체는, 50 몰% 이상의 중합된 에틸렌 단량체가 중합체에 존재하는 한, 1종 이상의 α -올레핀 공중합체로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다.
- [0036] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 형성에 사용될 수 있는 공단량체로는 비제한적으로 전형적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀 공단량체를 들 수 있다. 예를 들어, α -올레핀 공단량체는, 예를 들어 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있거나; 별법으로 α -올레핀 공단량체는, 예를 들어 3 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예시적인 α -올레핀 공단량체로는 비제한적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 4-메틸-1-펜텐을 들 수 있다. 별법으로, 예시적인 공단량체로는 비제한적으로 α , β -불포화 C₃-C₈-카르복실산, 특히 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산, α , β -불포화 C₃-C₈-카르복실산의 유도체, 예를 들어 불포화 C₃-C₁₅-카르복실산 에스테르, 특히 C₁-C₆-알칸올의 에스테르, 또는 무수물, 특히 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 들 수 있다. 또다른 별법에서, 예시적인 공단량체로는 비제한적으로 비닐 카르복실레이트, 예를 들어 비닐 아세테이트를 들 수 있다. 또다른 별법에서, 예시적인 공단량체로는 비제한적으로 n-부틸 아크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산을 들 수 있다.
- [0037] 공정
- [0038] 1종 이상의 폴리알켄은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체와의 반응 공정 전에 또는 그와 별도로 제조될 수 있다. 다른 개시된 방법에서, 1종 이상의 폴리알켄은 잘 교환되는 반응기, 예컨대 관형 반응기 또는 오토클레이브 반응기내에서 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 존재하에 동일계에서 형성될 수 있다. 고 분지화 에틸렌-기재 중합체는 에틸렌의 존재하에 형성된다.
- [0039] 에틸렌 중합체는 에틸렌의 존재하에 형성된다. 실시양태의 에틸렌 중합체를 형성하기 위한 일반적으로 대표적인 2가지 개시된 수단, 즉 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 분자의 하나 이상의 라디칼화된 폴리알켄-기재 중합체 분자 상으로의 자유 라디칼 그래프팅, 및 하나 이상의 라디칼화된 폴리알켄-기재 중합체 자리로부터 장쇄 분지를 형성하기 위한 자유 라디칼 에틸렌 중합. 1종 이상의 폴리알켄, 치환기 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 및 이들의 개시된 에틸렌 중합체로의 조합의 형성을 위한 다른 실시양태의 방법이 존재할 수 있다.
- [0040] 일 실시양태에서, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 및 1종 이상의 폴리알켄은 실시양태의 에틸렌 중합체를 형성하기 위하여 사용되는 반응 공정에 대해 외부에서 제조되고, 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌의 존재하에서 공동 반응기에서 조합되고, 2가지 중합체를 공정 조건 및 반응물에 노출시켜 실시양태의 에틸렌 중합체의 형성을 수행한다.
- [0041] 일 실시양태에서, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 및 1종 이상의 폴리알켄은 모두 동일한 공정의 상이한 앞부분에서 제조된 후, 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌의 존재하에서 공정의 공동 하류 부분에서 함께 조합된다. 1종 이상의 폴리알켄 및 치환기 고 분지화 에틸렌-기재 중합체는 별도의 전방 반응 영역 또는 구역, 예

컨대 별도의 오토클레이브 또는 관형 반응기의 상류 부분에서 제조된다. 이어서, 이러한 전방 반응 영역 또는 구역으로부터의 생성물을 하류 반응 영역 또는 구역으로 운반하고 여기에서 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌의 존재하에서 조합하여 실시양태의 에틸렌 중합체의 형성을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 자유 라디칼 생성 화합물을 하류 반응 영역 또는 구역에 첨가하여 반응을 촉진시킨다. 일부 다른 공정에서, 촉매를 첨가하여 하류 반응 영역 또는 구역에서 반응을 촉진시킨다. 일부 다른 공정에서, 추가의 새로운 에틸렌을 전방 반응 영역 또는 구역의 공정 하류에 첨가하여 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 형성 및 1종 이상의 폴리알켄으로의 그래프팅, 및 개시된 에틸렌 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 1종 이상의 폴리알켄의 직접적인 반응을 모두 촉진시킨다. 일부 다른 공정에서, 전방 반응 영역 또는 구역으로부터의 생성물 스트림 중 적어도 하나를 하류 반응 영역 또는 구역에 도달하기 전에 처리하여 하류 반응을 억제할 수 있는 임의의 잔류물 또는 부산물을 중화시킨다.

[0042] 일 실시양태에서, 방법은 1종 이상의 폴리알켄이 제1 또는 전방 반응 영역 또는 구역, 예컨대 제1 오토클레이브 또는 관형 반응기의 상류 부분에서 생성되는 동일제 방법이다. 이어서, 생성된 생성물 스트림은 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌이 존재하는 하류 반응 영역 또는 구역으로 전달된다. 이러한 조건은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 형성 및 1종 이상의 폴리알켄으로의 그래프팅 뿐만 아니라, 실시양태의 에틸렌 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 1종 이상의 폴리알켄 상 하나 이상의 라디칼화된 자리와의 직접적인 반응을 모두 지지한다. 일부 실시양태의 공정에서, 자유 라디칼 생성 화합물을 하류 반응 영역 또는 구역에 첨가하여 그래프팅 반응을 촉진시킨다. 일부 다른 실시양태의 공정에서, 촉매를 첨가하여 하류 반응 영역 또는 구역에서 그래프팅 및 반응을 촉진시킨다. 일부 다른 실시양태의 공정에서, 추가의 새로운 에틸렌을 전방 반응 영역 또는 구역의 공정 하류에 첨가하여 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 형성 및 그래프팅, 및 개시된 에틸렌 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 1종 이상의 폴리알켄의 반응을 모두 촉진시킨다. 일부 실시양태의 공정에서, 전방 반응 영역 또는 구역으로부터의 생성물 스트림을 하류 반응 영역 또는 구역에 도달하기 전에 처리하여 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 형성, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 1종 이상의 폴리알켄으로의 그래프팅 또는 에틸렌 단량체와 1종 이상의 폴리알켄의 반응을 억제할 수 있는 이전 반응으로부터의 임의의 잔류물 또는 부산물을 중화시켜 개시된 에틸렌 중합체를 형성한다.

[0043] 1종 이상의 폴리알켄을 고 분지화 에틸렌-기재 중합체와 반응시킬 수 있는 반응기로 공급하기 위한 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 1종 이상의 폴리알켄이 기체 상 방법을 사용하여 제조될 경우, 1종 이상의 폴리알켄을 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 반응기 압력 초과 압력하에 적어도 1종 이상의 폴리알켄을 용해시킬 정도로 충분히 높은 온도에서 과도한 점도를 초래하지 않는 농도로 에틸렌에 용해시킨 후, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 반응기로 공급할 수 있다.

[0044] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 제조를 위하여, 고압 자유 라디칼 개시 중합 방법이 전형적으로 사용된다. 2가지 상이한 고압 자유 라디칼 개시 중합 방법 유형이 공지되어 있다. 제1 유형에서, 하나 이상의 반응 구역을 갖는 교반되는 오토클레이브 용기가 사용된다. 오토클레이브 반응기는 일반적으로 개시제 또는 단량체 공급물 또는 둘다에 대한 몇개의 주입 지점을 갖는다. 제2 유형에서, 하나 이상의 반응 구역을 갖는 자켓팅(jacketing)된 관이 반응기로 사용된다. 적합한(그러나, 비제한적인) 반응기 길이는 100 내지 3000 미터, 바람직하게는 1000 내지 2000 미터일 수 있다. 반응기의 어느 한 유형에 대한 반응 구역의 시작은 반응의 어느 한 개시제, 에틸렌, 텔로머, 공단량체(들) 뿐만 아니라, 이들의 임의의 조합의 측면 주입에 의해 규정된다. 고압 방법은 2개 이상의 반응 구역을 갖는 오토클레이브 또는 관형 반응기, 또는 각각 하나 이상의 반응 구역을 포함하는 오토클레이브와 관형 반응기의 조합에서 수행될 수 있다.

[0045] 일 실시양태에서, 촉매 또는 개시제가 자유 라디칼 중합이 유발되는 반응 구역 전에 주입된다. 다른 실시양태의 방법에서, 1종 이상의 폴리알켄은 반응기 시스템의 앞부분에서 반응 시스템으로 공급될 수 있으며, 시스템 그 자체내에서 형성될 수 없다. 촉매 활성의 종결은 반응의 자유 라디칼 중합 부분에 대한 고 반응기 온도의 조합에 의해, 또는 극성 용매, 예컨대 이소프로판올, 물 또는 통상적인 개시제 용매, 예컨대 분지화된 또는 비분지화된 알칸의 혼합물에 용해된 개시제를 반응기로 공급함으로써 이루어질 수 있다.

[0046] 실시양태의 방법은 전환 효율을 개선시키기 위하여 공정 재순환 루프를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태의 방법에서, 하류 반응 영역 또는 구역은, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체가 1종 이상의 폴리알켄으로부터 상 분리되는 온도보다 낮은 온도에서 유지될 수 있다. 공중합이 일어나는 반응기는, 반응기에서 중합가능한 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 농도를 최대화시키기 위하여 고 중합체 ("고체") 농도를 갖는 반응기, 예컨대 루프 반응기인 것이 바람직하다. 일부 실시양태의 공정에서, 재순환 루프를 처리하여 1종 이상의 폴리알켄 또는 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 중합을 억제하거나, 개시된 에틸렌 중합체를 형성하는 반응을 억제할 수

있는 이전 반응 사이클로부터의 잔류물 또는 부산물을 중화시킬 수 있다. 일부 실시양태의 공정에서, 새로운 단량체를 이러한 스트림에 첨가한다.

- [0047] 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 제조에 사용되는 에틸렌은 정제된 에틸렌일 수 있으며, 이것은 루프 재순환 스트림으로부터 극성 성분을 제거하거나, 단지 새로운 에틸렌만이 1종 이상의 폴리알켄-기재 중합체의 제조에 사용되는 반응 시스템 구성을 사용함으로써 얻어진다. 전형적인 정제된 에틸렌은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 제조에 요구되지 않는다. 이 경우, 재순환 루프로부터의 에틸렌이 사용될 수 있다.
- [0048] 실시양태의 방법이 1종 이상의 폴리알켄의 존재하에 에틸렌의 단일중합 또는 1종 이상의 폴리알켄의 존재하에 1종 이상의 다른 공단량체와 에틸렌의 공중합에 사용될 수 있되, 단 이러한 단량체는 자유 라디칼 조건하에, 고압 조건하에서 에틸렌과 공중합하여 고 분지화 에틸렌-기재 중합체를 형성한다.
- [0049] 사슬 전달제 또는 텔로젠 (CTA)이 전형적으로 사용되어 자유 라디칼 중합 방법에서 용융 지수를 제어한다. 사슬 전달은 성장 중합체 사슬의 종결을 포함하므로, 중합체 물질의 궁극적인 분자량을 제한한다. 사슬 전달제는 전형적으로 성장 중합체 사슬과 반응하고 사슬의 중합 반응을 중단시킬 수소 원자 공여체이다. 고압 자유 라디칼 중합의 경우, 이러한 제제는 다수의 여러가지 유형, 예컨대 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 알데히드, 케톤 또는 알코올일 수 있다. 사용될 수 있는 전형적인 CTA로는 비제한적으로 프로필렌, 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 메틸 에틸 케톤, 프로피온알데히드, 이소파르(ISOPAR) (엑손모빌 케미칼 컴파니(ExxonMobil Chemical Co.)) 및 이소프로판올을 들 수 있다. 방법에 사용되는 CTA의 양은 총 반응 혼합물의 약 0.03 내지 약 10 중량%이다.
- [0050] 분자량과 반비례 관계인 중합체의 용융 지수 (MI 또는 I_2)는, 사슬 전달제의 농도를 조정함으로써 제어된다. 자유 라디칼 중합을 위하여, 수소 원자의 공여 후, CTA는, 단량체 또는 이미 형성된 올리고머 또는 중합체와 반응하여 새로운 중합체 사슬을 시작할 수 있는 라디칼을 형성한다. 이것은, 사슬 전달제에 존재하는 임의의 관능기가 중합체 사슬에 도입될 것임을 의미한다. 또한, 다수의 CTA, 예를 들어 올레핀계 불포화 결합을 갖는 프로필렌 및 1-부텐이 공중합 반응을 통해 그 자체로 중합체 사슬에 도입될 수 있다. 사슬 전달제의 존재하에 생성된 중합체는 다수의 물리적 특성, 예컨대 가공성, 광학 특성, 예컨대 헤이즈 및 투명성, 밀도, 강성, 항복점, 필름 연신성 및 인열 강도가 개질된다.
- [0051] 수소는 고압 자유 라디칼 중합을 위한 사슬 전달제인 것으로 나타났다. 개시된 방법을 위한 반응 구역에서 제조된 분자량의 제어는 수소를 촉매 또는 개시제가 주입되는 반응 구역으로 공급함으로써 수행될 수 있다. 최종 생성물의 용융 지수 제어는 사슬 전달제를 자유 라디칼 중합이 일어나는 반응 구역으로 공급함으로써 수행될 것이다. 자유 라디칼 사슬 전달제의 공급은 반응 구역으로의 직접적인 주입 또는 반응기의 앞부분으로의 공급에 의해 수행될 수 있다. 수소가 반응기의 앞부분으로 공급될 경우, 그것은, 개시제가 주입되는 반응 구역으로 들어갈 때까지, 사슬 전달제로서 작용하지 않을 것으로 예상되며, 이때 불포화 사슬 전달제가 성장 중합체 사슬과 상호작용할 것으로 예상된다. 일부 실시양태의 방법에서, 재순환 스트림으로부터 과량의 CTA를 제거하거나 주입을 제한하여 공정의 앞부분에 CTA의 과도한 축적을 방지하는 것이 필요할 수 있다.
- [0052] 개시된 방법에 사용되는 자유 라디칼 개시제의 유형은 중요하지 않다. 에틸렌-기재 중합체를 생성하기 위하여 일반적으로 사용되는 자유 라디칼 개시제는 산소이며, 이것은 관형 반응기에서 중합성 단량체 및 과산화물의 중량을 기준으로 0.0001 내지 0.005 중량%의 통상적인 양으로 사용될 수 있다. 바람직한 개시제는 t-부틸 퍼옥시 피발레이트, di-t-부틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼옥시 아세테이트 및 t-부틸 퍼옥시-2-헥사노에이트 또는 이들의 혼합물이다. 이러한 유기 퍼옥시 개시제는 중합성 단량체의 중량을 기준으로 0.005 내지 0.2 중량%의 통상적인 양으로 사용된다.
- [0053] 과산화물 개시제는, 예를 들어 유기 과산화물일 수 있다. 예시적인 유기 과산화물로는 비제한적으로 시클릭 퍼옥시드, 디아실 퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 퍼옥시카르보네이트, 퍼옥시디카르보네이트, 퍼옥시에스테르 및 퍼옥시케탈을 들 수 있다.
- [0054] 예시적인 시클릭 퍼옥시드로는 비제한적으로 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난을 들 수 있다. 이러한 시클릭 퍼옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고노스(TRIGONOX) 301 (아크조 노벨(Akzo Nobel); 네덜란드 아르헨 소제)하에 시판되고 있다. 예시적인 디아실 퍼옥시드로는 비제한적으로 di(3,5,5-트리메틸헥사노일) 퍼옥시드를 들 수 있다. 이러한 디아실 퍼옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고노스 36 (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 디알킬 퍼옥시드로는 비제한적으로 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산; 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3; di-tert-아밀 퍼옥시드; di-tert-부틸 퍼옥시드; 및 tert-부틸 큐밀 퍼옥시드를 들 수 있다. 이러한 디알킬 퍼옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고노스 101, 트리고노스

145, 트리코녹스 201, 트리코녹스 B 및 트리코녹스 T (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 히드로퍼옥시드로는 비제한적으로 tert-아밀 히드로퍼옥시드; 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로퍼옥시드를 들 수 있다. 이러한 히드로퍼옥시드는, 예를 들어 상표명 트리코녹스 TAHP 및 트리코녹스 TMBH (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 퍼옥시카르보네이트로는 비제한적으로 tert-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트; tert-아밀퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트; 및 tert-부틸퍼옥시 이소프로필 카르보네이트를 들 수 있다. 이러한 퍼옥시카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리코녹스 117, 트리코녹스 131 및 트리코녹스 BPIC (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 퍼옥시디카르보네이트로는 비제한적으로 디(2-에틸헥실) 퍼옥시디카르보네이트; 및 디-sec-부틸 퍼옥시디카르보네이트를 들 수 있다. 이러한 퍼옥시디카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리코녹스 EHP 및 트리코녹스 SBP (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 퍼옥시에스테르로는 비제한적으로 tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-아밀 퍼옥시네오데카노에이트; tert-아밀 퍼옥시피발레이트; tert-아밀 퍼옥시벤조에이트; tert-아밀 퍼옥시아세테이트; 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산; tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트; tert-부틸 퍼옥시네오헵타노에이트; tert-부틸 퍼옥시피발레이트; tert-부틸 퍼옥시디에틸아세테이트; tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시피발레이트; tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트; 큐밀 퍼옥시네오데카노에이트; tert-부틸 퍼옥시벤조에이트; 및 tert-부틸 퍼옥시아세테이트를 들 수 있다. 이러한 퍼옥시에스테르 용매는, 예를 들어 상표명 트리코녹스 121; 트리코녹스 123; 트리코녹스 125; 트리코녹스 127; 트리코녹스 133; 트리코녹스 141; 트리코녹스 21; 트리코녹스 23; 트리코녹스 257; 트리코녹스 25; 트리코녹스 27; 트리코녹스 41; 트리코녹스 421; 트리코녹스 423; 트리코녹스 425; 트리코녹스 42; 트리코녹스 99; 트리코녹스 C; 및 트리코녹스 F (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 퍼옥시케탈로는 비제한적으로 1,1-디(tert-아밀퍼옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산; 및 2,2-디(tert-부틸퍼옥시)-부탄을 들 수 있다. 이러한 퍼옥시케탈은, 예를 들어 상표명 트리코녹스 122, 트리코녹스 22, 트리코녹스 29 및 트리코녹스 D (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 자유 라디칼 개시제 시스템은, 예를 들어 임의의 상기한 과산화물 개시제의 혼합물 또는 조합물을 포함할 수 있다. 과산화물 개시제는 자유 라디칼 개시제 시스템의 60 중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0055] 자유 라디칼 개시제 시스템은 1종 이상의 탄화수소 용매를 더 포함한다. 탄화수소 용매는, 예를 들어 C₅ 내지 C₃₀ 탄화수소 용매일 수 있다. 예시적인 탄화수소 용매로는 비제한적으로 무기 용매, 노말(normal) 파라핀 용매, 이소파라핀 용매, 시클릭 용매 등을 들 수 있다. 탄화수소 용매는, 예를 들어 n-옥탄, 이소-옥탄 (2,2,4-트리메틸펜탄), n-도데칸, 이소-도데칸 (2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄) 및 다른 이소파라핀 용매로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예시적인 탄화수소 용매, 예컨대 이소파라핀 용매는, 예를 들어 상표명 이소파르 C, 이소파르 E 및 이소파르 H (엑손모빌 케미칼 컴파니)하에 시판된다. 탄화수소 용매는 자유 라디칼 개시제 시스템의 99 중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0056] 일부 실시양태의 방법에서, 자유 라디칼 개시제 시스템은 극성 공용매를 더 포함할 수 있다. 극성 공용매는 알코올 공용매, 예를 들어 C₁ 내지 C₃₀ 알코올일 수 있다. 또한, 알코올 공용매의 알코올 관능기는, 예를 들어 일관능성 또는 다관능성일 수 있다. 극성 공용매로서 예시적인 알코올로는 비제한적으로 이소프로판올 (2-프로판올), 알릴 알코올 (1-펜탄올), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 1,4-부탄디올, 이들의 조합, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 극성 공용매는 자유 라디칼 개시제 시스템의 40 중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0057] 극성 공용매는 알데히드일 수 있다. 알데히드는 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있으며; 예를 들어, 프로피온알데히드가 극성 공용매로서 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 알데히드가 극성 공용매로서 사용될 경우, 사슬 전달제로서 알데히드의 반응 가능성이 고려되어야 한다. 이러한 반응 가능성은 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0058] 극성 공용매는 케톤일 수 있다. 케톤은 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있으며; 예를 들어, 아세톤이 극성 공용매로서 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 케톤이 극성 공용매로서 사용될 경우, 사슬 전달제로서 케톤의 반응 가능성이 고려되어야 한다. 이러한 반응 가능성은 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0059] 일부 실시양태의 방법에서, 자유 라디칼 개시제 시스템은 사슬 전달제를 용매로서 또는 동시 주입용 블렌드로

서 더 포함할 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 사슬 전달제는 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있으며, 비제한적으로 프로판, 이소부탄, 아세톤, 프로필렌, 이소프로판올, 부텐-1, 프로펜알데히드 및 메틸 에틸 케톤을 포함한다. 다른 개시된 방법에서, 사슬 전달제는 개시제 시스템으로부터 별도의 주입구를 통해 반응기로 첨가될 수 있다. 또다른 실시양태의 방법에서, 사슬 전달제를 에틸렌과 블렌딩하고, 가압한 후, 반응기로 자체 주입 시스템으로 주입시킬 수 있다.

[0060] 일부 실시양태의 방법에서, 과산화물 개시제를 먼저 탄화수소 용매에 용해 또는 희석시킨 후, 극성 공용매를 과산화물 개시제/탄화수소 용매 혼합물에 첨가한 다음, 자유 라디칼 개시제 시스템을 중합 반응기로 계량 첨가할 수 있다. 또다른 실시양태의 방법에서, 과산화물 개시제를 극성 공용매의 존재하에 탄화수소 용매에 용해시킬 수 있다.

[0061] 일부 실시양태의 방법에서, 방법에 사용된 자유 라디칼 개시제는, 1종 이상의 폴리알켄으로부터 추출가능한 수소를 추출함으로써 1종 이상의 폴리알켄 상 그래프트 자리를 개시시킬 수 있다. 자유 라디칼 개시제의 예로는 상기 논의된 자유 라디칼 개시제, 예컨대 과산화물 및 아조 화합물을 들 수 있다. 일부 다른 실시양태의 방법에서, 또한 이온화 방사선을 사용하여 추출가능한 수소를 유리시키고, 1종 이상의 폴리알켄 상에 라디칼화된 자리를 생성할 수 있다. 유기 개시제는, 예를 들어 디큐밀 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥시드, 큐멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥시드 및 tert-부틸 퍼아세테이트, t-부틸 α-큐밀 퍼옥시드, 디-t-부틸 퍼옥시드, 디-t-아밀 퍼옥시드, t-아밀 퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)-1,3-다이소프로필벤젠, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)-1,4-다이소프로필벤젠, 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산 및 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸-3-헥신을 사용하여 추출가능한 수소를 추출하는 바람직한 수단이다. 바람직한 아조 화합물은 아조비스이소부틸 니트라이트이다.

[0062] 일부 실시양태의 방법에서, 가공 보조제, 예컨대 가소제가 또한 실시양태의 에틸렌 중합체 생성물에 포함될 수 있다. 이로한 보조제로는 비제한적으로 프탈레이트, 예컨대 디옥틸 프탈레이트 및 디이소부틸 프탈레이트, 천연 오일, 예컨대 라놀린 및 파라핀, 석유 정제로부터 얻어진 나프텐 및 방향족 오일, 및 로진 또는 석유 공급 원료로부터의 액체 수지를 들 수 있다. 가공 보조제로서 유용한 오일의 예시적인 부류는 백색 무기 오일, 예컨대 카이돌(KAYDOL) 오일 (캠투라 코포레이션(Chemtura Corp.); 미국 코네티컷주 미들베리 소재) 및 셸플렉스(SHELLFLEX) 371 나프텐 오일 (셸 루브리칸츠(Shell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)를 포함한다. 또다른 적합한 오일은 투플로(TUFFLO) 오일 (리온델 루브리칸츠(Lyondell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)이다.

[0063] 일부 실시양태의 방법에서, 실시양태의 에틸렌 중합체를 1종 이상의 안정화제, 예를 들어 산화방지제, 예컨대 이르가녹스(IRGANOX) 1010 및 이르가포스(IRGAFOS) 168 (시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals); 스위스 글라트브루그 소재)로 처리한다. 일반적으로 중합체는 압출 또는 다른 용융 방법 전에 1종 이상의 안정화제로 처리된다. 다른 실시양태의 방법에서, 다른 중합체 첨가제로는 비제한적으로 자외선 광 흡수제, 정전기 방지제, 안료, 염료, 기백제, 충전제, 슬립제, 난연제, 가소제, 가공 보조제, 윤활제, 안정화제, 연기억제제, 점도 제어제 및 블록화 방지제(anti-blocking agent)를 들 수 있다. 실시양태의 에틸렌 중합체 조성물은, 예를 들어 실시양태의 에틸렌 중합체의 중량을 기준으로, 1종 이상의 첨가제를 합한 중량 기준으로 10% 미만으로 포함할 수 있다.

[0064] 실시양태의 에틸렌 중합체는 추가로 배합될 수 있다. 일부 실시양태의 에틸렌 중합체 조성물에서, 1종 이상의 산화방지제를 중합체에 추가로 배합시키고, 배합된 중합체를 펠렛화시킬 수 있다. 배합된 에틸렌 중합체는 임의의 양의 1종 이상의 산화방지제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 배합된 에틸렌 중합체는 중합체 1 백만부 당 200 내지 600부의 1종 이상의 페놀계 산화방지제를 포함할 수 있다. 또한, 배합된 에틸렌 중합체는 중합체 1 백만부 당 800 내지 1200부의 포스파이트-기재 산화방지제를 포함할 수 있다. 배합된 개시된 에틸렌 중합체는 중합체 1 백만부 당 300 내지 1250부의 칼슘 스테아레이트를 더 포함할 수 있다.

[0065] 용도

[0066] 실시양태의 에틸렌 중합체는 다양한 통상적인 열가소성 제조 방법에 사용되어 캐스트, 블로운, 캘린더링 또는 압출 코팅 방법에 의해 제조된 단일층 필름 또는 다중층 필름 중 하나 이상의 층과 같은 하나 이상의 필름층을 포함하는 물체; 블로우 성형품, 사출 성형품 또는 회전성형품과 같은 성형품; 압출물; 섬유; 및 직포 또는 부직포를 비롯한 유용한 용품을 제조할 수 있다. 실시양태의 에틸렌 중합체를 포함하는 열가소성 조성물은 다른 천연 또는 합성 물질, 중합체, 첨가제, 보강제, 내발화성 첨가제, 산화방지제, 안정화제, 착색제, 증량

제, 가교제, 발포제 및 가소제와의 블렌드를 포함한다.

[0067] 실시양태의 에틸렌 중합체는 다른 용도를 위한 섬유의 제조에 사용될 수 있다. 실시양태의 에틸렌 중합체 또는 그의 블렌드로부터 제조될 수 있는 섬유는 스테이플 섬유, 토우(tow), 다성분, 쉬스/코어, 트위스트형(twisted) 및 모노필라멘트를 포함한다. 적합한 섬유 형성 방법은 USP 4,340,563호 (아펠(Appel) 등), 4,663,220호 (위스네스키(Wisneski) 등), 4,668,566호 (노르(Nohr) 등) 및 4,322,027호 (레바(Reba))에 개시된 바와 같은 스핀 본디드 용융 블로운 기술, USP 4,413,110호 (카베시(Kavesh) 등)에 개시된 바와 같은 겔스핀 섬유, USP 3,485,706호 (메이(May))에 개시된 바와 같은 직포 및 부직포, 또는 다른 섬유, 예컨대 폴리에스테르, 나일론 또는 면과의 블렌드를 포함하는, 이러한 섬유로부터 제조된 구조물, 열성형품, 프로필 압출물 또는 공압출물을 포함하는 압출 성형물, 캘린더링 용품 및 연신, 트위스트된 또는 크림핑된 안 또는 섬유를 포함한다.

[0068] 실시양태의 에틸렌 중합체는 투명한 수축 필름, 콜레이션(collation) 수축 필름, 캐스트 연신 필름, 사일리지(silage) 필름, 연신 후드, 실란트 및 기저귀 백시트(diaper backsheet)를 비롯한(그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 다양한 필름에 사용될 수 있다.

[0069] 또한, 실시양태의 에틸렌 중합체는 다른 직접적인 최종 사용 용도에 유용하다. 실시양태의 에틸렌 중합체는 사출 성형, 블로우 성형 방법 또는 회전성형 방법의 사용을 포함하는 성형품을 형성하는 진공 형성 작업을 위한 시트 압출에서 와이어 및 케이블 코팅 작업에 유용하다. 또한, 실시양태의 에틸렌 중합체를 포함하는 조성물은 통상적인 폴리에틸렌 가공 기술을 사용하여 제품으로 형성될 수 있다.

[0070] 실시양태의 에틸렌 중합체에 적합한 다른 용도는 탄성 필름 및 섬유; 소프트 터치 제품, 예컨대 칫솔 손잡이 및 가정용 기기의 손잡이; 가스켓 및 프로필; 접착제 (고온 용융 접착제 및 감압 접착제 포함); 신발 (신창 및 안창 포함); 자동차 내부 부품 및 프로필; 발포체 제품 (개방 및 밀폐 기포 둘다); 다른 열가소성 중합체, 예컨대 고 밀도 폴리에틸렌, 이소택틱 폴리프로필렌 또는 다른 올레핀 중합체를 위한 충격 개질제; 코팅된 직물; 호스; 배관; 틈마개 재료(weather stripping); 캡 라이너; 바닥재; 및 윤활제용 유동점 개질제로도 공지된 점도 지수 개질제를 포함한다.

[0071] 다른 최종 용도를 위한 실시양태의 에틸렌 중합체에 적용하기 위한 실시양태의 에틸렌 중합체의 추가의 처리가 수행될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 중합체 또는 그를 포함하는 제제를 사용하여 분산액 (수성 및 비수성 둘다)이 또한 형성될 수 있다. PCT 공보 제2005/021622호 (스트랜드버그(Strandeburg) 등)에 개시된 바와 같이, 실시양태의 에틸렌 중합체를 포함하는 포말화된 발포체가 또한 형성될 수 있다. 또한, 실시양태의 에틸렌 중합체는 임의의 공지된 수단, 예컨대 과산화물, 전자 빔, 실란, 아지드 또는 다른 가교 기술의 사용에 의해 가교될 수 있다. 또한, 실시양태의 에틸렌 중합체는, 예를 들어 (예를 들어, 말레산 무수물 (MAH), 실란 또는 다른 그래프팅제의 사용에 의한) 그래프팅, 할로젠화, 아민화, 술폰화 또는 다른 화학적 개질에 의해 화학적으로 개질될 수 있다.

[0072] 첨가제 및 보조제를 실시양태의 에틸렌 중합체의 후-형성에 첨가할 수 있다. 적합한 첨가제는 충전제, 예컨대 점토, 활석, 이산화티타늄, 제올라이트, 분말화된 금속을 포함하는 유기 또는 무기 입자, 탄소 섬유, 규소 나이트라이드 섬유, 강철 와이어 또는 메스를 포함하는 유기 또는 무기 섬유, 및 나일론 또는 폴리에스테르 코팅, 나노크기 입자, 점토 등; 점착성부여제, 파라핀 또는 나프텐 오일을 포함하는 오일 증량제; 및 실시양태의 방법에 따라 제조되거나 제조될 수 있는 다른 중합체를 포함하는 다른 천연 및 합성 중합체를 포함한다.

[0073] 실시양태의 에틸렌 중합체와 다른 폴리에틸렌의 블렌드 및 혼합물이 생성될 수 있다. 실시양태의 에틸렌 중합체와 블렌딩하기에 적합한 중합체는 천연 및 합성 중합체를 포함하는 열가소성 및 비-열가소성 중합체를 포함한다. 블렌딩을 위한 예시적인 중합체로는 폴리프로필렌 (충격 개질 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌 및 랜덤 에틸렌/프로필렌 공중합체 모두), 고압 자유 라디칼 LDPE, 지글러-나타 LLDPE, 메탈로센 PE(다중 반응기 PE (지글러-나타 PE 및 메탈로센 PE의 "반응기 중" 블렌드, 예컨대 USP 6,545,088호 (콜타머(Kolthammer) 등); 6,538,070호 (카드웰(Cardwell) 등); 6,566,446호 (파리크(Parikh) 등); 5,844,045호 (콜타머 등); 5,869,575호 (콜타머 등); 및 6,448,341호 (콜타머 등)에 개시된 생성물) 포함), 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌/비닐 알코올 공중합체를 포함하는 다양한 유형의 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 충격 개질된 폴리스티렌, ABS, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 그의 수소화 유도체 (SBS 및 SEBS) 및 열가소성 폴리우레탄을 들 수 있다. 또한, 균질한 중합체, 예컨대 올레핀 플라스틱머 및 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌-기재 공중합체 (예를 들어, 상표명 버시파이(VERSIFY; 상표명) 플라스틱머즈 앤드 엘라스토머즈 (더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)) 및 비스타맥스(VISTAMAXX; 상표명)

(엑손모빌 케미칼 컴파니))가 실시양태의 에틸렌 중합체를 포함하는 블렌드 중 성분으로서 유용할 수 있다.

[0074] 실시양태의 에틸렌 중합체의 블렌드 및 혼합물은 열가소성 폴리올레핀 블렌드 (TPO), 열가소성 엘라스토머 블렌드 (TPE), 열가소성 가황물 (TPV) 및 스티렌 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. TPE 및 TPV 블렌드는, 실시양태의 에틸렌 중합체(그의 관능화된 또는 불포화 유도체 포함)를 통상적인 블록 공중합체, 특히 SBS 블록 공중합체를 포함하는 임의의 고무, 및 임의로 가교제 또는 가황제와 조합함으로써 제조될 수 있다. TPO 블렌드는 일반적으로, 실시양태의 중합체를 폴리올레핀 및 임의로 가교제 또는 가황제와 블렌딩함으로써 제조된다. 상기 블렌드는 성형품의 형성, 및 임의로 생성된 성형품의 가교에 사용될 수 있다. 여러가지 성분을 사용할 수 있는 유사한 절차가 이전에 USP 6,797,779호 (아즈바니(Ajbani) 등)에 개시되었다.

[0075] 정의

[0076] 주기율표에 대한 임의의 언급은 CRC 프레스, 인코포레이티드(CRC Press, Inc., 1990-1991)에 의해 발표된 것이다. 이러한 표에서 원소의 족에 대한 언급은 족의 넘버링에 대한 새로운 표기법에 의한 것이다. 달리 언급되지 않거나, 문맥으로부터 암시되지 않거나, 당업계에서 관습적인 것이 아니라면, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고, 모든 시험 방법은 본 개시물의 출원일 현재 통용되는 것이다. 미국 특허 실무 목적 상, 임의의 언급된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특허 정의의 개시 (본 개시물에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로) 및 당업계의 일반적인 지식과 관련하여 전문이 참고로 포함된다(또한, 그의 등가 US 버전이 그렇게 참고로 포함됨).

[0077] 본 개시물의 수 범위는 근사값이며, 따라서 달리 지시되지 않는다면 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수 범위는 1 단위 증분으로 하한 및 상한을 포함하며 그로부터의 모든 값을 포함하되, 단 임의의 하한과 임의의 상한 사이에는 적어도 2 단위의 분리가 존재한다. 한 예로서, 조성, 물리적 특성 또는 다른 특성, 예컨대 분자량, 점도, 용융 지수 등이 100 내지 1,000일 경우, 모든 개별 값, 예컨대 100, 101, 102 등 및 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명백하게 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값을 함유하거나 1 초과인 분수 (예를 들어, 1.1, 1.5 등)를 함유하는 범위의 경우, 1 단위는, 적절할 경우, 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 생각된다. 10 미만의 한자리 수(예를 들어, 1 내지 5)를 함유하는 범위의 경우, 1 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 생각된다. 이것은 단지 구체적으로 의도된 것의 예일 뿐이며, 열거된 하한과 상한 사이의 수치의 모든 가능한 조합이 본 개시물에 명백하게 언급되는 것으로 생각되어야 한다. 수 범위는, 특히 밀도, 용융 지수, 분자량, 시약량 및 공정 조건에 대하여 본 개시물내에 제공된다.

[0078] 본원에서 사용된 용어 "조성물"은 2가지 이상의 물질의 조합을 의미한다. 본 발명의 중합체와 관련하여, 조성물은 1종 이상의 다른 물질, 예를 들어 첨가제, 충전제, 또다른 중합체, 촉매 등과 조합된 본 발명의 중합체이다. 본 발명의 맥락에서, 본 발명의 중합체는 미반응 폴리알킬렌 및/또는 에틸렌-기재 중합체의 존재로 인하여 조성물이 아닌데, 이는 화학식 1에 의해 나타낸 바와 같은 이러한 물질과 중합체의 결합이 본 발명의 중합체의 정의의 일부분이기 때문이다.

[0079] 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 2종 이상의 중합체의 균질한 물리적 혼합물(즉, 반응 없음)을 의미한다. 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수(분자 수준에서 상 분리되지 않을 수) 있다. 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정시 하나 이상의 도메인 배열을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 블렌드는 마이크로 수준 (예를 들어, 수지의 용융 블렌딩 또는 배합) 또는 마이크로 수준 (예를 들어, 동일한 반응기내에서 동시 형성)으로 2종 이상의 중합체를 물리적으로 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0080] 용어 "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체를 중합함으로써 제조된 화합물을 의미한다. 따라서, 일반적인 용어 "중합체"는 용어 "단일중합체" (단지 한가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하며, 미량의 불순물이 중합체 구조에 도입될 수 있는 것으로 이해됨) 및 하기 정의된 바와 같은 용어 "혼성중합체"를 포함한다.

[0081] 용어 "혼성중합체"는 2가지 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 일반적인 용어 "혼성중합체"는 공중합체 (2가지 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 의미함) 및 2가지 초과인 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.

[0082] 용어 "에틸렌-기재 중합체"는 중합체의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌을 포함하며, 임의로 1종 이상의 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 의미한다.

[0083] 용어 "에틸렌-기재 혼성중합체"는 혼성중합체의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌을 포함하고, 1종 이상

의 공단량체를 포함하는 혼성중합체를 의미한다.

- [0084] ^{13}C NMR 분석에서 알킬 분지의 보고의 맥락에서 사용된 용어 "감지가능하지 않은"이란 제공된 신호 대 노이즈 비에서 분지가 검출될 수 없음을 의미한다.
- [0085] 본원에서 사용된 용어 "다부분 반응기"는 반응 구역이 전형적으로 공급 포트 및/또는 하나 이상의 물리적 배리어를 포함하는 다중 반응 구역을 갖는 반응기를 의미한다.
- [0086] 본 발명의 추가의 실시양태
- [0087] 본 발명의 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하며, 중합체는 ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상 또는 0.5개 이상 또는 0.8개 이상의 아틸기 단위를 갖는다.
- [0088] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 탄소 원자에 결합된 에틸렌의 일부분을 포함한다.
- [0089] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 주쇄 탄소 원자에서 폴리알킬렌에 결합된 하나 이상의 에틸렌-기재 중합체 분지를 포함한다.
- [0090] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체의 주쇄 탄소 원자에서 폴리알킬렌에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분지는 장쇄 분지를 함유한다.
- [0091] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 1개 이상 또는 1.2개 이상 또는 1.4개 이상의 C_6+ 분지 단위를 포함한다.
- [0092] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 5개 이하 또는 3개 이하 또는 2개 이하의 아틸기 단위를 포함한다.
- [0093] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 0.93 g/cm^3 미만 또는 0.92 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는다.
- [0094] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 0.92 g/cm^3 미만 또는 0.915 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는다.
- [0095] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 15 g/10분 미만 또는 10 g/10분 미만 또는 6 g/10분 미만의 용융 지수 (I_2)를 갖는다.
- [0096] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 0.1 g/10분 초과 또는 0.5 g/10분 초과 용융 지수 (I_2)를 갖는다.
- [0097] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 5 이상 또는 8 이상 또는 10 이상의 용융 유속비 (I_{10}/I_2)를 갖는다.
- [0098] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 30 미만, 25 미만, 20 미만의 I_{10}/I_2 를 갖는다.
- [0099] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 10 미만, 8 미만 또는 6 미만의 I_2 및 5 초과, 8 초과 또는 10 초과 I_{10}/I_2 를 갖는다.
- [0100] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 5 내지 20, 또는 10 내지 15의 분자량 분포 (MWD)를 갖는다.
- [0101] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 중합체의 중량을 기준으로 1 내지 30 중량% 또는 4 내지 20 중량%의 폴리알킬렌을 포함한다.
- [0102] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 중합체 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물이다.
- [0103] 일 실시양태에서, 상기 실시양태의 조성물은 1종 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0104] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 조성물 실시양태 중 어느 것의 조성물을 포함하는 용품이다.
- [0105] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 조성물 실시양태 중 어느 것의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포

합하는 용품이다.

[0106] 일 실시양태에서, 상기 용품 실시양태 중 어느 것의 용품은 필름 형태이다.

[0107] 일 실시양태에서, 본 발명은

[0108] A. 제1 반응기 또는 대부분 반응기의 제1 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 1종 이상의 폴리알킬렌을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및

[0109] B. 하나 이상의 다른 반응기 또는 대부분 반응기의 후속 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 폴리알킬렌을 추가의 에틸렌과 반응시켜 폴리알킬렌에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하는 단계

[0110] 를 포함하는, 에틸렌 및 폴리알킬렌으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체의 제조 방법이다.

[0111] 한 방법 실시양태에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 에틸렌 단량체를 폴리알킬렌과 결합시켜 에틸렌-폴리알킬렌 부분을 형성하고, 생성된 부분을 적어도 추가의 에틸렌 단량체와 중합시켜 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성함으로써 형성된다.

[0112] 한 방법 실시양태에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 폴리알킬렌과 별도로 형성된 후, 폴리알킬렌에 그래프팅된다.

[0113] 일 실시양태에서, 본 발명은 방법 실시양태 중 어느 것에 의해 제조된 중합체이다.

[0114] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 용매 추출에 의해 추출될 수 있는 70, 60, 50, 40, 30, 20 또는 10 중량% 미만의 폴리알킬렌을 포함한다.

[0115] 일 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 용매 추출에 의해 추출될 수 있는 70, 60, 50, 40, 30, 20 또는 10 중량% 미만의 폴리알킬렌을 포함한다.

[0116] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 105℃ 미만의 용점 T_m 및 0.915 g/cc 미만의 밀도를 갖는다.

[0117] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 130 J/g 미만의 용해열 및 0.915 g/cc 미만의 밀도를 갖는다.

[0118] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 15 이상, 바람직하게는 17 이상의 점도비($V_{0.1}/V_{100}$)를 갖는다.

[0119] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 30 미만 또는 25 미만의 점도비($V_{0.1}/V_{100}$)를 갖는다.

[0120] 실험

[0121] 기준 수지

[0122] 30개의 시판용 LDPE 수지 ("시판용 수지" 또는 "CAR"로 나타냄)가 밀도, 용융 지수 (I_2), 용해열, 피크 용융 온도, g' , gpcBR, 및 밀도, 용융 지수, DSC 결정화도, 겔 투과 크로마토그래피, 3D-GPC에 의한 g' 및 3D-GPC 방법에 의한 gpcBR 분지화 지수 (모두 하기에 설명됨)를 사용한 LCBf에 대해 시험되었다. 시판용 수지는 표 1에 열거된 특성을 갖는다.

[0123] <표 1>

CAR 특성

시판용 수지	용융 지수			피크 T _m (°C)	gpcBR	
	밀도 (g/cm ³)	(I ₂) (g/10 분)	융해열 (J/g)		전체	LCBf
CAR1	0.920	0.15	147.2	110.9	1.26	2.05
CAR2	0.922	2.5	151.1	111.4	0.89	2.03
CAR3	0.919	0.39	146.8	110.4	1.19	2.39
CAR4	0.922	0.80	155.0	112.5	0.78	1.99
CAR5	0.916	28	139.3	106.6	1.27	3.59
CAR6	0.917	6.4	141.5	107.8	1.48	3.24
CAR7	0.924	1.8	155.1	112.2	0.77	1.84
CAR8	0.926	5.6	157.9	113.4	0.57	1.64
CAR9	0.923	0.26	151.4	110.3	1.13	2.06
CAR10	0.924	0.22	151.2	111.4	1.03	1.96
CAR11	0.924	0.81	154.1	112.3	0.95	2.48
CAR12	0.926	5.9	158.0	113.1	0.70	1.90
CAR13	0.924	2.0	155.2	111.8	0.84	2.03
CAR14	0.923	4.1	157.3	111.6	1.26	2.32
CAR15	0.922	33	153.5	111.8	0.46	1.95
CAR16	0.922	4.1	151.0	109.3	1.89	2.61
CAR17	0.918	0.46	141.2	107.4	3.09	3.33
CAR18	0.921	2.1	145.9	110.2	0.85	2.11
CAR19	0.918	8.2	143.2	106.4	2.27	3.20
CAR20	0.922	0.67	148.7	110.4	0.68	1.59
CAR21	0.924	0.79	154.2	111.8	0.74	1.96
CAR22	0.922	0.25	150.0	110.5	0.92	1.92
CAR23	0.924	3.4	153.6	111.3	0.65	1.94
CAR24	0.921	4.6	148.2	106.9	1.49	2.54
CAR25	0.923	20	150.9	108.9	NM	2.21
CAR26	0.925	1.8	157.5	112.4	0.82	1.86
CAR27	0.923	0.81	153.7	111.5	0.87	1.94
CAR28	0.919	6.8	145.1	105.7	1.72	2.75
CAR29	0.931	3.6	167.3	115.6	NM	NM
CAR30	0.931	2.3	169.3	115.8	NM	NM

“NM”은 측정되지 않았음을 의미함

[0124]

시험 방법

[0125]

밀도

[0126]

밀도 측정용 샘플은 ASTM D 1928에 따라 제조된다. 샘플을 374°F (190℃) 및 30,000 psi에서 3분 동안 압축한 후, 70°F (21℃) 및 30,000 psi에서 1분 동안 압축한다. 밀도 측정은 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축의 1시간내에 이루어진다.

[0128]

용융 지수

[0129]

용융 지수 또는 I₂는 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 측정되고, 10분 당 용리된 그램으로 보고된다. I₁₀은 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg에 따라 측정되고, 10분 당 그램으로 보고된다.

[0130]

폴리알킬렌에 대한 점도 측정

[0131]

브룩필드 래버러터리즈(미국 매사추세츠주 미들보로 소재) DVII+ 점도계 및 일회용 알루미늄 샘플 챔버를 사용하여 용융 점도를 측정한다. 사용된 스핀들은 약 480,000 내지 약 950,000 센티푸아즈의 점도를 측정하기에 적합한 SC4-25 고온-용융 스핀들이다. 중합체의 점도가 이 범위 밖에 존재하거나, 이 절차에 기재된 권고 토크 범위를 얻기 위하여 다른 스핀들을 사용하여 점도를 얻을 수 있다. 샘플을 샘플 챔버에 붓고, 브룩필드 써모셀(Thermosel)로 삽입하고, 소정 위치에 고정시킨다. 샘플 챔버는, 스핀들이 삽입되고 스피닝될 때 챔버가 회전하지 않도록 보장하기 위하여 브룩필드 써모셀의 하부를 고정시키는 하부 상의 노치를 갖는다. 용융된 샘플이 샘플 챔버의 상부 아래로 약 1 인치(대략 8 g의 수지)가 될 때까지, 샘플을 필요한 온도(150℃)로 가열시킨다. 점도계 장치를 저하시키고, 스핀들을 샘플 챔버로 침지시킨다. 점도계 상 브래킷(bracket)이 써모셀 상에 정렬될 때까지 계속 저하시킨다. 점도계를 켜고, 약 30 내지 약 60%로 관독되는 토크를 생성하는 전단율에서 작동하도록 설정한다. 관독은 약 15분 동안 매분마다 또는 값이 안정화될 때까지 수행되고, 이때 최종 관독을 기록한다.

- [0132] 시차 주사 열량법 (DSC)
- [0133] 시차 주사 열량법 (DSC)을 사용하여 광범위한 온도에 대해 제공된 온도에서 샘플의 결정화도를 측정할 수 있다. 예를 들어, RCS (냉장 냉각 시스템) 냉각 부속품 및 오토-샘플러 모듈이 장착된 TA 모델 Q1000 DSC (TA 인스트루먼트(TA Instruments); 미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재)를 사용하여 시험을 수행한다. 시험 동안, 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 유속이 사용된다. 수지를 공기중에서 1500 psi의 압력하에 350°F에서 5분 동안 3 mm의 두께 x 1 인치의 환형 플라스크로 압축 성형한다. 이어서, 샘플을 프레스로부터 취출하고, 카운터 탑 상에 배치하여 실온 (약 25°C)으로 냉각시킨다. 냉각된 물질의 3 내지 10 mg의 샘플을 6 mm의 직경의 디스크로 절단하고, 칭량하고, 경량 알루미늄 펜 (약 50 mg)에 넣고, 크림핑 차단한다. 이어서, 샘플을 그의 열적 거동에 대해 시험한다.
- [0134] 샘플의 열적 거동은, 샘플 온도를 위 아래로 변화시켜 온도 프로필에 대한 반응을 생성함으로써 측정된다. 샘플을 먼저 180°C로 급속하게 가열시키고, 등온 상태에서 3분 동안 유지시켜 임의의 이전의 열 이력을 제거한다. 그 다음, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C로 냉각시키고, -40°C에서 3분 동안 유지시킨다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C로 가열시킨다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록한다. 측정된 값은 피크 용융 온도 (T_m), 피크 결정화 온도 (T_c), 용해열 (H_f) (J/g) 및 수학적 1을 사용하여 계산된 폴리에틸렌 샘플에 대한 %결정화도이다:
- [0135] <수학적 1>
- [0136] %결정화도 = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$.
- [0137] 용해열(H_f) 및 피크 용융 온도는 제2 가열 곡선으로부터 보고된다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 결정된다.
- [0138] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)
- [0139] GPC 시스템은 온-보드(on-board) 시차 굴절계(RI)가 장착된 워터스(Waters)(미국 매사추세츠주 밀포드 소재) 150°C 고온 크로마토그래프 (다른 적합한 고온 GPC 기기는 폴리머 래버러터리즈(Polymer Laboratories)(영국 쉬롭셔 소재) 모델 210 및 모델 220을 포함함)로 구성된다. 추가 검출기는 폴리머 차르(Polymer Char)(스페인 발레시아 소재)로부터의 IR4 적외선 검출기, 프리시즌 디텍터스(Precision Detectors)(미국 매사추세츠주 암허스트 소재) 2 각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040, 및 비스코텍(Viscotek)(미국 텍사스주 휴스턴 소재) 150R 4-모세관 용액 점도계를 포함할 수 있다. 마지막 2개의 독립적인 검출기 및 처음 검출기 중 적어도 하나를 갖는 GPC는 종종 "3D-GPC"라고 부르며, "GPC"라는 용어 단독은 일반적으로 통상적인 GPC를 지칭한다. 샘플에 따라, 광 산란 검출기의 15도 각도 또는 90도 각도가 계산 목적을 위해 사용된다. 데이터 수집은 비스코텍 트리섹(TriSEC) 소프트웨어, 버전 3, 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저(Data Manager) DM400을 이용하여 수행된다. 또한, 시스템은 폴리머 래버러터리즈 (영국 쉬롭셔 소재)로부터의 온-라인(on-line) 용매 탈기 장치가 장착된다. 적합한 고온 GPC 컬럼, 예컨대 4개의 30 cm 길이 쇼덱스(Shodex) HT803 13 마이크로미터 컬럼 또는 20 마이크로미터 혼합 공극 크기 패키지의 4개의 30 cm 폴리머 랩스(Polymer Labs) 컬럼 (MixALs, 폴리머 랩스)이 사용될 수 있다. 샘플 캐러셀(carousel) 구획은 140°C에서 작동하고, 컬럼 구획은 150°C에서 작동한다. 샘플은 용매 50 밀리리터 중 중합체 0.1 그램의 농도로 제조된다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 부틸화 히드록시톨루엔(BHT) 200 ppm을 함유한다. 용매 둘다는 질소로 살포된다. 폴리에틸렌 샘플은 160°C에서 4시간 동안 온화하게 교반된다. 주입 부피는 200 마이크로리터이다. GPC를 통한 유속은 1 ml/분으로 설정된다.
- [0140] GPC 컬럼 설정은 21개의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물을 수행함으로써 실시예를 수행하기 전에 보정된다. 표준물의 분자량 (MW)은 몰당 580 내지 8,400,000 그램의 범위이고, 표준물은 6개의 "칵테일(cocktail)" 혼합물로 함유된다. 각 표준물 혼합물은 개별 분자량 사이에 적어도 10의 분리를 갖는다. 표준물 혼합물은 폴리머 래버러터리즈 (영국 쉬롭셔 소재)로부터 구매한다. 폴리스티렌 표준물은 몰당 1,000,000 그램 이상의 분자량의 경우 용매 50 ml 중 0.025 g 및 몰당 1,000,000 그램 미만의 분자량의 경우 용매 50 ml 중 0.05 g으로 제조된다. 폴리스티렌 표준물은 30분 동안의 온화한 교반과 함께 80°C에서 용해되었다. 좁은 표준물 혼합물이 우선 수행되고 분해를 최소화하기 위해 최대 분자량 성분을 감소시키는 순서로 수행된다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 수학적 2를 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨):

- [0141] <수학식 2>
- [0142] $M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$
- [0143] 상기 식에서, M은 폴리에틸렌 또는 폴리스티렌 (표시됨)의 분자량이고, A는 0.43의 값을 갖고, B는 1.0과 같다. 분자량 분포 및 관련된 통계 자료를 얻기 위한 이러한 폴리에틸렌 보정의 사용은 윌리엄스(Williams) 및 워드(Ward)의 방법으로 정의된다. 수학식 3에서 A 및 B의 다른 값은 폴리스티렌 및 폴리에틸렌에 대한 마크-휴잉크(Mark-Houwink) K 및 a (때때로 α로 칭해짐) 값의 상이한 선택으로부터 생성될 수 있으며, 일반적으로 통상적으로 보정된 3D-GPC로서 칭해진다.
- [0144] 3D-GPC를 사용한 절대 중량 평균 분자량 (" $M_{w, \text{Abs}}$ ") 및 고유 점도는 또한 상기 언급된 동일한 조건을 이용하여 적합한 좁은 폴리에틸렌 표준물로부터 독립적으로 얻어진다. 이러한 좁은 선형 폴리에틸렌 표준물은 폴리머 래버러터리즈 (영국, 쉬롭서 소재; 부품 번호 PL2650-0101 및 PL2650-0102)로부터 얻을 수 있다.
- [0145] 다중 검출기 오프셋(offset)의 측정에 대한 체계적인 접근은 발케(Balke), 모우리(Mourey) 등에 의해 발행된 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, 다우(Dow) 1683 넓은 폴리스티렌 (아메리칸 폴리머 스탠다즈 코퍼레이션(American Polymer Standards Corp.); 미국 오하이오주 멘터 소재)으로부터의 3중 검출기 log (M_w 및 고유 점도) 결과, 또는 좁은 폴리스티렌 표준물 보정 곡선으로부터의 좁은 표준물 컬럼 보정 결과에 대한 그의 등가물을 최적화한다. 검출기 부피 오프셋 측정을 고려한 분자량 데이터는 짐(Zimm) (문헌 [Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)]) 및 크라토치빌(Kratochvil) (문헌 [Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)])에 의해 발행된 것과 일치하는 방식으로 얻어진다. 분자량 측정에 사용되는 전체 주입 농도는 적합한 선형 폴리에틸렌 단일중합체, 또는 폴리에틸렌 표준물 중 하나로부터 유래된 질량 검출기 상수 및 질량 검출기 면적으로부터 얻어진다. 계산된 분자량은 언급된 폴리에틸렌 표준물 중 하나 이상으로부터 유래된 광 산란 상수 및 굴절률 농도 계수 (dn/dc) 0.104를 이용하여 얻어진다. 일반적으로, 질량 검출기 응답 및 광 산란 상수는 약 50,000 달톤 초과 분자량을 갖는 선형 표준물로부터 측정되어야 한다. 점도계 보정은 제조업자에 의해 기재된 방법을 이용하여 또는 별법으로 표준 기준 물질 (SRM) 1475a, 1482a, 1483 또는 1484a와 같은 적합한 선형 표준물의 공개된 값을 이용하여 달성될 수 있다. 크로마토그래피 농도는 제2 바이랄(viral) 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)를 나타내는 것을 제거할만큼 충분히 낮을 것으로 추정된다.
- [0146] 3D-GPC에 의한 gpcBR 분지화 지수
- [0147] 3D-GPC 구성에서, 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 표준물은 2개의 중합체 유형, 즉 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 각각에 대해 독립적으로 마크-휴잉크 상수, K 및 α를 측정하는 데 사용될 수 있다. 이들은 하기 방법의 응용에서 윌리엄스 및 워드 폴리에틸렌 당량 분자량을 개선하는 데 사용될 수 있다.
- [0148] gpcBR 분지화 지수는 우선 상기 기재된 광 산란, 점도 및 농도 검출기를 보정함으로써 측정된다. 이어서, 베이스라인을 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램으로부터 뺀다. 이어서, 굴절률 크로마토그램으로부터 검출가능한 중합체의 존재를 나타내는 광 산란 및 점도계 크로마토그램의 모든 저 분자량 보유 부피 범위의 적분을 보장하도록 적분 범위를 설정한다. 이어서, 선형 폴리에틸렌 표준물을 상기 기재된 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 마크-휴잉크 상수를 구축하는 데 사용한다. 상수를 얻는 경우, 2개의 값은 수학식 3 및 4에 나타난 바와 같이 용리 부피의 함수로서 폴리에틸렌 분자량 및 폴리에틸렌 고유 점도에 대한 2개의 선형 기준 통상 보정("cc")을 구축하는 데 사용된다:
- [0149] <수학식 3>
- [0150]
$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1}$$
- [0151] <수학식 4>
- [0152]
$$[\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1} / M_{PE}$$
- [0153] gpcBR 분지화 지수는 장쇄 분지화의 특성화를 위한 견고한(robust) 방법이다. 문헌 [Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-

45]을 참조한다. 지수는 전체 중합체 검출기 면적 및 면적 도트 생성물을 위하여 g' 값의 측정 및 분지화 빈도 계산에 전통적으로 사용되는 슬라이스-바이-슬라이스(slice-by-slice)의 3D-GPC 계산을 방지한다. 3D-GPC 데이터로부터, 피크 면적법을 사용하여 광 산란(LS) 검출기에 의해 샘플 벌크 M_w 를 얻을 수 있다. 상기 방법은 g' 측정에서 요구되는 농도 검출기 신호에 대한 광 산란 검출기 신호의 슬라이스-바이-슬라이스의 비율을 피한다.

[0154] <수학식 5>

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ 면적}}{\text{농도 면적}}$$

[0155] 수학식 5의 면적 계산은 전체 샘플 면적으로서 검출기 노이즈에 의해 유발된 변동 및 베이스라인 및 적분 한계에 대한 GPC 설정에 대해 훨씬 덜 민감하기 때문에 보다 높은 정확도를 제공한다. 보다 중요하게는, 피크 면적 계산은 검출기 부피 오프셋에 의해 영향을 받지 않는다. 유사하게, 높은 정확도의 샘플 고유 점도(IV)는 수학식 6에 나타낸 면적법에 의해 얻어진다:

[0157] <수학식 6>

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ 면적}}{\text{농도 면적}}$$

[0159] 상기 식에서, DP_i 는 온라인 점도계로부터 직접 모니터링된 차압 신호를 나타낸다.

[0160] gpcBR 분지화 지수를 측정하기 위해, 샘플 중합체에 대한 광 산란 용리 면적은 샘플의 분자량을 측정하는 데 사용된다. 샘플 중합체에 대한 점도 검출기 용리 면적은 샘플의 고유 점도 (IV 또는 $[\eta]$)를 측정하는 데 사용된다.

[0161] 먼저, 선형 폴리에틸렌 표준물 샘플, 예컨대 SRM1475a 또는 등가물에 대한 분자량 및 고유 점도는 수학식 7 및 8에 따라 용리 부피의 함수로서 분자량 및 고유 점도 모두에 대한 통상적인 보정을 사용하여 측정된다:

[0162] <수학식 7>

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

[0164] <수학식 8>

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

[0166] 수학식 9는 gpcBR 분지화 지수를 측정하는 데 사용된다:

[0167] <수학식 9>

$$gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right]$$

[0169] 상기 식에서, $[\eta]$ 는 측정된 고유 점도이고, $[\eta]_{cc}$ 는 통상적인 보정으로부터의 고유 점도이고, M_w 는 측정된 중량 평균 분자량이고, $M_{w,cc}$ 는 통상적인 보정의 중량 평균 분자량이다. 수학식 5를 이용한 광 산란(LS)에 의한 M_w 는 통상적으로 절대 M_w 로 칭해지는 한편; 통상적인 GPC 분자량 보정 곡선을 이용한 수학식 7로부터의 $M_{w,cc}$ 는 흔히 중합체 사슬 M_w 로서 칭해진다. "cc"라는 아랫첨자를 갖는 모든 통계값은 이들 각각의 용리 부피, 상기 기재된 상응하는 통상적인 보정, 및 질량 검출기 응답으로부터 유래된 농도(C_i)를 이용하여 측정된다. 아랫첨자가 없는 값은 질량 검출기, LALLS 및 점도계 면적에 기초하여 측정된 값이다. K_{PE} 의 값은 선형 기준 샘플의 gpcBR 측정값이 0일 때까지 반복하여 조정된다. 예를 들어, 특정 경우에서 gpcBR의 측정을 위한 α

및 Log K에 대한 최종 값은 폴리에틸렌의 경우 각각 0.725 및 -3.355이고, 폴리스티렌의 경우 각각 0.722 및 -3.993이다.

[0170] K 및 α 값이 결정되면, 분지된 샘플을 이용하여 절차를 반복한다. 분지된 샘플은 최상의 "cc" 보정값으로서 최종 마크-휴잉크 상수를 사용하고 수학적 5 내지 9를 적용하여 분석한다.

[0171] gpcBR의 해석은 간단하다. 선형 중합체의 경우, 수학적 9로부터 계산된 gpcBR은 LS 및 점도계에 의해 측정된 값이 통상적인 보정 표준물에 근접할 것이기 때문에 0에 근접할 것이다. 분지된 중합체의 경우, gpcBR은 측정된 중합체 M_w 가 계산된 $M_{w,cc}$ 보다 클 것이고 계산된 IV_{cc} 가 측정된 중합체 IV보다 클 것이기 때문에 특히 높은 수준의 LCB의 경우 0 초과일 것이다. 실제로, gpcBR 값은 중합체 분지화의 결과로서 분자 크기 축소 효과로 인해 분획성 IV 변화를 나타낸다. 0.5 또는 2.0의 gpcBR값은 당량의 선형 중합체 분자에 대한 각각 50% 및 200% 수준에서의 IV의 분자 크기 축소 효과를 의미할 것이다.

[0172] 이러한 특정 실시예의 경우, g' 지수 및 분지화 빈도 계산에 비해 gpcBR을 사용하는 것의 장점은 gpcBR의 보다 높은 정확성 때문이다. gpcBR 지수 측정에 사용된 모든 파라미터는 우수한 정확성을 갖고 얻어지고 농도 검출기로부터 높은 분자량에서 낮은 3D-GPC 검출기 응답에 의해 악영향을 받지 않는다. 또한, 검출기 부피 정렬에서의 오류는 gpcBR 지수 결정의 정확도에 영향을 미치지 않는다. 다른 특정 경우에, M_w 모멘트를 측정하는 다른 방법은 상기한 기술보다 바람직할 수 있다.

[0173] 핵 자기 공명 (^{13}C NMR)

[0174] 0.025 M Cr(AcAc)₃ (트리스(아세틸아세토네이트)-크롬(III))을 함유하는 테트라클로로에탄-d₂/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물 약 2.7 g을 노렐(NORELL) 1001-7 10 mm NMR 관 중 샘플 0.25 g에 첨가하여 샘플을 제조한다. 관 및 그의 내용물을 가열 블록 및 열선층을 사용하여 150℃로 가열함으로써 샘플을 용해 및 균질화시킨다. 각각의 샘플을 육안으로 검사하여 균질성을 보장한다.

[0175] 브루커(BRUKER) DUAL DUL 고온 CRYOPROBE가 장착된 브루커 400 MHz 분광계를 사용하여 데이터를 수집한다. 데이터는, 데이터 파일 당 320 트랜션트(transient), 6초 펄스 반복 지연, 90도 플립 각도 및 120℃의 샘플 온도와의 역 게이트 탈커플링을 사용하여 얻어진다. 모든 측정은 비-스피닝 샘플에 대해 잠금 모드(locked mode)로 이루어진다. 샘플을 데이터 획득 전에 7분 동안 열적으로 평형화시킨다. ^{13}C NMR 화학 이동은 내부적으로 30.0 ppm에서 EEE 삼조원소(triad)에 대한 것이다.

[0176] LDPE에서 다양한 분지 유형의 확인 및 정량화

[0177] 도 2는 LDPE (하기 샘플 C-3)의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내고, 다양한 분지 길이로부터 생성된 특징적인 피크를 나타낸다. 단지 가장 중요한 식별 피크만이 표시된다. 나머지 피크에 대한 배정은 표 2에 제공된다. C53은 탄소 1로서 계수되는 메틸을 갖는 5-탄소 분지 중 제3 탄소를 나타낸다.

[0178] <표 2>

폴리에틸렌에서 관찰된 1 내지 6개 또는 그 이상의 탄소의 분지에 대한
특정적인 화학적 이동

Br 길이	메틸	알파	베타	Bx1 (메틸)	Bx2	Bx3	Bx4	Bx5	Bx6
1	33.3±	37.6±	27.5±	20.0±	-	-	-	-	-
2	39.8±	34.1±	27.3*	11.1±	26.8±	-	-	-	-
3	37.9±	34.6*	27.3*	14.7±	20.3±	37.0±	-	-	-
4	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	23.4±	29.6	34.2	-	-
5	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.7±	26.9	34.6*	-
6 이상	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.2*	30.4^	27.3*	34.6*
PE 사슬 말단	-	-	-	14.1*	22.9*	32.3*	29.6^	-	-

± 값은 ID 및/또는 정량화에 사용될 수 있는 독특한 피크임.

* 값은 이동이 다른 분지와 중첩된다는 것을 의미함.

^ 값은 이동이 큰 30 ppm 피크와 분해/중첩되지 않았음을 의미함.

[0179]

[0180] C5 (아밀) 분지화의 측정

[0181] C5 (아밀) 분지는 32.7 ppm에서의 피크에 의해 측정된다. 1000개의 총 탄소 당 C5 분지의 수는, 약 40 내지 5 ppm의 전체 LDPE 스펙트럼의 적분을 1000의 값으로 설정하고, 32.7 ppm의 피크를 적분함으로써 측정된다. 이어서, 32.7 ppm의 피크 적분은 1000개의 탄소 당 C5 분지의 수의 직접적인 측정이다. 도 3의 예는 1.67개

의 C5 분지/1000C를 함유한다.

[0182] C1 (메틸) 분지의 측정

[0183] C1 분지는 약 20, 33.3, 37.6 및 27.5 ppm에서 피크를 생성한다. 도 4는 사슬 전달제 (CTA)로서 프로필렌을 사용하여 생성된 것의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내므로, 상당한 수준의 C1 (메틸) 분지를 나타낸다. 이것은, 프로필렌이 CTA와 공단량체 둘다로서 작용하고, 에틸렌-프로필렌 LLDPE에서 관찰되는 바와 같이 C1 분지를 도입하기 때문이다.

[0184] C3 (프로필) 분지의 측정

[0185] C3 분지는 37.9, 37.0, 20.3 및 14.7 ppm (및 LDPE 스펙트럼에서 모호한 다른 것)에서 피크를 생성한다. 도 5는 펜텐 공단량체로 제조되고 따라서 C3 분지를 함유하는 HDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 이러한 특정 샘플은 부텐으로부터 매우 낮은 수준의 C2 분지화를 함유한다.

[0186] C6+ 분지의 측정

[0187] C6 및 더 긴 분지 (C6+)가 LDPE 스펙트럼에서 대수적으로 측정된다. 이것은 C4, C5 및 C6+ 분지로부터의 피크에서의 중첩때문이다. C4 및 C5는 독립적으로 측정될 수 있으며, 그들의 합은 이들의 2개 이상의 분포를 함유하는 피크로부터 뺀다. C6+ 분지는 LDPE 중 C6+ 분지의 직접적인 측정에 의해 측정되며, 여기서 긴 분지는 "사슬 말단"으로부터 구별되지 않는다. 6개 이상의 탄소의 모든 사슬 또는 분지의 말단으로부터 제3 탄소를 나타내는 32.2 ppm의 피크는 C6+의 측정에 사용된다.

[0188] 폴리알킬렌의 추출

[0189] 100 mL의 병에 거의 0.0001 gm까지 칭량된 LDPE-그래프팅된 폴리이소부틸렌(PIB) 2.0 g을 첨가한다. 이 고체에 HPLC 등급 테트라히드로푸란 50 +/- 1 g을 첨가하고, 혼합물을 4시간 동안 진탕시킨다. 혼합물을 # 41 무회(ashless) 필터지를 통해 무게 2 oz의 병으로 여과시킨다. 용매를 질소 스트림하에 밤새 증발시켜 건조시킨다. 용해되지 않은 고체를 또한 질소 스트림하에 밤새 건조시킨다. 테트라히드로푸란 용액으로부터의 잔류물을 칭량하고, 건조된 용해되지 않은 고체도 칭량한다. 추출된 물질의 백분율을 다음의 식에 의해 결정한다: ((잔류물 질량/(잔류물 질량 + 용해되지 않은 고체 질량))*100.

[0190] 동적 기계적 분광법 (DMS)

[0191] 수지를 공기중에서 1500 psi의 압력하에 5분 동안 350°F(177°C)에서 3 mm의 두께 x 1 인치의 원형 플라크로 압축 성형하였다. 이어서, 샘플을 프레스로부터 취출하고, 카운터 상에 놓아 냉각시켰다.

[0192] 용융 레올로지, 일정 온도 주파수 스위프(sweep)를 질소 퍼징하에 25 mm의 평행판이 장착된 TA 인스트루먼트 "어드밴스드 레오메트릭 익스텐션 시스템(ARES)"을 사용하여 수행하였다. 샘플을 플레이트 상에 놓고, 190°C에서 5분 동안 용융시켰다. 이어서, 플레이트를 2 mm로 폐쇄시키고, 샘플을 트리밍(trimming)한 후, 시험을 시작하였다. 방법은 온도 평형화를 위하여 추가의 5분의 지연 빌트 인(built in)을 가졌다. 실험을 0.1 내지 100 rad/s의 주파수 범위에 걸쳐 190°C에서 수행하였다. 변형률 진폭은 10%에서 일정하였다. 응력 반응을 진폭 및 상에 있어서 분석하였고, 그로부터 저장 모듈러스 (G'), 손실 모듈러스 (G''), 동적 점도 η^* 및 $\tan(\delta)$ 를 계산하였다.

[0193] 샘플 (본 발명의 중합체) 제조

[0194] PIB (바스프(BASF)로부터 입수가 가능한 오파놀(OPPANOL) B 15 SFN)를 반응기에 첨가하였다. 100 ml 고압 스테인레스 강조 반응기를 폐쇄시킨 후, 교반기를 1000 rpm (revolutions per minute)으로 작동시켰다. 시스템 상에 진공을 풀링하고, 질소로 가압함으로써, 반응기를 탈산소화시켰다. 이것을 3회 반복하였다. 이어서, 반응기를 주위 온도에서 에틸렌으로 최대 2000 bar까지 가압시킨 후, 배기시켰다. 이것을 3회 반복하였다. 반응기의 최종 에틸렌 배출시, 압력을 단지 약 100 bar의 압력으로 강하시키고, 여기서 반응기 가열 사이클을 개시하였다. 이어서, 약 225°C의 내부 온도에 도달했을 때, 반응기를 에틸렌으로 최대 출발 압력까지 가압시켰다(표 3A 참조). 에틸렌/PIB 혼합물을 교반하고, 225°C에서 적어도 30분 동안 유지시켰다. 이어서, 에틸렌을 사용하여 n-헵탄 중 사슬 전달제로서 프로피온알데히드 0.2395 mmol/ml, 디-tert-부틸 퍼옥시드 0.00599 mmol/ml 및 개시제로서 tert-부틸 퍼옥시드 2-에틸헥사노에이트 0.00239 mmol/ml의 혼합물 1.32 ml를 반응기로 스위핑(sweeping)시켰다. 개시제의 첨가와 함께 압력의 증가는 에틸렌 단량체를 자유 라디칼 중합시켰다. 중합은 온도 증가를 초래하였다. 반응기를 15분 동안 계속 혼합시키고 225°C로 냉각시킨 후, n-헵탄 중 디-

tert-부틸 퍼옥시드 0.00599 mmol/ml 및 tert-부틸 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 0.00239 mmol/ml의 혼합물 1.32 ml의 제2 주입을 에틸렌을 사용하여 반응기로 스위칭하였다. 개시제의 첨가와 함께 압력의 증가는 에틸렌 단량체를 자유 라디칼 중합시켰다. 제2 중합은 온도 증가를 초래하였다. 제3 개시제 주입을 제2 개시제 주입과 동일한 공급 조건하에 수행하였다. 형성된 중합체를 1600 bar에서 5분 동안 반응기 외부에서 에틸렌으로 퍼징시켰다. 이러한 절차를 사용하여 2개의 샘플을 제조하였다. 공정 조건이 표 3A 내지 3B에 제공되어 있다.

<표 3A>

PIB의 제1 개시제 주입에 대한 중합 조건

샘플	m(PIB)	p _{출발,1}	p _{최대,1}	T _{출발,1}	T _{최대,1}
-	g	bar	bar	°C	°C
PIB-1	2.31	1350	1720	225	290
PIB-2	6.20	1420	1750	225	290

<표 3B>

PIB의 제2 개시제 주입에 대한 중합 조건

샘플	p _{출발,2}	p _{최대,2}	T _{출발,2}	T _{최대,2}
-	bar	bar	°C	°C
PIB-1	1350	1700	225	285
PIB-2	1420	1720	225	285

<표 3C>

PIB의 제3 개시제 주입에 대한 중합 조건

샘플	p _{출발,3}	p _{최대,3}	T _{출발,3}	T _{최대,3}	p _{최종}	m(PIB-그래프트-PE)	에틸렌 전환율	최종 생성물 중 PIB-%
-	bar	bar	°C	°C	bar	g		
PIB-1	1350	1700	225	285	1350	25.63	49.0 %	9.01
PIB-2	1420	1720	225	285	1420	29.67	49.4 %	20.9

PIB 그래프팅

PIB는 도 6의 ¹³C NMR 스펙트럼에서 관찰된다. PIB의 중량%는 PIB 적분의 합을 총 스펙트럼 적분(스펙트럼에서 모든 탄소를 나타냄)으로 나눈 것으로부터 계산된다. PIB 및 LDPE에서 모든 탄소가 평균적으로 2개의 양성자를 갖기 때문에, 이소부틸렌 및 에틸렌 화학 식량은 이 계산에서 고려될 필요가 없다.

샘플 PIB-2는 16.0 ± 0.5 중량%의 PIB를 함유하였다. 2개의 상이한 기기를 사용하여 이 샘플에 대해 수행된 2가지 NMR 획득으로 동일한 결과 (16.0 중량%의 PIB)가 얻어졌다. 샘플 PIB-1은 4.8 ± 0.3 중량%의 PIB를 함유하였다.

<표 4>

PIB 그래프팅 결과

샘플	총 중량% PIB (NMR)	중량% 자유 PIB (추출가능함) ⁱ	중량/중량 비 PIB/LDPE
1 (PIB-1)	4.8	2.9	0.05
2 (PIB-2)	16.0	5.2	0.19

용융 지수, 용융 지수 비 I₁₀/I₂ 및 밀도

표 5A는 비슷한 용융 지수의 2가지 시판용 LDPE와 비교하여 2가지 본 발명의 중합체의 측정된 용융 지수 (I₂), 용융 지수 비 (I₁₀/I₂) 및 밀도를 보여준다.

[0208] <표 5A>

PE-그래프트-PIB 중합체 및
비교예 LDPE 중합체의 특성

실시예	MI (I ₂) (g/10 분)	I ₁₀ /I ₂	밀도 (g/cc)
1	2.54	13.2	0.912
2	5.84	11.3	0.914
C-1	2.54	13.9	0.923
C-2	5.42	10.3	0.918

[0209]

[0210] 표 5B는 실시예 및 비교예의 용융 지수 (참고용) 및 분자량 특성을 보고하였다. 분자량 분포는 도 7에 플롯팅하였다. 두 실시예는 매우 넓은 분자량 분포를 가졌다. 동등한 용융 지수에서, 실시예는 넓은 분자량 분포 (M_w/M_n), 비교적 높은 z -평균 분자량 (M_z), 및 LCB_f 및 gpcBR에 의해 지시되는 바와 같은 높은 수준의 장쇄 분지화를 가졌다. 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예는 또한 고 분자량 분획을 생성하는 PE에 대한 PIB의 결합으로 인한 것일 수 있는 어깨 부분(shoulder)을 분자량 분포에 상에 나타내었다.

[0211] <표 5B>

PE-그래프트-PIB 중합체 및 비교예 LDPE 중합체의 특성

실시예	MI (I ₂) (g/10 분)	M _w (g/몰)	M _n (g/몰)	M _w /M _n	M _z (g/몰)	LCB _f	gpcBR
1	2.54	159,560	11,840	13.48	502,500	3.76	3.00
2	5.84	124,520	10,810	11.52	409,300	3.25	2.56
C-1	2.54	72,930	11,030	6.61	253,700	2.38	1.61
C-2	5.42	145,940	14,300	10.21	615,900	2.80	3.35

[0212]

[0213] 표 5C는 실시예 및 비교예의 용융 지수 밀 밀도 (참고용) 및 DSC 특성을 보고하였다.

[0214] <표 5C>

PE-그래프트-PIB 중합체 및 비교예 LDPE 중합체의 특성

실시예	MI (I ₂) (g/10 분)	밀도 (g/cc)	T _m (°C)	융해열 (J/g)	% 결정화도	T _c (°C)
1	2.54	0.912	103.4	127.1	43.5	91.5
2	5.84	0.914	104.0	105.8	36.2	91.8
C-1	2.54	0.923	112.1	151.4	51.8	100.2
C-2	5.42	0.918	107.5	127.6	43.7	96.3

[0215]

[0216] 융점 대 밀도가 도 9에 도시되어 있고, 융해열 대 밀도가 도 10에 도시되어 있다.

[0217] 단쇄 분지화

[0218] 모든 값은 1000개의 총 탄소 당 분지이다. 그래프팅된 샘플에 대한 분지화 값은 그래프팅된 중합체(PIB)의 것을 포함하는 총 관찰된 탄소를 기초로 하고 단지 LDPE 탄소만을 기초로 하여 계산되었다. C3 (프로필) 분지는 샘플에서 관찰되지 않았다.

[0219] <표 6>

샘플 및 비교예 샘플의 단쇄 분지화

샘플	C1	C5 (아릴)	LCB (C6+)
2 (PIB-02)	0	2.69 +/- 0.27	4.32

[0220]

[0221] 표 7은 본 발명의 실시예 및 비교예의 동적 기계적 분광법에 의해 측정된 주파수 및 점도 데이터를 나타낸다.

[0222] <표 7>

PE-그래프트-PIB 중합체 및 비교예의 DMS 용융 레올로지 데이터

	점도, Pa-s	점도, Pa-s	점도, Pa-s	점도, Pa-s
주파수 (rad/s)	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
0.100	5,554	3,937	5,414	3,298
0.158	4,939	3,509	5,164	3,129
0.251	4,335	3,075	4,840	2,883
0.398	3,741	2,638	4,444	2,599
0.631	3,184	2,234	4,005	2,300
1.000	2,675	1,870	3,542	2,007
1.585	2,223	1,552	3,078	1,728
2.512	1,827	1,277	2,632	1,471
3.981	1,486	1,044	2,214	1,238
6.310	1,199	848	1,834	1,031
10.000	960	685	1,501	851
15.849	762	550	1,214	696
25.119	600	439	969	564
39.811	472	348	766	454
63.096	367	276	600	361
100.000	283	216	466	284
0.1 rad/s에서의 점도 (Pa-s)	5,554	3,937	5,414	3,298
100 rad/s에서의 점도 (Pa-s)	283	216	466	284
점도비(V 0.1/V 100)	19.60	18.19	11.61	11.60

[0223]

[0224]

본 발명의 중합체는 비교예 중합체보다 우수한 점도비를 나타내며, 이것은 우수한 가공성을 지시한다. 데이터는 도 8에 그래프로 나타내었다.

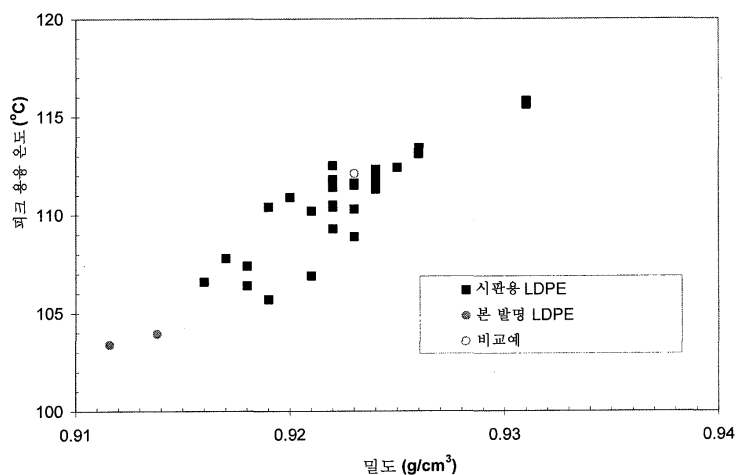
[0225]

본 발명은 바람직한 실시양태의 상기 기재들 통해 상세하게 기재되었지만, 이러한 상세한 설명은 예시를 주목적으로 한다. 하기 특허청구범위에 기재된 바와 같은 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 다수의 변화 및 변경이 통상의 기술자에 의해 이루어질 수 있다.

도면

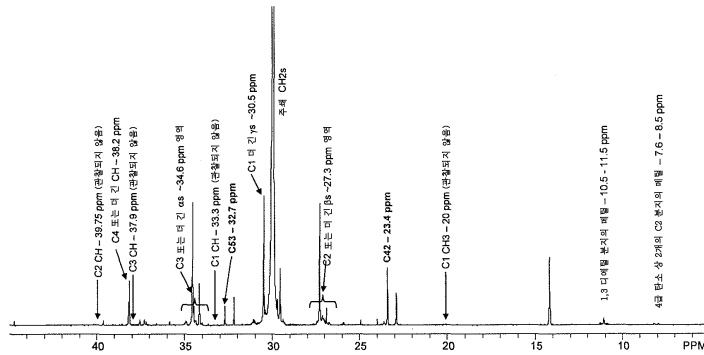
도면1

실시예, 시판용 LDPE 및 비교예 중합체의
피크 용융 온도 T_m 및 밀도의 관계



도면2

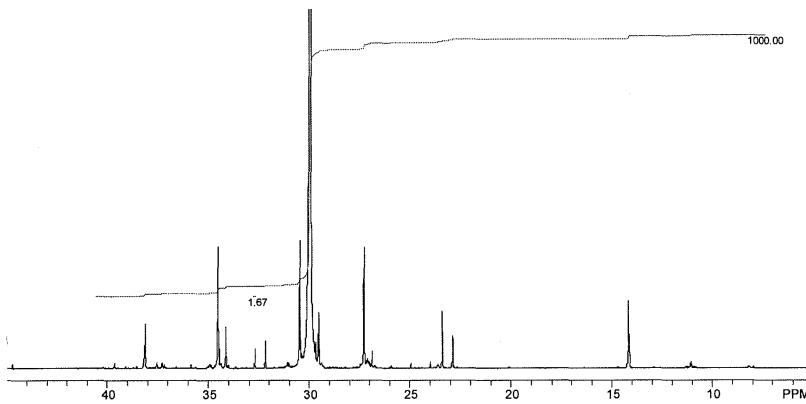
여러가지 분지 유형의 특징적인 피크의 위치를 나타내는
LDPE의 ^{13}C NMR스펙트럼



C53은 탄소1로서 계수된 메틸을 갖는 5-탄소 분지 중 제3 탄소를 의미함.

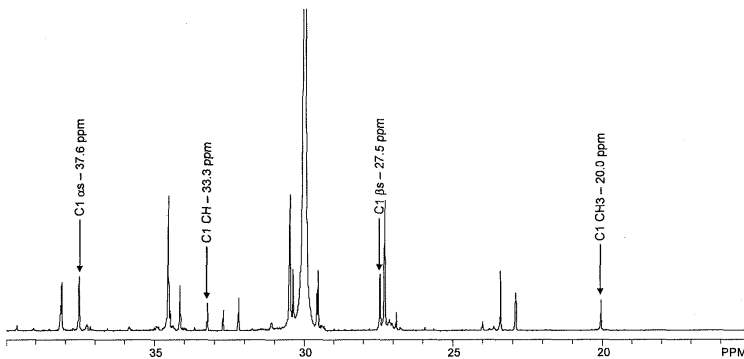
도면3

C5 분지/1000C의 정량화의 예를 나타내는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼



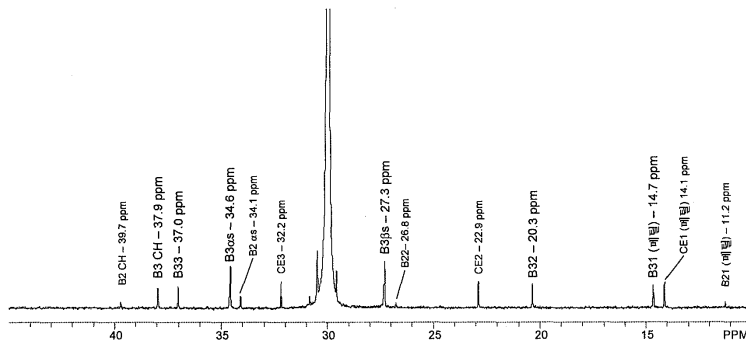
도면4

C1 분지를 함유하는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼



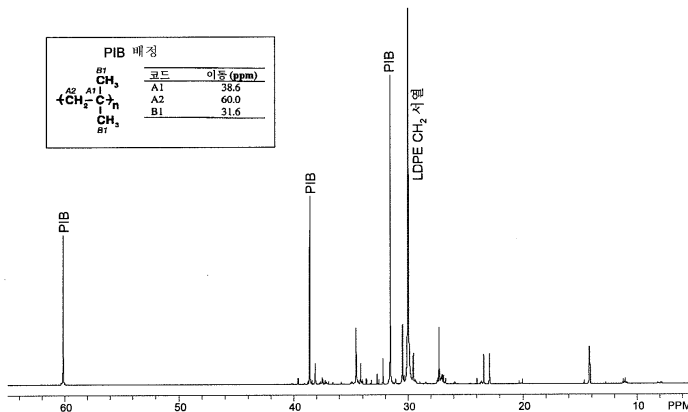
도면5

펜텐 공단량체로부터의 C3(프로필) 분지를 함유하는 HDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼



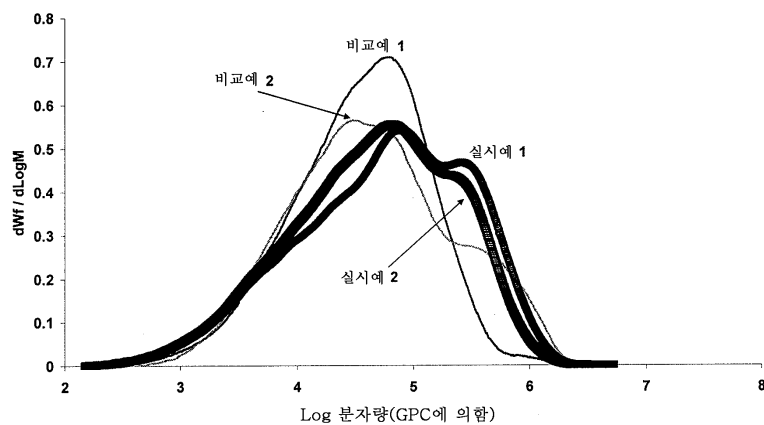
도면6

PIB의 특징적인 피크를 나타내는 대표적인 본 발명의
PIB-LDPE 중합체의 ^{13}C NMR 스펙트럼

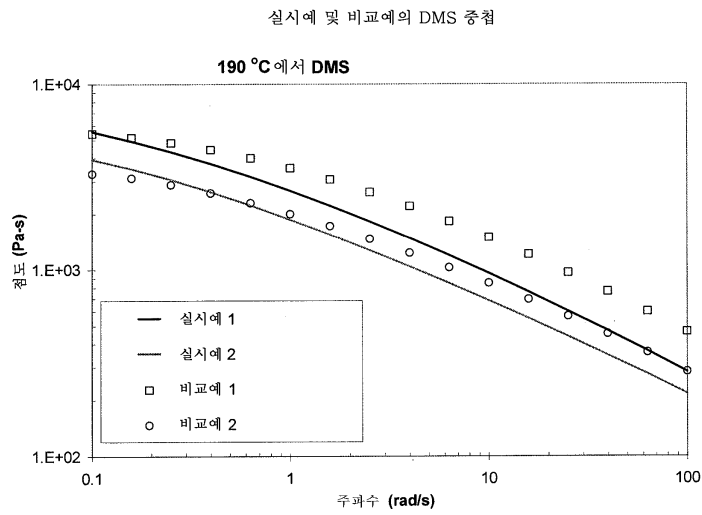


도면7

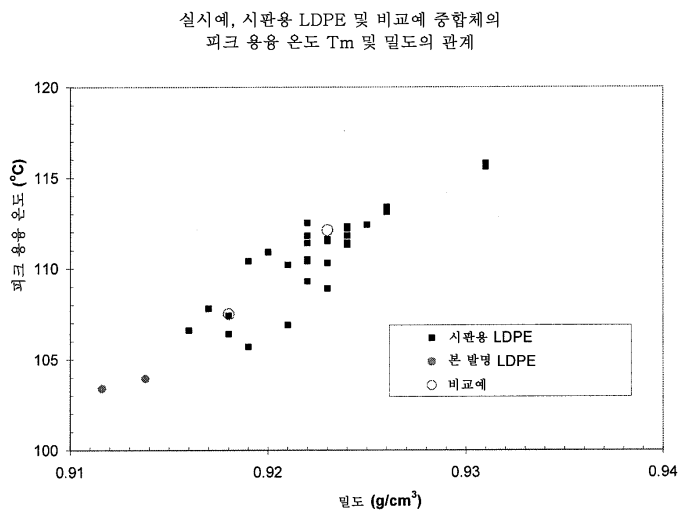
실시에 및 비교예의 분자량 분포



도면8



도면9



도면10

