



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0046151
(43) 공개일자 2017년04월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/02 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 210/02 (2013.01)
B32B 27/32 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7007489
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월06일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2015/055995
- (87) 국제공개번호 WO 2016/027194
국제공개일자 2016년02월25일
- (30) 우선권주장
62/038,965 2014년08월19일 미국(US)

- (71) 출원인
노바 케미컬즈 (인터내셔널) 소시에테 아노님
스위스연방공화국 프리부르크 1700 에브뉴 드 라 가르 14
- (72) 발명자
고얌, 시벤드라
캐나다 앨버타 티3에이 5엑스4 켈거리 햄프턴스 테라스 엔더블유 128
길론, 브로닌
캐나다 앨버타 티3이 2에스5 켈거리 1918 - 33드 스트리트 에스더블유 #1
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
차윤근

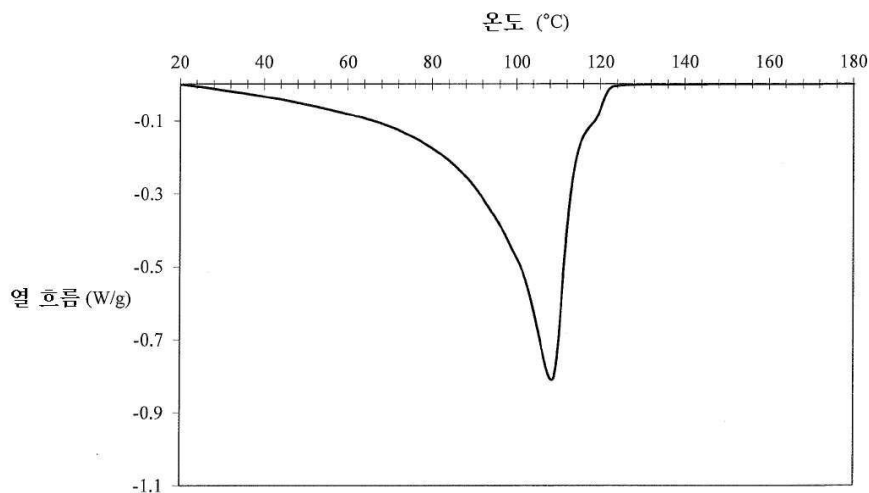
전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 발명의 명칭 단일 부위 촉매에 의해 생산된 극저밀도 폴리에틸렌

(57) 요약

가요성 필름 또는 시트의 제조에 사용하기에 적합한 VLDPE 중합체 조성물이 제공된다. 한 양태에 따르면, 이 공 중합체는 M_w/M_n 가 2 초과이고 $CDBI_{50}$ 이 55 초과이며 DSC 측정에서 단일 용융 피크를 나타내는 폴리에틸렌 VLDPE 수지를 함유한다. 본원에 개시된 중합체 조성물은 단층 및 다층 필름 구조물에서 필름 인성, 가공성 및 밀봉성의 균형이 향상된 필름을 제조하는데 사용하기에 적합할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C08F 2/001 (2013.01)
C08F 2/04 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 4/6592 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 23/08 (2013.01)
C08F 2500/08 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/18 (2013.01)

(72) 발명자

도빈, 크리스토퍼

캐나다 앨버타 티3취 4제이7 켈거리 로키 리지 랜
딩 엔터블유 187

살로먼스, 스티븐

캐나다 앨버타 티3엠 0제이2 켈거리 크랜리지 크레
슨트 에스이 43

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고,
- b) 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며,
- c) 분자량 분포 M_z/M_w 가 2 초과이되, 단 M_z/M_w 가 3 초과일 때 추가로 공단량체 분포가 정상(normal) 내지 편평(flat)하고,
- d) CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이며,
- e) DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체.

청구항 2

- a) 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고,
- b) 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며,
- c) 분자량 분포 M_z/M_w 가 약 2 내지 약 3이고,
- d) CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고,
- e) DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체.

청구항 3

- a) 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고,
- b) 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며,
- c) 분자량 분포 M_z/M_w 가 3 초과이고,
- d) 공단량체 분포가 정상 내지 편평하며,
- e) CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고,
- f) DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로 역 공단량체 분포를 나타내는 에틸렌 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용융 지수 I₂가 약 0.25 내지 약 20 g/10min인 에틸렌 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용융 지수 I₂가 약 0.25 내지 약 10 g/10min인 에틸렌 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용융 지수 I₂가 약 10 내지 약 20g/10min인 에틸렌 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용융 지수 I_2 가 약 0.4 내지 약 10 g/10min인 에틸렌 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 용융 지수 I_2 가 약 0.4 내지 약 2 g/10min인 에틸렌 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, M_w/M_n 이 약 2.6 내지 약 4.5인 에틸렌 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, M_w/M_n 이 약 3.5 내지 약 4.3인 에틸렌 공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, M_w/M_n 이 약 2.6 내지 약 4.3인 에틸렌 공중합체.

청구항 13

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 약 2.0 내지 약 2.5인 에틸렌 공중합체.

청구항 14

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 약 2.5 내지 약 2.8인 에틸렌 공중합체.

청구항 15

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 약 2.5 내지 약 3인 에틸렌 공중합체.

청구항 16

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 약 2.1 내지 약 2.8인 에틸렌 공중합체.

청구항 17

제1항, 제3항 및 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 3 내지 약 6인 에틸렌 공중합체.

청구항 18

제1항, 제3항 및 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 3 내지 약 5인 에틸렌 공중합체.

청구항 19

제1항, 제3항 및 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 3 내지 약 4인 에틸렌 공중합체.

청구항 20

제1항, 제3항 및 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, M_z/M_w 가 3 내지 약 3.5인 에틸렌 공중합체.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 DSC 측정이 스텝을 가진 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 GPC 트레이스(trace)가 이중선(bimodal)인 에틸렌 공중

합체.

청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 GPC 트레이스가 이중선이고 2개의 피크가 밸리(valley)에 의해 분리되어 있는, 에틸렌 공중합체.

청구항 24

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 GPC 트레이스가 이중선이지만, 2개의 피크가 식별가능한 반면 쉽게 탈회선화(deconvolute)될 수는 없는 것인 에틸렌 공중합체.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, CDBI₅₀이 약 65 내지 약 95인 에틸렌 공중합체.

청구항 26

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, CDBI₅₀이 70 내지 약 85인 에틸렌 공중합체.

청구항 27

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, CDBI₅₀이 75 초과 내지 약 98인 에틸렌 공중합체.

청구항 28

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, CDBI₅₀이 55 내지 약 70인 에틸렌 공중합체.

청구항 29

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, CDBI₅₀이 70 내지 약 98인 에틸렌 공중합체.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃ G''_(500Pa)에서 G'가 40 Pa 미만인 에틸렌 공중합체.

청구항 31

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃ G''_(500Pa)에서 G'가 35 Pa 미만인 에틸렌 공중합체.

청구항 32

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃ G''_(500Pa)에서 G'가 30 Pa 미만인 에틸렌 공중합체.

청구항 33

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃ G''_(500Pa)에서 G'가 약 20 Pa 내지 약 40 Pa인 에틸렌 공중합체.

청구항 34

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 190℃ G''_(500Pa)에서 G'가 약 20 Pa 내지 약 35 Pa인 에틸렌 공중합체.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 연속 중합법에서 하나 이상의 C₃₋₁₂ 알파 올레핀 공단량체와 에틸렌 으로부터 제조된 에틸렌 공중합체.

청구항 36

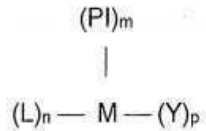
제35항에 있어서, 연속 용액 중합법이 적어도 2개의 중합 반응기를 함유하는 에틸렌 공중합체.

청구항 37

제35항 또는 제36항에 있어서, 적어도 하나의 단일 부위 촉매를 이용하는 중합법에서 하나 이상의 C₃₋₁₂ 알파 올레핀 공단량체와 에틸렌으로부터 제조되는, 에틸렌 공중합체.

청구항 38

제37항에 있어서, 단일 부위 촉매가 하기 화학식으로 표시되는 촉매들 중에서 선택되는 에틸렌 공중합체:



[이 식에서, M은 4족 금속이고; PI는 포스핀이민 리간드이며; L은 사이클로펜타디에닐형 리간드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 단일음이온 리간드이고; Y는 활성화가능한 리간드이며; m은 1 또는 2이고; n은 0 또는 1이고; P는 정수이고 m+n+p의 합은 M의 원자가 상태와 같다].

청구항 39

제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 연속 용액 중합법이 평균 반응기 온도가 약 100℃ 내지 약 140℃ 미만인 제1 교반식 탱크 중합 반응기, 및 평균 온도가 제1 반응기의 평균 반응기 온도보다 적어도 약 20℃ 더 높은 제2 교반 탱크 반응기를 함유하는 것인, 에틸렌 공중합체.

청구항 40

제39항에 있어서, 제1 교반 탱크 중합 반응기는 평균 반응기 온도가 약 120℃ 내지 약 138℃ 미만인 에틸렌 공중합체.

청구항 41

제39항에 있어서, 제1 교반 탱크 중합 반응기는 평균 반응기 온도가 약 130℃ 내지 약 137℃ 미만인 에틸렌 공중합체.

청구항 42

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 단일 부위 촉매가 제1 반응기에 존재하는, 에틸렌 공중합체.

청구항 43

제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌 공중합체를 함유하는 중합체 조성물.

청구항 44

제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 기재된 에틸렌 공중합체를 LDPE, LLDPE, HDPE, VLDPE 또는 ULDPPE 중 하나 이상과 블렌딩한, 블렌드 중합체 조성물.

청구항 45

제43항 또는 제44항에 기재된 중합체 조성물을 함유하는 단층 필름.

청구항 46

제43항 또는 제44항에 기재된 중합체 조성물을 함유하는 적어도 하나의 층을 보유하는 다층 필름.

청구항 47

제43항 내지 제46항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물을 함유하는 포장 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌 공중합체, 공중합체 조성물 및 이를 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 시중에서 입수할 수 있는 기체상 공정에서 생산된 메탈로센 촉매화된 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 수지는 높은 필름 인성(1mil 단층 필름의 닛트 충격 강도(Dart Impact Strength) >450 g/mil)을 제공하지만, 단점도 많은 경향이 있다. 이의 좁은 분자량 분포는 이 수지의 최종 제품으로의 변환에 어려움이 있고 이 수지로 제조된 필름이 종방향으로 분할되는 경향이 있게 한다. 또한, 기체상 공정에서 생산된 메탈로센 촉매화된 VLDPE 수지 및 지글러-나타(Z-N) 촉매화된 VLDPE 수지는 둘 다 VLDPE 공중합체의 비-균질 용융을 나타내며, 즉 시차주사열량측정법(DSC) 측정에서 적어도 2개의 피크를 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 이에, 최종 제품으로의 가공 또는 변환이 비교적 용이한 높은 필름 인성을 가진 단일 부위 촉매화된 VLDPE 수지가 필요한 실정이다. 또한, VLDPE 공중합체는 균일한 용융 행동을 가진, 즉 DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 공중합체가 여전히 필요한 실정이다.

과제의 해결 수단

[0004] 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 2 초과이되, 단 M_z/M_w 가 3 초과일 때 추가로 공단량체 분포가 정상(normal) 내지 편평(flat)하고, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이며, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체가 제공된다.

[0005] 또한, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 약 2 내지 약 3이고, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체도 제공된다.

[0006] 또한, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 2 초과이고, 공단량체 분포가 정상 내지 편평하고, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체도 제공된다.

[0007] 또한, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 3 초과이고, 공단량체 분포가 정상 내지 편평하며, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체도 제공된다.

[0008] 또한, 연속 중합법에서 에틸렌과 하나 이상의 C₃₋₁₂ 알파 올레핀 공단량체로부터 제조된, 본원에 기술된 에틸렌 공중합체도 제공된다.

[0009] 또한, 본원에 기술된 에틸렌 공중합체를 함유하는 중합체 조성물도 제공된다. 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체와 중합체 조성물은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 또는 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)과 블렌딩될 수 있다.

[0010] 또한, 에틸렌 공중합체 및/또는 이로부터 제조된 중합체 조성물을 함유하는 필름, 단층 및 다층 필름도 제공된다.

[0011] 또한, 에틸렌 공중합체 및/또는 이로부터 제조된 중합체 조성물을 함유하는 포장 물품도 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1: Exceed™ 1015HA의 DSC 프로파일 측정
- 도 2: SCLAIR® FP112-A의 DSC 프로파일 측정
- 도 3: Evolve™ SP2020의 DSC 프로파일 측정
- 도 4: MXSTEN® CV77516의 DSC 프로파일 측정
- 도 5: ELITE™ 5500G의 DSC 프로파일 측정
- 도 6: EX1의 DSC 프로파일 측정
- 도 7: EX2의 DSC 프로파일 측정
- 도 8: EX3의 DSC 프로파일 측정

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 작업 실시예 외에 또는 별다른 표시가 있는 경우 외에, 본 명세서와 청구범위에 사용된 성분 함량, 반응 조건 등에 관한 모든 숫자 또는 표현들은 모든 경우 "약"이란 용어가 꾸미고 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 다른 표시가 없는 한, 이하 명세서와 첨부된 청구항들에 제시된 수치적 파라미터들은 본 발명이 수득하고자 하는 바람직한 성질에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 적어도 그리고 청구 범위에 등가주의의 적용을 제한하려는 시도로써가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 최소한 기록된 유효 숫자의 수와 통상의 올림법을 적용하여 해석되어야 한다.
- [0014] 본 발명의 광의의 범위를 기술하는 수치 범위와 파라미터는 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예들에 제시된 수치 값들은 가능한 한 정확하게 기록한다. 하지만, 모든 수치 값들은 본래 각각의 시험 측정에서 발견되는 표준편차로부터 반드시 초래되는 특정 오차를 함유한다.
- [0015] 또한, 본원에 언급된 모든 수치 범위는 이 안에서 추정되는 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는 언급된 최솟값 1과 언급된 최댓값 10을 비롯한, 그 사이의 모든 하위 범위를 포함하는 것이다; 즉 최솟값은 1이거나 1 초과이고 최댓값은 10이거나 10 미만이다. 개시된 수치 범위들은 연속적이기 때문에, 최솟값과 최댓값 사이의 모든 값을 포함한다. 별다른 표시가 없는 한, 본원에 언급된 다양한 수치 범위는 근사치이다.
- [0016] 여기에 표현된 모든 조성물의 범위는 총합이 제한되고 관행상 100%(부피% 또는 중량%)를 초과하지 않는다. 복수의 성분들이 조성물에 존재할 수 있는 경우, 각 성분의 최대량의 합은 100%를 초과할 수 있지만, 단, 당업자라면 쉽게 이해할 수 있듯이, 실제 사용된 성분들의 양은 최대 100%에 부합할 것이다.
- [0017] 에틸렌과 핵선 공단량체를 이용하여 기체상 반응기에서 메탈로센 촉매로 제조한 다른 VLDPE 공중합체는 공지되어 있고, 예컨대 엑손모빌 케미컬 컴패니에서 상표명 Exceed™ 1015, Exceed™ 1012 등으로 판매되는 것이다. 기체상 공정에서 생산된 몇몇 메탈로센 촉매화된 VLDPE 수지는 높은 필름 인성(1mil 단층 필름의 닥트 충격 강도 >450 g/mil)을 제공할 수 있지만, 좁은 분자량 분포($M_w/M_n < 2$)로 인해 종방향으로 갈라지는 경향이 있다. 기체상 공정에서 생산된 몇몇 메탈로센 촉매화된 VLDPE 수지의 분석은 또한 VLDPE 공중합체의 비-균질 용융을 나타내며, 즉 DSC 측정에서 적어도 2개의 피크를 나타낸다.
- [0018] 따라서, 높은 필름 인성 성질을 갖고 최종 제품으로의 가공 또는 변환이 비교적 용이한 단일 부위 촉매화된 VLDPE 수지를 생산하는 것이 바람직하다. 또한, 균일한 용융 행동을 보이고, 즉 DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 VLDPE 공중합체를 생산하는 것이 바람직하다. VLDPE 수지의 균일한 용융 행동은 특히 수직형 성형 충전 밀봉(VFFS) 및 수평형 성형 충전 밀봉(HFFS)과 같은 포장 용도에서 상기 수지의 고온 점착 및 밀봉성 특성을 향상 시키는데 도움을 주는 것으로 생각된다. VFFS 및 HFFS 용도에서 우수한 밀봉 특성을 제공하는 중합체의 한 예는 Surlyn® (DuPont 상품)으로써, 이는 DSC 측정에서 단일 용융 피크의 균일한 용융 행동을 나타낸다. 하지만, Surlyn®은 고가의 이오노머 수지이고, 더 저가의 VLDPE 공중합체로부터 양호한 밀봉성 특성을 달성하는 것이 바람직하다.
- [0019] 이제, 양호한 가공성과 인성 특성을 가진 신규 VLDPE 중합체 조성물을 특정 반응기 조건하에 단일 부위 촉매를

이용하여 생산할 수 있다는 것이 발견되었다.

- [0020] 한 양태에 따르면, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 2 초과이되, 단 M_z/M_w 가 3 초과일 때 추가로 공단량체 분포가 정상 내지 편평하며, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이며, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체가 제공된다.
- [0021] 다른 양태에 따르면, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 약 2 내지 약 3이고, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체도 제공된다.
- [0022] 다른 양태에 따르면, 밀도가 약 0.890 내지 약 0.915 g/cm³이고, 분자량 분포 M_w/M_n 이 약 2.2 내지 약 4.5이며, 분자량 분포 M_z/M_w 가 3 초과이고, CDBI₅₀이 약 55 내지 약 98이고, 공단량체 분포가 정상 내지 편평하며, DSC 측정에서 단일 피크를 나타내는 에틸렌 공중합체도 제공된다.
- [0023] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체, 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 용융 지수 I_2 는 약 0.25 내지 약 20 g/10min, 또는 약 0.25 내지 약 10 g/10min, 또는 약 10 내지 약 20 g/10min, 또는 약 0.4 내지 약 10 g/10min, 또는 약 0.4 내지 약 5 g/10min, 또는 약 0.4 내지 약 2 g/10min이다.
- [0024] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체, 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 M_w/M_n 은 약 2.2 내지 약 4.5, 또는 약 2.6 내지 약 4.5, 또는 약 3.5 내지 약 4.3, 또는 약 2.6 내지 약 4.3, 또는 약 2.2 내지 약 4.0이다.
- [0025] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체, 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 M_z/M_w 는 약 2.0 내지 약 2.5, 또는 약 2.5 내지 약 2.8, 또는 약 2.5 내지 약 3, 또는 약 2.1 내지 약 2.8이다. 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 M_z/M_w 가 약 2 내지 약 3일 때, 이 에틸렌 공중합체 또는 조성물은 역(reverse) 공단량체 분포를 나타내거나, 정상 공단량체 분포를 나타내거나, 또는 편평한 공단량체 분포를 나타낸다.
- [0026] 다른 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체, 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 M_z/M_w 는 3 내지 약 6, 또는 3 내지 약 5, 또는 3 내지 약 4, 또는 3 내지 약 3.5이고, 정상 내지 편평한 에틸렌 공중합체 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물의 공단량체 분포를 나타낸다.
- [0027] 몇몇 양태들에 따르면, 본원에 기술된 에틸렌 공중합체는 190°C G"_(500Pa)에서 G'가 40 Pa 미만, 또는 예컨대 35 Pa 미만; 또는 예컨대 30 Pa 미만이다. 몇몇 양태들에서, 본원에 기술된 에틸렌 공중합체는 190°C G"_(500Pa)에서 G'가 약 20 Pa 내지 약 40 Pa, 또는 약 20 Pa 내지 약 35 Pa이다.
- [0028] 에틸렌 공중합체는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 겔투과크로마토그래피(GPC) 곡선에서 단일선, 넓은 단일선, 이중선 또는 다중선의 프로필을 나타낼 수 있다.
- [0029] 본원에 사용된, "단일선"은 ASTM D6474-99의 방법에 따라 측정된 GPC 곡선에서 구별가능한 피크가 하나보다 많지 않은 것을 의미한다. 단일선은 하나의 피크가 존재하는 GPC 곡선에 있는 피크를 포함한다. 또한, 단일선은 솔더(shoulder), 또는 쉽게 분리할 수 없거나 분명한 고유 피크로 탈회선화(deconvolute)할 수 없는 묻힌 피크를 함유하는 GPC 트레이스(trace)도 포함한다. 이중선 GPC 트레이스는 피크 사이에 로컬 극값(local extremum)이 있고, 피크들이 분리 또는 탈회선화될 수 있는 곡선을 함유한다. 대안적으로, "이중선"이란 용어는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도한 분자량 분포 곡선에서 2개의 극값(동일한 극값이거나, 또는 하나의 로컬 극값과 하나의 글로벌 극값을 보유할 수 있음)의 존재를 의미한다. "다중선"이란 용어는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 분자량 분포 곡선에서 2개 이상의 극값(이 극값 역시 하나의 글로벌 극값을 보유할 수 있지만, 동일 피크가 하나보다 많이 존재할 수도 있음)의 존재를 의미한다.
- [0030] 본 발명의 한 양태에서, 에틸렌 공중합체는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 곡선에서 단일선 프로필을 나타낼 것이다.
- [0031] 본 발명의 한 양태에서, 에틸렌 공중합체는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 겔투과크로마토그래피(GPC) 곡선에서 솔더(shoulder) 또는 묻힌(buried) 피크를 가진 단일선 프로필을 나타낼 것이다.
- [0032] 본 발명의 한 양태에서, 에틸렌 공중합체는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 겔투과크로마토그래피(GPC) 곡

선에서 이중선 프로필을 나타낼 것이다.

[0033] 본 발명의 한 양태에서, 에틸렌 공중합체는 ASTM D6474-99의 방법에 따라 작도된 젤투과크로마토그래피(GPC) 곡선에서 다중선 프로필을 나타낼 것이다.

[0034] 탄소 원자 1000개당 단쇄 분지의 수는 다른 분자량의 공중합체 분율에 대비하여 측정한다. 반-로그 스케일(semi-logarithmic scale)의 그래프 위에 플로팅 시, 경사(sloping) 선(로그 수평 x축에 저분자량 분획부터 고분자량 분획과 수직 y축에 단쇄 분지의 수)은 다른 분자량 분획들에 대하여 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광측정으로 측정된 단쇄 분지화 분포이다. 상향 경사선인 경우, 단쇄 분지의 수는 분자량의 증가와 함께 증가하고, 이에 따라 공단량체 혼입은 "역전(reversed)"된다고 한다. 하향 경사선의 경우, 단쇄 분지의 수는 분자량이 증가할수록 감소하며, 이에 따라 공단량체 혼입은 "정상(normal)"이라고 한다. 편평 선인 경우, 단쇄 분지의 수는 분자량이 증가할수록 비교적 일정하게 유지되고, 따라서 공단량체 혼입은 "편평(flat)"이라고 한다. 단쇄 분지화 분포는 용액에 존재하는 중합체 사슬의 낮은 농도때문에 M_n 보다 낮은 분자량 및 M_w 보다 높은 분자량일 때 FTIR로 정확하게 측정하기가 곤란할 수 있다. 본 명세서에서, 편평한 공단량체 분포는 M_n 및 M_w 에서 측정된 1000개 탄소 원자당 단쇄 분지의 수가 서로의 5% 이내인 것을 의미한다.

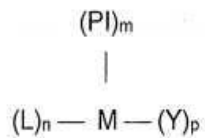
[0035] 또한, "역 공단량체 혼입"이란 어구는 10,000 Da 이상의 분자량 분포 분절을 사용한 온도 상승 용출 분별(TREF) 데이터 프로파일에서 또는 GPC-FTIR의 탈회선화(deconvolute) 시, 하나 이상의 저분자량 분절에서의 공단량체 혼입보다 공단량체 혼입이 더 많은 하나 이상의 고분자량 성분이 존재한다는 것을 의미한다.

[0036] 몇몇 양태들에서, 에틸렌 공중합체 및/또는 이로부터 제조된 중합체 조성물은 $CDBI_{50}$ 이 약 55 내지 약 98, 약 75 내지 약 98, 또는 약 65 내지 약 95, 또는 약 70 내지 약 85이다. 다른 양태들에서, $CDBI_{50}$ 은 약 55 내지 약 70, 또는 약 70 내지 약 98이다. 다른 양태들에서, $CDBI_{50}$ 은 75 초과이다.

[0037] 몇몇 양태들에서, 본원에 개시된 중합체는 ASTM D3418-12를 사용하여 측정했을 때 DSC 측정에서 단일 피크를 보유한다. 이 방법은 가열, 어닐링, 냉각 및 재가열하는 것을 포함하여 샘플에 존재하는 잔류 응력(stress)을 제거한다. 본원에 사용된, "단일 피크"란, DSC 프로필($10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 경사 속도로 DSC 측정법에 따라 측정했을 때)에서 구별가능한 피크가 하나보다 많지 않은 것을 의미한다. 단일 피크는 하나의 피크가 존재하는 DSC 곡선의 피크를 포함한다. 또한, 단일 피크는 명확한 피크로 잘 분리되거나 또는 탈회선화될 수 없는 솔더를 함유하는 DSC 용융 곡선도 포함한다. 도 1, 2, 3 및 5는 DSC 프로필에서 하나보다 많은 피크를 나타낸다. 이 도면들에서 피크들 사이에는 하나보다 많은 로컬 극값이 있고, 이 피크들은 분리 또는 탈회선화될 수 있다. 종종, 하나보다 많은 피크를 가진 DSC 프로필은 식별가능한 저 용융 성분 및 식별가능한 고 용융 성분을 보유하는 것으로 특성화된다. 이에 반해, 도 6, 7 및 8 및 도 4는 DSC 프로필에서 단일 피크를 나타낸다. 이 실시예들도 역시 명확한 로컬 극값을 통해 피크로 쉽게 분리 또는 탈회선화될 수 없는 하나 이상의 솔더를 보유하는 단일 피크를 나타낸다.

[0038] 한 양태에 따르면, 적어도 하나의 단일 부위 촉매를 사용하는 중합 방법에서 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-12} 알파 올레핀 공단량체, 또는 하나 이상의 C_{4-10} 알파 올레핀 공단량체로부터 제조된 에틸렌 공중합체가 제공된다.

[0039] 한 양태에 따르면, 단일 부위 촉매는 하기 화학식으로 표시되는 촉매들 중에서 선택된다:



[0040] 식에서, M은 4족 금속이고;

[0042] PI는 포스핀이민 리간드이며;

[0043] L은 사이클로펜타디에닐형 리간드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 단일음이온성 리간드이고;

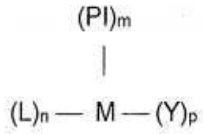
[0044] Y는 활성화가능한 리간드이며;

[0045] m은 1 또는 2이고;

[0046] n은 0 또는 1이며;

[0047] p는 정수이고, m+n+p의 합은 M의 원자가 상태와 같다.

[0048] 몇몇 양태들에 따르면, 에틸렌 공중합체는 하기 화학식으로 표시되는 포스핀이민 촉매의 존재하에 제조된다:



[0049]

[0050] 이 식에서, M은 4족 금속, 예컨대 Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 금속이고(한 양태에 따르면, M은 Ti이다); PI는 포스핀이민 리간드이며; L은 사이클로펜타디에닐형 리간드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 단일음이온성 리간드이고; Y는 활성화가능한 리간드이며; m은 1 또는 2이고; n은 0 또는 1이고; p는 정수이고 m+n+p의 합은 M의 원자가 상태와 같다.

[0051] 포스핀이민 리간드는 화학식 $((R^{21})_3P=N)^-$ 으로 표시되는 것이며, 여기서 각 R^{21} 은 독립적으로 C₃₋₆ 알킬 라디칼 중에서 선택된다. 예컨대, R^{21} 은 t-부틸 라디칼이다.

[0052] L은 n⁵ 결합을 통해 금속 원자에 결합되고 고리 내에 탈국재화 결합을 보유하는 5원 탄소 고리로써, 이 리간드는 치환되지 않거나 또는 C₁₋₁₀ 하이드로카르빌 라디칼 중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 최대 완전하게 치환되고, 이 하이드로카르빌 치환체들은 치환되지 않거나 또는 할로겐 원자 및 C₁₋₈ 알킬 라디칼; 할로겐 원자; C₁₋₈ 알콕시 라디칼; C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼; 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼로 치환되는 아미도 라디칼; 치환되지 않거나 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼로 치환되는 포스피도 라디칼; 화학식 $-Si-(R)_3$ 으로 표시되는 실릴 라디칼(이때 각 R은 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 알콕시 라디칼, 및 C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴 옥시 라디칼 중에서 선택된다); 및 화학식 $Ge-(R)_3$ 으로 표시되는 게르마닐 라디칼(이때, R은 앞서 정의된 바와 같다) 중에서 선택되는 하나 이상의 치환체로 추가 치환된다. 예를 들어, 사이클로펜타디에닐형 리간드는 사이클로펜타디에닐 라디칼, 인데닐 라디칼 및 플루오레닐 라디칼 중에서 선택된다.

[0053] Y는 수소 원자; 할로겐 원자, C₁₋₁₀ 하이드로카르빌 라디칼; C₁₋₁₀ 알콕시 라디칼; C₅₋₁₀ 아릴 옥사이드 라디칼 중에서 선택되고; 이 하이드로카르빌, 알콕시, 및 아릴 옥사이드 라디칼은 각각 치환되지 않거나 또는 할로겐 원자; C₁₋₈ 알킬 라디칼; C₁₋₈ 알콕시 라디칼; C₆₋₁₀ 아릴 또는 아릴옥시 라디칼; 2개 이상의 C₁₋₈ 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않는 아미도 라디칼; 및 2개 이하의 C₁₋₈ 알킬 라디칼로 치환되거나 치환되지 않는 포스피도 라디칼 중에서 선택된다. 예컨대, Y는 수소 원자, 염소 원자 및 C₁₋₄ 알킬 라디칼 중에서 선택된다.

[0054] 몇몇 양태들에서, 중합체를 제조하는데 사용되는 촉매는 다음 중에서 선택되는 공촉매에 의해 활성화될 수 있다:

[0055] 화학식 $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAlR^{12}_2$ 로 표시되는 알루미늄산화 화합물[이때 각 R^{12} 는 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌 라디칼 중에서 독립적으로 선택되고, m은 3 내지 50이다], 경우에 따라 힌더드 페놀이 존재한다면 2:1 내지 5:1의 Al:힌더드 페놀의 몰비를 제공하는 힌더드 페놀;

[0056] 다음 중에서 선택될 수 있는 이온성 활성화제:

[0057] 화학식 $[R^{13}]^+[B(R^{14})_4]^-$ 로 표시되는 화합물(여기서, B는 붕소 원자이고, R^{13} 은 환형 C₅₋₇ 방향족 양이온 또는 트리페닐 메틸 양이온이고, 각 R^{14} 는 독립적으로 치환되지 않거나 불소 원자 중에서 선택되는 3 내지 5개의 치환체로 치환되는 페닐 라디칼; 치환되지 않거나 불소 원자로 치환되는 C₁₋₄ 알킬 라디칼; 치환되지 않거나 불소 원자로 치환되는 C₁₋₄ 알콕시 라디칼; 및 각 R^{15} 가 독립적으로 수소 원자 및 C₁₋₄ 알킬 라디칼 중에서 선택되는 화학식 $-Si-(R^{15})_3$ 으로 표시되는 실릴 라디칼 중에서 선택된다);

- [0058] 화학식 $[(R^{18})_tZ]^{+}[B(R^{14})_4]^{-}$ 로 표시되는 화합물(여기서 B는 붕소 원자이고, H는 수소 원자이며, Z는 질소 원자 또는 인 원자이고, t는 2 또는 3이고 R^{18} 은 C_{1-8} 알킬 라디칼, 치환되지 않거나 3개 이하의 C_{1-4} 알킬 라디칼로 치환되는 페닐 라디칼 중에서 선택되거나; 또는 하나의 R^{18} 은 질소 원자와 함께 아닐리늄 라디칼을 형성할 수 있고, R^{14} 는 앞서 정의된 바와 같다); 및
- [0059] 화학식 $B(R^{14})_3$ 으로 표시되는 화합물(여기서, R^{14} 는 앞서 정의된 바와 같다); 및 이의 혼합물.
- [0060] 알루미늄산(공촉매)과 이온성 활성화제(공촉매)는 별도로 사용되거나(예컨대, MAO는 제1 또는 제2 반응기에 사용되고 이온성 활성화제는 제2 또는 제1 반응기에 사용되거나, 또는 두 반응기에 MAO가 사용되거나 또는 두 반응기에 이온성 활성화제가 사용된다), 또는 함께(예컨대, 혼합된 공촉매: MAO와 이온성 활성화제가 동일한 반응기(즉, 제1 및 제2 반응기)에 사용된다) 사용될 수 있다. 한 양태에 따르면, 제1 반응기(예, 저온 반응기)에서 공촉매는 주로(예컨대, 공촉매의 50중량% 초과) 알루미늄산 공촉매를 함유할 수 있다. 저온 반응기 중의 공촉매는 또한 전술한 이온성 활성화제를 더 소량(예, 공촉매의 50중량% 미만)으로 함유할 수도 있다. 이러한 양태에 따르면, 제2 반응기(예, 고온 반응기)에서 활성화제는 주로(예, 공촉매의 50중량% 초과) 이온성 활성화제를 함유할 수 있다. 고온 반응기의 공촉매는 또한 소량(예, 공촉매의 50중량% 미만)의 전술한 알루미늄계 공촉매(활성화제)를 함유할 수 있다. 제2 양태에 따르면, 공촉매는 전술한 것의 반대일 수도 있다(예컨대, 제1 반응기에 주로 이온성 활성화제와 제2 반응기에 주로 알루미늄계 공촉매). 다른 양태에 따르면, 공촉매는 주로 두 반응기(예컨대, 제1 및 제2 반응기)에 알루미늄산 공촉매를 함유할 수도 있다. 또한, 두 반응기의 공촉매는 전술한 이온성 활성화제를 소량(예컨대, 공촉매의 50중량% 미만)으로 함유할 수도 있다.
- [0061] 한 양태에 따르면, 연속 중합법에서 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-12} 알파 올레핀 공단량체로부터 제조된 에틸렌 공중합체가 제공된다. 다른 양태에 따르면, 이 에틸렌 공중합체는 연속 중합법에서 에틸렌과 하나 이상의 C_{4-10} 알파 올레핀 공단량체로부터 제조된다. 몇몇 양태들에서, 연속 용액 중합법은 적어도 2개의 중합 반응기를 함유한다.
- [0062] 몇몇 양태들에서, 연속 용액 중합법은 평균 반응기 온도가 약 100°C 내지 약 140°C인 제1 교반 탱크 중합 반응기 및 평균 온도가 제1 반응기의 평균 반응기 온도보다 약 20°C 이상 더 높은 제2 교반 탱크 반응기를 함유한다.
- [0063] 몇몇 양태들에서, 제1 교반 탱크 중합 반응기는 평균 반응기 온도가 약 120°C 내지 약 138°C이거나, 제1 교반 탱크 중합 반응기는 평균 반응기 온도가 약 130°C 내지 약 137°C이다.
- [0064] 몇몇 양태들에서, 적어도 하나의 반응기는 단일부위 촉매를 함유한다.
- [0065] 몇몇 양태들에서, 단일부위 촉매는 제1 교반 탱크에 존재한다.
- [0066] 에틸렌의 (공)중합을 위한 용액법은 당업계에 공지되어 있다. 이 방법은 불활성 탄화수소 용매, 예컨대 치환되지 않거나 C_{1-4} 알킬 기로 치환될 수 있는 C_{5-12} 탄화수소, 예컨대 펜탄, 메틸 펜탄, 헥산, 펜탄, 옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 및 수소화된 나프타 및 이의 혼합물의 존재하에 수행된다. 시중에서 입수할 수 있는 적당한 용매의 한 예는 "Isopar E"(C_{5-12} 지방족 용매, ExxonMobil Chemical Company)이다.
- [0067] 용액 중합법은 2 이상의 중합 반응기를 사용할 수 있다. 제1 중합 반응기는 전술한 "포스핀이민 촉매"를 사용하여 저온에서 작동할 수 있다("저온 반응기"). 한 양태에 따르면, 제1 반응기의 중합 온도는 약 80°C 내지 약 140°C이고, 고온 반응기는 예컨대 고온(약 220°C 이하)에서 작동한다. 다른 양태에 따르면, 반응 공정은 "중간 압력 공정"으로써, 이는 각 반응기의 압력이 최대 약 6,000 psi(약 42,000 킬로파스칼 또는 kPa), 또는 약 2,000 psi 내지 약 3,000 psi(약 14,000 내지 약 22,000 kPa)일 수 있음을 의미한다. 다른 양태들에 따르면, 압력은 약 725 psi 내지 약 3,000 psi(약 5,000 kPa 내지 22,000 kPa)일 수 있다.
- [0068] 에틸렌과의 공중합에 적당한 단량체는 C_{3-20} 모노올레핀 및 디올레핀을 포함한다. 공단량체의 예로는 치환되지 않거나 2개 이하의 C_{1-6} 알킬 라디칼로 치환되는 C_{3-12} 알파 올레핀, 치환되지 않거나 C_{1-4} 알킬 라디칼 중에서 선택되는 2개 이하의 치환체들로 치환되는 C_{5-12} 비닐 방향족 단량체, 치환되지 않거나 C_{1-4} 알킬 라디칼로 치환되는 C_{4-12} 직쇄 또는 환형 디올레핀을 포함한다. 이러한 알파 올레핀의 비제한적인 예시적 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 및 구속된(constrained)-고리 환형 올레핀, 예

컨대 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 디사이클로펜타디엔 노르보르넨, 알킬-치환된 노르보르넨, 알케닐-치환된 노르보르넨 및 이의 유사물(예, 5-메틸렌-2-노르보르넨 및 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 바이사이클-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔) 중 하나 이상이다.

[0069] 한 양태에 따르면, 폴리에틸렌 중합체는 약 60 중량% 이상, 또는 약 75 중량% 이상의 에틸렌과 잔여량의 하나 이상의 C₄₋₁₀ 알파 올레핀을 함유할 수 있는 VLDPE들이다. 몇몇 양태들에서, C₄₋₁₀ 알파 올레핀은 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중에서 선택된다. 다른 양태에서, C₄₋₁₀ 알파 올레핀은 약 8 내지 약 30 중량%, 또는 약 10 내지 약 25 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0070] 몇몇 양태들에서, 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물은 에틸렌, C₃₋₁₀ 알파 올레핀 및 경우에 따라 하나 이상의 디엔 단량체의 공중합체 및 삼원중합체일 수 있다. 일반적으로, 이러한 중합체는 약 50 내지 약 85중량%의 에틸렌 또는 약 50 내지 약 75 중량%의 에틸렌과 이에 대응하는 50 내지 15 중량% 또는 50 내지 25 중량%의 C₃₋₁₀ 알파 올레핀 또는 디엔의 공단량체 혼합물을 함유할 것이다. 이러한 디엔의 비제한적인 예시적 예는 디사이클로펜타디엔, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 1,4-헥사디엔 중 하나 이상이다.

[0071] 단량체들은 제1 반응기에 공급하기 전에 용매에 용해/분산시킬 수 있다(또는 기체성 단량체인 경우, 이 단량체는 반응 혼합물에 용해되도록 반응기에 공급될 수 있다). 혼합 전에, 용매와 단량체는 일반적으로 물, 산소, 합산소물 또는 금속 불순물과 같은 잠재적 촉매 독소를 제거하기 위해 정제한다. 공급원료 정제는 당업계의 표준 관행을 따르고, 예컨대 분사체, 알루미늄층 및 산소 제거 촉매가 단량체의 정제에 사용된다. 또한, 용매 자체(예, 메틸 펜탄, 사이클로헥산, 헥산 또는 톨루엔)도 유사한 방식으로 처리될 수 있다.

[0072] 공급원료는 제1 반응기에 공급하기 전에 가열 또는 냉각할 수 있다. 경우에 따라 가열 또는 냉각할 수 있는 추가 단량체 및 용매는 제2 반응기에 첨가할 수 있다.

[0073] 촉매 성분들은 반응용 용매에 예비혼합하거나 또는 각 반응기에 별도의 스트림으로 공급할 수 있다. 몇몇 경우에는 반응에 유입 전인 촉매 성분들에 반응 시간을 제공하는데 예비혼합이 바람직할 수 있다. 이러한 "인라인(in-line) 혼합" 기술은 당업계에 공지되어 있다.

[0074] 각 반응기의 체류 시간은 반응기의 디자인과 용량에 따라 다를 것이다. 반응기는 반응물의 철저한 혼합을 달성하기 위한 조건하에 작동할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 반응은 2개의 반응기를 사용하여 직렬 또는 병렬로 수행될 수 있다. 최종 중합체의 약 20 내지 약 60중량%는 제1 반응기에서 중합되고, 나머지는 제2 반응기에서 중합된다. 반응기 시스템을 떠나자마자, 비-반응성 성분들은 제거될 수 있고, 최종 중합체는 통상적인 방식으로 마무리처리될 수 있다.

[0075] 몇몇 양태들에서, 제1 중합 반응기는 제2 중합 반응기보다 부피가 작다. 몇몇 양태들에서, 이러한 조건하에 생산된 VLDPE 중합체는 조합된 바람직한 성질을 보유한다. 예컨대, 이하의 실시예들에 예시된 에틸렌-옥텐형 VLDPE 중합체는 우수한 닥트 충격 강도 및 천공 내성(일반적으로 메탈로센 촉매를 이용하여 제조한 VLDPE와 관련이 있음)이 있고, 양호한 가공성(종종 통상의 지글러 나타 촉매를 이용하여 생산한 VLDPE와 관련이 있음)을 나타낸다. 또한, 이하 실시예들에 예시된 VLDPE 중합체는 DSC 프로필에서 단일 용융 피크를 나타내는 균일한 용융 행동을 나타낸다. 이와 같이 최종 VLDPE 중합체에서 조합된 바람직한 성질을 나타내는 몇몇 양태에 따르면, 용액법의 제1 반응기는 140°C 이하에서 작동했다. 표 1은 3가지 본 발명의 공중합체 예들의 반응기 1의 평균 온도를 포함하는 반응 조건을 제공한다.

[0076] 또한, 전술한 공중합체를 함유하는 중합체 조성물도 제공한다. 중합체 조성물은 추가로 당업계에 일반적으로 알려진 첨가제, 착색제, 향노화제, 산화방지제, 중합체 가공 보조제 및 이의 유사물을 함유할 수 있다. 몇몇 양태들에 따르면, 열가소성 첨가제도 사용될 수 있다. 이 첨가제들은 중합 공정 동안 또는 중합체 수지를 생산하는데 사용된 압출 공정 동안 첨가될 수 있다. 다른 양태에 따르면, 첨가제는 당업계에 일반적으로 알려진 고온 블렌드 또는 용융 압출 공정 동안 또는 무수 블렌드를 사용하여 도입시킬 수 있다.

[0077] 또한, 다른 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 또는 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 또는 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)과 블렌딩된 본원에 기술된 공중합체의 혼합물을 함유하는 중합체 조성물도 제공된다. 당업자는 필요한 블렌드의 종류가 블렌드가 사용되는 특정 용도 또는 제품에 따라 달라진다는 것을 잘 알고 있을 것이다. 이와 같이 블렌딩된 조성물에 사용될 때, 본원에 기술된 공중합체는 중합체 조성물의 약 0.1 내지 약 99 중량%, 또는 약 1% 내지 약 99%, 또는 약 1% 내지 약 50%, 또는 약 1% 내지

약 25%, 또는 약 10% 내지 약 90%, 또는 약 15% 내지 약 95%, 또는 약 50% 내지 약 99% 또는 약 75% 내지 약 95%를 함유할 수 있다. 이 조성물들의 나머지는 하나 이상의 추가 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리 α-올레핀, 및 경우에 따라 전술한 바와 같은 첨가제를 함유한다.

- [0078] 또한, 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물을 함유하는 필름도 제공된다. 한 양태에 따르면, 필름은 단층 필름이다. 다른 양태에 따르면, 필름은 다층 필름이다.
- [0079] 압출-블로운 필름 공정은 플라스틱 필름의 공지된 제조 공정이다. 이 공정은 압출기를 이용하여, 가열, 용융하고, 용융된 플라스틱을 전송하여 환형 다이(die)를 통해 압입한다. 압출 온도는 약 330°F(165°C) 내지 약 500°F(260°C), 또는 약 350°F(175°C) 내지 약 460°F(240°C) 범위일 수 있다.
- [0080] 폴리에틸렌 공중합체를 함유하는 필름은 다이로부터 추출되어 튜브 모양으로 성형되고 마지막에 한쌍의 드로우 또는 닙 롤러를 통해 통과된다. 그 후, 맨드렐(mandrel)로부터 내부 압축 공기를 도입시켜 튜브의 직경을 증가 시킴으로써 원하는 크기의 "버블"을 형성시킨다. 따라서, 블로운 필름은 두 방향으로 신장되며, 즉 버블의 직경을 "팽창"시키는 가압 공기에 의해 횡방향, 및 버블을 기계류를 통해 잡아당기는 권선 장치의 작용에 의해 버블의 길이 방향(또는 종방향)으로 신장된다. 또한, 외부 공기도 버블 외연 주위로 도입되어 다이에서 배출되는 용융물을 냉각시킨다. 필름 폭은 버블에 내부 공기를 적당히 도입시켜 버블 크기를 증가 또는 감소시킴으로써 변경된다. 필름 두께는 주로 드로우다운(draw-down) 속도를 조절하는 드로우 롤(draw roll) 또는 닙 롤(nip roll)의 속도를 증가 또는 감소시켜 조절한다.
- [0081] 버블은 그 다음, 드로우 롤 또는 닙 롤을 통과한 후 즉시 붕괴된다. 냉각된 필름은 그 다음 다시 절단 또는 밀봉하여 다양한 소비자 제품으로 가공될 수 있다. 이론적으로 국한하려는 것은 아니지만, 일반적으로 블로운 필름을 제조하는 업계의 숙련자들은 최종 필름의 물성이 에틸렌 공중합체의 분자 구조와 가공 조건 모두에 의해 영향을 받는다고 생각한다. 예를 들어, 가공 조건은 종방향 및 횡방향 또는 교차방향 양쪽으로 분자 배향의 정도에 영향을 미친다고 생각한다.
- [0082] 종방향("MD")과 횡방향("TD"-MD에 수직)의 분자 배향의 균형은 일반적으로 본 발명의 몇몇 양태들과 관련된 필름에 바람직한 것으로 생각된다. 예를 들어, 닥트 충격 강도, 종방향 및 횡방향 인열 성질은 영향을 받을 수 있다.
- [0083] 따라서, 버블에 대한 상기 신장력은 최종 필름의 물성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 인식된다. 특히, 블로우업(blow up) 비(즉, 환형 다이의 직경에 대한 블로운 버블의 직경의 비)는 최종 필름의 닥트 충격 강도 및 인열 강도에 유의적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0084] 상기 설명은 단층 필름의 제조에 관한 것이다. 다층 필름은 1) 하나보다 많은 용융 중합체 스트림이 환형 다이로 도입되게 하여 다층 필름 막을 산출하는 공압출 공정, 또는 2) 필름 층들을 함께 적층시키는 적층 공정으로 제조할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 몇몇 양태들에서, 필름은 전술한 블로운 필름 공정을 사용하여 제조한다.
- [0086] 대안적 공정은 소위 주조 필름 공정이고, 여기서 에틸렌 공중합체 또는 이로부터 제조된 중합체 조성물은 압출기에서 용융되고, 그 다음 선형 슬릿 다이를 통해 압입되어, 편평한 박막 필름으로 "주조"된다. 주조 필름의 압출 온도는 블로운 필름 공정에 사용된 온도보다 약간 높을 수 있고, 작업 온도는 약 400°F(205°C) 내지 약 550°F(290°C) 범위이다. 주조 필름은 블로운 필름보다 더 빠르게 냉각(또는 급냉)될 수 있다.
- [0087] 상기 설명은 단층 주조 필름의 제조에 관한 것이다. 다층 필름은 1) 하나보다 많은 용융 중합체 스트림을 선형 슬릿 다이에 도입시켜 다층 필름 막을 산출하는 공압출 공정, 또는 2) 필름 층들을 함께 적층시키는 적층 공정으로 제조할 수 있다.
- [0088] 몇몇 양태들에 따르면, 필름은 주조 필름 공정을 사용하여 제조한다. 다른 양태들에 따르면, 필름은 블로운 필름 공정을 사용하여 제조한다. 몇몇 양태들에 따르면, 필름은 이중 버블 필름 블로잉 공정을 사용하여 제조한다. 몇몇 양태들에 따르면, 필름은 이축 신장 필름 공정을 사용하여 제조한다. 몇몇 양태들에 따르면, 필름은 수축 필름 공정을 사용하여 제조한다. 몇몇 양태들에 따르면, 필름 구조가 전술한 하나 이상의 VLDPE 조성물을 함유하는 하나 이상의 층을 함유하는 다층 필름이 제조된다.
- [0089] 또한, 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물을 함유하는, 백(bag), 파우치(pouch), 상자, 빈(bin), 용기 등과 같은 포장 물품도 제공된다. 몇몇 양태들에 따르면, 포장 물품은 실란트 층 및/또는 인성 증강 층으로써 본원에 기술된 공중합체를 함유하는 다층 필름을 포함한다. 몇몇 양태들에 따르면, 이 공중합체들이 스킨(skin)

층에 사용될 때에는 개선된 필름 인성뿐만 아니라 양호한 고온 점착 및 밀봉성도 제공한다. 몇몇 양태들에 따르면, 다층 필름의 임의의 코어 층에 상기 공중합체가 사용되면 개선된 필름 인성과 천공 내성을 제공한다.

[0090] 몇몇 양태들에 따르면, 포장 물품은 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물을 결착(tie) 층 농축물의 성분으로써 함유하는 다층 필름이다.

[0091] 몇몇 양태들에 따르면, 포장 물품은 식품 포장 용도와 같은 여러 포장 용도에 사용하기 위한 열성형 포장재에 사용되는 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물을 함유하는 다층 필름 또는 시트를 포함한다.

[0092] 몇몇 양태들에 따르면, 포장 물품은 콜레이션 쉬링크(collation shrink)를 비롯한 여러 포장 용도에 사용하기 위한 이축 쉬링크 포장재에 사용하기 위한 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물을 함유하는 다층 필름 또는 시트를 포함한다.

[0093] 몇몇 양태들에 따르면, LDPE, HDPE, LLDPE 등과 같은 다른 에틸렌 중합체 및 공중합체와 블렌딩되는 본원에 기술된 공중합체 또는 중합체 조성물은 다층 필름 또는 시트의 하나 이상의 층에 사용될 수 있다.

[0094] 본 발명은 이하 실시예들을 참고로 하여 설명될 것이다. 이하 실시예들은 단순히 본 발명을 예시하며 제한하려는 것이 아니다. 다른 표시가 없는 한, 모든 백분율은 중량을 기준으로 한다.

[0095] 이제, 본 발명의 극저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 공중합체의 신규 특징은 이하 비제한적 실시예들을 통해 입증될 것이다.

[0096] **실시예**

[0097] VLDPE 공중합체 조성물은 이중 반응기 용액법에서 에틸렌 단량체와 공단량체로써 옥텐을 사용하여 단일 부위 촉매로 생산했다. 중합체 및 필름의 성질은 이하에 기술된 시험 방법으로 측정했다.

[0098] 중합체 밀도는 ASTM D792에 따라 g/cm³로 측정했다.

[0099] 용융 지수(MI), I₂ (g/10min)는 ASTM D1238 절차 A(Manual Operation)에 따라 190℃에서 2.16 킬로그램의 추(weight)를 이용하여 Tinius Olsen Plastomer(Model MP993)에서 측정했다. 용융 지수(MI), I₁₀ (g/10min)는 190℃에서 ASTM D1238 절차 A에 따라 10 킬로그램의 추로 측정했다. 용융 지수(MI), I₆ (g/10min)는 190℃에서 ASTM D1238 절차 A에 따라 6.48 킬로그램의 추로 측정했다. 고하중 용융 지수(MI), I₂₁ (g/10min)은 190℃에서 ASTM D1238 절차 A에 따라 21.6 킬로그램의 추로 측정했다. 용융 흐름비(MFR, 때로 용융지수비라고도 함)는 I₂₁/I₂이다. 응력 지수(S.Ex.)는 log(I₆/I₂)/log(6480/2160)이다.

[0100] 공중합체의 결정률과 피크의 수 및 피크 용점(T_m) 등의 용융 행동은 ASTM D3418-12에 따라 TA Instrument DSC Q1000 열분석기를 사용하여 10℃/min의 속도로 측정한다. DSC 측정에서는 실온부터 200℃까지의 가열-냉각-가열 사이클을 중합체에 적용하여 중합체와 관련된 열-역학적 이력을 최소화했다. 용점 및 결정률은 제2 가열 데이터로부터 각각 주 피크 온도 및 DSC 곡선하의 총면적으로 측정한다. 피크 용융 온도 T_m은 이중선 DSC 프로필에 2개의 피크가 존재할 때에는 더 큰 온도 피크이다(일반적으로, 더 큰 피크 높이를 가진 것).

[0101] 평균분자량 및 분자량 분포는 차등굴절률 검출기가 장착된 Waters Model 150 Gel Permeation Chromatography(GPC) 장치를 사용하여 측정했다. 수지의 공단량체 분포는 GPC-FTIR을 통해 측정했다.

[0102] M_n은 수평균분자량이고, M_w는 중량평균분자량이며 M_z는 z 평균분자량이다. M_w/M_n의 비는 중합체의 분자량 분포 폭의 척도이고, 이 비는 다분산 지수라 불린다. M_z/M_w의 비는 중합체 분자량 분포의 고분자량 분획 폭의 척도이다. M_n, M_w 및 M_z를 계산하는 식은 ASTM 6474-99에 제공되어 있다.

[0103] 분자량(이에 따른 공단량체 분포)의 함수로써 분자 빈도의 측정은 용출제의 고온 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 FTIR을 사용하여 수행했다. 공지된 분자 함량을 가진 폴리에틸렌 기준물질, 폴리스티렌 및 공지된 분자량의 탄화수소를 보정에 사용했다.

[0104] 조성물 분포 폭 지수, CDBI₅₀를 측정하기 위해, 먼저 폴리에틸렌 조성물에 대한 용해도 분포 곡선을 작도했다. 이는 온도 상승 용출 분별(TREF) 기술로부터 취득한 데이터를 사용하여 달성했다. 이 용해도 분포 곡선은 온도의 함수로써 가용화된 공중합체의 중량 분율의 플롯이다. 이것을 공단량체 함량 대비 중량 분율의 누적 분포 곡

선으로 변환시키고, 이로부터 $CDBI_{50}$ 은 중간값의 양측에 존재하는 중간 공단량체 함량의 50% 내의 공단량체 함량을 보유하는 공중합체 샘플의 중량백분율을 확립시켜 측정한다.

- [0105] 본원에 사용된 특이적 TREF법은 다음과 같다. 중합체 샘플(50 내지 150 mg)은 결정화-TREF 단위(Polymer ChAR™)의 반응기 용기에 도입시켰다. 반응기 용기는 20 내지 40ml 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)을 채우고 바람직한 용해 온도(예, 150℃)로 1 내지 3시간 동안 가열했다. 그 다음, 스테인리스 스틸 비드가 충전된 TREF 컬럼에 용액(0.5 내지 1.5ml)을 부하한다. 소정의 안정화 온도(예, 110℃)에서 30 내지 45분 동안 평형화한 후, 중합체 용액은 안정화 온도로부터 30℃까지 온도를 강하(0.1 또는 0.2℃/분의 속도)시켜 결정화했다. 결정화된 샘플은 30℃에서 30분간 평형화한 후, 30℃부터 안정화 온도까지 온도 경사(0.25 또는 1.0℃/분) 하에 TCB(0.5 또는 0.75ml/분)로 용출시켰다. TREF 컬럼은 작동 마지막에 용해 온도에서 30분 동안 세정했다. 데이터는 Polymer ChAR 소프트웨어, Excel 스프레드시트 및 사내에서 개발한 TREF 소프트웨어를 사용하여 처리했다.
- [0106] 동역학 분석(DMA) 리올로지 측정(예, 작은 변형률(10%) 진동 진단 측정)은 25mm 직경의 평행 판을 가진 동적 Rheometrics SR5 Stress 회전 리오미터에서 완전 질소 블랭킷화 하에 진동수 점진 변화(frequency sweep) 방식으로 수행했다. 중합체 샘플은 산화방지 첨가제로 적당하게 안정화시키고, 그 후 적어도 1분 예열하기 위해 시험 고정구에 삽입하여 수직력이 다시 0으로 감소하도록 했다. 모든 DMA 실험은 10% 변형률, 0.05 내지 100rad/s 및 190℃에서 수행했다. 오케스트레이터(Orchestrator) 소프트웨어를 사용하여 점탄성 파라미터, 예컨대 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G''), 위상각(δ), 복소 탄성률(G^*) 및 복소 점도(η^*)를 측정했다. 저장 탄성률 G' 의 값은 190℃에서 500 Pa의 손실 탄성률 G'' 상수 값에서 측정했다($G''_{(500Pa)}$ 에서 G'). 이것은 비교 공중합체 및 본 발명의 공중합체의 점탄성 성질을 특성화하고 구별하는 것이다. 이 시험 기술은 중합체 용융물의 다양한 특성을 연구할 기회를 제공하며, 여기서 탄성 및 점성 모듈러스(G' 및 G''), 점도(η^*) 및 동적 진동(진동수)의 함수로써의 $\tan \delta$ 가 수득되어 분자 구조와 관련된 리올로지 행동에 대한 정보를 제공한다.
- [0107] 필름의 질은 다양한 시험으로 측정할 수 있다. 몇몇 예는 다음과 같다:
- [0108] ASTM 기준 # F1921-98을 사용하여 Lako Tool의 SL-10 고온 점착 시험기에서 고온 점착성을 측정했다. 고온 점착 강도를 측정하기 위해, 밀봉 시간 0.5s, 냉각 시간 0.5s, 박리 속도 33.0 mm/s 및 밀봉 압력 0.687 N/mm² 하에 Lako Tool SL-10 고온 점착 시험기 위에 1인치(25.4mm) 폭의 필름 스트립을 장착했다. 5개의 표본을 각 온도에서 시험하여 평균 결과를 기록했다. 고온 점착 강도는 뉴턴(N)/인치 폭으로 기록했다.
- [0109] ASTM F88-09A는 고온 밀봉 강도를 측정하는데 사용했다. 밀봉은 Lako Tool에서 만든 SL-5 밀봉기 위의 가열된 상부 밀봉 바와 하부 밀봉 바 사이에 2개의 2mil 두께의 필름 스트립을 놓고 밀봉 개시부터 완전 용융까지의 범위에서의 각 온도마다 40 psi 밀봉 바 조임 압력으로 0.5초 동안 조여서 제조했다. 밀봉 강도 또는 밀봉성 파라미터는 Instrument 5-Head Universal Tester(Model TTC-102)에서 밀봉 온도의 함수로써 측정했다. 이 시험에서 2개의 필름은 일정 범위의 온도 동안 밀봉되었다. 이 밀봉은 그 다음 73°F(23℃)에서 적어도 24시간 동안 에이징(aging)시킨 다음 인장 시험으로 처리했다. 다음과 같은 파라미터가 열밀봉 강도 시험에 사용되었다: 필름 표본 폭 1 인치(25.4mm); 필름 밀봉 시간 0.5초; 필름 밀봉 압력 0.27 N/mm²; 온도 범위, 176°F 내지 302°F(80℃ 내지 150℃) 및 온도 증분 9°F(5℃). 에이징 후, 밀봉 강도는 다음과 같은 인장 파라미터를 사용하여 측정했다: 당김(크로스헤드) 속도, 12 인치/분(30.5cm/분); 당김 방향, 밀봉부에 대해 90°; 풀 스케일 하중, 11 lb(5kg); 5개의 필름 샘플을 각 온도 증분마다 시험했다. 밀봉 개시 온도(SIT)는 열밀봉 강도(필름 샘플 12.7mm당 힘)가 4.4N을 초과하는 최소 온도이다.
- [0110] 닥트 충격 강도는 닥트 충격 시험기(Model D2085AB/P)(Kayeness Inc. 제품)에서 ASTM D-1709-04(방법 A)에 따라 측정했다.
- [0111] 종방향(MD) 및 횡방향(TD) 엘멘도르프(Elmendorf) 인열 강도는 ProTear™ Tear Tester(Thwing-Albert Instrument Co.)에서 ASTM D-1922에 따라 측정했다.
- [0112] 천공 내성은 MTS Systems Universal Tester(Model SMT(HIGH)-500N-192)에서 ASTM D-5748에 따라 측정했다.
- [0113] 비교 중합체 및 본 발명의 공중합체
- [0114] Exceed™ 1015HA, Exceed™ 1012HA 및 Exact™ 3132는 ExxonMobil Chemical Company에서 구입했다. ELITE™ 5500G, AFFINITY™ PL1840G, AFFINITY™ PL1880G, ENGAGE™ 8450, ATTANE™ 4201G 및 ATTANE™ 4203은 The Dow Chemical Company에서 구입했고; MarFlex® D163은 Chevron Phillips Chemical Company에서 구입하고;

Evolve® SP2020은 Prime Polymer Co., Ltd.에서 구입하고; MXSTEN® CV77516은 Westlake Chemical Corporation에서 구입했다. 비교예 SCLAIR® FP112-A는 NOVA Chemicals Corporation에서 구입했다.

[0115] 실시예의 중합체는 이중 반응기 용액법에서 단일 부위 촉매를 이용하여 제조했고 조건과 시약은 표 1에 정리했다.

표 1

파일럿 플랜트 공정 조건

파일럿 플랜트 공정 조건의 표	EX1	EX2	EX3
샘플 ID			
총 용액 속도 (kg/h)	577.2	553.0	553.0
용액 속도 반응기 1 (kg/h)	385.7	335.3	326.9
용액 속도 반응기 2 (kg/h)	191.5	214.6	223.1
반응기 1의 에틸렌 농도 (%)	9.4	8.6	9.0
총 에틸렌 농도 (%)	12.6	10.5	10.7
에틸렌 흐름 분할 백분율: (반응기 1/(반응기1+반응기2)) * 100(%)	50.0	50.0	50.0
공단량체 흐름 분할 비: (반응기 1/(반응기 1+반응기 2))	1.0	1.0	1.0
공단량체/에틸렌 비 (wt/wt)	0.94	1.24	1.20
반응기 1 입구 온도 (°C)	35.0	30.0	30.0
반응기 2 입구 온도 (°C)	35.0	30.0	30.0
반응기 1 평균 온도 (°C)	134.9	126.5	130.6
반응기 2 평균 온도 (°C)	187.8	166.0	170.4
에틸렌 변환 반응기 1 (%)	78.5	80.0	80.0
에틸렌 변환 반응기 2 (%)	89.2	83.0	85.0
반응기 1의 수소 (ppm)	0.61	0.21	0.73
반응기 2의 수소 (ppm)	0.80	0.50	0.50
반응기 1 CAT A (ppm)	0.09	0.10	0.11
반응기 1 CAT B : CAT A 비 (mol/mol)	100	100	100
반응기 1 CAT C : CAT B 비 (mol/mol)	0.3	0.3	0.3
반응기 1 CAT D : CAT A 비 (mol/mol)	1.2	1.2	1.2
반응기 2 CAT A (ppm)	0.20	0.18	0.26
반응기 2 CAT B : CAT A 비 (mol/mol)	40.0	25.0	25.0
반응기 2 CAT C : CAT B 비 (mol/mol)	0.3	0.3	0.3
반응기 2 CAT D : CAT A 비 (mol/mol)	1.3	1.3	1.3
중합체 생산 속도 (kg/h)	91.6	67.8	70.6
반응기 1 교반기 속도 (rpm)	325	690	690
반응기 2 교반기 속도 (rpm)	408	690	690
산화방지제 1 (ppm)	1022.7	586	539
산화방지제 2 (ppm)	1020.1	539	546

[0116]

[0117] CAT A: 촉매 성분 A = 사이클로펜타디에닐티탄(트리-tert-부틸포스핀이민)디클로라이드

[0118] CAT B: 촉매 성분 B = 메틸알루미늄옥산(또는 "MAO") 또는 "MMAO-7"(Akzo-Nobel).

[0119] CAT C: 촉매 성분 C = 2,6-디-tert-부틸-4-에틸-페놀

[0120] CAT D: 촉매 성분 D = 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트

[0121] 산화방지제 1 = BASF Corporation에서 구입한 Irganox 1076

[0122] 산화방지제 2 = BASF Corporation에서 구입한 Irgaphos 168

[0123] 비교 공중합체 및 본 발명의 공중합체의 중합체 성질은 전술한 바와 같이 측정했고, 각각 표 2와 3에 기록했다. 표 2에 제시된 수치들의 용융 지수 I₂ 및 밀도 값은 수치 제조업체에서 공개한 각 수치 등급의 제품 데이터시트에서 인용한 것이다.

표 2

비교예의 수지 및 분자 특성

수지 등급 명칭	AFFINITY PL1880G	ENGAGE 8450	AFFINITY PL1840G	Exceed 1015HA	Exceed 1012HA	MarFlex D163
밀도(g/cc)	0.902	0.902	0.909	0.915	0.912	0.914
MI, I ₂ (g/10min)	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	0.9
MFR	29.6	24.2	34.7	16.2	16.7	16.7
S.Ex.	1.41	1.3	1.48	1.12	1.13	1.14
M _w /M _n	1.81	1.77	1.91	1.96	2.1	1.59
M _w /M _n	1.70	1.55	1.68	1.68	1.65	1.52
G' (500Pa) 에서 G' (Pa)	60	35	73	8	9	19
CDBI ₅₀	88.8	89.4	83.9	67.1	71.6	73
DSC 중의 피크 수	1	1	1	2	2	2

비교예의 수지 및 분자 특성

수지 등급 명칭	Exact 3132	ELITE 5500G	ATTANE 4201G	Evolue SP2020	ATTANE 4203	SCLAIR FP112-A	MXSTEN CV77516
밀도(g/cc)	0.900	0.914	0.912	0.915	0.905	0.912	0.91
MI, I ₂ (g/10min)	1.2	1.5	1.0	2.1	0.8	0.9	1.0
MFR	15.7	25.6	30.3	24.4	32.8	30.7	30.8
S.Ex.	1.1	1.29	1.33	1.23	1.35	1.35	1.34
M _w /M _n	2.25	2.62	3.58	3.01	3.6	3.64	3.42
M _w /M _n	1.73	2.40	3.02	2.39	3.21	3.06	2.89
G' (500Pa) 에서 G' (Pa)	7	38	39	35	54	49	51
CDBI ₅₀		26.1	51	64.7	50.8	55.7	33.9
DSC 중의 피크 수	1	2	3	3	3	3	1

[0124]

표 3

본 발명의 실시예의 수지 및 분자 특성

수지 등급명	EX1	EX2	EX3
밀도(g/cc)	0.914	0.904	0.906
MI, I ₂ (g/10min)	0.82	0.44	1.0
MFR	33.6	41.9	42.3
S.Ex.	1.31	1.34	1.34
M _w /M _n	3.66	3.71	4.19
M _w /M _n	2.72	2.58	2.65
G' (500Pa) 에서 G' (Pa)	26	31	23
CDBI ₅₀	77.1	83.4	80.6
DSC 중의 피크 수	1	1	1

[0125]

[0126] AFFINITY™ PL1880G, ENGAGE™ 8450, AFFINITY™ PL1840G, Exceed™ 1015HA, Exceed™ 1012HA 및 MarFlex® D163은 M_w/M_n이 2.2 이하이고 M_w/M_n가 2 이하인 것을 알 수 있다. 반면, 본 발명의 실시예들은 M_w/M_n이 2.2 초과이고, M_w/M_n가 2 초과이며, 이는 비교용 공중합체에 대비하여 다른 분자 구조라는 것을 시사한다.

[0127] 도 1, 2, 3 및 5의 DSC 프로파일에서는 비교용 VLDPE 조성물(Exceed™ 1015HA, SCLAIR® FP112-A, Evolve® SP2020 및 ELITE™ 5500G)이 DSC 측정에서 하나보다 많은 피크를 나타내는 반면, 본 발명의 VLDPE 공중합체는 DSC 측정에서 단일 피크(도 6, 7 및 8)를 나타낸다는 것을 보여준다. AFFINITY™, ENGAGE™ 및 Exact™ 비교 수지는 단일 DSC 피크를 나타내지만, 이들의 M_w/M_n는 2 미만이다. 또한, 비교예 MXSTEN® CV77516도 DSC에서 단일 피크를 나타내지만(도 4), 이 역시 CDBI₅₀이 55 이하인 반면, 본 발명의 실시예들은 CDBI₅₀이 55 초과이다.

[0128] 표 4에서는 VLDPE 공중합체 조성물 EX1을 함유하는 단층 필름이 메탈로센이 생산한 VLDPE 수지(Exceed™ 1015HA)에 비해 우수한 압출 가공성(더 낮은 전류 요구 및 더 낮은 압출 압력) 및 매우 양호한 필름 인성(다트 충격, 인열 및 천공 내성)을 보유한다는 것이 확인된다.

[0129] 본 발명의 실시예들의 필름은 Battenfeld Gloucester Engineering Company(매사추세츠 글로스터 소재) 제품인 블로운 필름 라인에서 4 인치(101.6mm)의 다이 직경과 35mil(0.889 mm)의 다이 갭을 사용하여 제조했다. 필름 생산을 위해 EX1에 플루오로탄성중합체형 PPA(264 ppm의 Viton® FreeFlow™ Z110, DuPont에서 입수)를 마스터

배취를 통해 첨가했다. 중합체 가공 보조제를 함유하는 Exceed™ 1015는 입수한 대로 사용했다. 이 블로운 필름 라인은 기준 출력이 약 100 파운드/시간(45.4kg/h)이다. 스크류 속도는 30 내지 50 RPM 범위이다. 압출기 스크류(배리어 스크류)는 직경이 2.5인치(63.5mm)이고 길이/직경(L/D) 비가 24/1이다. 용융 온도 및 서리선 높이 (FLH)는 각각 420 내지 440°F(215 내지 227°C) 및 15 내지 18인치(0.381 내지 0.457m) 범위이다. 블로운 필름 버블은 공기 냉각했다. 이 라인에서 제조된 블로운 필름의 일반적인 블로우업(blow up) 비(BUR)는 2/1 내지 4/1이다. 이 실험을 위해 35mil(0.889mm)의 갭을 가진 환형 다이를 사용했다. 이 실시예의 필름은 BUR 목표점 2.5:1 및 필름 두께 목표점 1.0mil(25.4 마이크론)을 사용하여 제조했다. 필름 성질은 전술한 바와 같이 측정하고 표 4에 기록했다.

표 4

단층 필름 특성

비교 조성물 및 본 발명의 조성물의 물성		
	Exceed 1015	EX1
다이 갭(mil)	35	35
필름 게이지(mil)	1	1
다트 충격 강도(g/mil)	913	995
인열 강도 MD(g/mil)	220	231
인열 강도 TD(g/mil)	333	395
천공 내성(J/mm)	75	103
비교 조성물 및 본 발명의 조성물의 가공성		
전류(A)	46	38
압출기 압력(psi)	4583	3883
배출량(lbs/hr)	100	100

[0130]

[0131]

3층 공압출된 필름(HDPE/HDPE/VLDPE)은 HDPE 층들을 NOVA Chemicals Corporation에서 입수할 수 있는 HDPE 수지 SCLAIR® 19C를 사용하여 유사하게 유지시키면서 비교용 ZN VLDPE(SCLAIR® FP112-A) 및 본 발명의 단일 부위 촉매화된(SSC) VLDPE EX2 및 본 발명의 SSC VLDPE EX3으로 제조했다. 이 다층 필름들을 비교 공중합체 및 본 발명의 공중합체의 고온점착(hot tack) 강도 및 열밀봉(heat seal) 강도에 대해 비교했다.

[0132]

3층 필름 구조는 A-B-C 층으로 나타낼 수 있고, 여기서 내부 층 B("코어" 층)은 두 개의 외부 "스킨" 층 A 및 C 사이에 중첩된다. 많은 다층 필름에서 스킨 층 중 하나(또는 둘 모두)는 양호한 밀봉 강도를 제공하는 수지로 제조하고 본원에서 실란트 층으로 지칭했다.

[0133]

이 필름은 캐나다 온타리오에 소재하는 Brampton Engineering of Brampton 제품인 3층 공압출 필름 라인에서 제조했다. 압출 블로운 필름 공정은 다층 플라스틱 필름의 제조에 잘 알려진 공정이다. 이 공정은 다수의 압출기를 이용하여 가열 및 용융하고 용융된 플라스틱을 전송하여 환형 다이 내의 다수의 채널을 통해 압입한다. 일반적인 압출 온도는 330 내지 500°F, 특히 350 내지 460°F이다. 이 다층 블로운 필름 라인은 기준 출력이 시간당 약 100 파운드(45.4kg/h)이다. 스크류 속도는 30 내지 50 RPM 범위이다. 직류 공급물 압출기 스크류는 직경이 1.5 인치(38.1mm)이고 길이/직경(L/D) 비가 24/1이다. 서리선 높이(FLH)는 약 19인치(0.483m)이다. 블로운 필름 버블은 공기 냉각한다. 이 라인에서 제조한 블로운 필름의 일반적인 블로우업 비(BUR)는 1.5/1 내지 4/1이다. 이 실험에는 100mil(2.54mm)의 갭을 가진 환형 다이를 사용했다. 이 실시예의 3층 필름은 BUR 목표점 2.5:1 및 총 필름 두께 목표점 2.1mil(53.3 마이크론)으로 제조하고, 각 층은 총 구조의 1/3을 구성하도록 제조했다.

[0134]

층 A 및 층 B는 용융 지수 I₂ 가 약 0.95g/10min이고 밀도가 약 0.958 g/cc(NOVA Chemicals Corporation에서 상표명 SCLAIR® 19C로 판매)인 통상적인 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체이며 이 실시예들에서 HDPE라 지칭했다. 층 C(표 5)는 표 5에 제시된 중합체/중합체 블렌드로 제조했다.

표 5

밀봉 성질에 대해 평가한 3층 구조물

		층 A	층 B	층 C
	층 비(wt%)	33.3	33.4	33.3
공압출 필름 1	재료	HDPE	HDPE	SCLAIR® FP112-A
공압출 필름 2	재료	HDPE	HDPE	EX2
공압출 필름 3	재료	HDPE	HDPE	EX3

[0135]

표 6

3층 구조물의 열 밀봉 데이터

밀봉 온도(°C)	공압출 필름 1	공압출 필름 2	공압출 필름 3
	힘(N)	힘(N)	힘(N)
80	0.3	0.2	3.3
85	1.2	5.2	6.62
90	9.6	9.00	9.8
95	12.3	12.4	12.20
100	13.40	13.90	14.72
110	14.14	14.30	15.10

[0136]

표 7

3층 구조물의 SIT

	공압출 필름 1	공압출 필름 2	공압출 필름 3
SIT(°C)	87	84	82

[0137]

표 8

3층 구조물의 고온 점착 데이터

밀봉 온도(°C)	공압출 필름 1	공압출 필름 2	공압출 필름 3
	평균 힘(N)	평균 힘(N)	평균 힘(N)
75	0.43	0.38	0.42
80	0.51	0.43	0.57
90	1.81	2.37	1.82
95	3.37	4.89	3.39
100	4.65	9.29	5.71
105	5.62	11.35	8.92
110	5.21	11.27	8.85

[0138]

[0139] 본 발명의 실시예 2와 실시예 3의 밀봉 개시 온도는 시판 SCLAIR® FP112-A보다 약 3 내지 5°C 낮지만, 110°C에서 14 내지 15N의 유사한 총 밀봉 강도를 달성한다.

[0140] 고온 점착 강도는 고온 이중층 필름 밀봉을 분리시키는데 필요한 힘으로, 뉴턴으로 측정된다. 약 110°C의 온도에서, 본 발명의 에틸렌 공중합체 EX2 및 EX3은 SCLAIR® FP112-A로 입수할 수 있는 통상적인 Z-N 수지에 비해 약 70% 초과 내지 약 120% 더 높은 피크 고온 점착 강도(peak hot tack strength)를 나타낸다. 높은 고온 점착 강도는 예컨대 밀봉부가 여전히 고온인 동안 포장 내용물이 백에 떨어지는 성형-충전 및 밀봉(form-fill and seal) 용도에 바람직하다. 내용물은 무겁고 고속으로 포장되기 때문에, 밀봉부가 여전히 고온인 동안 높은 부하 속도의 특정 하중을 견딜 수 있도록 고온 점착 강도가 높은 것이 바람직하다.

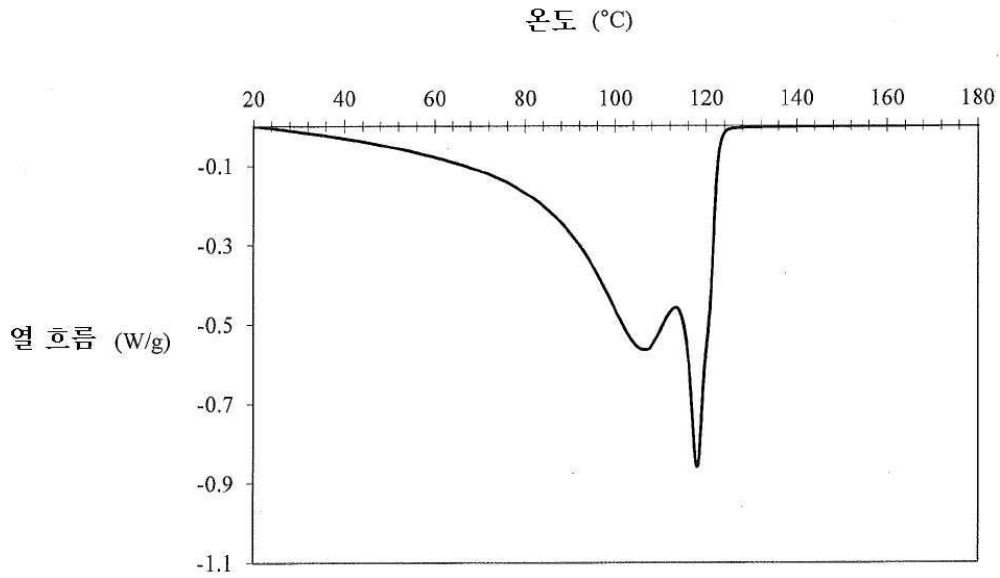
[0141] 이상, 본 발명은 이의 특별한 양태들의 임의의 세부사항을 참고로 하여 설명되었다. 이러한 세부사항들은 이후 청구범위에 포함되는 정도인 한 본 발명의 범위에 대한 한계로서 간주되어야 하는 것으로 생각되지 않아야 한다.

[0142] 산업상 이용가능성

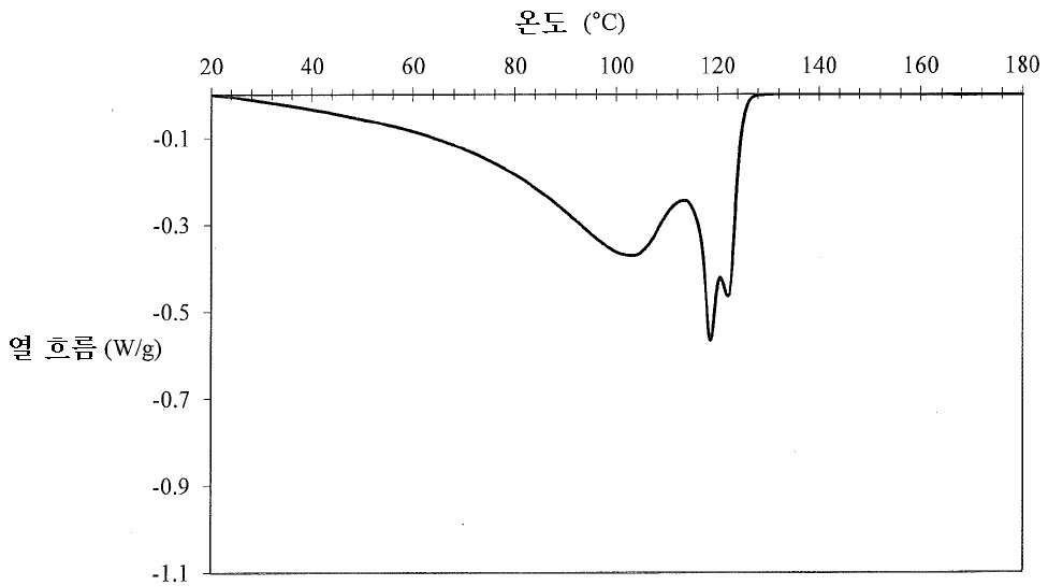
[0143] 본 발명은 에틸렌 공중합체, 공중합체 조성물 및 이를 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다.

도면

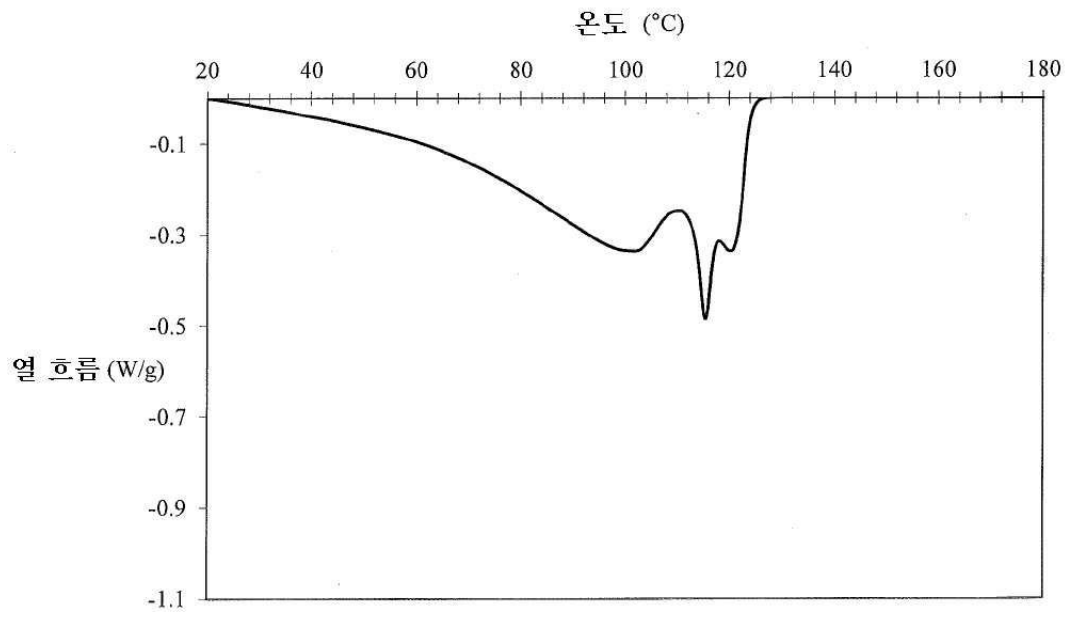
도면1



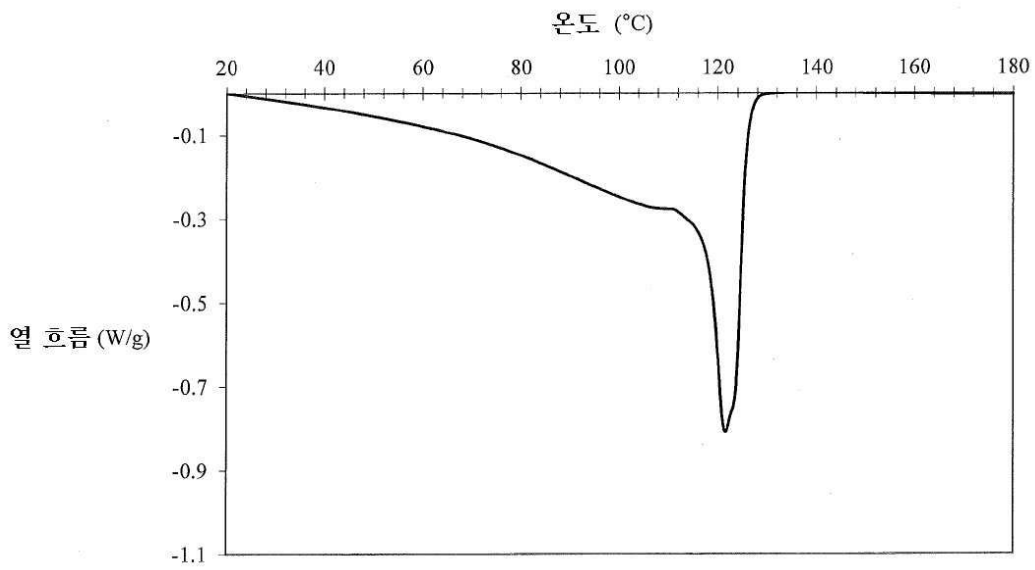
도면2



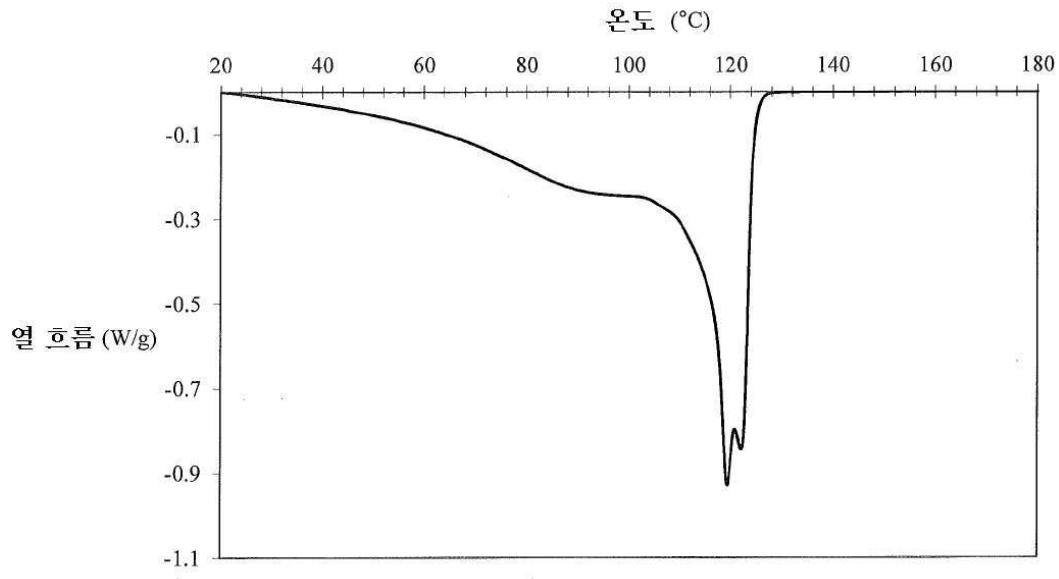
도면3



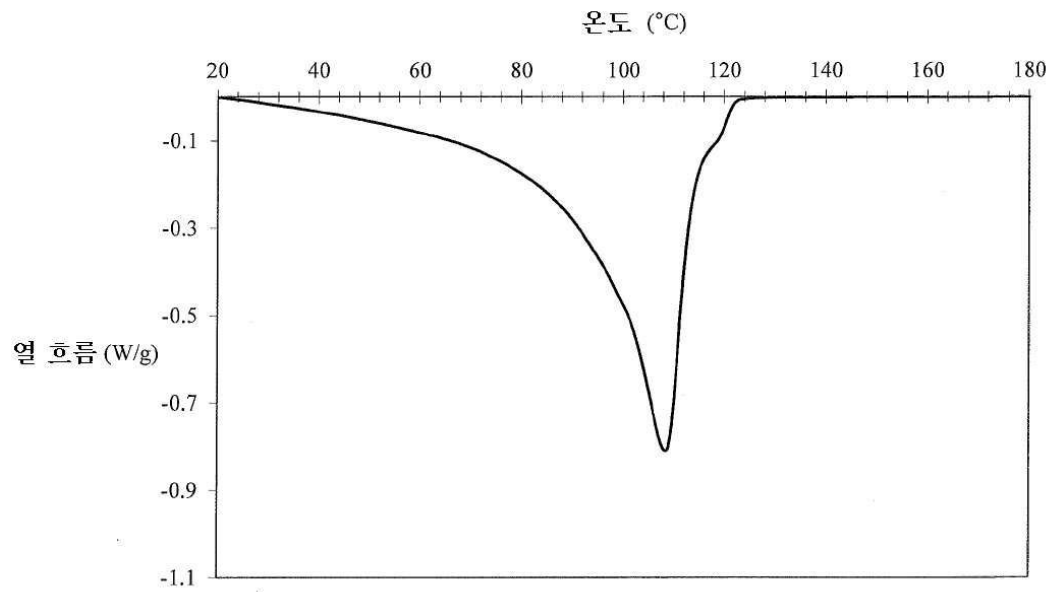
도면4



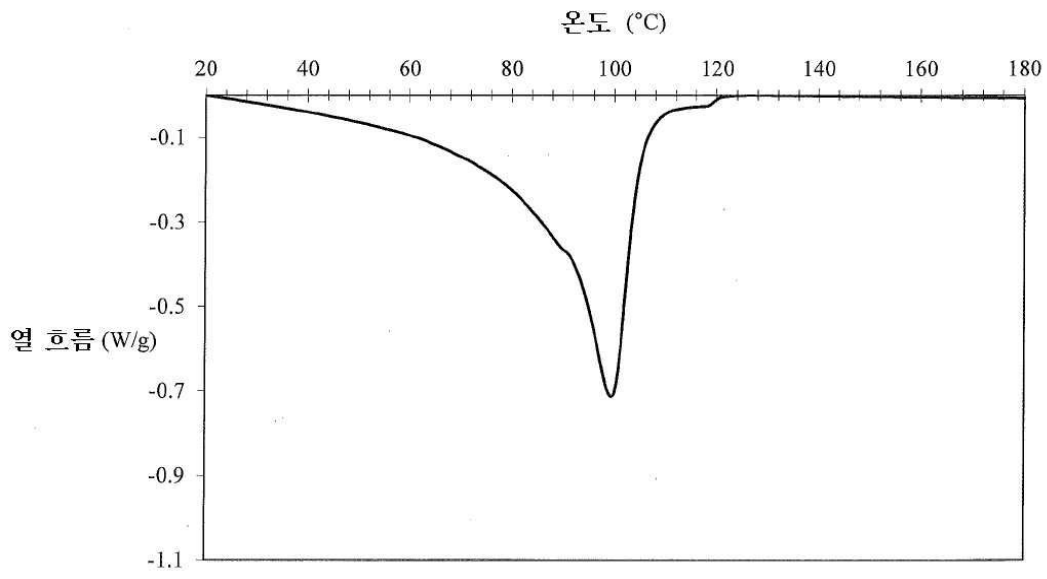
도면5



도면6



도면7



도면8

