



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월19일
(11) 등록번호 10-2057264
(24) 등록일자 2019년12월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/02 (2006.01) C08F 110/02 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) C08F 218/08 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08F 4/38 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 10/02 (2013.01)
C08F 110/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7002400(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년11월09일
심사청구일자 2019년01월24일
(85) 번역문제출일자 2019년01월24일
(65) 공개번호 10-2019-0014571
(43) 공개일자 2019년02월12일
(62) 원출원 특허 10-2014-7013483
원출원일자(국제) 2012년11월09일
심사청구일자 2017년10월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/064284
(87) 국제공개번호 WO 2013/078018
국제공개일자 2013년05월30일
(30) 우선권주장
61/563,186 2011년11월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060027823 A
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 32 항
- (73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
버비 오토 제이
네덜란드 엔엘-4561엑스이 헬스트 카르멜웨그 17
덴 도엘더 코르넬리스 에프 제이
네덜란드 엔엘-4533에이엘 테르뉴젠 크리스탈드리
프 6
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영
- 심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 넓은 분자량 분포 및 낮은 추출가능물을 갖는 저밀도 에틸렌-계 중합체

(57) 요약

본 발명은 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다: a) 용융 지수 (I2) > 2.0 dg/min; b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및 c) G' 대 I2 관계: $G' > C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임. 본 발명은 또한 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다: a) 용융 지수 (I2) > 2.0 dg/min; b) G' 대 I2 관계: $G' > C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임 c) 클로로포름 추출가능물 (C_{ext}) 대 G' 관계: $C_{ext} < E + FG'$, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa임; 및 d) 다음 관계를 만족시키는, "중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획 (w)": $w < I + J(I2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3}$ min/dg임.

(52) CPC특허분류

C08F 2/01 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)
C08F 218/08 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
C08F 4/38 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
C08F 2500/04 (2013.01)

(72) 발명자

한리치스 스테판

벨기에 베-9000 겐트 콜베니에르스강 115

카르잘라 테레사 피

미국 77566 텍사스주레이크 잭슨 만데빌라 코트

56

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070108160 A
EP2077296 A
KR1020080060289 A
KR1020110084905 A
KR101944394 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다음 성질을 포함하고, n-헥산 추출가능한 수준 ≤ 3.7 중량%를 갖는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및
- c) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

청구항 2

다음 성질을 포함하고, 클로로포름 추출가능물 수준 (C_{ext}) ≤ 7.8 중량%를 추가로 포함하는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및
- c) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $Mw(abs) < A + B(I2)$ 를 갖고, 여기서 $A = 2.30 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)인 에틸렌-계 중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $I2 \geq 2.5$ g/10 min을 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $I2 \leq 30$ g/10 min을 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $G' \geq 120$ Pa를 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 혼성중합체로부터 선택되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 에틸렌-계 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 조성물이 90 중량% 이상의 에틸렌-계 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 10

제8항의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 제품.

청구항 11

다음 성질을 포함하고, 3개 이상의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 제조되는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및
- c) G' (G'=500 Pa, 170℃에서) 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

청구항 12

다음 성질을 포함하고, 3개 이상의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 제조되는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) G' (G'= 500 Pa, 170℃에서) 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임;
- c) 클로로포름 추출가능물 (C_{ext}) 대 G' (G'= 500 Pa, 170℃에서) 관계: $C_{ext} \leq E + FG'$, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa임; 및
- d) 다음 관계를 만족시키는, "중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획 (w)": $w < I + J(I2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3}$ min/dg임.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 지방족 탄화수소, 케톤, 알데히드 또는 포화 지방족 알데히드 알콜로부터 선택된 사슬 전달제의 존재 하에 제조되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $I2 \leq 30$ g/10 min을 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 15

제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) \leq A + B(I2)$ 를 갖고, 여기서 $A = 2.30 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)인 에틸렌-계 중합체.

청구항 16

제11항 또는 제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 중량 평균 분자량 $Mw(abs) \geq G + H(I2)$ 을 갖고, 여기서 $G = 1.60 \times 10^5$ g/mol이고, $H = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)인 에틸렌-계 중합체.

청구항 17

제11항 또는 제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 혼성중합체로부터 선택되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 18

제11항 또는 제12항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 공중합체로부터 선택되고; 여기서 에틸렌-계 공중합체의 공단량체가 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, CO, 아크릴산, 카르복실산-함유 공단량체, 또는 모노 올레핀으로부터 선택되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 19

제18항에 있어서, 공단량체가 공중합체의 중량을 기준으로, 0.5 내지 10 중량% 공단량체의 양으로 존재하는 에

틸렌-계 중합체.

청구항 20

제11항 또는 제12항의 에틸렌-계 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 21

제20항의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 제품.

청구항 22

다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체로서, 에틸렌-계 중합체에 있는 단량체 단위의 총 mol을 기준으로, 가교 결합체 및/또는 가교결합 능력을 갖는 공단량체 30 mol ppm 미만을 포함하는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및
- c) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

청구항 23

다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체로서, 에틸렌-계 중합체에 있는 단량체 단위의 총 mol을 기준으로, 가교 결합체 및/또는 가교결합 능력을 갖는 공단량체 30 mol ppm 미만을 포함하는 에틸렌-계 중합체:

- a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;
- b) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임;
- c) 클로로포름 추출가능물 (Cext) 대 G' 관계: $C_{ext} \leq E + FG'$, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa임; 및
- d) 다음 관계를 만족시키는, "중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획 (w)": $w < I + J(I2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3}$ min/dg임.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 혼성중합체로부터 선택되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 25

삭제

청구항 26

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 중합체의 중량을 기준으로, 헥산 추출가능한 수준 ≤ 4.5 중량%를 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 27

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 폴리에틸렌 단독중합체인 에틸렌-계 중합체.

청구항 28

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 에틸렌-계 공중합체이고; 여기서 에틸렌-계 공중합체의 공단량체가 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, CO, 아크릴산, 카르복실산-함유 공단량체, 또는 모노 올레핀으로부터 선택되는 에틸렌-계 중합체.

청구항 29

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 중량 평균 분자량 $M_w(ABS) \geq G + H(I2)$ 을 갖고, 여기서 $G = 1.60 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이고, $H = -8.00 \times 10^3 \text{ (g/mol)/(dg/min)}$ 인 에틸렌-계 중합체.

청구항 30

제22항 또는 제23항에 있어서, 에틸렌-계 중합체가 $I2 \leq 20 \text{ dg/min}$ 을 갖는 에틸렌-계 중합체.

청구항 31

제22항 또는 제23항의 에틸렌-계 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 조성물이 온도 = 290°C , 코팅 중량 = 25 g/m^2 및 라인 속도 = 300 m/min 에서 "넥-인(neck-in)" 값 $\leq 150 \text{ mm}$ 을 갖는 조성물.

청구항 33

제31항의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 제품.

발명의 설명

기술 분야

<관련 출원에 대한 상호참조>

본 출원은 2011년 11월 23일자로 출원된 미국 가출원 번호 61/563,186의 이익을 청구한다.

배경 기술

종이, 판, 알루미늄 등의 위에 압출 코팅을 위한 수지는 넓은 MWD (분자량 분포) 및 낮은 추출가능물을 갖도록 설계된다. 압출 코팅 응용에서, 중합체는 전형적으로 280°C 초과 및 350°C 미만의 높은 온도 조건에서 가공된다. 넓은 MWD (고분자량 분획)가 코팅 동안 양호한 가공성(넥-인(neck-in) 및 드로 다운(draw down) 균형)을 위해 필요한 한편, 낮은 추출가능물이 높은 온도 조건에서 코팅 동안 낮은 스모크 형성을 위해, 및 또는 식품 접촉 규정 준수(food contact compliance)를 위해 필요하다. 넓은 MWD LDPE (저밀도 폴리에틸렌)는 저분자량 및 고분자량 중합체 분자로 구성되고, 평균 분자량이 용융 지수를 결정할 것이다. 추출가능한 분획은 저분자량 분자의 분획이 증가함에 따라 증가하고, 저분자량 분자에서 단쇄 분지화 빈도가 증가함으로써 늘어난다. 이러한 특징들의 조합 면에서, 코팅 성능과 추출가능한 수준 사이에 전형적으로 트레이드-오프(trade-off)가 존재한다.

전형적으로 넓은 MWD를 갖는 LDPE 수지는 오토클레이브 상에서 또는 오토클레이브와 튜브 반응기의 조합 상에서 제조된다. 넓은 MWD 수지는, 장쇄 분지화를 촉진시킴으로써 그리고 분자가 더욱 짧은(저분자량) 또는 더욱 긴(고분자량) 성장 경로를 겪게 될 고유 잔류 시간 분포를 통해 오토클레이브 반응기 시스템에서 달성될 수 있다.

오토클레이브 및 튜브형 반응기 시스템은 잔류 시간 분포에 대해서 서로 상이하며, 전형적으로 튜브형의 경우 일정하고 오토클레이브 반응기 대역의 경우 이산되는 한편, 온도, 압력 및 중합체 농도와 같은 중합 조건은 튜브형 반응기 시스템에서 매우 다양하고 오토클레이브 반응기 시스템의 경우 일정하거나 또는 덜 차별화된다. 튜브형 반응기 조건에서 일정한 잔류 시간은 더욱 좁은 MWD를 유도하고, 따라서, 넓은 MWD가 튜브형 반응기에서는 극도로 차별화된 중합 조건을 적용함으로써 달성될 수 있다. 이러한 극도로 차별화된 중합 조건은 더욱 낮은 분자량을 갖는 중합체 분자의 형성 및/또는 낮은 분자량 분획에서 증가된 단쇄 분지화 수준에 의해 더 높은 추출가능한 수준을 유도한다. 그러나, 오토클레이브 공정은 전형적으로 더 낮은 전환율 수준으로 작동하고, 튜브형 공정보다 더욱 자본/에너지 집약적이다.

따라서, 압출 코팅 응용에 적절하고, 튜브형 공정으로 제조될 수 있는, 넓은 MWD 및 낮은 추출가능물을 갖는 새로운 에틸렌-계 중합체가 필요하다. 또한 어떠한 화학적 개질 없이, 예를 들어 반응기, 분리기, 압출기 등에서 가교결합체를 사용하거나 블렌딩 작업을 사용하지 않으면서 제조될 수 있는 그러한 중합체가 필요하다.

- [0007] 국제 공개 번호 WO 2007/110127에는 에틸렌 공중합체를 포함하는 압출 코팅 조성물이 개시되어 있다. 에틸렌 공중합체는 300℃ 내지 350℃의 피크 온도에서 튜브형 반응기에서 발생하는 중합에 의해 획득된다. 공단량체는 가교결합체로서 작용할 수 있는 이관능성 α, ω -알카디엔이다.
- [0008] 국제 공개 번호 WO 2006/094723에는 에틸렌, 및 이와 공중합가능한 단량체의 공중합체의 제조를 위한 방법이 개시되어 있다. 상기 중합은 290℃ 내지 350℃의 피크 온도에서 튜브형 반응기 안에서 발생한다. 공단량체는 디- 또는 더 고급 관능성 (메쓰) 아크릴레이트이고, 공단량체는 에틸렌 공중합체의 양에 비해, 0.008 mol% 내지 0.200 mol%의 양으로 사용된다. 디- 또는 더 고급 관능성 (메쓰) 아크릴레이트는 가교결합체로서 작용할 수 있다.
- [0009] 유럽 특허 EP 0928797B1에는 0.923 내지 0.935 g/cc의 밀도, 및 3 내지 10의 분자량 분포 Mw/Mn를 갖는 에틸렌 단독 또는 공중합체로서, 상기 단독중합체 또는 공중합체의 총 중량을 기준으로, 카르보닐 기 함유 화합물로부터 유도된 단위 0.10 내지 0.50 중량%를 포함하는 것이 개시되어 있다.
- [0010] DD276598A3 (영문 번역)에는 자유-라디칼 벌크 중합에 의해, 에틸렌 중합체를 제조하기 위한, 적어도 2개의 측면 입력 스트림으로, 다중 대역 튜브형 반응기를 위한 입력 기체 스트림을 조정하고 조절하기 위한 방법이 개시되어 있다. 중합은 373 내지 623K의 온도에서, 80 MPa 초과의 압력에서, 그리고 중합 개시제로서 10 내지 50 ppm의 산소의 존재하에 발생한다.
- [0011] 미국 특허 3,334,081에는 튜브형 반응기에서 수행되는 에틸렌의 중합체의 제조를 위한 연속 방법이 개시되어 있고, 상기 방법에 의해 중합체가 높은 전환율로 획득된다. 한 가지 실시양태에서, 상기 특허에는 자유 라디칼 개시제의 존재하에 약 15,000 p.s.i.g. 이상의 압력 및 약 90℃ 내지 약 350℃의 온도에서 튜브형 반응기에서 에틸렌의 중합을 위한 연속 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 미국 특허 3,657,212에는, 2개의 연속 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 승온 및 초대기압에서 자유-라디칼-발생 중합 개시제로서 유기 과산화물과 산소의 작용, 및 중합 개질제의 작용 하에 에틸렌의 중합에 의해 비밀도 (specific density)를 갖는 에틸렌 단독중합체를 제조하는 것이 개시되어 있다. 에틸렌, 중합 개시제, 및 중합 개질제의 혼합물이 각각의 반응 대역의 시작에서 연속적으로 도입된다. 에틸렌 단독중합체는 넓은 분자량 분포를 갖고, 매우 높은 분자량 구성요소는 사실상 없는 것으로 언급된다.
- [0013] DD120200 (영문 번역)에는 에틸렌을 자유-라디칼 형성 억제제로 중합함으로써, 튜브형 반응기에서 0.912 내지 0.922 g/cc의 벌크 밀도를 갖는 에틸렌의 단독중합체를 제조하기 위한 방법이 개시되어 있다. 중합은 사슬 조절제의 부재하에 250 내지 340℃의 최대 반응기 온도에서 그리고 1000 내지 2000 atm의 압력에서 다관능성 과산화물과 함께 수행된다.
- [0014] CA2541180에는 튜브형 반응기에서 제조된 단독중합체 25 내지 75 중량%, 및 고압 오토클레이브 반응기에서의 에틸렌 단독중합체 75 내지 25 중량%로 구성된 중합체 블렌드가 개시되어 있고, 단 각각의 단독중합체는 함께 블렌딩되기 전에 반응 대역으로부터 꺼내진다. 이렇게 형성된 블렌드는 넥-인 및 접착 성질의 양호한 조합을 갖는 것으로 언급된다.
- [0015] 상기 기술에서 통상적으로 사용된, 2-대역 튜브형 반응기 시스템은 너무 좁은 MWD 또는 너무 높은 추출가능한 수준 (또한 2-대역 튜브형 반응기에서 제조된, 표 4에서 LDPE 160C를 또한 참조함)을 갖는 중합체로 유도한다. 이들 반응기 시스템으로 넓은 MWD 수지를 달성하는 것은 전형적으로 매우 높은 피크 온도 및/또는 낮은 반응기 유입구 압력을 필요로 하고, 증가된 단쇄 분지화 수준을 갖는 저분자량 물질의 형성을 유도하며, 이는 높은 추출가능물을 유도한다.
- [0016] 부가적인 중합 및/또는 수지가 다음에 개시된다: 미국 특허 번호 2,153,553; 2,897,183; 2,396,791; 3,917,577; 4,287,262; 6,569,962; 6,844,408; 6,949,611; 미국 공개 번호 2007/0225445; 2003/0114607; US2009/0234082; 국제 공개 번호 WO 2012/044504; WO 2011/075465; WO 2008/112373; WO 2006/096504; WO 2007/110127; GB1101763; GB1196183; DE2107945 (요약서); EP0069806A1; EP1777238B1; EP0792318B1; EP2123707A1; 및 문헌[J. Bosch, "The Introduction of Tubular LDPE to the Extrusion Coating Market and the Specifics of the Product," 12th TAPPI European PLACE conference, 2009, 1-20].
- [0017] 당업계에 통상적인 튜브형 중합 방법은 전형적으로 높은 수준의 추출가능물을 갖는 넓은 MWD 중합체를 제조한다. 따라서, 넓은 MWD 및 낮은 추출가능물을 갖는, 새로운 에틸렌-계 중합체, 예를 들어 LDPE 수지를 위한 필요성이 남는다. 이러한 필요성 및 다른 필요성이 다음의 본 발명에 의해 만족되었다.

발명의 내용

[0018] 발명의 개요

[0019] 본 발명은 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다:

[0020] a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;

[0021] b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및

[0022] c) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

[0023] 본 발명은 또한 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다:

[0024] a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;

[0025] b) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임

[0026] c) 클로로포름 추출가능물 (Cext) 대 G' 관계: $Cext. \leq E + FG'$, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa임; 및

[0027] d) 다음 관계를 만족시키는 "중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획 (w)": $w < I + J(I2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3}$ min/dg임.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 중합 흐름도의 도식이다.

도 2는 중합 흐름도의 도식이다.

도 3은 비교 중합체 및 본 발명의 중합체에 대한 "Mw(abs) 대 용융 지수 (I2)"를 묘사한다.

도 4는 비교 중합체 및 본 발명의 중합체에 대한 "클로로포름 추출가능물 대 (G')"를 묘사한다.

도 5는 비교 중합체 및 본 발명의 중합체에 대한 "(G') 대 용융 지수 (I2)"를 묘사한다.

도 6은 본 발명의 LDPE 및 비교용 LDPE를 위한 GPC 크로마토그램을 묘사한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 위에서 논의한 바와 같이, 제1 측면에서, 본 발명은 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다:

[0030] a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;

[0031] b) Mw(abs) 대 I2 관계: $Mw(abs) < A + B(I2)$, 여기서 $A = 2.40 \times 10^5$ g/mol이고, $B = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)임; 및

[0032] c) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임.

[0033] 두 번째 측면에서, 본 발명은 다음 성질을 포함하는 에틸렌-계 중합체를 제공한다:

[0034] a) 용융 지수 (I2) ≥ 2.0 dg/min;

[0035] b) G' 대 I2 관계: $G' \geq C + D(I2)$, 여기서 $C = 127.5$ Pa이고, $D = -1.25$ Pa/(dg/min)임

[0036] c) 클로로포름 추출가능물 (Cext) 대 G' 관계: $Cext. \leq E + FG'$, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa임; 및

[0037] d) 다음 관계를 만족시키는, "중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획 (w)": $w < I + J(I2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3}$ min/dg임.

[0038] 다음 실시양태가 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 제1 및 제2 측면 모두에 적용된다.

- [0039] 에틸렌-계 중합체는 본원에 개시된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0040] 본원에서 사용된 바와 같이, 위에서 말한 G' 값은 $G'' = 500 \text{ Pa}$ (170°C 에서)에 대한 G' 이다.
- [0041] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 클로로포름 추출가능물 (Clext) 대 G' 관계: $\text{Clext} \leq E + FG'$ 를 추가로 포함하고, 여기서 $E = 0.20$ 중량%이고, $F = 0.060$ 중량%/Pa이다. 클로로포름 추출가능물은 본원에서 개시된 표준 시험 방법에 의해 측정된다.
- [0042] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 클로로포름 추출가능물 (Clext) 수준 ≤ 7.8 중량% (중량% = 중량 백분율)를 추가로 포함한다.
- [0043] 한 가지 실시양태에서, 중합체는 다음 관계를 만족시키는, 중합체의 총 중량을 기준으로 하고, GPC(abs)에 의해 측정되었을 때, 10^6 g/mol 초과와 분자량의 중량 분획 (w)을 갖는다: $w < I + J(I^2)$, 여기서 $I = 0.080$ 이고, $J = -4.00 \times 10^{-3} \text{ min/dg}$ 이다.
- [0044] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 혼성중합체로부터 선택된다.
- [0045] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 폴리에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌-계 공중합체로부터 선택되고; 여기서 에틸렌-계 공중합체의 공단량체는 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, CO, 아크릴산, 카르복실산-함유 공단량체, 또는 모노 올레핀으로부터 선택되거나, 또는 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, 아크릴산, 또는 모노 올레핀으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 공단량체는 공중합체의 중량을 기준으로, 0.5 내지 10 중량% 공단량체의 양으로 존재한다.
- [0046] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 에틸렌-계 중합체에 있는 단량체 단위의 총 mol을 기준으로, 가교결합체 (2개의 중합체 분자 사이에 공유 결합 또는 연결을 형성할 수 있는) 또는 가교결합 능력을 갖는 공단량체 (2개의 중합체 분자 사이에 공유 결합 또는 연결을 형성할 수 있는) 30 mol ppm 미만을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 다수의 불포화를 함유하거나 아세틸렌성 관능기를 함유하는 공단량체 30 ppm 미만을 포함한다.
- [0047] 혼적량의 불순물이 중합체 구조 내에 도입될 수 있는 것으로 이해되고; 예를 들어, 낮은 혼적량의 아세틸렌성 성분 (중합체에서 20 mol ppm 미만)이 에틸렌에 대한 전형적인 사양에 따라 에틸렌 공급물에 존재할 수 있다 (예를 들어, 에틸렌 공급물에서 최대 5 mol ppm으로 아세틸렌).
- [0048] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는, 에틸렌-계 중합체에서 단량체 단위의 총 mol을 기준으로, 10 mol ppm 미만의 도입된 프로필렌을 포함한다.
- [0049] 바람직하게는, 본 발명의 에틸렌-계 중합체는 낮은 질을 갖는다. 따라서, 가교결합체 또는 가교결합 능력을 갖는 공단량체의 직접 부가는 본원에 개시된 본 발명의 에틸렌-계 중합체의 중합에서 요구되지 않는다.
- [0050] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 n-헥산 추출가능한 수준 ≤ 4.5 중량%를 갖는다. 헥산 추출가능물은 본원에 개시된 표준 시험 방법에 의해 측정된다.
- [0051] 한 가지 실시양태에서, 중합체는 n-헥산 추출가능한 수준 ≤ 3.7 중량%를 갖는다.
- [0052] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 폴리에틸렌 단독중합체이다.
- [0053] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 에틸렌-계 공중합체이고; 여기서 에틸렌-계 공중합체의 공단량체는 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, CO, 아크릴산, 카르복실산-함유 공단량체, 또는 모노 올레핀으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 공단량체는 비닐 아세테이트, 알킬 아크릴레이트, 아크릴산, 또는 모노 올레핀으로부터 선택된다.
- [0054] 한 가지 실시양태에서, 공단량체는 공중합체의 중량을 기준으로, 0.5 내지 10 중량% 공단량체의 양으로 존재한다.
- [0055] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $M_w(\text{abs})$ 대 I_2 관계를 갖는다: $M_w(\text{abs}) \leq A + B(I_2)$, 여기서 $A = 2.30 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이고, $B = -8.00 \times 10^3 (\text{g/mol})/(\text{dg/min})$ 이다.
- [0056] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중량 평균 분자량 $M_w(\text{abs}) \leq 200,000 \text{ g/mol}$ 을 갖는다.

- [0057] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중량 평균 분자량 $M_w(ABS) \geq G + H(I_2)$ 를 갖고, 여기서 $G = 1.60 \times 10^5$ g/mol이고, $H = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)이다.
- [0058] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중량 평균 분자량 $M_w(ABS) \geq G + H(I_2)$ 를 갖고, 여기서 $G = 1.70 \times 10^5$ g/mol이고, $H = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)이다.
- [0059] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중량 평균 분자량 $M_w(ABS) \geq G + H(I_2)$ 를 갖고, 여기서 $G=1.80 \times 10^5$ g/mol이고, $H = -8.00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min)이다.
- [0060] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중량 평균 분자량 $M_w(ABS) \geq 140,000$ g/mol을 갖는다.
- [0061] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 G' 대 I_2 관계: $G' \geq E + F(I_2)$ 를 갖고, 여기서 $E = 130$ Pa이고, $F = -1.25$ Pa/(dg/min)이다.
- [0062] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \geq 2.5$ g/10 min을 갖는다.
- [0063] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \geq 3.0$ g/10 min을 갖는다.
- [0064] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \leq 40$ g/10 min을 갖는다.
- [0065] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \leq 30$ g/10 min을 갖는다.
- [0066] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \leq 20$ g/10 min을 갖는다.
- [0067] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $I_2 \leq 10$ g/10 min을 갖는다.
- [0068] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 $G' \geq 120$ Pa를 갖는다.
- [0069] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 0.910 내지 0.940 g/cc ($1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$)의 밀도를 갖는다.
- [0070] 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 0.9185 g/cc 이상, 또는 0.9190 g/cc 이상의 밀도를 갖는다.
- [0071] 본 발명의 에틸렌-계 중합체는 본원에 개시된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명은 또한 본원에 개시된 바와 같이, 본 발명의 에틸렌-계 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.
- [0073] 한 가지 실시양태에서, 상기 조성물은 본원에 개시된 바와 같이, 90 중량% 이상, 또한 95 중량% 이상, 또한 98 중량% 이상의 본 발명의 에틸렌-계 중합체를 포함한다.
- [0074] 한 가지 실시양태에서, 상기 조성물은 온도 = 290℃에서 "넥-인" 값 ≤ 150 mm, 코팅 중량 = 25 g/m², 및 라인 속도 = 300 m/min을 갖는다.
- [0075] 한 가지 실시양태에서, 상기 조성물은 온도 = 290℃에서 "넥-인" 값 ≤ 145 mm, 코팅 중량 = 25 g/m², 및 라인 속도 = 300 m/min을 갖는다.
- [0076] 한 가지 실시양태에서, 상기 조성물은 온도 = 290℃에서 "넥-인" 값 ≤ 140 mm, 코팅 중량 = 25 g/m², 및 라인 속도 = 300 m/min을 갖는다.
- [0077] 한 가지 실시양태에서, 상기 조성물은 또한 또 다른 에틸렌-계 중합체를 포함한다.
- [0078] 본 발명의 조성물은 본원에 개시된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0079] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 제품을 제공한다.
- [0080] 한 가지 실시양태에서, 제품은 압출 코팅이다. 또 다른 실시양태에서, 제품은 필름이다.
- [0081] 본 발명의 제품은 본원에 개시된 바와 같은 2개 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0082] 중합
- [0083] 고압, 자유 라디칼 개시된 중합 방법의 경우, 2개의 기본 유형의 반응기가 공지되어 있다. 첫 번째 유형은 하나 이상의 반응 대역을 갖는 교반된 오토클레이브 용기이다 (오토클레이브 반응기). 두 번째 유형은 하나 이상의 반응 대역을 갖는 재킷형 튜브이다 (튜브형 반응기).
- [0084] 상기 방법의 각각의 오토클레이브 및 튜브형 반응기 대역에서의 압력은 전형적으로 100 내지 400, 더욱 전형적

으로 120 내지 360이고, 훨씬 더 전형적으로 150 내지 320 MPa이다.

- [0085] 상기 방법의 각각의 튜브형 반응기 대역에서 중합 온도는 전형적으로 100 내지 400, 더욱 전형적으로 130 내지 360이고, 더 더욱 전형적으로 140 내지 330℃이다.
- [0086] 상기 방법의 각각의 오토클레이브 반응기 대역에서 중합 온도는 전형적으로 150 내지 300, 더욱 전형적으로 165 내지 290, 훨씬 더 전형적으로 180 내지 280℃이다. 당업자는 오토클레이브에서 온도가 튜브형 반응기의 온도 보다 상당히 낮고 덜 차별화된다는 것과, 따라서 더욱 선호하는 추출가능한 수준이 오토클레이브-계 반응기 시스템에서 제조된 중합체에서 전형적으로 관찰된다는 것을 이해하고 있다.
- [0087] 본 발명에 따라 발견된 유리한 성질을 갖는 폴리에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체를 제조하기 위한 본 발명의 고압 방법은 바람직하게는 3개 이상의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 수행된다.
- [0088] *개시제*
- [0089] 본 발명의 방법은 자유 라디칼 중합 방법이다. 본 방법의 방법에서 사용될 자유 라디칼 개시제의 유형은 중요 하지 않지만, 바람직하게는 사용된 개시제 중 하나는 300℃ 내지 350℃의 범위의 높은 온도 작업을 허용해야 한다. 일반적으로 사용되는 자유 라디칼 개시제는 유기 과산화물, 예컨대 퍼에스테르, 퍼케탈, 퍼옥시 케톤, 퍼 카르보네이트 및 시클릭 다관능성 과산화물을 포함한다. 이러한 유기 퍼옥시 개시제는 통상적인 양으로, 전형 적으로 중합가능한 단량체의 중량을 기준으로 0.005 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다. 과산화물은 전형적으 로 적절한 용매 내에, 예를 들어 탄화수소 용매 내에 희석 용액으로서 주입된다.
- [0090] 다른 적절한 개시제는 아조디카르복실릭 에스테르, 아조디카르복실릭 디니트릴 및 1,1,2,2-테트라메틸에탄 유도 체, 및 요구되는 작업 온도 범위에서 자유 라디칼을 형성할 수 있는 다른 성분을 포함한다.
- [0091] 한 가지 실시양태에서, 개시제는 중합의 하나 이상의 반응 대역에 첨가되고, 여기서 개시제는 255℃보다 큰, 바 람직하게는 260℃보다 큰 "1초 반감기 온도"를 갖는다. 추가의 실시양태에서, 이러한 개시제는 320℃ 내지 350℃의 피크 중합 온도에서 사용된다. 추가의 실시양태에서, 개시제는 고리 구조에 도입된 하나 이상의 과산화물 기를 포함한다.
- [0092] 이러한 개시제의 예는 비제한적으로, 모두 아크조 노벨(Akzo Nobel)로부터 입수가가능한 트리고녹스(TRIGONOX) 301 (3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난) 및 트리고녹스 311 (3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리 옥세판), 및 유나이티드 이니세이터스(United Initiators)로부터 입수가가능한 HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-헥사메틸 -1,2,4,5-테트록소난)을 포함한다. 또한 국제 공개 번호 WO 02/14379 및 WO 01/68723을 참조한다.
- [0093] *사슬 전달제 (CTA)*
- [0094] 사슬 전달제 또는 텔로젠은 중합 방법에서 용융 지수를 조절하기 위해 사용된다. 사슬 전달에는 성장하는 중합 체 사슬을 종결시켜, 중합체 물질의 최종 분자량을 제한하는 것이 포함된다. 사슬 전달제는 전형적으로 성장하 는 중합체 사슬과 반응하여 사슬의 중합 반응을 중지시키게 될 수소 원자 공여체이다. 이들 전달제는 포화 탄 화수소 또는 불포화 탄화수소에서부터 알데히드, 케톤 또는 알콜에 이르는 수많은 다른 유형을 가질 수 있다. 선택된 사슬 전달제의 농도를 조절함으로써, 중합체 사슬의 길이, 그리고 그에 따라 분자량, 예를 들어 수 평균 분자량, Mn을 조절할 수 있다. Mn과 관련된 중합체의 용융 흐름 지수 (MFI 또는 I₂)는 동일한 방식으로 조절된 다.
- [0095] 본 발명의 방법에서 사용되는 사슬 전달제에는, 비제한적으로 지방족 탄화수소, 예컨대 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 프로펜, 펜텐 또는 헥산; 케톤, 예컨대 아세톤, 디에틸 케톤 또는 디아밀 케톤; 알데히드, 예컨대 포름알데히드 또는 아세트알데히드; 및 포화 지방족 알데히드 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부 탄올이 포함된다.
- [0096] 용융-지수에 영향을 미치는 추가의 방법은, 에틸렌 재순환 스트림에서, 들어 오는 에틸렌 불순물, 예컨대 메탄 및 에탄, 과산화물 해리 생성물, 예컨대 tert-부탄올, 아세톤 등, 및 또는 개시제를 희석시키기 위해 사용된 용 매 성분의 빌드 업 및 조절을 포함한다. 이들 에틸렌 불순물, 과산화물 해리 생성물 및/또는 희석 용매 성분은 사슬 전달제로서 작용할 수 있다.
- [0097] *중합체*
- [0098] 한 가지 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌-계 중합체는 0.914 내지 0.940, 더욱 전형적으로 0.916 내지 0.930 및

더 더욱 전형적으로 0.918 내지 0.926, 세제곱 센티미터 당 그람 (g/cc 또는 g/cm³)의 밀도를 갖는다. 한 가지 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌-계 중합체는 190℃/2.16 kg에서 2 내지 20, 더욱 전형적으로 2 내지 15 및 더 더욱 전형적으로 2 내지 10의 10분 당 그람 (g/10 min)의 용융 지수 (I₂)를 갖는다.

[0099] 에틸렌-계 중합체는 LDPE 단독중합체, 및 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌 에틸 아크릴레이트 (EEA), 에틸렌 부틸 아크릴레이트 (EBA), 에틸렌 아크릴산 (EAA), 및 에틸렌 일산화탄소 (ECO)를 포함한 고압 공중합체를 포함한다. 다른 적절한 공단량체가 문헌[Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, pp.386-448 (1970)]에 개시되어 있다. 한 가지 실시양태에서, 공단량체는, 예를 들어 다수의 불포화 또는 아세틸렌성 관능기를 함유하는 중합체 사슬을 가교결합할 수 있는 공단량체를 제외한다.

[0100] 단량체 및 공단량체

[0101] 본 명세서, 및 청구의 범위에서 사용된 에틸렌 혼성중합체란 용어는 에틸렌과 하나 이상의 공단량체의 중합체를 지칭한다. 본 발명의 에틸렌 중합체에 사용되게 될 적절한 공단량체는 비제한적으로 에틸렌성 불포화 단량체 및 특히 C₃₋₂₀ 알파-올레핀, 일산화탄소, 비닐 아세테이트, 및 C₂₋₆ 알킬 아크릴레이트를 포함한다. 한 가지 실시양태에서, 에틸렌-계 중합체는 중합체 사슬을 가교결합할 수 있는 공단량체, 예를 들어 다수의 불포화를 함유하거나 아세틸렌성 관능기를 함유하는 공단량체를 함유하지 않는다.

[0102] 블랜드

[0103] 본 발명의 중합체는 하나 이상의 다른 중합체, 예를 들어 비제한적으로 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE); 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀, 예컨대 비제한적으로 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸-펜텐-1, 펜텐-1, 헥센-1 및 옥텐-1의 공중합체; 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 예컨대 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 HDPE 등급 HD 940-970과 함께 블렌딩될 수 있다. 블랜드에서 본 발명의 중합체의 양은 다양할 수 있지만, 블랜드에서 중합체의 중량을 기준으로, 전형적으로 10 내지 90, 또는 15 내지 85, 또는 20 내지 80 중량%이다. LDPE (본 발명)/LLDPE 블랜드는 전형적으로 양호한 광학 특성을 제공하고/제공하거나 적층의 제조에 유용하고/유용하거나 필름, 압출 코팅, 포움, 및 전선 및 케이블로서 응용에 유용하다.

[0104] 첨가제

[0105] 하나 이상의 첨가제를 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 첨가제에는 안정화제; 충전제, 예컨대 점토, 활석, 이산화티타늄, 제올라이트, 분말화 금속을 비롯한 유기 또는 무기 입자, 탄소 섬유, 질화규소 섬유, 강철 와이어 또는 메쉬, 및 나일론을 비롯한 유기 또는 무기 섬유 또는 폴리에스테르 코팅, 나노-크기 입자, 점토 등; 점착부여제, 파라핀계 또는 나프탈렌계 오일을 비롯한 오일 중량제가 포함된다.

[0106] 응용

[0107] 본 발명의 조성물은 압출 코팅; 필름; 및 성형 제품, 예컨대 블로우 성형된, 사출 성형된, 또는 회전성형된 제품; 포움; 전선 및 케이블, 섬유, 및 제직 또는 부직 패브릭을 포함한, 유용한 제품을 제조하기 위한 다양한 통상적인 열가소성 제작 방법에 사용될 수 있다.

[0108] 정의

[0109] 반대로 서술되거나, 문맥으로부터 암시되거나, 당업계에서 통상적이지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 하고, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 현재 통용된다.

[0110] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "조성물"은 그 조성물을 포함하는 물질의 혼합물, 및 그 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 지칭한다.

[0111] 사용된 바와 같은 용어 "블랜드" 또는 "중합체 블랜드"는, 둘 이상의 중합체의 긴밀한 물리적 혼합물 (즉, 반응 없이)을 의미한다. 블랜드는 혼화성 (분자 수준에서 상 분리되지 않음)일 수도 있고 또는 아닐 수도 있다. 블랜드는 상 분리될 수도 있고 또는 안 될 수도 있다. 블랜드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정시, 하나 이상의 도메인 구성을 함유할 수도 있고 또는 함유하지 않을 수도 있다. 상기 블랜드는 마크로 수준 (예를 들어, 용융 블렌딩 수치 또는 배합) 또는 마이크로 수준 (예를 들어, 동일한 반응기 내에서 동시 형성)으로 둘 이상의 중합체를 물리적으로 혼합함으로써 생성될 수 있다.

[0112] 용어 "중합체"는 동일한 유형이든 또는 상이한 유형이든 간에, 단량체를 중합함으로써 제조되는 화합물을 지칭

한다. 따라서 일반적인 용어 중합체는 용어 단독중합체 (단지 한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하되, 혼성중합체의 불순물이 중합체 구조로 도입될 수 있음을 이해한다), 및 하기 정의된 바와 같은 용어 "혼성중합체"를 포함한다.

- [0113] 용어 "혼성중합체"는 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 지칭한다. 일반적인 용어 혼성중합체에는 (두 개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는) 공중합체, 및 두 개보다 많은 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체가 포함된다.
- [0114] 용어 "에틸렌-계 중합체" 또는 "에틸렌 중합체"는 중합체의 중량을 기준으로 과반수의 양의 중합된 에틸렌을 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 공단량체를 포함할 수도 있는 중합체를 지칭한다.
- [0115] 용어 "에틸렌-계 혼성중합체" 또는 "에틸렌 혼성중합체"는 혼성중합체의 중량을 기준으로 과반수의 양의 중합된 에틸렌을 포함하고, 하나 이상의 공단량체를 포함하는 혼성중합체를 지칭한다.
- [0116] 용어 "에틸렌-계 공중합체" 또는 "에틸렌 공중합체"는 공중합체의 중량을 기준으로 과반수의 양의 중합된 에틸렌을 포함하고, 하나의 공단량체만을 포함하는 (따라서, 단지 2개의 단량체 유형) 혼성중합체를 지칭한다.
- [0117] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "오토클레이브-계 생성물" 또는 "오토클레이브-계 중합체"는 오토클레이브, 오토클레이브/오토클레이브, 또는 오토클레이브/튜브형 반응기 조합에서 제조된 중합체를 지칭한다.
- [0118] 용어 "포함하는(comprising, including, having)" 및 이들의 파생어는 임의의 부가적인 성분, 단계 또는 절차가 구체적으로 개시되었는지의 여부와 관계없이 이들의 존재를 배제하고자 하는 것이 아니다. 확실히 하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구되는 모든 조성물은 달리 설명되지 않는 한 임의의 부가적인 첨가제, 보조제 또는 중합체성이거나 그렇지 않은 화합물을 포함할 수 있다. 반대로, 용어 "본질적으로 ~로 이루어진"은 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 임의의 계속되는 나열의 범위로부터 배제하며, 작업성에 필수적이지 않은 것들은 제외한다. 용어 "~로 이루어진"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.
- [0119] 시험 방법
- [0120] 밀도: 밀도 측정을 위한 샘플을 ASTM D 1928에 따라 제조한다. 중합체 샘플을 190℃ 및 30,000 psi에서 3분 동안, 그리고 이어서 21℃ 및 207 MPa에서 1분 동안 압축한다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간 이내에 이루어진다.
- [0121] 용융 지수: 용융 지수, 또는 I_2 , (그램/10분 또는 dg/min)는 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 측정한다. I_{10} 은 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg에 따라 측정한다.
- [0122] 트리플 탐지기 겔 투과 크로마토그래피 (TDGPC): 고온 TD-GPC 분석을 145℃로 설정된 얼라이언스 (ALLIANCE) GPCV2000 기기 (워터스 코퍼레이션(Waters Corp.)) 상에서 수행한다. GPC에 있어서 유동 속도는 1 mL/min이다. 주입 부피는 218.5 μ L이다. 칼럼 세트는 4개의 혼합-A 칼럼 (20- μ m 입자; 7.5 \times 300 mm; 폴리머 라보라토리즈 리미티드 (Polymer Laboratories Ltd.))으로 이루어진다.
- [0123] 탐지는 폴리머차르 (PolymerChAR)로부터의, CH-센서가 구비된 IR4 탐지기; λ = 488 nm에서 작동하는 30-mW 아르곤-이온 레이저가 구비된 와이어트 테크놀로지 던(Wyatt Technology Dawn) DSP 멀티-앵글 라이트 스캐터링 (Multi-Angle Light Scattering, MALS) 탐지기 (와이어트 테크놀로지 코퍼레이션, 미국 캘리포니아주 산타바바라 소재); 및 워터스 3-모세관 점도 탐지기를 사용하여 달성된다. MALS 탐지기는 TCB 용매의 산란 강도를 측정하여 보정된다. 광다이오드의 정규화는 SRM 1483, 즉 32,100의 중량-평균 분자량 (M_w) 및 1.11의 다분산도(분자량 분포)를 갖는 고밀도 폴리에틸렌을 주입함으로써 수행된다. 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중 폴리에틸렌에 대해 -0.104 mL/mg의 비굴절률 증분 (dn/dc)을 사용한다.
- [0124] 통상적 GPC 보정은 580-7,500,000 g/mol 범위의 분자량을 갖는 20개의 좁은 PS 표준물 (폴리머 라보라토리즈 리미티드)을 사용하여 수행된다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 하기 식을 이용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다:
- [0125]
$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$$
- [0126] 상기 식에서, A = 0.39이고, B = 1이다. A의 값은 115,000 g/mol의 M_w 를 갖는 선형 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체(HDPE)를 사용하여 측정된다. 또한 HDPE 기준 물질을 사용하여, 100% 질량 회수율 및 1.873 dL/g의 고유

점도를 가정함으로써, IR 탐지기 및 점도계를 보정한다.

[0127] 200 ppm의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 (머크 (Merck), 독일 호헨브룬 소재)을 함유한, 증류된 "베이커 분석 (Baker Analyzed)"-등급 1,2,4-트리클로로벤젠 (제이.티. 베이커(J.T. Baker), 네덜란드 테벤테르 소재)을 샘플 제조용 뿐만 아니라 3Det-GPC 실험용 용매로서 사용한다. HDPE SRM 1483은 미국 국립 표준 기술국 (미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재)으로부터 입수된다.

[0128] 샘플을 160℃에서 세 시간 동안 천천히 교반하면서 용해시킴으로써 LDPE 용액을 제조한다. PS 표준물을 동일한 조건 하에 30 분 동안 용해시킨다. 샘플 농도는 1.5 mg/mL이고 폴리스티렌 농도는 0.2 mg/mL이다.

[0129] MALS 탐지기는 상이한 산란각 θ 하에 샘플 중 중합체 또는 입자로부터 산란된 신호를 측정한다. 기본 광 산란 식 (문헌[M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)])으로부터은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_{\theta}}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

[0130]

[0131] 상기 식에서, R_{θ} 는 파잉 레일리(Rayleigh) 비이고, K 는 광학 상수이며, 이는 무엇보다도 비굴절률 증분 (dn/dc)에 좌우되고, c 는 용질의 농도이고, M 은 분자량이고, R_g 는 회전 반경이고, λ 는 입사광의 파장이다. 광 산란 데이터로부터의 분자량 및 회전 반경의 계산은 제로 각도로의 외삽을 요한다 (또한 문헌[P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)] 참고). 이는 소위 데비 (Debye) 도식에서 $\sin^2(\theta/2)$ 의 함수로서 $(Kc/R_{\theta})^{1/2}$ 을 도식함으로써 이루어진다. 분자량은 좌표와의 교점으로부터 계산할 수 있고, 회전 반경은 곡선의 초기 기울기로부터 계산할 수 있다. 제2 비리얼 계수는 무시할 정도인 것으로 추정된다. 고유 점도가(intrinsic viscosity number)는 각 용리 조각에서 비점도 및 농도의 비를 취함으로써, 점도 및 농도 탐지기 신호 둘 다로부터 계산된다.

[0132] ASTRA 4.72 (와이엇 테크놀로지 코퍼레이션) 소프트웨어를 사용하여 IR 탐지기, 점도계, 및 MALS 탐지기로부터 신호를 수집하고, 계산을 실행한다.

[0133] 계산된 분자량, 예를 들어 절대 중량 평균 분자량 $M_w(ABS)$ 및 절대 분자량 분포 (예를 들어, $M_w(ABS)/M_n(ABS)$)는 언급한 폴리에틸렌 표준물 중 하나 이상으로부터 유도된 광 산란 상수 및 0.104의 굴절률 농도 계수, dn/dc 를 이용하여 수득된다. 일반적으로, 질량 탐지기 응답 및 광 산란 상수는 약 50,000 달톤을 초과하는 분자량을 갖는 선형 표준물로부터 측정되어야 한다. 점도계 보정은 제작자에 의해 서술된 방법을 사용하여 또는 대안적으로 적합한 선형 표준물, 예컨대 표준 기준 물질 (SRM) 1475a, 1482a, 1483, 또는 1484a의 공개된 값을 사용하여 달성할 수 있다. 크로마토그래피 농도는 제2 비리얼 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)에 대한 언급을 생략할 만큼 충분히 낮은 것으로 추정된다.

[0134] TD-GPC로부터 수득된 MWD(ABS) 곡선은 3개의 특징적인 인자들로 요약된다: 절대 중량 평균 분자량 $M_w(ABS)$, 절대 수 평균 분자량 $M_n(ABS)$, 및 w , 여기서 w 는 "중합체의 총 중량을 기준으로 그리고 GPC(ABS)에 의해 측정될 때 10^6 g/mol보다 큰 분자량의 중량 분획"으로서 정의된다.

[0135] 도 6은 비교 실시예 PT7007 및 본 발명의 실시예 3에 대한 MWD(ABS)를 나타낸다. 또한, 본 도면에 나타난 바와 같은 수직 라인은 " w "를 측정하기 위한 적분 하한을 나타낸다. 따라서, " w "는 실질적으로 이러한 수직 라인의 오른쪽 곡선 아래의 면적이다.

[0136] 방정식 형태에서, 인자들은 다음과 같이 측정된다. " $\log M$ " 및 " $dw/d\log M$ "의 표로부터 수치적 적분은 전형적으로 사다리꼴 공식으로 이루어진다:

$$M_w(ABS) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d\log M} d\log M,$$

$$M_n(ABS) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M} \frac{dw}{d\log M} d\log M}, \text{ 및}$$

$$w = \int_6^{\infty} \frac{dw}{d\log M} d\log M.$$

[0137]

- [0138] 레올로지 G'
- [0139] G' 측정에서 사용된 샘플은 압축 성형 플라크로부터 제조되었다. 알루미늄 호일 조각을 뒤판 상에 놓고, 템플레이트 또는 몰드를 뒤판의 상부 상에 놓았다. 대략 12 g의 수지를 몰드 안에 놓고, 두 번째 조각의 알루미늄 호일을 수지 및 몰드 상에 놓았다. 이어서 두 번째 뒤판을 알루미늄 호일의 상부 상에 놓았다. 전체 조립체를 압축 성형 프레스 내로 넣고, 이를 다음 조건에서 작동시켰다: 150°C, 10 bar 압력에서 3 min, 이어서 150°C, 150 bar에서 1 min, 이어서 150 bar에서 실온까지 "1.5 min" 급랭. 25 mm 디스크를 압축-성형된 플라크 밖으로 빼냈다. 이러한 디스크의 두께는 대략 2.0 mm이었다.
- [0140] G' 를 측정하기 위한 레올로지 측정은 170°C 및 10%의 변형률에서 질소 환경에서 수행되었다. 빼 낸 디스크를 170°C에서 30분 이상 동안 예열된 ARES-1 (레오메트릭스(Rheometrics) SC) 레오미터 오븐에 위치된, 2개의 "25 mm" 평행 플레이트 사이에 위치시키고, "25 mm" 평행 플레이트 사이의 갭을 1.65 mm까지 서서히 감소시켰다. 이어서 샘플을 이러한 조건에서 정확히 5분 동안 방치하였다. 이어서 오븐을 열고, 과량의 샘플을 플레이트의 가장자리 둘레로 조심스럽게 다듬고 오븐을 폐쇄하였다. 샘플의 저장 모듈러스 및 손실 모듈러스를 100으로부터 0.1 rad/s까지 (0.1 rad/s에서 500 Pa보다 낮은 G'' 값을 수득할 수 있을 때), 또는 100으로부터 0.01 rad/s까지 감소하는 주파수 스위프에 따라, 진폭이 작은 진동유동을 통해 측정하였다. 각각의 주파수 스위프에 대해, 10 주파수 당 10 포인트 (대수적으로 공간이 떨어짐)를 사용하였다.
- [0141] 데이터를 로그-로그 눈금 상에 도시하였다(G' (Y-축) 대 G'' (X-축)). Y-축 눈금은 10 내지 1000 Pa의 범위를 포함한 한편, X-축 눈금은 100 내지 1000 Pa의 범위를 포함하였다. 오케스트레이터(Orchestrator) 소프트웨어를 사용하여 G'' 가 200과 800 Pa 사이인 영역에서 데이터를 선택하였다(또는 적어도 4개의 데이터 포인트를 사용). 데이터를 적합 방정식 (fit equation) $Y = C1 + C2 \ln(x)$ 를 사용하여 로그 다항식 모델에 피팅시켰다. 오케스트레이터 소프트웨어를 사용하면서, G'' 가 500 Pa일 때 G' 는 보간법에 의해 측정되었다.
- [0142] 몇몇 경우, G' (500 Pa의 G'' 에서)는 150°C 및 190°C의 시험 온도로부터 측정되었다. 170°C에서 값은 이들 2개의 온도에서 값들로부터 선형 보간법으로부터 계산되었다.
- [0143] hexan 추출가능물을 위한 표준 방법
- [0144] 중합체 펠렛 (중합, 펠렛화 공정으로부터 추가의 개질없이 필름으로 압축된 대략 2.2g의 펠렛)을 카버 프레스 (Carver Press)에서 3.0 내지 4.0 mil의 두께로 압축하였다. 펠렛을 3,000 lb_f에서 3분 동안 190°C에서, 그리고 이어서 40,000 lb_f에서 3분 동안 190°C에서 압축하였다. 필름이 작업자의 손에 있는 잔사성 오일로 오염되지 않도록, 무-잔사 장갑 (PIP[®] 클린팀[®] 코튼 리즐 인스펙션 글로브(CleanTeam[®] Cotton Lisle Inspection Gloves), Part Number: 97-501)을 착용하였다. 필름을 "1 인치 × 1 인치" 정사각형으로 절단하고 칭량하였다. "2.5g"의 필름 샘플이 각각의 추출을 위해 사용되도록 충분한 필름 샘플을 사용하였다. 이어서 필름을 가열된 수조에서 약 1000 mL의 hexan을 함유하는 hexan 용기 내에서, "49.5 ± 0.5°C"에서 2 시간 동안 추출하였다. 사용된 hexan은 이성질체성 "hexan" 혼합물이었다 (예를 들어, hexan(Hexanes)(옵티마(Optima)), 피셔 케미칼(Fisher Chemical), HPLC를 위한 고순도 이동상 및/또는 GC 응용을 위한 추출 용매, GC에 의해 최소 99.9%). 2 시간 후, 필름을 꺼내고, 깨끗한 hexan 중에 세정하고, 먼저 질소로 건조시키고 이어서 완전 진공에서 (대략 30 인치 Hg에서 ISOTEMP 진공 오븐, 모델 281A) 2시간 동안 진공 오븐 (80 ± 5°C) 안에서 추가로 건조시켰다. 이어서 필름을 데시케이터 안에 두었고, 최소 1시간 동안 실온까지 식도록 하였다. 이어서 필름을 재칭량하고, hexan에서 추출에 기인한 질량 손실의 양을 계산하였다.
- [0145] chloroform 추출가능물을 위한 표준 방법
- [0146] 제어 장치 2050 및 구동 장치 2050을 갖는 포스 속스텍 아반티(FOSS SOXTEC Avanti) 2050 자동 추출 시스템을 chloroform 추출을 위해 사용하였다. 99% 이상의 순도를 갖는 chloroform (제이.티. 베이커 코드 7386 또는 등가)를 사용하였다. 펠렛 6 내지 8 g의 양을 (추가적 개질없이 중합 펠렛화로부터; 그램 당 25-45 펠렛) 도가니 안으로 칭량 부가하였다; 용매 (chloroform) 180 mL를 첨가하고, 샘플을 3.5 시간의 비등 시간 동안 180°C의 설정 온도에서 끓였다. 펠렛을 비등 시간 동안 비등 용매에 담겼다. 비등 단계 후, 3.5 시간의 세정 단계를 사용하였다. 세정 용매는 chloroform이었다. 샘플을 비등 용매의 표면 위로 들어올리고, 상기 용매는 응축되어 도가니 안으로 다시 환류되고; 그러는 동안, 펠렛 샘플을 약 180 방울/분의 속도로 세정하였다. 세정 단계 후, 도가니에 있는 chloroform 용매를 추가의 사용을 위해 기기에 의해 부분적으로 회수하였다. 도가니 안에 남아 있는 용매를 증발시키면, 중합체 추출물이 함유되었고 측정되었다.

[0147] 실험

[0148] 실시예 C (비교)

[0149] 중합은 3개의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기 안에서 수행되었다. 각각의 반응 대역에서, 가압된 물을, 이러한 물을 반응기의 제킷을 통해 순환시킴으로써 반응 매질을 냉각시키고/가열하기 위해 사용하였다. 유입구-압력은 2100 bar이었고, 전체 튜브형 반응기 시스템에 걸친 압력 강하는 약 300 bar이었다. 각각의 반응 대역은 하나의 유입구 및 하나의 유출구를 가졌다. 각각의 유입구 스트림은 선행 반응 대역으로부터 유출구 스트림 및/또는 첨가된 에틸렌-풍부 공급 스트림으로 구성되었다. 에틸렌이 사양서에 따라 공급되었고, 이는 에틸렌 내 혼적량 (최대 5 mol ppm)의 아세틸렌을 허용하였다. 따라서, 중합체 내에 도입된 아세틸렌의 최대 잠재적 양은 에틸렌-계 중합체에서 단량체 단위의 총 mol을 기준으로, 16 mol ppm 이하이다(표 3에서 전환율 수준 참조). 반응기 유출구에서 비-전환된 에틸렌, 및 다른 기체상 성분을 고압 및 저압 재순환을 통해 재생하였고 압축하고, 도 1에 나타낸 흐름도에 따라 부스터, 1차 및 하이퍼 (2차) 콤프레서를 통해 분배하였다. 유기 과산화물 (표 3 참조)을 각각의 반응 대역에 공급하였다. 프로피온알데히드 (PA)를 사슬 전달제로서 사용하였고, 이는 저압 및 고압 재순환 흐름 (#13 및 #15), 뿐만 아니라 새롭게 주입된 CTA 메이크-업 스트림 #7 및/또는 스트림 #6으로부터 유도되면서, 각각의 반응 대역 유입구에 존재하였다. 이러한 비교 실시예에서, "CTA 메이크업" 스트림 #7 및 #6 사이의 중량비는 0.25이었다.

[0150] 반응 대역 1에서 제1 피크 온도 (최대 온도)에 도달한 후, 반응 매질을 가압된 물의 도움으로 냉각하였다. 반응 대역 (1)의 유출구에서, 새로운 차가운 에틸렌-풍부 공급 스트림 (#20)을 주입함으로써 반응 매질을 추가로 냉각시키고, 유기 과산화물을 공급함으로써 반응을 재개시하였다. 이러한 과정을 제2 반응 대역의 말기에 반복하여 제3 반응 대역에서 추가의 중합이 가능하게 하였다. 중합체를 압출하고 약 230 내지 250°C의 용융 온도에서 단일 나사 압출기를 사용하여 펠렛화하였다 (그램 당 약 30개 펠렛). 3개의 반응 대역으로의 에틸렌-풍부 공급 스트림의 중량비는 1.00:0.75:0.25이었다. R2 및 R3 값은 각각 0.45이었다. R 값은 U.S. 가출원 번호 61/548996 (국제 출원 번호 PCT/US12/059469)에 따라 계산한다. R_n (n = 반응 대역 번호, $n > 1$)은 "제1 반응 대역 (RZ1)에 공급된 새로운 에틸렌의 질량 분획" 대 " n 번째 반응 대역 (RZn)에 공급된 새로운 에틸렌의 질량 분획"의 비이다 ($R_n = RZ1/RZn$). 내부 공정 속도는 각각 제1, 제2 및 제3 반응 대역에 대해 대략 12.5, 9 및 11 m/sec이었다. 부가적인 정보는 표 2 및 3에서 알 수 있다.

[0151] 실시예 E (비교)

[0152] 중합은 위에서 논의된 바와 같이, 3개의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 수행되었다. 모든 공정 조건은, 개시제 조성이 변화되었다는 것을 제외하고는, 실시예 C에 대한 경우와 동일하다. 이러한 실시예에서, 부가적인 TETMP가 개시제로서 사용되었다. R2 및 R3 값은 각각 0.46이었다.

[0153] 실시예 F (비교)

[0154] 중합은 위에서 설명한 바와 같이, 3개의 반응 대역을 갖는 튜브형 반응기에서 수행되었다. 비-전환된 에틸렌, 및 반응기 유출구에서 다른 기체상 성분을 고압 및 저압 재순환을 통해 재생하였고 압축하고, 도 2에 나타낸 흐름도(2)에 따라 부스터, 1차 및 하이퍼 (2차) 콤프레서를 통해 분배하였다.

[0155] 각각의 반응 대역에서, 중합을 비교 실시예 E에 개시된 바와 같이 유기 과산화물로 개시하였다. 반응 대역 (1)에서 제1 피크 온도에 도달한 후, 반응 매질을 가압된 물로 냉각시켰다. 제1 반응 대역의 유출구에서, 반응 매질을 새로운 차가운 에틸렌-풍부 공급 스트림 (#20)을 주입함으로써 추가로 냉각시켰고, 유기 과산화물을 반응 대역으로 공급함으로써 반응을 다시 개시하였다. 이러한 과정을 제2 반응 대역의 말기에 반복하여 제3 반응 대역에서 추가의 중합이 가능하게 하였다. 피크 온도는 각각 330°C/319°C/306°C이었다.

[0156] 3개의 반응 대역으로의 에틸렌-풍부 공급 스트림의 중량비는 1.00:0.75:0.25이었다. 사슬 전달제를 위해, 프로필렌이 사용되었고, 이는 저압 및 고압 재순환 흐름 (#13 및 #15)으로부터 뿐만 아니라 새롭게 주입된 CTA 메이크-업 스트림 #7 및/또는 스트림 #6으로부터 유도되는 각각의 반응기 유입구에 존재하였다. 공급된 프로필렌은 프로필렌 중에 혼적량의 (합계 최대 5 mol ppm) 프로파디엔 및 메틸아세틸렌을 함유하였다. 따라서, 중합체 내에 도입된 프로파디엔 및/또는 메틸아세틸렌의 최대 잠재량은 1 mol ppm보다 훨씬 미미하다.

[0157] 이러한 비교 실시예에서, CTA 메이크-업 스트림 #7 및 #6의 중량비는 1.00이었다. 더 높은 피크 온도 조건에 기인하여, CTA 소모량은 실시예 C에 비해 상당히 감소되었다. R2 및 R3 값은 각각 2.22이었다. 부가적인 정보는 표 2 및 표 3에서 알 수 있다.

[0158] 표 2 및 표 3에서 실시예 A, B 및 G에 대한 중합 조건을 참고한다.

[0159] 실시예 1 (본 발명)

[0160] 중합은 다음의 변화와 함께 위의 실시예 F에 대한 내용에 따라 수행되었다. 마지막 피크 온도는 310℃까지 증가하였고, CTA 아세톤을 사용하였고 용융 지수는 3.5 dg/min까지 내려갔다. R2 및 R3 값은 각각 2.21이었다.

[0161] 실시예 3 (본 발명)

[0162] 중합은 다음의 변화와 함께 위의 실시예 1에 대한 내용에 따라 수행되었다. 이러한 본 발명의 실시예에서, 피크 온도는 각각 337/330/310℃로 조절되었고, 용융 지수는 5 dg/min까지 증가하였다. R2 및 R3 값은 각각 2.19였다.

[0163] 개시제를 표 1에 열거한다. 다른 중합은 상기 중합과 동일하게 수행하되, 변화는 표 2 및 표 3에 기재하였다. 중합 조건의 요약이 표 2 및 3에 열거된다.

[0164] 본 발명 (IE) 및 비교 실시예 (CE) 에틸렌-계 중합체, 및 몇몇 상업적 중합체가 이하 표 4, 5A 및 5B에 열거된다.

[0165] 표 2 및 3에서 실시예 2 및 4-6에 대한 중합 조건 참조

[0166] <표 1>

개시제	
개시제	약어
tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트	TBPO
디-tert-부틸 퍼옥시드	DTBP
3,6,9-트리에틸 3,6,9-트리메틸 1,4,7-퍼옥소난	TETMP

[0167]

[0168] <표 2>

비교 및 본 발명 실시예의 압력 및 온도 조건								
LDPE 실시예	유형	유입구-압력/bar	출발-온도/℃	제개시 온도 제2 대역/℃	제개시 온도 제3 대역/℃	제1 피크 온도/℃	제2 피크 온도/℃	제3 피크 온도/℃
A	비교	2100	140	148	224	326	319	281
B	비교	2100	140	148	225	325	319	296
C	비교	2100	140	148	226	325	319	310
D	비교	2100	140	148	222	324	318	294
E	비교	2100	140	150	228	323	319	310
F	비교	2100	140	151	231	330	319	306
G	비교	2100	140	152	230	330	321	307
1	본 발명	2100	140	154	234	330	321	310
2	본 발명	2100	140	155	242	335	331	312
3	본 발명	2100	140	157	246	337	330	310
4	본 발명	2100	140	159	246	330	330	312
5	본 발명	2100	140	159	241	331	326	311
6	본 발명	2100	140	158	245	338	333	303

[0169]

[0170] <표 3>

비교 및 본 발명 실시예의 부가적인 정보					
LDPE 실시예	과산화물	CTA	MI dg/min ⁻¹	R2 및 R3 값*	전환율 %
A	TBPO/DTBP	PA	7.3	0.44	28.8
B	TBPO/DTBP	PA	7.5	0.45	30.4
C	TBPO/DTBP	PA	6.6	0.45	32.0
D	TBPO/DTBP	PA	7.2	0.44	30.1
E	TBPO/DTBP/TETMP	PA	6.9	0.46	32.7
F	TBPO/DTBP/TETMP	프로펠렌	5.2	2.22	31.3
G	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	5.4	2.21	31.8
1	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	3.5	2.21	31.8
2	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	6.5	2.16	33.7
3	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	5.0	2.19	32.4
4	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	3.3	2.16	33.6
5	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	2.0	2.16	33.4
6	TBPO/DTBP/TETMP	아세론	4.7	2.18	32.8

* R2 및 R3가 각각 1보다 클 때, 도 2의 흐름도가 사용되었다. R2 및 R3가 각각 1 미만일 때, 도 1의 흐름도가 사용되었다.

[0171]

[0172] <표 4>

LDPE		유형 **	본 발명 및 비교 중합체					
	I2 (dg/min)	밀도 y (g/cc)	Mw(abs) (kg/mol)	Mw(abs)/ Mn(abs)	170℃ 및 G'=500 Pa에서 G(GPa)	핵산 추출가능률 (중량%)	클로로포름 추출가능률 (중량%)	
PG7004* ^t	CE ₃ AC	4.1	0.9215	>300	>20	146	1.9	3.4
PT7007* ^t	CE ₃ AC	7.5	0.9174	355	26.1	129	1.8	3.4
PT7009* ^t	CE ₃ AC	8.7	0.9188	346	23.5	120	1.8	3.4
LDPE 160C***	CE ₃ 투브	6.4	0.9175	289	25.9	110	4.8	8.9
(사백 nBx코트 5)*	CE ₃ 투브 X- 링크	4.6	0.9170	217		149	3.3	14.1
LD150E* ^t	CE ₃ 투브	0.2	0.9211	215	9.6	-	<1.5	1.8
LD310E* ^t	CE ₃ 투브	0.7	0.9231	144	8.3	-	<1.5	1.6
LD410E* ^t	CE ₃ 투브	2.0	0.9242	121	6.7	89 ^s	<1.5	1.2
LD450E* ^t	CE ₃ 투브	2.0	0.9231	130	7.8	113 ^s	<1.5	2.0
A	CE ₃ 투브	7.3	0.9228	109	8.5	81	1.7	2.2
B	CE ₃ 투브	7.5	0.9220	111	8.3	89	1.9	2.5
C	CE ₃ 투브	6.6	0.9213	124	10.2	98	2.3	3.3
D	CE ₃ 투브	7.2	0.9221	104	8.7	83	1.8	2.5
E	CE ₃ 투브	6.9	0.9209	127	8.9	93	2.5	4.2
F	CE ₃ 투브	5.2	0.9177	133	11.6	113	3.5	8.3
G	CE ₃ 투브	5.4	0.9207	140	11.1	113	2.9	4.9
1	IE ₃ 투브	3.5	0.9196	157	10.7	126	3.0	4.7
2	IE ₃ 투브	6.5	0.9184	162	13.6	125	4.0	6.8
3	IE ₃ 투브	5.0	0.9188	161	14.3	132	3.8	7.1
4	IE ₃ 투브	3.3	0.9191	188	14.4	142	3.6	6.0
5	IE ₃ 투브	2.0	0.9193	196	14.3	153	3.0	5.1
6	IE ₃ 투브	4.7	0.9185	164	13.8	131	3.6	5.5

* 상업적 중합체
** CE: 비교 실시예; IE: 본 발명의 실시예; AC: 오토클레이브-계; 투브 X-링크: 투브형 가교결합된; 투브: 투브형
*** 구 다음 LDPE 160C
s) "170℃ 베이타"는 160℃ 및 190℃ 데이터로부터 보간된다.
t) 더 다음 케미칼 캄파니로부터 입수가함

[0173]

LDPE	I ₂ (dg/min)	Mw(ABS) (kg/mol)	G ^a (Pa)	비교 중합체		A + B(I ₂) ^a (kg/mol)	E + FG ^{a,b} (중합%)	C + D(I ₂) ^c (Pa)	I + J(I ₂) ^d
				탈로포폴름 추출가용분 (중합%)	w				
PG7004	4.1	>300	146		>0.09	207	9.0	122	0.064
PT7007	7.5	355	129	3.4	0.097	180	7.9	118	0.050
PT7009	8.7	346	120	3.4	0.094	170	7.4	117	0.045
LDPE 160C	6.4	289	110	8.9	0.052	189	6.8	120	0.054
사바 nEX코트 5	4.6	217	149	14.1	0.039	203	9.1	122	0.062
LD150E	0.2	215	-	1.8	0.043	238	-	127	0.079
LD310E	0.7	144	-	1.6	0.018	234	-	127	0.077
LD410E	2.0	121	89 ^e	1.2	0.009	224	-	125	0.072
LD450E	2.0	130	113 ^f	2.0	0.014	224	-	125	0.072
A	7.3	109	81	2.2	0.008	182	5.1	118	0.051
B	7.5	111	89	2.5	0.008	180	5.5	118	0.050
C	6.6	124	98	3.3	0.005	187	6.1	119	0.054
D	7.2	104	83	2.5	0.007	182	5.2	119	0.051
E	6.9	127	93	4.2	0.010	185	5.8	119	0.052
F	5.2	133	113	8.3	0.014	198	7.0	121	0.059
G	5.4	140	113	4.9	0.018	197	7.0	121	0.058

a) Mw(ABS)≤A+B(I₂), 여기서 A=2.40×10⁵ g/mol이고, B= -8.00×10³ (g/mol)(dg/min)이다.
b) 탈로포폴름 추출가용분 (C_{lex})≤E + FG, 여기서 E = 0.20 중합%이고, F = 0.060 중합% Pa이다.
c) G≥C+D(I₂), 여기서 C = 127.5 Pa이고, D=-1.25 Pa/(dg/min)이다.
d) w≤I + J(I₂), 여기서 I = 0.080 (-)이고, J = -4.00 ×10⁻³ I/(dg/min)이다.
e) "170℃ 레이터"는 150℃ 및 190℃ 레이터로부터 보관된다.

[0176] <표 5B>

본 발명 중합체							
LDPE	I ₂ (dg/min)	Mw(abs) (kg/mol)	G' (Pa)	클로로포름 추출가능물 (중량%)	w (kg/mol)	A + B(I ₂) ^a (kg/mol)	E + FG ^b (중량%)
1	3.5	157	126	4.7	0.024	212	7.8
2	6.5	162	125	6.8	0.024	188	7.7
3	5.0	161	132	7.1	0.026	200	8.1
4	3.3	188	142	6.0	0.036	214	8.7
5	2.0	196	153	5.1	0.037	224	9.4
6	4.7	164	131	5.5	0.026	202	8.1

a) Mw(abs) ≤ A + B(I₂), 여기서 A = 2.40 × 10⁵ g/mol이고, B = -8.00 × 10³ (g/mol)(dg/min)이다.
b) 클로로포름 추출가능물 (Clex) ≤ E + FG', 여기서 E = 0.20 중량%이고, F = 0.060 중량% Pa이다.
c) G' ≥ C + D(I₂), 여기서 C = 127.5 Pa이고, D = -1.25 Pa/(dg/min)이다.
d) w ≤ I + J(I₂), 여기서 I = 0.080 (-)이고, J = -4.00 × 10⁻³ I/(dg/min)이다.

[0177]

[0178] 본 발명의 실시예는 중합체 성질의 청구된 균형을 갖는다. 넓혀진 Mw(abs)/Mn(abs), 높은 G', 및 낮은 추출가 능물, 예를 들면 낮은 클로로포름 추출가능물이, 비교 실시예와 비교했을 때, 중간 Mw(abs)에서 달성되었다.

[0179] 비교 실시예, CE PG7004, PT7007, 및 PT7009는 오토클레이브 LDPE이다. 이들 실시예는 낮은 추출가능물을 갖지 만, 본 발명의 샘플과 비교했을 때 동일한 G' 수준에 대해 훨씬 더 높은 Mw(abs)을 갖는다. 예를 들어, PT7007 을 본 발명의 실시예 3과 비교하고; PT7004를 본 발명의 실시예 4와 비교한다.

[0180] 비교 실시예 LDPE 160C 및 사빅 NEX코트 CE (가교결합제로 개질됨)는 높은 G' 값을 갖는 튜브형 수지이지만, 본 발명의 실시예와 비교할 때, 높은 클로로포름 추출가능물을 수반한다. 둘 다 또한 본 발명의 실시예보다 상당 히 높은 Mw(abs)를 갖는다.

[0181] 비교 실시예 LD410E 및 LD450E는 높은 투명도 필름 (좁은 MWD) 및 포움 (더 넓은 MWD) 응용을 위한 것이고, 낮 은 추출가능물을 갖는다. 비교 실시예 LD150E 및 LD310E는 낮은 추출가능물을 갖는 양호한 필름 수지이다. 비 교 실시예의 레올로지 성질은 압출 코팅 응용을 위해 적절하지 않다. 본 발명의 실시예는 G' 값과 용융 지수 (I₂) 사이의 요구되는 균형을 갖고, 압출 코팅 응용을 위해 매우 적합하다.

[0182] 비교 실시예 A 내지 F는 위에서 언급된 비교용 LD410E 및 LD450E 수지와 비교하여 더 넓은 튜브형 수지이다. G' 값은 여전히 본 발명의 실시예로 도달한 것보다 더 낮다.

- [0183] 비교 실시예 C 및 E는 비교 실시예 E에서 높은 온도 과산화물로서 TETMP의 부가적인 사용을 제외하고는 유사한 중합 조건 하에 이루어졌다. TETMP는 다관능성 과산화물이다. 다중 관능 개시제의 부가적인 사용은 $M_w(ABS)/M_n(ABS)$ 의 폭 넓히기를 유도하지 않았고, 대신 표 4 내지 6에 나타난 바와 같이, 코팅 성능을 향상시켰다 (MWD를 넓히기 위해 다관능성 과산화물을 사용하는 것을 교시하는 DD120200를 또한 참조한다). 이들 표들은 유사한 성능을 지시하고, 작은 차이가 측정 정확도 안에 있다.
- [0184] 비교 실시예 F 및 G는, 프로필렌이 CTA로서 F에 사용되고, 아세톤이 CTA로서 G에 사용된 것을 제외하고는, 유사한 중합 조건 하에 이루어졌다. 테이타는, 코팅 성능이 프로필렌의 사용에 의해 매우 약간 향상되었지만, 추출 가능한 수준은 상당히 더 높다는 것을 나타낸다 (2개의 바람직한 CTA 중 하나로서 프로필렌을 교시하는 US 특허 3657212를 또한 참고한다). 또한, 비교 실시예 G는 요구되는 G' 수준에 부족하다. 본 발명의 실시예 1 내지 6은 요구되는 G' 수준을 갖는다. 이들 샘플의 G' 값은 중합 온도를 올림으로써 향상되었다.
- [0185] 낮은 추출가능물 및 요구되는 G' 값을 갖는 넓은 MWD 수지를 달성하기 위해, 중합 조건은 최적화되고 용융-지수, 밀도 및 추출가능한 수준과 같은 다른 생성물 성질과 균형을 맞출 필요가 있다. 중요한 공정 인자들은 반응 대역에 따른 최대 중합 온도에 있어서 수준 및 차별화, 압력 수준 및 반응기 상에 걸친 CTA의 유형 및 분포이다.
- [0186] 압출 코팅
- [0187] 단층 압출 코팅이 다음 온도 세팅으로 나타난 설정 온도 프로파일로 수행되었다: 압출기 배럴 - 200°C / 250°C / 280°C / 290°C / 290°C / 290°C; 플랜지/ 어댑터/ 파이프 - 290°C (6개 대역); 및 다이 - 290°C x 10개 대역.
- [0188] LDPE 수지를 32의 직경 분의 길이 (L/D) 비를 갖는 "3.5 인치" 직경 나사 상에서 25 g/m²의 양 (코팅 중량)으로 70 g/m² 크라프트(Kraft) 페이퍼 위로 압출하였다. 용융 압력 및 용융 온도를 어댑터에 위치한 열전대로 기록하였다. 용융물은 0.7 mm의 다이 갭으로 공칭 설정된 다비스 스탠다드/Er-We-Pa 플렉스 립 에지 비드 리덕션 다이(Davis Standard/Er-We-Pa flex lip edge bead reduction die), 시리즈 510A를 통해 전달되었다. 이동하는 기관 상으로 용융물의 멜트 드로잉 및 수직적 적용을 250 mm의 공기 갭 및 15 mm의 닙 오프-셋으로 가압 롤을 향해 수행하였다. 용융물을 가압 롤의 접촉 지점인 라미네이터 닙에서 이동하는 기관 상에 적용하였고, 고무 표면 층은 윤기가 없는 표면 피니시를 갖는 "물 냉각된" 냉각 롤과 접촉하고, 15°C 내지 20°C의 온도에서 유지되었다. 공기 갭은 다이 립과 라미네이터 닙 사이의 수직 거리로서 정의된다. 닙 오프-셋은 라미네이터 닙에 상대적인 다이 립 위치의 수평 오프-셋으로서 정의된다.
- [0189] 300 m/min의 라인 속도를 사용하여 "넥-인"을 측정하였다. "드로-다운" 측정을 위해, 15 g/m²의 코팅 중량으로 다양한 (단계적으로 증가하는) 라인 속도를 사용하였다. "드로 다운"은 웹 파손이 발생하기 전 수득할 수 있는 최대 라인 속도로서 정의된다. "넥-인"은 일정한 라인 속도 (300 m/min)에서 웹의 최종 폭과 다이 폭 사이의 차이이다. 더 낮은 "넥-인"과 더 높은 "드로 다운"이 모두 매우 바람직하다. 더 낮은 "넥-인"은 웹의 더욱 양호한 치수 안정성을 나타내고, 결국 기관 상으로 코팅을 더욱 잘 조절할 수 있다. 더 높은 "드로 다운"은 더 높은 라인 속도를 나타내고, 결국 더욱 양호한 생산성을 의미한다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0190] <표 6>

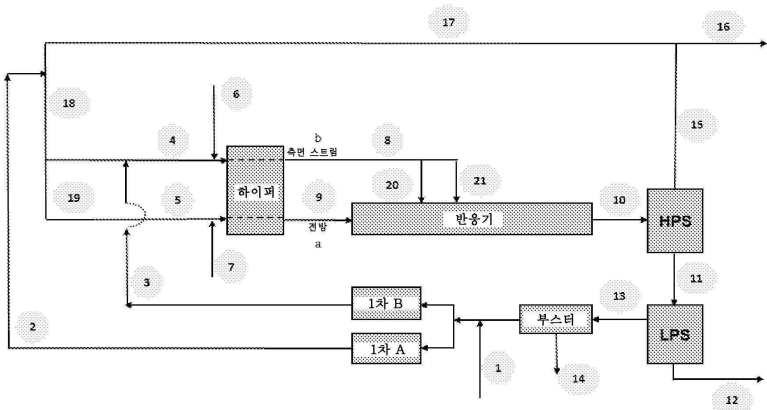
샘플	유형	넥-인	드로-다운
		290°C; 25 g/m ² ; 300 m/min (mm)	290°C; 15 g/m ² (m/min)
PG7004	CE, AC	88	115
PT7007	CE, AC	92	190
PT7009	CE, AC	109	240
사빅 NEX코트	CE, 튜브 EC	113	322
A	CE, 튜브	251	350
B	CE, 튜브	227	485
C	CE, 튜브	187	600
D	CE, 튜브	260	250
E	CE, 튜브	183	550
F	CE, 튜브	160	300
G	CE, 튜브	170	250
1	IE, 튜브	121	200
2	IE, 튜브	134	284
3	IE, 튜브	117	350
4	IE, 튜브	109	150
5	IE, 튜브	122	300

[0191]

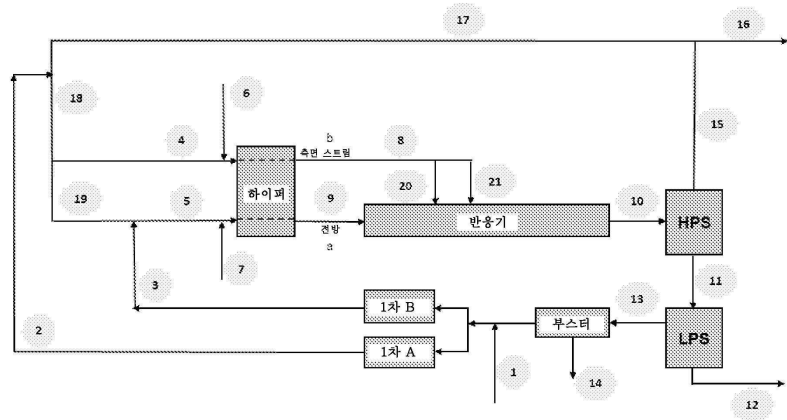
[0192] 표 6은 "넥-인" 및 "드로 다운"을 나타낸다. "넥-인"을 고려하는 것이 가장 중요하다. 오토클레이브-계 PG7004, PT7007, 및 PT7009는 낮은 "넥-인"을 갖고, 압출 코팅 응용에 상업적으로 적용된다. 전형적으로, 튜브형 LDPE로 낮은 "넥-인"을 달성하기는 어렵다. 비교용 실시예 A-G를 생각할 때, 표 6은 AC-계 (오토클레이브-계) CE보다 훨씬 더 높은 "넥-인"을 나타낸다. 대조적으로, IE 1-5는 상당히 향상된 (더 낮은) "넥-인"을 나타내고, AC-계 벤치마크에 가까운 최종 결과를 나타낸다. 이들 본 발명의 실시예의 "드로 다운"은 또한 AC-계 CE의 드로다운에 부합하거나 심지어 약간 더 높다. 본 발명의 실시예는 AC-계 실시예와 비교했을 때 더 낮은 Mw(abs)에서조차도 양호한 압출 코팅을 제공한다. 또한 본 발명의 실시예는 오토클레이브-계 기준보다 상당히 양호한 웹 외관 (투명성 및 광택)을 갖는 것으로 관찰되었다. 본 발명의 실시예는, 오토클레이브 공정과 비교하여 향상된 전환율 수준, 및 더 낮은 에너지 입력으로 튜브형 반응기 트레인 상에서 이루어졌다. 또한, 본 발명의 중합체는 하나의 튜브형 반응기 트레인 상에 고 투명도 필름 및 압출 코팅을 생성할 수 있게 한다. 높은 투명도 필름 적용을 위해, 겔 수준은 극도로 낮아야 한다. 낮은 겔 수준을 달성하기 위해, 가교결합제 및/또는 가교결합 능력을 갖는 공단량체는 전형적으로 중합체의 형성시 요구되지 않는다. 본 발명의 에틸렌-계 중합체가, 과잉의 고분자량 분획의 존재없이 향상된 탄성 및 코팅 성능을 갖는다는 것이 발견되었다. I2, Mw(abs) 및 G'의 조합은 중간 Mw(abs)에서 높은 탄성을 제공한다.

도면

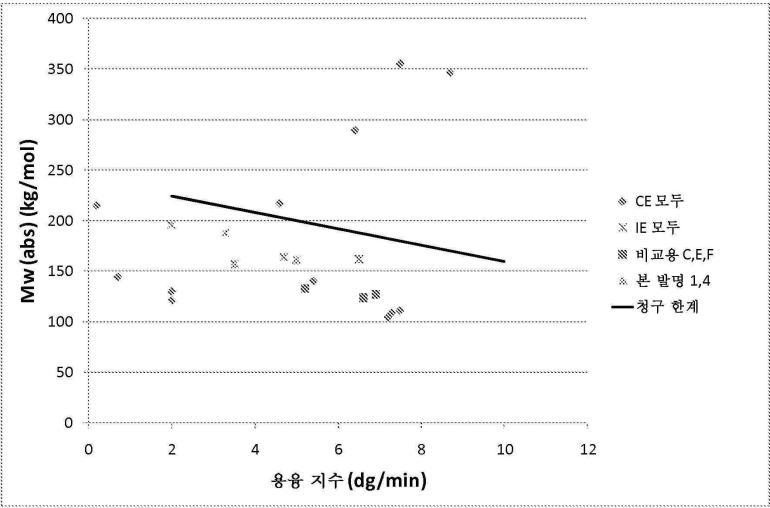
도면1



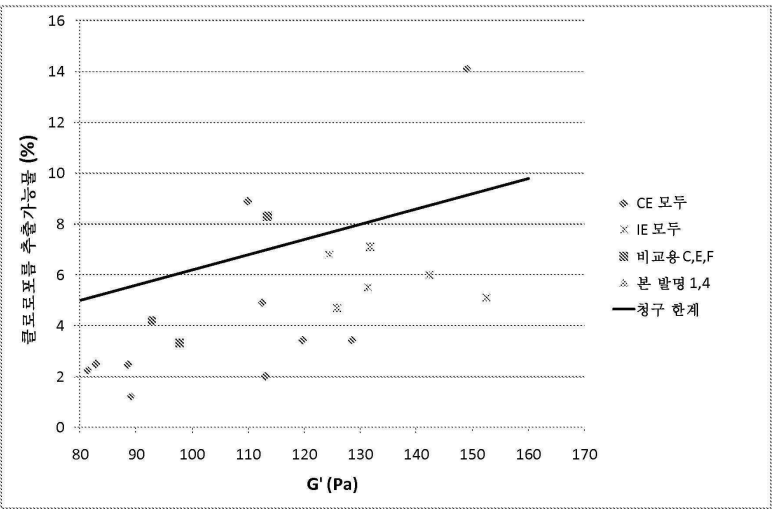
도면2



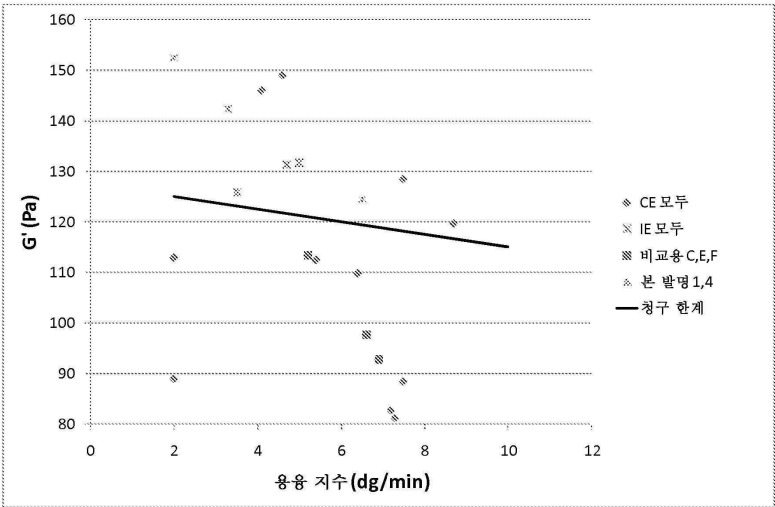
도면3



도면4



도면5



도면6

