



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월10일

(11) 등록번호 10-1715435

(24) 등록일자 2017년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/12 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7009442
- (22) 출원일자(국제) 2010년09월14일
 심사청구일자 2015년08월19일
- (85) 번역문제출일자 2012년04월13일
- (65) 공개번호 10-2012-0083403
- (43) 공개일자 2012년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/048818
- (87) 국제공개번호 WO 2011/032172
 국제공개일자 2011년03월17일
- (30) 우선권주장
 61/242,127 2009년09월14일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
 JP04108817 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 데미로스 메흐멧
 미국 77584 텍사스주 펠랜드 벤딩 스프링 드라이
 브 2319
 카잘라 테레사 피
 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 맨드빌라 코트
 56
 오스비 존 오
 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 카탈파 스트리
 트 109
- (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김수경

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

(57) 요 약

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

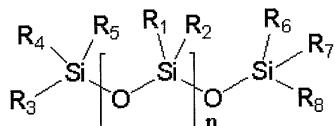
명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌 및 화학식 2의 폴리실록산 주쇄로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체로서:

<화학식 2>



여기서, R_1 내지 R_8 은 메틸이고, n 은 폴리실록산이 100 센티스토크 이상의 점도를 갖도록 충분히 크고,

에틸렌의 일부분은 하나 이상의 규소 또는 산소 원자에서 실록산 주쇄에 결합되고,

중합체는 실록산 주쇄 부분을 형성하는 탄소 원자를 제외한, 실록산 주쇄에 결합되는 에틸렌의 일부분 중 탄소 원자의 수를 기초로, ^{13}C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상의 아밀기 단위를 갖는 것인, 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1에 나타낸 바와 같은 실록산 주쇄의 하나 이상의 규소 원자에 결합된 에틸렌-기체 중합체로서 에틸렌의 일부분을 포함하는 중합체:

<화학식 1>



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 수학적 관계를 만족시키는 피크 용융 온도 $T_m(\text{ }^\circ\text{C})$ 및 밀도(g/cm^3)를 갖는 중합체:

$$T_m < 771.5 (\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cc/g}) \times (\text{밀도}) - 604 (\text{ }^\circ\text{C}).$$

청구항 4

제1항 또는 제2항의 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 5

제4항의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 용품.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

<관련 출원과의 상호 참조>

[0002]

본 출원은, 전문이 본원에 참고로 포함되는 2009년 9월 14일에 출원된 미국 가출원 제61/242,127호의 이점을 청구한다.

배경 기술

[0003]

통상적인 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 양호한 가공성을 갖지만, 필름 용도에 사용될 경우, 낮은 마찰 계수 (COF)를 부여하기 위하여 전형적으로 슬립(slip) 첨가제가 요구된다. 불행하게도, 다수의 LDPE 조성물의 경우, 이러한 첨가제는 이동하고 시간이 지남에 따라 침출된다. 또한, 필름의 COF는 온도 의존성이며, 이것은 일관성 없는 필름 특성을 초래할 수 있다. 따라서, 양호한 가공성을 갖고, 일관된 COF 거동을 갖는 필름을 형성하기 위하여 사용될 수 있는 LDPE 조성물에 대한 요망이 존재한다.

발명의 내용

[0004]

일 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 실록산으로부터 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 실록산, 전형적으로 폴리실록산을 포함한다. 1000개의 탄소 원자 당 0.15개의 아밀기의 측정은 실록산 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 실록산을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및

[0007]

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

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

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 2개의 수학적 관계를 사용한 시판용 LDPE 및 3가지 본 발명의 중합체의 피크 용융 온도 (T_m) 및 밀도의 관계를 보고한 플롯이다.

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

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

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

도 5는 펜텐 공단량체로부터 C3 (프로필) 분자를 함유하는 HDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 6은 샘플 1의 추출된 버전에 대한 PDMS 및 LDPE를 정량화하기 위하여 사용된 적분을 나타내는 LDPE-PDMS의 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 7은 3가지 PDMS-그래프팅된-LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 중첩이다.

도 8은 PDMS 피크의 상대적인 강도를 나타내기 위하여 조정된 3가지 PDMS-그래프팅된-LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 중첩이다.

도 9는 2가지 수학적 관계를 사용하여 시판용 LDPE 및 3가지 본 발명의 중합체의 피크 용해열 (H_f) 및 밀도의 관계를 보고한 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

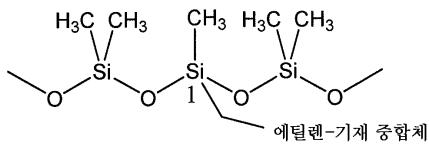
[0010] 하기 논의는 당업자가 개시된 조성물 및 방법을 제조 및 사용할 수 있도록 제시된다. 기재된 일반적인 원리는 개시된 조성물 및 방법의 취지 및 범위를 벗어남없이 상세하게 설명된 것 이외의 실시양태 및 용도에 적용될 수 있다. 개시된 조성물 및 방법은 나타낸 실시양태에 제한되도록 의도되지 않으며, 개시된 원리 및 특성과 일치하는 가장 넓은 범위를 따른다.

본 발명의 중합체

[0012] 현재, 고 결정화도 폴리실록산이 저 결정화도 고 분자화 에틸렌-기재 중합체, 예를 들어 고압 저 밀도 에틸렌-기재 중합체 (예를 들어, 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE))에 사용될 경우, 폴리실록산의 모든 물리적 성능 장점을 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 모든 바람직한 가공 특성과 충실히 조합하는 블렌드를 생성하는 기계적 수단은 없다. 이러한 단점을 다루는 중합체, 조성물 및 방법이 개시된다. 개시된 중합체, 조성물 및 방법의 이점은, 폴리실록산과 관련된 물리적 특성과 유사한 물리적 특성과 함께 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 가공성을 갖는 높은 중합체 밀도를 갖는 수지를 통상적인 방법을 사용하여 생성하는 능력이다.

[0013] 용어 "에틸렌-기재 중합체 분자"는 바람직하게는 규소 또는 탄소 원자에서 실록산에 결합된 중합된 에틸렌을 포함하는 중합체 단위를 의미한다. 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체 (때때로 "에틸렌 중합체"로 칭해짐)는 하기 화학식 1의 구조식을 포함한다.

<화학식 1>



[0015]

[0016] 화학식 1에서, 에틸렌-기재 중합체 분자는 단일중합체, 예를 들어 LDPE, 또는 혼성중합체, 예컨대 에틸렌-프로필렌 공중합체 분자일 수 있다. 중합체는 규소 원자 1에서 공유 결합 부착된 에틸렌-기재 중합체 분자를 갖는 실록산 단위 (여기서 폴리디메틸실록산 또는 PDMS로부터 유도됨)를 포함한다. 에틸렌-기재 중합체 분자는 실록산 상에 직접 형성되거나, 즉 에틸렌 단량체 또는 올리고머가 실록산에 부착된 후, 중합되거나, 다른 에틸렌 단

량체와 추가로 중합되어(또는 하나 이상의 올레핀 공단량체와 공중합되어) 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하거나, 에틸렌-기재 중합체가 독립적으로 형성된 후, 실록산에 그래프팅된다. 실록산은 하나 이상의 에틸렌-기재 중합체 분지를 함유할 수 있고, 임의의 실록산 상 분지의 수는 적어도 부분적으로, 에틸렌이 중합되거나 폴리에틸렌이 실록산에 그래프팅되는 조건 및 실록산의 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.

[0017] 2개의 구성 성분, 즉 실록산 (이 용어는 폴리실록산 및 저 분자량 실록산을 포함함) 및 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 공유 결합은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 성분과 유사한 가공성을 유지하면서, 폴리실록산 성분과 유사한 또는 그보다 우수한 물리적 특성을 갖는 중합체를 생성한다.

[0018] 본 발명의 개시된 중합체에 대한 물리적 특성 및 가공성의 조합은 폴리실록산과 고 분지화 에틸렌-기재 중합체의 단순한 블렌드에서는 관찰되지 않는다. 본 발명의 개시된 중합체의 독특한 화학적 구조는 폴리실록산 및 고 분지화 에틸렌-기재 중합체 치환기가 공유 결합되기 때문에 유리한 것이다. 결합될 경우, 2개의 상이한 결정화도의 물질은 구성 성분들의 단순한 블렌드와는 상이한 중합체를 생성한다. 이러한 2가지 상이한 세트의 분지화 및 결정화도 물질의 조합은 고 분지화 에틸렌-기재 중합체보다 우수한 물리적 특성 및 폴리실록산보다 우수한 가공성을 갖는 중합체를 생성한다.

[0019] 본 발명의 중합체는 미반응 실록산을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 형성된 또는 본 발명의 중합체의 제조 방법에 도입되지만 실록산과 결합되지 않은 자유 또는 비부착된 에틸렌-기재 중합체를 포함할 수 있다. 에틸렌-기재 중합체에 결합되지 않은 이러한 실록산 및 실록산에 결합되지 않은 이러한 에틸렌-기재 중합체는 일반적으로 낮은 수준으로 존재하거나, 통상의 기술자에게 공지된 다양한 정제 또는 회수 방법을 통해 낮은 수준으로 제거될 수 있다.

[0020] 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌 및 실록산으로부터 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 3.0개 이하, 보다 전형적으로 2.0개 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.

[0021] 일 실시양태에서, 중합체는 ASTM D 792에 의해 측정시 0.91 또는 0.92 또는 0.93 또는 0.94 그램/입방 센티미터(g/cc 또는 g/cm³) 초과의 밀도를 갖는다. 일 실시양태에서, 중합체는 0.91 내지 0.96 g/cc, 또는 0.91 내지 0.95 g/cc, 또는 0.91 내지 0.94 g/cc의 밀도를 갖는다. 본 발명의 중합체의 밀도는 일반적으로 그의 에틸렌-기재 중합체 등가물의 밀도, 즉 실록산에 부착되지 않은 에틸렌-기재 중합체 분지의 밀도보다 높고, 이러한 높은 밀도는 에틸렌-기재 중합체 등가물로 제조된 높은 게이지(gauge) 필름의 유사한 특성을 갖는 낮은 게이지 필름의 제조를 허용한다.

[0022] 일 실시양태에서, 중합체는 ASTM 1238-04 (2.16 kg/190°C)에 의해 측정시 0.01 내지 1000 그램/10분 (g/10분), 전형적으로 0.05 내지 100 그램/10분, 보다 전형적으로 0.1 내지 50 그램/10분의 용융 지수를 갖는다.

[0023] 일 실시양태에서, 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 피크 용융 온도 T_m(°C) 및 밀도(g/cm³)를 갖는다:

[0024] <수학식 1A>

$$T_m < 771.5 (\text{°C} \cdot \text{cc/g}) (\text{밀도}) - 604 (\text{°C}).$$

[0025] 일 실시양태에서, 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 피크 용융 온도 T_m(°C) 및 밀도(g/cm³)를 갖는다:

[0026] <수학식 1B>

$$T_m < 771.5 (\text{°C} \cdot \text{cc/g}) (\text{밀도}) - 605.5 (\text{°C}).$$

- [0029] 이러한 관계는 실험 부분에서 보고된 샘플 1 내지 3 및 표 1에 보고된 시판용 수지 (CAR)에 대해 도 1에 예시되어 있다. 일 실시양태에서, T_m 은 130°C 미만, 전형적으로 120°C 미만, 보다 더 전형적으로 115°C 미만이다.
- [0030] 일 실시양태에서, 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 용해열 (H_f) (줄/그램 (J/g)) 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- [0031] <수학식 1C>
- [0032]
$$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cc}/\text{g}^2) \times (\text{밀도}) - 2009 (\text{J/g}).$$
- [0033] 일 실시양태에서, 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 용해열 (H_f) (줄/그램 (J/g)) 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- [0034] <수학식 1D>
- [0035]
$$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cc}/\text{g}^2) \times (\text{밀도}) - 2020 (\text{J/g}).$$
- [0036] 이러한 관계는 실험 부분에서 보고된 샘플 1 내지 3 및 표 1에 보고된 시판용 수지 (CAR)에 대해 도 9에 예시되어 있다.
- [0037] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체의 제조 방법에 사용되는 실록산의 40 중량% 미만 또는 30 중량% 미만 또는 20 중량% 미만 또는 20 중량% 미만 또는 10 중량% 미만이 용매 추출에 의해 중합체로부터 추출될 수 있다.
- [0038] 일 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌 및 실록산으로부터 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.
- [0039] 일 실시양태에서, 중합체는 중합체의 중량을 기준으로 다수의 중량%의 중합된 에틸렌을 포함한다.
- [0040] 실록산
- [0041] 실록산은 유체, 수지 또는 엘라스토머로서 제조되는 임의의 다양한 부류의 중합체일 수 있다. 하기 화학식 2에 예시된 바와 같이, 그것은 부분적으로 유기 화합물이지만, 대부분의 중합체와 달리, 탄소를 함유하지 않고 그 대신 교호의 규소 및 산소 원자로 이루어진 주쇄를 갖는다.
- [0042] <화학식 2>
- $$\begin{array}{c}
 \text{R}_4 \quad \text{R}_5 \quad \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{Si} - \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Si} \end{array} \right]_n \text{O} - \text{Si} - \text{R}_6 \quad \text{R}_7 \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{R}_3 \quad \text{R}_8
 \end{array}$$
- [0043]
- [0044] 각각의 R_1 내지 R_8 은 개별적으로 알킬, 비닐, 폐닐, 수소, 히드록실, 아세톡시, 에녹시, 옥сим, 메톡시, 알콕시, 디메틸아미노, 아미노프로필, 히드록시프로필, 머캅토프로필, 클로로프로필, 아크릴옥시프로필, 메타크릴옥시프로필, 에폭시프로록시프로필 또는 에폭시시클로헥실에틸이다. 바람직하게는 각각의 R_1 내지 R_8 은 개별적으로 C_1 내지 C_{18} 알킬, C_3 내지 C_6 시클로알킬, 비닐, 폐닐, 수소 또는 히드록실이다. 가장 바람직하게는 각각의 R_1 내지 R_8 은 개별적으로 메틸, 비닐, 수소 또는 히드록실이다. 일 실시양태에서, 각각의 R_1 내지 R_8 은 메틸이다.
- [0045] 가능한 가장 간단한 버전은 n 이 0인 경우(화학식 2에서, 헥사메틸 디실록산)이지만, 전형적으로 바람직하게는 n 은 폴리실록산이 100 센티스토크 (CST) 이상, 바람직하게는 200 센티스토크 이상, 보다 더 바람직하게는 500 센티스토크 이상의 점도를 갖도록 충분히 크다. 전형적으로 n 은 2.5백만 CST 이하의 점도를 갖는 폴리실록산을 생성하는 것보다 크지 않다. 점도에 대한 낮은 상한, 예를 들어 1백만 또는 600,000 CST는 본 발명의 범위내에 속하지만, 더 큰 분자량이 전형적으로 바람직하다. 실록산의 점도 측정 방법은 하기에 설명된다.

- [0046] 대부분의 실리콘에서 2개의 유기기, 일반적으로 메틸 또는 페닐이 각각의 규소 원자에 부착된다. 실리콘은 일반적으로 예외적으로 안정하고 불활성이다. 실리콘 유체는 유암액, 에멀전-파괴 조성물 및 가슴 보형물(breast implant)에서 접착제, 윤활제, 방수제 및 보호용 코팅으로서 사용된다. 실리콘 고무는 밀봉재, 코팅 및 바니시(varnish)에서 전기 절연체로서; 가스켓 및 코킹재(caulking material)로서; 특수 배관에; 자동차 엔진 성분으로서; 안면 보호구 및 에어 로크(air lock)에서 가요성 창으로서; 유리 섬유 직물의 적층용으로; 및 외과적 막 및 임플란트로서 사용된다.
- [0047] 본 발명에 유용한 실록산은 USP 6,239,244호에 교시된 것을 포함한다. 실록산은 전형적으로 폴리실록산이고, 다우 코닝(Dow Corning), 모멘티브(Momentive), 와커(Wacker), 신에쓰(Shin-Etsu) 및 에보니크(Evonik)를 비롯한(그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 다수의 여러 제조사들로부터 시판되고 있다. 한 대표적인 실록산은 다우 코닝 200 플루이드(Fluid)이다.
- [0048] 에틸렌-기재 중합체 분지
- [0049] 상기 인지된 바와 같이, 실록산에 부착된 에틸렌-기재 중합체 분지는 실록산 상에 직접 생성되거나, 실록산과 별도로 형성된 후 실록산에 그래프팅될 수 있다. 에틸렌-기재 중합체 분지가 실록산 상에 직접 형성되는 실시 양태는 하기 공정 설명에 기재되어 있으며, 그것이 선택된 공정이다.
- [0050] 에틸렌-기재 중합체 분지를 실록산에 그래프팅시키는 실시양태에서, 분지는, 에틸렌의 단일중합체, 또는 중합체가 에틸렌으로부터 유도된 다수의 단위(몰%)를 1종 이상의 다른 올레핀으로부터 유도된 소수의 단위(몰%)와 함께 포함하는 혼성중합체일 수 있는 에틸렌-기재 중합체로부터 유도된다. 전형적으로 바람직하게는 중합체는 에틸렌의 단일중합체, 특히 고압 저 밀도 폴리에틸렌(HPLDPE)이다. 이러한 중합체는 에틸렌 단량체를 중합하기 위하여 자유 라디칼 화학을 사용하는 고압 방법에서 제조된다. 전형적인 중합체 밀도는 약 0.91 내지 약 0.94 그램/입방 센티미터(g/cm³)이다. 저 밀도 폴리에틸렌은 약 0.01 내지 약 150 g/10분의 용융 지수(I₂)를 가질 수 있다. 또한, 고 분지화 에틸렌-기재 중합체, 예컨대 LDPE는 "고압 에틸렌 중합체"로서 칭해질 수 있으며, 이것은 중합체가, 자유 라디칼 개시제, 예컨대 과산화물의 사용과 함께 13,000 psig(pound per square inch gauge) 초과의 압력하에 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 부분적으로 또는 전부 단일중합 또는 공중합 된다는 것을 의미한다(예를 들어, USP 4,599,392호 (맥킨니(McKinney) 등) 참조). 방법은 단량체/공단량체 물질로부터 장쇄 분지를 포함하는 상당한 분지를 갖는 중합체를 생성한다.
- [0051] 상기 인지된 바와 같이, 분지가 유도되는 에틸렌-기재 중합체를 형성하는데 사용될 수 있는 공단량체로는 비제한적으로 전형적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀 공단량체를 들 수 있다. 예를 들어, α-올레핀 공단량체는 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있거나; 별법으로, α-올레핀 공단량체는 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.
- [0052] 공정
- [0053] 실록산, 전형적으로 바람직하게는 폴리실록산은 에틸렌-기재 중합체와의 반응 공정 전에 또는 그와 별도로 제조될 수 있다. 다른 개시된 방법에서, 폴리실록산은 잘 교반되는 반응기, 예컨대 관형 반응기 또는 오토클레이브 반응기내에서 에틸렌-기재 중합체의 존재하에 동일계에서 형성될 수 있다.
- [0054] 에틸렌-기재 중합체는 에틸렌의 존재하에 형성된다. 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 에틸렌-기재 중합체 분자의 라디칼화된 폴리실록산 분자로의 자유 라디칼 그래프팅에 의해 형성된다. 일 실시양태에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 라디칼화된 폴리실록산 자리로부터 자유 라디칼 에틸렌 중합에 의해 형성된다. 폴리실록산, 치환기 에틸렌-기재 중합체 분지 및 그의 개시된 중합체로의 조합의 형성을 위한 다른 실시양태의 방법이 존재할 수 있다.

- [0055] 일 실시양태에서, 분자가 유도되는 에틸렌-기재 중합체 및 폴리실록산은 본 발명의 중합체를 형성하기 위하여 사용되는 반응 공정에 대해 외부에서 제조되고, 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌의 존재하에서 공동 반응기에 조합되고, 2개의 중합체는 공정 조건 및 반응물에 노출되어 본 발명의 중합체의 형성을 수행한다.
- [0056] 일 실시양태에서, 분자가 유도되는 에틸렌-기재 중합체 및 폴리실록산은 모두 동일한 공정의 상이한 앞부분에서 제조된 후, 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌의 존재하에서 공정의 공동 하류 부분에서 함께 조합된다. 폴리실록산 및 치환기 에틸렌-기재 중합체는 별도의 전방 반응 영역 또는 구역, 예컨대 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 본 발명의 중합체의 형성을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 자유 라디칼 생성 화합물을 하류 반응 영역 또는 구역에 첨가하여 반응을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 촉매를 첨가하여 하류 반응 영역 또는 구역에서 반응을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 추가의 새로운 에틸렌을 전방 반응 영역 또는 구역의 공정 하류에 첨가하여 에틸렌-기재 중합체 분자의 형성 및 폴리실록산으로의 그래프팅, 및 본 발명의 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 폴리실록산의 직접적인 반응을 모두 촉진시킨다. 일부 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.
- [0057] 한 동일계 실시양태에서, 폴리실록산은 제1 또는 전방 반응 영역 또는 구역, 예컨대 제1 오토클레이브 또는 관형 반응기의 상류 부분에서 생성된다. 이어서, 생성된 생성물 스트림은 자유 라디칼 중합 조건하에 에틸렌이 존재하는 하류 반응 영역 또는 구역으로 전달된다. 이러한 조건은 에틸렌-기재 중합체의 형성 및 폴리실록산으로의 그래프팅 뿐만 아니라, 본 발명의 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 폴리실록산 상 하나 이상의 라디칼화된 자리와의 직접적인 반응을 모두 지지한다. 일부 공정에서, 자유 라디칼 생성 화합물을 하류 반응 영역 또는 구역에 첨가하여 그래프팅 반응을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 촉매를 첨가하여 하류 반응 영역 또는 구역에서 그래프팅 및 반응을 촉진시킨다. 일부 공정에서, 추가의 새로운 에틸렌을 전방 반응 영역 또는 구역의 공정 하류에 첨가하여 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 형성 및 그래프팅, 및 개시된 에틸렌 중합체를 형성하기 위한 에틸렌 단량체와 폴리실록산의 반응을 모두 촉진시킨다. 일부 공정에서, 전방 반응 영역 또는 구역으로부터의 생성물 스트림을 하류 반응 영역 또는 구역에 도달하기 전에 처리하여 에틸렌-기재 중합체 형성, 에틸렌-기재 중합체의 폴리실록산으로의 그래프팅 또는 에틸렌 단량체와 폴리실록산의 반응을 억제할 수 있는 이전 반응으로부터의 임의의 잔류물 또는 부산물을 중화시켜 본 발명의 중합체를 형성한다.
- [0058] 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 제조를 위하여, 고압 자유 라디칼 개시 중합 방법이 전형적으로 사용된다. 2 가지 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(m), 바람직하게는 1000 내지 2000 m일 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.
- [0059] 일 실시양태에서, 촉매 또는 개시제가 자유 라디칼 중합이 유발되는 반응 구역 전에 주입된다. 일 실시양태에서, 폴리실록산은 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 분자화된 또는 비분자화된 알칸의 혼합물에 용해된 개시제를 반응기로 공급함으로써 이루어질 수 있다.
- [0060] 일 실시양태에서, 공정은 전환 효율을 개선시키기 위하여 공정 재순환 루프를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 하류 반응 영역 또는 구역은, 고 분자화 에틸렌-기재 중합체가 폴리실록산으로부터 상 분리되는 온도보다 낮은 온도에서 유지될 수 있다. 공중합이 일어나는 반응기는, 반응기에서 중합가능한 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 농도를 최대화시키기 위하여 고 중합체 ("고체") 농도를 갖는 반응기, 예컨대 루프 반응기인 것이 바람직하다. 일 실시양태에서, 재순환 루프를 처리하여 폴리실록산 또는 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 중합을 억제하거나, 개시된 에틸렌 중합체를 형성하는 반응을 억제할 수 있는 이전 반응 사이클로부터의 잔류물 또는 부산물을 중화시킬 수 있다. 일 실시양태에서, 새로운 단량체를 이러한 스트림에 첨가한다.

- [0061] 에틸렌-기재 중합체의 제조에 사용되는 에틸렌은 정제된 에틸렌일 수 있으며, 이것은 루프 재순환 스트림으로부터 극성 성분을 제거하거나, 단지 새로운 에틸렌만이 폴리실록산의 제조에 사용되는 반응 시스템 구성을 사용함으로써 얻어진다. 정제된 에틸렌이 에틸렌-기재 중합체의 제조에 필요한 것은 전형적인 것이 아니다. 이 경우, 재순환 루프로부터의 에틸렌이 사용될 수 있다.
- [0062] 방법이 폴리실록산의 존재하에 에틸렌의 단일중합 또는 폴리실록산의 존재하에 1종 이상의 다른 공단량체와 에틸렌의 공중합에 사용될 수 있되, 단 이러한 공단량체는 자유 라디칼 조건하에, 바람직하게는 고압 조건하에 에틸렌과 공중합하여 고 분자화 에틸렌-기재 중합체를 형성한다.
- [0063] 사슬 전달제 또는 텔로겐 (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 0.03 내지 10 중량%이다.
- [0064] 분자량과 반비례 관계인 중합체의 용융 지수 (MI 또는 I₂)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.
- [0065] 수소는 고압 자유 라디칼 중합을 위한 사슬 전달제인 것으로 나타났다. 개시된 방법을 위한 반응 구역에서 제조된 분자량의 제어는 수소를 축매 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.
- [0066] 본 발명의 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% (wt %)의 통상적인 양으로 사용될 수 있다. 바람직한 개시제는 t-부틸 페옥시 피발레이트, 디-t-부틸 페옥시드, t-부틸 페옥시 아세테이트 및 t-부틸 페옥시-2-헥사노에이트 또는 이들의 혼합물이다. 이러한 유기 페옥시 개시제는 중합성 단량체의 중량을 기준으로 0.005 내지 0.2 중량%의 통상적인 양으로 사용된다.
- [0067] 과산화물 개시제는, 예를 들어 유기 과산화물일 수 있다. 예시적인 유기 과산화물로는 비제한적으로 시클릭 페옥시드, 디아실 페옥시드, 디알킬 페옥시드, 히드로페옥시드, 페옥시카르보네이트, 페옥시디카르보네이트, 페옥시에스테르 및 페옥시케탈을 들 수 있다.
- [0068] 예시적인 시클릭 페옥시드로는 비제한적으로 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리페옥소난을 들 수 있다. 이러한 시클릭 페옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고녹스(TRIGONOX) 301 (아크조 노벨(Akzo Nobel); 네덜란드 아른헴 소재)하에 시판되고 있다. 예시적인 디아실 페옥시드로는 비제한적으로 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 페옥시드를 들 수 있다. 이러한 디아실 페옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 36 (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 디알킬 페옥시드로는 비제한적으로 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산; 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥신-3; 디-tert-아밀 페옥시드; 디-tert-부틸 페옥시드; 및 tert-부틸 큐밀 페옥시드를 들 수 있다. 이러한 디알킬 페옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 101, 트리고녹스 145, 트리고녹스 201, 트리고녹스 B 및 트리고녹스 T (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 히드로페옥시드로는 비제한적

으로 tert-아밀 히드로페옥시드; 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로페옥시드를 들 수 있다. 이러한 히드로페옥시드는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 TAHF 및 트리고녹스 TMBH (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 페옥시카르보네이트로는 비제한적으로 tert-부틸페옥시-2-에틸헥실 카르보네이트; tert-아밀페옥시-2-에틸헥실 카르보네이트; 및 tert-부틸페옥시 이소프로필 카르보네이트를 들 수 있다. 이러한 페옥시카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 117, 트리고녹스 131 및 트리고녹스 BPIC (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 페옥시디카르보네이트로는 비제한적으로 디(2-에틸헥실) 페옥시디카르보네이트; 및 디-sec-부틸 페옥시디카르보네이트를 들 수 있다. 이러한 페옥시디카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 EHP 및 트리고녹스 SBP (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 페옥시에스테르로는 비제한적으로 tert-아밀 페옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-아밀 페옥시네오데카노에이트; tert-아밀 페옥시피발레이트; tert-아밀 페옥시벤조에이트; tert-아밀 페옥시아세테이트; 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일페옥시)헥산; tert-부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-부틸 페옥시네오데카노에이트; tert-부틸 페옥시네오헵타노에이트; tert-부틸 페옥시피발레이트; tert-부틸 페옥시디에틸아세테이트; tert-부틸 페옥시이소부티레이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페옥시네오데카노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 페옥시피발레이트; tert-부틸 페옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트; 큐밀 페옥시네오데카노에이트; tert-부틸 페옥시벤조에이트; 및 tert-부틸 페옥시아세테이트를 들 수 있다. 이러한 페옥시에스테르 용매는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 121; 트리고녹스 123; 트리고녹스 125; 트리고녹스 127; 트리고녹스 133; 트리고녹스 141; 트리고녹스 21; 트리고녹스 23; 트리고녹스 257; 트리고녹스 25; 트리고녹스 27; 트리고녹스 41; 트리고녹스 421; 트리고녹스 423; 트리고녹스 425; 트리고녹스 42; 트리고녹스 99; 트리고녹스 C; 및 트리고녹스 F (아크조 노벨)하에 시판되고 있다. 예시적인 페옥시케탈로는 비제한적으로 1,1-디(tert-아밀페옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸페옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산; 및 2,2-디(tert-부틸페옥시)-부탄을 들 수 있다. 이러한 페옥시케탈은, 예를 들어 상표명 트리고녹스 122, 트리고녹스 22, 트리고녹스 29 및 트리고녹스 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.

[0069] 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.

[0070] 일 실시양태에서, 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.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] 일 실시양태에서, 자유 라디칼 개시제 시스템은 사슬 전달제를 용매로서 또는 동시 주입용 블렌드로서 더 포함할 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 사슬 전달제는 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있으며, 비제한적으로 프로판, 이소부탄, 아세톤, 프로필렌, 이소프로판올, 부텐-1, 프로피온알데히드 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 시스

템으로 주입시킬 수 있다.

[0074] 일 실시양태에서, 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. 일 실시양태에서, 과산화물 개시제를 극성 공용매의 존재하에 탄화수소 용매에 용해시킬 수 있다.

[0075] 일 실시양태에서, 방법에 사용된 자유 라디칼 개시제는, 폴리실록산으로부터 추출가능한 수소를 추출함으로써 폴리실록산 상 그래프트 자리를 개시시킬 수 있다. 자유 라디칼 개시제의 예로는 상기 논의된 자유 라디칼 개시제, 예컨대 과산화물 및 아조 화합물을 들 수 있다. 일 실시양태에서, 또한 이온화 방사선을 사용하여 추출 가능한 수소를 유리시키고, 폴리실록산 상에 라디칼화된 자리를 생성할 수 있다. 유기 개시제는, 예를 들어 디큐밀 페옥시드, 디-tert-부틸 페옥시드, t-부틸 페벤조에이트, 벤조일 페옥시드, 큐멘 히드로페옥시드, t-부틸 페옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 페옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸 페옥시)헥산, 라우릴 페옥시드 및 tert-부틸 페아세테이트, t-부틸-a-큐밀 페옥시드, 디-t-부틸 페옥시드, 디-t-아밀 페옥시드, t-아밀 페옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, a, a '-비스(t-부틸페옥시)-1,3-디이소프로필벤젠, a, a '-비스(t-부틸페옥시)-1,4-디이소프로필벤젠, 2,5-비스(t-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산 및 2,5-비스(t-부틸 페옥시)-2,5-디메틸-3-헥신을 사용하여 추출가능한 수소를 추출하는 바람직한 수단이다. 바람직한 아조 화합물은 아조비스이소부틸 니트라이트이다.

[0076] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 촉매는 목적하는 조성 또는 유형의 중합체, 폴리실록산 또는 고 분자화 에틸렌-기재 중합체의 제조에 적합한 임의의 화합물 또는 화합물의 조합을 포함한다. 불균질한 촉매와 균질한 촉매 모두 및 이들의 조합물이 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 널리 공지된 지글러-나타(Ziegler-Natta) 조성물, 특히 2족 금속 할라이드 상에 지지된 4족 금속 할라이드 또는 혼합 할라이드 및 알콕시드 및 널리 공지된 크롬 또는 바나듐 기재 촉매를 포함하는 불균질한 촉매가 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 사용하기 위한 촉매는 비교적 순수한 유기 금속 화합물 또는 금속 착물, 특히 3 내지 10족 또는 란탄 계열로부터 선택된 금속을 기재로 하는 화합물 또는 착물을 포함하는 균질한 촉매일 수 있다. 1개 초과의 촉매가 시스템에 사용될 경우, 사용되는 임의의 촉매는 중합 조건하에 또 다른 촉매의 성능에 상당히 불리한 영향을 미치지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 촉매는 중합 조건하에 활성이 25% 초과, 보다 바람직하게는 10% 초과로 감소되지 않는다. 바람직한 촉매 시스템의 예는 USP 5,272,236호 (라이((Lai) 등); 5,278,272호 (라이 등); 6,054,544호 (핀레이슨(Finlayson) 등); 6,335,410호 (핀레이슨 등); 및 6,723,810호 (핀레이슨 등); 및 WO 2003/091262호 (보우시(Boussie) 등); 2007/136497호 (콘즈(Konze) 등); 2007/136506호 (콘즈 등); 2007/136495호 (콘즈 등); 및 2007/136496호 (아보에렐라(Aboeella) 등)에서 찾을 수 있다. 다른 적합한 촉매는 미국 특허 공보 제 2007/0167578호 (아리올라(Arriola) 등)에서 찾을 수 있다.

[0077] 일 실시양태에서, 배위-촉매 작용 중합 방법이 폴리실록산의 형성에 사용될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 촉매 시스템은 에틸렌 공급물 중 불순물 및 자유 라디칼 개시제로부터의 분해 생성물로부터 생성된 극성 불순물에 대해 적합한 내성을 가질 것이다. 타겟(target) 촉매 효율에 대한 반응기의 앞부분으로 공급되는 극성 불순물의 양의 제어는, 공정 재순환 스트림에 응축된 물질의 양에 의해 개시제 혼합물에 사용되는 극성 용매의 양을 제어함으로써 수행될 수 있다. 배위 촉매의 유형은 USP 5,272,236호 및 5,278,272호에 기재된 바와 같은 기하 구속 촉매(CGC)를 포함할 수 있다. 이러한 CGC 시스템에서 바람직한 촉매는 비스((2-옥소일-3-(1,1-디메틸에틸)펜-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시) 프로판-1,2-디일지르코늄(IV) 디메틸 및 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시)-트랜스-시클로-헥산-1,2-디메틸페닐-1,2-디일지르코늄(IV) 디메틸을 포함하는, 비페닐-페놀 리간드를 갖는 지르코늄 촉매의 일반적인 부류를 포함할 수 있으며, 이것은 그것이 극성 불순물에 대해 양호한 내성을 갖는 것으로 공지되어 있기 때문이다. 탄소 라디칼을 생성하는 자유 라디칼 개시제는 시스템 중 극성 불순물의 양을 감소시키고, 잠재적으로 더 많은 통상적인 촉매의 사용을 가능하게 만든다. 탄소-중심 자유 라디칼 발생제의 예로는, 비제한적으로 아조-비스-이소부티로-니트릴을 포함하는 아조 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물은 약 30 내지 약 250°C의 반감기 분해 온도를 가질 수 있다. 탄소-탄소 개시제(이의 예로는 디메틸 디페닐 부탄, 디메틸 디페닐 헥산 및 이들의 유도체를 들 수 있음)를 사용하여 금지된 작동 조건하에 적합한 반감기 시간에 도달할 수 있다.

[0078] 착물 금속 촉매를 사용하는 일 실시양태에서, 공촉매, 바람직하게는 양이온 형성 공촉매, 강한 루이스산(Lewis acid) 또는 이들의 조합과의 조합에 의해 이러한 촉매를 활성화시켜 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 사용하기에 적합한 공촉매는 중합체 또는 올리고머 알루미녹산, 특히 메틸 알루미녹산 뿐만 아니라, 불활성 상용성 비배위 이온 형성 화합물을 포함한다. 또한, 소위 개질된 메틸 알루미녹산 (MMAO)이 공촉매로서 사용하기에 적합하다. 이러한 개질된 알루미녹산의 제조를 위한 한 기술은 USP 5,041,584호 (크라포(Crapo) 등)에 개시되어

있다. 또한, 알루미녹산은 USP 5,542,199호 (라이 등); 4,544,762호 (카민스키(Kaminsky) 등); 5,015,749호 (슈미트(Schmidt) 등); 및 5,041,585호 (데아벤포트(Deavenport) 등)에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다. 다른 바람직한 공촉매는 불활성 비배위 봉소 화합물, 예컨대 퍼플루오로아릴보란 ($B(C_6F_5)_3$) 및 (비스-수소화된 텔로우알킬)메틸암모늄 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트) (일반적인 화학 구조 ($[R_2NCH_3]+[B(C_6F_5)_4]-$) (식 중, R은 C_{14} , C_{16} 또는 C_{18} 알킬일 수 있음)를 갖는 착물의 혼합물임)로서 공지된 화합물의 부류이다. 다른 바람직한 공촉매는 미국 특허 공보 제2007/0167578호에서 찾을 수 있다.

[0079]

일 실시양태에서, 가공 보조제, 예컨대 가소제가 본 발명의 중합체에 포함될 수 있다. 이러한 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 (켐투라 코포레이션(Chemtura Corp.); 미국 코네티컷주 미들베리 소재) 및 쉘플렉스(SHELLFLEX) 371 나프텐 오일 (쉘 루브리컨츠(Shell Lubricants); 미국 텍사스주 휴斯顿 소재)을 포함한다. 한가지 다른 적합한 오일은 투플로(TUFFLO) 오일 (리온텔 루브리컨츠(Lyondell Lubricants); 미국 텍사스주 휴斯顿 소재)이다.

[0080]

일 실시양태에서, 본 발명의 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. 일 실시양태에서, 중합체 첨가제로는 비제한적으로 자외선 광 흡수제, 정전기 방지제, 안료, 염료, 기핵제, 충전제, 슬립제, 난연제, 가소제, 가공 보조제, 윤활제, 안정화제, 연기 억제제, 점도 제어제 및 블록화방지제(anti-blocking agent)를 들 수 있다. 중합체 조성물은, 예를 들어 본 발명의 중합체의 중량을 기준으로, 1종 이상의 첨가제를 합한 중량 기준으로 10% 미만으로 포함할 수 있다.

[0081]

본 발명의 중합체는 추가로 배합될 수 있다. 한 본 발명의 중합체 조성물에서, 1종 이상의 산화방지제가 중합체로 더 배합되고, 배합된 중합체는 펠렛화될 수 있다. 배합된 중합체는 임의의 양의 1종 이상의 산화방지제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 배합된 중합체는 중합체 1 백만부 당 200 내지 600부의 1종 이상의 폐놀계 산화방지제를 포함할 수 있다. 또한, 배합된 중합체는 중합체 1 백만부 당 800 내지 1200부의 포스파이트-기재 산화방지제를 포함할 수 있다. 배합된 중합체는 중합체 1 백만부 당 300 내지 1250부의 칼슘 스테아레이트를 더 포함할 수 있다.

[0082]

용도

[0083]

본 발명의 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. 에틸렌 중합체를 포함하는 열가소성 조성물은 다른 천연 또는 합성 물질, 중합체, 첨가제, 보강제, 내발화성 첨가제, 산화방지제, 안정화제, 착색제, 증량제, 가교제, 발포제 및 가소제 외의 블렌드를 포함한다.

[0084]

본 발명의 중합체는 다른 용도를 위한 섬유의 제조에 사용될 수 있다. 본 발명의 중합체 또는 본 발명의 중합체를 포함하는 블렌드로부터 제조될 수 있는 섬유는 스테이플 섬유, 토타우(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 스판-본디드 용융 블로운 기술, USP 4,413,110호 (카베시(Kavesh) 등)에 개시된 바와 같은 젤-스펀 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 얀 또는 섬유를 포함한다.

[0085]

본 발명의 중합체는 투명한 수축 필름, 콜레이션(collation) 수축 필름, 캐스트 연신 필름, 사일리지(silage) 필름, 연신 후드, 실란트 및 기저귀 백시트(diaper backsheets)를 비롯한(그러나, 이에 한정되는 것은 아님) 다양한 필름에 사용될 수 있다.

[0086]

또한, 본 발명의 중합체는 다른 직접적인 최종 사용 용도에 유용하다. 본 발명의 중합체는 사출 성형, 블로우 성형 방법 또는 회전성형 방법의 사용을 포함하는 성형품을 형성하는 진공 형성 작업을 위한 시트 압출에서 와

이어 및 케이블 코팅 작업에 유용하다. 또한, 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물은 통상적인 폴리올레핀 가공 기술을 사용하여 제품으로 형성될 수 있다.

[0087] 본 발명의 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; 밸포체 제품 (개방 및 밀폐 기포 둘다); 다른 열가소성 중합체, 예컨대 고밀도 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.

[0088] 본 발명의 중합체의 추가의 처리는 다른 최종 사용에 대한 용도를 위하여 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, 본 발명의 중합체를 포함하는 포말화된 밸포체가 또한 형성될 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 임의의 공지된 수단, 예컨대 과산화물, 전자빔, 실란, 아지드 또는 다른 가교 기술의 사용에 의해 가교될 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 예를 들어 (예를 들어, 말레산 무수물 (MAH), 실란 또는 다른 그래프팅제의 사용에 의한) 그래프팅, 할로겐화, 아민화, 술폰화 또는 다른 화학적 개질에 의해 화학적으로 개질될 수 있다.

[0089] 첨가제를 본 발명의 중합체의 후-형성에 첨가할 수 있다. 적합한 첨가제는 안정화제, 충전제, 예컨대 점토, 활석, 이산화티타늄, 제올라이트, 분말화된 금속을 포함하는 유기 또는 무기 입자, 탄소 섬유, 규소 니트라이드 섬유, 강철 와이어 또는 메시를 포함하는 유기 또는 무기 섬유, 및 나일론 또는 폴리에스테르 코딩, 나노크기 입자, 점토 등; 접착성부여제, 파라핀 또는 나프텐 오일을 포함하는 오일 증량제; 및 실시양태의 방법에 따라 제조되거나 제조될 수 있는 다른 중합체를 포함하는 다른 천연 및 합성 중합체를 포함한다.

[0090] 본 발명의 중합체와 다른 폴리올레핀의 블렌드 및 혼합물이 생성될 수 있다. 본 발명의 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), 고암 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 플라스토머 및 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌-기재 공중합체 (예를 들어, 상표명 버시파이(VERSIFY; 상표명) 플라스토머즈 앤드 엘라스토머즈 (더 나우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company)) 및 비스타맥스(VISTAMAXX; 상표명) (엑손모빌 케미칼 컴파니))가 본 발명의 중합체를 포함하는 블렌드 중 성분으로서 유용할 수 있다.

[0091] 본 발명의 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, 본 발명의 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, 중합체를 폴리올레핀 및 임의로 가교제 또는 가황제와 블렌딩함으로써 제조된다. 상기 블렌드는 성형품의 형성, 및 임의로 생성된 성형품의 가교에 사용될 수 있다. 여러가지 성분을 사용하는 유사한 절차가 이전에 USP 6,797,779호 (아즈바니(Ajbani) 등)에 개시되었다.

[0092] 정의

[0093] 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, 특히 출원 또는 공보의 내용은, 특히 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).

- [0094] 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 미만인 값을 함유하거나 1 초과의 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.
- [0095] 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 실록산 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.
- [0096] 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 마크로 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.
- [0097] 용어 "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 단량체를 중합함으로써 제조된 화합물을 의미한다. 따라서, 일반적인 용어 "중합체"는 용어 "단일중합체" (단지 한 가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하며, 미량의 불순물이 중합체 구조에 도입될 수 있는 것으로 이해됨) 및 하기 정의된 바와 같은 용어 "혼성중합체"를 포함한다.
- [0098] 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 초과의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.
- [0099] 용어 "에틸렌-기재 중합체"는 중합체의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌을 포함하며, 임의로 1종 이상의 공단량체를 포함할 수 있는 중합체를 의미한다.
- [0100] 용어 "에틸렌-기재 혼성중합체"는 혼성중합체의 중량을 기준으로 다량의 중합된 에틸렌을 포함하고, 1종 이상의 공단량체를 포함하는 혼성중합체를 의미한다.
- [0101] ¹³C NMR 분석에서 알킬 분자의 보고의 맥락에서 사용된 용어 "감지가능하지 않은"이란 제공된 신호 대 노이즈 비에서 분자가 검출될 수 없음을 의미한다.
- [0102] 본원에서 사용된 용어 "다부분 반응기"는 반응 구역이 전형적으로 공급 포트 및/또는 하나 이상의 물리적 배리어를 포함하는 다중 반응 구역을 갖는 반응기를 의미한다.
- [0103] 본 발명의 추가의 실시양태
- [0104] 본 발명의 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌 및 실록산으로부터 유도된 단위를 포함하며, 중합체는 ¹³C 핵 자기 공명 (NMR)에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자 당 0.15개 이상 또는 0.5개 이상 또는 0.8개 이상의 아밀기 단위를 갖는다.
- [0105] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 규소 원자에 결합된 에틸렌의 일부분을 포함한다.
- [0106] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 규소 원자에서 실록산에 결합된 하나 이상의 에틸렌-기재 중합체 분자를 포함한다.
- [0107] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체의 규소 원자에서 실록산에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분자는 장쇄 분자를

함유한다.

- [0108] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체의 실록산 단위는 100 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 실록산 중합체로부터 유도된다.
- [0109] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 중합체의 실록산 단위는 100 센티스토크 이상의 점도를 갖는 실록산 중합체로부터 유도된다.
- [0110] 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 C6+ 분지 단위를 포함한다.
- [0111] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 감지가능하지 않은 메틸 분지를 포함한다.
- [0112] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 감지가능하지 않은 프로필 분지를 포함한다.
- [0113] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 ^{13}C NMR에 의해 측정시 1000개의 탄소 원자당 5개 이하 또는 3개 이하 또는 2개 이하의 아밀기 단위를 포함한다.
- [0114] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 피크 용융온도 $T_m(\text{ }^\circ\text{C})$ 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- $$T_m < 771.5 (\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cc/g}) \times (\text{밀도}) - 604 (\text{ }^\circ\text{C}).$$
- [0115] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 피크 용융온도 $T_m(\text{ }^\circ\text{C})$ 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- $$T_m < 771.5 (\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{cc/g}) \times (\text{밀도}) - 605.5 (\text{ }^\circ\text{C}).$$
- [0116] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 용해열 (H_f) ($\text{줄}/\text{그램} (\text{J/g})$) 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- $$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cc/g}^2) \times (\text{밀도}) - 2009 (\text{J/g}).$$
- [0117] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 하기 수학적 관계를 만족시키는 용해열 (H_f) ($\text{줄}/\text{그램} (\text{J/g})$) 및 밀도(g/cm^3)를 갖는다:
- $$H_f < 2333 (\text{J} \cdot \text{cc/g}^2) \times (\text{밀도}) - 2020 (\text{J/g}).$$
- [0118] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 0.93 g/cm^3 이상의 밀도를 갖는다.
- [0119] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 15 미만 또는 5 미만 또는 3 미만의 용융지수 (I_2)를 갖는다.
- [0120] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 0.1 초과 또는 0.5 초과의 용융지수 (I_2)를 갖는다.
- [0121] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 13 이상 또는 20 이상 또는 40 이상 또는 100 이상 또는 200 이상의 용융유속비 (I_{10}/I_2)를 갖는다.
- [0122] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 100 이상 또는 200 이상의 용융유속비 (I_{10}/I_2)를 갖는다.
- [0123] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 15 미만의 I_2 및 13 초과의 I_{10}/I_2 를 갖는다.
- [0124] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 5 미만 또는 3 미만의 I_2 및 30 초과 또는

40 초과의 I_{10}/I_2 를 갖는다.

- [0129] 일 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체는 20 미만 또는 15 미만의 I_2 및 12 초과의 I_{10}/I_2 를 갖는다.
- [0130] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 5 내지 14 또는 5 내지 10의 분자량 분포를 갖는다.
- [0131] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 중량을 기준으로 20 내지 40 중량%의 실록산을 포함한다.
- [0132] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 중합체 실시양태 중 어느 것의 본 발명의 중합체를 포함하는 조성물이다.
- [0133] 일 실시양태에서, 상기 실시양태의 조성물은 1종 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0134] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 조성물 실시양태 중 어느 것의 조성물을 포함하는 용품이다.
- [0135] 일 실시양태에서, 용품은 조성물 실시양태 중 어느 것의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함한다.
- [0136] 일 실시양태에서, 상기 용품 실시양태 중 어느 것의 용품은 필름 형태이다.
- [0137] 일 실시양태에서, 상기 필름 실시양태의 필름은 실록산이 필름 표면에 대해 이동하지 않도록 하는 마찰 계수 (COF)를 갖는다.
- [0138] 일 실시양태에서, 상기 필름 실시양태의 필름의 운동 COF는 0.2 미만이다.
- [0139] 일 실시양태에서, 상기 필름 실시양태의 필름의 정적 COF는 0.25 미만이다.
- [0140] 일 실시양태에서, 본 발명은
- [0141] A. 제1 반응기 또는 대부분 반응기의 제1 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 1종 이상의 실록산을 에틸렌과 접촉시키는 단계; 및
- [0142] B. 하나 이상의 다른 반응기 또는 대부분 반응기의 후속 부분에서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 실록산을 추가의 에틸렌과 반응시켜 실록산에 결합된 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성하는 단계
- [0143] 를 포함하는, 에틸렌 및 실록산으로부터 유도된 단위를 포함하는 중합체의 제조 방법이다.
- [0144] 한 방법 실시양태에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 에틸렌 단량체를 실록산과 결합시켜 에틸렌-실록산 부분을 형성하고, 생성된 부분을 적어도 추가의 에틸렌 단량체와 결합시켜 에틸렌-기재 중합체 분지를 형성함으로써 형성된다.
- [0145] 한 방법 실시양태에서, 에틸렌-기재 중합체 분지는 실록산과 별도로 형성된 후, 실록산에 그래프팅된다.
- [0146] 일 실시양태에서, 본 발명은 방법 실시양태 중 어느 것에 의해 제조된 중합체이다.
- [0147] 일 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 용매 추출에 의해 추출가능한 40 중량% 미만 또는 30 중량% 미만 또는 20 중량% 미만 또는 10 중량% 미만의 실록산을 포함한다.
- [0148] 일 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 용매 추출에 의해 추출가능한 40 중량% 미만 또는 30 중량% 미만 또는 20 중량% 미만 또는 10 중량% 미만의 실록산을 포함한다.
- [0149] 실험
- [0150] 기준 수지
- [0151] 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.

[0152]

<표 1>

CAR 특성

시판용 수지	밀도 (g/cm ³)	용융 지수 (I ₂) (g/10 분)	용해열 (J/g)	피크 T _m (°C)	gpcBR 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.

[0153]

시험 방법

[0154]

밀도

[0155]

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

[0156]

용융 지수

[0157]

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

[0158]

실록산에 대한 점도 측정

[0159]

100,000 센티스토크 이하의 점도가 유리 모세관 점도계, 예컨대 우벨로데(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 ASTM D-445, IP 71 (25°C 하에 일정한 온도의 수조, 15분 이상의 평형 시간)에 의해 측정될 수 있다. 100,000 센티스토크 초과의 점도는 회전 점도계, 예컨대 브룩필드 엔지니어링 래버러터리즈(Brookfield Engineering Laboratories)로부터 입수가능한 브룩필드 싱크로-렉트릭(Synchro-lectric) 점도계 또는 웰즈(Wells)-브룩필드 코어/플레이트 점도계를 사용하여 25°C에서 시험 방법 ASTM D-1084(컵/스핀들 점도계의 경우) 및 25°C에서 ASTM D-4287(콘/플레이트 점도계의 경우)을 이용하여 측정될 수 있다.

[0160]

DSC 결정화도

[0161]

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 인스트루먼츠(TA Instruments); 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)를 사용하여 시험을 수행한다. 시험 동안, 50 m1/분의

질소 폐징 기체 유속이 사용된다. 수지를 공기중에서 1500 psi의 압력하에 350°C에서 5분 동안 3 mm의 두께 x 1 인치의 환형 플라크로 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 팬(약 50 mg)에 넣고, 크림핑 차단한다. 이어서, 샘플을 그의 열적 거동에 대해 시험한다.

[0163] 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), 융해열(H_f) (J/g) 및 수학식 2를 사용하여 계산된 폴리에틸렌 샘플에 대한 %결정화도이다:

[0164] <수학식 2>

$$\% \text{결정화도} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100.$$

[0166] 융해열(H_f) 및 피크 용융 온도는 제2 가열 곡선으로부터 보고된다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 결정된다.

[0167] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)

[0168] GPC 시스템은 온-보드(on-board) 시차 쿨절계(RI)가 장착된 워터스(Waters)(미국 매사추세츠주 밀포드 소재) 150°C 고온 크로마토그래프(다른 적합한 고온 GPC 기기는 폴리머 래버러티리즈(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 암하스트 소재) 2 각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040, 및 비스코텍(Viscotek)(미국 텍사스주 휴스톤 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 래버러티리즈(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 패킹의 4개의 30 cm 폴리머 랩스(Polymer Labs) 컬럼(MixA LS, 폴리머 랩스)이 사용될 수 있다. 샘플 캐리셀(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.

[0169] 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 래버러티리즈(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 수학식 3을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다(문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨):

[0170] <수학식 3>

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$$

[0172] 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 a로 칭해짐) 값의 상이한 선택으로부터 생성될 수 있으며, 일반적으로 통상적으로 보정된 3D-GPC로서 칭해진다.

[0173] 3D-GPC를 사용한 절대 중량 평균 분자량 (" M_w , Abs") 및 고유 점도는 또한 상기 언급된 동일한 조건을 이용하여 적합한 좁은 폴리에틸렌 표준물로부터 독립적으로 얻어진다. 이러한 좁은 선형 폴리에틸렌 표준물은 폴리머 래버리터리즈(영국, 쉬롭셔 소재; 부품 번호 PL2650-0101 및 PL2650-0102)로부터 얻을 수 있다.

[0174] 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 코포레이션(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(Kratchivil) (문헌 [Kratchivil, 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 초과의 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.

[0175] 3D-GPC에 의한 gpcBR 분지화 지수

[0176] 3D-GPC 구성에서, 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 표준물은 2개의 중합체 유형, 즉 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 각각에 대해 독립적으로 마크-휴잉크 상수, K 및 a를 측정하는 데 사용될 수 있다. 이들은 하기 방법의 응용에서 윌리엄스 및 워드 폴리에틸렌 당량 분자량을 개선하는 데 사용될 수 있다.

[0177] 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 검출 가능한 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 4 및 5에 나타낸 바와 같이 용리 부피의 함수로서 폴리에틸렌 분자량 및 폴리에틸렌 고유 점도에 대한 2개의 선형 기준 통상 보정("cc")을 구축하는 데 사용된다:

[0178] <수학식 4>

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{PE} + 1}} \cdot M_{PS}^{\frac{\alpha_{PS} + 1}{\alpha_{PE} + 1}}$$

[0180] <수학식 5>

$$[\eta]_{PE} = \frac{K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1}}{M_{PE}}$$

[0182] 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 빙도 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 별크 M_w 를 얻을 수 있다. 상기 방법은 g'

측정에서 요구되는 농도 검출기 신호에 대한 광 산란 검출기 신호의 슬라이스-바이-슬라이스의 비율을 피한다.

[0183] <수학식 6>

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

[0184]

[0185] 수학식 6의 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 7에 나타낸 면적법에 의해 얻어진다:

[0186] <수학식 7>

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

[0187]

[0188] 상기 식에서, DP_i 는 온라인 점도계로부터 직접 모니터링된 차압 신호를 나타낸다.

[0189] gpcBR 분자화 지수를 측정하기 위해, 샘플 중합체에 대한 광 산란 용리 면적은 샘플의 문자량을 측정하는 데 사용된다. 샘플 중합체에 대한 점도 검출기 용리 면적은 샘플의 고유 점도 (IV 또는 $[\eta]$)를 측정하는 데 사용된다.

[0190] 먼저, 선형 폴리에틸렌 표준물 샘플, 예컨대 SRM1475a 또는 등가물에 대한 문자량 및 고유 점도는 수학식 8 및 9에 따라 용리 부피의 합수로서 문자량 및 고유 점도 모두에 대한 통상적인 보정을 사용하여 측정된다:

[0191] <수학식 8>

$$Mw_{CC} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i$$

[0192]

[0193] <수학식 9>

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

[0194]

[0195] 수학식 10은 gpcBR 분자화 지수를 측정하는 데 사용된다:

[0196] <수학식 10>

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

[0197]

[0198] 상기 식에서, $[\eta]$ 는 측정된 고유 점도이고, $[\eta]_{CC}$ 는 통상적인 보정으로부터의 고유 점도이고, M_w 는 측정된 중량 평균 문자량이고, $M_{w,CC}$ 는 통상적인 보정의 중량 평균 문자량이다. 수학식 6을 이용한 광 산란(LS)에 의한 M_w 는 통상적으로 절대 M_w 로 칭해지는 한편; 통상적인 GPC 문자량 보정 곡선을 이용한 수학식 8로부터의 $M_{w,CC}$ 는 흔히 중합체 사슬 M_w 로서 칭해진다. "cc"라는 아랫첨자를 갖는 모든 통계값은 이를 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.

[0199] K 및 α 값이 결정되면, 분자화된 샘플을 이용하여 절차를 반복한다. 분자화된 샘플은 최상의 "cc" 보정값으로서

최종 마크-휴잉크 상수를 사용하고 수학식 6 내지 10을 적용하여 분석한다.

[0200] gpcBR의 해석은 간단하다. 선형 중합체의 경우, 수학식 10으로부터 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 분자화의 결과로서 문자 크기 축소 효과로 인해 분획성 IV 변화를 나타낸다. 0.5 또는 2.0의 gpcBR값은 당량의 선형 중합체 문자에 대한 각각 50% 및 200% 수준에서의 IV의 문자 크기 축소 효과를 의미할 것이다.

[0201] 이러한 특정 실시예의 경우, g' 지수 및 분자화 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 문자량에서 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.

[0202] 핵 자기 공명 (^{13}C NMR)

[0203] 0.025 M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ (트리스(아세틸아세토네이토)-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 열선총을 사용하여 150°C로 가열함으로써 샘플을 용해 및 균질화 시킨다. 각각의 샘플을 육안으로 검사하여 균질성을 보장한다.

[0204] 브루커(BRUKER) DUAL DUL 고온 CRYOPROBE가 장착된 브루커 400 MHz 분광계를 사용하여 데이터를 수집한다. 데이터는, 데이터 파일 당 320 트랜센트(transient), 6초 폴스 반복 주연, 90도 플립 각도 및 120°C의 샘플 온도 와의 역 계이트 탈커플링을 사용하여 얻어진다. 모든 측정은 비-스파닝 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 삼조원소(triad)에 대한 것이다.

[0205] LDPE에서 다양한 분자 유형의 확인 및 정량화

[0206] 도 2는 LDPE (하기 샘플 C-3)의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내고, 다양한 분자 길이로부터 생성된 특징적인 피크를 나타낸다. 단지 가장 중요한 식별 피크만이 표지된다. 나머지 피크에 대한 배정은 표 2에 제공된다. C53은 탄소 1로서 계수되는 메틸을 갖는 5-탄소 분자 중 제3 탄소를 나타낸다.

[0207] <표 2>

폴리에틸렌에서 관찰된 1 내지 6개 또는 그 이상의 탄소의 분자에 대한
특징적인 화학적 이동

Br 길이	메린	알파	베타	Bx1 (메릴)	Bx2	Bx3	Bx4	Bx5	Bx6
1	33.3 \pm	37.6 \pm	27.5 \pm	-	-	-	-	-	-
2	39.8 \pm	34.1 \pm	27.3*	11.1 \pm	26.8 \pm	-	-	-	-
3	37.9 \pm	34.6*	27.3*	14.7 \pm	20.3 \pm	37.0 \pm	-	-	-
4	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	23.4 \pm	29.6	34.2	-	-
5	38.2*	34.6*	27.3*	14.1*	22.9*	32.7 \pm	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 분자와 중첩된다는 것을 의미함.

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

[0208]

[0209] C5 (아밀) 분자화의 측정

[0210] C5 (아밀) 분자는 32.7 ppm에서의 피크에 의해 측정된다. 1000개의 총 탄소 당 C5 분자의 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 분자의 수의 직접적인 측정이다. 도 3의 예는 1.67개의 C5 분자/1000C를 함유한다.

[0211]

C1 (메틸) 분자의 측정

- [0212] C1 분자는 약 20, 33.3, 37.6 및 27.5 ppm에서 피크를 생성한다. 도 4는 사슬 전달제 (CTA)로서 프로필렌을 사용하여 생성된 샘플 384561의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내므로, 상당한 수준의 C1 (메틸) 분자를 나타낸다. 이것은, 프로필렌이 CTA와 공단량체 둘다로서 작용하고, 에틸렌-프로필렌 LLDPE에서 관찰되는 바와 같이 C1 분자를 도입하기 때문이다.
- [0213] C3 (프로필) 분자의 측정
- [0214] C3 분자는 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 분자를 함유하는 HDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 이러한 특정 샘플은 부텐으로부터 매우 낮은 수준의 C2 분자화를 함유한다.
- [0215] C6+ 분자의 측정
- [0216] C6 및 더 긴 분자 (C6+)가 LDPE 스펙트럼에서 대수적으로 측정된다. 이것은 C4, C5 및 C6+ 분자로부터의 피크에서의 중첩때문이다. C4 및 C5는 독립적으로 측정될 수 있으며, 그들의 합은 이들의 2개 이상의 분포를 함유하는 피크로부터 뺀다. C6+ 분자는 LDPE 중 C6+ 분자의 직접적인 측정에 의해 측정되며, 여기서 긴 분자는 "사슬 말단"으로부터 구별되지 않는다. 6개 이상의 탄소의 모든 사슬 또는 분자의 말단으로부터 제3 탄소를 나타내는 32.2 ppm의 피크는 C6+의 측정에 사용된다.
- [0217] 마찰 계수 (COF)
- [0218] 샘플 제조 및 시험
- [0219] 4개의 창문 컷아웃(cutout)을 갖는 놋쇠 심, 12" x 13" x 0.002"를 사용하여 샘플을 압축 성형한다. 물질 4 g 을 각각의 컷아웃에 넣고, 이중 압반을 갖는 압축 성형기에 넣는다. 하부 압반을 190°C로 설정하고, 상부를 냉각 공정을 위하여 30°C로 설정한다. 샘플을 프레스에 넣고, 압반을 가열하면서 3분 동안 적용되는 3000 파운드의 압력으로 폐쇄시킨다. 그 후, 압력을 최대 10,000 파운드의 압력으로 램핑(ramping)시키고, 샘플을 추가의 3분 동안 가열한다. 가열 기간의 말엽에, 압력을 20,000 파운드로 램핑시키고, 샘플을 추가의 분 동안 가열 유지시킨다. 이러한 사이클 후, 압반을 개방하고, 조립체를 냉각 단계를 위하여 30°C로 설정된 상부 압반에 넣는다. 샘플을 가열 사이클에서와 동일한 공정을 통해 순환시킨다. 최종 필름 두께는 8 내지 10 mil 범위이다. 정적 및 운동 COF를 ASTM D 1994-08에 따라 측정한다.
- [0220] PDMS의 추출
- [0221] 샘플 2 g 및 에틸 아세테이트 25 g을 바이알에 첨가한 후, 실온에서 3시간 동안 진탕시킨다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 증발에 의해 건조시키기고, 칭량한다. 칭량된 투명한 PDMS 고체는 샘플 중 비그래프팅된 또는 자유 PDMS의 척도이다.
- [0222] 샘플 (본 발명의 종합체) 제조
- [0223] PE-그래프트-PDMS 종합체를 2000 bar에서 54 ml의 부피를 갖는 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR)에서 제조하였다. CSTR에는 외부 가열 자켓이 장착되었다. 교반기 속도는 2000 rpm(revolution per minute)이었다. 에틸렌 유속은 1000 g/h이었다. 폴리디메틸실록산 (PDMS) (다우 코닝 200 플루이드 5,000 CST)을 중량 기준으로 1:3의 비율로 에틸 아세테이트에 용해시켰다. 모든 실시예에 대해 PDMS의 존재하에 에틸렌 중합이 일어나도록 PDMS-용액을 94 g/h (24.4 g/h의 순수한 PDMS)의 유속으로 CSTR에 주입하였다. 프로피온알데히드 (PA)를 사슬 전달제 (CTA)로서 사용하였다. 개시제는 n-헵탄 500 ml에 용해된 tert-부틸 폐옥시아세테이트 2.3 g이었다. 샘플을 배기 폴리에틸렌 병에 수집하고, 과량의 기체를 배기시켰다.
- [0224] PE-그래프트-PDMS 종합체가 제조되는 공정 조건을 표 3에 보고하였다. PDMS 그래프팅의 결과를 표 4에 보고하였다. 3가지 PE-그래프트-PDMS 종합체 (샘플 1 내지 3) 및 3가지 비교예 LDPE (비교예 샘플 C1 내지 C3) 및 이들의 각각의 특성을 표 5A 내지 5D에 보고하였다. 비교예는 모두 고압 저 밀도 폴리에틸렌 (HPLDPE)이었다.

[0225]

<표 3>

PE-그래프트-PDMS 중합체의 제조를 위한 공정 조건

샘플	설명	반응 온도 (°C)	에틸렌 전환율%	% 자유 PDMS
1	열 전환 - 과산화물 없음	193	6	14
2	과산화물 사용됨, 프로피온알데히드 CTA	235 - 243	16.5 - 17.4	1.6
3	과산화물 사용되지만, 프로피온알데히드 없음	245	16	2.3

[0226]

[0227]

<표 4>

PDMS 그래프팅 결과

샘플	추출	총 중량% PDMS (NMR)	중량% 자유 PDMS (추출가능함) ⁱ	중량/중량 비 PDMS/LDPE	주요 PDMS 파크의 S/N
3	비추출된 A	25.5	2.4	0.34	1660
3	비추출된 B	23.2		0.30	3840
3	추출됨	21.7		0.28	920
2	비추출된 A	25.2	2.5	0.34	720
2	비추출된 B	22.4		0.29	760
2	추출됨	21.6		0.28	900
1	비추출됨	44.2	14.4	0.79	1610
1	추출됨	24.5		0.32	2000

실시예 3은 죄고 밀도 샘플임.

[0228]

[0229] 자유 PDMS를 제거하기 위한 추출 전후의 샘플을 비교하기 위한 NMR 결과는 측정된 추출가능한 중량 분율의 PDMS 와 양호하게 일치하였다. PDMS의 중량%는 다음과 같이 계산되었다:

[0230] <수학식 12>

$$[(\text{PDMS 적분}/2)*74.1 \text{ g/몰}] / [(\text{LDPE 적분} * 14 \text{ g/몰}) + (\text{PDMS 적분}/2)*74.1 \text{ g/몰})]$$

[0232]

PDMS 적분은 약 0.3 내지 2.2 ppm이었다. LDPE 적분은 약 7.5 내지 41 ppm이었으며, LDPE의 모든 탄소를 포함하였다. 적분을 갖는 스펙트럼의 한 예가 도 6에 도시되어 있다. 도 7 및 8은 PDMS 그래프팅된 LDPE의 ¹³C NMR 스펙트럼의 중첩을 나타낸다. 참조 숫자 406238, 406329 및 406330은 각각 샘플 1, 2 및 3을 나타낸다. PDMS는 0 ppm에 근접한 화학적 이동에서 관찰되었다.

[0233]

표 5A는 비슷한 용융 지수의 시판용 LDPE와 비교하여, 측정된 용융 지수 (I_2), 용융 지수 비 (I_{10}/I_2) 및 밀도를 나타낸다. 본 발명의 샘플은 0.72 내지 12.4의 광범위한 용융 지수 범위를 커버하였다. 높은 I_{10}/I_2 가 높은 가공성 또는 유동성 또는 전단율의 증가와 함께 신속한 점도의 감소를 나타내는 본 발명 실시예 1 내지 3의 I_{10}/I_2 는 일반적으로 매우 높다는 것을 주목한다. 실시예의 유사한 용융 지수 물질을 비교예와 비교할 경우, 차이는 매우 크다: 2의 MI에서 본 발명의 실시예는 260의 I_{10}/I_2 를 갖는 반면, 비교예는 12.9의 I_{10}/I_2 를 가졌다. 12의 MI에서, 본 발명의 실시예는 13.2의 I_{10}/I_2 를 갖는 반면, 비교예는 12.9의 I_{10}/I_2 를 가졌다. 0.7의 MI에서, 본 발명의 실시예는 47.2의 I_{10}/I_2 를 갖는 반면, 비교예는 14.7의 I_{10}/I_2 를 가졌다.

[0234]

<표 5A>

PE-그래프트-PDMS 중합체 및
3가지 비교예 LDPE 중합체의 특성

실시예	MI (I_2) (g/10분)	I_{10}/I_2	밀도 (g/cc)
1	2.0	260	0.940
2	12.4	13.2	0.931
3	0.72	47.2	0.929
C-1	1.9	12.9	0.922
C-2	11.7	9.7	0.918
C-3	0.68	14.7	0.927

[0235]

[0236]

표 5B는 3가지 실시예 및 3가지 비교예의 용융 지수(참고용) 및 분자량 특성을 보고하였다. 비슷한 용융 지수에서, 본 발명의 실시예는 일반적으로 높은 중량 평균 분자량 (M_w), 높은 수 평균 분자량 (M_n), 높은 z 평균 분자량 (M_z), 비슷한 또는 더 높은 분자량 분포 (M_w/M_n) 및 LCBf 또는 gpcBR에 의해 지시된 바와 같은 높은 장쇄 분자화 수준을 갖는 경향이 있었다. 이러한 높은 분자량 모멘트 및 분자화 수준은 LDPE 및 폴리실록산의 결합의 반영이었다. 이러한 독특한 구조는 유리한 가공성, 마찰 계수, 밀도 등을 초래하였다.

[0237]

<표 5B>

PE-그래프트-PDMS 중합체 및 3가지 비교예 LDPE 중합체의 특성

샘플	MI (I_2) (g/10분)	M_w (g/풀)	M_n (g/풀)	M_w/M_n	M_z (g/풀)	LCBf	gpcBR
1	2.0	94,370	17,680	5.34	486,500	2.27	2.44
2	12.4	98,230	12,730	7.72	497,100	4.02	4.16
3	0.72	158,920	17,460	9.10	619,100	4.84	4.95
C-1	1.9	81,960	13,870	5.91	297,900	2.01	1.75
C-2	11.7	120,930	14,010	8.63	507,700	3.10	3.24
C-3	0.68	100,220	16,760	5.98	362,100	1.03	1.42

NA = 이용가능하지 않음.

[0238]

[0239]

표 5C는 실시예 및 비교예의 용융 지수 및 밀도 (참고용) 및 DSC 특성을 보고하였다. LDPE-기재 샘플에 대한 매우 높은 밀도(0.929 내지 0.940 g/cc)가 나타났다. 높은 밀도는 LDPE에 바람직하지만, 공정의 최고 압력 능력에 의해 부분적으로 제한되었다. 약 0.931 g/cc의 밀도는 일반적인 것이 아니다. 높은 밀도는 다운-케이징 (down-gauging)에 바람직하며, 즉 얇은 두께의 필름을 생성할 수 있으므로, 물질을 덜 사용하지만 두꺼운 필름과 거의 동등한 특성을 갖는다. 또한, 높은 밀도는 높은 온도 저항성 뿐만 아니라, 물질, 예를 들어 필름의 개선된 모듈러스 또는 강성도에 바람직하므로, 필름, 예컨대 수축 필름이 가공될 때 및 또한 필름이 절단될 때 고온에서 그의 형상이 유지될 수 있다. 본 발명의 모든 샘플은 단일 용융 퍼크를 갖는다. 밀도가 본 발명의 실시예에 대해 높더라도, 도 1은 제공된 밀도에서, 융점이 실제로 이러한 샘플에 대해 낮다는 것을 보여준다. 또한, 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이, 제공된 밀도에서, 융해열은 비교예와 비교하여, 본 발명의 실시예에 대해 제공된 밀도에서 더 낮다.

[0240]

<표 5C>

PE-그래프트-PDMS 중합체 및
3가지 비교예 LDPE 중합체의 특성

샘플	MI (I_2) (g/10분)	밀도 (g/cc)	T_m (°C)	융해열 (J/g)	% 결정화도	T_c (°C)
1	2.0	0.940	117.6	114.2	39.1	105.6
2	12.4	0.931	111.2	134.4	46.0	99.5
3	0.72	0.929	109.7	127.8	43.8	98.0
C-1	1.9	0.922	110.1	146.0	50.0	98.1
C-2	11.7	0.918	106.0	137.6	47.1	94.4
C-3	0.68	0.927	114.8	157.4	53.9	104.2

[0241]

[0242]

표 5D는 MI 및 밀도 (참고용) 및 마찰 계수 (COF)를 보고하였다. 이러한 결과는 본 발명의 샘플이 비교예보다 더 낮은 COF 값을 갖는다는 것을 보여주며, 높은 MI 샘플 (12.4)은 비교예 LDPE의 것에 필적하는 결과를 나타내었다. 낮은 COF는 특히 필름에 중요하며, 여기서 낮은 COF는 필름이 표면을 가로질러 또는 다른 필름을 가로질러 용이하게 운반되도록 하는데 중요할 수 있다. 또한, 이것은 필름의 스택킹(stacking)에 중요할 수 있다. 낮은 COF는 첨가제를 필름에 첨가함으로써 이루어질 수 있지만, 이러한 첨가제의 이동은 종종 시간에 따라 COF가 변하도록 일어난다. COF 제어제(이 경우, 폴리실록산)가 중합체의 일부분이기 때문에, 이러한 이동은 일어날 수 없으며, COF는 시간이 지남에 따라 안정할 것으로 예상된다.

[0243]

<표 5D>

PE-그래프트-PDMS 중합체 및
3가지 비교예 LDPE 중합체의 특성

샘플	MI (I ₂) (g/10 분)	밀도 (g/cc)	COF (운동)	COF (정적)
1	0.70	0.927	0.15	0.18
2	1.9	0.922	0.15	0.17
3	12.4	0.931	0.16	0.19
C-1	0.72	0.929	0.18	0.21
C-2	2.0	0.940	0.18	0.21
C-3	11.7	0.918	0.16	0.19

[0244]

단쇄 분지화

[0245]

표 6에 나타낸 것을 제외하고는, 모든 값은 1000개의 총 탄소 당 분지이다. 그래프팅된 샘플에 대한 분지화 값은, 그래프팅된 중합체 (PDMS)의 것을 포함하는 총 관찰된 탄소를 기초로 하고, 단지 LDPE 탄소 만을 기초로 하여 계산되었다. C3 (프로필) 분지는 샘플 중 어느 것에서도 관찰되지 않았다.

[0246]

<표 6>

샘플 및 비교예 샘플의 단쇄 분지화

샘플	CI	C5 (아릴)		C6+
		3	2	
3	0	1.94	0.24	+/- 1.66
2	0	1.92	0.19	+/- 2.87
1	0	1.16	0.28	+/- 2.70
3	0.39	1.82	0.21	+/- 1.44
2	0.48	1.80	0.18	+/- 2.70
1	0.08	1.01	0.26	+/- 2.54
C-2	0	2.41	.038	+/- 3.03
C-1	3.45	1.71	0	+/- 3.52
C-3	0	1.67	0.07	+/- 2.39

[0247]

동적 기계적 분광법 (DMS)

[0248]

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.

[0249]

용융 레올로지, 일정 온도 주파수 스윕(sweep)을 질소 퍼징하에 25 mm의 평행판이 장착된 TA 인스트루먼츠 "어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 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 n* 및 tan (δ)를 계산하였다.

[0250]

표 7은 본 발명의 실시예 및 비교예의 동적 기계적 분광법에 의해 측정된 주파수 및 점도를 나타낸다. 비슷한 용융 지수에서, 본 발명의 실시예의 점도는 일반적으로, 비교예와 비교하여, 190°C 및 0.1 rad/s에서의 높은 점도를 190°C 및 100 rad/s에서의 점도로 나눈 것(점도비)에 의해 증명되는 바와 같이, 주파수 증가에 따른 점도의 감소에 의해 증명되는 증가된 전단 민감성 또는 가공성을 나타내었다. 예를 들어, 실시예 1은 실시예 1에 대한 15의 점도비와 비교하여 25의 점도비를 가졌다. 실시예 2는 7의 점도비를 갖고, 비교예 2는 6의 점도비를 가졌다. 실시예 3 및 비교예 3은 26의 유사한 점도비를 가졌다.

[0253]

<표 7>

주파수 및 절도 DMS 데이터

	절도 Pa-s					
주파수 (rad/s)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	C-1	C-2	C-3
0.100	12,075	1,596	13,222	7,137	1,280	18,924
0.158	10,531	1,546	11,557	6,648	1,258	16,605
0.251	9,026	1,471	9,919	6,078	1,214	14,329
0.398	7,625	1,379	8,387	5,452	1,154	12,150
0.631	6,359	1,273	6,988	4,803	1,078	10,167
1.000	5,250	1,159	5,753	4,163	992	8,401
1.585	4,291	1,039	4,683	3,549	899	6,855
2.512	3,471	915	3,774	2,981	803	5,533
3.981	2,784	795	3,014	2,469	708	4,435
6.310	2,216	682	2,386	2,019	616	3,509
10.000	1,751	576	1,875	1,632	530	2,751
15.849	1,373	482	1,463	1,304	450	2,141
25.119	1,070	399	1,133	1,032	378	1,651
39.811	829	326	872	809	315	1,263
63.096	638	266	668	629	259	959
100.000	489	213	508	485	211	718
0.1 rad/s에서의 절도 (Pa-s)	12,075	1,596	13,222	7,137	1,280	18,924
100 rad/s에서의 절도 (Pa-s)	489	213	508	485	211	718
절도 비	25	7	26	15	6	26

[0254]

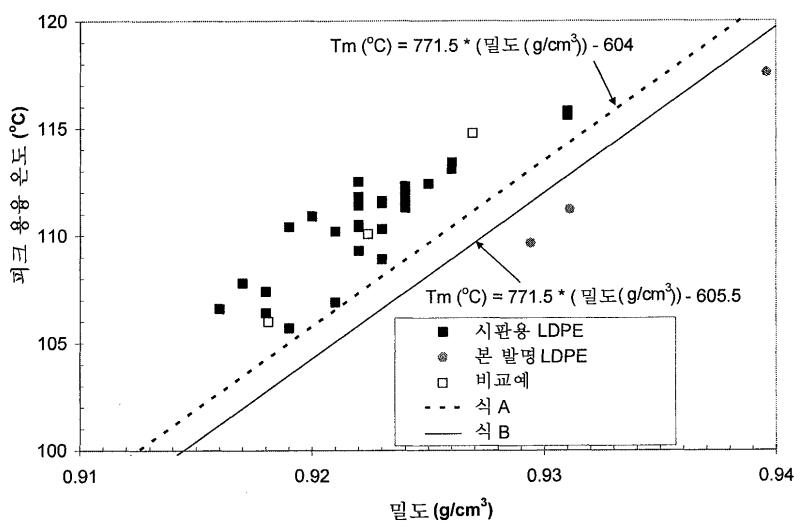
[0255]

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

도면

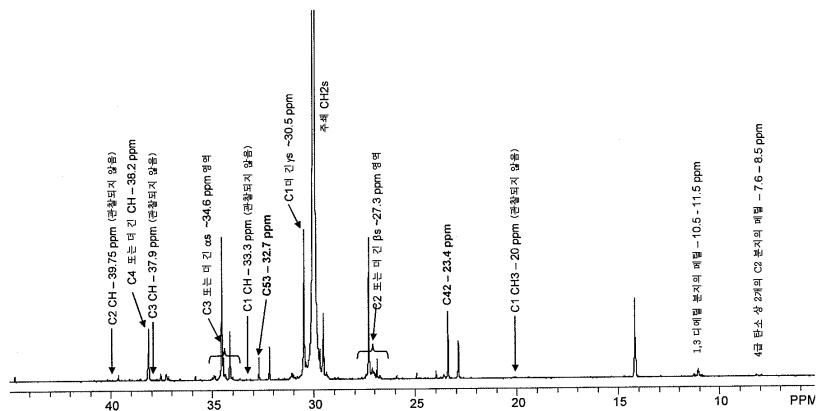
도면1

시판용 LDPE 및 3가지 본 발명의 중합체의 피크 용융 온도 Tm 및 밀도의 관계



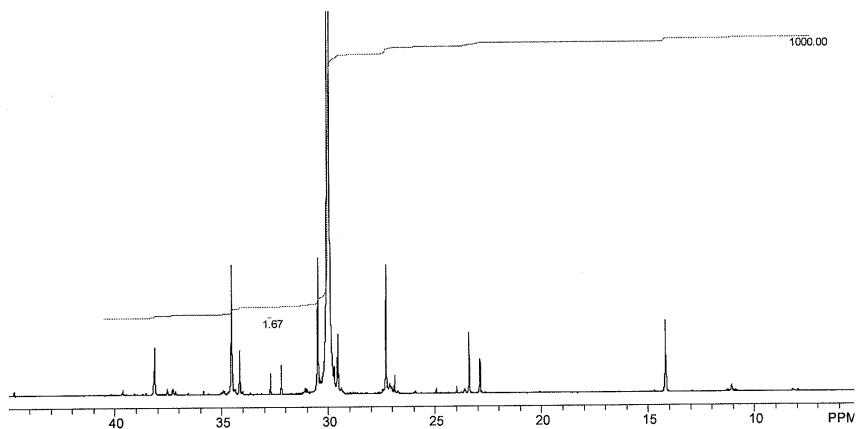
도면2

여러가지 분자 유형의 특징적인 피크의 위치를 나타내는
LDPE (C-3) 의 ^{13}C NMR스펙트럼



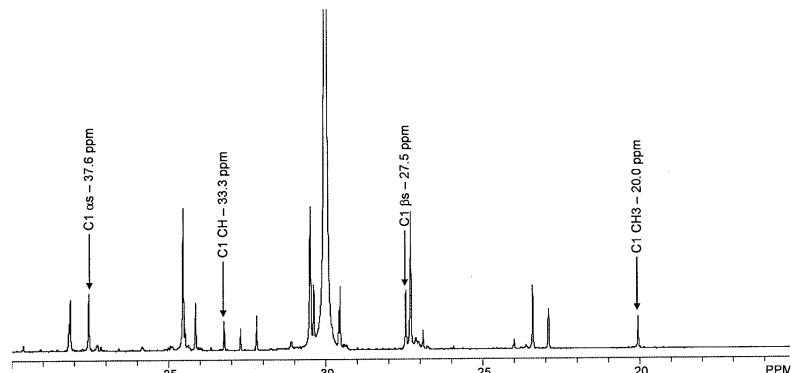
도면3

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



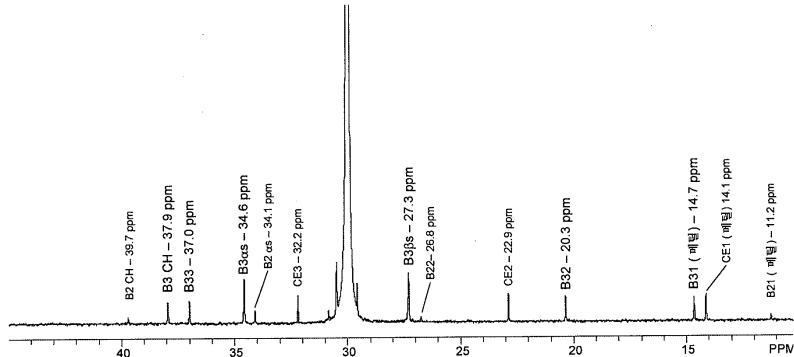
도면4

C1 분자를 함유하는 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼



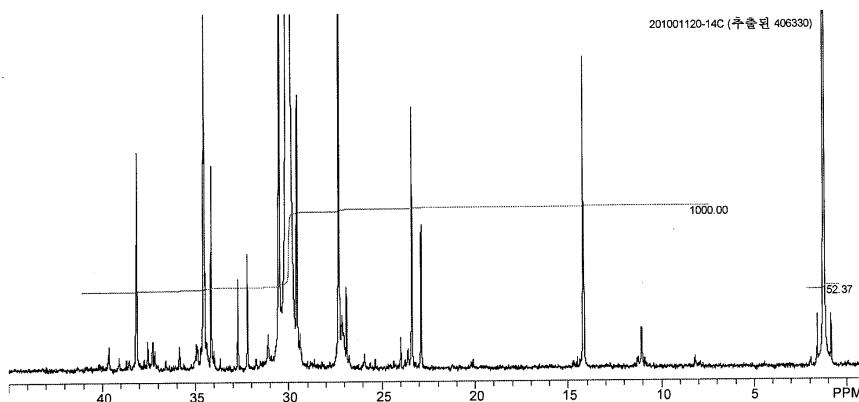
도면5

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



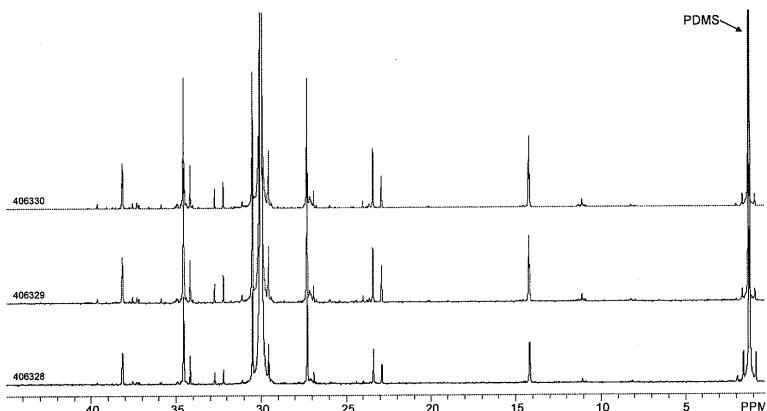
도면6

실시예 3의 추출된 버전에 대한 PDMS 및 LDPE를 정량화 시키기 위해 사용되는 적분을 나타내는 LDPE-PDMS



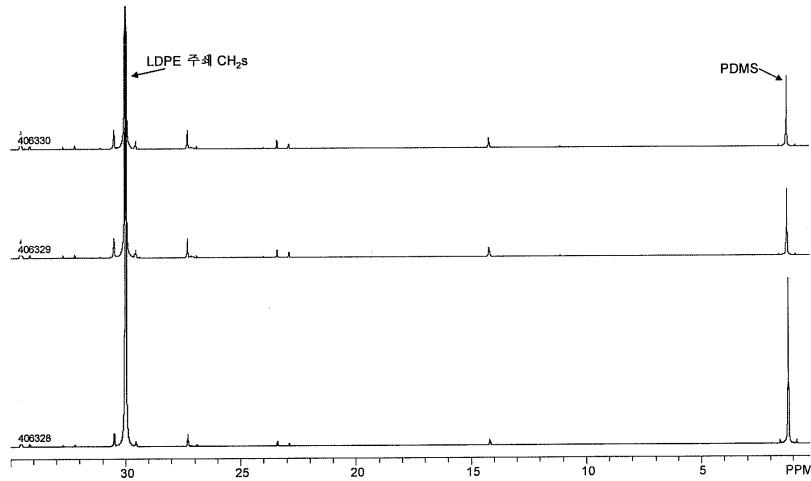
도면7

3가지 PDMS 그래프팅된 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 중첩



도면8

PDMS 피크의 상대 강도를 나타내기 위해 조정된 3가지 PDMS 그래프팅된 LDPE의 ^{13}C NMR 스펙트럼의 중첩



도면9

