



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월12일
 (11) 등록번호 10-1735128
 (24) 등록일자 2017년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 23/08 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01) G01N 30/30 (2006.01)
 G01N 30/54 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7031608
 (22) 출원일자(국제) 2010년06월30일
 심사청구일자 2015년04월17일
 (85) 번역문제출일자 2011년12월30일
 (65) 공개번호 10-2012-0096405
 (43) 공개일자 2012년08월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/040575
 (87) 국제공개번호 WO 2011/002868
 국제공개일자 2011년01월06일
 (30) 우선권주장
 61/222,371 2009년07월01일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090026150 A*
 KR1020080021670 A*
 W02009067337 A1
 US20040010103 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 허멜-데이비도크 테레사
 미국 07869 뉴저지주 랜돌프 브룩사이드 로드 21 #26
 데미콜스 메흐메트
 미국 77584 텍사스주 펄랜드 벤딩 스프링 드라이브 2319
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 에틸렌계 중합체 조성물

(57) 요약

공단량체 분포 상수가 45 초과 내지 400 미만의 범위이고, 1,000,000C당 총 불포화 단위가 120 미만인 에틸렌계 중합체 조성물, 및 그의 제조 방법을 제공한다.

(72) 발명자

헤인 사라

미국 77079 텍사스주 휴스턴 파인록 레인 14122

콩 룡주안

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 인디안 워리어
144

명세서

청구범위

청구항 1

지르코늄 기재 촉매의 존재 하에 에틸렌과 옥텐의 반응 생성물을 포함하는 에틸렌계 중합체 조성물을 포함하는 필름 층을 하나 이상 포함하는 다중층 필름을 포함하는 포장재로서,

상기 지르코늄 기재 촉매는 [2,2''-[1,3-프로판디일비스(옥시-κO)]비스[3'',5,5''-트리스(1,1-디메틸에틸)-5'-메틸[1,1':3',1''-테르페닐]-2'-올레이트-κO]]디메틸-, (OC-6-33)-지르코늄이고,

상기 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 45 초과 내지 400 미만의 범위이고, 1,000,000C당 총 불포화 단위가 120 미만인 것인, 포장재.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 1000 탄소당 0.01 내지 3의 장쇄 분지를 포함하는 것인, 포장재.

청구항 3

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 2 이상의 ZSVR를 갖는 것인, 포장재.

청구항 4

제3항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 비닐리덴 불포화 단위가 20 미만인 것을 추가로 특징으로 하는 것인, 포장재.

청구항 5

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 바이모달(bimodal) 분자량 분포를 갖는 것인, 포장재.

청구항 6

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 멀티모달(multimodal) 분자량 분포를 갖는 것인, 포장재.

청구항 7

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 시차 주사 열량계로 측정된 단일 용융 피크를 갖는 것을 추가로 특징으로 하는, 포장재.

청구항 8

제1항에 있어서, 에틸렌계 중합체 조성물은 17,000 내지 220,000의 Mw를 갖는 것인, 포장재.

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 출원에 대한 상호참조>

[0002] 본 출원은 2009년 7월 1일자로 출원되고 본원에 전체가 참조로 삽입된 미국 가출원 제61/222,371호의 이익을 청구한다.

본 발명은 에틸렌계 중합체 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고압 자유 라디칼 화학을 사용하여 제조된 폴리에틸렌 중합체 (LDPE), 전형적으로 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매반응 및 메탈로센을 이용하여 제조된 보다 전통적인 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 또는 제한 기하 촉매화된 폴리에틸렌 - 일부 선형 폴리에틸렌 뿐만 아니라 소량의 장쇄 분지를 함유하는 일부 실질적으로 선형인 폴리에틸렌을 비롯한, 매우 다양한 중합된 폴리에틸렌 중합체가 수년에 걸쳐 있어 왔다. 이들 중합체는 용도 또는 최종 용도에 따라 달라지는 긍정적인 면과 부정적인 면이 있지만, 중합체 구조에 대한 보다 많은 제어가 여전히 요망된다.

[0004] 본 발명자들은, 후(post)-메탈로센 촉매가 효율적으로 에틸렌을 제어된 공단량체 분포 프로파일을 갖는 중합체 및 중합체 조성물로 중합시킬 수 있고, 또한 중합체의 불포화도 수준을 제어하는 것을 발견하였다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 에틸렌계 중합체 조성물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 일 실시양태에서, 본 발명은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200이고, 1,000,000C당 총 불포화 단위가 120 미만인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 중합체 조성물을 제공한다. 바람직하게는, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1000 탄소당 약 3 이하의 장쇄 분지, 보다 바람직하게는 1000 탄소당 약 0.01 내지 약 3의 장쇄 분지를 포함한다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 2 이상의 ZSVR을 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 추가로 1,000,000C당 20 미만의 비닐리덴 불포화 단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 바이모달 분자량 분포(MWD) 또는 멀티모달 MWD를 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 퍼지(purge)를 제외하고 35℃ 내지 120℃의 온도 범위에서 모노모달 또는 바이모달 분포를 포함하는 공단량체 분포 프로파일을 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 단일 DSC 용융 피크를 포함할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 약 17,000 내지 약 220,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 포함할 수 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물을 포함하는 제작 물품이 특히 하나 이상의 필름 층의 형태로 고려된다. 다른 실시양태는 본 발명의 중합체 조성물 및 1종 이상의 천연 또는 합성 중합체를 포함하는 열가소성 제형물을 포함한다.

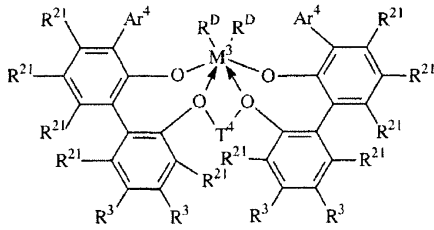
[0007] 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 적어도 부분적으로 가교결합될 수 있다 (적어도 5%(중량) 겔).

[0008] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은

[0009] (A) 제1 반응기 또는 다중 부분 반응기의 제1 부분에서 제1 촉매의 존재 하에 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 α-올레핀을 중합시켜 반결정성 에틸렌계 중합체를 형성하는 단계; 및

[0010] (B) 적어도 하나의 다른 반응기 또는 다중 부분 반응기의 이후 부분에서 유기금속 촉매를 포함하는 제2 촉매의 존재 하에 새로 공급된 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 α-올레핀을 반응시켜 에틸렌계 중합체를 형성하

는 단계를 포함하는 중합 방법이며, 여기서 (A) 및 (B)의 촉매는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각은 하기 화학식에 상응하는 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체이다.



[0011]

[0012]

상기 식 중, M³은 Ti, Hf 또는 Zr이고, 바람직하게는 Zr이고;

[0013]

Ar⁴는 독립적으로 각각의 경우에 치환 C₉₋₂₀ 아릴기이고, 여기서 치환체는 독립적으로 각각의 경우에 알킬기; 시클로알킬기; 및 아릴기; 및 이들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌- 치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되되, 적어도 하나의 치환체는 이 치환체가 부착된 아릴기와 동일 평면 상에 있지 않고;

[0014]

T⁴는 독립적으로 각각의 경우에 C₂₋₂₀ 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 시클로알케닐렌기, 또는 이들의 불활성 치환된 유도체이고;

[0015]

R²¹은 독립적으로 각각의 경우에 수소, 할로, 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 알콕시 또는 디(히드로카르빌)아미노기이고;

[0016]

R³은 독립적으로 각각의 경우에 수소, 할로, 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 알콕시 또는 아미노이거나, 또는 동일한 아릴렌 고리 상의 2개의 R³기 또는 동일 또는 상이한 아릴렌 고리 상의 R³ 및 R²¹ 기는 함께 2개의 위치에서 아릴렌 기에 부착된 2가 리간드 기를 형성하거나 또는 2개의 상이한 아릴렌 고리를 서로 결합시키고;

[0017]

R^D는 독립적으로 각각의 경우에 할로 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D기는 함께 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드로카르빌)실릴렌기이다.

[0018]

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 에틸렌계 중합체를 공단량체 조성 분포(CDC)에 대해 특성화하는 방법이며, 여기서 CDC는 CEF에 의한 공단량체 분포 프로파일로부터 계산되고, CDC는 도 1의 식 1에 나타난 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 지수로 나누고 100을 곱한 것으로 정의되고, 공단량체 분포 지수는 35.0 내지 119.0°C에서 0.5의 중위 공단량체 함량 (C_{중위}) 내지 1.5의 C_{중위} 범위의 공단량체 함량을 갖는 총 중량 분획의 중합체 사슬을 나타내고, 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반폭을 피크 온도(T_p)로부터의 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비율로서 정의되며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0019]

(A) 도 2에 나타난 식 2에 따라 CEF로부터 0.200°C의 온도 단계 증분으로 35.0°C부터 119.0°C까지 각 온도(T)에서 중량 분획(w_T(T))을 획득하는 단계,

[0020]

삭제

[0021]

(B) 도 3에 나타난 식 3에 따라 0.500의 누적 중량 분획에서 중위 온도(T_{중위})을 계산하는 단계;

[0022]

삭제

[0023]

((C) 도 4에 나타난 식 4에 따라 공단량체 함량 보정 곡선을 이용하여 중위 온도(T_{중위})에서 상응하는 중위 공단량체 함량 (몰%) (C_{중위})를 계산하는 단계;

- [0024] 삭제
- [0025] (D) 공지된 양의 공단량체 함량을 갖는 일련의 기준 물질을 사용하여 공단량체 함량 보정 곡선을 구축하는 단계, 즉 0.0 몰% 내지 7.0 몰% 범위의 공단량체 함량에서 중량평균 Mw가 35,000 내지 115,000 (통상적인 GPC 를 통해 측정됨)이고 좁은 공단량체 분포 (35.0 내지 119.0°C의 CEF에서 모노모달 공단량체 분포)를 갖는 11개의 기준 물질이 "CEF 실험" 단락에 구체화된 동일한 실험 조건에서 CEF로 분석되는 단계;
- [0026] (E) 각 기준 물질의 피크 온도(T_p) 및 그의 공단량체 함량을 이용하여 공단량체 함량 보정을 계산하는 단계 (보정은 도 4의 식 4에 나타낸 각 기준 물질로부터 계산되고, 여기서 R^2 가 연관 상수임),
- [0027] (F) $0.5 \times C_{중위}$ 내지 $1.5 \times C_{중위}$ 의 범위인 공단량체 함량을 갖는 총 중량 분획으로부터 공단량체 분포 지수를 계산하는 단계 ($T_{중위}$ 가 98.0°C보다 큰 경우, 공단량체 분포 지수는 0.95로 정의됨),
- [0028] (G) 35.0°C 내지 119.0°C에서의 최고 피크에 대한 각 데이터 점을 검색함으로써 CEF 공단량체 분포 프로파일로부터 최대 피크 높이를 얻는 단계 (2개의 피크가 동일하다면, 낮은 온도 피크가 선택됨) (반쪽은 최대 피크 높이의 절반에서 전 온도 및 후 온도 사이의 온도차로서 정의되고, 최대 피크의 절반에서 전 온도는 35.0°C로부터 앞으로 검색되고, 최대 피크의 절반에서 후 온도는 119.0°C로부터 뒤로 검색되고, 피크 온도의 차이가 각 피크의 반쪽의 합의 1.1배 이상인 잘 정의된 바이모달 분포의 경우, 중합체의 반쪽은 각 피크의 반쪽의 산술 평균으로서 계산됨),
- [0029] (H) 도 5에 나타낸 식 5에 따라 온도의 표준편차(Stdev)를 계산하는 단계.
- [0030] 삭제

도면의 간단한 설명

본 발명을 예시하기 위해, 예시적인 형태를 도면에 나타내었지만, 본 발명은 나타낸 정확한 배열 및 도시에 제한되는 것이 아님을 이해해야 한다.

도 1 내지 18은 각각 식 1 내지 18을 나타내고;

도 19는 실시예 3의 공단량체 분포 프로파일을 나타내는, CEF로부터 피크 온도, 반쪽 및 중위 온도를 얻는 CDC 계산의 그래프 도시이고;

도 20은 실시예 3에 대한 불포화도에 대한 통합 한계를 나타내는 그래프이며, 여기서 쇄선은 샘플/축매에 따라 위치가 약간 달라질 수 있음을 의미하고;

도 21은 브루커(Bruker) AVANCE 400 MHz 분광기로 불포화도에 대한 변경 펄스 순서를 도시하고;

도 22는 불포화도의 화학적 구조를 도시하고;

도 23은 CEF 오버레이를 도시하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 에틸렌계 중합체 조성물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 총 불포화 단위가 120 미만이다. 바람직하게는, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1000 탄소당 약 3 이하의 장쇄 분지, 보다 바람직하게는 1000 탄소당 약 0.01 내지 약 3의 장쇄 분지를 포함한다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 2 이상의 ZSVR을 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 추가로 1,000,000C당 20 미만의 비닐리덴 불포화 단위를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 바이모달 분자량 분포(MWD) 또는 멀티모달 MWD를 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 퍼지 제외하고 35 °C 내지 120°C의 온도 범위에서 모노모달 또는 바이모달 분포를 포함하는 공단량체 분포 프로파일을 가질 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 단일 DSC 용융 피크를 포함할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체

조성물은 약 17,000 내지 약 220,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 포함할 수 있다.

본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체를 사용하여 제조된다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖는다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1000 탄소당 약 3 이하의 장쇄 분지, 보다 바람직하게는 1000 탄소당 약 0.01 내지 약 3의 장쇄 분지를 포함한다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 2 이상의 ZSVR을 갖고, 선택적으로 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 20 미만의 비닐리텐 불포화 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 바이모달 분자량 분포 (MWD)를 갖는다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 멀티모달 MWD를 갖는다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 단일 DSC 용융 피크를 갖는다.

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위를 갖고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 적어도 부분적으로 가교결합되었다 (적어도 5% 겔).

일 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 공단량체 분포 상수가 약 45 초과, 보다 바람직하게는 50 초과, 가장 바람직하게는 95 초과, 및 최대 400, 바람직하게는 최대 200인 것을 특징으로 하고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1,000,000C당 120 미만의 총 불포화 단위이고, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 35°C 내지 120°C의 온도 범위에서 퍼징을 제외한 모노모달 또는 바이모달 분포를 포함하는 공단량체 분포 프로파일을 갖는다.

본 발명은 본원에 기재된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물, 및 1종 이상의 천연 또는 합성 중합체를 포함하는 열가소성 제형물을 추가로 제공한다.

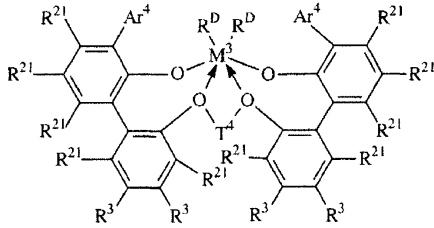
본 발명은 본원에 기재된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물을 포함하는 제작 용품을 추가로 제공한다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은

(A) 제1 반응기 또는 다중 부분 반응기의 제1 부분에서 제1 촉매의 존재 하에 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 α -올레핀을 중합시켜 반결정성 에틸렌계 중합체를 형성하는 단계; 및

(B) 적어도 하나의 다른 반응기 또는 다중 부분 반응기의 이후 부분에서 유기 금속 촉매를 포함하는 제2 촉매의 존재 하에 새로 공급된 에틸렌 및 선택적으로 1종 이상의 α -올레핀을 반응시켜 에틸렌계 중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 중합 방법이며, 여기서 (A) 및 (B)의 촉매는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각은

하기 화학식에 상응하는 다가 아릴옥시에테르의 금속 착체이다.



식 중, M^3 은 Ti, Hf 또는 Zr이고, 바람직하게는 Zr이고;

Ar^4 는 독립적으로 각각의 경우에 치환 C_{9-20} 아릴기이고, 여기서 치환체는 독립적으로 각각의 경우에 알킬기; 시클로알킬기; 및 아릴기; 및 이들의 할로-, 트리히드로카르빌실릴- 및 할로히드로카르빌- 치환된 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되되, 적어도 하나의 치환체는 이 치환체가 부착된 아릴기와 동일 평면 상에 있지 않고;

T^4 는 독립적으로 각각의 경우에 C_{2-20} 알킬렌기, 시클로알킬렌기 또는 시클로알케닐렌기, 또는 이들의 불활성 치환된 유도체이고;

R^{21} 은 독립적으로 각각의 경우에 수소, 할로, 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 알콕시 또는 디(히드로카르빌)아미노기이고;

R^3 은 독립적으로 각각의 경우에 수소, 할로, 히드로카르빌, 트리히드로카르빌실릴, 트리히드로카르빌실릴히드로카르빌, 수소를 제외하고 50개 이하의 원자를 갖는 알콕시 또는 아미노이거나, 또는 동일한 아릴렌 고리 상의 2개의 R^3 기 또는 동일 또는 상이한 아릴렌 고리 상의 R^3 및 R^{21} 기는 함께 2개의 위치에서 아릴렌 기에 부착된 2가 리간드 기를 형성하거나 또는 2개의 상이한 아릴렌 고리를 서로 결합시키고;

R^D 는 독립적으로 각각의 경우에 할로 또는 수소를 제외하고 20개 이하의 원자를 갖는 히드로카르빌 또는 트리히드로카르빌실릴 기이거나, 또는 2개의 R^D 기는 함께 히드로카르빌렌, 히드로카르바디일, 디엔 또는 폴리(히드로카르빌)실릴렌기이다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 공단량체 조성물 분포(CDC)에 대한 에틸렌계 중합체를 측정하는 방법이며, 여기서 CDC는 CEF에 의한 공단량체 분포 프로파일로부터 계산되고, CDC는 도 1의 식 1에 나타낸 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 지수로 나누고 100을 곱한 것으로 정의되고, 공단량체 분포 지수는 35.0 내지 119.0°C에서 0.5의 중위 공단량체 함량 ($C_{중위}$) 내지 1.5의 $C_{중위}$ 범위의 공단량체 함량을 갖는 총 중량 분획의 중합체 사슬을 나타내고, 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반폭을 피크 온도(T_p)로부터의 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비율로서 정의되며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

(A) 도 2에 나타낸 식 2에 따라 CEF로부터 35.0°C부터 119°C까지의 각 온도(T) ($w_T(T)$)에서 0.200°C의 온도 단계로 중량 분획을 획득하는 단계;

(B) 도 3에 나타낸 식 3에 따라 0.500의 누적 중량 분획에서 중위 온도($T_{중위}$)를 계산하는 단계;

(C) 도 4에 나타낸 식 4에 따라 공단량체 함량 보정 곡선을 이용하여 중위 온도($T_{중위}$)에서 상응하는 중위 공단량체 함량 ($C_{중위}$) (몰%)를 계산하는 단계;

(D) 공지된 양의 공단량체 함량을 갖는 일련의 기준 물질을 사용하여 공단량체 함량 보정 곡선을 구축하는 단계, 즉 0.0 몰% 내지 7.0 몰% 범위의 공단량체 함량에서 중량평균 Mw가 35,000 내지 115,000 (통상적인 GPC를 통해 측정됨)이고 좁은 공단량체 분포 (35.0 내지 119.0°C의 CEF에서 모노모달 공단량체 분포)를 갖는 11개의 기준 물질이 CEF 실험 단락에 구체화된 동일한 실험 조건에서 CEF로 분석되는 단계;

(E) 각 기준 물질의 피크 온도(T_p) 및 그의 공단량체 함량을 사용하여 공단량체 함량 보정을 계산하는 단계 (보

정은 도 4의 식 4에 나타낸 바와 같이 각 기준 물질로부터 계산되고, 여기서 R^2 는 보정 상수임);

(F) $0.5 \cdot C_{\text{중위}}$ 내지 $1.5 \cdot C_{\text{중위}}$ 의 범위인 공단량체 함량을 갖는 총 중량 분획으로부터 공단량체 분포 지수를 계산하는 단계 ($T_{\text{중위}}$ 가 98.0°C보다 큰 경우, 공단량체 분포 지수는 0.95로 정의됨),

(G) 35.0°C 내지 119.0°C에서의 최고 피크에 대한 각 데이터 점을 검색함으로써 CEF 공단량체 분포 프로파일로부터 최대 피크 높이를 얻는 단계 (2개의 피크가 동일하다면, 낮은 온도 피크가 선택됨) (반쪽은 최대 피크 높이의 절반에서 전면 온도 및 후면 온도 사이의 온도차로서 정의되고, 최대 피크 높이의 절반에서 전면 온도 35.0°C로부터 앞으로 검색되고, 최대 피크 높이의 절반에서 후면 온도는 119.0°C로부터 뒤로 검색되고, 피크 온도의 차이가 각 피크의 반쪽의 합의 1.1배 이상인 잘 정의된 바이모달 분포의 경우, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물의 반쪽은 각 피크의 반쪽의 산술 평균으로서 계산됨),

(H) 도 5에 나타낸 식 5에 따라 온도의 표준편차(Stdev)를 계산하는 단계.

일부 공정에서, 가공 조제, 예를 들어 가소제가 또한 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 조제는 프탈레이트, 예를 들어 디옥틸 프탈레이트 및 디이소부틸 프탈레이트, 천연 오일, 예를 들어 라놀린, 및 페트롤륨 정제로부터 얻어진 파라핀, 나프텐계 오일 및 방향족 오일, 및 로진 또는 페트롤륨 공급 원료로부터의 액체 수지를 포함하되, 이에 제한되는 것은 아니다. 가공 조제로서 유용한 예시적인 부류의 오일은 백색 광물유, 예를 들어 카이돌(KAYDOL) 오일 (켄투라 코포레이션(Chemtura Corp.); 미국 코네티컷주 미들베리 소재) 및 셸플렉스(SHELLFLEX) 371 나프텐계 오일 (셸 루브리칸츠(Shell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)를 포함한다. 또 다른 적합한 오일은 투플로(TUFFLO) 오일 (라이언델 루브리칸츠(Lyondell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)이다.

[0032] 일부 공정에서, 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 1종 이상의 안정화제, 예를 들어 산화방지제, 예를 들어 이르가노क्स(IRGANOX) 1010 및 이르가포스(IRGAFOS) 168 (시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals); 스위스 글라트부르크 소재)로 처리된다. 일반적으로, 중합체는 압출 또는 다른 용융 공정 전에 1종 이상의 안정화제로 처리된다. 다른 실시양태 공정에서, 다른 중합체 첨가제는 자외선 광 흡수제, 대전방지제, 안료, 염료, 핵형성제, 충전제, 슬립제(slip agent), 난연제, 가소제, 가공 조제, 윤활제, 안정화제, 발연 억제제(smoke inhibitor), 점도 조절제 및 블록킹 방지제를 포함하되, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 예를 들어 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 및 상기 첨가제의 중량을 기준으로 합한 중량으로 10% 미만의 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 청구된 중합체의 구체적인 이점은 물 이외의 살촉매제의 부재이며, 따라서, 칼슘 스테아레이트에 대한 필요성을 제거한다.

[0033] 생성된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 추가로 배합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 1종 이상의 산화방지제는 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물에 추가로 배합된 후, 배합된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 펠렛화될 수 있다. 배합된 에틸렌계 중합체 조성물은 임의의 양의 1종 이상의 산화방지제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 배합된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물의 백만부당 약 200 내지 약 600 부의 1종 이상의 페놀계 산화방지제를 포함할 수 있다. 또한, 배합된 에틸렌계 중합체는 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물의 백만부당 약 800 내지 약 1200부의 포스파이트계 산화방지제를 포함할 수 있다. 개시된 배합된 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물의 100만부당 약 300 내지 약 1250부의 칼슘 스테아레이트를 추가로 포함할 수 있다.

[0034] **용도**

[0035] 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 다양한 통상적인 열가소성 제조 공정에서 사용되어, 캐스트, 블로운, 캘린더링 또는 압출 코팅 공정에 의해 제조된 하나 이상의 필름 층, 예를 들어 단일층 필름, 또는 다중층 필름에서 하나 이상의 층을 포함하는 목적물; 성형품, 예를 들어 취입 성형품, 사출 성형품 또는 회전 성형품; 압출물; 섬유; 및 제직포 및 부직포를 비롯한 유용한 물품을 생성할 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물을 포함하는 열가소성 조성물은 다른 천연 또는 합성 재료, 중합체, 첨가제, 강화제, 내발화성 첨가제, 산화방지제, 안정화제, 착색제, 증량제, 가교제, 발포제 및 가소제와의 블렌드를 포함한다.

[0036] 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 다른 응용을 위한 섬유를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 또는 그의 블렌드로부터 제조될 수 있는 섬유는 스테이플 섬유, 토우(tow), 다성분, 쉬쓰(sheath)/코어(core), 꼬인 단섬유를 포함한다. 적합한 섬유 형성 공정은 미국 특허 제4,340,563호 (Appel, et al.), 동 제4,663,220호 (Wisneski, et al.), 동 제4,668,566호 (Nohr, et al.) 및 동 제4,322,027호

(Reba)에 개시된 스펀본디드 및 펠트 블로운 기술, 미국 특허 제4,413,110호 (Kavesh, et al.)에 개시된 겔 스펀 섬유, 미국 특허 제3,485,706호 (May)에 개시된 제직포 및 부직포, 또는 다른 섬유, 예를 들어 폴리에스테르, 나일론 또는 면과의 블렌드를 비롯한 이러한 섬유로부터 제조된 구조물, 열성형품, 프로파일 압출 및 공압출을 비롯한 압출 형상, 캘린더링 용품, 및 취출된, 꼬이거나 클램핑된 양 또는 섬유를 포함한다.

[0037] 첨가제 및 보조제는 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 후-형성에 첨가될 수 있다. 적합한 첨가제는 충전제, 예를 들어 점토, 활석, 이산화티타늄, 제올라이트, 분말화 금속을 포함하는 유기 또는 무기 입자, 탄소 섬유, 질화규소 섬유, 강철 와이어 또는 메쉬, 및 나일론 또는 폴리에스테르 코오딩(cording), 나노 크기 입자, 점토 등을 포함하는 유기 또는 무기 섬유; 접착부여제, 파라핀계 오일 또는 나프탈렌계 오일을 비롯한 오일 증량제; 및 실시양태 방법에 따라 제조되거나 또는 제조될 수 있는 다른 중합체를 포함하는 기타 천연 및 합성 중합체를 포함한다.

[0038] 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물과 다른 폴리올레핀의 블렌드 및 혼합이 수행될 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물과 블렌딩에 적합한 중합체는 천연 및 합성 중합체를 포함하는 열가소성 및 비열가소성 중합체를 포함한다. 블렌딩을 위한 예시적인 중합체는 폴리프로필렌 (내충격성 개질 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 아택틱 폴리프로필렌 및 랜덤 에틸렌/프로필렌 공중합체 모두), 고압 자유 라디칼 LDPE, 지글러-나타 LLDPE, 메탈로센 PE를 포함하고, 다중 반응기 PE(지글러-나타 PE 및 메탈로센 PE의 "반응기 내 (in reactor)" 블렌드, 예를 들어 미국 특허 제6,545,088호 (Kolthammer, et al.); 동 제6,538,070호 (Cardwell, et al.); 동 제6,566,446호 (Parikh, et al.); 동 제5,844,045호 (Kolthammer, et al.); 동 제5,869,575호 (Kolthammer, et al.); 및 동 제6,448,341호(Kolthammer, et al.)에 개시된 생성물)를 포함하는 다양한 유형의 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌/비닐 알코올 공중합체, 폴리스티렌, 충격성 개질 폴리스티렌, ABS, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 이들의 수소화 유도체 (SBS 및 SEBS), 및 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. 또한, 균질한 중합체, 예를 들어 올레핀 플라스틱머 및 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌계 공중합체 (예를 들어, 상표명 버시파이(VERSIFY)TM 플라스틱머스 & 엘라스토머스 (더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company), 서패스(SURPASS)TM (노바 케미칼스(Nova Chemicals)), 및 비스타맥스(VISTAMAXX)TM (엑스모빌 케미칼 코퍼레이션(ExxonMobil Chemical Co.))가 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물을 포함하는 블렌드의 성분으로서 유용할 수 있다.

[0039] 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 실란트 수지로서 사용될 수 있다. 놀랍게도, 특정 MWD와 조합한, CDC로 나타낸 특정 특정 단쇄 분지화 분포(SCBD) 및 특정 수준의 장쇄 분지(LCB)는 증가된 고온-점착력 및 열-밀봉력을 포함하는 고온 점착성 및 열 밀봉 성능을 향상시키고, 열 밀봉 및 고온 점착 개시 온도 뿐만 아니라 고온 점착 윈도우의 확대를 낮추는 것으로 나타났다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 개선된 ESCR (내환경응력균열성)을 위한 낮은 불포화도 수준 및 보다 높은 PENT (펜실베이니아 단부-노치 인장 시험(Pennsylvania Edge-Notch Tensile Test))를 갖는 SCBD 및 MWD의 최적화를 통한 파이프 및 관 수지로서 사용될 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 낮은 불포화도 수준 뿐만 아니라 낮은 수준의 저 분자량 고 공단량체 혼입된 올리고머와 조합하여 SCBD 및 MWD의 최적화를 통해 UV 안정성, 내후성이 바람직한 분야에서 사용될 수 있다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물은 낮은 수준의 플레이트 아웃(plate-out), 블루밍(blooming), 다이 축적, 연무(smoke) 형성, 추출성, 맛 및 악취가 바람직한 분야에서 낮은 수준의 저 분자량 고 공단량체 혼입 올리고머로 SCBD 및 MWD의 최적화를 통해 사용될 수 있다. 에틸렌계 중합체는 연신 필름 분야에서 사용될 수 있다. 놀랍게도, 특정 MWD와 조합한 특정 SCBD, 및 특정 수준의 장쇄 분지(LCB)는 개선된 연신성 및 동적 내천공성을 나타낸다.

[0040] 정의

[0041] 본원에서 사용된 "조성물"이라는 용어는 조성물 뿐만 아니라 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함하는 재료의 혼합물을 포함한다.

[0042] 본원에서 사용된 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"라는 용어는 2종 이상의 중합체의 친밀한 물리적 혼합물 (즉, 반응 없이)을 의미한다. 블렌드는 혼화성일 수 있거나, 또는 아닐 수 있다 (분자 수준으로 상 분리되지 않는다). 블렌드는 상 분리될 수 있거나 또는 될 수 없다. 블렌드는 투과 전자 현미경, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정된 하나 이상의 도메인 형상을 함유할 수 있거나, 또는 함유할 수 없다. 블렌드는 매크로 수준 (예를 들어, 용융 블렌딩 수지 또는 컴파운딩) 또는 마이크로 수준 (예를 들어, 동일 반응기 내에서 동시 형성)으로 2종 이상의 중합체를 물리적으로 혼합하여 수행될 수 있다.

[0043] 본원에서 사용된 "선형"이라는 용어는 중합체의 중합체 골격이 측정가능하거나 또는 나타날 수 있는 장쇄 분지

가 없는, 예를 들어 중합체가 1000 탄소당 평균 0.01 미만의 긴 분자로 치환될 수 있는 중합체를 나타낸다.

[0044] 본원에서 사용된 "중합체"라는 용어는 동일 또는 상이한 유형인지 여부에 상관없이 단량체를 중합하여 제조된 중합체 화합물을 나타낸다. 따라서 일반 용어 중합체는 오직 하나의 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 나타내는 데 흔히 사용되는 "단일중합체"라는 용어, 및 하기 정의된 바와 같은 "혼성중합체"라는 용어를 포함한다. "에틸렌/ α -올레핀 중합체"라는 용어는 하기 기술된 바와 같은 혼성 중합체를 지시한다.

[0045] 본원에서 사용된 "혼성중합체"라는 용어는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 나타낸다. 일반 용어 혼성중합체는 2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체, 및 2종 초과 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 나타내는 데 흔히 사용되는 공중합체를 포함한다. "에틸렌계 중합체"라는 용어는 50몰% 초과 중합된 에틸렌 단량체 (중합가능한 단량체의 총 양을 기준으로 함)를 함유하는 중합체를 나타내고, 선택적으로 1종 이상의 공단량체를 함유할 수 있다.

[0046] "에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체"라는 용어는 50몰% 초과 중합된 에틸렌 단량체 (중합가능한 단량체의 총 양을 기준으로 함) 및 1종 이상의 α -올레핀을 함유하는 혼성중합체를 나타낸다.

[0047] 삭제

[0048] **수지 제조**

[0049] 모든 원료 (에틸렌, 1-옥텐) 및 공정 용매 (엑스 모빌 코포레이션으로부터 상표명 이소파(Isopar) E 하에 상업적으로 입수가능한 좁은 비점 범위의 고순도 이소파라핀계 용매)를 분자체로 정제하여 반응 환경에 도입한다. 수소는 고순도 등급으로서 가압된 실린더에서 공급되고 추가 정제하지 않았다. 반응기 단량체 공급 (에틸렌 스트림은 기계적 압축기를 통해 반응 압력 초과하여 750 psig까지인 압력으로 가압된다. 용매 및 공단량체 (1-옥텐) 공급물은 기계적 용적식 펌프(positive displacement pump)를 통해 반응 압력을 초과하여 대략 750 psig 인 압력으로 가압된다. 개별 촉매 성분은 정제된 용매 (Isopar E)를 사용하여 특정 성분 농도로 수작업으로 배치 희석되고 반응 압력 초과하여 대략 750 psig로 가압된다. 모든 반응 공급물 흐름은 질량 유량계로 측정되고 독립적으로 컴퓨터 자동화된 밸브 제어 시스템으로 제어된다.

[0050] 본 발명에 따른 연속 용액 중합 반응기 시스템은 직렬 구성으로 작동하는 2개의 액상 완전 비-단열 등은 순환 및 독립적으로 제어되는 루프로 이루어진다. 각 반응기는 모든 신규 용매, 단량체, 공단량체, 수소 및 촉매 성분 공급물의 독립적인 제어를 갖는다. 각 반응기로의 합친 용매, 단량체, 공단량체 및 수소 공급물은 열 교환기를 통해 공급 스트림을 지나감으로써 5°C 내지 50°C 및 전형적으로 40°C의 임의의 온도로 독립적으로 온도 제어된다. 중합 반응기로의 신규 공단량체 공급을 수작업으로 정렬하여 공단량체를 3개의 선택, 즉 제1 반응기, 제2 반응기, 또는 공통 용매 중 하나에 첨가한 후, 양 반응기에 분할된 용매 공급에 비례하여 분할할 수 있다. 각 중합 반응기에 대한 총 신규 공급은 각 주입 위치 사이에 대략 동일한 반응기 부피로 반응기당 2개의 위치에서 반응기에 주입된다. 신규 공급은 전형적으로 각 주입기가 총 신규 공급 질량 흐름의 절반을 수용하도록 제어된다. 촉매 성분은 특별하게 고안된 주입 스팅어(stinger)를 통해 중합 반응기에 주입되고, 반응기 전에 접촉시간 없이 반응기 중 동일한 상대 위치에 각각 개별적으로 주입된다. 1차 촉매 성분 공급은 컴퓨터 제어되어 구체적인 목표로 반응기 단량체 농도를 유지한다. 2개의 조촉매 성분은 1차 촉매 성분에 대한 계산된 특정 몰비에 기초하여 공급된다. 각 신규 주입 위치 (공급물 또는 촉매) 직후, 공급 스트림은 케닉스(Kenics) 정적 혼합 성분을 갖는 순환 중합 반응기 내용물과 혼합된다. 각 반응기의 내용물은 대부분의 반응열을 제거하는 역할을 하는 열 교환기를 통해 특정 온도에서 등은 반응 환경을 유지하는 역할을 하는 냉각수 측의 온도로 연속적으로 순환된다. 각 반응기 루프 주변의 순환은 스크류 펌프에 의해 제공된다. 제1 중합 반응기로부터의 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융 중합체를 함유함)은 제1 반응기 루프를 빠져나가고 제어 밸브 (특정 목표로 제1 반응기의 압력을 유지하는 역할을 함)를 통해 지나가고 유사한 디자인의 제2 중합 반응기에 주입된다. 스트림이 반응기를 빠져나갈 때, 물과 접촉시켜 반응을 멈춘다. 또한, 다양한 첨가제, 예를 들어 산화방지제가 이 지점에 첨가될 수 있다. 이어서, 스트림은 또 다른 조합의 케닉스 정적 혼합 요소를 통과하여 살촉매제 및 첨가제를 균일하게 분산시킨다.

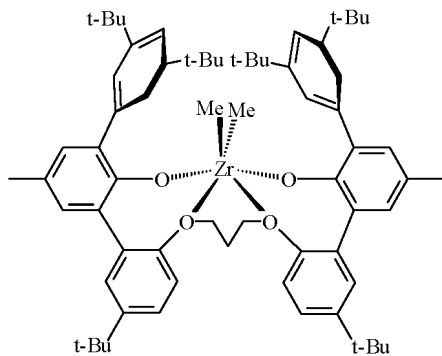
[0051] 첨가제 첨가 후, 유출물 (용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용융 중합체 함유)은 다른 낮은 비점 반응 성분으로부터 중합체의 분리를 위한 준비로 스트림 온도를 증가시키도록 열 교환기를 통해 지나간다. 이어서, 스트림은 중합체가 용매, 수소 및 미반응 단량체 및 공단량체로부터 분리되는 2 단계 분리 및 액화 시스템에 들어간다. 재순환된 스트림은 정제된 후 다시 반응기에 도입된다. 분리 및 액화된 중합체 용융물은 수중

(underwater) 펠렛화를 위해 특별히 고안된 다이를 통해 펄핑되고 균일한 고체 펠렛으로 절단되고, 건조되고 호퍼로 전달된다. 이어서, 중합체 특성이 확인된다.

액화 단계에서 제거된 비-중합체 부분은 다양한 부분의 장비를 통과하여 시스템으로부터 탈기 파괴 유닛으로 제거된 대부분의 에틸렌을 분리한다 (그러나, 제조 유닛에서 재순환됨). 대부분의 용매는 정제 층을 통과한 후 반응기로 다시 재순환된다. 이 용매는 반응기에 재 도입 전에 신규 공단량체가 보충된 미반응 공단량체를 그 안에 여전히 가질 수 있다. 공단량체의 이러한 보충은 생성물 밀도 제어 방법의 필수적인 부분이다. 이러한 재순환 용매는 일부 수소를 여전히 갖고 이는 신규 수소가 보충되어 중합체 분자량 목표를 달성할 수 있다. 매우 적은 양의 용매가 촉매 스트림에서 용매 캐리어로 인해 부산물(co-product)로서 시스템을 빠져나가고, 소량의 용매는 상업용 등급의 공단량체의 일부이다.

본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 (본 발명 실시예 1 내지 3):

본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물, 즉 본 발명의 실시예 1 내지 3은 상기 공정에 따라 제조된다. 공정 조건은 표 1 및 표 2에 보고하였다. 본 발명의 실시예 1 내지 3은 하기 기재된 시험 방법에 따라 다양한 특성에 대해 시험하였고, 이러한 특성들은 표 3 내지 8에 보고하였다. 표 2를 참조하면, MMAO는 개질된 메틸 알루미늄옥사이드; RIBS-2는 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-) 아민이고; 지르코늄 기재 촉매는 하기 화학식으로 나타낸 [2,2''-[1,3-프로판디일비스(옥시-κO)]비스[3'',5,5''-트리스(1,1-디메틸에틸)-5'-메틸[1,1':3'',1''-테르페닐]-2'-올레이토-κO]]디메틸-, (OC-6-33)-지르코늄이다:



비교 에틸렌계 조성물 (비교예 1 내지 3):

비교예 1은 더 다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 엑시드(EXCEED)TM 1018 하에 제공되는 I₂가 1 g/10분이고 밀도가 0.918 g/cm³인 에틸렌/헥센 공중합체, 및 또한 더 다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 엑시드TM 3512 하에 제공되는 I₂가 3.5 g/10분이고 밀도가 0.912 g/cm³인 에틸렌/헥센 공중합체의 50/50 블렌드이다.

비교예 2는 더 다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 엘리트(ELITE)TM 5400G 하에 제공되는 I₂가 1 g/10분이고 밀도가 0.916 g/cm³인 에틸렌/옥텐 공중합체이다.

비교예 3은 더 다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 엘리트TM 5500 하에 제공되는 I₂가 1.5 g/10분이고 밀도가 0.914 g/cm³인 에틸렌/옥텐 공중합체이다.

비교예 1 내지 3은 하기 기재된 시험 방법에 따라 다양한 특성에 대해 시험하였고, 이러한 특성들은 표 3 내지 8에 보고하였다.

본 발명 필름 1 및 3

본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물(본 발명의 실시예 1 및 3)은 3층 취입 필름 라인 상에서 본 발명의 단층 필름 1 및 3으로 취입되었다. 취입 필름 라인에는 단일 비행(flight) 스크류를 갖는 3개의 그루브(groove) 공급 압출기 (25:30:25 mm)로 구성된다. 모든 스크류에 대한 길이/직경(L/D) 비는 25:1이다. 취입 필름 라인에는 이중 립(lip) 공기 고리 냉각 시스템을 갖고, 20:40:60:80:20 메쉬의 스크린 팩 구성을 갖는 60 mm 다이를 갖는다. 본 발명의 필름 1 및 3은 1 mil 두께로 제조된다. 필름 제작 조건은 표 9에 보고하였다. 본 발명의 필름 1 및 3은 하기 기재된 시험 방법에 따라 다양한 특성에 대해 시험하였고, 이러한 특성들은 표 10에 보고하였다.

비교예 필름 2 및 3

비교예 에틸렌계 중합체 조성물(비교예 2 및 3)은 3층 취입 필름 라인 상에서 비교예 단층 필름 2 및 3으로 취입되었다. 취입 필름 라인은 단일 비행 스크류를 갖는 3개의 그루브 공급 압출기 (25:30:25 mm)로 구성된다. 모든 스크류에 대한 길이/직경(L/D) 비는 25:1이다. 취입 필름 라인은 이중 립 공기 고리 냉각 시스템을 갖고, 20:40:60:80:20 메쉬의 스크린 팩 구성을 갖는 60 mm 다이로 갖는다. 비교예 필름 2 및 3은 1 mil 두께로 제조된다. 필름 제작 조건은 표 9에 보고하였다. 비교예 필름 2 및 3은 하기 기재된 시험 방법에 따라 다양한 특성에 대해 시험하였고, 이러한 특성들은 표 10에 보고하였다.

본 발명 3층 필름 A 및 B

표 11A 및 B를 참조하여, 본 발명의 3층 필름 A 및 B가 하기 절차에 따라 제작된다. 제작 조건은 표 12 및 13에 보고하였다.

본 발명의 3층 필름 A는 (1) 본 발명 실시예 3의 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 96.75 중량%, 슬립제(에루카미드) 백만당 1000 중량부 (ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 2500 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 실란트층; (2) 다우렉스(DOWLEX)TM 2045. 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 72.1 중량%, 인스파이어(INSPIRE)TM 114 (밀도가 대략 0.900 g/cm³이고 용융 유속(230℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)이 대략 0.50 g/10분인 프로필렌계 중합체) 25 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 코어층; (3) 다우렉스TM 2045. 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 96.1 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 스킨층을 포함한다. 본 발명의 3층 필름 B는 (1) 본 발명 실시예 1의 본 발명의 에틸렌계 중합체 조성물 96.75 중량%, 슬립제(에루카미드) 백만당 1000 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 2500 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 실란트층; (2) 다우렉스TM 2045. 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 72.1 중량%, 인스파이어TM 114 (밀도가 대략 0.900 g/cm³이고 용융 유속(230℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)이 대략 0.50 g/10분인 프로필렌계 중합체) 25 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 코어층; (3) 다우렉스TM 2045. 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190℃ 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 96.1 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부 (ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 스킨층을 포함한다.

본 발명의 3층 공압출 필름은 2개의 2.5 인치 24:1 L/D 에간(Egan) 압출기 (압출기 A 및 B) 및 하나의 2 인치 24:1 L/D 존슨(Johnson) 압출기 (압출기 C)로 이루어진 3층 공압출 취입 필름 라인 상에 제작된다. 모든 압출기는 배럴 가열 및 냉각 (폐쇄된 루프 액체 냉각 시스템)을 갖는 활강형(smooth bore)이다. 압출기는 각각 60, 75 및 20 HP DC 구동에 의해 동력이 공급된다. 압출기는 엑스트롤(Extrol) 6032 마이크로프로세서에 의해 제어된다. 압출 공정은 압력 변환기 (2½" 배럴 상에 3개, 즉 각 브레이커 플레이트 앞 및 뒤에 하나씩, 뿐만 아니라 각 배럴상에 4개의 가열 구역, 즉 어댑터 및 블록, 및 다이 상의 2개의 구역에 각각 하나)에 의해 모니터링된다. 또한, 마이크로프로세서는 각 압출기에서 압출기 RPM, %FLC, HP, 속도, 레이플랫(Layflat) 및 용융 온도를 추적한다. 다이는 15:75:15%의 층 비 및 70 mil 다이 간격을 갖는 6인치 바텐펠트-글로우스터(Battenfeld-Gloucester)이다. 사용된 표준 스크류는 압출기 A에서 2.88 압축 비를 갖는 뉴캐슬의 단일 비행 고전단 스크류; 압출기 B에서 3.64 압축 비를 갖는 피드 스크류(Feed Screw)의 모디파이드 더블 믹스(Modified Double mix); 및 압출기 C 상에서 2.5 압축비를 갖는 존슨 단일 비행이다. 21.5"로 슬릿팅되고, 코어로 플러쉬 절단된 2.5 mil 필름의 공압출 필름 구조 (1.0 mil 실란트/1.0 mil 코어/0.5 mil 스킨층)는 2.5:1 BUR로 제조되었다. 스크린 팩 구성은 20:40:60:80:20 메쉬였다.

본 발명의 3층 필름 A 및 B는 웨이 팩 시스템즈(Weigh Pack Systems) 엑스피디우스 엘리트(XPDIUS ELITE) 시리

즈 VFS 배거(bagger) 상에서 평가하고, 결과는 표 14에 나타낸다. 웨이 팩 VFFS 포장 장비는 다중 밀봉 조우(jaw): 가(false) 조우 및 밀봉 조우(여기서, 밀봉 조우의 뒷면은 오목하고 전면은 볼록함)를 사용하였다. 캐치(catch) 플레이트는 상기 밀봉 조우 바로 위에 V 형상으로 성형된다. 조우 강도는 서보모터(servo motor)를 기준으로 180 단위로 설정한다. 핀(fin) 밀봉 조우는 50 psi의 체류 압력으로 설정된다.

백은 충전 생성물로서 측정된 건조 팥(red bean) 2 lbs를 사용하여 시험하였다. 미리 측정된 2 lbs 양의 건조 팥을 형성 칼라(collar)를 통해 VFFS 백에 수작업으로 부었다. VFFS 제조 속도의 극대화를 위한 2개의 주요 매개변수인 최소 밀봉 온도 및 최소 체류 시간에 대해 생성물을 평가하였다. 최소 밀봉 온도는 일정한 체류 시간(1.35초)에서 2 lbs 가치의 건조된 콩으로 VFFS 백을 충전하고, VFFS 백이 더 이상 건조된 콩을 유지할 수 없을 때까지 밀봉 온도를 낮춤으로써 측정하였다. 최소 체류 시간을 측정하기 위해, 필로우 파우치(생성물이 없는 VFFS 백)를 제조하였다. 시험은 건조된 콩 2 lbs를 유지하는 데 필요한 상기 최소 밀봉 온도보다 5°C 초과로 시작하였다. 이어서, VFFS 백이 더 이상 밀봉할 수 없을 때까지 밀봉 막대 체류 시간을 줄인다.

최소 밀봉 온도 결정의 경우, 포장을 한 후, 이들은 약 30초 동안 "설정"되게 한 후, 2 lb 콩 포장에 대해 내용물을 유지하는 것을 보장하기 위해 격렬하게 진탕한다. 최소 체류 온도 결정을 위해, 밀봉이 설정되도록 공기만 충전된 필로우 파우치를 약 30초 동안 설정한 후, 밀봉이 터지거나 큰 "채널" 누수부가 생기지 않도록 포장에 손으로 압력을 가한다. 채널 누수부는 포장의 말단 상에 밀봉부들 중 어느 하나가 포장의 긴 연부 상의 긴 밀봉부와 중첩되는 지점에서 형성되는 큰 구멍이다. 밀폐된(기밀) 밀봉은 냉동 식품을 비롯한 대부분의 고체 식품 분야에서 요구되지 않는다. 결과는 표 14에 보고하였다.

비교예 3층 필름 A

표 11C를 참조하여, 비교예의 3층 필름 A가 하기 절차에 따라 제조된다. 제조 조건은 표 12 및 13에 보고하였다.

비교예의 3층 필름 A는 (1) 엘리트(ELITE)TM 5500G (용융 지수(I₂)(190°C 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.5 g/10분이고 밀도가 대략 0.914 g/cm³인 에틸렌-옥텐 공중합체) 96.75 중량%, 슬립제(에루카미드) 백만당 1000 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제(규조토-블록킹 방지) 2500 중량ppm을 포함하고, 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 실란트층; (2) 다우텍스TM 2045, 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190°C 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 72.1 중량%, 인스파이어TM 114 (밀도가 대략 0.900 g/cm³이고 용융 유속(230°C 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 0.50 g/10분인 프로필렌계 중합체) 25 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 코어층; (3) 다우텍스TM 2045, 11G (밀도가 대략 0.922 g/cm³이고 용융 지수(190°C 및 2.16 kg에서 측정됨)가 대략 1.0 g/10분인 에틸렌 공중합체 (에틸렌-옥텐 공중합체)) 96.1 중량%, 슬립제 (에루카미드) 백만당 1200 중량부(ppm), 및 블록킹 방지제 (규조토-블록킹 방지) 3000 중량ppm을 포함하고 나머지 중량은 슬립제와 블록킹 방지제용 캐리어로서의 LDPE인 스킨층을 포함한다.

비교예 3층 필름 A는 2개의 2.5 인치 24:1 L/D 예간 압출기 (압출기 A 및 B) 및 하나의 2 인치 24:1 L/D 존슨 압출기 (압출기 C)로 이루어진 3층 공압출 취입 필름 라인 상에 제조된다. 모든 압출기는 배럴 가열 및 냉각 (폐쇄된 루프 액체 냉각 시스템)을 갖는 활강형이다. 압출기는 각각 60, 75 및 20 HP DC 구동에 의해 동력이 공급된다. 압출기는 엑스트롤 6032 마이크로프로세서에 의해 제어된다. 압출 공정은 압력 변환기 (2½" 배럴 상에 3개, 즉 각 브레이커 플레이트 앞 및 뒤에 하나씩, 뿐만 아니라 각 배럴 상에 4개의 가열 구역, 즉 어댑터 및 블록, 및 다이 상의 2개의 구역에 각각 하나)에 의해 모니터링된다. 또한, 마이크로프로세서는 각 압출기에서 압출기 RPM, %FLC, HP, 속도, 레이플랫 및 용융 온도를 추적한다. 다이는 15:75:15%의 층 비 및 70 mil 다이 간격을 갖는 6인치 바텐펠트-글로우스터이다. 사용된 표준 스크류는 압출기 A에서 2.88 압축 비를 갖는 뉴캐슬의 단일 비행 고전단 스크류; 압출기 B에서 3.64 압축 비를 갖는 피드 스크류의 모디파이드 더블 믹스; 및 압출기 C에서 2.5 압축비를 갖는 존슨 단일 비행이다. 21.5"로 슬릿팅되고 코어로 플러쉬 절단된 2.5 mil 필름의 공압출 필름 구조 (1.0 mil 실란트/1.0 mil 코어/0.5 mil 스킨층)는 2.5:1 BUR로 제조되었다. 스크린 팩 형태는 20:40:60:80:20 메쉬였다.

비교예의 3층 필름 A는 웨이 팩 시스템즈 엑스퍼디우스 엘리트 시리즈 VFS 배거 상에서 평가한다. 웨이 팩 VFFS 포장 장비는 다중 밀봉 조우: 가 조우 및 밀봉 조우(여기서, 밀봉 조우의 뒷면은 오목하고 전면은

볼록함)를 사용하였다. 캐치 플레이트는 상기 밀봉 조우 바로 위에 V 형상으로 성형된다. 조우 강도는 서보모터를 기준으로 180 단위로 설정한다. 핀 밀봉 조우는 50 psi의 체류 압력으로 설정된다.

백은 충전 생성물로서 측정된 건조 팔 2 lbs를 사용하여 시험하였다. 미리 측정된 2 lbs 양의 건조 팔을 형성 칼라를 통해 VFFS 백에 손으로 부었다. VFFS 제조 속도의 극대화를 위한 2개의 주요 매개변수인 최소 밀봉 온도 및 최소 체류 시간에 대해 생성물을 평가하였다. 최소 밀봉 온도는 일정한 체류 시간 (1.35초)에서 2lbs 가치의 건조된 콩으로 VFFS 백을 충전하고, VFFS 백이 더 이상 건조된 콩을 유지할 수 없을 때까지 밀봉 온도를 낮춤으로써 측정하였다. 최소 체류 시간을 측정하기 위해, 필로우 파우치 (생성물이 없는 VFFS 백)를 제조하였다. 시험은 건조된 콩 2 lbs를 유지하는 데 필요한 상기 최소 밀봉 온도보다 5°C 초과로 시작하였다. 이어서, VFFS 백이 더 이상 밀봉할 수 없을 때까지 밀봉 막대 체류 시간을 줄인다.

최소 밀봉 온도 결정의 경우, 포장을 한 후, 이들은 약 30초 동안 "설정"되게 한 후, 2 lb 콩 포장에 대해 내용물을 유지하는 것을 보장하기 위해 격렬하게 진탕한다. 최소 체류 온도 결정을 위해, 밀봉이 설정되도록 공기만 충전된 필로우 파우치를 약 30초 동안 설정한 후, 밀봉이 터지거나 큰 "채널" 누수부가 생기지 않도록 포장에 손으로 압력을 가한다. 채널 누수부는 포장의 말단 상에 밀봉부들 중 어느 하나가 포장의 긴 연부 상의 긴 밀봉부와 중첩되는 지점에서 형성되는 큰 구멍이다. 밀폐된(기밀) 밀봉은 냉동 식품을 비롯한 대부분의 고체 식품 분야에서 요구되지 않는다. 결과는 표 14에 보고하였다.

[표 1]

	단위	본 발명 실시예 1	본 발명 실시예 2	본 발명 실시예 3
1 차 반응기 공급 온도	°C	20	20	20
1 차 반응기 총 용매 흐름	lbs/hr	1,161	1,160	1159
1 차 반응기 총 에틸렌 흐름	lbs/hr	178	199	220
1 차 반응기 총 공단량체 흐름	lbs/hr	76	15	92
1 차 반응기 공급 용매/에틸렌 비	---	6.9	6.9	5.5
1 차 반응기 신규 수소 흐름	표준 cm ³ /분	3,383	701	6,485
2 차 반응기 공급 온도	°C	21	32	20
2 차 반응기 총 용매 흐름	lbs/hr	510	340	400
2 차 반응기 총 에틸렌 흐름	lbs/hr	196	127	153
2 차 반응기 총 공단량체 흐름	lbs/hr	13.5	1.8	16.1
2 차 반응기 공급 용매/에틸렌 비	---	2.7	2.8	2.7
2 차 반응기 신규 수소 흐름	표준 cm ³ /분	4,990	21,857	2,047
1 차 반응기 제어 온도	°C	140	180	155
1 차 반응기 압력	psig	725	725	725
1 차 반응기 에틸렌 전환률	%	92	91	81
1 차 반응기 교체 백분율	%	16	13	16
2 차 반응기 열 전달 상수	BTU/hr ft ³ °F	6.7	9.1	7.6
1 차 반응기 중합체 체류 시간	hrs	0.27	0.29	0.25
2 차 반응기 제어 온도	°C	190	190	190
2 차 반응기 압력	psig	731	730	729
2 차 반응기 에틸렌 전환률	%	87	85	87
2 차 반응기 교체 백분율	%	21	17	22
2 차 반응기 열 전달 상수	BTU/hr ft ³ °F	51	44	80
2 차 반응기 중합체 체류 시간	hrs	0.10	0.12	0.10
1 차 반응기 스플리트	%	50	56	53
1 차 반응기 생산 속도	lbs/hr	212	160	226

	단위	본 발명 실시예 1	본 발명 실시예 2	본 발명 실시예 3
2 차 반응기 생산 속도	lbs/hr	215	127	201
MB 로부터의 총 생산 속도	lbs/hr	426	287	427
1 차 반응기 촉매 효율	10 ⁶ Lbs	8.6	2.3	10.9
2 차 반응기 촉매 효율	10 ⁶ Lbs	1.6	1.1	1.4

[표 2]

	단위	본 발명 실시예 1	본 발명 실시예 2	본 발명 실시예 3
1 차 반응기 촉매 흐름	lbs/hr	1.81	1.962134	1.52
1 차 반응기 촉매 농도	ppm	13.67	34.95987	13.67
1 차 반응기 촉매 효율	10 ⁶ lbs	8.56	2.309096	10.87
1 차 반응기 촉매- 유형 1	---	지르코늄 기재 촉매	지르코늄 기재 촉매	지르코늄 기재 촉매
1 차 반응기 촉매- 1 흐름	lbs/hr	1.81	1.96	1.52
1 차 반응기 촉매- 1 농도	ppm	13.67	34.96	13.67
1 차 반응기 촉매- 1	분자량	90.86	90.86	90.86
1 차 반응기 조촉매- 1	몰비	1.48	1.42	1.77
1 차 반응기 조촉매- 1 유형	---	MMAO	MMAO	MMAO
1 차 반응기 조촉매- 1 흐름	lbs/hr	0.81	1.19	0.81
1 차 반응기 조촉매- 1 농도	ppm	598	1,094	596
1 차 반응기 조촉매- 2	몰비	6.91	6.97	7.11
1 차 반응기 조촉매- 2 유형	---	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
1 차 반응기 조촉매- 2 흐름	lbs/hr	0.52	0.72	0.44
1 차 반응기 조촉매- 2 농도	ppm	99.6	199	99.6
2 차 반응기 촉매 유형	---	지르코늄 기재 촉매	지르코늄 기재 촉매	지르코늄 기재 촉매
2 차 반응기 촉매 흐름	lbs/hr	2.30	1.54	3.52
2 차 반응기 촉매 농도	ppm	60	76	40
2 차 반응기 촉매 효율	10 ⁶ lbs	1.56	1.08	1.43
2 차 반응기 조촉매- 1	몰비	1.50	1.21	
2 차 반응기 조촉매- 1 유형	---	MMAO	MMAO	MMAO
2 차 반응기 조촉매- 1 흐름	lbs/hr	4.59	1.68	4.62

	단위	본 발명 실시예 1	본 발명 실시예 2	본 발명 실시예 3
2 차 반응기 조촉매- 2	몰비	7.02	6.96	6.99
2 차 반응기 조촉매- 2 유형	---	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
2 차 반응기 조촉매- 2 흐름	lbs/hr	2.88	1.22	2.93
2 차 반응기 조촉매- 2 농도	ppm	100	199	100

[표 3]

	밀도(g/cc)	I ₁₀ (g/10 분)	I ₂ (g/10 분)	I ₁₀ /I ₂
본 발명 실시예 1	0.912	11.5	1.5	7.7
본 발명 실시예 2	0.937	7.1	0.4	16.1
본 발명 실시예 3	0.912	11.5	1.6	7.4
비교예 1	0.916	9.1	1.6	5.9
비교예 2	0.916	8.5	1.0	8.4
비교예 3	0.914	11.2	1.5	7.3

[표 4]

	불포화 단위/1,000,000 C				
	비닐렌	3 치환	비닐	비닐리덴	합계
본 발명 실시예 1	6	2	47	7	62
본 발명 실시예 2	5	1	59	6	71
본 발명 실시예 3	9	2	55	12	78
비교예 1	21	46	54	24	145
비교예 2	52	51	171	40	314
비교예 3	41	32	149	30	252

[표 5]

	공단량체 분포 지수	표준편차, C	반폭	반폭/표준편차	CDC (공단량체 분포 상수)
본 발명 실시예 1	0.873	12.301	16.823	1.368	63.8
본 발명 실시예 2	0.838	6.250	3.721	0.595	140.9
본 발명 실시예 3	0.802	11.003	5.788	0.526	152.4
비교예 1	0.662	10.508	25.270	2.405	27.5
비교예 2	0.515	18.448	36.739	1.991	25.9
비교예 3	0.246	27.884	42.670	1.530	16.1

[표 6]

	냉각 곡선 데이터		가열 곡선 데이터	
	T _c (°C)	결정화 ΔH(J/g)	T _m (°C)	용융 ΔH _t (J/g)
본 발명 실시예 1	95.21	130.7	110.82	132.2
본 발명 실시예 2	112.97	179.6	123.79	178.4
본 발명 실시예 3	93.97	130.4	108.33	131.7
비교예 1	103.92	126.7	117.55	129.5
비교예 2	105.1	141.6	123.63	143
비교예 3	106.55	137.5	124	137.4

[표 7]

표시	시험 방법	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
본 발명 실시예 1	통상적인 GPC	32,370	86,200	170,500	2.7
본 발명 실시예 2	통상적인 GPC	14,630	103,100	282,600	7.0
본 발명 실시예 3	통상적인 GPC	33,750	84,080	159,600	2.5
비교예 1	통상적인 GPC	36,780	95,950	174,500	2.6
비교예 2	통상적인 GPC	24,600	101,900	238,200	4.1
비교예 3	통상적인 GPC	28,800	105,100	374,900	3.6

[표 8]

진단물 (I조) @ 190°C	G' (Pa)			G'' (Pa)			Eta* (Pa-s)					
	0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10	100		
본 발명 실시예 1	66	1,221	12,621	85,376	620	4,606	27,476	102,830	6,240	4,825	3,024	1,337
본 발명 실시예 2	1,764	7,855	30,375	111,000	2,756	9,716	33,986	87,314	32,724	12,494	4,558	1,412
본 발명 실시예 3	52	1,054	11,539	84,139	569	4,411	26,910	103,850	5,716	4,535	2,928	1,337
비교예 1	8	270	8,214	97,443	378	3,670	29,450	128,860	3,781	3,679	3,057	1,616
비교예 2	199	2,134	18,203	102,500	957	6,275	32,869	104,710	9,775	6,628	3,757	1,465
비교예 3	34	892	11,631	86,949	529	4,404	27,610	104,400	5,296	4,493	2,996	1,359

[표 9]

매개변수	단위	본 발명 펠름 1	비교예 펠름 2	비교예 펠름 3	본 발명 펠름 3
실제 속도	m/min	17.3	22.2	17.4	17.3
실제 미울	kg/hr	27.6	10.9	13.2	14.7
모터 부하	Amp	6	6	6	6
스크류 속도	rpm	50	50	50	50
압력	Bar	289	306	300	287
융융 온도	°C	186	N/A (기기 고장)	185	185
레이플렛 폭	cm	23.8	23.5	23.8	23.8
온도 프로파일		설정	설정	설정	설정
코어 베럴 1	°C	180	170	180	180
코어 베럴 2	°C	195	220	195	195
코어 베럴 3	°C	190	175	190	190
코어 베럴 4	°C	190	175	191	189
어댑터 온도	°C	210	225	210	190
관	°C	210	225	210	210
다이 온도 5	°C	210	225	210	210
다이 온도 4	°C	210	225	210	210
다이 온도 3	°C	210	225	210	210
다이 온도 2	°C	210	225	210	210
다이 온도 1	°C	210	225	210	210
다이 간격	mil	2	2	2	2
동결 라인	인치	7	7	7	7
BUR		2.5	2.5	2.5	2.5

[표 10]

	본 발명 펠름 1	본 발명 펠름 3	비교예 펠름 2	비교예 펠름 3
광택 45도 (%)	76	83	78	91
헤이즈- 펠름 (%)	7	5	6	4
헤이즈 내부 (%)	0.6	0.5	1.3	1.3
다트 A (g)	850	850	850	703
다트 B (g)	580	676	666	-
엘멘도르프 인열 MD 정규화 (g/mil)	334	378	256	376
엘멘도르프 인열 CD 정규화 (g/mil)	465	521	535	614
천공 (ft*lb/in(3 ³))	237	342	399	146
인장-CD- 파단 응력 (psi)	6,336	6,811	7,039	6,419
인장- CD- 파단까지 에너지 (in*lb)	32	34	33	34
인장- CD- 파단까지 변형 (%)	641	670	678	666
인장 - CD- 항복시 응력 (psi)	1,419	1,404	1,595	1,477
인장 -MD- 파단 응력 (psi)	6,830	7,417	7,320	7,046
인장 - MD- 파단까지 에너지 (in*lb)	26	28	24	30
인장- MD- 파단까지 변형 (%)	476	506	436	525
인장 - MD- 항복시 응력 (psi)	1,713	1,684	1,607	1,654

본 발명 3 층 필름 A

실란트층의 경우	본 발명 실시예 3 + 슬립제 + 블록킹 방지제	96.75 중량% 본 발명 실시예 3	2.0 중량% 슬립제 (LDPE 기재)	1.25 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	실란트층 중 1000 ppm 슬립제	실란트층 중 2500 ppm 블록킹 방지제
스킨층의 경우	다우렉스 2045.11G + 슬립제 + 블록킹 방지제	96.1 중량% 다우렉스 2045.11G	2.4 중량% 슬립제 (LDPE 기재)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	스킨층 중 1200 ppm 슬립제	스킨층 중 3000 ppm 블록킹 방지제
코어층의 경우	다우렉스 2045.11G + 25 중량% 인스파이어 114 PP + 슬립제 + 블록킹 방지제	72.1 중량% 다우렉스 2045G	2.4 중량% 슬립제 (LDPE 기재)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	코어층 중 1200 ppm 슬립제	코어층 중 3000 ppm 블록킹 방지제

[표 11A]

[표 11B]

실란트층의 경우	본 발명 실시예 1 + 슬림제 + 블록킹 방지제	96.75 중량% 본 발명 실시예 1	2.0 중량% 슬림제 (LDPE 기재)	1.25 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	실란트층 중 1000 ppm 슬림제	실란트층 중 2500 ppm 블록킹 방지제
스킨층의 경우	다우렉스 2045.11G + 슬림제 + 블록킹 방지제	96.1 중량% 다우렉스 2045.11G	2.4 중량% 슬림제 (LDPE 기재)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	스킨층 중 1200 ppm 슬림제	스킨층 중 3000 ppm 블록킹 방지제
코어층의 경우	다우렉스 2045.11G + 25 중량% 인스파이어 114 PP + 슬림제 + 블록킹 방지제	72.1 중량% 다우렉스 2045.11G	2.4 중량% 슬림제 (LDPE 기재)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기재)	코어층 중 1200 ppm 슬림제	코어층 중 3000 ppm 블록킹 방지제

본 발명 3 층 필름 B

[표 11C]

실란트층의 경우	비교예 3 + 슬림제 + 블록킹 방지제	96.75 중량% 젤린트 5500G	2.0 중량% 슬림제 (LDPE 기제)	1.25 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기제)	실란트층 중 1000 ppm 슬림제	실란트층 중 2500 ppm 블록킹 방지제
	스킨층의 경우 다우렉스 2045.11G + 슬림제 + 블록킹 방지제	96.1 중량% 다우렉스 2045.11G	2.4 중량% 슬림제 (LDPE 기제)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기제)	스킨층 중 1200 ppm 슬림제	스킨층 중 3000 ppm 블록킹 방지제
코어층의 경우	다우렉스 2045.11G + 25 중량% 인스파이어 114 PP + 슬림제 + 블록킹 방지제	72.1 중량% 다우렉스 2045.11G	2.4 중량% 슬림제 (LDPE 기제)	1.5 중량% 블록킹 방지제 (LDPE 기제)	코어층 중 1200 ppm 슬림제	코어층 중 3000 ppm 블록킹 방지제

비교예 3 층 필름 A

[표 12]

		본 발명의 3층 펠름 A					
		실란트층		코어층		스킨층	
매개변수	단위						
실제 속도	RPM	47.2		48.1		29.5	
실제 비율	lb/hr	63.6		64		32.4	
층 비	%	40		40		20	
%FLC		56.9		37.1		15.3	
HP		13		7		2	
압력 1	psi	-		1,060		-	
압력 2	psi	2,050		1,230		-	
압력 3	psi	5,780		2,700		-	
스크린 압력	psi	5,310		-		4,200	
어댑터 압력	psi	4,170		2,480		3,500	
용융 온도	°F	422		425		414	
레이플랫 폭	cm	60		60		60	
		층 A		층 B		층 C	
온도 프로파일		설정	실제	설정	실제	설정	실제
배럴 1	°F	375	375	375	375	375	377
배럴 2	°F	425	425	425	425	425	426
배럴 3	°F	380	380	380	383	400	400
배럴 4	°F	380	377	380	381	400	400
어댑터	°F	400	400	400	400	420	420
블록	°F			450	446		
하부 다이	°F			450	450		
상부 다이	°F			450	450		
내부 다이				450	450		
외부 공기 온도	°C			45	45		
내부 공기 온도	°C			45	75		
다이 간격	mil			70			
전체 속도	RPM			53.6			
전체 비율	lb/hr			160			
BUR				2.5			

[附 13]

		본 발명의 3개층 필름 B						비교예 3개층 필름 A					
		실린드럼	코어층	스킨층	실린드럼	코어층	스킨층	실린드럼	코어층	스킨층	실린드럼	코어층	스킨층
매개변수	단위	48.2	47.6	29.1	50.1	48.5	29.5						
실제 속도	RPM	64.4	64.3	32.1	63.5	64.3	32.5						
실제 비율	lb/hr	40	40	20	40	40	20						
중 비율	%	57.7	36.5	15.2	58.2	37.3	15.6						
%FLC		13	7	2	14	7	2						
HP		-	1.130	-	-	1.080	-						
압력 1	psi	2,570	1,490	-	1,950	1,120	-						
압력 2	psi	5,500	2,720	-	5,750	2,750	-						
압력 3	psi	5,460	-	4,120	5,460	-	4,260						
스프린 압력	psi	4,260	2,470	3,450	4,380	2,530	3,540						
어댑터 압력	psi	426	424	415	425	425	413						
응용 온도	°F	60	60	60	60	60	60						
레이플렛 폭	cm	중 A		중 B		중 C		중 A		중 B		중 C	
온도 프로파일		설정	실제	설정	실제	설정	실제	설정	실제	설정	실제	설정	실제
베릴 1	°F	375	376	375	375	375	376	375	375	375	375	375	374
베릴 2	°F	425	425	425	426	425	425	425	426	425	425	425	425
베릴 3	°F	380	382	380	376	380	380	380	381	381	381	381	400
베릴 4	°F	380	385	380	383	380	380	385	381	381	381	400	400
어댑터	°F	400	400	400	399	420	400	400	400	400	420	420	421
물품	°F			450	448			450	447				
하부 다이	°F			450	450			450	450				
상부 다이	°F			450	450			450	450				
내부 다이	°F			450	450			450	451				
외부 공기 온도	°C			45	45			45	45				
내부 공기 온도	°C			45	75			45	74				

		본 발명 3층 필름 B		비교예 3층 필름 A	
매개변수	단위	실린드름	코어층	실린드름	코어층
온도 프로파일					
다이 간격	mil		70		70
전체 속도	RPM		50.8		53.6
전체 비율	lb/hr		161		160
BUR			2.5		2.5

[표 14]

필름	최소 밀봉 온도 2 lb 충전 중량/ 1.35 초 체류 시간		최소 체류 시간 공기 충전/ 최소 충전 온도	
	HTIT (°C)	체류 시간 (s)	HTIT (°C)	체류 시간 (s)
비교예 3층 필름 A	실패	실패	140	2
본 발명 3층 필름 A	130	1.35	135	1.15
본 발명 3층 필름 B	135	1.35	135	1.25

[0052]

[0053]

시험 방법

[0054]

삭제

- [0055] 삭제

- [0056] 밀도
- [0057] 밀도 측정용 샘플은 ASTM D 1928에 따라 제조된다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 이용하여 샘플 압축 후 1 시간 이내에 수행된다.
- [0058] 용융 지수
- [0059] 용융 지수 또는 I_2 를 ASTM D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정하고, 10분마다 용리된 그래프로 기록한다. I_{10} 을 ASTM D 1238, 조건 190°C/10 kg에 따라 측정하고, 10분마다 용리된 그래프로 기록한다.
- [0060] DSC 결정화도
- [0061] 광범위한 온도에 걸쳐 중합체의 용융 및 결정화 거동을 측정하는 데 시차 주사 열량계(DSC)가 사용될 수 있다. 예를 들어, RCS (냉장 냉각 시스템) 및 오토샘플러가 장착된 TA 인스트루먼트(TA Instruments) Q1000 DSC가 이러한 분석을 수행하는 데 사용된다. 시험 동안, 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 흐름이 사용된다. 각 샘플은 약 175°C에서 얇은 필름으로 용융 압축되고; 이어서 용융된 샘플은 실온 (~25°C)으로 공기 냉각된다. 3 내지 10 mg의 6 mm 직경 시편을 냉각된 중합체로부터 추출하고 칭량하고 경량 알루미늄 팬에 놓고 (약 50 mg), 크림핑하여 단았다. 이어서, 분석을 수행하여 열적 특성을 결정하였다.
- [0062] 샘플의 열적 거동은 열 흐름 대 온도 프로파일을 생성하도록 샘플 온도를 위 아래로 램핑(ramp)함으로써 측정하였다. 우선, 샘플을 신속하게 180°C로 가열하고 열 이력을 제거하기 위해 등온으로 3분 동안 유지하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C로 냉각시키고 -40°C에서 3분 동안 등온으로 유지하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C까지 가열하였다 (이는 "제2 가열" 램프임). 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다. 결정화 시작부터 -20°C까지 베이스라인 종점을 설정함으로써 냉각 곡선을 분석하였다. -20°C부터 용융 종료까지 베이스라인 종점을 설정함으로써 가열 곡선을 분석하였다. 결정된 값은 피크 용융 온도(T_m), 피크 결정화 온도(T_c), 용해열(H_f) (그램당 주열) 및 도 6에 나타난 식 6을 이용하여 폴리에틸렌 샘플에 대해 계산된 %결정화도이다:
- [0063] 용해열(H_f) 및 피크 용융 온도는 제2 가열 곡선으로부터 기록되었다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 결정되었다.
- [0064] 삭제

- [0065] 삭제

- [0066] 동적 기계적 분광법 (DMS) 진동수 스위프(sweep)
- [0067] 용융 레올로지, 일정 온도 진동수 스위프는 질소 퍼징 하에 25 mm 평행 플레이트가 장착된 TA 인스트루먼트 어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템(ARES) 레오미터를 사용하여 수행되었다. 진동수 스위프는 2.0 mm의 간격에서 10%의 일정한 변형으로 모든 샘플에 대해 190°C에서 수행되었다. 진동수 간격은 0.1 내지 100 라디안/초였다. 진폭 및 상의 관점에서 응력 응답을 분석하였고, 이로부터 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G'') 및 동적 용융 점도 (η^*)를 계산하였다.
- [0068] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)
- [0069] GPC 시스템은 온-보드(on-board) 시차 굴절계(RI)가 장착된 워터스 (Waters, 미국 매사추세츠주 밀포드 소재) 150C 고온 크로마토그래피 (다른 적합한 고온 GPC 기기는 폴리머 래보라토리즈 (Polymer Laboratories, 영국 쉬롭셔 소재) 모델 210 및 모델 220을 포함함)로 구성된다. 추가 검출기는 폴리머 차르 (Polymer ChAR, 스페인 발레시아 소재)로부터의 IR4 적외선 검출기, 프리시즌 디텍터스 (Precision Detectors, 미국 매사추세츠주 암허스트 소재) 2 각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040, 및 비스코텍 (Viscotek, 미국 텍사스주 휴스턴 소재) 150R 4-모세관 용액 점도계를 포함할 수 있다. 마지막 2개의 독립적인 검출기 및 처음 검출기 중 적어도 하나를 갖

는 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 레보라토리즈 (영국 쉬롭서 소재)로부터의 온-라인(on-line) 용매 탈기 장치가 장착된다. 적합한 고온 GPC 컬럼은 4개의 30 cm 길이 쇼텍스(Shodex) HT803 13 마이크로미터 컬럼 또는 4개의 20 마이크로미터 혼합 공극 크기 패키지의 30 cm 폴리머 랩스(Polymer Labs) 컬럼 (MixA LS, 폴리머 랩스)와 같은 것이 사용될 수 있다. 샘플 캐로셀(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 용액은 부틸화 히드록시톨루엔(BHT) 200 ppm을 함유한다. 용매 들다는 질소로 살포된다. 폴리에틸렌 샘플은 160°C에서 4시간 동안 온화하게 교반된다. 주입 부피는 200 마이크로리터이다. GPC를 통한 유속은 1 ml/분으로 설정된다.

[0070] GPC 컬럼 설정은 21개의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물질을 수행함으로써 실시예를 수행하기 전에 보정된다. 표준 물질의 분자량 (MW)은 몰당 580 내지 8,400,000 그램의 범위이고, 표준 물질은 6개의 "칵테일 (cocktail)" 혼합물로 함유된다. 각 표준 물질 혼합물은 개별 분자량 사이의 분리의 적어도 10개를 갖는다. 표준 물질 혼합물은 폴리머 레보라토리즈 (영국 쉬롭서 소재)로부터 구매하였다. 폴리스티렌 표준 물질은 몰당 1,000,000 그램 이상의 분자량의 경우 용매 50 ml 중 0.025 g 및 몰당 1,000,000 그램 이하의 분자량의 경우 용매 50 ml 중 0.05 g으로 제조된다. 폴리스티렌 표준 물질은 30분 동안의 온화한 교반과 함께 80°C에서 용해되었다. 좁은 표준 물질 혼합물이 우선 수행되고 분해를 최소화하기 위해 최대 분자량 성분을 감소시키는 순서로 수행되었다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 폴리스티렌과 폴리에틸렌에 대해 이후 언급되는 마크 휴익크 K 및 a (종종 α 로 부름) 값을 이용하여 폴리에틸렌 M_w 로 전환된다. 상기 절차의 예시에 대해서는 실시예 부분을 참조한다.

[0071] 3D-GPC를 사용한 절대 중량 평균 분자량 (" $M_{w, Abs}$ ") 및 고유 점도는 또한 상기 언급된 동일한 조건을 이용하여 적합한 좁은 폴리에틸렌 표준 물질로부터 독립적으로 얻어진다. 이러한 좁은 선형 폴리에틸렌 표준 물질은 폴리머 레보라토리즈 (영국, 쉬롭서 소재; 부품 번호 PL2650-0101 및 PL2650-0102)로부터 얻을 수 있다.

[0072] 다중 검출기 오프셋(offset)의 측정에 대한 체계적인 접근은 Balke, 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 수행되고, 3중 반응기 $\log(M_w)$ 및 고유 점도)를 최적화하는 것은 다우(Dow) 1683 넓은 폴리스티렌 (아메리칸 폴리머 스탠다즈 코퍼레이션 (American Polymer Standards Corp.); 미국 오하이오주 멘터 소재)로부터 기인하거나, 또는 좁은 표준물질 컬럼 보정에 대한 그의 등가물은 좁은 폴리스티렌 표준 물질 보정 곡선으로부터 기인한다. 검출기 부피 오프셋 측정을 고려한 분자량 데이터는 Zimm (문헌 [Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)]) 및 Kratochvil (문헌 [Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)])에 의해 발행된 것과 일치하는 방식으로 얻어진다. 분자량 측정에 사용되는 전체 주입 농도는 질량 검출기 면적 및 적합한 선형 폴리에틸렌 단일중합체, 또는 폴리에틸렌 표준 물질 중 하나로부터 유래된 질량 검출기 상수로부터 얻어진다. 계산된 분자량은 언급된 폴리에틸렌 표준 물질 중 하나 이상으로부터 유래된 광 산란 상수 및 굴절률 농도 계수 (dn/dc) 0.104를 이용하여 얻어진다. 일반적으로, 질량 검출기 응답 및 광 산란 상수는 약 50,000 달톤 초과 분자량을 갖는 선형 표준 물질로부터 측정되어야 한다. 점도계 보정은 제조업자에 의해 기재된 방법을 이용하여 또는 별법으로 표준 기준 물질 (SRM) 1475a, 1482a, 1483, 또는 1484a와 같은 적합한 선형 표준 물질의 공개된 값을 이용하여 달성될 수 있다. 크로마토그래피 농도는 제2 바이랄(viral) 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)를 나타내는 것을 제거할만큼 충분히 낮은 것으로 가정된다.

[0073] 3D-GPC에 의한 g'

[0074] 샘플 중합체에 대한 지수 (g')는 SRM 1475a 단일중합체 폴리에틸렌 (또는 등가의 기준물질)을 이용하여 우선 상기한 "겔 투과 크로마토그래피" 방법에 기재된 광 산란, 점도, 및 농도 검출기를 보정함으로써 측정된다. 광 산란 및 점도계 검출기 오프셋은 보정에 기재된 바와 같이 농도 검출기에 대해 측정된다. 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램으로부터 베이스라인을 뺀 후, 굴절률 크로마토그램으로부터 검출가능한 중합체의 존재를 나타내는 광 산란 및 점도계 크로마토그램에서의 저 분자량 보유 부피 범위의 모두를 적분하도록 적분 윈도우를 설정한다. 선형 단일중합체 폴리에틸렌은 넓은 분자량 폴리에틸렌 기준 물질, 예를 들어 SRM1475a 표준 물질을 주입하고, 데이터 과일을 계산하고, 각각 광산란 및 점도 검출기로부터 유래한 고유 점도(IV) 및 분자량(M_w),

및 각 크로마토그래피 슬라이스(slice)에 대한 RI 검출기 질량 상수로부터 결정된 농도를 기록함으로써 마크-휴잉크 (MH) 선형 기준선을 구축하는 데 사용된다. 샘플 분석을 위해, 각 크로마토그래피 슬라이스에 대한 절차를 반복하여 샘플 마크-휴잉크 선을 얻는다. 일부 샘플의 경우, 보다 저분자량, 고유 점도 및 분자량 데이터는 측정된 분자량 및 고유 점도가 점근적으로 선형 단일중합체 GPC 보정 곡선에 도달하도록 외삽될 필요가 있음에 주의한다. 이를 위해, 다수의 고도로 분지된 에틸렌계 중합체 샘플은 장쇄 분지 지수(g') 계산을 진행하기 전에 단쇄 분지의 기여를 고려하도록 선형 기준선을 약간 이동시킬 필요가 있다.

[0075] g' -프라임(g'_i)은 각각의 분지된 샘플 크로마토그래피 슬라이스(i)에 대해 계산되고, 도 7에 나타낸 식 7에 따라 분자량(M_i)를 측정하고, 식 중, 계산은 선형 기준 물질 샘플 중 등가의 분자량 M_j 에서 $IV_{\text{선형 기준 물질},j}$ 를 활용한다. 달리 말하자면, 샘플 IV 슬라이스(i) 및 기준물질 IV 슬라이스 (j)는 동일한 분자량을 갖는다 ($M_i=M_j$). 간단히 하기 위해, $IV_{\text{선형 기준 물질},j}$ 슬라이스는 기준인 마크-휴잉크 플롯의 5차 폴리노미널 맞춤으로부터 계산된다. IV 비 또는 g'_i 는 광 산란 데이터 중 신호-대-잡음 제한으로 인해 단지 3,500 초과의 분자량에서 얻어진다. 각 데이터 슬라이스(i)에서 샘플 중합체를 따른 분지 수(B_n)는 점도 차폐 입실론 인자를 0.75로 가정하여 도 8에 나타낸 식 8을 이용하여 결정될 수 있다:

[0076] 삭제

[0077] 삭제

[0078] 삭제

[0079] 삭제

[0080] 삭제

[0081] 최종적으로, 모든 슬라이스(i)를 가로질러 중합체 중 1000 탄소당 평균 LCBf 양은 도 9에 나타낸 식 9를 이용하여 측정될 수 있다:

[0082] 삭제

[0083] 삭제

[0084] **3D-GPC에 의한 gpcBR 분지화 지수**

[0085] 3D-GPC 구성에서, 폴리에틸렌 및 폴리스티렌 표준 물질은 2개의 중합체 유형, 즉 폴리스티렌 및 폴리에틸렌에 대해 독립적으로 마크-휴잉크 상수, K 및 α 를 측정하는 데 사용될 수 있다. 이들은 하기 방법의 응용에서 윌리엄스(Williams) 및 와드(Ward) 폴리에틸렌 당량 분자량을 개선하는 데 사용될 수 있다.

[0086] gpcBR 분지화 지수는 우선 상기 기재된 광 산란, 점도 및 농도 검출기를 보정함으로써 측정된다. 이어서, 베이 스타인을 광 산란, 점도계 및 농도 크로마토그램으로부터 뺀다. 이어서, 굴절률 크로마토그램으로부터 검출가 능한 중합체의 존재를 나타내는 광 산란 및 점도계 크로마토그램의 모든 저 분자량 보유 부피 범위의 적분을 보장하도록 적분 윈도우를 설정한다. 이어서, 선형 폴리에틸렌 표준 물질을 상기 기재된 폴리에틸렌 및 폴리스티 렌 마크-휴잉크 상수를 구축하는 데 사용된다. 상수를 얻는 경우, 2개의 값은 각각 도 10 및 11에 나타낸 식 10 및 11에 나타낸 바와 같이 용리 부피의 함수로서 폴리에틸렌 분자량 및 폴리에틸렌 고유 점도에 대한 2개의 선형 기준 통상 보정("cc")을 구축하는 데 사용된다:

- [0087] 삭제
- [0088] 삭제
- [0089] 삭제
- [0090] 삭제
- [0091] 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' 값 및 분지화 진동수 계산에 전통적으로 사용되는 한장씩(slice-by-slice)의 3D-GPC를 피한다. 3D-GPC 데이터로부터, 피크 면적법을 사용하여 광 산란(LS) 검출기에 의해 샘플 벌크 M_w 를 얻을 수 있다. 상기 방법은 g' 측정에서 요구되는 농도 검출기 신호에 대한 광 산란 검출기 신호의 한장씩의 비율을 피한다.
- [0092] 삭제
- [0093] 삭제
- [0094] 도 12에 나타낸 식 12의 면적 계산은 전체 샘플 면적으로서 검출기 잡음에 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 도 13에 나타낸 식 13에 나타낸 면적법에 의해 얻어지고, 식 중, DP_i 는 온라인 점도계로부터 직접 모니터링된 시차 압력 신호를 나타낸다.
- [0095] gpcBR 분지화 지수를 측정하기 위해, 샘플 중합체에 대한 광 산란 용리 면적은 샘플의 분자량을 측정하는 데 사용된다. 샘플 중합체에 대한 점도 검출기 용리 면적은 샘플의 고유 점도 (IV 또는 $[\eta]$)를 측정하는 데 사용된다.
- [0096] 삭제
- [0097] 삭제
- [0098] 삭제
- [0099] 초기에, 선형 폴리에틸렌 표준 물질 샘플, 예를 들어 SRM1475a 또는 등가물에 대한 분자량 및 고유 점도는 각각 도 14 및 15에 나타낸 식 14 및 15에 따라 용리 부피의 함수로서 분자량 및 고유 점도에 대한 통상적인 보정을 사용하여 측정된다:
 도 16에 나타낸 식 16은 gpcBR 분지화 지수를 측정하는 데 사용되고, 식 중, $[\eta]$ 는 측정된 고유 점도이고, $[\eta]_{cc}$ 는 통상적인 보정으로부터의 고유 점도이고, M_w 는 측정된 중량 평균 분자량이고, $M_{w,cc}$ 는 통상적인 보정의 중량 평균 분자량이다. 도 12에 나타낸 식 12를 이용한 광 산란(LS)에 의한 M_w 는 통상적으로 절대 M_w 로 부르고; 통상적인 GPC 분자량 보정 곡선을 이용한 도 14에 나타낸 식 14로부터의 $M_{w,cc}$ 는 흔히 중합체 사슬 M_w 로서 부른다. "cc"라는 아랫첨자를 갖는 모든 통계값은 이들 각각의 용리 부피, 상기 기재된 상응하는 통상적인 보

정, 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.

- [0100] 삭제
- [0101] 삭제
- [0102] 삭제
- [0103] 삭제
- [0104] 삭제
- [0105] 삭제
- [0106] 삭제
- [0107] 삭제
- [0108] K 및 α 값이 결정되면, 분지된 샘플을 이용하여 절차를 반복한다. 분지된 샘플은 최상의 "cc" 보정값으로서 최종 마크-휴잉크 상수를 사용하고 각각 도 12 내지 16에 나타낸 식 12 내지 16을 적용하여 분석한다.
- [0109] gpcBR의 해석은 간단하다. 선형 중합체의 경우, 도 16에 나타낸 식 16으로부터 계산된 gpcBR은 LS 및 점도계에 의해 측정된 값이 통상적인 보정 표준 물질에 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 고유 점도(IV)보다 클 것이기 때문에 특히 높은 수준의 LCB의 경우 0 초과일 것이다. 사실상, gpcBR 값은 중합체 분지화의 결과로서 분자 크기 축소 효과로 인해 단편적인 IV 변화를 나타낸다. 0.5 또는 2.0의 gpcBR값은 당량 중량의 선형 중합체 분자에 대한 각각 50% 및 200% 수준에서의 IV의 분자 크기 축소 효과를 의미할 것이다.
- [0110] 이러한 특정 실시예의 경우, g' 지수 및 분지화 진동수 계산에 비해 gpcBR을 사용하는 장점은 gpcBR의 보다 높은 정확성 때문이다. gpcBR 지수 측정에 사용된 모든 매개변수는 우수한 정확성을 갖고 얻어지고 농도 검출기로부터 높은 분자량에서 낮은 3D-GPC 검출기 응답에 의해 악영향을 받지 않는다. 또한, 검출기 부피 정렬에서의 오류는 gpcBR 지수 결정의 정확도에 영향을 미치지 않는다. 다른 특정 경우에, M_w 모멘트를 측정하는 다른 방법은 상기한 기술보다 바람직할 수 있다.
- [0111] 삭제
- [0112] 삭제
- [0113] **CEF 방법**
- [0114] 공단량체 분포 분석은 문헌 [Crystallization Elution Fractionation (CEF) (PolymerChar in Spain) (B

Monrabal et al. Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007))]을 이용하여 수행된다. 600 ppm 산화방지제 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)를 갖는 오르토-디클로로벤젠(ODCB)를 용매로서 사용한다. 샘플 제조는 (달리 특정되지 않는 한) 4 mg/ml로 진탕 하에 2시간 동안 160°C에서 오토샘플러를 사용하여 수행된다. 주입 부피는 300 μ l이다. CEF의 온도 프로파일은: 3°C/분으로 110°C부터 30°C까지의 결정화, 30°C에서 5분 동안 열 평형, 3°C/분으로 30°C부터 140°C까지 용리이다. 결정화 동안 유속은 0.052 ml/분이다. 용리 동안 유속은 0.50 ml/분이다. 데이터는 1 데이터 점/초로 수집된다.

[0115] CEF 컬럼은 1/8 인치 스테인리스 관을 갖는 125 μ m \pm 6% (MO-SCI 스페셜티 프로덕츠(Specialty Products))에서 유리 비드를 갖는 더 다우 케미칼 컴퍼니에 의해 팩킹된다. 유리 비드는 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 요청으로 MO-SCI 스페셜티에 의해 산 세정된다. 컬럼 부피는 2.06 ml이다. 컬럼 온도 보정은 ODCB 중NIST 표준 기준 물질 선형 폴리에틸렌 1475a (1.0 mg/ml) 및 에이코산 (2 mg/ml)의 혼합물을 사용하여 수행된다. NIST 선형 폴리에틸렌 1475a가 101.0°C에서 피크 온도를 갖고 에이코산이 30.0°C에서 피크 온도를 갖도록 용리 가열 속도를 조정하여 온도를 보정한다. CEF 컬럼 해상도는 NIST 선형 폴리에틸렌 1475a (1.0 mg/ml) 및 헥사콘탄 (플루카(Fluka), 푸룸(purum), \geq 97.0%, 1 mg/ml)의 혼합물로 계산한다. 헥사콘탄 및 NIST 폴리에틸렌 1475a의 베이스라인 분리가 달성된다. 헥사콘탄의 면적 (35.0 내지 67.0°C) 대 NIST 1475a의 면적 (67.0 내지 110.0°C)은 50 대 50이고, 35.0°C 미만의 가용성 분획의 양은 1.8 중량% 미만이다. CEF 컬럼 해상도는 도 17에 나타낸 식 17에서 정의되고, 여기서 컬럼 해상도는 6.0이다.

[0116] 삭제

[0117] 삭제

[0118] 삭제

[0119] **CDC 방법**

[0120] 공단량체 분포 상수(CDC)는 CEF에 의한 공단량체 분포 프로파일로부터 계산된다. CDC는 도 1의 식 1에 나타낸 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 인자로 나누고 100을 곱한 것으로 정의된다.

[0121] 삭제

[0122] 삭제

[0123] 공단량체 분포 지수는 35.0 내지 119.0°C에서의 0.5의 중위 공단량체 함량($C_{중위}$) 내지 1.5의 $C_{중위}$ 범위의 공단량체 함량을 갖는 중합체 사슬의 총 중량 분획을 나타낸다. 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반폭을 피크 온도(T_p)로부터의 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비율로서 정의된다.

CDC는 CEF에 의해 공단량체 분포 프로파일로부터 계산되고, CDC는 도 1의 식 1에 나타낸 바와 같이 공단량체 분포 지수를 공단량체 분포 형상 인자로 나누고 100을 곱한 값으로 정의되고, 여기서 공단량체 분포 지수는 35.0 내지 119.0°C에서 0.5의 중위 단량체 함량 ($C_{중위}$) 내지 1.5의 $C_{중위}$ 범위의 공단량체 함량을 갖는 중합체 사슬의 총 중량 분획을 나타내고, 공단량체 분포 형상 인자는 공단량체 분포 프로파일의 반폭을 피크 온도(T_p)로부터 공단량체 분포 프로파일의 표준 편차로 나눈 비율로서 정의된다.

[0124] CDC는 하기 단계에 따라 계산된다:

[0125] (A) 도 2에 나타낸 식 2에 따라 CEF로부터 0.200°C의 온도 단계 증분으로 35.0°C부터 119.0°C까지 각 온도(T)에서 중량 분획 ($w_T(T)$)을 획득하는 단계;

- [0126] 삭제
- [0127] 삭제
- [0128] (B) 도 3에 나타낸 식 3에 따라 0.500의 누적 중량 분획에서 중위 온도 ($T_{중위}$)을 계산하는 단계;
- [0129] 삭제
- [0130] 삭제
- [0131] (C) 도 4에 나타낸 식 4에 따라 공단량체 함량 보정 곡선을 이용하여 중위 온도 ($T_{중위}$)에서 상응하는 중위 공단량체 함량 ($C_{중위}$, 몰%)를 계산하는 단계;
- [0132] 삭제
- [0133] 삭제
- [0134] (D) 공지된 양의 공단량체 함량을 갖는 일련의 기준 물질을 사용하여 공단량체 함량 보정 곡선을 구성하는 단계, 즉 0.0 몰% 내지 7.0몰% 범위의 공단량체 함량에서 중량 평균 Mw가 35,000 내지 115,000 (통상적인 GPC를 통해 측정함)인 좁은 공단량체 분포 (35.0 내지 119.0°C의 CEF에서의 모노모달 공단량체 분포)를 갖는 11개의 기준 물질을 "CEF 시험" 단락에서 특정된 동일한 실험 조건으로 CEF로 분석하는 단계;
- [0135] (E) 각 기준 물질 및 그의 공단량체 함량의 피크 온도(T_p)를 사용하여 공단량체 함량 보정을 계산하는 단계 (보정은 도 4의 식 4에 나타낸 바와 같이 각 기준 물질로부터 계산되고, 여기서 R^2 는 보정 상수임);
- [0136] (F) $0.5 \cdot C_{중위}$ 내지 $1.5 \cdot C_{중위}$ 범위의 공단량체 함량을 갖는 총 중량 분획으로부터 공단량체 분포 지수를 계산하는 단계 ($T_{중위}$ 가 98.0°C보다 높은 경우, 공단량체 분포 지수는 0.95로 정의됨);
- [0137] (G) 최대 피크 높이는 CEF 공단량체 분포 프로파일로부터 35.0°C부터 119.0°C까지의 최고 피크에 대해 각 데이터 지점을 검색함으로써 획득하는 단계 (2개의 피크가 동일한 경우, 보다 낮은 온도 피크가 선택됨) (반쪽은 최대 피크 높이의 절반에서의 전 온도 및 후 온도 사이의 온도 차이로서 정의된다. 최대 피크의 절반에서의 전 온도는 35.0°C로부터 앞으로 검색되고, 최대 피크의 절반에서의 후 온도는 119.0°C로부터 뒤쪽으로 검색된다. 피크 온도의 차이가 각 피크의 반쪽의 합계의 1.1배 이상인 잘 정의된 바이모달 분포의 경우, 중합체의 반쪽은 각 피크의 반쪽의 산술 평균으로서 계산됨);
- [0138] (H) 도 5에 나타낸 식 5에 따라 온도의 표준 편차를 계산하는 단계.
- [0139] 삭제
- [0140] 삭제
- [0141] 삭제

- [0142] 삭제
- [0143] **크립 제로(creep zero) 전단 점도 측정 방법:**
- [0144] 제로-전단 점도는 190℃에서 25 mm 직경 평행 플레이트를 사용하여 AR-G2 응력 제어 유량계 (TA 인스트루먼트; 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)에서 수행되는 크립 시험을 통해 얻어진다. 고정물을 0으로 맞추기 전에 유량계 오븐을 적어도 30분 동안 시험 온도로 설정한다. 시험 온도에서, 압축 성형된 샘플 디스크는 플레이트 사이에 삽입되고, 5분 동안 평형이 되게 한다. 이어서, 상부 플레이트를 원하는 시험 간격 (1.5 mm) 위 50 μm로 낮춘다. 임의의 여분의 물질을 트리밍하고 상부 플레이트를 원하는 간격으로 낮춘다. 유속 5 L/분의 질소 퍼징 하에 측정을 수행한다. 기본 크립 시간은 2시간으로 설정한다.
- [0145] 정상 상태(steady state) 전단률이 뉴턴(Newtonian) 영역에 있을 수 있는 정도로 낮은 것을 보장하도록 20 Pa의 일정한 저 전단 응력을 모든 샘플에 대해 적용한다. 생성된 정상 상태 전단률은 이 연구에서 샘플에 대해 10^{-3} 내지 10^{-4} s^{-1} 의 범위에 있다. 정상 상태는 $\log(J(t))$ 대 $\log(t)$ 의 플롯 (식 중, $J(t)$ 는 크립 컴플라이언스 (creep compliance)이고, t 는 크립 시간임)의 마지막 10% 시간 윈도우에서 모든 데이터에 대한 선형 회귀를 취하여 결정된다. 선형 회귀의 기울기가 0.97보다 큰 경우, 정상 상태에 도달한 것으로 간주되고, 이후 크립 시험을 멈춘다. 이 연구에서의 모든 경우에, 기울기는 2시간 이내의 기준에 부합한다. 정상 상태 전단률은 ϵ 대 t 의 플롯 (식 중, ϵ 는 변형임)의 마지막 10% 시간 윈도우에서의 모든 데이터 지점의 선형 회귀의 기울기로부터 결정된다. 제로-전단 점도는 적용된 응력 대 정상 상태 전단률의 비율로부터 결정된다.
- [0146] 샘플이 크립 시험 동안 분해되는지 결정하기 위해, 동일한 시편에서 크립 시험 전 및 후에 0.1 내지 100 rad/s에서 작은 진폭의 진동 전단 시험을 수행하였다. 2개의 시험의 복잡한 점도 값을 비교한다. 0.1 rad/s에서의 점도 값의 차이가 5% 초과인 경우, 샘플은 크립 시험 동안 분해된 것으로 간주되고, 결과를 폐기하였다.
- [0147] 삭제
- [0148] **제로-전단 점도 비율(ZSVR)**은 도 18에 나타낸 식 18에 나타낸 바와 같이 분지된 폴리에틸렌 물질의 제로-전단 점도(ZSV) 대 당량 중량 평균 분자량 ($M_w\text{-gpc}$)에서의 선형 폴리에틸렌 물질의 ZSV의 비율로서 정의된다.
- [0149] 삭제
- [0150] ZSV값은 상기 정의된 방법을 통해 190℃에서 크립 시험으로부터 얻어진다. $M_w\text{-gpc}$ 값은 상기 기재된 통상적인 GPC 방법에 의해 측정된다. 선형 폴리에틸렌의 ZSV와 그의 $M_w\text{-gpc}$ 사이의 관계는 일련의 선형 폴리에틸렌 기준 물질에 기초하여 구축된다. ZSV- M_w 관계에 대한 기재는 ANTEC 기록에서 찾을 수 있다: 문헌 [Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891].
- [0151] **^1H NMR 방법**
- [0152] 모액 3.26 g을 10 mm NMR 관 내의 폴리올레핀 샘플 0.133 g에 첨가한다. 모액은 0.001M Cr^{3+} 를 갖는 테트라클로로에탄-d2 (TCE) 및 퍼클로로에틸렌 (50:50, w:w)의 혼합물이다. 관 중 용액은 산소의 양을 감소시키기 위해 5분 동안 N_2 로 퍼징한다. 캡핑된 샘플 관을 밤새 실온에 두어 중합체 샘플을 부풀어 오르게 한다. 샘플을 진탕하면서 110℃에서 용해시켰다. 샘플은 불포화도에 기여할 수 있는 첨가제, 예를 들어 슬립제, 예컨대 에루카미드가 없다.
- [0153] ^1H NMR은 브루커 AVANCE 400 MHz 분광기에서 120℃로 10 mm 저온프루브를 사용하여 수행하였다.
- [0154] 2개의 실험, 즉 대조군 및 2중 예비포화 실험을 실시하여 불포화도를 얻었다.
- [0155] 대조군 시험의 경우, 데이터는 LB=1 Hz인 지수 윈도우 함수로 처리하고, 베이스라인은 7에서 -2 ppm으로 보정하였다. TCE의 잔류 1H로부터의 신호를 100으로 설정하고, -0.5 내지 3 ppm의 적분 $I_{\text{합계}}$ 를 대조군 실험에서 전체

중합체로부터 신호로서 사용한다. 중합체 중 CH₂기, NCH₂의 수는 하기와 같이 계산하였다:

[0156] $N_{CH_2} = I_{합계} / 2$

[0157] 2중 예비포화 실험의 경우, 데이터는 LB=1 Hz인 지수 윈도우 함수로 처리하고, 베이스라인은 6.6에서 4.5 ppm으로 보정하였다. TCE의 잔류 수소로부터의 신호를 100으로 설정하고, 불포화도에 대한 상응하는 적분값 (I_{비닐렌}, I_{3치환}, I_{비닐} 및 I_{비닐리덴})을 도 2에 나타난 지역에 기초하여 적분하였다. 비닐렌, 3치환, 비닐 및 비닐리덴에 대한 불포화 단위의 수는 하기와 같이 계산하였다:

[0158] $N_{비닐렌} = I_{비닐렌} / 2$

[0159] $N_{3치환} = I_{3치환}$

[0160] $N_{비닐} = I_{비닐} / 2$

[0161] $N_{비닐리덴} = I_{비닐리덴} / 2$

[0162] 불포화 단위/1,000,000 탄소는 하기와 같이 계산된다:

[0163] $N_{비닐렌} / 1,000,000C = (N_{비닐렌} / N_{CH_2}) * 1,000,000$

[0164] $N_{3치환} / 1,000,000C = (N_{3치환} / N_{CH_2}) * 1,000,000$

[0165] $N_{비닐} / 1,000,000C = (N_{비닐} / N_{CH_2}) * 1,000,000$

[0166] $N_{비닐리덴} / 1,000,000C = (N_{비닐리덴} / N_{CH_2}) * 1,000,000$

[0167] 불포화 NMR 분석에 대한 요건은 정량화 수준이 10 mm 고온 저온프로브, 3.9 중량%의 샘플 (Vd2 구조의 경우, 문헌 [Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005] 참조)를 갖는 200 주사(대조군 실험을 실행하는 시간을 포함하여 데이터 획득 1시간 미만)의 Vd2에 대해 0.47±0.02/1,000,000 탄소인 것을 포함한다. 정량화 수준은 신호 대 잡음비가 10인 것으로 정의된다.

[0168] 화학적 이동 기준은 TCT-d2로부터의 잔류 양성자로부터의 ¹H 신호에 대해 6.0 ppm으로 설정된다. 대조군은 ZG 펄스, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10,000 Hz, AQ 1.64s, D1 14s로 수행된다. 이중 예비포화 실험은 변경된 펄스 순서, O1P 1.354 ppm, O2P 0.960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1.64s, D1 1 s, D13 13s로 수행된다. 브루커 AVANCE 400 MHz 분광기를 사용한 불포화도를 위한 변경된 펄스 순서는 도 21에 나타낸다.

[0169] 삭제

[0170] 삭제

[0171] 삭제

[0172] **겔 함량**

[0173] 겔 함량은 ASTM D2765-01 방법 A에 따라 크실렌 중에서 측정되었다. 샘플은 레이저 블레이드(razor blade)를 이용하여 원하는 크기로 절단된다.

[0174] **필름 시험 조건**

[0175] 하기 물리적 특성을 생성된 필름 상에서 측정하였다:

[0176] ● 총(전체) 표면 및 내부 헤이즈: 내부 헤이즈 및 전체 헤이즈에 대해 측정된 샘플은 ASTM D 1003에 따라 샘플 링되고 제조된다. 내부 헤이즈는 필름의 양 면 상에 광물유를 사용하여 굴절을 정합을 통해 얻어졌다. 헤이즈

가드 플러스(Hazegard Plus, BYK-가드너 USA; 미국 매릴랜드주 콜롬비아 소재)가 시험에 사용된다. 표면 헤이즈는 전체 헤이즈와 내부 헤이즈 사이의 차이(헤이즈=내부 헤이즈 + 표면 헤이즈)로서 결정된다. 표면 헤이즈는 필름의 표면 조도(roughness)와 관련되는 경향이 있고, 여기서 표면 헤이즈는 표면 조도가 증가함에 따라 증가한다. 표면 헤이즈 대 내부 헤이즈의 비는 표면 헤이즈 값을 내부 헤이즈 값으로 나눈 값(S/I=표면 헤이즈/내부 헤이즈)이다.

[0177] 삭제

[0178] 삭제

[0179] 삭제

[0180] 삭제

[0181] ● 45° 광택: ASTM D-2457

[0182] ● MD 및 CD 엘멘도르프(Elmendorf) 인열 강도: ASTM D-1922. 보고된 데이터는 필름 두께 (mil)에 관해 정규화된다.

[0183] ● MD 및 CD 인장 강도: ASTM D-882

[0184] ● 닳트 충격 강도: ASTM D-1709; 및

[0185] ● 천공 강도: 천공은 인스트론 모델 4201 상에서 سین테크 테스트웍스(Sintech Testworks) 소프트웨어 버전 3.10을 이용하여 측정된다. 시편 크기는 6"x6"이고, 평균 천공값을 결정하기 위해 4회의 측정을 하였다. 필름을 필름 제조 후 40시간 동안 및 ASTM 제어된 실험실에서 24시간 이상 컨디셔닝하였다. 둥근 시편 홀더 12.56" 제곱의 100 lb 로드 셀을 사용하였다. 천공 프로브는 7.5" 최대 이동 거리를 갖는 1/2" 직경의 연마된 스테인리스강 볼이다. 게이지 길이는 없고; 프로브는 시편에 가능한 한 근접하지만 접촉하지는 않았다. 사용된 크로스헤드 속도는 10"/분이다. 두께는 시편의 중앙에서 측정된다. 소프트웨어에 의해 천공을 결정하는 데 필름의 두께, 크로스헤드가 이동한 거리, 및 피크 로드가 사용된다. 천공 프로브는 각 시편 후 "킴-와이프(Kim-wipe)"를 사용하여 청소하였다.

달리 언급되지 않거나, 본문에서 암시하지 않거나, 또는 당업계에서 통상적없는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0186] 모든 출원, 발행물, 특허, 시험 방법 및 우선권 문서를 비롯한 다른 인용 문헌은 본 개시물과 개시된 조성물 및 방법이 불일치하지 않는 정도로 이러한 삽입이 허용되는 모든 범위에 대해 참고로 완전히 삽입된다.

[0187] 삭제

[0188] 삭제

[0189] 삭제

[0190] 삭제

[0191] 삭제

- [0192] 삭제
- [0193] 삭제
- [0194] 삭제
- [0195] 삭제
- [0196] 삭제
- [0197] 삭제
- [0198] 삭제
- [0199] 삭제
- [0200] 삭제
- [0201] 삭제
- [0202] 삭제
- [0203] 삭제
- [0204] 삭제
- [0205] 삭제
- [0206] 삭제

도면

도면1

$$CDC = \frac{\text{공단량체 분포 지수}}{\text{공단량체 분포 형상 인자}} = \frac{\text{공단량체 분포 지수}}{\text{반폭/표준 편차}} * 100$$

식 1

도면2

$$\int_{35}^{1190} w_T(T) dT = 1$$

식 2

도면3

$$\int_{35}^T w_T(T) dT = 0.5$$

식 3

도면4

$$\ln(1 - \text{공단량체 함량}) = -\frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

식 4

도면5

$$\text{표준 편차} = \sqrt{\sum_{35}^{1190} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

식 5

도면6

$$\% \text{ 결정도} = ((H_p)/(292 \text{ l/g})) \times 100$$

식 6

도면7

$$g_i' = (IV_{\text{샘플 } j} / IV_{\text{선형기준물질 } j})$$

식 7

도면8

$$\left[\frac{IV_{\text{샘플 } j}}{IV_{\text{선형기준물질 } j}} \right]_{M_w}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

식 8

도면9

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

식 9

도면10

$$M_{FE} = \left(\frac{K_{FS}}{K_{FE}} \right)^{1/\alpha_{FE}} \cdot M_{FS}^{\alpha_{FE}/\alpha_{FS}}$$

식 10

도면11

$$[\eta]_{FE} = K_{FS} \cdot M_{FS}^{\alpha_{FS}} / M_{FE}$$

식 11

도면12

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

식 12

도면13

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

식 13

도면14

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

식 14

도면15

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

식 15

도면16

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

식 16

도면17

$$\text{해상도} = \frac{\text{NIST 1475a의 피크 온도-헥사곤란의 피크 온도}}{\text{NIST 1475a의 반-높이 폭+헥사곤란의 반-높이 폭}}$$

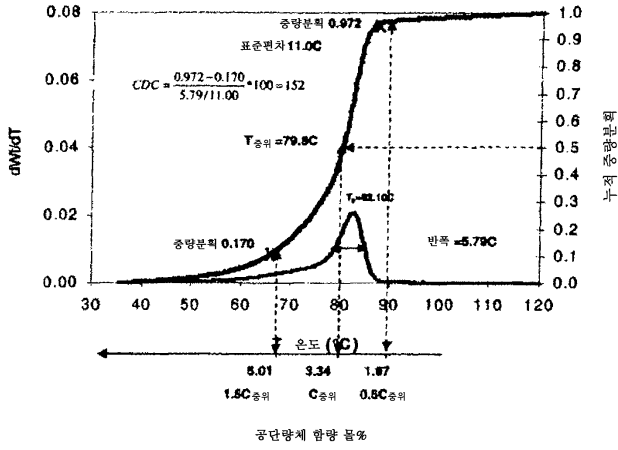
식 17

도면18

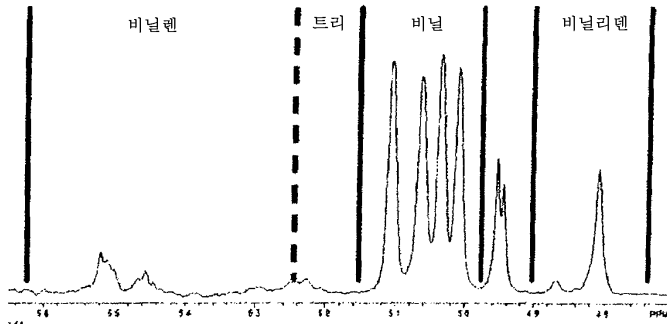
$$ZSVR = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp}}{2.29 \times 10^{-3} M} = \frac{3.65}{w-gpc}$$

식 18

도면19



도면20



도면21

```

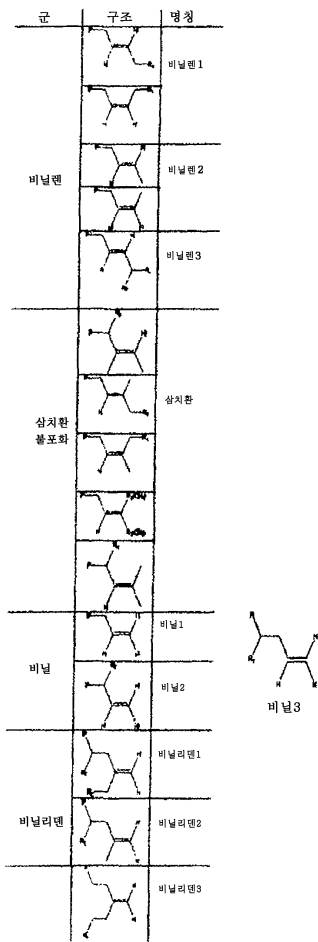
;ic1prf2_xz
prosol relations=<lenmr>
#include <Avance.incl>

"d13=20u"
"d11=4u"

1 ze
d12 p121:f2
2 30m
d13
d12 p19:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 p11:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(xd)
exit

ph1=0 3 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
    
```

도면22



도면23

