



등록특허 10-2413982



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월30일

(11) 등록번호 10-2413982

(24) 등록일자 2022년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7004232

(22) 출원일자(국제) 2017년07월25일
심사청구일자 2020년06월29일

(85) 번역문제출일자 2019년02월13일

(65) 공개번호 10-2019-0039136

(43) 공개일자 2019년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/043674

(87) 국제공개번호 WO 2018/022588

국제공개일자 2018년02월01일

(30) 우선권주장

62/368,244 2016년07월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080032657 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 다중모드 엘라스토머 생산용 혼합 촉매 시스템

(57) 요 약

본 개시의 구현에는 혼합 촉매 시스템, 특히 기하 구속 촉매 및 바이페닐 폐놀 촉매를 사용한 올레핀 중합에 의해 제조된 다중모드 엘라스토머에 관한 것이다. 다중모드 엘라스토머는 열가소성 올레핀에 충격 보강제로서 혼입될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 210/02 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
C08F 4/64193 (2013.01)
C08F 4/65904 (2013.01)
C08F 4/6592 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
C08F 2500/05 (2013.01)
C08F 2500/08 (2021.01)
C08L 2205/025 (2013.01)

(72) 발명자

아이버슨, 칼 엔.

미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 허버트 에이치. 다
우 빌딩 아브넬 잭슨 파크웨이 230

문로, 제프리 씨.

미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 허버트 에이치. 다
우 빌딩 아브넬 잭슨 파크웨이 230

피어슨, 데이비드 엠.

미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 허버트 에이치. 다
우 빌딩 아브넬 잭슨 파크웨이 230

왈튼, 킴

미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 허버트 에이치. 다
우 빌딩 아브넬 잭슨 파크웨이 230

(56) 선행기술조사문현

KR1020160030941 A*

KR1020000053168 A

KR1020140107263 A

KR1020100134029 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌과 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체의 공중합체를 포함하는 다중모드 엘라스토머로서,

20 내지 90 중량%의 고분자량(HMW) 분획물(상기 HMW 분획물은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 수평균 분자량(Mn)이 적어도 50 kg/mol이고, 상기 HMW 분획물은 적어도 35 중량%의 에틸렌 및 적어도 30 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함함);

저분자량(LMW) 분획물(상기 LMW 분획물은 Mn이 4 내지 25 kg/mol이며, 상기 LMW 분획물은 적어도 50 중량%의 에틸렌과 적어도 29 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함하고, 상기 HMW 분획물의 Mn 대 상기 LMW 분획물의 Mn의 비가 적어도 5 대 1임)을 포함하되,

상기 다중모드 엘라스토머는 0.853 내지 0.875 g/cc의 밀도, 100 rad/s에서 2,500 Pa-s 미만의 전단 점도 및 0.1 rad/s에서 120,000 Pa-s 미만의 전단 점도를 갖는, 다중모드 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 α -올레핀 공단량체는 C_3-C_{12} α -올레핀에서 선택된 하나 이상의 α -올레핀을 포함하는, 다중모드 엘라스토머.

청구항 3

◆ 청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 α -올레핀 공단량체는 1-옥텐인, 다중모드 엘라스토머.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 HMW 분획물에 포함된 상기 α -올레핀 공단량체의 중량%는 상기 LMW 분획물에 포함된 상기 α -올레핀 공단량체의 중량%보다 큰, 다중모드 엘라스토머.

청구항 5

◆ 청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 HMW 분획물 중의 α -올레핀 공단량체의 중량%는 상기 LMW 분획물 중의 α -올레핀 공단량체의 중량%보다 적어도 4% 큰, 다중모드 엘라스토머.

청구항 6

◆ 청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다중모드 엘라스토머는 50 내지 85 중량%의 HMW 분획물을 포함하는, 다중모드 엘라스토머.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다중모드 엘라스토머는 0.1 rad/s에서 60,000 Pa.s 미만의 전단 점도를 갖는, 다중모드 엘라스토머.

청구항 8

◆ 청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 HMW 분획물의 Mn 대 상기 LMW 분획물의 Mn의 비는 적어도 8:1인, 다중모드 엘라스토머.

청구항 9

◆ 청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

열가소성 올레핀으로서,

제1항 또는 제2항의 다중모드 엘라스토머; 및

폴리프로필렌을 포함하는, 열가소성 올레핀.

청구항 10

◆ 청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제9항에 있어서, 추가 엘라스토머, 블록 복합체, 충진제, 또는 이들의 조합을 포함하는, 열가소성 올레핀.

청구항 11

다중모드 엘라스토머의 제조 방법으로서,

적어도 하나의 에틸렌 단량체, 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체, 바이페닐 페놀 복합체를 포함하는 제1 촉매, 기하 구속 복합체(constrained geometry complex)를 포함하는 제2 촉매를 반응기 시스템에 첨가하는 단계;

적어도 100°C의 온도에서 용액 중합을 통해 다중모드 엘라스토머를 제조하는 단계를 포함하되,

상기 다중모드 엘라스토머는 20 내지 90 중량%의 고분자량(HMW) 분획물 및 저분자량(LMW) 분획물을 포함하고,

상기 HMW 분획물은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때, 수 평균 분자량(Mn)이 적어도 50 kg/mol이고, 상기 HMW 분획물은 적어도 35 중량%의 에틸렌 및 적어도 30 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함하고, 상기 LMW 분획물은 Mn이 4 내지 25 kg/mol이며, 상기 LMW 분획물은 적어도 50 중량%의 에틸렌과 적어도 29 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함하고,

상기 다중모드 엘라스토머는, 적어도 5:1의 상기 HMW 분획물의 Mn 대 상기 LMW 분획물의 Mn의 비; 0.853 내지 0.875 g/cc의 밀도; 100 rad/s에서 2,500 Pa·s 미만의 전단 점도; 및 0.1 rad/s 전단에서 120,000 Pa·s 미만의 전단 점도를 포함하는, 방법.

청구항 12

◆ 청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제11항에 있어서, 상기 다중모드 엘라스토머는 20 중량% 내지 90 중량%의 고분자량(HMW) 분획물을 포함하는, 방법.

청구항 13

◆ 청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 HMW 분획물 중의 상기 α -올레핀 공단량체의 중량%는 상기 LMW 분획물 중의 상기 α -올레핀 공단량체의 중량%보다 적어도 4% 큰, 방법.

청구항 14

◆ 청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 반응기 시스템은 단일 반응기를 포함하는, 방법.

청구항 15

◆ 청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 반응기 시스템은 두 개의 반응기를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 구현에는 다중모드(multimodal) 엘라스토머에 관한 것으로서, 특히 혼합 촉매 시스템을 사용하는 올레핀 중합으로 제조된 다중모드 폴리올레핀 엘라스토머에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌과 α -올레핀을 포함하는 올레핀계 엘라스토머는 다양한 촉매 시스템을 통해 제조된다. 올레핀계 중합체의 종합 공정에 사용되는 이러한 촉매 시스템의 선택은 이러한 올레핀계 중합체의 특성 및 특징에 기여하는 중요한 인자이다. 충격 강도를 향상시키거나 충격 강도를 유지하면서 다른 특성을 향상시키기 위해 많은 상이한 중합체와 재료가 중합체 제제에 첨가되었다. 예를 들어, 열가소성 올레핀(TPO)은 바람직한 충격 강도 특성 때문에 일반적으로 사용되는 중합체 제제이다.

[0003] TPO는 에틸렌계 랜덤 공중합체, 에틸렌/프로필렌 고무(EPM) 또는 에틸렌/프로필렌 다이엔 단량체 삼원 공중합체(EPDM)와 같은 엘라스토머 재료와, 아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌과 같은 더 단단한 재료와의 혼합으로 제조된다. 활석과 같은 충진제를 비롯한 기타 재료 또는 성분이 용도에 따라 제제에 첨가될 수 있다. TPO는 종종 강성(탄성률)과 저온 충격의 균형 및 폭넓은 사용 온도가 특징이다. TPO는 종종 자동차 범퍼 페이서(bumper fascia), 계기판, 필러(pillar) 및 에어백 커버를 포함한 많은 용도에 사용하기 위한 제품으로 사출 성형된다. TPO 화합물의 경우, 의도된 용도에 따라 용이하게 충진할 수 있는 점도뿐만 아니라 길고 얇은 유동 경로에 대한 개선된 유동성이 모색된다.

[0004] 다중모드 엘라스토머는 TPO에 사용하기 위한 효과적인 충격 보강제(impact modifier)이다. 그러나, 다중모드 엘라스토머를 TPO에 혼합할 때 해로울 수 있는 다양한 장쇄 분지 및 고점도를 갖지 않도록 다중모드 엘라스토머는 제어될 필요가 있다. 따라서, 개선된 다중모드 엘라스토머 및 이를 제조하는 방법에 대한 지속적인 필요가 있을 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본 개시의 구현에는 혼합된 촉매 시스템, 특히 기하 구속 촉매(constrained geometry catalyst) 및 바이페닐 폐놀 촉매를 사용하여 올레핀 중합에 의해 다중모드 엘라스토머를 제조함으로써 이러한 필요를 충족시킨다. 본 개시의 다중모드 엘라스토머 제품은 충격 보강제로서 사용하기에 효과적인 고분자량 분획물을 가질 수 있지만, TPO 내 혼합에 충분한 저전단 점도를 가질 수 있다.

[0006] 본 개시의 하나의 구현예에 따라, 다중모드 엘라스토머는 에틸렌과 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체의 공중합체를 포함하며, 다중모드 엘라스토머는 20 내지 90 중량%의 고분자량(HMW) 분획물(HMW 분획물은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때 수 평균 분자량(Mn)이 적어도 50 kg/mol이고, HMW 분획물은 적어도 35 중량%의 에틸렌 및 적어도 30 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함함); 저분자량(LMW) 분획물(LMW 분획물은 Mn이 4 내지 25 kg/mol이며, LMW 분획물은 적어도 50 중량%의 에틸렌과 적어도 29 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함하고, HMW 분획물의 Mn 대 LMW 분획물의 Mn의 비가 적어도 5 대 1임)을 포함하되, 다중모드 엘라스토머는 0.853 내지 0.875 g/cc의 밀도, 100 rad/s에서 2,500 Pa-s 미만의 전단 점도 및 0.1 rad/s에서 120,000 Pa-s 미만의 전단 점도를 갖는다.

[0007] 추가 구현예는 다중모드 엘라스토머 및 폴리프로필렌을 포함하는 열가소성 올레핀에 관한 것이다.

[0008] 다중모드 엘라스토머를 제조하는 방법에 따르면, 방법은 하나 또는 다수의 반응기를 포함하는 반응기 시스템에 적어도 하나의 에틸렌 단량체, 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체, 바이페닐 폐놀 복합체를 포함하는 제1 촉매 및 기하 구속 복합체(constrained geometry complex)를 포함하는 제2 촉매를 첨가하는 단계를 포함한다. 방법은 적어도 100°C의 온도에서 용액 중합을 통해 다중모드 엘라스토머를 제조하는 단계를 더 포함한다. 다중모드 엘라스토머는 고분자량(HMW) 분획물과 저분자량(LMW) 분획물을 포함하고, HMW 분획물은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정했을 때, HMW 분획물은 수 평균 분자량(Mn)이 적어도 50 kg/mol이고, HMW 분획물은 적어도 35 중량%의 에틸렌 및 적어도 30 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함하고, LMW 분획물은 Mn이 4 내지 25 kg/mol이며, LMW 분획물은 적어도 50 중량%의 에틸렌과 적어도 29 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 또한, 다중모드 엘라스토머는 적어도 5:1의 HMW 분획물의 Mn 대 LMW 분획물의 Mn의 비; 0.853 내지 0.875 g/cc의 밀도; 100 rad/s에서 2,500 Pa-s 미만의 전단 점도; 및 0.1 rad/s 전단에서 120,000 Pa.s 미만의 전단 점도를 포함한다.

[0009] 구현예의 부가적인 특징들 및 이점들은 이하의 상세한 설명 및 청구범위에 기재될 것이고, 부분적으로는 그 기

재를 통해 당업자에게 명백하거나 본원에 기재된 구현예를 실시함으로써 쉽게 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0010] 전술한 설명 및 하기의 설명 모두는 다양한 구현예를 설명하고 청구된 기술 요지의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 틀을 제공하도록 의도된 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면들은 다양한 구현예의 추가적인 이해를 제공하기 위해 포함되며, 본 명세서에 포함되어 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 본원에 설명된 다양한 구현예를 도시하며, 상기 설명과 함께 청구된 기술 요지의 원리 및 작동을 설명하는 역할을 한다.

도 1은 본 개시의 하나 이상의 구현예에 따른 다중모드 및 단일모드 엘라스토머에 대한 데이터를 도시하는 GPC 곡선이다.

도 2는 본 개시의 하나 이상의 구현예에 따른 다중모드 및 단일모드 엘라스토머에 대한 190°C에서의 동적 기계 분광기(DMS) 레올로지 데이터의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 개시의 구현예는 에틸렌과 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체의 공중합체를 포함하는 다중모드 엘라스토머에 관한 것이다.

[0012] 본원에 사용된 용어 "다중모드"는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 곡선에서의 분자량 분포(MWD)가 2개 이상의 성분 중합체, 예를 들어 2개 이상의 피크를 나타내거나, 하나의 성분 중합체가 다른 성분 중합체의 MWD에 대해 혹, 어깨 또는 꼬리로서 존재할 수도 있음을 의미한다.

[0013] 본원의 하나 이상의 구현예에서, 다중모드 엘라스토머는 이중모드(bimodal) 엘라스토머일 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "이중모드"는 GPC 곡선 내의 MWD가 2성분 중합체를 나타내는 것을 의미하며, 여기서 하나의 성분 중합체는 다른 성분 중합체의 MWD에 대해 혹, 어깨 또는 꼬리로서 존재할 수도 있다. 이중모드 MWD는 고분자량(HMW) 에틸렌계 폴리머 분획물과 저분자량(LMW) 에틸렌계 폴리머 분획물의 두 가지 주요 구성 요소로 디콘볼루션될 수 있다. 하기에서 더 기술하는 바와 같이, HMW 분획물은 GPC에 따라 더 높은 수-평균 분자량(M_n)을 가질 수 있고, LMW 분획물보다 더 높거나 더 낮은 α -올레핀 공단량체 함량을 가질 수 있다. 디콘볼루션 후, 각 성분의 M_n 및 중량 평균 분자량(M_w)이 수득될 수 있다.

다중모드 엘라스토머

[0015] 하나 이상의 구현예에서, 다중모드 엘라스토머는 20 내지 90 중량%의 HMW 분획물을 포함할 수 있으며, HMW 분획물은 GPC에 따라 측정 시 적어도 50 kg/mol의 M_n 을 갖는다. 추가 구현예에서, 다중모드 엘라스토머는 30 내지 90 중량%, 또는 50 내지 85 중량%, 또는 50 중량% 내지 70 중량%의 HMW 분획물을 포함할 수 있다. 또한, 추가 구현예에서, HMW 분획물은 75 kg/mol 초과 또는 100 kg/mol 초과 또는 150 kg/mol 초과 또는 200 kg/mol 초과의 M_n 을 가질 수 있다. 바꿔 말하면, HMW 분획물 분자량의 적합한 범위는 50 kg/mol 내지 600 kg/mol, 또는 100 kg/mol 내지 400 kg/mol 또는 150 kg/mol 내지 300 kg/mol을 포함한다.

[0016] 다중모드 엘라스토머는 4 내지 25 kg/mol의 M_n 을 갖는 LMW 분획물을 포함할 수 있다. 추가 구현예에서, LMW 분획물은 5 kg/mol 내지 25 kg/mol, 또는 7 kg/mol 내지 25 kg/mol, 또는 10 kg/mol 내지 20 kg/mol일 수 있다. 또한, 다중모드 엘라스토머는 10 내지 70 중량%, 또는 20 내지 60 중량%, 또는 30 내지 50 중량%의 LMW 분획물을 포함할 수 있다.

[0017] 하나 이상의 구현예에서, HMW 분획물의 M_n 대 LMW 분획물의 M_n 의 비는 적어도 5:1, 또는 적어도 8:1, 또는 적어도 10:1이다. 이론에 구애되지 않고, HMW 분획물의 더 높은 M_n 및 LMW 분획물의 더 낮은 M_n 은 다중모드 엘라스토머가 TPO의 충격 보강 특성을 개선시키면서 TPO에서 혼합될 때 및 사출 성형과 같은 TPO 공정 중에 양호한 가공성을 보장한다. 다중모드 엘라스토머의 충격 보강 특성은 HMW 분획물의 더 높은 M_n 에 크게 기인할 수 있는 반면, 다중모드 엘라스토머의 가공 이점은 주로 LMW 분획물에 크게 기인한다. 이하에서 더 설명되는 바와 같이, 혼합 촉매 시스템은 LMW와 HMW 분획물 사이에서 M_n 의 원하는 변화를 일으킨다.

[0018] 전술한 바와 같이, 다중모드 엘라스토머는 중합된 형태로 에틸렌과 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 적합한 α -올레핀 공단량체는 3 내지 20 개의 탄소 원자(C_3-C_{20})를 함유하는 α -올레핀 공단량체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, α -올레핀은 C_4-C_{20} α -올레핀, C_4-C_{12} α -올레핀, C_3-C_{12} α -올레핀, C_3-C_{10} α -올레핀, C_3-C_8 α -올레핀, C_4-C_8 α -올레핀, 또는 C_6-C_8 α -올레핀일 수 있다. 일부 구현예에서, α -올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-뷰

텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센으로 이루어진 군에서 선택된다. 특정 구현예에서, α -올레핀 공단량체는 1-옥텐이다.

[0019] HMW 분획물 및 LMW 분획물에 대해 α -올레핀 공단량체의 다양한 혼입 수준이 고려된다. 후술되는 바와 같이, α -올레핀 공단량체 혼입의 정도는 사용된 혼합 촉매 시스템, 즉 LMW 분획물의 올레핀 중합을 주로 유도하는 기하 구속 복합체(CGC) 촉매, 및 주로 HMW 분획물의 올레핀 중합을 주로 유도하는 비스페닐 폐놀(BPP) 촉매에 따라 달라진다. 하나 이상의 구현예에서, HMW 분획물은 30 중량% 이상의 α -올레핀 공단량체, 또는 40 중량% 이상의 α -올레핀 공단량체를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, LMW 분획물은 적어도 29 중량%의 α -올레핀 공단량체, 또는 적어도 35 중량%의 α -올레핀 공단량체를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, HMW 분획물 및 LMW 분획물은 각각 50 중량% 미만의 α -올레핀 공단량체를 포함할 수 있다.

[0020] HMW 분획물에 대해 다양한 혼입 수준이 또한 고려된다. 예를 들어, HMW 분획물은 적어도 35 중량%의 에틸렌 단량체, 또는 적어도 50 중량%의 에틸렌 단량체, 또는 적어도 60 중량%, 또는 적어도 70 중량%를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, LMW 분획물은 50 중량% 이상의 에틸렌 단량체, 또는 60 중량% 이상의 에틸렌 단량체, 또는 70 중량% 이상의 에틸렌 단량체를 포함할 수 있다.

[0021] 추가 구현예에서, HMW 분획물에 혼입된 α -올레핀 공단량체의 중량%는 LMW 분획물에 혼입된 α -올레핀 공단량체의 중량%보다 크다. 또한, HMW 분획물 중의 α -올레핀 공단량체의 중량%는 LMW 분획물 중의 α -올레핀 공단량체의 중량%보다 4 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상 크다. 다중모드 엘라스토머가 단일 반응기 또는 이중 반응기에서 제조될 수 있는 반면, 이중 반응기 시스템은 HMW 분획물에 혼입된 α -올레핀 공단량체의 양 대 LMW 분획물에 혼입된 α -올레핀 공단량체의 양 사이에 더 큰 차이를 달성할 수 있다.

[0022] 하나 이상의 구현예에서, 다중모드 엘라스토머는 ASTM D792에 따라 측정된 0.900 g/cc 미만의 밀도를 가질 수 있다. 추가 구현예에서, 다중모드 엘라스토머는 0.850 내지 0.880 g/cc, 또는 0.853 내지 0.875 g/cc, 또는 0.860 내지 0.875 g/cc의 밀도를 갖는다.

[0023] 원하는 레올로지 및 가공성에 도달되면, 다중모드 엘라스토머는 전단 점도가 0.1 rad/s(V0.1)에서 120,000 Pa-s 미만, 또는 90,000 Pa.s 미만 또는 60,000 Pa-s 미만 그리고 100 rad/s(V100)에서 2500 Pa-s 미만, 또는 2000 Pa-s 미만, 또는 1200 Pa-s 미만일 수 있다. 다시 말하면, 전술한 다중모드 엘라스토머는 저전단 및 고전단 점도에 의해 입증되는 바와 같이 TPO의 분산 및 TPO의 원하는 사출 성형 가공성에 대해 원하는 레올로지를 제공할 것이다.

다중모드 엘라스토머의 제조 방법

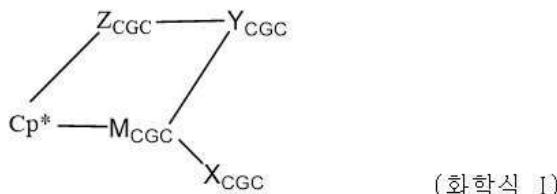
[0025] 상기한 바와 같이, 다중모드 엘라스토머는 혼합 촉매 시스템을 이용한 올레핀 중합에 의해 제조된다. 본원에 사용된 "혼합 촉매"는 촉매의 조합, 구체적으로 기하 구속 복합체(CGC) 촉매 및 바이페닐 폐놀(BPP) 촉매를 사용함을 의미하지만, CGC와 BPP 촉매가 함께 혼합되거나 심지어 동일한 반응기에 포함될 필요는 없다. 다중모드 엘라스토머는 단일 반응기 또는 직렬 다단(cascading) 반응기에서 제자리에(*in-situ*) 포함하는 임의의 수의 방법 또는 후반응기 혼합에 의해 제조될 수 있다. 하나 이상의 통상적인 반응기, 예컨대, 루프 반응기, 등온 반응기, 교반 탱크 반응기, 회분식 반응기를 별별, 직렬 및/또는 이들의 임의의 조합으로 사용하여, 다양한 중합 공정이 예를 들어 용액 중합화에 이용될 수 있다.

[0026] 하나의 구현예에서, 다중모드 엘라스토머를 제조하는 방법은 바이페닐 폐놀(BPP) 복합체 촉매 및 기하 구속 복합체(CGC) 촉매의 존재하에 에틸렌계 단량체 및 적어도 하나의 α -올레핀 공단량체를 반응기 시스템에 첨가하는 단계, 및 적어도 100°C의 온도에서 용액 중합을 통해 다중모드 엘라스토머를 제조하는 단계를 포함한다. 본원에 사용된 "반응기 시스템"은 직렬 또는 병렬인 단일 반응기 또는 다중 반응기를 의미할 수 있다. 단일 반응기 구현예에서, 에틸렌, 하나 이상의 α -올레핀 공단량체 및 CGC 및 BPP 촉매가 단일 반응기에 첨가되고, 용액 중합은 단일 반응기에서 다중모드 엘라스토머를 생성한다. 이중 반응기 구현예에 대해 다중 반응 방법론이 고려된다. 예를 들어, 하나의 반응기에서는 에틸렌, 하나 이상의 α -올레핀 공단량체 및 BPP 촉매를 사용하여 HMW 분획물을 제조하는 반면에, 제2 반응기에서는 에틸렌, 하나 이상의 α -올레핀 공단량체 및 CGC 촉매를 사용하여 LMW 분획물을 제조하는 반응기가 별별로 배치될 수 있음이 고려된다. 이어서, LMW와 HMW 분획물을 반응기 중 하나에서 화합시켜 다중모드 엘라스토머를 제조한다.

[0027] 다양한 구현예가 CGC 촉매에 대해 고려된다. 당업자에게 익숙한 바와 같이, 기하 구속 촉매는 CGC 전촉매 및 공촉매, 및 다른 선택적인 성분을 포함하는 다성분 촉매 시스템이다. 본원에서 사용되는 CGC 전촉매는 3~10족의

금속 또는 원소 주기율표의 랜탄족 계열 및 구속 유도성 모이어티로 치환된 비국소화 n-결합 모이어티를 포함하는 금속 배위 복합체를 갖는 것으로 기술될 수 있다. 복합체는 금속 원자에 대한 구속된 기하학적 구조를 가지므로, 비국소화 치환 n-결합 모이어티의 중심과 적어도 하나의 잔존하는 치환기의 중심 사이의 금속에서의 각이 그러한 구속 유도성 치환기가 결여된 유사한 n-결합 모이어티를 함유하는 유사한 복합체에서의 그러한 각도보다 작다.

- [0028] 또한, CGC 전촉매는 화학식 I의 금속 복합체로 정의될 수 있다:



- [0029]

- [0030] 식 중

- [0031] M_{CGC} 는 원소 주기율표의 3~10족 금속 또는 란탄족 계열이고, Cp^* 는 $n5$ 결합 방식으로 M_{CGC} 에 결합된 사이클로펜타다이엔일 또는 치환된 사이클로펜타다이엔일기이며,

- [0032] Z_{CGC} 는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족의 구성원을 포함하는 모이어티이고,

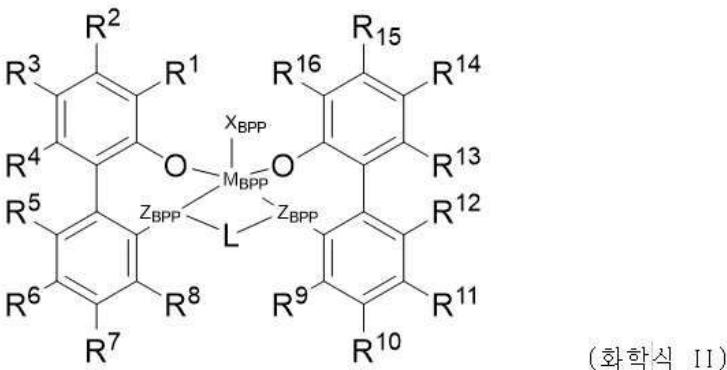
- [0033] X_{CCG} 는 각각 독립적으로 최대 30개의 비수소 원자를 갖는 음이온성 리간드기 또는 중성 루이스 염기 리간드기이며, n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고 M_{CCG} 의 원자가보다 2만큼 작고.

- [0034] Y_{CGC} 는 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하고 최대 20개의 비수소 원자를 갖는 Z_{CGC} 및 M_{CGC} 에 결합된 음이온성 또는 비음이온성 리간드기이다.

[0035] 화학식(I)의 복합체는 양이온 형성 공촉매, 강한 루이스 산 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 공촉매와의 조합에 의해 활성화될 수 있기 때문에 공촉매는 종종 활성화 공촉매라고 불린다. 적합한 공촉매는 알킬 알루미늄, 중합체 또는 올리고머 알루미녹세인뿐만 아니라 불활성, 상용성, 비배위성, 이온 형성 화합물을 포함할 수 있다. 중합체 또는 올리고머 알루목세인의 예는 메틸알루목세인, 트라이아이소뷰틸알루미늄-개질 메틸알루목세인 및 아이소뷰틸알루목세인을 포함할 수 있다. 하나 이상의 특정 구현예에서, 예시적인 적합한 공촉매는 이에 제한되지 않지만, 개질된 메틸 알루미녹세인(MMAO), 비스(수소화된 텔로(tallow) 알킬)메틸, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트(1-) 아민(RIBS-2) 또는 그 조합들을 포함할 수 있다.

- [0036] CGC 촉매의 추가 세부 사항 및 예는 미국 특허 번호 제5,272,236호, 제5,278,272호, 제6,812,289호 및 제WO 93/08221호에 제공되며, 이들 모두는 전체가 본원에 참고로 포함된다.

- [0037] 비스페닐 폐놀(BPP) 촉매에 대해서도 다양한 구현예가 고려된다. CGC 촉매와 마찬가지로, BPP 촉매는 공촉매 및 활성화 공촉매뿐만 아니라 추가 선택적인 성분을 포함하는 다성분 촉매 시스템이다. BPP 전촉매는 하기 화학식 II에 나타낸 바와 같은 금속 복합체를 포함할 수 있다:



- [0038]

[0039] 식 중, M_{BPP} 는 각각 독립적으로 +2, +3 또는 +4의 공식 산화 상태에 있는 타이타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; n 은 0 내지 3의 정수이며, n 이 0일 때 X_{BPP} 는 부재하고; 각각의 X_{BPP} 는 독립적으로 중성, 단일음이온성 또는 이음이온성(dianionic)의 한자리 리간드이며; 또는 2개의 X_{BPP} 는 함께 중성, 단일음이온성 또는 이음이온성의 두자리 리간드를 형성하며; X_{BPP} 및 n 은 화학식 (I)의 금속-리간드 복합체가 전반적으로 중성인 방식으로 선택되며; 각각의 Z 는 독립적으로 Z_{BPP} 는 0, S, N(C_1-C_{40})하이드로카빌, 또는 P(C_1-C_{40})하이드로카빌이고; L은 (C_2-C_{40})하이드로카빌렌 또는 (C_2-C_{40})헥테로하이드로카빌렌이며, 여기서 (C_2-C_{40})하이드로카빌렌은 (L이 결합된) 화학식(I)에서 Z 원자를 연결하는 2-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 골격을 포함하고는 부분을 가지고, (C_2-C_{40}) 헥테로하이드로카빌렌은 화학식(I)에서 Z 원자를 연결하는 3-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 골격을 포함하는 부분을 가지며, 여기서 (C_2-C_{40})헥테로하이드로카빌렌의 3-원자 링커 내지 10-원자 링커의 3 내지 10개의 원자 각각은 독립적으로 탄소 원자 또는 헥테로원자이며, 여기서 각각의 헥테로 원자는 독립적으로 0, S, S(0), S(0)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), 또는 N(R^N)이고, 독립적으로 각각의 R^C 는 (C_1-C_{40})하이드로카빌로 이루어진 군에서 선택되며, 각각의 R^P 는 (C_1-C_{40})하이드로카빌이고, 각각의 R^N 은 (C_1-C_{40})하이드로카빌이거나 부재하며; R^{1-16} 은 각각 독립적으로 (C_1-C_{40})하이드로카빌, (C_1-C_{40})헥테로하이드로카빌, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, 할로젠 원자, 수소 원자, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0040] 추가 구현예에서, $R^1 \sim R^{16}$ 부위 중 적어도 하나는 Si(Y₁)(Y₂)(Y₃)기로 치환될 수 있고, Y₁은 (C_3-C_{40})하이드로카빌 또는 (C_2-C_{40})헥테로하이드로카빌이며, Y₂는 (C_1-C_{40})하이드로카빌 또는 (C_1-C_{40})헥테로하이드로카빌이고, Y₃는 (C_1-C_{40})하이드로카빌 또는 (C_1-C_{40})헥테로하이드로카빌이며, 추가로, Y₁, Y₂ 및 Y₃가 모두 아이소프로필기는 아니며; 하이드로카빌, 헥테로하이드로카빌, Si(RC)3, Ge(RC)3, P(RP)2, N(RN)2, ORC, SRC, RCS(O)-, RCS(O)2-, (RC)2C=N-, RCC(O)O-, RCC(O)N(R)-, (RC)2NC(O)-, 하이드로카빌렌 및 헥테로하이드로카빌렌기 각각은 독립적으로 하나 이상의 R^S 치환기로 치환되거나 치환되지 않고, 각각의 R^S 는 독립적으로 할로젠 원자, 폴리플루오로 치환, 폐플루오로 치환, 비치환 (C_1-C_{18})알킬, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R²C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, 또는 R₂NC(O)-이나, 2개의 R^S 를 함께 취해 비치환 (C_1-C_{18})하이드로카빌렌을 형성하며, 각각의 R은 독립적으로 비치환 (C_1-C_{18})하이드로카빌이다.

[0041] 혼합 촉매 시스템 내에서, BPP 촉매는 CGC와 동일한 공촉매 또는 상이한 공촉매를 포함할 수 있다. 적합한 BPP 공촉매는 상기 제공된 공촉매 목록에서 선택될 수 있다.

[0042] BPP 촉매의 추가 세부 사항 및 예는 미국 공개 번호 제2015/0344602호, 제2015/0337063호 및 제2015/0337062호 뿐만 아니라 미국 특허 제9,000,108호에 제공되며, 이들 모두는 전체가 본원에 참조로서 포함된다.

열가소성 올레핀

[0044] 전술한 바와 같이, 본 발명의 다중모드 엘라스토머는 충격 보강제로서 열가소성 올레핀(TPO)에 혼입된다. 본 개시에 따르면, TPO는 다중모드 엘라스토머, 폴리프로필렌, 및 선택적인 부가 구현예 예를 들어 추가 엘라스토머, 블록 복합체, 충진제 또는 조합물을 포함한다.

[0045] TPO 내의 다중모드 엘라스토머에 있어서 다양한 양이 고려된다. 하나 이상의 구현예에서, TPO는 TPO 조성물의 총 중량을 기준으로 다중모드 엘라스토머의 10 내지 40 중량%, 또는 15 내지 30 중량%, 또는 16 내지 27 중량%, 또는 18 내지 25 중량%를 포함할 수 있다.

폴리프로필렌

[0047] TPO의 폴리프로필렌은 다중모드 엘라스토머 조성물과의 혼합을 통해 강화된 매트릭스 폴리머이다. 다양한 폴리프로필렌 조성물이 적합하다고 여겨진다. 폴리프로필렌 중합체 염기는 단일중합체 폴리프로필렌의 아이소택틱 형태의 폴리프로필렌을 포함할 수 있고/있거나 다른 형태의 폴리프로필렌(예컨대, 신다이오텍틱(syndiotactic) 또는 어택틱(atactic))이 또한 사용될 수 있다. 프로필렌 중합체 염기는 랜덤 공중합체 폴리프로필렌의 총 중량

을 기준으로 0.5 중량% 내지 5.0 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 랜덤 공중합체 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 프로필렌 중합체 염기는 프로필렌 중합체 염기의 총 중량을 기준으로 95 중량% 내지 100 중량%의 랜덤 공중합체 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 폴리프로필렌 중합체 염기는 프로필렌에 분산된 고무상을 포함하는 충격 공중합체를 포함할 수 있다. 사용된 폴리프로필렌의 문자량 및 이에 따른 용융 유속은 용도에 따라 다를 수 있다. 다양한 폴리프로필렌 중합체의 논의는 예컨대, 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92]에 기재되어 있다.

[0048] 프로필렌 중합체 염기는 내부에 정화제 및/또는 핵 형성제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정화제 및/또는 핵 형성제는 용융 상태에서 폴리프로필렌 사슬이 결정화되고 응집되는 방식을 변경시킬 수 있다. 이들 제제는 결정화 개시 온도를 증가시킬 수 있다. 정화제(또는 청정제)는 일반적으로 유기, 비-중합체 분자이다. 정화제는 또한 일반적으로 핵 형성제로서 작용할 수 있지만, 핵 형성제는 반드시 정화제인 것은 아니다. 예시적인 정화제는 다이벤질리텐 소비톨의 화학적 유도체이고 폴리프로필렌 수지의 프로세싱 윈도우(processsing window)내에서 용융 온도를 갖는다. 핵 형성제는 일반적으로 작은 평균 입자 크기 및 높은 용점을 갖는 무기 물질이다. 핵 형성된 수지가 압출기에서 용융될 때, 핵 형성제는 전형적으로 고체 상태로 유지될 수 있으며, 폴리프로필렌 구립형이 주위에서 형성될 수 있는 부위를 제공할 수 있다. 예시적인 핵 형성제는 벤조산의 화학적 유도체이다. 예를 들어, 핵 형성제는 나트륨 벤조에이트, 카울린 및/또는 활석일 수 있다.

[0049] 특정 TPO 구현예는 하기에 상세히 설명되는 바와 같이 폴리프로필렌 및 블록 복합 상용화제와 혼합된 다중모드 엘라스토머를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 폴리프로필렌은 단독중합체 폴리프로필렌의 아이소택틱 형태일 수 있지만, 다른 형태의 폴리프로필렌(예컨대, 신다이오택틱 또는 어택틱)도 사용될 수 있다. 그러나, 폴리프로필렌 충격 공중합체(예컨대, 에틸렌을 프로필렌과 반응시키는 2차 공중합 단계가 사용되는 공중합체) 및 (또한 반응기가 개질되고 보통 프로필렌과 공중합된 에틸렌을 함유하는) 랜덤 공중합체가 본원에 개시된 TPO 제제에 사용될 수 있다. 다양한 폴리프로필렌 중합체에 대한 완전한 논의는 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92]에 기재되어 있으며, 그 전체 개시가 본원에 참조로서 포함된다.

[0050] 본 개시에 사용되는 폴리프로필렌의 문자량 및 이에 따른 용융 유속은 용도에 따라 다르다. 본원에서 유용한 폴리프로필렌에 대한 용융 유속(MFR)은 ASTM D1238에 따라 230°C, 2.16kg의 하중에서 측정될 때, 일반적으로 약 0.1 g/10분 (g/10 분) 내지 약 200 g/10분, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 내지 약 150 g/10분, 특히 약 4 g/10분 내지 약 100 g/10분이다. 전술한 바와 같이, 프로필렌 중합체는 폴리프로필렌 단일중합체일 수 있거나, 랜덤 공중합체 또는 심지어 (이미 고무상을 함유하는) 충격 공중합체일 수 있다. 충격 공중합체의 예는 LyondellBasell Industries의 Pro-fax SD242 또는 SK Global Chemical의 YUPLENE BX3900을 포함한다. 적합한 단일중합체의 예는 Braskem의 H734-52RNA 또는 LyondellBasell Industries의 Adstif HA801U를 포함한다. 랜덤 공중합체의 예는 Braskem의 6D43을 포함하며, 적합한 랜덤 프로필렌-에틸렌 플라스토머 및 엘라스토머는 VISTAMAXX™(ExxonMobil 제조) 및 Midland, MI 소재의 The Dow Chemical Co.의 VERSIFY™을 포함할 수 있다.

[0051] TPO 중에 다양한 양의 폴리프로필렌이 고려된다. 예를 들어, TPO는 30 내지 85 중량%, 또는 40 내지 85 중량%, 또는 50 내지 85 중량%, 또는 50 내지 80 중량%를 포함할 수 있다.

블록 복합체 상용화제

[0053] TPO의 제조에서, 블록 복합체 또는 블록 복합체 상용화제를 사용하여 다중모드 엘라스토머, 폴리프로필렌 및 기타 선택적 성분(예컨대, 추가 엘라스토머)을 화합시킨다. 블록 복합체는 폴리프로필렌 매트릭스에서 다중모드 엘라스토머의 분산을 향상시킬 수 있다.

[0054] "블록 공중합체" 또는 "분절된 공중합체"라는 용어는 웨던트 또는 그라프트 방식보다는 선형 방식으로 접합된 두 개 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 분절("블록"이라 지칭됨)을 포함하는 중합체, 즉 중합된 작용성과 관련하여 말단-대-말단으로 접합된(공유 결합된) 화학적으로 분화된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. 하나의 구현예에서, 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화도의 양, 결정화도의 유형(예컨대, 폴리에틸렌 대 폴리프로필렌), 이러한 조성물의 중합체에 기인한 결정 크기, 입체 규칙성의 유형 또는 정도(아이소택틱 또는 신다이오택틱), 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 장쇄 분자 또는 하이퍼-분자를 포함하는 분자의 양, 동종성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 성질에 따라 다르다. 본 개시의 블록 공중합체는 바람직한 구현예에서 촉매와 조합된 셔틀링제(들)의 효과에 기인한 중합체 다분산도(PDI 또는 Mw/Mn) 및 블록 길이 분포의 독특한 분포를 특징으로 한다.

- [0055] "블록 복합체(BC)"라는 용어는 연질 공중합체, 경질 공중합체 및 블록 공중합체, 예를 들어 즉, 연질 분절 및 경질 분절을 갖는 다이블록을 포함하는 중합체를 지칭하되, 블록 공중합체의 경질 분절은 블록 복합체의 경질 공중합체와 본질적으로 동일한 조성이고 블록 공중합체의 연질 분절은 블록 복합체의 연질 공중합체와 본질적으로 동일한 조성이다. 블록 공중합체는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0056] "경질" 분절은 단량체가 90 mol% 초과, 바람직하게는 93 mol% 초과, 보다 바람직하게는 95 mol% 초과, 가장 바람직하게는 98 mol% 초과의 양으로 존재하는 중합 단위의 고결정질 블록을 지칭한다. 즉, 경질 분절내의 공단량체 함량은 가장 바람직하게는 2 mol% 미만, 보다 바람직하게는 5 mol% 미만, 바람직하게는 7 mol% 미만 및 10 mol% 미만이다. 일부 구현예에서, 경질 분절은 전체 또는 실질적으로 모든 단량체(예컨대, 프로필렌 단위)를 포함한다.
- [0057] 한편, "연질" 분절은 공단량체 함량이 10 mol% 초과 및 90 mol% 미만, 바람직하게는 20 mol% 초과 및 80 mol% 미만, 가장 바람직하게는 33 mol% 초과 및 75 mol% 미만인 중합 단위의 무정형, 실질적으로 무정형 또는 엘라스토머성 블록을 지칭한다.
- [0058] 단량체 및 블록 복합체의 부가 공단량체에 대해 다양한 올레핀이 고려된다. 하나의 구현예에서, 단량체는 프로필렌이고 부가 공단량체는 에틸렌이다.
- [0059] 특히, 공단량체가 에틸렌인 경우에는 바람직하게는 10 mol% 내지 90 mol%, 보다 바람직하게는 20 mol% 내지 80 mol%, 가장 바람직하게는 33 mol% 내지 75 mol%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 공중합체는 90 mol% 내지 100 mol%의 프로필렌인 경질 분절을 포함한다. 경질 분절은 90 mol% 초과, 바람직하게는 93 mol% 초과, 보다 바람직하게는 95 mol% 초과 프로필렌, 가장 바람직하게는 98 mol% 초과 프로필렌일 수 있다. 이러한 경질 분절은 80°C 초과, 또는 100°C 초과, 또는 115°C 초과, 또는 120°C 초과인 해당 융점(T_m)을 갖는다. 또한, 블록 복합체는 바람직하게는 100°C 초과, 바람직하게는 120°C 초과, 더욱 바람직하게는 125°C 초과인 T_m 을 갖는다. 바람직하게는, 블록 복합체의 MFR은 0.1 내지 1000 dg/분, 보다 바람직하게는 0.1 내지 50 dg/분, 보다 바람직하게는 0.1 내지 30 dg/분이다. 또한, 본 개시의 구현예의 블록 복합체는 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 35,000 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 300,000, 바람직하게는 50,000 내지 200,000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다.
- [0060] 본 발명의 블록 복합체 중합체는 종래의 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 혼합 및 순차적인 단량체 첨가를 통해 제조된 블록 공중합체와 구별될 수 있다. 블록 복합체는 1) 후술하는 바와 같이, 비슷한 함량의 공단량체에 대한 더 높은 용융 온도, 블록 지수 및 블록 복합체 지수와 같은 특성에 의해 랜덤 공중합체와 구별되고, 2) 블록 지수, 블록 복합체 지수, 보다 우수한 인장 강도, 개선된 파단 강도, 보다 미세한 형태, 개선된 광학 및 저온에서 보다 큰 충격 강도와 같은 특성에 의해 물리적 혼합과 구별되며, 3) 분자량 분포, 레올로지, 전단 박화, 레올로지 비율 및 블록 다분산도 존재에 의해 순차적 단량체 첨가에 의해 제조된 블록 공중합체와 구별될 수 있다.
- [0061] 블록 복합체는 블록 복합체 지수(BCI)에 의해 정의될 수 있다. BCI란 용어는 본원에서 블록 공중합체의 중량 백분율을 100%로 나눈 값(즉, 중량 분율)과 동일하게 정의된다. 블록 복합체 지수의 값은 0 내지 최대 1.0까지의 범위일 수 있는데, 1.0은 블록 공중합체의 100%와 같고, 0은 전통적인 혼합 또는 랜덤 공중합체와 같은 재료에 대한 값일 것이다. 달리 말하면, 불용성 분획물의 경우 BCI는 1.000이고, 가용성 분획물의 경우 BCI는 0의 값으로 지정된다. 하나 이상의 구현예에서, BCI는 약 0.4 미만 또는 약 0.1 내지 약 0.3일 수 있다. 다른 구현예에서, BCI는 약 0.4 초과 내지 약 1.0 이하이다. 또한, BCI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위에 있을 수 있다. 일부 구현예에서, BCI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 또는 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 약 0.4, 또는 약 0.4 내지 약 0.5의 범위에 있다. 다른 구현예에서, BCI는 약 0.4 내지 약 1.0, 약 0.5 내지 약 1.0, 또는 약 0.6 내지 약 1.0, 약 0.7 내지 약 1.0, 약 0.8 내지 약 1.0, 또는 약 0.9 내지 1.0의 범위에 있다.
- [0062] 특히, BCI는 중합체가 단순히 iPP 단일중합체(즉, 경질 분절)와 에틸렌-프로필렌(EP) 공중합체(즉, 연질 분절)의 혼합인 경우에, 달리 존재하지 않을 상당한 양의 에틸렌을 불용성 분획물이 함유한다는 것을 나타내는 것에 기초한다. 이 "여분의 에틸렌"을 고려하기 위해, 질량 균형 계산을 수행하여 자일렌 불용성 및 가용성 분획물의 양 및 각 분획물에 존재하는 에틸렌의 중량%로 블록 복합체 지수를 추정할 수 있다. 이 "여분의 에틸렌"을 고려하기 위해, 질량 균형 계산을 수행하여 자일렌 불용성 및 가용성 분획물의 양 및 각 분획물에 존재하는 에틸렌의 중량%로 블록 복합체 지수를 추정할 수 있다.

[0063]

수식 1에 따른 각각의 분획물에서의 에틸렌의 중량%의 합은 (중합체 중) 에틸렌의 전체 중량%이다. 이 질량 균형 수식은 또한 이원 혼합에서 각 성분의 양을 정량화하거나 삼원 또는 n-원 혼합으로 확장하는 데에도 사용될 수 있다.

$$\text{중량\% } C_2_{\text{전체}} = w_{\text{불용성}}(\frac{\text{중량\% } C_2}{\text{불용성}}) + w_{\text{가용성}}(\frac{\text{중량\% } C_2}{\text{가용성}}) \quad \text{수식 1}$$

[0064]

수식 2 내지 4를 적용하면, 불용성 분획물에 존재하는 (여분의 에틸렌의 공급원을 제공하는) 연질 블록의 양이 계산된다. 수식 2의 좌변에 불용성 분획물의 C_2 의 중량%를 대입하여, iPP 경질 분절의 중량% 및 EP 연질 분절의 중량%가 수식 3 및 4를 이용하여 계산될 수 있다. EP 연질에서 에틸렌의 중량%는 자일렌 가용성 분획물 중의 에틸렌의 중량%와 동일하게 설정됨을 유의한다. iPP 블록 중의 에틸렌의 중량%는 0으로 설정되거나 DSC 융점 또는 다른 조성 측정에서 달리 알려진 경우 그 값을 그 자리에 넣을 수 있다.

$$\frac{\text{중량\% } C_2}{C_2_{\text{전체 또는 자일렌 불용성}}} = w_{\text{iPP 경질}}(\frac{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP}}}{\text{iPP 경질}}) + w_{\text{EP 연질}}(\frac{\text{중량\% } C_2_{\text{EP 연질}}}{\text{EP 연질}})$$

수식 2

$$w_{\text{iPP 경질}} = \frac{\frac{\text{중량\% } C_2_{\text{전체 또는 자일렌 불용성}} - \frac{\text{중량\% } C_2_{\text{EP 연질}}}{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP 경질}}}}{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP 경질}} - \frac{\text{중량\% } C_2_{\text{EP 연질}}}{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP 경질}}}}}{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP 경질}} - \frac{\text{중량\% } C_2_{\text{EP 연질}}}{\text{중량\% } C_2_{\text{iPP 경질}}}}$$

수식 3

$$w_{\text{EP 연질}} = 1 - w_{\text{iPP 경질}}$$

수식 4

[0066]

불용성 분획물에 EP 공중합체가 존재하는 유일한 방법인, 불용성 분획물에 존재하는 "여분의 에틸렌"을 고려한 후, EP 중합체 사슬은 iPP 중합체 블록에 연결되어야 한다(그렇지 않으면 그것은 자일렌 가용성 분획물로 추출되었을 것이다). 따라서, iPP 블록이 결정화되면, EP 블록이 가용화되는 것을 방지하고/하거나 그 가능성이 감소될 수 있다.

[0068]

BCI를 추정하려면 각 블록의 상대적 양을 고려해야 한다. 이의 근사값을 구하기 위해 EP 연질과 iPP 경질 사이의 비율이 사용된다. EP 연질 중합체 및 iPP 경질 중합체의 비율은 중합체에서 측정된 총 에틸렌의 질량 균형에서 수식 2를 사용하여 계산될 수 있다. 대안으로, 이는 중합 도중 소비되는 단량체 및 공단량체의 질량 균형에서도 추정될 수 있다. iPP 경질의 중량 분율 및 EP 연질의 중량 분율은 수식 2를 사용하여 계산되며, iPP 경질은 에틸렌을 함유하지 않는다고 가정한다. EP 연질의 에틸렌의 중량%는 자일렌 가용성 분획물에 존재하는 에틸렌의 양이다.

[0069]

예를 들면, iPP-EP 중합체가 47 중량% C_2 전체를 포함하고, 67 중량% C_2 와 에틸렌을 함유하지 않는 iPP 단일중합체로 EP 연질 중합체를 제조하는 조건 하에서 제조되는 경우, EP 연질 및 iPP 경질의 양은 각각 70 중량% 및 30 중량%이다. EP의 비율이 70 중량%이고 iPP가 30 중량%인 경우, EP:iPP 블록의 상대적인 비는 2.33:1로 나타낼 수 있다. 따라서, 당업자가 중합체의 자일렌 추출을 수행하고 40 중량%의 불용성 및 60 중량%의 가용성을 회수하는 경우, 이는 예상치 못한 결과일 것이며, 블록 공중합체의 분획물이 존재했다는 결론에 이르게 할 것이다. 불용성 분획물의 에틸렌 함량이 25 중량%의 C_2 로 이어서 측정되는 경우, 이러한 부가 에틸렌을 고려하기 위해 수식 2 내지 4를 계산할 수 있고, 그 결과 37.3 중량%의 EP 연질 중합체와 62.7 중량%의 iPP 경질 중합체가 불용성 분획물에 존재한다.

[0070]

경질 및 연질 블록의 조성을 추정하는 데 사용되는 분석 측정에서의 오차 및 총 폴리머 조성으로 이루어진 추정치에 따라, 5 내지 10%의 상대 오차가 블록 복합체 지수의 계산된 값에서 가능하다. 이러한 추정치는 DSC 융점, NMR 분석 또는 공정 조건으로 측정된 iPP 경질 블록의 중량% C_2 를 포함하고, 자일렌 가용물의 조성, 또는 NMR 또는 연질 블록의 DSC 융점(검출된 경우)에 의해 추정되는 연질 블록의 평균 중량% C_2 를 포함한다. 그러나 전반적으로, 블록 복합체 지수 계산은 불용성 분획물에 EP 공중합체가 존재하는 유일한 방법인, 불용성 분획물에 존재하는 '부가' 에틸렌의 예상치 못한 양을 합리적으로 고려하며, EP 중합체 사슬은 iPP 중합체 블록에 연결되어

야 한다(그렇지 않으면 그것은 자일렌 가용성 분획물로 추출되었을 것이다).

[0071] 블록 복합체 및 결정질 블록 복합체 종합체는 바람직하게는 추가의 종합성 단량체 또는 단량체의 혼합물을 부가 중합 조건하에 적어도 하나의 부가 중합 촉매, 공촉매 및 사슬 셔틀링제를 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된다. 상기 공정은 안정 상태 중합 조건하에서 작동하는 둘 이상의 반응기에서 또는 플러그 흐름 중합 조건하에서 작동하는 반응기의 둘 이상의 구역에서 분화된 공정 조건하에 성장하는 종합체 사슬의 적어도 일부를 형성하는 것을 특징으로 한다. 특정 구현예에서, 본 개시의 블록 복합체는 블록 길이의 가장 가능성 있는 분포를 가지는 블록 종합체의 일부를 포함한다.

[0072] 블록 복합체 및 결정질 블록 복합체를 제조하는데 유용한 적합한 공정은 예를 들어, 2008년 10월 30일에 공개된 미국 공개 번호 제2008/0269412호에서 찾을 수 있고, 이는 본원에 그 전체가 참조로서 포함된다. 특히, 중합은 바람직하게는 촉매 성분, 단량체 및 선택적으로 용매, 보강제, 스캐빈저 및 중합 보조제가 하나 이상의 반응기 또는 구역에 연속적으로 공급되고 종합체 생성물이 그로부터 연속적으로 제거되는 연속 중합, 바람직하게는 연속 용액 중합으로서 수행된다. 이 문맥에서 사용되는 "연속" 또는 "연속적으로"라는 용어의 범위 내에는, 작고 규칙적인 간격 또는 불규칙적인 간격으로 반응물이 간헐적으로 첨가되고 생성물이 제거되어 시간이 흐름에 따라 전체 공정은 실질적으로 연속적인, 공정이 포함된다. 게다가, 전술한 바와 같이, 사슬 셔틀링제(들)는 제 1 반응기 또는 구역에서, 출구에서 또는 제1 반응기의 출구 약간 앞에서 또는 제1 반응기 또는 구역과 제2 또는 임의의 후속 반응기 또는 구역 사이를 포함하는 중합 중의 임의의 시점에서 첨가될 수 있다. 단량체, 온도, 압력에서의 차이, 또는 직렬로 연결된 둘 이상의 반응기 또는 구역 사이의 중합 조건의 다른 차이로 인해, 공단량체 함량, 결정화도, 밀도, 입체 규칙성, 위치 규칙성, 또는 기타 화학적 또는 물리적 차이와 같은 상이한 조성의 중합체 분절은 동일한 문자 내의 상이한 반응기 또는 구역에서 형성된다. 각 분절 또는 블록의 크기는 연속 중합체 반응 조건에 의해 결정되며, 바람직하게는 중합체 크기의 가장 가능성 있는 분포이다.

[0073] 블록 복합체가 연속 공정으로 제조될 때, 블록 복합체는 1.7 내지 15, 또는 1.8 내지 3.5, 또는 1.8 내지 2.2, 또는 1.8 내지 2.1의 PDI를 가질 수 있다. 회분식 또는 반회분식(semi-batch) 공정으로 제조될 때, 블록 복합체는 1.0 내지 2.9, 1.3 내지 2.5, 또는 1.4 내지 2.0, 또는 1.4 내지 1.8의 PDI 값을 가질 수 있다. 이러한 블록 복합체는 예를 들어, 미국 공개 번호 제2011/0082257호, 제2011/0082258호 및 제2011/0082249호에 개시되어 있으며, 이들 모두는 블록 복합체, 이들을 제조하는 공정 및 이들을 분석하는 방법과 관련하여 본원에 참조로서 포함된다.

[0074] 하나의 구현예에서, 블록 복합체는 TPO의 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 2 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다.

첨가제 및 충진제

[0075] 산화 방지제(예컨대, 간접 폐놀류(hindered phenolics)(예컨대, Irganox™ 1010), 포스파이트(예컨대, Irgafos™ 168)), 점착 첨가제(예컨대, PIB), 안티블록 첨가제, 안료, 충진제(예컨대, 활석, 규조토, 나노-충진제, 점토, 금속 입자, 유리 섬유 또는 입자, 카본 블랙, 기타 강화 섬유 등)등도 또한 제제에 포함될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 TPO의 총 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%, 또는 0 내지 20 중량%, 또는 5 내지 20 중량%의 양의 활석을 포함한다. 일부 구현예에서, 바람직한 TPO는 활석을 포함하지 않고 제조된다. 기타 첨가제는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

일반 물품 제조

[0076] 본 개시의 TPO 조성물은 임의의 통상적인 압출, 캘린더링, 중공 성형(blow molding)(예컨대, 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217- 218, "Extrusion-Blow Molding"]에 기재되어 있고 그 개시 내용이 본원에 참조로서 포함됨), 사출 성형(예컨대, 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" 및 pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics"]에 기재되어 있고, 이들 개시 내용이 본원에 참조로서 포함됨), 발포 또는 열성형 공정을 사용하여 부품, 시트, 또는 기타 제조 물품으로 제조될 수 있다. 이러한 공정의 특정 예는 시트 압출, 프로파일 압출 및 사출 성형을 포함한다. 이러한 공정은 표면이 매끄럽거나 엠보싱된 물품 또는 제품을 생산할 수 있다. 조성물의 성분은 미리 혼합된 공정에 공급되거나, 성분이 압출, 캘린더링, 중공 성형, 발포 또는 열성형 공정 중에 형성되도록 전환 압출기와 같은 공정 장비에 직접 공급될 수 있다. 조성물은 또한 물품의 제조 전에 또 다른 중합체와 혼합될 수 있다. 이러한 혼합은 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 펠릿과 또 다른 중합체의 펠릿과의 건식 혼합과 같은 다양한 종래 기술 중 임의

의 방법에 의해 발생할 수 있다.

[0079] 본 발명의 조성물로 제조될 수 있는 물품의 완전하지 않은 부분적인 목록은 계기판, 계기판용 발포체, 연료 탱크, 자동차 차체, 범퍼 페이서, 차체측 몰딩, 자동차 구조용 늑재(ribbing), 내부 필러, 외부 트림(trim), 내부 트림, 에어 댐(air dam), 에어 러너(air duct), 그릴 및 휠 커버와 같은 자동차 차체 부품, 및 중합체 필름, 중합체 시트, 발포체, 튜브, 섬유, 코팅체, 쓰레기통, 예를 들어 냉동 용기를 포함하는 저장 또는 포장 용기와 같은 비자동차 용도를 포함한다. 물론, 당업자는 냉동 용기와 같은 최종 사용 물품의 투명성을 향상시키거나 유지하기 위해 굴절률을 유리하게 사용하도록 중합체를 결합할 수 있다.

[0080] 추가 물품은 정원용 가구, 잔디 깎는 기계 및 기타 정원용 기기 부품, 냉장고 및 기타 가전 제품 부품, 레크리에이션 차량 부품, 글프 카트 부품, 유틸리티 카트 부품, 책상 모서리, 장난감 및 선박 부품을 포함한다. 조성물은 또한 지붕 물품과 같은 지붕 재료 용도에 사용될 수 있다. 조성물은 플라스틱 재목, 갑판, 사이딩, 처마널, 처마밑면 및 기타 건물 내·외부 트림 물품과 같은 건축물 용도에 더 사용될 수 있다. 조성물은 신발의 구성 요소를 제조하는 데 더 사용될 수 있다. 조성물은 핸드폰, 개인용 디지털 플레이어, 개인 휴대 정보 단말기(personal digital assistant) 등과 같은 휴대용 전자 장치의 구성 요소를 제조하는 데 사용될 수 있다. 당업자는 과도한 실험 없이 이 목록을 용이하게 증대시킬 수 있다. 추가 물품은 앱출 프로파일을 포함한다.

실시예

[0082] 이하의 실시예는 전술한 본 개시의 하나 이상의 추가 특징을 예시한다. 다음 다중모드 엘라스토머, 블록 복합체 및 열가소성 올레핀을 제조하는 공정에 사용되는 재료는 하기 표 1에 제공된다. 게다가, 표 1에 또한 연구된 비교 단일모드 엘라스토머가 열거되어 있다.

표 1: 재료

제품명 또는 약어	특성	제품 공급 업체
비교 단일모드 엘라스토머		
ENGAGE™ 8842	1(190°C, 2.16 kg)의 I ₂ 및 0.857 g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥тен 랜덤 공중합체	The Dow Chemical Company, Midland, MI
ENGAGE™ 8100	1(190°C, 2.16 kg)의 I ₂ 및 0.870 g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥тен 랜덤 공중합체	The Dow Chemical Company, Midland, MI
ENGAGE™ 8200	5의 I ₂ 및 0.870 g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌/1-옥тен 랜덤 공중합체	The Dow Chemical Company, Midland, MI

촉매		
BPP-A	하프늄, 다이메틸[[2',2'''-[1,4-부탄다이일비스(옥시-κ0)]비스[3-[3,6-비스(1,1-다이메틸에틸)-9H-카바졸-9-일]-5'-플루오로-5-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)[1,1'-바이페닐]-2-올라토-κ0]](2-)]-,	N/A
BPP-B	하프늄, [[re1-2',2'''-[((1R,2R)-1,2-사이클로헥산다이일비스(메틸렌옥시-κ0)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-바이페닐]-2-올라토-κ0]](2-)다이메틸-,	N/A
BPP-C	하프늄, [[2',2'''-[1,3-프로판다일비스(옥시-κ0)]비스[3-[3,6-비스(1,1-다이메틸에틸)-9H-카바졸-9-일]-5'-플루오로-5-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)[1,1'-바이페닐]-2-올라토-κ0]](2-)다이메틸-,	N/A

[0085]

BPP-D	하프늄, 다이메틸[[2',2'''-[1,3-프로판다일비스(옥시-κ0)]비스[3-[3,6-비스(1,1-다이메틸에틸)-9H-카바졸-9-일]-3',5'-다이플루오로-5-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)[1,1'-바이페닐]-2-올라토-κ0]](2-)]-	N/A
CGC-A	타이타늄, [N-(1,1-다이메틸에틸)-1,1-다이메틸-1-[(1,2,3,4,5-n)-2,3,4,5-테트라메틸-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일]실란아미나토(2-)-κN][(1,2,3,4-n)-1,3-펜타다이엔]-	없음
CGC-B	타이타늄, [N-(1,1-다이메틸에틸)-1,1-다이메틸-1-[(1,2,3,3a,7a-h)-3-(1-피롤리디닐)-1H-인덴-1-일]실란아미나토(2-)-κN][(1,2,3,4-h)-1,3-펜타다이엔]-	없음
CGC-C	타이타늄, [N-(1,1-다이메틸에틸)-1,1-다이메틸-1-[(1,2,3,3a,8a-n)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아미나토(2-)-κN][(1,2,3,4-n)-1,3-펜타다이엔]-	없음

[0086]

공촉매			
공촉매-1	미국 특허 제 5,919,983 호, 실시예 2에 실질적으로 개시된, 장쇄 트라이알킬아민(Akzo-Nobel, Inc.의 ARMEEN™ M2HT), HC1 및 Li[B(C ₆ F ₅) ₄]의 반응에 의해 제조된 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸다이(C ₁₄₋₁₈ 알킬)암모늄 염의 혼합물 (추가 정제 없음)	Boulder Scientific	
공촉매-2	개질된 메틸알루목세인(MMAO) 3A 형 (추가 정제 없음)	Akzo Nobel	
공촉매-3	트리스(펜타플루오로페닐)보레인	없음	

[0087]

추가 성분		
ISOPAR® E	사용 전에 13-X 분자체(molecular sieve)의 베드를 통해 추가로 정제된 중합 반응을 위한 탄화수소 용매	ExxonMobil Chemical Company
Braskem PP H734-52RNA	52 MFR(230°C, 2.16 kg) 단일 중합체 폴리프로필렌	Braskem
Yuplene BX3900	60 MFR(230°C, 2.16 kg) 충격 공중합체 폴리프로필렌	SK Global Chemical
Jetfill® 700C	대략 1.5 미크론의 중앙값 입자 크기를 갖는 활석	Imerys Talc
Irganox® B225	산화방지제	BASF Dispersion & Pigments Division
CSA-1(사슬 셔틀링제)	다이에틸아연 또는 DEZ	

[0088]

다중모드 엘라스토머의 제조

[0089]

이중 반응기 또는 단일 반응기 중 하나를 사용하여 다중모드 엘라스토머를 제조하였다. 이를 반응기는 유압으로 충진되며 정상 상태 조건에서 작동했다. 다중모드 엘라스토머를 제조하기 위해 사용된 촉매와 공촉매는 하기 표 2에 열거되어 있다. 바이페닐 폐놀 복합체를 포함하는 제1 촉매와 기하 구속 복합체를 포함하는 제2 촉매의 조합을 사용하여 본 발명의 다중모드 엘라스토머를 제조하였다. 단일 반응기에서 2개의 바이페닐 폐놀 복합체 촉매의 조합을 사용하여 비교 다중모드 엘라스토머인 비교 C를 제조하였다. 단일 반응기 다중모드 엘라스토머의 경우, 에틸렌과 옥텐 단량체, 용매, 수소, 촉매와 공촉매를 표 3 및 표 4에 개략된 공정 조건에 따라 반응기에 공급하여 다중모드 엘라스토머를 제조한다. 다중모드 실시예 1 내지 4 및 비교 다중모드 실시예(비교 A, 비교 B 및 비교 C)를 연속 교반조 반응기에서 제조하였다. 다중모드 실시예 5 내지 9는 루프 반응기에서 제조하였다.

[0091]

상기한 단일 반응기 다중모드 엘라스토머에 추가하여, 표 5는 병렬로 연결된 2개의 반응기를 사용하여 제조된 다중모드 엘라스토머에 대한 공정 조건을 제공한다. 여기서 각 반응기는 유압으로 충진되며 정상 상태 조건에서 작동했다. 에틸렌과 옥텐 단량체, 용매(ISOPAR® E), 수소, BPP-B 촉매, 공촉매-1 및 공촉매-2를 표 5에 개략된 공정 조건에 따른 제1 반응기(루프 반응기)에 공급하였다. 추가 에틸렌과 옥텐 단량체, 용매, 수소, CGC-A 촉매, 공촉매-2 및 공촉매-3을 표 5에 개략된 공정 조건에 따라 제2 반응기(연속 교반조 반응기)에 첨가하였다. 두 반응기의 내용물을 결합한 다음 용매를 제거하여 다중모드 엘라스토머를 생산한다.

[0092]

다중모드 엘라스토머의 특성은 표 6에 기재되어 있다.

[0093]

표	2:	다중모드	엘라스토머	생산에	사용되는	촉매	및	공촉매
---	----	------	-------	-----	------	----	---	-----

이름	설명	CGC 촉매	BPP 촉매	공촉매(들)			
실시예 1	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-A	공촉매-1, 공촉매-2			
비교 A	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 비교 엘라스토머	CGC-B	BPP-A	공촉매-1, 공촉매-2			
비교 B	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 비교 엘라스토머	CGC-C	BPP-A	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 2	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-C	BPP-A	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 3	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-C	BPP-A	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 4	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 5	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 6	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 7	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 8	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 9	단일 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2			
실시예 10	이중 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2, 공촉매-3			
실시예 11	이중 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2, 공촉매-3			
실시예 12	이중 반응기에서 CGC 및 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	CGC-A	BPP-B	공촉매-1, 공촉매-2, 공촉매-3			
비교 C	단일 반응기에서 2개의 BPP 촉매를 통해 제조된 엘라스토머	--	BPP-C, BPP-D	공촉매-1, 공촉매-2			

[0094]

표 3: 이중 촉매, 단일 반응기 다중모드 엘라스토머의 공정 조건 - 1부

이름	촉매-1 금속 농도	촉매-1 용액 유량	촉매-2 금속 농도	촉매-2 용액 유량	공촉매-1 농도	공촉매-1 용액 유량	공촉매-2, Al 용액 유량	
		ppm ㎤/속						
실시예 1	BPP-A	0.9	0.204	CGC-A	5.4	0.110	141	0.148
비교 A	BPP-A	13.0	0.096	CGC-B	0.3	0.124	56.2	0.213
비교 B	BPP-A	13.0	0.194	CGC-C	0.9	0.326	225.6	0.139
실시예 2	BPP-A	7.8	0.350	CGC-C	14.0	0.145	225.6	0.397
실시예 3	BPP-A	26.0	0.199	CGC-C	14.0	0.176	225.6	0.554
실시예 4	BPP-B	1.2	0.106	CGC-A	4.6	0.077	113.2	0.109
실시예 5	BPP-B	49.9	1.650	CGC-A	100.0	0.803	9990	0.454
실시예 6	BPP-B	49.9	0.868	CGC-A	100.0	0.264	9990	0.183
실시예 7	BPP-B	49.9	0.890	CGC-A	100.0	0.263	9990	0.182
실시예 8	BPP-B	49.9	0.940	CGC-A	24.9	0.372	2996	0.412
실시예 9	BPP-B	49.9	1.077	CGC-A	24.9	0.691	2996	0.561
비교 C	BPP-C	2.9	0.220	BPP-D	12.0	0.230	134	0.430

[0095]

표 4: 이중 촉매, 단일 반응기 다중모드 엘라스토머의 공정 조건 - 2 부

이름	반응기 온도	용매 유량	C2 유량	C3 유량	H2 유량	C2 전환율	생산율
	℃	lb/hr	lb/hr	lb/hr	sccm	%	lb/hr
실시예 1	130	32.5	3.4	7.1	59	67	3.8
비교 A	150	25.9	3.6	8.2	115	72	4.5
비교 B	170	25.3	3.4	8.1	108	70	4.8
실시예 2	170	25.3	3.4	6.9	54	76	4.8
실시예 3	170	29.7	3.4	6.1	54	79	5.0
실시예 4	130	26.0	3.2	5.2	56	72	3.8
실시예 5	170	1188	138	299	2101	77	218
실시예 6	130	1174	131	218	2401	77	195
실시예 7	130	1159	138	198	2401	76	192
실시예 8	130	1044	115	181	2031	77	169
실시예 9	130	1170	141	201	4651	78	201
비교 C	165	36.0	3.1	6.1	4	93	4.8

[0097]

[0098] 표 5: 이중 촉매, 이중 반응기 다중모드 엘라스토머의 공정 조건

	실시예 10		실시예 11		실시예 12	
	제 1 반응기	제 2 반응기	제 1 반응기	제 2 반응기	제 1 반응기	제 2 반응기
반응기 제어 온도 (°C)	110	116	108	114	110	115
용매 공급 (lb/hr)	206	180	241	140	275	93
에틸렌 공급 (lb/hr)	21.6	18.0	25.2	13.5	28.8	9.0
옥텐 공급 (lb/hr)	36.1	19.2	41.8	13.9	47.7	9.2
반응기 에틸렌 농도(g/L)	11.0	14.1	11.0	14.1	11.0	14.0
수소 공급 (SCCM)	364	454	489	336	469	225
촉매	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A	BPP-B	CGC-A
촉매 유량 (lb/hr)	0.55	0.72	0.50	0.44	0.53	0.33
촉매 농도 (ppm)	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9
공촉매-1 유량 (lb/hr)	0.55	0	0.50	0	0.53	0
공촉매-1 농도 (ppm)	399	0	399	0	399	0
공촉매-2 유량 (lb/hr)	0.49	0.26	0.57	0.16	0.66	0.12
공촉매-2 농도 (ppm)	498	498	498	498	498	498
공촉매-3 유량 (lb/hr)	0	0.26	0	0.16	0	0.12
공촉매-3 농도 (ppm)	0	6000	0	6000	0	6000
생산율 (lb/hr)	34.4	22.3	39.9	16.5	45.4	11.0

[0099]

표6. 다중모드(이중 촉매/단일 반응기 및 이중 촉매/이중 반응기) 및 단일모드 엘라스토머의 물리적 특성

이름	I2	무니	밀도	V0.1	V100	LMW 분획물		HMW 분획물		HMW 분율	Mn 비	C8 밀타*	
						Mn	C8	Mn	C8				
				dg/㎤		g/cc	Pa-s	Pa-s	kg/mol	중량%	kg/mol	중량%	중량%
실시예 1	0.2	--	0.867	50,257	773	8.6	39	238	34	35	28	-6	
비교 A	--	33	0.865	12,395	2,163	8.6	36	67	38	95	8	2	
비교 B	--	35	0.868	13,796	2,230	8.6	36	61	35	94	7	-1	
실시예 2	--	35	0.867	60,282	1,648	9.6	39	117	34	57	12	-5	
실시예 3	--	42	0.866	60,282	1,648	8.3	38	96	35	70	12	-3	
실시예 4	--	43	0.866	42,805	1,976	7.4	34	102	39	72	14	5	
실시예 5	0.8	--	0.859	15,952	825	4.2	39	92	44	62	22	5	
실시예 6	0.7	--	0.860	14,162	1,065	6.6	40	99	44	63	15	4	
실시예 7	0.4	--	0.864	22,628	1,190	7.1	37	111	41	59	16	4	
실시예 8	0.3	--	0.866	23,897	1,780	6.1	38	89	43	79	15	5	
실시예 9	4.2	--	0.866	2,206	540	4.4	37	63	41	59	14	4	
실시예 10	1.0	19	0.864	9,804	1,018	9.6	30	95	45	64	10	15	
실시예 11	0.6	28	0.863	14,295	1,457	9.7	30	92	45	75	9	15	
실시예 12	0.3	39	0.861	22,050	1,973	8.7	30	87	46	86	10	15	
비교 C	0.9	--	0.869	20,022	539	4.7	25	96	53	64	20	28	
ENGAGE™ 8842 단일 모드	1.0	25	0.857	10,308	1,503	--	--	57	--	100	--	--	
ENGAGE™ 8100 단일 모드	1.0	24	0.870	9,224	1,617	--	--	48	--	100	--	--	
ENGAGE™ 8200 단일 모드	5.0	8	0.870	1,511	683	--	--	33	--	100	--	--	

[0101] - 측정되지 않음

[0102] * HMW C8 중량% - LMW C8 중량%

[0103] [0104] 도 1을 참조하면, 단일모드 엘라스토머 비교예인 ENGAGE™ 8100과 함께 이중 촉매, 단일 반응기 다중모드 엘라스토머 실시예(실시예 5), 이중 촉매, 이중 반응기 다중모드 엘라스토머 실시예(실시예 10)에 대한 GPC 데이터가 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 다중모드 엘라스토머가 단일 반응기 시스템 또는 이중 반응기 시스템에서 제조되었는지 여부에 관계없이, 다중모드 엘라스토머는 단일모드 엘라스토머보다 더 넓은 분자량 분포 및 더 큰 분자량을 갖는다. 표 6을 참조하면, 모든 실시예는 단일모드 ENGAGE™ 실시예보다 큰 Mn을 갖는 HMW 분획물을 갖는다. TPO 화합물에서의 적용을 위해, 고분자량 엘라스토머는 충격 강화 성능에 바람직하지만, PP 매트릭스 내 엘라스토머의 분산을 허용하고 사출 성형 가공성을 위한 TPO 화합물의 전체 저점도를 허용하도록 고분자량은 엘라스토머의 전체 점도에 대해 균형을 이루어야 한다. 동일한 엘라스토머에 대한 DMS 레올로지 데이터를 도 2에 도시하였다. 도시된 바와 같이, 다중모드 실시예 5 및 10 및 단일모드 엘라스토머 ENGAGE™ 8100은 매우 유사한 전단 점도를 갖는다. 따라서, 다중모드 엘라스토머는 TPO에서의 충격 강화에 바람직한 보다 큰 분자량을 가질 수 있지만, 단일모드 엘라스토머와 유사한 높은 전단 점도(V100)를 유지하는데, 이는 가공성에 바람직하다. 고전단 점도는 이축(twin screw) 압출기에서의 전형적인 혼합 조건 또는 사출 성형 조건하에서 엘라스토머의 레올로지를 더 잘 나타낸다.

[0105] 일부 경우에, 단일 반응기에서 CGC 촉매와 BPP 촉매의 조합은 낮은 점도 및 높은 Mw를 갖는 HMW 분획물을 허용하지 않는다. 예를 들어, 비교 A와 비교 B는 LMW 분율이 5~6 중량%에 불과하다. V100의 엘라스토머는 본 발명의 실시예들 중 임의의 것보다 더 높은 2000 Pa-s보다 크지만, HMW Mn 값은 단지 67 및 61 kg/mol이며, 이는 본 발명의 실시예보다 현저히 작다.

[0106] 또한, 표 6에 나타낸 바와 같이, 2개의 BPP 촉매를 포함하는 비교 C는 29 중량% 미만, 특히 25 중량%의 옥텐 혼입을 갖는 LMW 분획물을 생성한다. 하기 표에 나타낸 바와 같이 α-올레핀이 29 중량% 미만이고 에틸렌이 71 중량%를 초과하면 다중모드 엘라스토머가 TPO에 혼입될 때 불리하다.

[0107] 블록 복합체 상용화제(BC1, BC2 및 BC3)의 제조

[0108] 하기 기술된 예시적인 TPO 화합물에 혼입된 블록 복합체 상용화제는 BC1, BC2 및 BC3으로 명명된다. 직렬로 연결된 두 개의 반응기를 사용하여 이들을 제조하였다. 각 반응기는 유압으로 충진되었으며 정상 상태 조건에서 작동하도록 설정되었다. 프로필렌 및 에틸렌 단량체, 용매, 수소, BPP-B, 공촉매-1, 공촉매-2 및 CSA-1을 표 7에 개략된 공정 조건에 따라 제1 반응기에 공급한다. 표 7에 기재된 제1 반응기 내용물은 직렬로 연결된 제2 반응기로 흐른다. 추가 단량체, 용매, 수소, BPP-B, 공촉매-1 및 선택적으로 공촉매-2가 제2 반응기에 첨가된다.

[0109] 블록 복합체의 특성은 표 8에 개략되어 있으며 블록 복합체 지수 값은 표 9에 기재된다.

[0110] 표 7 - 블록 복합체용 중합체 공정

조건	BC1		BC2		BC3	
	제 1 반응기	제 2 반응기	제 1 반응기	제 2 반응기	제 1 반응기	제 2 반응기
반응기 제어 온도 (°C)	105	115	105	115	112	110
용매 공급 (1b/hr)	421	564	470	489	240	242
프로필렌 공급 (1b/hr)	28.4	74.2	28.5	79.9	22.8	50.9
에틸렌 공급 (1b/hr)	51.6	0	52.8	0	27.9	0
반응기 프로필렌 농도 (g/L)	2.0	2.0	2.2	2.6	2.0	2.7
수소 공급 (SCCM)	0	0	0	0	9.6	0.3
촉매 유량 (1b/hr)	0.30	3.37	0.67	1.80	0.42	0.64
촉매 농도 (ppm)	100	100	75	300	50	500
공촉매-1 유량 (1b/hr)	0.28	3.10	0.31	1.08	0.31	0.40
공촉매-1 농도 (ppm)	2000	2000	1794	4693	666	8000
공촉매-2 유량 (1b/hr)	0.36	1.85	0.47	0.74	1.08	0.36
공촉매-2 농도 (ppm)	1000	500	494	1196	1797	1993
CSA 유량 (1b/hr)	1.73	0	2.82	0	0.94	0
CSA 농도 (ppm)	37,500	0	25,998	0	4,946	0

[0111]

표 8- 블록 복합체의 물리적 특성

특성	BC1	BC2	BC3
MFR(230°C, 2.16 kg), dg/분	6.3	6.2	6.4
밀도(g/cc)	0.789	0.879	0.877
Mw, kg/mol	131.6	133.3	154.6
Mw/Mn	2.94	2.67	3.01
총 C ₂ , %	35.5	33.1	28.5
Tm, °C	137.1	137.4	141.0
Tc, °C	96.9	97.5	95.8
Tg, °C	-50.1	-49	-51.4
용융 엔탈피, J/g	48.3	56.9	42.4

[0113]

[0114]

표 9- 블록 복합체 지수

라인#	변수	출처	BC1	BC2	BC3
1	총 C2 전체 중량%	측정	35.5	33.1	28.5
2	PP 블록/중합체 중 C2 중량%	측정	0.5	0.5	0.25
3	EP 블록/중합체 중 C2 중량%	측정	65	65	55
4	(블록 또는 중합체 내) iPP 중량 분율	계산	0.457	0.495	0.484
5	(블록 또는 중합체 내) EP 중량 분율	계산	0.543	0.505	0.516
6	HTLC 분리 분석	--			
7	가용성 자일렌 중량 분율	측정	0.281	0.281	0.281
8	불용성 자일렌 중량 분율	측정	0.719	0.719	0.719
9	불용성 자일렌 중 C2 중량%	측정	24.0	20.6	18.1
10	불용성 PP 중량 분율	계산	0.636	0.688	0.673
11	불용성 분획물 중 EP 중량 분율	1-라인 10	0.364	0.312	0.327
12	불용성 분획 중 다이블록(Diblock) 중량 분율	라인 11/라인 5	0.671	0.618	0.633
13	블록 복합체 지수(BCI)	계산	0.482	0.444	0.455

[0115]

TPO 합성

[0116]

수조 및 스트랜드 절단기가 장착된 Coperion ZSK-25 mm 이축 압출기로 TPO 화합물을 제조하였다. 합성 조건은 하기 표 12에 열거되어 있다. 주 공급목을 통해 모든 성분을 첨가하였다. 표 10 및 표 11에 열거된 TPO 제제의 중합체 성분을 Irganox® B225 산화 방지제와 함께 건식 혼합하고 손실 중량 공급기를 통해 공급하였다. 산화 방지제 분말을 펠렛에 부착시키는 것을 돋기 위해 몇 방울의 오일을 펠렛에 첨가하였다. 하기 표 11에 열거된 활석을 갖는 TPO 제제의 경우, 활석은 별도의 분말 공급기를 통해 주 공급목에 공급하였다.

[0118]

표 10: 활석 없는 TPO 제제

이름	엘라스토머	엘라스토머 중량%	HK3900 ICP 중량%	BC1 중량%	Irganox B225 중량%
TPO 1	실시예 5	17.1	78.3	4.4	0.2
TPO 2	실시예 10	17.1	78.3	4.4	0.2
TPO 비교 A	ENGAGE™ 8100	21.5	78.3	0	0.2

[0119]

[0120]

표 11: 활석 충진 TPO 제제

이름	엘라스토머	엘라스토머 중량%	H734 hPP 중량%	BC2 중량%	BC3 중량%	활석 중량%	Irganox B225 중량%
TPO 3	실시예 10	33.8	53.8	2.25	0	10	0.2
TPO 4	실시예 10	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
TPO 비교 B	ENGAGE™ 8842	31.5	53.8	4.5	0	10	0.2
TPO 5	실시예 10	28	47.8	4	0	20	0.2
TPO 비교 C	ENGAGE™ 8842	32	47.8	0	0	20	0.2
TPO 비교 D	ENGAGE™ 8842	28	47.8	4	0	20	0.2
TPO 비교 E	ENGAGE™ 8200	32	57.8	0	0	20	0.2
TPO 비교 F	ENGAGE™ 8842	20	59.8	0	0	20	0.2
TPO 비교 G	비교 C	16	59.8	0	4	20	0.2

[0121]

표 12: 합성 조건

ZSK-25	설정 점
구역 1 온도, °C	130
구역 2 온도, °C	180
구역 3 온도, °C	200
구역 4 온도, °C	200
구역 5 온도, °C	200
구역 6 온도, °C	200
구역 7 온도, °C	200
구역 8 온도, °C	200
압출기 RPM	300
총 속도, lb/hr	30

[0123]

[0124]

ASTM D638 유형 I 인장봉, ISO A 인장봉 및 유동 나선이 사출 성형되었다. Axxicon 성형 베이스가 장착된 Krauss-Maffei KM 110-390/390 CL 사출 성형기에서 사용되는 전형적인 성형 조건은 표 13에 있다. 나선형 유동 주형은 2mm x 5mm x 1150mm의 채널 치수였다. 유동의 길이는 표 13에 열거된 조건에 따라 성형 후 기록되었다.

[0125]

표 13: 사출 성형 조건

결과	TPO 1~2, TPO 비교 A		TPO 3~5, TPO 비교 B~G	
	ISO 인장	나선	ASTM 인장	나선
공급온도, °C	30	30	30	30
구역 1 온도, °C	226	226	226	226
구역 2 온도, °C	226	226	226	226
구역 3 온도, °C	226	226	226	226
구역 4 온도, °C	226	226	226	226
구역 5 온도, °C	226	226	226	226
노즐 온도, °C	226	226	226	226
주형 온도, °F	90	90	90	90
압출기 rpm	90	90	90	90
배압, bar	50	50	50	50
투여 지연, 초	0	0	0	0
투여량, mm	45	48	40	48
강제후퇴(suckback), mm	5	5	5	5
사출 속도, mm/s	40	40	40	70
사출 압력, bar	2000	2000	2000	2000
위치 전환, mm/s	10	47	10	47
대기(hold) 압력, bar	425	800	425	1600
대기 시간, 초	21	30	21	23
냉각 시간, 초	21	20	21	20

[0126]

표 14: 활석이 없는 TPO 화합물의 TPO 특성

이름	MFR, 230 °C, 2.16 kg, dg/분	800 bar에서 나선 유동 길이, cm	ISO Flex Mod, 1% 초, ksi	샤르피(Charpy) 강도, 23°C, kJ/m2	샤르피 강도, 0°C, kJ/m2	샤르피 강도, -30°C, kJ/m2	ISO 인장 파단 변형률, %
TPO 1	37.6	98	134	18.2	12.0	7.5	345
TPO 2	30.8	90	141	17.9	11.6	7.7	73
TPO 비교 A	30.3	85	147	14.2	9.9	7.0	64

[0128]

표 15: 충진 TPO 화합물에 대한 TPO 특성

이름	MFR, 230°C, 2.16 kg, dg/분	1600 bar에서 나선 유동 길이, cm	아이조드(Izod) 강도, 23°C, kJ/m2	아이조드 강도, 0°C, kJ/m2	아이조드 강도, -40°C, kJ/m2	ASTM 인장 파단 변형률, %
TPO 3	14.0	100	70.0	73.0	38.7	>330
TPO 4	14.8	101	66.5	67.8	16.8	331
TPO 비교 B	15.4	95	70.3	69.2	7.9	292
TPO 5	11.9	97	68.2	71.6	50.0	332
TPO 비교 C	11.9	89	72.5	71.8	14.9	163
TPO 비교 D	13.1	90	73.9	67.7	18.5	274
TPO 비교 E	22.0	100	50.9	24.4	4.4	77
TPO 비교 F	22.2	--	42.7	7.8	5.8	42
TPO 비교 G	26.6	--	37.3	7.4	4.6	20

[0130]

TPO 특성을 표 14 및 표 15에 나타낸다. 표 14를 참조하면, 다중모드 엘라스토머 실시에 5(단일 반응기) 및 10(이중 반응기)을 각각 포함하는 미충진(무활석) TPO 화합물, TPO 1 및 2는 ENGAGE 단일모드 엘라스토머를 포함하는 TPO 비교 A에 비해 보다 높은 사출 성형 유동을 나타내었다. 게다가, TPO 1 및 2는 TPO 비교 A와 비교하여 개선된 노치 충격 인성을 나타냈다. 특히, 0°C 및 23°C의 온도에서 샤르피 강도가 현저히 개선되었다. 또한, TPO 1 및 2는 TPO 비교 A보다 훨씬 높은 인장 파단신을 제공하며, 특히 단일 반응기 다중모드 엘라스토머인 TPO 1에서 더욱 그렇다.

[0132] 활석 충진제를 갖는 TPO 화합물을 나타내는 표 15를 참조하면, 보다 양호한 저온 노치 충격 인성이 개선된 또는 유사한 사출 성형 유동과 조합하여 달성된다. 특히, TPO 3 및 4의 -40°C의 온도에서 아이조드 강도는 ENGAGE™ 8842 단일모드 엘라스토머를 포함하는 TPO 비교 B보다 훨씬 더 커졌다. 10 중량%의 활석을 포함한 TPO 3은 TPO 비교 B보다 -40°C의 온도에서 적어도 4배 더 큰 아이조드 강도를 나타냈다. 20 중량%의 활석에서, TPO 5는 ENGAGE 단일모드 엘라스토머를 포함하는 TPO 비교 C 및 D보다 -40°C의 온도에서 적어도 3배 더 큰 아이조드 강도를 나타냈다. TPO 5는 또한 TPO 비교 C 및 D보다 높은 사출 성형 유동을 가졌다. 약간 낮은 사출 성형 유동과 비교하여, TPO 5는 아이조드 강도가 -40°C에서 TPO 비교 E보다 적어도 10배 더 큰, TPO 비교 E에 비해 상당히 개선된 아이조드 충격 강도를 나타내었다.

[0133] 표 15를 다시 참조하면, 2개의 바이페닐 폐놀 촉매로 제조된 다중모드 엘라스토머인 TPO 비교 G는 활석 충진 제제인 TPO 비교 F의 단일모드 대조군 ENGAGE™ 8842에 비해 개선된 충격 성능을 나타내지 않는다.

측정 표준

[0135] 용융 지수 또는 I_2 : ASTM D 1238, 조건 190°C, 2.16 kg을 사용하여 측정.

[0136] 용융 유속 또는 MFR: ASTM D 1238, 조건 230°C, 2.16 kg을 사용하여 측정.

[0137] 무니: 무니 점도는 ML 1+4 조건을 사용하여 125°C에서 ASTM D1646에 따라 측정되었다.

[0138] 밀도: ASTM D792에 따라 측정.

[0139] 동적 기계 분광법(DMS) - 레올로지: 25 mm 스테인리스 스틸 평행판이 장착된 고급 레오메트릭 확장 시스템 (ARES)을 사용하여 DMS로 샘플 레올로지를 분석했다. 190°C에서 질소 퍼지(purge)하에 0.1 내지 100 rad/s의 주파수 범위에서 일정한 온도의 동적 주파수 스위프트를 수행하였다. 직경이 대략 25.4 mm인 샘플을 압축 성형된 판에서부터 절단하였다. 샘플을 하부 플레이트상에 놓고 5분 동안 용융시켰다. 이어서, 플레이트를 2.0 mm의 갭으로 폐쇄하고 샘플을 직경 25 mm로 재단하였다. 시험을 시작 전에 샘플을 190°C에서 5분간 평형을 유지하도록 하였다. 복합 점도는 10%의 일정한 변형 진폭에서 측정되었다. 0.1 rad/s(V0.1) 및 100 rad/s(V100)에서의 점도가 보고되었다.

고온 겔 투과 크로마토그래피(HT-GPC):

[0141] PolymerChar Inc(발렌시아, 스페인)의 적외선 농도 검출기(IR-5)로 구성된 고온 겔 투과 크로마토그래피 시스템 (GPC IR)을 분자량(MW) 및 분자량 분포(MWD) 측정에 사용했다. 담체 용매는 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB)이었다. 오토 샘플러 구획을 160°C에서 작동시키고 컬럼 구획을 150°C에서 작동시켰다. 사용된 컬럼은 4개의 Polymer Laboratories Mixed A LS, 20 미크론 컬럼이었다. 크로마토그래피 용매 (TCB) 및 샘플 제조 용매는 250 ppm의 뷰틸화 하이드록시톨루엔(BHT) 및 질소를 살포한 동일한 용매 공급원으로부터 얻었다. 샘플은 TCB에 2 mg/mL의 농도로 제조되었다. 폴리에틸렌 샘플을 160°C에서 2시간 동안 부드럽게 흔들었다. 사출량은 200 μl이고, 유속은 1.0 ml/분이었다.

[0142] GPC 컬럼 세트의 보정은 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스타이렌 표준으로 수행하였다. 분자량의 표준은 580 내지 8,400,000 g/mol 범위이며, 개개의 분자량 사이에 적어도 10의 간격을 두고 6개의 "칵테일" 혼합물로 배열되었다.

[0143] 폴리스타이렌 표준 피크 분자량은 하기 수식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환되었다(문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같음):

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A(M_{\text{폴리스타이렌}})^B \quad (1)$$

[0144] 여기서, B는 1.0의 값을 가지며 A의 실험적으로 결정된 값은 대략 0.42이다.

[0146] 3차 다항식을 사용하여 수식(1)에서 얻어진 각각의 폴리에틸렌-등가 보정점을 폴리스타이렌 표준의 관찰된 용출 부피에 맞추었다.

[0147] 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량 및 z-평균 분자량은 하기 수식들에 따라 계산되었다:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i^i Wf_i}{\sum_i^i (Wf_i/M_i)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i^i (Wf_i * M_i)}{\sum_i^i Wf_i} \quad (3)$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i^i (Wf_i * M_i^2)}{\sum_i^i (Wf_i * M_i)} \quad (4)$$

[0148]

[0149] 여기서 Wf_i 는 i 번째 성분의 중량 분율이고, M_i 는 i 번째 성분의 분자량이다.

[0150]

MWD는 중량 평균 분자량(M_w) 대 수 평균 분자량(M_n)의 비로 표현되었다.

[0151]

정확한 A 값은 수식(3)을 사용하여 계산된 M_w 및 대응하는 보존 부피 다행식이 표준 선형 폴리에틸렌 단일중합체 참조의 120,000 g/mol의 공지된 M_w 값과 일치할 때까지 수식(1)에서 A 값을 조정하여 결정하였다.

[0152]

GPC 디콘볼루션:

[0153]

GPC 데이터는 2개의 분자량 성분에 대해 가장 적절한 적합성을 제공하기 위해 디콘볼루션되었다. 상업적으로 그리고 문헌 모두에서 사용 가능한 여러 가지 디콘볼루션 알고리즘이 있다. 이들은 사용된 가정에 따라 상이한 답에 이를 수 있다. 여기에 요약된 알고리즘은 두 개의 가장 가능성 있는 분자량 분포(뿐만 아니라 조정 가능한 오차항)의 디콘볼루션 문제에 최적화되어 있다. 대형 단량체 혼입 및 반응기 조건(즉, 온도, 농도)의 작은 변동으로 인한 기본 분포의 변화를 허용하기 위해 기저 함수를 정규 분포 항을 포함하도록 수정하였다. 이 항은 각 성분에 대한 기저 함수가 분자량 축을 따라 다양한 정도로 번질 수 있게 한다. 이점은 제한 사항(낮은 LCB, 완벽한 농도 및 온도 제어)에서 기저 함수는 단순하고 가장 가능성 있는 플로리(Flory) 분포가 될 것이라는 점이다.

[0154]

3개의 성분($j=1, 2, 3$)은 조정 가능한 오차 항인 제3 성분($j=3$)으로 유도된다. GPC 데이터는 정규화되어야 하며 중량 분율 대 \log_{10} 분자량 벡터로 적절하게 변형되어야 한다. 바꾸어 말하면, 디콘볼루션에 대한 각각의 전위 곡선은 높이 벡터 h_i 로 구성되고, 여기서 높이는 \log_{10} 분자량의 공지된 간격으로 보고되고, h_i 는 용출 부피 도메인에서 \log_{10} 분자량 도메인으로 적절하게 변형되었으며, h_i 는 정규화된다. 또한 이들 데이터는 Microsoft EXCEL™ 응용 프로그램에서 이용 가능하게 만들어져야 한다.

[0155]

디콘볼루션에는 몇 가지 가정이 있다. 각각의 성분 j 는 매개 변수 σ_j 를 사용하여 정상 또는 가우스 확산 함수로 콘볼루션된 가장 가능성 있는 플로리 분포로 구성된다. 그 결과 3개의 기저 함수가 카이 제곱(X^2), 최소화 루틴에서 h_i 인 GPC 데이터 벡터의 n 지점에 가장 잘 맞는 매개 변수를 찾는 데 사용된다.

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} M_i} \cdot \log_{10}^{M-h_i} \right]^2 \lambda_{j,k} = \frac{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}{10}$$

[0156]

[0157] 변수 $\text{CumND}_{j,k}$ 는 다음과 같이 매개 변수가 설정된 EXCEL™ 함수 "NORMDIST(x, mean, standard_dev, cumulative)"를 사용하여 계산된다.

[0158]

$x = \mu_j + (k-10) * \sigma_j / 3$

[0159] 평균 = μ_j

[0160] 표준 편차 = σ_j

[0161] 누적 = TRUE

[0162] 하기 표 16에 이들 변수와 정의가 요약되어 있다. 이 작업에는 EXCEL™ 소프트웨어 응용 프로그램인 Solver를 사용하는 것이 적합하다. 적절한 최소화를 위해 Solver에 제약 조건이 추가되었다.

[0163] 표 16: 변수 정의

변수 이름	정의
$\lambda_{j,k}$	성분 j, 정규 분포 슬라이스 k에 대한 가장 가능성있는 (Flory) 분포의 수 평균 분자량의 역수
σ_j	성분 j에 대한 정규(가우스) 확산 함수에 대한 시그마(분산의 제곱근).
w_j	성분 j의 중량 분율
K	정규화 항($1.0/\log_e 10$)
M_i	용출 부피 슬라이스 i의 분자량
h_i	슬라이스 i에서 $\log_{10}(\text{분자량})$ 플롯의 높이
n	Log 분자량 플롯의 슬라이스 수
i	Log 분자량 슬라이스 지수(1 내지 n)
j	성분 지수(1 내지 3)
1..k	정규 분포 슬라이스 지수
$\Delta \log_{10}M$	높이 대 $\log_{10}M$ 플롯의 $\log_{10}M_i$ 내지 $\log_{10}M_{i-1}$ 의 평균 차

[0164]

[0165] 카이 제곱 최소화에서 유도된 8개의 매개 $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, w_1$, 및 w_2 이다. 이어서, 항 w_3 은 w_1 및 w_2 에서 유도되며, 그 이유는 3개의 성분의 합이 1과 같아야 하기 때문이다. 표 II는 EXCEL 프로그램에서 사용된 Solver 제약 조건을 요약한 것이다.

[0166] 표 17: 제약 조건 요약

설명	제약 조건
최대 분율 1	$w_1 \leq 0.95$ (사용자 조정 가능)
확산 함수의 하한	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \geq 0.001$ (양수여야 함)
확산 함수의 상한	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \leq 0.2$ (사용자 조정 가능)
정규화된 분율	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

[0167]

[0168] 알아야 할 추가 제약 조건은 $\mu_j > 0$ 만 허용되는 제한을 포함하지만, Solver가 적절하게 초기화된 경우, Solver 루틴이 임의의 μ_j 를 약 0.005 미만의 값으로 이동하지 않으므로 이 제약 조건을 입력할 필요가 없다. 또한 w_j 는 모두 양수임을 알 수 있다. 이 제약 조건은 Solver 외부에서 처리될 수 있다. w_j 가 $0.0 < P_1 < P_2 < 1.0$ 의 간격을

따라 두 점을 선택함으로써 발생하는 것으로 이해되면, 이에 의해 $w_1 = P_1$, $w_2 = P_2 - P_1$ 및 $w_3 = 1.0 - P_2$ 이며, 다음 제약 P_1 및 P_2 는 w_j 에 대해 상기 요구되는 제약 조건에 상당한다.

[0169] 표 18은 옵션 탭에 있는 Solver 설정의 요약이다.

[0170] 표 18: Solver 설정

표지	값 또는 선택
최대 시간(초)	1000
반복	100
정밀도	0.000001
허용 오차(%)	5
수렴	0.001
추정	접선
도함수	전방
탐색	뉴턴법
기타 모든 선택	선택되지 않음

[0171]

[0172] μ_1 , μ_2 , w_1 및 w_2 의 값에 대한 제1 추측은 관찰된 GPC 분포에 대해 관찰된 중량 평균, 수 평균, 및 z-평균 분자량을 제공하는 두 개의 이상적인 플로리 성분을 가정함으로써 얻어질 수 있다.

$$M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w, GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n, GPC}$$

$$M_{z, GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w, GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

[0173]

[0174] 그런 다음, μ_1 , μ_2 , w_1 및 w_2 의 값이 계산된다. 이 값들은 최소 오차량 w_3 을 허용하고 최소화 단계를 위해 Solver에 들어가기 전에 표 II의 제약 조건을 충족시키도록 주의 깊게 조정해야 한다. σ_j 의 시작 값은 모두 0.05로 설정된다.

[0175] HT GPC IR로부터 육텐 함량 측정:

[0176] 육텐 함량은 Polymer Char Inc.의 IR-5 조성을 검출기를 사용하여 측정하였다. 중합체의 "메틸", "메틸렌" 및 "측정"("메틸" + "메틸렌")의 IR 고정 밴드 신호는 IR-5 조성을 모드로 수집 및 처리하였다. 조성을 검출기는 0 내지 40의 육텐 중량% 및 하나의 폴리육텐(PO) 단일중합체(100 중량% 육탄)를 갖는 11 메탈로센 용액 제조 에틸렌/육텐 (EO) 공중합체를 사용하여 보정하였다. 모든 중합체는 각각 약 40K 또는 100K의 MW를 갖는다. 피크 위치의 신호를 보정에 사용하였다. 이를 EO 공중합체와 PO 공중합체에 육텐 중량%와 IR-5 "메틸"/"측정" 신호

비율의 선형 관계가 만들어졌다.

[0177] 수지의 옥텐 중량% 분포는 IR-5 "메틸"/"측정" 신호와 옥탄 중량%와 IR-5 "메틸"/"측정"신호 비율의 선형 보정을 사용하여 얻어졌다. 중합체 사슬 말단 효과는 각 사슬의 말단에서 하나의 바이닐 및 메틸로 정정되었다.

[0178] 이중모드 수지의 경우, 각 분획물의 옥텐 중량%는 다음과 같이 계산하였다. 고 중량 분율(주 피크)의 경우, 주 피크 면적에서의 분포 곡선의 평탄역을 사용하여 옥텐 중량%를 계산하였다. 저 중량 분율 면적(작은 피크)의 경우, 주 피크의 오염을 피하기 위해 좁은 MW 범위(log MW 척도에서 0.3)에서 옥텐 중량%를 계산하고 용출 저농도 말단에서 산란 옥텐 중량% 신호를 계산했다.

[0179] **굴곡 탄성률:** 굴곡 탄성을 시험은 73°F 및 50% 상대 습도에서 40시간 이상 컨디셔닝한 후 2mm/분에서 ISO 178 또는 0.05 인치/분에서 ASTM D790에 따라 수행되었다. 1% 할선 탄성률(secant modulus)은 적어도 5개의 시편에 대한 평균으로 보고되었다. 시편은 시험을 위해 사출 성형된 ISO A 또는 ASTM D638 유형 I 인장봉에서 채취하였다.

[0180] **아이조드 충격 강도:** 노치 아이조드 충격 시험은 62mm x 19mm x 3.175mm 치수를 갖는 ASTM D638, 유형 1 인장봉에서 절단한 사출 성형된 ASTM 시편상에서 수행되었다. 샘플을 노처(notcher)를 사용하여 노치하여 ASTM D256에 따라 노치 깊이 10.16 ± 0.05 mm를 생성하였다. 23, 0 및 -40°C의 시험 온도에서 ASTM D256을 사용하여 각 샘플의 5개의 시편을 시험하였다. kJ/m²의 에너지 값이 보고되었다.

[0181] **샤르피 충격 강도:** 노치 샤르피 충격 시험은 ISO A 인장봉에서 절단한 사출 성형된 ISO 시편상에서 수행되었다. ISO 179에 따라 노처를 사용하여 샘플을 노치하였다. 23, 0 및 -30°C의 시험 온도에서 ISO 179를 사용하여 각 샘플의 10개의 시편을 시험하였다. kJ/m²의 에너지 값이 보고되었다.

[0182] **인장:** 인장 특성은 사출 성형된 ASTM D638, 유형 1 인장봉 및 분당 2 인치의 크로스헤드 속도를 사용하는 ASTM D638 또는 사출 성형된 ISO A 인장봉 및 50 mm/분의 크로스헤드 속도를 사용하는 ISO 527에 따라 측정되었다.

[0183] 시차 주사 열량분석법(DSC)이 중합체(예컨대, 에틸렌계(PE) 중합체)의 결정화도를 측정하는 데 사용된다. 약 5 내지 8 mg의 중합체 샘플을 칭량하고 DSC 팬(pan)에 위치시킨다. 닫힌 대기를 보장하기 위해 팬상에 뚜껑을 주름밀봉(crimp)하였다. 샘플 팬을 DSC 셀에 넣은 다음 PE의 경우 약 10°C/분의 속도로 180°C의 온도(폴리프로필렌 또는 "PP"의 경우 230°C)로 가열한다. 샘플을 이 온도에서 3분간 유지한다. 그런 다음 샘플을 PE의 경우 10°C/분의 속도로 -60°C의 온도(PP의 경우 -40°C)로 냉각시키고 3분 동안 해당 온도에서 등온 유지한다. 다음에 샘플을 완전히 용융될 때까지 10°C/분의 속도로 가열한다(제2 가열). % 결정화도는 제2 가열 곡선에서 결정된 용해열(H_f)을 PE의 경우 이론적인 용해열 292 J/g(PP의 경우 165 J/g)로 나눈 다음, 이 수량에 100을 곱하여 계산한다(예를 들면, % 결정화도 = (H_f / 292 J/g) × 100 (PE의 경우)).

[0184] 달리 언급하지 않는 한, 각 중합체의 융점(T_m)은 제2 가열 곡선(피크 T_m)으로 결정되고, 결정화 온도(T_c)는 제1 냉각 곡선(피크 TC)으로 결정된다. DSC와 관련하여 선형 기준치에 대한 최대 가열 유속에서의 온도가 융점으로 사용된다. 선형 기준치는 용융 시작점(유리 전이 온도 초과)에서 용융 피크의 종료점까지로 구성된다. 예를 들어, 온도는 실온에서 10 °C/분으로 200°C까지 상승되고, 200°C에서 5분간 유지되고, 10°C/분으로 0°C로 감소되며, 0°C에서 5분간 유지될 수 있고, 그 후 10 °C/분으로 0°C에서 200°C까지 상승될 수 있으며, 이 제2 가열 사이클에서부터 데이터를 취할 수 있다.

[0185] 고온 액체 크로마토그래피(HTLC): 고온 액체 크로마토그래피 실험 방법 계측은 HTLC 실험이며, 이는 사소한 변형으로 공개된 방법에 따라 수행된다(문헌 [Lee, D.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; Lyons, J. W.; Bonner, J. M.; Pell, R. J.; Shan, C. L. P.; Huang, T. J. *Chromatogr. A* 2011, 1218, 7173]). 2개의 Shimadzu(Columbia, MD, USA) LC-20AD 펌프가 각각 테칸 및 트라이클로로벤젠(TCB)을 전달하는 데 사용된다. 각각의 펌프는 10:1 고정 유동 분리기(splitter)(부품 번호: 620-P020-HS, Analytical Scientific Instruments Inc., CA, USA)에 연결된다. 분리기는 제조자에 따라 H₂O 0.1 mL/분으로 1500 psi의 압력 강하를 갖는다. 두 펌프의 유속은 0.115 mL/분으로 설정된다. 분리된 후, 부(minor) 유량은 테칸과 TCB 둘 다에 대해 0.01 mL/분이고, 수집된 용매를 30분 넘게 칭량하여 결정된다. 수집된 용출액의 부피는 실온에서 용매의 질량 및 밀도에 의해 결정된다. 부 유량은 분리를 위해 HTLC 컬럼으로 전달된다. 주(major) 유량은 용매 저장조로 다시 보내진다. Shimadzu 펌프의 용매를 혼합하기 위해 분리기 뒤에 50-μL 혼합기(Shimadzu)를 연결한다. 이어서, 혼합 용매가 Waters(Milford, MA, USA) GPCV2000의 오븐에서 인젝터로 전달된다. Hypercarb™ 컬럼(2.1 × 100

mm, 5 μm 입자 크기)이 인젝터와 10-포트 VICI 밸브(Houston, TX, USA) 사이에 연결된다. 밸브에는 2개의 60- μL 샘플 루프가 장착되어 있다. 밸브는 1차원(D1) HTLC 컬럼에서 2차원(D2) SEC 컬럼으로 용출액을 연속적으로 샘플링하는 데 사용된다. Waters GPCV2000 및 PLgel Rapid™-M 컬럼(10 \times 100mm, 5 μm 입자 크기)의 펌프가 D2 크기 배제 크로마토그래피(SEC)용 VICI 밸브에 연결된다. 문헌 [Brun, Y.; Foster, P. J. Sep. Sci. 2010, 33, 3501]에 기재된 바와 같이 대칭 구성이 연결을 위해 사용된다. 이중 각도(dual-angle) 광 산란 검출기(PD2040, Agilent, Santa Clara, CA, USA)와 IR5 적외선 흡광 검출기를 농도, 조성 및 분자량을 측정하기 위해 SEC 컬럼 뒤에 연결한다.

[0186] **HTLC 분리:** 바이알을 160°C에서 2시간 동안 부드럽게 훈들어 약 8 mL의 데칸에 대략 30mg을 용해시킨다. 데칸은 400 ppm BHT(2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀)를 라디칼 스캐빈저로서 함유한다. 이어서, 샘플 바이알을 주사용 GPCV2000의 오토샘플러로 옮긴다. 오토샘플러, 인젝터, Hypercarb 및 PLgel 컬럼, 10-포트 VICI 밸브, 및 LS와 IR5 검출기의 온도는 분리하는 내내 140°C로 유지된다.

[0187] 주입 전 초기 조건은 다음과 같다. HTLC 컬럼의 유속은 0.01 mL/분이다. D1 Hypercarb 컬럼의 용매 조성은 100% 데칸이다. SEC 컬럼의 유속은 실온에서 2.51 mL/분이다. D2 PLgel 컬럼의 용매 조성은 100% TCB이다. D2 SEC 컬럼의 용매 조성은 분리하는 내내 변하지 않는다.

[0188] 샘플 용액의 311- μL 분액이 HTLC 컬럼으로 주입된다. 주입은 하기 기재된 구배를 유발한다.

[0189] 0~10분, 100% 데칸/0% TCB;

[0190] 10~651분, TCB는 0% TCB에서 80% TCB로 선형 증가된다.

[0191] 주입은 또한 EZChrom™ 크로마토그래피 데이터 시스템(Agilent)을 사용하여 15° 각도(LS15)에서 광 산란 신호의 수집과 IR5 검출기(IR_{측정} 및 IR_{메틸})의 "측정" 및 "메틸"신호를 유발한다. 검출기의 아날로그 신호는 SS420X 아날로그-디지털 변환기를 통해 디지털 신호로 변환된다. 수집 주파수는 10 Hz이다. 주입은 또한 10-포트 VICI 밸브의 스위치를 작동시킨다. 밸브의 스위치는 SS420X 변환기의 릴레이 신호에 의해 제어된다. 밸브는 3분마다 개폐된다. 크로마토그램은 0에서 651분 사이에 수집된다. 각각의 크로마토그램은 651/3 = 217 SEC 크로마토그램으로 구성된다.

[0192] 구배 분리 후, 0.2 mL의 TCB 및 0.3 mL의 데칸을 사용하여 다음 분리를 위해 HTLC 컬럼을 세정 및 재평형시킨다. 이 단계의 유속은 0.2 mL/분이며, 혼합기에 연결된 Shimadzu LC-20 AB 펌프에 의해 전달된다.

[0193] **HTLC의 데이터 분석:** 651분 원 크로마토그램을 먼저 전개하여 217 SEC 크로마토그램을 제공한다. 각각의 크로마토그램은 2D 용출 부피 단위로 0 내지 7.53 mL이다. 이어서, 적분 한계가 설정되고 SEC 크로마토그램이 스파이크 제거, 기준치 보정 및 평활화를 거친다. 처리는 기존 SEC에서 다중 SEC 크로마토그램의 배치(batch) 분석과 유사하다. 모든 SEC 크로마토그램의 합을 검사하여 피크의 좌변(상한 적분 한계)과 우변(하한 적분 한계)이 모두 기준치에서 0인지 확인한다. 그렇지 않으면, 적분 한계가 조정되어 처리가 반복된다.

[0194] 1에서 217까지의 각각의 SEC 크로마토그램 n 은 HTLC 크로마토그램에서 X-Y 쌍을 산출하며, 여기서 n 은 분수이다:

$$X_n = \text{용출 부피 (mL)} = D1 \text{ 유속} \times n \times t \text{ 스위치}$$

여기서 t 스위치 = 3분은 10-포트 VICI 밸브의 스위치 시간이다.

$$Y_n = \text{신호 세기 (전압)} = \sum_{\text{피크 개수}}^{\text{피크 종료}} IR_{\text{측정},n}$$

[0195] [0196] 상기 수식은 $IR_{\text{측정}}$ 신호를 예로서 사용한다. 수득된 HTLC 크로마토그램은 용출 부피의 함수로서 분리된 중합체 성분의 농도를 나타낸다. 정규화된 $IR_{\text{측정}}$ HTLC 크로마토그램은 Y가 dW/dV로 표시되며 용출 부피에 대한 정규화된 중량 분율을 의미한다.

[0197] 데이터의 X-Y 쌍은 $IR_{\text{메틸}}$ 및 LS15 신호에서도 수득된다. $IR_{\text{메틸}}/IR_{\text{측정}}$ 의 비는 보정 후 조성을 계산하는 데 사용된다. LS15/ $IR_{\text{측정}}$ 의 비는 보정 후, 중량 평균 분자량(M_w)을 계산하는 데 사용된다.

[0198] 보정은 Lee 등의 상기 문헌의 절차에 따른다. 프로필렌 함량이 20.0, 28.0, 50.0, 86.6, 92.0 및 95.8 중량%인

고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 아이소택틱 폴리프로필렌(iPP) 및 에틸렌-프로필렌 공중합체가 $IR_{\text{메틸}}/IR_{\text{측정}}$ 보정 표준으로 사용된다. 표준의 조성은 NMR에 의해 측정된다. 표준은 IR5 검출기가 있는 SEC에 의해 실행된다. 표준의 수득된 $IR_{\text{메틸}}/IR_{\text{측정}}$ 비는 그들의 조성의 함수로서 플롯되어, 보정 곡선이 산출된다.

[0199] HDPE 참조가 루틴 LS15 보정에 사용된다. 참조의 M_w 는 LS와 RI(굴절률) 검출기와 104.2 kg/mol로서 GPC에 의해 미리 결정된다. GPC는 NPC 1475를 GPC의 표준으로 사용한다. 표준은 NIST에 의해 52.0 kg/mol의 인증값을 가진다. 7 내지 10mg의 표준을 160°C에서 8-mL 테ikan에 용해시킨다. 용액을 100 % TCB의 HTLC 컬럼에 주입한다. 중합체를 일정한 100% TCB하에 0.01 mL/분으로 용출한다. 따라서 중합체의 피크가 HTLC 컬럼의 공극 부피에서 나타난다. 보정 상수 Ω 는 총 LS15 신호(A_{LS15})와 총 $IR_{\text{측정}}$ 신호($A_{IR,\text{측정}}$)로 결정된다:

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR,\text{측정}} M_w}$$

[0200]

[0201] 실험 LS15/ $IR_{\text{측정}}$ 비는 Ω 를 통해 M_w 로 전환된다.

[0202]

자일렌 가용성 분획 분석: 환류 조건하에 2시간 동안 200 mL o-자일렌에 용해된 계량된 양의 수지를 사용하여 수행한다. 그런 다음 용액은 온도 조절 수조에서 25°C로 냉각시켜 자일렌 불용성(XI) 분획물의 결정화를 허용한다. 일단 용액이 냉각되고 불용성 분획물이 용액에서 침전되면, 여과지를 통한 여과에 의해 자일렌 불용성 분획물에서 자일렌 가용성(XS) 분획물의 분리가 이루어진다. 나머지 o-자일렌 용액은 여액에서 증발된다. XS 및 XI 분획물 모두를 100°C의 진공 오븐에서 60분 동안 건조시킨 다음 칭량한다.

[0203]

^{13}C 핵 자기 공명(NMR)은 다음을 포함한다:

[0204]

샘플 제조: 10 mm NMR튜브에 있는 0.21g의 샘플에 크롬 아세틸아세토네이트(완화제) 중 0.025 M인 테트라클로로에탄-d2/오쏘다이클로로벤젠의 50/50 혼합물 약 2.7g을 첨가하여 샘플을 제조한다. 튜브와 그 내용물을 150°C로 가열하여 샘플을 용해시켜 균질화한다.

[0205]

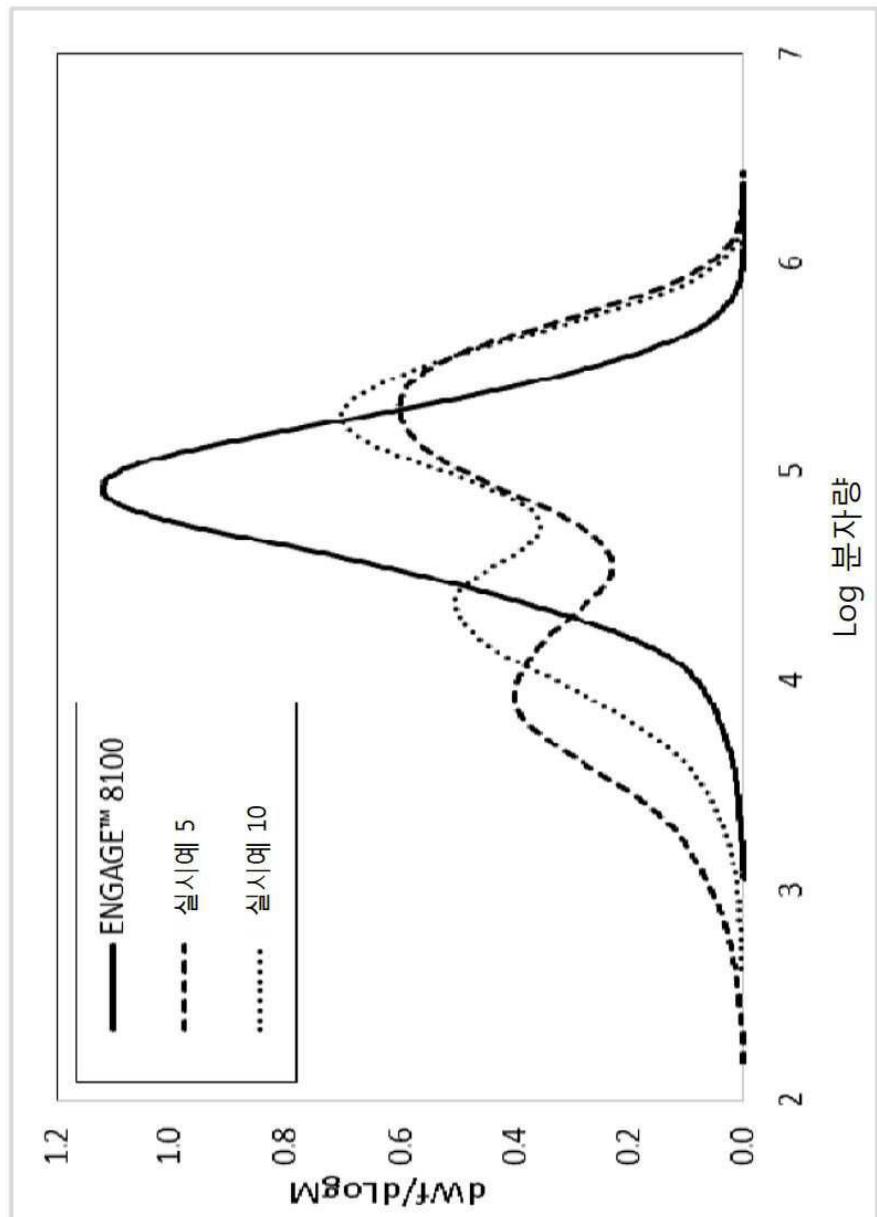
데이터 수집 매개 변수: 데이터는 Bruker Dual DUL 고온 CryoProbe가 장착된 Bruker 400 MHz 분광기를 사용하여 수집한다. 데이터는 데이터 파일 당 320 과도신호(transient), 7.3초 펄스 반복 지연(6초 지연 + 1.3초 획득 시간), 90도 플립 각도 및 125°C의 샘플 온도로 역계이트화 디커플링을 사용하여 획득된다. 모든 측정은 잡긴 모드에서 비회전 샘플로 이루어진다. 가열된 (130°C) NMR 샘플 교환기에 삽입하기 직전에 샘플을 균질화하고 데이터 획득 전 15분 동안 프로브에서 열적으로 평형을 유지하도록 한다.

[0206]

청구된 요지의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 기술된 구현예에 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는 수정 및 변형이 첨부된 청구 범위 및 그 균등물의 범위 내에 있다면, 기술된 구현예의 그러한 수정 및 변형을 포함하도록 의도된다.

도면

도면1



도면2

