



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월02일
 (11) 등록번호 10-0906029
 (24) 등록일자 2009년06월26일

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006.01) *B29C 49/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7009610
 (22) 출원일자 2003년11월26일
 심사청구일자 2007년11월30일
 (85) 번역문제출일자 2005년05월27일
 (65) 공개번호 10-2005-0088087
 (43) 공개일자 2005년09월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2003/005149
 (87) 국제공개번호 WO 2004/048468
 국제공개일자 2004년06월10일
 (30) 우선권주장
 0227666.5 2002년11월27일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문현

JP소화59047242 A
 JP2003507538 A
 JP2003507493 A
 EP1201713 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김종섭

(54) 폴리에틸렌 조성물로서의 용도

(57) 요 약

본 발명은 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 공중합체 20 내지 50중량% 및 저중량평균 분자량의 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물의 폴리에틸렌 물품 제조의 용도로서, 상기 조성물의 폴리에틸렌은 935 내지 965kg/m³의 밀도, 60000 내지 300000g/mol의 중량평균분자량, 190°C에서 0.1 내지 10g/10min.의 MFR_{2,16} 및 2.5 내지 20의 분자량 분포(MWD)을 가지며, 상기 공중합체는 0.006 내지 9몰%의 공단량체 함량, 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지의 갈래도를 가지며, 상기 에틸렌 중합체는 939 내지 975kg/m³의 밀도 및 20000 내지 200000g/mol의 중량평균분자량을 가지는 폴리에틸렌 물품 제조의 용도를 제공한다.

(72) 발명자

에클린트 한스

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

헬란트 이렌

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

요한슨 솔베이크

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

슬탄 베른트 아케

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

말베르그 안넬리

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

노르트 바르호이그 카트린

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

발터 필립

핀랜드 핀-06101 포르부 보레알리스 테크놀로지 오
와이

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌 및 C_{3-20} 알파 올레핀 공단량체의 공중합체 20 내지 40중량% 및 저중량평균 분자량의 에틸렌 중합체 60 내지 80중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로서, 상기 조성물의 폴리에틸렌은 935 내지 965kg/m³의 밀도, 60000 내지 300000g/mol의 중량평균 분자량, 190°C에서 0.1 내지 10g/10min.의 MFR_{2,16} 및 2.5 내지 10의 분자량 분포(MWD)을 가지며, 상기 공중합체는 0.006 내지 9몰%의 공단량체 함량, 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지의 갈래도를 가지며, 상기 중합체는 939 내지 975kg/m³의 밀도 및 20000 내지 200000g/mol의 중량평균 분자량을 가지는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 공중합체는 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 500 내지 1500Pa.s의 에타 300 값 및 1300 내지 80000Pa.s의 에타 0.05 값을 가지는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 1000Pa.s 미만의 에타 300 값 및 130000Pa.s 미만의 에타 0.05 값을 가지는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 6

제 1항, 제 3항, 제 4항, 제 5항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌 조성을 압출, 캐스팅 또는 몰딩하는 단계를 포함하는 폴리에틸렌 물품의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 공중합체는 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉진에 촉진된 에틸렌 및 C_{3-20} 알파 올레핀 공단량체의 중합에 의하여 생성된 폴리에틸렌 물품의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 조성을 블로우 성형하는 단계를 포함하는 폴리에틸렌 물품의 제조방법.

청구항 9

제 1항, 제 3항, 제 4항, 제 5항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌 조성을 제조된 폴리에틸렌 물품.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 조성을 블로우 성형함으로써 제조되는 폴리에틸렌 물품.

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리에틸렌(PE) 조성물 및 폴리에틸렌 생산품에 관한 것이며, 또 그 개선에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 폴리에틸렌 생산품, 예를 들면, 용기, 필름, 파이프, 케이블 자켓 등은 흔히 가혹한 환경하에서 기계적인 응력 및 충격의 영향을 받기 쉬우나 그 사용기간을 연장할 수 있다. 바람직한 내구성을 가진 블로우 성형된 물품을 생산하는 중합체의 능력 중에서 하나의 척도는 환경적 응력 균열 저항성(environmental stress crack resistance: ESCR)으로 알려진 파라미터이다. ESCR 이외에도 폴리머의 다른 성질, 특히 가공성, 강성도, 압력 저항성, 투명성, 유연성, 밀도, 수축, 기계적 강도, 표면 마무리, 충격 저항성 및 다른 연관된 성질들이 중요하다.

<3> 단일점 촉매(single-site catalyst, 예를 들면, 메탈로센)를 사용하여 제조한 에틸렌 공중합체는 동종 공단량체 결합으로 인해 일반적으로 (ESCR 및 다크 드롭(dark drop)을 포함하여) 우수한 기계적 성질을 보여주는 반면에, 비교적 좁은 분자량 분포를 가지고 있기 때문에 얇은 벽이 있는 생산품을 생산하는 적용품에서 비교적 열등한 가공성(예를 들면, 낮은 층밀림 얇아지기(shear thinning), 낮은 임계 층밀리기 속도, 플로우 결함, 팽창 등)을 가진다.

<4> 중합체에 장쇄 가지치기를 도입함으로써, 예를 들면, 가교된 비스-인데닐 메탈로센 촉매를 사용함으로써, η -결합 고리 중 하나가 해테로사이클릭인 비가교된 메탈로센(예를 들면, C₃NB 고리)을 사용함으로써, 또는 σ -결합 부분에 커플링된 η -결합 부분을 포함하는 이작용기성 리간드에 의하여 착물을 형성한 금속을 갖는 메탈로센을 사용함으로써 이 문제점은 (예를 들면 DOW에 의하여) 해결되었다.

<5> 대신에 비교적 고 단쇄갈래도(degree of short chain branching)를 가진 비교적 적은 양의 고분자량 성분을 가진 바이모달 폴리에틸렌을 생산함으로써 이 문제를 더 잘 해결할 수 있다는 것을 알아냈다.

<6> 종래기술에서 알려진 바와 같이, 동일한 또는 다른 촉매를 사용한 다단계 중합 반응에 의하여, 단일점(예를 들면, 메탈로센) 촉매와 다른 촉매(예를 들면, 지글러 나타(Ziegler Natta) 또는 크로뮴-형 촉매)를 조합하고 선택적으로 동일한 캐리어 상에서 사용함으로써, 또는 두 개 또는 그 이상의 별도로 제조된 중합체와 블렌딩함으로써 바이모달 중합체를 제조할 수 있다.

<7> 예를 들면, 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐) 하프늄 착물(bis (n-butyccyclopentadienyl) hafnium complexes)과 같은 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매를 사용함으로써 고 단쇄 가지치기를 지닌 고분자량 성분을 제조할 수 있다. 그 결과 제조된 바이모달 폴리에틸렌은 기계적인 성질(예를 들면, 고 환경적 응력 균열 저항성) 및 가공성(예를 들면, 층밀림 얇아지기, 탄성 및 팽창의 측면에서) 모두 우수하기 때문에 사용기간을 연장하거나 가혹한 환경에서 사용하는 것을 필요로 하는 제품 뿐만 아니라 비교적 얇은 벽이 있는 제품의 제조의 사용에서 이상적으로 작용한다.

발명의 상세한 설명

<8> 그리하여 본 발명의 한 양태에 있어서, 특히 블로우 성형 가공에서, 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 공중합체 20 내지 50중량% 및 저중량평균 분자량의 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물의 폴리에틸렌 물품 제조의 용도로서, 상기 조성물의 폴리에틸렌들은 모두 935 내지 965kg/m³의 밀도, 60000 내지 300000g/mol의 중량평균 분자량, 190°C에서 0.1 내지 10g/10min.의 MFR_{2,16}, 바람직하게는 190°C에서 적어도 0.5g/10min. 이상의 MFR₅(특히 적어도 0.7g/10min, 예를 들면, 1.0g/10min. 까지의), 및 2.5 내지 20의 분자량 분포(MWD)(바람직하게는 3.5 내지 10)을 가지며, 상기 공중합체는 0.006 내지 9몰%의 공단량체 함량, 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지의 갈래도를 가지며, 상기 에틸렌 중합체는 939 내지 975kg/m³의 밀도 및 20000 내지 200000g/mol의 중량평균 분자량, 및 바람직하게는 단일중합체인 폴리에틸렌 물품 제조의 용도를 제공한다.

<9> 공중합체의 중량평균 분자량은 전체 중합체가 특정한 분자량 조건을 만족할 수 있도록 선택될 것이다. 전형적으로 혼합률을 사용하여 측정한 공중합체의 Mw은 z보다 작거나 같을 것이다. 여기서 z는 다음과 같다.

수학식 1

$$z = 10^{\frac{(((x/((1/df)-((1-x)/d1)))-a)/b)}{}}$$

- <11> (상기 식에서 $a \geq 1106.5$, 바람직하게는 $1106.5-1126.5$, 특히 약 1116.5,
- <12> $b \geq -31.86$, 바람직하게는 -28.86 내지 -31.86 , 특히 약 -29.86 ,
- <13> $x = wh/(w_1 + wh)$,
- <14> wh = 조성물에서의 상기 중합체 및 상기 공중합체의 전체 중량%에 대한 상기 공중합체의 중량%
- <15> w_1 = 조성물에서의 상기 중합체 및 상기 공중합체의 전체 중량%에 대한 상기 중합체의 중량%
- <16> df = 조성물의 밀도(kg/m^3), 상기 공중합체 및 상기 중합체만을 포함, 및
- <17> d_1 = 상기 중합체의 밀도(kg/m^3)
- <18> 어떤 면에서는, 예를 들면 미리 준비된 에틸렌 중합체를 혼합함으로써 조성물을 제조할 때 공중합체의 분자량을 직접 측정하는 것이 가능할 수 있으나, 어떤 조건에서는 가능하지 않을 수도 있다. 이 경우에는 이단계 중합 반응의 2차 중합 단계에서 공중합체가 생성된다면, 분자량은 잘 알려진 혼합률로부터 계산할 수 있다.

수학식 2

- <19> $M_{wf} = x \cdot M_{wh} + (1-x) M_{w1}$
- <20> 상기 식에서 M_{wf} , M_{wh} 및 M_{w1} 는 조성물, 공중합체 및 에틸렌 중합체의 중량평균 분자량이며, x 는 상기에 정의된 바와 같다.
- <21> 실시예에 있어서, 공중합체의 분자량(M_w)은 일반적으로 150000 내지 800000g/mol, 특히 250000 내지 450000g/mol의 범위에 있을 것이다.
- <22> 본 발명의 조성물에서 공중합체는 (Macromolecules 33:1254 (2000)의 식 (5)에 정의된 대로) 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지, 바람직하게는 0.05 내지 40, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 30, 특히 0.1 내지 15의 갈래도(DB) 값을 가진다.
- <23> 본 발명의 다른 양태에 있어서, 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%, 및 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매에 의하여 촉진된 에틸렌 및 C_{3-20} 알파-올레핀 공단량체의 중합에 의하여 생성된 고중량평균 분자량 공중합체 20 내지 50중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물을, 특히 바람직하게는 블로우 성형을 사용함으로써 폴리에틸렌 물품 제조의 용도를 제공하며, 상기 조성물의 에틸렌 중합체 및 공중합체 모두 2.5 내지 20의 분자량 분포 및 935 내지 965kg/m³의 밀도를 가진다.
- <24> 상기 폴리에틸렌 조성물은 별도로 준비된 에틸렌 중합체를 혼합함으로써 제조할 수 있으나 바람직하게는 두개 또는 그 이상의 다른 촉매를 사용한 단단계 중합을 통하여 또는 더욱 바람직하게는 2 또는 그 이상의 단계의 중합 반응에 의하여, 예를 들면, 하나 또는 그 이상의 반응기 내에서 하나 또는 그 이상의 촉매를 사용하여 제조 할 수 있다. 특히 바람직하게는 예를 들면 WO 92/12182, EP-A-778289 및 WO 96/18662의 실시예에 기재된 바와 같은 일렬로 배열된 적어도 두 개 이상의 반응기를 사용함으로써 제조할 수 있으며, 특히 하나 또는 그 이상의 가스상 반응기가 슬러리 루프 반응기 뒤에 온다.
- <25> 조성물은 비교적 낮은 분자량의 에틸렌 중합체 및 비교적 높은 분자량의 에틸렌 공중합체를 포함한다.
- <26> 비교적 낮은 분자량의 중합체는 에틸렌 및 거기에 공중합가능한 공단량체(예를 들면, C_{3-20} 알파-올레핀, 더욱 상세하게는 C_{3-12} 알파-올레핀, 특히 프로필렌)의 공중합체일 수 있지만, 에틸렌 단일중합체가 바람직하다. 저분자량 중합체가 에틸렌 공중합체일 때, 바람직하게는 5mol%까지, 바람직하게는 4mol%까지, 더욱 바람직하게는 1mol%까지의, 특히 바람직하게는 0.5mol% 미만의 공단량체 함량을 가진다. 저분자량 중합체가 갈래도가 바람직하게 가능한 낮은 공중합체일 때, 예를 들면 상기 중합체는 바람직하게는 2.5 미만의 갈래도(DB)를 가진다.
- <27> 2단계 또는 그 이상의 단계의 중합을 통하여 상기 조성물을 제조할 때, 저분자량 중합체는 바람직하게는 고분자량 공중합체 전에, 예를 들면 슬러리 루프 반응기 후에 가스상 반응기를 사용함으로써 제조된다. 바람직한 실시예에서, 단일중합체는 바람직하게는 슬러리 루프 반응기에서 제조되며, 상기 공중합체는 그 후에 가스상 반응기내에서 바람직하게 제조된다.
- <28> 고분자량 중합체는 에틸렌 및 C_{3-20} 알파-올레핀 공단량체, 바람직하게는 C_{4-20} 공단량체, 특히 C_{4-10} 공단량체의

공중합체이다.

<29> 저분자량 중합체는 바람직한 분자량 및 밀도 특성을 가진 단일중합체를 생성할 수 있는 모든 단일점 촉매를 사용함으로써 제조할 수 있다. 그러나 선택적으로 가교된 비스-*n* 리간드 메탈로센 촉매를 사용하는 것이 바람직하나, 특히 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매, 특히 지지된 (즉, 이종) 형태의 메탈로센 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 적절한 에틸렌 중합 촉매, 그 제조법 및 그 용도가 기재된 특허 및 과학문헌들은 많다.

<30> 상기에서 언급한 바와 같이, 공중합체는 바람직하게는 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매, 예를 들면 하기 식의 화합물을 이용하여 제조된다.

화학식 1

<31> $(C_5R_5)_2MX_a$

<32> 상기 식에서 R은 각각 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌, 하이드로카르빌옥시, 하이드카르빌실릴, 또는 하이드로카르빌실록시기이고; M는 전이금속, 란탄족 원소 또는 악티늄족 원소이며, 바람직하게는 4족 내지 6족의 전이금속, 더욱 바람직하게는 4족 전이금속, 특히 하프늄 또는 지르코늄이고; X는 배위 또는 비배위 부분(예를 들면, 할로겐화물 이온, 수소, 비스하이드로카르빌아마이드 또는 하이드로카르빌기); 및 a는 0 또는 양의 정수이고, 그 값은 $(C_5R_5)_2MX_a$ 의 전체 전하가가 0이 되도록 가진다.

<33> 많은 이러한 화학식 1의 화합물은 과거 20년 동안 과학 및 특허 문헌을 통하여 알려져 왔다.

<34> R과 동일한 예는 수소, C₁₋₂₀의 알킬, C₂₋₂₀의 알케닐, C₂₋₂₀의 알키닐, C₃₋₁₂의 사이클로알킬, C₆₋₂₀의 아릴, C₁₋₄의 알킬-C₆₋₂₀의 아릴, 및 C₆₋₂₀의 아릴-C₁₋₄의 알킬을 포함한다. 이러한 작용기에서의 알케닐, 알키닐 및 알킬 부분은 선형 또는 가지가 있는 형태일 수 있다.

<35> 화학식 1의 화합물이 하이드로카르빌기를 포함할 때, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알케닐기, 더욱 바람직하게는 C₁₋₆의 알킬기이다. C₅R₅기는 바람직하게는 하나 또는 2개 이상의 C₁₋₆의 알킬 R기를 포함하는 작용기, 특히 메틸 또는 n-부틸기이다.

<36> 특히 바람직하게는 화학식 1의 화합물은 동일하고 적어도 하나 이상의 R이 알킬인 두개의 C₅R₅기를 포함한다. 한 특히 바람직한 화학식 1의 화합물은 (nBu-Cp)₂Hf Cl₂이며, 이 제조방법은 WO 99/29737 및 EP-A-620229에 기재되어 있다. 다른 바람직한 촉매는 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)하프늄 또는 지르코늄 착물, 특히 두 개의 X기가 염소이거나 하나의 X가 염소이고 다른 것은 N(CH₃)₂인 착물(WO 00/34341)을 포함한다.

<37> 에틸렌 중합을 위한 촉매는 바람직하게는 예를 들면, 다공성의 무기 또는 유기 미립자, 전형적으로 실리카 상에 (즉, 이종으로) 지지되어 있다. 지지 메탈로센 촉매의 제조는 예를 들면, WO 95/12622에 기재되어 있다.

<38> 에틸렌 중합체의 제조에 사용된 촉매 시스템은 종래기술에서와 같이, 조촉매 또는 촉매 활성제, 예를 들면 알루목산(alumoxane)과 같은 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 조촉매로서 메틸알루목산(methylalumoxane, MAO)을 사용하는 것이 바람직하며, 메탈로센:알루목산 반응 생성물을 다공성 미립자 지지체에 침지시킴으로써 촉매 시스템을 제조하는 것 또한 바람직하다. 이는 종래기술이며, WO 95/12622의 실시예에 기재되어 있다.

<39> 특히 바람직하게는 동일한 촉매 시스템이 저분자량 및 고분자량 중합체 모두, 예를 들면 (nBu-Cp)₂Hf Cl₂/MAO/실리카의 제조를 위하여 사용된다.

<40> 중합 반응의 진행은 종래 방식으로 조절되어 바람직한 무게비에서 바람직한 성질을 가진 중합체가 생성되도록 할 수 있다. 그리하여 온도, 압력, 단량체 첨가, 수소 첨가, 반응기 체류시간 등을 종래의 방식으로 조절하여 바람직한 성질을 가진 조성물을 생성하게 할 수 있다.

<41> 에틸렌 공급원료는 미량의 고급 올레핀을 포함할 수 있기 때문에, 에틸렌 단일중합체도 이와 마찬가지로 그 구조내에 결합될 미량의 공단량체를 가질 수 있다는 것이 인정될 것이다. 그럼에도 불구하고 이러한 중합체는 산업적인 측면에 의하여 에틸렌 단일중합체로 고려된다.

<42> 저 및 고분자량 중합체 사이의 중량비는 4:1 내지 1:1, 바람직하게는 7:3 내지 3:2이다.

- <43> 저분자량 중합체는 939 내지 975kg/m³, 바람직하게는 950 내지 973kg/m³의 밀도를 가진다. 중량평균 분자량은 20000 내지 200000g/mol, 바람직하게는 20000 내지 150000g/mol이다. MFR_{2,16}(190°C, ISO 1133에 따라 측정)는 바람직하게는 0.6 내지 800g/10min., 더욱 바람직하게는 20 내지 300g/10min.이다.
- <44> 고분자량 공중합체는 바람직하게는 855 내지 960kg/m³, 더욱 바람직하게는 890 내지 955kg/m³, 특히 900 내지 940kg/m³, 특히 바람직하게는 930kg/m³미만의 밀도를 가진다. 고분자량 공중합체의 FRR_{21/5}는 바람직하게는 적어도 19이상, 예를 들면, 20 내지 35이며, 특히 22 내지 25이다. 공중합체의 190°C에서의 MFR_{2,16}은 바람직하게는 적어도 0.4g/10min.이상, 특히 적어도 0.45g/10min이상, 예를 들면, 0.45 내지 0.6g/10min이다. 공단량체는 바람직하게는 C₆₋₁₀ 알파 올레핀, 특히 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 공단량체의 투입은 바람직하게는 0.01 내지 7몰%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5몰%이다. 공단량체는 투입은 예를 들면, Randall, J. Macromol. Sci-Macromol. Chem. Phys. C29:201(1989)에 기재된 FT-IR 또는 NMR, 또는 ASTM-D2238 92에 의하여 결정될 수 있다.
- <45> 상기 본 발명에 따른 폴리에틸렌 조성물은 에틸렌 중합체 이외에 착색제, 광보호제, 산화방지제, 충전제 등과 같은 부가 성분을 더 포함할 수 있다. 이들은 일반적으로 조성물의 작은 부분, 전형적으로 겨우 총 조성물 중량의 10중량%만을 형성할 것이다. 일반적으로 상기한 첨가제가 사용된다면 이러한 첨가제와 함께 에틸렌 중합체를 펠릿화시킴으로써 조성물을 제조할 수 있을 것이다. 조성물 그 자체는 본 발명의 또 다른 양태를 형성한다.
- <46> 조성물은 종래의 작동 조건을 이용한 장치를 형성하는 종래의 중합체 생성물에서 사용될 수 있다. 그러나 조성물은 특히 얇은 벽이 있는 생성물, 예를 들면 5 내지 1000μm, 특히 8 내지 600μm의 벽 두께를 가진 생성물의 제조에 적합하다. 생성될 수 있는 전형적인 얇은-벽이 있는 생성물로는 용기(예를 들면, 병, 통 등), 및 필름이 있다. 블로우 성형된 얇은 벽이 있는 품목에서 벽 두께는 일반적으로 10 내지 1000μm, 특히 300 내지 600μm일 것이다. 필름에서는 필름의 두께는 일반적으로 5 내지 300μm, 바람직하게는 5 내지 100μm, 특히 8 내지 40μm일 것이다. 그러나 중합체 조성물 또한 다른 압출, 캐스팅 또는 성형된 물품, 예를 들면 튜브, 파이프 및 케이블 자켓팅의 제조에 유리하게 사용될 수 있다. 파이프에서 벽 두께는 일반적으로 0.3 내지 200mm, 바람직하게는 0.5 내지 150mm, 특히 1 내지 100mm일 것이다. 자켓팅에서 벽 두께는 일반적으로 0.2 내지 5mm, 특히 1 내지 3.5mm일 것이다.
- <47> 조성물은 특히 블로우 성형, 필름 제조, 및 압출 물품, 예를 들면 튜브 또는 케이블 자켓의 제조에 사용하는 경우에 적합하다. 그러나 그들은 또한 회전성형(rotomoulding), 사출성형(injection moulding), 시이트 캐스팅 및 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌-함유 생성물의 제조를 위한 다른 기술에 사용될 수 있다.
- <48> 블로우 성형을 위해서 본 발명의 조성물은 바람직하게는 적어도 939kg/m³이상의 (폴리에틸렌 성분의) 밀도, 더욱 바람직하게는 950 내지 963kg/m³, 특히 955 내지 960kg/m³의 밀도를 가진다. 필름의 제조를 위해서는 조성물에서 폴리에틸렌 성분의 밀도는 적어도 939kg/m³이상, 특히 940 내지 965kg/m³, 더욱 특히 945 내지 963kg/m³인 것이 바람직하다. 자켓팅 제조를 위해서는 밀도는 939 내지 955kg/m³, 특히 940 내지 950kg/m³인 것이 바람직하다. 파이프의 생산을 위해서는 밀도는 940 내지 963kg/m³, 특히 943 내지 960kg/m³인 것이 바람직하다.
- <49> 블로우 성형을 위해서 본 발명의 조성물은 100000 내지 200000, 특히 120000 내지 190000g/mol의 폴리에틸렌 성분의 중량평균 분자량을 가지는 것이 바람직하다. 필름의 생산을 위해서는 폴리에틸렌 성분의 중량평균 분자량은 바람직하게는 65000 내지 230000이고, 더욱 바람직하게는 80000 내지 190000g/mol이다. 자켓팅을 위해서는 바람직하게는 100000 내지 200000, 더욱 바람직하게는 110000 내지 180000g/mol이다. 파이프에 대해서는 80000 내지 280000인 것이 바람직하며, 100000 내지 230000g/mol인 것이 더욱 바람직하다.
- <50> 블로우 성형을 위해서 본 발명의 조성물은 바람직하게는 3.5 내지 10의 (폴리에틸렌 성분의) MWD를 가지며, 더욱 바람직하게는 5 내지 8를 가진다. 필름에서 MWD는 바람직하게는 3.5 내지 15이며, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 9이다. 자켓팅에서 MWD는 바람직하게는 3.5 내지 10이고, 더욱 바람직하게는 4 내지 9이다. 파이프에서 MWD는 바람직하게는 3 내지 10이고, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 8이다.
- <51> 더욱이, 블로우 성형을 위해서 본 발명의 조성물에서 폴리에틸렌 성분은 500 내지 1500Pa.s의 에타 300 값 및 1300 내지 80000Pa.s의 에타 0.05 값을 가진다. 에타 300 값은 더욱 바람직하게는 820Pa.s와 에타 0.05 값 1/14의 합계 미만이며, 더욱 바람직하게는 820Pa.s와 (1/80) x 에타 0.5의 합계 미만이다. 에타 0.05 값은 더욱 바람직하게는 20000 내지 60000Pa.s이다. 또한 블로우 성형의 적용에도 본 발명에 의한 조성물의 폴리에틸

렌 성분은 0.4 내지 0.9의 탄젠트 300 값(곧, 300rad/s에서의 탄젠트(델타)) 및 0.3 내지 7의 탄젠트 0.05 값(곧, 0.05rad/s에서의 탄젠트(델타))을 가지고 있다(하기에 기재된 바와 같이 측정). 탄젠트 300 값은 탄젠트 0.05 값의 적어도 0.009배 더하기 0.29 이상인 것이 더욱 바람직하다. 탄젠트 0.05 값은 0.3 내지 5인 것이 바람직하다. 탄젠트 300 및 탄젠트 0.05은 더 높고 더 낮은 전단속도에서의 탄성 균형을 반영하며, 더 낮은 값은 더 높은 탄성을 나타낸다.

<52> 자켓팅의 목적으로는 본 발명에 의한 조성물의 폴리에틸렌 성분은 바람직하게는 1000미만, 더욱 바람직하게는 900Pa.s미만의 (하기에 기재된 바와 같이 측정된) 에타 300값을 가지고 있으며, 더욱 바람직하게는 130000미만, 더욱 바람직하게는 120000Pa.s 미만, 예를 들면 10000 내지 80000Pa.s의 에타 0.05 값을 가진다.

<53> 블로우 성형 또는 필름 또는 파이프 제조에 사용된 상기 조성물의 저분자량 폴리에틸렌 성분은 바람직하게는 950 내지 975kg/m³, 특히 960 내지 973kg/m³의 밀도를 가진다. 자켓팅 제조를 위해서 이 밀도는 바람직하게는 950 내지 973kg/m³, 특히 955 내지 973kg/m³의 밀도를 가진다.

<54> 블로우 성형에 사용된 조성물의 저분자량 폴리에틸렌 성분은 바람직하게는 20000 내지 150000g/mol, 특히 25000 내지 75000g/mol의 중량평균 분자량을 가진다. 필름 제조를 위해서 이 중량평균 분자량은 바람직하게는 20000 내지 150000g/mol, 특히 30000 내지 100000g/mol이다. 자켓팅 제조를 위해서는 이 중량평균 분자량은 바람직하게는 20000 내지 150000g/mol, 특히 25000 내지 70000g/mol이다. 파이프 제조를 위해서는 이 중량평균 분자량은 바람직하게는 25000 내지 150000g/mol, 특히 30000 내지 100000g/mol이다.

<55> 블로우 성형에 사용하기 위하여 본 발명에 의한 조성물의 저분자량 폴리에틸렌 성분은 바람직하게는 55 내지 75 중량%, 특히 58 내지 68중량%의 폴리에틸렌 함량으로 구성된다. 필름 또는 자켓팅 제조에 사용하기 위하여 이 비율은 50 내지 75중량%, 특히 50 내지 70중량%인 것이 바람직하다. 파이프 제조에 사용하기 위하여 이 비율은 50 내지 70중량%, 특히 50 내지 60중량%인 것이 바람직하다.

<56> 블로우 성형에 사용하기 위하여 본 발명에 의한 조성물은 바람직하게는 적어도 60시간 이상의 ESCR 값을 가지며, 적어도 80시간 이상인 것이 더욱 바람직하며, 특히 적어도 100시간 이상이다. 강성도는 바람직하게는 적어도 1000MPa이며, 더욱 바람직하게는 적어도 1100MPa 이상이고, 특히 적어도 1200MPa 이상이다.

<57> 파이프 형성에 사용하기 위하여, 본 발명에 의한 조성물은 바람직하게는 증거에도 5000시간 이상의 CTL 값을 가지며, 특히 적어도 10000시간 이상이다.

<58> 파이프 형성에 사용하기 위하여, 본 발명에 의한 조성물은 바람직하게는 945kg/m³ 미만의 밀도를 가진다. 이 용도를 위하여 조성물은 바람직하게는 130000Pa.s 미만, 특히 120000 미만, 더욱 바람직하게는 80000 미만, 곧 10000 내지 80000, 특히 20000 내지 40000Pa.s의 에타 0.05 값을 가진다. 이와 유사하게 조성물은 1000Pa.s 미만, 더욱 바람직하게는 900Pa.s 미만, 곧 600 내지 800Pa.s의 에타 300 값을 가진다. 탄젠트 0.05는 바람직하게는 7 미만이고, 탄젠트 300은 바람직하게는 0.9 미만이다.

<59> 자켓팅 제조에 사용하기 위하여, 본 발명에 의한 조성물은 바람직하게는 적어도 2000시간 이상의 ESCR 값을 가진다.

<60> 필름 제조에 사용하기 위하여, 본 발명에 의한 조성물은 바람직하게는 적어도 20 이상에서의 다크 드롭(F50)를 가진다(20 내지 30μm 필름상에서 테스트됨).

<61> 본 발명의 또 다른 양태는 폴리에틸렌 조성을 압출, 캐스팅 또는 성형하는 단계를 포함하는 폴리에틸렌 물품의 제조방법을 제공한다. 상기 조성물은 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 공중합체 20 내지 50중량% 및 저중량평균 분자량의 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%를 포함하며, 상기 조성물의 폴리에틸렌들은 모두 939 내지 965kg/m³의 밀도, 60000 내지 300000g/mol의 중량평균분자량, 190°C에서 0.1 내지 10g/10min.의 MFR_{2,16} 및 2.5 내지 20의 분자량 분포(바람직하게는 3.5 내지 10)를 가지고, 상기 공중합체는 0.006 내지 9몰%의 공단량체 함량, 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지의 갈래도를 가지며, 상기 중합체는 939 내지 975kg/m³의 밀도 및 20000 내지 200000g/mol의 중량평균 분자량을 가지는 것을 특징으로 한다.

<62> 본 발명의 또 다른 양태는 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%, 및 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매에 의하여 촉진된 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 중합에 의하여 생성된 고중량 평균분자량 공중합체 20 내지 50중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성을 압출, 캐스팅 또는 성형, 바람직하게는 블로우 성형하는 단계를 포함하는 폴리에틸렌 물품의 제조방법으로서, 상기 조성물의 에틸렌 중합체 및 공중합체 모두 2.5 내지 20의

분자량 분포 및 935 내지 965kg/m³의 밀도를 가지는 폴리에틸렌 물품의 제조방법을 제공한다.

- <63> 본 발명의 방법은 부가적으로 후압출 또는 성형 단계, 예를 들면 압출 또는 성형 물품에서의 컷팅 또는 폐기물의 제거, 상기 물품과 보완 품목(예를 들면, 뚜껑 또는 외부 또는 내부 케이싱 또는 라이닝 등)과의 조합, 상기 물품의 충전, 상기 물품의 라미네이션, 상기 물품의 라벨링 및 포장 등을 포함할 수 있다.
- <64> 더욱이 본 발명의 또 다른 양태는 상기 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 폴리에틸렌 물품을 제공한다.
- <65> 본 발명의 또 다른 양태는 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 공중합체 20 내지 50중량% 및 저중량평균 분자량의 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로서, 상기 조성물의 폴리에틸렌들은 모두 935 내지 965kg/m³의 밀도, 60000 내지 300000g/mol의 중량평균분자량, 190°C에서 0.1 내지 10g/10min.의 MFR_{2,16} 및 2.5 내지 20의 분자량 분포(MWD)(바람직하게는 3.5 내지 10)을 가지며, 상기 공중합체는 0.006 내지 9몰%의 공단량체 함량, 1000개의 탄소당 0.03 내지 45결가지의 갈래도를 가지며, 상기 중합체는 939 내지 975kg /m³의 밀도 및 20000 내지 200000g/mol의 중량평균분자량을 가지는 폴리에틸렌 조성물을 제공한다.
- <66> 본 발명의 또 다른 양태는 에틸렌 중합체 50 내지 80중량%, 및 비가교된 비스-사이클로펜타디에닐 메탈로센 촉매에 의하여 촉진된 에틸렌 및 C₃₋₂₀ 알파 올레핀 공단량체의 중합에 의하여 생성된 고중량평균분자량 공중합체 20 내지 50중량%를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로서, 상기 조성물의 에틸렌 중합체 및 공중합체는 모두 2.5 내지 20의 분자량 분포 및 935 내지 965kg/m³의 밀도를 가지는 폴리에틸렌 조성물을 제공한다.
- <67> 여기에서 언급된 모든 공보는 인용하여 기재한다.
- <68> 본 발명은 하기한 비제한적인 실시예를 참조로 하여 더욱 자세하게 기재한다.
- <69> MFR_x는 x kg의 하중 및 190°C에서 ISO 1133에 따라 결정된다.
- <70> ESCR (F20)는 ASTM D1693, Cond. B에 따라 결정되었다.
- <71> ISO 6252에 기재된 5.0MPa에서의 항인장하중(constant tensile load, CTL) 측정 또한 ESCR를 결정하는 데에 사용될 수 있다.
- <72> 굽힘 계수(flexural modulus)는 ISO 54852-Z4에 따라 결정되었다.
- <73> 인장 계수(tensile modulus, 강성도)는 ISO 527-2에 따라 결정되었다.
- <74> M_w 및 MWD (M_w/M_n)는 SEC에 의하여 결정되었다. SEC 분석은 워터스 150 CV 플러스 no. 1115(검출기: 굴절률(RI) 및 점성도 검출기) 보정: 좁은 분자량 분포 PS1를 이용하여 실시되었다. 사용된 컬럼은 워터스의 3 HT6E 스티라겔(styragel)(140°C)이었다.
- <75> 다트 드롭은 ISO 7765/1에 따라 결정되었다.
- <76> 밀도는 ISO 1183-1987(E)에 따라 결정되었다.
- <77> 유동학 특성은 질소 분위기 하에서 다이나믹 프리퀀시 스위프 디폴트 테스트를 이용한 레오메트릭스 RDA II 다이나믹 레오미터를 사용함으로서 결정되었다. 이는 플레이트 및 플리아트 정착물, 12mm의 간격, 25mm의 직경, 190°C의 온도, 0.126-300rad/s의 주파수 범위, 5의 포인트/10년, 5-15%의 스트레인, 200s의 샘플 지연시간 및 직경 25-30mm, 두께 1.5mm의 압착된 틀인 샘플로 되어 있다. 저장계수(storage modulus, G'), 손실계수(loss modulus, G''), 손실 탄젠트값(tan(delta) = G''/G'), 및 주파수(ω)의 함수로서 착물 점성도의 절대값(eta*) eta* = (G'² + G''²)^{0.5}를 측정하였다. 콕스-메르츠 법칙(Cox-Merz rule)에 따라, 주파수가 rad/s로 표현된다면, 착물 점성도 함수는 종래의 점성도 함수(즉, 전단 속도의 함수로서의 점성도)와 동일하다. 에타 300 및 에타 0.05(곧, 각각 0.05rad/s 및 300rad/s에서의 에타*)는 중합체 조성물의 가공성을 가리키는 데에 사용될 수 있다. 에타 300의 감소는 층밀림 얇아지기가 증가되어 가공 과정에서 중합체 용융물의 유동성이 향상되고 그리하여 높은 생산량을 가리킨다. 증가된 에타 0.05는 중합체 용융물의 더 높은 용해력 및 탄성을 가리킨다.

실시예

- <78> 실시예 1

<79> 에틸렌 중합체 제조

<80> 촉매로 $40\mu\text{m}$ 의 실리카 캐리어 상에 로딩된(129중량% 로딩됨) $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 를 사용하여 수소 및 에틸렌 연속 공급기가 장착된 17L의 반응기에서 에틸렌 단일중합체 및 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다.

<81> 사용되는 캐리어는 약 $40\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가진 55SJ 실리카였다. 0.0354mol Hf/kg 실리카의 수준으로 Al/Hf 몰비에서 로딩되었다.

<82> 질소로 페징하는 동안에 촉매를 반응기로 이동시키고, 그 후에 이소부탄을 첨가하였다. 그리고 나서 에틸렌 또는 에틸렌 더하기 수소를 반응기에 공급하였다. 총 압력을 일정하게 유지하였다. 1.5시간(중합체 B를 위해서는 1시간)후에 반응기의 내용물을 플래쉬 탱크내로 비웠으며, 그 안에서 중합체 파우더를 50°C 에서 약 40분 동안 6m^3 의 질소로 건조시켰다.

<83> 세 중합체는 이와 같이 제조되었다. 그들은 다음과 같은 성질을 가지고 있다.

표 1

<84>

중합체	A	B	C
190°C에서 MFR _{2,16} (g/10min)	48	0.01	93
M _x (g/mol)	46000	405000	42000
밀도(kg/m ³)	968	908.4	971
MWD	4.2	-	3.8
DB(1000C 당)	-	5.5	-

<85> 이들 중합체의 제조에서 하기한 반응기 조건이 사용되었다.

표 2

<86>

중합체	A	B	C
촉매(g)	5.1	4.9	5.35
수소(에틸렌 내의 ppm)	2900	0	3700
이소부탄(ml)	4800	8200	8200
에틸렌 부분압력(bar)	7.5	6.5	7.5
반응기 온도(°C)	9.	8.	90
공단량체	None	4% 헥센	None
압력(bar)	25.7	21	25.7

<87> 실시예 2<88> 에틸렌 공중합체 제조

<89> 촉매로 $40\mu\text{m}$ 의 실리카 캐리어 상에 로딩된(129중량% 로딩됨) $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ 를 사용하여 수소, 1-헥센 및 에틸렌 연속 공급기가 장착된 8L의 50°C 의 반응기에서 에틸렌 공중합체를 제조하였다.

<90> 질소로 페징하는 동안에 촉매를 반응기로 이동시키고, 그 후에 이소부탄을 첨가하였다. 그리고 나서 1-헥센을 포함하는 에틸렌을 상기 반응기에 공급하였다. 총 압력을 20bar로 (중합체 F에 대해서는 24.2bar로) 일정하게 유지하였다. 1시간후에 반응기의 내용물을 플래쉬 탱크 내로 비웠으며, 그 안에서 중합체 파우더를 50°C 에서 약 40분 동안 6m^3 의 질소로 건조시켰다.

<91> 다음과 같은 성질을 가진 세 중합체가 제조되었다.

표 3

<92>

중합체	D	E	F
190°C에서 MFR _{2.16} (g/10min)	-	0.07	96
M _w (g/mol)	315000	285000	40000
밀도(kg/m ³)	931	916	960
DB(1000C 당)	0.6	6	
MWD	2.5	2.6	3.6

<93>

중합체의 제조에서 하기한 반응기 조건을 사용하였다.

표 4

<94>

중합체	D	E	F
촉매(g)	4.65	3.55	3.55
헥센(이소부탄 내의 중 량%)	0.8	2.5	0.4
이소부탄(ml)	3800	3800	3800
반응기 온도(°C)	50	65	65
수소(에틸렌 내의 ppm)	0	0	3100

<95>

실시예 3

<96>

블로우 성형 조성물 제조

<97>

실시예 1 및 2의 중합체 A 및 D를 혼합 다이(WO 00/01473)가 장착된 역회전 스크류(Clextral BC 21, 42L/D, 2.5mm)를 가진 트윈 스크류 압출기내에서 혼합하여 조성물을 제조하였다.

<98>

조성물은 하기와 같은 성질을 가졌다.

<99>

공중합체 함량 (중량%) 36

<100>

MFR_{2.16} (g/10min) 0.6

<101>

MFR₂₁ (g/10min) 36

<102>

M_w (g/mol) 160000

<103>

MWD 6.8

<104>

에타 300 (Pa.s) 731

<105>

에타 150 (Pa.s) 21634

<106>

ESCR (시간) 110

<107>

강성도 (MPa) 1200

<108>

밀도 (kg/m³) 956.7

<109>

탄젠트 300 0.68

<110>

탄젠트 0.05 2.32

<111>

실시예 4

<112>

와이어 및 케이블 자켓팅 조성물

<113>

실시예 3에서와 같은 방식으로 실시예 2의 E 및 F를 혼합하여 조성물을 제조하였다. 이 조성물은 하기한 성질을 가졌다.

표 5

<114>

공중합체 함량(중량%)	40
Mw (g/mol)	135000
MWD	7.9
MFR _{2,16} (g/10min)	0.8
밀도 (kg/m ³)	943
ESCR (시간)	> 2000
MFR ₂₁ (g/10min)	44
에타 300 (Pa.s)	660
에타 0.05 (Pa.s)	13650

<115>

실시예 5

<116>

실시예 3에서와 같은 방식으로 실시예 1의 중합체 B 및 C를 혼합하여 조성물을 제조하였다. 이 조성물은 하기 한 성질을 가졌다.

<117>

밀도 (kg/m³) 944.6

<118>

CTL 5.0 MPa[h] > 800 (> 5200으로 재평가)

<119>

에타 300 (Pa.s) 758

<120>

에타 150 (Pa.s) 30549

<121>

탄젠트 300 0.49

<122>

탄젠트 0.05 6.30

<123>

공중합체 함량 40중량%

<124>

(즉, 고분자량 중합체)

<125>

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명하였지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 일이다.