(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098544
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 4/655* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7017908
(22) 출원일자(국제) 2018년12월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/066452
(87) 국제공개번호 WO 2019/133368
국제공개일자 2019년07월04일
(30) 우선권주장
62/610,402 2017년12월26일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
왕, 알렉 와이.
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비230 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내
델로르베, 조나단 이.
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비136 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

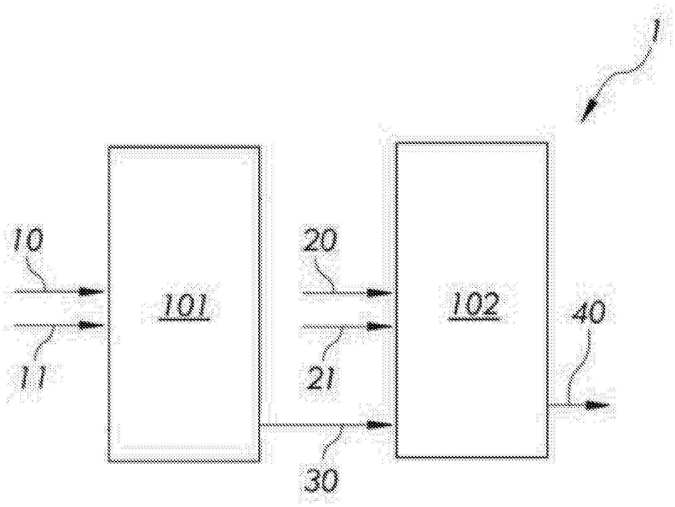
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **다봉형 에틸렌계 중합체의 제조를 위한 이중 반응기 용액 공정**

(57) 요 약

제1, 제2 및 제3 에틸렌계 성분을 갖는 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조 방법의 실시형태이며, 여기서 다봉형 에틸렌계 중합체는, 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소가 제1 용액 중합 반응기, 그 다음 제2 용액 중합 반응기를 통과할 때 생성된다. 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기는 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받고, 제3 촉매는 제1 촉매 및 제2 촉매가 이미 존재하지 않는 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기를 통해서 통과한다. 각각의 에틸렌계 성분은 3종의 촉매 중 하나에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 2/04 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
C08F 4/64193 (2013.01)
C08F 4/6555 (2013.01)
C08F 4/65904 (2013.01)
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)

(72) 발명자
가버트, 조슈아 비.
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비234 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내
문잘, 사라트
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비239 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내
데미로어스, 메흐멧
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비124 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내
린, 유이지안
미국 77566 텍사스 레이크 잭슨 2비234 애브너 잭슨 파크웨이 허버트 에이치. 다우 230 더 다우 케미컬 컴퍼니 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

다봉형 에틸렌계 중합체(multimodal ethylene-based polymer)의 제조 방법으로서,

에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소를 제1 용액 중합 반응기 및 제2 용액 중합 반응기 둘 다에 통과시키는 단계이되,

제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기는 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받고,

제3 촉매는 제1 촉매 및 제2 촉매가 존재하지 않는 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기 중 나머지 것에 통과되는, 상기 통과시키는 단계;

제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분을 갖는 다봉형 에틸렌계 중합체를 제조하는 단계이되,

제1 에틸렌계 성분은 제1 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제1 에틸렌계 성분은 제1 밀도(ρ_1)를 갖고;

제2 에틸렌계 성분은 제2 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제2 에틸렌계 성분은 제2 밀도(ρ_2)를 갖고;

제3 에틸렌계 성분은 제3 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제3 에틸렌계 성분은 제3 밀도(ρ_3)를 갖고;

ρ_2 및 ρ_1은 상이한 값을 갖는, 상기 제조하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, $\rho_2 > \rho_1$인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $\rho_3 > \rho_2 > \rho_1$인, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, ρ_2는 ρ_1보다 적어도 0.005 g/cc만큼 더 크고, ρ_3은 ρ_2보다 적어도 0.010 g/cc만큼 더 큰, 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, ρ_2는 ρ_1보다 0.010 g/cc 내지 0.050 g/cc 또는 바람직하게는 0.015 g/cc 내지 0.040 g/cc만큼 더 큰, 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, ρ_3은 ρ_2보다 0.020 g/cc 내지 0.070 g/cc 또는 바람직하게는 0.030 g/cc 내지 0.060 g/cc만큼 더 큰, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 촉매 또는 제2 촉매는 포스트-메탈로센 촉매(post-metallocene

catalyst)를 포함하고, 제3 촉매는 지글러-나타 촉매(Ziegler-Natta catalyst)인, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 용액 중합 반응기 및 제2 용액 중합 반응기는 직렬 또는 병렬로 작동하고, 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기 중 적어도 하나는 연속 교반 탱크 반응기, 루프 반응기 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 적어도 5 또는 바람직하게는 5 내지 12의 분자량 분포($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 갖는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 에틸렌계 성분은 적어도 0.5 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입률을 갖고, 제2 에틸렌계 성분은 적어도 0.5 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입률을 갖고,

다봉형 에틸렌계 중합체는 20 내지 40 중량%의 제1 에틸렌계 성분, 10 내지 40 중량%의 제2 에틸렌계 성분, 25 내지 60 중량%의 제3 에틸렌계 성분을 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 0.1 내지 10.0 g/10 min의 용융 지수(I_2), 0.900 내지 0.940 g/cc의 밀도 및 9 내지 15의 I_{10}/I_2 값을 갖고, 여기서 I_{10}은 10 kg의 하중 및 190℃의 온도에서 ASTM D1238에 따라서 측정되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 에틸렌계 성분의 밀도는 0.860 내지 0.915 g/cc이고, 중량-평균 분자량($M_{w(GPC)}$)은 128,000 g/mol 내지 363,000 g/mol인, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 에틸렌계 성분의 밀도는 0.880 내지 0.940 g/cc이고, 중량-평균 분자량($M_{w(GPC)}$)은 88,500 g/mol 내지 363,000 g/mol인, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제3 에틸렌계 성분의 밀도는 0.935 내지 0.965 g/cc이고, 중량-평균 분자량($M_{w(GPC)}$)은 88,500 g/mol 미만인, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 20℃ 내지 $T_{임계}$(T_c)의 온도 범위에서 23% 초과의 결정화 용출 분별(Crystallization Elution Fractionation: CEF) 중량 분율 및 100,000 g/mol 초과의 중량-평균 분자량($M_{w(CEF)}$)을 갖는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된 2017년 12월 26일자로 출원된 미국 가특허 시리얼 번호 62/610,402에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용의 실시형태는 일반적으로 다봉형 중합체(multimodal polymer)의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시내용의 실시형태는 다봉형 에틸렌계 중합체를 제조하기 위한 반응기 구성 및 이러한 구성의 사용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 용액 공정으로 제조된 다봉형 에틸렌계 중합체는 전형적으로 우수한 특성을 나타낸다. 예를 들어, 3개의 상이한 성분 중의 결정화도 및 분자량의 제어된 분포로 인해서, 다봉형 에틸렌계 중합체, 예를 들어, 삼봉형 에틸렌계 중합체는 강직성 및 다트(dart) 성능의 우수한 균형을 보유할 수 있다. 즉, 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조는 가공 관점에서 효율성 문제를 제기한다. 따라서, 다봉형 에틸렌계 중합체를 제조하기 위해 기존의 장비를 보다 효율적인 방식으로 활용하는 공정이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

[0006] 본 개시내용의 실시형태는 공정 제어를 희생시키지 않으면서 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조를 위해서 3개 이상의 촉매를 갖는 이중-반응기 시스템을 이용하는 것에 관한 것이다. 본 개시내용의 실시형태는 궁극적으로 광범위한 패키징 응용에 적합한 고유한 특성을 갖는 다봉형 에틸렌계 중합체 생성물을 제조하는 방법을 포함한다.

[0007] 이제 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조 방법을 상세하게 언급할 것이다. 방법의 실시형태는 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소를 제1 용액 중합 반응기 및 제2 용액 중합 반응기 둘 다에 통과시키는 단계를 포함한다. 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기는 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받고, 여기서 제3 촉매는 제1 촉매 및 제2 촉매가 존재하지 않는 제1 용액 중합 반응기 또는 제2 용액 중합 반응기 중 나머지 것에 통과된다. 다봉형 에틸렌계 중합체는 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분을 갖는다. 제1 에틸렌계 성분은 제1 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제1 밀도(ρ_1)를 갖는다. 제2 에틸렌계 성분은 제2 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제2 밀도(ρ_2)를 갖는다. 제3 에틸렌계 성분은 제3 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제3 밀도(ρ_3)를 갖는다. 또한, ρ_2 및 ρ_1의 밀도 값은 상이하다.

[0008] 이들 및 다른 실시형태는 하기 상세한 설명에서 보다 상세하게 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 개시의 특정 실시형태에 대한 다음의 상세한 설명은 다음의 도면과 관련하여 읽을 때 가장 잘 이해될 수 있다.

도 1은 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른 일련의 반응기 시스템 구성의 개략적인 묘사이다.

도 2는 다양한 본 발명 및 비교예 단층 필름 실시예에 대한 1% 시컨트 계수(secant modulus) 대 Dart A를 도시한 그래프 도면이다.

도 3은 본 발명의 중합체 2 및 비교예 중합체 6에 대한 결정화 용출 분별(Crystallization Elution Fractionation: CEF) 중량% 분획 대 온도를 도시한 그래프 도면이다.

도 4는 하기에 기재된 수치 디컨볼루션 공정에 대한 초기 파라미터를 추정하는 데 사용되는, 비교예 중합체 7의 나란한 단쇄 분지 분포(Short Chain Branching Distribution: SCBD) 용출 프로파일 및 분자량 분포(MWD) 플롯을 도시한다.

도 5는 본 발명의 중합체 4에 대한 내부 IR5 적외선 검출기(GPC-IR)가 장치된 GPC 크로마토그래피에 의해서 검증된 단쇄 분지 분포(SCBD) 용출 프로파일 및 분자량 분포(Molecular Weight Distribution: MWD) 플롯의 조합된 반복을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 출원의 특정 실시형태를 설명한다. 그러나, 본 개시내용은 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 개시

내용에 개시된 실시형태에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 오히려, 이들 실시형태는 본 개시내용이 철저하고 완전하게 이루어지고 당업자에게 본 기술 요지의 범위를 충분히 전달할 수 있도록 제공된다.

[0011] **정의**

[0012] 용어, "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합시킴으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 따라서, 중합체라는 총칭은 단지 한가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통상적으로 사용되는 용어 "단독중합체" 및 2종 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 "공중합체"를 포괄한다. 본 명세서에 사용된 용어 "인터중합체(interpolymer)"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 따라서 포괄적인 용어 인터중합체는 공중합체 및 2종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 삼원공중합체를 포함한다.

[0013] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "다봉형"은 다양한 밀도 및 중량 평균 분자량을 갖는 적어도 3종의 중합체 하위성분을 갖는 것을 특징으로 할 수 있고, 선택적으로 상이한 용융 지수 값을 가질 수 있는 조성물을 의미한다. 일 실시형태에서, 다봉형은 분자량 분포를 나타내는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 크로마토그램에서 적어도 3개의 구별되는 피크를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 다봉형은 단쇄 분지 분포를 나타내는 결정화 용출 분별(CEF) 크로마토그램에서 적어도 3개의 구별되는 피크를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 다봉형은 3개 초과의 피크를 갖는 수지뿐만 아니라 3개의 피크를 갖는 수지를 포함한다.

[0014] 용어 "삼봉형 중합체"는 3종의 주요 성분: 제1 에틸렌계 중합체 성분, 제2 에틸렌계 중합체 성분 및 제3 에틸렌계 중합체 성분을 갖는 다봉형 에틸렌계 중합체를 의미한다.

[0015] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "용액 중합 반응기"는 용액 중합을 수행하는 용기이며, 여기서 에틸렌 단량체 및 적어도 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체는 촉매를 함유하는 비-반응성 용매 중에 용해된 후 공중합된다. 용액 중합 공정에서, 수소가 활용될 수 있지만; 그것은 모든 용액 중합 공정에서 필요한 것은 아니다.

[0016] "폴리에틸렌" 또는 "에틸렌계 중합체"는 에틸렌 단량체로부터 유래된 단위를 50 몰%를 초과하게 포함하는 중합체를 의미해야 한다. 이것은 에틸렌계 단독중합체 또는 공중합체(2종 이상의 공단량체로부터 유래된 단위를 의미함)를 포함한다. 당업계에 공지된 폴리에틸렌의 일반적인 형태는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE); 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE); 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE); 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE); 단일-부위 촉매작용 선형 저밀도 폴리에틸렌(선형 및 실질적으로 선형인 저밀도 수지(m-LLDPE) 포함); 중밀도 폴리에틸렌(MDPE); 및 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함한다.

[0017] "에틸렌계 성분", 예를 들어, "제1 에틸렌계 성분", "제2 에틸렌계 성분" 또는 "제3 에틸렌계 성분"은 다봉형 또는 삼봉형 중합체의 하위성분을 지칭하는데, 여기서 각각의 하위성분은 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체를 포함하는 에틸렌 인터중합체이다.

[0018] 용어 "LLDPE"는 지글러-나타 촉매 시스템을 사용하여 제조된 수지뿐만 아니라, 단일-부위 촉매, 비스-메탈로센 촉매(때로는 "m-LLDPE"라고 지칭됨), 포스핀이민 및 구속된 기하학적 형상의 촉매(constrained geometry catalyst), 분자 촉매, 비스(바이페닐페녹시) 촉매(다가 아릴옥시에테르 촉매라고도 지칭됨)를 포함하지만 이들로 제한되지 않는 포스트-메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 수지를 포함한다. LLDPE는 선형, 실질적으로 선형 또는 불균질 에틸렌계 공중합체 또는 단독중합체를 포함한다. LLDPE는 LDPE보다 덜 긴 쇄 분지를 함유하고, 미국 특허 5,272,236, 미국 특허 5,278,272, 미국 특허 5,582,923 및 미국 특허 5,733,155에 추가로 정의된 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체; 균질하게 분지화된 선형 에틸렌 중합체 조성물, 예컨대, 미국 특허 3,645,992에서의 것; 불균질한 분지형 에틸렌 중합체, 예컨대, 미국 특허 4,076,698에 개시된 공정에 따라서 제조된 것; 및 이들의 블렌드(예컨대, 미국 특허 3,914,342 또는 미국 특허 5,854,045에 개시된 것)를 포함한다. LLDPE 수지는 기체상, 용액상 또는 슬러리 중합 또는 이들의 임의의 조합을 통해서, 당업계에 공지된 임의의 유형의 반응기 또는 반응기 구성을 사용하여 제조될 수 있다.

[0019] "다층 구조"는 하나 초과의 층을 갖는 임의의 구조를 의미한다. 예를 들어, 다층 구조(예를 들어, 필름)는 2개, 3개, 4개, 5개 또는 그 초과의 층을 가질 수 있다. 다층 구조는 문자로 지정된 층을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 코어 층 B 및 2개의 외부 층 A 및 C를 갖는 3층 구조는 A/B/C로 지정될 수 있다. 마찬가지로, 2개의 코어 층 B와 C 및 외부 층 A와 D를 갖는 구조는 A/B/C/D로 지정될 것이다. 일부 실시형태에서, 본 개시내용의 다층 필름은 최대 11개의 층을 포함한다.

[0020] **공정 실시형태**

[0021] 이제 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조 방법을 상세하게 언급할 것이다. 일부 실시형태에서, 본 개시내용은 다봉형 에틸렌계 중합체를 제조하기 위해서 적어도 2개의 반응기를 갖는 시스템을 제공한다.

[0022] 다양한 중합 공정 실시형태는 다봉형 에틸렌계 중합체의 제조에 적합하다고 간주된다. 하나 이상의 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 이중 반응기 시스템에서 용액 중합 공정을 통해서 제조된다. 이러한 이중 용액 중합 반응기는 종래의 반응기, 예를 들어, 루프 반응기, 등온 반응기, 단열 반응기 및 병렬, 직렬 연속 교반 탱크 반응기 및 이들의 임의의 조합일 수 있다. 일 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 2개의 직렬 루프 반응기 구성에서 제조될 수 있다.

[0023] 2개의 반응기를 직렬로 이용하는 반응기 시스템의 예가 도 1에 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 2개의 반응기는 제1 용액 중합 반응기(101), 그 다음 순차적으로 제2 용액 중합 반응기(102)를 포함할 수 있다. 방법의 실시형태는 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소를 스트림(10)을 통해서 제1 용액 중합 반응기(101)에서 통과시키는 단계를 포함한다. 방법의 실시형태는 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소를 스트림(20)을 통해서 제1 용액 중합 반응기(102)에서 통과시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0024] 제1 용액 중합 반응기(101) 또는 제2 용액 중합 반응기(102)는 예를 들어, 스트림(11) 또는 스트림(21)을 통해서 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받을 수 있다. 제3 촉매는 스트림(11) 또는 스트림(21)을 통해서 제1 촉매 및 제2 촉매가 존재하지 않는 제1 용액 중합 반응기(101) 또는 제2 용액 중합 반응기(102) 중 나머지 것에 통과될 수 있다. 제1 용액 중합 반응기(101)에 대한 공급물은 2개의 스트림(10 및 11)으로 도시되어 있지만, 더 많거나 더 적은 공급물 유입구가 사용될 수 있음이 고려된다. 제2 용액 중합 반응기(102)에 대한 공급물은 3개의 스트림(20, 21 및 30)으로 도시되어 있지만, 더 많거나 더 적은 공급물 유입구가 사용될 수 있음이 고려된다.

[0025] 다봉형 에틸렌계 중합체는 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분을 갖는다. 제1 에틸렌계 성분은 제1 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제1 밀도(ρ_1)를 갖는다. 제2 에틸렌계 성분은 제2 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제2 밀도(ρ_2)를 갖는다. 제3 에틸렌계 성분은 제3 촉매에 의해서 촉매작용된 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} 공단량체의 중합된 반응 생성물이고, 제3 밀도(ρ_3)를 갖는다. 제1 에틸렌계 중합체(ρ_1)의 밀도는 특히 상이한 촉매의 사용으로 인해서 제2 에틸렌계 중합체(ρ_2)의 밀도가 부분적으로 상이하다. 추가 실시형태에서, 제3 밀도는 제2 밀도보다 크고, 제2 밀도는 제1 밀도보다 크다.

[0026] 일부 실시형태에서, 제1 용액 중합 반응기(101)는 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받을 수 있고, 제1 용액 중합 반응기(101)는 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(30)을 생성할 수 있다. 다른 실시형태에서, 제2 용액 중합 반응기(102)는 제1 촉매 및 제2 촉매 둘 다를 제공받을 수 있고, 제2 용액 중합 반응기(102)는 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(40)을 생성할 수 있다. 일부 실시형태에서, 제1 촉매 및 제2 촉매는 제1 용액 중합 반응기(101)에 존재하지 않는데, 여기서 제3 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(30)을 생성할 수 있다. 추가의 또 다른 실시형태에서, 제1 촉매 및 제2 촉매는 제2 용액 중합 반응기(102)에 존재하지 않는데, 여기서 제3 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(40)을 생성할 수 있다.

[0027] 다시 도 1을 참고하면, 이어서, 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(30)은 제3 촉매, 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소와 함께 제2 용액 중합 반응기(102)에 전달된다. 다른 실시형태에서, 이어서, 제3 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(30)은 제1 촉매, 제2 촉매, 에틸렌 단량체, 적어도 1종의 C_3-C_{12} 공단량체, 용매 및 선택적으로 수소와 함께 제2 용액 중합 반응기(102)에 전달된다. 제2 용액 중합 반응기(102)는 스트림(20, 21 및 30)을 함께 반응시켜 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(40)을 생성한다. 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분뿐만 아니라 제3 에틸렌계 성분을 포함하는 유출물(40)은 다봉형 에틸렌계 중합체를 구성한다.

[0028] 제1 용액 중합 반응기(101), 제2 용액 중합 반응기(102) 또는 둘 다는 각각 단일 반응기 용기 또는 다수의 반응기를 직렬로 또는 병렬로 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, 2개의 루프 용기 또는 3개의 루프 용기가 제1 용액 중합 루프 반응기(101), 제2 용액 중합 루프 반응기(102) 또는 둘 다를 위해서 사용될 수 있다.

[0029] 추가 실시형태에서, 제1 용액 중합 반응기(101) 및 제2 용액 중합 반응기(102)는 하나 이상의 펌프(도시되지 않

음)를 포함할 수 있다. 펌프는 반응 스트림의 적어도 일부를 유동 루프를 둘러싼 통로의 적어도 일부에 수송할 수 있다. 예를 들어, 펌프는 반응 스트림의 적어도 일부를 열 교환기로부터 생성물 유출구로 수송할 수 있다.

[0030] 더욱이, 각각의 용액 중합 반응기는 일부 실시형태에 따라서 하나 이상의 열 교환기(도시되지 않음), 선택적으로, 이들을 서로에 그리고/또는 반응기의 나머지에 연결하는 파이프를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 유동 루프는 성분 사이에 상호연결 파이프를 갖거나 갖지 않도록 구성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 반응 구역으로서 작용하도록 모든 요소를 유동 경로를 따라서 구성하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 실시형태에서, 열 전달이 일어나는 영역은 전달이 최소한이거나 존재하지 않는 연결 파이프를 희생시켜 최대화될 수 있다. 열 교환기는 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 냉각 유체 유입구 및 적어도 1종의 냉각 유체 유출구를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에 따라서, 열 교환기는 적어도 하나의 반응 스트림 유입구 및 적어도 하나의 반응 스트림 유출구를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 임의의 열 교환 장치를 임의의 구성에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 열 교환기는 유동 루프에 배치된 냉각 코일을 포함할 수 있다. 또 다른 예에서, 열 교환기는 유동 루프에 배치된 쉘-및-튜브 열 교환기를 포함할 수 있고, 여기서 유동 스트림은 튜브를 통과한다. 또 다른 예에서, 전체 유동 루프는 그것을 냉각 재킷 또는 이중 배관 내에 둘러쌈으로써 열 교환기로서 구성될 수 있다.

[0031] 제1 용액 중합 반응기(101), 제2 용액 중합 반응기(102) 또는 둘 다는 115 내지 200℃, 예를 들어, 135 내지 165℃의 범위의 온도를 가질 수 있고, 제2 용액 중합 반응기 온도는 150 내지 215℃, 예를 들어, 185 내지 202℃의 범위이다. 용액 중합 공정에서, 에틸렌 단량체, 1종 이상의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체, 용매, 1종 이상의 촉매 시스템 및 선택적으로 수소를 이중 용액 중합 반응기(즉, 제1 용액 중합 반응기(101) 및 제2 용액 중합 반응기(102))에 연속적으로 공급할 수 있다.

[0032] 당업자에 의해서 인식될 바와 같이, 다른 공정 흐름 및 변경이 도 1 및 도 2의 범주 내에 있다.

[0033] 다봉형 에틸렌계 중합체는 ASTM D792에 따라서 측정된 0.900 내지 0.940 g/cc의 밀도를 가질 수 있다. 다봉형 에틸렌계 중합체는 또한 0.1 내지 10.0 g/10 min의 용융 지수를 가질 수 있다. 추가 실시형태에서, 에틸렌계 중합체는 0.910 내지 0.940 g/cc, 또는 0.915 내지 0.940 g/cc의 밀도를 가질 수 있다. 더욱이, 다봉형 에틸렌계 중합체는 0.1 내지 5.0 g/10 min 또는 0.3 내지 2.0 g/10 min 또는 0.1 내지 1.0 g/10 min 또는 0.5 내지 1.0 g/10 min의 용융 지수를 가질 수 있다. 추가로, 다봉형 에틸렌계 중합체는 9 내지 15의 I_{10}/I_2 값을 가지며, 여기서 I_{10}은 10 kg의 하중 및 190℃의 온도에서 ASTM D1238에 따라서 측정된다. 추가 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 9 내지 14의 I_{10}/I_2를 갖는다.

[0034] 일부 실시형태에 따라서, ρ_2는 ρ_1보다 적어도 0.005 g/cc만큼 더 크다. 일부 실시형태에서, ρ_2는 ρ_1보다 0.010 내지 0.050 g/cc, 또는 0.015 내지 0.040 g/cc만큼 더 크다.

[0035] 일부 실시형태에 따라서, ρ_3은 ρ_2보다 적어도 0.010 g/cc만큼 더 크다. 일부 실시형태에서, ρ_3은 ρ_2보다 0.020 내지 0.070 g/cc 또는 0.030 내지 0.060 g/cc만큼 더 크다.

[0036] 다봉형 에틸렌계 중합체는 에틸렌 단량체 및 적어도 1종의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체의 중합된 반응 생성물(들)을 포함한다. 또 다른 실시형태에서, C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체는 보다 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 예시적인 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 4-메틸-1-펜텐을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 1종 이상의 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고; 또는 대안으로 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 및 추가로 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0037] 에틸렌 단량체 및 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체의 다양한 혼입 수준이 다봉형 에틸렌계 중합체에 대해서 고려된다. 예를 들어, 다봉형 에틸렌계 중합체는 적어도 50 몰%의 에틸렌 단량체 또는 적어도 60 몰%의 에틸렌 단량체 또는 적어도 70 몰%의 에틸렌 단량체 또는 적어도 80 몰%의 에틸렌 단량체 또는 적어도 90 몰%의 에틸렌 단량체를 포함할 수 있다. 반대로, 다봉형 에틸렌계 중합체는 50 몰% 미만의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체를 포함할 수 있다. 추가 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 1 to 40 몰%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 또는 1 내지 30 몰%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 또는 1 내지 20 몰%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 또는 1 내지 10 몰%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체를 포함할 수 있다.

[0038] 다봉형 에틸렌계 중합체는 적어도 3종의 에틸렌계 성분을 포함하고, 이것은 각각 에틸렌 단량체 및 적어도 1종

의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체의 중합된 반응 생성물이다.

[0039] 추가 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 적어도 5 또는 적어도 6 또는 적어도 7의 MWD($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 가질 수 있다. 추가 실시형태에서, MWD는 5 내지 12, 또는 6 내지 10 또는 7 내지 9이다.

[0040] 제1 에틸렌계 성분은 약 0.860 내지 0.915 g/cc의 밀도 및 적어도 0.5 mol.%의 C_3-C_{12} 공단량체 혼입률을 갖는다. 에틸렌계 성분(예를 들어, 제1, 제2 및 제3 에틸렌계 성분)에 대한 밀도는 하기에 제공된 방정식으로부터 계산된다. 또 다른 실시형태에서, 제1 에틸렌계 성분은 0.865 내지 0.910 g/cc 또는 0.870 내지 0.905 g/cc 또는 0.877 내지 0.905 g/cc의 밀도를 갖는다. 추가로, 일부 실시형태에서, 제1 에틸렌계 성분의 용융 지수(I_2)는 0.01 내지 0.2 g/10 min 또는 0.01 내지 0.1 g/10 min이다.

[0041] 더욱이, 추가 실시형태에서, 제1 에틸렌계 성분은 128,000 내지 363,000 g/mol, 또는 150,000 내지 360,000 g/mol, 또는 200,000 내지 355,000 g/mol, 또는 225,000 내지 350,000 g/mol의 $M_{w(GPC)}$를 가질 수 있다. 추가로, 제1 에틸렌계 성분은 100,000 내지 200,000 g/mol, 또는 100,000 내지 175,000 g/mol의 $M_{n(GPC)}$을 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 제1 에틸렌계 성분은 2.0 내지 2.5의 MWD($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 가질 수 있다.

[0042] C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입의 다양한 추가량이 제1 에틸렌계 성분에 대해서 고려된다. 예를 들어, 제1 에틸렌계 성분은 1 내지 30 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체, 또는 2 내지 20 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체를 가질 수 있다.

[0043] 제2 에틸렌계 성분은 제1 에틸렌계 성분의 밀도보다 크고, 0.940 g/cc 미만인 밀도, 0.01 내지 2.0 g/10 min의 용융 지수, 및 적어도 0.5 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입률을 갖는다. 일부 실시형태에서, 제2 에틸렌계 성분의 밀도는 0.880 내지 0.940 g/cc, 또는 0.890 내지 0.930 g/cc, 또는 0.895 내지 0.925 g/cc이다. 추가로, 일부 실시형태에서, 제2 에틸렌계 성분의 용융 지수(I_2)는 0.01 내지 2 g/10 min, 또는 0.1 내지 1.5 g/10 min, 또는 0.2 내지 1.0 g/10 min이다.

[0044] 더욱이, 추가 실시형태에서, 제2 에틸렌계 성분은 88,500 내지 363,000 g/mol, 또는 100,000 내지 200,000 g/mol, 또는 115,000 내지 175,000 g/mol의 $M_{w(GPC)}$를 가질 수 있다. 추가로, 제2 에틸렌계 성분은 50,000 내지 90,000 g/mol, 또는 55,000 내지 80,000 g/mol의 $M_{n(GPC)}$을 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 제2 에틸렌계 성분은 2.0 내지 2.5의 MWD($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 가질 수 있다.

[0045] 또한 제2 에틸렌계 성분은 다양한 수준의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입률을 갖는다고 고려된다. 일 실시형태에서, 제2 에틸렌계 성분은 제1 에틸렌계 성분보다 더 낮은 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체 혼입률을 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 에틸렌계 성분은 0.5 내지 40 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체, 또는 1 내지 35 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체, 또는 2 내지 25 mol.%의 C_3-C_{12} α-올레핀 공단량체를 가질 수 있다.

[0046] 제3 에틸렌계 성분은 제2 에틸렌계 성분의 밀도보다 더 높은 밀도, 적어도 2.0 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 갖는다. 추가 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분은 2.0 내지 5000 g/10min 또는 10 내지; 1000 g/10 min 또는 20 내지 750 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 갖는다. 일부 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분의 밀도는 0.935 내지 0.965 g/cc 또는 0.945 내지 0.965 g/cc 또는 0.950 내지 0.965 g/cc이다.

[0047] 더욱이, 추가 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분은 88,500 g/mol 미만 또는 60,000 g/mol 미만의 $M_{w(GPC)}$를 가질 수 있다. 추가 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분은 10,000 내지 60,000 g/mol 또는 15,000 내지 50,000 g/mol의 $M_{w(GPC)}$를 가질 수 있다. 추가 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분은 4,000 내지 20,000 g/mol 또는 4,500 내지 15,000 g/mol의 $M_{n(GPC)}$을 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 제3 에틸렌계 성분은 적어도 2.0 또는 2.5 to 6.0 또는 3.0 내지 4.5의 MWD($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 가질 수 있다.

[0048] 다봉형 에틸렌계 중합체 중의 각각의 성분의 양은 적용 또는 사용을 기초로 조정될 수 있다. 예를 들어, 다봉형 에틸렌계 중합체가 더 높은 온도(예를 들어, 40℃ 초과의 온도)에 적용되는 적용에 비해서 낮은 온도 적용(예를 들어, 0℃ 미만)에서 특성의 상이한 균형이 바람직할 수 있다. 일부 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는

20 내지 40 중량%의 제1 에틸렌계 성분 또는 20 내지 35 중량%의 제1 에틸렌계 성분을 포함한다. 추가로, 일부 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 10 내지 40 중량%의 제2 에틸렌계 성분 또는 15 내지 35 중량%의 제2 에틸렌계 성분을 포함한다. 더욱이, 일부 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 25 내지 60 중량%의 제3 에틸렌계 성분 또는 35 내지 60 중량%의 제3 에틸렌계 성분을 포함한다.

[0049] 추가 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 20℃ 내지 $T_{임계}(T_c)$의 온도 범위에서 23% 초과의 결정화 용출 분별(CEF) 중량 분율 및 100,000 g/mol 초과의 중량 평균 분자량 ($M_{w(CEF)}$)을 갖는다. 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 이러한 온도 범위 내에서 CEF 중량 분율 및 $M_{w(CEF)}$의 이러한 조합은 저밀도 제1 에틸렌계 성분의 더 큰 존재를 나타낼 수 있다. 추가 실시형태에서, 다봉형 에틸렌계 중합체는 20℃ 내지 $T_{임계}(T_c)$의 온도 범위에서 21% 초과의 CEF 중량 분율 및 125,000 g/mol 초과의 $M_{w(CEF)}$, 또는 20℃ 내지 $T_{임계}(T_c)$의 온도 범위에서 22% 초과의 CEF 중량 분율 및 150,000 g/mol 초과의 $M_{w(CEF)}$를 가질 수 있다.

[0050] 다양한 촉매가 적합하다고 고려된다. 이들은 지글러-나타 촉매, 크롬 촉매, 메탈로센 촉매 또는 포스트-메탈로센 촉매, 예컨대, 구속된 기하학적 형상의 촉매(CGC) 촉매, 포스핀이민 촉매, 및 비스(바이페닐페녹시) 촉매를 포함하지만 이들로 제한되지 않는다. CGC 촉매의 세부 사항 및 예는 미국 특허 5,272,236, 5,278,272, 6,812,289 및 WO 93/08221에 제공되며, 이들 모두는 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 비스(바이페닐페녹시) 촉매의 세부 사항 및 예는 미국 특허 6,869,904; 7,030,256; 8,101,696; 8,058,373; 9,029,487에 제공되며, 이들 모두는 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다. 용액 중합 반응기에서 사용되는 촉매는 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분, 및 제3 에틸렌계 성분에 상이한 특성을 부여하기 위해서 달라질 수 있다. 예를 들어, 용액 중합 반응기에서 상이한 촉매를 사용하여 제1, 제2 및 제3 에틸렌계 성분의 밀도, 용융 지수, 공단량체 혼입률 등을 달라지게 하는 것이 고려된다. 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 제1, 제2 및 제3 에틸렌계 성분은 다봉형 에틸렌계 중합체가 인성 및 가공성의 목적하는 조합을 갖도록 할 수 있다.

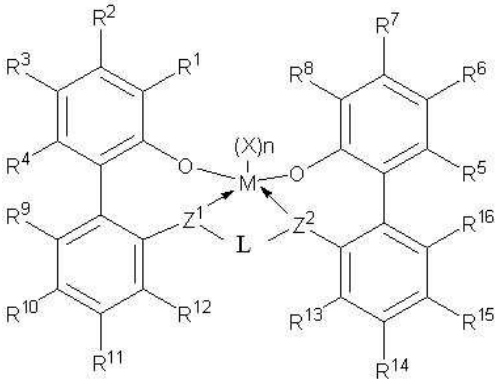
[0051] 하나 이상의 실시형태에서, 제1 용액 중합 반응기, 제2 용액 중합 반응기 또는 둘 다는 2종의 촉매를 포함할 수 있다. 구체적인 실시형태에서, 제1 용액 중합 반응기는 2종의 촉매를 포함할 수 있고, 제1 용액 중합 반응기의 하류에 존재하는 제2 용액 중합 반응기는 1종의 촉매를 포함한다. 제1 용액 중합 반응기의 2종의 촉매는 균질 촉매인 반면, 제2 용액 중합 반응기의 촉매는 균질 촉매, 불균질 촉매 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 종종 단일 부위라고도 지칭되는 균질 촉매는 전형적으로 이산 분자 구조를 갖는 유기 금속 화합물이며, 인터중합체가 제조되는 경우 좁은 분자량 분포 및 좁은 조성 분포를 갖는 중합체를 생성하는 데 사용된다. 균질 촉매는 용액 공정에 용해되거나 슬러리 또는 기체상과 같은 입자 형성 공정에 사용하기 위해 지지될 수 있다. 불균질 촉매는 별개의 화합물이 아니라 금속 화합물과 전구체의 반응 혼합물로부터 생성되어 착물을 형성하고, 이것은 입자의 일부 형태 상에 다수의 활성 부위를 갖는다. 불균질 촉매를 통해서 제조된 중합체는 전형적으로 더 넓은 분자량 분포, 및 인터중합체의 경우에, 균질 촉매보다 더 넓은 조성 분포를 나타낸다. 예시적인 실시형태에서, 제1 반응기의 촉매는 제1 반응기 환경에서 상이한 반응성 비를 갖는 상이한 균질 촉매일 수 있다.

[0052] 비스(바이페닐페녹시) 촉매가 균질 촉매의 예이다. 균질 촉매의 예는 구속된 기하학적 형상의 촉매를 포함한다. 불균질 촉매의 예는 지글러-나타 촉매를 포함할 수 있는데, 이것은 용액 공정의 높은 중합 온도에 특히 유용하다. 이러한 지글러-나타 촉매의 예는 유기마그네슘 화합물, 알킬 할라이드 또는 알루미늄 할라이드 또는 염화수소 및 전이 금속 화합물로부터 유래된 것이다. 이러한 촉매의 예는 미국 특허 4,314,912(Lowery, Jr. 등), 4,547,475(Glass 등) 및 4,612,300(Coleman, III)에 기재되어 있으며, 이의 교시는 본 명세서에 참고로 포함된다.

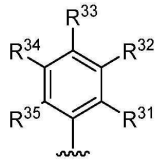
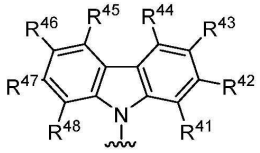
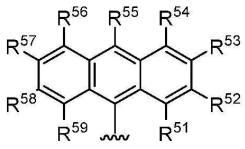
[0053] 특히 적합한 유기마그네슘 화합물은 예를 들어, 탄화수소 가용성 디히드로 카르빌 마그네슘, 예컨대, 마그네슘 디알킬 및 마그네슘 디아릴을 포함한다. 예시적인 적합한 마그네슘 디알킬은 특히 n-부틸-sec부틸마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디-n-헥실마그네슘, 이소프로필-n-부틸-마그네슘, 에틸-n-헥실마그네슘, 에틸-n-부틸마그네슘, 디-n-옥틸마그네슘 등을 포함하고, 여기서 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 적합한 마그네슘 디아릴은 디페닐마그네슘, 디벤질마그네슘 및 디톨릴마그네슘을 포함한다. 적합한 유기마그네슘 화합물은 알킬 및 아릴 마그네슘 알콕시드 및 아릴옥시드 및 아릴 및 알킬 마그네슘 할라이드를 포함하며, 할로겐-무함유 유기마그네슘 화합물이 더욱 바람직하다.

[0054] 비스(바이페닐페녹시) 촉매는 비스(바이페닐페녹시) 프로촉매, 공촉매, 뿐만 아니라 추가의 선택적인 성분을 포함하는 다-성분 촉매 시스템이다. 비스(바이페닐페녹시) 프로촉매는 하기 화학식 (I)에 따른 금속-리간드 착물

을 포함할 수 있다:

[0055]  (I)

[0056] 화학식 (I)에서, M은 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄으로부터 선택된 금속이고, 상기 금속은 +2, +3, 또는 +4의 형식적 산화 상태이며; n은 0, 1, 또는 2이고; n이 1인 경우, X는 한자리 리간드 또는 두자리 리간드이고; n이 2인 경우, 각각의 X는 한자리 리간드이고 동일 또는 상이하며; 상기 금속-리간드 착물은 총 전하-중성이고; O는 O(산소 원자)이고; 각각의 Z는 -O-, -S-, -N(R^N)-, 또는 -P(R^P)-로부터 독립적으로 선택되고; L은 (C_1-C_{40})히드로카르빌렌 또는 (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌렌이고, 여기서 (C_1-C_{40})히드로카르빌렌은 (L이 결합된) 화학식 (I)에서 2개의 Z 기를 연결하는 1-탄소 원자 내지 10-탄소 원자 링커 골격을 포함하는 부분을 가지거나 또는 (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌렌은 화학식 (I)에서 2개의 Z 기를 연결하는 1-원자 내지 10-원자 링커 골격을 포함하는 부분을 가지며, 여기서 (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌렌의 1-원자 내지 10-원자 링커 골격의 각각의 1 내지 10 원자는 독립적으로 탄소 원자 또는 헤테로원자이고, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 O, S, S(O), S(O)$_2$, Si(R^C)$_2$, Ge(R^C)$_2$, P(R^C), or N(R^C)이고, 여기서 독립적으로 각각의 R^C는 (C1-C30)히드로카르빌 또는 (C1-C30) 헤테로히드로카르빌이고; R^1 및 R^8은 -H, (C_1-C_{40})히드로카르빌, (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌, -Si(R^C)$_3$, -Ge(R^C)$_3$, -P(R^P)$_2$, -N(R^N)$_2$, -OR^C, -SR^C, -NO$_2$, -CN, -CF$_3$, R^CS(O)-, R^CS(O)$_2$-, (R^C)$_2$C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)$_2$NC(O)-, 할로겐, 및 화학식 (II), 화학식 (III), 또는 화학식 (IV)를 갖는 라디칼로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다:

[0057]  (II)  (III)  (IV)

[0058] 화학식 (II), (III), 및 (IV)에서, 각각의 R^{31-35}, R^{41-48}, 또는 R^{51-59}는 (C_1-C_{40})히드로카르빌, (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌, -Si(R^C)$_3$, -Ge(R^C)$_3$, -P(R^P)$_2$, -N(R^N)$_2$, -OR^C, -SR^C, -NO$_2$, -CN, -CF$_3$, R^CS(O)-, R^CS(O)$_2$-, (R^C)$_2$C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)$_2$NC(O)-, 할로겐, 또는 -H로부터 독립적으로 선택되고, 단 R^1 또는 R^8 중 적어도 하나는 화학식 (II), 화학식 (III), 또는 화학식 (IV)를 갖는 라디칼이다.

[0059] 화학식 (I)에서, 각각의 R^{2-4}, R^{5-7}, 및 R^{9-16}은 (C_1-C_{40})히드로카르빌, (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌, -Si(R^C)$_3$, -Ge(R^C)$_3$, -P(R^P)$_2$, -N(R^N)$_2$-OR^C, -SR^C, -NO$_2$, -CN, -CF$_3$, R^CS(O)-, R^CS(O)$_2$-, (R^C)$_2$C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^C)$_2$NC(O)-, 할로겐, 및 -H로부터 독립적으로 선택된다.

[0060] 이제부터는 촉매 시스템의 특정 실시형태들이 기재된다. 본 개시내용의 촉매 시스템은 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 개시내용에 기재된 특정 실시형태에 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 이해해야 한다.

오히려, 실시형태들은 본 개시내용이 완전하고 완벽하도록 제공되며, 당업자에게 본 기술 요지의 범위를 충분히 전달하도록 제공된다.

[0061] 용어 "독립적으로 선택되는"은, 본 명세서에서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5와 같은 R기가 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 나타내기 위해 사용된다(예를 들어, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 모두 치환된 알킬일 수 있거나, 또는 R^1 및 R^2는 치환된 알킬일 수 있고, R^3은 아릴 등일 수 있음). 단수의 사용은 복수의 사용을 포함하며, 그 반대도 마찬가지이다(예를 들어, 헥산 용매는 헥산류를 포함함). 명명된 R기는 일반적으로 그러한 명칭을 갖는 R기에 상응하는 것으로 당업계에서 인식되는 구조를 가질 것이다. 이러한 정의는 당업자에게 공지된 정의를 배제하는 것이 아니라, 보완 및 예시하기 위한 것으로 의도된다.

[0062] 용어 "전구촉매"는, 활성화제와 조합될 때 촉매 활성을 갖는 화합물을 나타낸다. 용어 "활성화제"는, 전구촉매를 촉매적으로 활성인 촉매로 전환시키는 방식으로 전구촉매와 화학적으로 반응하는 화합물을 나타낸다. 본 명세서에 사용된 바, 용어 "공촉매"와 "활성화제"는 상호교환 가능한 용어이다.

[0063] 특정 탄소 원자-함유 화학기를 기재하기 위해 사용될 때, "(C_x-C_y)" 형태를 갖는 삽입구 표현은, 비치환 형태의 화학기가 x개의 탄소 원자 내지 y개의 탄소 원자(x 및 y포함)를 갖는다는 것을 의미한다. 예를 들어, (C_1-C_{40})알킬은 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 비치환된 형태의 알킬기이다. 일부 실시형태 및 일반 구조에서, 특정 화학기는 R^S와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. "(C_x-C_y)" 삽입구를 사용하여 정의된 화학기의 R^S 치환된 버전은 임의의 R^S 기의 정체성에 따라, y개 초과의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 예를 들어, "R^S가 페닐($-C_6H_5$)인, 정확하게 1개의 R^S로 치환된 (C_1-C_{40})알킬"은 7 내지 46개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 따라서, 일반적으로 "(C_x-C_y)" 삽입구를 사용하여 정의된 화학기가 하나 이상의 탄소 원자-함유 치환기 R^S에 의해 치환되는 경우, 화학기의 탄소 원자의 최소 및 최대 총 수는, 모든 탄소 원자-함유 치환기 R^S로부터의 탄소 원자의 수의 조합된 합계를 x와 y 둘 모두에 첨가함으로써 결정된다.

[0064] 일부 실시형태에서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 각각의 화학기 (예를 들어, X, R, 등)는 비치환될 수 있어 R^S 치환체를 갖지 않는다. 다른 실시형태에서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 화학기 중 적어도 하나는 독립적으로 하나 이상의 R^S를 함유할 수 있다. 일부 실시형태에서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 화학기에서 R^S의 총계는 20을 초과하지 않는다. 다른 실시형태에서, 화학기에서 R^S의 총계는 10을 초과하지 않는다. 예를 들어, 각각의 R^{1-5}가 2개의 R^S로 치환된 경우, X 및 Z는 R^S로 치환될 수 없다. 또 다른 실시형태에서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 화학기에서 R^S의 총계는 5개의 R^S를 초과하지 않을 수 있다. 2 또는 2 초과의 R^S가 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 동일한 화학기에 결합된 경우, 각각의 R^S는 독립적으로 동일 또는 상이한 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합되고 화학기의 과잉치환을 포함할 수 있다.

[0065] 용어 "치환"은 상응하는 비치환 화합물 또는 작용기의 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합된 적어도 하나의 수소 원자(-H)가 치환기(예를 들어 R^S)로 대체된 것을 의미한다. 용어 "과치환"은 상응하는 비치환 화합물 또는 작용기의 탄소 원자 또는 헤테로원자에 결합된 모든 수소 원자(H)가 치환기(예를 들어 R^S)로 대체된 것을 의미한다. 용어 "다치환"은 상응하는 비치 환 화합물 또는 작용기의 탄소 원자 또는 헤테로 원자에 결합된 적어도 2개이지만, 모두 미만의 수소 원자가 치환기로 대체된 것을 의미한다.

[0066] 용어 "-H"는 또 다른 원자에 공유 결합된 수소 또는 수소 라디칼을 의미한다. "수소" 및 "-H"는 상호교환 가능하며, 명백하게 명시되지 않는 한 동일한 것을 의미한다.

[0067] 용어 "(C_1-C_{40})히드로카르빌"은 1 내지 40 탄소 원자의 탄화수소 라디칼을 의미하고 용어 "(C_1-C_{40})히드로카르빌렌"은 1 내지 40 탄소 원자의 탄화수소 디라디칼을 의미하고, 여기서 각각의 탄화수소 라디칼 및 각각의 탄화수소 디라디칼은 방향족 또는 비-방향족, 포화 또는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄, 환식(단환식 및 다환식, 융합 및 비-융합된, 이환식을 포함한 다환식; 3개의 탄소 원자 또는 그 초과를 포함함) 또는 비환식이고 비치환되거나 하나 이상의 R^S에 의해 치환된다.

[0068] 본 개시내용에서, (C_1-C_{40})히드로카르빌은 비치환된 또는 치환된 (C_1-C_{40})알킬, (C_3-C_{40})시클로알킬, (C_3-C_{20})시클로알킬-(C_1-C_{20})알킬렌, (C_6-C_{40})아릴, or (C_6-C_{20})아릴-(C_1-C_{20})알킬렌일 수 있다. 일부 실시형태에서, 각각의 상기 언급된 (C_1-C_{40})히드로카르빌 기는 최대 20개의 탄소 원자 (즉, (C_1-C_{20})히드로카르빌) 및 다른 실시형태로, 최대 12개의 탄소 원자를 가진다.

[0069] 용어 "(C_1-C_{40})알킬" 및 "(C_1-C_{18})알킬"은 비치환되거나 하나 이상의 R^S로 치환된 각각 탄소 원자수 1 내지 40개 또는 탄소 원자수 1 내지 18개의 포화된 직쇄형 또는 분지쇄형 탄화수소 라디칼을 의미한다. 비치환 (C_1-C_{40})알킬의 예는 비치환 (C_1-C_{20})알킬; 비치환 (C_1-C_{10})알킬; 비치환 $(C1-C_5)$알킬; 메틸; 에틸; 1-프로필; 2-프로필; 1-부틸; 2-부틸; 2-메틸프로필; 1,1-디메틸에틸; 1-펜틸; 1-헥실; 1-헵틸; 1-노닐; 및 1-데실이다. 치환된 (C_1-C_{40})알킬의 예는 치환된 (C_1-C_{20})알킬, 치환된 (C_1-C_{10})알킬, 트리플루오로메틸 및 $[C_{45}]$알킬이다. 용어 "$[C_{45}]$알킬" (대괄호를 가짐)은 치환체를 포함하여, 라디칼에 최대 45개의 탄소 원자가 있고, 그리고, 예를 들어, 각각 (C_1-C_5)알킬인, 하나의 R^S에 의해 치환된 $(C_{27}-C_{40})$알킬이 있다는 것을 의미한다. 각각의 (C_1-C_5)알킬은 메틸, 트리플루오로메틸, 에틸, 1-프로필, 1-메틸에틸 또는 1,1-디메틸에틸일 수 있다.

[0070] 용어 "(C_6-C_{40})아릴"은 비치환 또는 (하나 이상의 R^S로) 치환된 6 내지 40개의 탄소 원자의 단환식-, 이환식-, 또는 삼환식-방향족 탄화수소 라디칼을 의미하고, 이 중 적어도 6 내지 14개의 탄소 원자는 방향족 고리 탄소 원자이고, 단환식-, 이환식-, 또는 삼환식- 라디칼은 각각 1개, 2개 또는 3개의 고리를 포함하되, 1개의 고리는 방향족이고 2개 또는 3개의 고리는 독립적으로 축합이거나 비축합되고 2개 또는 3개의 고리 중 적어도 하나는 방향족이다. 비치환 (C_6-C_{40})아릴의 예는 비치환 (C_6-C_{20})아릴, 비치환 (C_6-C_{18})아릴; 2-(C_1-C_5)알킬-페닐; 2,4-비스(C_1-C_5)알킬-페닐; 페닐; 플루오레닐; 테트라히드로플루오레닐; 인다세닐; 헥사히드로인다세닐; 인데닐; 디히드로인데닐; 나프틸; 테트라히드로나프틸; 및 페난트렌이다. 치환된 (C_6-C_{40})아릴의 예는 치환된 (C_1-C_{20})아릴; 치환된 (C_6-C_{18})아릴; 2,4-비스[(C_{20})알킬]-페닐; 폴리플루오로페닐; 펜타플루오로페닐; 및 플루오렌-9-원-1-일이다.

[0071] 용어 "(C_3-C_{40})시클로알킬"은 하나 이상의 R^S로 치환 또는 비치환된 3 내지 40개의 탄소 원자의 포화 환식 탄화수소 라디칼을 의미한다. 다른 시클로알킬기(예를 들어 (C_x-C_y)시클로알킬)는, x 내지 y개의 탄소 원자를 가지며 비치환되거나 또는 하나 이상의 R^S로 치환된 것으로서 유사한 방식으로 정의된다. 비치환 (C_3-C_{40})사이클로알킬의 예는 비치환 (C_3-C_{20})사이클로알킬, 비치환 (C_3-C_{10})사이클로알킬, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐 및 사이클로데실이다. 치환 (C_3-C_{40})사이클로알킬의 예는 치환 (C_3-C_{20})사이클로알킬, 치환된 (C_3-C_{10})사이클로알킬, 사이클로펜타논-2-일 및 1-플루오로사이클로헥실이다.

[0072] (C_1-C_{40})히드로카르빌렌의 예는 비치환된 또는 치환된 (C_6-C_{40})아릴렌, (C_3-C_{40})시클로알킬렌 및 (C_1-C_{40})알킬렌(예를 들어, (C_1-C_{20})알킬렌)을 포함한다. 일부 실시형태에서, 디라디칼은 동일한 탄소 원자(예를 들어, $-CH_2-$) 또는 인접한 탄소 원자(즉, 1,2- 디라디칼) 상에 존재하거나, 1, 2 또는 2개 초과의 개재 탄소 원자에 의해 이격되어 있다(예를 들어, 각각 1,3-디라디칼, 1,4-디라디칼 등). 일부 디라디칼에는 α,ω-디라디칼이 포함된다. α,ω-디라디칼은 라디칼 탄소 사이에 최대 탄소 골격 간격을 갖는 디라디칼이다. (C_2-C_{20})알킬렌 α,ω-디라디칼의 일부 예는, 에탄-1,2-디일(즉, $-CH_2CH_2-$), 프로판-1,3-디일(즉, $-CH_2CH_2CH_2-$), 2-메틸프로판-1,3-디일(즉, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$)을 포함한다. (C_6-C_{40})아릴렌 α,ω-디라디칼의 일부 예는, 페닐-1,4-디일, 나프탈렌-2,6-디일 또는 나프탈렌-3,7-디일을 포함한다.

[0073] 용어 "(C_1-C_{40})알킬렌"은 비치환되거나 하나 이상의 R^S로 치환된 1 내지 40개의 탄소 원자의 포화 직쇄 또는 분지쇄 디라디칼(즉, 라디칼이 고리 원자에 없음)을 의미한다. 비치환 (C_1-C_{40})알킬렌의 예는, 비치환 $-CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-CH_2C*HCH_3$ 및 $-(CH_2)_4C*(H)(CH_3)$을 포함하는 비치환

(C_1-C_{20})알킬렌이며, 여기서 "C*"는 수소 원자가 제거되어 2차 또는 3차 알킬 라디칼을 형성하는 탄소 원자를 나타낸다. 치환 (C_1-C_{40})알킬렌의 예는 치환 (C_1-C_{20})알킬렌, CF_2, C(O), 및 $(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5$(즉, 6,6-디메틸 치환 노말-1,20-에이코실렌)이다. 이전에 언급된 두 개의 R^S는 함께 (C_1-C_{18})알킬렌을 형성할 수 있으므로, 치환 (C_1-C_{40})알킬렌의 예는 또한 1,2-비스(메틸렌)사이클로펜탄, 1,2-비스(메틸렌)사이클로헥산, 2,3-비스(메틸렌)-7,7-디메틸-바이사이클로[2.2.1]헵탄 및 2,3-비스(메틸렌)바이사이클로[2.2.2] 옥탄을 포함한다.

[0074] 용어 "(C_3-C_{40})시클로알킬렌"은 3개 내지 40개의 탄소 원자의 환식 디라디칼(즉, 라디칼이 고리 원자에 있다)을 의미하되, 이는 비치환되거나 또는 하나 이상의 R^S로 치환된다.

[0075] 용어 "헤테로원자"는, 수소 또는 탄소 이외의 원자를 나타낸다. 하나 또는 하나 초과의 헤테로원자를 함유하는 기의 예에는, O, S, S(O), $S(O)_2$, $Si(R^C)_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)$, $-N=C(R^C)_2$, $-Ge(R^C)_2-$ 또는 $-Si(R^C)-$ 가 포함되며, 여기서 각각의 R^C 및 각각의 R^P는 비치환 (C_1-C_{18})히드로카르빌 또는 -H이고, 각각의 R^N은 비치환 (C_1-C_{18})히드로카르빌이다. 용어 "헤테로탄화수소"는, 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된, 분자 또는 분자 골격을 나타낸다. 용어 "(C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌"은 1 내지 40개 탄소 원자의 헤테로탄화수소 라디칼을 의미하고 용어 "(C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌렌"은 1 내지 40개 탄소 원자의 헤테로탄화수소 디라디칼을 의미하고, 각각의 헤테로탄화수소는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는다. 헤테로히드로카르빌의 라디칼은 탄소 원자 또는 헤테로원자 상에 있고, 헤테로히드로카르빌의 디라디칼은: (1) 1 또는 2개의 탄소 원자, (2) 1 또는 2개의 헤테로원자, 또는 (3) 탄소 원자 및 헤테로원자 상에 있을 수 있다. (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌 및 (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌렌은 각각, 비치환 또는 (하나 이상의 R^S로) 치환된, 방향족 또는 비방향족, 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지쇄, 환식(다환식 및 다환식, 융합된 및 비융합된 다환식 포함) 또는 비환식일 수 있다.

[0076] (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌은 비치환되거나 치환될 수 있다. (C_1-C_{40})헤테로히드로카르빌의 비제한적인 예는 (C_1-C_{40})헤테로알킬, (C_1-C_{40})히드로카르빌-O-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-S-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-S(O)-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-$S(O)_2$-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-$Si(R^C)_2$-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-$N(R^N)$-, (C_1-C_{40})히드로카르빌-$P(R^P)$-, (C_2-C_{40})헤테로시클로알킬, (C_2-C_{19})헤테로시클로알킬-(C_1-C_{20})알킬렌, (C_3-C_{20})시클로알킬-(C_1-C_{19})헤테로알킬렌, (C_2-C_{19})헤테로시클로알킬-(C_1-C_{20})헤테로알킬렌, (C_1-C_{50})헤테로아릴, (C_1-C_{19})헤테로아릴-(C_1-C_{20})알킬렌, (C_6-C_{20})아릴-(C_1-C_{19})헤테로알킬렌 또는 (C_1-C_{19})헤테로아릴-(C_1-C_{20})헤테로알킬렌을 포함한다.

[0077] 용어 "(C_1-C_{40})헤테로아릴"은 4 내지 40개 총 탄소 원자 및 1 내지 10개 헤테로원자의 비치환되거나 (하나 이상의 R^S에 의해) 치환된 단환식, 이환식 또는 삼환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼을 의미하고, 단환식, 이환식 또는 삼환식 라디칼은 각각 1, 2 또는 3 고리를 포함하고, 여기서 2 또는 3 고리는 독립적으로 융합되거나 또는 비-융합되고 2 또는 3 고리 중 적어도 하나는 헤테로방향족이다. 다른 헤테로아릴기(예를 들어, 일반적으로 (C_1-C_{12})헤테로아릴과 같은 (C_x-C_y)헤테로아릴)은 x 내지 y개의 탄소 원자(예컨대, 1 내지 12개의 탄소 원자)를 갖고, 비치환되거나 하나 또는 하나 초과의 R^S로 치환되는 것과 같은 유사한 방식으로 정의된다. 상기 단환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 5-원 또는 6-원 고리이다. 5-원 고리는 5 - h개의 탄소 원자를 갖고, 여기서 h는 1, 2 또는 3일 수 있는 헤테로원자의 수이며; 각각의 헤테로원자는 O, S, N 또는 P일 수 있다. 5-원 고리 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예는, 피롤-1-일; 피롤-2-일; 푸란-3-일; 티오펜-2-일; 피라졸-1-일; 이속사졸-2-일; 이소티아졸-5-일; 이미다졸-2-일; 옥사졸-4-일; 티아졸-2-일; 1,2,4-트리아졸-1-일; 1,3,4-옥사디아졸-2-일; 1,3,4-티아디아졸-2-일; 테트라졸-1-일; 테트라졸-2-일 및 테트라졸-5-일이다. 6-원 고리는 6 - h개의 탄소 원자를 갖고, 여기서 h는 1 또는 2일 수 있는 헤테로원자의 수이며, 헤테로원자는 N 또는 P일 수 있다. 6-원 고리 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예는, 피리딘-2-일; 피리미딘-2-일 및 피라진-2-일이다. 이환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 융합된 5,6- 또는 6,6-고리계일 수 있다. 융합된 5,6-고리계 이환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예는, 인돌-1-일 및 벤즈이미다졸-1-일이다. 융합된 6,6-고리계 이환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼의 예는, 퀴놀린-2-일 및 이소퀴놀린-1-일이다. 삼환식 헤테로방향족 탄화수소 라디칼은 융합된 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6- 또는 6,6,6-고리계일 수 있다. 융합된 5,6,5-고리계의 예는 1,7-디히드로피롤로[3,2-f]인돌-1-

일이다. 융합된 5,6,6-고리계의 예는 1H-벤조[f] 인돌-1-일이다. 융합된 6,5,6-고리계의 예는 9H-카르바졸-9-일이다. 융합된 6,6,6-고리계의 예는 아크리딘-9-일이다.

[0078] 상기 언급된 헤테로알킬은 (C_1-C_{40})개의 탄소 원자, 또는 보다 적은 탄소 원자 및 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 포화된 직쇄 또는 분지쇄 라디칼일 수 있다. 마찬가지로, 헤테로알킬렌은 1 내지 50개의 탄소 원자, 및 하나 또는 하나 초과의 헤테로원자를 함유하는 포화된 직쇄 또는 분지쇄 디라디칼일 수 있다. 헤테로원자는, 상기 정의된 바와 같이, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)_2$, $N(R^N)$, N, O, OR^C, S, SR^C, S(O) 및 $S(O)_2$를 포함할 수 있으며, 여기서 헤테로알킬 및 헤테로알킬렌기는 각각 비치환되거나 하나 이상의 R^S로 치환된다.

[0079] 비치환 (C_2-C_{40})헤테로사이클로알킬의 예는 비치환 (C_2-C_{20})헤테로사이클로알킬, 비치환 (C_2-C_{10})헤테로사이클로알킬, 아지리딘-1-일, 옥세탄-2-일, 테트라하이드로푸란-3-일, 피롤리딘-1-일, 테트라하이드로티오펜-S,S-디옥시드-2-일, 모르폴린-4-일, 1,4-디옥산-2-일, 헥사하이드로아제핀-4-일, 3-옥사-사이클로옥틸, 5-티오-사이클로노닐 및 2-아자-사이클로데실이다.

[0080] 용어 "할로겐 원자" 또는 "할로겐"은 플루오린 원자(F), 염소 원자(Cl), 브롬 원자(Br) 또는 요오드 원자(I)의 라디칼을 의미한다. 용어 "할라이드"는 할로겐 원자의 음이온성 형태: 플루오라이드(F^-), 클로라이드(Cl^-), 브로마이드(Br^-), 또는 아이오다이드(I^-)를 의미한다.

[0081] 용어 "포화된"은, 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합, 및 (헤테로원자-함유 기에서) 탄소-질소, 탄소-인 및 탄소-규소 이중 결합이 결여된 것을 의미한다. 포화된 화학기가 하나 이상의 치환기 R^S로 치환되는 경우, 하나 이상의 이중 및/또는 삼중 결합은 선택적으로 치환기 R^S에 존재할 수도 존재하지 않을 수도 있다. 용어 "불포화된"은 하나 또는 그 초과 개의 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합, 및 (헤테로원자-함유 기에서) 탄소-질소, 탄소-인, 및 탄소-실리콘 이중 결합을 함유하는 것을 의미하며, 있다면 치환체 R^S, 또는 있다면 (헤테로) 방향족 고리에 존재할 수 있는 임의의 이와 같은 이중 결합을 포함하지 않는다.

[0082] 일부 실시형태에서, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물을 포함하는 촉매 시스템은 올레핀 중합 반응의 금속계 촉매를 활성화시키기 위한 당업계에 공지된 임의의 기술에 의해 촉매적으로 활성이 될 수 있다. 예를 들어, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물을 포함하는 것은 상기 착물을 활성화 공촉매에 접촉시키거나, 또는 상기 착물을 이와 조합시킴에 의해 촉매적 활성이 부여될 수 있다. 본 명세서에 사용하기에 적합한 활성화 공촉매는 알킬 알루미늄; 중합체성 또는 올리고머성 알루목산(알루미녹산으로도 공지됨); 중성 루이스산; 및 비-중합체성, 비-배위, 이온-형성 화합물(산화 조건 하에서 이러한 화합물의 사용을 포함함)을 포함한다. 적합한 활성화 기술은 벌크 전기 분해(bulk electrolysis)이다. 상기 활성화 공촉매 및 기술 중 하나 이상의 조합이 또한, 고려된다. 용어 "알킬 알루미늄"은, 모노알킬 알루미늄 디히드라이드 또는 모노알킬알루미늄 디할라이드, 디알킬 알루미늄 히드라이드 또는 디알킬 알루미늄 할라이드 또는 트리알킬알루미늄을 의미한다. 중합체성 또는 올리고머성 알루미녹산의 예에는, 메틸알루미녹산, 트리이소부틸알루미늄-개질된 메틸알루미녹산 및 이소부틸알루미녹산이 포함된다.

[0083] 루이스산 활성제(공촉매)는 본 명세서에 기재된 바와 같은 1 내지 3개의 (C_1-C_{20})히드로카르빌 치환기를 함유하는 13족 금속 화합물을 포함한다. 일 실시형태에서, 13족 금속 화합물은 트리((C_1-C_{20})-히드로카르빌)-치환된-알루미늄 또는 트리((C_1-C_{20})히드로카르빌)-붕소 화합물이다. 다른 실시형태에서, 13족 금속 화합물은 트리(히드로카르빌)-치환-알루미늄, 트리(히드로카르빌)-붕소 화합물, 트리((C_1-C_{10})알킬)알루미늄, 트리((C_6-C_{18})아릴)붕소 화합물 및 이들의 (과할로겐화를 포함하는) 할로겐화 유도체이다. 추가의 실시형태에서, 13족 금속 화합물은 트리스(플루오로-치환된 페닐)보란, 트리스(펜타플루오로페닐)보란이다. 일부 실시형태에서, 활성화 공촉매는 트리스((C_1-C_{20})히드로카르빌 보레이트(예컨대, 트리틸 테트라플루오로보레이트), 또는 트리((C_1-C_{20})히드로카르빌)암모늄 테트라((C_1-C_{20})히드로카르빌)보란(예컨대, 비스(옥타데실)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보란)이다. 본 명세서에 사용된 바, 용어 "암모늄"은, $((C_1$-$C_{20})$히드로카르빌$)_4N^+$, $((C_1$-$C_{20})$히드로카르빌$)_3N(H)^+$, $((C_1$-$C_{20})$히드로카르빌$)_2N(H)_2^+$, $(C_1$-$C_{20})$히드로카르빌$N(H)_3^+$ 또는 $N(H)_4^+$ 인 질소 양이온을 의미하고, 여기서 각각

의 (C_1-C_{20})히드로카르빌은, 2개 이상이 존재하는 경우, 동일하거나 상이할 수 있다.

[0084] 중성 루이스산 활성화제(공촉매)의 조합은, 트리((C_1-C_4)알킬)알루미늄 및 할로겐화 트리((C_6-C_{18})아릴)보론 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합을 포함하는 혼합물을 포함한다. 다른 실시형태는, 이러한 중성 루이스산 혼합물과 중합체성 또는 올리고머성 알루미녹산의 조합, 및 단일 중성 루이스산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알루미녹산의 조합이다. (금속-리간드 착물): (트리스(펜타플루오로-페닐보란):(알루미녹산) [예를 들어 (4족 금속-리간드 착물):(트리스(펜타플루오로-페닐보란):(알루미녹산)]의 몰수의 비는 1:1:1 내지 1:10:30, 다른 실시형태에서 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

[0085] 화학식 (I)의 금속-리간드 착물을 포함하는 촉매계는 하나 이상의 공촉매, 예를 들어, 양이온 형성 공촉매, 강한 루이스산, 또는 이들의 조합과 조합에 의해 활성 촉매 조성물을 형성하도록 활성화될 수 있다. 적합한 활성화 공촉매에는, 중합체성 또는 올리고머성 알루미녹산, 특히 메틸 알루미녹산뿐만 아니라, 불활성, 상용성, 비배위성의 이온 형성 화합물이 포함된다. 예시적인 적합한 공촉매는, 비제한적으로: 변형된 메틸 알루미녹산(MMAO), 비스(수소첨가된 탈로우 알킬)메틸, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(1^-)아민, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0086] 일부 실시형태에서, 상기 활성화 공촉매들 중 하나 이상은 서로 조합하여 사용된다. 특히 바람직한 조합은 트리((C_1-C_4)히드로카르빌)알루미늄, 트리((C_1-C_4)히드로카르빌)보란, 또는 암모늄 보레이트와 올리고머성 또는 중합성 알루목세인 화합물의 혼합물이다. 하나 이상의 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 총 몰수 대 하나 이상의 활성화 공촉매의 총 몰수의 비는, 1:10,000 내지 100:1이다. 일부 실시형태에서, 상기 비는 적어도 1:5000이고, 일부 다른 실시형태에서는 적어도 1:1000; 및 10:1 또는 그 미만이며, 일부 다른 실시형태에서는 1:1 또는 그 미만이다. 활성화 공촉매로서 알루미녹산이 단독으로 사용되는 경우, 바람직하게는 이용되는 알루미녹산의 몰수는 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 몰수의 적어도 100배이다. 활성화 공촉매로서 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 단독으로 사용되는 경우, 일부 다른 실시형태에서, 이용되는 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 몰수 대 하나 이상의 화학식 (I)의 금속-리간드 착물의 총 몰수는, 0.5:1 내지 10:1, 1:1 내지 6:1 또는 1:1 내지 5:1이다. 나머지 활성화 공촉매는 일반적으로 화학식 (I)의 하나 이상의 금속-리간드 착물의 총 몰량에 대략 동등한 몰량으로 이용된다.

[0087] 다양한 용매, 예를 들어, 방향족 용매 및 파리핀 용매가 고려된다. 예시적인 용매는 이소파라핀을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 이러한 이소파리핀 용매는 ExxonMobil Chemical Co.로부터 ISOPAR E라는 상품명으로 상업적으로 이용할 수 있다.

[0088] 반응성 비는 중합 공정에서 중합 촉매를 사용하여 에틸렌과 C_3-C_{12} α-올레핀 간의 중합 속도(즉, 선택성)의 생성된 차이에 의해서 결정된다. 중합 촉매에 대한 입체 상호작용이 α-올레핀, 예컨대, C_3-C_{12} α-올레핀보다 에틸렌을 더 선택적으로 중합시킨다고 여겨진다(즉, 촉매는 α-올레핀의 존재 하에서 에틸렌을 우세하게 중합시킨다). 다시 이론에 얽매이고자 함은 아니지만, 이러한 입체 상호작용은, 촉매, 예를 들어, 화학식 (I)의 금속-리간드 착물로 또는 이로부터 제조된 균질 촉매가 α-올레핀이 작용하는 것을 허용하는 촉매보다 에틸렌이 M에 보다 쉽게 실질적으로 접근하는 입체 구조를 채택하거나 또는 반응성 입체구조를 더 용이하게 채택하거나 또는 둘 다를 허용하도록 한다고 여겨진다.

[0089] 삽입된 최종 단량체의 동일성(identity)이 후속 단량체가 삽입되는 속도를 지시하는 랜덤 공중합체의 경우, 말단 공중합 모델이 사용된다. 이 모델에서, 삽입 반응은 다음 형태가 되고

[0090] $$\cdots M_i C^* + M_j \xrightarrow{k_{ij}} \cdots M_i M_j C^*$$ (방정식 1)

[0091] 여기서, C^*는 촉매를 나타내고, M_i는 단량체 i를 나타내고, k_{ij}는 속도 식을 갖는 속도 상수 나타낸다.

[0092] $$R_{p_{ij}} = k_{ij}\left[\cdots M_i C^*\right]\left[M_j\right]$$ (방정식 2)

[0093] 반응 매질 중의 공단량체의 몰 분율(i=2)은 하기 식에 의해 정의된다.

[0094] $$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1]+[M_2]}$$ (방정식 3)

[0095] 공단량체 조성에 대한 단순화된 식은 문헌[George Odian, *Principles of Polymerization*, Second Edition, John Wiley and Sons, 1970]에 개시된 바대로 다음과 같이 도출될 수 있다:

[0096] $$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2 f_2^2}$$ (방정식 4)

[0097] 이 방정식으로부터, 중합체 중의 공단량체의 몰 분율은 오로지, 반응 매질 중의 공단량체의 몰 분율과, 삽입 속도 상수 측면에서 다음과 같이 정의된 반응도 비에 의존하는 2개의 온도에만 의존한다.

[0098] $$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$ (방정식 5)

[0099] 이 모델에 있어서도, 중합체 조성물은 반응기에서의 온도 의존성 반응도 비와, 공단량체 몰 분율의 함수이다. 이는, 공단량체 또는 단량체의 역삽입이 발생할 수 있을 때에나 2종 초과의 단량체들을 상호 중합하는 경우에도 마찬가지이다.

[0100] 전술한 모델에 사용하기 위한 반응도 비는 잘 알려진 이론적 기술을 사용하여 예측되거나 실제 중합 데이터로부터 경험적으로 유도될 수 있다. 적절한 이론적 기술은 예를 들어 문헌[B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Third Addition, Prentice-Hall, 1999] 및 문헌[Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pp. 1197-1203]에 개시되어 있다. 실험적으로 도출된 데이터로부터 반응도 비를 도출하는 데 도움이 되도록 상업적으로 입수 가능한 소프트웨어 프로그램이 사용될 수 있다. 그러한 소프트웨어의 한 예는 미국 매사추세츠 02141-2201, 케임브리지, 텐 카날 파크에 소재한 Aspen Technology, Inc.의 Aspen Plus이다.

[0101] 언급된 바와 같이, LDPE 및 다봉형 에틸렌계 중합체를 포함하는 본 발명의 조성물 실시형태가 필름에 혼입될 수 있다. 필름은 블로운 필름 또는 캐스트 필름 공정에 의해서 제조된 단층 또는 다층 필름일 수 있다. 필름은 예를 들어, 식품 패키징, 산업 및 소비자 패키징 재료, 건축 필름, 발포 필름 등을 포함하는 다양한 물품에 포함될 수 있다.

[0102] 선택적으로, 필름은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 첨가제는 대전 방지제, 색 강화제, 염료, 윤활제, 충전제(예를 들어, TiO_2 또는 $CaCO_3$), 불투명화제, 핵형성제, 가공 보조제, 안료, 일차 항산화제, 이차 항산화제, UV 안정화제, 블록킹방지제, 슬립제, 점착제, 난연제, 항균제, 악취 감소제, 항균제 및 이들의 조합을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0103] 일부 실시형태에서, 필름은 예를 들어, 개선된 다트 강도 및 시컨트 계수에 의해 입증된 바와 같이 개선된 인성을 갖는 블로운 단층 필름이다.

[0104] **시험 방법**

[0105] 시험 방법은 하기를 포함한다:

[0106] 용융 지수(I_2) 및 (I_{10})

[0107] 190℃, 2.16 kg에서 ASTM D1238에 따라서 측정된 다봉형 에틸렌계 중합체에 대한 용융 지수(I_2) 값. 유사하게, 다봉형 에틸렌계 중합체에 대한 용융 지수(I_{10}) 값을 190℃, 10 kg에서 ASTM D1238에 따라서 측정하였다. 값을 g/10 min으로 보고하는데, 이것은 10분 당 용출되는 그램에 상응한다. 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 3 에틸렌계 성분에 대한 용융 지수(I_2) 값은 방정식 30 및 하기 기재된 방법에 따라 계산되었다.

[0108] 밀도

[0109] 다봉형 에틸렌계 중합체에 대한 밀도는 ASTM D792, 방법 B에 따라서 수행하였다. 제1 제2 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분의 경우, 밀도 값은 방정식 28 및 하기에 기재된 방법에 따라서 수득하였다. 제3 에틸렌계 성분의 경우, 밀도 값은 방정식 29를 사용하여 계산하였다.

[0110] 종래의 겔 투과 크로마토그래피(종래의 GPC)

[0111] 크로마토그래피 시스템은 내부 IR5 적외선 검출기(IR5)를 구비한 PolymerChar GPC-IR (스페인 발렌시아) 고온 GPC 크로마토그래프로 이루어졌다. 오토샘플러 오븐 격실은 160℃로 설정하였고, 컬럼 격실은 150℃로 설정하였다. 사용된 컬럼은 4 개의 애질런트 "혼합형 A" 30cm 20-마이크론 선형 혼합층이었다. 이용된 크로마토그래피 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠으로, 부틸화된 히드록시톨루엔(BHT) 200 ppm을 함유하였다. 상기 용매 공급원을 질소 스파징(sparge)하였다. 사용된 주입 부피는 200 마이크로리터였고, 유속은 1.0 밀리리터/분이었다.

[0112] GPC 컬럼 세트의 교정은 분자량이 580에서 8,400,000 g/mol 범위인 최소 20 개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준품으로 수행하였고, 여기서 상기 표준품은 개별 분자량들 사이에 적어도 10번의 분리가 있게 한 상태로 6 개의 "칵테일" 혼합물 내에 배열되었다. 상기 표준품은 Agilent Technologies에서 구입하였다. 폴리스티렌 표준품을 1,000,000 g/mol 이상의 분자량의 경우에는 용매 50 밀리리터 중 0.025 그램으로 제조하고, 1,000,000 g/mol 미만의 분자량의 경우에는 용매 50 밀리리터 중 0.05 그램으로 제조하였다. 폴리스티렌 표준품을 온건한 교반 하에서 80℃에서 30분 동안 용해시킨다. 하기 방정식 6(문헌[Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같음)을 이용하여 폴리스테렌 표준품 피크 분자량을 에틸렌계 중합체 분자량으로 전환하였다:

[0113] $$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^{B}$$ (방정식 6)

[0114] 상기 식에서, M은 분자량이고, A는 0.4315의 값이며, B는 1.0 이다.

[0115] 각각의 에틸렌계 중합체-등가 교정점에 피팅되도록 5차 다항식을 이용하였다. NIST 표준품 NBS 1475를 52,000 g/mol의 분자량으로 수득하도록 컬럼 분리능 및 대역 확장 효과(band-broadening effects)를 보정하기 위해 A를 약간 조정하였다(대략 0.39로부터 0.44로 조정함).

[0116] GPC 컬럼 세트의 총 플레이트 계수는 에이코산(TCB 50 밀리리터 중 0.04 g으로 제조되고, 조심스럽게 교반하면서 20분 동안 용해함)을 사용하여 수행하였다. 플레이트 수(방정식 7) 및 대칭(방정식 8)을 하기 방정식에 따라서 200 마이크로리터 주입에서 측정하였다.

[0117] $$\text{플레이트 수} = 5.54 \times \left(\frac{RV_{\text{피크 최대}}}{\text{반치 높이에서의 피크 폭}}\right)^2$$ (방정식 7)

[0118] 상기 식에서, RV는 체류 체적을 밀리리터 단위로 나타낸 것이고, 피크 폭은 밀리리터 단위이며, 피크 최대치는 피크의 최대 높이이고, 반치 높이는 피크 최대치의 반치 높이이다.

[0119] $$\text{대칭도} = \frac{(\text{후미 피크 } RV_{1/10\text{ 높이}} - RV_{\text{피크 최대}})}{(RV_{\text{피크 최대}} - \text{선두 피크 } RV_{1/10\text{ 높이}})}$$ (방정식 8)

[0120] 상기 식에서, RV는 체류 체적을 밀리리터 단위로 나타낸 것이고, 피크 폭은 밀리리터 단위이며, 피크 최대는 피크의 최대 위치이며, 1/10 높이는 피크 최대의 1/10 높이이고, 후미 피크는 피크 최대 이후의 체류 체적에서의 피크 테일(peak tail)을 의미하며, 선두 피크는 피크 최대 이전의 체류 체적 앞의 피크를 지칭한다. 상기 크로마토그래피 시스템을 위한 플레이트 수는 22,000보다 커야 하며, 대칭도는 0.98 내지 1.22여야 한다.

[0121] 샘플은 PolymerChar "기기 제어(Instrument Control)" 소프트웨어를 사용하여 반자동 방식으로 준비하였으며, 이 때 샘플 중량은 2 mg/ml를 목표로 하고, 질소로 미리 스파징된 격벽 마개를 갖는(septa-capped) 바이알에 용매(200 ppm BHT를 함유함)를 PolymerChar 고온 오토샘플러를 통해 첨가하였다. 샘플을 160℃에서 3시간 동안 "저속" 진동 하에서 용해시켰다.

[0122] $M_{n(GPC)}$, $M_{w(GPC)}$ 및 $M_{z(GPC)}$의 계산은 PolymerChar GPCOne™ 소프트웨어, 각각 등간격을 갖는 데이터 수집점 i(IR_i)에서 기준선-차감된(baseline-subtracted) IR 크로마토그램 및 방정식 6으로부터 상기 점 i($M_{\text{폴리에틸렌},i}$, g/mol 단위)에 대해 좁은 표준품 보정 곡선으로부터 수득된 에틸렌계 중합체 당량 분자량을 이용하여, 방정식 9 내지 12에 따라, PolymerChar GPC-IR 크로마토그래프의 내부 IR5 검출기(측정 채널)을 이용한 GPC 결과에 근거하였다. 이어서, 에틸렌계 중합체 샘플에 대한 GPC 분자량 분포(GPC-MWD) 플롯(wt_{GPC}(lgMW) 대 lgMW 플롯(여기서 wt_{GPC}(lgMW)는 lgMW의 분자량을 갖는 에틸렌계 중합체 분자의 중량 분율임))가 수득될 수 있다. 분자량은 g/mol 단위이고, wt_{GPC}(lgMW)는 방정식 9를 따른다.

[0123] $$\int wt_{GPC}(\lg MW)d\lg MW = 1.00$$ (방정식 9)

[0124] 수-평균 분자량 $M_{n(GPC)}$, 중량-평균 분자량 $M_{w(GPC)}$ 및 z-평균 분자량 $M_{z(GPC)}$는 하기 방정식으로서 계산될 수 있다.

[0125] $$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i} IR_i}{\sum_{i}^{i}\left(IR_i / M_{폴리에틸렌,i}\right)}$$ (방정식 10)

[0126] $$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{폴리에틸렌,i}\right)}{\sum_{i}^{i} IR_i}$$ (방정식 11)

[0127] $$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{폴리에틸렌,i}^{2}\right)}{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{폴리에틸렌,i}\right)}$$ (방정식 12)

[0128] 시간 경과에 따른 편차를 모니터링하기 위하여, PolymerChar GPC-IR 시스템으로 제어되는 마이크로펌프를 통해 유량 마커(데칸)를 각각의 샘플에 도입하였다. 이 유량 마커(FM)는 샘플(RV(FM 샘플)) 내의 각 데칸 피크의 RV 값을 좁은 표준 교정(RV(FM 교정됨)) 내의 데칸 피크의 RV 정렬에 의해서 각 샘플의 펌프 유량(유량(공칭))을 선형으로 보정하는 데 사용되었다. 그 다음, 데칸 마커 피크 시간의 모든 변화를 전체 실행 동안의 유량의 선형 이동(유량(유효))과 관련이 있다고 가정한다. 유동 마커 피크의 RV 측정치가 최고 정확도가 되도록, 최소 자승 적합법(least-squares fitting routine)을 이용하여 유동 마커 농도 크로마토그램의 피크를 2차 방정식에 적용한다. 이어서, 상기 2차 방정식의 1차 도함수를 이용하여 실제 피크 위치를 찾는다. 유동 마커 피크에 기초하여 시스템을 교정한 후, (좁은 표준 교정에 대한) 유효 유량을 방정식 13을 사용하여 계산한다. 유동 마커 피크의 처리는 PolymerChar GPCOne™ 소프트웨어를 통해 수행되었다. 허용 가능한 유량 보정은 유효 유량이 공칭 유량의 0.5% 이내여야 한다.

[0129] $$유량_{유효} = 유량_{공칭} \times (RV(FM_{보정})/RV(FM_{샘플}))$$ (방정식 13)

[0130] IR5 GPC 공단량체 함량(GPC-CC) 플롯

[0131] 공지된 단쇄 분지(SCB) 주파수의 에틸렌계 중합체 표준품(에틸렌계 중합체 단독중합체 및 에틸렌/옥텐 공중합체)를 적어도 10개 사용하여 IR5 검출기 비율에 대한 교정을 수행하였다(단독중합체(0개 SCB/1000개 총 C) 내지 대략 50개 SCB/1000개 총 C(여기서 총 C는 골격 내의 탄소와 분지 내의 탄소의 합과 동일함) 범위의 참조 물질의 공단량체 함량은 예를 들어, 미국 특허 5,292,845(Kawasaki 등) 및 문헌 [J. C. Randall in Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317] (이들 문헌은 참고로 본 명세서에 포함됨)에 기재된 기술에 따라 13C NMR 분석을 사용하여 결정됨). 각각의 표준품은 36,000 g/mole 내지 126,000 g/mole의 중량-평균 분자량을 가졌고, GPC에 의해서 결정되는 경우 2.0 내지 2.5의 분자량 분포를 가졌다. 전형적인 공중합체 표준품 특성 및 측정치를 하기 A에 나타낸다.

표 A: "공중합체" 표준품

Wt% 공단량체	IR5 면적비	SCB / 1000 개 총 C	$M_{w(GPC)}$ g/mol	$M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$
0.0	0.1809	0.0	38,400	2.20
1.1	0.1810	1.4	107,000	2.09
5.4	0.1959	6.8	37,400	2.16
8.6	0.2043	10.8	36,800	2.20
9.4	0.2031	11.8	103,200	2.26
14.0	0.2152	17.5	36,000	2.19
14.3	0.2161	17.9	103,600	2.20
23.1	0.2411	28.9	37,300	2.22
35.9	0.2708	44.9	42,200	2.18
39.2	0.2770	49.0	125,600	2.22

[0132]

[0133] "IR5 측정 채널 센서의 기준-차감 면적 반응"에 대한 "IR5 메틸 채널 센서의 기준-차감 면적 반응"(PolymerChar에 의해서 공급된 표준 필터 및 필터 휠: 부품 번호 IR5_FWM01은 GPC-IR 장비의 부품으로서 포함됨)의 "IR5 면적비(또는 "IR5 메틸 채널 면적/IR5 측정 채널 면적")"를 "공중합체" 표준품 각각에 대해서 계산하였다. Wt % 공단량체 대 "IR5 면적비"의 선형 적합은 하기 방정식 14의 형태로 구성되었다:

[0134] $$\text{공단량체 wt\%} = A_0 + [A_1 (\text{IR5}_{\text{메틸 채널 면적}} / \text{IR5}_{\text{측정 채널 면적}})] \quad \text{(방정식 14)}$$

[0135] 따라서, GPC-CC(GPC-공단량체 함량) 플롯(wt% 공단량체 대 lgMW)을 수득할 수 있다. 각각의 크로마토그래피 슬라이스에서 결정된 분자량을 통해 공단량체 종결(메틸)과의 상당한 스펙트럼 중첩이 존재하는 경우, 중량 % 공단량체 데이터의 단부-기 교정은 종결 메커니즘에 대한 지식을 통해 이루어질 수 있다.

[0136] 결정화 용출 분별(CEF)

[0137] 공단량체 분포 분석(일반적으로 단쇄 분지 분포(SCBD: short chain branching distribution)로도 지칭됨)은 IR(IR-4 또는 IR-5) 검출기(PolymerChar, 스페인) 및 2-각 광산란 검출기 모델 2040(Precision Detectors, 현재 Agilent Technologies)이 장착된 Crystallization Elution Fractionation (CEF)(PolymerChar, 스페인)(본 명세서에 참고로 포함된, 문헌 [Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)])을 사용하여 측정된다. 600 ppm의 항산화제 부틸화된 히드록시톨루엔(BHT)을 함유한 증류된 무수 오르토-디클로로벤젠(ODCB)을 용매로 사용한다. N_2 퍼지 기능이 있는 오토 샘플러의 경우 BHT를 추가하지 않았다. GPC 가드 컬럼(20 마이크론, 또는 10 마이크론, 50X7.5 mm)(Agilent Technologies)을 검출기 오븐 내의 IR 검출기 앞에 설치한다. 샘플 제조는 오토샘플러로 160℃에서 2시간 동안 진탕 하에 (달리 명시되지 않는 한) 4 mg/ml로 이루어진다. 주입 부피는 300 μL이다. CEF의 온도 프로파일은 다음과 같다: 110℃에서 30℃까지 3℃/분으로 결정화, 30℃에서 5분 동안 열평형, 30℃에서 140℃까지 3℃/분으로 용출. 결정화 중의 유량은 0.052 ml/분이었다. 용출 중의 유량은 0.50 ml/분이다. 데이터를 1 데이터 지점/초로 수집하였다.

[0138] CEF 컬럼은 The Dow Chemical Company에 의해 1/8 인치 스테인리스 튜빙을 사용하여 125 μm + 6%의 유리 비드(MO-SCI Specialty Products)로 포장된다. 유리 비드를 Dow Chemical Company의 요청에 따라 MO-SCI Specialty에 의해 산성 세척한다. 컬럼 부피는 2.06 ml이다. 컬럼 온도 보정은 ODCB에서 NIST 표준 참조 물질 선형 에틸렌계 중합체 1475a(1.0 mg/ml) 및 에이코산(2 mg/ml)의 혼합물을 사용함으로써 수행된다. NIST 선형 에틸렌계 중합체 1475a의 피크 온도가 101.0℃이고, 이코세인의 피크 온도가 30.0℃가 되도록 용출 가열 속도를 조절하여 온도를 교정하였다. NIST 선형 에틸렌계 중합체 1475a(1.0 mg/ml)와 헥사콘탄(Fluka, purum, 97.0% 이상, 1 mg/ml)의 혼합물을 이용하여 CEF 컬럼 분해능(column resolution)을 계산하였다. 헥사콘탄과 NIST 에틸렌계 중합체 1475a의 기준선 분리를 달성하였다. 헥사콘탄의 영역(35.0 내지 67.0℃) 대 NIST 1475a의 영역(67.0 내지 110.0℃)은 50 대 50이며, 35.0℃ 아래에서의 가용성 분율의 양은 1.8 중량% 미만이다. CEF 컬럼 분해능은 하기 방정식 15에 의해서 정의된다:

[0139] $$분해능 = \frac{피크\ 온도_{NIST1475A} - 피크\ 온도_{헥사코탄}}{반치\ 높이에서의\ 폭_{NIST1475A} + 반치\ 높이에서의\ 폭_{헥사코탄}} \geq 6.0$$ (방정식 15)

[0140] 반치 높이 폭을 온도로 측정하며, 분해능은 적어도 6.0이다.

[0141] CEF 장비에는 Agilent(미국 캘리포니아주 산타 클라라) 모델 2040 2-각 광 산란 검출기가 장착되었고, 광 산란은 공지된 분자량(대략 120,000 g/mol)의 공지된 단독중합체 에틸렌계 중합체 표준품으로 90도 신호 채널을 사용하여 교정되었다. IR(적외선) 검출기를 또한 질량 반응에 대해서 보정하였다. 각 용출점에서의 분자량($M_{w(CEF)}$)을 적절한 신호 대 노이즈 영역에서 용출 온도의 함수로서 계산하였다. 면적 계산(90도광 산란 신호의 총 면적을 각각의 IR 면적으로 나누고, 각각의 검출기 상수에 의해서 인수분해하여 나타냄)를 사용하여 용출 온도의 영역에 걸친 중량-평균 분자량을 평가하고, CEF-MW 플롯($M_{w(CEF)}$ 대 온도 곡선)을 얻었다. 면적 계산은 연속 계산에 비해서 신호 대 노이즈의 고유한 이점을 갖는다. IR 및 LS(광 산란) 신호를 정상 크로마토그래피 적분 기술에 따라서 기준 신호 수준으로부터 차감하였다.

[0142] "임계 온도($T_{임계}$)", 임계 온도를 포함하고 그 이하까지의 온도 범위에서의 중합체의 중량 분율 및 중량-평균 분자량(20℃ 내지 $T_{임계}$의 CEF 분율의 $M_{w(CEF)}$)의 계산을 하기와 같이 얻었다:

[0143] 0.2℃의 온도 단계 증가를 사용하여 20.0℃ 내지 119.9℃의 각각의 온도(T)에서 중량 분율($wt_{CEF}(T)$)을 사용한 CEF-SCBD(CEF-단쇄 분지 분포) 플롯을 얻고, 여기서,

[0144] $$\int_{20.0}^{119.9} wt_{CEF}(T)dT = 1.00$$ (방정식 16)

[0145] 임계 온도는 하기에 따라서 수지의 밀도(g/cc 단위)에 의해서 정의되며:

[0146] $$T_{임계}(^{\circ}C) = 1108.1(^{\circ}C \cdot cc/g) \times 밀도(g/cc) - 952.1(^{\circ}C)$$ (방정식 17)

[0147] 20℃ 내지 $T_{임계}$에서 CEF 중량 분율을 CEF-SCBD로부터 하기로서 계산된다:

[0148] $$\int_{20.0}^{T_{임계}} wt_{CEF}(T)dT$$ (방정식 18).

[0149] 유사하게, 90도 광산란 반응의 합을 20℃ 내지 $T_{임계}$에서의 IR 검출기 반응의 합으로 나누고, 보정된 검출기 상수에 대해서 인수분해한 면적비로서 20℃ 내지 임계 온도 이하의 중량-평균 분자량(20℃ 내지 $T_{임계}$에서의 CEF 분율의 $M_{w(CEF)}$)을 계산하였다. 분자량 계산 및 교정을 GPCOne® 소프트웨어에서 수행하였다.

[0150] 이변량 데이터의 이변량 디컨볼루션

[0151] 이변량 데이터의 수치 디컨볼루션을 사용하여 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분의 밀도, 분자량 및 용융 지수(I_2)를 얻는다. 조합된 CEF-SCBD($wt_{CEF}(T)$ 대 CEF로부터의 온도(T) 플롯) 및 GPC-MWD($wt_{GPC}(lgMW)$) 대 종래의 GPC로부터의 lgMW) 데이터의 수치 디컨볼루션을 Microsoft Excel® Solver (2013)를 사용하여 수행하였다. CEF-SCBD의 경우, CEF 섹션에 기재된 방법을 사용하여 얻은 계산된 중량 분율($wt_{sum,CEF}(T)$) 대 온도(T) 데이터(대략 23 내지 120℃의 범위)는, 적절한 반복 속도 및 온도 분해능의 균형을 위해서 대략 200의 동등하게 이격된 데이터 지점으로 평정시켰다. 지수 변형된 가우시안 분포(방정식 19)의 단일 또는 직렬(각각의 성분에 대해서 최대 3개의 피크)을 각각의 성분($wt_{C,CEF}(T)$)을 나타내도록 합하고, 성분을 합하여 방정식 20A 내지 20D에 나타낸 바와 같이 임의의 온도(T)에서 총 중량($wt_{sum,CEF}(T)$)을 산출하였다.

[0152] $$y_{T,C,P} = \frac{a_{0,C,P}}{2a_{3,C,P}} e^{\left(\frac{a_{2,C,P}^2}{2a_{3,C,P}^2} + \frac{a_{1,C,P} - T}{a_{3,C,P}}\right)} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} erf\left(\frac{T - a_{1,C,P}}{\sqrt{2}a_{2,C,P}} - \frac{a_{2,C,P}}{\sqrt{2}a_{3,C,P}}\right)\right]$$ (방정식 19)

[0153] 여기서 C는 성분(C=1, 2 또는 3)을 의미하고, P는 피크(P=1, 2 또는 3)를 의미하고, $a_{0,C,P}$는 C-번째 성분의 P-번째 피크에 대한 ° C에서의 크로마토그래피 면적이고, $a_{1,C,P}$는 C-번째 성분의 P-번째 피크에 대한 ° C에서의 피

크 중심이고, $a_{2,C,P}$는 C-번째 성분의 P-번째 피크에 대한 ° C에서의 피크 폭이고, $a_{3,C,P}$는 C-번째 성분의 P-번째 피크에 대한 ° C에서의 피크 테일이고, T는 ℃ 단위의 용출 온도이다. 단일 지수 변형된 가우시안 분포를 사용하여 성분의 CEF-SCBD를 나타낸다: $y_{T,C,2}=y_{T,C,3}=0$. 2개의 변형된 가우시안 분포를 사용하여 성분의 CEF-SCBD를 나타낸다: 단지 $y_{T,C,3}=0$.

[0154] $$wt_{C1,CEF}(T)=\sum_{p=1}^{3} y_{T,1,P}$$ (방정식 20A)

[0155] $$wt_{C2,CEF}(T)=\sum_{p=1}^{3} y_{T,2,P}$$ (방정식 20B)

[0156] $$wt_{C3,CEF}(T)=\sum_{p=1}^{3} y_{T,3,P}$$ (방정식 20C)

[0157] $$wt_{sum,CEF}(T)=wt_{C1,CEF}(T)+wt_{C2,CEF}(T)+wt_{C3,CEF}(T)$$ (방정식 20D)

[0158] CEF-SCBD 디컨볼루션으로부터의 각각의 성분의 중량 분율($wf_{C,CEF}$)은 하기에 의해서 표현될 수 있다:

[0159] $$wf_{C1,CEF}=\int wt_{C1}(T)dT$$ (방정식 21A)

[0160] $$wf_{C2,CEF}=\int wt_{C2}(T)dT$$ (방정식 21B)

[0161] $$wf_{C3,CEF}=\int wt_{C3}(T)dT$$ (방정식 21C)

[0162] $$\int wt_{sum,CEF}(T)dT=1.00$$ (방정식 21D)

[0163] 여기서 $wf_{C1,CEF}$는 CEF-SCBD 디컨볼루션으로부터 수득된 제1 에틸렌계 성분의 중량 분율이고, $wf_{C2,CEF}$는 CEF-SCBD 디컨볼루션으로부터 수득된 제2 에틸렌계 성분의 중량 분율이고, $wf_{C3,CEF}$는 CEF-SCBD 디컨볼루션으로부터 수득된 제3 에틸렌계 성분의 중량 분율이고, 분율의 합은 1.00에 정규화된다.

[0164] GPC-MWD의 경우, 종래의 GPC 설명 섹션에 의해서 수득된 MWD를 2.00 내지 7.00에서 0.01 lg(MW/(g/mol)) 증분(총 501개의 데이터 지점)으로 동일한 스프레드시트에 임포팅하였다. $M_{w,목표}$의 중량-평균 분자량 및 2.0의 다분산도(M_w/M_n)를 갖는 플로리 슐츠(Flory-Schulz) 분포를 하기 방정식에 나타낸다:

[0165] $$wt_{F-S,i}=\left(\frac{3.03485\times M_i}{M_{w,목표}}\right)^2\times e^{\left(\frac{-2M_i}{M_{w,목표}}\right)}$$ (방정식 22)

[0166] $$\sum_{i=0}^{499} wt_{F-S,i}\times(\lg(M_{i+1}/(g/mol))-\lg(M_i/(g/mol)))=1.00$$ (방정식 23)

[0167] $$\lg(M_{i+1}/(g/mol))-\lg(M_i/(g/mol))=0.01$$ (방정식 24)

[0168] 여기서 $wt_{F-S,i}$는 lg에서의 분자의 중량 분율(M_i/(g/mol))(M_i g/mol 단위)이고, i는 0 내지 500 내지 범위의 정수여서 GPC-MWD 플롯 상의 각각의 데이터 지점을 나타내고, 상응하는 lg(M_i/(g/mol))는 2+0.01×i이다.

[0169] 그 다음 플로리-슐츠 분포를 각각의 lg(M_i/(g/mol))에서 연속 정규 분포의 합을 사용하여 확장한다. lg(M_i/(g/mol))에서 피크 값을 갖는 정규 분포의 중량 분율을 본래 플로리-슐츠 분포와 동일하게 유지시킨다. 확장된 플로리-슐츠 분포 곡선을 하기 방정식으로 설명할 수 있다:

[0170] $$wt_{GPC}(\lg(M_i/(g/mol)))=\sum_{j=0}^{500}\frac{wt_{F-S,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{\frac{(\lg(M_i/(g/mol))-(2+0.01\times j))^2}{2\sigma^2}}$$ (방정식 25)

[0171] 여기서 $wt_{GPC}(\lg(M_i/(g/mol)))$는 lg($M_i$/(g/mol))에서의 분자의 중량 분율이고, j는 0 내지 500 범위의 정수이고,

σ는 정상 분포의 표준 편차이다. 따라서, 3종의 성분 모두에 대한 분자량 분포 곡선은 하기 방정식으로 표현될 수 있다. 수-평균 분자량($M_{n(GPC)}$), 중량-평균 분자량($M_{w(GPC)}$) 및 MWD($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$)를 확장된 플로리-슐츠 분포로부터 계산할 수 있다.

[0172] $$wt_{C1,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) = wf_{C1,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C1,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C1}} e^{\frac{(\lg(M_i/(g/mol)) - (2+0.01\times j))^2}{2\sigma_{C1}^2}}$$ (방정식 26A)

[0173] $$wt_{C2,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) = wf_{C2,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C2,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C2}} e^{\frac{(\lg(M_i/(g/mol)) - (2+0.01\times j))^2}{2\sigma_{C2}^2}}$$ (방정식 26B)

[0174] $$wt_{C3,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) = wf_{C3,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C3,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C3}} e^{\frac{(\lg(M_i/(g/mol)) - (2+0.01\times j))^2}{2\sigma_{C3}^2}}$$ (방정식 26C)

[0175] $$wt_{sum,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) = wt_{C1,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) + wt_{C2,GPC}(\lg(M_i/(g/mol))) + wt_{C3,GPC}(\lg(M_i/(g/mol)))$$ (방정식 26D)

[0176] 여기서 σ는 정상 분포 폭 파리미터이고, 첨자 C1, C2 및 C3은 각각 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분을 나타낸다. $wf_{C1,GPC}$, $wf_{C2,GPC}$ 및 $wf_{C3,GPC}$는 각각 GPC-MWD로부터의 제1 에틸렌계 성분, 제2 에틸렌계 성분 및 제3 에틸렌계 성분의 중량 분율이다.

[0177] CEF-SCBD 및 GPC-MWD로부터의 쌍을 이룬 성분(제1 에틸렌계 성분(C1), 제2 에틸렌계 성분(C2) 및 제3 에틸렌계 성분 (C3)) 각각은 하기 방정식 27A 내지 27E에 나타낸 각각의 기술에 대해서 동등한 질량으로 간주된다.

[0178] $$wf_{C1,CEF} + wf_{C2,CEF} + wf_{C3,CEF} = 1.00$$ (방정식 27A)

[0179] $$wf_{C1,GPC} + wf_{C2,GPC} + wf_{C3,GPC} = 1.00$$ (방정식 27B)

[0180] $$wf_{C1,CEF} = wf_{C1,GPC}$$ (방정식 27C)

[0181] $$wf_{C2,CEF} = wf_{C2,GPC}$$ (방정식 27D)

[0182] $$wf_{C2,CEF} = wf_{C2,GPC}$$ (방정식 27E)

[0183] 촉매 효율 및 반응기 질량 균형을 비롯한, 공정 및 촉매 데이터는 각각의 성분의 상대 중량 생산의 초기 추정을 위해서 사용될 수 있다. 대안적으로, 다봉형 에틸렌계 중합체의 CEF-SCBD 또는 GPC-MWD 플롯의 부분 면적을 적분함으로써, 특히 정의된 피크 또는 피크 변곡점이 있는 가시 영역을 주목함으로써 각각의 성분에 대한 중량 분율의 초기 추정치를 비교할 수 있다. 예를 들어, 양호하게 분리되는 경우, CEF-SCBD 곡선에서의 각각의 성분에 대한 피크 면적(비교예 중합체 7)은, 도 4에 도시된 바와 같은 피크들 사이에 수직선을 그음으로써 추정될 수 있다. 분자량 순서의 연관 및 분자량의 초기 추정치는 CEF-SCBD 및 CEF-MW 플롯에서의 연관 성분 영역의 피크 위치로부터 수득될 수 있고, 도 4에 도시된 바와 같은 GPC-CC 측정치와 일치가 예측되어야 한다. 일부 예에서, 피크 면적 및 조성의 초기 배정은 출발 지점으로서의 다봉형 GPC-MWD로부터 수득될 수 있고, CEF-SCBD 및 CEF-MW 플롯 하에서 검증될 수 있다.

[0184] 각각의 성분에 대한 CEF-SCBD에서의 피크 폭 및 테일링의 초기 추정치는 표 A에 이미 제시된 것과 같은 일련의 표준 단일-부위 샘플을 사용하여 피크 폭 대 온도의 교정으로부터 얻을 수 있다.

[0185] Microsoft Excel® Solver를 $wt_{sum,GPC}(\lg M_i)$와 측정된 GPC-MWD 간의 잔차의 제곱의 조합된 합 및 $wt_{sum,CEF}(T)$와 측정된CEF-SCBD 간의 잔차의 제곱합을 최소화하도록 프로그래밍한다(여기서 2개의 관찰된 분포의 샘플링 폭 및 면적은 서로에 대해서 정규화됨). GPC-MWD 및 CEF-SCBD 피트가 동시에 가중될 때, 동일한 가중치가 부여된다. 각 성분에 대한 분자량 목표뿐만 아니라 CEF-SCBD의 중량 분율 및 피크 폭에 대한 초기 추정값을 본 명세서에 기술된 바와 같이 Microsoft Excel® Solver에 사용한다.

[0186] CEF에서 피크 형상을 왜곡시키는 공결정화 효과는 지수-변형된 가우시안 (EMG) 피크 핏을 사용하여 보상되며,

극단적인 경우 단일 성분을 설명하기 위해 다수(최대 3) EMG 피크 합을 사용한다. 단일 부위 촉매를 통해 제조된 성분은 단일 EMG 피크에 의해 모델링될 수 있다. 지글러-나타 촉매를 통해 제조된 성분은 1, 2 또는 3개의 EMG 피크, 또는 CEF-SCBD 플롯 상의 매우 고밀도, 매우 낮은 분자량 목표의 지글러-나타 성분에 대한 저온을 향하는 긴 테일을 갖는 단일 EMG 피크로 모델링될 수 있다. 모든 경우에, 단일 확장된 플로리-슐츠 분포(방정식 26A 내지 26C)만 CEF-SCBD 모델(방정식 27A 내지 27E)로부터 하나 이상의 EMG 성분의 관련 합계로 배정된 가중치 분율과 함께 사용된다.

[0187] GPC 디컨볼루션은 단일 부위 촉매를 통해 제조된 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분에 대해 0.000 내지 0.170(대략 2.00 내지 2.33의 상응하는 다분산도)의 방정식 26A, 26B로부터의 정규 분포 폭 파라미터(σ_{C1} 또는 σ_{C2})에 제한된다. 이러한 경우에, 방정식 22의 $M_{w,\,목표}$는 제3 에틸렌-에틸렌계 성분에 대해 가장 낮은 것으로 제한되는데, 그 이유는 이러한 구체적인 반응식으로부터 가장 낮은 것이 목표이기 때문이다. 조합된 수지-반응기 블렌드의 목적하는 성능 목표에 따라, 모든 가능한 경우에서 정의에 의해 가장 낮은 것으로 제한되는 것은 아니라는 점에 주목해야 한다. 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분의 2개의 중량-평균 분자량($M_{w,목표}$)의 순위(예비 추정)는, 제1 에틸렌계 성분 피크 및 제2 에틸렌계 성분 피크가 CEF-SCBD 플롯($wt_{CEF}(T)$ 대 온도 곡선) 상에서 관찰되는 온도에서 CEF-MW 플롯($M_{w(CEF)}$ 대 온도 곡선)으로부터의 $M_{w(CEF)}$에 의해서 관찰된다. 따라서, 3종의 성분에 대한 분자량의 순서는 널리 공지되어 있다. 반응기 질량 균형은 제3 에틸렌계 성분의 방정식 26C의 질량 백분율(Wf)을 산출하거나, 대안적으로 그것은 CEF 및 GPC에 대한 공지된 분포 모델의 강도에 따라서, 방정식 26D를 사용하여 디컨볼루션으로부터 계산될 수 있고, 총 중량 분율은 합이 1이어야 한다(방정식 27A 내지 27E).

[0188] 일반적으로, 약 20개의 솔버 반복이 전형적으로 Excel®을 사용하여 솔루션에 대한 양호한 수렴에 도달할 것이라는 것이 밝혀져 있다. 피크의 순서 대 CEF-MW 플롯에 의해서 측정된 분자량 및 GPC-CC를 통해서 측정된 관찰된 공단량체 wt% 측정치에서 불일치가 존재하는 경우, Excel에서 반복 시작점(온도 또는 lgMW)을 변화시키거나 폭 및 테일 인자를 약간 변화시켜 측정치 중에서 일관된 솔루션에 대한 수렴으로 반복을 진행함으로써 데이터를 조화시켜야 하거나, 측정치의 분해능이 증가되어야 하거나, 추가 피크를 CEF-SCBD에 추가하여 개별 성분의 용출 피크 형상을 더 양호하게 근사하게 할 수 있다. 이러한 성분은 개별적으로 준비된 경우 몇몇 EMG 분포를 통해 사전에 모델링될 수 있다. 도 4(비교예 중합체 7)는 피크 분리와 관련하여 CEF-SCBD의 높은 분해능 및 GPC-MWD의 더 낮은 분해능을 나타내고, 여기서 LS 및 IR 비율 방법 및 중량 분율을 사용한 측정된 순위는 조합된 용액에서 우수한 반복 수렴을 허용한다. 이러한 경우, 더 높은 밀도의 종(제3 에틸렌계 성분)은 2개의 EMG 피크의 합에 의해서 모델링될 수 있고, 30 ℃에서의 가장 낮은 밀도 피크(가용성 분율로 표시됨)는 2개의 신중하게 분리된 EMG 피크의 합에 의해서 모델링될 수 있고, 각각의 중간 성분은 단일 EMG 피크로부터 모델링될 수 있다. 도 5(본 발명의 중합체 4)는, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조된 매우 높은 밀도, 저 분자량 성분 및 서로에 대해서 단일 피크를 사용한 2종의 중간 밀도 성분(2종의 상이한 단일-부위 촉매를 통해서 제조됨)의 허용 가능한 수렴의 예를 나타낸다.

[0189] 추가로 CEF-MW에 대한 예측된 $M_{w(CEF)}$ 반응은, 성분 각각의 GPC-MWD에 의한 중량-평균 분자량을 CEF-SCBD 플롯에 따르는 각각의 지점에서 성분 각각의 관찰된 중량 분율과 곱하여 생성될 수 있다. 예측된 $M_{w(CEF)}$는 CEF-MW 플롯에서 측정된 $M_{w(CEF)}$와 일치할 필요가 있다. 일련의 공지된 공중합체 표준품에 기초하여 용출 온도의 함수로서 공단량체 혼입률을 플로팅함으로써, CEF-MW 및 CEF-SCBD 플롯으로부터의 개별 성분의 측정된 $M_{w(CEF)}$ 및 공단량체 혼입률을 사용하여 GPC-CC 플롯을 또한 예측할 수 있다. 예측된 GPC-CC 플롯은 측정된 GPC-CC와 일치할 필요가 있다.

[0190] CEF-SCBD 데이터에 대한 피크 온도 대 밀도 상관관계는, 대략 1 g/10 min의 용융 지수(I_2) 또는 GPC에 의해서 대략 105,000 g/mol의 공칭 중량-평균 분자량 및 GPC에 의해서 2.3 미만의 다분산도(MWD)의 단일 부위 촉매로부터 중합된 일련의 선형 에틸렌계 중합체 표준 수지를 사용하여 수득된다. 공지된 공단량체 함량, 밀도 및 0.87 내지 0.96 g/cc의 밀도 범위 내의 분자량의 적어도 10종의 표준 수지를 사용한다. 피크 온도 및 밀도 데이터를 5차 다항식 곡선에 피팅하여 교정 곡선을 얻는다.

[0191] 피크 폭 및 피크 테일 대 피크 온도 상관관계는, 피크 폭 및 피크 테일 대 상기 수지의 온도를 선형 선으로 피팅함으로써 유사하게 얻어지는데, 이것은 디컨볼루션 공정에서의 초기 추정치에 대해서 매우 유용하다.

[0192] 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분은 35℃ 내지 90℃의 용출 온도에서 첫 번째 2개의 피크로서 CEF-SCBD

디컨볼루션 플롯으로부터 직접 본 명세서에 제시된 본 발명의 수지에서 주목되었다. "원시(raw) 밀도"($밀도_{Raw}$)는 피크 온도 대 밀도의 보정 곡선을 사용하여 이들 관찰된 위치로부터 계산하였다. $밀도_{Raw}$(g/cc 단위)는 하기 방정식 28을 사용함으로써 분자량(g/mol 단위) 기여를 설명하는 $밀도_{True}$(g/cc 단위)로 수정하였다:

[0193] $$밀도_{진} = 밀도_{원시} - 0.254\,g/cc \times [\lg(M_{w(GPC)}/(g/mol)) - 5.02] \quad \text{(방정식 28)}$$

[0194] 여기서 $M_{w(GPC)}$는 GPC-MWD로부터 디컨볼루션된 단일 성분의 중량-평균 분자량이다.

[0195] 제3 에틸렌계 성분의 밀도는 하기 방정식 29에 따라서 수지의 공지된 밀도, 제1 에틸렌계 성분의 $밀도_{True}$, 제2 에틸렌계 성분의 $밀도_{True}$, 및 각각의 성분의 중량 분율을 기초로 계산할 수 있다.

[0196] $$\frac{1}{밀도_{측정치}} = \frac{제1\ 에틸렌\ 기재\ 성분의\ 중량\ 분율}{제1\ 에틸렌\ 기재\ 성분의\ 밀도_{진}} + \frac{제2\ 에틸렌\ 성분의\ 중량\ 분율}{제2\ 에틸렌\ 성분의\ 밀도_{진}} + \frac{제3\ 에틸렌계\ 성분의\ 중량\ 분율}{제3\ 에틸렌계\ 성분의\ 밀도} \quad \text{(방정식 29)}$$

[0197] 각각의 에틸렌계 성분의 용융 지수(I_2)는 하기 방정식에 의해서 중량-평균 분자량으로부터 추정될 수 있다:

[0198] $$\lg(I_2/(g/10\,\min)) = -3.759 \times \lg(M_{w(GPC)}/(g/mol)) + 18.9 \quad \text{(방정식 30)}$$

[0199] 여기서 $M_{w(GPC)}$는 GPC-MWD 곡선으로 디컨볼루션된 단일 성분의 중량 평균 분자량(g/mol 단위)이고, I_2는 (g/10min) 단위의 용융 지수이다. 장쇄 분지의 양은 계수를 변경할 수 있음을 주목하기 바란다.

[0200] 더욱이, 생성물 조성을 결정하기 위해서, 동일한 반응기 조건을 사용하는 단일 촉매를 사용하여 단일 반응기를 직접 샘플링하거나, 일련의 이중-반응기 구성을 위해서 제1 반응기를 샘플링하거나 또는 병렬 이중-반응기를 위해서 두 반응기를 샘플링하여 다봉형 에틸렌계 중합체의 각각의 개별 성분의 밀도, 용융 지수(I_2), GPC-MWD 및 CEF-SCBD를 결정하는 것을 도울 수 있되, 반응은 샘플링 지점을 지나서 효과적으로 중단되어야 한다. 이것은, 제1 에틸렌계 성분 및 제2 에틸렌계 성분 피크 위치가 제3-성분 혼합물로부터 적절하게 결정될 수 없는 경우에 더 양호한 확인을 허용한다.

[0201] 온라인 광 산란이 장치된 PolymerChar CFC 장치(스페인 발렌시아)와 같은 GPC-TREF에서 분석 교차 분별 의한 직접 검사 및 정량화 및 SCBD 및 분자량을 나타내는 이변량 공간에서 유사한 보정을 사용하고 밀도에 대한 관계식을 보정하여 특히 초기 추정치 또는 특히 MWD 및 SCBD 공간 둘 다에서 종의 높은 공결정화 또는 낮은 분해능/차별을 생성할 수 있는 경우에 있어서도, 마찬가지로 각 성분의 양을 측정하거나 보다 정확하게 구별하기 위해 사용될 수 있다(Development of an Automated Cross-Fractionation Apparatus (TREF-GPC) for a Full Characterization of the Bivariate Distribution of Polyolefins. Polyolefin Characterization. Macromolecular Symposia, Volume 257, 2007, Pages 13-28. A. Ortin, B. Monrabal, J. Sancho-Tello). lgMW 및 온도 공간 모두에서 적절한 분해능을 얻어야 하며, 직접 조성비, 예를 들어, IR-5 및 광산란 분자량 측정을 통해 검증을 수행해야 한다(문헌[Characterization of Chemical Composition along the Molar Mass Distribution in Polyolefin Copolymers by GPC Using a Modern Filter-Based IR Detector. Polyolefin Characterization - ICPC 2012 Macromolecular Symposia Volume 330, 2013, Pages 63-80, A. Ortin, J. Montesinos, E. Lopez, P. del Hierro, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasio, M.C. Garcia-Alvarez-Coque] 참고). 성분의 디컨볼루션은 일련의 단일-부위 수지 및 수지 블렌드에 의해서 검증된 유사한 방정식 세트 및 유사한 교정을 사용해야 한다.

[0202] 다트(dart)

[0203] 필름 다트 낙하 시험은 자유 낙하 다트에 의한 명시된 충격 조건 하에서 플라스틱 필름이 파괴되는 에너지를 결정한다. 시험 결과는 명시된 높이에서 낙하하는 미사일의 중량으로 표현된 에너지이며, 이것은 시험된 시편의 50%의 파괴를 유발할 것이다.

[0204] 다트 충격 강도(dart)는 26 인치 ± 0.4 인치(66 cm ± 1 cm) 낙하 높이 및 38.10 ± 0.13 mm 직경의 연마된 알루미늄 반구형 헤드를 사용하여 ASTM D1709, 방법 A에 따라서 측정한다.

[0205] 시컨트 계수

[0206] 필름 MD(기계 방향) 1% 시컨트 계수는 20 인치/분의 크로스헤드 속도에서 ASTM D882에 따라서 결정하였다. 시편의 폭은 1 인치이고, 초기 그립 분리는 4 인치이다. 보고된 1% 시컨트 계수 값은 5회 측정치의 평균이었다.

[0207] **실시예**

[0208] 하기 실시예는 본 개시내용의 특징을 예시하지만 본 개시내용의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

[0209] 사용되는 시판 중합체

[0210] 하기 실시예에서 사용되는 중합체를 표 1에 제공한다.

표 1

	밀도 (g/cc)	I_2 (g/10 min)	I_{10}/I_2	$M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$	$T_{임계}$ (℃)	20℃ 내지 $T_{임계}$에서의 CEF 중량 분율	20℃ 내지 $T_{임계}$에서의 CEF 분율의 $M_{w(CEF)}$ (g/mol)
비교예 중합체 1(Comp1): DOWLEX™ 2038.68 (LLDPE)	0.935	1.0	7.7	4.1	84.0	10.8%	39,490
비교예 중합체 2 (Comp2): ELITE™ 5111 (이봉형 중합체)	0.925	0.9	8.5	3.8	74.1	17.5%	123,397
비교예 중합체 3 (Comp3): ELITE™ 5100 (LLDPE)	0.920	0.9	8.4	3.5	67.4	16.4%	116,999
비교예 중합체 4 (Comp4): WO/2015/200743으로부터의 본 발명의 제1 조성물 4(이봉형 중합체)	0.919	0.8	8.1	3.5	65.2	18.9%	122,798
비교예 중합체 5 (Comp5): WO/2015/200743으로부터의 본 발명 제1 조성물 6(이봉형 중합체)	0.916	0.8	8.1	4.1	61.9	15.4%	90,927
비교예 중합체 6 (Comp6): (이봉형 중합체)	0.926	0.9	7.8	3.6	74.1	11.3%	93,272
비교예 중합체 7 (Comp7): (삼봉형 용융 블렌드)	0.918	0.6	8.5	4.5	65.2	17.7%	239,154
비교예 중합체 8 (Comp8): (삼봉형 용융 블렌드)	0.919	0.9	8.0	3.1	66.3	21.1%	158,972
본 발명의 중합체 1 (Inv1): (삼봉형 중합체)	0.919	0.6	13.6	7.1	66.3	23.6%	250,015
본 발명의 중합체 2 (Inv2): (삼봉형 중합체)	0.926	0.8	10.9	7.7	74.1	37.7%	182,946
본 발명의 중합체 3 (Inv3): (삼봉형 중합체)	0.927	0.8	9.2	7.7	75.2	26.7%	159,937
본 발명의 중합체 4 (Inv4): (삼봉형 중합체)	0.936	0.9	10.5	7.6	85.1	32.4%	161,643
본 발명의 중합체 5 (Inv5): (삼봉형 중합체)	0.931	0.8	10.5	7.3	79.6	31.1%	173,291

[0211]

[0212] 표 1 및 도 3을 참고하면, 본 발명의 중합체 2 및 비교예 중합체 6 둘 다는 0.926 g/cc의 동일한 밀도를 가졌고, 결과적으로 74.1℃의 동일한 $T_{임계}$를 가졌다. 20℃ 내지 74.1℃의 $T_{임계}$ 값에서의 온도 범위(직선으로 반영됨)에서, CEF 중량 분율을 이들 온도 범위에서의 곡선 하 면적으로서 계산한다. 도 3의 y-축은 0.2℃의 온도 단계 증가와 함께 20.0℃ 내지 119.9℃의 각각의 온도(x-축)에서의 중량 분율이다. 비교예 중합체 2의 경우, CEF 중량 분율은 17.5%인 반면, 본 발명의 중합체 1은 37.7%의 CEF 중량 분율을 갖는다. 이는 본 발명의 중합체 2에서 저밀도 제1 에틸렌계 성분의 더 높은 백분율을 나타낸다.

[0213] 하기 표 2 및 표 3은 본 발명의 다봉형 본 발명의 중합체 Inv1 내지 Inv5 및 비교예 다봉형 본 발명의 중합체 Comp7 내지 Comp8의 제1, 제2 및 제3 에틸렌계 성분의 밀도, 용융 지수(I_2), 중량 평균 분자량($M_{w(GPC)}$), 수 평균 분자량($M_{n(GPC)}$), MWD 및 중량%를 열거한다. 비교예 중합체 Comp1 내지 Comp3은 The Dow Chemical Company(미시간주 미들랜드 소재)로부터 입수 가능하다.

표 2

	밀도 (g/cc)			$M_{w(GPC)}$ (g/mol)			M_w/M_n		
	1	2	3*	1	2	3	1	2	3
Comp7	0.877	0.903	0.942	333,493	138,720	57,391	2.1	2.1	2.9
Comp8	0.875	0.897	0.946	300,649	128,960	55,408	2.3	2.4	2.1
Inv1	0.875	0.900	0.945	347,363	161,883	40,239	2.1	2.1	3.2
Inv2	0.891	0.912	0.957	236,961	130,724	19,929	2.2	2.0	3.0
Inv3	0.895	0.916	0.957	236,216	119,947	22,023	2.2	2.0	4.0
Inv4	0.903	0.923	0.962	256,117	122,071	22,015	2.3	2.0	3.2
Inv5	0.898	0.918	0.957	244,179	127,907	24,961	2.2	2.1	3.6

[0214]

표 3

	I_2 (g/10 min)			중량 백분율(Wt. %)		
	1	2	3	1	2	3
Comp7	0.014	0.37	10	17.58	30.31	52.10
Comp8	0.02	0.49	12	11.98	36.22	51.80
Inv1	0.012	0.21	39	20.58	23.53	55.89
Inv2	0.05	0.46	545	29.89	22.86	47.26
Inv3	0.05	0.64	374	26.80	31.39	41.81
Inv4	0.04	0.60	375	27.68	23.76	48.56
Inv5	0.04	0.50	234	26.64	24.36	49.00

1 = 제1 에틸렌계 성분
2 = 제2 에틸렌계 성분
3 = 제3 에틸렌계 성분

[0215] * 방정식 29에 따라서 계산된 제3 에틸렌계 성분의 밀도

[0216] 표 1을 참고하면, 비교예 중합체 4 및 5는 제1 반응기에서 제1 촉매 시스템을 사용하고, 제2 반응기에서 제2 촉매 시스템을 사용한 이중 루프 반응기 시스템에서의 용액 중합을 통해서 제조된 이봉형 에틸렌-옥텐 공중합체였다. 비교예 중합체 4 및 5는 각각 WO/2015/200743으로부터의 본 발명의 제1 조성물 4 내지 6과 상관관계가 있다.

[0217] 본 발명의 중합체 Inv1 내지 Inv5 및 비교예 중합체 Comp6 내지 Comp8은 하기 공정에 따라서 그리고 표 4 및 표 5에 보고된 반응 조건에 기초하여 제조되었다. 반응기 구성은 이중 직렬 반응기 작동이었다.

[0218] 이중 직렬 반응기 구성에서, 제1 중합 반응기(용매, 단량체, 공단량체, 수소, 촉매 성분 및 용해된 중합체를 함유함)로부터의 유출물이 제1 반응기로부터 빠져나가서, 제2 반응기에 대한 다른 공급물과 별개로 제2 반응기에 첨가된다. 반응기 유형은 액체 충전(liquid full), 단열, 연속식 교반 탱크 반응기(continuously stirred tank reactor: CSTR) 또는 액체 충전, 비-단열, 등온, 순환, 루프 반응기일 수 있는데, 이것은 열 제거된 연속식 교반 반응기(CSTR)를 모방한다. 최종 반응기 유출물(이중 직렬의 경우 제1 반응기)을 적합한 시약(물)의 첨가 및 반응으로 불활성화되는 구역에 도입하였다. 이 반응기 배출 위치에서, 다른 첨가제를 중합체 안정화를 위해서 주입하였다.

[0219] 촉매 불활성화 및 첨가제 첨가 이후, 반응기 유출물을 탈휘발화 시스템에 도입하였고, 여기서 중합체는 비중합체 스트림으로부터 제거되었다. 비-중합체 스트림을 시스템으로부터 제거하였다. 단리 중합체 용융물을 펠릿화하고 수집하였다.

[0220] 모든 원료(단량체 및 공단량체) 및 공정 용매(좁은 비등 범위 고순도 파라핀 용매 ISOPAR-E)를 반응 환경에 도입되기 전에 분자체로 정제하였다. 수소를 높은 순도 등급으로서 가압 실린더에 공급하고, 추가로 정제하지 않았다. 반응기 단량체 공급물 스트림을 기계적 압축기를 통해 반응 압력 초과로 가압하였다. 용매 공급물을 펌프를 통해 반응 압력 이상으로 가압하였다. 공단량체 공급물을 펌프를 통해 반응 압력 이상으로 가압하였다. 개별 촉매 성분을 정제된 용매를 사용하여 명시된 성분 농도로 수동으로 배치 희석하고, 반응 압력 초과로 가압하였다. 모든 반응 공급물 유량을 질량 유량계로 측정하고, 계량 펌프로 단독으로 제어하였다.

[0221] 각각의 반응기에 대한 모든 새로운 용매, 단량체, 공단량체, 수소 및 촉매 성분 공급물의 독립적은 제어를 사용하였다. 각각의 반응기에 대한 모든 새로운 공급물 스트림(용매, 단량체, 공단량체, 및 수소)은, 열 교환기를 통해 상기 공급물 스트림을 통과시킴으로써 온도를 제어하였다. 각각의 중합 반응기에 대한 새로운 공급물 전체 공급물을 하나 이상의 위치에서 반응기에 주입하였다. 촉매 성분을 다른 공급물과 별도로 중합 반응기로 주입하였다. CSTR 반응기에서의 교반기 또는 루프 반응기에서의 일련의 정적 혼합 부재는 반응물을 연속적으로 혼합하는 역할을 하였다. 오일조(CSTR 반응기의 경우) 및 열 교환기(루프 반응기의 경우)는 반응기 온도 제어의 미세한 조정을 제공하였다.

[0222] 각각의 반응기에서 단일 1차 촉매(예를 들어 Comp6)를 사용한 반응기의 경우, 하나의 1차 촉매 성분은 컴퓨터 제어하여 개별 반응기 단량체 전환율을 명시된 목표로 유지시켰다. 단일 1차 촉매 반응기를 위한 공촉매 성분을 하나의 1차 촉매 성분에 대해서 계산된 명시된 몰비를 기초로 공급하였다. 하나의 반응기에서 이중 1차 촉매(예를 들어 Inv1 내지 Inv5 및 Comp7 내지 Comp8)를 사용하는 반응기의 경우, 하기 2개의 계산된 변수를 제어한다: (1) 1차 촉매 및 1차 촉매 2의 총 질량 유량, 및 (2) 1차 촉매 둘 다의 총 질량 유량으로부터의 1차 촉매에 대한 질량 분율. 1차 촉매 둘 다의 총 질량 유량을 컴퓨터 제어하여 반응기 단량체 전환율을 명시된 목표에서 유지시켰다. 1차 촉매 1의 질량 분율을 제어하여 개별 반응기에서 각각의 촉매에 의해서 생성된 중합체의 상대적인 질량 분율을 유지시켰다. 이중 1차 촉매를 사용하는 반응기에 대한 공촉매 성분을 1차 촉매 성분 둘 다의 총량에 대한 계산된 명시된 몰비에 기초하여 공급하였다.

[0223] Inv1 내지 Inv5 및 Comp8의 경우, 이중 직렬 반응기 시스템은 2개의 액체 충전, 단열, 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR)로 이루어졌다. Comp7의 경우, 이중 직렬 반응기 시스템은 하나의 액체 충전, 단열, 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR) 및 하나의 액체 충전, 비-단열, 등온, 순환, 루프 반응기일 수 있는데, 이것은 열 제거된 연속식 교반 반응기(CSTR)를 모방한다. 단열 CSTR은 제2 반응기이다. 비교예 중합체 6(Comp6)은 제1 반응기에서 제1 촉매 시스템을 사용하고, 제2 반응기에서 제2 촉매 시스템을 사용한 이중 루프 반응기 시스템에서의 용액 중합을 통해서 제조된 이봉형 에틸렌-옥텐 공중합체였다. 본 발명의 제1 조성물 7을 제조하기 위해서 WO/2015/200743에 개시된 유사한 조건 하에서 그것을 제조하였다. 반응기 조건은 표 5에 포함되어 있다. 이중 직렬 반응기 시스템은 2개의 액체 충전, 비-단열, 등온, 순환, 루프 반응기로 이루어졌다.

표 4

		Inv1	**Inv2**	**Inv3**
반응기 구성	유형	이중 직렬	이중 직렬	이중 직렬
공단량체 유형	유형	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐
제1 반응기 공급물 용매 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	7.5	8.1	8.2
제1 반응기 공급물 공단량체 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	0.72	0.46	0.37
제1 반응기 공급물 수소 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	2.18E-04	3.00E-04	3.73E-04
제1 반응기 온도	℃	150	150	150
제1 반응기 압력	barg	36	28	28
제1 반응기 에틸렌 전환율	%	74.3	77.2	77.0
제1 반응기 촉매 1 유형	유형	CAT-A	CAT-A	CAT-A
제1 반응기 촉매 2 유형	유형	CAT-B	CAT-B	CAT-B
제1 반응기 촉매 1 활성 금속 질량 분율(Hf/(Hf+Zr))	wt.%	81.0	76.6	82.2
제1 반응기 공촉매 1 유형	유형	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1
제1 반응기 공촉매 2 유형	유형	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2
제1 반응기, 공촉매 1 중의 붕소 대 촉매 1 및 2 중의 총 금속의 몰비	비	1.2	1.2	1.2
제1 반응기, 공촉매 2 중의 알루미늄 대 촉매 1 및 2 중의 총 금속의 몰비	비	20	15	12
제2 반응기 공급물 용매 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	3.8	5.3	5.3
제2 반응기 공급물 공단량체 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	0.19	0.00	0.00
제2 반응기 공급물 수소 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	1.83E-03	1.72E-03	2.82E-03
제2 반응기 온도	℃	196	210	210
제2 반응기 압력	barg	37	28	28
제2 반응기 에틸렌 전환율	%	75.6	83.0	82.5
제2 반응기 촉매 유형	유형	CAT-D	CAT-D	CAT-D
제2 반응기 공촉매 유형	유형	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3
제2 반응기 공촉매 대 촉매, Al 대 Ti 몰비	mol/mol	4.0	4.6	6.8

[0224]

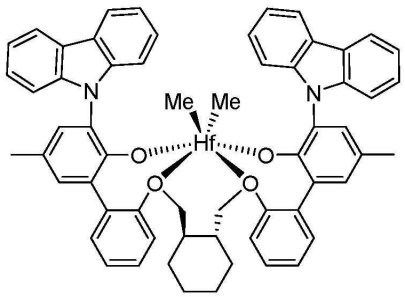
표 5

		Inv4	Inv5	Comp7	Comp8
반응기 구성	유형	이중 직렬	이중 직렬	이중 직렬	이중 직렬
공단량체 유형	유형	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐
제1 반응기 공급물 용매 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	8.3	8.3	7.5	8.7
제1 반응기 공급물 공단량체 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	0.22	0.29	0.65	0.77
제1 반응기 공급물 수소 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	3.95E-04	3.39E-04	2.5E-04	2.0E-04
제1 반응기 온도	℃	150	150	150	160
제1 반응기 압력	barg	28	28	33	28
제1 반응기 에틸렌 전환율	%	82.0	81.4	72.6	84.6
제1 반응기 촉매 1 유형	유형	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-C
제1 반응기 촉매 2 유형	유형	CAT-B	CAT-B	CAT-B	CAT-B
제1 반응기 촉매 1 활성 금속 질량 분율(Hf/(Hf+Zr))	wt.%	66.2	63.6	77.4	60.3
제1 반응기 공촉매 1 유형	유형	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1
제1 반응기 공촉매 2 유형	유형	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2
제1 반응기, 공촉매 1 중의 붕소 대 촉매 1 및 2 중의 총 금속의 몰비	비	1.2	1.2	1.3	1.3
제1 반응기, 공촉매 2 중의 알루미늄 대 촉매 1 및 2 중의 총 금속의 몰비	비	291	278	31.8	4.5
제2 반응기 공급물 용매 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	5.3	5.3	3.6	5.9
제2 반응기 공급물 공단량체 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	0.00	0.00	0.18	0.20
제2 반응기 공급물 수소 / 에틸렌 질량 유량비	g/g	1.72E-03	1.72E-03	4.17E-04	8.16E-05
제2 반응기 온도	℃	209	210	195	190
제2 반응기 압력	barg	34	34	33	34
제2 반응기 에틸렌 전환율	%	83.0	83.3	68.7	86.1
제2 반응기 촉매 유형	유형	CAT-D	CAT-D	CAT-D	CAT-D
제2 반응기 공촉매 유형	유형	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3
제2 반응기 공촉매 대 촉매, Al 대 Ti 몰비	mol/mol	4.3	4.0	4.0	5.9

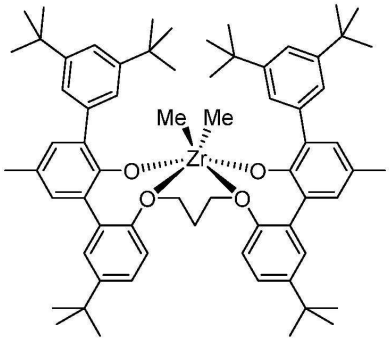
[0225]

[0226] 본 발명의 중합체 1 내지 6 및 비교예 중합체 7 및 8을 제조하기 위한 촉매 A, 촉매 B 및 촉매 C의 화학식을 하기에 도시한다.

[0227]

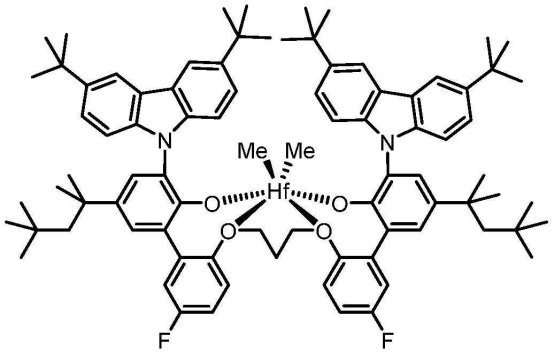


[0228] 촉매 A



[0229]

[0230] 촉매 B



[0231]

[0232] 촉매 C

[0233] 촉매 D는 지글러-나타 촉매이다. 실질적으로 미국 특허 4,612,300에 따라서, 일정 부피의 ISOPAR-E에 ISOPAR-E 중의 무수 염화마그네슘의 슬러리, 헵탄 중의 $EtAlCl_2$의 용액 및 헵탄 중의 $Ti(O\text{-}iPr)_4$의 용액을 순차적으로 첨가하여, 0.20M의 마그네슘 농도 및 40/12.5/3의 Mg/Al/Ti의 비를 함유하는 조성물을 수득함으로써, 불균질 지글러-나타 유형 촉매-프리믹스를 제조하였다. 이 조성물의 분취물을 ISOPAR-E로 추가로 희석시켜 슬러리 중의 500 ppm Ti의 최종 농도를 수득하였다. 중합 반응기에 공급되고, 이에 도입되기 전에, 촉매 프리믹스를 표 4 및 표 5에 명시된 Al 대 Ti 몰비로, 트리에틸알루미늄(Et_3Al)의 희석 용액과 접촉시켜, 활성 촉매를 제공하였다. 공촉매 조성을 하기 표 6에 열거한다.

표 6

설명	화학명
CO-CAT-1	비스(수소화 탈로우 알킬)메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트(1-)
CO-CAT-2	알루미녹산, 이소-Bu Me, 분지형, 환식 및 선형; 개질된 메틸 알루미녹산
CO-CAT-3	Et_3Al (트리에틸알루미늄)

[0234]

[0235] **단층 블로운 필름**

[0236] 1 mil 블로운 필름을 3-층 Dr. Collin 블로운 필름 라인을 사용하여 제조하였다. 라인은 홈이 있는 공급 구역이 구비된 3개의 25:1 L/D 단축 압출기를 포함하였다. 축 직경은 내부 층의 경우 25 mm였고, 코어의 경우 30 mm, 외부 층의 경우 25 mm였다. 표 1에 열거된 수지를 동시에 모든 3개의 압출기에 공급하여 단층 필름을 제조하였다. 환형 다이는 직경이 60 mm였고, 이중 립 에어 링 냉각 시스템을 사용하였다. 다이 립 갭은 2 mm였고, 블로우 업 비(blow up ratio: BUR)는 2.5였다. 편평한 레이 폭은 대략 23 내지 24 cm였다. 결빙선 높이는 5.5 인치였다. 총 생산률은 9 kg/시간(각각의 압출기에 대해서 3 kg/시간)이었다. 용융 온도는 210 내지 220℃였고, 다이 온도는 210℃로 설정되었다.

표 7

단층 필름		
샘플명	1% 시컨트 계수. MD (psi)	다트 A (g)
비교예 필름 1: Comp1	57,899	67
비교예 필름 2: Comp2	35,215	283
비교예 필름 3: Comp3	27,118	367
비교예 필름 4: Comp4	35,231	1460
비교예 필름 5: Comp5	32,323	688
비교예 필름 6: Comp6	54,993	409
비교예 필름 7: Comp7	34,664	1360
비교예 필름 8: Comp8	33,585	598
본 발명의 필름 1: Inv1	33,952	1670
본 발명의 필름 2: Inv2	47,696	1070
본 발명의 필름 3: Inv3	48,783	876
본 발명의 필름 4: Inv4	78,201	194
본 발명의 필름 5: Inv5	57,521	421

[0237]

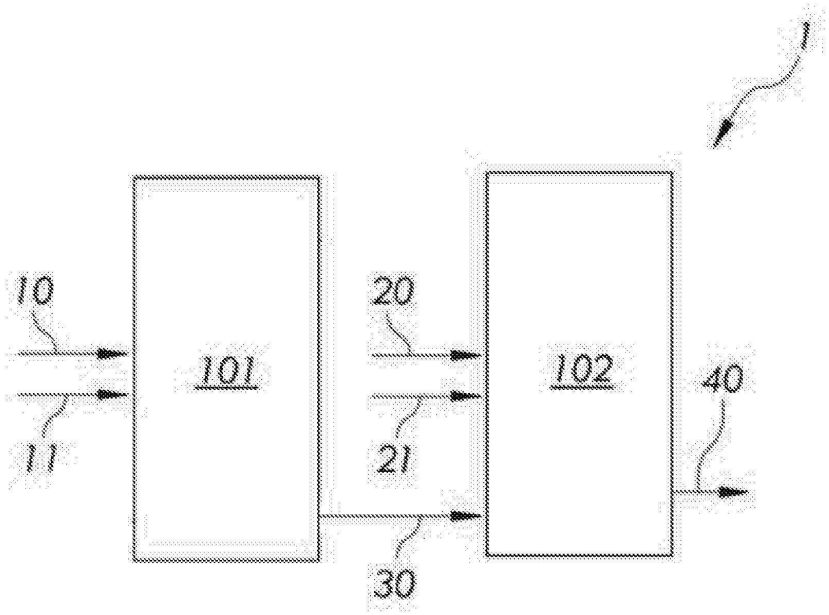
[0238] 표 7의 결과 및 도 2의 그래프를 참고하면, 본 발명의 샘플은 비교예 샘플보다 더 양호한 인성을 나타낸다. 예를 들어, 비교예 필름 8은 33,585 psi의 1% 시컨트 계수 및 598 g의 다트 A 값을 갖는다. 추가 언급으로서, 본 발명의 필름 1은 20.58 중량%의 제1 에틸렌계 성분 및 23.6%의 20℃ 내지 $T_{임계}$에서의 CEF 중량 분율을 갖는 삼봉형 중합체를 포함한 반면, 비교예 필름 8은 11.98 중량%의 제1 에틸렌계 성분 및 21.1%의 20℃ 내지 $T_{임계}$ 에서의 CEF 중량 분율을 갖는 삼봉형 중합체를 포함하였다. 특성 관점으로부터, 본 발명의 필름 1은 33,952 psi(367 psi 차이)의 가까운 1% 시컨트 계수를 갖지만, 본 발명의 필름 1은 1670 g의 다트 A 값을 갖는데, 이는 비교예 필름 8의 다트 값의 2.5배를 초과한다. 이는, 20 중량% 초과의 제1 에틸렌계 성분을 갖는 삼봉형 중합체가 양호한 1% 시컨트 계수와 다트 값의 조합을 달성한다는 것을 나타낸다. 표 7에서 비교예 필름과 본 발명의 필름을 비교하면, 본 발명의 필름이 훨씬 더 높은 1% 시컨트 계수와 다트 값의 조합을 갖는다는 것이 명백하다. 도 2를 참고하면, 표 7에서 본 발명의 필름에 대한 다트 강도와 1% 시컨트 계수 간의 상관관계는 하기 방정식에 의해서 정의될 수 있다:

[0239] $$\text{Dart (g)} > -0.05294(\text{g/psi}) * \text{1\% MD 시컨트 계수 (psi)} + 3388\ (\text{g})$$ (방정식 31)

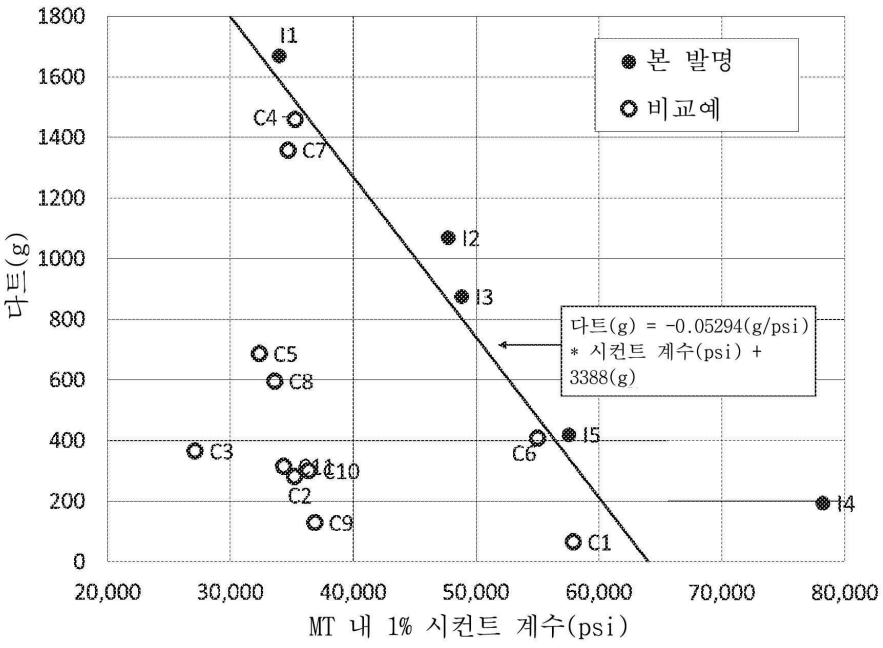
[0240] 첨부된 청구범위에서 규정된 개시내용의 범주를 벗어나지 않고 변형 및 변경이 가능하다는 것이 명백할 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시내용의 일부 양태가 본 명세서에서 바람직한 것으로서 또는 특히 유리한 것으로 나타내었지만, 본 개시내용은 이들 양태로 반드시 제한되는 것은 아니라고 고려된다.

도면

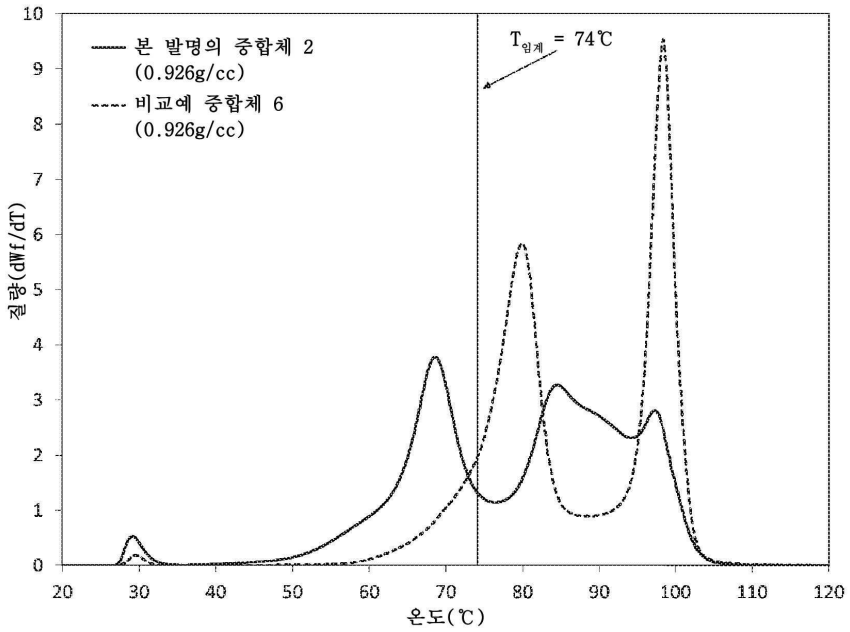
도면1


1
10
101
11
20
102
21
40
30

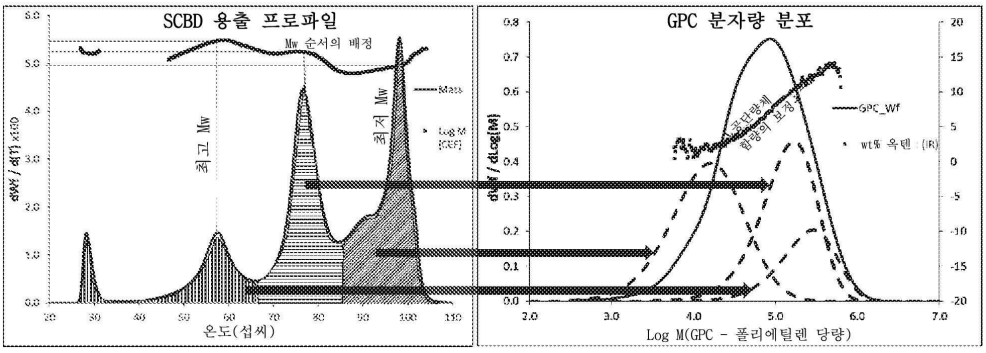
도면2


1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
다트(g)
20,000
30,000
40,000
50,000
60,000
70,000
80,000
MT 내 1% 시컨트 계수(psi)
본 발명
비교예
다트(g) = -0.05294(g/psi) * 시컨트 계수(psi) + 3388(g)
I1
I2
I3
I4
I5
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7
C8
C9
C10

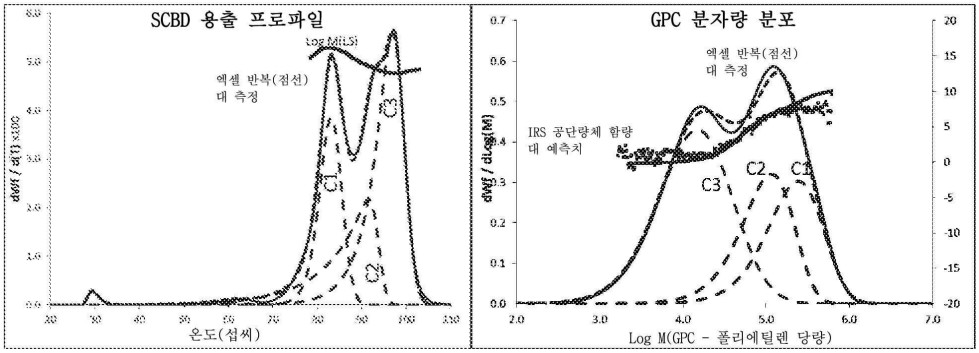
도면3


본 발명의 중합체 2
(0.926g/cc)
비교예 중합체 6
(0.926g/cc)
$T_{융계}$ = 74℃
질량(dWf/dT)
온도(℃)

도면4


SCBD 용출 프로파일
Mw 순서의 배정
최고 Mw
최저 Mw
Mass
Log M (GPC)
온도(섭씨)
GPC 분자량 분포
GPC_Wf
Log M(GPC - 폴리에틸렌 당량)

도면5


SCBD 용출 프로파일
엑셀 반복(점선)
대 측정
C1
C2
C3
온도(섭씨)
GPC 분자량 분포
엑셀 반복(점선)
대 측정
IRS 공단량체 함량
대 예측치
Log M(GPC - 폴리에틸렌 당량)