(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0007016
(43) 공개일자 2012년01월19일

(51) Int. Cl.
C08F 210/16 (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)
C08F 4/632 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7025670
(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/029214
(87) 국제공개번호 WO 2010/117792
국제공개일자 2010년10월14일
(30) 우선권주장
61/165,065 2009년03월31일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
바프나 아유시
미국 77578 텍사스주 맨벨 스카이라인 드라이브 3623
드미러스 메멧
미국 77584 텍사스주 펄랜드 벤딩 스프링 드라이브 2319
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 불균질 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체

(57) 요 약

본 발명은, 평균 M_v 및 혼성중합체와 고결정성 분획 사이의 밸리 온도(T_{hc})를 갖고, ATREF로부터의 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v를 ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 M_v로 나눈 값(M_{hc}/M_p)이 약 1.95 미만이며, CDBI가 60% 미만인 것을 특징으로 하는 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체를 청구한다. 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체는 또한 고밀도(HD) 분획 및 전체 밀도를 가지며, %HD 분획 < $-2733.3 + 2988.7x + 144111.5(x - 0.92325)^2$(여기서 x는 전체 밀도(g/㎤)임)인 것을 특징으로 한다. 신규한 혼성중합체를 포함하는 제조 용품이 또한 개시된다.

(72) 발명자

데스자딘스 실비

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 웰넛 스트리트 430

진저 더글라스

미국 77019 텍사스주 휴스턴 아써 스트리트 1302

타이스 콜린

미국 77098 텍사스주 휴스턴 웨스트 메인 스트리트 2022 유닛 지

피어스 테리

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 웨지우드 스트리트 219

특허청구의 범위

청구항 1

평균 M_v 및 혼성중합체와 고결정성 분획 사이의 밸리 온도(T_{hc})를 갖고, ATREF로부터의 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v를 ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 M_v로 나눈 값(M_{hc}/M_p)이 약 1.95 미만이며, CDBI가 60% 미만인 것을 특징으로 하는 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 불균질하게 분지된 혼성중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 55% 미만의 CDBI를 갖는 혼성중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 약 1.7 미만의 M_{hc}/M_p를 갖는 혼성중합체.

청구항 5

고밀도(HD) 분획 및 전체 밀도를 갖고, %HD 분획 < $-2733.3 + 2988.7x + 144111.5(x - 0.92325)^2$(여기서 x는 전체 밀도(g/㎤)임)인 것을 특징으로 하는 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체.

청구항 6

제1항의 혼성중합체를 포함하는 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 550gm 이상의 다트(Dart) A를 포함하는 필름.

청구항 8

제6항에 있어서, 10% 미만의 헤이즈를 포함하는 필름.

청구항 9

제6항에 있어서, 75 유닛 초과의 45도 광택도를 포함하는 필름.

청구항 10

제6항에 있어서, 400gm/mil 초과의 정규화 MD 인열을 포함하는 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 1종 이상의 다른 천연 또는 합성 중합체를 더 포함하는 혼성중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, 합성 중합체가 저밀도 폴리에틸렌인 혼성중합체.

청구항 13

제1항에 있어서, 약 0.1 내지 약 10g/10분의 용융 지수를 포함하는 혼성중합체.

청구항 14

제1항에 있어서, 약 0.9 내지 약 0.935g/㎤의 전체 밀도를 포함하는 혼성중합체.

청구항 15

제1항에 있어서, 1000 탄소 원자당 1 미만의 장쇄 분지를 포함하는 혼성중합체.

청구항 16

제1항에 있어서, 약 5 미만의 분자량 분포(M_w/M_n)를 포함하는 혼성중합체.

청구항 17

제1항의 혼성중합체를 포함하는 제조 용품.

청구항 18

제1항에 있어서, 5중량% 이상의 겔로 적어도 부분적으로 가교된 혼성중합체.

청구항 19

중합 온도 및 압력 하에서 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀을 촉매 조성물과 접촉시켜, 평균 M_v 및 혼성중합체와 고결정성 분획 사이의 밸리 온도(T_{hc})를 갖고, ATREF로부터의 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v를 ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 M_v로 나눈 값(M_{hc}/M_p)이 약 1.95 미만이며, CDBI가 60% 미만인 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체를 형성하는 단계 - 여기서 중합 조건은 약 1:1 내지 약 5:1의 알루미늄 대 촉매 금속 원자의 몰비를 포함함 -, 및 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체를 회수하는 단계를 포함하는, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 촉매 조성물은

(A) (1) 화학식 R"R'Mg.xAlR'3(여기서 R" 및 R' 각각은 알킬기임)으로 표시되는 1종 이상의 탄화수소 가용성 마그네슘 성분, (2) 반응 온도가 약 60℃ 이하이도록 하는 조건 하에서 1종 이상의 비금속 또는 금속 할라이드원을 접촉시킴으로써 제조되는 마그네슘 할라이드,

(B) 화학식 Tm(OR)yXy-x(여기서 Tm은 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, VIIB족 또는 VIII족 금속이고, R은 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기임)로 표시되는 1종 이상의 전이 금속 화합물, 및

(C) 원하는 과량의 X:Mg 비를 제공하기에 불충분한 양의 상기 성분 (A)(2)가 존재하는 경우, 추가의 할라이드원을 조합하여 얻어지는 생성물을 포함하는 것인 방법.

명 세 서

배 경 기 술

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 없음.

[0003] 개선된 미적(광학적) 및 남용 방지(다트) 특성을 갖는 필름을 제조할 수 있는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체 수지는 최종 사용자에게 가치가 있다. 불균질 에틸렌 알파-올레핀 공중합체는 고결정성(두꺼운 결정) 분획 및 공중합체(얇은 결정) 분획 모두를 갖는다.

[0004] 필름의 광학적 특성은 표면 광택도, 헤이즈 및 투명성의 관점에서 정의될 수 있다. 헤이즈는 내부 헤이즈(벌크 산란) 및 외부 헤이즈(표면 산란)에 의존한다. 외부 헤이즈 및 내부 헤이즈는 모두 필름을 제조하는 데 사용되는 수지의 고결정성 분획 함량 및 고결정성 분획 분자량의 함수일 수 있다. 고결정성 분획은 광을 산란시키는 두꺼운 결정으로 이루어질 수 있고, 이에 따라 고결정성 분획 함량의 증가는 필름의 헤이즈를 증가시키고 그의 광학적 특성을 손상시킬 수 있다. 고결정성 분획의 분자량의 감소는 고결정성 분획의 결정의 두께를 증가시킨다. 고결정성 분획 결정이 두꺼울수록 필름의 광학적 특성은 악화된다. 따라서, 분자량이 너무 높은 것은 높은 용융물 탄성으로 인해 용융물 균열 문제를 야기할 수 있지만, 고결정성 분획의 감소된 함량 및 증가된 분자

량은 개선된 광학적 특성에 바람직할 것이다. 또한, 광학적 특성의 개선을 위한 고결정성 분획의 분자량의 증가는 필름의 다트 특성을 손상시킬 수 있다. 공중합체 분획의 분자량이 높으면 필름 다트 특성을 높이는 데 바람직하다. 특정 수지 용융 지수(MI 또는 I_2)에 대해, 광학적 특성 개선을 위해 고결정성 분획의 분자량을 증가시키는 것은, MI를 일정하게 유지하도록, 공중합체 분획의 분자량을 낮추는 것과 균형을 이루어야 한다. 공중합체 분자량의 이러한 감소는 다트 특성을 손상시킬 것이다. 따라서, 균형잡힌 다트 특성 및 광학적 특성을 위한 최적의 고결정성 분획 분자량이 요망된다. 고결정성 분획으로부터의 두꺼운 결정은 필름에 그의 인열 특성을 개선시키는 강도를 제공한다. 따라서, 광학적 특성 개선을 위해 고결정성 분획 함량을 감소시키는 것은 필름 인열 특성을 손상시킬 수 있다. 인열 특성과 광학적 특성의 균형을 달성하기 위한 고결정성 분획의 최적 함량이 요망된다.

[0005] 필름의 표면 헤이즈는 에틸렌 알파-올레핀 공중합체의 분자량 분포에 의존할 수 있다. 매우 광범위한 분자량 분포는 보통 표면 용융물 균열을 야기하는 수지의 용융 탄성을 증가시키는 한편, 매우 좁은 분자량 분포는 표면 용융물 균열을 야기하는 다이에서의 가공 문제를 야기할 수 있다. 표면 용융물 균열의 존재는 필름 광학적 특성을 손상시키기 때문에, 광학적 특성 개선을 위한 최적 분자량 분포가 또한 요구된다.

[0006] 필름의 다트 특성은 분자량 분포 및 공중합체 분획 함량에 의존할 수 있다. 분자량 분포가 좁아지고 공중합체 분획 함량이 커질수록, 필름 다트는 더 높아진다. 분자량 분포가 너무 좁으면 광학적 특성 및 가공성(필름 제조성)이 손상되고, 이에 따라 가공성, 다트 특성 및 광학적 특성의 균형을 위한 최적 분자량 분포가 요구된다. 또한, 공중합체 분획 함량의 증가는 고결정성 분획 함량을 감소시켜야 달성될 수 있고, 이는 필름 인열 특성을 손상시킬 수 있다. 따라서, 가공성, 다트 특성, 인열 특성 및 광학적 특성의 우수한 균형을 달성하기 위해, 분자량 분포와 고결정성 분획 함량 및 공중합체 분획 함량의 특정 조합이 요구된다.

[0007] 본 발명은 분자량 분포와 고결정성 및 공중합체 분획 함량 및 분자량의 이러한 특정 조합을 갖는 수지군 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 균등한 밀도 및 용융 지수에 있어서, 이러한 수지 특성의 조합은 균형잡힌 광학적 특성, 다트 특성, 인열 특성 및 가공성을 갖는 필름을 제공한다.

[0008] 발명의 간단한 요약

[0009] 한 실시양태에서, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체가 제조되고, 여기서 혼성중합체는 평균 M_v 및 혼성중합체와 고결정성 분획 사이의 밸리 온도(T_{hc})를 갖고, ATREF로부터의 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v를 ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 M_v로 나눈 값(M_{hc}/M_p)이 약 1.95 미만, 바람직하게는 1.7 미만이고, 혼성중합체는 60% 미만, 바람직하게는 55% 미만의 CDBI를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0010] 제2 실시양태에서, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체가 제조되고, 여기서 혼성중합체는 고밀도(HD) 분획 및 전체 밀도를 갖고, %HD 분획 < $-2733.3 + 2988.7x + 144111.5(x - 0.92325)^2$(여기서 x는 밀도(g/㎤)임)인 것을 특징으로 한다.

[0011] 각 실시양태에서, 혼성중합체는 바람직하게는 불균질하게 분지된다. 각 실시양태의 혼성중합체로부터 필름, 특히 550g 이상의 다트 A를 포함하거나, 또는 10% 미만의 헤이즈를 포함하거나, 또는 75 유닛 초과의 45도 광택도 유닛을 포함하거나, 또는 400g/mil 초과의 정규화 MD 인열을 포함하는 필름을 제조할 수 있다. 필름은 제1 실시양태 또는 제2 실시양태 중 어느 하나의 혼성중합체를 포함하는 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.

[0012] 각 실시양태에서, 혼성중합체는 1종 이상의 다른 천연 또는 합성 중합체, 바람직하게는 저밀도 폴리에틸렌을 더 포함할 수 있다. 각 실시양태의 혼성중합체는 약 0.1 내지 약 10g/10분의 용융 지수를 포함할 수 있거나, 또는 약 0.9 내지 약 0.935g/㎤의 전체 밀도를 포함할 수 있거나, 또는 1000 탄소 원자당 1 미만의 장쇄 분지를 포함할 수 있거나, 또는 약 5 미만의 분자량 분포(M_w/M_n)를 포함할 수 있다.

[0013] 제조 용품은 제1 실시양태 또는 제2 실시양태 중 어느 하나의 혼성중합체를 포함할 수 있다. 또한, 제1 실시양태 또는 제2 실시양태 중 어느 하나의 혼성중합체는 5중량% 이상의 겔로 적어도 부분적으로 가교될 수 있다.

[0014] 제3 실시양태는 중합 온도 및 압력 하에서 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀을 촉매 조성물과 접촉시켜, 평균 M_v 및 혼성중합체와 고결정성 분획 사이의 밸리 온도(T_{hc})를 갖고, ATREF로부터의 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v를 ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 M_v로 나눈 값(M_{hc}/M_p)이 약 1.95 미만이며, CDBI가 60% 미만인 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체를 형성하는 단계 - 여기서 중합 조건은 약 1:1 내지 약 5:1의 알루미늄 대 촉매 금속 원자의

몰비를 포함함 -, 및 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체를 회수하는 단계를 포함하는, 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체의 제조 방법에 관한 것이고, 바람직하게는 여기서 상기 촉매 조성물은

[0015] (A) (1) 화학식 R"R'Mg.xAlR'3(여기서 R" 및 R' 각각은 알킬기임)으로 표시되는 1종 이상의 탄화수소 가용성 마그네슘 성분, (2) 반응 온도가 약 60℃ 이하이도록, 바람직하게는 약 40℃ 이하이도록, 및 가장 바람직하게는 약 35℃ 이하이도록 하는 조건 하에서 1종 이상의 비금속 또는 금속 할라이드원을 접촉시킴으로써 제조되는 마그네슘 할라이드,

[0016] (B) 화학식 Tm(OR)yXy-x(여기서 Tm은 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, VIIB족 또는 VIII족 금속이고, R은 1 내지 약 20개, 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기임)로 표시되는 1종 이상의 전이 금속 화합물, 및

[0017] (C) 원하는 과량의 X:Mg 비를 제공하기에 불충분한 양의 상기 성분 (A)(2)가 존재하는 경우, 추가의 할라이드원

[0018] 을 조합하여 얻어지는 생성물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 전술한 요약 및 하기 상세한 설명은 첨부된 도면과 함께 읽을 때 더 잘 이해될 것이다. 그러나, 본 발명은 도시된 정확한 구성 및 수단으로 제한되지는 않음을 이해해야 한다. 도면의 구성요소는 반드시 비례하지는 않으며, 대신 본 발명의 원리를 명확히 예시하는 경우 강조가 이루어진다. 또한, 도면에서 동일한 참조 번호는 여러 도면에 걸쳐 상응하는 부분을 나타낸다.

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 대한 ATREF로부터의 단쇄 분지 분포 및 log M_v 데이터를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하의 서술은 당업자가 개시된 조성물 및 방법을 제조 및 사용할 수 있도록 제공된다. 서술되는 일반적인 원리는, 개시된 조성물 및 방법의 사상 및 범주를 벗어남 없이, 상술된 실시양태 및 용도 이외의 실시양태 및 용도에 적용될 수 있다. 개시된 조성물 및 방법은 예시된 실시양태로 제한하려는 의도는 아니며, 개시된 원리 및 특징과 일관된 가장 넓은 범주를 따르려는 의도이다.

[0021] 가공성, 다트 특성, 인열 특성 및 광학적 특성의 균형이 수지 분자량 분포와 고결정성 및 공중합체 분획 함량의 독특한 조합을 만듦으로써 달성되었다. 수지 특성 및 필름 특성의 상세한 것은 표 1, 도 1 및 표 2에 열거된다. 고밀도 분획 함량은 유의하게 감소하였고, 공중합체 분획의 함량은 증가하였다. 고결정성 분획의 점도 평균 분자량 대 전체 중합체의 점도 평균 분자량의 비는 낮아졌고, 이는 고결정성 분획의 분자량이 낮아짐을 나타낸다. 공중합체 분획의 점도 평균 분자량 대 전체 중합체의 점도 평균 분자량의 비는 높아졌고, 이는 공중합체 분획의 분자량이 높아짐을 나타낸다. 수지 특성에서의 이러한 차이는 반응기 온도를 약 160℃ 내지 약 180℃, 특히 175℃로 감소시키고 Al/Ti 몰비를 약 1:1 내지 약 5:1, 특히 1:1 내지 약 2.5:1로 감소시킴으로써 달성되었다.

[0022] 분자 특성의 독특한 조합을 갖는, 본 발명의 수지로부터 제조된 필름은 MD 인열 특성 및 가공성의 희생 없이 다트 및 광학적 특성이 크게 개선되었다.

[0023] 이러한 수지는 필름 제조 동안 필름의 인열 특성 및 가공성의 희생 없이 광학적 특성 및 다트 특성의 개선이 필요한 분야에 사용될 수 있다.

[0024] 낮은 반응기 온도는 분자량 분포를 좁히는 데 유용하다. 175℃의 반응기 온도는 제조 산출량(lb/hr)을 크게 감소시키지 않고도 좁은 분자량 분포를 갖는 생성물을 산출했다. 온도의 상당한 추가 감소는 분자량 분포를 더 좁힐 수 있지만, 산출량을 크게 낮추고, 또한 생성물이 수지의 가공성(필름 제조성)을 손상시키게 한다.

[0025] 낮은 Al/Ti 비는 분자량 분포를 좁히고, 또한 고결정성 분획을 감소시키고 공중합체 분획을 증가시키는 데 유용하다. 3.0 Ti/40 Mg 비를 갖는 HEC-3 촉매의 경우, 1.5의 Al/Ti 비는 반응기 안정성에 크게 영향을 주지 않으면서 좁은 분자량 분포, 보다 낮은 고결정성 분획 및 보다 높은 공중합체 분획을 갖는 생성물을 산출했다.

[0026] 바람직하게는, 반응기 온도는 약 160℃ 내지 약 180℃이다.

[0027] 바람직하게는, 알루미늄 대 금속 원자의 비, 바람직하게는 Al/Ti는 약 1:1 내지 약 5:1이다.

[0028] ASTM 1238-04(2.16kg 및 190℃)에 의해 측정된, 개시된 에틸렌계 중합체의 용융 지수는 약 0.01 내지 약 1000g/10분일 수 있다.

[0029] **에틸렌계 중합체**

[0030] 적합한 에틸렌계 중합체는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매로 제조될 수 있다. 선형 에틸렌계 중합체의 예는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 포함한다. 적합한 폴리올레핀은 에틸렌/디엔 혼성중합체, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체, 에틸렌 단독중합체 및 이들의 블렌드를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0031] 적합한 불균질 선형 에틸렌계 중합체는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE) 및 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)을 포함한다. 예를 들어, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 몇몇 혼성중합체는 약 0.89 내지 약 0.94g/㎤의 밀도를 가지고, ASTM 1238-04(2.16kg 및 190℃)에 의해 측정된 용융 지수(I_2)가 약 0.01 내지 약 1,000g/10분이다. 바람직하게는, 용융 지수(I_2)는 약 0.1 내지 약 50g/10분일 수 있다. 불균질 선형 에틸렌계 중합체는 약 3.5 내지 약 5의 분자량 분포(M_w/M_n)를 가질 수 있다.

[0032] 선형 에틸렌계 중합체는 중합체 내 50몰% 이상의 중합된 에틸렌 단량체가 존재하는 한 1종 이상의 α-올레핀으로부터 유래된 단위를 포함할 수 있다.

[0033] 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 약 0.94 내지 약 0.97g/㎤의 범위의 밀도를 가질 수 있다. HDPE는 통상 에틸렌의 단독중합체이거나 또는 에틸렌과 저수준의 1종 이상의 α-올레핀의 혼성중합체이다. HDPE는 에틸렌과 및 1종 이상의 α-올레핀의 다양한 공중합체에 비해 비교적 적은 분지쇄를 함유한다. HDPE는 5몰% 미만의 1종 이상의 α-올레핀 공단량체로부터 유래된 단위로 이루어질 수 있다.

[0034] 선형 에틸렌계 중합체, 예를 들어 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)은 통상의 저결정질의 고도로 분지된 에틸렌계 중합체, 예를 들어 LDPE와 비교하여 장쇄 분지의 부재를 특징으로 한다. 불균질 선형 에틸렌계 중합체, 예를 들어 LLDPE는 미국 특허 제4,076,698호(Anderson, et al.)에 개시된 공정에 의해 지글러-나타 촉매의 존재 하에 에틸렌과 1종 이상의 α-올레핀 공단량체의 액상 중합, 슬러리 중합 또는 기상 중합을 통해 제조될 수 있다. 이들 부류의 물질 및 그의 제조 방법의 양쪽의 관련 서술은 미국 특허 제4,950,541호(Tabor, et al.)에서 찾을 수 있다. LLDPE 제조에 대한 다른 특허 및 공보는 WO 2008/0287634호, 미국 특허 제4198315호, 미국 특허 제5487938호, 유럽 특허 제0891381호 및 미국 특허 제5977251호를 포함한다.

[0035] α-올레핀 공단량체는 예를 들어 3 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 바람직하게는, α-올레핀 공단량체는 3 내지 8개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예시적인 α-올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 4,4-디메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 혼성중합체인 선형 에틸렌계 중합체의 상업적인 예는 어테인(ATTANE)™ 극저밀도 선형 폴리에틸렌 공중합체, 다우렉스(DOWLEX)™ 폴리에틸렌 수지 및 플렉소머(FLEXOMER)™ 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하고, 이들 모두는 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company)로부터 입수 가능하다.

[0036] 다른 양태에서, 에틸렌 단독중합체(즉, 어떠한 공단량체로 함유하지 않고, 따라서 단쇄 분지가 없는 고밀도 에틸렌 단독중합체)에 대해 사용될 때, "균질한 에틸렌 중합체" 또는 "균질한 선형 에틸렌 중합체"라는 용어는 이러한 중합체를 서술하는 데 사용될 수 있다.

[0037] 본원에 서술된 에틸렌계 중합체는 단쇄 분지를 갖고 비교적 낮은 조성 분포 폭 지수(CDBI)를 특징으로 하는, 비교적 비균질(또는 불균질) 에틸렌 중합체이다. 즉, 에틸렌 중합체는 약 55% 이하, 바람직하게는 약 50% 이하, 보다 바람직하게는 약 45% 이하의 CDBI를 갖지만, 보통 측정 가능한 고밀도 (결정성) 중합체 분획을 포함한다.

[0038] CDBI는 중위(median) 총 공단량체 몰 함량의 50% 이내의 공단량체 함량을 갖는 중합체 분자의 중량%로서 정의되고, 베르누이(Bernoullian) 분포로 예측되는 공단량체 분포에 대한 중합체 내 공단량체 분포의 비교를 나타낸다. 폴리올레핀의 CDBI는 편의상 당업계에 공지된 기술, 예를 들어 문헌 [Wild, et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441 (1982)]; 문헌 [L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance," SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, OH, 107-119 (Oct. 1-2, 1985)]; 또는 미국 특허 제4,798,081호(Hazlitt, et al.) 및 미국 특허 제

5,008,204호(Stehling)에 기재된 온도 상승 용출 분별("TREF")로부터 얻어진 데이터로부터 연산될 수 있다. 그러나, TREF 기술은 CDBI 연산에서 퍼지량(purge quantity)을 포함하지 않는다. 보다 바람직하게는, 중합체의 공단량체 분포는 예를 들어 미국 특허 제5,292,845호(Kawasaki, et al.) 및 문헌 [J. C Randall in Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317]에 기재된 기술에 따라 ^{13}C NMR 분석법을 사용하여 측정된다.

[0039] 장쇄 분지의 존재는 ^{13}C 핵자기 공명(NMR) 분광기를 사용하여 에틸렌 단독중합체에서 측정될 수 있고, 랜달의 문헌 [Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, V. 2&3, 285-297]에 기재된 방법을 사용하여 정량화된다. 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체를 비롯한 에틸렌 중합체 중 장쇄 분지의 존재를 측정하는 데 유용한 다른 공지된 기술이 있다. 2개의 이러한 예시적인 방법은 저 각도 레이저 광산란 검출기가 결합된 겔 투과 크로마토그래피(GPC-LALLS) 및 시차 점도계 검출기가 결합된 겔 투과 크로마토그래피(GPC-DV)이다. 장쇄 분지 검출을 위한 이러한 기술의 사용 및 기본적인 이론은 문헌에 잘 기재되어 왔다. 예를 들어, 문헌 [Zimm, G. H. and Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949)], 및 문헌 [Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) 103-112]을 참조한다.

[0040] "불균질" 및 "불균질하게 분지된"이라는 용어는 에틸렌 중합체가 다양한 에틸렌 대 공단량체 몰비를 갖는 혼성중합체 분자의 혼합물로서 특정될 수 있다는 것을 의미한다. 불균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체는 다우렉스™ 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 어테인™ 초저밀도 폴리에틸렌 수지로서 더 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수 가능하다. 불균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체는 미국 특허 제4,076,698호(Anderson, et al.)에 개시된 것과 같은 공정에 의해 지글러-나타 촉매의 존재 하에서 에틸렌과 1종 이상의 선택적인 α-올레핀 공단량체의 액상 중합, 슬러리 중합 또는 기상 중합을 통해 제조될 수 있다. 불균질하게 분지된 에틸렌 중합체는 통상 약 3 내지 약 5의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는 것을 특징으로 하고, 따라서 조성적 단쇄 분지 분포 및 분자량 분포 모두에 있어서 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체 및 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체와 상이하다.

[0041] **고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체**

[0042] 본원의 신규한 불균질 에틸렌 중합체와 블렌딩될 수 있는 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체, 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 자유 라디칼 화학을 사용하는 고압 공정을 사용하여 에틸렌 단량체를 중합하여 제조될 수 있다. 통상의 LDPE 중합체 밀도는 약 0.91 내지 약 0.94g/㎤이다. 저밀도 폴리에틸렌은 약 0.01 내지 약 150g/10분의 용융 지수(I_2)를 가질 수 있다. 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체, 예를 들어 LDPE는 또한 "고압 에틸렌 중합체"로도 지칭될 수 있는데, 이는 중합체가 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 13,000psig를 초과하는 압력에서 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 과산화물을 사용하여 부분적으로 또는 전체적으로 단독중합체화 또는 공중합체화됨을 의미한다(예를 들어 미국 특허 제4,599,392호(McKinney, et al.) 참조). 이 공정은 장쇄 분지를 비롯한 상당한 분지를 갖는 중합체를 생성한다.

[0043] 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체는 통상 에틸렌의 단독중합체이지만, 중합체는 중합체 중 50몰% 이상의 중합된 에틸렌 단량체가 있는 한 1종 이상의 α-올레핀으로부터 유래된 단위를 포함할 수 있다.

[0044] 고도로 분지된 에틸렌계 중합체의 형성에 사용될 수 있는 공단량체는 통상 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀 공단량체를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, α-올레핀 공단량체는 예를 들어 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있거나, 또는 대안적으로 α-올레핀 공단량체는 예를 들어 3 내지 8개의 탄소 원자를 가질 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, 이에 제한되지는 않는다. 대안으로, 예시적인 공단량체는 α,β-불포화 C_3-C_8-카르복실산, 특히 α,β-불포화 C_3-C_8-카르복실산의 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산 유도체, 예를 들어 불포화 C_3-C_{15}-카르복실산 에스테르, 특히 C_1-C_6-알칸올의 에스테르, 또는 무수물, 특히 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, ter-부틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 메타크릴산 무수물, 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 대안으로, 예시적인 공단량체는 비닐 카르복실레이트, 예를 들어 비닐 아세테이트를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 또 다른 대안으로, 예시적인 공단량체는 n-부틸 아크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴산을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0045] **공정**

[0046] 본 발명의 에틸렌계 중합체를 제조하기 위해, 액상 중합 공정이 사용될 수 있다. 통상, 이러한 공정은 잘 교반

된 반응기, 예를 들어 루프 반응기 또는 구형 반응기에서 약 150 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 160℃ 내지 약 180℃의 온도 및 약 30 내지 약 1000psi, 바람직하게는 약 30 내지 약 750psi의 압력에서 수행된다. 이러한 공정에서의 체류 시간은 약 2 내지 약 20분, 바람직하게는 약 10 내지 약 20분이다. 에틸렌, 용매, 촉매 및 선택적으로 1종 이상의 공단량체가 반응기에 연속적으로 공급된다. 본 실시양태에서 예시적인 촉매는 지글러-나타 촉매를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 예시적인 용매는 이소파라핀을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 이러한 용매는 이소파(ISOPAR) E라는 상표명 하에 상업적으로 입수 가능하다(미국 텍사스 주 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미컬 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Co.)). 이어서, 에틸렌계 중합체와 용매의 생성된 혼합물은 반응기로부터 제거되고, 중합체는 단리된다. 용매는 통상 용매 회수 장치, 즉 열 교환기 및 증기 액체 분리기 드럼을 통해 회수되고, 중합 반응계로 다시 재순환된다.

[0047] 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체를 생성하기 위해서, 고압, 자유 라디칼 개시된 중합 공정이 통상 사용된다. 2개의 상이한 고압 자유 라디칼 개시된 중합 공정 유형이 공지되어 있다. 제1 유형에서, 하나 이상의 반응 구역을 갖는 교반되는 오토클레이브 용기가 사용된다. 오토클레이브 반응기는 보통 개시제 또는 단량체의 공급물, 또는 양쪽 모두에 대한 다수의 주입 지점을 갖는다. 제2 유형에서, 재킷이 장착된 관이 하나 이상의 반응 구역을 갖는 반응기로서 사용된다. 적합하지만 이에 제한되지는 않는 반응기 길이는 약 100 내지 약 3000m, 바람직하게는 약 1000 내지 약 2000m일 수 있다. 각각의 유형의 반응기에 대한 반응 구역의 시작은 각각의 반응의 개시제, 에틸렌, 텔로머, 공단량체(들) 뿐만 아니라 이들의 임의의 조합의 측면 주입에 의해 정의된다. 고압 공정은 각각이 하나 이상의 반응 구역을 포함하는, 오토클레이브 또는 관형 반응기 또는 오토클레이브와 관형 반응기의 조합에서 수행될 수 있다.

[0048] 촉매 또는 개시제는 자유 라디칼 중합이 유도되는 반응 구역 전에 주입된다. 다른 실시양태 공정에서, 에틸렌계 중합체는 반응기 시스템의 앞에서 반응 시스템 내에 공급될 수 있고 시스템 자체 내에 형성될 수는 없다. 촉매 활성의 종결은 반응의 자유 라디칼 중합 부분에 대한 높은 반응기 온도의 조합에 의해 또는 극성 용매, 예를 들어 이소프로판올, 물 또는 통상의 개시제 용매, 예를 들어 분지된 또는 비분지된 알칸의 혼합물에 용해된 개시제를 반응기 내에 공급함으로써 달성될 수 있다.

[0049] 실시양태 공정은 전환 효율을 개선시키기 위해 공정 재순환 루프를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태 공정에서, 재순환 루프는 에틸렌계 중합체 또는 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체 중 어느 하나의 중합을 억제하거나 또는 개시된 에틸렌계 중합체를 형성하는 반응을 억제할 수 있는 이전의 반응 사이클로부터 잔류물 또는 부산물을 중화하기 위해 처리될 수 있다. 몇몇 실시양태 공정에서, 새로운 단량체를 이 스트림에 첨가한다.

[0050] 에틸렌계 중합체 또는 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체의 생성에 사용되는 에틸렌은 루프 재생 스트림으로부터 극성 성분을 제거하거나 또는 에틸렌계 중합체를 제조하는 데 신선한 에틸렌만을 사용하도록 반응 시스템 구성을 사용함으로써 얻어지는 정제된 에틸렌일 수 있다. 고도로 장쇄 분지된 에틸렌을 제조하는 데 정제된 에틸렌을 필요로 하는 것은 통상적이지는 않다. 이러한 경우에, 재순환 루프로부터의 에틸렌이 사용될 수 있다.

[0051] 쇄 이동제 또는 텔로겐(CTA)은 통상 자유 라디칼 중합 공정의 용융 지수를 제어하는 데 사용된다. 쇄 이동은 성장하는 중합체 쇄의 종결을 포함하며, 따라서 중합체 물질의 최종 분자량을 제한한다. 쇄 이동제는 통상적으로, 성장하는 중합체 쇄와 반응하고 쇄의 중합 반응을 중단시킬 수소 원자 공여체이다. 고압 자유 라디칼 중합의 경우, 이러한 쇄 이동제는 상이한 많은 유형, 예를 들어 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 알데히드, 케톤 또는 알콜일 수 있다. 사용될 수 있는 통상적인 CTA는 프로필렌, 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 메틸 에틸 케톤, 프로피온알데히드, 이소파(엑손모빌 케미컬 컴퍼니) 및 이소프로판올을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 공정에 사용되는 CTA의 양은 전체 반응 혼합물의 약 0.03 내지 약 10중량%이다.

[0052] 분자량과 반비례하는 중합체의 용융 지수(MI 또는 I_2)는 쇄 이동제의 농도를 조절함으로써 제어된다. 자유 라디칼 중합의 경우, 수소 원자의 공여 후, CTA는 단량체 또는 이미 형성된 올리고머 또는 중합체와 반응할 수 있는 라디칼을 형성하여 새로운 중합체 쇄를 시작한다. 이는 쇄 이동제 중에 존재하는 임의의 관능기가 중합체 쇄에 도입될 것임을 의미한다. 다수의 CTA, 예를 들어 올레핀계 불포화 결합을 갖는 1-부텐 및 프로필렌은 또한 공중합 반응을 통해 자체적으로 중합체 쇄에 도입될 수 있다. 쇄 이동제의 존재 하에 제조된 중합체는 많은 물리적 특성, 예를 들어 가공성, 광학 특성, 예를 들어 헤이즈 및 투명도, 밀도, 강성, 항복점, 필름 연신(draw) 및 인열 강도에서 개질된다.

[0053] 고압 자유 라디칼 중합의 경우, 그리고 고결정성 에틸렌계 중합체의 제조에 있어서 수소가 쇄 이동제로 알려져 있다. 개시된 공정의 경우, 반응 구역에서 이루어지는 분자량 제어는 촉매 또는 개시제가 주입되는 반응 구역으로 수소를 공급함으로써 달성될 수 있다. 최종 생성물의 용융 지수 제어는 자유 라디칼 중합이 일어나는 반

응 구역으로 쇄 이동제를 공급함으로써 달성될 것이다. 자유 라디칼 쇄 이동제의 공급은 반응 구역으로 직접 주입함으로써 또는 이들을 반응기의 앞에 공급함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시양태의 공정에서, 공정의 앞 부분에서 CTA의 과도한 축적을 방지하도록 재순환 스트림으로부터 과잉의 CTA를 제거하거나 주입을 제한하는 것이 필요할 수 있다.

[0054] 에틸렌계 중합체를 제조하는 데 일반적으로 사용되는 자유 라디칼 개시제는, 중합성 단량체의 중량에 대해 0.0001 내지 0.005중량%의 통상적인 양으로 관형 반응기에 사용가능한 산소, 및 과산화물이다. 바람직한 개시제는 t-부틸 퍼옥시 피발레이트, 디-t-부틸 과산화물, t-부틸 퍼옥시 아세테이트 및 t-부틸 퍼옥시- 2-헥사노에이트 또는 이들의 혼합물이다. 이러한 유기 퍼옥시 개시제는 중합성 단량체의 중량에 대해 0.005 내지 0.2중량%의 통상적인 양으로 사용된다.

[0055] 과산화물 개시제는, 예를 들어 유기 과산화물일 수 있다. 예시적인 유기 과산화물은 시클릭 과산화물, 디아실 과산화물, 디알킬 과산화물, 히드로과산화물, 퍼옥시카르보네이트, 퍼옥시디카르보네이트, 퍼옥시에스테르 및 퍼옥시케탈을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0056] 예시적인 시클릭 과산화물은 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 시클릭 과산화물은, 예를 들어 상표명 트리고녹스(TRIGONOX) 301(네덜란드 아른헴 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 디아실 과산화물은 디(3,5,5-트리메틸헥사노일) 과산화물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 디아실 과산화물은 예를 들어 상표명 트리고녹스 36(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 디알킬 과산화물은 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산; 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3; 디-tert-아밀 과산화물; 디-tert-부틸 과산화물; 및 tert-부틸 쿠밀 과산화물을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 디알킬 과산화물은, 예를 들어 상표명 트리고녹스 101, 트리고녹스 145, 트리고녹스 201, 트리고녹스 B 및 트리고녹스 T(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 히드로과산화물은 tert-아밀 히드로과산화물; 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 히드로과산화물을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 히드로과산화물은, 예를 들어 상표명 트리고녹스 TAHP 및 트리고녹스 TMBH(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 퍼옥시카르보네이트는 tert-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트; tert-아밀퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트; 및 tert-부틸퍼옥시 이소프로필 카르보네이트를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 퍼옥시카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 117, 트리고녹스 131 및 트리고녹스 BPIC(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 퍼옥시디카르보네이트는 디(2-에틸헥실) 퍼옥시디카르보네이트; 및 디-sec-부틸 퍼옥시디카르보네이트를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 퍼옥시디카르보네이트는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 EHP 및 트리고녹스 SBP(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 퍼옥시에스테르는 tert-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-아밀 퍼옥시네오데카노에이트; tert-아밀 퍼옥시피발레이트; tert-아밀 퍼옥시벤조에이트; tert-아밀 퍼옥시아세테이트; 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산; tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트; tert-부틸 퍼옥시네오헵타노에이트; tert-부틸 퍼옥시피발레이트; tert-부틸 퍼옥시디에틸아세테이트; tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트; 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시피발레이트; tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노네이트; 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트; tert-부틸 퍼옥시벤조에이트; 및 tert-부틸 퍼옥시아세테이트를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 퍼옥시에스테르 용매는, 예를 들어 상표명 트리고녹스 121; 트리고녹스 123; 트리고녹스 125; 트리고녹스 127; 트리고녹스 133; 트리고녹스 141; 트리고녹스 21; 트리고녹스 23; 트리고녹스 257; 트리고녹스 25; 트리고녹스 27; 트리고녹스 41; 트리고녹스 421; 트리고녹스 423; 트리고녹스 425; 트리고녹스 42; 트리고녹스 99; 트리고녹스 C; 및 트리고녹스 F(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예시적인 퍼옥시케탈은 1,1-디(tert-아밀퍼옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산; 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산; 및 2,2-디(tert-부틸퍼옥시)부탄을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 이러한 퍼옥시케탈은, 예를 들어 상표명 트리고녹스 122, 트리고녹스 22, 트리고녹스 29 및 트리고녹스 D(악조 노벨) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 자유 라디칼 개시제 시스템은, 예를 들어 전술한 임의의 과산화물 개시제의 혼합물 또는 조합을 포함할 수 있다. 과산화물 개시제는 자유 라디칼 개시제 시스템의 60중량% 미만을 구성할 수 있다.

[0057] 자유 라디칼 개시제 시스템은 1종 이상의 탄화수소 용매를 더 포함한다. 탄화수소 용매는, 예를 들어 C_5 내지 C_{30} 탄화수소 용매일 수 있다. 예시적인 탄화수소 용매는 미네랄 용매, 노말 파라핀계 용매, 이소파라핀계 용매, 시클릭 용매 등을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 탄화수소 용매는, 예를 들어 n-옥탄, 이소-옥탄 (2,2, 4-트리메틸펜탄), n-도데칸, 이소-도데칸 (2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄) 및 다른 이소파라핀계 용매로 이

루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이소파라핀계 용매와 같은 예시적인 탄화수소 용매는, 예를 들어 상표명 이소파 C, 이소파 E 및 이소파 H(엑손모빌 케미컬 컴퍼니) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 탄화수소 용매는 99중량% 미만의 자유 라디칼 개시제 시스템을 포함할 수 있다.

[0058] 실시양태의 공정에 사용하기에 적합한 촉매는 바람직한 조성 또는 유형의 중합체, 에틸렌계 중합체 또는 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체를 제조하는데 적합한 임의의 화합물 또는 화합물들의 조합을 포함한다. 불균질 촉매가 사용될 수 있다. 일부 실시양태의 공정에서, 주지된 지글러-나타 조성물, 특히 2족 금속 할라이드 또는 혼합 할라이드 상에 지지된 4족 금속 할라이드 및 알콕시드 및 주지된 크롬 또는 바나듐계 촉매를 비롯한 불균질 촉매가 사용될 수 있다. 일부 실시양태의 공정에서, 사용을 위한 촉매는 비교적 순수한 유기금속 화합물 또는 금속 착체, 특히 3족 내지 10족 또는 란탄 계열로부터 선택된 금속에 기초한 화합물 또는 착체를 포함하는 균질 촉매일 수 있다. 하나 초과의 촉매가 시스템에 사용되는 경우, 사용되는 임의의 촉매는 중합 조건 하에서 다른 촉매의 성능에 유의하게 악영향을 미치치 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 촉매는 중합 조건 하에서 25% 초과, 더 바람직하게는 10% 초과로 활성이 감소되지 않는다.

[0059] 착체 금속 촉매를 사용한 실시양태의 공정에서, 이러한 촉매를 활성화시켜 조촉매, 바람직하게는 양이온 형성 조촉매, 강루이스산 또는 이들의 조합과 조합하여 활성 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 사용에 적합한 조촉매는 중합체성 또는 올리고머성 알루미녹산, 특히 메틸 알루미녹산 및 불활성 상용성 비배위 이온 형성 화합물을 포함한다. 소위 개질된 메틸 알루미녹산(MMAO) 또는 트리에틸 알루미늄(TEA) 또한 조촉매로 사용하기에 적합하다. 이러한 개질된 알루미녹산을 제조하는 한 가지 기술이 미국 특허 제5,041,584호(Crapo, et al.)에 개시되어 있다. 알루미녹산은 또한 미국 특허 제5,542,199호(Lai, et al.); 제4,544,762호(Kaminsky, et al.); 제5,015,749호(Schmidt, et al.); 및 제5,041,585호(Deavenport, et al.)에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0060] 일부 실시양태의 공정에서, 가공 조제, 예를 들어 가소제가 또한 실시양태의 에틸렌계 중합체 생성물에 포함될 수 있다. 이러한 조제는 프탈레이트, 예를 들어 디옥틸 프탈레이트 및 이소부틸 프탈레이트, 천연 오일, 예를 들어 라놀린, 및 파라핀, 석유 정제로부터 수득되는 나프텐계 및 방향족 오일, 및 로진(rosin) 또는 석유 공급원료로부터의 액체 수지를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 가공 조제로 유용한 예시적인 부류의 오일은 백광유, 예를 들어 카이돌(KAYDOL) 오일(켐투라 코포레이션(Chemtura Corp.); 미국 코네티컷주 미들버리 소재) 및 쉘플렉스(SHELLFLEX) 371 나프텐계 오일(쉘 루브리컨츠(Shell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)을 포함한다. 적합한 다른 오일은 투플로(TUFFLO) 오일(라이온델 루브리컨츠(Lyondell Lubricants); 미국 텍사스주 휴스턴 소재)이다.

[0061] 일부 실시양태의 공정에서, 실시양태의 에틸렌계 중합체는 1종 이상의 안정화제, 예를 들어 산화방지제, 예를 들어 이르가녹스(IRGANOX) 1010 및 이르가포스(IRGAFOS) 168(시바 스페셜티 케미컬스(Ciba Specialty Chemicals); 스위스 글라트브루크 소재)로 처리된다. 일반적으로, 중합체는 압출 또는 다른 용융 공정 전에 1종 이상의 안정화제로 처리된다. 다른 실시양태의 공정에서, 다른 중합체 첨가제는 자외선 광 흡수제, 대전 방지제, 안료, 염료, 핵형성제, 충전제, 슬립 방지제, 내화제, 가소제, 가공 조제, 윤활제, 안정화제, 매연 억제제, 점도 조절제 및 블로킹 방지제를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 실시양태의 에틸렌계 중합체 조성물은, 예를 들어 실시양태의 에틸렌계 중합체의 중량을 기준으로 조합된 중량 기준 10% 미만의 1종 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0062] 실시양태의 에틸렌계 중합체는 추가로 컴파운딩될 수 있다. 일부 실시양태의 에틸렌계 중합체 조성물에서, 1종 이상의 산화방지제가 중합체에 추가로 컴파운딩되고 컴파운딩된 중합체가 펠렛화될 수 있다. 컴파운딩된 에틸렌계 중합체는 임의량의 1종 이상의 산화방지제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 컴파운딩된 에틸렌계 중합체는 중합체 백만 부당 약 200 내지 약 600 부의 1종 이상의 페놀계 산화방지제를 포함할 수 있다. 또한, 컴파운딩된 에틸렌계 중합체는 중합체 백만 부당 약 800 내지 약 1200 부의 포스파이트계 산화방지제를 포함할 수 있다. 개시된 컴파운딩된 에틸렌계 중합체는 중합체 백만 부당 약 300 내지 약 1250 부의 칼슘 스테아레이트를 더 포함할 수 있다.

[0063] **가교제**

[0064] 일부의 적합한 가교제는, 모두 본원에 참조로 도입된 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 14, pages 725-812 (2001)]; 문헌 [Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2nd edition, Interscience Publishers (1968)] 및 문헌 [Daniel Seern, "Organic Peroxides," Vol. 1, Wiley-Interscience, (1970)]에 개시되어 있다.

[0065] 적합한 가교제의 예는 과산화물, 페놀, 아지드, 알데히드-아민 반응 생성물, 치환된 우레아, 치환된 구아니딘; 치환된 크산테이트; 치환된 디티오카르바메이트; 황 함유 화합물, 예를 들어 티아졸, 술펜아미드, 티우라미디술피드, 파라퀴논디옥심, 디벤조파라퀴논디옥심, 황; 이미다졸; 실란 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0066] 적합한 유기 과산화물 가교제의 예는 알킬 과산화물, 아릴 과산화물, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카르보네이트, 디아실과산화물, 퍼옥시케탈, 시클릭 과산화물 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 유기 과산화물은 디쿠밀 과산화물, t-부틸이소프로필리덴 퍼옥시벤젠, 1,1-디-t-부틸 퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시) 헥산, t-부틸-쿠밀 과산화물, 디-t-부틸 과산화물, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸 퍼옥시) 헥신 또는 이들의 조합이다. 일 실시양태에서, 유기 과산화물은 디쿠밀 과산화물이다. 유기 과산화물 가교제에 관한 추가 교시는 본원에 참조로 도입된 문헌 [C. P. Park, "Polyolefin Foam", Chapter 9 of Handbook of Polymer Foams and Technology, edited by D. Klempner and K. C. Frisch, Hanser Publishers, pp. 198-204, Munich (1991)]에 개시되어 있다.

[0067] 적합한 아지드 가교제의 예는 아지도포르메이트, 예를 들어 테트라메틸렌비스(아지도포르메이트); 방향족 폴리아지드, 예를 들어 4,4'-디페닐메탄 디아지드; 및 술폰아지드, 예를 들어 p,p'-옥시비스(벤젠 술포닐 아지드)를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 아지드 가교제의 개시내용은 둘 다 본원에 참조로 도입된 미국 특허 제3,284,421호 및 제3,297,674호에서 찾을 수 있다.

[0068] 폴리(술포닐 아지드)는 본원에 개시된 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체에 대해 반응성인 2개 이상의 술포닐 아지드기(즉, $-SO_2N_3$)를 갖는 임의의 화합물이다. 일부 실시양태에서, 폴리(술포닐 아지드)는 X-R-X 구조를 갖고, 여기서 각각의 X는 $-SO_2N_3$이고 R은 비치환되거나 또는 불활성 치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌 에테르 또는 규소 함유기를 나타낸다. 일부 실시양태에서, R기는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와 술포닐 아지드기 사이의 용이한 반응을 허용하기에 충분하게 술포닐 아지드기를 분리시키는 충분한 탄소 원자, 산소 원자 또는 규소 원자, 바람직하게는 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시양태에서, R기는 술포닐 아지드기 사이에 1개 이상, 2개 이상, 또는 3개 이상의 탄소 원자, 산소 원자 또는 규소 원자, 바람직하게는 탄소 원자를 갖는다. 용어 "불활성 치환된"은 생성된 가교된 중합체의 목적하는 반응(들) 또는 목적하는 특성을 바람직하지 않게 방해하지 않는 원자 또는 기로 치환된 것을 지칭한다. 이러한 기는 불소, 지방족 또는 방향족 에테르, 실록산 등을 포함한다. 적합한 R의 구조의 예는 아릴, 알킬, 알크아릴, 아릴알킬, 실라닐, 헤테로시클릴 및 다른 불활성 기를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, R기는 술포닐기 사이에 하나 이상의 아릴기를 포함한다. 다른 실시양태에서, R기는 2개 이상의 아릴기를 포함한다(예를 들어, R이 4,4' 디페닐에테르 또는 4,4'-비페닐인 경우). R이 하나의 아릴기인 경우, 기는 나프틸렌 비스(술포닐 아지드)의 경우에서와 같이 하나 초과의 고리를 갖는 것이 바람직하다. 일부 실시양태에서, 폴리(술포닐)아지드는 1,5-펜탄 비스(술포닐아지드), 1,8-옥탄 비스(술포닐 아지드), 1,10-데칸 비스(술포닐 아지드), 1,10-옥타데칸 비스(술포닐 아지드), 1-옥틸-2,4,6-벤젠 트리스(술포닐 아지드), 4,4'-디페닐 에테르 비스(술포닐 아지드), 1,6-비스(4'-술폰아지도페닐)헥산, 2,7-나프탈렌 비스(술포닐 아지드) 및 분자당 평균 1 내지 8 개의 염소 원자 및 약 2 내지 5 개의 술포닐 아지드기를 함유하는 염소화 지방족 탄화수소의 혼합된 술포닐 아지드 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 실시양태에서, 폴리(술포닐 아지드)는 옥시-비스(4-술포닐아지도벤젠), 2,7-나프탈렌 비스(술포닐 아지도), 4,4'-비스(술포닐 아지도)비페닐, 4,4'-디페닐 에테르 비스(술포닐 아지드) 및 비스(4-술포닐 아지도페닐)메탄 및 이들의 조합을 포함한다.

[0069] 적합한 알데히드-아민 반응 생성물의 예는 포름알데히드-암모니아, 포름알데히드-에틸클로라이드-암모니아, 아세트알데히드-암모니아, 포름알데히드-아닐린, 부티르알데히드-아닐린, 헵트알데히드-아닐린 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0070] 적합한 치환된 우레아의 예는 트리메틸티오우레아, 디에틸티오우레아, 디부틸티오우레아, 트리펜틸티오우레아, 1,3-비스(2-벤조티아졸릴메르캅토메틸)우레아, N,N-디페닐티오우레아 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0071] 적합한 치환된 구아니딘의 예는 디페닐구아니딘, 디-o-톨릴구아니딘, 디페닐구아니딘 프탈레이트, 디카테콜 보레이트의 디-o-톨릴구아니딘염 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0072] 적합한 치환된 크산테이트의 예는 아연 에틸크산테이트, 나트륨 이소프로필크산테이트, 부틸크산트산 디술피드, 칼륨 이소프로필크산테이트, 아연 부틸크산테이트 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0073] 적합한 디티오카르바메이트의 예는 구리 디메틸-, 아연 디메틸-, 텔루륨 디에틸-, 카드뮴 디시클로헥실-, 납 디메틸-, 납 디메틸-, 셀레늄 디부틸-, 아연 펜타메틸렌-, 아연 디데실-, 아연 이소프로필옥틸-디티오카르바메이트 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0074] 적합한 티아졸의 예는 2-메르캅토벤조티아졸, 아연 메르캅토티아졸릴 메르캅티드, 2-벤조티아졸릴-N,N-디에틸티오카르바밀 술피드, 2,2'-디티오비스(벤조티아졸) 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0075] 적합한 이미다졸의 예는 2-메르캅토이미다졸린 2-메르캅토-4,4,6-트리메틸디히드로피리미딘 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0076] 적합한 술펜아미드의 예는 N-t-부틸-2-벤조티아졸-, N-시클로헥실벤조티아졸-, N,N-디이소프로필벤조티아졸-, N-(2,6-디메틸모르폴리노)-2-벤조티아졸-, N,N-디에틸벤조티아졸-술펜아미드 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0077] 적합한 티우라미디술피드의 예는 N,N'-디에틸-, 테트라부틸-, N,N'-디이소프로필디옥틸-, 테트라메틸-, N,N'-디시클로헥실-, N,N'-테트라라우릴티우라미디술피드 및 이들의 조합을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0078] 일부 실시양태에서, 가교제는 실란이다. 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 또는 본원에 개시된 중합체 블렌드를 효과적으로 그래프팅 및/또는 가교시킬 수 있는 임의의 실란이 사용될 수 있다. 적합한 실란 가교제의 예는 에틸렌계 불포화 히드로카르빌기, 예를 들어 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴기, 및 가수분해성 기, 예를 들어 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 및 히드로카르빌아미노 기를 포함하는 불포화 실란을 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 적합한 가수분해성 기의 예는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 알킬 및 아릴아미노 기를 포함하지만, 이들에 제한되지는 않는다. 다른 실시양태에서, 실란은 혼성중합체 상에 그래프팅될 수 있는 불포화 알콕시 실란이다. 이러한 실란 및 이들의 제조 방법 중 일부는 본원에 참조로 도입된 미국 특허 제5,266,627호에 더 충분히 기재되어 있다. 추가 실시양태에서, 실란 가교제는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 및 이들의 조합이다.

[0079] 실란 가교제의 양은 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 또는 중합체 블렌드의 성질, 사용된 실란, 가공 조건, 그래프팅 개시제의 양, 최종 용도 및 기타 인자에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 비닐트리메톡시실란(VTMOS)이 사용되는 경우, VTMOS의 양은 일반적으로 실란 가교제 및 혼성중합체 또는 중합체 블렌드의 조합된 중량을 기준으로 약 0.1중량% 이상, 약 0.5중량% 이상 또는 약 1중량% 이상이다.

[0080] **용도**

[0081] 실시양태의 에틸렌계 중합체를 다양한 통상의 열가소성 제조 공정에 사용하여, 하나 이상의 필름층, 예를 들어 단층 필름, 또는 캐스팅, 블로잉, 캘린더링 또는 압출 코팅 공정에 의해 제조된 다층 필름 중 하나 이상의 층을 포함하는 대상물; 성형 물품, 예를 들어 블로잉 성형, 사출 성형 또는 회전 성형 물품; 압출물; 섬유; 및 제직포 또는 부직포를 비롯한 유용한 물품을 제조할 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체를 포함하는 열가소성 조성물은 다른 천연 또는 합성 재료, 중합체, 첨가제, 강화제, 내인화성 첨가제, 산화방지제, 안정화제, 착색제, 증량제, 가교제, 발포제 및 가소제와의 블렌드를 포함한다.

[0082] 실시양태의 에틸렌계 중합체는 다른 용도를 위한 섬유를 제조하는데 사용될 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체 또는 그의 블렌드로부터 제조될 수 있는 섬유는 스테이플 섬유, 토우(tow), 다성분, 쉬쓰(sheath)/코어, 꼬인 섬유 및 모노필라멘트를 포함한다. 적합한 섬유 형성 공정으로는 미국 특허 제4,340,563호(Appel, et al.), 제4,663,220호(Wisneski, et al.), 제4,668,566호(Nohr, et al.) 및 제4,322,027호(Reba)에 개시된 스펀본디드 및 멜트 블로운 기술, 미국 특허 제4,413,110호(Kavesh, et al.)에 개시된 겔 스펀 섬유, 미국 특허 제3,485,706호(May)에 개시된 제직포 및 부직포, 또는 다른 섬유, 예를 들어 폴리에스테르, 나일론 또는 면과의 블렌드를 비롯한 이러한 섬유로부터 제조된 구조체, 열성형 물품, 프로파일 압출 및 공압출을 포함하는 압출 성형품, 캘린더링된 물품 및 연신, 꼬인 또는 크리핑된 얀 또는 섬유를 들 수 있다.

[0083] 실시양태의 에틸렌계 중합체는 비제한적으로 투명 수축 필름, 대조 수축 필름, 캐스트 연신 필름, 사일리지(silage) 필름, 연신 후드(hooder) 필름, 실란트, 스탠드업 파우치 필름, 라이너 필름 및 기저귀 백시트를 비롯한 다양한 필름에 사용될 수 있다.

[0084] 실시양태의 에틸렌계 중합체는 또한 다른 직접적인 최종 용도로 유용하다. 실시양태의 에틴렌계 중합체는 와이어 및 케이블 코팅 작업, 진공 형성 작업을 위한 시트내 압출, 및 사출 성형, 블로잉 성형 공정 또는 회전 성형

공정의 용도를 비롯한 성형 물품 형성에 유용하다. 실시양태의 에틸렌계 중합체를 포함하는 조성물은 또한 통상적인 폴리올레핀 가공 기술을 사용하여 제조된 물품으로 형성될 수 있다.

[0085] 실시양태의 에틸렌계 중합체의 적합한 다른 용도는 필름 및 섬유; 부드러운 촉감의 제품, 예를 들어 칫솔 손잡이 및 도구 손잡이; 개스킷 및 프로파일; 접착제(고온 용융 접착제 및 감압성 접착제 포함); 신발류(신발 바닥 및 신발 안창 포함); 자동차 내부 부품 및 프로파일; 발포체 제품(연속 셀 및 독립 셀 모두); 기타 열가소성 중합체, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌, 이소택틱 폴리프로필렌 또는 기타 올레핀 중합체를 위한 충격 개질제; 코팅된 직물; 호스; 튜브; 웨더 스트립핑(weather stripping); 캡 라이너; 바닥재; 및 윤활제를 위한 점도 지수 개질제(또한 유동점 개질제로서 공지됨)를 포함한다.

[0086] 실시양태의 에틸렌계 중합체의 추가 처리는 다른 최종 용도를 위하여 실시양태의 에틸렌계 중합체를 적용하도록 수행될 수 있다. 예를 들어, 분산액(수성 및 비수성 모두)은 또한 본 발명의 중합체 또는 이를 포함하는 제형을 사용하여 형성될 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체를 포함하는 포말된 발포체는 또한 PCT 공보 제2005/021622호(Strandburg, et al.)에 개시된 바와 같이 형성될 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체는 또한 임의의 공지된 수단, 예를 들어 과산화물의 사용, 전자 빔, 실란, 아지드 또는 다른 가교 기술에 의해 가교될 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체는 또한, 예를 들어 그래프팅(예를 들어 말레산 무수물(MAH), 실란 또는 다른 그래프팅제의 사용에 의해), 할로겐화, 아민화, 술폰화 또는 다른 화학적 개질에 의해 화학적으로 개질될 수 있다.

[0087] 첨가제 및 보조제가 실시양태의 에틸렌계 중합체 후형성(post-formation)에 포함될 수 있다. 적합한 첨가제는 충전제, 예를 들어 점토, 활석, 이산화티타늄, 제올라이트, 분말 금속을 포함하는 유기 및 무기 입자, 탄소 섬유, 질화규소 섬유, 강철 와이어 또는 메쉬, 및 나일론 또는 폴리에스테르 코딩(cording)을 포함하는 유기 또는 무기 섬유, 나노 크기의 입자, 점토 등; 점착부여제, 파라핀계 또는 나프텐계 오일을 포함하는 오일 증량제; 및 실시양태의 방법에 따르거나 그로부터 제조될 수 있는 다른 중합체를 포함하는 기타 천연 및 합성 중합체를 포함한다.

[0088] 실시양태의 에틸렌계 중합체와 다른 폴리올레핀의 블렌딩 및 혼합이 수행될 수 있다. 실시양태의 에틸렌계 중합체와 블렌딩하기에 적합한 중합체는, 천연 및 합성 중합체를 비롯한 열가소성 및 비열가소성 중합체를 포함한다. 블렌딩을 위한 예시적인 중합체는, 폴리프로필렌, (충격 개질 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌 및 랜덤 에틸렌/프로필렌 공중합체 모두), 고압 자유-라디칼 LDPE, 지글러 나타 LLDPE, 메탈로센 PE, 예를 들어 다중 반응기 PE(미국 특허 제6,545,088호(Kolthammer, et al.); 제6,538,070호(Cardwell, et al.), 제6,566,446호(Parikh, et al.); 제5,844,045호(Kolthammer, et al.); 제5,869,575호(Kolthammer, et al.); 및 제6,448,341호(Kolthammer, et al.)에 개시된 생성물과 같은, 지글러-나타 PE 및 메탈로센 PE의 "반응기 내(in reactor)" 블렌드)를 비롯한 다양한 유형의 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 폴리스티렌, 충격 개질된 폴리스티렌, ABS, 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 이들의 수소화된 유도체(SBS 및 SEBS) 및 열가소성 폴리우레탄을 포함한다. 또한, 균질 중합체, 예를 들어 올레핀 플라스토머 및 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌계의 공중합체(예를 들어, 상표명 버시파이(VERSIFY)™ 플라스토머 & 엘라스토머(더 다우 케미칼 컴퍼니) 및 상표명 비스타막스(VISTAMAXX)™(엑손모빌 케미컬 컴퍼니) 하에 입수 가능한 중합체)가 실시양태의 에틸렌계 중합체를 포함하는 블렌드 내의 성분으로서 유용할 수 있다.

[0089] 실시양태의 에틸렌계 중합체의 블렌드 및 혼합물은 열가소성 폴리올레핀 블렌드(TPO), 열가소성 엘라스토머 블렌드(TPE), 열가소성 가황화물(TPV) 및 스티렌계 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. TPE 및 TPV 블렌드는 이들의 관능화 또는 불포화 유도체를 포함하는 실시양태 에틸렌계 중합체를 통상적인 블록 공중합체, 특히 SBS 블록 공중합체 및 임의로 가교제 또는 가황화제를 포함하는 임의의 고무와 배합함으로써 제조될 수 있다. TPO 블렌드는 일반적으로 실시양태 중합체를 폴리올레핀, 및 임의로 가교제 또는 가황화제와 블렌딩하여 제조된다. 전술한 블렌드는 성형된 대상물을 형성하고, 임의로 생성된 성형 물품을 가교시키는 데 사용될 수 있다. 상이한 성분을 사용하는 유사한 절차가 미국 특허 제6,797,779호(Ajbani, et al.)에 먼저 개시되어 있다.

[0090] **정의**

[0091] 사용된 용어 "조성물"은 조성물을 포함하는 재료의 혼합물 및 조성물의 재료로부터 형성된 분해 생성물 및 반응 생성물을 포함한다.

[0092] 사용된 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 2가지 이상의 중합체의 친밀한 물리적 혼합물(즉, 반응 없이)을 의미한다. 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다(분자 수준에서 상 분리되지 않음). 블렌드는 상 분

리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법으로부터 측정된 바와 같이 하나 이상의 도메인 형상을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 블렌딩은 거대 수준(예를 들어 용융 블렌딩 수지 또는 컴파운딩)으로 또는 미소 수준(예를 들어 동일 반응기 내에서 동시 형성)으로 2개 이상의 중합체를 물리적으로 혼합하여 수행될 수 있다.

[0093] 용어 "선형"은 중합체의 중합체 골격이 측정 가능하거나 나타낼 수 있는 장쇄 분지가 없는 중합체, 예를 들어 중합체가 1000 탄소당 평균 0.01 미만의 장쇄 분지로 치환된 중합체를 지칭한다.

[0094] 용어 "중합체"는 동일한 유형 또는 상이한 유형인지에 관계없이 단량체를 중합하여 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 따라서, 포괄적인 용어 중합체는 통상적으로 오직 한 가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 의미하기 위하여 사용되는 용어 "단독중합체" 및 이후에 정의되는 용어 "혼성중합체"를 포함한다. 용어 "에틸렌/α-올레핀 중합체"는 하기 기술된 혼성중합체를 나타낸다.

[0095] 용어 "혼성중합체"는 둘 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 포괄적인 용어인 혼성중합체는 2가지 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위하여 사용되는 공중합체, 및 둘 초과의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.

[0096] 용어 "에틸렌계 중합체"는 50몰% 초과의 중합된 에틸렌 단량체(중합성 단량체의 총량을 기준으로 함)를 함유하고, 임의로 1종 이상의 공단량체를 함유할 수 있는 중합체를 지칭한다.

[0097] 용어 "에틸렌/α-올레핀 혼성중합체"는 50몰% 초과의 중합된 에틸렌 단량체(중합성 단량체의 총 양을 기준으로 함) 및 1종 이상의 α-올레핀을 함유하는 혼성중합체를 지칭한다.

[0098] 용어 "에틸렌계 중합체"는 에틸렌-기재 중합체와 1종 이상의 고도로 장쇄 분지된 에틸렌계 중합체의 결합으로부터 생성된 중합체를 지칭한다.

[0099] 시험 방법

[0100] **밀도**

[0101] 밀도(g/㎤)는 ASTM-D 792-03, 방법 B에 따라 이소프로판올에서 측정된다. 시편은 측정 전 열 평형을 달성하기 위해 이소프로판올 조에서 23℃에서 8분 동안 컨디셔닝한 후 성형 1시간 이내에 측정된다. 시편은 ASTM D-4703-00 부록 A에 따라 약 190℃에서 5분의 초기 가열한 후 절차 C에 따라 15℃/분의 냉각 속도로 압축 성형된다. 시편을 프레스에서 45℃로 냉각시키고 "접촉 시 시원할" 때까지 냉각을 지속한다.

[0102] **용융 지수**

[0103] 용융 지수 또는 I_2를 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16kg에 따라 측정하고, 10분당 용출된 그램으로 기록한다. I_{10}을 ASTM D 1238, 조건 190℃/10kg에 따라 측정하고, 10분당 용출된 그램으로 기록한다.

[0104] **DSC 결정화도**

[0105] 넓은 범위의 온도에 걸친 중합체의 용융 및 결정화 거동을 측정하기 위하여 시차 주사 열량법(DSC)을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이러한 분석을 수행하기 위하여, RCS(냉장된 냉각 시스템) 및 오토샘플러가 장착된 TA 인스트루먼츠 Q1000 DSC가 사용된다. 시험 동안에, 50㎖/분의 질소 퍼징 기체 흐름이 사용된다. 각각의 샘플을 약 175℃에서 얇은 필름으로 용융 압축하고; 이어서 용융된 샘플을 실온(~25℃)으로 공기-냉각시킨다. 3-10mg, 6mm 직경 시편을 냉각된 중합체로부터 추출하고; 중량을 측정하고; 가벼운 알루미늄 팬(약 50mg)에 놓아두고 폐쇄한다. 이어서 열 성질을 결정하기 위해 분석을 수행한다.

[0106] 열 흐름 대 온도 프로파일을 생성하기 위해 샘플 온도를 위 아래로 오르내림으로써 샘플의 열 거동을 결정한다. 먼저, 샘플을 빠르게 180℃로 가열하고 열 이력을 제거하기 위하여 3분 동안 등온으로 유지시킨다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃로 냉각하고 -40℃에서 3분 동안 등온으로 유지시킨다. 이어서, 샘플을 10℃/분 가열 속도로 150℃로 가열한다(이것이 "두 번째 가열" 경사이다). 냉각 및 두 번째 가열 곡선을 기록한다. 기준선 끝점을 결정화 시작으로부터 -20℃로 설정함으로써 냉각 곡선을 분석한다. 기준선 끝점을 -20℃로부터 용융의 끝까지로 설정함으로써 열 곡선을 분석한다. 결정된 값은 피크 융점(T_m), 피크 결정화 온도(T_c), 용융열(H_f)(줄/그램), 및 하기 수학식을 사용하여 계산된 폴리에틸렌 샘플에 대한 %결정화도이다.

[0107] $\%\text{결정화도} = ((H_f)/(292\ J/g)) \times 100$

[0108] 두 번째 열 곡선으로부터 용융 열(H_f) 및 피크 융점이 기록된다. 피크 결정화 온도는 냉각 곡선으로부터 결정된다.

[0109] **겔 투과 크로마토그래피(GPC)**

[0110] GPC 시스템은 온보드 시차 굴절계(RI)가 장착된 워터스(Waters)(미국 매사추세츠주 밀포드 소재) 150C 고온 크로마토그래피로 구성된다(다른 적합한 고온 GPC 장치는 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories, 영국 쉬로프셔 소재) 모델 210 및 모델 220을 포함한다). 추가의 검출기는 폴리머 ChAR(스페인 발렌시아 소재)로부터의 IR4 적외선 검출기, 프리시전 디텍터스(Precision Detectors, 미국 매사추세츠주 앰허스트 소재)의 2-각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040 및 비스코텍(Viscotek, 미국 텍사스주 휴스턴 소재) 150R 4-모세관 용액 점도계를 포함할 수 있다. 이러한 후자의 2개 독립적 검출기 및 처음 전자 검출기 중 적어도 하나를 가진 GPC를 때때로 "3D-GPC"라 지칭하는 반면, 용어 "GPC" 단독으로는 일반적으로 통상적인 GPC를 지칭한다. 샘플에 따라, 15도 각도 또는 90도 각도의 광 산란 검출기가 계산을 위해 사용된다. 비스코텍 TriSEC 소프트웨어, 버젼 3 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저 DM400을 사용하여 데이터 수집을 수행한다. 시스템은 폴리머 래보러토리즈(영국 쉬로프셔 소재)로부터의 온-라인 용매 탈기 장치를 구비한다. 4개의 30cm 길이 쇼덱 HT803 13 마이크로미터 컬럼 또는 20-마이크로미터 혼합-공극-크기 충진물의 4개의 30cm 폴리머 랩스 컬럼과 같은 적절한 고온 GPC 컬럼(MixA LS, 폴리머 랩스)을 사용할 수 있다. 샘플 카로우셀(carousel) 구획을 140℃에서 작동시키고 컬럼 구획을 150℃에서 작동시킨다. 샘플을 50 밀리리터의 용매 중 0.1 그램의 중합체 농도로 제조한다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 200ppm의 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)을 함유한다. 양쪽 용매를 질소와 함께 살포한다. 폴리에틸렌 샘플을 160℃에서 4시간 동안 서서히 교반한다. 주입 부피는 200 마이크로리터이다. GPC를 통한 유동 속도를 1㎖/분으로 설정한다.

[0111] GPC 컬럼 세트는 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 진행함으로써 실시예 진행 전에 보정된다. 표준물의 분자량(MW)은 몰당 580 내지 8,400,000 그램 범위이고, 표준물은 6개의 "칵테일" 혼합물에 함유된다. 각각의 표준 혼합물은 개별적인 분자량 사이에서 적어도 10개의 분리를 갖는다. 표준 혼합물은 폴리머 래보러토리즈(영국 쉬로프셔 소재)로부터 구입한다. 폴리스티렌 표준물은 몰당 1,000,000 그램 이상의 분자량에 대해 50㎖의 용매 중에서 0.025g으로 제조되고 몰당 1,000,000 그램 미만의 분자량에 대해 50㎖의 용매 중에서 0.05g으로 제조된다. 폴리스티렌 표준물을 80℃에서 30분 동안 서서히 교반하면서 용해시킨다. 분해를 최소화하기 위해 최고 분자량 성분의 양을 감소시키는 순서로 좁은 표준 혼합물을 먼저 진행한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 폴리스티렌과 폴리에틸렌에 대해 이후 언급될 마크-휴윙크(Mark-Houwink) K 및 a (종종 α로 지칭됨) 값을 사용하여 폴리에틸렌 M_w로 변환한다. 이러한 절차의 예시에 대해서는 실시예를 참조한다.

[0112] 3D-GPC의 경우, 절대 중량 평균 분자량("$M_{w,Abs}$") 및 고유 점도는 또한 상기 언급된 것과 동일한 조건을 사용하여 적합한 좁은 폴리에틸렌 표준물로부터 독립적으로 얻어진다. 이러한 좁은 선형 폴리에틸렌 표준물은 폴리머 래보러토리즈로부터 얻을 수 있다(영국 쉬로프셔 소재; 부품 번호 PL2650-0101 및 PL2650-0102).

[0113] 다중-검출기 오프셋의 결정을 위한 체계적인 접근은 발케(Balke), 모리(Mourey) 등에 의해 발행된 문헌 [Mourey and Balke, Chromatography Polym., Chapter 12, (1992)], 문헌 [Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., Chapter 13, (1992)], 다우 1683 넓은 폴리스티렌(아메리칸 폴리머 스탠다즈 코포레이션(American Polymer Standards Corp.); 미국 오하이오주 멘토 소재)으로부터의 최적화 삼중 검출기 log (Mw 및 고유 점도) 결과, 또는 좁은 폴리스티렌 표준 보정 곡선으로부터의 좁은 표준 컬럼 보정 결과에 대한 균등물과 일치하는 방식으로 수행된다. 검출기 부피 오프셋 결정을 설명하는 분자량 데이터는 짐(Zimm)의 문헌 [Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)] 및 크라토흐빌(Kratochvil)의 문헌 [Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)]에 공개된 것과 일치하는 방식으로 수득된다. 분자량 결정에 사용되는 전체적인 주입 농도는 질량 검출기 면적 및 적합한 선형 폴리에틸렌 단일중합체로부터 유도된 질량 검출기 상수, 또는 폴리에틸렌 표준물 중 하나로부터 수득된다. 계산된 분자량은 언급된 폴리에틸렌 표준물 중 하나 이상으로부터 유도된 광 산란 상수 및 0.104의 굴절률 농도 계수 dn/dc를 사용하여 수득된다. 일반적으로, 질량 검출기 반응 및 광 산란 상수는 약 50,000 달톤 초과의 분자량을 가진 선형 표준물로부터 결정되어야 한다. 제조업자에 의해 기술된 방법을 사용하거나, 대안적으로는 적절한 선형 표준물, 예를 들어 표준 대조 물질(SRM) 1475a, 1482a, 1483 또는 1484a의 공개된 값을 사용함으로써 점도계 보정이 이루어질 수 있다. 크로마토그래피 농도는 어드레싱 2차 비리얼 계수 효과를 제거하기에 충분히 낮은 것으로 추측된다(분자량에서의 농도 효과).

[0114] **분석 온도 상승 용출 분별(ATREF)**

[0115] 고밀도 분획(%)은 분석 온도 상승 용출 분별 분석법(ATREF)을 통해 측정된다. ATREF 분석법은 미국 특허 제 4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, Journal of Polymer Science, 20, 441-455 (1982)]에 기술된 방법에 따라 수행된다. 분석되는 조성물은 트리클로로벤젠에 용해되고, 0.1℃/분의 냉각 속도로 20℃까지 온도를 천천히 감소시킴으로써 불활성 지지체(스테인리스강 샷(shot))을 함유하는 컬럼에서 결정화된다. 컬럼은 자외선 검출기가 장착되어 있다. 이어서, 1.5℃/분의 속도로 20℃부터 120℃로 용출 용매(트리클로로벤젠)의 온도를 천천히 증가시킴으로써 컬럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용출시켜 ATREF 크로마토그램 곡선을 생성한다. 용출 중합체의 점도 평균 분자량(M_v)을 측정하고 기록한다. ATREF 플롯은 단쇄 분지 분포(SCBD) 플롯 및 분자량 플롯을 갖는다. SCBD 플롯은, 고 결정성 분획에 대한 것(통상 90℃ 초과), 공중합체 분획에 대한 것(통상 30 내지 90℃) 및 퍼징 분획에 대한 것(통상 30℃ 미만)의 3 개의 피크를 갖는다. 곡선은 또한 공중합체와 고 결정성 분획 사이에 밸리를 갖는다. T_{hc}는 이 밸리에서의 최저 온도이다. %고밀도(HD) 분획은 T_{hc} 초과의 곡선 아래의 면적이다. M_v는 ATREF로부터의 점도 평균 분자량이다. M_{hc}는 T_{hc} 초과의 분획에 대한 평균 M_v이다. M_c는 60 내지 90℃의 공중합체의 평균 M_v이다. M_p는 전체 중합체의 평균 M_v이다.

[0116] **신속한 온도 상승 용출 분별(F-TREF)**

[0117] 신속한-TREF는 조성 방식의 IR-4 적외선 검출기(폴리머 ChAR, 스페인 소재), 및 광 산란 (LS) 검출기(프리시전 디텍터 인코포레이티드(Precision Detector Inc.), 미국 매사추세츠주 앰허스트 소재)를 구비한 오르토디클로로벤젠(ODCB) 중 폴리머 ChAR(스페인 발렌시아 소재)에 의한 크리스텍스 인스트루먼트(Crystex instrument)를 이용하여 수행될 수 있다.

[0118] F-TREF 시험 시, 샘플 120mg을 샘플 용해를 달성하기 위해 기계적으로 교반하면서 160℃에서 60분 동안 유지된 ODCB 40mℓ를 갖는 크리스텍스 반응기 용기에 첨가한다. 샘플을 TREF 컬럼 상에 로딩한다. 이어서, 샘플 용액을 2단계: (1) 40℃/분으로 160℃부터 100℃로, 및 (2) 0.4℃/분으로 100℃부터 30℃로 출발한 중합체 결정화 공정으로 냉각시킨다. 이어서, 샘플 용액을 30℃에서 30분 동안 등온 유지한다. 온도 상승 용출 공정은 0.6mℓ/분의 유속으로 1.5℃/분으로 30℃부터 160℃로 출발한다. 샘플 로딩 부피는 0.8mℓ이다. 샘플 분자량(M_w)은 IR-4 검출기의 측정 센서로부터 신호에 대한 15° 또는 90° LS 신호의 비율로서 계산된다. LS-MW 보정 상수는 미국 표준국의 폴리에틸렌 SRM 1484a를 사용하여 얻어진다. 용출 온도는 실제 오븐 온도로서 기록된다. TREF와 검출기 사이의 관 지연 부피는 보고된 TREF 용출 온도에서 고려된다.

[0119] **예비 온도 상승 용출 분별(P-TREF)**

[0120] 온도 상승 용출 분별 방법(TREF)은 중합체를 예비적으로 분별하는데(P-TREF) 사용되고 컬럼 치수, 용매, 유동 및 온도 프로그램을 비롯한 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]로부터 유도된다. 적외선(IR) 흡수 검출기는 컬럼으로부터의 중합체의 용출을 모니터링하는데 사용된다. 별도의 온도 프로그래밍된 액체 조 - 컬럼 로딩을 위한 것 및 컬럼 용출을 위한 것 - 가 또한 사용된다.

[0121] 샘플은 자기 교반 막대를 이용하여 교반하면서 160℃에서 약 0.5% 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 트리클로로벤젠(TCB)에 용해시켜 제조된다. 샘플 로딩은 컬럼당 약 150mg이다. 125℃에서 로딩한 후, 컬럼 및 샘플을 약 72시간에 걸쳐 25℃로 냉각시킨다. 이어서 냉각된 샘플 및 컬럼을 제2 온도 프로그래밍가능한 조로 이동시키고 TCB의 4mℓ/분의 일정한 유동으로 25℃에서 평형화시킨다. 선형 온도 프로그램은 약 0.33℃/분으로 온도를 상승시켜 약 4시간 내에 102℃의 최대 온도를 달성하도록 개시된다.

[0122] IR 검출기의 출구에 수집 병을 놓음으로써 분획을 수작업으로 수집한다. 초기 ATREF 분석을 기준으로, 제1 분획을 56 내지 60℃에서 수집한다. 이어지는 작은 분획(서브분획으로 지칭됨)을 92℃까지 매 4℃마다 수집하고, 이어서 102℃까지 매 2℃마다 수집한다. 서브분획은 서브분획이 수집되는 중간점 용출 온도에 의해 지칭된다.

[0123] 서브분획은 흔히 시험이 수행되는 중간점 온도의 범위에 의해 보다 큰 분획으로 응집된다. 분획은 시험을 위해 보다 큰 분획으로 추가 결합될 수 있다.

[0124] 중량 평균 용출 온도는 각각의 서브분획에 대한 용출 온도 범위의 평균을 기준으로 한 각각의 분획 및 서브분획의 중량 대 샘플의 총 중량으로 결정된다. 중량 평균 온도는 하기와 같이 정의된다.

[0125] $$T_w = \sum_T T(f) * A(f) \Big/ \sum_T A(f)$$

[0126] 여기서 T(f)는 좁은 슬라이스 또는 세그먼트의 중간점 온도이고, A(f)는 세그먼트에서 중합체의 양에 비례하는 세그먼트의 면적이다.

[0127] 데이터는 디지털적으로 저장되고 엑셀(EXCEL, 마이크로소프트 코포레이션(Microsoft Corp.); 미국 워싱톤주 레드몬드 소재) 스프레드시트를 사용하여 처리된다. TREF 플롯, 피크 최대 온도, 분획 중량%, 및 분획 중량 평균 온도는 스프레드시트 프로그램을 이용하여 계산되었다.

[0128] 헤이즈는 ASTM-D 1003에 따라 측정한다.

[0129] 45° 광택도는 ASTM-2457에 따라 측정한다.

[0130] 엘멘도르프(Elmendorf) 내인열성은 ASTM-D 1922에 따라 측정한다.

[0131] 다트 충격 강도는 ASTM-D 1709-04, 방법 A에 따라 측정한다.

[0132] **C13 NMR 공단량체 함량**

[0133] 중합체 조성을 측정하기 위해 NMR 분광학적 방법을 사용하는 것은 잘 알려져 있다. ASTM D 5017-96, 문헌 [J. C. Randall et al., in "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247], 문헌 [J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, Ch. 9], 및 문헌 [J. C. Randall in "Polymer Sequence Determination", Academic Press, New York (1977)]은 NMR 분광법에 의한 일반적인 중합체 분석 방법을 제공한다.

[0134] **겔 함량 측정**

[0135] 단독으로 또는 조성물에 함유된 에틸렌 혼성중합체가 적어도 부분적으로 가교된 경우, 특정 기간 동안 조성물을 용매에 용해시키고, 겔 또는 추출할 수 없는 성분의%를 계산함으로써 가교 수준을 측정할 수 있다. 겔%는 보통 가교 수준이 증가함에 따라 증가한다. 본 발명에 따른 경화된 용품의 경우, 겔 함량%는 ASTM D-2765에 따라 측정 시, 바람직하게는 약 5 이상 내지 100%의 범위이다.

[0136] **실시예**

[0137] **에틸렌계 중합체의 제조**

[0138] 다성분 촉매

[0139] 예시적인 다-성분 촉매 시스템은 전촉매 및 조촉매를 함유하는 마그네슘 및 티타늄을 포함하는 지글러-나타 촉매 조성물을 포함한다. 전촉매는 Mg:Ti 몰비가 40:1.0인 것을 특징으로 하는 티타늄 지지된 $MgCl_2$ 지글러 나타 촉매이다. 조촉매는 트리에틸알루미늄이다. 전촉매의 Ti:Mg 비율은 1.0:40 내지 5.0:40, 바람직하게는 3.0:40일 수 있다. 전촉매 및 조촉매 성분은 반응기에 도입되기 전에 또는 반응기 내에서 접촉될 수 있다. 전촉매는, 예를 들어 임의의 다른 티타늄계 지글러 나타 촉매일 수 있다. 조촉매 성분 대 전촉매 성분의 Al:Ti 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1일 수 있다.

[0140] 다성분 촉매 시스템의 일반적인 기술

[0141] 본원에 사용된 다성분 촉매 시스템은 전촉매 및 조촉매를 함유하는 마그네슘 및 티타늄을 포함하는 지글러-나타 촉매 조성물을 지칭한다. 전촉매는, 예를 들어 마그네슘 디클로라이드, 알킬알루미늄 디할라이드 및 티타늄 알콕시드의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0142] 올레핀 중합 전촉매 전구체는 하기 성분을 배합하여 생성된 생성물을 포함한다:

[0143] (A) (1) 화학식 R"R'Mg.xAlR'3(여기서 R" 및 R' 각각은 알킬기임)으로 표시되는 1종 이상의 탄화수소 가용성 마그네슘 성분, (2) 반응 온도가 약 60℃ 이하이도록, 바람직하게는 약 40℃ 이하이도록, 및 가장 바람직하게는 약 35℃ 이하이도록 하는 조건 하에서 1종 이상의 비금속 또는 금속 할라이드원을 접촉시킴으로써 제조되는 마그네슘 할라이드,

[0144] (B) 화학식 Tm(OR)yXy-x(여기서 Tm은 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, VIIB족 또는 VIII족 금속이고, R은 1 내지 약 20개, 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기임)로 표시되는 1종 이상의 전이

금속 화합물, 및

[0145] (C) 원하는 과량의 X:Mg 비를 제공하기에 불충분한 양의 상기 성분 (A)(2)가 존재하는 경우, 추가의 할라이드원.

[0146] 특히 적합한 전이 금속 화합물은, 예를 들어 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 트리클로라이드, 바나듐 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드, 테트라(이소프로폭시)-티타늄, 테트라부톡시티타늄, 디에톡시티타늄 디브로마이드, 디부톡시티타늄 디클로라이드, 테트라페녹시티타늄, 트리-이소프로폭시 바나듐 옥시드, 지르코늄 테트라-n-프로폭시, 이들의 혼합물 등을 포함한다.

[0147] 본원에서 전이 금속 성분으로서 사용될 수 있는 다른 적합한 티타늄 화합물은 이들의 티타늄 착체 및/또는

[0148] (A) 화학식 Ti(OR)xX4-x로 표시되는 1종 이상의 티타늄 화합물(여기서 각각의 R은 독립적으로 1 내지 약 20개, 바람직하게는 약 1 내지 약 10개, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기이고; X는 할로겐이고 x는 0 내지 4의 값을 가짐)을

[0149] (B) 1종 이상의 방향족 히드록실기를 함유하는 1종 이상의 화합물

[0150] 과 반응시켜 생성된 화합물을 포함한다.

[0151] 전술한 전촉매 성분은 상기 언급된 원자 비율을 제공하기에 충분한 비율로 배합된다.

[0152] 전술한 전촉매 반응 생성물은, 바람직하게는 불활성 희석제의 존재 하에서 제조된다. 촉매 성분의 농도는, 바람직하게는 촉매 반응 생성물의 필수 성분이 배합될 때, 생성된 슬러리가 마그네슘에 대해 약 0.005 내지 약 1.0 몰 농도(몰/리터)이도록 된다. 적합한 불활성 유기 희석제의 예로서는 액화 에탄, 프로판, 이소부탄, n-부탄, n-헥산, 다양한 이성질성 헥산, 이소옥탄, 8 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알칸의 파라핀계 혼합물, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로헥산, 도데칸, 특히 임의의 올레핀 화합물 및 다른 불순물이 없는 경우 포화 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 등유, 나프타 등으로 구성된 공업용 용매, 및 특히 약 -50℃ 내지 약 200℃ 범위의 비점을 갖는 것들을 언급할 수 있다. 목적하는 촉매 반응 생성물을 제공하기 위한 전촉매 성분의 혼합은, 유리하게는 불활성 분위기, 예를 들어 질소, 아르곤 또는 다른 불활성 기체 하에서 약 -100℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 -20℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 제조되되, 단 마그네슘 할라이드 지지체는 반응 온도가 약 60℃를 초과하지 않도록 제조된다. 촉매 반응 생성물의 제조에 있어서, 반응 생성물의 탄화수소 불용성 성분으로부터 탄화수소 가용성 성분을 분리하는 것은 필요하지 않다.

[0153] 전촉매 조성물은 조촉매와 조합하여 지글러-나타 촉매 조성물의 한 성분으로서 역할을 한다. 조촉매는, 바람직하게는 전촉매 중 티타늄을 기준으로 한 몰비가 1:1 내지 100:1로, 더 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 몰비로 사용된다.

[0154] 본 발명의 실시예 1

[0155] 본 발명의 실시예 1은 하기 절차에 따라 제조되었다: 불균질하게 분지된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를, 용액 조건 하에서 작동하는 서로 직렬로 연결된 2개의 단열 구형 반응기에서 에틸렌과 1종 이상의 α-올레핀 공단량체, 예를 들어 1-옥텐을 (공)중합하는데 적합한, 상기 기술된 다성분 촉매 시스템을 사용하여 제조하였다. 에틸렌 단량체, 1-옥텐 공단량체 및 수소를 용매, 예를 들어 엑손모빌사로부터 상업적으로 입수 가능한 이소파® E와 배합하였다. 공급 스트림을 극성 불순물, 예를 들어 물, 일산화탄소, 황 화합물, 및 불포화 화합물, 예를 들어 아세틸렌으로부터 정제하고 반응기에 도입하기 전에 13℃로 냉각시켰다. 대부분(85 내지 90%)의 반응은 10 피트 직경인 제1 구형 반응기에서 수행하였다. 혼합 블레이드가 장착된 교반기를 사용하여 중합체/촉매/조촉매/용매/에틸렌/공단량체/수소 용액을 순환시켜 혼합을 달성하였다. 공급물(에틸렌/공단량체/용매/수소)은 하부로부터 반응기에 들어가고, 촉매/조촉매는 공급물과는 별도로 또한 하부로부터 반응기에 들어갔다. 제1 반응기 온도는 약 175℃이고, 반응기 압력은 약 500psi였다. 제1 반응기와 직렬인 제2 반응기의 온도는 202℃까지 상승하였고, 대략 10 내지 15%의 나머지 반응이 일어나고 추가 스트림은 첨가되지 않았다. 촉매/조촉매 Al/Ti 몰 공급비는 1.5로 설정했다. 평균 반응기 체류 시간은 상기 목적을 위해 특별히 고안된 유체에 의한 후반응기 종결 전에 구형 반응기당 약 8분이었다. 중합체 용액이 반응기를 빠져나간 후, 미전환 에틸렌 단량체 및 1-옥텐 공단량체를 갖는 용매를 2단계 탈휘발기(devolatilizer) 시스템을 통해 중합체 용액으로부터 제거한 후 재순환시켰다. 재순환 스트림은 다시 반응기에 들어가기 전에 정제했다. 중합체 용융물은 수중 펠렛화를 위해 특별히 고안된 다이를 통해 펌핑했다. 펠렛은 과대 및 과소 크기 입자를 제거하기 위해 분급기 체(classifier screen)로 이동시켰다. 이어서, 완성된 펠렛은 레일 차량으로 이동시켰다. 불균질하게 분지된 에틸렌/α-올레

핀 공중합체의 특성을 표 1에 열거한다. 도 1은 본 발명의 실시예 1의 ATREF이다.

[0156] 불균질하게 분지된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 6 인치 직경의 사노(Sano) 다이를 갖는 글로스터(Gloucester) 라인 상에서 취입 필름 압출 공정을 통해 추가 가공했다. 다이는 70mil의 갭을 가졌다. 필름은 약 2.5의 취입 비율 및 약 30 인치의 포말 라인 높이로 취입했다. 필름의 레이플랫(layflat) 폭은 약 23.5 인치였고, 필름의 두께는 약 2mil이었다. 불균질하게 분지된 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 고리 원통형 다이를 통해 용융 압출하였다. 고온 용융물이 다이로부터 나옴으로써 관을 형성했다. 관을 공기에 의해 팽창시키고, 동시에 냉각된 공기로 웹을 고체 상태로 냉각시켰다. 이어서, 필름 관을 롤러들의 V자형 프레임 내에서 붕괴시키고, 프레임의 단부에서 닙핑하여 공기를 버블 내에 가두었다. 닙 롤은 또한 다이로부터 멀어지는 방향으로 필름을 연신시켰다. 관을 슬릿팅하고 단일 필름층으로서 롤 상에 권취하였다. 본 발명의 필름 1의 특성을 표 2에 열거한다.

[0157] 비교예 1

[0158] 선형 저밀도 폴리에틸렌인 비교예 1은 190℃의 반응기 온도 및 3.5:1의 Al/Ti 비율로 제조했다. 다른 모든 조건은 본 발명의 실시예 1과 동일하게 유지했다. 비교예 1의 특성을 표 1에 열거한다. 도 1은 비교예 1의 ATREF이다. 비교예 1을 상기 기술된 취입 필름 압출 공정을 통해 가공했다. 비교예 1을 고리 원통형 다이를 통해 용융 압출했다. 고온 용융물이 다이로부터 나옴으로써 관을 형성했다. 관을 공기에 의해 팽창시키고, 동시에 냉각된 공기로 웹을 고체 상태로 냉각시켰다. 이어서, 필름 관을 롤러들의 V자형 프레임 내에서 붕괴시키고, 프레임의 단부에서 닙핑하여 공기를 버블 내에 가두었다. 닙 롤은 또한 다이로부터 멀어지는 방향으로 필름을 연신시켰다. 관을 슬릿팅하고 단일 필름층으로 롤 상에 권취했다. 비교예 필름 1의 특성을 표 2에 열거한다.

표 1

본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 수지 제조 및 특징 데이터

설명	본 발명의 실시예 1	비교예 1
수지 MI(g/10 분)	0.80	0.80
수지 밀도 (g/cc)	0.917	0.917
촉매	HEC-3	HEC-3
Ti/40Mg	3	3
Al/Ti	1.5	3.5
반응 온도(℃)	175	190
M_{hc}	103000	143000
M_c	64234	54815
M_p	76542	71007
M_{hc}/M_p	1.35	2.01
M_c/M_p	0.84	0.77
% HD 분획 - ATREF	10.6	15.4

T_{hc}, 공중합체와 고결정성 분획 사이의 벨리의 최저 온도
M_v, ATREF로부터의 점도 평균 분자량
M_{hc}, ATREF로부터의 T_{hc}를 초과하는 분획에 대한 평균 Mv
M_c, 60-90℃ 사이의 공중합체의 평균 Mv – ATREF
M_p, ATREF로부터의 전체 중합체의 평균 Mv
% HD 분획, T_{hc}를 초과하는 곡선 아래의 면적

[0159]

표 2

본 발명의 실시예 1 및 비교예 1로부터 제조된 필름의 특성

설명		본 발명의 실시예 1	비교예 1
목표 두께	mil	2	2
다트 A	g	724	533
45° 광택도		91	70
헤이즈	%	5.6	10.6
정규화된 MD 인열	g/mil	477	469

[0160]

[0161] 실시양태들은 특정성을 갖고 기술되었지만, 다른 다양한 변형이 명백할 것이며 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 용이하게 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 특허청구의 범위는 기재된 실시예 및 설명에 제한되지 않으며, 특허청구범위는, 본 발명이 관련된 업계의 숙련자에 의해 균등물로 취급되는 모든 특징들을 비롯하여 본 발명에 속하는 특허가능한 신규성의 모든 특징을 포함하는 것으로 해석되도록 의도된다.

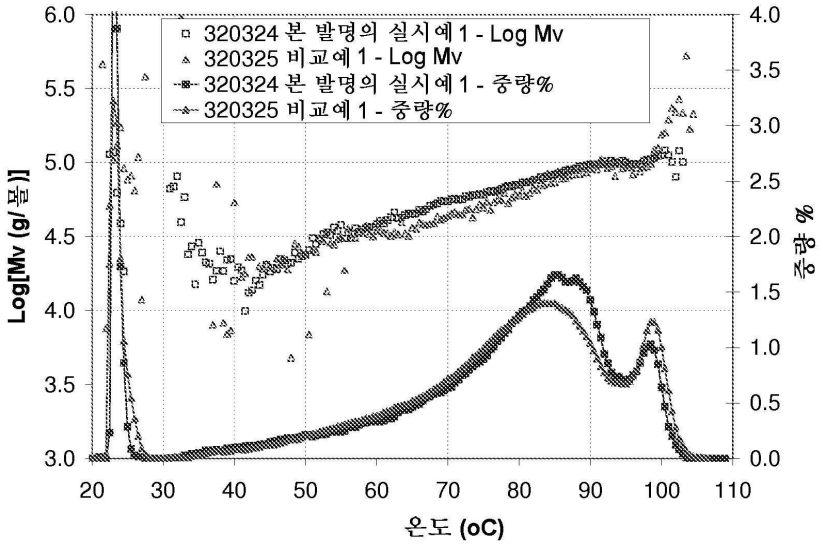
[0162] 임의의 개시된 성분 및 방법에 대하여 바람직하거나 또는 원하는, 더 바람직하거나 또는 더 원하는, 매우 바람직하거나 또는 매우 원하는, 또는 가장 바람직하거나 또는 가장 원하는 치환기, 범위, 최종 용도, 공정, 또는 조합의 개시내용은 임의의 다른 특정 치환기, 범위, 용도, 공정 또는 조합의 동일성(identity)에 관계없이 개시된 조성물 및 방법의 임의의 다른 이전의 또는 이후의 실시양태에도 적용가능하다.

[0163] 달리 기술되거나 맥락으로부터 암시되거나 당업계에 통상적인 것이 아니면, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다.

[0164] 우선권 문헌을 포함한 인용된 모든 출원, 공보, 특허, 시험 절차 및 기타 문헌은, 그 기재내용이 개시된 조성물 및 방법과 모순되지 않는 범위에서, 그리고 포함을 허용하는 모든 국가에 있어서 참조로 전체가 포함된다.

[0165] 이러한 값들이 기술되는 맥락에 따라, 그리고 달리 구체적으로 기술되지 않으면, 이러한 값들은 1%, 2%, 5% 또는 종종 10 내지 20%만큼 달라질 수 있다. 하한(RL) 및 상한(RU)을 갖는 수치 범위가 개시되는 경우에는, 한도값 자체를 포함한 범위 내에 속하는 모든 수가 구체적으로 개시된 것이다. 특히, 범위 내의 이하의 값들이 구체적으로 개시된 것이다: R = RL + k * (RU - RL) (여기서 k는 0.01의 증분을 갖는 0.01 내지 1.00 범위의 변수, 즉 k는 0.01 또는 0.02 내지 0.99 또는 1.00임). 또한, 정의된 2개의 R값에 의해 정의되는 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된 것이다.

도면

도면1

본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 대한 ATREF로부터의 단쇄 분지 분포 및 log Mv 데이터