

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0089404 (43) 공개일자 2011년08월08일
<p>(51) Int. Cl. <i>D01F 6/04</i> (2006.01) <i>D01D 5/08</i> (2006.01) <i>C08F 10/02</i> (2006.01) <i>C08F 4/654</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7011376 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월01일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년05월19일 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/066169 (87) 국제공개번호 WO 2010/065486 국제공개일자 2010년06월10일 (30) 우선권주장 12/325,804 2008년12월01일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 피나 테크놀로지, 인코포레이티드 미국, 텍사스주 77598, 휴스턴, 피.오.박스 674412</p> <p>(72) 발명자 체빌라드, 시릴 미국, 텍사스 77539, 디킨슨, 오크 할로우 드라이브 1409 스테펜스, 위덴 미국, 텍사스 77520, 베이타운, 6225 에프엠 3180 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 박경재</p>

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 폴리에틸렌 섬유와 이를 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 섬유와 상기 섬유를 형성하는 방법에 관한 것이다. 섬유는 일반적으로 약 2 내지 약 8의 분자량 분포를 나타내는 에틸렌계 중합체를 포함한다.

(72) 발명자

애쉬바우, 존

미국, 텍사스 77040, 휴스턴, 스톤 빌리지 레인
8606

리, 핑쿠이

미국, 텍사스 77062, 휴스턴, 다이아몬드 브룩 드
라이브 1622

특허청구의 범위

청구항 1

섬유(fiber)에 있어서,
 약 2 내지 약 8의 분자량 분포를 나타내는 에틸렌계 중합체를
 포함하는, 섬유.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체는 선형인, 섬유.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체는 지글러-나타 촉매에 의해 생성되는, 섬유.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 수지는 지글러-나타 촉매에 의해 생성되고, 상기 지글러-나타 촉매는,
 알킬 마그네슘 화합물을 알코올과 접촉시켜서 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하는 단계와,
 상기 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 복수의 제 1 제제(agent)와 접촉시켜서 반응 생성물 "A"를 형성하는 단계와,
 반응 생성물 "A"를 제 2 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "B"를 형성하는 단계로서, 상기 제 2 제제는 전이 금속과 할로젠을 포함하는, 단계와,
 반응 생성물 "B"를 제 3 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "C"를 형성하는 단계로서, 상기 제 3 제제는 제 1 금속 할라이드를 포함하고, 상기 제 3 제제는 상기 제 2 제제보다 더 강한 할로젠화제인, 단계와,
 임의로, 반응 생성물 "C"를 제 4 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "D"를 형성하는 단계로서, 상기 제 4 제제는 제 2 금속 할라이드를 포함하고, 상기 제 4 제제는 상기 제 3 제제보다 더 강한 할로젠화제인, 단계와,
 반응 생성물 "D"를 제 5 제제와 반응시켜서 지글러-나타 촉매 성분을 형성하는 단계로서, 상기 제 5 제제는 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 단계에
 의해 생성되는, 섬유.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체는 유니-모달(uni-modal)인, 섬유.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 에틸렌계 중합체는 약 0.94 g/cc 이상의 밀도를 나타내는, 섬유.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 섬유는 소프트 터치 섬유인, 섬유.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 섬유는 지글러-나타 형성 폴리프로필렌 단일중합체(homopolymer)에 의한 동일 공정으로 형성된 섬유보다 감마선 살균에 대해 증가된 저항성을 나타내는 미세 데니어 모노필라멘트(fine denier monofilament)인, 섬유.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 섬유는 3:1의 연신비(draw ratio)에서 약 2.0 g/데니어 내지 약 3.3 g/데니어의 최대 하중에서의 인성(tenacity)을 나타내는, 섬유.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 섬유는 3:1의 연신비에서 약 250% 내지 약 275%의 최대 하중에서의 연신율(percent elongation)을 나타내는, 섬유.

청구항 11

섬유를 형성하는 방법에 있어서,

약 2 내지 약 8의 분자량 분포를 나타내는 에틸렌계 중합체를 제공하는 단계와,

상기 에틸렌계 중합체를 용융 상태로 가열하는 단계와,

상기 에틸렌계 중합체를 압출시켜 섬유를 형성하는 단계와,

상기 섬유를 원하는 방사 속도로 방사시키는 단계를

포함하는, 섬유 형성 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예는 일반적으로 섬유에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 폴리에틸렌으로 형성된 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허 문헌에 반영된 바와 같이, 섬유는 일반적으로 저비용, 가공성, 및 물리적 특성으로 인해 프로필렌계 중합체로 생성된다. 이러한 섬유를 형성하기 위해 에틸렌계 중합체를 이용하기 위한 시도가 이루어져 왔다. 그러나, 이러한 시도는 일반적으로 적합한 가공성 및 물리적 특성을 결과하지 못하였다. 따라서, 섬유 생성에 사용하기 위한 에틸렌계 중합체를 개발하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 실시예는 섬유와, 섬유를 형성하는 방법을 포함한다.

[0004] 섬유는 일반적으로 약 2 내지 약 8의 분자량 분포를 나타내는 에틸렌계 중합체를 포함한다.

[0005] 방법은 일반적으로 약 2 내지 약 8의 분자량 분포를 나타내는 에틸렌계 중합체를 제공하고, 에틸렌계 중합체를 용융 상태까지 가열하고, 에틸렌계 중합체를 압출시켜서 섬유를 형성하고, 섬유를 바람직한 방사 속도로 방사시키는 것을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0006] 서론과 정의

[0007] 지금부터, 상세한 설명이 제공될 것이다. 첨부된 청구항은 각각 침해를 목적으로 청구항에 명시된 다양한 요소에 대한 등가물 또는 제한을 포함하는 것으로 인식되는 별개의 발명을 규정한다. 문맥에 의존하여, "발명"에 대한 아래 모든 언급은 일부 경우에 단지 특정 실시예에만 관련된다. 다른 경우에는, "발명"에 대한 언급은 청구항 중 반드시 전부는 아니지만 하나 이상에 기재된 주제에 관련될 것임이 인식될 것이다. 본 발명은 각각 특정 실시예, 변형예, 및 예를 포함하여 아래에서 보다 상세히 설명될 것이지만, 발명은 본 특허 중의 정보가 이용할 수 있는 정보 및 기술과 조합되는 경우에 당업자가 발명을 제조하고 사용할 수 있도록 포함된 이들 실시예, 변형예, 및 예에 제한되지는 않는다.

[0008] 본원에 사용된 바와 같은 다양한 용어는 하기에 기재된다. 특허청구범위에 사용되는 용어가 아래에서 규정되지 않을 정도로, 출원 시에 당업자가 발행 공보 및 허여된 특허에 반영된 바와 같은 용어를 제공하는 가장 넓은 정의가 제공되어야 한다. 또한, 다른 식으로 특정되지 않는 한, 본원에 기술된 모든 화합물은 치환되거나 치환되

지 않을 수 있으며, 화합물의 기재는 이들의 유도체를 포함한다.

[0009] 또한, 다양한 범위 및/또는 수치 제한이 하기에 명료하게 규정될 수 있다. 다른 식으로 규정되지 않는 한, 종점이 호환될 수 있도록 의도됨이 인식되어야 한다. 또한, 임의의 범위는 명료하게 규정된 범위 또는 제한 내에 있는 유사한 크기의 반복 범위를 포함한다.

[0010] 본 발명의 실시예는 일반적으로 에틸렌계 중합체로부터 형성된 섬유에 관한 것이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은, 폴리에틸렌으로 형성된 섬유를 제공하는 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 촉매계

[0013] 올레핀 단량체를 중합시키기 위해 유용한 촉매계는 당업자에게 공지된 임의의 촉매계를 포함한다. 예를 들어, 촉매계는 메탈로센 촉매계, 단일 자리 촉매계, 지글러-나타 촉매계 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 당분야에 공지된 바와 같이, 촉매는 후속 중합을 위해 활성화될 수 있으며, 지지체 재료와 결합되거나 결합되지 않을 수 있다. 이러한 촉매계의 간단한 설명이 하기에 포함되지만, 이러한 촉매로 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

[0014] 예를 들어, 지글러-나타 촉매계는 일반적으로 금속 성분(예를 들어, 촉매)과, 예를 들어 촉매 지지체, 공촉매 및/또는 하나 이상의 전자 공여체와 같은 하나 이상의 추가 성분의 조합물로부터 생성된다.

[0015] 지글러-나타 촉매의 특정 예는 일반적으로 다음 화학식으로 표현되는 금속 성분을 포함한다:

[0016] MR_x^A ;

[0017] 상기 화학식에서, M은 전이 금속이고, R^A 는 할로젠, 알콕시 또는 하이드로카르복실기이며, x는 전이 금속의 원자 개수이다. 예를 들어, x는 1 내지 4일 수 있다.

[0018] 전이 금속은, 예를 들어 IV족 내지 VIB족(예를 들어, 티탄, 바나듐 또는 크롬)으로부터 선택될 수 있다. R^A 는 일 실시예에서 염소, 브롬, 탄산염, 에스테르 또는 알콕시로부터 선택될 수 있다. 촉매 성분의 예는, 예를 들어 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 및 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 를 포함한다.

[0019] 당업자들은 촉매가 중합을 조장하기 위해 유용해지기 전에 일부 방식으로 "활성화"될 수 있다. 하기에 추가로 논의되는 바와 같이, 활성화는 촉매를 일부 경우에 "공촉매"로서 또한 언급되는 지글러-나타 활성화제 (Z-N 활성화제)와 접촉시킴으로써 달성될 수 있다. 이러한 Z-N 활성화제의 실시예는, 예를 들어 트리메틸 알루미늄 (TMA), 트리메틸 알루미늄 (TEA1) 및 트리이소부틸 알루미늄 (TIBA1)과 같은 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0020] 지글러-나타 촉매계는 추가로 내부 전자 공여체 및/또는 외부 전자 공여체와 같은 하나 이상의 전자 공여체를 포함할 수 있다. 내부 전자 공여체는 생성된 중합체의 어택틱 형태(atactic form)를 감소시켜서 중합체 중의 자일렌 가용성 물질의 양을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 내부 전자 공여체는, 예를 들어 아민, 아마이드, 에스테르, 케톤, 니트릴, 에테르, 포스핀, 디에테르, 숙신산염, 프탈산염 또는 디알콕시벤젠을 포함할 수 있다 (참조: 본 명세서에 참조로 포함된 미국 특허 번호 5,945,366 및 미국 특허 번호 6,399,837).

[0021] 외부 전자 공여체는 생성된 어택틱 중합체의 양을 추가로 조절하기 위해 사용될 수 있다. 외부 전자 공여체는 단작용성 또는 다작용성 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올, 락톤, 유기 인 화합물 및/또는 유기 규소 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 외부 공여체는, 예를 들어 디페닐 디메톡시실란(DPMS), 시클로헥시메틸디메톡시실란(CDMS), 디이소프로필디메톡시실란 및/또는 디시클로펜틸디메톡시실란(CPDS)을 포함할 수 있다. 외부 공여체는 사용되는 내부 전자 공여체와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0022] 지글러-나타 촉매계의 성분(예를 들어, 촉매, 활성화제 및/또는 전자 공여체)은 서로 조합하여 또는 서로 분리되어 지지체와 결합하거나 결합하지 않을 수 있다. Z-N 지지체 재료는, 예를 들어 마그네슘 디클로라이드 또는 마그네슘 디브로마이드와 같은 마그네슘 디할라이드 또는 실리카를 포함할 수 있다.

[0023] 특정한 일 실시예에서, 지글러-나타 촉매는 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 순차적으로 더 강한 염소화제 및/

또는 티탄화제와 접촉시킴으로써 생성된다. 예를 들어, 지글러-나타 촉매는 본 명세서에 참조로 포함된 미국 특허 번호 6,734,134 및 미국 특허 번호 6,174,971에 기술된 것을 포함할 수 있다.

[0024] 지글러-나타 촉매는 일반적으로 알킬 마그네슘 화합물을 알코올과 접촉시켜서 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 형성하는 것을 포함하는 방법에 의해 생성될 수 있다. 이러한 반응은, 예를 들어 약 10시간 이하 동안 실온 내지 약 90℃의 반응 온도에서 일어날 수 있다. 알코올은, 예를 들어 약 0.5 내지 약 6 또는 약 1 내지 약 3의 당량으로 알킬 마그네슘 화합물에 첨가될 수 있다.

[0025] 알킬 마그네슘 화합물은 다음 화학식에 의해 표현될 수 있다:

[0026] MgR^1R^2 ;

[0027] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 알킬기로부터 선택된다. 알킬 마그네슘 화합물의 비제한적인 예는, 예를 들어 부틸 에틸 마그네슘(BEM), 디에틸 마그네슘, 디프로필 마그네슘 및 디부틸 마그네슘을 포함한다.

[0028] 알코올은 다음 화학식에 의해 표현될 수 있다:

[0029] R^3OH ;

[0030] 상기 식에서, R^3 는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택된다. 알코올의 비제한적인 예는 일반적으로 예를 들어 부탄올, 이소부탄올 및 2-에틸헥산올을 포함한다.

[0031] 방법은 마그네슘 디알콕사이드 화합물을 제 1 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "A"를 형성하는 것을 포함한다. 이러한 반응은 비활성 용매의 존재 하에 일어날 수 있다. 다양한 탄화수소가 비활성 용매로서 사용될 수 있지만, 선택되는 임의의 탄화수소는 모든 적절한 반응 온도에서 액체 형태로 유지되어야 하고, 지지된 촉매 조성물을 형성하기 위해 사용되는 성분은 탄화수소 중에 최소한 부분적으로 가용성이어야 한다. 따라서, 탄화수소는 특정 실시예에서 성분이 탄화수소 중에 단지 부분적으로 가용성일 지라도, 본원에서는 용매인 것으로 고려된다.

[0032] 적합한 탄화수소 용매는 치환 및 비치환 지방족 탄화수소 및 치환 및 비치환 방향족 탄화수소를 포함한다. 예를 들어, 비활성 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 1-클로로부탄 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0033] 반응은 추가로 예를 들어 약 0.2시간 내지 약 24시간 또는 약 1시간 내지 약 4시간 동안 약 0℃ 내지 약 100℃ 또는 약 20℃ 내지 약 90℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0034] 제 1 제제의 비제한적인 예는 일반적으로 다음 화학식에 의해 표현된다:

[0035] $ClA(O_xR^4)_y$;

[0036] 상기 화학식에서, A는 티탄, 규소, 알루미늄, 탄소, 주석 및 게르마늄으로부터 선택되고, R^4 는 메틸, 에틸, 프로필 및 이소프로필과 같은 C_1 내지 C_{10} 알킬로부터 선택되고, x는 0 또는 1이며, y는 A의 원자가 -1이다. 제 1 제제의 비제한적인 예는, 예를 들어 클로로티타늄트리이소프로폭시드 $ClTi(O^iPr)_3$ 과 $ClSi(Me)_3$ 를 포함한다.

[0037] 방법은 반응 생성물 "A"를 제 2 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "B"를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 반응은 비활성 용매의 존재 하에 일어날 수 있다. 비활성 용매는 예를 들어 본원에서 상기 기술된 용매 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 반응은 또한 예를 들어 약 0.2시간 내지 약 36시간 또는 약 1시간 내지 약 4시간 동안 약 0℃ 내지 약 100℃ 또는 약 20℃ 내지 약 90℃의 온도에서 일어날 수 있다.

[0038] 제 2 제제는, 예를 들어 약 0.5 내지 약 5, 또는 약 1 내지 약 4, 또는 약 1.5 내지 약 2.5의 당량으로 반응 생성물 "A"에 첨가될 수 있다.

[0039] 제 2 제제는 다음 화학식에 의해 표현될 수 있다:

[0040] $TiCl_4/Ti(OR^5)_4$;

- [0041] 상기 식에서, R^5 는 C_2 내지 C_{20} 알킬기로부터 선택된다. 제 2 제제의 비제한적인 예는, $TiCl_4/Ti(OBu)_4$ 와 같은 티탄 클로라이드와 티탄 알콕사이드의 배합물을 포함한다. 배합물은 예를 들어 약 0.5 내지 약 6, 또는 약 2 내지 약 3의 $TiCl_4/Ti(OR^5)_4$ 의 당량을 가질 수 있다.
- [0042] 방법은 반응 생성물 "B"를 제 3 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "C"를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 반응은 비활성 용매의 존재 하에 일어날 수 있다. 비활성 용매는 예를 들어 본원에서 상기 기술된 용매 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 반응은 추가로 예를 들어 실온에서 일어날 수 있다.
- [0043] 제 3 제제의 비제한적인 예는 금속 할라이드를 포함한다. 금속 할라이드는 예를 들어 티탄 테트라클로라이드 ($TiCl_4$)와 같은 당업자에게 공지된 임의의 금속 할라이드를 포함할 수 있다. 제 3 제제는 예를 들어 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 0.25 내지 약 4 또는 약 0.45 내지 약 2.5의 당량으로 첨가될 수 있다.
- [0044] 방법은 추가로 반응 생성물 "C"를 제 4 제제와 접촉시켜서 반응 생성물 "D"를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 반응은 비활성 용매의 존재 하에 일어날 수 있다. 비활성 용매는 예를 들어 본원에서 상기 기술된 용매 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 반응은 또한 예를 들어 실온에서 일어날 수 있다.
- [0045] 제 4 제제는, 예를 들어 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 0.25 내지 약 4 또는 약 0.45 내지 약 2.0의 당량으로 반응 생성물 "C"에 첨가될 수 있다.
- [0046] 제 4 제제의 비제한적인 예는 금속 할라이드를 포함할 수 있다. 금속 할라이드는 본원에서 상기 기술된 임의의 금속 할라이드를 포함할 수 있다.
- [0047] 방법은 반응 생성물 "D"를 제 5 제제와 접촉시켜서 촉매 성분을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 제 5 제제는 예를 들어 약 0.1 내지 약 2 또는 0.5 내지 약 1.2의 당량으로 반응 생성물 "D"에 첨가될 수 있다.
- [0048] 제 5 제제의 비제한적인 예는 유기알루미늄 화합물을 포함한다. 유기알루미늄 화합물은 다음 화학식을 갖는 알루미늄 알킬을 포함할 수 있다:
- [0049] AlR_3^6 ;
- [0050] 상기 식에서, R^6 는 C_1 내지 C_{10} 알킬 화합물이다. 알루미늄 알킬 화합물의 비제한적인 예는, 일반적으로 예를 들어 트리메틸 알루미늄(TMA), 트리이소부틸 알루미늄(TIBA1), 트리에틸 알루미늄(TEA1), n-옥틸 알루미늄 및 n-헥실 알루미늄을 포함한다.
- [0051] 중합 공정
- [0052] 본원 어디에서나 제시된 바와 같이, 촉매계는 폴리올레핀 조성물을 형성하기 위해 사용된다. 촉매계가 제조되면, 상기 기술되고/기술되거나 당업자에게 공지된 바와 같이, 다양한 공정이 상기 조성물을 사용하여 수행될 수 있다. 중합 공정에 사용되는 설비, 공정 조건, 반응물, 첨가제 및 다른 재료는 생성되는 중합체의 바람직한 조성 및 성질에 의존하여 주어진 공정에서 변할 것이다. 이러한 공정은, 예를 들어 용액상, 기체상, 슬러리상, 벌크상, 고압 공정 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다 (참조: 본 명세서에 참조로 포함된 미국 특허 번호 5,525,678; 미국 특허 번호 6,420,580; 미국 특허 번호 6,380,328; 미국 특허 번호 6,359,072; 미국 특허 번호 6,346,586; 미국 특허 번호 6,340,730; 미국 특허 번호 6,339,134; 미국 특허 번호 6,300,436; 미국 특허 번호 6,274,684; 미국 특허 번호 6,271,323; 미국 특허 번호 6,248,845; 미국 특허 번호 6,245,868; 미국 특허 번호 6,245,705; 미국 특허 번호 6,242,545; 미국 특허 번호 6,211,105; 미국 특허 번호 6,207,606; 미국 특허 번호 6,180,735 및 미국 특허 번호 6,147,173).
- [0053] 특정 실시예에서, 상기 기술된 공정은 일반적으로 하나 이상의 올레핀 단량체를 중합시켜서 중합체를 형성하는 것을 포함한다. 올레핀 단량체는 C_2 내지 C_{30} 올레핀 단량체, 또는 예를 들어 C_2 내지 C_{12} 올레핀 단량체(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 메틸펜텐, 헥센, 옥텐 및 데센)를 포함할 수 있다. 단량체는 올레핀성 불포화 단량체, 예를 들어 C_4 내지 C_{18} 디올레핀, 컨쥬게이트 또는 비컨쥬게이트 디엔, 폴리엔, 비닐 단량체 및 고리형 올레핀을 포함할 수 있다. 다른 단량체의 비제한적인 예는, 예를 들어 노르보넨, 노르보나디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 비닐벤조시클로부탄, 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 에틸리덴 노르보넨, 디시클로펜타디엔 및 시클로펜텐을 포함할 수 있다. 생성된 중합체는, 예를 들어 단일중합체, 공중합체 또는 삼원중합체를 포함할 수 있다.

- [0054] 용액 공정의 예는, 본 명세서에 참조로 포함된 미국 특허 번호 4,271,060, 미국 특허 번호 5,001,205, 미국 특허 번호 5,236,998 및 미국 특허 번호 5,589,555에 기술되어 있다.
- [0055] 기체상 중합 공정의 일례는 연속 순환 시스템을 포함하며, 여기에서 순환 기체 스트림 (다른 식으로 재순환 스트림 또는 유동 매질로서 공지됨)은 반응기에서 중합열에 의해 가열된다. 열은 반응기 외부의 냉각 시스템에 의해 순환의 또 다른 부분에서 순환 기체 스트림으로부터 제거된다. 하나 이상의 단량체를 함유하는 순환 기체 스트림은 반응 조건 하에 촉매의 존재 하에서 유동층을 통해 연속적으로 순환될 수 있다. 순환 기체 스트림은 일반적으로 유동층으로부터 배출되고 반응기 내로 역으로 재순환된다. 동시에, 중합체 생성물은 반응기로부터 배출될 수 있고, 새로운 단량체가 첨가되어 중합된 단량체를 대체할 수 있다. 기체상 공정에서 반응기 압력은, 예를 들어 약 100 psig 내지 약 500 psig, 또는 약 200 psig 내지 약 400 psig 또는 약 250 psig 내지 약 350 psig일 수 있다. 기체상 공정에서 반응기 온도는, 예를 들어 약 30℃ 내지 약 120℃, 또는 약 60℃ 내지 약 115℃, 또는 약 70℃ 내지 약 110℃ 또는 약 70℃ 내지 약 95℃일 수 있다 (참조: 본 명세서에 참조로 포함된 미국 특허 번호 4,543,399; 미국 특허 번호 4,588,790; 미국 특허 번호 5,028,670; 미국 특허 번호 5,317,036; 미국 특허 번호 5,352,749; 미국 특허 번호 5,405,922; 미국 특허 번호 5,436,304; 미국 특허 번호 5,456,471; 미국 특허 번호 5,462,999; 미국 특허 번호 5,616,661; 미국 특허 번호 5,627,242; 미국 특허 번호 5,665,818; 미국 특허 번호 5,677,375 및 미국 특허 번호 5,668,228).
- [0056] 슬러리상 공정은 일반적으로 촉매와 함께 단량체 및 임의로 수소가 첨가된 액체 중합 매질 중의 고체 미립 중합체의 현탁액을 형성하는 것을 포함한다. 현탁액(이는 희석제를 포함할 수 있음)은 반응기로부터 간헐적으로 또는 연속적으로 제거되며, 여기에서 휘발성 성분은 중합체로부터 분리되고, 임의로 증류 후에 반응기로 재순환될 수 있다. 중합 매질에 사용되는 액화된 희석제는, 예를 들어 C₃ 내지 C₇ 알칸(예를 들어, 헥산 또는 이소부탄)을 포함할 수 있다. 사용된 매질은 일반적으로 중합 조건 하에서 액체이고, 비교적 비활성이다. 벌크상 공정은 액체 매질이 또한 벌크상 공정에서 반응물(예를 들어, 단량체)인 것을 제외하고, 슬러리 공정과 유사하다. 그러나, 공정은 예를 들어 벌크 공정, 슬러리 공정 또는 벌크 슬러리 공정일 수 있다.
- [0057] 특정 실시예에서, 슬러리 공정 또는 벌크 공정은 하나 이상의 루프 반응기에서 연속적으로 수행될 수 있다. 슬러리 또는 건조 자유 유동 분말로서 촉매는, 예를 들어 희석제 중의 성장 중합체 입자의 순환 슬러리로 자체적으로 충전될 수 있는 반응기 루프에 규칙적으로 주입될 수 있다. 임의로, 수소(또는 예를 들어, 다른 사슬 종결제)가 합성 중합체의 분자량 조절을 위해서와 같이 공정에 첨가될 수 있다. 루프 반응기는 예를 들어 약 27 bar 내지 약 50 bar 또는 약 35 bar 내지 약 45 bar의 압력 및 약 38℃ 내지 약 121℃의 온도로 유지될 수 있다. 반응열은, 예를 들어 이중 재킷 파이프 또는 열교환기를 통해서와 같이 임의의 적합한 방법을 통해 루프 벽을 통해 제거될 수 있다.
- [0058] 대안적으로, 예를 들어 일렬로, 평행하게 또는 이들의 조합으로 교반 반응기와 같은 다른 유형의 중합 공정이 사용될 수 있다. 반응기로부터의 제거시에, 중합체는 예를 들어 첨가제의 첨가 및/또는 압출과 같은 추가의 공정을 위해 중합체 회수 시스템을 통과할 수 있다.
- [0059] 중합체 생성물
- [0060] 본원에 기술된 공정을 통해 생성되는 중합체(및 이들의 배합물)는, 예를 들어 선형 저밀도 폴리에틸렌, 엘라스토머, 플라스틱오머, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 중간 밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리프로필렌 공중합체를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 본원에서 다른 식으로 규정하지 않는 한, 모든 시험 방법은 출원시의 현재 방법이다.
- [0062] 중합체는 좁은 분자량 분포(M_w/M_n)를 가질 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "좁은 분자량 분포"라는 용어는, 중합체가 예를 들어 약 1.5 내지 약 8, 또는 약 2.0 내지 약 7.5 또는 약 2.0 내지 약 7.0의 분자량 분포를 가짐을 의미한다.
- [0063] 하나 이상의 실시예에서, 중합체는 에틸렌계 중합체이다. 본원에 사용된 바와 같이, "에틸렌계"라는 용어는, "에틸렌 중합체" 또는 "폴리에틸렌"이라는 용어와 호환 사용되고, 예를 들어 중합체의 총중량에 비해 약 50 중량% 이상, 또는 약 70 중량% 이상, 또는 약 75 중량% 이상, 또는 약 80 중량% 이상, 또는 약 85 중량% 이상, 또는 약 90 중량% 이상의 폴리에틸렌을 갖는 중합체를 의미한다.
- [0064] 에틸렌계 중합체는, 예를 들어 약 0.86 g/cc 내지 약 0.98 g/cc, 또는 약 0.88 g/cc 내지 약 0.965 g/cc, 또는 약 0.90 g/cc 내지 약 0.965 g/cc 또는 약 0.925 g/cc 내지 약 0.97 g/cc의 밀도(ASTM D-792에 의해 측정)를

가질 수 있다.

- [0065] 에틸렌계 중합체는, 예를 들어 약 0.01 dg/분 내지 약 100 dg/분, 또는 약 0.01 dg/분 내지 약 25 dg/분, 또는 약 0.03 dg/분 내지 약 15 dg/분 또는 약 0.05 dg/분 내지 약 10 dg/분의 용융 지수(MI₂)(ASTM D-1238에 의해 측정)를 가질 수 있다.
- [0066] 하나 이상의 실시예에서, 중합체는 고밀도 폴리에틸렌을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "고밀도 폴리에틸렌"이라는 용어는, 예를 들어 약 0.94 g/cc 내지 약 0.97 g/cc의 밀도를 갖는 에틸렌계 중합체를 의미한다.
- [0067] 하나 이상의 실시예에서, 에틸렌계 중합체는 지글러-나타 촉매로부터 생성된다.
- [0068] 하나 이상의 실시예에서, 에틸렌계 중합체는 유니-모달(uni-modal)이다. 본원에 사용된 바와 같이, "유니-모달"이라는 용어는, GPC 플롯 상에서 단일 분자 중량 피크를 나타내는 조성물을 의미한다.
- [0069] 하나 이상의 실시예에서, 에틸렌계 중합체는 실질적으로 선형이다.
- [0070] 생성물 용도
- [0071] 중합체 및 이들의 배합물은 성형 작업(예를 들어, 필름, 시트, 파이프 및 섬유 압출 및 공압출뿐만 아니라, 취입 성형, 사출성형 및 회전 성형)과 같은 당업자에게 공지된 응용에 유용하다. 필름은, 예를 들어 식품 접착 및 비-식품 접착 용도에서 수축 필름, 클링 필름, 스트레치 필름, 실링 필름, 연신 필름, 스낵 포장, 튼튼한 가방, 식료 잡화 썩, 베이킹 및 냉동 식품 포장, 의료용 포장, 공업용 라이너 및 막으로 유용한, 압출 또는 공압출 또는 적층에 의해 형성된 송풍, 배향, 또는 구조된 필름을 포함한다. 섬유는, 예를 들어, 썩(sack), 가방, 로프, 노끈, 카펫 백킹, 카펫 안, 필터, 기저귀 직물, 의료복 및 지오텍스타일을 제조하기 위한 직물 또는 부직물 형태로 사용하기 위한 슬릿-필름, 모노필라멘트, 용융 방사, 용액 방사 및 용융 취입 섬유 작업을 포함한다. 압출된 물품은, 예를 들어, 의료용 튜브, 와이어 및 케이블 피복, 열성형 시트(프로파일과 플라스틱 주름판 포함)와 같은 시트, 지오멤브레인 및 판드 라이너(pond liner)를 포함한다. 성형 물품은, 예를 들어, 병, 탱크, 큰 중공 물품, 경질 식품 용기 및 장난감의 형태의 단층 및 다층 구성물을 포함한다.
- [0072] 특히, 본 발명의 실시예는 얀(yarn)과 필라멘트(filament)를 포함하는 섬유를 형성하기 위해 유용하다. 본원에 사용된 바와 같이, "얀"이라는 용어는, 연속적으로 함께 방사되는 짧은 섬유로부터 형성된 섬유를 가리킨다. "필라멘트"라는 용어는, 액체 중합체로부터 압출시킴으로써 직접 형성된 연속적인 얀을 가리킨다. 하나 이상의 실시예에서, 물품은 연속 섬유(예를 들어, 본 명세서의 특정 실시예에서 얀으로 지칭되는 필라멘트)를 포함한다. 본원에 기술된 얀과 필라멘트는 카펫 및 직물 용도와 같은 당업자에게 공지된 용도에 사용될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 하나 이상의 실시예는 섬유를 형성하기 위해 상기 기술된 에틸렌계 중합체를 이용한다. 본 발명의 실시예로부터 형성된 섬유는 일반적으로 프로필렌 단일중합체를 사용하는 용도보다 향상된 탄력성, 낮은 광택, 및 더 부드러운 촉감을 나타내는 것으로 관찰되었다.
- [0074] 본 발명의 하나의 특정 실시예에서, 섬유는 소프트 터치 섬유를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "소프트 터치 섬유"라는 용어는, 일반적으로 손으로서 언급되는 직물의 보다 부드러운 감촉을 가리킨다. 일반적으로, 더 미세한 데니어와 더 낮은 모듈러스 모두는, 섬유와 직물의 "부드러움" 촉감에 기여한다. 상기 기술된 에틸렌계 중합체는 크게 향상된 섬유 방사성을 가져서, 에틸렌계 중합체로부터 더 미세한 데니어 섬유를 형성할 수 있도록 한다. 본원에 기술된 소프트 터치 섬유는 기저귀를 포함한 부직물 용도와 같이 당업자에게 공지된 용도에 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본원에 사용된 바와 같이, "부직포"라는 용어는, 직조 또는 편직과 다른 수단을 통해 제조되는 직물을 설명하는데 사용된다.
- [0075] 하나 이상의 실시예에서, 에틸렌계 중합체에 의해 형성된 섬유는, 예를 들어, 3:1의 연신비에서 약 2.0 g/데니어 내지 약 3.3 g/데니어 또는 약 2.0 g/데니어 내지 약 3.0 g/데니어의 최대 하중에서의 인성(tenacity)을 나타낸다.
- [0076] 하나 이상의 실시예에서, 섬유는, 예를 들어 3:1의 연신비에서 약 250% 내지 약 325%, 또는 약 250% 내지 약 300%, 또는 약 250% 내지 약 275%의 최대 하중에서의 연신율을 나타낸다.
- [0077] 또한, 본원에 기술된 에틸렌계 중합체에 의해 형성된 섬유는 또한 감마선 살균에 대한 저항성을 나타내는 것으로 관찰되었다 (참조: 본 명세서에 참조로 포함된, 감마선 살균의 논의에 대한 미국 특허 번호 5,554,437).

[0078] 예

[0079] 중합체 "A"는, TOTAL IM-TROCHEMICALS USA, Inc.로부터 6450으로 시판되는, 0.962 g/cc의 밀도와 6.0의 분자량 분포를 갖는 지글러-나타 형성 폴리에틸렌으로부터 형성되었다.

[0080] 중합체 "B"는, TOTAL PETROCHEMICALS USA, Inc.로부터 3762로 시판되는 지글러-나타 형성 폴리프로필렌으로부터 형성되었다.

[0081] 모노필라멘트 섬유를 중합체 샘플로부터 형성하고 분석하였다. 섬유는 각각 80℃, 85℃, 및 90℃에서 가열된 2단계 고우데 조립체(godet assembly)를 사용하여 완전 배향된 섬유(FOY)를 제조하기 위해 분당 770m의 전진 방사 속도로 방적되었다. 2000m/분의 최대 방사 속도가 측정되었다. FOY 섬유는 3:1, 5:1, 및 최대 7:1 연신비(DR)로 방적되었다.

[0082] 결과는 아래 표 1에 나타나 있다.

표 1

	중합체 A			중합체 B	
	FOY # DDR 3:1	FOY # DDR 5:1	FOY # DDR 7:1 (최대)	FOY # DDR 3:1	FOY # DDR 5:1 (최대)
최대 하중에서의 인성 (g/데니어)	2.5 +/- 0.1	3.3 +/- 0.1	3.2 +/- 0.4	2.5	3.3
파단시 인성 (g/데니어)	2.2 +/- 0.1	2.9 +/- 0.1	2.9 +/- 0.3	2.2	2.9
5% 연신율에서 모듈러스 (%)	8 +/- 1	13 +/- 1	24 +/- 1	5	16
최대 하중에서의 연신율 (%)	251 +/- 25	92 +/- 14	36 +/- 23	199	102
파단시 연신율 (%)	278 +/- 22	113 +/- 9	54 +/- 26	218	111
100℃에서 수축율	19.9	15.7	8.2	6.4	7.4

[0084] 폴리에틸렌 섬유는 개선된 가공성 및 기계적 특성(예를 들어, DR 3:1에서 2.2 g/데니어 내지 DR 7:1에서 3 g/데니어의 최대 하중에서의 인성과 DR 3:1에서 278% 내지 DR 7:1에서 54%의 최대 하중에서의 연신율)을 나타내는 것으로 관찰되었다. 사실상, 폴리에틸렌 섬유는 DR 3:1에서 2.5g/데니어 내지 DR 5:1에서 3.3 g/데니어, 및 DR 3:1에서 251% 내지 DR 5:1에서 92%의 파단시 연신율을 갖는 폴리프로필렌 섬유에 필적하는 최대에서의 인성 및 연신율을 갖는다.

[0085] 상기는 본 발명의 실시예에 관한 것이지만, 본 발명의 다른 실시예와 추가 실시예가 발명의 기본 사상으로부터 벗어나지 않으면서 구상될 수 있으며, 발명의 범위는 아래 특허청구범위에 의해 결정된다.