(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0096700
(43) 공개일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 4/659* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7022661(분할)
(22) 출원일자(국제) 2014년07월09일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2016-7002336
원출원일자(국제) 2014년07월09일
심사청구일자 2019년05월09일
(85) 번역문제출일자 2020년08월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/045964
(87) 국제공개번호 WO 2015/006456
국제공개일자 2015년01월15일
(30) 우선권주장
61/844,044 2013년07월09일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
커크, 프랭크 제이.
미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨, 스콧치 파인 코트 51
콩, 롱주안
미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 인디안 워리어 144
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 펠렛 유동능을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머**

(57) 요 약

본 발명은 각각 본원에 기재된 바와 같은 HCC 값에 의해 명시된 바와 같은 감소된 수준의 저밀도, 저분자량 올리고머 분획 및 감소된 수준의 무기물 함량 또는 더 낮은 Tm을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 이러한 인터폴리머의 형성 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08L 23/0815 (2013.01)
(72) 발명자
도다프카르, 쉬리칸트
미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈우드 스트리트 121
얄박, 셀림
미합중국 77584 텍사스주 피어랜드 스타라이트 베이 스트리트 11316
휴즈, 모건 엠.
미합중국 77515 텍사스주 앵글턴 밀턴 스트리트 708
갬브릴, 티모시 더블유.
미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 레드 메이플 씨티 62
진 이
미합중국 77459 텍사스주 미저리 시티 레드 블러프 턴 11310

명 세 서

청구범위

청구항 1

에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물에 있어서, 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머가 하기 특성을 포함하는 조성물:

a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

b) 각각 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 40.0 ppm 이하의 "Al, Na 및 Mg" 무기물 함량 및 7.0 ppm 미만의 Ca 함량.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본 발명은 2013. 7. 9.에 출원된 미국 가출원 번호 61/844,044의 이익을 청구한다.

배 경 기 술

[0003] 저분자량 에틸렌/알파-올레핀 코폴리머는 종종 이러한 코폴리머에서 형성된 펠렛의 유동 동안 점착성을 나타낸다. 새로운 성분 또는 종의 코폴리머가 발견되었고, 점착성 펠렛 형성에 관여하는 것으로 나타났으며, 이는 펠렛 덩어리화 및 좋지 못한 물질 취급을 유도하였다. 상기 종은 저-밀도, 저분자량, 올리고머 분획이다("높은 코모노머 함량" 또는 "HCC" 값으로 나타남). 따라서, 이처럼 감소된 양의 올리고머 분획을 갖는, 새로운 폴리머 및 이를 형성하기 위한 방법이 필요하다. 또한 금속 잔여물이 더 낮고 용융 온도가 더 낮은 이러한 폴리머에 대한 필요성이 추가로 존재한다. 이들 필요성은 하기 발명에 의해 충족되었다.

발명의 내용

[0004] 발명의 요약

[0005] 본 발명은 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0006] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0007] b) 각각, 인터폴리머의 중량을 기준으로 40.0 ppm 이하의 "Al, Na 및 Mg" 무기물 함량 및 7.0 ppm 미만의 Ca 함량.

[0008] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0009] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0010] b) 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 65.0 ppm 이하의 "Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Ti, 및 Zn" 무기물 함량.

[0011] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0012] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0013] b) 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 65.0 ppm 이하의 "Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Ti, Zn, Zr, 및 Hf" 무기물 함량.

[0014] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0015] a) 4.4% 이하의 HCC 값; 및

[0016] b) 72℃ 이하의 최고 피크 용융 온도.

[0017] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머의 중합 방법을 제공하며, 상기 방법은 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 반응기에서 용액 중 에틸렌을 중합하는 단계를 포함하고, 여기서 상기 반응기 에틸렌 농도는 14.0 kg/m^3 이상이고, 상기 반응기의 레이놀즈 수는 2000 이상이고, 상기 촉매의 효율은 촉매 금속 lb 당 폴리머 2,500,000 lb 이상이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 TGIC 온도 보정을 위한 용출 온도의 외삽을 도시한다.

도 2는 펠렛 유동능 연구를 위한 시험 깔때기를 도시한다.

도 3은 펠렛 유동능과 HCC(%) 수준의 상관관계를 도시한다. 유동능(g/s) = -12.6 x HCC(%) + 186. 펠렛을 3주 동안 42℃에서 열처리하였다.

도 4는 폴리머 1의 DSC 냉각 프로파일이다.

도 5는 폴리머 1의 DSC 가열 프로파일이다.

도 6은 HCC 값의 결정을 위한 예시적 크로마토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 상기에서 논의된 바와 같이, 본 발명은 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0020] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0021] b) 각각 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 40.0 ppm 이하, 38.0 ppm 이하, 35.0 ppm 이하의 "Al, Na 및 Mg" 무기물 함량, 및 7.0 ppm 미만의 Ca 함량.

[0022] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0023] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0024] b) 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 65.0 ppm 이하, 60.0 ppm 이하의 "Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Ti, 및 Zn" 무기물 함량.

[0025] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0026] a) 6.0% 이하의 HCC 값; 및

[0027] b) 상기 인터폴리머의 중량을 기준으로, 65.0 ppm 이하, 60.0 ppm 이하의 "Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Ti, Zn, Zr, 및 Hf" 무기물 함량.

[0028] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 상기 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 하기 특성을 포함한다:

[0029] a) 4.4% 이하, 4.2% 이하의 HCC 값

[0030] b) 72℃ 이하, 71.0℃ 이하, 70.0℃ 이하의 최고 피크 용융 온도.

[0031] 본 발명은 또한 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머의 중합 방법을 제공하며, 상기 방법은 적어도 하나의 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 반응기에서 용액 중 에틸렌을 중합하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 반응기 에틸렌 농도는 14.0 kg/m^3 이상이고, 상기 반응기의 레이놀즈 수는 2000 이상, 3000 이상, 4000 이상, 5000 이상이고, 상기 촉매의 효율은 촉매 금속 lb 당 폴리머 2,500,000 lb 이상, 2,800,000 lb 폴리머 이상, 3,000,000 lb 폴리머 이상이다.

[0032] 레이놀즈 수(무차원) = (밀도 x 속도 x 직경)/점도, 또는 대안적 형태에서, 레이놀즈 수(무차원) = 6.31 x 유속/반응기 파이프 직경/점도; 여기서 6.31은 상수 인자; 유속 = 반응기 루프 재순환 유속(lb/hr); 반응기 파이프 직경 = 반응기 루프 파이프 내부 직경(인치); 및 점도 = 반응기 용액 점도(센티푸아즈(cP)).

[0033] 예를 들면, 루프 유속 = 750,000lb/h; 반응기 파이프 직경 = 16 인치; 및 점도 = 1000 cP인 경우, 레이놀즈 수는 295이다.

[0034] 본 발명의 방법은 본원에 기재된 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 구현예는 본원에 기재된 바와 같은, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머에 대한 것이며, 각각 상기에서 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물 및 본 발명의 방법에 적용된다.

[0037] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 5.5% 이하, 5.0% 이하, 4.5% 이하, 4.0% 이하의 HCC 값을 갖는다.

[0038] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 72℃ 이하, 71.5℃ 이하, 71.0℃ 이하의 최고 피크 용융 온도를 갖는다.

[0039] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 인터폴리머의 중량을 기준으로 10.0 ppm 이하, 7.0 ppm 이하, 5.0 ppm 이하의 Cr, Mo, Ni 및 Pd 무기물 함량을 갖는다.

[0040] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 2.00 이하, 1.50 이하, 1.20 이하의 황색도 지수(YI)를 갖는다.

[0041] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 125.0 g/초 이상, 130.0 g/초 이상, 140.0 g/초 이상, 150.0 g/초 이상의 펠렛 유동능을 갖는다. 펠렛 유동능은 본원에 기재된 방법에 의해 결정된다.

[0042] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 155.0 g/초 이상, 160.0 g/초 이상, 165.0 g/초 이상, 170.0 g/초 이상의 펠렛 유동능을 갖는다. 펠렛 유동능은 본원에 기재된 방법에 의해 결정된다.

[0043] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 125.0 g/초 내지 200.0 g/초의 펠렛 유동능을 갖는다. 펠렛 유동능은 본원에 기재된 방법에 의해 결정된다.

[0044] 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머에 있어서, 바람직한 α-올레핀류에는 비제한적으로 C3-C20 α-올레핀류, 또한 C3-C10 α-올레핀류가 포함된다. 더 바람직한 α-올레핀류에는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐이 포함되며, 또한 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.

[0045] 일 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0046] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 350°F(177℃)에서 40,000 cP 이하, 30,000 cP 이하, 20,000 cP 이하, 및 15,000 cP 이하의 용융 점도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0047] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 350°F(177℃)에서 2,000 cP 이상, 3,000 cP 이상, 4,000 cP 이상, 및 5,000 cP 이상의 용융 점도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0048] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 350°F(177℃)에서 2,000 cP 내지 50,000 cP, 3,000 cP 내지 40,000 cP, 4,000 cP 내지 30,000 cP, 및 350°F(177℃)에서 5,000 cP 내지 20,000 cP의 용융 점도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0049] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 및 2.3 이하의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0050] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 1.3 이상, 1.5 이상, 1.7 이상 및 1.9 이상의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직

한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0051] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 40,000 g/몰 이하, 30,000 g/몰 이하, 25,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0052] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 5000 g/몰 이상, 7000 g/몰 이상, 10000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0053] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 400 g/10분 이상, 600 g/10분 이상, 및 800 g/10분 이상의 용융 지수(I2 또는 MI), 또는 계산된 용융 지수(I2 또는 MI)를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0054] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 2000 g/10분 이하, 1500 g/10분 이하, 및 1200 g/10분 이하의 용융 지수(I2 또는 MI), 또는 계산된 용융 지수(I2 또는 MI)를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0055] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 DSC에 의해 결정된 40 퍼센트 이하, 35 퍼센트 이하, 30 퍼센트 이하, 25 퍼센트 이하, 및 20 퍼센트 이하의 결정도 퍼센트를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0056] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 DSC에 의해 결정된 25 퍼센트 이상, 5 퍼센트 이상, 및 10 퍼센트 이상의 결정도 퍼센트를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0057] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 0.855 g/cc 이상, 0.860 g/cc 이상, 및 0.865 g/cc 이상의 밀도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0058] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 0.900 g/cc 이하, 0.895 g/cc 이하, 및 0.890 g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0059] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 0.887 g/cc 이하, 0.885 g/cc 이하, 및 0.880 g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 추가 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이다. 바람직한 α-올레핀류는 상기에 기재된다.

[0060] 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 본원에 기재된 바와 같은 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0061] 에틸렌/알파-올레핀 코폴리머는 본원에 기재된 바와 같은 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물에서 형성된 적어도 하나의 성분을 포함하는 물품을 제공한다.

[0064] 추가 구현예에서, 물품은 기재를 추가로 포함한다. 추가 구현예에서, 기재는 하기로 구성된 군으로부터 선택된다: 코팅된 기판, 재생지로 제조된 기재, 및 이들의 조합.

[0065] 본 발명의 물품은 본원에 기재된 바와 같은 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0066] 하기 구현예는 상기에서 기재된 바와 같은 본 발명의 방법에 적용된다.

[0067] 일 구현예에서, 촉매의 효율은 촉매 금속 lb 당 3,200,000 lb 폴리머 이상, 촉매 금속 lb 당 3,500,000 lb 폴리머 이상, 촉매 금속 lb 당 3,800,000 lb 폴리머 이상이다.

[0068] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 반응기는 15.0 초과, 18.0 초과, 20.0 초과의 반응기 루프 재순환비(RR)를 갖는다.

[0069] 루프 반응기 재순환비(부피/부피) = 루프 유속/반응기 유출구 유속; 여기서 상기 루프 유속은 총 반응기 루프 재순환 용적측정 유속(m^3/hr)이며; 반응기 유출구 유속은 반응기 유출구 스트림의 용적측정 유속(m^3/hr)이다.

[0070] 예를 들면, 루프 유속이 500 m^3/hr이고; 반응기 유출구 유속이 25 m^3/hr이면, 루프 반응기 재순환비는 20.0이다.

[0071] 일 구현예에서, 반응기 중 인터폴리머의 체류 시간은 20분 이상, 22분 이상, 24분 이상이다.

[0072] 일 구현예에서, 반응기 알파-올레핀 농도는 60.0 kg/m^3 이상, 65 kg/m^3 이상이다. 바람직한 α-올레핀류에는 비제한적으로 C3-C20 α-올레핀류, 및 C3-C10 α-올레핀류가 포함된다. 더 바람직한 α-올레핀류에는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐이 포함되며, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.

[0073] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 반응기는 하기로부터 선택된다: 재순환된 루프 반응기, 연속 교반-탱크 반응기, 관류형 반응기, 또는 이들의 조합.

[0074] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 촉매는 구속된 기하 촉매, 메탈로센 촉매, 또는 다가 아릴옥시에테르의 금속(예를 들면, 하프늄, 지르코늄, 또는 티타늄) 복합체로부터 선택된다.

[0075] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 중합은 100℃ 내지 150℃의 온도에서 일어난다.

[0076] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 중합은 40 bar 내지 60 bar의 압력에서 일어난다.

[0077] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 반응기 중 에틸렌 농도는 16 kg/m^3 이상, 18 kg/m^3 이상이다.

[0078] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 반응기 중 에틸렌 농도는 14.0 kg/m^3 내지 20.0 kg/m^3이다.

[0079] 일 구현예에서, 본 발명의 방법을 위해, 반응기는 하기로부터 선택된 적어도 하나의 혼합 시스템을 포함한다: a) 고속 진탕 혼합기, b) 재순환 펌핑 시스템, c) 인-라인(in-line) 혼합 성분, 또는 d) 이들의 조합.

[0080] 본 발명의 방법은 본원에 기재된 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0081] ***에틸렌/α-올레핀 인터폴리머***

[0082] 일 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 균일한 분지형 선형 인터폴리머, 및 추가로 코폴리머, 또는 균일한 분지형 실질적 선형 인터폴리머, 및 추가로 코폴리머이다.

[0083] 일 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 균일한 분지형 선형 인터폴리머, 및 코폴리머이다.

[0084] 일 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 균일한 분지형 실질적 선형 인터폴리머, 및 코폴리머이다.

[0085] 용어 "균일한" 및 "균일한 분지형"은 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머에 대해 사용되며, 여기서 α-올레핀 코모노머는 주어진 폴리머 분자 내에 무작위로 분포되고, 모든 폴리머 분자는 동일한 또는 실질적으로 동일한 코모노머-대-에틸렌비를 갖는다.

[0086] 균일한 분지형 선형 에틸렌 인터폴리머는 장쇄 분지가 없지만 단쇄 분지를 가지며, 코모노머에서 유래되어 인터폴리머 내로 중합되고, 동일한 폴리머 사슬 내에 및 상이한 폴리머 사슬 간에 모두 균일하게 분포된 에틸렌 폴리머이다. 이들 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 선형 폴리머 골격을 가지며, 측정가능한 장쇄 분지가 없고, 좁은 분자량 분포를 갖는다. 이러한 부류의 폴리머는, 예를 들면 Elston의 US 특허 No. 3,645,992에 개시되며, 비스-메탈로센 촉매를 이용하여 이러한 폴리머를 제조하는 후속 공정은, 예를 들면 각각 본원에 참고로 편입된 EP 0 129 368; EP 0 260 999; US 특허 No. 4,701,432; US 특허 No. 4,937,301; US 특허 No. 4,935,397; US 특허 No. 5,055,438; 및 WO 90/07526에 나타낸 바와 같이 개발되었다. 논의된 바와 같이, 균일한 분지형 선형 에틸렌 인터폴리머에는 선형 저밀도 폴리에틸렌 폴리머 또는 선형 고밀도 폴리에틸렌 폴리머의 경우에서와 같이, 장쇄 분지가 없다. 균일한 분지형 선형 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 상업적 예에는 Mitsui Chemical Company의 TAFMER 폴리머 및 ExxonMobil Chemical Company의 EXACT 및 EXCEED 폴리머가 포함된다.

[0087] 균일한 분지형 실질적 선형인 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 각각 본원에 참고로 편입된 U.S. 특허 번호 5,272,236; 5,278,272; 6,054,544; 6,335,410 및 6,723,810에 기재된다. 실질적 선형 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 장쇄 분지를 갖는다. 장쇄 분지는 폴리머 골격과 동일한 코모노머 분포를 가지며, 폴리머 골격의 길이와 거의 동일한 길이를 가질 수 있다. 전형적으로 "실질적 선형"은 평균적으로 "총 1000개 탄소 당 0.01개 장쇄 분지" 내지 "총 1000개 탄소 당 3개 장쇄 분지"로 치환되는 폴리머에 대한 것이다. 장쇄 분지의 길이는 하나의 코모노머의 폴리머 골격 내 도입으로부터 형성된 단쇄 분지의 탄소 길이보다 길다.

[0088] 일부 폴리머는 "총 1000개 탄소 당 0.01개 장쇄 분지 내지 총 1000개 탄소 당 3개 장쇄 분지", "총 1000개 탄소

당 0.01개 장쇄 분지 내지 총 1000개 탄소 당 2개 장쇄 분지", 및 총 1000개 탄소 당 0.01개 장쇄 분지 내지 총 1000개 탄소 당 1개 장쇄 분지"로 치환될 수 있다.

[0089] 실질적 선형 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 고유한 클래스의 균일한 분지형 에틸렌 폴리머를 형성한다. 이들은 상기에서 논의된 바와 같이, 널리 공지된 클래스의 종래의 균일한 분지형 선형 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머와 실질적으로 상이하며, 또한 종래의 불균일한 "지글러-나타 촉매 중합된" 선형 에틸렌 폴리머(예를 들면, [Anderson et al., U.S. 특허 4,076,698]에 의해 개시된 기술을 이용하여 제조된 초저밀도 폴리에틸렌(ULDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE))와 동일한 클래스도 아니고; 고압, 유리-라디칼 개시된, 크게는 분지형인 폴리에틸렌, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 에틸렌-아크릴산(EAA) 코폴리머, 및 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 코폴리머와 동일한 클래스도 아니다.

[0090] 본 발명에서 유용한 균일한 분지형, 실질적 선형 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 비교적 좁은 분자량 분포를 가짐에도 불구하고 탁월한 가공성을 갖는다. 놀랍게도 ASTM D 1238에 따른 실질적 선형 에틸렌 인터폴리머의 용융 유동비(I10/I2)는 크게 변할 수 있고, 본질적으로 분자량 분포(Mw/Mn 또는 MWD)와 독립적이다. 이러한 놀라운 거동은 종래의 균일한 분지화 선형 에틸렌 인터폴리머, 예컨대 [Elston, U.S. 3,645,992]에 의해 기재된 것들, 및 불균일한 분지화, 종래의 "지글러-나타 중합된" 선형 폴리에틸렌 인터폴리머, 예컨대 [Anderson et al., U.S. 4,076,698]에 의해 기재된 것들과 반대된다. 실질적 선형 에틸렌 인터폴리머와 달리, 선형 에틸렌 인터폴리머(균일한 또는 불균일한 분지화 여부와 무관하게)는 유동학적 특성을 가지며, 이로써 분자량 분포가 증가함에 따라 I10/I2 값도 증가한다.

[0091] 장쇄 분지는 13C 핵자기 공명(NMR) 분광계를 이용해서 결정될 수 있고, 그것의 개시내용이 본원에 참고로 편입된 Randall의 방법(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 &3), 1989, p. 285-297)을 이용해서 정량화될 수 있다. 다른 두 방법은 저각도 레이저 광 산란 검출기(GPCLALLS)와 커플링된 겔 투과 크로마토그래피, 및 차별적인 점도계 검출기(GPC-DV)와 커플링된 겔 투과 크로마토그래피이다. 장쇄 분지 검출을 위한 이들 기술의 이용, 및 기저를 이루는 이론은 문헌에 잘 기록되어 있다. 예를 들면 [Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949), 및 Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112]를 참고하라.

[0092] "실질적 선형 에틸렌 폴리머"와 대조적으로, "선형 에틸렌 폴리머"는 폴리머에 측정가능한 또는 입증할 수 있는 장쇄 분지가 없음을, 즉 폴리머가 평균 1000개 탄소 당 0.01개 미만의 장쇄 분지로 치환됨을 의미한다.

[0093] 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 본원에 기재된 바와 같은 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0094] 에틸렌/α-올레핀 코폴리머는 본원에 기재된 바와 같은 2 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.

[0095] **첨가제 및 적용**

[0096] 전형적으로 본 발명에서 사용된 폴리머 및 수지는 1 이상의 안정제, 예를 들면 항산화제, 예컨대 현재 BASF에서 공급되는 IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, 및 IRGAFOS 168로 처리된다. 폴리머는 전형적으로 압출 또는 다른 용융 공정 전에 1 이상의 안정제로 처리된다. 다른 폴리머 첨가제에는 비제한적으로 자외선 광 흡수제, 정전기방지제, 안료 및 염료, 핵제, 충전제, 슬립제, 발화 지연제, 가소제, 가공 조제, 윤활제, 안정제, 연기 억제제, 점도 제어제 및 항-차단제가 포함된다. 본 발명의 조성물은 또한 1 이상의 열가소성 폴리머를 함유할 수 있다.

[0097] 본 발명의 조성물은 또한 비제한적으로 접착제, 자동차 적용, 그래픽 아트, 부직포, 패널 어셈블리, 고성능 테이프, 컨택트 핫 멜트 접착제, 판지 코팅물, 잉크, 개인 위생 및 화장품, 밀봉제, 컬러 및 첨가제 농축물, 카페트-테이프 접착제, 목재 작업 접착제, 및 프로파일 랩 접착제를 포함하는 다양한 적용에서 사용될 수 있다.

[0098] 본 발명의 조성물은 점착부여제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 점착부여 수지에는 비제한적으로 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소, 그리고 변형된 탄화수소 및 수소첨가된 버전; 테르펜 및 변형된 테르펜 및 수소첨가된 버전; 그리고 로신 및 로신 유도체 그리고 수소첨가된 버전; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 점착부여제에는 비제한적으로 각각 Eastman Chemical에서 이용가능한 EASTOTAC H100 및 EASTOTAC H115가 포함된다.

[0099] 일 구현예에서, 본 조성물은 조성물 중량을 기준으로 10 내지 60 중량 퍼센트, 10 내지 50 중량 퍼센트, 그리고 10 내지 40 중량 퍼센트의 점착부여제를 포함한다. 추가 구현예에서, 점착부여제는 탄화수소, 그리고 수소첨가된 탄화수소이다.

[0100] 본 발명의 조성물은 왁스를 추가로 포함할 수 있다. 왁스에는 비제한적으로 파라핀 왁스, 미세결정성 왁스, 고

밀도, 저분자량 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 열적으로 분해된 왁스, 부산물 폴리에틸렌 왁스, 피셔-트롭쉬 왁스, 산화된 피셔-트롭쉬 왁스, 및 작용화된 왁스, 예컨대 하이드록시 스테아르아마이드 왁스 및 지방 아마이드 왁스가 포함된다. 당분야에서 고밀도, 저분자량 폴리에틸렌 왁스, 부산물 폴리에틸렌 왁스 및 피셔-트롭쉬 왁스를 포함하는 용어 "합성 고용융점 왁스"를 이용하는 것이 공통이다. 다른 왁스에는 또한 모두 본원에 참고로 편입된 U.S. 특허 번호 6,335,410; 6,054,544 및 6,723,810에 기재된 것들이 포함된다. 바람직한 왁스에는 비제한적으로 SASOL 왁스(예를 들면, Sasol Wax Company의 SASOLWAX H1), 및 피셔-트롭쉬 왁스가 포함된다.

[0101] 일 구현예에서, 본 조성물은 조성물 중량을 기준으로 10 내지 60 중량 퍼센트, 10 내지 50 중량 퍼센트, 및 10 내지 40 중량 퍼센트, 그리고 10 내지 30 중량 퍼센트의 왁스를 포함한다.

[0102] 본 발명의 조성물은 오일을 추가로 포함할 수 있다. 오일은 전형적으로 접착제의 점도를 감소시키기 위해 이용된다. 이용되는 경우, 오일은 전형적으로 조성물 중량을 기준으로 50 중량 퍼센트 미만, 바람직하게는 40 중량 퍼센트 미만, 더 바람직하게는 35 중량 퍼센트 미만으로 존재할 것이다. 오일은 조성물 중량을 기준으로 1 중량 퍼센트 이상, 2 중량 퍼센트 이상, 및 5 중량 퍼센트 이상으로 존재할 수 있다. 예시적인 클래스의 오일에는 비제한적으로 화이트 미네랄 오일(예컨대 Witco에서 이용가능한 KAYDOL 오일), 및 SHELLFLEX 371 나프텐계 오일(Shell Oil Company에서 이용가능함) 및 CALSOL 5550(Calumet Lubricants의 나프탄계 오일)이 포함된다.

[0103] 정의

[0104] 반대로 언급되지 않는 한, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일을 현재로 한다.

[0105] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "조성물"에는 조성물뿐만 아니라 조성물 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함하는 물질의 혼합물이 포함된다.

[0106] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리머"는 동일한 유형이건 상이한 유형이건 무관하게, 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머 화합물을 나타낸다. 따라서 일반 용어 폴리머는 본원에서 이후 정의된 바와 같이 용어 단독중합체(단 한 유형의 모노머에서 제조된 폴리머를 나타내기 위해 이용되며, 미량 불순물이 폴리머 구조 내로 편입될 수 있음이 이해됨), 및 용어 인터폴리머를 포괄한다. 미량 불순물, 예를 들면 촉매 잔류물이 폴리머 내로 및/또는 내에 편입될 수 있다.

[0107] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "인터폴리머"는 적어도 2개의 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 나타낸다. 따라서 일반 용어 인터폴리머에는 코폴리머(2 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 나타내기 위해 이용됨), 및 2개 초과의 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머가 포함된다.

[0108] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "올레핀-기반 폴리머"는 중합 형태에서 대부분의 양을 올레핀 모노머, 예를 들면 에틸렌 또는 프로필렌(폴리머 중량 기준)로 포함하며, 임의로 1 이상의 코모노머를 포함할 수 있는 폴리머를 나타낸다.

[0109] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "프로필렌-기반 폴리머"는 중합 형태에서 대부분의 양을 프로필렌 모노머(폴리머 중량 기준)로 포함하며, 임의로 1 이상의 코모노머를 포함할 수 있는 폴리머를 나타낸다.

[0110] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "에틸렌-기반 폴리머"는 중합 형태에서 대부분의 양을 에틸렌 모노머(폴리머 중량 기준)로 포함하며, 임의로 1 이상의 코모노머를 포함할 수 있는 폴리머를 나타낸다.

[0111] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "에틸렌/α-올레핀 인터폴리머"는 중합 형태에서 대부분의 양을 에틸렌 모노머(인터폴리머 중량 기준)로, 그리고 적어도 하나의 α-올레핀을 포함하는 인터폴리머를 나타낸다.

[0112] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "에틸렌/α-올레핀 코폴리머"는 중합 형태에서 대부분의 양을 에틸렌 모노머(코폴리머 중량 기준)로, 그리고 α-올레핀을 단 두 모노머 유형으로 포함하는 코폴리머를 나타낸다.

[0113] 용어 "포함하는", "포함되는", "갖는" 및 그것의 유도형은 그것이 특이적으로 개시되건 개시하지 않건, 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하려는 것이 아니다. 임의의 혼동을 배제하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구되는 모든 조성물에는 반대로 언급되지 않는 한, 임의의 추가 첨가제, 아쥬반트, 또는 화합물이 폴리머이건 아니건 포함될 수 있다. 그에 반해서, 용어 "로 본질적으로 구성된"에는 작동성에 필수적이 아닌 것들을 제외하고, 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차의 임의 후속 설명을 범위에서 배제한다. 용어 "로 구성된"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다.

[0114] 시험 방법

[0115] *용융 점도*

[0116] 브룩필드 디지털 점도계(모델 DV-III, 버전 3), 및 일회용 알루미늄 샘플 챔버를 이용해서 ASTM D 3236(350°F)에 따라 용융 점도를 측정하였다. 일반적으로 사용된 스핀들은 10 내지 100,000 센티푸아즈 범위의 점도 측정에 적합한 SC-31 핫-멜트 스핀들이었다. 샘플을 챔버 내에 붓고, 다시 브룩필드 Thermosel 내로 삽입하여 위치 내로 잠갔다. 샘플 챔버는 스핀들이 삽입되고 회전할 때 챔버가 회전하지 않도록 하기 위해 브룩필드 Thermosel 저부에 피팅되는 저부 상 새김눈을 가졌다. 용융된 샘플이 샘플 챔버 상부 아래의 약 1인치가 될 때까지 샘플(대략 8-10 그램의 수지)을 필요한 온도로 가열하였다. 점도계 장치를 낮추고, 스핀들을 샘플 챔버 내에 침지시켰다. 점도계 상의 받침대가 Thermosel 상에서 정렬될 때까지 계속 낮췄다. 점도계를 켜고, 전단율에서 작동하도록 설정하여, 점도계의 rpm 출력을 기준으로 총 토크 수용력의 40 내지 60 퍼센트 범위에서 토크를 판독하였다. 판독은 약 15분마다, 또는 값이 안정될 때까지 취하고, 이 시점에 최종 판독을 기록하였다.

[0117] *용융 지수*

[0118] 에틸렌-기반 폴리머의 용융 지수(I2, 또는 MI)를 ASTM D-1238에 따라, 190℃/2.16 kg 조건에서 측정하였다. 고 I2 폴리머(200 g/몰 이상의 I2)에 있어서, 용융 지수를 바람직하게는 미국 특허 번호 6,335,410; 6,054,544; 6,723,810에 기재된 바와 같이, 브룩필드 점도로부터 계산하였다. I2(190℃/2.16 kg) = $3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}]-9.31851$(식 중, η= 350°F에서의 용융 점도(cP)임).

[0119] *시차주사열량측정(DSC)*

[0120] 시차주사열량측정(DSC)을 사용하여 에틸렌(PE)-기반 샘플 및 프로필렌(PP)-기반 샘플에서 융합열, 용융 온도 및 결정도를 측정하였다. 약 5 내지 8 밀리그램의 샘플을 칭량하고 DSC 팬에 놓았다. 폐쇄된 분위기를 보장하도록 팬 상에서 뚜껑을 주름잡았다. 샘플 팬을 DSC 셀에 놓은 다음 PE에 대해 약 50℃/분의 속도로 실온에서부터 180℃(PP에 대해 230℃) 온도까지 가열하였다. 샘플을 첫 번째 열 스캔 말기에 5분 동안 이 온도에서 유지하였다. 이어서 샘플을 10℃/분의 속도로 PE에 대해 -60℃(PP에 대해 -40℃)까지 냉각하고, 그 온도에서 3분 동안 등온에서 유지하였다. 그 다음 샘플을 용융이 완료될 때까지 10℃/분의 속도로 PE에 대해 180℃(PP에 대해 230℃)까지 가열하였다(두 번째 가열). 두 번째 가열 곡선에서 결정된 융합열(H_f)을 PE에 대해 이론적 융합열 292 J/g(PP에 대해 165 J/g)으로 나누고, 상기 양에 100을 곱해서(예를 들면, PE에 대해 결정% = (H_f/292 J/g) x 100; 및 PP에 대해, 결정% = (H_f/165 J/g) x 100) 계산하였다.

[0121] 다르게 언급되지 않으면, 각 폴리머의 용융점(들)(T_m)을 상기에서 기재된 바와 같이, DSC에서 수득된 두 번째 가열 곡선으로부터 결정하였다. 결정화 온도(T_c)를 첫 번째 냉각 곡선에서 측정하였다. 도 4는 폴리머 1의 DSC 냉각 프로파일을 나타낸다. 도 5는 폴리머 1의 DSC 가열 프로파일을 나타낸다.

[0122] *밀도*

[0123] 밀도를 ASTM D-792에 따라 측정하였다. 측정된 밀도는 "퀵(quick) 밀도"이다, 즉 밀도는 성형 시간으로부터 1시간 후에 결정되었다.

[0124] *높은 코모노머 함량(HCC) 방법*

[0125] 상업적 결정화 용출 분획화 기기(CEF)(Polymer Char, Spain)를 사용하여 고온 열구배 상호작용 크로마토그래피(TGIC) 측정을 수행하였다(Cong, et al., Macromolecules, 2011, 44 (8), 3062-3072). HYPERCARB 칼럼(100 X 4.6 mm, Part# 35005-104646, Thermo Scientific)을 분리를 위해 사용하였다. 27 마이크론 유리 구슬(카탈로그 # GL01918/20-27um, MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla, MO, USA)이 충전된 "8 cm X 0.48 cm(3/16 인치 ID)" 스테인레스강 칼럼을 CEF 기기의 상부 오븐에서 IR 검출기 전면에 설치하였다. 실험적 파라미터는 하기와 같았다: 상부 오븐/전달 라인/바늘 온도 150℃, 용해 온도 160℃, 용해 교반 설정 2, 샘플 로딩 부피 0.400 mL, 펌프 안정화 시간 15초, 세정 칼럼의 펌프 유속 0.500 mL/m, 칼럼 로딩의 펌프 유속 0.300 ml/분, 안정화 온도 150℃, 안정화 시간(칼럼 로딩 전) 3.0분, 안정화 시간(칼럼 로딩 후) 1.0분, SF(가용성 분획) 시간 3.0분, 150℃부터 30℃까지의 냉각 속도 3.00℃/분, 냉각 공정 동안의 유속 0.00 ml/분, 30℃부터 160℃까지의 가열 속도 2.00℃/분, 160℃에서의 등온 시간 10분, 용출 유속 0.500 mL/분, 및 주사 루프 크기 140 마이크로리터.

[0126] 샘플을 ODCB(아래 정의됨) 중 4.0mg/ml의 농도로 60분 동안 160℃에서 PolymerChar 자동시료주입기로 제조하였다. 실리카겔 40(입자 크기 0.2~0.5 mm, 카탈로그 번호 10181-3, EMD)을 사용 전에 약 2시간 동안 160℃에서

진공 오븐에서 건조하였다. 2,5-디-ter-부틸-4-메틸페놀(1.6 그램, BHT, 카탈로그 번호 B1378-500G, Sigma-Aldrich) 및 실리카겔(5.0 그램)을 2 리터 오르토-디클로로벤제(ODCD, 99% 무수물 등급, Sigma-Aldrich)에 첨가하였다. 상기 "ODCB 함유 BHT 및 실리카 겔"을 이제 "ODCB"로 부른다. 상기 ODCB에 사용 전에 1시간 동안 건조 질소(N_2)로 살포하였다.

[0127] TGIC 데이터를 PolymerChar(Spain) "GPC One" 소프트웨어 플랫폼 상에서 가공하였다. 7.0 mL ODCB가 충전된 10 mL 바이알에 약 4 내지 6 mg 에이코산, 14.0 mg 아이소택틱 단독중합체 폴리프로필렌 iPP(폴리에틸렌 당량 150,000 내지 190,000 g/몰로 보고된 분자량 Mw, 및 다분산도(Mw/Mn) 3.6 내지 4.0), 및 14.0 mg 단독중합체 폴리에틸렌 HDPE(코모노머 함량 제로, 폴리에틸렌 당량 115,000 내지 125,000 g/몰로 보고된 Mw, 및 다분산도 2.5 내지 2.8)의 혼합물로 온도 보정을 수행하였다. 용해 시간은 160℃에서 2시간이었다.

[0128] 보정 공정(에이코산 용출 및 HDPE 용출을 위해 30℃ 내지 150℃)은 하기 단계로 구성되었다:

[0129] 가열 속도에 따라 용출 동안 각각의 등온 단계에 대한 용출 온도를 외삽하는 단계(도 1에 실증됨).

[0130] 지연 용적을 계산하는 단계. 에이코산 피크(y-축)가 30.0℃에서의 용출 속도와 일치하도록 IR 측정 채널 크로마토그램(y-축)에 대응하는 온도(x-축)를 이동시켰다. 지연 용적은 온도 차이(30.0℃-에이코산 피크의 실제 용출 온도)를 방법의 가열 속도로 나눈 다음 용출 유속을 곱해서 계산하였다.

[0131] 상기 동일한 지연 용적 조정으로 각각의 기록된 용출 온도를 조정하는 단계.

[0132] 30.0℃의 에이코산 용출 피크 온도를 유지하면서 HDPE 참조물이 150.0℃의 용출 피크 온도를 갖도록 가열 속도를 선형으로 스케일 조정하는 단계.

[0133] 폴리프로필렌의 피크 온도는 119.3-120.2℃로 관측되었으며, 이는 보정 방법의 검증이다.

[0134] TGIC의 폴리머 샘플에 대한 데이터 가공을 아래 기재한다.

[0135] 용매 블랭크(순수한 용매 주입)를 폴리머 샘플과 동일한 실험 조건에서 이용하였다. 폴리머 샘플용 데이터 가공에는 하기가 포함되었다: a) 각각의 검출기 채널에 대한 용매 블랭크의 공제, b) 보정 공정에서 기재된 바와 같은 온도 외삽, c) 보정 공정에서 결정된 지연 용적을 이용한 온도 보상, 및 d) 보정의 가열 속도에서 계산된 30℃ 내지 160℃ 범위로의 용출 온도 조정.

[0136] 크로마토그램을 PolymerChar "GPC One" 소프트웨어로 통합하였다. 피크가 높은 용출 온도에서 평탄한 기준선(블랭크 공제된 크로마토그램에서 거의 제로 값) 및 가용성 분획(SF)의 고온측 상 검출기 신호의 최소 또는 평탄한 영역으로 떨어지면 직선형 기준선을 가시적인 차이로부터 유도하였다.

[0137] 피크가 평탄한 기준선 영역(블랭크 공제된 크로마토그램에서 거의 제로 값)으로 떨어지면 온도 통합 상한을 가시적인 차이에 기반하여 확립하였다. 온도 통합 하한을 가용성 분획을 포함하는 크로마토그램과 기준선의 교점에 기반하여 확립하였다. "높은 코모노머 함량(HCC)"은 온도 ≤ 65.0℃에서 물질 용출의 중량 백분율로 정의된다. IR 측정 채널을 65.0℃ 이하 온도에서 적분하고, 상기 값을 IR 측정 채널의 전체 적분으로 나누어 HCC를 계산하였다. 예시적 크로마토그램을 도 6에 나타낸다.

[0138] *종래의 GPC*

[0139] 고온 겔 투과 크로마토그래피(HT GPC) 시스템은 Agilent의 PL-220 모델, 또는 PolymerChar의 GPC IR 모델로 구성되었다. 칼럼 및 회전 컨베이어 구획을 140℃에서 작동시켰다. Three Polymer Laboratories의 "10-㎛ 혼합-B 칼럼"을 1,2,4-트리클로로벤젠 용매와 함께 사용하였다. 샘플을 "50 mL 용매 중 0.1 g 폴리머" 농도에서 제조하였다. 샘플을 제조하기 위해 사용된 용매는 "200 ppm의 항산화제 BHT"를 함유한다. 160℃에서 4시간 동안 가볍게 진탕하여 샘플을 제조하였다. 주입 용량은 200 마이크로리터였고, 유속은 1.0 mL/분이었다. GPC 칼럼 세트의 보정을 Agilent에서 구매한 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물으로 수행하였다. 아래 식 1을 이용해서 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 폴리에틸렌 분자량으로 변환하였다:

[0140] $M_{폴리에틸렌} = A(M_{폴리스티렌})^B$ (식 1),

[0141] 식 중, M은 분자량이고, A는 0.4316의 값이고, B는 1.0이다(참고문헌: T. Williams and I. M. Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let, 6, 621 (1968)). 로그 분자량 보정을 용출 용적의 함수로 구축하기 위해 3차 다항식을 결정하였다. 폴리에틸렌 당량 분자량 계산을 "GPC One" 소프트웨어(PolymerChar)를 이용해서 수행하였다. 수 평균 및 중량 평균 분자량을 하기 식 2 및 식 3에 따라 계산하였다:

[0142] $$M_n = \frac{\sum^{i} Wf_i}{\sum^{i} Wf_i / M_i} \quad \text{(식 2)},$$

[0143] $$M_w = \frac{\sum^{i} Wf_i * M_i}{\sum^{i} Wf_i} \quad \text{(식 3)}.$$

[0144] 식 2 및 3에서, Wf_i는 i-번째 성분의 중량 분율이고, Mi는 i-번째 성분의 분자량이다. 중량-평균 분자량 Mw의 정밀도는 < 2.6%이다. 상기 정밀도를 달성하기 위해 복제 분석을 수행할 수 있다.

[0145] *펠렛 유동능 시험 방법*

[0146] 펠렛-대-펠렛 점착성을 정량하기 위해, 깔때기 시험을 개발하였다. 상기 시험은 증가된 입자간 상호작용(점착성)이 경사 깔때기 밖으로의 방출 속도를 감소시킬 것이라는 기본 개념에 기반한다. 방출 속도 변화는 폴리머 펠렛의 표면 특성(즉, 점착성) 변화에 관련될 수 있다.

[0147] 시험 장치(도 2 참고)는 실린더(4.15 인치 직경)에 부착된 경사 유리 깔때기로 구성된다. 원통형 섹션이 필요한 수용력을 제공하므로, 상당량의 펠렛이 작은 값의 방출 시간의 구별 문제를 배제하기 위해 시험될 수 있다. 시험을 통계적 목적으로 5회 반복하였다.

[0148] 펠렛 방출 속도를 "받은 대로의" 샘플 상에서, 그리고 사전 규정된 보관 온도에서 사전-결정된 지속시간 동안 펠렛의 컨디셔닝 후에 측정하였다. 펠렛을 3주 동안 42℃에서 "열처리" 또는 "숙성"시켰다. 컨디셔닝된 펠렛을 21℃에서 밤새 냉각하여 일정한 온도를 달성하였다.

[0149] 상기에서 논의된 바와 같이, 폴리머(약 2500 g; 펠렛 형태; 30 ± 10 펠렛/g)를 3주 동안 42℃에서 오븐에서 열처리하였다. 폴리머를 오븐에서 제거하고, 21℃에서 12시간 동안 냉각하도록 두었다. 깔때기에 폴리머 펠렛(2500 g)을 충전하고, 깔때기로부터 펠렛의 전체 방출 시간을 측정하고, 방출 속도를 아래 식을 이용해서 계산하였다.

[0150] *방출 속도 또는 유동능(g/s) = 깔때기 내 펠렛의 양(g)/방출에 걸리는 시간(s)*

[0151] 유동능은 펠렛 점착성의 지표이다. 유동능 120 g/s는 폴리머 펠렛의 허용가능한 취급 특성을 달성하기 위해 필요한 최소 유속으로 결정되었다. 그러나 폴리머 펠렛의 더 나은 취급을 위해 더욱 높은 속도가 바람직하다. 더 높은 펠렛 유동능 값은 더 많은 자유 유동 및 더 적은 점착성 펠렛에 대응한다. 도 3은 펠렛 유동능과 HCC(%) 수준의 상관관계를 도시한다(유동능(g/s) = -12.6 x HCC(%) + 186).

[0152] *황색도 지수(YI)*

[0153] 황색도 지수(YI) 값을 ASTM D6290-05(방법 제목: 플라스틱 펠렛의 컬러 결정을 위한 표준 시험 방법)를 이용해서 펠렛 상에서 결정하였다. 황색도 지수(YI)는 균일한, 비형광성, 거의-무색의 투명한 또는 거의-백색의 반투명한 또는 불투명한 플라스틱의 일광 조명 하에 황색도(또는 황색도 변화)의 샘플 회전기를 포함하는 BYK-Gardner 모델 9000 분광측정기를 이용한 기기 측정이다. 측정을 펠렛(250 g) 상에서 비색계로 수득된 값에 기반하여 수행하였다. 시험 방법은 플라스틱 펠렛의 컬러 분석에 적용 가능하다. 폴리머 컬러는 주로 유기 불순물에 기인하였다. 무기 불순물도 컬러에 영향을 미칠 수 있다.

[0154] *폴리올레핀류의 원소 함량*

[0155] 폴리머 샘플의 원소 함량을 ASTM D6247-10, "파장 분산성 X-선 형광 분광측정에 의해 폴리올레핀류의 원소 함량 결정을 위한 표준 시험 방법"에 따라 결정하였다. 상기 시험 방법은 폴리올레핀류에서 원소 함량의 결정을 위한 일반적인 절차를 기재한다. 전형적인 요소에는 첨가제, 촉매 및 반응기 공정이 기여하는 것들이 포함된다. 상기 연구를 위해 PANalytical Axios X-선 분광기를 사용하였고, 제조자의 권고 지침을 SuperQ 소프트웨어를 이용하여 보정을 위해 사용하였다. 각각 폴리올레핀 단독중합체 중 공지된 양의 무기 첨가제의 균일한 분산물을 함유하는 보정 표준물을 제조하였다. 표준물을 독립적인 분석 기술, 예컨대 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광측정, XRF 기본 파라미터 분석, 중성자 활성화 분석, 및 공지된 질량 첨가를 사용해서 분석하였다. 펠렛 샘플 및 보정 표준물을 이하에서 논의된 바와 같이 플라크로 압축 성형하였다. XRF 기기가 보정된 후, 미공지물을

측정하고 원소 농도를 계산하였다.

[0156] 상업적 Buehler SimpliMet 3000 자동 실장 프레스를 이용해서 폴리머 샘플(10 g)을 사용하여 플라크를 형성하였다. SimpliMet 3000은 동일 절차에서 1 또는 2개 샘플을 성형할 수 있는 프로그래밍가능한 고온 프레스이다. 성형 조건은 하기와 같았다: 가열 시간 2분, 냉각 시간 3분, 압력 1200 psi, 온도 약 180℃F, 로딩 전 압력 200 psi, 몰드 크기 2 인치 직경.

[0157] 실험

[0158] *A. 대표적 중합 - 개요*

[0159] 각각의 폴리머를 연속 용액 중합으로 제조하였다. 모든 시약(모노머, 코모노머, 수소, 용매)을 용매 캐리어 공급 스트림 내로 용해시키고 재순환된, 단일 루프 반응기 내로 주입하였다. 용매는 ISOPAR E였다.

[0160] 촉매는 (티타늄, [*N*-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-테트라메틸-2,4-사이클로펜타디엔-1-일]실란아미네이토(2-)-κ*N*][(1,2,3,4-η)-1,3-펜타디엔]-)이었다. 두 공촉매를 사용하였다: 트리스(2,3,4,5,6,-펜타플루오로페닐)보란 및 변형된 메틸알루미녹산. 두 공촉매를 주입 전에 혼합하고, 상기 혼합물을 촉매와 별도로 반응기로 공급한다.

[0161] 공급물 중 및 반응기 중 알파-올레핀 코모노머(1-옥텐) 농도를 이용하여 폴리머 밀도를 조절하였고, 수소 농도를 이용하여 폴리머의 용융 점도(또는 분자량)를 조절하였다. 각각의 중합을 온도 110 내지 140℃, 및 반응 압력 40 내지 50 barg에서 수행하였다. 미반응 시약 및 용매를 제거하기 위해, 반응기 생성물 스트림을 추가 단위 공정을 통해 통과시켰다. 이어서 폴리머 용융물을 펠렛으로 압출하였다. 폴리머를 ppm 양의 IRGANOX 1010으로 안정화하였다.

[0162] 특정 반응기 조건이 폴리머의 "고 코모노머 함량(HCC)" 값에 영향을 주는 것으로 나타났다. 폴리머의 HCC를 조절하기 위해 이용된 주요 반응기 조건 또는 파라미터는 하기와 같다: i) 반응기 온도, ii) 에틸렌 농도, iii) 코모노머 농도, iv) 폴리머 농도, v) 반응기 혼합 레이놀즈 수, vi) 반응기 체류 시간, 및 vii) 반응기 루프 재순환비. 또한, 무기 또는 금속 불순물의 양을 모니터링하기 위한 주요 파라미터가 반응기 촉매 효율인 것으로 나타났다.

[0163] 폴리머의 HCC 값을 감소시키기 위해 필요한 일반적인 반응기 파라미터는 하기와 같다:

[0164] i. 높은 반응기 에틸렌 농도,

[0165] ii. 낮은 코모노머 농도,

[0166] iii. 높은 반응기 혼합 레이놀즈 수,

[0167] iv. 높은 반응기 체류 시간, 및

[0168] v. 높은 반응기 루프 재순환비.

[0169] 중합 조건의 요약을 아래 표 1에 나타낸다. 폴리머 특성을 아래 표 2에 열거한다.

[0170] 표 2에 나타낸 바와 같이, 폴리머 1은 낮은 HCC 값 및 높은 펠렛 유동능을 가졌다. 폴리머 1의 전반적으로 더 낮은 무기물 함량은 상기 폴리머의 압출에서 다이 빌드-업을 감소시키고 상기 폴리머를 포함하는 조성물로부터 형성된 필름 또는 코팅에서의 헤이즈를 감소시키는 것을 도울 것이다. 또한, 폴리머 1의 더 낮은 Tm은 상기 폴리머의, 예를 들면 접착제 제형에서의 저온 적용을 허용할 것이다.

[0171] 표 1: 중합 조건

반응기 특성	폴리머 1	폴리머 2	폴리머 3	폴리머 4	폴리머 5
온도(℃)	125	120	140	130	140
압력(Barg)	50	50	50	50	50
에틸렌 농도(kg/m3)	14.0	14.0	8.0	14.0	8.0
폴리머 농도(wt%)	38	35	45	45	45
1-옥텐 농도(kg/m3)	71.1	63.5	52.1	70.0	57.3
레이놀즈 수	8330	7484	5020	2310	4407
체류 시간(분)	25	25	12	25	12
재순환 비	24	24	17	24	17
촉매 효율(lb 폴리머/lb 촉매 금속)	4,000,000	800,000	2,000,000	600,000	1,000,000

[0172]

[0173] 표 2: 폴리머 특성(폴리머 중량을 기준으로 한 각각의 ppm 양)

폴리머 특성	폴리머 1	폴리머 2	폴리머 3	폴리머 4	폴리머 5
밀도(kg/m^3)	870.2	870.9	871.8	874.4	867.7
용융 점도(cP)	8518	7828	8428	18656	7138
Tm(℃)*	69.8	71.4	-	74.9	70.6
황색도 지수	1.00	0.19	-0.79	-1.42	-1.59
펠렛 계수(펠렛/g)	28	32	32	34	30
펠렛 유동능(g/s)	174.4	156.4	120.9	154.5***	86.3
HCC(%)	3.9	4.7	8.5	2.5	7.1
"Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Zn, Ti, Zr 및 Hf"의 무기물 함량(ppm)**	58.2	565.2	398.0	NA	NA
"Al, Ca, Cl, Mg, Na, S, P, Zn, Ti 및 Zr"의 무기물 함량(ppm)**	57.2	564.2	397.0	NA	NA
"Al, Na 및 Mg"의 무기물 함량(ppm)**	31.4	476.4	331.8	NA	NA
"Ca"의 무기물 함량(ppm)**	5.0	5.2	5.0	NA	NA

[0174]

[0175] * Tm은 최고 열류가 관측되는 온도로 정의되는 "최고 피크 용융 온도"이다. 예를 들면, 도 5를 참고하라.

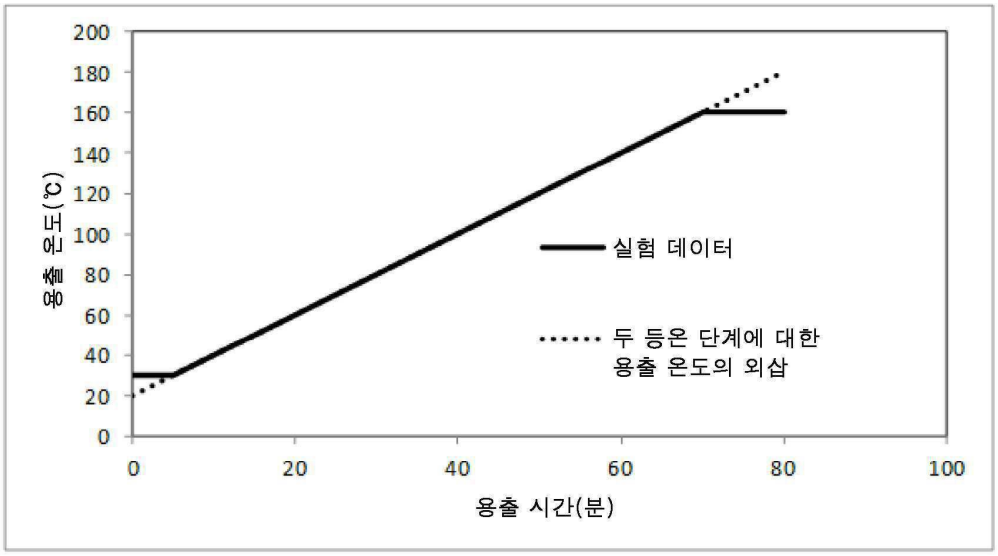
[0176] ** 각각의 Al, Ca, Cl, Mg, S, P, 및 Zn에 대해 검출 수준 미만(5 ppm 미만)인 무기물/금속은 5.0 ppm으로 추정하였다. 각각의 Ti, Zr 및 Hf에 대해 검출 수준 미만(0.5 ppm 미만)인 무기물/금속은 0.5 ppm으로 추정하였다. Na에 대해 검출 수준 미만(20.0 ppm 미만)인 무기물/금속은 20.0 ppm으로 추정하였다.

[0177] *** 펠렛 유동능은 하기 식으로부터 결정하였다: 유동능 (g/s) = -12.6 x HCC(%) + 186.

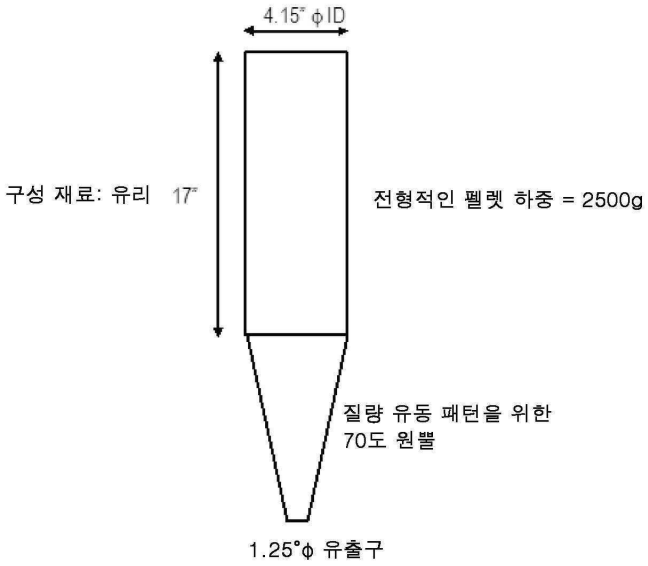
[0178] NA = 이용불가능.

도면

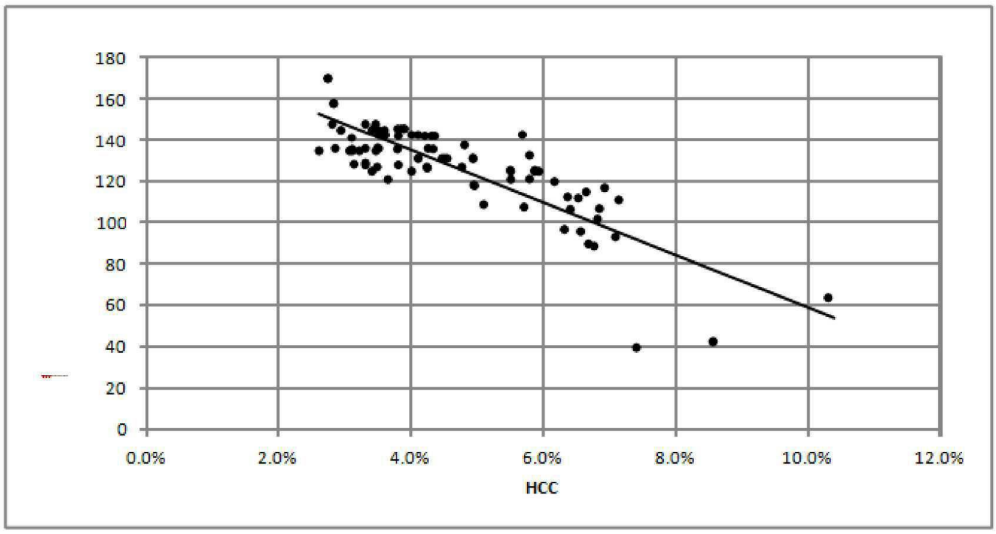
도면1


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
용출 온도(℃)
0
20
40
60
80
100
용출 시간(분)
실험 데이터
두 등온 단계에 대한
용출 온도의 외삽

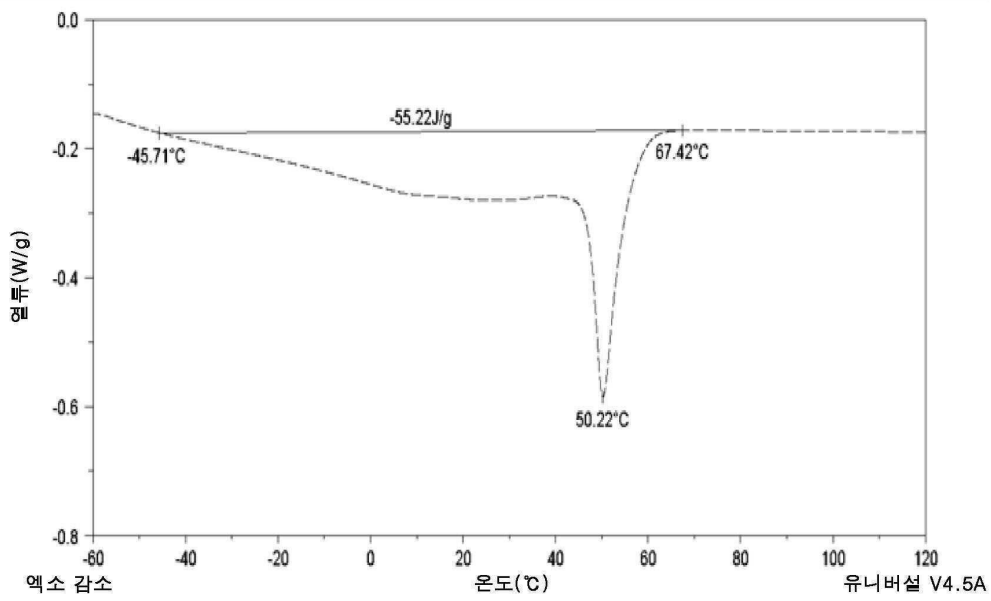
도면2


4.15" ϕ ID
구성 재료: 유리
17"
전형적인 펠렛 하중 = 2500g
질량 유동 패턴을 위한
70도 원뿔
1.25"ϕ 유출구

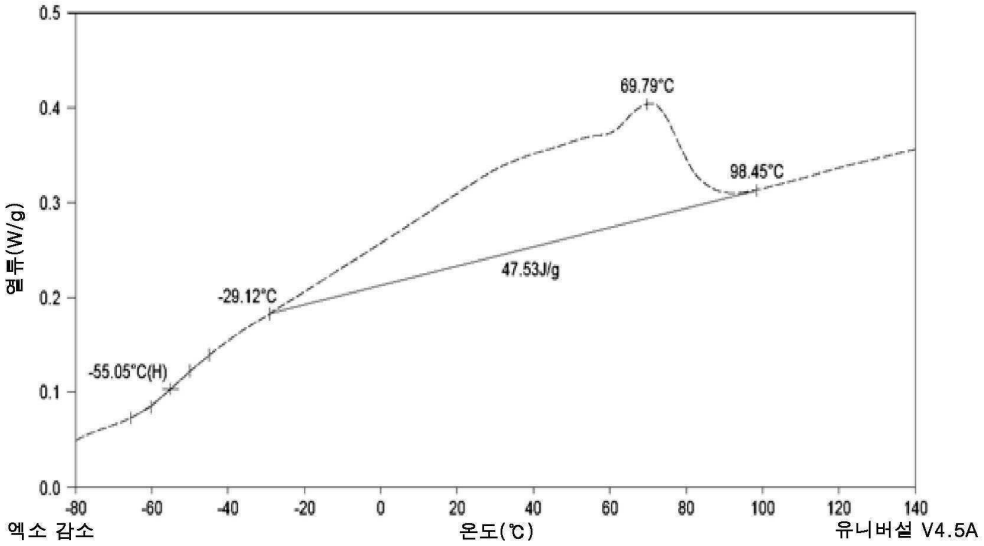
도면3


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0.0%
2.0%
4.0%
6.0%
8.0%
10.0%
12.0%
HCC

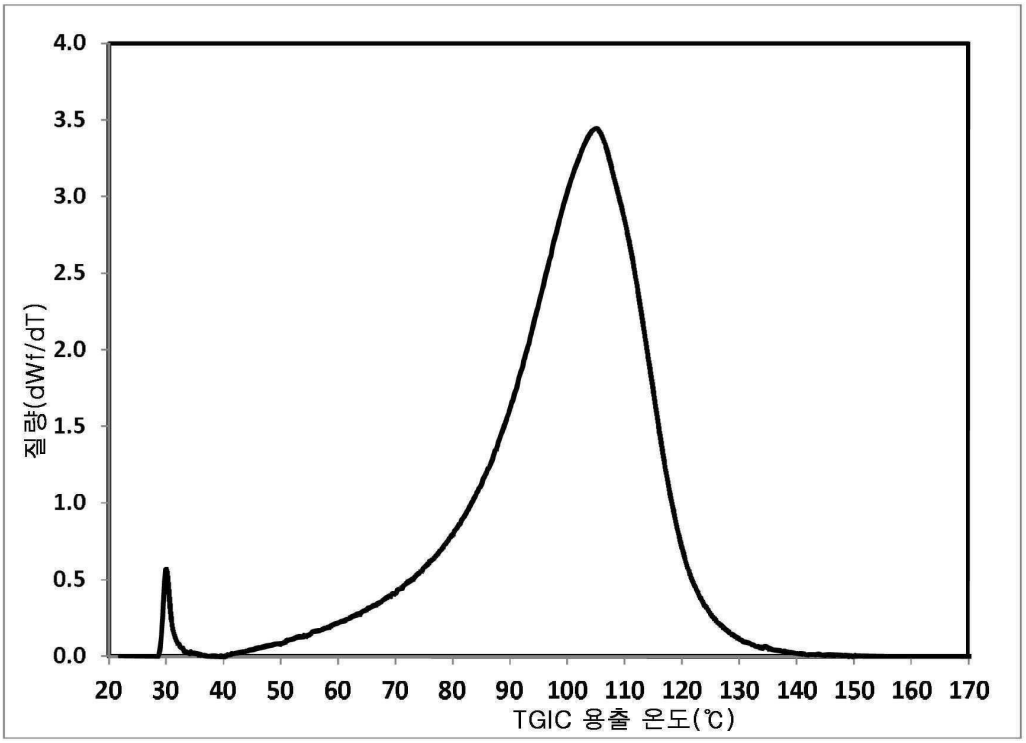
도면4


0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-55.22J/g
-45.71°C
67.42°C
50.22°C
열류(W/g)
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
엑소 감소
온도(℃)
유니버설 V4.5A

도면5


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
열류(W/g)
69.79°C
98.45°C
47.53J/g
-29.12°C
-55.05°C(H)
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120
140
엑소 감소
온도(℃)
유니버설 V4.5A

도면6


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
질량(dWf/dT)
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
TGIC 용출 온도(℃)