



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0020053
(43) 공개일자 2007년02월16일

(21) 출원번호 10-2006-7025243

(22) 출원일자 2006년11월30일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년11월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/014877

(87) 국제공개번호 WO 2005/108484

국제출원일자 2005년04월29일

국제공개일자 2005년11월17일

(30) 우선권주장 10/835,755 2004년04월30일 미국(US)

(71) 출원인 세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피
미국, 텍사스 77380, 더 우드랜즈스, 식스 파인스 드라이브 10001

(72) 발명자 크리쉬나스웨이미, 라젠드라 케이
미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 엔. 파크 힐 루프 324
양, 링
미국, 오클라호마 74006, 바틀스빌, 몬트로즈 드라이브 2917

(74) 대리인 강명구

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 압력 파이프에 사용하기 위한 HDPE 수지 및 관련 응용

(57) 요약

본원 발명은 이정 폴리에틸렌 수지를 제공하는데, 여기서 고분자량의 에틸렌 코폴리머 성분은 전형적으로 비교적 협소한 분자량 분포를 가지는데, 단쇄 분지 함량은 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정하다. 본원 발명의 수지는 전형적으로 개선된 강성 및 저속 균열 전파 성질에 대한내성으로 특징되며, 이것은 본원 발명의 수지를 압력 파이프 적용에 유용하게 만든다.

특허청구의 범위

청구항 1.

다음을 포함하는 조성물:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 250 내지 1,000 kg/mol의 M_w 분자량 범위에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 275 내지 800 kg/mol의 M_w 분자량 범위에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 300 내지 600 kg/mol의 M_w 분자량 범위에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지의 수는 5 내지 7임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지의 수는 6임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분 및 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 50 내지 60 중량부의 고분자량 성분 및 50 내지 40 중량부의 저분자량 성분을 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분은 3 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 모노-1 올레핀 코-모노머 및 에틸렌의 코폴리머를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 2.5 이하의 M_z/M_w 에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 300 내지 600 kg/mol 범위의 M_w 분자량 범위에서 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 5 내지 7임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 상기 저분자량 성분의 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 M_w 가 25 내지 60 kg/mol임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 상기 저분자량 성분의 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 M_w 가 30 내지 50 kg/mol임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 유변학적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 30 이하의 M_w/M_n 및 10 이하의 M_z/M_w 을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 18 이하의 M_w/M_n 및 5 이하의 M_z/M_w 을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제 1항에 있어서, 1.5 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성 및 0.94 g/cc 이상의 밀도에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

제 1항에 있어서, 2 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성 및 0.94 g/cc 이상의 밀도에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19.

제 1항에 있어서, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 1000 시간 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20.

제 1항에 있어서, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 3000 시간 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21.

제 1항에 있어서, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 5000 시간 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 22.

제 1항에 있어서, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 6000 시간 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 23.

제 1항에 있어서, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 6000 시간 이상이고, 밀도가 0.94 g/cc 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 24.

제 1항에 있어서, 샤르피 충격 인성이 2 J보다 크고, 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 값이 6000 시간 이상임에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 25.

제 1항에 있어서, 1.5×10^5 Pa-sec 이하의 η_0 에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 26.

제 1항에 있어서, 1×10^5 Pa-sec 이하의 η_0 에 의하여 더욱 특징됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 27.

제 1항 내지 26항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 제품.

청구항 28.

제 1항 내지 26항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 제품에 있어서, 제품은 파이프, 컨테이너, 가정용품, 필름, 필름 제품, 드럼, 연료 탱크, 지오멤브레인, 또는 라이너임을 특징으로 하는 제품.

청구항 29.

제 1항 내지 26항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 PE-100 파이프.

청구항 30.

제 1항의 조성물을 용융 상태에서 다이를 통하여 압출하여 PE-100파이프를 형성하는 단계, 및 상기 파이프를 냉각시키는 단계를 포함하는 PE-100 파이프 제조 방법.

청구항 31.

다음을 포함하는 조성물의 제조 방법:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는, 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는, 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분.

청구항 32.

다음을 포함하는, 유체 에틸렌 조성물을 압출하는 단계를 포함하는 폴리머 필름 제조 방법:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분.

청구항 33.

이중 촉매를 가지는 하나의 중합 반응기에서 고분자량 성분과 저분자량 성분을 촉매적으로 중합하는 단계를 포함하는, 제 1항의 조성물을 제조하는 방법.

청구항 34.

두 개 반응기(dual reactor)에서 고분자량 성분과 저분자량 성분을 촉매적으로 중합하는 단계를 포함하는, 제 1항의 조성물을 제조하는 방법.

청구항 35.

제 34항에 있어서, 상기 두 개의 반응기들은 순차적으로 작동됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

제 34항에 있어서, 상기 두 개의 반응기들은 동시에 작동됨을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

발명의 기술 분야

본원 발명은 폴리올레핀 조성물, 폴리올레핀 조성물을 제조하는 방법, 폴리올레핀 조성물을 사용하는 제조 부품, 및 폴리올레핀 조성물을 사용하는 제조 부품의 제조 방법 분야에 관계한다.

배경기술

발명의 배경

폴리에틸렌(PE)은 매년 1천만 메트릭톤이 넘는 비율로 USA에서 소비된다. 폴리에틸렌의 반-결정질 성질은 폴리에틸렌을 많은 상품들 및 특수한 적용을 위해 선택되는 물질이 되게 한다. 결정질성은 PE에 강성, 강도, 가스 이동에 대한 장벽, 화학적 내성, 및 규모적 안정성과 같은 많은 바람직한 특징들을 제공한다. 비결정질 상은 인성 및 저속 균열 성장에 대한 내성과 같은 기여를 제공할 수 있다.

현재, 물, 가스, 및 그밖의 다른 유체 운반 적용에 사용되는 고강성 파이프를 제조하기 위하여 다양한 PE 수지가 사용될 수 있다. PE-100, MRS 10 또는 ASTM D3350, 전형적인 셀 분류 345566C로 분류되는 폴리에틸렌 파이프는 더욱 높은 압력 비율을 요하는 조건하에서 사용하기에 특히 바람직하다. PE-100 분류를 수득하기 위하여, PE-100 파이프는 강성, 저속 균열 성장에 대한 내성, 화학적 공격에 대한 내성, 및 저온 인성(고속 균열 전파로 표현됨)을 구체화한 특정 기준을 만족시켜야 한다. 또한, 이러한 파이프는 상승된 온도에서 압력하에 결정되는 변형 기준을 만족시켜야 한다. 작은 직경(1인치 내지 12인치 직경) 및 큰 직경(12 인치보다 큰 직경)의 PE-100 파이프 모두를 제조하기 위하여 사용될 수 있는 수지는 2003년 10월 23일에 공개된 미국 특허 제 6,827,678호에 기재되어 있는데, 이는 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다.

또한 PE-100 파이프가 인성을 보이는 것이 바람직하다. 이러한 특성은 파이프가 땅 밑에 매장되거나 파이프가 거친 슬러리나 연마 슬러리를 운반하는데 사용되는 경우와 같은 많은 폴리에틸렌 파이프 적용에서 중요할 수 있다. 따라서 개선된 물리적 성질 및 충격 내성을 가지는 수지 및 이로부터 제조된 PE-100 파이프가 필요하다.

발명의 설명

본원 발명은 폴리올레핀 조성물, 폴리올레핀 조성물 제조 방법, 폴리올레핀 조성물을 사용하는 제조 부품, 및 폴리올레핀 조성물을 사용하는 파이프와 그밖의 다른 제조 부품의 제조 방법에 관계한다. 더욱 구체적으로는, 본원 발명은 PE-100 분류 에틸렌 파이프의 제조 및 개선된 인성을 가지는 파이프 제조에 사용되는 수지에 관계한다.

본원 발명은 폴리에틸렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌 수지, 폴리에틸렌 수지의 제조 및 사용 방법, 폴리에틸렌 조성물을 사용하는 제조 부품, 폴리에틸렌 조성물을 사용하는 제조 부품의 제조 방법을 포함한다. 폴리머 블렌드(blend)를 고찰하는 과

정에서, 샤르피 충격 인성 및 고-응력 PENT 저속 균열 성장 내성값과 같은 측정치에 의하여 나타내어지는, 다분산성, 단쇄 분지 분포, 장쇄 분지, 유연적 성질 등과 같은 성질들의 유용한 조합을 제공하는 고성능 폴리머 조성물이 개발되었다. 예를 들면, 본원 발명의 수지는 다른 많은 용도 중에서도 압력 파이프 적용에 적합한 가공 특성 및 성질을 보인다.

한 양태에서, 본원 발명은, 블렌드가 PE100 HDPE 수지로서 적격을 가지기 위한 몇 가지 기준을 만족시키도록, 두 가지 상이한 폴리에틸렌 블렌드를 제공한다. 본원 발명의 폴리에틸렌 성분은 전형적으로 Ziegler-Natta-타입 또는 메탈로센-타입 촉매를 순차적이거나 동시적 반응기를 사용하여 제조될 수 있다. 폴리머 블렌드를 포함하는 폴리머 조성물은 당해 분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있는데, 이 방법에는 두 가지 상이한 에틸렌 폴리머를 혼합하는 것, 또는 순차적 또는 동시적 반응기를 사용하여 촉매적으로 폴리머를 제조하는 것을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, PE100 수지를 제조하기 위한 현재의 상업적인 접근은 분자량과 단쇄 분지(SCB) 함량을 달리함으로써 특정되는 두 가지 폭넓은 분자량 분포(MWD) 폴리에틸렌을 혼합하는 것을 포함한다.

또다른 양태에서, 본원 발명은 MWD에 걸쳐 실질적으로 균일한 단쇄 분지(SCB) 분포를 가지는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분, 및 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분을 포함하는 폴리머 조성물을 제공한다.

본원 발명의 또다른 양태는 다음을 포함하는 조성물이다:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량의 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량의 성분.

한 양태에서, 저분자량 및 고분자량 성분의 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 낮은 수준의 유연적으로 중요한 긴 분지로 특징된다. 전형적으로, 조성물은 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분 및 55 내지 25 중량부의 저 분자량 성분을 포함할 수 있다. 또한, 고분자량 성분의 에틸렌 코폴리머는 250 내지 1,000 kg/mol 범위의 M_w 분자량으로 더욱 특징될 수 있다. 또 다른 양태에서, 1000개의 골격 탄소 당 단쇄 분지(SCB)의 수는 5 내지 7일 수 있다.

또한 본원 발명의 또다른 양태는 폴리머 조성물인데, 여기서 폴리머 블렌드 조성물에 대한 레이저-노출된 실온 샤르피 에너지 및 고-응력 PENT(3.8 MPa 초기 부하를 사용하는 표준 PENT)는 예외적인 성능을 나타낸다. 본 양태에서, 예를 들면, 조성물은 1.5 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성, 및 0.94 g/cc 이상의 밀도로 특징될 수 있다. 또다른 양태에서, 조성물은 2 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성, 및 0.94 g/cc 이상의 밀도로 특징될 수 있다. 또한 본원 발명의 폴리머 블렌드 조성물은 3.8 MPa 초기 부하에서의 고-응력 PENT 저속 균열 성장 내성값이 1000 시간 이상, 3000 시간 이상, 5000 시간 이상, 또는 6000 시간 이상으로 특징될 수 있다.

또한 또 다른 양태에서, 본원 발명은 다음을 포함하는 조성물을 포함하는 제품을 제공한다:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분. 본 양태에서, 제품은 파이프, 컨테이너, 가정용품(utensil), 필름, 필름 제품, 드럼, 연료 탱크, 지오멤브레인, 라이너 등이 될 수 있다. 또한, 제품은 PE-100 파이프를 포함할 수 있다.

본원 발명은 또한 본원에 개시된 용융 상태의 폴리머 조성물을 다이얼 통해 압출하여, PE-100 파이프를 형성하는 단계, 및 상기 파이프를 냉각시키는 단계를 포함하는 PE-100 파이프 제조 방법을 제공한다.

또한, 본원 발명은 다음을 조합하는 단계를 포함하는 조성물 제조 방법을 제공한다:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는, 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분; 및

b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는, 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분.

또한 본원 발명은 본원에 개시된 유체 폴리머 조성물을 압출하는 단계를 포함하는 폴리머 필름 제조 방법을 제공한다.

이러한 그리고 그밖의 다른 본원 발명의 특징들, 양태들, 구체예들, 그리고 이점들은 다음의 상세한 설명을 참고하면 더욱 명확해질 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 상세한 설명

본원 발명은 폴리에틸렌 수지 조성물, 폴리에틸렌 조성물의 제조 및 사용 방법, 폴리에틸렌 조성물을 사용하는 제조 부품, 및 폴리에틸렌 조성물을 사용하는 제조 부품의 제조 방법을 제공한다. 그러므로, 본원 발명은 고성능 물질을 산출하는, 다분산성, 단쇄 분지 분포, 장쇄 분지, 유연적 성질 등과 같은 유용한 성질들의 조합에 의하여 특징되는 폴리머 조성물을 제공한다. 고성능 특징은 개선된 인성 및 상기 수지들의 저속 균열 전파 성질에 대한 내성에 의하여 증명될 수 있는데, 이것은 압력 파이프 적용에서 이들의 유용성을 설명한다.

한 양태에서, 본원 발명은 고분자량 성분 및 저분자량 성분을 포함하는 이정(bimodal) 수지를 제공한다. 전형적으로, 고분자량 성분은 다음에 의하여 특징될 수 있다: 1) 비교적 협소한 분자량 분포; 2) 분자량 분포 전체에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지 분포 및 3) 유연적으로 중요한 상당량의 긴 분지들의 부재. 전형적으로 저분자량의 성분은 유연학적으로-중요한 긴 분지들을 낮은 수준으로 포함한다. 본원 발명의 수지는 전형적으로, 샤프피 충격 인성 및 고-응력 PENT에 의하여 측정되는, 저속 균열 성장 성질에 대한 내성과 개선된 인성에 의하여 특징된다. 또한 본원 발명은 폭넓은 분자량 분포 수지를 제공하는데, 여기서 단쇄 분지(SCB)는 고분자량 분포 말단에서 실질적으로 분리되어 있으며, 단쇄 분지 분포는 고분자량 말단 전체에 걸쳐 실질적으로 일정하다.

SCB가 고분자량 말단에서 실질적으로 분리되어 있는 본원 발명의 이정 수지 및 폭넓은 분자량 수지는 다양한 방법으로 제조될 수 있는데, 이 방법에는 성분 폴리머들의 블렌드를 물리적으로 혼합하는 것, 순차적 또는 멀티-존 반응기를 사용하는 중합법, 다성분 촉매를 사용하는 중합법 등이 있다. 따라서, 본원 발명의 조성물은 조성물을 제조하는 방법에 의하여는 제한되지 않는다.

폴리머 조성물의 성분

본원 발명은 고분자량 성분 및 저분자량 성분을 포함하는 이정 수지를 제공한다. 또한 본원 발명은 폭넓은 분자량 분포(MWD) 수지를 제공하는데, 여기서 이정 수지의 고분자량 성분에 대하여 본원에 개시된 특징들이 고분자량의 폭넓은 MWD 말단에서 발견된다. 그러므로, 본원 발명의 이정 수지의 고분자량 성분에 원인이 되는 성질, 특징, 또는 특성들이 또한 기재되며, 이들은 본원 발명의 폭넓은 분자량 분포 수지의 MWD의 고분자량 말단의 원인이 될 수 있다.

본원에서 사용되는 몇가지 대표적인 블렌드 성분들의 분자량 특성이 표 2에 제공된다. NMR을 사용하여 측정된 (1-헥센코-모노머로부터) 이들의 SCB 함량이 또한 같은 표에 나열되어 있다. HP-1과 HP-2 수지는 협소한-MWD의 고분자량 호모폴리머이며, HP-2의 분자량은 HP-1의 분자량 보다 현저히 더 높다. CP-1 수지는 협소한 MWD의 고분자량 코폴리머이며, 1000개의 골격 탄소 당 5.6 SCB를 가진다. CP-1 및 HP-1의 분자량 및 MWD는 유사하지만, 이들의 SCB 함량은 다르다. LCP-1 및 516-2 수지는 저분자량 블렌드 성분이며, LCP-1은 코폴리머이다. CP-1 및 LCP-1에서의 평균 SCB 함량은 최근 개발된 순차적 SEC-FTIR 기술(P.J.DesLauriers, D.C.Rohlfing 및 E.T.Hsieh, *Polymer*, 43, 159 (2002) 참조; 이는 본원에 참고문헌으로 편입되어 있다)을 사용하여 전체 MWD에 걸쳐 실질적으로 일정한 것으로 증명되었다. 그러므로 CP-1 및 LCP-1에서 평균 SCB의 함량은 이들의 MWD에 걸쳐 대략적으로 일정하다.

고분자량 성분. 한 양태에서, 본원 발명은 다음을 포함하는 조성물을 제공할 수 있다:

a) 3.5 이하의 M_w/M_n (다분산 지수 또는 PDI), 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개의 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분; 및

b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분.

그러므로, 본 양태에서, 고분자량 성분은 전형적으로 다음과 같이 특징될 수 있다:

1) 비교적 협소한 분자량 분포; 2) 분자량 분포 전체에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지 분포; 3) 유연적으로 중요한 긴 분지의 부재. 표 2는 본원 발명의 폴리머와 비교 폴리머 블렌드 모두를 제조하는데 사용되는 몇가지 대표적인 개별적 고분자량 폴리머 성분들에 대한 특성 데이터를 제공한다. 표 2에 열거된 고분자량 성분들은 CP-1, HP-1, HP-2, 및 516-1이다.

또다른 양태에서, 본원 발명의 고분자량 성분 폴리머는 유연학적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준으로 특징되는데, 이것은 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 전형적으로 1,500 Pa-sec/kg/mol 이하임을 의미한다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 1,000 Pa-sec/kg/mol 미만일 수 있으며, 또다른 양태에서는 700 Pa-sec/kg/mol 미만일 수 있다.

또한 본원 발명의 또다른 양태에서, 본원 발명의 고분자량 성분 폴리머는 유연적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 것으로 특징되는데, 이것은 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 100 내지 1,500 Pa-sec/kg/mol 임을 의미한다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 200 내지 1,000 Pa-sec/kg/mol, 또는 300 내지 700 Pa-sec/kg/mol 미만일 수 있다.

또다른 양태에서, 실시예 및 표에서 제공되는 본원 발명의 폴리머의 한 가지 특징은 그밖의 다른 것들 중에서도, 고분자량 성분이 전형적으로 메탈로센 촉매를 사용하여 제조되며, 폴리머의 단쇄 분지 분포는 MWD에 걸쳐 실질적으로 동일하다는 것이다. 비교해 보면, H516B 수지의 고분자량 성분(516-1)은 전형적인 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 제조되며, 그것의 SCB 분포는 MWD에 걸쳐 불균일하다(heterogeneous).

고분자량 성분의 비교적 협소한 분자량 분포는 낮은 다분산 지수에서도 알 수 있다. 그러므로, 본원 발명의 고분자량 성분은 3.5 이하의 M_w/M_n 에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있다. 또한 또다른 양태에서, 고분자량 성분은 3.3 이하 또는 3.1 이하의 M_w/M_n 에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있다. 비교하여 보면, 516-1의 다분산 지수는 4.5로 측정된다.

또한 본원 발명은, 한 양태에서 3 이하의 M_z/M_w 로 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분을 제공한다. 또다른 양태에서, 에틸렌 코폴리머는 2.7 이하의 M_z/M_w , 또는 2.5 이하의 M_z/M_w 에 의하여 특징될 수 있다.

전형적으로, 예를 들면, 실험적으로 결정된 250 내지 1000 kg/mol의 M_w 분자량 범위에서 분자량 분포 전체에 걸쳐 실질적으로 동일한 단쇄 분지 분포가 CP-1 고분자량 성분에 대하여 도 1에 나타나 있다. 도 1은 본원 발명의 고분자량 성분의 폴리머가 분자량 분포 전체에 걸쳐 평평하거나 실질적으로 평평한 단쇄 분지 프로파일을 가짐을 의미한다. 이러한 특징은 본원 발명의 폴리머의 단쇄 분지가 비교적 협소한 분자량 범위 전체에 걸쳐 실질적으로 일정한 채로 남아있음을 의미한다. 한 양태에서, 실질적으로 일정한 이라는 용어는 본원에서 1000개의 골격 탄소(1000C) 당 단쇄 분지(SCB)의 범위가 분자량 프로파일 전체에 걸쳐 전체 1 SCB/1000C 이하의 범위에 걸쳐 변화할 수 있음을 의미하는 것으로 사용된다. 즉, 1000개 골격 탄소 당 단쇄 분지(SCB) 범위의 변화는 전형적으로 폴리머의 분자량 프로파일 전체에 걸쳐 1 SCB/1000C 이하의 총 범위로, 분자량 프로파일 전체에 걸친 평균 SCB 함량으로부터 ± 0.5 SCB/1000C 정도 변화할 수 있다. 본원 발명의 고분자량 성분에 대하여, 1000개 골격 탄소 당 단쇄 분지(SCB)의 범위 변화는 또한 0.8 SCB/1000C 이하의 총 범위로, 분자량 프로파일 전체에 걸친 평균 SCB 함량으로부터 ± 0.4 SCB/1000C 정도 변화할 수 있다. 또한 또다른 양태에서, 본원 발명의 고분자량 성분은 1000개 골격 탄소 당 4 내지 8의 단쇄 분지(SCB)의 수로 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있다. 그러므로, SCB/1000C 수는 실질적으로 일정한 성질의 SCB/1000C 수와 상이한 변수 또는 측정치이다. 본 양태에서, SCB는 또한 4.5 내지 7.5 SCB/1000C, 5 내지 7 SCB/1000C, 또는 6 SCB/1000C 일 수 있다.

본원에서 고분자량 성분이라는 용어는 전형적으로 250 kg/mol 내지 1000 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 폴리머를 말한다. 또다른 양태에서, 고분자량 성분은 275 kg/mol 내지 800 kg/mol, 300 kg/mol 내지 600 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징될 수 있다.

또다른 양태에서, 본원 발명의 고분자량 성분은 3.5 이하의 M_w/M_n , 및 250 내지 1,000 kg/mol의 M_w 분자량 범위에서 MWD에 걸쳐 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있다. 또한 에틸렌 코폴리머는 3.5 이하의 M_w/M_n , 및 전형적으로 250 내지 1,000 kg/mol의 M_w 분자량 범위에서 MWD에 걸쳐 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 5 내지 7임에 의하여 특징될 수 있다.

본원 발명의 조성물은 원하는 수지 성질을 제공하기 위하여, 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분 및 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분을 포함할 수 있다. 또한, 본원 발명의 조성물은 50 내지 60 중량부의 고분자량 성분 및 50 내지 40 중량부의 저분자량 성분을 포함할 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 고분자량 성분은 에틸렌 및 또다른 α -올레핀(모노-1-올레핀)의 코폴리머를 포함할 수 있는데, 이 때 코폴리머는 0.001 내지 30 중량 퍼센트를 가질 수 있으며, 여기서 모노-1-올레핀은 3 내지 12개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

저분자량 성분. 한 양태에서, 본원에 개시된 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분 이외에도, 본원 발명은 전형적으로 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분을 포함할 수 있는데, 여기서 호모폴리머 또는 코폴리머는 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징될 수 있다. 또한, 저분자량 성분 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 25 내지 60 kg/mol, 또는 30 내지 50 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징될 수 있다. 표 2는 본원 발명의 폴리머 블렌드를 제조하는데 사용되는 몇가지 대표적인 저분자량 폴리머 성분 및 고분자량 폴리머 성분 각각에 대한 특징 데이터를 제공한다. 표 2에 열거된 저분자량 성분은 LCP-1 및 516-2이다.

또다른 양태에서, 본원 발명의 저분자량 성분 폴리머는 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 것으로 특징되는데, 이는 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 전형적으로 1,500 Pa-sec/kg/mol 이하임을 의미한다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 1,000 Pa-sec/kg/mol 미만, 그리고 또다른 양태에서는 700 Pa-sec/kg/mol 이하일 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 본원 발명의 저분자량 성분 폴리머는 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 것으로 특징되며, 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 100 내지 1,500 Pa-sec/kg/mol 이다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 200 내지 1,000 Pa-sec/kg/mol, 또는 300 내지 700 Pa-sec/kg/mol 일 수 있다.

폴리머 블렌드 성분들의 제조

본원 발명은 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분 및 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 저분자량 성분을 포함하는 조성물을 제공한다. 폴리머 블렌드 성분들은 상업적으로 구입하거나 당해 분야의 당업자에게 공지되어 있는 어떠한 방법에 의하여도 제조될 수 있다. 촉매 조성물의 개개 성분들을 수득하는 하나의 방법은 메탈로센-기초 촉매 시스템을 사용하는 촉매적 방법에 의하는 것이다. 상기 촉매적 방법의 몇가지 예들이 본원에서 제공된다. 그러나, 본원에 개시된 조성물은 각각의 성분들이 어떻게 제조되거나 수득되는지와 관계없다. 또한, 본원에 개시된 조성물은 폴리머 블렌드 성분들을 제조하는 방법 또는 폴리머 블렌드 그 자체의 제조 방법에 무관하다.

고분자량 성분을 위한 코모노머. 한 양태에서, 본원 발명의 폴리머 조성물의 고분자량 성분은 전형적으로 분자 하나 당 3 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 하나 이상의 올레핀 이중 결합을 가지는 또다른 올레핀 화합물과 에틸렌의 코폴리머를 포함한다. 그러므로 에틸렌의 고분자량 코폴리머는 꼭 필요한 것은 아니지만, 전형적으로 다량의 에틸렌(>50 몰 퍼센트) 및 미량의 코모노머(<50 몰 퍼센트)를 포함한다. 또다른 양태에서, 에틸렌과 공중합될 수 있는 코모노머는 분자 당 3 내지 10개의 탄소 원자, 분자 당 3 내지 8개의 탄소 원자, 또는 분자당 3 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

한 양태에서, 아시클릭, 시클릭, 폴리시클릭, 말단(α), 내부, 선형, 분지형, 치환형, 비치환형, 작용기화, 및 작용기화 되지 않은 올레핀이 본원 발명의 코모노머로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 본원 발명의 고분자량 성분을 형성하기 위하여 에틸렌과 공중합될 수 있는 전형적인 올레핀에는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 4개의 일반적 옥

텐, 4 개의 일반적 노넨, 5개의 일반적 테켄, 및 사이 둘 이상의 블렌드가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르닐렌, 노르보르나디엔 등을 포함한 시클릭 및 바이시클릭 올레핀(이에 제한되지는 않음) 또한 본원에 개시된 에틸렌과 공중합될 수 있다.

한 양태에서, 코폴리머를 제조하기 위하여 반응기 구역으로 도입되는 코모노머의 양은 일반적으로 모노머와 코모노머 총 중량에 기초하여 0.001 내지 30 중량 퍼센트의 코모노머이다. 또다른 양태에서, 코모노머의 양은 모노머와 코모노머 총 중량에 기초하여 0.01 내지 20 중량 퍼센트의 코모노머 또는 0.1 내지 10 중량 퍼센트의 코모노머 일 수 있다. 대안적으로, 또다른 양태에서, 코폴리머 그 자체로 상기 설명된 중량 농도의 코모노머를 제공하기에 충분한 양의 코모노머가 사용될 수 있다.

한 양태에서, 본원 발명의 폴리머 조성물의 저분자량 성분은, 고분자량 성분과 유사하게, 분자 당 3 내지 12개의 탄소 원자를 가지며 적어도 하나의 올레핀 이중 결합을 가지는 또다른 올레핀 화합물과 에틸렌의 코폴리머를 포함할 수 있다. 이러한 경우, 반드시 요구되는 것은 아니지만, 에틸렌의 저분자량 코폴리머는 전형적으로 다량의 에틸렌(>50 몰 퍼센트) 및 미량의 코모노머(<50 몰 퍼센트)를 포함한다. 또다른 양태에서, 에틸렌과 공중합 될 수 있는 코모노머는 분자 당 3 내지 12 개의 탄소 원자, 분자 당 3 내지 10개의 탄소 원자, 분자 당 3 내지 8개의 탄소 원자, 또는 분자 당 3 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있다.

폴리올레핀 성분의 촉매적 제조. 폴리머 블렌드를 포함하는 본원 발명의 폴리머 조성물은 당해 분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있는데, 공지된 방법에는 상이한 두 가지 에틸렌 폴리머를 혼합하는 것, 이중 촉매를 가지는 하나의 반응기에서 촉매적으로 폴리머를 제조하는 것, 또는 순차적 또는 동시적으로 작동되는 이중 반응기를 사용하여 촉매적으로 폴리머를 제조하는 것 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, PE100 수지를 제조하는 현재의 상업적 접근법은 상이한 분자량과 단쇄 분지(SCB) 함량으로 특징되는 두 개의 폭넓은 분자량 범위(MWD) 폴리에틸렌을 혼합하는 것을 포함한다. 한 양태에서, 고분자량 에틸렌 코폴리머와 저분자량 에틸렌 호모폴리머는 상업적 공급원으로부터 취득되거나, 당업자에게 공지된 방법에 의하여 제조될 수 있다.

또다른 양태에서, 본원 발명의 폴리머가 제조될 수 있는 방법에는, 적어도 하나의 메탈로센 화합물, 적어도 하나의 유기알루미늄 화합물, 및 적어도 하나의 화학적-처리된 고체 산화물의 접촉 산물을 포함하는 촉매와 올레핀 모노머를 반응시키는 것이 있는데, 이에 제한되는 것은 아니다.

한 양태에서, 본원 발명의 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 전형적인 촉매 조성물은 적어도 하나의 메탈로센 화합물, 적어도 하나의 유기알루미늄 화합물, 및 적어도 하나의 화학적-처리된 고체 산화물을 포함하는데, 여기서:

a) 메탈로센은 다음의 구조를 가진다:



M1은 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄에서 선택되며;

(X¹) 및 (X²)는 시클로펜타디엔일, 인테닐, 플루오렌일, 또는 이들의 치환된 동족체에서 독립적으로 선택되며;

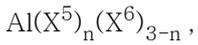
(X¹) 및 (X²)는 다음을 포함하는 치환된 또는 치환되지 않은 연결 그룹에 의하여 선택적으로 연결됨;

i) 탄소, 실리콘, 게르마늄, 또는 주석에서 선택되며, (X¹) 및 (X²)에 모두 결합되는 하나의 원자; 또는

ii) 한 쪽 말단은 (X¹)에 결합되고, 다른 쪽 말단은 (X²)에 결합되는, 사슬에 있는 둘 이상의 연속적 탄소 원자; 및

(X³), (X⁴), (X¹)에 대한 치환체, (X²)에 대한 치환체, 및 선택적 치환된 연결 그룹에 대한 치환체는 지방족 그룹, 방향족 그룹, 고리형 그룹, 지방족 및 고리형 그룹의 조합, 산소 그룹, 황 그룹, 질소 그룹, 인 그룹, 비소 그룹, 탄소 그룹, 실리콘 그룹, 게르마늄 그룹, 주석 그룹, 납 그룹, 붕소 그룹, 알루미늄 그룹, 무기성 그룹, 유기금속 그룹, 또는 이들의 치환된 유도체, 여기서 이들은 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며; 할라이드; 또는 수소 중에서 독립적으로 선택되며;

b) 유기알루미늄 화합물은 다음의 구조식을 가진다:



여기서, (X^5)는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌이며; (X^6)는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는, 알콕사이드 또는 아릴옥사이드, 할라이드 또는 하이드라이드에서 선택되며; n은 1 내지 3의 수이며; 및

c) 활성제-지지체는 전자를 끌어당기는 음이온으로 처리된 고체 산화물을 포함하며;

여기서 고체 산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 알루미늄 포스페이트, 헤테로폴리텅스테이트, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 보리아, 징크 옥사이드, 이들의 혼합된 산화물, 또는 이들의 블렌드 중에서 선택되며; 및

전자를 끌어당기는 음이온은 불소, 염소, 브롬, 인, 트리플레이트(triflate), 바이술페이트, 술페이트, 또는 이들의 조합 중에서 선택된다.

고체 활성제-지지체의 예에는, 염화 알루미나, 불화 알루미나, 황화 알루미나, 불화 실리카-알루미나, 주상 점토, 또는 이들의 조합이 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 유기알루미늄 화합물은 구조식 $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$ 의 화합물을 포함하는데, 여기서 (X^5)는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌이며; (X^6)는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는, 알콕사이드 또는 아릴옥사이드, 할라이드, 또는 하이드라이드; 그리고 n은 1 내지 3의 수이다. 또다른 양태에서, 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 트리부틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 트리아이소부틸알루미늄, 또는 디에틸알루미늄 클로라이드 중에서 선택될 수 있다. 유기알루미늄 화합물의 예에는, 트리에틸알루미늄(TEA) 또는 트리아이소부틸알루미늄(TIBAL)이 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

본원 발명의 고분자량 성분을 제조하기 위하여 사용될 수 있는 촉매 시스템의 예에는 $(\text{n}^5\text{-인테닐})_2\text{HfCl}_2$, 불화 실리카-알루미나, 및 트리아이소부틸알루미늄이 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

본원 발명에서 사용될 수 있는 수많은 메탈로센 기초 촉매 제조 방법 및 사용 방법이 보고되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,478, 5,705,579, 6,187,880 및 6,509,427호는 상기 방법들을 기술하고 있으며, 이들 각각은 본원에 온전하게 참고 문헌으로 편입되어 있다. 본원 발명에서 사용될 수 있는 메탈로센 화합물을 제조하기 위한 그밖의 다른 방법들은 Koppl, A.Alt, H.G. J. Mol. Catal A.2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt H. G.; Jung, M.; Kehr, G.J. Organomet, Chem, 1998, 562, 153-181; 및 Alt, H.G.; Jung, M.J.Organomet.Chem. 1998, 568, 87-112와 같은 문헌에 기록되어 있으며; 이들 각각은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다. 다음의 논문들 또한 이러한 방법들을 기재하고 있다: Wailes, P.C.; Coutts, R.S.P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M.F.; 및 Raston, C.L.; Chemistry of Organo-Zirconium and Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986.

본원 발명에서 사용될 수 있는 화학적으로 처리된 고체 산화물(활성제 또는 활성제-지지체로도 명명)을 제조하는 다양한 방법들도 보고되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 및 6,548,441호는 상기 방법들을 개시하고 있으며, 이들 각각은 본원에 온전히 참고문헌으로 편입되어 있다.

중합 처리. 본원 발명의 고분자량 에틸렌 코폴리머 및 저분자량 호모폴리머 또는 코폴리머를 제조하기 위한 중합은 당해 분야에 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 이러한 중합 처리에는 슬러리 중합, 기체상 중합, 용액 중합 등과 이들의 멀티-반응기 조합을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 그러므로, 에틸렌-함유 폴리머를 제조하기 위하여 당해 분야에 공지된 어떠한 중합 구역이라도 사용될 수 있다. 예를 들면, 교반되는 반응기는 배취식 처리를 위하여 사용될 수 있으며, 또는 반응은 루프 반응기 또는 연속 교반 반응기에서 연속적으로 수행될 수 있다.

한 양태에서, 전형적인 중합법은 슬러리 중합 처리인데(입자 형성 처리로도 알려져 있음), 이것은 당해 분야에 매우 잘 알려져 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제 3,248,179호에 개시되어 있는데, 이 특허는 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다. 슬러리 처리를 위한 본원 발명의 그밖의 다른 중합법은 미국 특허 제 3,248,179, 5,565,175, 6,239,235호에 개시된 타입의 루프 반응기를 사용하는 중합법이며, 이들은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있으며, 이 방법들은 순차적, 동시적 또는 이들을 조합하여 작동하는 복수의 교반되는 반응기에서 사용되는데, 반응 조건은 반응기에 따라 상이하

다. 슬러리 중합에 사용되는 적합한 희석제는 당해 분야에 공지이며, 반응 조건하에서 액체인 탄화수소를 포함한다. 본원에서 사용되는 "희석제"라는 용어는 반드시 비활성 물질만을 의미하는 것은 아니며, 이 용어는 중합 처리에 기여할 수 있는 화합물 및 조성물을 포함하는 것을 의미한다. 희석제로서 사용될 수 있는 탄화수소의 예에는, 시클로hexan, 이소부탄, n-부탄, 프로판, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 및 n-헥산이 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 전형적으로, 슬러리 중합에서는 희석제로서 이소부탄이 사용된다. 상기 중합 기술의 예는 미국 특허 제 4,424,341; 4,501,885; 4,613,484; 4,737,280; 및 5,597,892호에서 찾을 수 있으며; 이들 각각은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다.

본원 발명에 적합한 중합 반응기는 적어도 하나의 원재료 공급 시스템, 촉매 또는 촉매 화합물을 위한 적어도 하나의 공급 시스템, 적어도 하나의 반응기 시스템, 적어도 하나의 폴리머 회수 시스템 또는 이들의 적합한 조합을 포함할 수 있다. 본원 발명에 적합한 반응기는 촉매 저장 시스템, 압출 시스템, 냉각 시스템, 희석제 재생(recycling) 시스템, 또는 제어 시스템 중 하나 또는 이들의 조합을 더욱 포함할 수 있다. 상기 반응기들은 촉매, 희석제 및 폴리머의 연속적 제거 및 직접적 재생을 포함할 수 있다. 일반적인 용어로, 직접적 재생은 고체가 플래쉬 탱크에서 액체로부터 분리된 후, 분류화 하지않고 액체의 대부분을 반응기로 다시 재생시키는 과정을 포함한다. 재생된 액체는 대부분의 희석제 및 반응하지 않은 모노머를 함유하지만, 또한 올리고머도 함유할 수 있다. 일반적으로, 연속적 처리공정은 중합 반응기로의 모노머, 촉매, 및 희석제의 연속적 도입 및 상기 반응기로부터 폴리머 입자와 희석제를 포함하는 현탁액의 연속적 제거를 포함할 수 있다.

본원 발명의 한 양태에서, 중합 반응기 시스템은 적어도 하나의 루프 슬러리 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 반응기들은 당해 분야에 공지이며, 수직 또는 수평 루프를 포함할 수 있다. 이러한 루프들은 하나의 루프 또는 일련의 루프들을 포함할 수 있다. 다중 루프 반응기는 수직 및 수평 루프를 모두 포함할 수 있다. 슬러리 중합은 촉매와 폴리머를 분산시킬 수 있는 유기 용매에서 수행될 수 있다. 모노머, 용매, 촉매 및 코모노머는 중합이 일어나는 루프 반응기로 연속적으로 공급된다. 중합은 저온 및 저압에서 일어날 수 있다. 반응기 폐기물은 급속히 증발되어 고체 수지를 제거할 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 중합 반응기는 적어도 하나의 기체상 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 시스템은 중합 조건하의 촉매의 존재하에서 유동층을 통하여 연속적으로 순환되는 하나 이상의 모노머를 함유하는 연속 재생 스트림을 사용할 수 있다. 재생 스트림은 유동층으로부터 회수되고 다시 반응기로 재생될 수 있다. 동시에, 폴리머 산물은 반응기로부터 회수될 수 있으며, 새로운 또는 사용되지 않은 모노머는 중합된 모노머를 대체하기 위하여 첨가될 수 있다. 이러한 기체상 반응기는 올레핀의 다단계 기체상 중합을 위한 처리를 포함할 수 있는데, 여기서 올레핀은 적어도 두 개의 독립적 기체상 중합 구역에서 기체상으로 중합되며, 제 1 중합 구역에서 형성된 촉매-함유 폴리머는 제 2 중합 구역으로 공급된다.

또한 본원 발명의 또다른 양태에서, 중합 반응기는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 관형 반응기는 자유 라디칼 개시에 의해 또는 배위 중합을 위하여 전형적으로 사용되는 촉매를 사용함으로써 폴리머를 제조할 수 있다. 관형 반응기는 사용되지 않은 모노머, 개시제, 또는 촉매가 첨가되는 몇개의 구역을 가질 수 있다. 모노머는 비활성 기체 스트림에 반출되어 반응기의 하나의 구역에 도입될 수 있다. 개시제, 촉매, 및/또는 촉매 성분들은 기체 스트림에 반출되어 반응기의 또다른 구역에 도입될 수 있다. 기체 스트림이 중합을 위하여 혼합된다. 최적의 중합 반응 조건을 수득하기에 적합한 열과 압력이 사용될 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 중합 반응기는 용액 중합 반응기를 포함할 수 있다. 용액 중합을 하는 동안, 모노머는 적합한 교반 또는 그밖의 다른 수단에 의하여 촉매 조성물과 접촉된다. 비활성 유기 희석제 또는 과량의 모노머를 포함하는 담체가 사용될 수 있다. 필요한 경우, 모노머는 증기 상으로 되어 액체 물질의 존재 또는 부재하에서 촉매 반응 산물과 접촉될 수 있다. 중합 구역은 반응 매질에서 폴리머의 용액의 형성을 결과하게 되는 온도 및 압력으로 유지된다. 중합 구역 두 루프루에서 보다 우수한 온도 제어를 얻고 균일한 중합 블렌드를 유지시키기 위하여 중합하는 동안 교반이 사용될 수 있다. 중합의 발열열을 방산시키기 위한 적절한 수단이 사용된다. 중합은 배위 방식 또는 연속 방식으로 이루어질 수 있다. 반응기는 원하는 폴리머를 분리하기 위하여 고압 및 저압을 사용하는 일련이 하나 이상의 분리를 포함할 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 중합 반응기 시스템은 둘 이상의 반응기 조합을 포함할 수 있다. 다중 반응기에서 폴리머의 제조는 제 1 중합 반응기로부터 생성된 폴리머를 제 2 반응기로 운반가능하게 하는 운반 장치와 상호연결된 적어도 두 개

의 분리된 중합 반응기에서 몇가지 단계를 포함할 수 있다. 반응기 중 하나에서 원하는 중합 조건은 또다른 반응기의 작동 조건과 상이할 수 있다. 대안적으로, 다중 반응기에서의 중합은 연속적 중합을 위해 한 반응기로부터 연속한 반응기로 폴리머를 손수 운반하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 반응기에는 다중 루프 반응기, 다중 기체 반응기, 다중 관형 반응기, 루프와 기체 반응기의 조합, 오토클레이브 반응기 또는 용액 반응기와 기체 또는 루프 반응기의 조합, 관형 및 오토클레이브 반응기의 조합, 다중 용액 반응기, 또는 다중 오토클레이브 반응기 등을 포함한 임의의 조합이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

폴리머가 제조된 후, 이들은 가정용 컨테이너, 가정용품, 필름 제품, 드럼, 연료 탱크, 파이프, 지오멤브레인, 및 라이너를 포함한 다양한 제품으로 성형될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다양한 가공은 상기 제품들을 형성할 수 있다. 통상적으로, 원하는 효과를 제공하기 위하여 첨가제 및 개질제가 폴리머에 첨가된다.

따라서, 본원 발명의 한 양태는 다음을 포함하는 조성물을 포함하는 PE-100 파이프이다:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는, 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분.

또한 본원 발명은 본원 발명의 조성물을 용융 상태에서 다이를 통과시켜 압출하여 성형하고, PE-100 파이프를 냉각시키는 단계를 포함하는 PE-100 파이프 제조 방법을 포함한다. 본원 발명은 다음을 조합하는 단계를 포함하는 조성물의 제조 방법을 또한 포함한다:

- a) 3.5 이하의 M_w/M_n , 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정한 단쇄 분지(SCB) 프로파일, 및 1000개 골격 탄소 원자 당 단쇄 분지(SCB)의 수가 4 내지 8임에 의하여 특징되는 에틸렌 코폴리머를 포함하는, 45 내지 75 중량부의 고분자량 성분; 및
- b) 15 내지 75 kg/mol의 M_w 에 의하여 특징되는 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는, 55 내지 25 중량부의 저분자량 성분.

또한 본원 발명은 본원에 개시된 유체 상태의 에틸렌 조성물을 압출하는 단계를 포함하는 폴리머 필름 제조 방법을 포함한다.

폴리머 조성물의 성질

본원에 개시된 표, 도면, 및 실시예는 다음과 같이 본원 발명의 수지 성질을 더욱 상세하게 설명하고 있다. 본원 발명의 다양한 양태를 설명하기 위하여, 다양한 협소한-MWD(분자량 분포)의, 선형(유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준) 폴리에틸렌으로부터 세 가지 세트의 이-성분 블렌드가 각각의 블렌드 세트에 있는 복수의 조성물로 제조되었다. 상기 블렌드들은 (1-헥센 코-모노머로부터의) 분지가 고분자량 또는 저분자량 블렌드 성분 중 하나에 독점적으로 존재하도록 제조되었다. 각 블렌드 성분에서의 평균 분지 함량은 MWD 전체에 걸쳐 대략 일정한 것으로 증명되었다.

본원에 제공되는 표, 도면, 및 실시예들은 MWD 전체에 걸쳐 실질적으로 균일한 SCB 분포를 가지는, 협소한-MWD 성분에 기초하는 이정 블렌드를 더욱 설명한다. 호모폴리머를 코폴리머와 선택적으로 혼합함으로써, MWD와 평균 SCB 함량은 유사하나 SCB 프로파일은 상이한 블렌드가 생성되었다. 본원에 제공되는 데이터는 선택적 SCB 배치 및 SCB 분포 프로파일이 폴리에틸렌(PE)의 벌크 결정화 동역학, 인장(tensile) 및 그밖의 다른 물리적 성질에 어떻게 영향을 미치는지를 증명한다.

표 1은 본원 발명의 각각의 성분 폴리머에 관한 제조 조건의 몇가지 비-제한적 실시예를 제공하는데, 여기에는 촉매, 중합 조건, 및 생성된 본원 발명의 수지 성질의 몇가지 비-제한적 실시예들이 포함된다. 폴리머 블렌드를 포함하는 폴리머 조성물은 당해 분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있는데, 이러한 방법에는 두 가지 상이한 에틸렌 폴리머를 혼합하는 것, 이중

촉매를 가지는 하나의 반응기에서 폴리머를 제조하는 것, 또는 순차적 또는 동시적 반응기를 사용하여 촉매적으로 폴리머를 제조하는 것이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 표 1에 제공된 폴리머들은 표 1에 있는 메탈로센 촉매를 사용하여 제조하여야 할 필요는 없다.

표 2는 본원 발명의 폴리머 블렌드를 제조하기 위하여 사용되는 몇가지 대표적인 개개의 폴리머 성분들을, 이들 폴리머의 몇가지 전형적인 물리적 성질과 함께 나타낸다. 그러므로, 크기별-배제 크로마토그래피(SEC)로부터의 분자량 데이터, 중량 평균 분자량(M_w), 중량 평균 분자량(M_w) 대 수 평균 분자량(M_n)의 비율, z-평균 분자량(M_z) 대 중량 평균 분자량(M_w)의 비율이 제공된다. 또한 표 2는 블렌드 성분에서 단쇄 분지 함량의 측정치로서 폴리머 골격에서의 1000개 탄소 원자 당 단쇄 분지의 수를 제공한다. 또한 분자량 분포의 두 가지 측정치, M_w/M_n 및 M_z/M_w 가 표 2에 제공되어 있다.

표 3은 본원 발명의 몇가지 대표적인 폴리머 블렌드 조성물을, 블렌드를 제조하기 위하여 사용된 각 개별적인 성분들의 중량 퍼센트와 함께 나타낸다. 비교 블렌드의 폴리머 블렌드 조성물 또한 표 3에 제공된다. 시리즈-2 조성물로서 라벨된 폴리머 블렌드 조성물들이 본원 발명의 조성물이다. 따라서, 본원에서는 시리즈-2 블렌드의 성질은 H516B의 성질 및 그밖의 다른 블렌드들의 성질과 비교된다. H516B 수지는 Chevron Phillips Chemical Company LP사에 의하여 제조되는 전통적인 PE100 파이프 그레이드 HDPE인데, 이것은 두 가지 폭넓은 MWD, Ziegler-Natta-기초 폴리에틸렌의 블렌드이다. 구체적으로는, H516B는 고분자량 성분인 516-1과 저분자량 성분인 516-2의 54/46 블렌드(중량비)이다.

표 4는 비교를 위하여 본원 발명의 폴리머 블렌드와 H516B를 포함한 비교 폴리머 블렌드의 분자량 및 전단 유변적 특성을 몇가지 제공한다.

표 5는 압력-파이프 적용에 적합한, 본원 발명의 폴리머 블렌드와, H516B를 포함한 비교 폴리머 블렌드의 대표적인 물리적 성질을 나타낸다. 표 5에 나타나 있는 바와 같이, 본원 발명의 폴리머 블렌드에 대한 레이저-노출된 실온 샤르피 에너지 및 고-응력 PENT(3.8MPa 초기 부하에서의 표준 PENT)가 그밖의 다른 블렌드의 그것들 보다 우수하다. 또한, 본원 발명의 폴리머의 이러한 성능 측정치는 H516B 수지의 그것들 보다는도 우수하다.

한 양태에서, 본원 발명의 폴리머 조성물은 30 이하의 M_w/M_n 및 10 이하의 M_z/M_w 에 의하여 특징될 수 있다. 또한 본원 발명의 폴리머 조성물은 18 이하의 M_w/M_n 및 5 이하의 M_z/M_w 에 의하여 특징될 수 있다.

또다른 양태에서, 본원 발명의 폴리머 조성물은 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하, 또는 10 이하의 M_w/M_n 에 의하여 특징될 수 있다. 또한 또다른 양태에서, 본원 발명의 폴리머 조성물은 10 이하, 7 이하, 또는 5 이하의 M_z/M_w 에 의하여 특징될 수 있다.

한 양태에서, 본원 발명의 폴리머 블렌드를 포함하는 폴리머 조성물은 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 것으로 특징되는데, 이것은 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 전형적으로 1,500 Pa-sec/kg/mol 이하임을 의미한다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 1,000 Pa-sec/kg/mol 미만일 수 있으며, 또다른 양태에서는 700 Pa-sec/kg/mol 미만일 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태에서, 본원 발명의 폴리머 블렌드를 포함하는 폴리머 조성물은 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 것으로 특징되는데, 이것은 영점 전단 점도(η_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율이 전형적으로 100 내지 1,500 Pa-sec/kg/mol 임을 의미한다. η_0 대 M_w 의 상기 비율은 또한 200 내지 1,000 Pa-sec/kg/mol, 또는 300 내지 700 Pa-sec/kg/mol 일 수 있다.

본원 발명의 또다른 양태는 조성물의 성능 특성이다. 그러므로, 폴리머 조성물은 1.5 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성, 및 0.94 g/cc 이상의 밀도로 특징될 수 있다. 또한 실온 샤르피 충격 인성은 2 J보다 클 수 있으며, 밀도는 0.94 g/cc 이상일 수 있다. 또다른 양태에서, 또한 본원 발명의 폴리머 조성물은 3.8 MPa 초기 부하에서 1000 시간 이상의 고-응력 PENT 값에 의하여 특징될 수 있다. 또한 본원 발명의 폴리머 조성물은 3.8 MPa 초기 부하에서 3000 시간 이상, 5000 시간 이상, 또는 6000 시간 이상의 고-응력 PENT 값으로 특징될 수 있다.

또한 또다른 양태에서, 본원 발명의 조성물은 3.8 MPa 초기 부하에서 6000 시간 이상의 고-응력 PENT 값 및 0.94 g/cc 이상의 밀도로 특징될 수 있다. 또한 조성물은 1.5 J보다 큰 실온 샤르피 충격 인성, 및 3.8 MPa 초기 부하에서 6000 시간 이상의 고-응력 PENT 값에 의하여 특징될 수 있다.

본원 발명의 조성물의 또다른 특징 또는 양태는 1.5×10^5 Pa-sec 이하의 영점 전단 점도, n_0 에 의하여 특징되는 폴리머 조성물이다. 또한 영점 전단 점도 n_0 는 1×10^5 Pa-sec 이하일 수 있다.

또한 대상 블렌드의 비-등온 및 등온 용융-결정화 특성이 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 조사되었다. 더 긴 분자들(높은 M_w 성분에서) 상에 위치한 SCB와의 블렌드의 비-등온적 결정화 동역학은 유사한 MWD 및 평균 SCB 함량을 가지지만 더 짧은 분자들 위에 위치되는 SCB를 가지는 블렌드들에 비하여 온도변화 양상에 대한 더 낮은 민감성을 보였다. 등온 결정화 발열반응은 더 긴 시간 쪽으로 치우치며, 결정화 온도가 증가함에 따라 넓어지는 것이 관찰되었다. 주어진 언더쿨링 온도, MWD, 평균 SCB 함량 및 총 결정화도에 대하여, 결정화 동역학은 더 긴 분자에서의 SCB를 가지는 폴리에틸렌에 대하여 실질적으로 더 느렸다. 또한, 온도에 대한 결정화 반감 시간의 의존성은 더 긴 분자들에서만 위치되는 SCB를 가지는 블렌드에 대하여 실질적으로 더욱 기울기가 급하였다. 특정이론에 매임이 없이, 이러한 관찰은 반감-시간 대 온도 플롯의 기울기가 폴리에틸렌에서 SCB 프로파일의 초기 지표로서 사용될 수 있음을 암시할 수 있다. 또한, 이론에 매이지 않고, 결정화 결과는 SCB를 가지는 분자들은 마치 이들이 더이상 길지 않은 듯이 거동하며; 다시 말하면, 결정화 관점에서, SCB를 가지는 분자들은 동일한 길이의 완전 선형 분자들에 비하여 더욱 흐름이 느리다. 그러므로, PE 산물의 결정화 처리 및 그로 인한 최종 형태는 SCB 분포 프로파일 및 분자량, MWD, 및 총 SCB 함량에 따라 달라지는 것으로 나타난다.

또한 순간적인 인장 성질들(모듈러스, 항복 응력 및 변형도)은 결정화도에 따라서 달라지는 것으로 관찰되었으며, 분자량, MWD, 및 SCB 분포 프로파일과 같은 그밖의 다른 요인들에는 실질적으로 무관한 것으로 나타났다. 한계 인장 성질(파열 응력 및 변형도)은 또한 SCB 분포 프로파일에 강하게 의존적인 것으로 관찰되었다. 더 긴 분자들에 따르는 SCB의 배치는 파열 이전에 실질적으로 더욱 높은 수준의 응력을 견디는 능력을 가능하게 하지만; 그러나, 파열은 더욱 낮은 신장에서 일어난다. 그러므로, 본원 발명의 한 양태에서, 한계 인장 성질은 SCB 분포 프로파일, 분자량 및 결정화도의 함수이다. 또한, 인장 변형-경화의 개시는 바람직하게는 더 긴 사슬에 위치한 SCB를 가지는 폴리에틸렌에 대하여 현저히 낮은 신장에서 일어난다.

본원에 참고문헌으로 편입된 문헌들에 의하여 제공되는 정의 또는 용법이 본원에 제공되는 정의 또는 용법과 상충되는 경우, 본원에서 제공되는 정의 또는 용법이 통제한다.

본원에서 폴리머라는 용어는 문맥이 요하는 바에 따라, 에틸렌을 포함하는 호모폴리머 및 에틸렌과 또다른 올레핀 코모노머의 코폴리머를 의미하기 위하여 사용된다.

본원에서 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준이라는 용어는 이러한 방식으로 특징되는 폴리머는 다음의 기준 중 적어도 하나를 만족시킴을 의미하기 위하여 사용된다. 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 폴리머의 첫번째 기준은 폴리머가 전형적으로 $1,500$ Pa-sec/kg/mol 이하인, 영점 전단 점도(n_0 , Pa-sec) 대 중량 평균 분자량(M_w , kg/mol)의 비율을 가지는 것이다. 유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준을 가지는 폴리머의 두번째 기준은 폴리머가 전형적으로 다음 식을 만족시키는 Carreau-Yasuda (CY) "a" 너비 변수를 가진다는 것이다: $a \geq 0.77 - 0.08(M_z/M_w)$. 그러므로 본원에서 "유변적으로 중요한 긴 분지의 낮은 수준"이라는 용어는 또한 폴리머가 상기 기준들 모두를 만족시키는 것으로 특징된다는 것을 의미하기 위하여 사용될 수 있다.

본원에서 "분자량 분포에 걸쳐"라는 용어는 일반적으로 폴리머의 전체 분자량 분포 이내에 90%의 분자들이 존재하는 것을 의미하기 위하여 사용된다. "전체 분자량 분포"라는 용어는 크기별 배제 크로마토그래피(SEC) 신호(점도 검출기)가 검출 가능한 한계로서 정의된다.

본원에서 "실질적으로 일정한"이라는 용어는 일반적으로 분자량 프로파일에 걸친 1000개 골격 탄소 당 단쇄 분지(SCB)의 범위 변화가 평균 단쇄 분지(SCB)로부터 ± 0.5 SCB/1000C임을 의미하기 위하여 사용된다. 즉, 1000개 골격 탄소 당 단쇄 분지(SCB)의 범위는 전형적으로 폴리머의 분자량 프로파일 전체에 걸쳐 총 1 SCB/1000C 이하의 범위에 걸쳐 변화할 수 있다.

본원에 개시된 것들과 유사하거나 균등한 어떠한 방법, 장치, 및 물질들이라도 본원 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 전형적인 방법, 장치 및 물질들이 본원에 기술되어 있다.

본원에 언급된 모든 간행물들 그리고 특허들은, 예를 들면, 간행물에 개시되어 있으며 본원발명과 연계하여 사용될 수 있는 구성 및 방법들을 설명하고 개시하기 위하여 본원에 참고문헌으로 편입되어 있다. 상기 논의된 간행물들 그리고 내용 전체는 단지 본원 출원일 이전에 이들의 개시를 위하여만 제공된다.

또한 본원에 개시된 특정 화합물에 대하여, 제공되는 일반적인 구조는 특정 치환체 세트로부터 야기될 수 있는 모든 배열상의 이성질체, 위치 이성질체, 및 입체이성질체를 포함한다. 또한 일반적인 구조는, 내용이 요하는 바에 따라, 모든 거울상 이성질체, 부분입체 이성질체, 및 거울상 이성질체나 라세미 형태인 그밖의 다른 광학 이성질체, 및 입체이성질체의 혼합물을 포함한다.

실시예

실시예

또한 본원 발명은 다음의 실시예에 의하여 설명되는데, 이 실시예는 본원 발명의 범위에 대한 제한을 가하는 것으로서 간주되지 않는다. 반대로, 본원의 상세한 설명을 읽은 후에는 다양한 그밖의 다른 양태들, 구체예, 변형, 및 이들의 균등물에 대하여 그 수단이 되는 것으로 명확히 이해될 것이며, 이들 자체는 본원 발명의 원리 또는 첨부된 청구항의 범위에서 벗어나지 않고 당업자에게 암시될 수 있다.

일반적인 테스트 방법

생성된 폴리머의 분석은 다음의 절차에 따라 수행되었다. 압축 성형되고, 시간 당 15°C에서 냉각되며, 실온, 25°C에서 40 시간 동안 ASTM D1505-68 및 ASTM D1928, 조건 C에 따라 컨디셔닝된 샘플에 대한 폴리머 밀도는 평방 센티미터 당 그램 (g/cc)으로 측정되었다.

고부하 용융 지수(HLMI)는 ASTM D1238, 조건 190/21.6에 따라 190°C에서 21,600 그램 중량을 이용하여 10분 마다 폴리머의 그램(g/10분)으로 측정되었다.

용융 지수(MI)는 ASTM D1238, 조건 190/2.16에 따라 190°C에서 2,160 그램 중량을 사용하여 10분 당 폴리머의 그램으로 측정되었다.

PENT 저속 균열 성장 내성값은 테스트를 가속화하기 위하여 초기 부하가 3.8 MPa이었음을 제외하고, ASTM F1473 (2001)에 따라 80°C(176°F)에서 얻었다. 상기 3.8 MPa PENT 테스트가 본원에서 "고응력" PENT 테스트로 언급될 수 있다.

샤르피 시험은 ASTM F2231에 따라서 수행된 레이저-노출된 실온 샤르피 에너지 테스트였다.

분자량 및 분자량 분포는 용매로서 트리클로로벤젠(TCB)를 사용하며 145°C의 온도에서 1mL/분의 유속의 PL 220 SEC (크기별 배제 크로마토그래피) 고온 크로마토그래피 유닛(폴리머 실험)을 사용하여 획득되었다. 0.5 g/L 농도의 BHT (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀)이 TCB에서 안정화제로서 사용되었다. 1.5 mg/mL의 표준 폴리머 농도로 200 μ L의 주입 부피가 사용되었다. 150°C에서 5시간 동안 이따금씩 은근히 교반하면서 가열함으로써 안정화된 TCB에서 샘플을 용해시켰다. 후속적으로, 샘플을 130°C에서 대략 18시간(밤새도록) 두었으며, 그 후 샘플을 주입하기 전에 150°C에서 2시간 동안 재가열하였다. 사용된 컬럼은 세 개의 PLgel Mixed A LS 컬럼(7.8 \times 300 mm)이었으며, 분자량이 측정된 폭넓은 선형의 폴리에틸렌 표준(Chevron Phillips Chemical Company Marlex[®] BHB 5003)을 사용하여 보정되었다.

단쇄 분지 프로파일을 가지는 분자량 분포는 FTIR 검출기를 사용하는 크기별 배제 크로마토그래피를 통하여 획득되었다. 크로마토그래피 조건들은 상기와 같으며, 샘플 주입 부피는 500 μ L였다. 가열된 운반 라인 및 플로우 셀(KBr 윈도우, 1mm 광학 경로, 및 ca. 70 μ L 셀 부피)을 통하여 FTIR 검출기에 샘플을 도입하였다. 운반 라인 및 플로우 셀의 온도는 각각 143 \pm 1°C 및 140 \pm 1°C로 유지되었다. 본 연구에서 좁은 띠의 수는 카드뮴 텔루라이드(MCT) 검출기를 구비한 Perkin Elmer FTIR 분광계(PE 2000)가 사용되었다. 또다른 절차의 상세는 DesLauriers, P.J., Rohlfing, D.C., 및 Hsieh, E.T.의 Polymer 2002:43:159에서 찾을 수 있다.

용융 유변상태 측정치는 다음과 같이 취득되었다. 펠렛 샘플들을 182°C에서 총 3분 동안 압축 성형하였다. 상기 샘플을 비교적 저압에서 1분 동안 용융시킨 후, 2분 더 높은 성형 압력으로 보냈다. 성형된 샘플을 이후 저온(실온) 프레스에서 물속에 넣어 식혔다. 후속적으로 유변학적 특성을 위하여 성형된 슬래브인 2 mm × 25.4 mm 직경의 디스크가 찍혀 나왔다.

190°C의 온도에서 평행판 형상을 사용하여 Rheometrics Scientific, Inc. ARES 유량계에서 미소 변형률(10%) 진동 전단 측정이 수행되었다. 폴리머 분해를 최소화하기 위하여 유량계의 테스트 챔버를 질소로 블랭킷하였다. 유량계를 본 연구의 테스트 온도까지 예열하였다. 샘플을 부하할 때, 그리고 오븐 열 평형 이후에, 화학종들을 판들 사이에 1.6 mm 두께까지 밀어넣고, 과량을 제거하였다. 판들 사이에 샘플을 주입하는 시간과 진동수 쓸기(0.03-100 rad/s)가 시작되었던 시간 사이에 총 8분이 흘렀다. 이후 CY 변수들, 즉, 영점 전단 점도- η_0 , 고유 이완 시간- τ_n 및 너비 변수 a를 얻기 위하여, 복소 점도(η^*) 대 진동수(ω) 데이터를 변형된 세 개 변수 Carreau-Yasuda (CY) 실험 모델을 사용하여 곡선을 피팅하였다.

단순화시킨 Carreau-Yasuda (CY) 실험 모델은 다음과 같다.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_n \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

여기서, $|\eta^*(\omega)|$ = 복소 전단 점도의 매그니튜드;

η_0 = 영점 전단 점도

τ_n = 점성 이완 시간

a = "너비" 변수

n = 최종 지수 법칙 기울기를 고정, 2/11로 고정; 및

ω = 진동 전단 변형의 각 진동수

CY 모델 및 유도된 변수들의 중요성 및 해석에 관한 상세는: C.A.Hieber and H.H.Chiang, Rheol. Acta, 28, 321(1989); C.A.Hieber and H.H.Chiang, Polym. Eng.Sci., 32, 931(1992); 및 R.B.Bird, R.C.Armstrong and O.Hasseger, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987)에서 찾을 수 있으며, 이들은 각각 본원에 참고 문헌으로 편입되어 있다.

모든 DSC 실험들은 Perkin Elmer Diamond DSC 장비를 사용하여 수행되었는데, 이것은 모든 실험에 대하여 아연과 인듐 표준을 사용하여 보정되었다. 샘플과 기준 팬을 측정하는 동안 질소로 블랭킷하였다.

비-등온 결정화 데이터는 다양한 실험적 방정식을 사용하여 분석되었는데, 이 방정식에는 Nadkarni model. 참조: V.M.Nadkarni, N.N.Bulakh and J.P. Jog, Advances in Polymer Technology 12, 73(1993)이 있으며; 이것은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다. 상기 접근은 폴리머의 결정화도 및 가공 조건, 주로 냉각 속도에 대한 폴리머의 민감성을 특징지우기 위하여 정량적 변수들을 유도하는 과정을 제공하였다. 비-등온 결정화 데이터는 후속 가열 스캔에서의 T_m 과 결정화 개시에서의 온도, T_b 사이의 온도차로 정의되는 하부냉각 ΔT_c 정도(degree)의 용어로 분석되었다. 냉각 속도 χ 에 따른 ΔT_c 의 변화는 다음의 방정식으로 피팅된다:

$$\Delta T_c = P \cdot \chi + \Delta T_c^0$$

여기서, ΔT_c^0 은 영점 냉각 속도의 한계에서 필요로 하는 하부냉각 정도이고, 이것은 핵생성을 위한 열역학적 추진력에 관계하며, 기울기, P는 동역학적 효과를 설명하는 가공 민감성 인자이다.

각각의 수지 성분들의 공급원

본원 발명의 각각의 성분 수지들의 일반적 공급원과 성질들은 다음과 같다. 상기 코폴리머의 용융 지수, 분자량, 및 단쇄 분지(SCB) 특성이 표 2에 제공된다. 516-2 수지로 본원에서 지칭되는 저분자량 에틸렌 호모폴리머는 표 2에 제공되는 성질들을 가지는 폴리머를 형성하기 위하여 전통적인 Ziegler-Natta 촉매 및 방법을 사용하여 Chevron Phillips Chemical Company Pasadena Plastics Complex사에서 제조되었는데, 예를 들면, Engelhard사의 Lynx[®]-100 촉매시스템과 조촉매로서 트리에틸알루미늄(TEA), 및 분자량 조절을 위하여 H₂를 함께 사용하여 제조되었다. 516-2 수지의 플러프 밀도는 0.965 g/cc 이상으로 유지되었으며, MI는 80 내지 120 dg/분, 전형적으로 대략 90 dg/분이었다.

상기 호모폴리머의 용융 지수, 분자량, 및 단쇄 분지(SCB) 성질이 또한 표 2에 제공되어 있다.

본원의 표와 실시예에서 비교 실시예로서 사용되는 H516B 수지는 Chevron Phillips Chemical Company사에 의하여 제조되는 전통적인 PE100 파이프 그레이드 HDPE인데, 이것은 두 가지 폭넓은 MWD의 블렌드인, Ziegler-Natta-기초 폴리에틸렌이다. H516B는 516-1로 지칭되는 고분자량 성분 및 516-2로 지칭되는 저분자량 성분의 54/46(중량비) 블렌드이다.

"CP1", "HP1", 및 "HP2"로서 본원에서 지칭되는, 본원 발명의 고분자량 개개의 성분 수지들은 본원의 실시예에 따라 제조되었다. 본원 발명의 고분자량 수지를 제조하기 위하여 사용되었던 불화 실리콘-알루미늄 활성화제-지지체는 WO 9960033에 개시되어 있으며, 이것은 본원에 온전하게 참고문헌으로 편입되어 있다.

실시예 1

대표적인 폴리머 성분들의 제조

모든 중합 수행은 1-갤론(3.785 리터)의 스테인리스 강 반응기에서 수행되었다. 표 1은 본원 발명의 고분자량 성분 및 저분자량 성분 모두의 개별적 성분 폴리머에 대한 제조 조건의 몇가지 대표적인 예들을 제공하는데, 이 조건들에는 촉매, 중합 조건, 및 생성된 본원 발명의 수지 성질의 몇가지 비-제한적 예들이 포함된다.

2 리터의 이소부탄 및 알킬 암모늄이 표 2에 나타난 모든 제조에서 사용되었다. 만약 올레핀 코모노머가 사용된다면, 코폴리머를 제조하기 위하여 사용되는 올레핀 코모노머는 1-헥센이었다. 대개 5 mL의 헥센, 5 mL의 15 중량% TEA, 및 10 mL의 톨루엔의 혼합물에 20mg의 메탈로센을 용해시킴으로써 메탈로센 용액(1mg/mL)을 제조하였다.

전형적인 중합 절차는 다음과 같다. 이소부탄 증기를 배출하는 동안, 알킬 암모늄, 화학적으로 처리된 고체 산화물, 및 메탈로센 용액을 이 순서대로 충전 포트를 통하여 첨가하였다. 충전 포트를 닫고, 2리터의 이소부탄을 1-헥센(만약 코모노머가 사용되었다면)과 함께 첨가하였다. 반응기의 내용물을 교반하고, 우너하는 실험 온도까지 가열한 후, 에틸렌을 넣었다. 에틸렌은 표 1에 나타나있는 바와 같이, 구체적인 중합 수행 길이를 위하여 구체화된 압력을 유지시키는데 필요한 즉시 공급되었다. 반응기는 자동화 가열-냉각 시스템의 가동을 통하여 원하는 수행 온도에서 유지되었다.

[표 1]

본원 발명의 몇가지 개별적 성분 폴리머에 대한 대표적인 제조방법

Component 성분	Metallocene* 메탈로센	Time 시간 (min)	Temp. 온도 (C)	Pressure 압력 (psi)	I- Hexene (1-헥센) wt. (g)	Catalyst wt. 촉매 중량 (mg)	Solid PE 고체 PE (g)	MI dg/10 min	HLMI dg/10 min
CP-1	A	30	90	550	50	1	464	0	0.31
HP-1	A	90	95	450	0	1	296	0	0.32
HP-2	A	90	90	550	0	1	464	0	0.04
LCP-1	B	35	90	550	25	1	548	130.5	-

† 모든 실시예에서, 반응기는 200 mg의 불화 실리카-알루미나 활성제-지지체(화학적으로 처리된 고체 산화물), 및 1 mL의 1M 트리아소부틸 알루미늄(TIBA) 조촉매를 사용하여 수행되었다.

* A = (η⁵-인테닐)₂HfCl₂; B = Me₂Si(3-PrCp)₂ZrCl₂.

실시예 2

대표적인 고분자량 및 저분자량 폴리머 성분의 분자량, 물리적 성질, 및 분지 성질

표 2는 본원 발명의 폴리머 블렌드를 제조하는데 사용된 몇가지 대표적인 각각의 폴리머 성분들을, 이들 폴리머의 몇가지 전형적인 물리적 성질과 함께 나타낸다. 그러므로, 실시예에서 제공되는 분자량 데이터는 중량 평균 분자량(M_w), 중량 평균 분자량(M_w) 대 수 평균 분자량(M_n)의 비율, 및 z-평균 분자량(M_z) 대 중량 평균 분자량(M_w)의 비율이 제공된다.

또한 표 2는 폴리머에서의 단쇄 분지 수준의 측정치로서, 폴리머 골격에 있는 1000개의 탄소 원자 당 단쇄 분지의 수를 제공한다. 분자량 분포의 하나의 측정치인, M_w/M_n 또한 표 2에 제공된다. 표 2는 SCB가 본원 발명의 수지 조성물을 위한 고분자량 성분, 또는 비교 수지 조성물을 위한 저분자량 성분 중 하나에 제한되었음을 보여준다.

[표 2]

본원 발명의 폴리머 블렌드를 제조하는데 사용되는 대표적인 개개 폴리머 성분들

Component ID 성분 ID	HIMI or MI (dg/min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	M _z /M _w	SCB/1000 Backbone Carbon %
<i>High Molecular Weight Component</i> 고분자량 성분					
CP-1	0.31	369	2.9	2.1	5.6
516-1 [§]	0.55	446	4.5	3.4	3.2
HP-1	0.32	398	2.9	2.1	0.0
HP-2	0.05	550	2.5	2.0	0.0
<i>Low Molecular Weight Components</i> 저분자량 성분					
LCP-1	130 (MI)	34	2.0	1.6	4.7
516-2 [†]	90 (MI)	45	5.3	5.4	0.0

§516-1은 H516B의 고분자량 성분이다.

†516-2는 H516B 및 시리즈-2 본원 발명 수지의 저분자량 성분이다.

실시예 3

대표적인 폴리머 블렌드 조성물

본원 발명 및 비교발명의 대표적인 폴리머 블렌드가 표 3에 나타나있다. 본원 발명의 조성물은 시리즈-2로서 라벨된 폴리머 블렌드 조성물이다. 따라서, 본원에서 시리즈-2 블렌드의 성질은 그밖의 다른 블렌드 및 H516B의 성질들과 비교된다. H516B 수지는 Chevron Phillips Chemical Company사에 의하여 제조된 전통적인 PE100 파이프 그레이드 HDPE인데, 이것은 두 개의 폭넓은 MWD인 Ziegler-Natta-기초 폴리에틸렌의 블렌드이다.

고분자량 성분들(HP-1, HP-2, 및 CP-1)은 최종 블렌드에서 SCB의 목표한 배치에 의하여 미치는 영향을 조사할 수 있게 하는 일련의 블렌드를 생성하기 위하여 저분자량 성분들(LCP-1 및 516-2)과 함께 혼합되었다. 이러한 블렌드들이 표 3에 나타나있으며, 이들은 시리즈-1, 시리즈-2, 및 시리즈-3으로 라벨되었다. 비교 폴리머 블렌드는 시리즈-1 및 시리즈-

3 블렌드이며, 상기 블렌드는 오직 MWD의 낮은 쪽 말단을 따라서만 SCB를 함유하며, 시리즈-3은 비교적 높은 분자량 블렌드의 모음이다. 본원 발명의 시리즈-2 블렌드의 분자량 특성이 시리즈-1의 대응물과 유사하며, SCB는 시리즈-2 블렌드에서 비교적 긴 분자들을 따라 배치되어있음이 증명되었다.

[표 3]

본원 발명과 비교 폴리머 블렌드의 대표적인 폴리머 블렌드 구성

BLEND NO. 블렌드 번호	COMPONENTS A/B 성분 A/B	WEIGHT RATIO A/B 중량비 A/B
<i>series-1: Comparative</i> 비교		
BM1-1	HP-1/LCP-1	52/48
BM1-2	HP-1/LCP-1	60/40
BM1-3	HP-1/LCP-1	68/32
<i>series-2: Inventive</i> 발명		
BM2-1	CP-1/516-2	52/48
BM2-2	CP-1/516-2	60/40
BM2-3	CP-1/516-2	68/32
<i>series-3: Comparative</i> 비교		
BM3-1	HP-2/LCP-1	52/48
BM3-2	HP-2/LCP-1	60/40

실시예 4

대표적인 본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드의 분자량 및 유변학적 특성

표 4에 설명되어 있는 바와 같이, 본원 발명의 폴리머 블렌드 및 H516B를 포함한, 비교 폴리머 블렌드의 분자량 및 전단 유변학적 특성이 측정되어 제공되고 있다.

[표 4]

본원 발명의 폴리머 블렌드 및 H516B를 포함한 비교 폴리머 블렌드의 분자량 및 전단 유변적 특성.

Sample ID	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	η_0 (Pa.s)	τ_{η} (s)	a
<i>series-1: Comparative 비교</i>						
BM1-1	230	6.7	3.8	50200	0.4	0.57
BM1-2	245	6.6	3.1	89100	0.5	0.57
BM1-3	265	6.1	2.8	321000	1.3	0.39
<i>series-2: Inventive 본원</i>						
BM2-1	242	15.7	3.6	64900	0.4	0.54
BM2-2	242	12.4	3.6	98800	0.5	0.56
BM2-3	276	11.1	2.9	318000	1.21	0.41
<i>series-3: Comparative 비교</i>						
BM3-1	276	11.9	4.4	151000	1.1	0.60
BM3-2	345	8.8	3.2	241000	1.3	0.62
<i>Comparative 비교</i>						
H516B	280	18.0	5.8	192000	1.3	0.35

실시예 5

대표적인 본원 발명과 비교 폴리머 블렌드의 밀도, RT 샤르피, 및 PENT 성질

표 5에 나타난 바와 같이, 본원 발명의 폴리머 조성물은 다분산도, 장쇄 분지, 유변학적 성질 등과 같이 고성능 물질에 영향을 미치는 유용한 폴리올레핀 성질의 조합을 제공하였는데, 이것은 샤르피 충격 인성 및 고-응력 PENT 저속 균열 성장 내성값과 같은 측정치에 의하여 나타내어진다. 상기 성질들은 이러한 수치들을 다른 용도 중에서도 압력 파이프 적용에 적합하도록 만든다.

표 5에서 보는 바와 같이, 본원 발명의 폴리머 블렌드에 대한 레이저-노취된 실은 샤르피 에너지 및 고-응력 PENT(3.8 MPa 초기 부하에서의 표준 PENT)는 나타나 있는 그밖의 다른 블렌드의 것들보다 우수하다. 또한, 본원 발명의 폴리머의 상기 성능 측정치들은 또한 H516B 수지의 측정치보다 우수하다.

[표 5]

압력-파이프 적용에 적합한, 본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드의 대표적인 물리적 특성.

Resin/Blend ID 수지 / 블렌드 ID	Density 밀도 (g/cc)	RT Charpy (J)	PENT (hrs; @ 3.8 MPa)
<i>Inventive Polymer Blends</i> 본원 발명의 폴리머 블렌드			
BM2-1	0.9502	2.31	> 6000
BM2-2	0.9445	2.44	> 6000
BM2-3	0.940	2.64	>6000
<i>Comparative Polymer Blends</i> 비교 폴리머 블렌드			
BM1-1	0.9507	0.31	0.05
BM1-2	0.9502	1.54	0.30
BM1-3	0.9490	2.19	0.65
BM3-1	0.9485	0.68	0.45
BM3-2	0.9470	2.55	1.10
H516B (with carbon black)	0.9605	0.60 - 2.20	300 - 600

실시에 6

본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드의 비-등온 용융 결정화 특성

대상 블렌드의 비-등온 용융 결정화 특성들은 DSC 장비에서 다양한 속도로 170°C에서 0°C로 블렌드를 냉각시킴으로써 조사되었다. 더욱 높은 냉각 속도에서 동역학적 효과로 인하여, 결정화 발열의 위치는 더욱 낮은 온도로 이동되었다. 발열 피크 위치 대 냉각 속도의 기울기는 시리즈-1 및 시리즈-3 블렌드에 대하여 평균 -0.27 이었다. 그러나 시리즈-2 블렌드에 대한 동일한 기울기는 -0.21 이었다. 특정 이론에 매임이 없이, 상기 관찰은 비-등온적 용융-결정화 동역학이 SCB 분포 프로파일에 의하여 영향을 받았으며, 결정화 속도는 더 긴 분자들을 다라 배치된 SCB를 가지는 블렌드에 대한 냉각 속도에 덜 민감함을 암시하였다. 상기 비-등온적으로 결정화된 화학종의 용융 특성 또한 특징지워졌다. 비-등온적으로 결정화된 화학종의 피크 용융점(T_m)은 냉각 속도가 증가함에 따라 감소하였다. 높은 냉각 속도에서(대량의 하부냉각), 궁극적으로 더욱 낮은 온도에서 용융되는 비교적 덜-완전한 결정들이 형성되었다. 주어진 냉각 변화 양상에 대하여, T_m 은 분자량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 주어진 온도, MWD 및 평균 SCB 함량변화 양상에 대하여, SCB가 더욱 긴 분자들에 배치되어 있는 폴리머에 대한 T_m 이 더욱 낮았다. 이 또한, 특정 이론에 매임없이, 상기 T_m 결과들은 판상 두께에서의 경향에 그 원인이 되었다.

또한 비-등온적 결정화 데이터는 후속적인 가열 스캔에서의 T_m 과 결정화 개시에서의 온도, T_b 사이의 온도차로 정의되는 하부냉각 ΔT_c 정도의 용어로 분석되었다. 냉각 속도 χ 에 따른 ΔT_c 의 변화를 다음의 방정식에 대하여 피팅하였다:

$$\Delta T_c = P \cdot \chi + \Delta T_c^0$$

여기서, ΔT_c^0 은 영점 냉각 속도의 한계에서 필요로 하는 하부냉각 정도이고, 이것은 핵생성을 위한 열역학적 추진력에 관계하며, 기울기, P는 동역학적 효과를 설명하는 가공 민감성 인자이다. 그러므로, 모든 블렌드에 대한 ΔT_c^0 은 3°C 윈도우

이내인 것으로 관찰되었다. 변수 P는 시리즈-1 및 시리즈-3 블렌드에 비하여 시리즈-2 블렌드에 있어서 더 작은 것으로 관찰되었다. 특정 이론에 매임이 없이, 상기 관찰결과는 더 긴 분자들을 따라 존재하는 SCB를 가지는 폴리머들에 관한 가공 변화 양상에 더욱 작은 민감성을 보인다는 결과를 확인시켜 주는 것으로 나타난다.

실시에 7

대표적인 본원 발명과 비교 폴리머 블렌드의 등온 결정화 특성

상기 블렌드에 대한 등온 결정화 특성 또한 조사되었다. 일반적으로 결정화 발열은 더욱 높은 온도에서 넓어졌으며, 그 위치가 더욱 긴 시간 쪽으로 이동되었다. 또한, 결정화 엔탈피도 온도가 증가함에 따라 약간 감소하였다. 도 2에서 등온 결정화 발열의 피크 위치($t_{\text{피크}}$)는 모든 블렌드에 대하여 결정화 온도의 함수로서 플롯되어 있다. 보는 바와 같이, $t_{\text{피크}}$ 는 모든 블렌드에 대하여 온도가 증가함에 따라 기하급수적으로 증가하였다; 그러나, 이러한 의존성(기울기)은 본원 발명인 시리즈-2 블렌드에 대하여 훨씬 더 컸다. 일반적으로, 이러한 기울기는 각각의 블렌드 시리즈에 대한 분자량이 증가함에 따라 증가하였는데, 이것은 더욱 긴 분자들에 대한 결정화 동역학이 더 느려짐을 의미한다. 또한, 이 기울기는 시리즈-2 블렌드에 대하여 훨씬 더 컸음이 명확하였다. 예를 들면, BM1-1 및 BM2-1 블렌드에 대한 유사한 분자량, MWD, 전단 유변학 및 평균 SCB 함량에도 불구하고, BM2-1의 결정화 동역학은 실질적으로 더욱 느렸다. 특정 이론에 매임이 없이, 더욱 긴 분자 상에서의 SCB의 배치는 결정화 예측으로부터 결정화 동역학을 더욱 느리게(sluggish) 만드는 것으로 보인다.

상기 등온적으로 결정화된 화학종들은 용융 전이를 기록하기 위하여 후속적으로 등온 결정화 온도에서부터 가열되었다. 도 2는 모든 블렌드에 대하여 결정화 온도의 함수로서 플롯된 피크 용융점(T_m)을 보여준다. 결정화 온도의 증가에 따른 T_m 의 규칙적인 증가는 도 2에서 명확히 자명하다. 특정 이론에 매임이 없이, 더욱 두껍고 더욱 완전한 판상 결정들은 보다 높은 온도(보다 낮은 하부냉각)에서 형성되었던 것으로 보이며, 이것은 보다 높은 관찰 용융점으로 해석되었다. 주어진 온도 변화 양상에 대하여, 시리즈-2 블렌드에 대한 T_m 은 모든 블렌드들이 MWD 및 평균 SCB 함량의 면에서 상당히 일치하였음에도 불구하고, 시리즈-1 또는 시리즈-3 블렌드의 T_m 보다 일관적으로 더욱 낮았다.

또한, 비교 실시예인 시리즈-1 및 시리즈-3 블렌드에 대하여, T_m 은 분자량 증가에 따라 증가하였다. T_m 은 주로 존재하는 판상 결정의 평균 두께의 함수이기 때문에, 이는 또다시 특정 이론에 매임이 없이, 시리즈-1 및 시리즈-3 블렌드에 대한 분자량 증가와 함께 T_m 의 증가는, 긴 선형의 분자들을 결정화 처리하는 동안 방해요인이 거의 없다는 의미로 설명될 수 있다. 그러나 가장 긴 분자들에 따라 SCB를 가지는 시리즈-2 블렌드는 결정화 처리하는 동안 많은 방해요인을 경험하기 쉽다. 역시 특정 이론에 매임이 없이, 결정 격자로부터 배제되어야 하는 상기 SCB는 결정이 두꺼워지는 과정을 방해하는 것으로 생각된다. 또한 이러한 방해는 SCB를 가지는 분자들의 더욱 느린 결정화 동역학에 대한 원인이 될 수 있다.

실시에 8

대표적인 본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드의 인장 성질

도그-본(dog-bone) 화학종이 찍혀 나오는 압축-성형 플레이크(plaque)를 사용하여 대상 블렌드의 인장 성질을 조사하였다. 순간 인장 성질, 즉, 모듈러스, 항복 응력 및 항복 변형률은 거의 전적으로 밀도 또는 결정화도에 의존적인 것으로 발견되었다. 한계 성질들(파열 응력 및 파열 변형률)은 결정화도와 분자량 모두에 의존적인 것으로 공지되어 있다. 본원에서는 PE의 한계 인장 성질에 대하여 SCB 분포가 미치는 영향을 설명한다. 도 4는 조성물의 함수로서 플롯된 블렌드에 대한 파열 응력 및 파열 변형률을 보여준다. 파열 응력은 처음에는 분자량과 함께 어느 정도 증가한다; 그러나, 각 시리즈에서 가장 높은 분자량에서, 파열 응력은 어느 정도 감소한다. 특정 이론에 매임이 없이, 파열 응력 대 블렌드 조성물에서의 이러한 최대값은 분자량과 결정화도 사이의 경쟁 효과에 기인될 수 있다. 주목하여야 할 재미있는 특징은 시리즈-2 블렌드에 대한 파열 응력은, 모든 블렌드의 MWD와 평균 SCB 함량의 유사성에도 불구하고, 시리즈-1 및 시리즈-3 블렌드의 파열 응력보다 일관적으로 그리고 실질적으로 높다는 것이다. 또한 시리즈-2 블렌드가 평균적으로 덜 결정질임에도 불구하고, 시리즈-2 블렌드에 대한 파열 응력은 다른 두 가지 블렌드 세트에서의 파열 응력에 비하여 상당히 더 높음을 주목하는 것이 중요하다. 시리즈-2 블렌드에 대한 파열 응력은 높지만, 이들의 파열 변형률은 다른 두 블렌드의 파열 변형률보다 일관적으로 그리고 상당히 더 낮다. 그러므로, 한계 인장 성질은 SCB 분포 프로파일에 강하게 의존하는 것이 발견된다. 더 긴 분자들을 따르는 SCB의 위치는 결정화 동역학을 느리게 하고, 결과적으로 연결 분자 농도를 충분히 증가시켜, 반-결정질 구조가 파열 이전에 실질적으로 보다 높은 수준의 응력을 견뎌낼 수 있게 한다. 다시 말하면, PE의 가장 긴 분자 상에 어느

정도의 SCB를 배치하는 것은 상당히 높은 분자량 폴리머의 인장 특성을 생성하는데, 나머지 특성들은 모두 동등하다. 또한, 세 가지 블렌드 시리즈 간의 결정화도 및 분자량 차이에도 불구하고, SCB 분포는 PE의 한계 인장 성질에 가장 강한 영향을 미치는 것으로 보인다.

도 5는 부하 대 신장으로 플롯된, 로 인장 곡선(raw tensile curve)을 보여준다. 낮은 변형률에서의 선형 탄성 구역에 의하면, 부하에서의 피크는 항복 지점 부근에서 명확하다. 부하는 항복 이후에 떨어지며, 부하에서의 플래토 상태가 수반된다. 이러한 플래토 상태 동안, 물질은 판상 결정의 파괴 및 재형성에 관계하는 항복-후 비가역적 변형을 거치기 쉽다. 충분히 높은 변형률에서, 부하-변위 곡선의 기울기의 뚜렷한 증가가 명확히 자명하다. 이러한 기울기의 증가는 통상적으로 "변형-경화(strain-hardening)"의 개시와 관련된다. 변형-경화가 일어나기 시작하는 신장은 폴리머의 MWD 전체에 걸쳐 SCB 분포에 뚜렷하게 의존적인 것으로 나타난다. 구체적으로, 변형-경화의 개시는 더 긴 사슬 상에 위치한 SCB를 가지는 폴리에틸렌에 대하여 현저히 더 낮은 신장에서 일어난다. 그러므로, 파열 이전에 더욱 높은 부하를 견디는 시리즈-2 블렌드의 능력은 더욱 이른 변형-경화 개시의 결과인 것으로 나타난다. 고유 연신비라고도 일컬어지는 이러한 변형-경화의 개시는 폴리머 제품들의 부하-지지 능력에 영향을 주는 것으로 보고되어 있으나, 본원 발명의 한 양태는 PE의 변형-경화 특성과 분자 구조 사이의 관계이다.

실시에 9

수지의 연성-취성 천이 온도(T_{db}) 측정

실온에서 측정된 레이저-노취된 샤르피 충격 에너지는 폴리머의 고유 파열 인성에 대한 우수한 측정을 제공한다. 다양한 온도에서 동일한 샤르피 테스트(ASTM F2231)가 수행되었는데, 이는 온도가 충분히 낮을 때, 화학종의 파열 모드가 "연성"에서 "취성"으로 변화할 것이기 때문이다. 상기 파열 모드 변화가 일어나는 온도를 연성-취성 천이 온도(T_{db})라 한다.

T_{db} 는 압력 파이프 적용에 관계되는 또다른 물리적 특성인데, 압력 파이프 적용에서는 낮은 T_{db} 가 바람직하다. 표 6은 본원 발명의 조성물과 비교 조성물에 대한 T_{db} 데이터를 나타낸다.

[표 6]

본원 발명과 비교 폴리머 블렌드의 연성-취성 천이 온도(T_{db}) 측정	
블렌드 번호	T_{db} (°C)
본원 발명 블렌드 BM2-1	< -30
비교 블렌드 BM1-1	-18
H516B	-29

산업상 이용 가능성

본원 발명은 이점 폴리에틸렌 수지를 제공하는데, 여기서 고분자량의 에틸렌 코폴리머 성분은 전형적으로 비교적 협소한 분자량 분포를 가지는데, 단쇄 분지 함량은 분자량 분포에 걸쳐 실질적으로 일정하다. 본원 발명의 수지는 전형적으로 개선된 강성 및 저속 균열 전파 성질에 대한 내성으로 특징되며, 이것은 본원 발명의 수지를 압력 파이프 적용에 유용하게 만든다.

도면의 간단한 설명

다음은 도면의 간단한 설명이다.

도 1은 CP-1 고분자량 성분 수지의 분자량 분포에 걸친 실질적으로 일정한 단쇄 분지 분포를 도시하는 그래프이다. 이 수지는 본원 발명의 시리즈-2 수지의 고분자량 성분으로 사용된다.

도 2는 본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드에 대한 결정화 온도에 관하여, 등은 결정화 발열반응의 피크 위치($t_{피크}$)를 도시하는 비교 그래프이다.

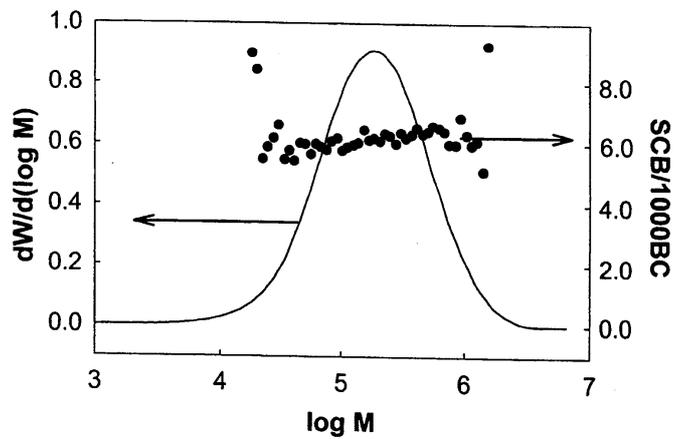
도 3은 본원발명과 비교 폴리머 블렌드 모두에 대한 결정화 온도의 함수로서 플롯된 피크 용융점(T_m)의 플롯이다.

도 4는 조성물에 있어서, 본원 발명과 비교 폴리머 블렌드 모두에 대한 과열 응력 및 과열 인장을 비교한 그래프를 제공한다.

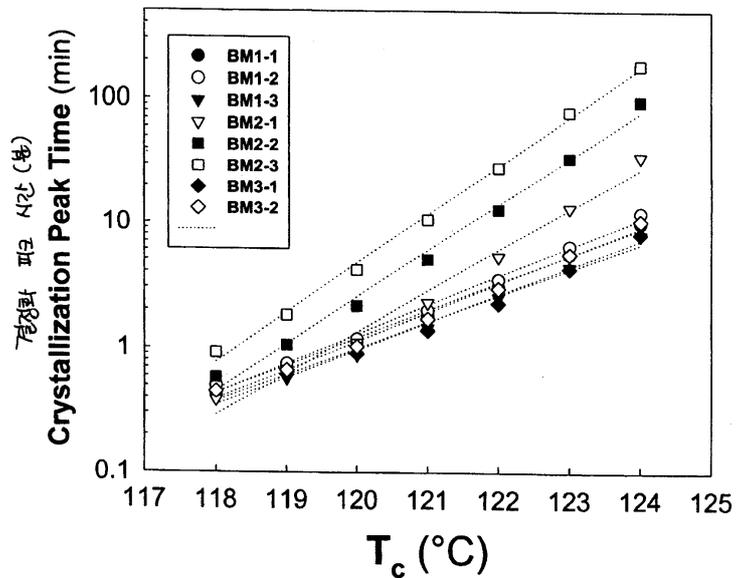
도 5는 본원 발명 및 비교 폴리머 블렌드 모두에 대하여, 부하 대 신장(extension)으로 플롯된 로 인장 곡선(raw tensile curve)의 플롯이다.

도면

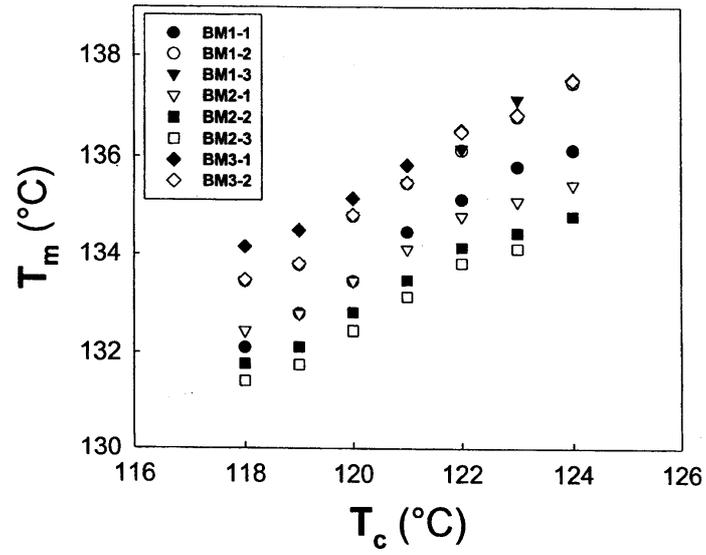
도면1



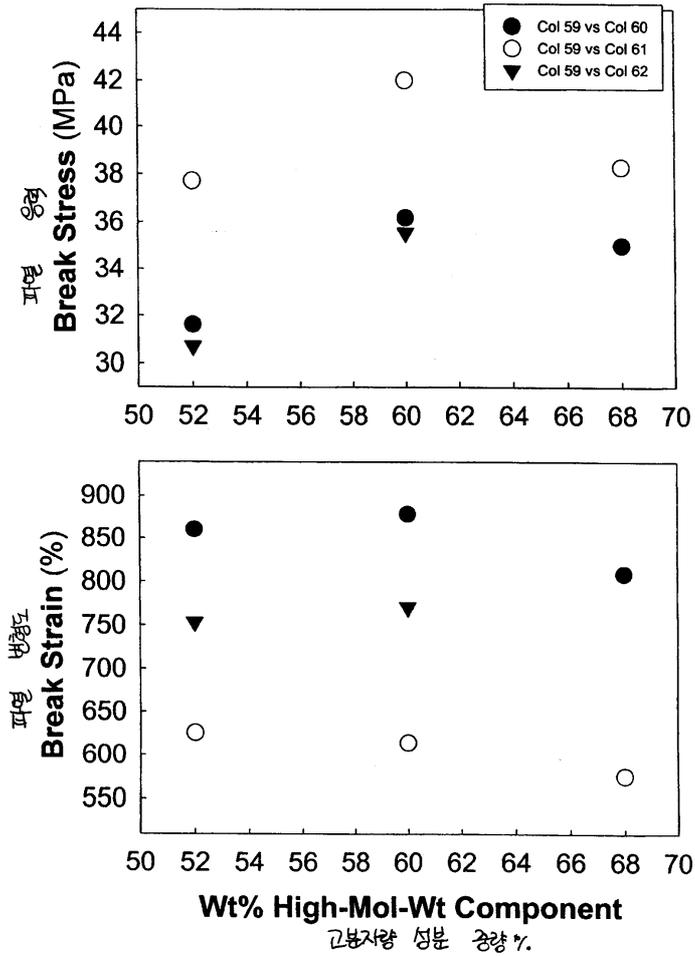
도면2



도면3



도면4



도면5

