



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월27일
 (11) 등록번호 10-1398607
 (24) 등록일자 2014년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/04 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *F16L 9/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7030249
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월20일
 심사청구일자 2012년05월29일
 (85) 번역문제출일자 2011년12월16일
 (65) 공개번호 10-2012-0096875
 (43) 공개일자 2012년08월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/056939
 (87) 국제공개번호 WO 2010/136374
 국제공개일자 2010년12월02일
 (30) 우선권주장
 09161092.3 2009년05월26일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002513834 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
보레알리스 아게
 오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄
 17-19 아이지디 타워
 (72) 발명자
엑, 카를-거스타프
 스웨덴, 바스트라 프롤룬다 에스--426 58, 베르크
 스카떼가탄 8
팔프로프, 매그너스
 스웨덴, 바스트라 프롤룬다 에스-42671, 마드가탄
 23
프라드, 플로란
 오스트리아, 에이-4040 린즈, 아우베르그스트라쎄
 72
 (74) 대리인
특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **가교결합된 물품용 폴리머 조성물**

(57) 요약

본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도, 가교결합된 물품의 제조방법, 및 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는 가교결합된 물품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법:

(I) 에틸렌 단독 또는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합하여 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 에틸렌 폴리머를 얻는 단계, 상기 에틸렌 폴리머는 적어도:

(A) 가교결합된 에틸렌 폴리머의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량으로 표시되는 가교 특성을 갖거나;

(B) FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하고; 및

상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌의 코폴리머로서 하나 또는 그 이상의 코모노머들이 하기로부터 선택되고:

- 탄성중합체 (POE), 소성중합체 (POP) 또는 855 내지 909 kg/m³의 밀도 범위를 갖는 초저밀도 에틸렌 코폴리머 (VLDPE), (ISO1183에 따름)

- 910 내지 930 kg/m³의 밀도를 갖는 선형 저밀도 에틸렌 코폴리머 (LLDPE) 또는

- 931 내지 945 kg/m³의 밀도를 갖는 중밀도 에틸렌 코폴리머 (MDPE)

(II) 상기 에틸렌 폴리머를 50중량% 이상 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계;

(III) 상기 단계 (II)의 폴리머 조성물로 이루어진 물품을 제조하는 단계;

(IV) 상기 단계 (III)에서 얻어진 물품을 가교시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는, FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 여기서 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량으로 표시되는 가교 특성을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 하나 이상의 다음과 같은 특징을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법:

i) FT IR에 의해 측정된, 적어도 0.3 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 상기 탄소-탄소 이중결합을 포함하거나, 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 포함함, 또는

ii) 상기 에틸렌 폴리머는 "측정방법"에서 기술된 "불포화량"에 따라 측정된 경우, 0.2 이상의 사슬 당 비닐 그룹을 포함함.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 상기 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머의 코폴리머로서, 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 올레핀 코모노머의 코폴리머인 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 하나 이상의 다음과 같은 특징을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법:

- (i) 분자량 분포 (MWD)에 대하여 유니모달 또는 멀티모달이고, 상기 에틸렌 폴리머는 2.5 이상의 MWD (M_n/M_w)를 가짐,
- (ii) 0.01 내지 200.0 g/10 min의 MFR_2 를 가짐,
- (iii) 50.0 g/10 min 미만의 MFR_{21} 를 가짐,
- (iv) 7000 이상의 수평균 분자량 (M_n)을 가짐, 또는
- (v) 35 000 이상 g/mol의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가짐.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 물품은 조사 또는 자유 라디칼 발생제, 또는 이들의 조합에 의해 가교결합되는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정하는 경우 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따라 60 wt% 이상의 겔 함량을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는

- 상기 폴리머 조성물의 중량에 대하여 0.7 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 폴리머 조성물로 구성된 디스크 샘플을 측정하는 경우, ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따라 80 wt% 이상의 겔 함량을 갖거나,
- 상기 폴리머 조성물의 중량에 대하여 1.0 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 폴리머 조성물로 구성된 디스크 샘플을 측정하는 경우, ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따라 85 wt% 이상의 겔 함량을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리머 조성물은 하나 이상의 다음과 같은 특징을 갖는 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법:

- (i) 상기 폴리머 조성물은 조사에 의해 가교결합되고, 상기 에틸렌 폴리머는, 가교결합 전, 0.01 내지 5.0 g/10 min의 MFR_2 및 40.0 g/10 min 미만의 MFR_{21} 를 갖거나, 또는 자유 라디칼 발생제에 의해 가교결합되고, 상기 에틸렌 폴리머는, 가교결합 전, 0.01 내지 5.0 g/10 min의 MFR_{21} 를 갖고, 40.0 g/10 min 미만의 MFR_{21} 를 가짐,
- (ii) 측정방법에 정의된 바와 같이 15 미만의 휘발성 유기 화합물 (VOC) 및 15 미만의 주어진 온도에서 생성된 연기(FOG) 가짐, 또는
- (iii) "측정방법"의 "겔 함량 및 토크"에 정의된 바와 같이 상기 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 이용하여 몬산토 테스트에 따라 측정되는 경우, 5.0 이상 dNm의 최대 토크 (토크 max, dNm)를 가짐.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 가교결합된 물품은 파이프인 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법.

청구항 11

가교결합된 폴리머 조성물로 이루어진 가교결합된 파이프로서, 상기 폴리머 조성물은, 가교결합 하기 전에, 50 중량% 이상의 에틸렌 폴리머를 포함하고,

여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌 단독 또는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고;

여기서 상기 에틸렌 폴리머는 FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.4 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하고,

여기서 상기 폴리머 조성물은 상기 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량으로 표시되는 가교 특성을 갖고;

여기서 상기 에틸렌 폴리머는 0.01 내지 5g/10min의 MFR₂를 갖고;

여기서 상기 에틸렌 폴리머는 3.5 내지 20의 Mw/Mn값을 갖고;

여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌 호모폴리머이거나;

또는 다음으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 코모노머와 에틸렌과의 코폴리머인 가교결합된 파이프:

- 910 내지 930 kg/m³의 밀도를 갖는 선형 저밀도 에틸렌 코폴리머 (LLDPE),
- 931 내지 945 kg/m³의 밀도를 갖는 중밀도 에틸렌 코폴리머 (MDPE).

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 하나 이상의 다음과 같은 특징을 갖는 가교결합된 파이프:

- i) FT IR에 의해 측정된 0.5 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하거나, 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 포함함,
- ii) 상기 에틸렌 폴리머는 "측정방법"에서 기술된 "불포화량"에 따라 측정된 경우, 0.2 이상의 사슬 당 비닐 그룹을 포함함.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머의 코폴리머는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 올레핀 코모노머의 코폴리머인 가교결합된 파이프.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 에틸렌 폴리머는 하나 이상의 다음과 같은 특징을 갖는 가교결합된 파이프:

- (i) 분자량 분포 (MWD)에 대하여 유니모달 또는 멀티모달이고, 3.5 내지 10의 MWD (Mn/Mw)를 가짐,
- (ii) 50.0 g/10 min 미만의 MFR₂₁를 가짐,
- (iii) 7000 이상의 수평균 분자량 (Mn)을 가짐, 또는

(iv) 35 000 이상 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw)을 가짐.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정할 경우 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따라 60 wt% 이상의 겔 함량을 갖는 가교결합된 파이프.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 폴리머 조성물은

- 폴리머 조성물의 중량에 대하여 0.4 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 상기 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 60 wt% 이상의 겔 함량을 갖거나,
- 폴리머 조성물의 중량에 대하여 0.7 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 상기 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 80 wt% 이상의 겔 함량을 갖거나,
- 폴리머 조성물의 중량에 대하여 1.0 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 상기 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 85 wt% 이상의 겔 함량을 갖는 가교결합된 파이프.

청구항 17

제11항에 있어서, 측정방법에 정의된 바에 따라 휘발성 유기 화합물 (VOC)을 15 미만으로 함유하고, 주어진 온도에서 생성된 연기(FOG)를 15 미만으로 함유하는 가교결합된 파이프.

청구항 18

제11항에 있어서, "측정방법"의 "겔 함량 및 토크"에 정의된 것과 같은 상기 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 이용하여 몬산토 테스트에 따라 측정되는 경우, 5.0 이상 dNm의 최대 토크 (토크 max, dNm)를 갖는 가교결합된 파이프.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기 위한 폴리머 조성물의 용도, 가교결합된 물품의 제조방법 및 가교결합된 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리머, 예를 들어 폴리올레핀의 가교는 향상된 폴리머의 내열성 및 내변형성, 크립 특성, 기계적 강도, 내화학성 및 내마모성에 실질적으로 기여하는 것으로 잘 알려져 있다. 따라서, 가교결합된 폴리머는 다양한 최종 용도, 예를 들어 파이프 용도에 널리 사용된다. 폴리머의 가교 반응에 있어서, 예를 들어, 인터폴리머 가교(다리 연결)가 주로 형성된다. 가교는 조사 또는 과산화물과 같은 자유 라디칼 형성제를 이용한 라디칼 반응에 의해 일어나고, 자유 라디칼 형성 방법은 문헌에 잘 기록되어 있다. 다른 가교 기술은 예를 들어 실란 가교 기술이라 불리고, 여기서 실란 그룹은 공중합 또는 그래프팅에 의해 폴리머에 도입되고, 가교는, 특허 W02002096962에 기재된 바와 같이, 실란 그룹을 가수분해한 후 가교 촉매의 존재하에서 가교됨으로써 일어난다.

[0003] 에틸렌 폴리머는 가교용으로 흔히 사용되는 폴리머 중 하나이다. 가교 효율, 예를 들어 가교 속도 및 가교도에 영향을 줄 수 있는 특성을 포함하여 에틸렌 폴리머의 특정 특성은

- [0004] - 고압중합 또는 저압중합 공정과 같은 중합공정의 타입,
- [0005] - 공정 조건 및
- [0006] - 특히 저압공정에서, 공정에 사용된 촉매에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌은 일반적으로 중합에 사용되는, 지글러-나타(Ziegler Natta), Cr 또는 단일 부위 촉매와 같은, 촉매의 타입에 따라 특유의 분자량 분포 (MWD = Mw/Mn), 코모노머 분포, 소위 LCB (Long Chain Branching, 긴 사슬 가지화) 및/또는 불포화도를 갖는다. 이러한 다양한 특성 중, MWD, 및 불포화도는 가교 효율에 영향을 줄 수 있다.
- [0007] 불포화도는, 예를 들어 두 개의 탄소원자 사이의 이중결합의 양(본원에서는 탄소-탄소 이중결합이라 함), -CH=CH- 또는 비닐, 예를 들어 에틸렌 폴리머 내에 존재하는 CH₂=CH- 부분, 특히 라디칼 반응에 의해 가교결합할 경우, 에틸렌 폴리머의 가교 효율에 기여하는 것으로 알려져 있다.
- [0008] 일반적으로, 지글러-나타(Ziegler Natta) 촉매를 이용하여 중합되는 에틸렌 폴리머는 낮은 불포화도 (일반적으로 0.18 이하 비닐/1000C)를 갖는다. 또한, 일반적 지글러-나타 기반의 에틸렌 폴리머는 LCB(Long Chain Branching)의 측정이 불가능하다. 따라서 지글러-나타 촉매를 이용하여 생성된 에틸렌 폴리머는 가교결합된 물품용으로 사용되지 않는다.
- [0009] 기존의 단일 부위 촉매를 이용하여 생성된 에틸렌 폴리머는 전형적으로 또한 낮은 불포화도를 갖고, 일반적으로 폴리머의 가공이 불가능한 좁은 MWD를 갖는다. 특정 단일 부위 촉매는 비닐 그룹 및 LCB를 갖는다. 예를 들어, Basell의 W02005103100은 0.5 초과의 비닐 그룹/1000 탄소원자 및 LCB를 갖고, 또한 변형될 수 있는, 예를 들어 가교결합될 수 있는 에틸렌 폴리머를 제공하는 단일 부위 촉매를 기재한다. CGC (Constrained Geometry Catalyst, 압축형 촉매)로 불리는 다른 특정 단일 부위 촉매는 LCB를 함유하고 가교결합될 수 있는 폴리에틸렌을 중합한다 (Dow의 W09726297 및 EP885255 참조).
- [0010] 따라서, Cr 촉매는 비교적 생성된 폴리에틸렌에 높은 불포화도 (0.5를 넘는 비닐/1000C)를 제공하고 산업적으로 가공 가능하기 때문에, Cr 촉매를 이용하여 생성된 에틸렌 폴리머 (본원에서 Cr 폴리에틸렌이라 함)는 기존에도 가교결합된 물품에 사용되어 왔다.
- [0011] 현재 Cr 폴리에틸렌은 MWD가 너무 넓은 단점을 갖는다. 그로 인해, 일반적인 Cr 폴리에틸렌은 상당히 낮은 분자량(Mw) 분획을 포함하고, 이러한 아주 낮은 분자량 사슬은 충분한 가교결합을 제공하지 못하기 때문에, 강도와 같은 폴리머의 기계적 특성을 감소시키고, 또한 가교 효율을 저하시킨다. 낮은 Mw 분획은 또한 Cr 폴리에틸렌에 불균질성을 제공할 수 있고, 이는 폴리머의 가공성 및 최종 제품의 품질에 악영향을 미칠 수 있다. 또한, 낮은 Mw 분획은 이를 가공하는 동안 연기 및 매연 문제뿐만 아니라 최종 제품의 맛과 냄새(T&O)의 문제를 야기시킬 수 있다. Cr 폴리에틸렌은 통상 유니모달 가공으로 생성되고, 이는 Mw 및 따라서 MWD의 조절을 제한한다.
- [0012] 고압공정에서 생성되는 저밀도 폴리에틸렌 (본원에서 LDPE라 함)는 매우 분지형이고 가교결합을 위한 유리한 불포화도를 가질 수 있다. 따라서, LDPE는 물품의 가교, 예를 들어, "보다 연성의" 저밀도 폴리에틸렌을 요구하는 응용에 사용되어 왔다.
- [0013] 불포화도, 따라서 가교효율을 증가시키는 다른 알려진 방법은 에틸렌을 디엔과 같은 다가불포화 코모노머와 중합을 시키고 및/또는 가교 촉진제를 첨가하는 것이다. 그러나, 이 두 방법은 가교결합된 물품의 제조공정의 복잡성과 비용을 증가시킨다.
- [0014] 폴리머 분야에서 가교 가능한 폴리머 응용을 요하고, 특히 가교결합된 물품이 높은 요구조건과 엄격한 승인 규정을 만족해야 하는 적합한 폴리머를 찾는 것은 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적 중 하나는, 특히 조사 또는 자유 라디칼 발생제, 또는 이 둘 다를 이용한 라디칼 반응에 의해, 가교결합된 물품을 제조하기 위한 대안의 폴리머의 용도, 상기 대안의 폴리머를 사용하여 가교결합된, 가교결합된 물품의 제조방법, 및 가교결합된 형태의 상기 대안의 폴리머를 포함하는 가교결합된 물품을 제공하는 것이다. 본 발명의 가교결합된 물품을 위한 대안의 폴리머의 분자량 분포 (MWD)는 제한되지 않고, 따라서 상기 폴리머는 MWD에 대하여 유니모달 또는 멀티모달일 수 있다, 또한, 상기 대안의 폴리머의 밀도는 제한되지 않는

데, 이에 의해 다양한 엔드 어플리케이션을 위한 가교결합된 물품이 제조될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 청구항 1에 따르면, 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도에 관한 것이고, 여기서, 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물은 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정될 경우, 50 중량-% (wt%) 이상의 겔 함량으로 표시되는 가교 특성을 갖는다.
- [0017] "본 발명의 폴리머 조성물"은 본원에서는 폴리머 조성물을 의미한다.
- [0018] "에틸렌 폴리머"는 본원의 폴리에틸렌을 의미하고, 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)의 코폴리머 (즉, 에틸렌 호모- 또는 코폴리머)를 포함한다. "지글러-나타 촉매의 존재하에서 에틸렌을 중합함으로써 얻을 수 있는 에틸렌 폴리머"는 본원에서 짧게 및 상호교환적으로 "2N 폴리에틸렌" 또는 "블포화 2N 폴리에틸렌"을 의미한다.
- [0019] 달리 언급이 되지 않는 한, 용어 "가교 특성"은 하기 "측정방법"에서 기재된 "겔 함량" 방법에서와 같은 공정에 따른 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 경우, 겔 함량으로써 표시되는 폴리머 조성물의 얻을 수 있는 가교도를 의미한다.
- [0020] 하기 및 청구항에서, 겔 함량은 본원에서 기술된 바와 같이 본 발명의 폴리머 조성물 또는 물품에 대해 정의되고, 추출을 위해 데칼린을 사용하여 ASTM D 2765-01, 방법 A에 따라 측정된다. 또한, 달리 언급이 되지 않는 한, 폴리머 조성물에 대한 겔 함량은 가교결합된 폴리머 조성물로 구성된 디스크 샘플로부터 측정된다. 상기 디스크 샘플은 하기 "측정방법"에 기재된 "겔 함량" 방법의 공정에 따라 제조된다. 달리 언급이 되지 않는 한, 디스크 샘플은 0.4 wt%의 과산화물, 바람직하게는 하기 "겔 함량" 방법하에서 특정된 바와 같은 과산화물을 이용하여 가교결합된다.
- [0021] 본 발명의 물품은 본 내용에 기재된 바와 같이 가교결합된 물품의 겔 함량을 측정함으로써, 또는 바람직하게는 물품에 사용된 폴리머 조성물의 겔 함량을 측정함으로써 정의된다. 물품이 상기 물품에 사용된 폴리머 조성물의 겔 함량을 제공함으로써 정의되는 경우, 달리 언급이 되지 않는 한, 겔 함량은 상기 설명된 바와 같이 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플로부터 측정된다. 추후 하기 언급되는 바와 같이 가교결합된 물품 구현예를 조사하는 경우, 물품에 사용된 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플로부터 측정된 겔 함량을 제공함으로써 정의 될 수 있거나, 또는 이와 달리 폴리머 조성물의 겔 함량은 하기 "측정방법"에 기재된 "겔 함량" 방법에서 정의된 바와 같이 제조되고 조사 가교결합된 물품 샘플로부터 정의될 수 있다.
- [0022] 가교결합된 물품의 겔 함량에 의해 정의되는 경우, ASTM D 2765-01, 방법 A에 따라 데칼린 추출에 의해, 그러나 가교결합된 물품으로부터 얻은 가교결합된 폴리머 조성물 샘플을 이용하여 다시 측정된다.
- [0023] 본 발명은 독립적으로 또한 제 2 항에서 청구된 바와 같이 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도를 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물은, FT IR에 의해 측정된 경우, 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함한다.
- [0024] 바람직하게는, 본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도를 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물은, FT IR에 의해 측정된 경우, 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우 50 wt% 이상의 겔 함량으로써 표시되는 가교 특성을 갖는다.
- [0025] 바람직하게는, 상기 폴리머 조성물은 0.3 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자를 포함한다. 폴리머 조성물 내에 존재하는 탄소-탄소 이중결합의 양의 상한값은 제한되지는 않으나, 바람직하게는 FT IR

에 의해 측정된 5.0/1000 탄소원자 미만, 바람직하게는 3.0/1000 탄소원자 미만일 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리머 조성물은, FT IR에 의해 측정된 경우, 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.2 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 포함한다. 바람직하게는, 비닐 그룹의 총 함량은 FT IR에 의해 측정된 4.0/1000 탄소원자 미만이다.

[0026] 본원 상기 및 하기에서 용어 "비닐 그룹"은 하기 "측정방법"에서 정의된 바와 같이 "불포화도의 함량"에 따라 FT IR에 의해 측정되는 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 그룹을 의미한다.

[0027] 보다 바람직하게는, 기존의 기술에 반하여, 불포화 ZN 폴리에틸렌은 가교 속도 및 가교도에 의해 표시되는 예상 하지 못한 우수한 가교 효율이 있음을 발견하였다. 본원의 표현 "불포화"는 상기 기술된 바와 같이 불포화 ZN 폴리에틸렌 분자의 골격, 또는 선택적으로 가지, 또는 둘 다에 존재하는 탄소-탄소 이중결합을 의미한다.

[0028] 또한 바람직하게는, 상기 ZN 폴리에틸렌은 폴리머 조성물의 탄소-탄소 이중결합을 포함한다. 즉 상기 이중결합은 바람직하게는 ZN 폴리에틸렌으로부터 유래된다.

[0029] 따라서, 본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도에 관한 것이고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 에틸렌 폴리머는 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우 50 wt% 이상의 겔 함량으로써 표시되는 가교 특성을 갖는다. 이는 또한 제 1 항에 정의된 폴리머 조성물의 바람직한 구현예이다.

[0030] 본 발명은 독립적으로 가교결합된 물품을 제조하기 위하여 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도에 관한 것이고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 에틸렌 폴리머는 FT IR에 의해 측정된 0.2 초과인 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함한다. 이는 또한 제 2 항에 정의된 폴리머 조성물의 바람직한 구현예이다.

[0031] 보다 바람직하게는, 본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기 위한 에틸렌 폴리머를 포함하는 폴리머 조성물의 용도를 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 에틸렌 폴리머는 FT IR에 의해 측정된 0.2 초과인 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 및 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)로부터 측정되는 경우 50 wt% 이상의 겔 함량으로써 표시되는 가교 특성을 갖는다.

[0032] 본원에서 표현 "탄소-탄소 이중결합"은 폴리머 조성물 내에 존재하는 또는, 바람직한 구현예에 있어서, ZN 폴리에틸렌 내에 존재하는 탄소-탄소 이중결합을 의미하고, 상기 탄소-탄소 이중결합은 폴리머 조성물, 또는 바람직하게는 ZN 폴리에틸렌 내에 존재하는 비닐 그룹, 비닐리덴 그룹 및 *trans*-비닐렌 그룹으로부터 유래한다. 따라서, 상기 또는 하기 정의된 바와 같이 "탄소-탄소 이중결합의 양"은 비닐-, 비닐리덴- 및 *trans*-비닐렌-그룹의 총량/1000 탄소원자를 의미한다. 따라서, 상기 폴리머 조성물, 또는 바람직한 구현예에 있어서 ZN 폴리에틸렌은 상기 모든 타입의 이중결합을 함유할 필요는 없다. 그러나, 존재하는 경우, 이러한 세 가지 타입 중 하나는 "탄소-탄소 이중결합의 양"으로 계산된다. 상기 및 하기 정의에서 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자 또는 비닐 그룹/1000 탄소원자의 양은 하기 "측정방법"에서 기술된 및 본원에서 상기 및 하기 및 "FT IR에 의해 측정된"과 같이 청구항에서 인용된 바와 같이 "불포화량"에 따라 측정된다.

[0033] 보다 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌은 0.3 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자를 함유한다. ZN 폴리에틸렌 내에 존재하는 탄소-탄소 이중결합의 양의 상한값은 제한되지는 않으나 바람직하게는 5.0/1000 탄소원자 미만, 바람직하게는 3.0/1000 탄소원자 미만이다.

[0034] 보다 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌 에틸렌 폴리머는 FT IR에 의해 측정된 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.2 이상의 비닐 그룹 /1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 함유한다. 바람직하게는, 비닐 그룹의 총량은 FT IR에 의해 측정된 4.0 /1000 탄소원자 미만이다.

- [0035] 일 바람직한 구현예에 있어서, ZN 폴리에틸렌은 사슬 당 0.2 이상의 비닐 그룹, 바람직하게는 0.3 이상의, 바람직하게는 0.5 이상의, 보다 바람직하게는 0.6 이상의, 보다 바람직하게는 0.7 이상의, 보다 바람직하게는 0.8 이상의, 보다 더 바람직하게는 0.9 이상의 비닐 그룹을 포함한다. 상한값은 제한되지는 않으나 바람직하게는 4.0 이하의, 보다 바람직하게는 2.0 이하의 비닐 그룹/사슬이다. 비닐 그룹/사슬의 양은 하기 "측정방법"에서 기재된 바와 같이 "불포화량"에 따라 결정된다.
- [0036] 바람직하게는 상기 또는 하기 또는 청구항에 정의된 바와 같이 비닐 그룹을 함유하는 불포화 ZN 폴리에틸렌과 함께 수득한 가교도는 놀라울 정도로 높다. 또한, ZN 폴리에틸렌을 포함하는 물품이 가교결합되는 경우, 본 발명의 ZN 폴리에틸렌 내에 존재하는 청구된 불포화도는 충분한 수준의 가교결합을 제공한다. ZN 폴리에틸렌의 가교도는 Cr 폴리에틸렌의 가교도와 유사하고 산업상 실현 가능하므로, 디엔과 같은 다가불포화 코모노머를 사용하거나 가교 가능한 화합물을 그래프팅에 의해 불포화도를 증가할 필요가 없다. 바람직한 가교도는 기존의 사용된 양의 자유 라디칼 발생제 또는 조사에 의해 얻을 수 있다. 또한, 발명의 범위 내의 선택된 탄소-탄소 이중결합 함량에서, 바람직하게는 비닐 그룹 함량에서, 가교 수준은 원하는 최종 응용에 따라 자유 라디칼 발생제 또는 조사의 양을 조절함으로써 감소 또는 증가시킬 수 있다.
- [0037] 청구된 및 바람직한 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는 비닐 그룹이 불포화 ZN 폴리에틸렌 내에 존재하는 바람직한 구현예의 경우, 폴리머 조성물은 선택적으로 필요로 하지는 않지만, 가교 효율 또는 가교도에 기여하는 탄소-탄소 이중결합 이 외의 소위 가교 촉진제와 같은 다른 기능기, 가교 가능한 그룹을 포함하는 중합된 또는 그래프된 화합물을 함유하는 폴리머 성분을 더 포함할 수 있고 및/또는 불포화 ZN 폴리에틸렌은 상기 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는 비닐 그룹 이 외에 가교 가능한 그룹을 포함하는 중합된 또는 그래프된 화합물을 함유할 수 있다.
- [0038] 바람직하게는, 상기 불포화 ZN 폴리에틸렌은 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 임의의 다가불포화 코모노머 없이 중합한다. 또한 바람직하게는, 불포화 ZN 에틸렌 폴리머는 가교 가능한 실란-그룹과 같은 가교 가능한 기능기를 함유하는 그래프된 화합물을 포함하지 않는다.
- [0039] 일반적으로, ZN 폴리에틸렌의 불포화도는 공정 조건을 조절 및/또는 지글러-나타 촉매의 선택에 의한 방법으로 다가불포화 코모노머의 사용 없이 중합공정 중에 제공된다.
- [0040] 보다 바람직하게는, 가교결합 전, ZN 폴리에틸렌은 LCB (Long Chain Branching)이 없다. 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌은 가교결합 전에는 80 미만, 바람직하게는 65 미만, 보다 더 바람직하게는 50 미만의 유동성비(melt flow ratio) MFR_{21}/MFR_2 를 갖는다. 본원에서 LCB는 바람직하게는 ZN 촉매 이 외의 촉매에 의해 폴리에틸렌에 제공되는 긴사슬 가지화를 의미한다. 보다 바람직하게는, 가교결합 전 ZN 폴리에틸렌은 소위 SLEP 폴리머에 대한 EP885255에 기재된 바와 같이 압축형 촉매(Constrained Geometry Catalyst)로부터 유래하는 LCB를 함유하지 않는다.
- [0041] 가교결합된 물품 제조를 위하여 ZN 폴리에틸렌의 사용에 있어서 하나의 장점은 MWD를 필요에 따라 조절될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 가교 가능한 물품을 제조하기 위하여, 기존의 Cr 폴리에틸렌에 비하여, ZN 폴리에틸렌은 좁은 MWD와 함께 사용될 수 있다. 이러한 구현예에서, 이러한 좁은 MWD는 가교결합 반응을 향상시킨다. 또한, 가교결합된 물품에 ZN 폴리에틸렌의 사용으로 인해 이전의 냄새 및 맛의 문제를 바람직하게는 감소시키거나 심지어 없앨 수 있다.
- [0042] 또한 놀랍게도, Cr 폴리에틸렌과 비교하여, ZN 폴리에틸렌은 심지어 더 낮은 Mw 폴리머와 함께 우수한 가교 성능을 제공한다.
- [0043] 또한, 임의의 이론에 제한되지 않고, 가교도는 ZN 폴리에틸렌의 Mn을 증가시킴으로써 더 증가될 수 있다.
- [0044] 바람직하게는, 단일 부위 촉매를 사용하여 얻을 수 있는 폴리에틸렌과 비교할 때, ZN 폴리에틸렌은 매우 우수한 가공 성능을 갖는다.
- [0045] 본 발명의 불포화 ZN 폴리에틸렌은 바람직하게는 가교결합된 물품을 제조하기 위하여 유일한 가교 가능한 성분으로써 사용된다.
- [0046] 본 발명은 또한, 제 8 항에서 정의된 및 하기 보다 상세한 설명에서 기재된 바와 같이, 본 발명의 가교결합된 물품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0047] 본 발명은 또한 본 발명의 제조방법에 의해 얻을 수 있는 가교결합된 물품에 관한 것이다.

- [0048] 본 발명은 또한 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 가교결합된 물품에 관한 것이다.
- [0049] 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는, 제 11 항에서 제 1 대안 (i)로서 정의된 바와 같이, 제 1 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서, 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 물품은, 가교결합된 물품으로부터 취한 가교결합된 폴리머 조성물 샘플을 측정할 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)으로 표시되는 가교도를 갖는다.
- [0050] 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는, 제 11 항에서 제 2 대안 (ii)로 정의된 바와 같이, 제 2 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물은, 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정한 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)으로 표시되는 가교도를 갖는다. 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는, 제 11 항에서 제 3 대안 (iii)으로서 정의된 바와 같이, 제 3 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 가교결합 전에, 폴리머 조성물은, 바람직하게는 에틸렌 폴리머는 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는 FT IR에 의해 측정된 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자를 포함한다.

발명의 효과

- [0051] 본 발명은 따라서 가교결합된 물품의 제품 창을 넓히고, 또한 폴리머 제품 생산의 증가되는 요구 및 최종 제품에 필요한 품질 요구사항을 충족시키기 위하여 맞춤형 해결책을 가능하게 한다. 보다 바람직하게는, 본 발명은 종래 문제를 해결하기 위한 해결책을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 본 발명의 ZN 폴리에틸렌의 범위, 특성 및 구현에는 하기 일반적인 용어로 기술되고, 이의 조합으로 일반적으로 및 독립적으로 가교결합된 물품을 제조하기 위한 ZN 폴리에틸렌의 용도, ZN 폴리에틸렌이 사용된 가교결합된 물품의 제조방법, 및 ZN 폴리에틸렌이 사용되고 그 후 가교결합된 가교결합된 물품에 적용된다. 상세한 설명 부분에 기술되지 않는 한, 폴리머 조성물의, ZN 폴리에틸렌의 및 가교결합된 물품의 특성의 측정방법은 상기 또는 하기에 정의된 바와 같이 하기 "측정방법"에서 기술된다.

가교결합 전 ZN 폴리에틸렌

- [0054] 가교결합 전, 즉, 물품을 가교결합하기 전 가교결합된 물품을 제조하기 위하여 및 가교결합된 물품을 위하여 사용되는, ZN 폴리에틸렌의 바람직한 범위 및 특성이 하기 기술된다.

- [0055] ZN 폴리에틸렌은 분자량 분포 (MWD = Mw/Mn)에 대하여 유니모달 또는 멀티모달일 수 있다. 본원에서 용어 "멀티모달"은, 달리 언급이 되지 않는 한, 분자량 분포에 대한 멀티모달리티(멀티modality)를 의미하고, 또한 바이모달 폴리머도 포함한다. 일반적으로, 상이한 중합 조건에서 생성되어 분획에 대한 상이한 (중량 평균) 분자량 및 분자량 분포를 갖는, 적어도 2개의 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌을 "멀티모달" 이라고 한다. 접두어 "멀티"는 폴리머 내에 존재하는 상이한 폴리머 분획의 수와 관련 있다. 따라서, 예를 들어, 멀티모달 폴리머는 두 개의 분획을 포함하는 소위 "바이모달" 폴리머를 포함한다. 멀티모달 폴리머의 분자량 분포 곡선, 즉, 폴리머 중량 분획에 대한 이의 분자량 함수의 그래프의 형태는 2 또는 그 이상의 최대값을 나타낼 것이고, 일반적으로 각각의 분획에 대한 곡선과 비교할 때 분명히 넓을 것이다. 예를 들어, 병렬로 연결된 반응기를 사용하고, 각 반응기에서 상이한 조건을 사용하여, 폴리머가 연속단계 공정으로 제조되는 경우, 상기 상이한 반응기에서 생성된 폴리머 분획은 각각의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 이러한 폴리머의 분자량 분포를 기록할 때, 이러한 분획에 대한 각각의 곡선은 일반적으로 총 생성된 폴리머에 대한 넓은 분자량 분포 곡선을 형성한다. 멀티모달 ZN 폴리에틸렌의 경우, 폴리머는 적어도 낮은 중량 평균 분자량 (LMW) 성분 (A) 및 높은 중량 평균 분자량 (HMW) 성분 (B)를 포함한다. 상기 LMW 성분은 HMW 성분 보다 낮은 분자량을 갖는다.

- [0056] ZN 폴리에틸렌은 바람직하게는 2.5 이상, 바람직하게는 2.9 이상, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3.3 내지 15, 보다 더 바람직하게는 3.5 내지 10의 MWD를 갖는다.
- [0057] 상기 기술한 바와 같이, ZN 폴리에틸렌은 에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머의 코폴리머일 수 있다.
- [0058] 본원에서 사용되는 코모노머는 에틸렌과 공중합하는 에틸렌 이 외의 다른 모노머 단위를 의미한다.
- [0059] 본원에서 사용되는 용어 "에틸렌과 하나 또는 그 이상의 코모노머의 코폴리머"는 바람직하게는 에틸렌과 하나 또는 그 이상의 올레핀 코모노머(들)의 코폴리머, 바람직하게는 에틸렌 및 적어도 하나의 다른 C3-20 알파 올레핀 모노머로부터 얻은 반복 단위를 포함하는 폴리머이다. 바람직하게는, ZN 에틸렌 코폴리머는 에틸렌과 함께 적어도 하나의 C4-12 알파-올레핀 코모노머, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 C4-8 알파-올레핀 코모노머, 예를 들어, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐으로부터 형성될 수 있다. 바람직하게는, ZN 에틸렌 코폴리머는 이원 코폴리머이다. 즉, 폴리머는 에틸렌 및 하나의 코모노머, 또는 터폴리머를 포함한다. 즉, 폴리머는 에틸렌 및 두 개의 또는 세 개의 코모노머를 포함한다. 바람직하게는, ZN 에틸렌 코폴리머는 에틸렌 헥센 코폴리머, 에틸렌 옥텐 코폴리머 또는 에틸렌 부텐 코폴리머를 포함한다. 존재하는 경우, ZN 에틸렌 코폴리머 내의 코모노머의 양은 바람직하게는 에틸렌에 대하여 0.25 mol-% 이상이다.
- [0060] 불포화 ZN 폴리에틸렌의 밀도는 최종 응용(end application)에 따라 달라질 수 있다.
- [0061] 바람직한 ZN 폴리에틸렌은 탄성중합체 (POE), 소성중합체 (POP), 초저밀도 에틸렌 코폴리머 (VLDPE), 선형 저밀도 에틸렌 코폴리머 (LLDPE), 중밀도 에틸렌 코폴리머 (MDPE) 또는 고밀도 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머 (HDPE)로부터 선택될 수 있다. 이러한 타입은 이의 밀도에 따라 명명됨은 잘 알려져 있다.
- [0062] 여기서, 탄성중합체, 소성중합체 및 VLDPE는 855 내지 914 kg/m³의 밀도 범위를 나타낸다. 탄성중합체는 855 내지 884 kg/m³ 범위의 밀도를 갖는다. 소성중합체는 855 내지 904 kg/m³ 범위의 밀도를 갖는다. VLDPE는 905 내지 909 kg/m³ 범위의 밀도를 갖는다. LLDPE는 910 내지 930 kg/m³, 바람직하게는 910 내지 929 kg/m³, 보다 바람직하게는 915 내지 929 kg/m³의 밀도를 갖는다. MDPE는 931 내지 945 kg/m³의 밀도를 갖는다. HDPE는 946 kg/m³ 초과, 바람직하게는 946 내지 977 kg/m³, 보다 바람직하게는 946 내지 965 kg/m³의 밀도를 갖는다.
- [0063] VLDPE, LLDPE, MDPE 또는 HDPE 각각은 동일하게 본 발명에 적합한 ZN 폴리에틸렌의 바람직한 타입이다. 보다 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌은 상기 기재된 바와 같이 동일하게 바람직한 LLDPE, MDPE 또는 HDPE 폴리머 중 하나로부터 선택된다.
- [0064] 일 바람직한 구현예에 있어서, ZN 폴리에틸렌은 상기 정의된 밀도를 갖는 LLDPE 또는 MDPE 코폴리머, 바람직하게는 상기 정의된 밀도를 갖는 LLDPE 코폴리머이고, 보다 바람직하게는 ZN 폴리에틸렌은 910 내지 930 kg/m³, 바람직하게는 910 내지 929 kg/m³, 보다 바람직하게는 915 내지 929 kg/m³의 밀도를 갖는 LLDPE 코폴리머이다.
- [0065] 고밀도 ZN 폴리에틸렌이 요구되는 동일하게 바람직한 구현예에 있어서, 상기 정의된 밀도를 갖는 ZN 에틸렌 호모폴리머 또는 ZN 에틸렌 코폴리머, 바람직하게는 946 kg/m³ 초과, 바람직하게는 946 내지 977 kg/m³, 보다 바람직하게는 946 내지 965 kg/m³의 밀도를 갖는 HDPE 호모폴리머가 바람직하다.
- [0066] 가장 바람직한 구현예에 있어서, ZN 폴리에틸렌의 밀도는 950 kg/m³ 또는 그 이하이다. 상기 구현예에서, ZN 폴리에틸렌의 밀도는, 상기 정의된 바와 같이, VLDPE, LLDPE 또는 MDPE, 보다 바람직하게는 LLDPE 또는 MDPE로부터 선택된다.
- [0067] ZN 폴리에틸렌은 바람직하게는 0.01 내지 200.0 g/10 min, 바람직하게는 0.05 내지 150.0 g/10 min, 바람직하게는 0.1 내지 20.0 g/10 min, 보다 바람직하게는 0.2 내지 11.0 g/10 min의 MFR₂를 갖는다. 몇몇 구현예에 있어서, 0.2 내지 5.0 g/10 min의 MFR₂가 바람직하다. 바람직한 MFR₅는 0.01 내지 60.0 g/10 min, 바람직하게는 0.1 내지 30.0 g/10 min이다. 몇몇 구현예에 있어서, 0.1 내지 5.0 g/10 min의 MFR₅가 바람직하다. MFR₂₁은 바람직하게는 0.1 내지 50.0 g/10 min, 바람직하게는 0.2 내지 40.0 g/10 min이다. FRR_{21/2}은 바람직하게는 80 미만, 바람직하게는 65 미만, 보다 바람직하게는 15 내지 60, 보다 더 바람직하게는 15 내지 35이다.

- [0068] 과산화물과 같은 자유 라디칼 발생제를 이용하여 가교결합을 수행하는 바람직한 파이프 응용에 있어서, 가교결합 전, ZN 폴리에틸렌은 0.01 내지 5.0 g/10 min, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 g/10 min, 바람직하게는 0.2 내지 1.4 g/10 min의 MFR₂, 40.0 g/10 min 미만, 바람직하게는 2 내지 35.0 g/10 min, 및 보다 바람직하게는 3 내지 25 g/10 min의 MFR₂₁를 갖는다. FRR_{21/5}는 바람직하게는 50 이하, 바람직하게는 2 내지 35, 보다 바람직하게는 10 내지 30이다.
- [0069] 조사를 이용하여 가교결합을 수행하는 바람직한 파이프 응용에 있어서, 가교결합 전, ZN 폴리에틸렌은 0.01 내지 5.0 g/10 min, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 g/10 min, 바람직하게는 0.2 내지 1.4 g/10 min의 MFR₂를 갖는다. MFR₅는 바람직하게는 0.1 내지 2 g/10 min의 범위이다. MFR₂₁는 바람직하게는 40.0 g/10 min 미만, 바람직하게는 2 내지 35 g/10 min 미만, 보다 바람직하게는 20 g/10 min 미만, 특히 5 내지 20 g/10 min이다.
- [0070] ZN 폴리에틸렌은 바람직하게는 7000 이상, 바람직하게는 10 000 이상 g/mol, 바람직하게는 15 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 20 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 25 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 25 000 내지 250 000 g/mol, 보다 바람직하게는 26 000 내지 200 000 g/mol의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는다. 원하는 최종 응용에 따라 ZN 폴리에틸렌의 Mn의 상한값은 150 000 이하 g/mol, 바람직하게는 100 000 이하 g/mol일 수 있다.
- [0071] 보다 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌은 35 000 이상 g/mol, 바람직하게는 75 000 g/mol 내지 800 000 g/mol, 바람직하게는 85 000 g/mol 내지 500 000 g/mol, 보다 바람직하게는 90 000 g/mol 내지 300 000 g/mol의 중량 평균 분자량 (Mw)을 갖는다.
- [0072] 일 구현예에 있어서, 원하는 최종 응용에 따라서, ZN 폴리에틸렌의 Mw는 90 000 g/mol 내지 200 000 g/mol, 바람직하게는 90 000 g/mol 내지 182 000 g/mol일 수 있다.
- [0073] 따라서, 본 발명은 가교결합된 물품을 제조하기에 적합하고 및 가교결합된 물품으로 적합한 ZN 폴리에틸렌에 관한 것이고, 여기서 폴리머는 유리한 특성을 갖고, 하나 또는 그 이상의 지글러-나타 (ZN) 촉매(들)를 이용하여 제조된다. 바람직하게는, ZN 폴리에틸렌은 유일한 촉매로서 ZN 촉매(들)을 이용하여 제조된다. 멀티모달 ZN 폴리에틸렌의 경우, ZN 폴리에틸렌은 바람직하게는 동일한 ZN 촉매(들)을 이용하여 얻을 수 있는 적어도 LMW 폴리머 (A) 및 HMW 폴리머 (B)를 포함한다. 멀티모달 ZN 폴리에틸렌이 다른 성분을 더 포함하는 경우, 모든 성분은 바람직하게는 동일한 ZN 촉매를 이용하여 중합된다.
- [0074] 선택적으로, ZN 폴리에틸렌은 또한 예를 들어, W09618662에 기재된 바와 같이 본 기술분야에서 잘 알려진 예비 중합단계로부터 얻을 수 있는 5 wt% 이하의 잘 알려진 폴리에틸렌 프리폴리머 (prepolymer)를 포함할 수 있다. 이러한 프리폴리머의 경우, 프리폴리머 성분은 일반적으로 유니모달 또는 멀티모달 중 하나, 예를 들어 LMW 및 HMW 성분으로 구성되거나, 또는 ZN 폴리에틸렌의 별도의 Mw 분획, 즉, 또 다른 성분을 형성하여 멀티모달리티에 기여한다. 바람직하게는, 프리폴리머는 유니모달 또는 멀티모달 ZN 폴리에틸렌과 같이 동일한 ZN 촉매를 이용하여 중합된다.
- [0075] 에틸렌 호모폴리머는 주로 에틸렌 단위로 구성되는 폴리머를 의미한다. 공정 흐름은 불순물로서 소량의 다른 중합가능한 종을 가질 수 있기 때문에 호모폴리머는 에틸렌 이외의 소량의 단위를 함유할 수 있다. 이러한 단위의 함량은 0.2 mol.% 미만(lower than), 바람직하게는 0.1 mol.% 미만이다.
- [0076] ZN 폴리에틸렌은 또한 코모노머 및/또는 밀도 분포에 대하여 멀티모달일 수 있다.
- [0077] 본 발명에 적합한 ZN 폴리에틸렌은 중요하지 않으나, 상기, 하기 또는 청구항에서 정의한 바와 같이, 바람직하게는 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는 비닐 그룹을 함유함으로써 가교 특성을 제공하고, 가교결합된 물품의 제조 및 가교결합된 물품으로 적합한 임의의 ZN 폴리에틸렌이다. 이러한 적합한 ZN 폴리에틸렌 폴리머는 예를 들어, 시판되거나 또는 폴리머 문헌에 잘 기재된 기존의 중합공정에 따라 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다.
- [0078] 상업용 ZN 폴리에틸렌 등급의 예는 VL4470 또는 FG5190와 같은 보레알리스(Borealis)에 의해 시판되는 VL 또는 FG 등급; SCLAIR² FP026-F와 같은 노바 케미칼스(Nova Chemicals)에서 시판되는 SCLAIR² 등급: 밀도 926 kg/m³, C2/C8, MFR₂ 0.8 g/10 min, SCLAIR² FP120 시리즈, 예를 들어, SCLAIR² P120-A: 밀도 920 kg/m³, C2/C8, MFR₂ 1.0 g/10 min, SCLAIR² 14G: 밀도 936 kg/m³, C2/C4, MFR₂ 0,72 g/10 min 또는 SCLAIR² 19A: 밀도 962 kg/m³, C2, MFR₂ 0,72 g/10일 수 있다. 노바 케미칼스의 홈페이지에 따르면, SCLAIR 등급은 소위 SCLAIRTECH™ 기술을

이용하여 제조된다.

[0079] 중합공정

[0080] ZN 폴리에틸렌은 MWD에 대하여 유니모달일 수 있다. 유니모달 ZN 폴리에틸렌은 잘 알려진 및 기재된 방법으로 하나의 반응기에서 단일단계 중합에 의해 얻을 수 있다. 또한, ZN 폴리에틸렌은 폴리머 성분의 제조공정 동안 2 또는 그 이상의 별도의 폴리머 성분을 함께 기계적으로 혼합에 의해, 또는 반응기내(in-situ) 혼합에 의해 다단계 중합공정으로 얻을 수 있는 멀티모달 (예를 들어, 바이모달)일 수 있다. 기계적 혼합 및 반응기 내 혼합 둘 다는 본 기술분야에서 잘 알려져 있다. 멀티모달 ZN 폴리에틸렌은 일반적으로 단일 지글러-나타 촉매의 존재하에서 다단계 중합공정으로 제조된다.

[0081] 다단계 중합공정에서 에틸렌 및 4 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알파-올레핀은 적어도 2개의 중합단계를 포함하는 공정으로 중합된다. 각 중합단계는 별도의 반응기에서 수행될 수 있으나, 하나의 반응기 내에서 적어도 2개의 별도의 중합지역에서 수행될 수도 있다. 바람직하게는, 상기 다단계 중합공정은 적어도 2개의 계단식 중합단계로 수행된다.

[0082] 촉매

[0083] 본 발명의 ZN 폴리에틸렌을 중합하기 위하여 사용되는 지글러-나타중합 촉매는 중요하지는 않으나, 바람직하게는 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는 비닐 그룹을 포함하는 가교특성을 갖는 폴리에틸렌이 생성되는 공정에 적합한 임의의 ZN 촉매일 수 있다. 따라서, 지글러-나타 촉매는 폴리머를 제조하기 위하여 잘 알려지고 일반적으로 사용되는 배위촉매 중 하나이고, 일반적으로 전이금속 성분 및 활성제를 포함한다. ZN 촉매의 일반적 예는 티타늄 할라이드와 트리에틸알루미늄과 같은 유기금속 화합물을 활성화하여 생성되는 것이다.

[0084] 보다 바람직하게는, 전이금속 성분은 일반적으로 활성 금속으로서 주기율표 (IUPAC)의 제 4 또는 5 족의 금속을 포함한다. 또한, 이는 제 2, 13 및 17족의 다른 금속 또는 성분을 포함할 수 있다.

[0085] 바람직하게는 및 상기 기술한 바와 같이, 중합 촉매는 티타늄 화합물, 알루미늄 화합물 및 마그네슘 화합물을 포함한다. 이러한 지글러-나타 촉매는 동질의 지글러-나타 촉매 또는 출발물질의 고형화된 또는 침전된 생성물일 수 있거나, 또는 미세입자 외부 지지체 상에 지지될 수 있는 고체와 같은 이질의 지글러-나타 촉매일 수 있다.

[0086] 티타늄 화합물은 일반적으로 할로겐 함유 티타늄 화합물, 바람직하게는 염소 함유 티타늄 화합물이고, 특히 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라클로라이드이다.

[0087] 알루미늄 화합물은 일반적으로 알루미늄 알킬이다. 특히 바람직한 화합물은 알루미늄 알킬 디클로라이드이다.

[0088] 마그네슘 화합물은 일반적으로 마그네슘 디알킬, 알코올 및 염소화제의 반응 생성물이다. 알코올은 일반적으로 선형 또는 분지형 지방족 모노알코올이다.

[0089] 미세입자 외부 지지체는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 실리카-티타니아와 같은 무기산화물 지지체 또는 마그네슘 디클로라이드 지지체와 같은 마그네슘-기반 지지체일 수 있다.

[0090] 하나의 바람직한 촉매는 EP 688794 또는 WO 99/51646에 기재된 바와 같이 매개체와 상기 기술된 화합물을 연속적으로 접촉함으로써 제조될 수 있다. 또한, 이는 WO 01/55230에 기재된 바와 같이 먼저 성분의 용액을 제조하고 상기 용액을 매개체와 접촉하여 제조될 수도 있다.

[0091] 다른 적합한 지글러-나타 촉매는 티타늄 화합물과 함께 지지체로서 역할 하는 마그네슘 할라이드 화합물을 포함한다. 따라서, 촉매는 마그네슘 디클로라이드와 같은 마그네슘 디할라이드 상의 티타늄 화합물을 포함한다. 이러한 촉매는 예를 들어, WO 2005/118655 및 EP 810235에 기재되어 있다.

[0092] 지글러-나타 촉매의 또 다른 바람직한 구현에는 에멀전이 형성되고, 활성성분이 적어도 2개의 액체상의 에멀전에서 분산상, 즉 불연속상을 형성하는 방법에 의해 제조되는 촉매이다. 액적 형태의 분산상은 에멀전으로부터 고형화되고, 여기서 고체입자 형태의 촉매가 형성된다. 이러한 타입의 촉매의 제조원리는 보레알리스의 WO2003/106510에서 제공된다.

- [0093] **활성제**
- [0094] 지글러-나타 촉매는 활성제와 함께 사용된다. 적합한 활성제는 금속 알킬 화합물 및 특히 알루미늄 알킬 화합물이다. 이러한 화합물은 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드 등과 같은 알킬 알루미늄 할라이드이다. 이는 또한 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리-n-옥틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄 화합물도 포함한다. 이는 또한 메틸알루미늄옥산 (MAO), 헥사이소부틸알루미늄옥산 (HIBAO) 및 테트라이소부틸알루미늄옥산 (TIBAO)과 같은 알킬알루미늄 옥시-화합물도 포함한다. 이소프레닐알루미늄과 같은 다른 알루미늄 알킬 화합물이 사용될 수도 있다. 특히 바람직한 활성제는 트리알킬알루미늄이고 이 중 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 및 트리-이소부틸알루미늄은 특히 사용된다.
- [0095] 활성제의 사용량은 특정 촉매 및 활성제에 의존한다. 일반적으로, 트리에틸알루미늄은 알루미늄과 전이금속의 몰비, Al/Ti가 1 내지 1000, 바람직하게는 3 내지 100 및 특히 5 내지 약 30 mol/mol의 양으로 사용된다.
- [0096] **중합**
- [0097] ZN 폴리에틸렌의 청구된 불포화 특성은 매우 잘 알려져 있으나, 놀라운 가교효율로 인해 물품에서 가교결합된 형태인 본 발명의 ZN 폴리에틸렌 및 이의 용도는 신규하고 진보성을 가짐은 자명하다. 불포화도는 공정조건을 조절함으로써 및 선택적으로, 상기와 같이, 당업자에게 잘 알려진 기존의 촉매일 수 있는 ZN 촉매의 선택에 의해 얻을 수 있다.
- [0098] ZN 폴리에틸렌은 본 기술분야에서 잘 알려진 임의의 적합한 중합공정으로 제조될 수 있다.
- [0099] 유니모달 ZN 폴리에틸렌은 예를 들어, 하기 반응 지역 및 반응기 중 어느 하나에서, 바람직하게는 슬러리, 용액 또는 기체상 조건 중 어느 하나에서 생성될 수 있다. 에틸렌에 대한 바람직한 몰비로 촉매, 에틸렌, 선택적으로 불활성 희석제, 및 선택적으로 수소, 및/또는 코모노머와 같은 분자량 조정제를 중합지역에 도입한다.
- [0100] 멀티모달 ZN 폴리에틸렌을 제조하는 경우, 촉매, 에틸렌, 선택적으로 불활성 희석제, 및 선택적으로 수소 및/또는 코모노머를 중합지역에 도입한다. 예를 들어, 저분자량 에틸렌 폴리머 성분은 바람직하게는 제 1 중합지역에서 생성되고, 고분자량 에틸렌 코폴리머 성분은 제 2 중합지역에서 생성된다. 제 1 중합지역 및 제 2 중합지역은 임의의 순서로 연결될 수 있다. 즉, 제 1 중합지역이 제 2 중합지역 전에, 또는 제 2 중합지역이 제 1 중합지역 전에, 또는 이와 달리, 중합지역이 병렬로 연결될 수 있다. 그러나, 단계식 형태의 중합지역을 작동하는 것이 바람직하다. 중합지역은 슬러리, 용액, 또는 기체상 조건으로 작동하거나 또는 이의 조합으로 작동할 수 있다. 적합한 반응기 구성은 WO-A-92/12182, EP-A-369436, EP-A-503791, EP-A-881237 및 WO-A-96/18662에 기재되어 있다. 중합지역이 하나의 반응기 시스템 내에 배열된 공정의 예는 WO-A-99/03902, EP-A-782587 및 EP-A-1633466에 기재되어 있다.
- [0101] 연속 중합단계로 폴리머를 공급하기 전에 이전 중합단계의 반응물을 폴리머로부터 제거하는 것이 종종 바람직하다. 이는 폴리머를 중합단계에서 다른 중합단계로 이송할 때 수행하는 것이 바람직하다. 적합한 방법은 EP-A-1415999 및 WO-A-00/26258에 기재되어 있다.
- [0102] 중합지역에서의 중합은 바람직하게는 슬러리 또는 용액으로 수행된다. 촉매는 기존의 방법으로 반응기에 공급될 수 있다. 그 후 상기 중합에서 형성된 폴리머 입자는 입자 내에 분열되고 분산된 촉매와 함께 유체 탄화수소 내에 현탁된다. 슬러리는 반응물이 유체로부터 입자로 변할 수 있도록 교반된다.
- [0103] 중합은 주로 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등, 또는 이의 혼합과 같은 불활성 희석제, 일반적으로 탄화수소 희석제에서 일어난다. 바람직하게는, 희석제는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 저비점 탄화수소 또는 이러한 탄화수소의 혼합물이다. 특히 바람직한 희석제는 예를 들어, 미량의 메탄, 에탄 및/또는 부탄을 함유할 수 있는 이소부탄 또는 프로판이다.
- [0104] 슬러리의 유체상 내의 에틸렌 함량은 2 내지 약 50 mol.%, 바람직하게는 약 3 내지 약 20 mol.% 및 특히 약 5 내지 약 15 mol.%일 수 있다. 높은 에틸렌 농도를 갖는 잇점은 촉매의 생산성이 증가되는 것이나, 단점은 농도가 낮은 경우 보다 더 많은 에틸렌이 재순환되어야 한다.
- [0105] 불포화 ZN 폴리에틸렌은 예를 들어, 높은 중합온도가 중합된 ZN 폴리에틸렌에 불포화도를 제공하는 것으로 알려

진 슬러리 중합으로 생성될 수 있다. 슬러리 반응기에서의 중합은 일반적으로 50 내지 115 °C, 바람직하게는 60 내지 110 °C 및 특히 70 내지 105 °C에서 수행된다. 압력은 1 내지 150 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar이다.

[0106] 슬러리 중합은 슬러리 중합에 사용되는 임의의 공지의 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기는 연속적으로 교반하는 탱크 반응기 및 루프 반응기를 포함한다. 또한 중합은 루프 반응기에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기에서, 슬러리는 순환 펌프를 이용하여 고속으로 밀폐된 파이프와 함께 순환된다. 루프 반응기는 일반적으로 본 기술분야에 알려져 있고 그 예는, 예를 들어, US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 및 US-A-5391654에 기재되어 있다.

[0107] 유체 혼합물의 임계온도 및 압력 이상에서 슬러리 중합을 수행하는 것이 때로 유익하다. 이러한 작동은 US-A-5391654에 기재되어 있다. 이러한 작동에서, 온도는 일반적으로 85 내지 110 °C, 바람직하게는 90 내지 105 °C 및 압력은 40 내지 150 bar, 바람직하게는 50 내지 100 bar이다.

[0108] 멀티모달 ZN 폴리에틸렌의 경우, 슬러리는 연속적으로 또는 간헐적으로 반응기로부터 제거될 수 있다. 간헐적 제거로 바람직한 방법은 고정된 다리(setting legs)의 사용이고, 여기서 슬러리는 반응기로부터 농축된 슬러리의 배치를 제거하기 전에 농축될 수 있다. 고정된 다리의 사용은, 그 중에서도, US-A-3374211, US-A-3242150 및 EP-A-1310295에 기재되어 있다. 연속적 제거는 EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 및 WO-A-2007/025640에 기재되어 있다. 연속적 제거는 EP-A-1310295 및 EP-A-1591460에 기재된 바와 같이 적합한 농축방법과 결합하는 것이 바람직하다.

[0109] 멀티모달 ZN 폴리에틸렌을 제조할 때, 저분자량 에틸렌 폴리머가 슬러리 중합단계에서 생성되고 수소가 슬러리 반응기에 첨가되는 경우, 반응상에서 에틸렌에 대한 수소의 몰비는 0.1 내지 1.0 mol/kmol, 및 바람직하게는 0.2 내지 0.7 mol/kmol가 되도록 한다. 코모노머는 또한 에틸렌에 대한 코모노머의 바람직한 몰비로 상기 슬러리 중합단계에 공급될 수 있다. 고분자량 에틸렌 폴리머가 슬러리 중합단계에서 생성되고 수소가 슬러리 반응기에 첨가되는 경우, 반응상에서 에틸렌에 대한 수소의 몰비는 0.1 이하 mol/kmol, 바람직하게는 0.01 내지 0.07 mol/kmol이다. 있는 경우, 코모노머는 또한 에틸렌에 대한 코모노머의 바람직한 몰비로 상기 슬러리 중합단계에 공급될 수 있다.

[0110] 중합은 기체상에서 수행될 수도 있다. 유동층 기체상 반응기(fluidized bed 기체 phase reactor)에서 올레핀은 상향식 이동 기체 흐름(upward moving 기체 흐름) 내의 중합 촉매의 존재하에서 중합된다. 상기 반응기는 일반적으로 유동화 그리드(fluidisation grid) 상에 위치하는 활성 촉매를 포함하는 성장하는 폴리머 입자를 포함하는 유동층을 함유한다.

[0111] 더 높은 분자량 성분이 다단계 중합에서 제 2 단계에서 생성될 때, 직접적으로 그 특성을 측정하는 것은 불가능하다. 그러나, 상기 기술된 본 발명의 중합공정을 위하여, HMW 성분의 밀도, MFR₂ 등은 Kim McAuley 식을 이용하여 계산될 수 있다. 따라서, 밀도 및 MFR₂는 K. K. McAuley 및 J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, June 1991, Vol. 37, No. 6, 페이지 825-835을 이용하여 얻을 수 있다. 밀도는 McAuley 식 37에 의해 계산되고, 최종 밀도 및 제 1 반응기 후의 밀도는 공지이다. MFR₂는 McAuley 식 25에 의해 계산되고, 최종 MFR₂ 및 제 1 반응기 후의 MFR₂은 계산된다.

[0112] 본 기술분야에서 잘 알려진 바와 같이 예비중합은 실제 중합단계(들) 전에 수행될 수 있다. 그 후 ZN 촉매가 예비중합단계에 공급되고, 상기 단계 후, 얻은 반응 혼합물과 함께 촉매는 실제 중합단계(들)에 공급된다.

[0113] 멀티모달 ZN 폴리에틸렌을 제조하는 경우, BORSTAR™ 반응기 시스템(예를 들어, EP517868에 기재된)과 같은 보레알리스 기술로서 잘 알려진 슬러리, 용액 또는 루프-기체상 반응기 시스템이 바람직하다.

[0114] 바람직한 단일단계 또는 다단계 공정 슬러리 또는 용액 공정으로 수행된다.

[0115] 용액 공정, 반응기 및 촉매의 예는 공정/반응기 참고문헌: CA2368646, EP969916, CA2193431, US6111156, 및 촉매/공정: EP6006303, US6867160, EP1124864, US6723677, WO93/07189, US6878658, EP949280, US5519098 및 US2008/0051534에 기재되어 있다. SCLAIRTECH™ 기술은 Petrochemicals Production Process, Robert A. Meyers, 2005 McGraw-Hill Companies, Inc의 핸드북에 기재되어 있고, 14.10과 페이지 14.131-14.138 참조.

[0116] 균질화 및 펠렛화

- [0117] 중합으로부터의 ZN 폴리에틸렌은 본 기술분야에 알려진 방법을 이용하여 균질화하고 일반적으로 펠렛화하여 폴리머 조성물을 수득한다. 잘 알려진 바와 같이, 항산화제와 같은 공지의 첨가제를 ZN 폴리에틸렌에 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 이축 압출기가 사용된다. 이러한 압출기는 본 기술분야에 공지되어 있고 WO-A-98/15591에 기재된 바와 같이 동방향 이축 압출기와 EP-A-1600276에 기재된 역방향 이축 압출기로 나눌 수 있다. 동방향 이축 압출기에 있어서, 스크류는 동일한 방향으로 회전하는 반면, 역방향 압출기에 있어서, 스크류는 반대 방향으로 회전한다. 개요는 예를 들어, Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986), 10.3 내지 10.5, 페이지 460 내지 489에 기재되어 있다.
- [0118] 압출 동안 폴리머 조성물의 충분한 균질화를 보장하기 위하여, 특정 에너지 투입(SEI, specific energy input)이 충분히 높은 수준에 있어야 하나, 과도하지 않아야 한다. 그 이유는 그렇지 않으면, 폴리머 및/또는 첨가제의 분해가 발생할 수 있기 때문이다. 요구되는 SEI는 스크류 구성 및 설계에 따라 다소 달라지고 당업자의 범위 내이다. 적합한 수준의 SEI는 100 내지 300 kWh/ton, 바람직하게는 130 내지 270 kWh/ton이다.
- [0119] 폴리머 조성물
- [0120] 본 발명의 폴리머 조성물은 조성물의 총 중량에 대하여 일반적으로 50 wt% 이상의 ZN 폴리에틸렌, 바람직하게는 80 내지 100 wt% 및 보다 바람직하게는 85 내지 100 wt%를 포함한다. 바람직한 폴리머 조성물은 유일한 폴리머 성분으로서 ZN 폴리에틸렌을 포함한다. 상기 표현은 폴리머 조성물은 또 다른 폴리머 조성물을 포함하지 않고 단지 유일한 폴리머 성분으로서 ZN 폴리에틸렌을 포함함을 의미한다. 그러나, 폴리머 조성물은 폴리머 이외에 선택적으로 매개체 폴리머와 함께 혼합물로, 즉 소위 마스터 배치(master batch)로 첨가될 수 있는 첨가제와 같은 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0121] 폴리머 조성물은 또한 일반적으로 가교결합된 폴리머 응용에 사용되는 첨가제와 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 선택적 첨가제의 일부분 또는 전체는 균질화 및 바람직한 펠렛화 단계 전에 ZN 폴리에틸렌에 첨가되어 폴리머 조성물을 얻을 수 있다. 동일한 대안으로, 선택적 첨가제의 일부분 또는 전체는 균질화 및 바람직한 펠렛화 단계 후에 폴리머 조성물에 첨가될 수 있고 선택적으로 상기 폴리머 조성물은 그 후 물품 제조공정에 사용되기 전에 더 펠렛화된다. 또한, 선택적 첨가제의 일부분 또는 전체는 폴리머 조성물의 물품 제조공정에 연결되어 폴리머 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 첨가제는 공지의 양으로 사용될 수 있다.
- [0122] 자유 라디칼 발생제가 형성된 물품을 가교결합하기 위하여 사용되는 경우, 그 후 바람직하게는, 가교제는 -O-O-결합 또는 -N=N-결합을 함유하고, 보다 바람직하게는 과산화물, 바람직하게는 (2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페록시)헥신-3, 2,5-디(tert-부틸페록시)-2,5-디메틸헥산, 디(tert-부틸페록시)이소프로필벤젠, 디쿠밀과산화물, tert-부틸쿠밀과산화물, 디(tert-부틸)과산화물, 또는 이의 혼합물과 같은 유기 과산화물, 바람직하게는 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페록시)헥신-3(Trigonox 145-E85, 공급자 Akzo Nobel)이나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0123] 가교결합된 폴리머 응용을 위한 첨가제(들)의 비-제한적 예는 항산화제(들), 열 또는 방사선 안정화제와 같은 안정화제(들), 스코치 지연제(들), 블로킹 방지제, 가공제(들), 산포집제(들), 가교 촉진제(들), 카본블랙 또는 착색제와 같은 충전제(들)를 포함한다.
- [0124] 적합한 항산화제 및 안정화제는 예를 들어, 입체장애 페놀, 포스페이트 또는 포스포나이트, 황 함유 항산화제, 알킬 라디칼 포집제, 방향족 아민, 입체장애 아민 안정화제 및 2 또는 그 이상의 상기 기술된 그룹을 포함하는 블렌드를 포함한다.
- [0125] 폴리머 조성물이 카본블랙을 함유하는 경우, 바람직하게는 카본블랙의 양은 13 wt% 미만, 보다 바람직하게는 10 wt% 미만이다.
- [0126] 바람직하게는, 폴리머 조성물은 탄소-탄소 이중결합을 제공하기 위하여 첨가되는 또 다른 성분을 함유하지 않고, 보다 바람직하게는 가교 촉진제와 같은 가교 효율을 증가시키기 위하여 첨가되는 다른 성분을 함유하지 않는다.
- [0127] 가교결합된 물품 및 이의 제조
- [0128] 물품은 상기 기술된 바와 같이, 예를 들어, 폴리머 조성물을 이용하여 본 기술분야에 알려진 방법에 따라 제조될 수 있는 임의의 공지의 물품, 특히 파이프일 수 있다. 물품의 가교결합은 물품을 형성하기 전에 또는 물품의

형성 동안 또는 후에 폴리머 조성물을 컴파운딩하는 동안 수행될 수 있다. 가교결합은 바람직하게는 라디칼 반응에 의해 일어난다.

- [0129] 따라서, 본 발명은 가교결합된 물품의 제조방법을 제공하고, 그 방법은:
- [0130] a) 상기 및 하기, 또는 청구항에 정의된 바와 같이 폴리머 조성물을 이용하여 물품을 형성하는 단계, 및
- [0131] b) 바람직하게는 라디칼 반응에 의해 단계 a)에서 얻은 물품을 가교결합하는 단계를 포함한다.
- [0132] 본 발명의 방법의 단계 a)는 바람직하게는
- [0133] - 상기 또는 청구항의 하기에 정의된 바와 같이 본 발명의 폴리머 조성물을 제공하는 단계,
- [0134] - 상기 폴리머 조성물을 선택적으로 다른 폴리머 성분 및/또는 첨가제와 같은 또 다른 성분과 함께 혼합, 바람직하게는 용융혼합하는 단계, 및
- [0135] - 상기 폴리머 조성물의 혼합물, 바람직하게는 용융혼합물을 이용하여 물품을 형성하는 단계
- [0136] 에 의해 수행된다.
- [0137] 용융혼합은 상기 혼합물의 적어도 주요 폴리머 성분(들)을 녹는점 이상에서 혼합하는 것을 의미하고, 바람직하게는 폴리머 성분(들)의 녹는점 또는 연화점의 20-25 °C 이상의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 상기 폴리머 조성물은 단계 a)에서 제공되는 경우 펠렛 또는 파우더의 형태로 사용된다. 첨가제는 물품 제조공정 전에 또는 물품 제조공정과 함께 첨가될 수 있다. 공정온도 및 장치는 본 기술분야에서 잘 알려져 있으며, 예를 들어 단일 또는 트윈 스크류 압출기와 같은 공지의 혼합기 및 압출기는 본 발명의 공정에 적합하다.
- [0138] 단계 a)에서 얻어지고 단계 b)에서 가교결합된 폴리머 조성물의 용융혼합물은 유일한 폴리머 성분인 ZN 폴리에틸렌으로 구성되는 것이 바람직하다. 그러나, 폴리머 조성물의 용융혼합물은 선택적으로 매개체 폴리머와 혼합물로서 소위 마스터 배치의 형태로 폴리머 조성물에 첨가되는 첨가제로서 다른 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 방법의 가교결합 단계 b)는 상기 기재된 바와 같이 바람직하게는 조사 또는 바람직하게는 과산화물인 자유 라디칼 발생제에 의해 수행된다. 사용 가능한 제조 및 가교방법 및 장치는 문헌에 공지되어 있고 잘 문서화되어 있다.
- [0140] 단계 b)의 가교결합은 물품의 형성 동안에 또는 선택적으로 물품 형성 기기 다음에 다른 기기에서 연속단계로써 물품의 생산라인과 관련하여 수행될 수 있고, 그 후 가교결합된 물품은 회수될 수 있다. 또한, 단계 b)의 가교결합은 물품의 생산라인 밖에서 수행되어, 단계 a)에서 생성된 물품을 회수하고 회수된 물품의 가교결합 단계 b)는 그 후 예를 들어, 최종 사용 위치에서 수행된다.
- [0141] 조사 가교결합은 일반적으로 형성된 물품을 전자빔, 감마선 및 다른 공지의 경화 시스템을 조사하는 공지의 방법으로, 바람직하게는 전자빔을 형성된 물품에 쏘는 방법으로 수행된다. 사용량은, 예를 들어, 100 내지 200 kGy, 120 내지 200 kGy와 같이 일반적 양으로 다양할 수 있다. 바람직한 양은 125 kGy, 160 kGy 및 190 kGy이다.
- [0142] 보다 바람직하게는, 단계 b)에서, 단계 a)에서 얻은 물품은 상기 기재된 바와 같이 자유 라디칼 발생제, 바람직하게는 과산화물의 존재하에서 가교결합된다.
- [0143] 상기 기재된 바와 같이 자유 라디칼 발생제, 바람직하게는 과산화물은, 폴리머 조성물이 단계 a)에 투입되기 전에, 폴리머 조성물 내에, 예를 들어 폴리머 조성물의 펠렛 또는 파우더 내에 존재할 수 있거나, 또는 자유 라디칼 발생제는 단계 a) 동안에, 예를 들어, 물품 형성 전에 혼합단계 동안에 폴리머 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0144] 자유 라디칼 발생제를 이용하는 가교결합은 일반적으로 상승된 온도에서 수행된다. 일반적으로 가교결합 온도는 용융혼합단계에서 사용된 온도 보다 20 °C 이상 높은 온도이고 당업자에 의해 예상될 수 있다.
- [0145] 본 발명은 또한 상기 또는 청구항에서 정의한 바와 같이 물품 제조방법에 의해 얻을 수 있는 가교결합된 물품을 제공한다. 상기 표현 "방법에 의해 얻을 수 있는"은 "제법 한정 물건(product by process)"을 의미한다. 즉, 물건은 제조방법으로 인해 기술적 특징을 갖는 것을 의미한다.
- [0146] 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는 제 1 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머(들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 물품은 가교결합된 물품으로부터 취한

가교결합된 폴리머 조성물 샘플을 측정할 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)으로 표시되는 가교도를 갖는다.

[0147] 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는 제 2 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머 (들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물은 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정할 경우, 50 wt% 이상의 겔 함량 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)으로 표시되는 가교도를 갖는다. 본 발명에서, 겔 함량은 물품을 제조하기 위하여 사용된 폴리머 조성물의 가교 특성을 정의하고, 상기 폴리머 조성물의 샘플을 측정한다는 것은 자명하다. 즉, 제 1 가교결합된 물품의 경우와 같이, 이는 가교결합된 물품으로부터 취한 가교결합된 폴리머 조성물의 샘플로부터 측정하지 않는 것이다.

[0148] 제 1 및 제 2 가교결합된 물품의 폴리머 조성물, 바람직하게는 에틸렌 폴리머는 탄소-탄소 이중결합, FT IR에 의해 측정된 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자의 양으로 포함하고, 보다 바람직하게는, 상기 에틸렌 폴리머는, FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.2 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 포함한다.

[0149] 본 발명은 또한 독립적으로 가교결합된 에틸렌 폴리머를 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하는 제 3 가교결합된 물품을 제공하고, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는 에틸렌과 선택적으로 하나 또는 그 이상의 코모노머 (들)를 지글러-나타 촉매의 존재하에서 중합함으로써 얻을 수 있고, 상기 폴리머 조성물, 바람직하게는 에틸렌 폴리머는, 가교결합하기 전에,

[0150] - 탄소-탄소 이중결합, 바람직하게는, FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.2 초과의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 탄소-탄소 이중결합 /1000 탄소원자의 양으로 포함하고, 보다 바람직하게는, 여기서 상기 에틸렌 폴리머는, FT IR에 의해 측정되는 경우, 0.19 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.2 이상의 비닐 그룹 /1000 탄소원자, 바람직하게는 0.3 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 바람직하게는 0.4 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자, 보다 바람직하게는 0.5 이상의 비닐 그룹/1000 탄소원자를 포함한다. 또한, 본 발명의 가교결합된 제 3의 물품의 폴리머 조성물은 바람직하게는, 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정할 경우, 50wt% 이상의 겔 함량 (ASTM D 2765-01, 방법 A, 데칼린 추출)으로 표시되는 가교도를 갖는다.

[0151] 달리 명시되지 않는 한, 방법에 의해 정의된 가교결합된 물품 및 특성에 의해 정의된 본 발명의 제 1, 제 2 및 제 3 가교결합된 물품은 통상적으로 가교결합된 물품이라고 하고, 독립적으로 다음의 바람직한 특성을 가질 수 있다.

[0152] 바람직하게는, 가교결합된 물품, 바람직하게는 본 발명의 적어도 제 3 가교결합된 물품은 가교결합된 ZN 폴리에틸렌을 포함하는 가교결합된 폴리머 조성물을 포함하고, 여기서 상기 ZN 폴리에틸렌은, 가교결합 하기 전에,

[0153] - 하기 "측정방법"에서 기술된 "불포화량"에 따라 측정된 경우, 사슬 당 0.2 이상의 비닐 그룹, 바람직하게는 0.3 이상의, 바람직하게는 0.5 이상의, 보다 바람직하게는 0.7 이상의, 보다 바람직하게는 0.8 이상의, 보다 더 바람직하게는 0.9 이상의 비닐 그룹을 포함한다.

[0154] 가교결합된 물품의, 즉 물품에 사용된 폴리머 조성물은, 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정할 경우, 바람직하게는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 60 wt% 이상, 보다 바람직하게는 70 wt% 이상의 겔 함량을 갖는다. 몇몇 가교결합된 물품 구현예에 있어서, 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 측정할 경우, ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 80 wt% 이상의 겔 함량은 보다 더 바람직하다.

[0155] 보다 바람직하게는, 가교결합된 물품, 바람직하게는 가교결합된 제 3 물품

[0156] - 폴리머 조성물의 중량에 대하여 0.4 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 60 wt% 이상, 바람직하게는 70 wt% 이상, 보

다 바람직하게는 80 wt% 이상의 겔 함량을 갖고, 보다 바람직하게는

- [0157] - 폴리머 조성물의 중량에 대하여 0.7 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 80 wt% 이상, 바람직하게는 85 wt% 이상의 겔 함량을 갖고, 보다 더 바람직하게는
- [0158] - 폴리머 조성물의 중량에 대하여 1.0 wt% 과산화물을 이용하여 가교결합된 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플로부터 측정되는 ASTM D2765-95 방법 A (데칼린 추출)에 따른 85 wt% 이상, 바람직하게는 90 wt% 이상의 겔 함량을 갖는다. 사용된 과산화물의 양은 공급자에 의해 판매되는 제품으로부터 취하였다.
- [0159] 바람직한 가교결합된 물품의 ZN 폴리에틸렌은, 가교결합 전에, 7000 이상, 바람직하게는 10 000 이상 g/mol, 바람직하게는 15 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 20 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 25 000 이상 g/mol, 보다 바람직하게는 25 000 내지 250 000 g/mol, 보다 바람직하게는 26 000 내지 200 000 g/mol의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는다. 원하는 최종 응용에 따라서 ZN 폴리에틸렌의 Mn의 상한값은 150 000 이하 g/mol, 바람직하게는 100 000 이하 g/mol일 수 있다.
- [0160] 가교결합된 물품에 사용된 폴리머 조성물은, 하기 "측정방법"의 "겔 함량 및 토크"에서 기술된 바와 같이 폴리머 조성물로 구성되는 디스크 샘플을 이용하여 몬산토 테스트(Monsanto test)에 따라 측정되는 경우, 바람직하게는 5.0 이상 dNm, 바람직하게는 6.0 이상 dNm, 보다 바람직하게는 6.5 이상 dNm의 최대 토크 (torque max, dNm)를 갖는다. 이의 상한값은 30 dNm 이하가 바람직하나 이에 한정되지는 않는다.
- [0161] 가교결합된 물품의 가교결합된 폴리머 조성물은 바람직하게는 유일한 가교 가능한 폴리머 성분으로서, 보다 바람직하게는 유일한 폴리머 성분으로서 ZN 폴리에틸렌을 포함한다. 그러나, 상기 폴리머 조성물은 선택적으로 매개체 폴리머와 함께 혼합물로서, 즉 소위 마스터 배치의 형태로 폴리머 조성물에 첨가되는 첨가제와 같은 다른 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0162] 보다 바람직하게는, 가교결합된 물품, 바람직하게는 가교결합된 폴리머 조성물은 탄소-탄소 이중결합을 제공하기 위하여 첨가되는 임의의 다른 성분이 없는, 보다 바람직하게는 가교결합된 물품의 겔 함량을 증가시키기 위하여 첨가되는 다른 성분이 없다.
- [0163] 상기에서 보여준 바와 같이, 발명의 가교결합된 물품은 우수한 기계적 특성 및 열안정성을 갖는다. 바람직하게는, 휘발성 및 반-휘발성 유기 화합물 (FOG/VOC)은 낮은 수준이다. 바람직하게는, 맛 및 냄새 특성은 이롭다.
- [0164] 또한, 본 발명에 따르면, ZN 폴리에틸렌의 매우 저분자량 꼬리의 부재는 매우 이로운 가교 특성을 갖게한다. 이는 가교결합된 폴리머 조성물, 보다 바람직하게는 가교결합된 ZN 폴리에틸렌이 상기 정의된 바와 같이 바람직한 범위, 특성 및 구현예를 갖는 것으로 이해된다.
- [0165] 바람직한 구현예에 따르면, 가교결합된 물품은 조사에 의해 가교결합되고, 이의 바람직한 구현예를 포함한 상기 정의된 바와 같이, 독립적인 제 1 가교결합된 물품, 바람직하게는 독립적인 제 2 가교결합된 물품, 보다 바람직하게는 독립적인 가교결합된 제 3 물품이다. 상기 구현예 조사에 있어서, ZN 폴리에틸렌은, 가교결합 전, 바람직하게는 0.01 내지 5.0 g/10 min, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 g/10 min, 바람직하게는 0.2 내지 1.4 g/10 min의 MFR₂를 갖는다. 바람직하게는, MFR₅은 0.1 내지 2 g/10 min의 범위이다. MFR₂₁은 바람직하게는 40.0 g/10 min 미만, 바람직하게는 2 내지 35 g/10 min, 보다 바람직하게는 20 g/10 min 미만, 특히 5 내지 20 g/10 min 이다.
- [0166] 동등한 바람직한 구현예에 따르면, 가교결합된 물품은 상기 정의된 바와 같이 적어도 하나의 자유 라디칼 발생제, 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 과산화물(들)을 이용하여 가교결합되고, 이의 바람직한 구현예를 포함한 상기 정의된 바와 같이, 독립적인 제 1 가교결합된 물품, 바람직하게는 독립적인 제 2 가교결합된 물품, 보다 바람직하게는 독립적인 가교결합된 제 3 물품이다. 상기 구현예에서, ZN 폴리에틸렌은, 가교결합 전, 바람직하게는 0.01 내지 5.0 g/10 min, 바람직하게는 0.05 내지 2.0 g/10 min, 바람직하게는 0.2 내지 1.4 g/10 min의 MFR₂ 및 40.0 g/10 min 미만, 바람직하게는 2 내지 35.0 g/10 min 및 보다 바람직하게는 3 내지 25 g/10 min의 MFR₂₁을 갖는다. FRR_{21/5}는 바람직하게는 50 이하, 바람직하게는 2 내지 35, 보다 바람직하게는 10 내지 30이다.
- [0167] 과산화물 가교결합된 물품은 가장 바람직한 본 발명의 가교결합된 물품이다.

[0168] **측정방법**

[0169] 달리 언급이 되지 않는 한, 하기 방법은 명세서 또는 실험 부 및 하기 청구항에 주어진 PE 코폴리머의 특성을 측정하는데 사용된다.

[0170] $Wt\%$ = 중량%.

[0171] **용융 지수**

[0172] 용융 유속(MFR)은 ISO 1133에 따라 측정되며 g/10 min으로 표시된다. 용융 유속은 폴리머의 용융 점도의 표시이다. 용융 유속은 PE의 경우 190 °C에서 측정된다. 용융 유속이 측정되는 하중(load)은 첨자로 표시된다. 예를 들면, MFR₂는 2.16 kg 하중(조건 D)에서, MFR₅는 5 kg 하중(조건 T)에서, 및 MFR_{21.6}는 21.6 kg 하중(조건 G)에서 측정된 것이다.

[0173] FRR 양(quantity FRR, 유속비)은 전단 유동화(shear thinning)의 지표이고 다른 하중에서의 유속의 비를 의미한다. 따라서, FRR_{21/2}은 MFR₂₁/MFR₂의 값을 의미한다. FRR은 분자량 분포 및 폴리머의 분지 구조(branching structure)에 의해 영향을 받는다.

[0174] **코모노머 함량 (NMR)**

[0175] 코모노머 함량은 기본 어사인먼트(예를 들어, "NMR 스펙트럼 of Polymers and Polymer Additives" A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York) 후에 정량 핵자기 공명(NMR) 분광기, 13C-NMR에 의해 측정되었다. 실험적 변수는 본 특정 작업의 정량 스펙트럼의 측정을 위해 조정되었다(예를 들어, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). 13C-NMR 스펙트럼은 1,2,4-트리클로로벤젠/벤젠- d₆ (90/10 w/w)에 용해된 샘플로부터 130 °C에서 Bruker 400 MHz 분광기로 기록되었다. 정량은 기술 분야에 알려진 방식으로 대표지점의 시그널 적분(signal integrals)의 간단한 보정 비율(simple corrected ratios)을 사용하여 계산되었다.

[0176] **밀도**

[0177] 폴리머의 밀도는 ISO 1183-2/1872-2B에 따라 측정된다.

[0178] 본 발명의 목적을 위해 블랜드(blend)의 밀도는 하기 식에 따라 성분들의 밀도에 의해 계산될 수 있다.

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

[0179]

[0180] 여기서, ρ_b 는 블랜드의 밀도, w_i 는 블랜드의 성분 "i"의 중량분율, 및 ρ_i 는 성분 "i"의 밀도이다.

[0181] **분자량**

[0182] Mz, Mw, Mn, 및 MWD는 하기 방법에 따라 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되었다:

[0183] 중량평균분자량 Mw 및 분자량 분포 (MWD = Mw/Mn, 여기서 Mn은 수평균분자량이고 Mw는 중량평균분자량이고; Mz는 z-평균 분자량임)는 ISO 16014-4:2003 및 ASTM D 6474-99의 방법에 따라 측정된다. . 굴절률 감지기, 온라인 점도계를 갖춘 워터스(Waters) GPCV2000 기기는 Tosoh Bioscience로부터의 2 x GMHXL-HT 및 1x G7000HXL-HT TSK-겔 컬럼, 및 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB, 250 mg/L의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸-페놀로 안정화된)과 함께 140 °C 및 1 mL/min의 일정한 유속에서 사용되었다. 209.5 μL의 샘플 용액을 분석 시 주입하였다. 컬럼 세팅은 1 kg/mol 내지 12 000 kg/mol의 범위에서 적어도 15 좁은 MWD 폴리스티렌 (PS) 표준으로 보편보정(universal calibration)(ISO 16014-2:2003에 따라)을 사용하여 보정하였다. Mark Houwink 상수는 ASTM D 6474-99에서 주어진 바와 같이 사용되었다. 모든 샘플은 4 mL의 (140 °C에서) 안정화된 TCB (이동상과 동일한) 내에 0.5 - 4.0 mg의 폴리머를 용해시키고, 최고 온도 160 °C에서 최대한 3시간 동안 계속 교반하면서 유지함으

로써 제조하고, GPC 기기로 샘플링을 하였다.

[0184] 불포화량

[0185] 1. IR 분광법에 의한 탄소-탄소 이중결합의 양의 정량화

[0186] 정량적 IR (infrared) 분광법은 탄소-탄소 이중결합 (C=C)의 양을 정량화하기 위하여 사용되었다. 보정은 공지의 구조의 대표적인 저분자량 모델 화합물 내의 C=C 기능기의 몰흡광 계수를 이전에 측정함에 의해 얻어졌다. 이러한 각각의 그룹 (N)의 양은 다음의 식에 의해 1000개의 총 탄소원자 당 탄소-탄소 이중결합의 수 (C=C/1000C)로써 측정된다:

[0187]
$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

[0188] 여기서, A는 가장 높은 피크로 정의되는 최대 흡광도이고, E는 상기 그룹의 몰흡광 계수($l \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$)이고, L은 필름 두께(mm)이고 D는 물질의 밀도($g \cdot cm^{-3}$)이다.

[0189] 폴리에틸렌에 대하여 3가지 유형의 C=C를 포함하는 기능기가 고려될 수 있고, 각각은 특유의 흡광도 및 상이한 모델 화합물에 대해 보정되어 각각의 흡광계수를 갖는다:

[0190] - 비닐 (R-CH=CH₂): 910 cm^{-1} , 1-데센 [데스-1-엔] 기반, $E = 13.13 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$

[0191] - 비닐리텐 (RR'C=CH₂): 888 cm^{-1} , 2-메틸-1-헵텐 [2-메틸헵-1-엔] 기반, $E = 18.24 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$

[0192] - trans-비닐렌 (R-CH=CH-R'): 965 cm^{-1} , trans-4-데센 [(E)-데스-4-엔] 기반, $E = 15.14 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$

[0193] 폴리에틸렌에 대하여 선형의 기준선 보정은 약 980 내지 840 cm^{-1} 에서 적용되었다.

[0194] 폴리에틸렌에 대하여 샘플 고체-상태 IR 스펙트럼은 FTIR 분광기 (Perkin Elmer 2000)을 이용하여 압축 성형된 박막(0.5 - 1.0 mm) 상에 4 cm^{-1} 의 해상도에서 기록되고 흡광모드에서 분석되었다.

[0195] 2. IR 분광법에 의한 몰흡광 계수의 정량화

[0196] 몰흡광 계수는 ASTM D3124-98 및 ASTM D6248-98에 제공된 과정에 따라 측정되었다. 용액-상태 IR 스펙트럼은 4 cm^{-1} 의 해상도에서 0.1 mm 경로 길이 액체 셀이 장착된 FTIR 분광기 (Perkin Elmer 2000)를 이용하여 기록되었다.

[0197] 몰흡광 계수 (E)는 다음의 식에 의해 $l \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$ 로 측정되었다:

[0198]
$$E = A / (C \times L)$$

[0199] 여기서, A는 가장 높은 피크로 정의되는 최대 흡광도이고, C는 농도($mol \cdot l^{-1}$) 이고, L은 셀 두께(mm)이다.

[0200] 탄소디설파이드 (CS₂) 내의 적어도 3개의 $0.18 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ 용액이 사용되었고 몰흡광 계수의 평균 수치가 사용되었다.

[0201] 3. 비닐 그룹/사슬의 양

[0202] 사슬 당 단위 에틸렌으로서 정의된 사슬 길이 (CL)은 하기 분자량에 정의된 바와 같이 측정된 Mn을 이용하여 계산된다.

[0203]
$$\text{사슬 길이} = Mn / 28.$$

[0204] 비닐 함량 C=C/1000C (VIN)은 하기 (1) 및 (2)에 기술된 바와 같이 FT-IR를 이용하여 측정된다. 비닐 그룹/사슬의 양은 다음과 같이 계산된다:

[0205]
$$(CL \cdot 2 \cdot VIN) / 1000 = \text{사슬 당 비닐 그룹}.$$

- [0206] 휘발성 및 반-휘발성 유기 화합물, FOG 및 VOC 분석법
- [0207] VOC (휘발성 유기 화합물)/FOG (주어진 온도에서 생성되는 연기(Fume)) 분석법은 하기 주어진 수정(modification)과 함께 VDA 278을 기반으로 하였다.
- [0208] VDA 278은 VOC/FOG 분석법을 위하여 직접적 탈착 (열 흐름(heat 흐름) 및 불활성기체의 흐름을 이용하여)을 요구한다. 휘발성 및 반-휘발성 유기 화합물은 샘플로부터 불활성기체 흐름으로 추출되고, 그 후 GC(MS)에 주입되기 전에 제 2의 트랩으로 다시 집중된다. GC 6890(Agilent)에 연결된 CIS-시스템 및 자동 열탈착 장치 Gerstel TDSA(Gerstel)가 사용되었다. 매개체-기체: 헬륨 5.0. 컬럼: 50 m x 0,32 mm, 0,52 μm 5 % 페닐-메틸-실록산 HP 울트라 2.
- [0209] 1) VOC 분석법: 다음의 주요 파라미터를 이용하여 표준에 나열된 acc 장치-설정 1: 샘플을 30분 동안 90도에서 탈착하여 n-C20 이하의 반-휘발성 유기 화합물을 추출한다. 이 후 샘플 그램 당 μg 톨루엔 당량으로써 각 화합물의 반-정량적 분석법이 수행된다.
- [0210] 흐름-모드: 미분리(splitless). 최종 온도: 90 °C; 최종 시간: 30 min; 속도: 60K/min
- [0211] 냉각-트랩: 흐름-모드 분리(split): 1:30. 온도 범위: -150 °C 내지 + 280 °C; 속도: 12 K/sec; 최종 시간: 5 min.
- [0212] GC-설정: 40 °C, 2 min, 등온선 3 K/min 92 °C 이하; 5 K/min 160 °C 이하; 10 K/min 280 °C 이하, 10 분 등온선, 흐름: 1,3 ml/min.
- [0213] 2) FOG 분석법: 다음의 주요 파라미터를 이용하여 표준에 나열된 acc 장치-설정 1: 동일한 샘플을 60분 동안 120도에서 탈착하여 n-C16 내지 n-C32 범위의 반-휘발성 유기 화합물을 추출한다. 이 후 샘플 그램 당 μg n-헥사데칸 당량으로써 각 화합물의 반-정량적 분석법이 수행된다.
- [0214] 흐름-모드: 미분리. 속도: 60K/min; 최종 온도: 120 °C; 최종 시간: 60 min
- [0215] 냉각 트랩: 흐름-모드 분리(split): 1:30. 온도 범위: -150 °C 내지 + 280 °C; 속도: 12 K/sec.
- [0216] GC-설정: 50 °C, 2 min, 등온선 25 K/min 160 °C 이하; 10 K/min 280 °C 이하, 30 분 등온선, 흐름: 1,3 ml/min.
- [0217] 정량화는 GC-MS 5973 기기(Aglient)로 수행되었다.
- [0218] 단위: VOC: μg 톨루엔 당량/g 내, FOG: μg 헥사데칸 당량/g 내.
- [0219] 겔 함량 및 토크
- [0220] 겔 함량 및 토크는 독립적 결과와 함께 두 개의 독립적 측정이고, 별도로 얻어질 수 있다. 편의를 위하여, 본원에서는 두 개의 측정을 동일한 테스트에서 수행하였다.
- [0221] 겔 함량은 데칼린 추출을 이용하여 ASTM D 2765-01, 방법 A에 따라 측정된다. 본 명세서 및 청구항에서, 폴리머 조성물의 겔 함량 정의 및 데이터는 하기 기재된 바와 같이 가교결합된 폴리머 조성물의 디스크 샘플로부터의 또는 본원에서 특별히 언급된 바와 같이 가교결합된 물품의 가교결합된 폴리머 조성물 샘플로부터의 겔 함량을 측정함으로써 제공된다. 조사 가교결합된 물품의 경우, 폴리머 조성물의 겔 함량은 본원에서 하기 기술된 바와 같이 제조되고 조사 가교결합된 상기 디스크 샘플 또는 파이프 샘플로부터 겔 함량을 측정함으로써 정의된다. 겔 함량 정의에 사용된 샘플은 본원에서 특별히 기술된다.
- [0222] 1. 디스크 샘플의 겔 함량 및 토크 측정
- [0223] 달리 언급이 되지 않는 한, 폴리머 조성물의 디스크 샘플은 0.4 wt% 과산화물, 바람직하게는 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페록시)헥신-3을 이용하여 가교결합되었다.

- [0224] 본원에서 과산화물을 첨가하기 위한 과정: 펠렛의 형태인 경우, 폴리머 조성물은 파우더로 갈았고 사용하기 전에 체질되었다. 직경이 2,0 mm 보다 작은 입자만을 포함하였다. 파우더를 유리병에 넣고, 흔들었다. 달리 언급이 되지 않는 한, 0,4 wt% 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페록시)헥신-3(Trigonox 145 E85, 오일의 85 wt% 과산화물 용액, Akzo Nobel에 의해 제공)을 각각의 샘플에 한방울씩 첨가하였다. 총 샘플의 중량은 100 g이었다.
- [0225] 소킹(soaking)은 20시간 동안 Heraeus 기기 회전 오븐에서 상온에서 샘플의 회전에 의해 수행되었다.
- [0226] 디스크 제조: 소킹 후, 폴리머 파우더를 원형 디스크로 Specac 압축 성형 기계로 압축 성형하였다 (Ca:3mm 두께. 직경:40 mm). 이는 온도 122 °C, 압력 5 kPa에서 2분 동안 수행되었고, 동일한 압력에서 2분 동안 냉각되었다.
- [0227] 가교결합 및 동시에 토크 테스트(T)는 진동운동에 의한 토크 (Nm 또는 dNm) 대 시간을 측정하는 Monsanto Rheometer (MDR 2000 E)로 진동운동(대기 분위기에서 50시간의 이동 주기로 1분 당 0.5도)에 의해 수행되었고, 따라서 언제 가교결합이 시작되는지 어느 정도로 이루어 졌는지를 알 수 있다. 측정은 5분 동안 200 °C에서 각각의 물질로부터 두 개의 디스크 샘플 상에서 수행되었다.
- [0228] 토크 결과는 Monsanto Rheometer로 5분 동안 테스트하여 얻었고 측정되었다. 변수 T90 (분)은 측정시간 완료 후 이르는 90%의 최종 토크 수치(torque max, dNm)에 이르는데 걸리는 시간이고, 이 경우 5분이었다.
- [0229] 겔 함량 (가교도, XL, %)은 상기 5분 Rheometer 테스트로부터 얻은 물질의 디스크 샘플로부터 측정되었다. 겔 함량 측정은 데칼린 추출을 이용하여 ASTM D 2765-01, 방법 A에 따라 수행되었다.
- [0230] 2. 겔 함량 측정을 위한 조사 가교결합된 파이프 샘플
- [0231] 폴리머 조성물의 펠렛은 파이프 샘플을 제조하기 위하여 사용되었다. 폴리머 조성물이 파우더 형태인 경우, Buss 100 mm 기기로 컴파운드되고 펠렛화되었다. 파이프 압출은 약 1 m/min의 라인 속도로 표준 PE 스크류를 이용한 Battenfeld 압출기로 3 mm의 벽 두께를 갖는 직경 32 mm의 파이프로 수행되었다. 용융온도는 200 내지 230 °C의 범위이었다. 파이프의 조사는 대기의 상온에서 160 kGy 또는 190 kGy의 선량을 이용한 전자빔에 의해 수행되었다. 1 Gy는 1 Joule/kg의 에너지 흡광도에 해당한다. 파이프 샘플은 ASTM D 2765-01에 따른 겔 함량 측정의 방법 A에 사용되었다.
- [0232] **실험부**
- [0233] 실시예 1: LLDPE 1: 시판용 지글러=나타 폴리에틸렌 코폴리머, SCLAIR² FP026-F 코모노머: 1-옥텐, 926 kg/m³의 밀도, 0.8 g/10 min의 MFR₂, 공급자 노바 케미칼스(Nova Chemicals).
- [0234] 실시예 2: LLDPE 2: 시판용 지글러=나타 폴리에틸렌 코폴리머, SCLAIR² FP120-코모노머: 1-옥텐, 920 kg/m³의 밀도, 1.0 g/10 min의 MFR₂, 공급자 노바 케미칼스.
- [0235] 회분(Ash content) 분석법은 사용될 수 있고, 본원에서 실시예1 및 실시예 2의 SCLAIR 등급이 ZN 기반 촉매 시스템을 이용하여 제조됨을 확인하기 위하여 사용되었다.
- [0236] 실시예 3: 지글러=나타 촉매를 이용한 바이모달 LLDPE의 제조
- [0237] 촉매의 제조:
- [0238] 복합 제조: 87 kg의 톨루엔을 반응기에 첨가하였다. 헵탄 내의 45.5 kg의 Bomag A 또한 반응기에 첨가하였다. 161 kg의 99.8 % 2-에틸-1-헥산올을 상기 반응기에 24-40 kg/h의 흐름 속도로 공급하였다. BOMAG-A 및 2-에틸-1-헥산올의 몰비는 1:1.83이었다.
- [0239] 고체 촉매 성분 제조: 질소내 600 °C에서 활성화된 275 kg의 실리카 (20 mm의 평균 입자크기를 갖는 크로스필드 (Crossfield)의 ES747JR)를 촉매 제조 반응기에 충전하였다. 555 리터의 펜탄에 희석화된 411 kg의 20 % EADC

(2.0 mmol/g 실리카)을 실온에서 한 시간 동안 반응기에 첨가하였다. 온도는 그 후 처리된 실리카를 교반하면서 1시간 동안 35 °C로 증가하였다. 상기 실리카를 50 °C에서 8.5시간 건조하였다. 그 후 상기 기술한 바와 같이 제조된 655 kg의 복합체(2 mmol Mg/g 실리카)를 10분 동안 23 °C에서 첨가하였다. 86 kg의 펜탄을 상기 반응기에 22 °C에서 10분 동안 첨가하였다. 상기 슬러리를 8시간 동안 50 °C에서 교반하였다. 마지막으로 52 kg의 TiCl₄를 0.5시간 동안 45 °C에서 첨가하였다. 슬러리를 40 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 촉매를 그 후 질소를 퍼지하면서 건조하였다.

[0240] 중합공정:

[0241] 상기 실시예에 사용된 ZN LLDPE를 80 °C, 65 bar의 압력에서 실시예 1a에 따라 제조된 중합촉매 및 트리에틸알루미늄 공촉매를 이용한 50 dm³ 루프 반응기의 슬러리 내의 예비중합단계를 포함하여 파일럿 플랜트 다단계 반응으로 제조되었다. 촉매의 티타늄에 대한 공촉매의 알루미늄의 몰비는 20이었다. 에틸렌을 (200g의 C2)/(1g/촉매)의 비율로 공급하였다. 프로판올 희석제로 사용하고 수소를 프리폴리머의 MFR₂를 약 10 g/10 min로 조절하기 위한 양으로 공급하였다. 얻은 슬러리를 500 dm³ 루프 반응기로 이동시키고, 85 °C 온도 및 60 bar 압력에서 반응시키고, 연속적으로 프로판 희석제, 에틸렌, 수소 및 1-부텐 코모노머를 반응 혼합물 내의 에틸렌 함량이 6.4 mol-%, 에틸렌에 대한 수소의 몰비가 150 mol/kmol 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 몰비가 730 mol/kmol이 되도록 하는 흐름 속도로 공급하였다. 예비중합된 촉매의 연속적 공급은 에틸렌 폴리머가 28 kg/h의 속도로 생성되도록 하는 양으로 조절되었다. 폴리머는 100 g/10 min의 MFR₂ 및 946 kg/m³의 밀도를 가졌다.

[0242] 폴리머를 세팅 레그를 이용하여 루프 반응기로부터 제거하고, 폴리머 슬러리를 3 bar 압력 및 20 °C 온도로 작동하는 플래쉬 탱크로 공급하였다.

[0243] 플래쉬 탱크로부터 폴리머를 80 °C 온도 및 20 bar 압력에서 작동하는 유동층 기체상 반응기로 공급하였다. 추가의 에틸렌, 수소 및 1-부텐을 연결 및 파이프 개방을 유지하기 위한 질소의 흐름과 함께 상기 기체상 반응기로 공급하였다. 그 결과, 반응기 기체 내의 에틸렌의 농도는 20 mol-%이었고, 에틸렌에 대한 수소의 몰비는 4 mol/kmol 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 몰비는 580 mol/kmol이었다. 폴리머는 67 kg/h의 속도로 반응기로부터 제거되었다. 폴리머를 회수한 후, 폴리머를 공지의 첨가제(안정화제 및 폴리머 가공제)와 혼합하고 역회전하는 트윈-스크류 압출기 JSW CIM90P로 펠렛으로 압출하였다. 얻어진 멀티모달 znLLDPE는 0.4 g/10 min의 MFR₂ 및 923 kg/m³의 밀도를 가졌다. 루프 반응기에서 생성된 폴리머와 기체상 반응기에서 생성된 폴리머의 분리(split)는 45/55이었다.

[0244] 실시예 4: FG5190: 시판용 지글러=나타 폴리에틸렌 코폴리머, 밀도 919 kg/m³, MFR₂ 1,2 g/10min, 보레알리스로부터 공급.

[0245] 회분(Ash content) 분석법은 사용될 수 있고, 본원에서 실시예3의 FG 등급이 ZN 기반 촉매 시스템을 이용하여 제조됨을 확인하기 위하여 사용되었다.

[0246] 실시예 5: 지글러=나타 촉매를 이용한 유니모달 HDPE의 제조

[0247] 헥센과 함께 에틸렌의 유니모달 지글러=나타 코폴리머는 500 dm³의 부피의 슬러리 루프 반응기에서 생성되었다. 희석제로서 이소부탄, EP0688794의 실시예 3에 따른 지글러=나타 촉매, 에틸렌, 1-헥센 및 수소를 연속하여 상기 반응기에 공급하고 루프 반응기에서 중합을 96 °C 및 60 bar의 전체 압력에서 수행하였다. 반응기 조건 및 공급은: 에틸렌 농도 7,5 mol%, 에틸렌의 0,146 kg H₂/ton, 에틸렌의 40 kg 1-헥센/ton, 40 ppm의 TEA1 및 10 ppm의 정전기 방지제이었다.

[0248] 반응기 폴리머 특성:

밀도 (kg/m ³)	945,0
MFI (190/2,16) g/10 min	0,70
MFI (190/21,6) g/10 min	17,3
용융점 (in ° C)	131,2
코모노머 함량 (in wt%)	0,5
Mn (kDa)	33
Mw (kDa)	113
Mw/Mn (kDa)	3,5

[0249]

[0250] 수득한 반응기 폴리머는 3000 ppm의 Irganox B215 및 4000 ppm의 Ca-stea속도로 혼합되고 역방향 이축 압출기 CIM90P (일본 Steel Works로부터 제조)로 SEI 240 kWh/ton으로 펠렛으로 압출되었다.

[0251] 폴리머 펠렛의 최종 특성: 947.0 kg/m³의 밀도 및 0.6 g/mim의 MFR₂.

[0252] 실시예 6: SCLAIR² 14G: 밀도 936 kg/m³, C2/C4, MFR₂ 0,72 g/10 min, 공급자 노바 케미칼스.

[0253]

[0254] 실시예 7: SCLAIR² 19A: 밀도 962 kg/m³, C2, MFR₂ 0,72 g/10 min 공급자 노바 케미칼스.

[0255] 회분(Ash content) 분석법은 사용될 수 있고, 본원에서 실시예 6 및 실시예 7의 SCLAIR 등급이 ZN 기반 촉매 시스템을 이용하여 제조됨을 확인하기 위하여 사용되었다.

[0256] 비교예 1: HE2591 시판용 Cr 등급, 공급자 보레알리스, 표 1의 특성 (대조군으로서 가교결합된 제품에 대한 기존의 시판용 등급).

[0257] 실시예는 놀랍게도, 가교결합 응용을 위하여 본 기술분야에서 사용되는 비교예 1의 "대조군" Cr 등급의 가교 효율과 비교하여, 상이한 과산화물 함량과 함께 우수한 가교 효율을 보여준다. 또한, 실시예는 토크로서 표시되는 매우 우수한 기계적 특성을 보여준다. 또한, VOC 및 FOG로서 표시되는 휘발성 및 반-휘발성 함량은 바람직하게 낮다. 유익한 특성은 하기 표에 나타내었다.

표 1

불포화 ZN LDPE 의 가교 특성 및 VOC 및 FOG 결과

실시예	밀도 kg/m ³	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	Mn	Mw	MWD	불포화도		VOC**	FOG***	겔 함량 (wt%)		
							탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자*	비닐 그룹 /사슬			0,4% 과산화물	0,7% 과산화물	1% 과산화물
실시예 1	926	0,8	22	28000	108000	3,8	0,66	1,1	8	10	82,2	92	94
실시예 2	920	1	25	27000	108000	4,1	0,74	1,1	8	10	75,7	87,7	92,1
실시예 3	923	0,4	40	14000	152000	10,6	0,40	0,2				58,6	66,7
실시예 4	919	1,2		29500	133000	4,5	0,21	0,3			60,6		

* 비닐, *Trans*-비닐렌 및 비닐리덴 그룹/1000 탄소원자의 총량

**FOG = 주어진 온도에서 생성되는 연기, µg 톨루엔 당량/ppm

***VOC = 휘발성 유기 화합물, µg 헥사테칸 당량/ppm

표 2

불포화 ZN LLDPE 의 가교 특성 및 토크 결과

실시예	밀도 kg/m ³	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	Mn	Mw	MWD	불포화도		0.4% 과산화물	토크 (dNm)	T90 (분)
							탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자*	비닐 그룹 /사슬			
실시예 1	926	0.8	22	28000	108000	3.8	0.66	1.1	82.2	11.7	2.8
실시예 2	920	1	25	27000	108000	4.1	0.74	1.1	75.7	9.4	3.1
실시예 4	919	1.2		29500	133000	4.5	0.21	0.3	60.6	6.8	6.8

[0259]

표 3

불포화도 계산

폴리머 내의 이중결합의 총량 및 타입	Trans- 비닐렌 그룹/1000 탄소원자	비닐 그룹/1000 탄소원자	비닐리렌 그룹/1000 탄소원자	탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자*	사슬 길이 [단위 에틸렌]	N:o 탄소 /사슬	비닐 그룹 /사슬 (SEC)
실시예 .1	0.02	0.56	0.08	0.66	1000	2000	1.1
실시예 .2	0.07	0.55	0.12	0.74	964	1929	1.1
실시예 .3	0.07	0.23	0.10	0.40	500	1000	0.2
실시예 4	0.04	0.13	0.04	0.21			0.3
실시예 .5	0.10	0.22	0.03	0.35	1575	3150	0.7
실시예 .6	0.19	0.88	0.08	1.15	321	643	0.6
실시예 .7	0.04	0.82	0.06	0.92	286	571	0.5

* 비닐, Trans-비닐렌 및 비닐리렌 그룹/1000 탄소원자의 총량

[0260]

표 4

불포화 ZN MDPE/HDPE 의 가교 특성 및 토크 결과

실시예	밀도 kg/m ³	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	Mn	Mw	MWD	불포화도		겔 함량 (wt%) 0,4% 과산화물	최대 토크 (dNm)	T90 (분)
							탄소-탄소 이중결합/1000 탄소원자*	비닐 그룹 /사슬			
실시예.5	947	0,6		44100	131000	3,0	0,35	0,7	70,4 (M.P)	9	3,1
실시예.6	936	0,72		9000	138000	15	1,15	0,6	54,0	5,4	3,3
실시예.7	962	0,72		8000	122000	16	0,92	0,5	52,6	5,1	3,3
비교예 1	944	0.1	10	24000	184000	7,5	0,75	1,2	85,00		

* 비닐, *Trans*-비닐렌 및 비닐리렌 그룹/1000 탄소원자의 총량

[0261]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제9항, 제17항

【변경전】

상기 "측정방법"에

【변경후】

"측정방법"에