(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월23일
(11) 등록번호 10-2365847
(24) 등록일자 2022년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 2/00* (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01) *C08F 4/6592* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
C08F 2/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7013185
(22) 출원일자(국제) 2018년10월18일
심사청구일자 2020년05월07일
(85) 번역문제출일자 2020년05월07일
(65) 공개번호 10-2020-0060509
(43) 공개일자 2020년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/058106
(87) 국제공개번호 WO 2019/092523
국제공개일자 2019년05월16일
(30) 우선권주장
15/805,287 2017년11월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170071596 A*
KR101394943 B1
JP2015147862 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
노바 케미컬즈 (인터내셔널) 소시에테 아노님
스위스연방공화국 프리부르크 1700 애브뉴 드 라 가르 14
(72) 발명자
카제미 니오샤
캐나다 앨버타주 티2엠 1엑스2, 캘거리 239 - 24번 애비뉴 노스웨스트
클렉젝 모니카
캐나다 앨버타주 티2엔 4에이치7, 캘거리 235 - 9에이 스트리트 노스웨스트 유닛 506
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차, 차윤근

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 윤종화

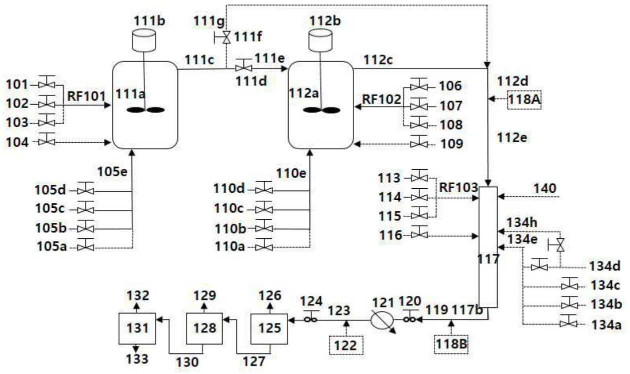
(54) 발명의 명칭 **높은 생산 속도로 에틸렌 혼성중합체 생성물의 제조**

(57) 요 약

본 발명은 생산 속도가 증가된 개선된 연속 용액 중합 공정에 관한 것이다. 공정 용매, 에틸렌, 선택적 공단량체, 선택적 수소 및 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제 1 반응기에 주입하여 제 1 에틸렌 혼성중합체를 형성한다. 선택적으로, 공정 용매, 에틸렌, 선택적 공단량체, 선택적 수소 및 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제 2 에

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



틸렌 혼성중합체를 형성하는 제 2 반응기에 주입한다. 제 1 및 제 2 반응기는 직렬 또는 병렬 작동 모드로 구성될 수 있다. 선택적으로, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 제 3 반응기에서 형성되며, 여기서 균일 촉매 제제 또는 불균일 촉매 제제가 사용된다. 용액에서, 제 1 에틸렌 혼성중합체, 선택적 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체가 조합되고, 상기 촉매가 불활성화되고, 상기 용액이 선택적으로 부동태화되어, 상 분리 공정 후에 에틸렌 혼성중합체 생성물이 회수된다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/06 (2013.01)
C08F 210/14 (2013.01)
C08F 4/65908 (2013.01)
C08F 4/65912 (2013.01)
C08F 4/65927 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/18 (2013.01)

(72) 발명자

코나간티 비노드
캐나다 앨버타주 티1와이 3브이5, 캘거리 런들호른 드라이브 노스이스트 1701 - 5300

길론 브로닌
캐나다 앨버타주 티3이 2에스5, 캘거리 1918 - 33번가 사우스웨스트 #1

고얄 시벤드라
캐나다 앨버타주 티3에이 5엑스4, 캘거리 햄프턴스 테라스 노스웨스트 128

시브테인 페즐
캐나다 앨버타주 티3케이 4쥐6, 캘거리 맥이완 파크 매너 노스웨스트 24

카시리 세피데
캐나다 앨버타주 티3에이치 3티5, 캘거리 시에나 하이츠 힐 사우스웨스트 323

살로몬스 스티븐
캐나다 앨버타주 티3엠 0제이2, 캘거리 크랜릿지 크레슨트 사우스이스트 43

테일러 케네스
캐나다 온타리오주 엔0엔 1씨0, 사르니아 크레이그 코트 1901

케쉬트카르 메흐디
캐나다 앨버타주 티2엠 3브이1, 캘거리 2810 - 18번가 노스웨스트

명 세 서

청구범위

청구항 1

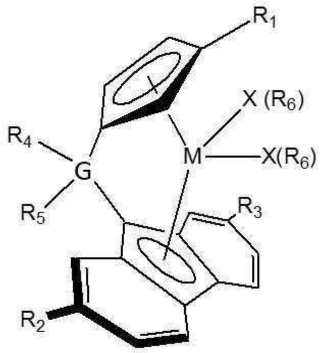
하나 이상의 반응기에서, 하나 이상의 가교된(bridged) 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 공정 용매 내에서 에틸렌 및 하나 이상의 α-올레핀을 중합하여 에틸렌 혼성중합체(interpolymer) 생성물을 형성하는 것

을 포함하는, 개선된 연속 용액 중합 방법으로서,

상기 가교된 메탈로센 촉매 제제는 하기를 포함하는 것이고:

a) 화학식 I로 정의되는 성분 A:

[화학식 I]



상기 식에서, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로부터 선택된 금속이고; G는 원소 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 납이고; X는 할로겐 원자를 나타내고; R_6 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼 또는 C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼로부터 선택되며, 이들 라디칼은 선형, 분지형 또는 환형이거나 할로겐 원자, C_{1-10} 알킬 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴 아릴옥시 라디칼에 의해 추가로 치환될 수 있고; R_1은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼을 나타내고; R_2 및 R_3은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬 실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R_4 및 R_5는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택됨;

b) 알루목산(alumoxane) 공촉매로서 메틸알루목산 (MMAO-7)인 성분 M;

c) 붕소 이온성 활성화제로서 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐) 보레이트인 성분 B; 및

d) 입체장애(hindered) 페놀로서 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀인 성분 P;

상기 성분 B 대 상기 성분 A의 몰비는 0.3 : 1 내지 10 : 1이고,

상기 성분 M 대 상기 성분 A의 몰비는 1 : 1 내지 300 : 1이고,

상기 성분 P 대 상기 성분 M의 몰비는 0.0 초과 : 1 내지 1 : 1이고;

상기 개선된 방법은, 다음 식에 의해 정의되는, 증가된 생산 속도 (increased production rate) PR^I를 가지며:

$$PR^I = 100 \times (PR^A - PR^C)/PR^C \geq 10\%$$

상기 식에서, PR^A는 상기 개선된 방법의 생산 속도이고, PR^C는 상기 하나 이상의 가교된 메탈로센 촉매 제제가 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 의해 대체된 비교 공정의 비교 생산 속도이고, 이 때 상기 비교 공정에서 사용되는 상기 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제는,

사이클로펜타디에닐 트리(tert-부틸)포스핀이민 티탄 디클로라이드,

메틸알루목산,

트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트, 및

2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀

을 포함하는 것인,

개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 20℃ 내지 70℃의 촉매 유입구(inlet) 온도에서 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제를 상기 하나 이상의 반응기 내로 주입하는 것을 추가 포함하며; 선택적으로, 상기 성분 M 및 상기 성분 P는 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제로부터 결핍되고 화학식 $Al(R^1)_n(OR^2)_o$에 의해 정의되는 성분 J로 대체될 수 있고, 여기서 R^1 그룹들은 동일하거나 상이한 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기일 수 있고; OR^2 기는 동일하거나 상이한 알콕시 또는 아릴옥시 기일 수 있고, 여기서 R^2는 산소에 결합된 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이고; (n + o) = 3이고, 단, n이 0보다 큰 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 80℃ 내지 180℃의 촉매 유입구 온도에서 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제를 상기 하나 이상의 반응기 내로의 주입을 추가로 포함하는, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 공정 용매는 하나 이상의 C_5 내지 C_{12} 알칸인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 반응기가 80℃ 내지 300℃의 온도 및 3 MPag 내지 45 MPag의 압력에서 작동하는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 공정 용매는 상기 하나 이상의 반응기에서 평균 반응기 체류 시간이 10 초 내지 720 초인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 α-올레핀이 하나 이상의 C_3 내지 C_{10} α-올레핀으로부터 선택되는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 하나 이상의 α-올레핀이 1-헥센, 또는 1-옥텐, 또는 1-헥센과 1-옥텐의 혼합물인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물이 하기를 갖는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법:

a) 0.001 이상의 무차원 장쇄 분지 인자(Long Chain Branching Factor) LCBF;

b) 0.03 내지 5 ppm 하프늄의 잔류 촉매 금속, 여기서 상기 잔류 촉매 금속은 중성자 활성화를 사용하여 측정됨;

c) -0.40 내지 0.06의 무차원 불포화 비율 (unsaturation ratio) UR, 여기서 UR은 다음 관계에 의해 정의됨:

$$UR = (SC^U - T^U)/T^U$$

여기서, SC^U 및 T^U는 ASTM D3124-98 및 ASTM D6248-98에 의해 결정되는 것으로서, SC^U 는 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 100 개의 탄소 당 측쇄 불포화량이고 T^U는 100 개의 탄소 당 말단 불포화량임.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물은 0.3 내지 500 dg/분의 용융 지수 및 0.855 내지 0.975 g/cc의 밀도를 갖고; 여기서 용융 지수는 ASTM D1238 (2.16 kg 하중 및 190℃)에 따라 측정되고 밀도는 ASTM D792에 따라 측정되는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물은 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체, 및 선택적으로 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물은 1.7 내지 25의 다분산도 M_w/M_n 및 1 내지 98%의 $CDBI_{50}$을 가지는 것이고,

여기서 중량 평균 분자량 M_w 및 수평균 분자량 M_n은 통상적 크기 배제 크로마토그래피를 사용하여 측정되고 $CDBI_{50}$은 CTREF를 사용하여 측정되는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물이 0 초과 내지 25 몰%의 하나 이상의 α-올레핀을 포함하는 것인, 개선된 연속 용액 중합 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원 발명은 높은 생산 속도로 에틸렌 혼성중합체 생성물의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 용액 중합 공정은 전형적으로 생성된 에틸렌 호모폴리머 또는 공중합체의 융점보다 높은 온도에서 수행된다. 전형적인 용액 중합 공정에서, 촉매 성분, 용매, 단량체 및 수소는 압력 하에서 하나 이상의 반응기에 공급된다.

[0003] 에틸렌 중합 또는 에틸렌 공중합의 경우, 반응기 온도는 80℃ 내지 300℃ 범위일 수 있고, 압력은 일반적으로 3 MPag 내지 45 MPag 범위이다. 생성된 에틸렌 호모폴리머 또는 공중합체는 반응기 조건 하에서 용매에 용해된 상태로 유지된다. 반응기에서 용매의 체류 시간은 예를 들어 1 초 내지 20 분으로 비교적 짧다. 용액 공정은 광범위한 에틸렌 중합체의 생산을 허용하는 광범위한 공정 조건 하에서 작동될 수 있다. 반응기 이후, 촉매 불활성화제를 첨가함으로써 추가 중합을 방지하기 위해 상기 중합 반응을 켄칭시킨다. 선택적으로, 상기 불활성화된 용액은 산 제거제를 첨가함으로써 부동태화될 수 있다. 그 후, 상기 불활성화된 용액 또는 선택적으로 부동태화된 용액을 중합체 회수로 전달하고, 여기서 에틸렌 호모폴리머 또는 공중합체는 공정 용매, 미반응 잔류 에틸렌 및 미반응의 선택적 α-올레핀(들)으로부터 분리된다.

[0004] 용액 중합에서, 보다 높은 생산 속도로 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 개선된 공정, 즉 시간당 생성된 에틸렌 혼성중합체의 파운드가 증가될 필요가 있다. 생산 속도가 높을수록 용액 중합 플랜트의 수익성이 향상된다. 본원에 개시된 촉매 제제 및 용액 중합 공정은 이러한 요구를 만족시킨다.

[0005] 용액 중합에서, 주어진 반응기 온도에서 생성된 에틸렌 혼성중합체의 분자량을 증가시킬 필요가 있다. 특정 촉매 제제가 주어지면, 반응기 온도가 감소함에 따라 중합체 분자량이 증가하는 것은 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 그러나, 용액의 점도가 너무 높아지면 반응기 온도를 낮추는 것이 문제가될 수 있다. 결과적으로, 용액 중합에서, 높은 반응기 온도 (또는 보다 낮은 반응기 점도)에서 고분자량 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 촉매 제제가 필요하다. 본원에 개시된 촉매 제제 및 용액 중합 공정은 이러한 요구를 만족시킨다.

[0006] 용액 중합 공정에서, 하나 이상의 α-올레핀을 전파(propagating) 거대분자 사슬에 혼입 시키는데 매우 효율적인 촉매 제제가 또한 필요하다. 다시 말하면, 용액 중합 반응기에서 주어진 [α-올레핀/에틸렌] 중량비에서, 보다 낮은 밀도의 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 생성하는 촉매 제제가 필요하다. 다르게 표현하면, 반응기 공급물(feed)에서 더 낮은 [α-올레핀/에틸렌] 중량비로 특정 밀도를 갖는 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 생성하는 촉매 제제가 필요하다. 이러한 촉매 제제는 이용 가능한 α-올레핀을 효율적으로 이용하고 용액 공정 재순환 스트림에서 α-올레핀의 양을 감소시킨다.

[0007] 본원에 개시된 촉매 제제 및 용액 공정은 다양한 최종 용도 응용에서 바람직한 특성을 갖는 특유의 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성한다. 하나의 비제한적인 최종 용도 적용은 개시된 에틸렌 혼성중합체 제품을 함유하는 포장 필름을 포함한다. 바람직한 필름 특성의 비제한적 예는 개선된 광학 특성, 더 낮은 밀봉(seal) 개시 온도 및 개선된 핫택(hot tack) 성능을 포함한다. 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물로부터 제조된 필름은 개선된 특성들을 갖는다.

발명의 내용

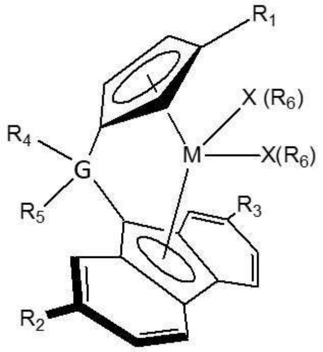
[0008] 발명의 요약

[0009] 본원의 일 실시 양태는 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체(interpolymer)를 포함하는 에틸렌 혼성중합체 생성물이며, 여기서 에틸렌 혼성중합체 생성물은 0.001 이상의 무차원 장쇄 분지 인자(Long Chain Branching Factor) LCBF; 하프늄 0.03 내지 5 ppm의 잔류 촉매 금속 및 -0.40 내지 0.06의 무차원 불포화 비율(unsaturation ratio) UR을 갖는다. 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물은 0.3 내지 500 dg/분의 용융 지수 (I_2), 0.855 내지 0.975 g/cc의 밀도 및 하나 이상의 α-올레핀 0 내지 25 몰%를 가질 수 있다. 적합한 α-올레핀은 하나 이상의

C_3 내지 C_{10} α-올레핀을 포함한다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 추가 구현예는 1.7 내지 25의 다분산도, M_w/M_n을 가지며, 여기서 M_w 및 M_n은 각각 통상적인 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC)에 의해 결정된 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량이다. 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 추가 구현예는 1% 내지 98%의 $CDBI_{50}$을 가지며, 여기서 $CDBI_{50}$은 CTREF를 사용하여 측정된다.

[0010] 추가의 구현예는 적어도 하나의 균일 촉매 제제를 사용하는 연속 용액 중합 공정을 사용하여 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 제조를 포함한다. 적합한 균일 촉매 제제의 일 실시 양태는 화학식 I에 의해 정의된 성분 A를 포함하는 가교된 메탈로센 촉매 제제이다:

[0011] [화학식 I]

[0012] 

[0013] 여기서, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로부터 선택된 금속이고; G는 원소 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 납이고; X는 할로겐 원자를 나타내고, R_6 기는 독립적으로 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼 또는 C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼로부터 선택되며, 이들 라디칼은 선형, 분지형 또는 환형이거나 할로겐 원자, C_{1-10} 알킬 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴옥시 라디칼에 의해 추가로 치환될 수 있고; R_1은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼을 나타내고; R_2 및 R_3은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R_4 및 R_5는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R_4 및 R_5는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬 실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택된다.

[0014] 추가의 구현예는 개선된 연속 용액 중합 방법(공정)을 포함하며, 여기서 개선된 방법은 하나 이상의 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매를 사용하여 공정 용매 중에서 에틸렌 및 선택적인 하나 이상의 α-올레핀을 중합시켜 에틸렌 혼성중합체 생성물을 형성하는 단계를 포함하고; 여기서 상기 개선된 방법은 다음 공식으로 정의된 증가된 생산 속도(increased production rate) PR^I를 갖는다:

[0015] $PR^I = 100 \times (PR^A - PR^C)/PR^C \geq 10\%$

[0016] 여기서 PR^A는 상기 개선된 방법의 생산 속도이고 PR^C는 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제가 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체된 비교 연속 용액 중합 공정의 비교 생산 속도이다.

[0017] 추가의 구현예는 다음을 포함하는 가교된 메탈로센 촉매 제제를 포함한다: 알루목산(alimoxane) 공촉매 (성분 M); 붕소 이온성 활성화제 (성분 B); 및; 선택적으로, 입체장애 페놀 (성분 P). 성분 M, B 및 P의 비제한적 예는 각각 다음을 포함한다: 메틸 알루목산 (MMAO-7), 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트 및 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀.

[0018] 추가의 실시 형태는 하기를 채용하는 개선된 방법을 포함한다: 하나 이상의 C_5 내지 C_{12} 알칸을 포함하는 공정

용매, 및 80℃ 내지 300℃의 온도 및 3 MPag 내지 45 MPag의 압력에서 작동하는 하나 이상의 반응기. 구현예들은 상기 하나 이상의 반응기에서의 상기 공정 용매가 10 초 내지 720 초의 평균 반응기 체류 시간을 갖도록 하는 반응기 조건을 포함할 수 있다. 추가의 구현예는 상기 하나 이상의 반응기에 사용된 촉매 유입구(inlet) 온도가 20℃ 내지 180℃에서 변할 수 있는 반응기 조건을 포함할 수 있다.

[0019] 다른 구현예는, 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 상기 개선된 공정을 사용하여, 하나 이상의 반응기에서 공정 용매 중에서 에틸렌, 및 선택적으로 하나 이상의 α-올레핀을 중합시킴으로써 에틸렌 혼성중합체 생성물이 형성되는 개선된 연속 용액 중합 공정을 포함한다. 상기 개선된 공정은 (a) 및/또는 (b)를 특징으로 한다:

[0020] (a) 에틸렌 혼성중합체 생성물은 하기 화학식에 의해 정의된 바와 같이 10% 이상 개선된(더 높은) 중량 평균 분자량 M_w를 갖는다:

[0021] % 개선된 M_w = 100 x $(M_w^A - M_w^C)/M_w^C \geq 10\%$

[0022] 여기서 M_w^A는 상기 개선된 방법을 사용하여 제조된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량 평균 분자량이고, M_w^C는 비교 에틸렌 혼성중합체 생성물의 비교 중량 평균 분자량이고; 여기서 상기 비교 에틸렌 혼성중합체 생성물은, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체한 비교예 공정에서 제조됨;

[0023] (b) 상기 개선된 방법에 사용되는 [α-올레핀/에틸렌] 중량비는 하기 식에 의해 정의된 바와 같이 70% 이상 감소(개선)된다:

$$\%\text{감소된}\left[\frac{\alpha-\text{ 올레핀}}{\text{에틸렌}}\right] = 100 \times \left\{\frac{\left(\frac{\alpha-\text{올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^A - \left(\frac{\alpha-\text{올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^C}{\left(\frac{\alpha-\text{ 올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^C}\right\} \leq -70\%$$

[0024]

[0025] 여기서 (α-올레핀/에틸렌)^{A}는 상기 개선된 방법에 첨가된 α-올레핀의 중량을 상기 개선된 방법에 첨가된 에틸렌의 중량으로 나눈 값이며, 여기서 목표 밀도를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매에 의해 생성되고; (α-올레핀/에틸렌)^{C}는 목표 밀도를 갖는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조하는데 요구되는 비교예 중량비를 나타내며, 여기서 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체함으로써 비교예 공정에서 합성된다.

[0026] 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 구현예는 제 1 에틸렌 혼성중합체를 포함할 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함할 수 있다. 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 제 2 에틸렌 혼성중합체를 포함할 수 있다. 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함할 수 있다.

[0027] 제 1 에틸렌 혼성중합체는 0.01 내지 200 dg/분의 용융 지수 및 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc의 밀도를 가지며; 제 1 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 혼성중합체 생성물 분 5 내지 100 wt%로 포함될 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 0 내지 95 wt%로 포함될 수 있고, 용융 지수는 0.3 내지 1000 dg/분이고 밀도는 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc이다. 제 3 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 0 내지 30 wt%포함될 수 있고, 0.4 내지 2000 dg/분의 용융 지수 및 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc의 밀도를 갖는다. 중량 %, wt%는 제 1, 제 2 또는 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 중량을 개별적으로 에틸렌 혼성중합체 생성물의 총 중량으로 나눈 것이며, 용융 지수는 ASTM D1238 (2.16 kg 하중 및 190℃)에 따라 측정되고 밀도는 ASTM D792에 따라 측정된다.

[0028] 추가의 실시 양태에서, 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 상한은 98%, 다른 경우 95%, 또 다른 경우 90%일 수 있고; 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 하한은 70%, 다른 경우 75%, 또 다른 경우 80%일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 상한은 98%, 다른 경우 95%, 또 다른 경우 90%일 수 있고; 제 3 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 하한은 35%, 다른 경우 40%, 또 다른 경우 45%일 수 있다.

[0029] 다른 구현예에서, 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 M_w/M_n의 상한은 2.4, 다른 경우 2.3, 또 다른 경우 2.2일

수 있고; M_w/M_n의 하한은 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체가 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 M_w/M_n의 상한은 5.0, 다른 경우 4.8, 또 다른 경우 4.5일 수 있으며; 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 M_w/M_n의 하한은 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다.

[0030] 본원에서 에틸렌 혼성중합체에서의 장쇄 분지량은 무차원 장쇄 분지 인자(long chain branching factor)인 'LCBF'에 의해 특성화되었다. 일부 실시 형태에서, 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있고; 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001, 다른 경우 0.0015, 또 다른 경우 0.002 (무차원)일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있고; 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001 미만, 즉 장쇄 분지 가 검출 불가능한 수준일 수 있다.

[0031] 본 명세서에서, 불포화 비율(Unsaturation Ratio) 'UR'은 에틸렌 혼성중합체에서 불포화(Unsaturation)를 특성화하기 위해 사용되었다. 일부 실시 형태에서, 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 UR에 대한 상한은 0.06일 수 있고, 다른 경우 0.04, 또 다른 경우에는 0.02 (무차원)일 수 있고, 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체의 UR에 대한 하한은 -0.40, 다른 경우 -0.30, 다른 경우 -0.20 (무차원)일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 또 다른 경우 0.02 (무차원)일 수 있고; 제 3 에틸렌 혼성중합체의 UR의 하한은 -1.0, 다른 경우 -0.95, 또 다른 경우 -0.9일 수 있다.

[0032] 본 명세서에서 에틸렌 혼성중합체에서 잔류 촉매 금속의 양은 중성자 활성화 분석(Neutron Activation Analysis)인 'NAA'에 의해 특성 분석되었다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 상한은 5.0 ppm, 다른 경우에 4.0 ppm, 또 다른 경우에 3.0 ppm일 수 있고, 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 하한은 0.03 ppm, 다른 경우 0.09 ppm, 또 다른 경우 0.15 ppm일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 상한은 5.0ppm, 다른 경우에는 4.0ppm, 또 다른 경우에는 3.0ppm일 수 있고; 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우에는 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 촉매 잔류물은 그의 제조에 사용된 촉매를 반영하였다. 가교된 메탈로센 촉매 제제가 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R3}의 ppm에 대한 상한은 5.0ppm, 다른 경우에는 4.0ppm, 또 다른 경우에는 3.0ppm일 수 있으며; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다. 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제가 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 C^{R3}의 ppm에 대한 상한은 3.0ppm, 다른 경우에 2.0ppm, 또 다른 경우에 1.5ppm일 수 있으며; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 C^{R3}의 ppm에 대한 하한 제 3 에틸렌 혼성중합체에서의 C^{R3}은 0.03 ppm, 다른 경우 0.09 ppm, 또 다른 경우에는 0.15 ppm일 수 있다. 화학식 (I) 또는 (II)에 의해 정의된 부류의 구성원이 아닌 벌키(bulky) 리간드-금속 착물을 함유하는 균일 촉매 제제의 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 B^{R3}의 ppm의 상한은 5.0 ppm, 다른 경우 4.0 ppm, 또 다른 경우에는 3.0 ppm일 수 있으며; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 B^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다. 불균일 촉매 제제가 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 Z^{R3}의 ppm에 대한 상한은 12ppm, 다른 경우에는 10ppm, 또 다른 경우에는 8ppm일 수 있고; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 Z^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.5ppm, 다른 경우에는 1ppm, 또 다른 경우에는 3ppm일 수 있다.

[0033] 제조된 물품(articles)의 비제한적인 실시 양태는 하나 이상의 층을 포함하는 필름을 포함하고, 여기서 상기 층은 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 하나 이상을 포함하고; 에틸렌 혼성중합체 생성물이 1) 0.001 이상의 무차원 장쇄 분지 인자, LCBF, 2) 하프늄 0.03 내지 5 ppm의 잔류 촉매 금속 및 3) 무차원 불포화 비율, UR, -0.40 내지 0.06 를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 상기 필름은 비교예 필름에 비해 45° 에서 필름 광택(gloss)이 10% 내지 30% 더 높고/높거나 필름이 비교예 필름에 비해 30% 내지 50% 더 낮은 필름 헤이즈(haze)를 갖고; 여기서 가교된 메탈로센 촉매 제제로 합성된 에틸렌 혼성중합체 생성물이 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 합성된 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물로 대체되는 것을 제외하고는 비교예 필름은 동일한 조성을 갖는다.

[0034] 추가의 필름 구현예는 하나 이상의 층이 하나 이상의 제 2 중합체를 추가로 포함하는 필름을 포함하며; 여기서

제 2 중합체는 하나 이상의 에틸렌 중합체, 하나 이상의 프로필렌 중합체 또는 에틸렌 중합체와 프로필렌 중합체의 혼합물일 수 있다. 추가의 구현예는 0.5 mil 내지 10 mil의 총 두께를 갖는 필름을 포함한다. 다른 구현예는 2 내지 11 개의 층을 갖는 다층 필름을 포함하고, 여기서 하나 이상의 층은 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체 생성물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 다음의 도면들은 본원의 선택된 구현예들을 예시하기 위해 제시된다. 본원의 구현예들은 이러한 도면들에 의해 제한되지 않으며; 예를 들어, 도 3 및 도 4에 도시된 용기의 정확한 수, 또는 용기의 배열은 제한적이지 않다.

도 1은 비교예 Q 내지 V 및 1 내지 5와 비교하여 실시예 1 내지 의 불포화 비율 'UR'을 비교한다.

도 2는 LCBF (Long Chain Branching Factor)의 측정을 나타낸다. 횡축은 보정된 제로 전단 점도(Zero Shear Viscosity) (log (ZSVc))의 로그이고, 종축은 보정된 고유 점도 (log (IVc))의 로그이다. LCB를 갖지 않거나 LCB를 검출 할 수 없는 에틸렌 중합체는 기준선에 해당한다. LCB를 갖는 에틸렌 중합체는 기준선에서 벗어 났으며, 무차원 장쇄 분지 인자(LCBF)에 의해 특성화되었다. LCBF = $(S_h \times S_v)/2$; 여기서 S_h와 S_v는 각각 수평 및 수직 변위(shift) 계수이다

도 3은 하나의 CSTR 반응기(용기 (11a)) 및 하나의 관형 반응기(용기 (17))를 사용하는 연속 용액 중합 공정의 구현예를 도시한다.

도 4는 2 개의 CSTR 반응기(용기 (111a 및 112a)) 및 1 개의 관형 반응기(용기 (117))를 사용하는 연속 용액 중합 공정의 실시 양태를 도시한다. 2 개의 CSTR은 직렬 또는 병렬 모드로 작동될 수 있다.

도 5는 실시예 14 및 비교예 14에서 SEC 결정 분자량 분포 및 GPCFTIR 결정 분지 함량 (BrF, C_6/1000C)을 나타낸다.

도 6은 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 15의 제 1, 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체로의 디콘볼루션(deconvolution)을 나타낸다.

도 7은 밀봉(sealing) 온도의 함수로서 다층 필름 냉간 밀봉력 (Newtons, N)을 나타낸다.

도 8은 밀봉(sealing) 온도의 함수로서 다층 필름 핫택력 (Newtons, N)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] <u>용어의 정의</u>

[0037] 실시예 외에서 또는 달리 지시된 경우를 제외하고, 본원 명세서 및 청구 범위에 사용된 성분들의 양, 압출 조건 등을 언급하는 모든 수치 또는 표현은 모든 경우에 '약(about)'이라는 용어에 의해 변형된 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 첨부된 청구 범위에 제시된 수치 파라미터는 다양한 구현예들이 얻고자하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도 균등론의 적용을 청구 범위의 범위로 제한하려는 시도는 아니지만, 적어도 각각의 수치 파라미터는 보고된 유효 숫자의 갯수에 비추어 일반적인 반올림 기술을 적용하여 해석되어야 한다. 실시예들에 제시된 수치는 가능한 정확하게 보고된다. 그러나 모든 임의의 수치에는 본질적으로 각각의 테스트 측정에서 발견되는 표준 편차로 인해 발생하는 특정 오차가 포함된다.

[0038] 본원에 인용된 임의의 수치 범위는 그 안에 포함된 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는 언급된 최소값 1 및 언급된 최대 값 10 사이의 모든 하위 범위; 즉, 최소값이 1 이상이고 최대 값이 10 이하이다.

[0039] 개시되는 수치 범위들은 연속적이기 때문에, 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 달리 명시하지 않는 한, 본원에 명시된 다양한 수치 범위는 근사치이다.

[0040] 본원에 표현된 모든 조성 범위는 실제로 총 100%(부피% 또는 중량%)로 제한되고 이를 초과하지 않는다. 다수의 성분이 조성물에 존재할 수 있는 경우, 각 성분의 최대량의 합은 100%를 초과 할 수 있으며, 통상의 기술자가 쉽게 이해할 수 있는 바와 같이, 실제로 사용되는 성분의 양은 최대 100%에 맞춰질 것이다.

[0041] 본원의 보다 완전한 이해를 형성하기 위해, 다음의 용어들이 정의되고 첨부 도면들 및 다양한 실시예들의 설명

과 함께 사용되어야 한다.

[0042] 본원에 사용된 용어 "단량체(monomer)"는 자체적으로 또는 다른 단량체와 화학적으로 반응하여 화학적으로 결합되어 중합체를 형성 할 수 있는 소분자(samll molecule)를 의미한다.

[0043] 본원에 사용된 용어 "α-올레핀"은 그 사슬(chain)의 한쪽 말단에 이중 결합을 갖는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 선형 탄화수소 사슬을 갖는 단량체를 기술하기 위해 사용되며; 동등한 용어는 "선형 α-올레핀"이다.

[0044] 본원에 사용된 용어 "에틸렌 중합체"는 에틸렌 및 선택적으로 하나 이상의 추가 단량체로부터 제조된 거대분자를 지칭하고; 에틸렌 중합체를 제조하는데 사용되는 특정 촉매 또는 특정 공정에 무관하다. 폴리에틸렌 분야에서, 하나 이상의 추가 단량체는 종종 "공단량체(들)"로 불리며 종종 α-올레핀을 포함한다. "단일 중합체(homopolymer)"라는 용어는 단 하나의 유형의 단량체만을 함유하는 폴리머를 의미한다. 일반적인 에틸렌 중합체는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 중밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 최저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 플라스토머 및 엘라스토머를 포함한다. 에틸렌 중합체라는 용어는 또한 고압 중합 공정에서 생성된 중합체를 포함한다; 비제한적인 예에는 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), 에틸렌 알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 아크릴산 공중합체 및 에틸렌 아크릴산의 금속 염 (일반적으로 이오노머라고 함)이 포함된다. 에틸렌 중합체라는 용어는 또한 2 내지 4 개의 공단량체를 포함할 수 있는 블록 공중합체를 포함한다. 용어 에틸렌 중합체는 또한 전술한 에틸렌 중합체의 조합 또는 블렌드를 포함한다.

[0045] 용어 "에틸렌 혼성중합체(ethylene interpolymer)"는 고압 중합 공정에서 생성된 폴리머를 배제한 "에틸렌 중합체" 그룹 내의 중합체들의 서브 세트(subset)를 지칭하고; 고압 공정에서 제조된 중합체의 비제한적 예는 LDPE 및 EVA를 포함한다 (후자는 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 공중합체이다).

[0046] 용어 "이종 에틸렌 혼성중합체(heterogeneous ethylene interpolymers)"는 불균일 촉매 제제를 사용하여 생성된 에틸렌 혼성중합체 군의 중합체의 서브 세트를 지칭하고; 상기 불균일 촉매 제제의 비제한적인 예는 지글러-나타 또는 크롬 촉매를 포함한다.

[0047] 용어 "균일 에틸렌 혼성중합체(homodenesoue ethylene interpolymers)"는 균일 촉매 제제를 사용하여 생성된 에틸렌 혼성중합체 그룹 내의 중합체의 서브 세트를 지칭한다. 전형적으로, 균일 에틸렌 혼성중합체는 좁은 분자량 분포, 예를 들어 2.8 미만의 크기 배제 크로마토그래피(SEC) M_w/M_n 값을 갖고; M_w 및 M_n은 각각 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량을 의미한다. 대조적으로, 불균일 에틸렌 혼성중합체의 M_w/M_n은 전형적으로 균일 에틸렌 혼성중합체의 M_w/M_n보다 크다. 일반적으로, 균일한 에틸렌 혼성중합체는 또한 좁은 공단량체 분포를 가지며, 즉 분자량 분포 내의 각각의 거대분자는 유사한 공단량체 함량을 갖는다. 종종, 조성 분포 폭 지수(composition distribution breadth index) "CDBI"는 공단량체가 에틸렌 혼성중합체 내에 어떻게 분포되는지를 정량화 할뿐만 아니라 상이한 촉매 또는 공정으로 생성된 에틸렌 혼성중합체를 구별하기 위해 사용된다. "$CDBI_{50}$"은 조성이 중간 공단량체 조성물의 50% 내에 있는 에틸렌 혼성중합체의 백분율로 정의되고; 이 정의는 Exxon Chemical Patents Inc.에 양도된 미국 특허 5,206,075에 설명된 내용과 일치한다. 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$은 TREF(Temperature Rising Elution Fractionation, 온도 상승 용출 분별) 곡선으로부터 계산될 수 있고; TREF 방법은 문헌Wild 등의 J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), 페이지 441-455에 기술되어 있다. 전형적으로 균일 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$은 약 70% 초과이다. 대조적으로, α-올레핀 함유 이종 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$은 일반적으로 균일 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$보다 낮다. (공단량체 함량이 다른) 2 종 이상의 균일 에틸렌 혼성중합체의 블렌드는 70% 미만의 $CDBI_{50}$을 가질 수 있고; 본 명세서에서 이러한 블렌드는 균일 블렌드 또는 균일 조성물로 지칭될 수 있다. 유사하게, 2 종 이상의 균일 에틸렌 혼성중합체의 블렌드 (중량 평균 분자량 (M_w)가 상이 함)는 $M_w/M_n \geq 2.8$을 가질 수 있고; 본 명세서에서 이러한 블렌드는 균일 블렌드 또는 균일 조성물로 지칭될 수 있다.

[0048] 본 명세서에서, 용어 "균일 에틸렌 혼성중합체"는 선형 균일 에틸렌 혼성중합체 및 실질적으로 선형 균일 에틸렌 혼성중합체 둘 다를 지칭한다. 본 기술 분야에서, 선형 균일 에틸렌 혼성중합체는 일반적으로 장쇄 분지가 없거나 또는 검출 할 수 없는 양의 장쇄 분지를 갖는 것으로 가정되고; 반면 실질적으로 선형인 에틸렌 혼성중합체는 일반적으로 1000 개의 탄소 원자 당 약 0.01 내지 약 3.0 개의 장쇄 분지를 갖는 것으로 가정된다. 장쇄

분지는 본질적으로 거대분자이고, 즉 장쇄 분지가 부착된 거대분자와 길이가 유사하다.

[0049] 본 명세서에서, 용어 "균일 촉매"는 균일 촉매에 의해 생성된 중합체의 특성에 의해 정의된다. 보다 구체적으로, 촉매가 좁은 분자량 분포 (2.8 미만의 SEC M_w/M_n 값) 및 좁은 공단량체 분포 ($CDBI_{50}$> 70%)를 갖는 균일 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 경우 균일 촉매이다. 균일 촉매는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 균일 촉매 부류의 2 가지 서브 세트는 가교되지 않은(비가교) 메탈로센 촉매 및 가교된 메탈로센 촉매를 포함한다. 가교되지 않은 메탈로센 촉매는 촉매 금속에 결합된 2 개의 벌키 리간드를 특징으로 하며, 비제한적인 예는 비스(이소프로필-사이클로펜타디에닐) 하프늄 디클로라이드를 포함한다. 가교된 메탈로센 촉매에서, 2 개의 벌키 리간드는 함께 공유 결합(가교)되며, 비제한적인 예는 디페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐) 하프늄 디클로라이드를 포함하며; 여기서 디 페닐메틸렌 기는 사이클로펜타디에닐 및 플루오레닐 리간드를 함께 결합 또는 가교시킨다. 균일 촉매 부류의 2 개의 추가 서브 세트는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 및 가교된 단일 부위 촉매를 포함한다. 본원에서, 단일 부위 촉매는 촉매 금속에 결합된 하나의 벌키 리간드만을 갖는 것을 특징으로 한다. 비가교 단일 부위 촉매의 비제한적인 예는 사이클로펜타디에닐 트리(tert-부틸)포스핀이민 티탄 디클로라이드를 포함한다. 가교된 단일 부위 촉매의 비제한적인 예는 [$C_5(CH_3)_4$-$Si(CH_3)_2$-N(tBu)] 이염화 티타늄을 포함하고, 여기서 -$Si(CH_3)_2$ 그룹은 가교 그룹으로서 기능한다.

[0050] 본원에서, 용어 "폴리올레핀"은 에틸렌 중합체 및 프로필렌 중합체; 프로필렌 중합체의 비제한적인 예는 이소택틱, 신디오택틱 및 어택틱 프로필렌 호모폴리머, 하나 이상의 공단량체 (예를 들어, α-올레핀)를 함유하는 랜덤 프로필렌 공중합체 및 충격 폴리 프로필렌 공중합체 또는 이종상(heterophasic) 폴리 프로필렌 공중합체를 포함한다.

[0051] "열가소성"이라는 용어는 가열될 때 액체가 되고 압력 하에서 유동하며 냉각될 때 고화되는 중합체를 지칭한다. 열가소성 중합체는 에틸렌 중합체뿐만 아니라 플라스틱 산업에서 사용되는 다른 중합체를 포함하며; 필름 용도에 일반적으로 사용되는 다른 중합체의 비제한적인 예는 배리어(barrier) 수지 (EVOH), 타이(tie) 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리아미드 등을 포함한다.

[0052] 본원에 사용된 용어 "단층 필름"은 하나 이상의 열가소성 물질의 단층을 함유하는 필름을 지칭한다.

[0053] 본원에 사용된 용어 "하이드로카르빌", "하이드로카르빌 라디칼"또는 "하이드로카르빌 기"는 하나의 수소가 결핍된 탄소 및 수소를 포함하는 선형, 분지형 또는 시클릭, 지방족, 올레핀성, 아세틸렌성 및 아릴(방향족) 라디칼을 지칭한다.

[0054] 본원에 사용된 "알킬 라디칼"은 하나의 수소 라디칼이 결핍된 선형, 분지형 및 시클릭 파라핀 라디칼을 포함하며; 비제한적인 예는 메틸(-CH_3) 및 에틸(-CH_2CH_3) 라디칼을 포함한다. 용어 "알케닐 라디칼"은 하나의 수소 라디칼이 결핍된 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 선형, 분지형 및 시클릭 탄화수소를 지칭한다.

[0055] 본원에 사용된 용어 "아릴" 기는 페닐, 나프틸, 피리딜, 및 분자가 방향족 고리 구조를 갖는 다른 라디칼을 포함하며; 비제한적인 예는 나프틸렌, 페난트렌 및 안트라센을 포함한다. "아릴알킬" 그룹은 알킬에 아릴 그룹 펜던트를 갖는 알킬 그룹이고; 비제한적인 예는 벤질, 펜에틸 및 톨릴메틸을 포함하고; "알킬아릴"은 아릴에 펜던트된 하나 이상의 알킬기를 갖는 아릴 기이고; 비제한적인 예는 톨릴, 자일릴, 메시틸 및 쿠밀을 포함한다.

[0056] 본원에 사용된 용어 "헤테로원자"는 탄소에 결합될 수 있는, 탄소 및 수소 이외의 임의의 원자를 포함한다. "헤테로원자-함유 그룹"은 헤테로원자를 함유하고 하나 이상의 동일하거나 상이한 헤테로원자를 함유할 수 있는 탄화수소 라디칼이다. 일 실시 형태에서, 헤테로원자-함유 그룹은 붕소, 알루미늄, 규소, 게르마늄, 질소, 인, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3 개의 원자를 함유하는 하이드로카르빌 그룹이다. 헤테로원자-함유 기의 비제한적인 예는 이민, 아민, 산화물, 포스핀, 에테르, 케톤, 옥소아졸린 헤테로사이클릭, 옥사졸린, 티오에테르 등의 라디칼을 포함한다. 용어 "헤테로시클릭"은 붕소, 알루미늄, 규소, 게르마늄, 질소, 인, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3 개의 원자를 포함하는 탄소 골격을 갖는 고리(ring) 시스템을 지칭한다.

[0057] 본원에 사용된 용어 "비치환된(unsubstituted)"은 수소 라디칼이 비치환된 용어 다음에 오는 분자 그룹에 결합됨을 의미한다. 용어 "치환된"은 이 용어 다음의 그룹이 그 그룹 내의 임의의 위치에서 하나 이상의 수소 라디칼을 대체한 하나 이상의 부분(moiety)을 보유하고; 상기 부분의 비제한적 예에는 할로겐 라디칼 (F, Cl, Br), 하이드록실 그룹, 카르보닐 그룹, 카르복실 그룹, 아민 그룹, 포스핀 그룹, 알콕시 그룹, 페닐 그룹, 나프틸 그룹, C_1 내지 C_{10} 알킬 그룹, C_2 내지 C_{10} 알케닐기 및 이들의 조합이 포함된다. 치환된 알킬 및 아릴의 비제한적

예는 아실 라디칼, 알킬아미노 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모 일 라디칼, 알킬- 및 디알킬-카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아릴아미노 라디칼 및 이들의 조합을 포함한다.

[0058] 본 명세서에서 용어 "R1"및 그의 위첨자 형태 "^{R1}"은 연속 용액 중합 방법(공정)에서 제 1 반응기를 지칭하고; R1이 기호 R^1과 상이하다는 것이 이해되고; 후자는 화학식에서 사용되며, 예를 들어 하이드로카르빌기를 나타낸다. 유사하게, 용어 "R2"및 그의 위첨자 형태 "^{R2}"는 제 2 반응기를 지칭하고; "R3"이라는 용어 및 "^{R3}"의 위첨자 형태는 제 3 반응기를 지칭한다.

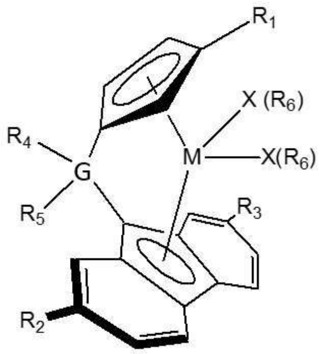
[0059] 본원에 사용된 용어 "올리고머"는 저분자량의 에틸렌 중합체, 예를 들어 중량 평균 분자량 (M_w)이 약 2000 내지 3000 달톤인 에틸렌 중합체를 지칭한다. 올리고머에 대해 일반적으로 사용되는 다른 용어로는 "왁스(wax)"또는 "그리스(grease)"가 있다. 본원에 사용된 용어 "경질분(light-end) 불순물"은 연속 용액 중합 공정 내에서 다양한 용기 및 공정 스트림에 존재할 수 있는 비교적 낮은 비점을 갖는 화합물을 지칭하고; 비제한적인 예는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 질소, CO_2, 클로로에탄, HCl 등을 포함한다.

[0060] <u>구현예들의 설명</u>

[0061] 연속 용액 중합 공정을 개선 할 필요가 있다. 예를 들어 주어진 반응기 온도에서 생성된 에틸렌 혼성중합체의 분자량을 증가시키기 위해. 또한, 용액 중합에서, 하나 이상의 α-올레핀을 전파 거대분자 사슬에 혼입시키는데 매우 효율적인 촉매 제제가 필요하다. 다른 방식으로 표현하면, 반응기 공급물에서 더 낮은 (α-올레핀/에틸렌) 비율로 특정 밀도를 갖는 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 생성하는 촉매 제제가 필요하다. 또한, 제조된 물품(articles)으로 전환시 개선된 특성을 갖는 에틸렌 혼성중합체 제품이 필요하다.

[0062] 본 명세서에 개시된 구현예들에서, '가교된 메탈로센 촉매 제제'가 하나 이상의 용액 중합 반응기에 사용되었다. 이 촉매 제제는 화학식 I에 의해 정의된 벌키 리간드-금속 착물인 '성분 A'를 포함하였다:

[0063] [화학식 I]



[0064] .

[0065] 화학식 I에서 : M의 비제한적인 예는 4 족 금속, 즉 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함하고; G의 비제한적인 예는 14 족 원소, 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 및 납을 포함하고; X는 할로겐 원자, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 나타내고; R_6 기는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼 또는 C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼로부터 독립적으로 선택되고 (이 라디칼들은 선형, 분지형 또는 환형이거나 할로겐 원자, C_{1-10} 알킬 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴옥시 라디칼로 추가로 치환될 수 있음); R_1은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼을 나타내고; R_2 및 R_3은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R_4 및 R_5는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬 실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택된다.

[0066] 관련 기술 분야에서, 화학식 I에 나타낸 $X(R_6)$ 그룹에 대해 일반적으로 사용되는 용어는 '이탈기(leaving

group)', 즉 화학식 I로부터 축출되어 하나 이상의 올레핀(들)을 중합 할 수 있는 촉매 종을 형성할 수 있는 임의의 리간드이다. $X(R_6)$ 그룹과 동등한 용어는 '활성화 가능 리간드'이다. 화학식 I에 나타낸 $X(R_6)$ 그룹의 추가의 비제한적인 예는 약한 염기, 예컨대 아민, 포스핀, 에테르, 카르복실레이트 및 디엔을 포함한다. 다른 구현예에서, 2 개의 R_6 기는 융합된 고리 또는 고리 시스템의 일부를 형성 할 수 있다.

[0067] 성분 A의 추가의 실시 양태는 상기 화학식 I로 나타낸 구조의 구조 이성질체, 광학 이성질체 또는 거울상 이성질체 (메소 및 라세미 이성질체) 및 이의 혼합물을 포함한다. 제한적인 것으로 해석되지 않지만, 성분 A의 2 가지 종은 다음을 포함한다: 분자식 $[(2,7\text{-}tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)HfCl_2]$를 갖는 디페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐)하프늄 디클로라이드, 및; 분자식 $[(2,7\text{-}tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)HfMe_2]$를 갖는 디페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐)하프늄 디메틸.

[0068] 본원에 개시된 구현예에서, "가교된 메탈로센 촉매 제제"는 (i) 제 1 에틸렌 혼성중합체를 생성하기 위한 제 1 반응기, 또는 (ii) 제 1 및 제 3 에틸렌 혼성중합체를 생성하기 위한 제 1 및 제 3 반응기, 또는 (iii) 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체를 생성하기 위한 제 1 및 제 2 반응기 또는 (iv) 제 1, 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체를 생성하기 위한 제 1, 제 2 및 제 3 용액 중합 반응기 내에 채용된다. 제 1 반응기 및 제 2 반응기는 직렬 또는 병렬 모드로 작동될 수 있다. 직렬 모드에서, 제 1 반응기로부터의 유출물(effluent)은 제 2 반응기로 직접 유동된다. 대조적으로, 병렬 모드에서, 제 1 반응기로부터의 유출물은 제 2 반응기를 우회하고 제 1 및 제 2 반응기로부터의 유출물은 제 2 반응기의 하류(downstream)에 조합된다.

[0069] 선택적인 제 3 반응기에는 매우 다양한 촉매 제제가 사용될 수 있다. 제 3 반응기에 사용되는 촉매 제제의 비제한적 예는 상기 기재된 가교된 메탈로센 촉매 제제, 하기 설명되는 가교되지 않은(비가교) 단일 부위 촉매 제제, 상기 화학식 I 또는 하기 상기 화학식 II에 의해 정의되는 부류에 속하는 것 아닌 벌키 리간드-금속 착물을 포함하는 균일 촉매 제제, 또는 불균일 촉매 제제를 포함한다. 불균일 촉매 제제의 비제한적 예는 지글러-나타 또는 크롬 촉매 제제를 포함한다.

[0070] 본원에 기재된 비교예 1 샘플에서, 예를 들어 비교예 1a 및 1b,'비가교 단일 부위 촉매 제제(nonbridged single site catalyst formula)'는 하나 이상의 용액 중합 반응기에서 사용되었다. 이 촉매 제제는 하기 화학식 II에 의해 정의되는 벌키 리간드-금속 착물, '성분 C'를 포함하였다:

[0071] [화학식 II]

[0072] $(L^A)_aM(PI)_b(Q)_n$

[0073] 화학식 II에서: (L^A)는 벌키 리간드를 나타내고; M은 금속 원자를 나타내고;

[0074] PI는 포스핀이민 리간드를 나타내고; Q는 이탈기를 나타내고; a는 0 또는 1이며; b는 1 또는 2이고; $(a + b) = 2$; n은 1 또는 2이고; $(a + b + n)$의 합은 금속 M의 원자가와 같다. 화학식 II에서 M의 비제한적인 예는 4 족 금속, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함한다.

[0075] 화학식 II에서의 벌키 리간드 L^A의 비제한적 예는 비치환 또는 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드 또는 사이클로펜타디에닐-타입 리간드, 헤테로원자 치환 및/또는 헤테로원자 함유 사이클로펜타디에닐-타입 리간드를 포함한다. 추가의 비제한적 예에는 사이클로펜타페난트레닐 리간드, 비치환 또는 치환된 인데닐 리간드, 벤즈인데닐 리간드, 비치환 또는 치환된 플루오레닐 리간드, 옥타하이드로플루오레닐 리간드, 사이클로옥타테트라에닐 리간드, 사이클로펜타사이클로도데센 리간드, 아제닐 리간드, 아줄렌 리간드, 펜트알렌 리간드, 포스포릴 리간드, 포스핀이민 리간드, 피롤릴 리간드, 피로졸릴 리간드, 카르바졸릴 리간드, 보라벤젠 리간드 등을 포함하고, 예를 들어 테트라하이드로인데닐 리간드와 같은 이들 리간들의 수소화 형태들을 포함한다. 다른 실시 양태에서, L^A는 금속 M에 η- 결합 할 수 있는 임의의 다른 리간드 구조일 수 있으며, 이러일 실시 양태는 금속 M에 대한 η^3- 결합 및 η^5- 결합 둘 다를 포함한다. 다른 실시 양태에서, L^A는 탄소 원자와 조합하여 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어 질소, 규소, 붕소, 게르마늄, 황 및/또는 인을 포함하여 개방(open), 비환식 또는 융합 고리 또는 고리 시스템, 예를 들어, 헤테로 사이클로펜타디에닐 보조 리간드를 형성 할 수 있다. L^A에 대한 다른 비제한적인 실시 양태는 벌키 아미드, 포스파이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 이미드, 카르볼라이드(carbolides), 붕소화물(borollides), 포르피린(porphyrins), 프탈로시아닌, 코린(corrins) 및 다른 폴리아조마크로사이클

(polyazomacrocycles)을 포함한다.

[0076] 포스핀이민 리간드 PI는 화학식 III으로 정의된다:

[0077] [화학식 III]

[0078] $(R^p)_3P = N-$

[0079] 여기서 R^p 기는 하기에서 독립적으로 선택된다: 수소 원자; 할로겐 원자; 비치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자로 치환된 C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼; C_{1-8} 알콕시 라디칼; C_{6-10} 아릴 라디칼; C_{6-10} 아릴옥시 라디칼; 아미도 라디칼; 식 $-Si(R^s)_3$의 실릴 라디칼 (여기서, R^s 그룹은 수소 원자, C_{1-8} 알킬 또는 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 라디칼, C_{6-10} 아릴옥시 라디칼, 또는 화학식 $-Ge(R^G)_3$의 게르마닐 라디칼 (여기서 R^G 기는 상기 정의된 R^s과 동일함)에서 독립적으로 선택됨).

[0080] 상기 이탈기 Q는 화학식 II로부터 축출되어 하나 이상의 올레핀(들)을 중합 할 수 있는 촉매 종을 형성할 수 있는 임의의 리간드이다. 일부 실시 양태에서, Q는 M에 대한 시그마 결합을 갖는 일음이온성 치환성 리간드(monoanionic labile ligand)이다. 상기 금속의 산화 상태에 따라, 화학식 II가 중성 벌키(bulky) 리간드-금속 착물을 나타내도록 n의 값은 1 또는 2이다. Q 리간드의 비제한적인 예는 수소 원자, 할로겐, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{5-10} 아릴 옥사이드 라디칼을 포함하고; 이들 라디칼은 선형, 분지형 또는 환형이거나 할로겐 원자, C_{1-10} 알킬 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴옥시 라디칼에 의해 추가로 치환될 수 있다. Q 리간드의 추가의 비제한적인 예는 약 염기, 예컨대 아민, 포스핀, 에테르, 카르복실레이트, 디엔, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 라디칼을 포함한다. 다른 구현예에서, 2 개의 Q 리간드는 융합 고리 또는 고리 시스템의 일부를 형성 할 수 있다.

[0081] 성분 C의 추가 구현예는 화학식 II로 나타낸 벌키 리간드-금속 착물의 구조이성질체, 광학 이성질체 또는 거울상 이성질체 (메소 및 라세미 이성질체) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0082] 제한적인 것으로 해석되지 않지만, 성분 C의 2 가지 종은 다음을 포함한다:분자식 $[Cp[(t\text{-}Bu)_3PN]TiCl_2]$를 갖는 사이클로펜타디에닐트리(tert-부틸)포스핀이민 티탄 디클로라이드; 및 분자식 [Cp[(이소프로필)$_{3P}$N]TiCl$_2$]를 갖는 사이클로펜타디에닐 트리(이소프로필)포스핀이민 티탄 디클로라이드.

[0083] 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제는 성분 A (상기 정의 됨), 성분 M_A, 성분 B^A 및 성분 P^A를 함유한다.

[0084] 성분 M, B 및 P는 하기에 정의되고 위첨자 "A"는 각각의 성분이 성분 A를 함유하는 촉매 제제, 즉 가교된 메탈로센 촉매 제제의 일부라는 사실을 나타낸다.

[0085] 본원에서 가교되지 않은 단일 사이트 촉매 제제를 사용하여 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조하였다. 이들 비교예 샘플에서, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제는 제 1 중합 반응기, 또는 제 1 및 제 2 중합 반응기(들), 또는 제 1, 제 2 및 제 3 중합 반응기들에서 가교된 메탈로센 촉매 제제를 대체하였다. 비가교 단일 부위 촉매 제제는 성분 C (상기 정의 됨), 성분 M^C, 성분 B^C 및 성분 P^C를 함유한다. 성분 M, B 및 P는 하기에 정의되고 위첨자 "C"는 각각의 성분이 성분 C를 함유하는 촉매 제제, 즉 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제의 일부라는 사실을 나타낸다.

[0086] 촉매 성분 M, B 및 P는 각각의 촉매 제형에 대해 독립적으로 선택되었다. 보다 명확하게 하기 위해: 성분 M^A 및 M^C는 동일한 화합물일 수도 있고 아닐 수도 있으며; 성분 B^A 및 B^C는 동일한 화합물일 수도 있고 아닐 수도 있으며; 성분 P^A 및 P^C는 동일한 화합물일 수도 있고 아닐 수도 있다. 또한, 촉매 활성은 각 촉매 제제에서 성분들의 몰비를 독립적으로 조정함으로써 최적화되었다.

[0087] 성분 M, B 및 P는 특별히 제한되지 않았으며, 즉, 이하에 기술된 바와 같이 다양한 성분이 사용될 수 있다.

[0088] 성분 M은 성분 A 또는 성분 C를 에틸렌, 또는 에틸렌과 α-올레핀의 혼합물을 효과적으로 중합하여 고분자량 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 양이온성 착물로 활성화시키는 공촉매로서 작용하였다. 가교된 메탈로센 촉매 제제

및 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에서 각각의 성분 M은 다양한 화합물로부터 독립적으로 선택되었으며, 통상의 기술자는 본원의 실시 양태들이 개시된 특정 화합물에 제한되지 않음을 이해할 것이다. 성분 M에 적합한 화합물은 알루목산 공촉매를 포함하였다 (알루목산과 동등한 용어는 알루미녹산이다). 알루목산 공촉매의 정확한 구조는 불확실하지만, 관련 전문가들은 일반적으로 그것이 일반식 (IV)의 반복 단위를 함유하는 올리고머 종이라는 데 동의한다:

[0089] $(R)_2AlO-(Al(R)-O)_n-Al(R)_2$ (IV)

[0090] 여기서 R 기는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카르빌 라디칼일 수 있고, n은 0 내지 약 50이다.

[0091] 알루목산의 비제한적인 예는 메틸 알루미녹산 (또는 MMAO-7)이며, 식 (IV)에서 각각의 R 기는 메틸 라디칼이다.

[0092] 성분 B는 이온성 활성화제이다. 일반적으로, 이온성 활성화제는 양이온 및 벌키 음이온으로 표현되며; 여기서 후자는 실질적으로 비-배위결합성(non-coordinating)이다.

[0093] 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에서, 각각의 성분 B는 다양한 화합물로부터 독립적으로 선택되었으며, 통상의 기술자는 본원의 실시 양태가 개시된 특정 화합물에 제한되지 않음을 이해할 것이다. 성분 B의 비제한적인 예는 붕소 원자에 결합된 4 개의 리간드에 4 배위인 붕소 이온성 활성화제이다. 붕소 이온성 활성화제의 비제한적 예는 하기에 나타낸 하기 화학식 (V) 및 (VI)을 포함한다:

[0094] $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ (V)

[0095] 여기서 B는 붕소 원자를 나타내고, R^5는 방향족 하이드로카르빌 (예를 들어 트리페닐 메틸 양이온)이고, 각각의 R^7은 독립적으로, 불소 원자, 불소 원자로 치환되거나 비치환된 C_{1-4} 알킬 또는 알콕시 라디칼로부터 선택된 3 내지 5 개의 치환기로 치환되거나 비치환된 페닐 라디칼들; 및 화학식 $-Si(R^9)_3$의 실릴 라디칼로부터 선택되고, 여기서,각 R^9는 수소 원자, C_{1-4} 알킬 라디칼로부터 독립적으로 선택됨); 화학식 (VI)의 화합물;

[0096] $[(R^8)_tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ (VI)

[0097] 여기서 B는 붕소 원자, H는 수소 원자, Z는 질소 또는 인 원자, t는 2 또는 3이고 R^8은 C_{1-8} 알킬 라디칼, 치환되지 않거나 최대 3 개의 Cl^-로 치환된 페닐 라디칼로부터 선택되고, 또는 하나의 R^8은 질소 원자와 함께 아닐리늄 라디칼을 형성 할 수 있고 R^7은 상기 화학식 V에서 정의된 바와 같다.

[0098] 화학식 V 및 VI 모두에서, R^7의 비제한적인 예는 펜타플루오로페닐 라디칼이다. 일반적으로, 붕소 이온성 활성화제는 테트라(퍼플루오로페닐)붕소의 염일 수 있으며; 비제한적인 예는 아닐리늄 및 트리틸(또는 트리페닐메틸륨)과 테트라(퍼플루오로페닐)붕소의 아닐리늄, 카르보늄, 옥소늄, 포스포늄 및 설포늄 염을 포함한다. 상기 이온성 활성화제의 추가의 비제한적 예는 하기를 포함한다: 트리에틸암모늄 테트라(페닐)붕소, 트리프로필암모늄 테트라(페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄 테트라(페닐)붕소, 트리메틸암모늄 테트라(p-톨릴)붕소, 트리메틸암모늄 테트라(o-톨릴)붕소, 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 트리프로필암모늄 테트라(o,p-디메틸 페닐)붕소, 트리부틸암모늄 테트라(m,m-디메틸페닐)붕소, 트리부틸암모늄 테트라(p-트리플루오로메틸페닐)붕소, 트리부틸암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄 테트라(o-톨릴)붕소, N,N-디메틸아닐리늄 테트라(페닐)붕소, N,N-디에틸아닐리늄 테트라(페닐)붕소, N,N-디에틸아닐리늄 테트라(페닐)n-부틸붕소, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라(페닐)붕소, 디-(이소프로필)암모늄 테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 디사이클로헥실암모늄 테트라(페닐)붕소, 트리페닐포스포늄 테트라(페닐)붕소, 트리(메틸페닐)포스포늄 테트라(페닐)붕소, 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라(페닐)붕소, 트로필륨 테트라키스펜타플루오로펜닐 보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트, 트로필륨 테트라키스(2,3,5,6-테트라 플루오로페닐)보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐) 보레이트, 트로필리움 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐) 보레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(3,4,5-트리플루오로페닐) 보레이트, 트로필리움 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에테닐) 보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에테닐) 보

레이트, 벤젠(디아조늄) 테트라키스(1,2,2-트리플루오로에테닐) 보레이트, 트로필륨 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐) 보레이트, 트리페닐메틸륨 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로 페닐) 보레이트 및 벤젠(디아조늄) 테트라키스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐) 보레이트트. 쉽게 이용 가능한 상업적인 이온성 활성화제는 N,N- 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트 및 트리페닐메틸리움 테트라키스펜타플루오로페닐 보레이트를 포함하였다.

[0099] 성분 P는 입체장애 페놀이고 각각의 촉매 제제에서 선택적 성분이다. 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에서 각각의 성분 P는 다양한 화합물로부터 독립적으로 선택되었으며, 통상의 기술자는 본원의 실시 양태가 개시된 특정 화합물에 제한되지 않음을 이해할 것이다. 입체장애 페놀의 비제한적 예에는 부틸화 페놀계 산화 방지제, 부틸화 하이드록시톨루엔, 2,4-디-tert-부틸-6-에틸 페놀, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 1,3,5-트리메틸 -2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질) 벤젠 및 옥타데실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐) 프로피오네이트를 포함한다.

[0100] 아래에 완전히 기술된 바와 같이, 상기 제제에서 상기 4 가지 성분의 양 및 몰비를 최적화함으로써 고활성 가교 메탈로센 촉매 제제를 제조하였다; 즉, 성분 A, 성분 M^A, 성분 B 및 선택적으로 성분 P^A. 고활성은 매우 소량의 촉매 제제로부터 매우 많은 양의 에틸렌 혼성중합체가 생성됨을 의미한다. 유사하게, 제제에서 4 가지 성분의 양 및 몰 비를 최적화함으로써 고 활성 기교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (비교 촉매 제형)을 제조하였다; 즉, 성분 C, 성분 M^C, 성분 B^C 및 선택적으로 성분 P^C.

[0101] 본원에서, 불균일 촉매 제제는 제 3 에틸렌 혼성중합체를 합성하기 위해 선택적인 제 3 반응기에 사용될 수 있다. 불균일 촉매 제제의 비제한적 예는 다음을 포함한다: 지글러-나타 및 크롬 촉매 제제. 지글러-나타 촉매 제제의 비제한적 예는 '인라인(in-line) 지글러-나타 촉매 제제' 또는 '뱃치(batch) 지글러-나타 촉매 제제'를 포함한다. 용어 '인라인'은 소량의 활성 지글러-나타 촉매의 연속 합성 및 이 촉매를 제 3 반응기에 즉시 주입하는 것을 의미하며, 여기서 에틸렌 및 하나 이상의 선택적인 α-올레핀이 중합되어 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 형성한다. "뱃치(batch)"라는 용어는 연속적으로 작동하는 용액 중합 공정의 외부에 있거나 분리된 하나 이상의 혼합 용기에서 훨씬 더 많은 양의 촉매 또는 전촉매(procatalyst)의 합성을 지칭한다. 일단 제조되면, 뱃치 지글러-나타 촉매 제제 또는 뱃치 지글러-나타 전촉매를 촉매 저장 탱크로 이동시킨다. 용어 "전촉매"는 비활성 촉매 제제(에틸렌 중합에 대해 비활성)를 지칭하고; 전촉매는 알킬 알루미늄 공촉매를 첨가함으로써 활성 촉매로 전환되었다. 필요에 따라, 상기 전촉매는 저장 탱크로부터 하나 이상의 연속 작동 반응기로 펌핑되며, 여기서 활성 촉매는 에틸렌 및 하나 이상의 선택적인 α-올레핀을 중합하여 에틸렌 혼성중합체를 형성한다. 전촉매는 반응기에서 또는 반응기 외부에서 활성 촉매로 전환될 수 있다.

[0102] 광범위한 활성 지글러-나타 촉매 제제를 합성하기 위해 다양한 화합물이 사용될 수 있다. 다음은 활성 지글러-나타 촉매 제제를 생성하기 위해 조합될 수 있는 다양한 화합물을 설명한다. 통상의 기술자는 본원의 실시 양태가 개시된 특정 화합물로 제한되지 않음을 이해할 것이다.

[0103] 활성 지글러-나타 촉매 제제는 마그네슘 화합물, 염화물 화합물, 금속 화합물, 알킬 알루미늄 공촉매 및 알루미늄 알킬로부터 형성될 수 있다. 본 명세서에서, 용어 "성분 (v)"는 마그네슘 화합물과 동등하고, 용어 "성분 (vi)"는 염화물 화합물과 동일하며, 용어 "성분 (vii)"는 금속 화합물과 동일하다. 용어 "성분 (viii)"는 알킬 알루미늄 공촉매와 동일하고 용어 "성분 (ix)"는 알루미늄 알킬과 동일하다. 통상의 기술자에게 이해되는 바와 같이, 지글러-나타 촉매 제제는 추가 성분을 함유할 수 있으며; 추가 성분의 비제한적인 예는 전자 공여체로서, 예를 들어 아민 또는 에테르이다.

[0104] 활성 인라인 지글러-나타 촉매 제제의 비제한적인 예는 다음과 같이 제조될 수 있다. 제 1 단계에서, 마그네슘 화합물 (성분 (v))의 용액을 염화물 화합물 (성분 (vi))의 용액과 반응시켜 용액 중에 현탁된 염화 마그네슘 지지체를 형성한다. 마그네슘 화합물의 비제한적인 예는 $Mg(R^1)_2$를 포함하며; 여기서 R^1 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다. 염화물 화합물의 비제한적인 예는 R^2Cl를 포함하며; 여기서 R^2는 수소 원자, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카르빌 라디칼을 나타낸다. 제 1 단계에서, 마그네슘 화합물의 용액은 또한 알루미늄 알킬 (성분 (ix))을 함유할 수 있다. 알루미늄 알킬의 비제한적인 예는 Al $(R^3)_3$을 포함하고, 여기서 R^3 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이하고 선형, 분지형 또는 환형 하이드로카르빌 라디칼일 수 있다. 제 2 단계에서, 금속 화합물 (성분 (vii))의 용액이 상기 염화 마그네슘 용액에 첨가되어 상기 금속 화합

물이 염화 마그네슘 상에 지지된다. 적합한 금속 화합물의 비제한적인 예는 $M(X)_n$ 또는 $MO(X)_n$를 포함하며; 여기서 M은 주기율표의 4 족 내지 8 족으로부터 선택된 금속, 또는 4 족 내지 8 족으로부터 선택된 금속의 혼합물을 나타내고; O는 산소를 나타내고; X는 클로라이드 또는 브로마이드를 나타내고; n은 상기 금속의 산화 상태를 만족시키는 3 내지 6의 정수이다. 적합한 금속 화합물의 추가의 비제한적인 예는 4 족 내지 8 족 금속 알킬, 금속 알콕사이드 (금속 알킬을 알코올과 반응시켜 제조될 수 있음) 및 할라이드, 알킬 및 알콕사이드 리간드의 혼합물을 함유하는 혼합 리간드 금속 화합물을 포함한다. 리간드. 제 3 단계에서, 알킬 알루미늄 공촉매 (성분 (viii))의 용액이 염화 마그네슘 상에 지지된 금속 화합물에 첨가된다. 하기 화학식 VII로 표현되는 바와 같이, 다양한 알킬 알루미늄 공촉매가 적합하다:

[0105] $Al(R^4)_p(OR^5)_q(X)_r$ (VII)

[0106] 여기서 R^4 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 하이드로카르빌기일 수 있고; OR^5 기는 동일하거나 상이할 수 있는 알콕시 또는 아릴옥시 기일 수 있고, 여기서 R^5는 산소에 결합 된 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이고; X는 클로라이드 또는 브로마이드이고; $(p + q + r) = 3$이며, 단, p는 0보다 큽니다. 통상적으로 사용되는 알킬 알루미늄 공촉매의 비제한적인 예는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리부틸 알루미늄, 디메틸 알루미늄 메톡시드, 디에틸 알루미늄 에톡사이드, 디부틸 알루미늄 부톡사이드, 디메틸 알루미늄 클로라이드 또는 브로마이드, 디에틸 알루미늄 클로라이드 또는 브로마이드, 디부틸 알루미늄 클로라이드 또는 브로마이드 및 에틸 알루미늄 디클로라이드 또는 디브로마이드를 포함한다.

[0107] 활성 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 합성하기 위해 상기 단락에 기술된 방법은 다양한 용매에서 수행될 수 있으며; 용매의 비제한적인 예는 선형 또는 분지형 C_5 내지 C_{12} 알칸 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0108] 활성 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 제조하기 위해, 5 가지 성분 (v) 내지 (ix)의 양 및 몰 비는 하기 기재된 바와 같이 최적화된다.

[0109] 불균일 촉매 제제의 추가의 구현예는 상기 "금속 화합물"이 크롬 화합물인 제제를 포함한다; 비제한적인 예는 실릴 크로메이트, 크롬 옥사이드 및 크로모센을 포함한다. 일부 구현예에서, 크롬 화합물은 실리카 또는 알루미나와 같은 금속 산화물 상에지지된다. 크롬을 함유하는 불균일 촉매 제제는 또한 공촉매를 포함하며; 공촉매의 비제한적인 예는 트리알킬 알루미늄, 알킬 알루미녹산 및 디알콕시알킬 알루미늄 화합물 등을 포함한다.

[0110] 본원에서, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 특유의 불포화 비율 UR을 갖는 용액 공정 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성하였다.

[0111] 표 1은 비교예와 비교하여, 본 발명의 실시예에서 100 개의 탄소 (100C) 당 내부 불포화의 양, 측쇄 불포화의 양 및 말단 불포화의 양, 즉 ASTM D3124-98 및 ASTM D6248-98에 따라 측정된 트랜스-비닐렌, 비닐리덴 및 말단 비닐 기의 양을 개시한다. 표 1은 또한 다음 방정식으로 정의된 무차원 '불포화 비율', 'UR'을 나타낸다:

[0112] $UR = (SC^U - T^U)/T^U$ 식(UR)

[0113] 여기서 SC^U는 측쇄 불포화이며 T^U는 말단 불포화이다. 도 1은 실시예 및 비교예에 대한 평균 UR 값을 비교예 한 것이다. 통계적으로, 실시예 (실시예 1 내지 6)는 모든 비교예와 비교하여 상당히 상이한 평균 UR 값을 갖는다. 예를 들어, 실시예 1 내지 6에 대한 평균 UR 값은 -0.116 ± 0.087이고 비교예 Q1 내지 Q4에 대한 평균 UR 값은 0.085 ± 0.014이고; 이러한 평균 UR 값은 등분산을 가정하여 t-검정에 따라 크게 상이하였다. 즉, 4.51의 t-검정은 2.31의 두 테일(tail) t-임계치를 초과하고 0.00197의 두 테일 P- 값은 0.05보다 작았다. 비교예 Q는 오스트리아 비엔나의 Borealis로부터 입수 가능한 Queo라고하는 상업용 제품이고; 구체적으로 비교예 Q1은 Queo 0201, 비교예 Q2는 Queo 8201, 비교예 Q3은 Queo 0203, 비교예 Q4는 Queo 1001이었다. Queo 제품은 에틸렌/1-옥텐 공중합체이며, 하나의 반응기 및 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성되는 것으로 여겨진다.

[0114] 통계적으로, 실시예 1 내지 6의 평균 UR 값은 또한 비교예 R, 비교예 S, 비교예 T, 비교예 U, 비교예 V, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3, 비교예 4 및 비교예 5와 상당히 상이하였다. 표 1 및도 1에 도시된 바와 같이, 비교예 R의 평균 UR은 1.349 ± 0.907이고, 이는 미시간 주 미들랜드의 Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 Affinity라 불리는 상용 제품의 7 개 샘플의 평균이었다; 구체적으로, Affinity PL1880 (3개 샘플), Affinity PF1140, Affinity PF1142 및 Affinity PL1881. 상기 Affinity 샘플은 하나의 반응기 및 단일 부위 촉매 제제를

사용하는 용액 중합 공정에서 생성되는 것으로 여겨지는 에틸렌/1-옥텐 공중합체였다. 비교예 S의 평균 UR은 0.1833 ± 0.0550, 즉 텍사스 주 스프링스에 소재한 엑손 모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 입수 가능한 상업용 제품의 평균 5 개 샘플의 평균이었다; 구체적으로, Enable 27-03CH (3개 샘플) 및 Enable 20-05 (2개 샘플)의 평균이었다. Enable 제품은 하나의 반응기 및 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 기상 공정에서 생성되는 것으로 여겨지는 에틸렌/1-헥센 공중합체였다. 비교예 T의 평균 UR은 -0.6600±0.1306, 즉 텍사스 주 스프링 소재의 엑손 모빌 케미칼 컴퍼니 (ExxonMobil Chemical Company)로부터 입수 가능한 Exceed 라 불리는 상용 제품의 48 개 샘플의 평균이었다; 구체적으로, Exceed 1018 (26개 샘플), Exceed 1023 (4개 샘플), Exceed 1015 (3개 샘플), Exceed 4518 (3개 샘플), Exceed 3518 (4개 샘플), Exceed 1012 (3개 샘플), Exceed 1318CA (2개 샘플), Exceed 3812, Exceed 1023DA 및 Exceed 2718CB의 평균이었다. Exceed 제품은 하나의 반응기 및 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 기상 공정에서 생성되는 것으로 여겨지는 에틸렌/1-헥센 공중합체였다. UR 값이 -0.667 인 비교예 U는 미시간 주 미들랜드에있는 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 Elite AT 6202라는 상업용 제품이었다. Elite AT 6202는 에틸렌/1-헥센 공중합체였으며, 이는 적어도 하나의 균일 촉매 제제를 사용하는 이중 반응기 용액 공정에서 생성되는 것으로 여겨진다. 비교예 V의 평균 UR은 -0.8737 ± 0.0663, 즉 미시간 주 미들랜드의 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 Elite로 불리는 하기 상용 제품의 평균 25 개 샘플의 평균이었다; 구체적으로, Elite 5400 (12 개 샘플), Elite 5100 (4 개 샘플), Elite 5110 (2 개 샘플), Elite 5230 (2 개 샘플), Elite 5101 및 Elite 5500의 평균이었다. Elite 제품은 제 1 반응기에서 단일 부위 촉매 제제를 사용하고 제 2 반응기에서 뱃치 지글러-나타 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성되는 것으로 여겨지는 에틸렌/1-옥텐 공중합체였다. 비교예 1의 평균 UR은 -0.4374 ± 0.1698, 즉 앨버타 주 캘거리에있는 NOVA Chemicals Corporation에서 시판되는 SURPASS FPs117이라는 상용 제품의 평균 61 개 샘플이다. SURPASS FPs117은 단일 부위 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체였다. 비교예 2의 평균 UR은 -0.5000 ± 0.1000, 즉 앨버타 주 캘거리에있는 NOVA Chemicals Corporation에 의해 제조된 실험 제품의 3개 샘플의 평균이었다. 비교예 2a, 2b 및 2c는 제 1 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 제 2 반응기에서 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (약 0.917 g/cc 및 약 1.01)이었다. 비교예 3의 평균 UR은 -0.8548 ± 0.0427, 즉 앨버타 주 캘거리에있는 NOVA Chemicals Corporation에 의해 제조된 실험 제품의 4개 샘플의 평균이었다. 비교예 3a, 3b, 3c 및 3d는 제 1 반응기에서 인라인 지글러-나타 촉매 제제 및 제 2 반응기에서 가교 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (약 0.917 g/cc 및 약 1.0 I2)였다. 비교예 4의 평균 UR은 -0.8633 ± 0.0470, 즉 앨버타 주 캘거리에있는 NOVA Chemicals Corporation으로부터 입수 가능한 SURPASS로 불리는 상용 제품의 21 개 샘플의 평균이었다; 구체적으로, SURPASS SPs116 (6개 샘플), SURPASS SPsK919 (5개 샘플), SURPASS VPsK114 (3개 샘플) 및 SURPASS VPsK914 (7개 샘플)는 1 반응기에서 단일 부위(site) 촉매 제제 및 제 2 반응기에서의 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체이다. 비교예 5의 평균 UR은 -0.8687 ± 0.0296, 즉 앨버타 주 캘거리에있는 NOVA Chemicals Corporation에서 시판되는 SCLAIR® FP120이라는 상용 제품의 평균 137 개 샘플이었다. FP120은 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 사용하는 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌/1-옥텐 공중합체였다.

[0115] 도 1 및 표 1에 의해 입증된 바와 같이, 비교예 3 내지 5 및 비교예 V의 UR 값은 유의미하게 다르지 않으며 (UR 값은 -0.8548 내지 -0.8737의 범위 임) 이는 지글러-나타 촉매가 이들 공중합체의 적어도 일부를 제조하는데 사용되었음을 반영하는 것으로 보인다.

[0116] 본원에서, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 장쇄 분지, 이하 'LCB'를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성하였다.

[0117] LCB는 통상의 기술자에게 잘 알려진 폴리에틸렌의 구조적 특징이다. 전통적으로, LCB의 양을 정량화하는 하기 3 가지 방법이 있다: 즉, 핵자기 공명 분광법 (nuclear magnetic resonance spectroscopy: NMR) [참조예: J.C. Randall, J Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, 29, 201]; DRI, 점도계 및 저각 레이저 광 산란 검출기가 장착된 3 중 감지 SEC [참조예: W.W. Yau 및 D.R. Hill, Int. J. Polym. Anal. Charact. 1996; 2:151]; 유변학(rheology) [참조예: W.W. Graessley, Acc. Chem. Res. 1977, 10, 332-339]. 장쇄 분지는 본질적으로 거대분자이며, 즉 NMR 스펙트럼, 삼중 검출기 SEC 실험 또는 유변학적 실험에서 관찰될 수 있을 정도로 길다.

[0118] NMR을 통한 LCB 분석의 한계는 6 개 이상의 탄소 원자 이상의 분지(branch)에 대한 분지 길이를 구별 할 수 없다는 점이다 (따라서, NMR은 핵실 기를 측쇄로서 갖는 에틸렌/1-옥텐 공중합체에서 LCB를 특성화하는데 사용될

수 없음).

[0119] 삼중 검출 SEC 방법은 고유 점도([η])를 측정한다 [참조예: W.W. Yau, D. Gillespie, Analytical and Polymer Science, TAPPI Polymers, Laminations, and Coatings Conference Proceedings, Chicago 2000; 2: 699 or F. Beer, G. Capaccio, L.J. Rose, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73: 2807 or P.M. Wood-Adams, J.M. Dealy, A.W. deGroot, O.D. Redwine, Macromolecules 2000; 33: 7489]. 동일한 분자량에서 분지형 중합체의 고유 점도 ($[\eta]_b$)를 선형 중합체의 분율 점도 ($[\eta]_l$)에 대해 정규화함으로써, 점도 분지 지수 인자 g' ($g' = [\eta]_b/[\eta]_l$)을 분지 특성화에 사용하였다. 그러나, 단쇄 분지(SCB, short chain branching) 및 장쇄 분지(LCB, long chain branching)는 모두 고유 점도([η])에 기여하고, 에틸렌/1-옥텐 공중합체가 아닌 에틸렌/1-부텐 및 에틸렌/1-헥센 공중합체에 대한 SCB 기여를 단리하기 위한 노력이 있었다 [Lue 등의 미국 특허 US 6,870,010 B1 참조]. 본원에서, 3 가지 유형의 에틸렌/1-올레핀 공중합체, 즉 옥텐, 헥센 및 부텐 공중합체에 대한 Mark-Houwink 상수 K에 대한 SCB 영향을보기 위해 체계적인 조사가 수행되었다. SCB 기여의 추론 후, LCB를 함유하는 에틸렌/1-올레핀 공중합체의 특성화를 위해 점도 LCB 지수를 도입하였다. 점도 LCB 지수는 샘플에 대해 140℃에서 1,2,4-트리클로로 벤젠 (TCB)에서 측정된 Mark-Houwink 상수(Km)를 선형 에틸렌/1-올레핀 공중합체에 대해 SCB 보정한 Mark-Houwink 상수(Kco)로 나눈 것으로 하기 식(1)으로 정의된다:

[0120]
$$\text{점도 LCB 지수} = \frac{K_m}{K_{co}} = \frac{[\eta]/M_v^{0.725}}{(391.98 - A \times SCB)/1000000}$$
식(1),

[0121] 여기서 [η]가 3D-SEC에 의해 측정된 고유 점도 (dL/g) 이고, M_v는 3D-SEC를 사용하여 측정된 점도 평균 몰 질량 (g/mole)이고; SCB는 FTIR을 사용하여 측정된 단쇄 분지 함량 (CH_3#/1000C)이고; A는 시험중인 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체에 존재하는 α-올레핀에 의존하는 상수이고, 구체적으로, A는 각각 1-옥텐, 1-헥센 및 1-부텐에 대해 2.1626, 1.9772 및 1.1398이다. 에틸렌 호모폴리머의 경우 Mark-Houwink 상수에 대한 보정이 필요하지 않으며, 즉, SCB는 0(zero)이다.

[0122] 본 기술 분야에서, 유변학(rheology)은 에틸렌 혼성중합체에서 LCB의 양 또는 그의 결여를 측정하는 효과적인 방법이었다. LCB를 정량화하기 위한 여러 유변학적 방법이 개시되어 있다. 일반적으로 사용되는 방법 중 하나는 제로 전단 점도(zero-shear viscosity) (η_0) 및 중량 평균 몰 질량 (M_w) 데이터를 기반으로 했다. 3.41 지수 의존성 ($\eta_0 = K \times M_w^{3.41}$)은 선형 사슬로만 구성된 단분산 폴리에틸렌에 대해 확립되었다 [참조예: R.L. Arnett and C.P. Thomas, J. Phys. Chem. 1980, 84, 649-652]. 동일한 M_w를 갖는 선형 에틸렌 중합체에 대해 예상되는 것을 초과하는 η_0를 갖는 에틸렌 중합체는 장쇄 분지를 함유하는 것으로 간주되었다. 그러나, 다분산도 M_w/M_n의 영향에 관한 논란이있다. 다분산도에 대한 의존성이 어떤 경우에는 관찰되었지만 [참조예: M. Ansari et al., Rheol. Acta, 2011, 5017-27] 다른 경우에는 관찰되지 않았다 [참조예: TP Karjala et al., Journal of Applied Polymer Science 2011, 636-646].

[0123] 유변학을 통한 LCB 분석의 다른 예는 제로 전단 점도 (η_0) 및 고유 점도 ([η]) 데이터를 기반으로 했으며, 예를 들어 R.N. Shroff and H. Mavridis, Macromolecules 1999, 32, 8454; 이는 본질적으로 선형 폴리에틸렌 (즉, 매우 낮은 수준의 LCB를 갖는 폴리에틸렌)에 적용 가능하다. 이 방법의 중요한 한계는 고유 점도에 대한 SCB의 기여이다. SCB 함량이 증가함에 따라 [η]가 감소하는 것으로 잘 알려져 있다.

[0124] 본 명세서에서, SCB 및 몰 질량 분포 모두의 영향을 보기 위해 체계적인 조사가 수행되었다. SCB 및 몰 질량 분포 (다분산성) 모두의 기여를 추론 한 후, 아래에 상세히 기술된 바와 같이 에틸렌/α-올레핀 공중합체에서 LCB의 양을 특성화하기 위해 '장쇄 분지 인자'(Long Chain Branching Factor, 이후 'LCBF'라함)가 도입되었다.

[0125] 본원에서 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 LCB의 양을 특성화 하기 위해 장쇄 분지 인자 (LCBF)를 사용하였다. 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 (i) 제 1 반응기; (ii) 제 1 및 제 2 반응기; (iii) 제 1, 제 2 및 제 3 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 제조되었고; 또는 (iv) 선택적으로, 제 3 반응기에 사용된 가교된 메탈로센 촉매 제제를 대안적인 균일 촉매 제제 또는 불균일 촉매 제제로 대체할 수 있다.

[0126] 도 2는 LCBF의 계산을 보여줍니다. 도 2에 도시된 고체 '기준선'은 LCB를 함유하지 않거나 검출 할 수 없는 수준의 LCB를 함유하는 에틸렌 중합체를 특성화한다.

[0127] LCB를 함유하는 에틸렌 혼성중합체는 기준선에서 벗어났다.

[0128] 예를 들어, 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1 내지 3 (도 2에서 개방 원)은 기준선으로부터 수평 및 수직으로 벗어났다.

[0129] LCBF 계산에는 식 (2)에 설명된대로 다분산도 보정 제로 전단 점도 (ZSVc) 및 SCB 보정 고유 점도 (IVc)가 필요하다.

[0130] poise의 단위를 갖는 제로 전단 점도(Zero Shear Viscosity) ZSV_c 에 대한 보정은 하기 식 (2)에 나타낸 바와 같이 수행되었다 :

[0131] $$ZSV_c = \frac{1.8389 \times \eta_0}{2.4110^{Ln(Pd)}}$$ 식 (2)

[0132] 여기서, 제로 전단 점도(poise)인 η_0는 본 발명의 '시험 방법' 섹션에 기재된 바와 같이 DMA에 의해 측정되고; Pd는 종래의 SEC ('시험 방법'참조)를 사용하여 측정한 무차원 다분산도(M_w/M_n)이고 1.8389 및 2.4110은 무차원 상수이다.

[0133] dL/g의 차원을 갖는 고유 점도 (IV_c)에 대한 보정은 하기 식 (3)에 나타낸 바와 같이 수행되었다 :

[0134] $$IV_c = [\eta] + \frac{A \times SCB \times M_v^{0.725}}{1000000}$$ 식 (3)

[0135] 여기서 고유 점도 [η] (dL/g)는 3D-SEC를 사용하여 측정되었다 ('시험 방법' 참조). FTIR을 사용하여 (CH_3 #/1000C) 치수를 갖는 SCB를 결정하였다 ('시험 방법' 참조); 점도 평균 몰 질량 (g/mole)인 Mv는 3D-SEC를 사용하여 측정되었으며 ('시험 방법'참조); A는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 샘플에서 α-올레핀에 의존하는 무차원 상수, 즉 A는 각각 1-옥텐, 1-헥센 및 1-부텐 α-올레핀에 대해 2.1626, 1.9772 또는 1.1398이었다. 에틸렌 호모폴리머의 경우 Mark-Houwink 상수에 대한 보정이 필요하지 않으며, 즉, SCB는 0이다

[0136] 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 (LCB를 갖지 않거나 검출 할 수 없는 수준의 LCB를 가짐)는 하기 식 (4)에 의해 정의된 기준선에 해당한다:

[0137] $$Log(IV_c) = 0.2100 \times Log(ZSV_c) - 0.7879$$ 식(4)

[0138] 도 2에서 볼 수 있듯이 LCBF의 계산은 다음 방정식으로 정의된 선형 기준선의 수평-변위(shift)(S_h) 및 수직-변위(S_v)를 기반으로한다:

[0139] $$S_h = Log(ZSV_c) - 4.7619 \times Log(IV_c) - 3.7519$$ 식 (5)

[0140] $$S_v = 0.2100 \times Log(ZSV_c) - Log(IV_c) - 0.7879$$ 식 (6).

[0141] 상기 식 (5) 및 (6)에서, ZSV_c 및 IV_c는 각각 포이즈 및 dL/g의 차원을 가질 것이 요구된다. 수평-변위(Sh)는 일정한 고유 점도(IV_c)에서 ZSV_c의 변위었다. 로그 함수를 제거하면 이것의 물리적 의미가 명백해지며, 즉, 두 개의 제로 전단 점도의 비율로서, 동일한 IV_c를 갖는 선형 에틸렌 중합체에 대한 시험 중인 샘플의 ZSV_c 비율이다. 상기 수평-변위(S_h)는 무차원이다. 수직-변위 (Sv)는 일정한 제로 전단 점도(ZSV_c)에서 IV_c의 변위이다. Log 함수를 제거하면 그 물리적 의미가 명백해지며, 즉, 2 개의 고유 점도의 비율로서, 시험 중인 샘플의 ZSV_c에 대하여 동일한 IV_c를 갖는 선형 에틸렌 중합체의 IV_c의 비율이다. 수직-변위는 무차원이다.

[0142] LCBF (dimensionless Long Chain Branching Factor)는 식 (7)에 의해 정의되었다 :

[0143] $$LCBF = \frac{S_h \times S_v}{2}$$ 식 (7)

[0144] 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 (LCB를 함유하지 않거나 검출 할 수 없는 수준의 LCB를 함유함)는 식 (4)에

의해 정의된 기준선에 해당한다. 표 2A 및 2B는 LCB가 없는(또는 LCB가 검출 할 수 없는) 37 개 참조 수지를 나열한다. 기준 수지는 1.68 내지 9.23 범위의 Mw/Mn 값을 가졌고, 표 2A의 "A" 값은 기준 수지가 1-옥텐, 1-헥센 또는 1-부텐 α-올레핀을 함유하였는지 여부를 나타낸다. 기준 수지는 지글러-나타 촉매, 균일 촉매 또는 혼합된 (지글러-나타 + 균일) 촉매 제제로 용액, 기상 또는 슬러리 공정에서 생성된 에틸렌 공중합체를 포함하였다. 본원에서, LCB가 없는 수지(또는 LCB가 검출 할 수 없는)는, 기준 수지가 0.000426 내지 $1.47x10^{-9}$ 범위의 LCBF 값을 갖는 표 2B에 의해 입증 된 바와 같이, LCBF가 0.001 미만(무차원)인 것을 특징으로 한다.

[0145] 표 3A는 실시예 및 비교예의 LCBF 값을 개시한다. 예를 들어, 장쇄 분지형 실시예 1의 Sh 및 Sv는 각각 0.646 및 0.136이고, LCBF는 0.044 ((0.646 x 0.136)/2)였다. 대조적으로, LCB를 함유하지 않은 비교예 1a의 Sh 및 Sv는 각각 -0.022 및 -0.0047이고, LCBF는 0.0001 ((-0.022 x -0.047)/2)이었다.

[0146] 본원에서, LCB를 갖는 수지는 LCBF ≥0.001 (무차원)을 갖는 것을 특징으로하고; 대조적으로, LCB가 없는(또는 LCB가 검출 할 수 없는) 수지는 0.001 미만 (무차원)의 LCBF를 특징으로 한다.

[0147] 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물, 즉 실시예 1 내지 3은 표 3A 및도 2에 의해 입증 된 바와 같이 LCB를 함유하였다. 보다 구체적으로, 표 3A에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 LCBF는 각각 0.044, 0.054 및 0.056이며, 도 2에 도시된 선형 기준선에 해당하지 않는다. 대조적으로, 비교예 1a의 LCBF는 0.0001 (표 3A)이고 기준선에 해당한다 (도 2, 채워진 삼각형). 즉, LCB를 포함하지 않았거나 검출 할 수 없는 수준의 LCB를 가졌다. 실시예 1 및 2는 제 1 및 제 2 용액 중합 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 제조된 에틸렌 혼성중합체 생성물이고, 실시예 3은 제 1 용액 중합 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 제조되었다.

[0148] 제 1 및 제 2 용액 중합 반응기에서 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 비교예 1a를 제조하였다.

[0149] 비교예 1a는 앨버타 주 캘거리에 소재한 NOVA Chemicals Corporation으로부터 시판되는 제품 코드 FPs117-C였다. 표 3A를 고려하면, 비교예 Q1, Q3 및 Q4 (도 2에서 열린 사각형)는 장쇄 분지, 즉 LCBF 값이 각각 0.049, 0.018 및 0.067을 포함한다는 것이 명백하다. 비교예 Q는 오스트리아 비엔나의 보레 알리스 (Borealis)로부터 입수 가능한 Queo라고 하는 상업용 제품이고; 구체적으로 비교예 Q1은 Queo 0201, 비교예 Q3은 Queo 0203, 비교예 Q4는 Queo 1001이었다.

[0150] 표 3B는 LCBF 값이 0.040 인 LCB를 함유한 비교예 R1 (도 2의 개방형 다이아몬드)을 요약한 것이다. 비교예 R1은 미시간 주 미들랜드의 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 Affinity PL1880G라는 상업적 제품이다. 표 3B에 나타낸 바와 같이, 비교예 S1 및 S2 (도 2의 채워진 원)는 LCBF 값이 각각 0.141 및 0.333 인 LCB를 함유하였다. 비교예 S1 및 S2는 Spring Texas의 ExxonMobil Chemical Company로부터 입수 가능한 Enable로 불리는 상업용 제품이다; 구체적으로 Enable 20-05HH 및 Enable 27-03. 표 3B는 비교예 U (도 2에서 교차-x 기호)가 LCB를 함유함을 나타내었고, 즉 LCBF 값은 0.036이었다. 비교예 U는 미시간 주 미들랜드의 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 상업적인 제품 코드 Elite AT 6202였다. LCBF 값이 0.0080 및 0.0088인 표 3B (V2a 및 V2b)에 요약된 비교예 V2 (도 2의 대시(dash) 기호)의 2 개의 샘플은 미시건 주 미들랜드의 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)로부터 입수 가능한 Elite 5100G라는 상용 제품이었다. 비교예 T는 텍사스 주 스프링에 소재한 엑손 모빌 케미컬 컴퍼니 (ExxonMobil Chemical Company)로부터 입수 가능한 Exceed 1018 이었다.

[0151] 비교예 4 및 비교예 5는 표 3A-3B 또는도 2에 나타나지 않지만, 이들 수지는 LCB를 갖지 않거나 LCB가 검출 할 수 없는 수준, 즉 LCBF <0.001을 가졌다. 또한 비교예 2 및 3는 표 3A-3B 또는 도 2에 도시되지 않았다. 비교예 2는 LCB를 함유하였고, 즉 비교예 2의 3 개의 샘플 (즉, 비교예 2a 내지 2c)의 평균 LCBF는 0.037이었다. 비교예 3은 LCB를 함유하였고, 즉 비교예 3의 4 개의 샘플 (즉, 비교예 3a-3d)의 평균 LCBF는 0.016이었다.

[0152] <u>용액 중합 공정</u>

[0153] 연속 용액 중합 공정의 실시 양태가 도 3 및 4에 도시되어 있다.

[0154] 도 3 및 도 4는 제한적인 것으로 해석되어서는 안되며, 실시예는 도시된 용기의 정확한 배열 또는 개수에 제한되지 않는 것으로 이해된다. 간략하게, 도 3은 선택적인 관형 반응기가 뒤 따르는 하나의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 도시하고, 도 4는 선택적인 관형 반응기가 뒤 따르는 2 개의 CSTR을 도시한다. 도 3 및 4에서의 점선은 연속 중합 공정의 선택적 특징을 예시한다. 본 명세서에서, 도 4에 도시된 관형 반응기(117)에 대한 등가 용어는 "제 3 반응기" 또는 "R3"이고; 선택적으로, 이 반응기에서 제 3 에틸렌 혼성중합체가 생성되었다. 하나

의 CSTR을 갖는 도 3을 참조하면, 용어 제 3 반응기 또는 R3도 관형 반응기(17)를 설명하기 위해 사용되었다; 여기서 제 3 에틸렌 혼성중합체가 선택적으로 제조되었다.

[0155] 도 3에서 공정 용매 1, 에틸렌 2 및 선택적인 α-올레핀 3이 조합되어 반응기 11a로 유입되는 반응기 공급(feed) 스트림 RF1을 생성하였다. 상기 조합된 반응기 공급 스트림(RF1)이 형성되는 것은 특히 중요하지 않으며; 즉, 반응기 공급 스트림은 스트림 1 내지 3이 독립적으로 반응기(11a) 내로 주입되는 실시 양태를 포함하여 모든 가능한 조합으로 조합될 수 있다.

[0156] 선택적으로 수소는 스트림 4를 통해 반응기(11a)에 주입될 수 있으며; 수소는 일반적으로 반응기(11a)에서 생성된 제 1 에틸렌 혼성중합체의 분자량을 제어하기 위해 첨가된다. 반응기(11a)는 반응기 외부의 모터 및 반응기 내의 교반기를 포함하는 교반 조립체 (11b)에 의해 연속적으로 교반된다.

[0157] 가교된 메탈로센 촉매 제제는 스트림 5e를 통해 반응기(11a)에 주입된다. 촉매 성분 스트림 5d, 5c, 5b 및 선택적인 5a는 이온성 활성화제 (성분 B), 벌키 리간드-금속 착물 (성분 A), 알루목산 공촉매 (성분 M) 및 선택적인 입체장애 페놀 (성분 P) 각각을 지칭하고, 상기 각각의 촉매 성분 스트림은 스트림 (5a 내지 5d)이 반응기(11a)에 독립적으로 주입되는 실시예를 포함하여 모든 가능한 구성으로 배열될 수 있다. 각 촉매 성분은 촉매 성분 용매에 용해된다. 성분 A, B, M 및 P에 대한 촉매 성분 용매는 동일하거나 상이할 수 있다. 촉매 성분 용매는 촉매 성분의 조합이 임의의 공정 스트림에서 침전물을 생성하지 않도록 선택되고; 예를 들어, 스트림 5e에서 촉매 성분의 침전. 본 명세서에서, 용어 '제 1 균일 촉매 어셈블리'는 스트림 (5a 내지 5e), 유량 조절기 및 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제 1 반응기(11a)에 전달하는 기능을 하는 탱크 (도 3에는 도시되지 않음)의 조합을 의미한다. 가교된 메탈로센 촉매 제제의 최적화는 하기에 기재되어 있다.

[0158] 반응기(11a)는 공정 용매에 용해된 제 1 에틸렌 혼성중합체뿐만 아니라 미반응 에틸렌, 미반응 α-올레핀 (존재하는 경우), 미반응 수소 (존재하는 경우), 활성 촉매, 불활성화된 촉매, 촉매 잔류물 성분 및 기타 불순물(존재하는 경우)을 함유하는 제 1 출구 스트림 스트림 (11c)을 생성한다.

[0159] 선택적으로, 제 1 출구 스트림 스트림 (11c)은 촉매 불활성화제 탱크 (18A)로부터 촉매 불활성화제 A를 첨가하여 비활성화되어 불활성화된 용액 A, 스트림 (12e)을 형성하며; 이 경우 도 3의 기본적으로 단일 반응기 용액 공정이다. 촉매 불활성화제가 첨가되지 않으면, 스트림 (11c)은 관형 반응기 반응기(17)로 유입된다. 촉매 불활성화제 A에 대해서는 후술한다.

[0160] "관형 반응기"라는 용어는 통상적인 의미, 즉 간단한 튜브를 의미하며; 길이/직경 (L/D) 비는 10/1 이상이다. 선택적으로, 다음 반응기 공급 스트림 중 하나 이상이 관형 반응기(17)로 주입될 수 있으며; 도 3에 도시된 바와 같이, 스트림 (13, 14 및 15)은 조합되어 반응기 공급 스트림 (RF3)을 형성하여 조합될 수 있고 후자는 반응기(17)로 주입된다. 스트림 RF3이 형성되는 것은 특별히 중요하지 않다; 즉, 반응기 공급 스트림은 모든 가능한 조합으로 조합될 수 있다. 선택적으로 수소는 스트림 (16)을 통해 반응기(17)로 주입될 수 있다. 선택적으로, 균일 또는 불균일 촉매 제제는 반응기(17)에 주입될 수 있다. 균일 촉매 제제의 비제한적 예는 가교된 메탈로센 촉매 제제, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 또는 벌키 리간드-금속 착물이 화학식 (I) 또는 화학식 (II)에 의해 정의된 속의 구성원이 아닌 균일한 촉매 제제를 포함한다. 도 3의 스트림 40은 '제 2 균일 촉매 어셈블리'의 배출(output)을 나타낸다. 제 2 균일 촉매 어셈블리의 일 실시 양태는 전술한 제 1 균일 촉매 어셈블리와 유사하며, 즉 유사한 스트림, 유동 조절기 및 용기를 갖는다.

[0161] 도 3에서, 스트림 34a 내지 34h는 "불균일 촉매 어셈블리"를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 불균일 촉매 어셈블리에서 생성된다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 포함하는 성분은 스트림 (34a, 34b, 34c 및 34d)을 통해 도입된다. 스트림 34a는 알루미늄 알킬 및 마그네슘 화합물의 블렌드를 함유하고, 스트림 34b는 염화물 화합물을 함유하며, 스트림 34c는 금속 화합물을 함유하고 스트림 34d는 알킬 알루미늄 공촉매를 함유한다.

[0162] 다음의 몰비를 최적화함으로써 형성된 경우 효율적인 인라인 지글러-나타 촉매 제제: (알루미늄 알킬)/(마그네슘 화합물) 또는 (ix)/(v); (염화물 화합물)/(마그네슘 화합물) 또는 (vi)/(v); (알킬 알루미늄 공촉매)/(금속 화합물) 또는 (viii)/(vii); 및; (알루미늄 알킬)/(금속 화합물) 또는 (ix)/(vii); 뿐만 아니라 이들 화합물이 반응하여 평형을 유지해야하는 시간.

[0163] 스트림 34a는 공정 용매 중 마그네슘 화합물, 성분 (v) 및 알루미늄 알킬, 성분 (ix)의 이원 블렌드를 함유한다. 스트림 (10a)에서 (알루미늄 알킬)/(마그네슘 화합물) 몰비의 상한은 70일 수 있고, 일부 경우 50이고 다른 경우는 30일 수 있다. (알루미늄 알킬)/(마그네슘 화합물) 몰비의 하한은 3.0, 일부의 경우 5.0, 다른

경우의 10일 수 있다. 스트림 34b는 공정 용매 중 염화물 화합물, 성분 (vi)의 용액을 함유한다. 스트림 34b는 스트림 34a와 조합되고 스트림 34a 및 34b의 혼합은 염화 마그네슘 촉매 지지체를 생성한다. 효율적인 인라인 지글러-나타 촉매 (올레핀 중합에 효율적)를 생성하기 위해, (염화물 화합물)/(마그네슘 화합물) 몰비가 최적화된다. (염화물 화합물)/(마그네슘 화합물) 몰비의 상한은 4일 수 있고, 어떤 경우에는 3.5일 수 있으며, 다른 경우에는 3.0일 수 있다. (염화물 화합물)/(마그네슘 화합물) 몰비의 하한은 1.0, 일부 경우 1.5, 다른 경우 1.9일 수 있다. 스트림 (34c)을 통한 염화물 화합물의 첨가와 금속 화합물 (성분 (vii))의 첨가 사이의 시간이 제어되어; 이하, HUT-1 (제 1 홀드 업 시간). HUT-1은 스트림 (34a 및 34b)이 평형화되어 염화 마그네슘 지지체를 형성하는 시간이다. HUT-1의 상한은 70 초, 경우에 따라 60 초일 수 있으며 다른 경우에는 50 초이다 HUT-1의 하한은 5 초, 경우에 따라 10 초, 경우에 따라 20 초일 수 있다. HUT-1은 스트림 (34b) 주입 포트(port)와 스트림 (34c) 주입 포트 사이의 도관의 길이를 조절하는 것 뿐만 아니라 스트림 (34a 및 34b)의 유량을 제어함으로써 제어된다. 스트림 (34d)을 통한 성분 (vii)의 첨가와 알킬 알루미늄 공촉매 성분 (viii)의 첨가 사이의 시간이 제어된다; 이하, HUT-2 (제 2 홀드 업 시간). HUT-2는 염화 마그네슘 지지체 및 스트림 (34c)이 반응하여 평형을 이루는 시간이다. HUT-2의 상한은 50 초, 경우에 따라 35 초일 수 있으며 다른 경우에는 25 초일 수 있다. HUT-2의 하한은 2 초, 경우에 따라 6 초 및 경우에 따라 10 초일 수 있다. HUT-2는 스트림 (34a, 34b 및 34c)의 유량을 제어하는 것 뿐만 아니라 스트림 (34c) 주입 포트와 스트림 (34d) 주입 포트 사이의 도관의 길이를 조정함으로써 제어된다. 첨가된 알킬 알루미늄 공촉매의 양은 효율적인 촉매를 생성하도록 최적화되고; 이는 (알킬 알루미늄 공촉매)/(금속 화합물) 몰비 또는 (viii)/(vii) 몰비를 조정함으로써 달성된다.

[0164] (알킬 알루미늄 공촉매)/(금속 화합물) 몰비의 상한은 10일 수 있고, 어떤 경우에는 7.5일 수 있으며, 다른 경우에는 6.0일 수 있다. (알킬 알루미늄 공촉매)/(금속 화합물) 몰비의 하한은 0, 일부의 경우 1.0, 다른 경우의 2.0일 수 있다. 또한, 알킬 알루미늄 공촉매의 첨가와 인라인 지글러-나타 촉매 제제의 반응기(17) 로의 주입 사이의 시간이 제어된다; 이하, HUT-3 (제 3 홀드 업 시간).

[0165] HUT-3은 스트림 (34d)이 인라인 지글러 나타 촉매제를 형성하기 위해 혼합 및 평형화하는 시간이다. HUT-3의 상한은 15 초, 경우에 따라 10 초일 수 있으며 다른 경우에는 8 초일 수 있다. HUT-3의 하한은 0.5 초, 경우에 따라 1 초, 경우에 따라 2 초일 수 있다.

[0166] HUT-3은 반응기(17)에서 스트림 (34d) 주입 포트와 촉매 주입 포트 사이의 도관의 길이를 조정하고 스트림 (34a 내지 34d)의 유량을 제어함으로써 제어된다. 도 3에 도시된 바와 같이, 알킬 알루미늄 공촉매인 스트림 (34d)의 100%는 스트림 (34h)을 통해 반응기(17)에 직접 주입될 수 있다. 선택적으로, 스트림 (34d)의 일부는 스트림 (34h)을 통해 반응기(17)로 직접 주입될 수 있고, 스트림 (34d)의 나머지 부분은 스트림 (34f)을 통해 반응기(17)로 주입될 수 있다.

[0167] 반응기(17)에 첨가된 인라인 불균일 촉매 제제의 양은 반응기 용액 중 금속 화합물 (성분 (vii))의 백만분율(ppm), 이하 "R3 (vii) (ppm)"으로 표현된다. R3 (vii) (ppm)의 상한은 10 ppm, 일부 경우 8 ppm, 다른 경우 6 ppm일 수 있다. R3 (vii) (ppm)의 하한은 일부 경우 0.5ppm, 다른 경우 1ppm, 또 다른 경우에는 2ppm일 수 있다. 반응기(17)에서의 (알루미늄 알킬)/(금속 화합물) 몰비, 또는 (ix)/(vii) 몰비 또한 제어된다. 반응기에서 (알루미늄 알킬)/(금속 화합물) 몰비의 상한은 2일 수 있고, 경우에 따라 1.5이고, 다른 경우에는 1.0일 수 있다. (알루미늄 알킬)/(금속 화합물) 몰비의 하한은 0.05, 일부 경우 0.075, 다른 경우 0.1일 수 있다.

[0168] 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 제조하고 반응기(17)에 전달하기 위해 사용된 스트림의 임의의 조합은 가열 또는 냉각될 수 있는데, 즉 스트림 (34a 내지 34h); 일부 경우에 스트림 (34a 내지 34h)의 상한 온도는 90℃일 수 있고, 다른 경우에는 80℃일 수 있고, 다른 경우에는 70℃일 수 있고; 일부 경우에, 그 하한 온도는 20℃일 수 있으며; 다른 경우에는 35℃, 또 다른 경우에는 50℃일 수 있다

[0169] 반응기(17)에서 제 3 에틸렌 혼성중합체는 형성되거나 형성되지 않을 수 있다. 촉매 불활성화제 A가 촉매 불활성화제 탱크 (18A)를 통해 반응기(17)의 상류에(upstream) 첨가되면 제 3 에틸렌 혼성중합체가 형성되지 않을 것이다. 촉매 불활성화제 B가 촉매 불활성화제 탱크 (18B)를 통해 반응기(17)의 하류에 첨가되어 불활성화된 용액, 즉 스트림 (19)을 형성하는 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체가 형성될 것이다.

[0170] 반응기(17)에서 생성된 선택적 제 3 에틸렌 혼성중합체는 다양한 작동 모드를 사용하여 형성될 수 있으며; 단, 촉매 불활성화제 A는 반응기(17)의 상류에 첨가되지 않는다. 작동 모드의 비제한적인 예는 다음을 포함한다: (a) 잔류 에틸렌, 잔류 선택적 α-올레핀 및 잔류 활성 촉매 유입 반응기(17)로 반응하여 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 형성하거나; (b) 새로운 공정 용매 (13), 새로운 에틸렌 (14) 및 선택적인 새로운 α-올레핀 (15)을 반응기(17)에 첨가하고 잔류 활성 촉매 유입 반응기(17)는 선택적 제 3 에틸렌 혼성중합체를 형성하거나;

(c) 잔류 에틸렌 및 잔류 선택적 α-올레핀을 중합하여 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 형성하기 위해 새로운 촉매 제제를 반응기(17)에 첨가하거나; (d) 새로운 공정 용매 13, 에틸렌 14, 선택적 α-올레핀 15 및 새로운 촉매 제제를 반응기 17에 첨가하여 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 형성한다.

[0171] 도 3에서, 비활성화된 용액 A (스트림 12e) 또는 B (스트림 19)는 압력 하강 장치(20) 및 열교환기(21)를 통과한다. 선택적 불균일 촉매 제제가 첨가된 경우, 부동태화제(passivator)는 탱크(22)를 통해 첨가되어 부동태화된 용액(23)을 형성할 수 있다. 부동태화된 용액, 비활성화된 용액 A 또는 비활성화된 용액 B는 압력 하강 장치(24)를 통과하여 제 1 증기/액체 분리기 (25)로 들어가고; 이하, "V/L"은 증기/액체와 동등하다. 제 1 V/L 분리기에는 두 개의 스트림이 형성된다: 에틸렌 혼성중합체가 풍부하고 또한 잔류 에틸렌, 잔류 선택적인 α-올레핀 및 촉매 잔류물을 함유하는 용액을 포함하는 제 1 하부 스트림(27); 및, 에틸렌, 공정 용매, 선택적인 α-올레핀, 임의의 수소, 올리고머 및 존재하는 경우 경질분 불순물을 포함하는 제 1 기체 오버헤드 스트림(26).

[0172] 제 1 하부 스트림은 제 2 V/L 분리기 (28)로 유입된다. 제 2 V/L 분리기에는 두 개의 스트림이 형성된다: 에틸렌 혼성중합체 생성물이 풍부하고 제 1 하부 스트림 (27)에 비해 공정 용매가 더 적은 용액을 포함하는 제 2 하부 스트림 (30); 및, 공정 용매, 선택적인 α-올레핀, 에틸렌, 올리고머 및 존재하는 경우 경질분 불순물을 포함하는 제 2 기체 오버헤드 스트림 (29).

[0173] 제 2 하부 스트림 (30)은 제 3 V/L 분리기 (31) 내로 유동한다. 제 3 V/L 분리기에는 두 개의 스트림이 형성된다: 에틸렌 혼성중합체 생성물, 불활성화된 촉매 잔류물 및 5 중량% 미만의 잔류 공정 용매를 포함하는 생성물 스트림 (33); 및, 공정 용매, 선택적인 α-올레핀 및 존재하는 경우 경질분 불순물을 본질적으로 포함하는 제 3 기체 오버헤드 스트림 (32).

[0174] 구현예는 또한 감압에서 작동하는, 즉 작동 압력이 대기압보다 낮은 하나 이상의 V/L 분리기의 사용 및/또는 분해 과정 동안 열이 추가되는, 즉 하나 이상의 열교환기가 상류에 사용되는 구현예를 포함한다. 또는 하나 이상의 V/L 분리기 내에 또는 V/L 분리기 내에 열교환기가 사용되는 구현예를 포함한다. 이러한 구현예는 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 잔류 휘발성 물질이 500 ppm 미만이 되도록 잔류 공정 용매 및 공단량체의 제거를 용이하게 한다.

[0175] 생성물 스트림 33은 중합체 회수 공정으로 진행된다. 중합체 회수 작업의 비제한적인 예는 용융된 에틸렌 혼성중합체 생성물을 펠릿화기(pelletizer를 통해 강제하는 하나 이상의 기어 펌프, 단축 압출기 또는 이축 압출기를 포함한다. 다른 구현예는 에틸렌 혼성중합체 생성물의 휘발 물질이 500 ppm 미만이되도록 잔류 공정 용매 및 선택적인 α-올레핀이 제거될 수 있는 탈휘발 압출기의 사용을 포함한다.

[0176] 펠렛화되면 고화된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 전형적으로 생성물 사일로(silo)로 수송된다.

[0177] 도 3에 도시된 제 1, 제 2 및 제 3 기체 오버헤드 스트림 (각각 스트림 26, 29 및 32)은 증류 컬럼으로 보내지고, 여기서 용매, 에틸렌 및 선택적인 α-올레핀은 재순환을 위해 분리되거나; 제 1, 제 2 및 제 3 기체 오버헤드 스트림이 반응기로 재순환되거나; 제 1, 제 2 및 제 3 기체 오버헤드 스트림의 일부는 반응기로 재순환되고 나머지 부분은 증류 컬럼으로 보내진다.

[0178] 도 4는 2 개의 CSTR 반응기 및 선택적인 관형 반응기를 사용하는 연속 용액 중합 공정의 실시 양태를 예시한다. 공정 용매 (101), 에틸렌 (102) 및 선택적인 α-올레핀 (103)을 조합하여 반응기(111a) 내로 유동하는 반응기 공급 스트림 (RF101)을 생성한다. 선택적으로 수소는 스트림 (104)을 통해 반응기(111a)에 주입될 수 있다. 반응기(111a)는 교반 조립체 (111b)에 의해 연속적으로 교반된다.

[0179] 제 1 가교 메탈로센 촉매 제제는 스트림 (105e)을 통해 반응기(111a)에 주입된다. 촉매 성분 스트림 (105d, 105c, 105b) 및 선택적인 105a는 이온성 활성화제 (성분 B^1, 위첨자 '1'은 제 1 반응기를 나타냄), 벌키 리간드-금속 착물 (성분 A^1), 알루목산 공촉매 (성분 M^1)를 함유한다) 및 선택적 입체장애 페놀 (성분 P^1)을 각각 포함한다. 각 촉매 성분은 촉매 성분 용매에 용해된다. 성분 A^1, B^1, M^1 및 P^1에 대한 촉매 성분 용매는 동일하거나 상이할 수 있다. 도 4에서, 제 1 균일 촉매 어셈블리는 활성 가교된 메탈로센 촉매 제제를 반응기(111a)로 전달하는 기능을 하는 스트림(105a 내지 105e), 유량 제어기 및 탱크의 조합을 지칭한다.

[0180] 반응기(111a)는 공정 용매에 용해된 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 1 출구 스트림 스트림(111c)을 생성한다. 도 4는 반응기(111a 및 112a)가 직렬 또는 병렬 모드로 작동될 수 있는 2 개의 실시예를 포함한다. 직렬 모드에서, 스트림(111c)(제 1 출구 스트림)의 100%는 유동 제어기(111d)를 통과하여 반응기(112a)로 유입되는 스트림(111e)을 형성한다. 대조적으로, 병렬 모드에서, 스트림 (111c)의 100%는 스트림(111g)을 형성하는 유동

제어기(111f)를 통과한다. 스트림 (111g)은 반응기(112a)를 우회(bypass)하고 스트림 (112c)(제 2 출구 스트림)을 형성하는 스트림(112c)과 결합된다.

[0181] 새로운 반응기 공급 스트림이 반응기(112a)에 주입되고; 공정 용매 (106), 에틸렌 (107) 및 선택적인 α-올레핀 (108)이 조합되어 반응기 공급 스트림 (RF102)을 생성한다. 스트림 RF102가 형성되는 것은 중요하지 않다; 즉, 반응기 공급 스트림은 각각의 스트림을 반응기에 독립적으로 주입하는 것을 포함하여 모든 가능한 조합으로 조합될 수 있다. 선택적으로, 수소는 스트림 (109)을 통해 반응기(112a)에 주입되어 제 2 에틸렌 혼성중합체의 분자량을 제어 할 수 있다. 반응기(112a)는 반응기 외부의 모터와 반응기 내의 교반기를 포함하는 교반 조립체 (112b)에 의해 연속적으로 교반된다.

[0182] 도 4에 도시된 바와 같이, 제 2 가교 메탈로센 촉매 제제는 스트림(110e)을 통해 반응기(112a)에 주입되고 제 2 에틸렌 혼성중합체는 반응기(112a)에 형성된다. 촉매 성분 스트림 (110d, 110c, 110b 및 110a)은 이온성 활성화제 성분 B^2 (첨자 '2'는 제 2 반응기를 나타냄), 벌키 리간드-금속 착물(성분 A^2), 알루목산 공촉매(성분 M^2) 및 선택적 입체장애 페놀 (성분 P^2)을 포함한다. 촉매 성분 스트림은 스트림 (110a 내지 110d)이 반응기(111a) 내로 독립적으로 주입되는 실시예를 포함하여 모든 가능한 구성으로 배열될 수 있다. 각 촉매 성분은 촉매 성분 용매에 용해된다.

[0183] 화학식 I은 촉매 성분 A의 부류를 정의하며; 그러나, 반응기(112a)에 사용된 성분 A^2는 반응기(111a)에 사용된 촉매 성분 A^1과 동일하거나 상이할 수 있다. 유사하게, 촉매 성분 B2 및 B1, 촉매 성분 M^2 및 M^1 및 촉매 성분 P^2 및 P^1의 화학적 조성은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 명세서에서, 용어 '제 2 균일 촉매 어셈블리'는 제 2 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제 2 반응기, 도 4의 반응기(112a)로 전달하는 기능을 하는 스트림 (110a 내지 110e), 유동 제어기 및 탱크의 조합을 지칭한다. 제 1 및 제 2 가교된 메탈로센 촉매 제제의 최적화는 하기에 기재되어 있다.

[0184] 도 4에 도시되지 않았지만, 추가 실시예는 스트림(105a)을 2 개의 스트림으로 분리하는 단계를 포함하여, 증기 (105a)의 일부가 반응기(111a)에 주입되고 스트림(105a)의 나머지 부분이 반응기(112a)에 주입된다. 다시 말해, 제 1 가교된 메탈로센 촉매 제제는 두 반응기에 주입된다.

[0185] 반응기(111a 및 112a)가 직렬 모드로 작동되는 경우, 제 2 출구 스트림 (112c)은 공정 용매에 용해된 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유하고; 미반응 에틸렌, 미반응 α-올레핀 (존재하는 경우), 미반응 수소 (존재하는 경우), 활성 촉매, 불활성화 촉매, 촉매 성분 및 기타 불순물 (존재하는 경우)이 포함된다. 선택적으로, 제 2 출구 스트림 (112c)은 촉매 불활성화제 탱크 (118A)로부터 촉매 불활성화제 A를 첨가에 의하여 비활성화되어 불활성화된 용액 A, 스트림 (112e)을 형성한다; 이 경우 도 4은 기본적으로 이중 반응기 솔루션 공정이다. 제 2 출구 스트림 (112c)이 비활성화되지 않으면, 제 2 출구 스트림은 관형 반응기(117)로 유입된다.

[0186] 반응기(111a 및 112a)가 병렬 모드로 작동되는 경우, 제 2 출구 스트림 (112c)은 공정 용매에 용해된 제 2 에틸렌 혼성중합체를 함유한다. 제 2 출구 스트림(112c)은 제 3 출구 스트림(112d)을 형성하는 스트림 (111g)과 조합되며, 후자는 공정 용매에 용해된 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유한다. 선택적으로, 제 3 출구 스트림 (112d)은 촉매 불활성화제 탱크 (118A)로부터 촉매 불활성화제 A를 첨가에 의하여 비활성화되어 불활성화된 용액 A, 스트림 (112e)을 형성한다. 제 3 출구 스트림 (112d)이 비활성화되지 않으면, 제 3 출구 스트림 (112d)은 관형 반응기(117)로 유입된다.

[0187] 선택적으로, 다음의 반응기 공급 스트림 중 하나 이상이 관형 반응기(117)에 주입될 수 있다; 공정 용매 113, 에틸렌 114 및 α-올레핀 115. 도 4에 도시된 바와 같이, 스트림 (113, 114 및 115)은 조합되어 반응기 공급 스트림 (RF103)을 형성하여 반응기(117)로 주입될 수 있다. 스트림 RF103이 형성되는 것은 특별히 중요하지 않다; 즉, 반응기 공급 스트림은 모든 가능한 조합으로 조합될 수 있다. 선택적으로 수소는 스트림 (116)을 통해 반응기(117)로 주입될 수 있다.

[0188] 선택적으로, 균일 또는 불균일 촉매 제제는 반응기(117)에 주입될 수 있다. 균일 촉매 제제의 비제한적 예는 가교된 메탈로센 촉매 제제, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제, 또는 벌키 리간드-금속 착물이 화학식 (I) 또는 화학식 (II)에 의해 정의된 속의 구성원이 아닌 균일한 촉매 제제를 포함한다. 도 4의 스트림 (140)은 '제 3 균일 촉매 어셈블리'로부터 배출을 나타낸다. 제 3 균일 촉매 어셈블리의 일 실시 양태는 전술한 제 1 균일 촉매

어셈블리와 유사하며, 즉 유사한 스트림, 유량 조절기 및 용기를 갖는다.

[0189] 도 4에서, 스트림 (134a 내지 134h)은 "불균일 촉매 어셈블리"를 나타낸다. 일 실시 형태에서, 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 불균일 촉매 어셈블리에서 생성된다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 포함하는 성분은 스트림 (134a, 134b, 134c 및 134d)을 통해 도입된다. 스트림 (134a)은 알루미늄 알킬 및 마그네슘 화합물의 블렌드를 함유하고, 스트림 (134b)은 염화물 화합물을 함유하며, 스트림 (134c)은 금속 화합물을 함유하고 스트림 (134d)은 알킬 알루미늄 공촉매를 함유한다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제의 최적화는 상기에 기재되어 있다.

[0190] 일단 준비되면, 인라인 지글러-나타 촉매는 스트림 (134e)을 통해 반응기(117)로 주입되고; 선택적으로, 추가의 알킬 알루미늄 공촉매가 스트림 (134h)을 통해 반응기(117)에 주입된다. 도 4에 도시된 바와 같이, 선택적으로, 알킬 알루미늄 공촉매인 스트림 (134d)의 100%가 스트림 (134h)을 통해 반응기(117) 내로 직접 주입될 수 있다. 선택적으로, 알킬 알루미늄 공촉매의 일부는 스트림 (134h)을 통해 반응기(117)에 직접 주입될 수 있고 나머지 부분은 스트림 (134e)을 통해 반응기(117)에 주입될 수 있다. 불균일 촉매 어셈블리를 포함하는 스트림의 임의의 조합, 즉 스트림 (134a-134e 및 134h)이 가열 또는 냉각될 수 있다.

[0191] 제 3 에틸렌 혼성중합체는 반응기(117)에서 형성되거나 형성되지 않을 수 있다. 촉매 불활성화제 A가 촉매 불활성화제 탱크 (118A)를 통해 반응기(117)의 상류에 첨가되면 제 3 에틸렌 혼성중합체가 형성되지 않을 것이다. 촉매 불활성화제 B가 촉매 불활성화제 탱크 (118B)를 통해 반응기(117)의 하류에 첨가되면 제 3 에틸렌 혼성중합체가 형성될 것이다. 반응기(117)에서 생성된 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체는 전술 한 바와 같이 다양한 작동 모드를 사용하여 형성될 수 있으며; 단, 촉매 불활성화제 A는 반응기(17)의 상류에 첨가되지 않는다.

[0192] 직렬 모드에서, 반응기(117)는 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 선택적으로 제 3 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 3 출구 스트림 (117b)을 생성한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 촉매 불활성화제 B는 촉매 불활성 제 탱크 (118B)를 통해 제 3 출구 스트림 (117b)에 첨가되어 비활성화된 용액 B, 스트림 (119)을 생성 할 수 있고; 단, 촉매 불활성화제 A가 반응기(117)의 상류에 첨가된 경우 촉매 불활성화제 B가 첨가되지 않는 것이 바람직하다. 전술 한 바와 같이, 촉매 불활성화제 A가 첨가된 경우, 불활성화된 용액 A (스트림 112e)는 관형 반응기(117)를 빠져 나가는 스트림 (117b)과 동일하다.

[0193] 병렬 모드에서, 반응기(117)는 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 선택적으로 제 3 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 4 출구 스트림 (117b)을 생성한다 (상술 한 바와 같이, 병렬 모드에서 스트림 (112d)는 제 3 출구 스트림이다). 도 4에 도시된 바와 같이, 병렬 모드에서, 촉매 불활성화제 B는 촉매 불활성 제 탱크 (118B)를 통해 제 4 출구 스트림 (117b)에 첨가되어 불활성화된 용액 B, 스트림 (119)을 생성하고; 단, 촉매 불활성화제 A가 반응기(117)의 상류에 첨가된 경우 촉매 불활성화제 B가 첨가되지 않는 것이 바람직하다.

[0194] 도 4에서, 비활성화된 용액 A (스트림 112e) 또는 B (스트림 119)는 압력 강하 장치 (120) 및 열교환기 (121)를 통과한다. 선택적으로, 불균일 촉매 제제가 첨가된 경우, 부동태화제는 부동태화된 용액 (123)을 형성하는 탱크 (122)를 통해 추가될 수 있다.

[0195] 비활성화된 용액 A, 비활성화된 용액 B 또는 부동화 된 용액 (123)은 압력 렛 다운 장치 (124)를 통과하여 제 1 V/L 분리기 (125)로 들어간다.

[0196] 제 1 V/L 분리기에는 2 개의 스트림이 형성된다: 에틸렌 혼성중합체가 풍부한 용액을 포함하는 제 1 하부 스트림 (127); 및, 에틸렌, 용매, 선택적인 α-올레핀 및 선택적인 수소가 풍부한 제 1 기체 오버헤드 스트림 (126).

[0197] 제 1 하부 스트림은 제 2 V/L 분리기 (128)로 유입된다. 제 2 V/L 분리기에서, 2 개의 스트림이 형성된다 : 제 1 하부 스트림 (127)에 비해 에틸렌 혼성중합체가 풍부하고 공정 용매가 더 적은 용액을 포함하는 제 2 하부 스트림 (130); 및, 제 2 가스 오버헤드 스트림 (129).

[0198] 제 2 하부 스트림 (130)은 제 3 V/L 분리기 (131) 내로 유동한다. 제 3 V/L 분리기에서 2 개의 스트림이 형성된다 : 에틸렌 혼성중합체 생성물, 불활성화된 촉매 잔류물 및 5 중량% 미만의 잔류 공정 용매를 포함하는 생성물 스트림 (133); 및, 제 3 기체 오버헤드 스트림 (132). 생성물 스트림 (133)은 중합체 회수 작업으로 진행된다.

[0199] 다른 구현예는 감압에서 작동하는, 즉 작동 압력이 대기압보다 낮은 하나 이상의 V/L 분리기의 사용 및/또는 탈휘발 과정 동안 열이 추가되는 구현예, 즉 하나 이상의 열교환기가 하나 이상의 V/L 분리기의 상류에 또는 그 내에 있을 수 있다. 이러한 구현예는 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 잔류 휘발성 물질이 500 ppm 미만이되도록 잔류 공정 용매 및 공단량체의 제거를 용이하게 한다.

[0200] 생성물 스트림 (133)은 중합체 회수 작업으로 진행된다. 중합체 회수 작업의 비제한적인 예는 용융된 에틸렌 혼성중합체 생성물을 펠릿화기를 통해 강제하는 하나 이상의 기어 펌프, 단축 압출기 또는 이축 압출기를 포함한다. 다른 구현예는 에틸렌 혼성중합체 생성물의 휘발 물질이 500 ppm 미만이되도록 잔류 공정 용매 및 선택적인 α-올레핀이 제거될 수 있는 탈휘발 압출기의 사용을 포함한다. 펠렛화되면 고화된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 전형적으로 생성물 사일로로 수송된다.

[0201] 4 가지 촉매 성분 각각의 비율을 최적화함으로써 고 활성 가교 메탈로센 촉매 제제를 제조하였다: 성분 A, 성분 M, 성분 B 및 성분 P. 용어 "고 활성"은 촉매 제제가 올레핀을 폴리올레핀으로 전환시키는데 매우 효율적임을 의미한다. 실제로 최적화 목표는 다음 비율을 최대화하는 것이다: (소비된 촉매 파운드) 당 (생산된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 파운드). 단일 CSTR의 경우, 반응기 R1에 첨가된 벌키 리간드-금속 착물인 성분 A의 양은 R1의 용액의 총 질량에서 성분 A의 백만분율(ppm)로 표현되고, 표 5A에 언급 된 바와 같은 R1 촉매 (ppm)이다. 성분 A의 ppm에 대한 상한은 5일 수 있고, 일부 경우 3일 수 있으며, 다른 경우 2일 수 있다. 성분 A의 ppm의 하한은 0.02, 일부의 경우 0.05, 다른 경우의 0.1일 수 있다. 2 개의 CSTR의 경우, R1 및 R2에 첨가된 성분 A의 양을 제어하고 R1 및 R2에서 성분 A의 백만분율(ppm)로 표시하고, 선택적으로 R3에 첨가된 성분 A의 양을 제어하여 R3에서 성분 A의 백만분율(ppm)로 표시한다.

[0202] R1에 첨가된 이온성 활성화제인 촉매 성분 B의 비율은 R1 용액에서 (이온성 활성화제)/(성분 A) 몰비 ([B]/[A])를 제어함으로써 최적화되었다. R1의 상한 ([B]/[A])은 10, 경우에 따라 5 및 경우에 따라 2일 수 있다. R1 ([B]/[A])의 하한은 0.3, 일부의 경우 0.5, 다른 경우의 1.0일 수 있다. 촉매 성분 M의 비율은 R1 용액에서 (알루목산)/(성분 A) 몰비 ([M]/[A])를 제어함으로써 최적화되었다. 알루목산 공촉매는 일반적으로 성분 A에 비해 몰 과량으로 첨가되었다. R1 ([M]/[A])의 상한은 300일 수 있으며, 경우에 따라 200일 수 있으며, 다른 경우에는 100일 수 있다. R1 ([M]/[A])의 하한은 1일 수 있으며, 경우에 따라 10, 다른 경우에는 30일 수 있다. R1에 촉매 성분 P (입체장애 페놀)를 첨가하는 것은 선택적이다. 첨가된 경우, 성분 P의 비율은 R1에서 (입체장애 페놀)/(알루목산), ([P]/[M]) 몰비를 제어함으로써 최적화되었다. R1 ([P]/[M])의 상한은 1일 수 있으며, 경우에 따라서는 0.75, 다른 경우에는 0.5일 수 있다. R1 ([P]/[M])의 하한은 0.0, 경우에 따라 0.1 및 경우에 따라 0.2일 수 있다.

[0203] 2 개의 CSTR 및 2 개의 균일 촉매 어셈블리를 사용하는 실시 양태에서, 제 2 가교 메탈로센 촉매 제제는 제 1 가교 메탈로센 촉매 제제와 독립적으로 제조될 수 있고 상기 기재된 바와 같이 최적화될 수 있다. 선택적으로, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 관형 반응기에 이용될 수 있고 상기 한 바와 같이 최적화될 수 있다.

[0204] 도 3 및 4에 도시된 연속 용액 공정 실시 양태에서, 다양한 용매가 공정 용매로서 사용될 수 있으며; 비제한적인 예는 선형, 분지형 또는 사이클릭 C_5 내지 C_{12} 알칸을 포함한다. α-올레핀의 비제한적인 예는 1-프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센을 포함한다. 적합한 촉매 성분 용매는 지방족 및 방향족 탄화수소를 포함한다. 지방족 촉매 성분 용매의 비제한적 예에는 선형, 분지형 또는시 클릭 C_{5-12} 지방족 탄화수소, 예를 들어 펜탄, 메틸 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 수소화된 나프타 또는 이들의 조합을 포함한다. 방향족 촉매 성분 용매의 비제한적 예는 벤젠, 톨루엔 (메틸벤젠), 에틸벤젠, o-자일렌 (1,2-디메틸벤젠), m-자일렌(1,3-디메틸 벤젠), p-자일렌(1,4-디메틸 벤젠) 및 자일렌 이성질체의 혼합물, 헤멜리텐 (1,2,3- 트리메틸 벤젠), 슈도쿠멘 (1,2,4-트리메틸 벤젠), 메시틸렌(1,3,5- 트리메틸 벤젠), 트리메틸벤젠 이성질체 혼합물, 프레헤나텐(1,2,3,4-테트라메틸벤젠), 듀렌(1,2,3,5-테트라메틸벤젠), 테트라메틸벤젠 이성질체의 혼합물, 펜타메틸벤젠, 헥사메틸 벤젠 및 이들의 조합을 포함한다.

[0205] 반응기 공급 스트림 (용매, 단량체, α-올레핀, 수소, 촉매 제제 등)에는 본질적으로 촉매 불활성화 독(poison)이 없어야 한다는 것이 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다; 독 성분의 비제한적인 예는 미량의 산소-함유 물질, 예컨대 물, 지방산, 알코올, 케톤 및 알데히드를 포함한다. 이러한 독은 표준 정제 관행을 사용하여 반응기 공급 스트림으로부터 제거되고; 비제한적인 예에는 용매, 에틸렌 및 α-올레핀 등의 정제를 위한 분자체 층, 알루미나 층 및 산소 제거 촉매가 포함된다.

[0206] 도 3에 도시된 제 1 반응기, 또는 도 4에 도시된 제 1 및 제 2 반응기를 참조하면, 공급 스트림의 임의의 조합은 가열 또는 냉각될 수 있다: 보다 구체적으로, 도 3의 스트림 1-4 및 스트림 101-104 및 106 도 4의 106-109. 반응기 공급 스트림 온도의 상한은 90℃일 수 있으며; 다른 경우에는 80℃, 또 다른 경우에는 70℃일 수 있다. 반응기 공급 스트림 온도의 하한은 20℃일 수 있으며; 다른 경우에는 35℃, 또 다른 경우에는 50℃일 수 있다.

[0207] 관형 반응기에 공급하는 스트림의 임의의 조합은 가열 또는 냉각될 수 있으며; 예를 들어, 도 3과 4의 스트림

13 - 16. 일부 경우에, 관형 반응기 공급 스트림은 템퍼링되며, 즉 관형 반응기 공급 스트림은 적어도 주위 온도 이상으로 가열된다. 일부 경우에 관형 반응기 공급 스트림의 상한 온도는 200℃ 다른 경우 170℃및 또 다른 경우 140℃ 일부 경우에 관형 반응기 공급 스트림의 하한 온도는 60℃ 다른 경우 90℃및 또 다른 경우 120℃이고; 단, 관형 반응기 공급 스트림의 온도는 관형 반응기로 유입되는 공정 스트림의 온도보다 낮다.

[0208] 용액 중합 반응기의 작동 온도, 예를 들어 도 4의 용기 111a (R1) 및 112a (R2)는 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우 반응기 온도의 상한은 300℃ 다른 경우 280℃및 또 다른 경우 260℃일 수 있고; 일부 경우 하한은 80℃, 다른 경우 100℃, 또 다른 경우 125℃일 수 있다. 제 2 반응기 인 반응기(112a (R2))는 제 1 반응기(111a (R1))보다 높은 온도에서 작동된다. 이 두 반응기(TR2-TR1) 사이의 최대 온도 차이는 120℃, 다른 경우 100℃, 또 다른 경우 80℃이다 경우에 따라 최소값 (TR2-TR1)은 1℃, 다른 경우에는 5℃, 다른 경우에는 10℃일 수 있다. 선택적인 관형 반응기 인 반응기 117 (R3)은 경우에 따라 R2보다 100℃더 높고; 다른 경우에는 R2보다 60℃ 높고, 다른 경우에는 R2보다 10℃ 높고, 다른 경우에는 0℃ 더 높으며, 즉, R2와 같은 온도이다 선택적인 R3 내의 온도는 길이에 따라 증가 할 수 있다. 경우에 따라 R3의 유입구와 출구 사이의 최대 온도 차이는 100℃, 다른 경우에는 60℃, 또 다른 경우에는 40℃이다 R3의 입구와 출구 사이의 최소 온도 차이는 경우에 따라 0℃, 다른 경우에는 3℃, 또 다른 경우에는 10℃일 수 있다. 어떤 경우에는 R3는 단열 방식으로 작동하고 다른 경우에는 R3은 가열된다.

[0209] 중합 반응기 내의 압력은 중합 용액을 단일상 용액으로 유지하고 상류 압력을 제공하여 반응기로부터의 중합체 용액을 열교환기를 통해 그리고 중합체 회수 작업으로 강제하기에 충분히 높아야한다. 도 3 및 4에 도시된 구현예를 참조하면, 용액 중합 반응기의 작동 압력은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에 반응기 압력의 상한은 45 MPag, 다른 경우 30 MPag, 또 다른 경우 20 MPag일 수 있고; 일부 경우 하한은 3 MPag, 다른 경우 5 MPag, 또 다른 경우 7 MPag일 수 있다.

[0210] 도 3 및도 4에 도시된 실시예를 참조하면, 제 1 V/L 분리기에 들어가기 전에, 비활성화된 용액 A, 비활성화된 용액 B 또는 부동태화된 용액은 일부 경우 300℃ 다른 경우에는 290℃의 최대 온도를 가질 수 있다. 다른 경우에는 280℃ 최소 온도는 일부 경우 150℃ 다른 경우 200℃ 및 또 다른 경우 220℃일 수 있다. 제 1 V/L 분리기에 들어가기 직전에, 비활성화된 용액 A, 비활성화된 용액 B 또는 부동태화된 용액은 최대 압력이 40 MPag, 다른 경우에는 25 MPag 및 여전히 15 MPag일 수 있으며; 경우에 따라 최소 압력은 1.5 MPag, 다른 경우에는 5 MPag, 또 다른 경우에는 6 MPag일 수 있다.

[0211] 제 1 V/L 분리기 (각각도 3 및 4의 용기 25 및 125)는 비교적 넓은 온도 및 압력 범위에서 작동될 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에 제 1 V/L 분리기의 최대 작동 온도는 300℃ 다른 경우 285℃ 및 또 다른 경우 270℃일 수 있고; 경우에 따라 최소 작동 온도는 100℃, 다른 경우에는 140℃, 또 다른 경우에는 170℃일 수 있다. 일부 경우에 제 1 V/L 분리기의 최대 작동 압력은 20 MPag, 다른 경우에는 10 MPag, 또 다른 경우에는 5 MPag일 수 있으며; 경우에 따라 최소 작동 압력은 1 MPag, 다른 경우에는 2 MPag, 또 다른 경우에는 3 MPag일 수 있다.

[0212] 제 2 V/L 분리기는 비교적 넓은 온도 및 압력 범위에서 작동될 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에 제 2 V/L 분리기의 최대 작동 온도는 300℃ 다른 경우에는 250℃및 또 다른 경우에는 200℃일 수 있고; 경우에 따라 최소 작동 온도는 100℃, 다른 경우에는 125℃, 또 다른 경우에는 150℃일 수 있다. 일부 경우에 제 2 V/L 분리기의 최대 작동 압력은 1000 kPag, 다른 경우 900 kPag, 다른 경우 800kPag일 수 있으며; 경우에 따라 최소 작동 압력은 10 kPag, 다른 경우에는 20 kPag, 또 다른 경우에는 30 kPag일 수 있다.

[0213] 제 3 V/L 분리기 (각각도 3 및 4의 용기 31 및 131)는 비교적 넓은 온도 및 압력 범위에서 작동될 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에 제 3 V/L 분리기의 최대 작동 온도는 300℃ 다른 경우에는 250℃, 다른 경우에는 200℃일 수 있고; 경우에 따라 최소 작동 온도는 100℃, 다른 경우에는 125℃, 또 다른 경우에는 150℃일 수 있다. 일부 경우에 제 3 V/L 분리기의 최대 작동 압력은 500 kPag, 다른 경우에는 150 kPag, 또 다른 경우에는 100 kPag일 수 있으며; 경우에 따라 최소 작동 압력은 1 kPag, 다른 경우에는 10 kPag, 또 다른 경우에는 25 kPag일 수 있다.

[0214] 도 3 및 4에 도시된 연속 용액 중합 공정의 실시 양태는 3 개의 V/L 분리기를 도시한다. 그러나, 연속 용액 중합 실시 양태는 하나 이상의 V/L 분리기를 포함하는 구성을 포함할 수 있다.

[0215] 연속 용액 중합 공정에서 생성된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 통상의 기술자에게 공지된 통상적인 탈휘발 시스템을 사용하여 회수될 수 있으며, 비제한적인 예는 플래시(flash) 탈휘발 시스템 및 탈휘발 압출기를 포함한다.

[0216] 도 4에서 임의의 반응기 형상 또는 설계가 반응기 111a (R1) 및 반응기 112a (R2)에 사용될 수 있으며; 비제한

적인 예는 교반되지 않거나 교반 된 구형, 원통형 또는 탱크 형 용기뿐만 아니라 관형 반응기 또는 재순환 루프 반응기를 포함한다. 상업적 규모에서, 일부 경우에 R1의 최대 부피는 약 20,000 갤런 (약 75,710 L), 다른 경우에는 약 10,000 갤런 (약 37,850 L), 또 다른 경우에는 약 5,000 갤런 (약 18,930 L)일 수 있다. 상업적 규모로, 일부 경우에 R1의 최소 부피는 약 100 갤런 (약 379 L), 다른 경우에는 약 500 갤런 (약 1,893 L), 또 다른 경우에는 약 1,000 갤런 (약 3,785 L)일 수 있다. 파일럿 플랜트 규모에서, 반응기 부피는 전형적으로 훨씬 작으며, 예를 들어 파일럿 규모에서의 R1의 부피는 약 2 갤런 미만 (약 7.6L 미만)일 수 있다. 본 명세서에서 반응기 R2의 부피는 반응기 R1 부피의 백분율로 표현된다. 일부 경우에 R2의 부피의 상한은 R1의 약 600%, 다른 경우에는 약 400%의 R1, 또 다른 경우에는 약 200%의 R1일 수 있다. 명확성을 위해, R1의 부피가 5,000 갤런이고 R2가 R1의 부피의 200% 인 경우, R2는 10,000 갤런의 부피를 갖는다. 일부 경우에 R2의 부피에 대한 하한은 R1의 약 50%, 다른 경우에는 약 100%의 R1, 또 다른 경우에는 약 150%의 R1일 수 있다. 연속적으로 교반되는 탱크 반응기의 경우, 교반 속도는 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다; 일부 경우에는 약 10 rpm 내지 약 2000 rpm, 다른 경우에는 약 100 내지 약 1500 rpm, 또 다른 경우에는 약 200 내지 약 1300 rpm이다. 본 명세서에서, 관형 반응기인 R3의 부피는 반응기 R2 부피의 퍼센트로 표현된다. 일부 경우에 R3의 부피의 상한은 R2의 약 500%, 다른 경우에는 약 300%의 R2, 또 다른 경우에는 약 100%의 R2일 수 있다. 일부 경우에 R3의 부피의 하한은 R2의 약 3%, 다른 경우에는 R2의 약 10%, 또 다른 경우에는 R2의 약 50%일 수 있다.

[0217] 화학 공학 분야에서 일반적으로 사용되는 "평균 반응기 체류 시간"은 반응기체류 시간 분포의 첫 번째 순간에 의해 정의된다; 원자로 체류 시간 분포는 유체 성분이 반응기 내부에서 소요되는 시간을 나타내는 확률 분포 함수이다 평균 반응기 체류 시간은 공정 유량 및 반응기 혼합, 설계 및 용량에 따라 크게 달라질 수 있다. R1에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 상한은 일부 경우에 600 초, 다른 경우에는 360 초, 또 다른 경우에는 180 초일 수 있다. R1에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 하한은 일부 경우에 10 초, 다른 경우에는 20 초, 또 다른 경우에는 40 초일 수 있다. R2에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 상한은 경우에 따라 720 초, 다른 경우에는 480 초, 또 다른 경우에는 240 초일 수 있다. R2에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 하한은 일부 경우에 10 초, 다른 경우에는 30 초, 또 다른 경우에는 60 초일 수 있다. R3에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 상한은 일부 경우에 600 초, 다른 경우에는 360 초, 또 다른 경우에는 180 초일 수 있다. R3에서 용액의 평균 반응기 체류 시간의 하한은 일부 경우에 1 초, 다른 경우에는 5 초, 또 다른 경우에는 10 초일 수 있다.

[0218] 선택적으로, 추가 반응기(예를 들어, CSTR, 루프 또는 튜브 등)가 도 4에 도시된 연속 용액 중합 공정 실시예에 추가될 수 있다. 본 명세서에서, 반응기의 수는 특별히 중요하지 않다; 단, 연속 용액 중합 공정은 하나 이상의 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 하나 이상의 반응기를 포함한다는 점이 바람직하다.

[0219] 도 4에 도시된 연속 용액 중합 공정 실시 양태를 작동시키는 경우, 공정에 공급된 에틸렌의 총량은 3 개의 반응기 R1, R2 및 R3 사이에서 부분적으로 또는 분할될 수 있다. 이 작동 변수는 에틸렌 스플릿 (ES, ethylene split)으로 지칭되며, 즉 "ES^{R1}", "ES^{R2}"및 "ES^{R3}"은 각각 R1, R2 및 R3에 주입된 에틸렌의 중량%를 지칭하고; 단 ES^{R1} + ES^{R2} + ES^{R3} = 100%이다. 이는 하기 스트림에서 에틸렌 유량을 조정하여 수행된다: 스트림 102 (R1), 스트림 107 (R2) 및 스트림 114 (R3). 어떤 경우에는 ES^{R1}의 상한이 약 60%, 다른 경우에는 약 55%, 또 다른 경우에는 약 50%이고; 일부 경우에 ES^{R1}의 하한은 약 10%, 다른 경우에는 약 15%, 또 다른 경우에는 약 20%이다. 어떤 경우에는 ES^{R2}의 상한이 약 90%, 다른 경우에는 약 80%, 또 다른 경우에는 약 70%이고; 일부 경우에 ES^{R2}의 하한은 약 20%, 다른 경우에는 약 30%, 또 다른 경우에는 약 40%이다. 어떤 경우에는 ES^{R3}의 상한이 약 30%, 다른 경우에는 약 25%, 또 다른 경우에는 약 20%이고; 어떤 경우에는 ES^{R3}의 하한이 0%, 다른 경우에는 약 5%, 또 다른 경우에는 약 10%이다.

[0220] 도 4에 도시된 연속 용액 중합 공정 실시 양태를 작동시킬 때, 각각의 반응기에서의 에틸렌 농도가 또한 제어된다. 반응기 1의 에틸렌 농도, 이하 EC^{R1}은 반응기 1의 에틸렌 중량을 반응기 1에 첨가된 모든 것의 총 중량으로 나눈 것으로 정의되며; EC^{R2} 및 EC^{R3}은 유사하게 정의된다. 반응기(EC^{R1} 또는 EC^{R2} 또는 EC^{R3}) 내의 에틸렌 농도는 일부 경우에 약 7 중량% (wt%) 내지 약 25 wt%, 다른 경우에는 약 8 wt% 내지 약 20 wt%, 또 다른 경우 약 9 wt% 내지 약 17 wt%에서 변할 수 있다.

[0221] 도 4에 도시된 연속 용액 중합 공정 실시 양태를 작동시킬 때, 각각의 반응기에서 전환된 총 에틸렌 양이 모니터링된다. 용어 "Q^{R1}"은 촉매 제제에 의해 에틸렌 혼성중합체로 전환되는 R1에 첨가된 에틸렌의 백분율을 지칭한

다. 유사하게 Q^{R2} 및 Q^{R3}은 각각의 반응기에서 에틸렌 혼성중합체로 전환된 R2 및 R3에 첨가된 에틸렌의 백분율을 나타낸다. 에틸렌 전환은 다양한 공정 조건, 예를 들어 촉매 농도, 촉매 제제, 불순물 및 독 성분에 현저히 의존하여 변한다. 일부 경우에 Q^{R1} 및 Q^{R2} 둘 다에 대한 상한은 약 99%, 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%; 일부 경우에 Q^{R1} 및 Q^{R2} 둘 다에 대한 하한은 약 65%, 다른 경우에는 약 70%, 또 다른 경우에는 약 75%이다. 일부 경우에 Q^{R3}의 상한은 약 99%, 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%; 일부 경우 Q^{R3}의 하한은 0%, 다른 경우 약 5%, 또 다른 경우 약 10%이다. 용어 "Q^{T}"는 전체 연속 용액 중합 플랜트에서의 총 또는 전체 에틸렌 전환을 나타내고; 즉, Q^{T} = 100 x [혼성중합체 생성물 중 에틸렌의 중량]/([혼성중합체 생성물 중 에틸렌의 중량] + [반응하지 않은 에틸렌의 중량]). 어떤 경우에는 Q^{T}의 상한이 약 99%, 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%이고; 어떤 경우에는 QT의 하한이 약 75%, 다른 경우에는 약 80%, 또 다른 경우에는 약 85%이다.

[0222] 도 4를 참조하면, 선택적으로, α-올레핀이 연속 용액 중합 공정에 첨가될 수 있다. 첨가되는 경우, α-올레핀은 R1, R2 및 R3에 비례하거나 분할될 수 있다. 이러한 작동 변수는 공단량체 (α-올레핀) 스플리트 (CS)으로 지칭되며, 즉 "CS^{R1}", "CS^{R2}"및 "CS^{R3}"은 R1, R2 및 R3에 주입된 α-올레핀 공단량체의 중량 퍼센트를 각각지칭한다; 단, CS^{R1} + CS^{R2} + CS^{R3} = 100%이다. 이는 하기 스트림에서 α-올레핀 유량을 조정하여 달성된다: 스트림 103 (R1), 스트림 108 (R2) 및 스트림 115 (R3). 일부 경우에 CS^{R1}의 상한은 100% (즉, α-올레핀의 100%가 R1에 주입 됨), 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%이다. 일부 경우에 CS^{R1}의 하한은 0% (R1에서 생성된 에틸렌 호모폴리머), 다른 경우에는 약 5%, 또 다른 경우에는 약 10%이다. 일부 경우에 CS^{R2}의 상한은 약 100% (즉, α-올레핀의 100%가 반응기 2에 주입 됨), 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%이다. 일부 경우에 CS^{R2}의 하한은 0%, 다른 경우 약 5%, 또 다른 경우에는 약 10%이다. 일부 경우에 CS^{R3}의 상한은 100%, 다른 경우에는 약 95%, 또 다른 경우에는 약 90%이다. 일부 경우에 CS^{R3}의 하한은 0%, 다른 경우에는 약 5%, 또 다른 경우에는 약 10%이다.

[0223] 본원에 기술된 연속 중합 공정에서, 촉매 불활성화제를 첨가함으로써 중합이 종결된다. 도 3의 구현예는 다음 중 하나에서 발생하는 촉매 불활성화를 보여준다: (a) 촉매 불활성화제 탱크 (18A)로부터 촉매 불활성화제 A를 첨가함으로써 관형 반응기의 상류; 또는 (b) 촉매 불활성화제 탱크 (18B)로부터 촉매 불활성화제 B를 첨가함으로써 관형 반응기의 하류. 촉매 불활성화제 탱크 (18A 및 18B)는 순수 (100%) 촉매 불활성화제, 용매 중 촉매 불활성화제의 용액, 또는 용매 중 촉매 불활성화제의 슬러리를 함유할 수 있다. 촉매 불활성화제 A 및 B의 화학적 조성은 동일하거나 상이할 수 있다. 적합한 용매의 비제한적인 예는 선형 또는 분지형 C5 내지 C12 알칸을 포함한다. 본원에서, 촉매 불활성화제가 어떻게 첨가되는지는 특별히 중요하지 않다. 일단 첨가되면, 촉매 불활성화제는 활성 촉매 종을 비활성 형태로 변화시킴으로써 중합 반응을 실질적으로 정지시킨다. 적합한 불활성화제는 본 기술분야에 잘 알려져 있으며, 비제한적인 예는 다음을 포함한다: 아민 [참고예: Zboril 등의 미국 특허 제 4,803,259 호]; 카르복실산의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염 [참고예: Machan 등의 미국 특허 제 4,105,609 호]; 물 [참고예: Bernier 등의 미국 특허 제 4,731,438 호]; 하이드로탈사이트, 알코올 및 카복실산 [참고예: Miyata 등의 미국 특허 제 4,379,882 호]; 또는 이들의 조합 [참고예: Sibtain 등의 미국 특허 번호 6,180,730]. 본원에서 첨가된 촉매 불활성화제의 정량은 하기 촉매 불활성화제 몰비에 의해 결정되었다 : 0.3≤(촉매 불활성화제)/((총 촉매 금속) + (알킬 알루미늄 공촉매) + (알루미늄 알킬))≤2.0; 여기서 총 촉매 금속은 용액 공정에 첨가된 촉매 금속의 총 몰수이다. 촉매 불활성화제 몰비의 상한은 2일 수 있고, 경우에 따라 1.5, 다른 경우에 0.75일 수 있다. 촉매 불활성화제 몰비의 하한은 0.3, 일부 경우 0.35, 또 다른 경우 0.4일 수 있다. 일반적으로, 촉매 불활성화제는 촉매가 불활성화되고 중합 반응이 퀀칭되도록 최소량으로 첨가된다.

[0224] 선택적인 불균일 촉매 제제가 제 3 반응기에 사용된 경우, 제 1 V/L 분리기에 들어가기 전에 비활성화된 용액 A 또는 B에 부동태화제 또는 산 포집제를 첨가하여 부동태화된 용액, 즉 도시된 부동태화된 용액 스트림 (23)을 형성하였다. 도 3. 선택적 부동태화제 탱크 (22)는 순수 (100%) 부동태화제, 용매 중의 부동태화제 용액 또는 용매 중의 부동태화제 슬러리를 함유할 수 있다. 적합한 용매의 비제한적인 예는 선형 또는 분지형 C5 내지 C12 알칸을 포함한다. 본원에서, 부동태화제가 어떻게 추가되는지는 특별히 중요하지 않다. 적합한 부동태화제는 본

기술분야에 잘 알려져 있으며, 비제한적인 예에는 카르복실산 또는 하이드로탈사이트의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염이 포함된다. 부동태화제의 첨가량은 넓은 범위에 따라 달라질 수 있다. 첨가되는 부동태화제의 양은 용액 공정에 첨가된 염화물 화합물의 총 몰수, 즉 불균일 촉매 제제를 제조하는데 사용된 염화물 화합물 "화합물 (vi)"+ 금속 화합물 "화합물 (vii)"에 의해 결정되었다. (부동태화제)/(총 염화물) 몰비의 상한은 15, 일부 경우 13, 다른 경우 11일 수 있다. (부동태화제)/(총 염화물) 몰비의 하한은 약 5, 일부 경우 약 7, 다른 경우에는 약 9일 수 있다. 일반적으로, 비활성화제는 실질적으로 비활성화된 용액을 부동태화하기 위해 최소량으로 첨가된다.

[0225] 본원에서, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제가 비교예 용액 공정에 사용되었고 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물이 제조되었다. 4 가지 촉매 성분 각각의 비율을 최적화함으로써 고 활성의 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 제조하였다: 성분 C, 성분 M^C (첨자 'C'는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 나타냄), 성분 B^C 및 성분 P^C.

[0226] 하나의 CSTR의 경우, 제 1 반응기(R1)에 첨가된 벌키 리간드 금속 착물인 성분 C의 양은 R1의 용액의 총 질량에서 성분 C의 백만분률(ppm), 즉, "R1 촉매 (ppm)"로 표현되었다. 2 개의 CSTR의 경우, R1 및 R2에 첨가된 성분 C의 양을 제어하고, R1 및 R2에서 성분 C의 백만분률(ppm)로 표현하고; 선택적으로, R3에 첨가된 성분 C의 양을 제어하고 R3에서 성분 C의 백만분률(ppm)로 표현하였다. 선택적반응기에서 성분 C의 ppm에 대한 상한은 5일 수 있고, 일부 경우 3일 수 있으며, 다른 경우 2이다. 임의의 반응기에서 성분 C의 ppm의 하한은 0.02, 일부 경우 0.05, 다른 경우 0.1일 수 있다.

[0227] 촉매 성분 B^C의 비율은 반응기에서 (이온성 활성화제)/(벌키 리간드-금속 착물) 몰비 ($[B^C]/[C]$)를 제어함으로써 최적화되었다. 반응기($[B^C]/[C]$)의 상한은 10, 경우에 따라 5 및 경우에 따라 2일 수 있다. 반응기($[B^C]/[C]$)의 하한은 0.3, 일부 경우 0.5, 다른 경우 1.0일 수 있다. 촉매 성분 MC의 비율은 반응기에서 (알루목산)/(벌키 리간드-금속 착물) 몰비 ($[M^C]/[C]$)를 제어함으로써 최적화되었다. 알루목산 공촉매는 일반적으로 벌키 리간드-금속 착물에 비해 몰 과량으로 첨가되었다. 반응기($[M^C]/[C]$) 몰비의 상한은 1000일 수 있으며, 일부 경우 500이고 다른 경우 200이다. 반응기($[M^C]/[C]$) 몰비의 하한은 1, 일부 경우 10, 다른 경우 30일 수 있다. 촉매 성분 P^C의 첨가는 선택 사항이다 첨가되는 경우, 임의의 반응기에서 (입체장애 페놀)/(알루목산) 몰비 ($[P^C]/[M^C]$)를 제어함으로써 성분 P^C의 비율을 최적화하였다. 반응기($[P^C]/[M^C]$) 몰비의 상한은 1.0, 일부 경우 0.75, 다른 경우 0.5일 수 있다. 반응기($[P^C]/[M^C]$) 몰비의 하한은 0.0, 일부 경우 0.1, 다른 경우 0.2일 수 있다.

[0228] **혼성중합체**

[0229] 제 1 에틸렌 혼성중합체는 가교된 메탈로센 촉매 제제에 의해 합성되었다. 도 3에 도시된 구현예를 참조하면, 선택적인 α-올레핀이 반응기(11a) (R1)에 첨가되지 않으면, 제 1 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머이다. α-올레핀이 첨가되는 경우, 다음 중량비는 제 1 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 제어하기 위한 하나의 파라미터이다: $((\alpha\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R1}$. $((\alpha\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R1}$의 상한은 약 3일 수 있고; 다른 경우에는 약 2이고 다른 경우에는 약 1이다. $((\alpha\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R1}$의 하한은 0일 수 있고; 다른 경우에는 약 0.25이고 또 다른 경우에는 약 0.5이다. 이후, "σ^1" 기호는, 즉 도 3의 R1, 즉 반응기 11a 또는도 4의 반응기 111a에서 생성된 제 1 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 나타낸다. σ^1의 상한은 0.975 g/cc일 수 있으며; 어떤 경우에는 0.965 g/cc이고; 다른 경우에 0.955 g/cc일 수 있다. σ^1의 하한은 0.855 g/cc, 일부 경우 0.865 g/cc일 수 있으며; 다른 경우에는 0.875 g/cc일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 하나 이상의 α-올레핀의 함량이 증가함에 따라 밀도는 감소한다. α-올레핀 함량은 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 α-올레핀의 몰%로 표현되었다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 α-올레핀 (들)의 몰%에 대한 상한은 25%일 수 있고; 어떤 경우에는 23%, 다른 경우에는 20%이다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 α-올레핀의 몰%에 대한 하한은 0%였으며, 즉 용액 중합 공정에 α-올레핀이 첨가되지 않았으며, 제 1 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머였다.

[0230] 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$ (조성 분포 폭 지수)을 결정하는 방법은 통상의 기술자에게 널리 공지되어있다. 퍼센트로 표시되는 $CDBI_5$은 공단량체 (α-올레핀) 조성물이 중간 공단량체 조성물의 50% 내에 있는 에틸렌 혼성중

합체의 백분율로 정의되었다. 균일 촉매 제제로 제조된 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_5$이 불균일 촉매 제제로 제조된 α-올레핀 함유 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_5$에 비해 더 높다는 것은 또한 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_5$의 상한은 98%, 다른 경우 95%, 또 다른 경우 90%일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_5$의 하한은 70%, 다른 경우 75%, 또 다른 경우 80%일 수 있다.

[0231] 제 1 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 상한은 2.4, 다른 경우 2.3, 또 다른 경우 2.2일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 하한은 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다.

[0232] 제 1 에틸렌 혼성중합체는 상기 논의된 무차원 LCBF 파라미터에 의해 특징 지어지는 장쇄 분지를 함유한다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001, 다른 경우 0.0015, 또 다른 경우에는 0.002 (무차원)일 수 있다.

[0233] 제 1 에틸렌 혼성중합체는 상기 논의된 식 (UR)에 의해 정의된 불포화 비율 UR을 갖는다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 또 다른 경우 0.02 (무차원)일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체의 UR의 하한은 -0.40, 다른 경우 -0.30, 또 다른 경우 -0.20 (무차원)일 수 있다.

[0234] 제 1 에틸렌 혼성중합체는 제 1 반응기에 주입된 가교 메탈로센 촉매 제제의 화학적 조성을 반영한 '잔류 촉매 금속'을 함유하였다. 잔류 촉매 금속은 중성자 활성화 분석 (NAA), 즉 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 촉매 금속의 백만분율(ppm)에 의해 정량되었으며, 여기서 촉매 금속은 성분 A(화학식 (I))의 금속으로부터 유래되었다; 이 금속을 "금속 A^{R1}"이라고한다. 금속 A^{R1}의 비제한적인 예는 4 족 금속, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함한다. 하나의 혼성중합체, 즉 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 에틸렌 혼성중합체 생성물의 경우, 잔류 촉매 금속은 에틸렌 혼성중합체 생성물의 ppm 금속 A^{R1}과 동일하다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 상한은 5.0ppm, 다른 경우에는 4.0ppm, 또 다른 경우에는 3.0ppm일 수 있다. 제 1 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다.

[0235] R1에 첨가된 수소의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있으며, 연속 용액 공정이 용융 지수가 상이한 제 1 에틸렌 혼성중합체를 생성 할 수 있게 한다. ASTM D1238). R1에 첨가 된 수소의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있어 연속 용액 공정이 용융 지수 (이후, I_2^1 , 상기 용융 지수는 ASTM D1238에 요약 된 절차에 따라 2.16kg 하중을 사용하여 190 ℃에서 측정됨)가 상이한 제 1 에틸렌 혼성중합체를 생성 할 수 있게 한다. 이것은 스트림 4에서 수소 유량을 조정하여 달성된다 (도 3). 반응기(11a) (R1)에 첨가된 수소의 양은 반응기(R1) 내의 총 질량에 대한 R1에서의 수소의 백만분율(ppm)로 표현된다; 이하 H_2^{R1} (ppm). 일부 경우에 H_2^{R1}(ppm)은 100 ppm 내지 0 ppm, 다른 경우에는 50 ppm 내지 0 ppm, 대안적인 경우는 20 내지 0, 또 다른 경우에는 2 ppm 내지 0 ppm의 범위일 수 있다. I_2^1의 상한은 200 dg/분, 일부 경우 100 dg/분; 다른 경우에는 50 dg/분; 또 다른 경우에는 1 dg/분. I21의 하한은 0.01 dg/분, 일부 경우에는 0.05 dg/분; 다른 경우에 0.1 dg/분 및; 또 다른 경우에는 0.5 dg/분일 수 있다.

[0236] 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 제 1 에틸렌 혼성중합체의 중량%(wt%)의 상한은 100 wt%, 일부 경우 60 wt%, 다른 경우 55 wt%, 또 다른 경우 50 wt%일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 제 1 에틸렌 혼성중합체의 wt%의 하한은 5 wt%일 수 있고; 다른 경우에는 8 중량%, 또 다른 경우에는 10 중량%이다.

[0237] 제 2 에틸렌 혼성중합체는 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있다. 도 3은 제 2 에틸렌 혼성중합체가 존재하지 않는, 즉 하나의 CSTR이 사용되고 스트림 (11c)이 (비활성화제 탱크 (18A)를 통해) 비활성화된 실시예를 도시한다. 도 4를 참조하면, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제 2 용액 중합 반응기(112a) (또는 R2)에 주입하여 제 2 에틸렌 혼성중합체를 합성하였다. 선택적인 α-올레핀이 새로운 α-올레핀 스트림 (108)을 통해 또는 스트림 (111e)(직렬 모드)에서 반응기(111a (R1)로부터 운반되어 반응기(112a (R2))에 첨가되지 않으면, 제 2 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머이다. α-올레핀이 R2에 존재하는 경우, 하기 중량비는 제 2 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 제어하기 위한 하나의 파라미터였다: ((α-올레핀)/(에틸렌))^{R2}. ((α-올레핀)/(에틸렌))^{R2}의 상한은 3일 수 있고; 다른 경우 2, 다른 경우 1이다. ((α-올레핀)/(에틸렌))^{R2}의 하한은 0일 수 있고; 다른 경우에는 0.25, 또 다른 경우에는 0.5. 이하, "σ^2" 기호는 제 2 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 의미한다. σ^2의 상한은

0.975 g/cc일 수 있으며; 어떤 경우에는 0.965 g/cc이고; 다른 경우에 0.955 g/cc일 수 있다. $σ^2$의 하한은 0.855 g/cc, 일부 경우 0.865 g/cc일 수 있으며; 다른 경우에는 0.875 g/cc일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 하나 이상의 α-올레핀의 몰%에 대한 상한은 25%일 수 있고; 어떤 경우에는 23%, 다른 경우에는 20%이다 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 α-올레핀의 몰%에 대한 하한은 0%였으며, 즉 용액 중합 공정에 α-올레핀이 첨가되지 않았고, 제 2 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머였다.

[0238] 제 2 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 상한은 98%, 다른 경우 95%, 또 다른 경우 90%일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 하한은 70%, 다른 경우 75%, 또 다른 경우 80%일 수 있다.

[0239] 제 2 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 상한은 2.4, 다른 경우 2.3, 또 다른 경우 2.2일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 하한은 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다.

[0240] 제 2 에틸렌 혼성중합체는 무차원 LCBF 파라미터에 의해 특징 지어지는 장쇄 분지를 함유한다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001, 다른 경우 0.0015, 또 다른 경우에는 0.002 (무차원)일 수 있다.

[0241] 제 2 에틸렌 혼성중합체는 식 (UR)에 의해 정의된 불포화 비율(UR)을 갖는다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 또 다른 경우 0.02 (무차원)일 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 UR의 하한은 -0.40, 다른 경우 -0.30, 또 다른 경우 -0.20 (무차원)일 수 있다.

[0242] 제 2 에틸렌 혼성중합체에서의 촉매 잔류물은 R2에 사용된 가교된 메탈로센 촉매 제제의 양 또는 R2에 사용된 성분 A의 양을 반영한다. 제 2 반응기에 사용된 '금속 A^{R2}'를 함유하는 성분 A (화학식 (I))의 종은 제 1 반응기에 사용된 성분 A의 종과 상이할 수 있다. 제 2 에틸렌 혼성중합체의 순수한 샘플의 경우, 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 상한은 5.0 ppm, 다른 경우에는 4.0 ppm, 또 다른 경우에는 3.0 ppm일 수 있고; 제 2 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우에는 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다.

[0243] 도 4에 도시된 구현예를 참조하면, R2에 첨가된 수소의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있으며, 이는 연속 용액 중합 공정이 용융 지수가 상이한 제 2 에틸렌 혼성중합체, 이하 I_2^2를 생성 할 수있게한다. 이것은 스트림 (109)에서 수소 유량을 조정함으로써 달성된다. 첨가된 수소의 양은 반응기 R2의 총 질량에 대한 R2에서의 수소의 백만분율(ppm)로 표현되었다; 이하 H_2R^2(ppm). 일부 경우에 H_2R^2(ppm)의 범위는 100 ppm 내지 0 ppm, 일부 경우에는 50 ppm 내지 0 ppm, 다른 경우에는 20 내지 0, 또 다른 경우에는 2 ppm 내지 0 ppm의 범위이다. I_2^2의 상한은 1000 dg/분일 수 있으며; 일부 경우에 750 dg/분; 다른 경우에는 500 dg/분; 또 다른 경우에는 200 dg/분일 수 있다. I_2^2의 하한은 0.3 dg/분, 일부 경우 0.4 dg/분, 다른 경우 0.5 dg/분일 수 있으며; 또 다른 경우에는 0.6 dg/분일 수 있다.

[0244] 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 제 2 에틸렌 혼성중합체의 중량% (wt%)의 상한은 95 wt%, 다른 경우 92 wt%, 또 다른 경우 90 wt%일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 제 2 에틸렌 혼성중합체의 wt%의 하한은 0 wt%, 일부 경우 20 wt%, 다른 경우 30 wt%, 또 다른 경우 40 wt%일 수 있다.

[0245] 선택적으로, 에틸렌 혼성중합체 생성물의 구현예는 제 3 에틸렌 혼성중합체를 함유하였다. 도 3을 참조하면, 촉매 불활성화제 A가 반응기(17)의 상류에 첨가되지 않은 경우 반응기(17) (R3)에서 제 3 에틸렌 혼성중합체가 생성되었다. 도 4를 참조하면, 촉매 불활성화제가 반응기(117)의 상류에 첨가되지 않은 경우 반응기(117)에서 제 3 에틸렌 혼성중합체가 생성되었다. α-올레핀이 첨가되지 않은 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머였다. α-올레핀이 R3에 존재하는 경우,하기 중량비는 제 3 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 결정하는 하나의 파라미터였다: $((α\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R3}$. $((α\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R3}$의 상한은 3일 수 있고; 다른 경우 2, 다른 경우 1이다. $((α\text{-올레핀})/(\text{에틸렌}))^{R3}$의 하한은 0일 수 있고; 다른 경우에는 0.25, 또 다른 경우에는 0.5일 수 있다. 이하, 기호 "$σ^3$"은 제 3 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 의미한다. $σ^3$의 상한은 0.975 g/cc일 수 있으며; 어떤 경우에는 0.965 g/cc이고; 다른 경우에 0.955 g/cc일 수 있다. $σ^3$의 하한은 0.855 g/cc, 일부 경우 0.865

g/cc일 수 있으며; 다른 경우에는 0.875 g/cc일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 하나 이상의 α-올레핀의 몰%에 대한 상한은 25%일 수 있고; 어떤 경우에는 23%, 다른 경우에는 20%이다 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 α-올레핀의 몰%에 대한 하한은 0% 였고, 즉 용액 중합 공정에 α-올레핀이 첨가되지 않았으며, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌 호모폴리머였다.

[0246] 하기 균일 촉매 제제 중 하나 이상이 R3에 주입될 수 있다: 가교된 메탈로센 촉매 제제, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제, 또는 화학식 (I) 또는 화학식 (II)에 의해 정의되는 부류에 속하는 것이 아닌 벌키 리간드-금속 착물을 함유하는 균일 촉매 제제. 도 3 및 4는 각각 스트림 (40 또는 140)을 통해 균일 촉매 제제를 반응기(17 또는 117)로 각각 주입하는 것을 도시한다. 본원 내용은 불균일 촉매 제제가 제 3 반응기(R3) 내로 주입된 구현예를 포함한다. 도 3은 비제한적인 예로서, 불균일 촉매 어셈블리(스트림 34a - 34e 및 34h)를 사용하여 온라인 지글러-나타 촉매 제제를 제조하여 반응기(17)에 주입하는 데 사용하였다. 유사하게, 도 4는 온라인 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매 제제를 제조하여 반응기(117)에 주입하기 위해 불균일 촉매 어셈블리 (스트림 (134a-134e 및 134h))가 사용된 비제한적인 예를 도시한다.

[0247] 제 3 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 상한은 98%, 다른 경우 95%, 또 다른 경우 90%일 수 있다. 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 $CDBI_{50}$의 하한은 35%, 다른 경우에는 40%, 또 다른 경우에는 45%일 수 있다.

[0248] 제 3 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 상한은 5.0, 다른 경우에는 4.8, 또 다른 경우에는 4.5일 수 있다. 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 Mw/Mn의 하한은 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다.

[0249] 가교된 메탈로센 촉매 제제가 제 3 반응기에 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 상기 논의된 무차원 LCBF 파라미터에 의해 특징 지어지는 장쇄 분지를 함유하였다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001, 다른 경우 0.0015, 또 다른 경우에는 0.002 (무차원)일 수 있다. 비가교 단일 부위 촉매 제제가 제 3 반응기에 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 검출 할 수 없는 양의 장쇄 분지를 함유하였고, 즉 제 3 에틸렌 혼성중합체는 무차원 LCBF 값이 0.001 미만이었다. 불균일 촉매 제제가 제 3 반응기에 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 검출 할 수 없는 양의 장쇄 분지를 함유하였다. 화학식 I 또는 화학식 II로 정의된 속의 구성원이 아닌 벌키 리간드-금속 착물을 함유하는 균일 촉매 제제가 R3에 사용된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 LCB를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0250] 제 3 에틸렌 혼성중합체가 가교된 메탈로센 촉매 제제에 의해 합성된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 불포화 비율 UR에 의해 특성화되며; 여기서 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 다른 경우에는 0.02 (무차원)이고 UR의 하한은 -0.40, 다른 경우 -0.30, 그리고 다른 경우 -0.20 (무차원)이다. 제 3 에틸렌 혼성중합체가 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 의해 합성된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 불포화 비율 UR; UR의 상한은 -0.1, 다른 경우는 -0.2, 또 다른 경우는 -0.3이고 UR의 하한은 -0.8, 다른 경우는 -0.65, 또 다른 경우는 -0.5이다. 제 3 에틸렌 혼성중합체가 지글러-나타 촉매 제제에 의해 합성된 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체는 불포화 비율 UR에 의해 특성화되며; 여기서 UR의 상한은 -0.7, 다른 경우는 -0.75, 또 다른 경우는 -0.8이고 UR의 하한은 -1.0, 다른 경우는 -0.95, 또 다른 경우는 -0.9이다

[0251] 제 3 에틸렌 혼성중합체의 촉매 잔류물은 그의 제조에 사용된 촉매를 반영하였다. 가교된 메탈로센 촉매 제제가 사용된 경우, 제 3 반응기에 사용된 '금속 A^{R3}'을 함유하는 성분 A(화학식 (I))의 종은 R1 또는 R1 및 R2에 사용된 종과 다를 수 있다. 다시 말해, R3에 사용된 촉매 금속은 R1 및/또는 R2에 사용된 촉매 금속과 다를 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 순수한 샘플의 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A_{R3}의 ppm에 대한 상한은 5.0ppm, 다른 경우 4.0ppm, 다른 경우에는 3.0ppm일 수 있으며; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우에는 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다.

[0252] 제 3 에틸렌 혼성중합체는 성분 C 및 촉매 '금속 C^{R3}'을 포함하는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 합성될 수 있다. 금속 C^{R3}의 비제한적인 예는 4 족 금속 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함한다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 순수한 샘플의 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 C^{R3}의 ppm에 대한 상한은 3.0ppm, 다른 경우 2.0ppm, 또 다른 경우에는 1.5ppm일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 C^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다.

[0253] 제 3 에틸렌 혼성중합체는 금속 "B^{R3}"을 화학식 I 또는 화학식 II에 의해 정의된 부류의 구성원이 아니 벌키 리간드-금속 착물을 함유하는 균일 촉매 제제를 사용하여 합성될 수 있으며, 금속 B^{R3}의 비제한적인 예는 4 족 금속 티타늄, 지르코늄 및 하프늄을 포함한다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 순수한 샘플의 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 B^{R3}의 ppm에 대한 상한은 5.0ppm, 다른 경우에는 4.0ppm, 다른 경우에는 3.0ppm일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 B^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.03ppm, 다른 경우 0.09ppm, 또 다른 경우에는 0.15ppm일 수 있다.

[0254] 제 3 에틸렌 혼성중합체는 불균일 촉매 제제를 사용하여 합성될 수 있다. 불균일 촉매 제제의 비제한적인 예는 인라인 지글러-나타 촉매 제제; 도 3 및 4는 각각 스트림 (34e 또는 134e)을 통해 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 각각 관형 반응기(17 또는 117)로 주입하는 것을 도시한다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 금속 화합물(성분 (vii))을 포함하고 용어 "금속 Z^{R3}"은이 화합물의 금속을 지칭한다. 금속 Z^{R3}의 비제한적인 예는 주기율표의 4 족 내지 8 족으로부터 선택된 금속을 포함한다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 순수한 샘플의 경우, 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 Z^{R3}의 ppm에 대한 상한은 12 ppm, 다른 경우에는 10 ppm, 또 다른 경우에는 8 ppm일 수 있고; 제 3 에틸렌 혼성중합체에서 금속 Z^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.5ppm, 다른 경우에는 1ppm, 또 다른 경우에는 3ppm일 수 있다.

[0255] 도 3 및 4에 도시된 실시예를 참조하면, 선택적인 수소가 각각 스트림 (16) 또는 스트림 (116)을 통해 관형 반응기(17 또는 117)로 각각 주입될 수 있다. R3에 첨가되는 수소의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. R3에서 수소의 양 (이하 H_2^{R3} (ppm))을 조정함으로써, 연속 용액 공정은 용융 지수 (이하 I_2^3) 광범위하게 다른 제 3 에틸렌 혼성중합체를 생성 할 수 있다. R3에 첨가되는 선택적인 수소의 양은 100 ppm 내지 0 ppm, 일부 경우에는 50 ppm 내지 0 ppm, 다른 경우에는 20 내지 0, 또 다른 경우에는 2 ppm 내지 0 ppm의 범위이다. I_2^3 의 상한은 2000 dg/min일 수 있으며; 일부 경우에 1500 dg/분; 다른 경우에는 1000 dg/분이고; 또 다른 경우에는 500 dg/분. I_2^3 의 하한은 0.4 dg/분, 일부 경우 0.6 dg/분, 다른 경우 0.8 dg/분일 수 있고; 또 다른 경우에는 1.0 dg/분일 수 있다.

[0256] 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 중량% (wt%)의 상한은 30 wt%, 다른 경우 25 wt%, 또 다른 경우 20 wt%일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 wt%의 하한은 0 wt%일 수 있고; 다른 경우에는 5 중량%, 또 다른 경우에는 10 중량%일 수 있다.

[0257] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 구현예는 다음을 포함할 수 있다: (i) 제 1 에틸렌 혼성중합체; (ii) 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 제 3 에틸렌 혼성중합체; (iii) 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 제 2 에틸렌 혼성중합체, 또는; (iv) 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 제 3 에틸렌 혼성중합체.

[0258] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 밀도(ρ^f)에 대한 상한은 0.975 g/cc일 수 있고; 어떤 경우에는 0.965 g/cc이고; 다른 경우에 0.955 g/cc. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 밀도의 하한은 0.855 g/cc, 일부 경우 0.865 g/cc일 수 있고; 다른 경우에는 0.875 g/cc일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 하나 이상의 α-올레핀의 몰%에 대한 상한은 25%일 수 있고; 어떤 경우에는 23%, 다른 경우에는 20%이다 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 α-올레핀의 몰%에 대한 하한은 0%였으며, 즉 용액 중합 공정에 α-올레핀이 첨가되지 않았고 에틸렌 혼성중합체 생성물은 에틸렌 호모폴리머였다.

[0259] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 $CDBI_{50}$의 상한은 98%, 다른 경우 90%, 또 다른 경우 85%일 수 있다. α-올레핀이 연속 용액 중합 공정에 첨가되지 않으면 $CDBI_{50}$이 97% 인 에틸렌 혼성중합체 생성물이 생성될 수 있다; 이 경우, 에틸렌 혼성중합체 생성물은 에틸렌 동종 중합체이다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 $CDBI_{50}$의 하한은 1%, 다른 경우 2%, 또 다른 경우 3%일 수 있다.

[0260] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 Mw/Mn에 대한 상한은 사용된 반응기의 수 및 중합 조건에 의존한다. 예를 들어, 도 3을 참조하면, 스트림 (11c)이 관형 반응기(17)의 상류에서 비활성화되는 경우, 에틸렌 혼성중합체 생성물의 Mw/Mn에 대한 상한은 2.4, 다른 경우 2.3, 또 다른 경우 2.2일 수 있고; 이 에틸렌 혼성중합체 생성물의 Mw/Mn의 하한은 1.7, 다른 경우 1.8, 또 다른 경우 1.9일 수 있다. 다중 반응기도 4를 참조하면, 에틸렌 혼성중합체

생성물 (제 1, 제 2 및 선택적으로 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함하는)의 Mw/Mn에 대한 상한은 25일 수 있고, 다른 경우에는 20이고, 다른 경우에는 15일 수 있으며; 이 에틸렌 혼성중합체 생성물의 Mw/Mn의 하한은 1.8, 다른 경우 1.9, 또 다른 경우 2.0일 수 있다.

[0261] 에틸렌 혼성중합체 생성물은 장쇄 분지 (LCB)를 함유하고 LCB는 상기 논의 된 무차원 LCBF 파라미터에 의해 특성화되었다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 상한은 0.5, 다른 경우 0.4, 또 다른 경우 0.3 (무차원)일 수 있다. 제 3 에틸렌 혼성중합체의 LCBF의 하한은 0.001, 다른 경우 0.0015, 또 다른 경우에는 0.002 (무차원)일 수 있다.

[0262] 하나 이상의 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 에틸렌 혼성중합체 생성물을 합성 한 경우, 에틸렌 혼성중합체 생성물은 UR에 의해 특성화되었다; 여기서 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 다른 경우에는 0.02 (무차원)이고 UR의 하한은 -0.40, 다른 경우 -0.30, 그리고 다른 경우 -0.20 (무차원)이다 에틸렌 혼성중합체 생성물이 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 합성된 제 3 에틸렌 혼성중합체의 일부를 함유하는 경우, 에틸렌 혼성중합체 생성물은 불포화 비율 UR에 의해 특성화되었다; 여기서 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 또 다른 경우 0.02이고 UR의 하한은 -0.8, 다른 경우 -0.65, 또 다른 경우 -0.5이다 에틸렌 혼성중합체 생성물이 지글러-나타 촉매 제제를 사용하여 합성된 제 3 에틸렌 혼성중합체의 일부를 함유하는 경우, 에틸렌 혼성중합체 생성물은 불포화 비율 UR에 의해 특성화되었다; 여기서 UR의 상한은 0.06, 다른 경우 0.04, 다른 경우 0.02이고 UR의 하한은 -1.0, 다른 경우 -0.95, 다른 경우 -0.9이다

[0263] 표 4는 중성자 활성화 분석 (NAA)에 의해 결정된 에틸렌 혼성중합체 제품 실시예 1 내지 6의 '잔류 촉매 금속'을 개시한다. 실시예 1, 2 및 4 내지 6에서, 동일한 가교 메탈로센 촉매 제제를 반응기(111a 및 112a)에 주입하고 (도 4), 이들 샘플에서 잔류 촉매 금속은 1.38 내지 1.98 ppm Hf로 변하였다. 실시예 3에서 하나의 CSTR을 사용하고 가교된 메탈로센 촉매 제제를 반응기(11a)에 주입하고 (도 3), 실시예 3은 2.20 ppm Hf의 잔류 촉매 금속을 가졌다. 실시예 1 내지 6에서 티타늄의 양은 N.A.A.(감지한계) 미만이었다. 비교예 Q1-Q4는 Hf계 촉매 제제를 사용하여 제조되었으며 0.24-0.34ppm Hf 및 검출 불가능한 Ti를 함유하였다. 비교예 2 및 비교예 3은 Hf계 및 Ti 계 촉매 제제를 사용하여 제조되었다. 표 4의 나머지 비교는 다양한 Ti-기반 촉매 제제, 즉 Ti 함량이 0.14 내지 7.14 ppm Ti의 범위인 비교예 R, S, U, V, 1, 4 및 5로 제조되었다.

[0264] 동일한 종의 성분 A가 하나 이상의 반응기에 사용된 구현예에서, 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 잔류 촉매 금속의 상한은 5.0 ppm, 다른 경우 4.0 ppm, 또 다른 경우에는 3.0 ppm일 수 있고; 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 잔류 촉매 금속의 하한은 0.03 ppm, 다른 경우 0.09 ppm, 또 다른 경우 0.15 ppm일 수 있다.

[0265] 둘 이상의 반응기가 작동하고 상이한 종의 성분 A (다른 금속을 가짐)가 각각의 반응기에 사용된 실시 양태에서, 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 상한은 3.0ppm, 다른 경우에는 2.5ppm일 수 있다. 또 다른 경우에는 2.0 ppm; 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 금속 A^{R1}의 ppm에 대한 하한은 0.0015ppm, 다른 경우에는 0.005ppm, 또 다른 경우에는 0.01ppm일 수 있다.

[0266] 에틸렌 혼성중합체 생성물이 2 개의 혼성중합체를 함유하고 상이한 종의 성분 A (서로 다른 금속을 가짐)가 R1 (용기 111a 도 4) 및 R2 (용기 112a 도 4)에서 사용된 실시 양태에서, 금속 A^{R2}의 ppm의 상한은 에틸렌 혼성중합체 생성물은 5.0 ppm, 다른 경우 4.0 ppm, 또 다른 경우에는 3.0 ppm일 수 있고; 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 하한은 0.0012ppm, 다른 경우 0.04ppm, 또 다른 경우 0.06ppm일 수 있다.

[0267] 에틸렌 혼성중합체 생성물이 제 3 에틸렌 혼성중합체를 함유하고 상이한 종의 성분 A (다른 금속을 가짐)가 R1, R2 및 R3에 사용된 실시 양태에서 (용기 (117)) 에틸렌 혼성중합체에서 금속 A^{R2}의 ppm의 상한 생성물은 3.5 ppm, 다른 경우 2.5 ppm, 또 다른 경우 2.0 ppm일 수 있고; 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 금속 A^{R2}의 ppm에 대한 하한은 0.003ppm, 다른 경우 0.01ppm, 또 다른 경우에는 0.015ppm일 수 있다.

[0268] 에틸렌 혼성중합체 생성물이 제 3 에틸렌 혼성중합체를 함유하고 상이한 종의 성분 A (다른 금속을 가짐)가 R1, R2 및 R3에 사용된 실시 양태에서, 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 금속 A^{R3}의 ppm에 대한 상한은 1.5 ppm일 수 있고, 다른 경우에는 1.25ppm, 또 다른 경우에는 1.0ppm이다 금속 C^{R3}을 포함하는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제가 관형 반응기에 주입된 실시 양태에서, 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 금속 C^{R3} ppm의 상한은 1.0 ppm일 수 있고, 다른 경우 0.8 ppm, 또 다른 경우에는 0.5 ppm일 수 있다. 구현예에서, 금속 B^{R3}을 포함하는 균일한

촉매 제제가 관형 반응기에 주입되었고 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 금속 B^{R3}의 ppm의 상한은 1.5 ppm, 다른 경우 1.25 ppm, 또 다른 경우에는 1.0 ppm일 수 있다. 구현예에서, 금속 Z^{R3}을 포함하는 불균일 촉매 제제는 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 금속 Z^{R3}의 ppm에 대한 상한이 3.5ppm일 수 있고, 다른 경우에는 3ppm이고 또 다른 경우에는 2.5ppm일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 금속 A^{R3}, C^{R3}, B^{R3} 또는 Z^{R3}의 ppm에 대한 하한은 0.0 이었으며, 즉 촉매 불활성화제가 관형 반응기(R3)의 상류에 첨가되었다.

[0269] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 용융 지수의 상한은 500 dg/분, 일부 경우에는 400 dg/분; 다른 경우에는 300 dg/분; 또 다른 경우에는 200 dg/분. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 용융 지수의 하한은 0.3 dg/분, 일부 경우 0.4 dg/분; 다른 경우에는 0.5 dg/분; 또 다른 경우에는 0.6 dg/분일 수 있다.

[0270] <u>제조 물품</u>

[0271] 본 명세서에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 단층 또는 다층 필름과 같은 가요성 제조 물품으로 전환될 수 있다. 이러한 필름을 제조하기위한 공정의 비제한적인 예는 취입(blown) 필름 공정, 이중 버블 공정, 트리플 버블 공정, 캐스트 필름 공정, 텐터 프레임 (tenter frame) 공정 및 기계 방향 배향 (MDO, machine direction orientation) 공정을 포함한다.

[0272] 취입 필름 압출 공정에서 압출기는 열가소성 물질 또는 열가소성 블렌드를 가열, 용융, 혼합 및 운반한다. 일단 용융되면, 열가소성 수지는 환형 다이(die)를 통해 가압되어 열가소성 튜브를 생성한다. 공압출의 경우, 다층 열가소성 튜브를 제조하기 위해 다중 압출기가 사용된다. 압출 공정의 온도는 주로 가공되는 열가소성 또는 열가소성 블렌드에 대해, 예를 들어 열가소성 물질의 용융 온도 또는 유리 전이 온도 및 원하는 용융물의 점도에 의해 결정된다. 폴리올레핀의 경우, 전형적인 압출 온도는 166℃ 내지 288℃ (330° F 내지 550° F)이다. 환형 다이로부터 나오면, 열가소성 튜브는 공기로 팽창되고, 냉각되고, 응고되고 한 쌍의 닙(nip) 롤러를 통해 인발된다. 공기 팽창으로 인해, 튜브는 직경이 증가하여 원하는 크기의 기포(bubble)를 형성한다. 닙 롤러의 인발 작용으로 인해 기포는 기계 방향으로 신장된다. 따라서, 기포는 두 방향으로 신장된다: 팽창 공기가 기포의 직경을 증가시키는 횡 방향 (TD, transverse direction); 닙 롤러가 버블을 스트레칭하는 기계 방향 (MD, machine direction). 결과적으로, 취입 필름의 물리적 특성은 전형적으로 이방성이며, 즉 물리적 특성은 MD 및 TD 방향에서 상이하고; 예를 들어, 필름 인열 강도 및 인장 특성은 전형적으로 MD 및 TD에서 상이하다. 일부 종래 기술 문헌에서, 용어 "교차(cross) 방향"또는 "CD"가 사용되며; 이들 용어는 본원에서 사용된 "횡 방향"또는 "TD"라는 용어와 동일하다. 취입 필름 공정에서, 환형 다이를 빠져 나가면서 열가소성 물질을 냉각시키기 위해 외부 기포 둘레에 공기가 취입된다. 필름의 최종 폭은 팽창 공기 또는 내부 기포 압력을 제어함으로써 결정되며; 즉, 기포 직경을 증가 또는 감소시킨다. 필름 두께는 드로우 다운 속도를 제어하기 위해 닙 롤러의 속도를 증가 또는 감소시킴으로써 주로 제어된다. 닙 롤러를 빠져 나간 후, 버블 또는 튜브가 붕괴되고 기계 방향으로 슬릿(slit)되어 시트를 생성 할 수 있다. 각 시트는 필름 롤에 감길 수 있다. 각각의 롤은 추가로 슬릿되어 원하는 폭의 필름을 생성 할 수 있다. 각각의 필름 롤은 아래에 기술된 바와 같이 다양한 소비자 제품으로 추가 처리된다.

[0273] 캐스트 필름 공정은 단일 또는 다중 압출기(들)가 사용될 수 있다는 점에서 유사하다; 그러나 다양한 열가소성 물질은 편평한 다이로 계량되고 튜브가 아닌 단층 또는 다층 시트로 압출된다. 캐스트 필름 공정에서, 압출된 시트는 냉각 롤 상에서 고화된다.

[0274] 이중 기포 공정에서, 제 1 취입된 필름 기포가 형성되고 냉각 된 후, 제 1 취입된 필름 기포가 가열되고 재팽창되어 제 2 취입된 필름 기포가 형성되어 후속 적으로 냉각된다. 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 또한 3 중 버블 블로운 공정에 적합하다. 개시된 에틸렌 혼성중합체 제품에 적합한 추가의 필름 변환 공정은 MDO (machine Direction Orientation) 단계를 수반하는 공정을 포함한다; 예를 들어, 필름을 블로잉하거나 필름을 캐스팅하고, 필름을 켄칭한 다음 필름 튜브 또는 필름 시트를 임의의 신장 비율로 MDO 공정에 적용하는 단계. 또한, 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물 필름은 텐터 프레임 공정 및 이축 배향을 도입하는 다른 공정에 사용하기에 적합하다.

[0275] 최종 사용 용도에 따라, 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 광범위한 두께에 걸쳐있는 필름으로 전환될 수 있다. 비제한적인 예는 두께가 0.5 mil (13 μm) 내지 4 mil (102㎛)일 수 있는 식품 포장 필름; 중부하 작업의 경우 필름 두께는 2 mil (51μm)에서 10 mil (254 μm) 사이이다

[0276] 단층 필름에서 그 단층은 하나 초과의 에틸렌 혼성중합체 생성물 및/또는 하나 이상의 추가 중합체를 함유할 수

있고; 추가 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌 중합체 및 프로필렌 중합체를 포함한다. 단층 필름에서 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량%의 하한은 3 중량%, 다른 경우 10 중량%, 또 다른 경우에는 30 중량%일 수 있다. 단층 필름에서 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량%의 상한은 100 중량%, 다른 경우 90 중량%, 또 다른 경우에는 70 중량%일 수 있다.

[0277] 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 또한 다층 필름의 하나 이상의 층에 사용될 수 있으며; 다층 필름의 비제한적인 예는 3 개, 5 개, 7 개, 9 개, 11 개 이상의 층을 포함한다. 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 또한 미세적층(micro-layering) 다이 및/또는 피드 블록을 사용하는 공정에 사용하기에 적합하며, 이러한 공정은 많은 층을 갖는 필름을 생성 할 수 있으며, 비제한적인 예는 10 내지 10,000 층을 포함한다.

[0278] 다층 필름 내의 특정 층 (에틸렌 혼성중합체 생성물 함유)의 두께는 총 다층 필름 두께의 5%, 다른 경우 15%, 또 다른 경우에는 30%일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 다층 필름 내의 특정 층 (에틸렌 혼성중합체 생성물 함유)의 두께는 총 다층 필름 두께의 95%, 다른 경우 80%, 또 다른 경우 65%일 수 있다. 다층 필름의 각각의 개별 층은 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체 생성물 및/또는 추가의 열가소성 물질을 함유할 수 있다.

[0279] 추가의 구현예는 라미네이션 및 코팅을 포함하며, 여기서 개시된 에틸렌 혼성중합체 제품을 함유하는 단층 또는 다층 필름은 압출 적층 또는 접착제 적층 또는 압출 코팅된다. 압출 라미네이션 또는 접착제 라미네이션에서, 둘 이상의 기판은 각각 열가소성 또는 접착제와 함께 결합된다. 압출 코팅에서, 열가소성 물질이 기판의 표면에 적용된다. 이들 공정은 통상의 기술자에게 잘 알려져있다. 종종, 접착 라미네이션 또는 압출 라미네이션이 이종의 재료를 접착하는데 사용되며, 비제한적인 예는 종이 웹(web)을 열가소성 웹에 접착시키는 것, 또는 웹을 함유하는 알루미늄 호일을 열가소성 웹에 접착시키는 것, 또는 화학적으로 호환되지 않는 2 개의 열가소성 수지 웹의 접착, 예를 들어, 웹을 함유하는 에틸렌 혼성중합체 생성물의 폴리에스테르 또는 폴리아미드 웹에의 결합을 포함하는 것을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 적층하기 전에, 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물(들)을 함유하는 웹은 단층 또는 다층일 수 있다. 적층 전에, 개별 웹은 접착을 개선하기 위해 표면 처리될 수 있으며, 표면 처리의 비제한적인 예는 코로나 처리이다. 1 차 웹 또는 필름은 2 차 웹을 사용하여 상부 표면, 하부 표면 또는 상부 및 하부 표면 모두에 적층될 수 있다. 2 차 웹 및 3 차 웹은 1 차 웹에 적층될 수 있으며; 여기서 2 차 및 3 차 웹은 화학적 조성이 상이하다. 비제한적인 예로서, 2 차 또는 3 차 웹은 하기를 포함할 수 있다; 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리프로필렌, 또는 EVOH와 같은 배리어 수지층을 함유하는 웹. 이러한 웹은 또한 증착된 배리어 층을 포함할 수 있으며; 예를 들어 얇은 실리콘 산화물 (SiOx) 또는 알루미늄 산화물 (AlOx) 층. 다층 웹 (또는 필름)은 3 개, 5 개, 7 개, 9 개, 11 개 이상의 층을 포함할 수 있다.

[0280] 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 하나 이상의 필름 (단층 또는 다층)을 포함하는 광범위한 제조 물품에 사용될 수 있다. 이러한 제조 물품의 비제한적인 예는 다음을 포함한다: 식품 포장 필름 (신선 및 냉동 식품, 액체 및 과립 식품), 스탠드 업 파우치, 레토르트 포장 및 백-in-박스 포장; 배리어 필름 (산소, 수분, 아로마, 오일 등) 및 개질된 분위기 패키징; 경량 및 고강도 수축 필름 및 랩, 콜레이션 수축 필름, 팔레트 수축 필름, 수축 백, 수축 번들링 및 수축 슈라우드(shroud); 경량 및 고강도 스트레치 필름, 손 스트레치 랩, 기계 스트레치 랩 및 스트레치 후드 필름; 고 선명도 필름; 튼튼한 자루(sack); 가정용 랩, 오버랩 필름 및 샌드위치 백; 산업 및 기관용 필름, 쓰레기 봉투, 캔 라이너, 잡지 오버랩, 신문 가방, 메일 백, 자루 및 봉투, 버블 랩, 카펫 필름, 가구 가방, 의류 가방, 동전 가방, 자동차 패널 필름; 가운, 드레이핑 및 수술 복장과 같은 의료 응용; 건축 필름 및 시트, 아스팔트 필름, 절연 백, 마스킹 필름, 조경 필름 및 백; 도시 폐기물 처리 및 광업용 지오멤브레인 라이너; 뱃치-포함 백; 농업용 필름, 멀치(mulch) 필름 및 온실 필름; 매장 내 포장, 셀프 서비스 백, 부티크 백, 식료품 백, 캐리 백 및 티셔츠 백; 배향 필름, 기계 배향 배향 (MDO) 필름, 배향 폴리프로필렌(OPP) 필름의 이축 배향 필름 및 기능성 필름 층, 예를 들어 실란트 및/또는 인성 층. 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체 생성물을 함유하는 하나 이상의 필름을 포함하는 추가로 제조된 물품은 라미네이트 및/또는 다층 필름; 다층 필름 및 복합재의 실란트 및 타이(tie) 층; 종이와의 적층; 진공 증착 된 알루미늄을 함유하는 알루미늄 호일 라미네이트 또는 라미네이트; 폴리아미드 라미네이트; 폴리에스테르 라미네이트; 압출 코팅된 라미네이트 및; 핫-멜트 접착제 제형을 포함한다. 이 단락에 요약 된 제조된 물품은 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 하나 이상의 구현예를 포함하는 하나 이상의 필름 (단층 또는 다층)을 함유한다.

[0281] 바람직한 필름 물리적 특성(단층 또는 다층)은 일반적으로 관심있는 적용에 의존한다. 바람직한 필름 특성의 비제한적 예는 다음을 포함한다: 광학 특성 (광택, 헤이즈 및 선명도), 다트 충격, 엘멘도르프 인열 (Elmendorf tear), 모듈러스 (1% 및 2% 시컨트 모듈러스, secant modulus), 인장 특성 (항복 강도, 파단 강도, 파단 신율, 인성 등), 열 밀봉 특성 (열 밀봉 개시 온도; heat seal initiation temperatur, SIT, 및 핫 택, hot tack). 파우치 형 패키지 내에 상용 제품 (액체, 고체, 페이스트, 부품 등)을 로딩하고 밀봉하는 고속 수직 및 수평 형

태 충전 밀봉 공정에서 특정 핫 택 및 열 밀봉 특성이 요구된다.

[0282] 원하는 필름 물리적 특성 이외에, 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 필름 라인에서 처리하기 쉬운 것이 바람직하다. 통상의 기술자는 가공성이 열악한 중합체에 비해 가공성이 개선된 중합체를 구별하기 위해 종종 "가공성"이라는 용어를 사용한다. 가공성을 정량화하기 위해 일반적으로 사용되는 측정은 압출 압력이다 보다 구체적으로, 가공성이 개선된 중합체는 가공성이 떨어지는 중합체에 비해 (압입 된 필름 또는 캐스트 필름 압출 라인에서) 압출 압력이 더 낮다.

[0283] 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 개선된 기포 안정성, 예를 들어 본 명세서에 개시된 비교예 1 제품에 비해. 기포 안정성이 개선되어 더 높은 생산 속도로 단층 또는 다층 필름을 생산할 수 있다. 센티 뉴턴 (cN)으로 측정된 용융 강도는 기포 안정성의 척도로 자주 사용된다. 즉, 용융 강도가 높을수록 기포 안정성이 높아진다. 표에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 (4.56 cN) 및 실시예 2 (3.2 cN)는 비교예 15 (2.78 cN) 및 비교예 16 (3.03)에 비해 더 높은 용융 강도를 갖는다. 다시 말해서, 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 비교예에 비해 65% 내지 25%의 개선된 용융 강도를 갖는다.

[0284] 이 섹션에 기술된 제조된 물품에 사용된 필름은 의도된 용도에 따라 첨가제 및 보조제를 선택적으로 포함할 수 있다. 첨가제 및 애쥬번트의 비제한적 예에는, 블로킹 방지제, 산화 방지제, 열 안정제, 슬립제 (slip agent), 가공 보조제, 정전기 방지 첨가제, 착색제, 염료, 충전제 재료, 광 안정화제, 광 흡수제, 윤활제, 안료, 가소제, 핵화제(nucleating agent) 및 이들의 조합.

[0285] 본원에 개시된 방법은 또한 강성 응용 또는 강성 제품에 사용하기에 바람직한 물리적 특성의 유용한 조합을 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조 할 수 있다. 강성 물품의 비제한적 예는 다음을 포함한다: 델리 용기, 마가린 통, 음료 컵 및 생산 트레이; 가정용 및 산업용 용기, 컵, 병, 통, 상자, 탱크, 드럼, 범퍼, 뚜껑, 산업용 벌크 용기, 산업용 용기, 자재 취급 용기, 병마개 라이너, 병마개, 리빙 힌지 마개(living hinge closure); 장난감, 운동장 장비, 레크리에이션 장비, 보트, 해양 및 안전 장비; 전력 케이블, 통신 케이블 및 도관과 같은 와이어 및 케이블 애플리케이션; 유연한 튜브 및 호스; 압력 파이프 및 비압력 파이프 시장을 포함한 파이프 응용 분야 (예 : 천연 가스 분배, 수도관, 내부 배관, 폭풍우 하수구, 위생 하수구, 골판지 파이프 및 도관; 발포 시트 또는 롤 폼으로 제조된 발포 물품; 군용 포장 (장비 및 준비된 식사); 개인 위생 포장, 기저귀 및 위생 제품; 화장품, 제약 및 의료 포장 및; 트럭 침대 라이너, 팔레트 및 자동차 깔개. 이 단락에 요약 된 강성 제조 물품은 본원에 개시된 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체 생성물 또는 본원에 개시된 하나 이상의 에틸렌 혼성중합체 생성물과 하나 이상의 다른 열가소성 물질의 블렌드를 함유한다.

[0286] 이러한 강성 제조 물품은 다음의 비제한적 공정을 사용하여 제조될 수 있다: 사출 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 회전 성형, 프로파일 압출, 파이프 압출, 화학적 또는 물리적 발포제를 사용하는 시트 열 성형 및 발포 공정.

[0287] 강성 제조 물품의 바람직한 물리적 특성은 관심 적용에 의존한다. 바람직한 특성의 비제한적 예는 다음을 포함한다: 굴곡 탄성률 (1% 및 2% secant modulus); 인장 인성; 환경 스트레스 균열 저항성 (ESCR); 저속 균열 성장 저항 (PENT); 내마모성; 해안 경도; 하중 하의 편향 온도; VICAT 연화점; 아이조드(IZOD) 충격 강도; ARM 충격 저항; 샤르피(Charpy) 충격 저항; 및 색상 (백색 및/또는 황변 지수).

[0288] 이 섹션에 기술된 강성 제조 물품은 의도 된 용도에 따라 첨가제 및 보조제를 선택적으로 포함할 수 있다. 첨가제 및 보조제의 비제한적 예는 항산화 제, 슬립 제, 가공 보조제, 정전기 방지 첨가제, 착색제, 염료, 충전제, 열 안정화제, 광 안정화제, 광 흡수제, 윤활제, 안료, 가소제, 핵화제 및 이들의 조합을 포함한다.

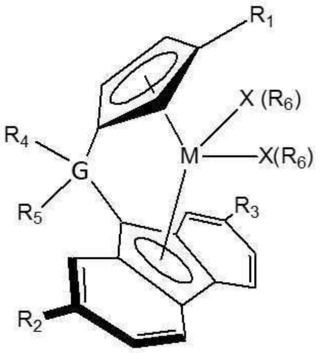
[0289] <u>추가 실시예</u>

[0290] 하기 단락은 본 발명의 추가 실시 양태를 개시한다.

[0291] 다음을 포함하는 에틸렌 혼성중합체 생성물: (i) 제 1 에틸렌 혼성중합체; (ii) 제 2 에틸렌 혼성중합체; 및 (iii) 선택적으로 제 3 에틸렌 혼성중합체; 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물은 : a) 0.001 이상의 무차원 장쇄 분지 인자, LCBF; b) 하프늄 0.03 내지 5 ppm의 잔류 촉매 금속; c)-0.40 내지 0.06의 무차원 불포화 비율 UR (여기서 UR은 하기 관계식에 의해 정의 됨: UR = $(SC^U-T^U)/T^U$; 여기서, SC^U는 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 100 개의 탄소 당 측쇄 불포화량이고 T^U는 100 개의 탄소 당 말단 불포화량임)을 가질 수 있다. 이 단락에 기술된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 약 0.3 내지 약 500 dg/분의 용융 지수, 약 0.855 내지 약 0.975 g/cc의 밀도, 약 1.7 내지 약 25의 Mw/Mn 및 약 1% 내지 약 98%의 CDBI50. 이 단락에 기술된 에틸렌 혼

성중합체 생성물의 다른 구현예는: 0.01 내지 200 dg/분의 용융 지수 및 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc의 밀도를 갖는 제 1 에틸렌 혼성중합체의 5 내지 60 중량%; 0.3 내지 1000 dg/분의 용융 지수 및 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc의 밀도를 갖는 제 2 에틸렌 혼성중합체의 20 내지 95 중량%; 및, 선택적으로 0.5 내지 2000 dg/분의 용융 지수 및 0.855 g/cc 내지 0.975 g/cc의 밀도를 갖는 제 3 에틸렌 혼성중합체의 0 내지 30 중량%을 함유할 수 있다; 여기서 중량 퍼센트는 상기 제 1, 상기 제 2 또는 상기 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체의 중량을 개별적으로 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량으로 나눈 값이다. 이 단락에 기재된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 0 내지 약 25 몰%의 하나 이상의 α-올레핀을 포함한다; α-올레핀의 비제한적인 예는 C3 내지 C10 α-올레핀을 포함한다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 다른 구현예는 용액 중합 공정에서 제조될 수 있다. 이 단락의 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체는 화학식 (I)에 의해 정의된 성분 A를 포함하는 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 합성될 수 있다.

[0292] [화학식 I]

[0293] 

[0294] 상기 식에서, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로부터 선택된 금속이고; G는 원소 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 납이고; X는 할로겐 원자를 나타내고, R_6 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼 또는 C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼로부터 선택되며, 이들 라디칼은 선형, 분지형 또는 환형이거나 할로겐 원자, C_{1-10} 알킬 라디칼, C_{1-10} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 또는 C_{6-10} 아릴 아릴옥시 라디칼에 의해 추가로 치환될 수 있고; R_1은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼을 나타내고; R_2 및 R_3은 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬 실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택되고; R_4 및 R_5는 수소 원자, C_{1-20} 하이드로카르빌 라디칼, C_{1-20} 알콕시 라디칼, C_{6-10} 아릴 옥사이드 라디칼, 또는 하나 이상의 규소 원자 및 C_{3-30} 탄소 원자를 함유하는 알킬실릴 라디칼로부터 독립적으로 선택된다. 가교된 메탈로센 촉매 제제는 추가로 다음을 포함할 수 있다: 알루목산 공촉매를 포함하는 성분 M; 붕소 이온성 활성화제를 포함하는 성분 B; 선택적으로, 입체장애 페놀을 포함하는 성분 P. 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체는 균일 촉매 제제 또는 불균일 촉매 제제를 사용하여 합성될 수 있고; 균일 촉매 제제의 비제한적 예는 가교된 메탈로센 촉매 제제 또는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 포함하고; 불균일 촉매 제제의 비제한적 예는 인라인 지글러-나타 촉매 제제 또는 뱃치 지글러-나타 촉매 제제를 포함한다. 선택적으로 금속 Z^{R3}을 포함하는 불균일 촉매 제제는 관형 반응기에 주입될 수 있으며,이 경우 에틸렌 혼성중합체 제품의 구현예는 0.1 내지 3.5ppm의 금속 Z^{R3}을 함유할 수 있다.

[0295] 다른 구현예는 다음을 포함하는 연속 용액 중합 공정을 포함한다: i) 에틸렌, 공정 용매, 가교 메탈로센 촉매 제제, 선택적으로 하나 이상의 α-올레핀 및 선택적으로 수소를 제 1 반응기에 주입하여 상기 공정 용매 중에 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 1 출구 스트림을 생성하는 단계; ii) 상기 제 1 출구 스트림을 제 2 반응기로 통과시켜 상기 제 2 반응기에 에틸렌, 상기 공정 용매, 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제, 선택적으로 하나 이상의 α-올레핀 및 선택적으로 수소를 주입하여, 상기 공정 용매 중 및 상기 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 제 2 에틸렌혼성중합체를 함유하는 제 2 출구 스트림을 생성하는 단계; iii) 상기 제 2 출구 스트림을 제 3 반응기로 통과시켜 선택적으로 상기 제 3 반응기에, 에틸렌, 공정 용매, 하나 이상의 α-올레핀, 수소 및 균일 촉매 제제 또는 불균일 촉매 제제를 주입하여 상기 공정 용매 중 제 3 에틸렌 혼성중합체, 상기 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 상기 제 1 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 제 3 출구 스트림을 생성하는 단계; iv) 상기 제 3 출구 스

트림을 상 분리하여 상기 제 1 에틸렌 혼성중합체, 상기 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 상기 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계; 여기서 상기 연속 용액 중합 공정은 (a) 및/또는 (b)를 가짐으로써 개선된다:

[0296] (a) 하기 화학식에 의해 정의된 바와 같은 0% 이상 감소(개선)된 [α-올레핀/에틸렌] 중량비:

$$\%감소된\left[\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right] = 100\times\left\{\frac{\left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^{A}-\left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^{C}}{\left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^{C}}\right\}\le -70\%$$

[0297]

[0298] 여기서 $(\alpha\text{-올레핀/에틸렌})^{A}$는 상기 개선된 방법에 첨가된 α-올레핀의 중량을 상기 개선된 방법에 첨가된 에틸렌의 중량으로 나눈 값이며, 여기서 목표 밀도를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매에 의해 생성되고; $(\alpha\text{-올레핀/에틸렌})^{C}$는 목표 밀도를 갖는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조하는데 요구되는 비교예 중량비를 나타내며, 여기서 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체함으로써 비교예 공정에서 합성된다;

[0299] (b) 하기 화학식에 의해 정의된 바와 같이 5% 이상 개선된(더 높은) 중량 평균 분자량 M_w:

[0300] $\%\ 개선된\ M_w = 100\ x\ (M_w^{A}-M_w^{C})/M_w^{C} \ge 5\%$

[0301] 여기서 M_w^{A}는 상기 개선된 방법을 사용하여 제조된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량 평균 분자량이고, M_w^{C}는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물의 비교예 중량 평균 분자량이고; 여기서 상기 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체한 비교예 공정에서 제조된다.

[0302] 이 공정의 추가 단계는 하기를 포함한다: a) 선택적으로 촉매 불활성화제 A를 상기 제 2 반응기의 하류에서 상기 제 2 출구 스트림에 첨가하여 불활성화된 용액 A를 형성하는 단계; b) 촉매 불활성화제 B를 상기 제 3 반응기의 하류에서 상기 제 3 출구 스트림에 첨가하여 불활성화된 용액 B를 형성하는 단계로서, 단, 단계 a)에서 상기 촉매 불활성화제 A를 첨가하면 단계 b)를 생략하고; c) 상기 불활성화된 용액 A 또는 B를 상 분리하여 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계. 불균일 촉매 제제가 제 3 반응기에 첨가된 경우, 추가 공정 단계는 하기를 포함한다: d) 부동태화제를 상기 불활성화된 용액 A 또는 B에 첨가하여 부동태화된 용액을 형성하고, 단, 상기 불균일 촉매 제제가 상기 제 3 반응기에 첨가되지 않은 경우 단계 d)는 생략됨; e) 상기 불활성화된 용액 A 또는 B 또는 상기 부동태화된 용액을 상 분리하여 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계. 가교된 메탈로센 촉매 제제는 다음을 포함할 수 있다: 벌키 리간드-금속 착물 '성분 A'; 알루목산 공촉매를 포함하는 성분 M; 붕소 이온성 활성화제를 포함하는 성분 B; 선택적으로, 입체장애 페놀을 포함하는 성분 P; 여기서 하기 몰비가 사용될 수 있다: 상기 성분 B 대 상기 성분 A의 몰비가 약 0.3 : 1 내지 약 10 : 1; 약 1 : 1 내지 약 300 : 1의 상기 성분 M 대 상기 성분 A의 몰비; 상기 선택적 성분 P 대 상기 성분 M^{A}의 몰비는 0.0 : 1 내지 약 1 : 1이다. 성분 M, B 및 P의 비제한적인 예는 다음을 포함한다: 메틸알루목산 (MMAO-7); 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트; 및 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀. 상기 방법은 추가로 하기를 포함할 수 있다: 약 20℃ 내지 약 70℃의 촉매 유입구 온도에서 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제를 상기 제 1 반응기 및 선택적으로 상기 제 2 반응기 내로의 주입; 선택적으로, 상기 성분 M 및 상기 성분 P는 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제로부터 결여될 수 있고 화학식 $Al(R^1)_n(OR^2)_o$에 의해 정의된 성분 J로 대체될 수 있고, 여기서 (R_1) 그룹은 동일하거나 상이할 수 있는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기; (OR^2) 기는 동일하거나 상이할 수 있는 알콕시 또는 아릴옥시 기일 수 있고, 여기서 R^2는 산소에 결합된 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기이고; n이 0보다 크고, (n + o) = 3이다. 선택적으로, 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제는 80℃ 내지 180℃의 촉매 유입구 온도에서 상기 반응기 내로 주입될 수 있다.

[0303] 선택적으로, 상기 제 3 반응기에 주입된 상기 균일 촉매 제제는 상기 가교된 메탈로센 제제, 상기 단일 부위 촉매 제제, 또는 벌키 금속-리간드 착물이 화학식 I 또는 II에 의해 정의된 부류의 구성원이 아닌 균일 촉매 제제이다. 선택적으로, 상기 제 3 반응기에 주입된 상기 불균일 촉매 제제는 인라인 지글러-나타 촉매 제제 또는 뱃치 지글러-나타 촉매 제제이다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 다음을 포함하는 인라인 공정으로 형성된다:

i) 스트림 S1과 스트림 S2를 조합하고 상기 제 1 생성물 혼합물이 HUT-1 초 동안 평형을 유지함으로써 인라인 불균일 촉매 어셈블리에서 제 1 생성물 혼합물을 형성하는 단계, 여기서, 상기 스트림 S1은 상기 공정 용매 중 마그네슘 화합물 및 알루미늄 알킬을 포함하고, 상기 스트림 S2는 상기 공정 용매에서 염화 화합물을 포함하고; ii) 상기 제 1 생성물 혼합물을 스트림 S3과 조합하고 상기 제 2 생성물 혼합물을 HUT-2 초 동안 평형화시킴으로써 상기 인라인 불균일 촉매 어셈블리에서 제 2 생성물 혼합물을 형성하는 단계, 여기서 상기 스트림 (S3)은 상기 공정 용매 중 금속 화합물을 포함하고; iii) 상기 제 2 생성물 혼합물을 스트림 S4와 조합하고 상기 인라인 지글러-나타 촉매 제제가 HUT-3 초 동안 평형을 유지함으로써 상기 인라인 불균일 촉매 어셈블리에서 상기 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 형성하는 단계, 여기서 상기 스트림 (S4)은 상기 공정 용매 중 알킬 알루미늄 공촉매를 포함하고; iv) 선택적으로, 단계 iii)을 생략하고 상기 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 상기 제 3 반응기 내부에 형성되고; 상기 제 2 생성물 혼합물은 추가의 HUT-3 초 동안 평형화되고 상기 제 3 반응기에 주입되고 상기 스트림 (S4)은 독립적으로 상기 제 3 반응기에 주입된다. 전형적인 홀드 업 (hold up) 시간은 하기를 포함한다: 상기 HUT-1은 약 5 초 내지 약 70 초이고, 상기 HUT-2는 약 2 초 내지 약 50 초이며, 상기 HUT-3은 약 0.5 내지 약 15 초이며; 상기 인라인 지글러-나타 촉매 제제 및 선택적으로 상기 제 2 생성물 혼합물은 약 20℃내지 약 70℃의 촉매 유입구 온도에서 주입된다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 다음을 포함할 수 있다: i) 상기 마그네슘 화합물은 화학식 Mg(R1)2에 의해 정의되며, 여기서 R1 기는 동일하거나 상이할 수 있고; ii) 상기 알루미늄 알킬은 화학식 $Al(R^3)_3$에 의해 정의되며, 여기서 R^3 기는 동일하거나 상이할 수 있고; iii) 상기 염화물 화합물은 화학식 R_2Cl로 정의되고; iv) 상기 금속 화합물은 화학식 $M(X)_n$ 또는 $MO(X)_n$으로 정의되며, 여기서 M은 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철을 나타냄 루테늄, 오스뮴 또는 이들의 혼합물, O는 산소, X는 클로라이드 또는 브로마이드를 나타내고, n은 금속 M의 산화 상태를 만족시키는 정수이고; v) 상기 알킬 알루미늄 공촉매는 화학식 $Al(R4)_p(OR^5)_q(X)_r$에 의해 정의되며, 여기서 R^4 기는 동일하거나 상이할 수 있고, OR^5 기는 동일하거나 상이할 수 있고, p가 0보다 크고, (p + q + r) = 3; 여기서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기를 나타내고; 선택적으로 R^2는 수소 원자일 수 있다. 인라인 지글러-나타 촉매 제제는 다음을 포함할 수 있다: 3.0 : 1 내지 70 : 1의 상기 제 3 반응기에서 상기 알루미늄 알킬 대 상기 마그네슘 화합물의 몰비; 1.0 : 1 내지 4.0 : 1의 상기 제 3 반응기에서 상기 염화물 화합물 대 상기 마그네슘 화합물의 몰비; 상기 제 3 반응기에서 상기 알킬 알루미늄 공촉매 대 상기 금속 화합물의 몰비가 0 : 1 내지 10 : 1이고; 상기 제 3 반응기에서 상기 알루미늄 알킬 대 상기 금속 화합물의 몰비가 0.05 : 1 내지 2 : 1. 이 단락에 기술된 공정 실시 양태에서 : 공정 용매는 하나 이상의 C5 내지 C12 알칸일 수 있고; 상기 제 1, 제 2 및 제 3 반응기는 80℃ 내지 300℃의 온도, 3 MPag 내지 45 MPag의 압력에서 작동 할 수 있다. 상기 제 1 반응기에서의 공정 용매는 평균 반응기 체류 시간이 약 10 초 내지 약 600 초이고, 상기 제 2 반응기에서의 공정 용매는 평균 반응기 체류 시간이 약 10 초 내지 약 720 초이다. 공정은 또한 1℃ 내지 120℃ 범위의 반응기 온도 차이 (T^{R2} - T^{R1})를 가질 수 있고; 여기서 T^{R2}는 상기 제 2 반응기에서의 용액 온도이고, T^{R1}은 상기 제 1 반응기에서의 용액 온도이다. 상기 선택적인 α-올레핀은 C3 내지 C10 α-올레핀 중 하나 이상일 수 있다. 에틸렌 혼성중합체 생성물은 이 단락에 개시된 용액 중합 공정의 구현예를 사용하여 제조될 수 있다.

[0304] 다른 실시예는 다음을 포함한다: 하기를 포함하는 연속 용액 중합 공정: i) 에틸렌, 공정 용매, 가교 메탈로센 촉매 제제, 선택적으로 하나 이상의 α-올레핀 및 선택적으로 수소를 제 1 반응기에 주입하여 상기 공정 용매 중에 제 1 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 1 출구 스트림을 생성하는 단계; ii) 상기 공정 용매 중에 제 2 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 제 2 출구 스트림을 생성하기 위해 에틸렌, 상기 공정 용매, 상기 가교된 메탈로센 촉매 제제, 선택적으로 하나 이상의 α-올레핀 및 선택적으로 수소를 제 2 반응기에 주입하는 단계; iii) 상기 제 1 및 제 2 출구 스트림을 조합하여 제 3 출구 스트림을 형성하는 단계; iv) 상기 제 3 출구 스트림을 제 3 반응기로 통과시키고 선택적으로 상기 제 3 반응기, 에틸렌, 공정 용매, 하나 이상의 α-올레핀, 수소 및 균일 촉매 제제 또는 불균일 촉매 제제를 주입하여 상기 공정 용매 중 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체, 상기 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 상기 제 1 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 제 4 출구 스트림을 형성하는 단계; v) 상기 제 4 출구 스트림을 상 분리하여 상기 제 1 에틸렌 혼성중합체, 상기 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 상기 선택적인 제 3 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계; 여기서, 상기 연속 용액 중합 공정은 다음 중 하나 이상, 즉 (a) 및/또는 (b)를 가짐으로써 개선된다:

[0305] (a) 하기 화학식에 의해 정의된 바와 같이 70% 이상 감소(개선)된 [α-올레핀/에틸렌] 중량비:

$$\%감소된[\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}] = 100 \times \left\{ \frac{\left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^A - \left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^C}{\left(\frac{\alpha-올레핀}{에틸렌}\right)^C} \right\} \leq -70\%$$

[0306]

[0307] 여기서 (α-올레핀/에틸렌)^{A}는 상기 개선된 방법에 첨가된 α-올레핀의 중량을 상기 개선된 방법에 첨가된 에틸렌의 중량으로 나눈 값이며, 여기서 목표 밀도를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매에 의해 생성되고; (α-올레핀/에틸렌)^{C}는 목표 밀도를 갖는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조하는데 요구되는 비교예 중량비를 나타내며, 여기서 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체함으로써 비교예 공정에서 합성된다;

[0308] (a) 하기 화학식에 의해 정의된 바와 같이 5% 이상 개선된(더 높은) 중량 평균 분자량 M_w:

[0309] % 개선된 M_w = 100 x $(M_w^A-M_w^C)/M_w^C \geq 5\%$

[0310] 여기서 M_w^A는 상기 개선된 방법을 사용하여 제조된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량 평균 분자량이고, M_w^C는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물의 비교예 중량 평균 분자량이고; 여기서 상기 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제로 대체한 비교예 공정에서 제조된다.

[0311] 이 프로세스의 추가 단계는 다음을 포함할 수 있다: a) 선택적으로, 촉매 불활성화제 A를 상기 제 2 반응기의 하류에서 상기 제 3 출구 스트림에 첨가하여 불활성화된 용액 A를 형성하는 단계; b) 촉매 불활성화제 B를 상기 제 3 반응기의 하류에서 상기 제 4 출구 스트림에 첨가하여 불활성화된 용액 B를 형성하는 단계, 단, 단계 a)에서 상기 촉매 불활성화제 A를 첨가하면 단계 b)를 생략하고; c) 상기 불활성화된 용액 A 또는 B를 상 분리하여 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계. 불균일 촉매 제제가 제 3 반응기에 첨가된 경우, 추가 공정 단계는 다음을 포함할 수 있다: d) 부동화 된 용액을 형성하는 상기 비활성화된 용액 A 또는 B에 부동 화제를 첨가하고, 단, 상기 불균일 촉매 제제가 상기 제 3 반응기에 첨가되지 않으면 단계 d)가 생략되고; e) 상기 불활성화된 용액 A 또는 B 또는 상기 부동태화된 용액을 상 분리하여 상기 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하는 단계. 에틸렌 혼성중합체 생성물은 이 단락에 개시된 용액 중합 공정의 구현예를 사용하여 제조될 수 있다.

[0312] <u>시험 방법</u>

[0313] 시험 전에, 각각의 시편을 23 ± 2℃ 및 50 ± 10% 상대 습도에서 24 시간 이상 동안 컨디셔닝하고, 후속 시험을 23 ± 2℃ 및 50 ± 10% 상대 습도에서 수행하였다. 본 명세서에서, "ASTM 조건"이라는 용어는 23 ± 2℃ 및 50 ± 10% 상대 습도에서 유지되는 실험실을 지칭하고; 시험하기 전에이 실험실에서 24 시간 이상 시험될 시편을 컨디셔닝하였다. ASTM은 American Society for Testing and Materials를 말한다.

[0314] <u>밀도</u>

[0315] 에틸렌 혼성중합체 생성물 밀도는 ASTM D792-13 (2013 년 11 월 1 일)을 사용하여 측정되었다.

[0316] <u>용융 지수</u>

[0317] 에틸렌 혼성중합체 생성물 용융 지수는 ASTM D1238 (2013 년 8 월 1 일)을 사용하여 측정되었다. 용융 지수, I_2, I_6, I_{10} 및 I_{21}을 각각 2.16 kg, 6.48 kg, 10 kg 및 21.6 kg의 하중을 사용하여 190℃에서 측정하였다. 본 명세서에서, 용어 "스응력(stess) 지수" 또는 그 약어 "S.Ex."는 다음 관계식에 의해 정의된다:

[0318] S.Ex.= log (I_6/I_2)/log(6480/2160)

[0319] 여기서 I_6 및 I_2는 각각 6.48 kg 및 2.16 kg 하중을 사용하여 190℃에서 측정된 용융 유량이다.

[0320] <u>종래 크기 배제 크로마토그래피 (SEC, Size Exclusion Chromatography)</u>

[0321] 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중 중합체를 가열하고 오븐에서 150℃에서 4 시간 동안 휠(wheel) 상에서 회전시킴으로써 에틸렌 혼성중합체 생성물 샘플 (중합체) 용액 (1 내지 3 mg/mL)을 제조하였다. 산화 분해에 대해 상기

중합체를 안정화시키기 위해 산화 방지제 (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 (BHT))를 혼합물에 첨가하였다. BHT 농도는 250 ppm이었다. TCB를 이동상으로서 사용하여 1.0 mL/분의 유속으로 농도 검출기로서의 미분 굴절률 검출기 (DRI) 및 4 개의 Shodex 컬럼 (HT803, HT804, HT805 및 HT806)이 장착된 PL 220 고온 크로마토그래피 유닛 상에서 140℃에서 상기 중합체 용액을 크로마토그래피하였다. 산화 컬럼으로부터 SEC 컬럼을 보호하기 위해 BHT를 250 ppm의 농도로 이동상에 첨가하였다. 샘플 주입량은 200μL이다 SEC 컬럼은 좁은 분포의 폴리스티렌 표준으로 보정되었다. 폴리스티렌 분자량은 ASTM 표준 시험 방법 D6474-12 (2012 년 12 월)에 기재된 바와 같이 Mark-Houwink 방정식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환되었다. SEC 원시 데이터를 Cirrus GPC 소프트웨어로 처리하여 몰 질량 평균 (Mn, Mw, Mz) 및 몰 질량 분포 (예 : 다분산도, Mw/Mn)를 생성했다. 폴리에틸렌 기술 분야에서, SEC와 동등한 일반적으로 사용되는 용어는 GPC, 즉 겔 투과 크로마토그래피이다.

[0322] 3중 검출 크기 배제 크로마토그래피 (3D-SEC)

[0323] 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중 중합체를 가열하고 오븐에서 150℃에서 4 시간 동안 휠 상에서 회전시킴으로써 에틸렌 혼성중합체 생성물 샘플 (중합체) 용액 (1 내지 3 mg/mL)을 제조하였다. 산화 분해에 대해 중합체를 안정화시키기 위해 산화 방지제 (2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT))를 혼합물에 첨가하였다. BHT 농도는 250 ppm 이었다. 미분 굴절률 (DRI) 검출기, 이중-각도 광 산란 검출기 (15 및 90도) 및 미분 점도계가 장착된 PL 220 고온 크로마토그래피 유닛 상에서 140℃에서 샘플 용액을 크로마토그래피하였다. 사용된 SEC 컬럼은 4 개의 Shodex 컬럼 (HT803, HT804, HT805 및 HT806) 또는 4 개의 PL Mixed ALS 또는 BLS 컬럼이었다. TCB는 1.0 mL/분의 유속을 갖는 이동상이고, BHT를 250 ppm의 농도로 이동상에 첨가하여 SEC 컬럼을 산화 분해로부터 보호하였다. 샘플 주입량은 200μL이었다. SEC 원시 데이터를 Cirrus GPC 소프트웨어로 처리하여 절대 몰 질량 및 고유 점도 ([η])를 생성했다. 용어 "절대" 몰 질량을 사용하여 3D-SEC 결정된 절대 몰 질량을 통상적인 SEC에 의해 결정된 몰 질량과 구별하였다. 3D-SEC에 의해 측정된 점도 평균 몰 질량 (Mv)을 계산에 사용하여 장쇄 분지 인자(LCBF)를 결정하였다.

[0324] GPC-FTIR

[0325] 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중 중합체를 가열하고 오븐에서 150℃에서 4 시간 동안 휠상에서 회전시킴으로써 에틸렌 혼성중합체 생성물(중합체) 용액 (2 내지 4 mg/mL)을 제조하였다. 산화 분해에 대해 중합체를 안정화시키기 위해 산화 방지제 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 혼합물에 첨가하였다. BHT 농도는 250 ppm이었다. FTIR 분광계를 사용하여 1.0 mL/분의 유속으로 이동상으로서 TCB를 사용하고 4 개의 Shodex 컬럼 (HT803, HT804, HT805 및 HT806) 및, 검출 시스템으로서 FTIR 분광계 및 가열된 이송 라인을 통해 크로마토그래피 유닛과 연결된 셀을 통한 가열된 FTIR 유동을 구비한 Waters GPC 150C 크로마토그래피 장치 상에서 140℃에서 샘플 용액을 크로마토그래피하였다. 산화 컬럼으로부터 SEC 컬럼을 보호하기 위해 BHT를 250 ppm의 농도로 이동상에 첨가하였다. 샘플 주입량은 300μL이다. 미가공 FTIR 스펙트럼을 OPUS FTIR 소프트웨어로 처리하고 중합체 농도 및 메틸 함량을 OPUS와 관련된 Chemometric Software 소프트웨어 (PLS 기술)로 실시간으로 계산하였다. 이어서, Cirrus GPC 소프트웨어로 중합체 농도 및 메틸 함량을 획득하고 베이스라인-보정하였다. SEC 컬럼은 좁은 분포의 폴리스티렌 표준으로 보정되었습다. 폴리스티렌 분자량은 ASTM 표준 시험 방법 D6474에 기재된 바와 같이 Mark-Houwink 방정식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환되었다. 공단량체 함량은 본 명세서에 참고로 포함된 문헌 [Paul J. DesLauriers, Polymer 43, 페이지 159-170 (2002)]에 기재된 PLS 기술에 의해 예측 된 중합체 농도 및 메틸 함량에 기초하여 계산되었다.

[0326] GPC-FTIR 방법은 총 메틸 함량을 측정하는데, 여기에는 각 고분자 사슬의 말단에 위치한 메틸 그룹, 즉 메틸 말단 그룹이 포함된다. 따라서 미가공 GPC-FTIR 데이터는 메틸 말단기로부터 기여를 빼서 수정해야 한다. 보다 명확하게, 미가공 GPC-FTIR 데이터는 단쇄 분지량(SCB)의 양을 과대 평가하고 이 과대 평가는 분자량 (M)이 감소함에 따라 증가한다. 본원에서, 미가공 GPC-FTIR 데이터는 2-메틸 보정을 사용하여 보정되었다. 주어진 분자량 (M)에서, 메틸 말단기(NE)의 수는 다음 식을 사용하여 계산되었다; N_E = 28000/M, N_E(M 의존)를 원시 GPC-FTIR 데이터에서 빼서 SCB/1000C (2- 메틸 보정) GPC-FTIR 데이터를 생성하였다.

[0327] 조성 분포 분기 지수 (CDBI, Composition Distribution Branching Index)

[0328] 개시된 실시예 및 비교예의 "조성 분포 분기 지수"(이하, CDBI)는 IR 검출기가 장착된 CRYSTAF/TREF 200+ 유닛 (이하 CTREF)을 사용하여 측정되었다. 약어 "TREF"는 온도 상승 용출 분획(Temperature Rising Elution Fractionation)을 나타낸다. CTREF는 PolymerChAR S.A. (Valencia Technology Park, Gustave Eiffel, 8, Paterna, E-46980 Valencia, Spain)에 의해 공급되었다. CTREF는 TREF 모드에서 작동하여 용리 온도, Co/Ho 비율 (공중합체/호모폴리머 비율) 및 CDBI (조성 분포 분기 지수, Composition Distribution Breadth Index),

즉, $CDBI_{50}$ 및 $CDBI_{25}$의 함수로서 상기 중합체 샘플의 화학 조성을 수득하게 한다. 중합체 샘플 (80 내지 100 mg)을 CTREF의 반응기 용기에 넣었다. 반응기 용기에 35 mL의 1,2,4-트리클로로 벤젠 (TCB)을 채우고 용액을 150℃로 2 시간 동안 가열하여 중합체를 용해시켰다. 이어서, 용액의 분취량 (1.5 mL)을 스테인레스 스틸 비드로 패킹된 CTREF 컬럼에 로딩하고, 샘플이 로딩된 컬럼을 110℃에서 45 분 동안 안정화시켰다. 이어서, 중합체를 0.09℃/분의 냉각 속도로 온도를 30℃로 떨어 뜨림으로써 칼럼 내의 용액으로부터 결정화시켰다. 이어서, 컬럼을 30℃에서 30 분 동안 평형화시켰다. 이어서, 결정화된 중합체를 0.75 mL/분으로 컬럼을 통해 TCB를 유동시키면서 컬럼으로부터 용리시키고, 컬럼을 0.25℃/분의 가열 속도로 30℃에서 120℃로 천천히 가열하였다. 원시 CTREF 데이터는 자체 개발한 Excel 스프레드 시트 및 CTREF 소프트웨어인 Polymer ChAR 소프트웨어를 사용하여 처리되었다. CDBI50은 조성이 중간 공단량체 (α-올레핀) 조성물의 50% 이내인 중합체의 백분율로 정의되고; $CDBI_{50}$은 미국 특허 5,376,439에 기술된 바와 같이 조성 분포 곡선 및 정규화된 조성 분포 곡선의 누적 적분으로부터 계산되었다. 통상의 기술자는 CTREF 용리 온도를 공단량체 함량, 즉 특정 온도에서 용출되는 에틸렌/α-올레핀 중합체 분획 중 공단량체의 양으로 변환하기 위해 보정 곡선이 필요하다는 것을 이해할 것이다. 이러한 보정 곡선의 생성은 종래 기술, 예를 들어, 본원에 참조로서 포함되는, Wild 등 J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 20 (3), pages 441-455에 기술되어 있다. 유사한 방식으로 계산된 $CDBI_{25}$; $CDBI_{25}$는 조성이 중앙 공단량체 조성의 25%를 갖는 중합체의 백분율로 정의된다. 각각의 샘플 실행의 끝에서, CTREF 컬럼을 30 분 동안 세척하였다; 구체적으로, 160℃에서 CTREF 컬럼 온도를 사용하여, TCB는 컬럼을 통해 30 분 동안 (0.75 mL/분) 흐르게 하였다. CTREF 디콘볼루션을 수행하여 하기 방정식을 사용하여 분지량 (BrF ($\#C_6$/1000C)) 및 제 1 에틸렌 혼성중합체의 밀도를 결정하였다: BrF ($\#C_6$/1000C) = 74.29 - 0.7598 (TPCTREF), 여기서 TPCTREF는 CTREF 크로마토그램에서 첫 번째 에틸렌 혼성중합체의 최대 용리 온도이고, BrF ($\#C_6$/1000C) = 9341.8 $(\rho^{1})^{2}$ - 17766 (ρ^{1}) + 8446.8, 여기서 ρ^{1}은 제 1 에틸렌 혼성중합체의 밀도이다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 전체 BrF ($\#C_6$/1000C) 및 밀도가 주어지면, 블렌딩 규칙을 사용하여 제 2 에틸렌 혼성중합체의 BrF($\#C_6$/1000C) 및 밀도를 결정하였다. 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체의 BrF($\#C_6$/1000C) 및 밀도는 동일한 것으로 가정되었다.

[0329] <u>중성자 활성화 (원소 분석)</u>

[0330] 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 촉매 잔류물을 결정하기 위해 이하 중성자 활성화 분석(Neutron Activation Analysis, 이하 N.A.A.)를 다음과 같이 사용하였다. 방사선 바이알 (초순수 폴리에틸렌으로 구성되고, 내부 용적 7 mL)을 에틸렌 혼성중합체 생성물 샘플로 채우고 샘플 중량을 기록하였다. 공압 전달 시스템을 사용하여 샘플을 SLOWPOKE™ 원자로 (Atomic Energy of Canada Limited, Ottawa, Ontario, Canada) 내에 넣고 짧은 반감기 원소(예 : Ti, V, Al, Mg 및 Cl)에 대해 30초 내지 600초 동안, 또는 긴 반감기 원소 (예 : Zr, Hf, Cr, Fe 및 Ni)에 대해 3 내지 5 시간동안 방사능을 조사하였다. 상기 반응기 내의 평균 열 중성자 플럭스는 $5x10^{11}/cm^{2}/s$였다. 조사 후, 샘플을 반응기로부터 빼내고 에이징(aging)시켜 방사능이 붕괴되게하고; 짧은 반감기 요소는 300초 동안 에이징되거나 긴 반감기 요소는 며칠 동안 에이징되었다. 에이징 후, 샘플의 감마선 스펙트럼은 게르마늄 반도체 감마선 검출기 (Ortec 모델 GEM55185, Advanced Measurement Technology Inc., Oak Ridge, USA) 및 다중 채널 분석기 (Ortec 모델 DSPEC Pro)를 사용하여 기록되었다. 샘플 내의 각 원소의 양을 감마선 스펙트럼으로부터 계산하고 에틸렌 혼성중합체 생성물 샘플의 총 중량을 기준으로 백만분률로 기록하였다. N.A.A. 시스템을 Specpure 표준 (원하는 요소의 1000 ppm 용액 (순수 99% 이상))으로 보정했다. 1 mL의 용액 (관심 원소)을 15 mm x 800 mm 직사각형 종이 필터에 피펫팅하고 공기 건조시켰다. 이어서, 여과지를 1.4 mL 폴리에틸렌 조사 바이알에 넣고 N.A.A. 시스템으로 분석하였다. 상기 N.A.A. 과정의 감도(카운트/μg 단위)를 결정하기 위해 표준 물질이 사용된다.

[0331] <u>불포화</u>

[0332] 에틸렌 혼성중합체 생성물에서 불포화 기(그룹), 즉 이중 결합의 양은 ASTM D3124-98 (2011 년 3 월 공개) 및 ASTM D6248-98 (2012 년 7 월 공개)에 따라 결정되었다. 에틸렌 혼성중합체 생성물 샘플은 다음과 같이 처리되었다: a) 먼저 밤새 이황화 탄소 추출을 수행하여 분석을 방해 할 수 있는 첨가제를 제거하고; b) 샘플 (펠렛, 필름 또는 과립 형태)을 균일한 두께 (0.5 mm)의 플라크(plaque)로 압축하고; c) 플라크를 FTIR로 분석하여 말단 (비닐) 및 내부 불포화량 (트랜스-비닐렌)의 양을 정량화하고; d) 샘플 플라크를 FTIR에 의해 브롬하고 재분석하여 측쇄 불포화량 (비닐리덴)을 정량화하였다. 이 그룹들의 IR 공명은 각각 $908cm^{-1}$, $965cm^{-1}$ 및 $888cm^{-1}$에

나타난다. 이 절차는 Beer의 법칙에 근거한다: A = abdc, 여기서 a는 측정중인 특정 불포화에 대한 흡광 계수, b는 플라크 두께, d 플라크 밀도 및 c 선택한 불포화이다. 실험적으로, 밀도와 두께보다는 플라크의 무게와 면적이 측정된다.

[0333] 공단량체 (α-올레핀) 함량: 푸리에 변환 적외선 (FTIR) 분광법

[0334] 에틸렌 혼성중합체 생성물 중 공단량체의 양을 FTIR에 의해 결정하고 CH_3 #/1000C의 차원 (1000 개의 탄소 원자 당 메틸 분지 수)를 갖는 단쇄 분지 (SCB) 함량으로 보고하였다. 이 시험은 압축 성형 중합체 플라크 및 Thermo-Nicolet 750 Magna-IR Spectrophotometer를 사용하여 ASTM D6645-01 (2001)에 따라 완료되었다. 중합체 플라크는 ASTM D4703-16 (2016 년 4 월)에 따라 압축 성형 장치 (Wabash-Genesis Series press)를 사용하여 제조되었다.

[0335] DMA (동적 기계 분석, Dynamic Mechanical Analysis)

[0336] 작은 변형(strain) 진폭 하에서 진동 전단 측정을 수행하여 N_2 분위기 하의 190℃에서, 변형률 10% 및 5개 점에서 0.02-126 rad/s의 주파수 범위에서 선형 점탄성 함수를 얻었다. 원뿔 각도가 5°, 절단 부분(truncation)이 137 μm, 직경이 25 mm 인 콘 플레이트(cone-plate) 형상을 사용하여 TA Instruments DHR3 응력 제어 레오미터로 주파수 스윕 실험을 수행했다. 이 실험에서 정현파 변형 파가 적용되었고 응력 응답은 선형 점탄성 함수로 분석되었다. DMA 주파수 스윕 결과를 기반으로한 제로 전단 속도 점도 (η_0)는 Ellis 모델에 의해 예측되었다 [RB Bird et al. 등 "Dynamics of Polymer Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics" Wiley-Interscience Publications (1987) p.228)] 또는 Carreau-Yasuda 모델 (K. Yasuda (1979) PhD 논문, IT Cambridge 참조]. 본 명세서에서, LCBF (Long Chain Branching Factor)는 DMA 결정된 η_0를 사용하여 결정되었다.

[0337] 본원에서 전단 박화의 시작, $\tau(s^{-1})$은 190℃ DMA 데이터 (복소수 점도 (η*) 대 주파수 (ω)) : 즉 ($\eta^* = \eta_0/(1+(\omega/\tau)^{(n-1)}$).

[0338] J/mol의 차원을 갖는 유동 활성화 에너지 (FAE, Flow Activation Energy)가 또한 결정되었다. Rheometrics RDSII 를 사용하여 FAE가 계산된 데이터를 생성했다: 구체적으로, 4 가지 상이한 온도 (160, 175, 190 및 205℃)에서 용융 점도 유동 곡선(10당 7 개의 데이터 포인트에서 0.05 내지 100rad/s)을 측정하였다. 기준 온도로서 190℃를 사용하여, 시간-온도 중첩 쉬프트를 수행하여 쉬프트 팩터를 얻었다. 각 샘플의 FAE는 RheoPlus 및 Orchestrator 소프트웨어를 사용하여 TTS (time-temperature superposition, [참고: Markovitz, H., "Superposition in Rheology", J. Polym. Sci., Polymer Symposium Series 50, 431-456 (1975)]) 변위 및 각 온도의 제로 전단 점도에 핏팅하는 Arrhenius 방정식을 사용하여 계산되었다.

[0339] 크리프(Creep) 테스트

[0340] 크리프 측정은 Anton Paar MCR 501 레오미터(rheometer)에 의해 190℃에서 N_2 분위기 하에서 25 mm 평행 판 형상을 사용하여 수행되었다. 이 실험에서, 두께 1.8mm의 압축 성형 원형 플라크를 예열된 상부 및 하부 측정 고정구(fixture) 사이에 위치시켜 열 평형이 되도록 하였다. 이어서, 상부 플레이트를 1.5 mm의 시험 갭 크기 위로 50 μm로 낮추었다. 이 시점에서, 초과 물질이 트리밍되고 상부 고정구가 측정 간격 크기로 낮아졌다. 샘플 로딩 및 트리밍 후 10 분의 대기 시간이 적용되어 변형이 드리프트되는 잔류 응력을 회피했다. 크리프 실험에서, 전단 응력은 0에서 20 Pa로 즉시 증가하였고 변형은 시간에 대해 기록되었다. 일정한 전단 응력 하에서 샘플이 계속 변형되어 결국 일정한 변형률에 도달했다. 크리프 데이터는 역 모듈러스의 단위를 갖는 크리프 컴플라이언스 (J(t))의 용어로 보고되었다. 꾸준한 크리핑 영역에서의 J(t) 기울기의 역을 사용하여 크리프 실험의 마지막 10% 시간 윈도우에서 데이터 포인트의 선형 회귀에 기초하여 제로 전단 속도 점도를 계산하였다.

[0341] 크리프 시험 동안 샘플이 열화되었는지를 결정하기 위해, 0.1-100 rad/s의 주파수 범위에서 크리프 단계 전후에 작은 변형 진폭 (10%) 하에서의 주파수 스윕 실험이 수행되었다. 크리프 단계 전후 0.1 rad/s에서의 복소수 점도의 차이는 열분해의 지표로 사용되었다. 크리프 결정 제로 전단 속도 점도가 허용 가능한 것으로 고려하기 위해 차이는 5% 미만이어야 한다.

[0342] 도 2에 도시된 크리프 실험은 선형 에틸렌 혼성중합체에 대한 기준선이 또한 DMA 결정된 η_0보다 크리프 결정된 η_0가 사용된 경우에도 유효하다는 것을 확인하였다. 본 명세서에서, LCBF (Long Chain Branching Factor)는

DMA 결정된 η_0를 사용하여 결정되었다. 명확하게하기 위해, 표 1A, 2 및 3에보고된 제로 전단 점도 (ZSV [poise]) 데이터는 DMA를 사용하여 측정되었다.

[0343] 용융 강도

[0344] centi-Newtons (cN)의 차원을 갖는 가속-하울-오프 (AHO, Accelerated-Haul-Off) 용융 강도 (MS, Melt Strength)는 15mm의 배럴 직경, 2mm 직경의 평평한 다이 및 10 : 1의 L/D 비율이며 10,000psi (68.95MPa)의 압력 변환기가 장착된 Rosand RH-7 모세관 레오미터 (영국의 우버스터셔 소재의 Malvern Instruments Ltd로부터 입수 가능)에서 측정되었다. 중합체 용융물을 일정한 속도 (190℃에서 일정한 피스톤 속도 5.33 mm/분)로 모세관 다이를 통해 압출하여 압출된 중합체 필라멘트를 형성하였다. 이어서, 중합체 필라멘트를 일련의 롤러에 통과시키고 파열될 때까지 계속 증가하는 운반 속도(haul-off speed)로 신장시켰다. 보다 구체적으로, 초기 중합체 필라멘트 속도는 중합체 필라멘트가 파열될 때까지 50 m/min^2 내지 80 m/min^{2}의 일정한 가속 속도로 0 m/min^{2}에서부터 증가하였다. 이 실험 동안, 롤러에 대한 힘은 지속적으로 측정되었으며, 처음에는 힘이 빠르게 상승한 다음 필라멘트 파열 전에 안정화(pleatau)되었다. 힘 대 시간 곡선의 안정화 영역에서의 힘의 최대 값은 센티-뉴턴 (cN)으로 측정된 중합체의 용융 강도로 정의되었다.

[0345] 비카트(Vicat) 연화점 (온도)

[0346] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 비카트 연화점은 ASTM D1525-07 (2009 년 12 월 공개)에 따라 측정되었다. 이 테스트는 샘플에 ASTM D1525-07 테스트 조건, 즉 가열 속도 B (120 ± 10℃/hr) 및 938 그램 하중 (10 ± 0.2N 하중)이 적용될 때 지정된 니들 침투가 발생하는 온도를 결정한다.

[0347] 열 변형 온도

[0348] 에틸렌 혼성중합체 생성물의 열 변형 온도는 ASTM D648-07 (2007 년 3 월 1 일 승인)을 사용하여 측정하였다. 열 변형 온도는, 플라크는 일정한 속도로 매질에서 가열될 때, 성형된 에틸렌 혼성중합체 플라크 (3.175mm (0.125 인치) 두께)의 중심에 0.455MPa (66PSI) 응력을 가하는 처짐 공구가 온도에 따라 0.25mm (0.010 인치)를 편향시키는 온도이다.

[0349] 굴곡 특성

[0350] 굴곡 특성, 즉 굴곡 세칸트(secant) 및 탄젠트 모듈러스 및 굴곡 강도는 ASTM D790-10 (2010 년 4 월 공개)을 사용하여 결정되었다.

[0351] 필름 다트(Dart) 충격

[0352] 필름 다트 충격 강도는 ASTM D1709-09 방법 A (2009 년 5 월 1 일)를 사용하여 측정되었다. 본원에서, 다트 충격 시험은 1.5 인치 (38 mm) 직경의 반구형 다트를 사용하였다.

[0353] 필름 천공

[0354] 필름 파괴에 필요한 에너지(J/mm)인 필름 "천공"은 ASTM D5748-95 (원래 1995 년에 채택되어 2012 년에 재승인됨)를 사용하여 결정되었다.

[0355] 필름 럽-테프(Lub-Tef) 천공

[0356] '럽-테프 천공(Lub-Tef Puncture)' 테스트는 20 인치/분의 천공 속도로 특별히 설계된 Teflon 프로브를 사용하여 수행되었다. 이 시험의 목적은 단층 에틸렌 혼성중합체 생성물 필름의 천공 저항을 결정하는 것이었다. MTS Testworks 4 소프트웨어가 장착된 MTS Insight/Instron Model 5 SL Universal Testing Machine이 사용되었다. MTS 1000 N 또는 5000 N 로드 셀(load cell)이 사용되었다. 필름 샘플은 시험 전에 적어도 24 시간 동안 ASTM 조건화되었다. 블로운 필름 롤이 주어지면, 4.25 inch 샘플이 횡 방향으로 절단되어 필름 롤 레이플랫(layflat) 치수의 길이를 가지며 필름의 외부가 라벨링된다 (프로브가 필름의 외부에 충돌함). 테프론 코팅 천공 프로브를 장착하고 테스트 속도를 20 인치/분으로 설정하십시오. 필름 샘플을 클램프에 장착하고 필름 중앙에 1cm^{3}의 윤활유를 도포하였다. 크로스헤드가 테스트 시작 위치에 있을 때 로드셀 프레임의 리미트 스위치를 크로스헤드의 위아래 10 인치로 설정하였다. 필름 샘플 두께를 측정 및 기록하고 천공 시험을 시작(개시)한다. 다음 테스트 전에 프로브 헤드를 철저히 세척하였다. 최소 5 개의 일관된 천공 결과가 얻어 질 때까지(예: 10% 미만의 표준 편차) 반복한다). 사용된 윤활제는 Muko Lubricating Jelly; L4K 5R8 Canada의 Vaughan에있는 1000 Tesma Way의 Cardinal Health Inc.로부터 입수 가능한 수용성 개인 윤활제이었다. 프로브 헤드는 평평한 팁을 갖는 1.4 인치

원추형 테프론으로 가공되었다.

[0357] 필름 인장 특성

[0358] ASTM D882-12 (2012 년 8 월 1 일)를 사용하여 다음의 필름 인장 특성을 측정하였다: 인장 파괴 강도 (MPa), 파단 신장률 (%), 인장 항복 강도 (MPa) 및 항복 인장 인장 률 (%).취입 필름의 기계 방향 (MD) 및 횡 방향 (TD) 모두에서 인장 특성을 측정하였다.

[0359] 필름 시컨트 모듈러스

[0360] 시컨트(secant) 모듈러스는 필름 강성의 측정치이다. 시컨트 모듈러스는 ASTM D882에 따라 결정되었다. 시컨트 모듈러스는 응력-변형 곡선의 두 점 사이에 그려진 선, 즉 시컨트 선의 기울기 이다. 응력-변형 곡선의 첫 번째 점은 원점, 즉 원점 (제로 퍼센트 변형률 및 응력 0(제로) 점)에 해당하는 점이다. 응력-변형 곡선의 두 번째 점은 1%의 변형률에 해당하는 점이며, 이 두 점이 주어지면 1% 시컨트 모듈러스가 계산되고 단위 면적당 힘 (MPa)으로 표시된다. 2% 시컨트 모듈러스는 유사하게 계산된다. 이 방법은 폴리에틸렌의 응력-변형 관계가 후크 법칙을 따르지 않기 때문에 필름 모듈러스를 계산하는 데 사용된다. 즉, 폴리에틸렌의 응력-변형 거동은 점탄성으로 인해 비선형적이다 시컨트 모듈러스는 200 lbf 로드셀이 장착된 종래의 Instron 인장 시험기를 사용하여 측정되었다. 단층 필름 샘플 스트립을 다음 치수로 시험하기 위해 절단하였다: 14 인치 길이, 1 인치 너비 및 1 mil 두께; 샘플의 가장자리에 흠이나 상처가 없는지 확인한다. 필름 샘플을 기계 방향 (MD) 및 횡 방향 (TD)으로 절단하고 시험하였다. 샘플을 컨디셔닝하기 위해 ASTM 조건이 사용되었다. 핸드 헬드 마이크로 미터로 각 필름의 두께를 정확하게 측정하고 샘플 이름과 함께 Instron 소프트웨어에 입력했다. 그립 간격이 10 인치인 샘플을 Instron에 로딩하고 1 인치/분의 속도로 인발하여 스트레인-변형 곡선을 생성했다. Instron 소프트웨어를 사용하여 1% 및 2% secant 모듈러스를 계산했다.

[0361] 필름 엘멘도르프 인열

[0362] 필름 인열 성능은 ASTM D1922-09 (2009 년 5 월 1 일)에 의해 측정되었다; 인열(tear)물에 해당하는 용어는 "엘멘도르프 인열(Elmendorf tear)"이다. 필름 인열은 취입 필름의 기계 방향 (MD) 및 횡 방향 (TD) 모두에서 측정되었다.

[0363] 필름 천공-전파 인열

[0364] 취입 필름의 천공-전파 인열 저항은 ASTM D2582-09 (2009 년 5 월 1 일)를 사용하여 측정되었다. 이 테스트는 취입 필름의 스내깅(sangging)에 대한 저항성,보다 정확하게는 동적 천공 및 그 천공의 전파로 인한 인열에 대한 저항력을 측정한다. 천공-전파 인열 저항은 취입된 필름의 기계 방향 (MD) 및 횡 방향 (TD)으로 측정되었다.

[0365] 필름 광학

[0366] 필름 광학 특성은 다음과 같이 측정되었다: 헤이즈 (Haze), ASTM D1003-13 (2013 년 11 월 15 일) 및; 광택 (gloss) ASTM D2457-13 (2013 년 4 월 1 일).

[0367] 필름 Dynatup 충격

[0368] 계장 충격 시험은 미국 캘리포니아 주 산타 바바라에 있는 Illinois Test Works Inc.로부터 구매한 Dynatup 충격 시험기에서 수행하였다; 통상의 기술자는이 테스트를 종종 Dynatup 충격 테스트라고 부른다. 다음 절차에 따라 테스트가 완료되었다. 시험 샘플은 취입 필름 롤로부터 5 인치 (12.7cm) 폭 및 6 인치 (15.2cm) 길이의 스트립을 절단함으로써 제조되고; 필름은 1 mil 두께였다. 시험 전에, 핸드 -헬드 마이크로미터로 각각의 샘플의 두께를 정확하게 측정하고 기록하였다. ASTM 조건이 사용되었다. 시험 샘플은 공압 클램프를 사용하여 9250 Dynatup Impact 드롭 타워/시험기에 장착되었다. 직경 1.3cm (0.5 인치)의 Dynatup tup # 1을 제공된 Allen 볼트를 사용하여 크로스헤드에 부착했다. 테스트 전에, 필름 충격 속도가 10.9 ± 0.1 ft/s가 되도록 크로스헤드를 높이로 올린다. 1) 크로스헤드 둔화 또는 tup 둔화는 시험 시작에서 최대 하중 지점까지 20%를 넘지 않아야 하고 2) tup은 시편을 관통해야 한다. tup가 필름을 관통하지 않으면, 타격 속도를 증가시키기 위해 추가 하중이 크로스헤드에 추가된다. 각 테스트 동안 Dynatup Impulse Data Acquisition System 소프트웨어는 실험 데이터 (하중 (lb) 대 시간)를 수집했다. 최소 5 개의 필름 샘플이 테스트되고 소프트웨어는 다음 평균값을 보고한다: 충격 시험 중 측정된 최대 하중인 "Dynatup Maximum (Max) Load (lb)"; 시험 시작부터 시험 종료까지 (샘플 천공) 하중 곡선 아래의 면적인 "Dynatup Total Energy (ft · lb)"; 테스트 시작부터 최대로드 지점까지로드 곡선 아래의 면적인 "최대 하중 시 동적 에너지 총계 (ft · lb) (Dynatup Total Energy at Max Load).

[0369] 냉간 밀봉 강도 (Cold Seal Strength)

[0370] 3.5 mil (88.9μm) 9-층 필름의 냉간 밀봉 강도는 일반적인 Instron Tensile Tester를 사용하여 측정되었다. 이 시험에서, 2 개의 다층 필름을 다양한 온도 범위에서 밀봉하고 (1층씩), 이어서 밀봉 시험을 73° F (23℃)에서 인장 시험 전에 24 시간 이상 에이징시켰다. 냉간 밀봉 강도 테스트에는 다음 파라미터가 사용되었다: 필름 시편 폭은 1 인치 (25.4mm)이고; 필름 밀봉 시간, 0.5 초; 필름 밀봉 압력, 0.27 N/mm^2; 온도 범위는 90℃ ~ 170℃이며 온도는 5 또는 10℃씩 증가한다. 에이징 후, 다음과 같은 인장 파라미터를 사용하여 밀봉 강도를 측정하였다: 인발 (크로스헤드) 속도, 12 in/min (30.48 cm/min); 그립 간격 0.39 in (0.99 cm); 인장 방향, 밀봉에 대해 90° ; 각각의 다층 필름의 4 내지 8 개의 샘플을 각각의 온도 증분에서 시험하여 평균값을 계산하였다. 냉간 밀봉 시험에서, 밀봉 개시 온도 (SIT)는 ℃로 기록되었다; 밀봉 개시 온도(SIT, Seal Initiation Temperature)는 밀봉 강도가 8.8 N/in에 도달한 온도였다.

[0371] 필름 핫택 강도

[0372] 3.5 mil (88.9 μm) 9 층 필름의 핫택 강도는 J&B Hot Tack Tester (Jbi Hot Tack, Geloeslaan 30, B-3630 Maamechelen, Belgium에서 시판)를 사용하여 측정하였다. 핫 택 시험에서, 중합체 밀봉에 대한 중합체의 강도는 두 필름을 함께 열 밀봉한 직후, 즉 폴리올레핀이 반-용융 상태에있을 때 측정된다. 이 테스트는 수직 또는 수평 형태, 충전 및 밀봉 장비와 같은 자동 포장 기계의 열 밀봉을 시뮬레이션한다. J & B Hot Tack Test에서 다음 파라미터가 사용되었다: 필름 시편 폭, 1 인치 (25.4mm); 필름 밀봉 시간, 0.5 초; 필름 밀봉 압력, 0.27 N/mm^2; 밀봉 시간, 0.5 초, 냉각 시간, 0.5 초; 필름 박리 속도, 7.9 인치/초 (200mm/초); 온도 범위, 90℃ 내지 170℃ 5 또는 10℃의 온도 증분; 각각의 다층 필름의 4 내지 8 개의 샘플을 각각의 온도 증분에서 시험하여 평균값을 계산하였다. 본 명세서에서, ℃로 측정된 HTO (Hot Tack Onset) 온도는 핫택력이 1N에 도달한 온도였다. 또한, 최대 핫택력(Max. HTF)이 기록되었으며, 즉 핫택 실험 동안 상기 최대 핫택력(Max. HTF)이 관찰되는 온도(℃) 기록된 최대 핫택력(N)이 기록되었다.

[0373] 필름 헥산 추출물

[0374] 헥산 추출물은 Code of Federal Registration 21 CFR §177.1520 Para (c) 3.1 and 3.2에 따라 측정되었다; 필름 중 헥산 추출물의 양은 중량 측정에 의해 결정된다. 정교하게 2.5 그램의 3.5 mil (89 m) 단층 필름을 스테인레스 스틸 바스켓에 넣고, 필름 및 바스켓의 무게를 측정하였다 (w^i). 바구니 안에 필름은 다음과 같이 처리된다: 49.5℃에서 2 시간 동안 n-헥산으로 추출하고; 진공 오븐에서 2 시간 동안 80℃에서 건조시키고; 데시케이터에서 30 분 동안 냉각시키고; 무게(w^f)를 측정하였다. 중량 손실 퍼센트는 헥산 추출물 퍼센트 (w^{C6}) : w^{C6} = 100 x (w^i-w^f)/w^i이다.

[0375] **[실시예]**

[0376] 파일럿 플랜트 중합

[0377] 하기 실시예는 본원의 선택된 실시 양태를 설명하기위한 목적으로 제공되며,하기 제시된 실시예는 제시된 청구범위를 제한하지 않는 것으로 이해된다. 에틸렌 혼성중합체 생성물의 예는하기 기재된 바와 같이 연속 용액 공정 파일럿 플랜트에서 제조되었다.

[0378] 실시예 1 내지 3의 용액 공정 조건은 표 5A 및 5B에 요약되어있다. 직렬로 구성된 2 개의 CSTR 반응기(R1 및 R2)를 사용하여 실시예 1 및 2를 제조하였다. 하나의 CSTR 반응기를 사용하여 실시예 3 (R2)을 제조하였다. R1 압력은 14 MPa 내지 18 MPa로 변하고; R1에서 R2 로의 연속 흐름을 용이하게하기 위해 R2를 더 낮은 압력에서 작동시켰다. CSTR을 교반하여 반응기 내용물이 잘 혼합된 조건을 제공하였다. 새로운 공정 용매, 에틸렌, 1-옥텐 및 수소를 반응기에 공급함으로써 공정을 연속적으로 작동시켰다. 메틸펜탄을 공정 용매 (메틸펜탄 이성질체의 상업적 혼합물)로 사용하였다. 제 1 CSTR 반응기(R1)의 부피는 3.2 갤런 (12L)이고, 제 2 CSTR 반응기(R2)의 부피는 5.8 갤런 (22L)이고 관형 반응기(R3)의 부피는 0.58 갤런 (2.2 L)이었다.

[0379] 가교된 메탈로센 촉매 제제를 제조하기 위해 다음 성분을 사용하였다: 성분 A, 디페닐메틸렌(사이클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐)하프늄디메틸, [(2,7-$tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)HfMe_2$] (약칭 CpF-2); 성분 M, 메틸 알루미녹산 (MMAO-07); 성분 B, 트리틸테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트; 및 성분 P, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀. 하기 촉매 성분 용매가 사용되었다: 성분 M 및 P를 위한 메틸펜탄; 성분 A 및 B를 위한 자일렌.

[0380] 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물은 다음을 포함하는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 제조되었다: 성분 C, 사이클로펜타디에닐 트리(tert-부틸)포스핀이민 티탄 디클로라이드 [Cp[(t-Bu)$_3$PN]TiCl$_2$] (약칭 PIC-1); 성분 M, 메틸 알루미녹산 (MMAO-07); 성분 B, 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트; 및 성분 P, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀. 하기 촉매 성분 용매가 사용되었다: 성분 M 및 P를위한 메틸펜탄; 성분 A 및 B를위한 자일렌.

[0381] 실시예 1의 경우, 표 5A는 반응기 1 (R1)에서의 CpF-2의 양이 0.85ppm, 즉'R1 촉매 (ppm)'를 나타낸다. 가교된 메탈로센 촉매 제제의 효율은 촉매 성분과 R1 촉매 유입구 온도의 몰비를 조정함으로써 최적화되었다. 표 5A에 나타낸 바와 같이, 최적화된 몰 비는 다음과 같다: ([M]/[A]), 즉 [(MMAO-07)/(CpF-2)]; ([P] /] M]), 즉 [(2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀)/(MMAO-07)] 및; ([B]/[A]), 즉 [(트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐) 보레이트)/(CpF-2)]. 보다 명백하게, 실시예 1 (표 5A)에서, R1의 몰비는 R1 ([M]/[A]) = 50; R1 ([P]/[M]) = 0.40 이고; R1 ([B]/[A]) = 1.2. 표 5B에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 경우 R1 촉매 유입구 온도는 21℃였다. 실시예 1 및 2에서, 제 2 가교된 메탈로센 촉매 제제가 제 2 반응기(R2)에 주입되었다. 표 5A 및 5B는 추가 공정 파라미터, 예를 들어 반응기 사이의 에틸렌 및 1-옥텐 스플리트, 및 반응기 온도 및 에틸렌 전환 등을 개시한다.

[0382] 반응기에서 용매의 평균 체류 시간은 주로 각 반응기를 통해 흐르는 용매의 양 및 용액 공정을 통해 흐르는 총 용매의 양에 의해 영향을받으며, 다음은 표 5A 및 5B에 나타낸 실시예에 대한 대표적인 또는 전형적인 값이다: 평균 반응기 체류 시간은 다음과 같다: R1의 61 초, R2의 73 초, R3의 부피가 0.58 갤런 (2.2L) 인 경우 7.3 초.

[0383] 관형 반응기(R3)를 빠져 나가는 제 3 출구 스트림에 촉매 불활성화제를 첨가함으로써 연속 용액 중합 공정에서의 중합을 종결시켰다. 사용된 촉매 불활성화제는 미국 오하이오 주 신시내티 소재의 (P & G Chemicals로부터 시판되는 옥탄산 (카프릴산)이었다. 첨가된 지방산의 몰이 중합 공정에 첨가된 촉매 금속 및 알루미늄의 총 몰량의 50%가되도록 촉매 불활성화제를 첨가하였다.

[0384] 공정 용매로부터 에틸렌 혼성중합체 생성물을 회수하기 위해 2 단계 탈기 공정이 사용되었다. 즉, 2 개의 증기/액체 분리기가 사용되었고 (제 2 V/L 분리기로부터의) 제 2 하부 스트림이 기어 펌프/펠릿화기의 조합을 통과하였다. .

[0385] 펠렛화 전에, 에틸렌 혼성중합체 생성물의 중량을 기준으로 500 ppm의 Irganox 1076 (일차 산화 방지제) 및 500 ppm의 Irgafos 168 (이차 산화 방지제)을 첨가함으로써 에틸렌 혼성중합체 생성물을 안정화시켰다. 산화 방지제는 공정 용매에 용해되고 제 1 및 제 2 V/L 분리기 사이에 첨가되었다.

[0386] 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1 내지 3은 특성화되었고 결과는 표 6A에 개시되어있다. 표 6A는 또한 실시예 1 내지 3에 대해 전술 한 바와 같은 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 반응기 구성을 사용하는 동일한 용액 파일럿 플랜트에서 제조된 실시예 4 내지 6을 개시한다. 표 6A에서, 용어 'FAE (J/mol)'는 실험 섹션에 기술된 바와 같이 결정된 실시예 1 내지 6의 유동 활성화 에너지이고; 'MS (cN)'는 용융 강도이었다. '$\tau(s^{-1})$'은 전단 박화의 유변학적 온셋을 나타낸다.

[0387] 표 6B는 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 특성화한다. 비교예 1a는 SURPASS FPs117-C이고, 비교예 2a는 제 1 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하고 제 2 반응기에서 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 용액 파일럿 플랜트에서 제조되었고, 비교예 3a는 제 1 반응기의 가교된 메탈로센 촉매 제제 및 제 2 반응기의 인라인 지글러-나타 촉매 제제를 사용하여 용액 파일럿 플랜트에서 제조되었다. 비교예 4a는 SURPASS VPsK914, 비교예 5a는 SCLAIR FP120이었고, 비교예 14-16은 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 반응기 1 및 2에서 사용하는 용액 파일럿 플랜트에서 제조되었다.

[0388] 표 6C는 추가 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 특성화한다. 비교예 Q1-Q4는 Queo 제품, 구체적으로 Queo 0201, Queo 8201, Queo 0203 및 Queo 1001이었다. 나머지 비교예 샘플은 다음과 같다: 비교예 R1은 Affinity PL1880이고; 비교예 S1은 Enable 20-05HH이고; 비교예 T1은 Exceed 1018CA였고; 비교예 U1은 Elite AT 6202이고; 비교예 V1은 Elite 5401G였다.

[0389] 연속 용액 중합 공정을 개선할 필요가 있는데, 예를 들어 생산 속도를 증가시키는 것으로서, 여기서 생산 속도는 시간당 생산된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 킬로그램이다. 표 7A 및 7B는 약 1.0 dg/분의 용융 지수 (I_2) 및 약 0.9175 g/cc의 밀도를 갖는 생성물을 생성하는 직렬 이중 반응기 용액 중합 공정 조건을 개시한다. 개선된 연속 용액 중합 공정은 표 7A의 실시예 6으로 표시된다. 실시예 6은 가교된 메탈로센 촉매 제제 (CpF-2)를 반응

기 1 및 2에 주입함으로써 용액 파일럿 플랜트 (상기 기술된)에서 생성된 에틸렌 혼성중합체 생성물이었다.

[0390] 비교예 연속 용액 중합 공정은 표 7A에서 비교예 8로 표시된다. 비교예 8은 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (PIC-1)를 반응기 1 및 2에 주입함으로써 동일한 용액 파일럿 플랜트에서 제조된 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물이었다. 개선된 공정은 93.0 kg/hr의 생산 속도, PR^A를 가졌다; 대조적으로, 비교예 공정은 81.3 kg/hr의 비교예 생산 속도 PR^C를 가졌다. 개선된 공정은 PR^I의 생산 속도가 14.5%, 즉 증가했다.

[0391] $PR^I = 100 \times (PR^A - PR^C)/PR^C = 100 \times ((93.0-81.3)/81.3) = 14.5\%$.

[0392] 표 8A 및 8B는 약 0.8 dg/분의 분율 용융 지수 (I_2) 및 약 0.9145 g/cc의 밀도를 갖는 생성물을 생성하는 직렬 이중 반응기 용액 중합 공정 조건을 개시한다. 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 실시예 5를 합성하고; 대조적으로, 비교예 량 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 비교예 9를 합성하였다. 실시예 5의 경우에, 개선된 연속 용액 중합 공정은 93.9 kg/hr의 생산 속도 (PR^A); 대조적으로, 비교예 공정은 비교예 생산 속도 PR^C가 79.4 kg/hr이었다. 상기 개선된 공정은 PR^I의 생산 속도가 18.3% 증가했다.

[0393] 연속 용액 중합 공정을 개선할 필요가 있는데, 예를 들어 특정 반응기 온도에서 생성된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 분자량을 증가시킬 필요가 있고. 또한, 용액 중합에서, α-올레핀을 전파하는 거대분자 사슬에 효율적으로 혼입시키는 촉매 제제가 필요하다. 대안적으로 표현하면, 반응기에서 더 낮은 (α-올레핀/에틸렌) 비율로 특정 밀도를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성하는 촉매 제제가 필요하다.

[0394] 표 9는 가교된 메탈로센 촉매 제제(CpF-2)를 사용하여 제조된 실시예 10의 용액 중합 조건과 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (PIC-1)를 사용하여 시뮬레이션된 비교예 10을 비교한다. 하나의 CSTR 반응기를 사용하여 연속 용액 공정 파일럿 플랜트 (상기 기술 됨)에서 실시예 10을 제조하였다. 실시예 10과 비교하여, 비교예 10은 동일한 반응기 구성, 동일한 반응기 온도 (165℃), 동일한 수소 농도 (4ppm), 및 동일한 에틸렌 전환율 (90% (Q^T))을 사용하여 컴퓨터 시뮬레이션되었고, [α-올레핀/에틸렌] 비율을 조정하여 실시예 10과 동일한 분지 빈도 (약 16 C_6/1000C)를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성시켰다. 표 9가 주어진 바와 같이, 실시예 10은 비교예 10에 비해 개선된 용액 중합 공정, 즉 개선된 '% 감소된 [- 올레핀/에틸렌]' 비율 결과를 특징으로 한다는 것이 명백하다. 정확하게, 실시예 10의 $[\alpha\text{-올레핀/에틸렌}]^A$의 중량비는 비교예 10s의 $[\alpha\text{-올레핀/에틸렌}]^C$의 중량비에 비해 83.8% 더 낮았다 (즉, 개선됨):

[0395]
$$\%\text{감소된}\left[\frac{\alpha-\text{ 올레핀}}{\text{에틸렌}}\right] = 100 \times \left\{\frac{\left(\frac{\alpha-\text{올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^A - \left(\frac{\alpha-\text{올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^C}{\left(\frac{\alpha-\text{ 올레핀}}{\text{에틸렌}}\right)^C}\right\} \le -70\%$$

[0396] 여기서 위첨자 ^{A}는 촉매 성분 A (화학식 (I))를 나타내고 위첨자 ^{C}는 촉매 성분 C (화학식 (II))를 나타낸다. 또한, 가교된 메탈로센 촉매 배합물은 "% 개선된 M_w"를 생성하였다. 정확하게, 실시예 10의 중량 평균 분자량(M_w^A)은 비교예 10s (M_w^C)의 중량 평균 분자량에 비해 73.6% 더 높았다 (즉, 개선됨):

[0397] % 개선된 $M_w = 100 \times (M_w^A - M_w^C)/M_w^C$

[0398] % 개선된 M_w = 100 x (82720 - 47655)/47655 = 73.6%.

[0399] 유사하게, 표 9 또한 가교된 메탈로센 촉매 제제(CpF-2)를 사용하여 제조된 실시예 11의 용액 중합 조건을 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (PIC-1)를 사용하여 시뮬레이션된 비교예 10와 비교한다. 동일한 반응기 구성, 동일한 반응기 온도 (165℃), 동일한 수소 농도 (6ppm), 및 동일한 에틸렌 전환율 (85% (QT))을 사용하여 실시예 11을 제조하고 비교예 11을 시뮬레이션하였고, [α-올레핀/에틸렌] 비율을 조정하여 분지 빈도 (약 21.5 C_6/1000C)를 갖는 에틸렌 혼성중합체 생성물을 생성시켰다. 실시예 11의 $[\alpha\text{-올레핀/에틸렌}]^A$ 중량비는 비교예 11s의 $[\alpha\text{-올레핀/에틸렌}]^C$에 비해 72.7% 더 낮았다 (개선됨). 또한, 실시예 11 (M_w^A)의 중량 평균 분자량은 표

9에 나타낸 바와 같이 비교예 11s (M_w^C)의 중량 평균 분자량에 비해 199% 더 높았다 (개선됨).

[0400] 표 10은 표 9와 비교하여 더 높고 더 낮은 반응기 온도에서의 용액 중합 공정 데이터를 요약한다. 예를 들어, 190℃반응기 온도에서, 실시예 12는 시뮬레이션 비교예 12와 비교될 수 있다. 실시예 12의 [α-올레핀/에틸렌]^A 중량비는 비교예 12s의 [α-올레핀/에틸렌]^C 중량비에 비해 90.8% 더 낮았다 (개선됨). 또한, 실시예 12 (M_w^A)의 중량 평균 분자량은 표 10에 나타낸 바와 같이 비교예 12s (M_w^C)의 중량 평균 분자량에 비해 70.4% 더 높았다 (개선됨).

[0401] 표 10에서, 실시예 13은 143℃의 반응기 온도에서 시뮬레이션 비교예 13과 비교될 수 있다. 실시예 13의 [α-올레핀/에틸렌]^A 중량비는 비교예 13s의 [α-올레핀/에틸렌]^C 에 비해 88.9% 더 낮고 (개선됨) 실시예 13의 중량 평균 분자량 (M_w^A)은 182%였다 비교예 13s (M_w^C)의 중량 평균 분자량에 비해 더 높았다 (개선된).

[0402] 표 11A 및 11B는 실시예 14 및 비교예 14의 이중 반응기 용액 중합 조건을 비교한다. 표 11A는 반응기 1 공정 조건을 개시하고, 표 11B는 반응기 2 공정 조건을 개시한다. 실시예 14는 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 합성된 제 1 에틸렌 혼성중합체 및 가교되지 않은 단일 부위 촉매를 사용하여 합성된 제 2 에틸렌 혼성중합체를 함유하는 이중 반응기 에틸렌 혼성중합체 생성물이었다. 비교예 14는 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체 둘 다가 가교되지 않은 단일 부위 촉매를 사용하여 합성된 비교예 이중 반응기 에틸렌 혼성중합체 생성물이었다. 표 11A는 반응기 온도 (118.7℃±0.7%) 및 에틸렌 전환율 (80.0%)이 실시예 14 및 비교예 14에 대해 동일함을 나타낸다. 그러나, 가교된 메탈로센 촉매 제제의 경우, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제의 2.76 중량 분율에 비해, 반응기 1에서 87.3% 더 낮은 (α-올레핀/에틸렌) 중량 분율, 즉 0.35 중량 분율이 사용되었다. 또한, 사용된 수소의 양은 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 비해 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용할 때 3 배 더 높았다. 통상의 기술자는 수소가 올레핀 중합에서 Mw (또는 용융 지수)를 제어하는데 사용된다는 사실, 즉 수소가 고분자의 전파를 종결시키고 에틸렌 혼성중합체의 분자량을 감소시키는데 매우 효과적이라는 사실을 인지하고있다.

[0403] 표 12는 SEC 디컨볼루션 결과, 즉 이중 반응기 실시예 14 및 비교예 14를 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체로 디콘볼루션한 결과를 요약한다. 표 12는 제 1 에틸렌 혼성중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)이 실시예 14 및 비교예 14와 유사하였고, 즉 249,902 Mw 실시예 14 및 275,490 Mw 비교예 14이며; Mw에서의 이러한 유사성은 3 ppm의 수소가 전자를 생성하는데 사용되고 수소가 후자를 생성하는데 사용되지 않았음에도 불구하고 발생하였다. 다시 말해서, 표 12 데이터에 따르면, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 비해 일정한 중합 온도, 에틸렌 전환 및 수소 농도에서 더 높은 분자량의 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 것이 명백하였다.

[0404] 표 12는 또한 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제, 즉 22.9 BrF (C_6/1000C)에 비해, 가교된 메탈로센 촉매 제제가 제 1 에틸렌 혼성중합체에 더 많은 α-올레핀을 혼입하는 것, 즉 27.8 BrF (C_6/1000C) 실시예 14를 보여준다; 표 11A에 나타낸 바와 같이, 분지 빈도의 이러한 차이는 후자를 기준으로 전자를 생성하기 위해 훨씬 적은 양의 α-올레핀을 사용하더라도 발생 하였음을 주목한다. 다시 말해, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 비해 α-올레핀을 전파하는 거대분자에 도입하는 데 훨씬 더 효율적이다.

[0405] 도 5는 실시예 14 및 비교예 14의 SEC 결정된 분자량 분포 및 분자량의 함수로서 GPC-FTIR 결정된 분지 빈도를 비교한다. 실시예 14의 분지 분포 곡선 (BrF)은 제 1 에틸렌 혼성중합체, 즉 27.8 C6/1000C (제 1 에틸렌 혼성중합체 밀도 0.8965 g/cc) 및 제 2 에틸렌 혼성중합체, 즉 0.924 C_6/1000C (0.9575 g/cc)의 α-올레핀 함량에서 큰 차이를 보여준다. 이러한 혼성중합체 밀도의 큰 차이, 즉 $\Delta\rho$= 0.0610 g/cc = ($\rho^2-\rho^1$), 여기서 ρ^2는 제 2 에틸렌 혼성중합체의 밀도이고 ρ^1은 제 1 에틸렌 혼성중합체의 밀도이며, 실시예 14는 반응기 1 및 2에 사용된 상이한 촉매뿐만 아니라 병렬 반응기 모드로 제조되었다는 사실을 반영한다. 높은 $\Delta\rho$'는 여러 최종 용도에 유리하며, 비제한적인 예로는 필름 인성을 유지하거나 개선하면서 필름 강성을 높일 수 있다. 대조적으로, 표 12에 도시된 바와 같이, 비교예 14의 $\Delta\rho$는 차수(order)가 낮았다 (즉, 0.0062 g/cc).

[0406] 도 6은 실시예 4의 실험적으로 측정된 SEC 크로마토그램의 3 가지 성분, 즉 제 1 에틸렌 혼성중합체, 제 2 에틸렌 혼성중합체 및 제 3 에틸렌 혼성중합체로의 디콘볼루션을 도시한다. 실시예 4는 표 13에 특성화되어 있다.

실시예 4는 제 3 반응기의 부피가 2.2 리터인 가교된 메탈로센 촉매 제제 (CpF-2)를 사용하여 용액 파일럿 플랜트 (상기 기술된)에서 제조되었다. 보다 명확하게 말하면, 에틸렌 혼성중합체 생성물을 제조함에 따라 실시예 4는 하기 전체 값을 가졌다: SEC에 의해 측정시 0.87 dg/분의 I2, 0.9112 g/cc 및 105449 M_w (7.53 M_w/Mn)의 밀도. 도 6 및 표 13에 도시된 바와 같이, 실시예 4는: M_w가 230042이고 분지 함량이 16.3 C_6/1000C 인 제 1 에틸렌 혼성중합체 37 중량%, M_w가 22418이고 분지 함량이 21.3 C_6/1000C 인 제 2 에틸렌 혼성중합체 57 중량%; M_w가 22418이고 분지 함량이 21.3 C_6/1000C 인 6 중량%의 제 3 에틸렌 혼성중합체 (분지 함량은 GPC-FTIR 데이터를 분해함으로써 결정됨). 제 1, 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체의 분자량 분포는 플로리 분포, 즉 Mw/Mn = 2.0으로 특징지어졌다. 표 13은 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하는 용액 파일럿 플랜트에서 생성된 2 개의 추가 샘플, 실시예 5 및 6을 개시한다. 실시예 5 및 6의 SEC 및 GPC-FTIR 곡선은 또한 표 13에 나타낸 바와 같이, 제 1, 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체로 디콘볼루션되었다.

[0407] 연속 중합 장치 (Continuous Polymerization Unit, CPU)

[0408] 소규모 연속 용액 중합이 연속 중합 유닛, 이하 CPU에서 수행되었다. 이들 실험은 하나의 반응기에서 가교된 메탈로센 촉매 제제 (성분 A, CpF-1 함유)와 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (성분 C, PIC-1 함유)의 성능을 비교한다.

[0409] CPU의 단일 반응기는 71.5 mL 연속 교반된 CSTR이고, 중합은 160℃에서 수행되었고 반응기 압력은 약 10.5 MPa였다. CPU는 20mL 상류 혼합 챔버를 포함하였고, 이는 하류 중합 반응기보다 5℃ 낮은 온도에서 작동되었다. 상류 혼합 챔버를 사용하여 에틸렌, 선택적인 α-올레핀 및 공정 용매의 일부를 예열하였다. 촉매 공급 물 및 잔류 용매를 연속 공정으로서 중합 반응기에 직접 첨가하였다. 중합 반응기로의 총 유속은 27 mL/분으로 일정하게 유지되었다. 가교된 메탈로센 촉매 제제의 성분 (성분 A, 성분 M, 성분 B 및 성분 P)을 연속 중합 공정을 유지하기 위해 중합 반응기에 직접 첨가하였다. 더 구체적으로: 성분 A 및 성분 B를 자일렌에서 예비 혼합하여 반응기에 직접 주입하고; 성분 M 및 선택적으로 성분 P를 공정 용매 중에서 예비 혼합하고 반응기에 직접 주입하였다. 비교예 실험에서, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제의 성분 (성분 C, 성분 M, 성분 B 및 성분 P)을 연속 중합 공정을 유지하기 위해 중합 반응기에 직접 첨가하였다. 더 구체적으로: 성분 C 및 성분 B를 자일렌에서 예비 혼합하여 반응기에 직접 주입하고; 성분 M 및 선택적으로 성분 P를 공정 용매 중에서 예비 혼합하고 반응기에 직접 주입하였다. 실시예에서, 사용된 성분 A는 CpF-1[$(2,7\text{-}tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)HfCl_2$]이었다. 비교예에서, 사용된 성분 C는 PIC-1 ($[Cp[(t\text{-}Bu)_3PN]TiCl_2]$)이었다. 성분 M, B 및 P는 각각 메틸 알루미녹산 (MMAO-07), 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트 및 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀이었다. 주입시, 촉매는 에틸렌 및 선택적인 α-올레핀 공단량체의 존재하에 (중합 반응기 내에서) 현장에서 활성화되었다. 성분 [M]을 첨가하여 ([M]/[A]) 또는 ([M]/[C])의 몰비가 약 80이 되도록하고; 성분 B를 ([M]/[A]) 또는 ([M]/[C])의 몰비가 약 1.0이 되도록 첨가하고; 성분 P는 ([P]/[M])의 몰비가 약 0.4가되도록 첨가되었다.

[0410] 보정된 열 질량 유량계에 의해 에틸렌을 반응기에 공급하고 중합 반응기 전에 반응 용매에 용해시켰다. 중합 반응기에 들어가기 전에 선택적인 α-올레핀 (공단량체, 즉 1-옥텐)을 에틸렌과 예비 혼합하였고, (1-옥텐)/(에틸렌) 중량비는 0 내지 약 6.0으로 변화하였다. 반응기 내 에틸렌 농도가 약 7 내지 약 15 중량%가 되도록 에틸렌을 반응기에 공급하고; 여기서 중량%는 에틸렌의 중량을 반응기 내용물의 총 중량으로 나눈 값이다. 내부 반응 온도는 중합 매질에서 열전대에 의해 모니터링되었고 목표 설정 점 ± 0.5℃에서 제어되었다. 용매, 단량체 및 공단량체 스트림은 모두 반응기에 들어가기 전에 CPU 시스템에 의해 정제되었다.

[0411] 에틸렌 전환율, QCPU, 즉 에틸렌 전환율은 온라인 가스 크로마토그래프 (GC)에 의해 결정되었고, [L/(mmol·min)] 차원을 갖는 중합 활성 K_p^{CPU}는 다음과 같이 정의되었다 :

[0412]
$$K_p^{CPU} = Q^{CPU}\left(\frac{1 - Q^{CPU}}{[catalyst]\ x\ HUT^{CPU}}\right)$$

[0413] 여기서 HUT^{CPU}는 분(min)의 차원을 갖는 중합 반응기에서 왕복 공간 속도 (Hold Up Time)이고; [촉매]는 티타늄 또는 하프늄의 mmol/L로 표현된 중합 반응기 내 촉매의 농도였다. CPU 실험에서, QCPU는 약 90%로 일정하게 유지되었고 HUT^{CPU}는 약 2.5 분으로 일정하게 유지되었다. 반응기의 하류에서 압력을 대기압으로 감소시켰다. 에틸렌 혼성중합체 생성물을 공정 용매에서 슬러리로서 회수 한 후, 특성화 전에 진공 오븐에서 증발 건조시켰다.

[0414] 대략 일정한 용융 지수 및 밀도에서 에틸렌 혼성중합체 생성물을 합성하도록 CPU 조건을 조정하였다; 보다 구체적으로, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여 에틸렌 혼성중합체 생성물을 합성하고, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 합성하였다. 표 14의 각 행에 나타낸 바와 같이, 가교 메탈로센 촉매 제제로 생성된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 M_w^A와 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용하여 생산된 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물의 M_w^C를 비교할 때 '% 개선된 Mw'는 10% 이상이었다 .

[0415] 표 15에 도시된 바와 같이, 에틸렌 혼성중합체 생성물이 목표 밀도로 생성되도록 반응기의 (α-올레핀/에틸렌) 중량비를 조정해야했다. 더 명확하게 하기 위해, 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용하여에틸렌 혼성중합체 생성물을 목표 밀도로 합성하기 위해 (α-올레핀/에틸렌)^{A}가 요구되었다; 비가교 단일 부위 촉매 제제를 사용하여(α-올레핀/에틸렌)^{C}는 목표 밀도에서 비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물을 합성하기 위해 요구되었다. 표 15의 각 행에 나타낸 바와 같이, 가교된 메탈로센 촉매 제제는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 비해 개선된(감소된) [α-올레핀/에틸렌] 중량비에서 상기 연속 용액 중합 공정을 진행하였으며, 즉% 감소된 [α-올레핀/에틸렌] 중량비는 -70% 이상이었다.

[0416] 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 20은 또한 전술한 CPU 상에서 제조되었다. 실시예 20은 CpF-2 ((2,7-$tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)HfMe_2$)를 함유하는 가교된 메탈로센 촉매 제제의 특성이 본질적으로 탄성인 저밀도 생성물을 생성하는 능력을 입증하며, 즉 실시예 20은 다음과 같이 특성분석되었다: 0.8567 g/cc, 72.9 BrF C_6/1000C, 14.6 몰% 1-옥텐 및 40.6 중량%의 1-옥텐.

[0417] <u>단층 필름</u>

[0418] 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1 및 2 및 비교예 15 및 16의 단층 취입 필름 샘플을 표 16에 개시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 1 및 2는 앞서 설명되었다; 비교예 15 및 16은 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제(PIC-1)을 R1 및 R2 (직렬 모드)에 주입함으로써 생성된 파일럿 플랜트 샘플이었다. 단층 취입 필름을, 2.5 인치 (6.45 cm) 배럴 직경, 24/1 L/D (배럴 길이/배럴 직경), 배리어 스크류; 35 mil (0.089cm) 다이 갭을 갖는 저압 4 인치 (10.16cm) 다이 및 Western Polymer Air 링이 장착된 글로스터 압출기에서 제조하였다. 압출기에는 20/40/60/80/20 메쉬 스크린 팩이 장착되었다. 약 1.0 mil (25.4 m) 두께의 취입 필름을 압출기 스크류 속도를 조정함으로써 약 100 lb/hr (45.4 kg/hr)의 일정한 출력 속도로 제조하고; 냉각 공기를 조절함으로써 프로스트(frost) 라인 높이 (FLH)를 16 내지 18 인치 (40.64 내지 45.72cm)로 유지하였다. 추가적인 취입 필름 처리 조건은 표 16에 개시되어 있다.

[0419] 표 16을 감안할 때, 실시예 1 및 2의 취입된 필름 압출기 압력은 비교예 15 및 16에 비해 -16% 내지 -29% 더 낮았다는 것이 명백하다. 취입 필름 압출기 압력이 낮을수록 취입 필름 라인의 출력 (lb/hr)이 압출기 압력에 의해 제한될 수 있기 때문에 이점이 있었다. 또한, 실시예 1 및 2의 압출기 증폭(amp)은 비교예 15 및 16에 비해 -10% 내지 -26% 더 낮았다. 하부 취입 필름 압출기 증폭은 본 명세서에 개시된 에틸렌 혼성중합체 제품이 사용되는 경우 취입 필름 라인의 전력 소비가 감소될 수 있기 때문에 이점이있다.

[0420] 단층 필름의 물리적 특성은 실시예 1 및 2 및 비교예 15 및 16의 선택된 물리적 특성과 함께 표 17에 개시되어 있다. 취입 필름 변환 공정에서 용융 강도가 높은 에틸렌 혼성중합체 생성물이 유리하였다. 즉, 취입 필름 출력은 취입 필름 기포 불안정성에 의해 빈번하게 제한되고 수지 용융 강도가 증가함에 따라 기포 안정성이 개선된다. 실시예 1 및 2의 용융 강도 (센티-뉴턴 (cN)로 측정)는 비교예 15 및 16에 비해 25% 내지 65% 더 높았다. 실시예 1 및 2의 유동 활성화 에너지 (kJ/mol)는 비교예 15 및 16에 비해 42% 내지 66% 더 높았다. 이러한 수지는 압출 온도의 변화에 더 잘 반응하기 때문에 더 높은 유동 활성화 에너지가 바람직하다. 높은 유동 활성화 에너지가 주어지면, 압출 온도의 주어진 증가에 따라 수지 점도가 더 빠르게 감소한다 (압출기 압력 및 증폭 감소).

[0421] 바람직한 필름 물리적 특성은 필름 광학 특성, 예를 들어 필름 광학 특성, 낮은 필름 헤이즈 및 높은 필름 광택 45° 을 포함한다. 소비자가 폴리에틸렌 필름으로 포장 된 품목을 구입할 때 광학 특성이 중요한다. 보다 정교하게, 더 나은 접촉 및/또는 투명성을 갖는 패키지는 더 낮은 내부 필름 헤이즈 및 더 높은 필름 광택 또는 스파클을 가질 것이다. 필름의 광학 특성은 소비자의 제품 품질에 대한 인식과 관련이 있다. 표 17을 감안할 때, 실시예 1 및 2의 헤이즈는 비교예 15 및 16에 비해 -40% 내지 -45% 더 낮았으며 (개선됨), 그리고; 실시예 1 및 2의 필름 광택 45° 는 비교예 15 및 16에 비해 16% 내지 21% 더 높았다 (개선됨). 추가 블로운 필름 물리적 특

성은 표 17에 요약되어 있다.

[0422] 다층 필름

[0423] 다층 필름은 Brampton Engineering (Brampton ON, Canada)에서 시판되는 9 층 라인에서 제조되었다. 제조된 9 층 필름의 구조는 표 18에 제시되어있다. 층 1은 시험중인 밀봉 제 수지를 함유하였다. 보다 구체적으로, 층 1은 밀봉 제 수지 91.5 중량%, 안티 블록 마스터 뱃치 2.5 중량%, 슬립 마스터 뱃치 3 중량% 및 가공 보조제 마스터 뱃치 3 중량%를 함유하여 층 1이 6250 ppm의 안티블록 (실리카 규조토), 1500 ppm의 슬립 (유 르카 미드) 및 1500 ppm의 가공 보조제 (플루오로 중합체 화합물)를 함유하였다; 첨가제 마스터 뱃치 캐리어 수지는 LLDPE 로서, 약 2 용융 지수 (I2) 및 약 0.918 g/cc였다. 층 1은 내부 필름, 즉 다층 필름이 취입된 필름 라인 상에 생성될 때 기포 내부에 있다. 9 층 필름의 총 두께는 3.5 mil로 일정하게 유지되었다; 층 1의 두께는 0.385mil (9.8㎛), 즉 3.5mil의 11%였다 (표 18). 층 1-4 및 6-8은 SURPASS FPs016-C, 약 0.917 g/cc의 밀도 및 약 0.60 dg/min의 용융 지수 (I2)를 갖는 NOVA Chemicals Corporation으로부터 입수 가능한 에틸렌/1-옥텐 공중합체를 함유하였다. 층 4, 6 및 8은 또한 밀도가 0.912 g/cc이고 용융 지수 (I2)가 2.7 dg/min 인 DuPont Packaging & Industrial Polymers로부터 입수 가능한 말레산 무수물 그라프트된 LLDPE를 20 중량%의 Bynel 41E710을 함유하였다. 층 5 및 9는 1.1 dg/분의 용융 지수 (I2)를 갖는 BASF Corporation으로부터 입수 가능한 Ultramid C40L 나일론 a (폴리아미드 6/66)을 함유하였다. 다층 다이 기술은 팬케이크 다이, FLEX-STACK 공압출 다이 (SCD)로 이루어졌으며, 플레이트의 양측에 유로가 기계 가공되었으며, 다이 툴링 직경은 6.3 인치이며, 본 명세서에서 다이 갭은 85- mil을 일관되게 사용하고, 2.5의 블로우-업 비율 (BUR)로 필름을 제조하고 라인의 출력 속도를 250 lb/hr로 일정하게 유지하였다. 9 개의 압출기 사양은 다음과 같다: 1.5-인치 직경, 30/1 길이/직경 비율, 단일 플라이트가 있는 7-폴리에틸렌 스크류 및 Madddox 믹서, 2-나일론 스크류, 압출기는 공냉식이며 20-H.P. 모터 및 모든 압출기에는 중량 측정 블렌더가 장착되었다. 닙(nip) 및 붕괴 프레임은 닙 바로 아래에 Decatex 수평 진동 운반 오프 및 진주 냉각 슬랫을 포함했다. 라인에는 터렛 와인더와 진동 슬리터 나이프가 장착되었다. 표 19에는 사용된 온도 설정이 요약되어 있다. 모든 다이 온도는 일정한 480 °F로 유지되었고, 즉, 층 섹션, 맨드릴 바닥, 맨드릴, 내부 립(lip) 및 외부 립.

[0424] 최종 사용자는 종종 여러 필름 속성의 개선 및/또는 특정 균형을 원한다. 비제한적인 예는 광학 특성, 주어진 밀도에 대한 융점, 열 밀봉 및 핫 택 특성 등을 포함한다. 패키징 산업 내에서, 필름의 열 밀봉 및 핫 택 특성을 개선할 필요가 있다. 예를 들어, 강성, 인성 및 광학적 특성과 같은 다른 필름의 물리적 특성을 유지하거나 개선하면서 밀봉 개시 온도 (SIT)를 낮추고 핫 택 윈도우를 넓히는 것이 특히 바람직하다.

[0425] 표 20은 (i) 내지 (iv)로 코딩 된 4 개의 9 층 필름의 냉간 밀봉 데이터 및 밀봉 개시 온도 (SIT)를 개시한다. 밀봉제 층인 필름 (i)의 층 1은 다음의 이원 블렌드를 함유하였다: 실시예 1 70 중량% 및 비교예 5 30 중량%; 후자는 SCLAIR FP120 (0.920 g/cc 및 1.0 I2)이고; 층 1은 또한 전술 한 바와 같은 첨가제를 함유하였다. 필름 (i)의 층 1은 약 0.909 g/cc의 혼합 밀도를 가졌다. 놀랍게도, 도 7에 도시된 바와 같이, 필름 (i) 및 비교예 필름 (ii)의 냉간 밀봉 곡선은 본질적으로 동일하였다; 필름 (ii)의 층 1이 0.906 g/cc이기 때문에 놀랍다. 또한, 표 20에 나타낸 바와 같이, 필름 (i) 및 (ii)의 SIT는 각각 본질적으로 동일하다 (즉, 92.4 및 92.2℃층 1 밀도, 즉 0.909 g/cc 대 0.906 g/cc의 차이를 고려할 때 다시 놀랍다. 보다 명확하게 하기 위해, 폴리에틸렌 필름 기술은 필름 (즉, 밀봉 제 층) 밀도가 증가함에 따라 밀봉 개시 온도 (SIT)가 증가하는 많은 예들이 있다; 도 7은 이러한 경향, 즉 0.914 g/cc의 층 1 밀도를 갖는 필름 (iv)의 냉간 밀봉 곡선이 더 높은 온도로 이동하여 102.5℃의 SIT의 SIT를 초래함을 입증한다 (표 20).

[0426] 도 7 및 표 20은 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물의 적어도 2 가지 장점, 구체적으로 다음을 입증한다: (a) 일정한 SIT에서, 밀도가 더 높은 필름 (또는 층)이 바람직하되 (필름 (i)), 이 필름이 저밀도 비교예 필름에 비해 패키징 장비를 통해 더 견고하고보다 쉽게 처리되기 때문이다; (b) 본 명세서에 개시된 에틸렌 혼성중합체 생성물은 고밀도 LLDPE로 희석될 수 있으며, 즉 실란트 수지 제제의 전체 비용이 감소될 수 있다.

[0427] 제품 (액체, 고체, 페이스트, 부품 등)이 파우치 형 패키지 내부에 적재되고 밀봉되는 고속 수직 및 수평 형태 충전 밀봉 공정에서 특정 핫 택 특성이 요구된다. 예를 들어, 포장 산업은 넓은 핫 택 윈도우 (hot tack window)를 갖는 밀봉 제 수지를 필요로한다. 즉, 이러한 수지는 다양한 파라미터가 포장 장비에서 변화함에 따라 지속적으로 누출 방지 패키지를 생성한다. 또한, 핫 택 개시 온도 (HTO (C))는 가능한 최저 온도에서 발생하는 것이 바람직하다. 밀봉 강도가 고온에서 충분한 상태를 유지하도록 고온 핫 택이 또한 바람직하다. 열악한 점착 특성으로 인해 포장 라인 제품 속도가 종종 제한된다.

[0428] 표 21은 핫-택 데이터, 핫택 개시 (HTO) 온도 및 9-층 필름이 실패한 방식에 대한 설명을 개시한다. 놀랍게도,

필름 (iii) 및 (ii)의 HTO 온도는 유사하였고, 즉 각각 86.3 및 86.8℃이었다. 놀랍게도 층 1 밀도의 차이, 즉 각각 0.913 및 0.906 g/cc가 주어졌다. 이것은 폴리에틸렌 필름 기술이 필름 (또는 층) 밀도가 증가함에 따라 필름 (또는 층)의 HTO 온도가 증가한다는 것을 개시하기 때문에 놀랍다. 실시예 5를 포함하는 필름 (iii) 및 비교예 15를 포함하는 필름 (ii)에 대한 핫 택 곡선이 도 8에 도시되어있다. 실시예 5 (필름 (iii))의 밀도는 더 높았지만, 실시예 5의 핫 택 윈도우의 폭은 비교예 15 (필름 (ii))와 유사하였다.

[0429] [표 1]

비교예에 대한 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1-6 의 FTIR 불포화 및 불포화 비율 UR

샘플	내부 불포화 /100C	측쇄 불포화 /100C	말단 불포화 /100C	총 불포화 /100C	UR = $(SC^U-T^U)/T^U$
실시예 1	0.011	0.006	0.008	0.025	-0.25
실시예 2	0.011	0.006	0.007	0.024	-0.14
실시예 3	0.014	0.009	0.009	0.032	0.00
실시예 4	0.025	0.018	0.019	0.062	-0.05
실시예 5	0.026	0.018	0.020	0.064	-0.10
실시예 6	0.027	0.017	0.020	0.064	-0.15
비교예 Q1	0.014	0.012	0.011	0.037	0.091
비교예 Q2	0.017	0.016	0.015	0.048	0.067
비교예 Q3	0.015	0.013	0.012	0.040	0.083
비교예 Q4	0.013	0.011	0.010	0.034	0.100
비교예 R[a]	0.0133 ±0.0055	0.0140 ±0.0077	0.0057 ±0.0010	0.0330 ±0.0046	1.349 ±0.907
비교예 S[b]	0.0056 ±0.0024	0.0034 ±0.0023	0.0028 ±0.0015	0.0118 ±0.0026	0.1833 ±0.0550
비교예 1[c]	0.0209 ±0.0037	0.0031 ±0.0010	0.0056 ±0.0006	0.0296 ±0.0041	-0.4374 ±0.1698
비교예 2[d]	0.0133 ±0.0023	0.0027 ±0.0006	0.0053 ±0.006	0.0213 ±0.0032	-0.5000 ±0.1000
비교예 T[e]	0.0029 ±0.0024	0.0031 ±0.0014	0.0091 ±0.0037	0.0152 ±0.0052	-0.6600 ±0.1306
비교예 U	0.003	0.002	0.006	0.011	-0.667
비교예 3[f]	0.0050 ±0.0008	0.0045 ±0.0006	0.0333 ±0.0107	0.0428 ±0.0099	-0.8548 ±0.0427
비교예 4[g]	0.0071 ±0.0008	0.0043 ±0.0015	0.0320 ±0.0068	0.0434 ±0.0080	-0.8633 ±0.0470
비교예 5[h]	0.0050 ±0.0016	0.0065 ±0.0015	0.0492 ±0.0025	0.0607 ±0.0034	-0.8687 ±0.0296
비교예 V[i]	0.0046 ±0.0029	0.0032 ±0.0015	0.0254 ±0.0039	0.0332 ±0.0044	-0.8737 ±0.0663

[0430]

[0431] [a] 비교예 R(Affinity)의 7개 샘플의 평균;

[0432] [b] 비교예 S(Enable)의 9개 샘플의 평균:

[0433] [c] 비교예 1의 61개 샘플의 평균;

[0434] [d] 비교예 2의 3개 샘플의 평균;

[0435] [e] 비교예 T(Exceed)의 48개 샘플의 평균;

[0436] [f] 비교예 3의 4개 샘플의 평균

[0437] [g] 비교예 4의 21개 샘플의 평균;

[0438] [h] 비교예 5의 137개 샘플의 평균;

[0439] [i] 비교예 V(Elite)의 25개 샘플의 평균

[0440] [표 2a]

검출 불가능한 수준의 장쇄 분지(LCB)를 함유하는 기준 수지(선형 에틸렌 중합체)

기준 수지	Mv (g/mole)	[η] (dL/g)	M_w/M_n	A	SCBD CH_3#/1000C	ZSV (poise)
수지 1	1.06E+05	1.672	2.14	1.9772	10.5	7.81E+04
수지 2	1.11E+05	1.687	2.00	1.9772	11.2	7.94E+04
수지 3	1.06E+05	1.603	1.94	1.9772	15.9	7.28E+04
수지 4	1.07E+05	1.681	1.91	1.9772	11.0	8.23E+04
수지 5	7.00E+04	1.192	2.11	1.9772	13.7	1.66E+04
수지 6	9.59E+04	1.497	1.88	1.9772	12.6	5.73E+04
수지 7	1.04E+05	1.592	1.85	1.9772	12.8	6.60E+04
수지 8	5.09E+04	0.981	2.72	2.1626	0.0	6.42E+03
수지 9	5.27E+04	0.964	2.81	2.1626	0.0	6.42E+03
수지 10	1.06E+05	1.663	1.89	1.1398	13.3	7.69E+04
수지 11	1.10E+05	1.669	1.81	1.1398	19.3	7.31E+04
수지 12	1.07E+05	1.606	1.80	1.1398	27.8	6.99E+04
수지 13	6.66E+04	1.113	1.68	2.1626	17.8	1.39E+04
수지 14	6.62E+04	1.092	1.76	2.1626	21.4	1.45E+04
수지 15	6.83E+04	1.085	1.70	2.1626	25.3	1.44E+04
수지 16	7.66E+04	1.362	2.51	2.1626	4.0	3.24E+04
수지 17	6.96E+04	1.166	2.53	2.1626	13.9	2.09E+04
수지 18	6.66E+04	1.134	2.54	2.1626	13.8	1.86E+04
수지 19	5.81E+04	1.079	2.44	2.1626	5.8	1.10E+04
수지 20	7.85E+04	1.369	2.32	2.1626	3.7	3.34E+04
수지 21	6.31E+04	1.181	2.26	2.1626	4.3	1.61E+04
수지 22	7.08E+04	1.277	2.53	2.1626	3.6	2.58E+04
수지 23	9.91E+04	1.539	3.09	2.1626	14.0	8.94E+04
수지 24	1.16E+05	1.668	3.19	2.1626	13.3	1.32E+05
수지 25	1.12E+05	1.689	2.71	2.1626	12.8	1.38E+05
수지 26	1.14E+05	1.690	3.37	2.1626	8.0	1.48E+05
수지 28	1.00E+05	1.547	3.33	2.1626	14.1	9.61E+04
수지 30	1.04E+05	1.525	3.73	2.1626	13.4	1.10E+05
수지 31	1.10E+05	1.669	3.38	2.1626	8.7	1.26E+05
수지 32	1.09E+05	1.539	3.42	2.1626	13.4	1.07E+05
수지 33	8.04E+04	1.474	5.29	2.1626	1.7	7.60E+04
수지 34	8.12E+04	1.410	7.64	2.1626	0.9	9.11E+04
수지 35	7.56E+04	1.349	9.23	2.1626	1.0	9.62E+04
수지 36	7.34E+04	1.339	8.95	2.1626	1.1	1.00E+05
수지 37	1.01E+05	1.527	3.76	2.1626	13.3	1.11E+05

[0441]

[0442] [표 2b]

검출 불가능한 수준의 장쇄 분지(LCB)를 함유하는 기준 수지(선형 에틸렌 중합체)의 장쇄 분지 인자(LCBF)

기준 수지	Log ZSV_c (log(poise))	Log IV_c log(dL/g)	S_h (무차원)	S_v (무차원)	LCBF (무차원)
수지 1	4.87E+00	2.46E-01	-5.77E-02	-1.21E-02	3.49E-04
수지 2	4.90E+00	2.52E-01	-5.39E-02	-1.13E-02	3.05E-04
수지 3	4.87E+00	2.41E-01	-2.46E-02	-5.16E-03	6.33E-05
수지 4	4.93E+00	2.50E-01	-9.46E-03	-1.99E-03	9.41E-06
수지 5	4.20E+00	1.07E-01	-6.37E-02	-1.34E-02	4.26E-04
수지 6	4.78E+00	2.04E-01	5.83E-02	1.22E-02	3.57E-04
수지 7	4.85E+00	2.31E-01	-1.73E-03	-3.65E-04	3.16E-07
수지 8	3.69E+00	-8.43E-03	-2.17E-02	-4.55E-03	4.93E-05
수지 9	3.68E+00	-1.58E-02	1.21E-04	2.44E-05	1.47E-09
수지 10	4.91E+00	2.38E-01	2.19E-02	4.60E-03	5.04E-05
수지 11	4.90E+00	2.48E-01	-2.96E-02	-6.21E-03	9.17E-05
수지 12	4.88E+00	2.42E-01	-1.99E-02	-4.19E-03	4.17E-05
수지 13	4.21E+00	9.14E-02	2.36E-02	4.96E-03	5.86E-05
수지 14	4.21E+00	9.22E-02	1.89E-02	3.97E-03	3.75E-05
수지 15	4.22E+00	1.00E-01	-9.82E-03	-2.06E-03	1.01E-05
수지 16	4.42E+00	1.44E-01	-1.23E-02	-2.59E-03	1.60E-05
수지 17	4.23E+00	1.01E-01	-4.64E-03	-9.75E-04	2.26E-06
수지 18	4.18E+00	8.91E-02	1.66E-03	3.47E-04	2.87E-07
수지 19	3.97E+00	4.73E-02	-1.09E-02	-2.29E-03	1.25E-05
수지 20	4.47E+00	1.45E-01	2.28E-02	4.78E-03	5.44E-05
수지 21	4.16E+00	8.23E-02	1.78E-02	3.73E-03	3.31E-05
수지 22	4.32E+00	1.15E-01	2.45E-02	5.14E-03	6.30E-05
수지 23	4.78E+00	2.22E-01	-2.25E-02	-4.73E-03	5.31E-05
수지 24	4.94E+00	2.56E-01	-3.13E-02	-6.57E-03	1.03E-04
수지 25	5.02E+00	2.59E-01	3.91E-02	8.21E-03	1.60E-04
수지 26	4.97E+00	2.48E-01	3.94E-02	8.27E-03	1.63E-04
수지 28	4.79E+00	2.24E-01	-3.13E-02	-6.57E-03	1.03E-04
수지 30	4.80E+00	2.18E-01	1.47E-02	3.08E-03	2.26E-05
수지 31	4.90E+00	2.44E-01	-1.40E-02	-2.94E-03	2.06E-05
수지 32	4.82E+00	2.23E-01	1.27E-02	2.66E-03	1.69E-05
수지 33	4.51E+00	1.72E-01	-6.37E-02	-1.34E-02	4.26E-04
수지 34	4.45E+00	1.52E-01	-2.68E-02	-5.62E-03	7.52E-05
수지 35	4.40E+00	1.33E-01	1.55E-02	3.26E-03	2.53E-05
수지 36	4.43E+00	1.30E-01	5.82E-02	1.22E-02	3.55E-04
수지 37	4.80E+00	2.17E-01	1.77E-02	3.71E-03	3.28E-05

[0443]

[0444] [표 3a]

에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1-3 및 비교예 1a, Q1, Q3 및 Q4의 장쇄 분지 인자(LCBF)

샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1a	비교예 Q1	비교예 Q3	비교예 Q4
Mv (g/mole)	91070	86540	87980	99100	83916	65795	78793
[η] (dL/g)	1.286	1.245	1.284	1.539	1.234	1.035	1.207
Mw/Mn	3.320	2.510	1.870	3.09	2.00	2.13	2.16
A	2.1626	2.1626	2.1626	2.1626	2.1626	2.1626	2.1626
SCB (CH_3#/1000C)	23.4	20.9	22.3	14.0	24.3	24.6	18.6
ZSV (poise)	257200	189500	179900	89432	148300	37310	158800
Log ZSV_c (log(poise))	5.22	5.19	5.28	4.78	5.17	4.55	5.17
Log IVc (log(dL/g))	0.172	0.151	0.167	0.222	0.155	0.079	0.130
S_h (무차원)	0.646	0.718	0.732	-0.022	0.681	0.417	0.799
S_v (무차원)	0.136	0.151	0.154	-0.0047	0.143	0.088	0.168
LCBF (무차원)	0.044	0.054	0.056	0.0001	0.049	0.018	0.067

[0445]

[0446] [표 3b]

비교예 R1, S1, S2, U, V2a, V2b 및 T의 장쇄 분지 인자(LCBF)

샘플	비교예 R1	비교예 S1	비교예 S2	비교예 U	비교예 V2a	비교예 V2b	비교예 T
Mv (g/mole)	89431	93207	103339	98451	101762	10425	107101
[η] (dL/g)	1.314	1.464	1.588	1.405	1.488	1.507	1.681
Mw/Mn	1.80	2.60	2.85	2.18	2.85	2.79	1.91
A	2.1626	1.9772	1.9772	1.9772	2.166	2.1626	1.9772
SCB(CH_3#/1000C)	23.3	10.9	6.5	16.1	13.7	14.1	11.0
ZSV (poise)	151100	825025	4948000	181700	142757	155400	82281
Log ZSV_c (log(poise))	5.22	5.82	6.559	5.226	5.019	5.065	4.932
Log IVc(log(dL/g))	0.179	0.190	0.216	0.187	0.208	0.215	0.250
S_h(무차원)	0.614	1.158	1.780	0.584	0.276	0.290	-0.009
S_v(무차원)	0.129	0.243	0.374	0.123	0.058	0.061	-0.002
LCBF(무차원)	0.040	0.141	0.333	0.036	0.0080	0.0088	0.0000

[0447]

[0448] [표 4]

비교예에 대한 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 1-3 의 중성자 활성화 분석(NAA), 촉매 잔류물

샘플	Hf (ppm)	Ti (ppm)
실시예 1	1.76	n.d.
실시예 2	1.98	n.d.
실시예 3	2.20	n.d.
실시예 4	1.71	n.d.
실시예 5	1.51	n.d.
실시예 6	1.38	n.d.
비교예 Q1	0.28	n.d.
비교예 Q2	0.34	n.d.
비교예 Q3	0.24	n.d.
비교예 Q4	0.24	n.d.
비교예 R[a]	n.d.	0.33 ±0.01
비교예 S[b]	n.d.	0.14
비교예 U[e]	n.d.	0.73
비교예 V[i]	n.d.	1.5 ±0.06
비교예 1[c]	n.d.	0.30 ±0.06
비교예 2[d]	0.58 ±0.07	0.17 ±0.06
비교예 3[f]	0.52 ±0.03	6.34 ±2.98
비교예 4[g]	n.d.	6.78 ±1.26
비교예 5[h]	n.d.	7.14 ±1.22

[0449]

[0450] [a] 비교예 R, Affinity의 평균

[0451] [b] 비교예 S (Enable B120)

[0452] [c] 비교예 1, NOVA Chemicals 데이터베이스 평균

[0453] [d] 비교예 2, NOVA Chemicals 데이터베이스 평균

[0454] [e] 비교예 U (Elite AT 6202)

[0455] [f] 비교예 3, NOVA Chemicals 데이터베이스 평균

[0456] [g] 비교예 4, NOVA Chemicals 데이터베이스 평균

[0457] [h] 비교예 5, NOVA Chemicals 데이터베이스 평균

[0458] [i] 비교예 V, 평균(Elite)

[0459] [표 5a]

실시예 1-3에 대한 연속 용액 공정 파라미터

[0460]

샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3
반응기 모드	직렬	직렬	단일
R1 촉매 [a]	CpF-2	CpF-2	CpF-2
R2 촉매	CpF-2	CpF-2	-
R1 촉매 (ppm)	0.85	1.02	1.47
R1 ([M[b]]/[A]) 몰비	50	50	31
R1 ([P[c]]/[M]) 몰비	0.4	0.4	0.4
R1 ([B[d]]/[A]) 몰비	1.2	1.2	1.2
R2 촉매(ppm)	0.60	0.57	n/a
R2 ([M]/[A]) 몰비	31	31	n/a
R2 ([P]/[M]) 몰비	0.4	0.4	n/a
R2 ([B]/[A]) 몰비	1.2	1.2	n/a
R3 부피(L)	2.1	2.1	2.1
ES^{R1}(%)	38	38	100
ES^{R2}(%)	62	62	0
ES^{R3}(%)	0	0	0
R1 에틸렌 농도(wt%)	9.9	10.8	14.3
R2 에틸렌 농도(wt%)	12.6	12.3	n/a
R3 에틸렌 농도(wt%)	12.6	12.3	n/a
$((1-옥텐)/ (에틸렌))^{R1}$(wt. 분율)	0.30	0.37	0.410
$((1-옥텐)/ (에틸렌))^{R2}$(wt. 분율)	0.46	0.37	n/a
(1-옥텐/에틸렌)(wt. 분율, 총)	0.324	0.263	n/a
생산 속도(kg/h)	72	70	56

[0461] [a] [(2,7-tBu_2Flu)Ph_2C(Cp)$HfMe_2$]

[0462] [b] 메틸알루미녹산(MMAO-7)

[0463] [c] 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀

[0464] [d] 트리틸 테트라키스(펜타플루오로-페닐)보레이트

[0465] [표 5b]

실시예 1-3 에 대한 연속 용액 공정 파라미터

샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3
반응기 모드	직렬	직렬	단일
R1 총 용액 속도(kg/h)	266	238	400
R2 총 용액 속도(kg/h)	284	312	250
R3 용액 속도(kg/h)	15	15	15
총 용액 속도(kg/h)[a]	550	550	650
OS^{R1} (%)	74.8	71.3	100
OS^{R2} (%)	25.2	28.7	n/a
OS^{R3} (%)	0	0	n/a
H_2^{R1} (ppm)	2.75	2.75	5.5
H_2^{R2} (ppm)	16.0	12.0	n/a
H_2^{R3} (ppm)	0	0	n/a
R1 공급 유입구 온도(°C)	30	30	30
R2 공급 유입구 온도(°C)	30	30	n/a
R3 공급 유입구 온도(°C)	130	130	130
R1 촉매 유입구 온도(°C)	21	25	30
R2 촉매 유입구 온도(°C)	36	39	n/a
R1 평균 온도(°C)	140	150	185
R2 평균 온도(°C)	180	180	n/a
R3 배출 온도(°C)	182	183	201
Q^{R1} (%)	80	80	80
Q^{R2} (%)	80	80	n/a
Q^{T} (%)	n/a	n/a	n/a

[0466]

[0467] [a] 총 용액 속도(kg/h) = (R1 총 용액 속도(kg/h)) + (R2 총 용액 속도(kg/h))

[0468] [표 6a]

에틸렌 혼성중합체 생성물, 실시예 1-6 의 특성 분석

샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 15
밀도(g/cc)	0.9045	0.9069	0.9028	0.9112	0.9134	0.9174	0.9144
I_2 (dg/min)	0.93	1.1	0.91	0.87	0.89	0.86	0.86
S.Ex.	1.58	1.52	1.44	1.73	1.75	1.74	1.54
I_{21}/I_2	57	43.5	31.1	106	111	106	42.4
M_w	91509	90425	84299	105449	99451	105774	80547
M_w/M_n	3.32	2.51	1.87	7.53	6.49	7.39	2.21
M_z/M_w	2.69	2.44	1.63	4.12	3.44	4.74	1.90
BrF C_6/1000C	23.4	20.9	22.3	18.1	15.5	14.1	16.0
Mol% α-올레핀	4.7	4.2	4.5	4.4	4.1	3.7	3.2
$CDBI_{50}$	89.3	92.4	92.5	75.2	74.7	74.1	89.9
FAE (J/mol)	48.34	54.38	59.03	44.30	44.51	45.98	n/a
MS (cN)	4.56	3.82	n/a	4.63	4.63	4.76	4.33
τ (s^{-1})	0.245	0.387	0.705	0.127	0.116	0.083	n/a

[0469]

[0470] [표 6b]

비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물, 비교예 1a-5a 및 14-16 의 특성 분석

샘플	비교예 1a	비교예 2a	비교예 3a	비교예 4a	비교예 5a	비교예 14	비교예 15	비교예 16
밀도(g/cc)	0.9162	0.9172	0.917	0.9124	0.9188	0.9059	0.9064	0.9064
I_2 (dg/min)	0.99	1.06	0.7	0.92	0.96	0.89	0.97	0.94
S.Ex.	1.27	1.45	1.4	1.24	1.34	1.66	1.24	1.42
I_{21}/I_2	30.8	41.9	34.8	23.3	32.4	90.8	26	44.3
M_w	102603	96238	106261	107517	110365	113541	107600	113161
M_w/M_n	3.08	2.65	2.99	2.51	3.65	5.52	2.96	3.42
M_z/M_w	2.32	2.14	2.05	2.14	3.16	3.55	2.30	2.93
BrF C_6/1000C	14.6	15.8	16.7	18.1	12.9	23.4	21.2	21.2
Mol% α-올레핀	2.9	3.2	3.3	3.6	2.6	4.7	4.2	4.2
$CDBI_{50}$	77.5	6.6	49.8	59.7	56.1	84.7	81.8	90.6
FAE (J/mol)	32.85	n/a	n/a	32.46	30.46	n/a	32.85	33.93
MS (cN)	2.78	3.29	5.26	7.7	6.46	n/a	6.7	6.9
τ (s^{-1})	12.9	n/a	0.467	8.37	3.09	n/a	12.9	3.27

[0471]

[0472] [표 6c]

비교예 에틸렌 혼성중합체 생성물 비교예 Q1-Q4, R1-V1 의 특성 분석

샘플	비교예 Q1	비교예 Q2	비교예 Q3	비교예 Q4	비교예 R1	비교예 S1	비교예 T1	비교예 U1	비교예 V1
밀도 (g/cc)	0.9006	0.8827	0.9013	0.9093	0.9012	0.9205	0.9187	0.9081	0.9179
I_2 (dg/min)	1.12	1.13	3.04	1.14	1.03	0.52	0.94	0.86	1.02
S.Ex.	1.45	1.47	1.4	1.48	1.41	1.56	1.11	1.34	1.33
I_{21}/I_2	33.4	37.5	31.4	36.1	30	39.6	15.8	30	30.2
M_w	83303	93355	68628	82272	83474	93531	110641	94385	98469
M_w/M_n	2	1.93	2.13	2.16	1.79	2.74	2.18	2.18	2.74
M_z/M_w	1.71	1.7	1.77	1.82	1.63	1.91	1.71	1.86	2.17
BrF C_6/1000C	24.3	38.5	24.6	18.6	23.3	10.9	13.4	16.1	14.2
Mol% α-올레핀	4.9	7.7	4.9	3.7	4.7	2.2	2.7	3.2	2.8
$CDBI_{50}$	92.1	97.6	89.4	86.7	89.2	88	70.8	86.5	57.1
FAE (J/mol)	57.12	54.68	50.67	60.64	56.60	56.82	29.59	n/a	39.50
MS(cN)	3.64	3.69	1.75	3.71	n/a	n/a	2.04	n/a	7.06
τ (s^{-1})	0.745	0.714	6.89	0.565	0.340	0.020	42.5	n/a	1.10

[0473]

[0474] [표 7a]

약 1 I_2 및 0.9175 g/cc 에서의 실시예 6 및 비교예 8 에 대한 연속 용액 공정 파라미터

샘플	실시예 6	비교예 8
반응기 모드	직렬	직렬
R1 촉매(i)	CpF-2	PIC-1
R2 촉매(ii)	CpF-2	PIC-1
밀도(g/cc)	0.9180	0.9170
용융 지수, I_2(dg/min)	0.92	1.00
응력 지수, S.Ex.	1.75	1.29
MFR, I_{21}/I_2	107	31.3
분지 빈도(C_6/1000C)	18.3	14.4
R1 촉매, (i) (ppm)	0.36	0.10
R1 ([M]/[(i)])(몰비)	31	100
R1 ([P]/[M])(몰비)	0.40	0.30
R1 ([B]/[(i)])(몰비)	1.20	1.20
R2 촉매, (ii) (ppm)	0.76	0.22
R2 ([M]/[(ii)])(몰비)	31	25
R2 ([P]/[M])(몰비)	0.4	0.30
R2 ([B]/[(ii)])(몰비)	1.2	1.30
ES^{R1} (%)	45	50
ES^{R2} (%)	55	50
ES^{R3} (%)	0	0
R1 에틸렌 농도(wt.fr.)	10.5	9.8
R2 에틸렌 농도(wt.fr.)	13.8	12.6
R3 에틸렌 농도(wt.fr.)	13.8	12.6
((1-옥텐)/(에틸렌))^{R1}(wt.fr.)	0.19	1.40
((1-옥텐)/(에틸렌))^{R2}(wt.fr.)	0.30	0.0
((1-옥텐)/(에틸렌)) 전체(wt.fr.)	0.25	0.71
OS^{R1} (%)	33.5	100
OS^{R2} (%)	66.5	0
OS^{R3} (%)	0.0	0
H_2^{R1} (ppm)	2.75	0.4
H_2^{R2} (ppm)	10.0	0.8
H_2^{R3} (ppm)	0.0	0.0
생산 속도(kg/h)	93.0	81.3

[0475]

[0476] [표 7b]

표 7b (계속): 약 1 I_2 및 0.9175 g/cc 에서의 실시예 6 및 비교예 8 에 대한 연속 용액 공정 파라미터.

샘플	실시예 6	비교예 8
반응기 모드	직렬	직렬
R1 촉매(i)	CpF-2	PIC-1
R2 촉매(ii)	CpF-2	PIC-1
밀도(g/cc)	0.9180	0.9170
용융 지수, I_2(dg/min)	0.92	1.00
응력 지수, S.Ex.	1.75	1.29
MFR, I_{21}/I_2	107	31.3
분지 빈도(C_6/1000C)	18.3	14.4
R3 부피(L)	2.2	2.2
R1 총 용액 속도(kg/h)	354.0	387.2
R2 총 용액 속도(kg/h)	246.0	212.8
R3 용액 속도(kg/h)	0.0	0
총 용액 속도(kg/h)	600.0	600.0
R1 유입구 온도(°C)	35	30
R1 촉매 유입구 온도(°C)	27.7	30.3
R1 평균 온도(°C)	148.2	140.1
R2 유입구 온도(°C)	45	30
R2 촉매 유입구 온도(°C)	27.9	30.6
R2 평균 온도(°C)	209.0	189.1
R3 배출 온도(°C)	210.2	191.6
Q^{R1} (%)	80.3	81.6
Q^{R2} (%)	85.0	83.9
Q^{R3} (%)	70.3	53.6
Q^{T} (%)	97.1	95.6
생산 속도(kg/h)	93.0	81.3

[0477]

[0478] [표 8a]

약 0.8 I_2 및 0.9145 g/cc 에서의 실시예 5 및 비교예 9 에 대한 연속 용액 공정 파라미터

샘플	실시예 5	비교예 9
반응기 모드	직렬	직렬
R1 촉매(i)	CpF-2	PIC-1
R2 촉매(ii)	CpF-2	PIC-1
밀도(g/cc)	0.9153	0.9142
용융 지수, I_2(dg/min)	0.84	0.86
응력 지수, S.Ex.	1.76	1.32
MFR, I_{21}/I_2	114	35.7
분지 빈도(C_6/1000C)	20.5	16.8
R1 촉매, (i)(ppm)	31	0.11
R1 ([M]/[(i)])(몰비)	0.40	100
R1 ([P]/[M])(몰비)	1.20	0.30
R1 ([B]/[(i)])(몰비)	31.8	1.20
R2 촉매, (ii)(ppm)	0.78	0.14
R2 ([M]/[(ii)])(몰비)	31	35
R2 ([P]/[M])(몰비)	0.40	0.30
R2 ([B]/[(ii)])(몰비)	1.20	1.50
ES^{R1} (%)	45	48
ES^{R2} (%)	55	37
ES^{R3} (%)	0	15
R1 에틸렌 농도(wt.fr.)	10.2	8.5
R2 에틸렌 농도(wt.fr.)	13.7	10.8
R3 에틸렌 농도(wt.fr.)	13.7	12.0
((1-옥텐)/(에틸렌))^{R1}(wt.fr.)	0.2	1.72
((1-옥텐)/(에틸렌))^{R2}(wt.fr.)	0.34	0.00
((1-옥텐)/(에틸렌)) 전체(wt.fr.)	0.277	0.826
OS^{R1} (%)	32	100
OS^{R2} (%)	68	0
OS^{R3} (%)	0	0
H_2^{R1} (ppm)	2.75	0.4
H_2^{R2} (ppm)	10	0.8
H_2^{R3} (ppm)	0	0
생산 속도(kg/h)	93.9	79.4

[0479]

[0480] [표 8b]

약 0.8 I_2 및 0.9145 g/cc 에 대한 실시예 5 및 비교예 9 의 연속 용액 공정 파라미터

샘플	실시예 5	비교예 9
반응기 모드	직렬	직렬
R1 촉매(i)	CpF-2	PIC-1
R2 촉매(ii)	CpF-2	PIC-1
밀도(g/cc)	0.9153	0.9142
용융 지수, I_2 (dg/min)	0.84	0.86
응력 지수, S.Ex.	1.76	1.32
MFR, I_{21}/I_2	114	35.7
분지 빈도(C_6/1000C)	20.5	16.8
R3 부피(L)	2.2	2.2
R1 총 용액 속도(kg/h)	364	410
R2 총 용액 속도(kg/h)	236	160
R3 용액 속도(kg/h)	0	30
총 용액 속도(kg/h)	600	600
R1 유입구 온도(°C)	35	35
R1 촉매 유입구 온도(°C)	27.7	30.3
R1 평균 온도(°C)	146	130
R2 유입구 온도(°C)	45	55
R2 촉매 유입구 온도(°C)	27.9	30.6
R2 평균 온도(°C)	209	177
R3 배출 온도(°C)	210	198.5
Q^{R1} (%)	80	81
Q^{R2} (%)	85	87.9
Q^{R3} (%)	70.2	78
Q^{T} (%)	97.1	95
생산 속도(kg/h)	93.9	79.4

[0481]

[0482] [표 9]

[0483]

실시예 10-11 및 비교예 10s-11s 각각 165°C 에서 단일 반응기 연속 용액 중합 공정에서 가교된 메탈로센 및 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제의 비교

샘플	실시예 10	비교예 10s	실시예 11	비교예 11s
반응기 모드	단일	단일	단일	단일
R1 촉매 [a]	CpF-2	PIC-1	CpF-2	PIC-1
α-올레핀	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐
R1 평균 온도(°C)	165.0	165.4	165.0	165.1
H_2^{R1} (ppm)	4	4	6	6
((1-옥텐)/ (에틸렌))^{R1} (wt. 분율)	0.17 [b]	1.05 [c]	0.30 [b]	1.10 [c]
Q^T (%)	90.0	90.1	85.0	85.2
SEC M_n	43,397	23,238	42,776	14,285
SEC M_w	82,720 [d]	47,655 [e]	86,239 [d]	28,838 [e]
SEC M_z	133,489	72,326	142,459	43,496
SEC M_w/M_n	1.91	2.05	2.02	2.02
BrF (#C_6/1000C)	15.9	16.1	21.6	21.4
감소된 [α-올레핀/에틸렌] [f]%	- 83.8		- 72.7	
개선된 M_w % [g]	73.6		199	

[0484] [a] CpF-2 = [(2,7-tBu$_2$Flu)Ph$_2$C(Cp)HfMe$_2$]; PIC-1 = [Cp[(t-Bu)$_3$PN]TiCl$_2$]

[0485] [b] (a-올레핀/에틸렌)^A, 가교된 메탈로센 촉매 제제

[0486] [c] (a-올레핀/에틸렌)^C, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제

[0487] [d] M_w^A, 가교된 메탈로센 촉매 제제

[0488] [e] M_w^C, 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제

[0489] [f] 감소된 (a-올레핀/에틸렌) % = 100 x (((a-올레핀/에틸렌)^A - (a-올레핀/에틸렌)^C)/(a-올레핀/에틸렌)^C)

[0490] [g] 개선된 M_w %= 100 x ((M_w^A - M_w^C)/M_w^C)

[0491] [표 10]

실시예 12-13 및 비교예 12s-13s 각각 190°C 및 143°C 에서 단일 반응기 연속 용액 중합 공정에서 가교된 메탈로센 및 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제의 비교

샘플	실시예 12	비교예 12s	실시예 13	비교예 13s
반응기 모드	단일	단일	단일	단일
R1 촉매[a] (성분 A, 또는 성분 C)	CpF-2	PIC-1	CpF-2	PIC-1
α-올레핀	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐	1-옥텐
R1 평균 온도(°C)	190.0	190.1	143.0	143.0
H_2^{R1} (ppm)	2	2	18	18
((1-옥텐)/ (에틸렌))^{R1} (wt. 분율)	0.17 [b]	1.85 [c]	0.05 [b]	0.45 [c]
Q^T (%)	85.0	85.2	80.0	80.2
SEC M_n	40618	23106	44718	13612
SEC M_w	79790 [d]	46836 [e]	77190 [d]	27341 [e]
SEC M_z	129396	70817	115557	41142
SEC M_w/M_n	1.96	2.03	1.73	2.01
BrF (#C_6/1000C)	13.0	13.0	4.8	4.5
감소된 [α-올레핀/에틸렌] [f]%	- 90.8		- 88.9	
개선된 M_w % [g]	70.4		182	

[0492]

[0493] [a] CpF-2 = [(2,7-tBu$_2$Flu)Ph$_2$C(Cp)HfMe$_2$]; PIC-1 = [Cp[(t-Bu)$_3$PN]TiCl$_2$]

[0494] [b] (a-올레핀/에틸렌)^A, 가교된 메탈로센 촉매 제제

[0495] [c] (a-올레핀/에틸렌)^C, 가교되지 않은 단일 부분 촉매 제제

[0496] [d] M_w^A, 가교된 메탈로센 촉매 제제

[0497] [e] M_w^C, 가교되지 않은 단일 부분 촉매 제제

[0498] [f] 감소된 (a-올레핀/에틸렌) %= 100 x (((a-올레핀/에틸렌)^A - (a-올레핀/에틸렌)^C)/(a-올레핀/에틸렌)^C)

[0499] [g] 개선된 M_w %= 100 x ((M_w^A - M_w^C)/M_w^C)

[0500] [표 11a]

이중 반응기 실시예 14 및 비교예 14 의 물리적 특성 및 가교된 메탈로센 촉매 제제 (실시예 14) 또는 가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제 (비교예 14)를 사용한 반응기 1 (R1)의 용액 공정 조건

샘플	실시예 14	비교예 14
용융 지수, I_2, dg/min	1.11	0.89
밀도, g/cc	0.9327	0.9059
MFR, I_{21}/I_2	127	90.6
BrF (C_6/1000C)	13.5	23.4
M_w	93038	113541
M_w/M_n	8.73	5.25
반응기 모드	병렬	직렬
R1 촉매	CpF-2	PIC-1
R1 촉매 (i)(ppm)	0.43	0.13
R1 ([M]/[(i)]) 몰비	31	122
R1 ([P]/[M]) 몰비	0.40	0.40
R1 ([B])/[(i)]) 몰비	1.20	1.47
ES^{R1} (%)	40	38
R1 에틸렌 농도 (wt.%)	7.8	7.3
((1-옥텐)/(에틸렌))^{R1} (wt.분율)	0.35	2.76
감소된 [α-올레핀/에틸렌] [a] %	- 87.3	
(1-옥텐)/(에틸렌) (wt.분율, total)	0.14	1.05
OS^{R1} (%)	100	100
H_2^{R1} (ppm)	3.0	0.0
R1 유입구 온도(°C)	30	30
R1 평균 온도(°C)	118.1	119.3
Q^{R1} (%)	80.0	80.0

[0501]

[0502] [a] 감소된 [a-올레핀/에틸렌] % = 100 x ((0.35 - 2.76)/2.76)

[0503] [표 11b]

가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제를 사용한 반응기 2 (R2)의 이중 반응기 실시예 14 및 비교예 14 용액 공정 조건

샘플	실시예 14	비교예 14
R2 촉매	PIC-1	PIC-1
R2 촉매 (i)(ppm)	9.0	0.45
R2 ([M]/[(i)]) 몰비	65	25
R2 ([P]/[M]) 몰비	0.3	0.30
R2 ([B])/[(i)]) 몰비	1.5	1.50
R3 부피(L)	2.2	2.2
ES^{R2} (%)	60	62
ES^{R3} (%)	0	0
R2 에틸렌 농도(wt%)	12.6	10.8
R3 에틸렌 농도(wt%)	10.1	10.8
((1-옥텐)/ (에틸렌))^{R2} (wt.분율)	0.0	0.0
OS^{R2} (%)	0	0
OS^{R3} (%)	0	0
H_2^{R2} (ppm)	40.0	1.0
H_2^{R3} (ppm)	0.0	0.0
R1 총 용액 속도(kg/h)	249.0	309.2
R2 총 용액 속도(kg/h)	233.3	240.8
R3 용액 속도(kg/h)	0	0
총 용액 속도(kg/h)	450.0	550.0
R2 유입구 온도(°C)	50	30
R3 유입구 온도(°C)	131	130
R2 평균 온도(°C)	199.9	175.5
R3 배출 (실제) (°C)	170.0	174.5
Q^{R2} (%)	92	89.7
Q^{R3} (%)	4.7	12.4
Q^{T} (%)	93.7	93.7

[0504]

[0505] [표 12]

이중 반응기 에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 14 의 제 1 및 제 2 에틸렌 혼성중합체로의 디콘볼루션 및 이중 반응기 비교예 14 와의 비교

하기 참조, 에틸렌 혼성중합체 생성물 특성(전체)				
샘플	실시예 14		비교예 14	
I_2 (CPA/모델)	1.11		0.89	
밀도 (CPA/모델)	0.9327		0.9059	
MFR, I_{21}/I_2	127		90.6	
BrF (C_6/1000C)	13.5		23.4	
M_w	93038		113541	
M_w/M_n	8.73		5.25	
LCBF	0.0104		<0.001	
하기 참조, R1 및 R2 성분으로의 SEC 디콘볼루션				
	SEC 디콘볼루션된 에틸렌 혼성중합체		SEC 디콘볼루션된 에틸렌 혼성중합체	
	1st	2nd	1st	2nd
중량(%)	40.7	59.3	30.9	69.1
M_n	126115	8678	137745	15352
M_w	249802	15238	275490	30704
다분산도(M_w/M_n)	2.0	2.0	2.0	2.0
BrF (C_6/1000C)	27.8	0.924	22.9	22.7
I_2	0.04	1445	0.016	81.70
밀도(g/cc)	0.8965[a]	0.9575[b]	0.9016[a]	0.9078[b]

[0506]

[0507] [a] $\rho^1 = (-a_1 - (a_1^2 - 4*a_0*(a_2-(BrF(C6/1000C)))^{0.5}))/(2*a_0)$; 여기에서 a_0 = 9341.81, a_1 = -17765.91 및 a_2 = 8446.849

[0508] [b] $\rho^2 = (\rho^f - wt^1*\rho^1)/(wt^2)$; 여기에서 ρ^1, ρ^2 및 ρ^f는1st 및 2nd 혼성중합체의 밀도 및 전체 (블렌드) 밀도이고,

[0509] wt^1 및 wt^2는각각의 중량 분율을 나타냄.

[0510] [표 13]

에틸렌 혼성중합체 생성물 실시예 4-6 의 제 1, 제 2 및 제 3 에틸렌 혼성중합체로의 디콘볼루션

샘플	실시예 4			실시예 5			실시예 6		
R3 vol. (L)	2.2			2.2			2.2		
I_2 (dg/min)	0.87			0.89			0.86		
밀도(g/cc)	0.9112			0.9134			0.9174		
MFR, I_{21}/I_2	105			110			106		
M_w	105449			99451			105774		
M_w/M_n	7.53			6.49			7.39		
BrF C_6/1000C	18.1			15.49			14.05		
$CDBI_{50}$	75.2			74.7			74.1		
UR	-0.053			-0.100			-0.150		
하기 참조, R1, R2 및 R3 성분으로의 SEC 디콘볼루션									
	SEC 디콘볼루션된 에틸렌 혼성중합체			SEC 디콘볼루션된 에틸렌 혼성중합체			SEC 디콘볼루션된 에틸렌 혼성중합체		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Wt.Frac.	0.37	0.57	0.06	0.38	0.58	0.04	0.37	0.57	0.06
M_n	115000	11209	11209	119880	10332	8762	114689	10629	8852
M_w	230042	22418	22418	239761	20664	17524	229378	21259	17704
M_w/M_n)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
BrF (C_6/1000C)	16.3	21.3	21.3	14.2	19.8	20.0	11.6	18.2	18.2

[0511]

[0512] [표 14]

가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 대하여 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용할 때의 개선된 SEC 중량 평균 분자량(M_w) 백분율(%) (160°C 반응기 온도 및 약 90% 에틸렌 전환율에서의 CPU)

에틸렌 혼성중합체 중 1-옥텐의 중량%	가교된 메탈로센 촉매 제제		가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제		개선된 M_w% ([3]참조)
	성분 A	M_w^A ([1]참조)	성분 C	M_w^C ([2]참조)	
0.1	CpF-1	293273	PIC-1	248166	18
2.5	CpF-1	130734	PIC-1	91198	43
5.0	CpF-1	109858	PIC-1	73513	49
7.5	CpF-1	99227	PIC-1	64804	53
10.0	CpF-1	92315	PIC-1	59257	56
12.5	CpF-1	87287	PIC-1	55285	58
15.0	CpF-1	83382	PIC-1	52237	60
17.5	CpF-1	80217	PIC-1	49792	61
20.0	CpF-1	77573	PIC-1	47766	62
22.5	CpF-1	75314	PIC-1	46048	64
25.0	CpF-1	73348	PIC-1	44564	65
27.5	CpF-1	71614	PIC-1	43262	66
30.0	CpF-1	70067	PIC-1	42107	66
32.5	CpF-1	68673	PIC-1	41072	67
35.0	CpF-1	67408	PIC-1	40136	68
37.5	CpF-1	66251	PIC-1	39284	69
40.0	CpF-1	65186	PIC-1	38504	69
42.5	CpF-1	64202	PIC-1	37784	70
45.0	CpF-1	63287	PIC-1	37119	70

[0513]

[0514] [1] M_w^A = 164540 x (옥텐$^{wt\%}$) - 0.251; 여기에서 (옥텐$^{wt\%}$) 은 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체 중 옥텐의 중량%

[0515] [2] M_w^C = 121267 x (옥텐$^{wt\%}$) - 0.311

[0516] [3] 100% x (M_w^A - M_w^C)/M_w^C

[0517] [표 15]

가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제에 대하여 가교된 메탈로센 촉매 제제를 사용할 때의 반응기 리드(Reed)의 (α-올레핀/에틸렌) 중량비의 개선 (감소) 백분율(%) (160°C 반응기 온도 및 약 90% 에틸렌 전환율에서의 CPU)

에틸렌 혼성중합체 중 1-옥텐의 중량%	가교된 메탈로센 촉매 제제		가교되지 않은 단일 부위 촉매 제제		감소된 (α-올레핀/에틸렌) 비율 (3 참조) %
	성분 A	(α-올레핀 / 에틸렌)^A (1 참조)	성분 C	(α-올레핀 / 에틸렌)^C (2 참조)	
0.0	CpF-1	0.00	PIC-1	0.00	n/a
2.5	CpF-1	0.0078	PIC-1	0.183	-96%
5.0	CpF-1	0.031	PIC-1	0.407	-92%
7.5	CpF-1	0.066	PIC-1	0.653	-90%
10.0	CpF-1	0.112	PIC-1	0.920	-88%
12.5	CpF-1	0.170	PIC-1	1.21	-86%
15.0	CpF-1	0.238	PIC-1	1.52	-84%
17.5	CpF-1	0.318	PIC-1	1.85	-83%
20.0	CpF-1	0.409	PIC-1	2.20	-81%
22.5	CpF-1	0.512	PIC-1	2.57	-80%
25.0	CpF-1	0.625	PIC-1	2.97	-79%
27.5	CpF-1	0.750	PIC-1	3.39	-78%
30.0	CpF-1	0.886	PIC-1	3.82	-77%
32.5	CpF-1	1.03	PIC-1	4.28	-76%
35.0	CpF-1	1.19	PIC-1	4.76	-75%
37.5	CpF-1	1.36	PIC-1	5.26	-74%
40.0	CpF-1	1.54	PIC-1	5.78	-73%
42.5	CpF-1	1.74	PIC-1	6.33	-73%
45.0	CpF-1	1.94	PIC-1	6.89	-72%

[0518]

[0519] [1] (a-올레핀/에틸렌)^A = 0.0009 x (옥텐$^{wt\%}$)^2 + 0.0027 x (옥텐$^{wt\%}$) - 0.0046; 여기에서 (옥텐$^{wt\%}$)은 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체 중 옥텐의 중량%

[0520] [2] (a-올레핀/에틸렌)^C = 0.0017 x (옥텐$^{wt\%}$)^2 + 0.0771 x (옥텐$^{wt\%}$) - 0.0208

[0521] [3] 100% x ((a-올레핀/에틸렌)^1 - (a-올레핀/에틸렌)^C/(a-올레핀/에틸렌)^C

[0522] [표 16]

단층 블로운 필름 조건, 글로스터 블로운 필름 라인, 4 인치 다이 직경 및 35 mil 다이 갭: 비교예 15 및 16에 대한 실시예 1 및 2

샘플	실시예 1	실시예 2	비교예 15	비교예 16
두께(mil)	1	1	1	1
블로우-업 비율(BUR)	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1
필름 Layflat(in)	15.7	15.7	15.7	15.7
용융 온도(°F)	441	441	431	432
배출량(lb/hr)	99.8	99.6	100	100
FLH (in)	18	18	18	18
Magnehelic (in-H_2O)	13.0	11.0	10.8	10.3
닙 압력(psi)	30	30	30	30
닙 속도:(ft/min)	129	129	132	88
전류:(Amps)	27.8	28.7	37.7	32.1
전압:(Volts)	192	183	188	195
압력(psi)	2882	2872	4040	3442
스크류 속도(rpm)	41	39	40	41

[0523]

[0524] [표 17]

단층 필름의 물리적 특성: 비교예 15 및 16에 대한 실시예 1 및 2

샘플	실시예 1	실시예 2	비교예 15	비교예 16
밀도(g/cc)	0.905	0.907	0.906	0.906
I_2 (dg/min)	0.93	1.12	0.97	0.94
용융 유동 비율(I_{21}/I_2)	57.0	43.4	26	44.3
S.Ex.	1.58	1.52	1.24	1.42
용융 강도(cN)	4.56	3.82	2.78	3.03
유동 활성화 에너지 (kJ/mol)	48.34	54.38	32.85	33.83
온셋 전단 박화(1/s)	0.2454	0.3866	12.93	3.269
필름 헤이즈(%)	3.8	4.0	6.7	6.9
45°에서의 필름 광택	75.2	74.5	64.0	62.0
다트 충격(g/mil)	641	653	761	1100
Lub-Tef 천공(J/mm^2)	81	91	124	84
MD 인열(g/mil)	137	161	201	214
TD 인열(g/mil)	270	292	330	304
MD 1% Sec Mod. (Mpa)	108.0	121.0	107.5	104.3
TD 1% Sec Mod. (Mpa)	107.0	121.0	107.9	106.4
MD 2% Sec Mod. (Mpa)	100	113	99.3	97.7
TD 2% Sec Mod. (Mpa)	99.0	111	99.1	99.3
MD 인장 파괴 강도(MPa)	43.1	40.6	50.0	43.1
TD 인장 파괴 강도(MPa)	38.8	40.8	41.8	38.8
MD 파단 신장률(%)	481	493	516	481
TD 파단 신장률(%)	701	737	732	701
MD 인장 항복 강도(MPa)	7.6	7.1	7.8	7.6
TD 인장 항복 강도(MPa)	7.5	7.0	7.7	7.5
MD 항복 신장률(%)	10	10	10	10
TD 항복 신장률(%)	10	10	10	10

[0525]

[0526] [표 18]

3.5 mil 블로운 필름을 제조하기 위한 다층 필름 구조(9-층), 테스트 시 물질(실란트 수지)은 층 1에 위치됨

층 번호	9-층 구조의 %	각 층의 물질 및 중량%			
		물질 A		물질 B	
		물질	중량 %	물질	중량 %
층 9	11	C40 L	100		
층 8	11	FPs016-C	80	Bynel 41E710	20
층 7	11	FPs016-C	100		
층 6	11	FPs016-C	80	Bynel 41E710	20
층 5	12	C40 L	100		
층 4	11	FPs016-C	80	Bynel 41E710	20
층 3	11	FPs016-C	100		
층 2	11	FPs016-C	100		
층 1	11	테스트 물질	91.5	첨가제 마스터 뱃치	8.5

[0527]

[0528] [표 19]

다층 필름 제조 조건

압출기/층	모든 온도는 ℉						
	공급 스로트 (throat)	배럴 존 1	배럴 존 2	배럴 존 3	배럴 존 4	스크린	어댑터
층 9 (버블의 외부)	100	455	480	480	480	480	480
층 8	75	360	420	410	410	410	410
층 7	75	360	420	410	410	410	410
층 6	75	360	420	410	410	410	410
층 5	100	455	480	480	480	480	480
층 4	75	360	420	410	410	410	410
층 3	75	360	420	410	410	410	410
층 2	75	360	420	410	410	410	410
층 1 (버블의 내부)	75	360	420	410	410	410	410

[0529]

[0530] [표 20]

9-층 필름 (i) 내지 (iv)에 대한 냉간 밀봉 데이터 및 SIT(밀봉 개시 온도 (°C))

9-층 필름 코드	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
층 1 실란트 수지	70wt% 실시예 1 + 30wt% 비교예 5	비교예 15	실시예 5	실시예 15
층 1 밀도(g/cc)	0.909[a]	0.906	0.913	0.914
층 1 I_2(dg/min)	0.95[a]	0.97	0.89	0.86
밀봉 온도(°C)	힘 (N)	힘 (N)	힘 (N)	힘 (N)
90	2.10	1.82	0.82	0.24
95	15.8	17.4	5.55	0.24
100	32.0	27.4	33.2	1.58
105	35.6	35.3	37.7	16.3
110	41.5	39.2	42.3	27.4
120	44.8	45.3	48.5	49.6
130	50.5	50.2	54.1	55.0
140	52.7	51.3	55.1	57.1
150	55.3	53.8	55.5	56.7
160	53.5	54.1	55.6	55.9
170	55.1	54.8	57.0	55.8
SIT @ 8.8 N(°C)	92.4	92.2	95.6	102.5
최대 힘(N)	55.3	54.8	57.0	57.1
온도 @ 최대 힘	150	170	170	140

[0531]

[0532] [a] 70%/30% 블렌드의 밀도 또는 용융 지수

[0533] [표 21]

9-층 필름 (i) 내지 (iv)에 대한 핫택 데이터 및 HTO(핫택 온셋 온도(°C))

9-층 필름 코드	(i)		(ii)		(iii)		(iv)	
층 1 실란트 수지	70wt% 실시예 1 + 30wt% 비교예 5		비교예 15		실시예 5		실시예 15	
층 1 밀도(g/cc)	0.909		0.906		0.913		0.914	
층 1 I_2 (dg/min)	0.95		0.97		0.89		0.86	
핫택 온도(℃)	평균 힘 (N)	실패 모드	평균 힘 (N)	실패 모드	평균 힘 (N)	실패 모드	평균 힘 (N)	실패 모드
80	0.29	밀봉 안됨	0.20	밀봉 안됨	0.24	밀봉 안됨	0.23	밀봉 안됨
85	0.31	밀봉 안됨	0.69	밀봉 안됨	0.52	밀봉 안됨	0.24	밀봉 안됨
90	1.07	밀봉	1.54	밀봉	2.41	밀봉	0.20	밀봉 안됨
95	1.95	밀봉	3.17	밀봉	3.89	밀봉	0.29	밀봉 안됨
100	3.22	밀봉	4.81	밀봉	5.16	밀봉	1.40	밀봉
105	4.44	밀봉	5.37	밀봉	5.34	밀봉	3.91	밀봉
110	5.23	밀봉	7.52	밀봉	5.13	밀봉	6.40	밀봉
115	6.20	밀봉	7.92	밀봉	6.14	밀봉	9.47	스트레치
120	6.79	스트레치	8.26	밀봉	6.59	밀봉	9.21	스트레치
125	10.05	스트레치	11.85	s/p[a]	8.37	밀봉	12.86	스트레치
130	9.50	스트레치	11.62	s/p	9.55	밀봉	12.47	스트레치
135	9.51	스트레치	10.81	s/p	9.42	밀봉	9.56	스트레치
140	9.27	스트레치	11.11	s/p	7.51	밀봉	9.12	스트레치
145	6.65	스트레치	9.20	s/p	7.74	밀봉	7.92	스트레치
150	6.75	스트레치	8.16	s/p	6.62	밀봉	6.58	스트레치
155	5.39	스트레치	7.12	s/p	5.28	밀봉	5.54	스트레치
160	5.19	스트레치	6.33	s/p	4.49	밀봉	5.68	스트레치
165	4.15	스트레치	5.58	s/p	4.44	밀봉	5.49	스트레치
170	3.74	스트레치	4.70	s/p	3.37	밀봉	3.50	스트레치
175	2.86	스트레치	4.05	s/p	2.93	밀봉	3.27	스트레치
180	2.87	스트레치	3.44	s/p	2.68	스트레치	2.33	스트레치

[0534]

[0535] [a] s/p = 스트레치/박리 실패 모드

[0536] [표 21(계속)]

표 21 (계속): 9-층 필름 (i) 내지 (iv)에 대한 핫택 데이터 및 HTO(핫택 온셋 온도(°C))

9-층 필름 코드	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
층 1 실란트 수지	70wt% 실시예 1+ 30wt% 비교예 5	비교예 15	실시예 5	실시예 15
핫택 온셋(℃)	89.5	86.8	86.3	98.2
최대 힘(N)	10.1	11.9	9.6	12.9
온도 @ 최대 힘	125	125	130	125

[0537]

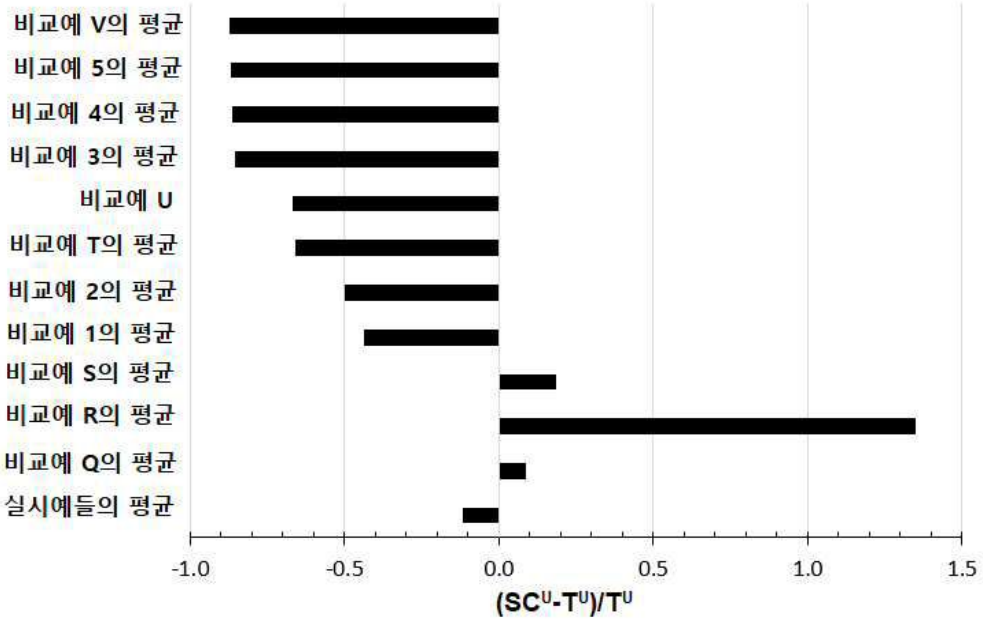
[0538] 산업상 이용 가능성

[0539] 에틸렌 혼성중합체 생성물이 생성될 수 있는 속도 (kg/hr)가 증가되는 개선된 용액 중합 공정이 개시되어 있다. 본원에 개시된 에틸렌 혼성중합체 제품은 필름 및 성형 제품을 포함하여 광범위한 제조된 제품에서 산업상 이용

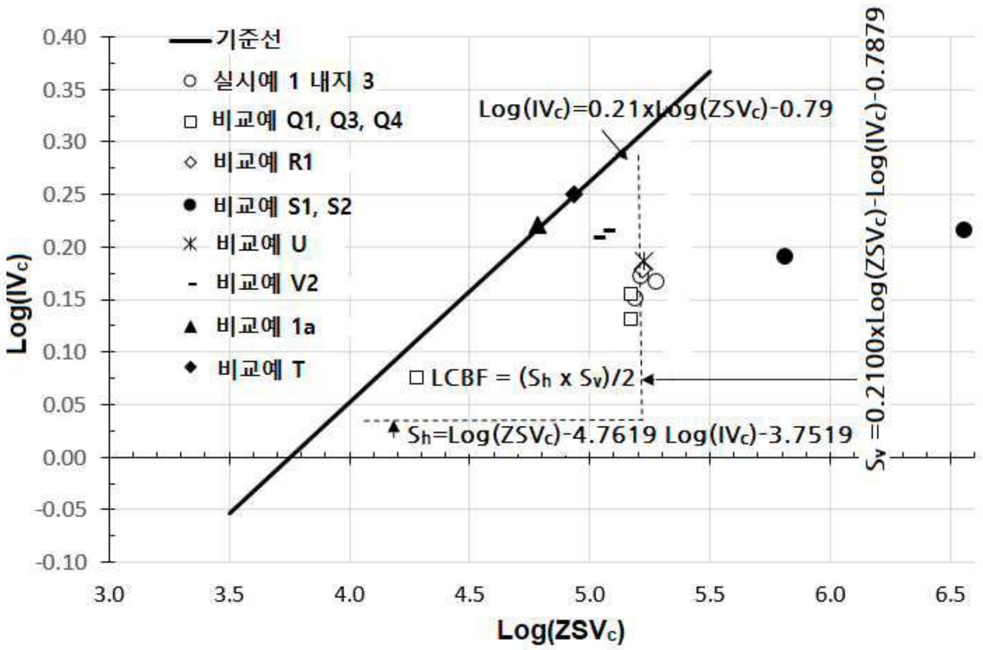
가능성을 갖는다.

도면

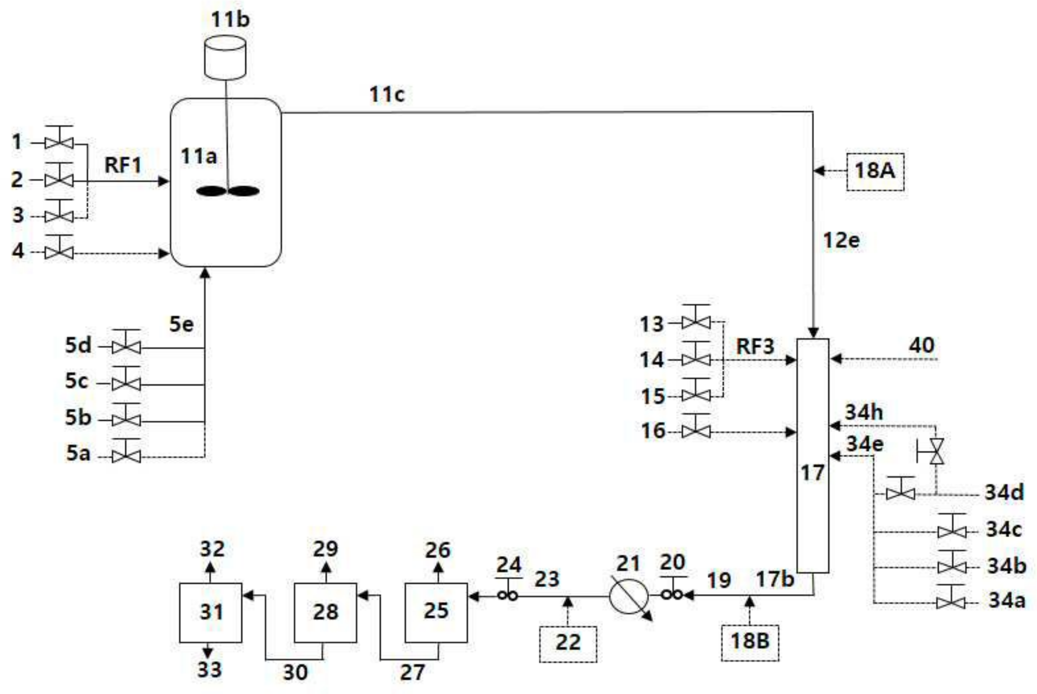
도면1



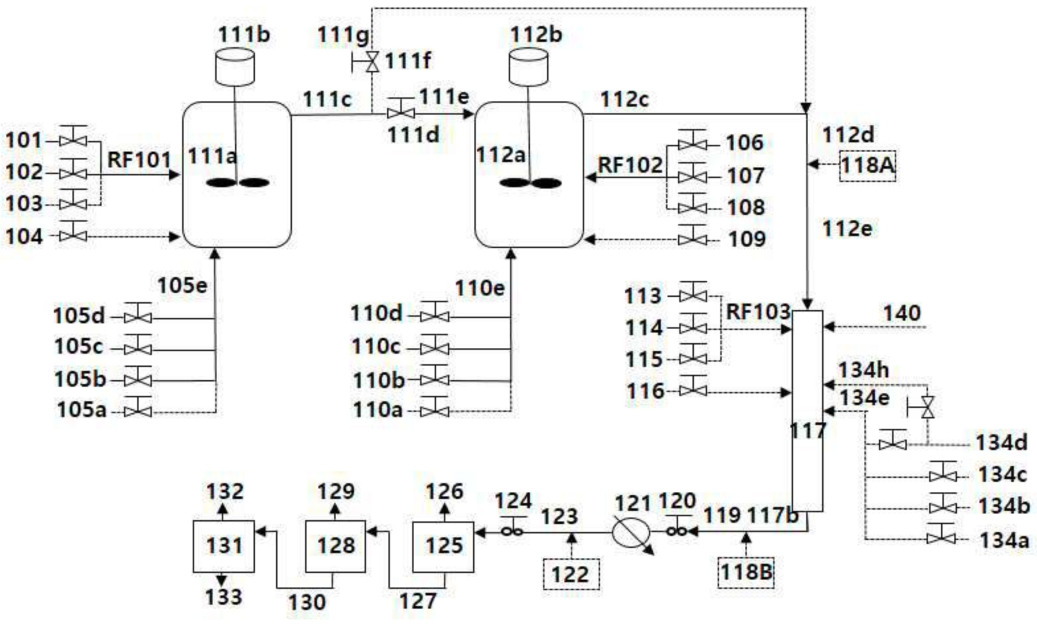
도면2



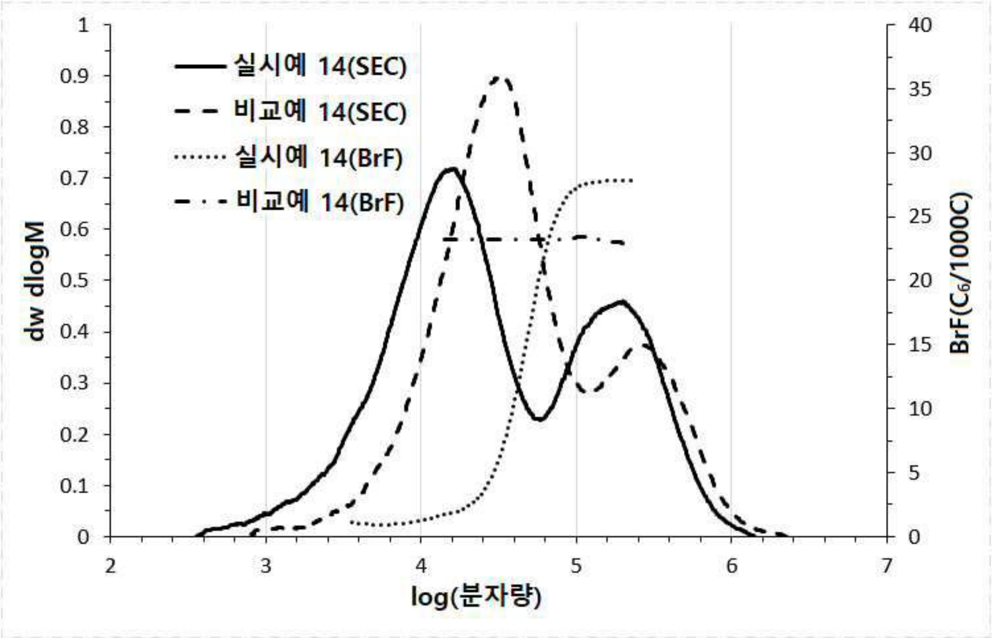
도면3


11b
11c
1
2
3
4
RF1
11a
18A
12e
5e
5d
5c
5b
5a
13
14
15
16
RF3
40
34h
34e
17
34d
34c
34b
34a
32
29
26
24
23
21
20
19
17b
31
28
25
22
18B
33
30
27

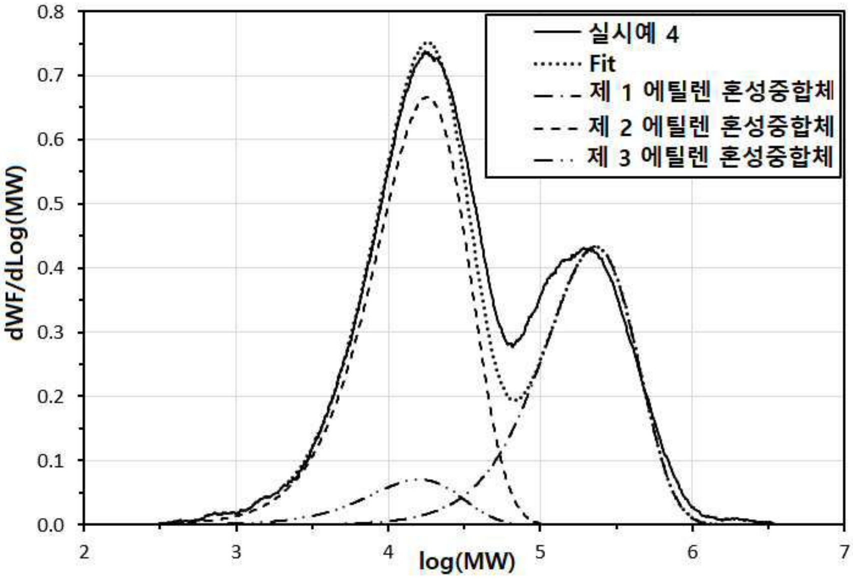
도면4


111b
111g
111f
112b
111c
111e
111d
112c
101
102
103
104
RF101
111a
112a
RF102
106
107
108
109
112d
118A
112e
105e
105d
105c
105b
105a
110e
110d
110c
110b
110a
113
114
115
116
RF103
140
134h
134e
117
134d
134c
134b
134a
132
129
126
124
123
121
120
119
117b
131
128
125
122
118B
133
130
127

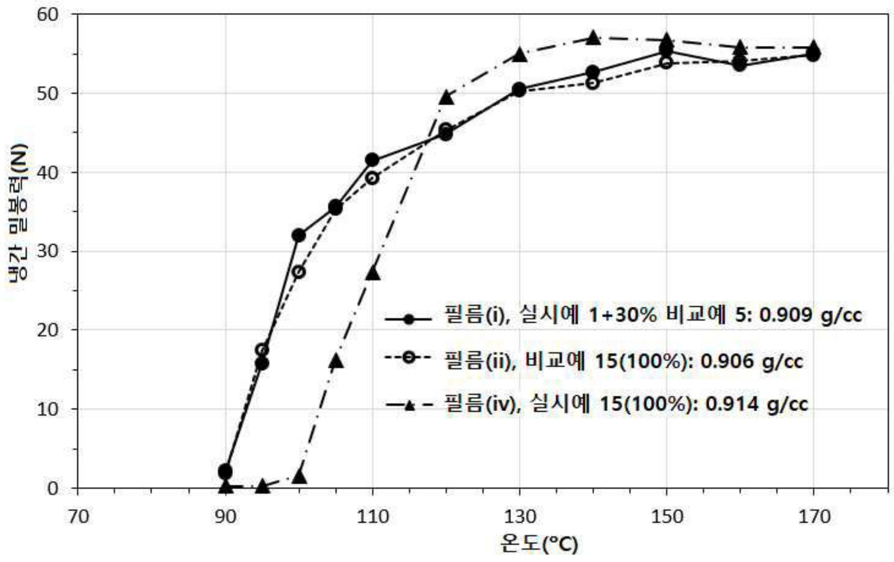
도면5


실시예 14(SEC)
비교예 14(SEC)
실시예 14(BrF)
비교예 14(BrF)
dw dlogM
BrF(C6/1000C)
log(분자량)

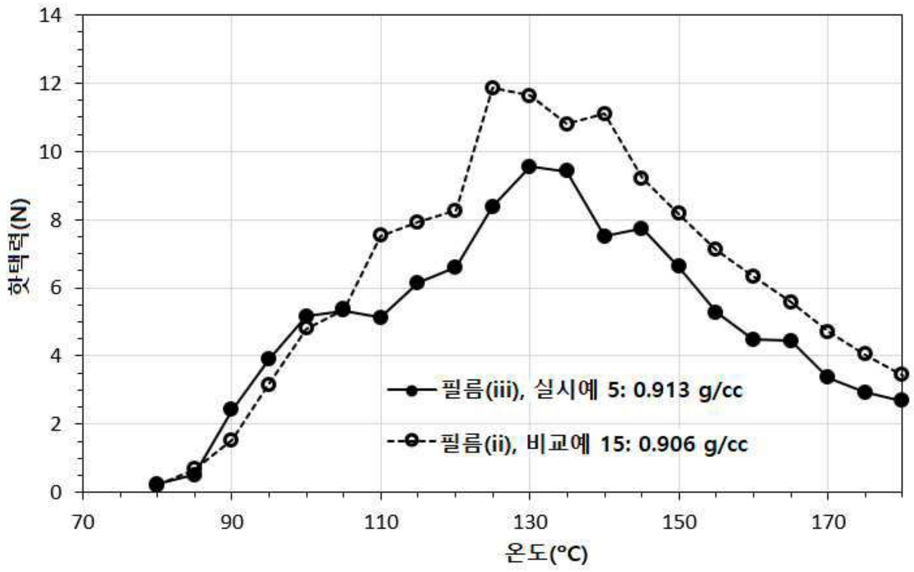
도면6


실시예 4
Fit
제 1 에틸렌 혼성중합체
제 2 에틸렌 혼성중합체
제 3 에틸렌 혼성중합체
dWF/dLog(MW)
log(MW)

도면7


60
50
40
30
20
10
0
냉간 밀봉력(N)
70
90
110
130
150
170
온도(°C)
필름(i), 실시예 1+30% 비교예 5: 0.909 g/cc
필름(ii), 비교예 15(100%): 0.906 g/cc
필름(iv), 실시예 15(100%): 0.914 g/cc

도면8


14
12
10
8
6
4
2
0
핫택력(N)
70
90
110
130
150
170
온도(°C)
필름(iii), 실시예 5: 0.913 g/cc
필름(ii), 비교예 15: 0.906 g/cc