



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월31일  
(11) 등록번호 10-2404132  
(24) 등록일자 2022년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/10 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01) C08L 23/14 (2006.01)  
C08L 51/06 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08J 9/0061 (2013.01)  
C08J 9/103 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7001418  
(22) 출원일자(국제) 2015년06월30일  
심사청구일자 2020년06월17일  
(85) 번역문제출일자 2018년01월16일  
(65) 공개번호 10-2018-0022804  
(43) 공개일자 2018년03월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/082758  
(87) 국제공개번호 WO 2017/000162  
국제공개일자 2017년01월05일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020070117593 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.  
에이취. 다우 웨이 2211  
(72) 발명자  
유, 하이양  
중국 201399 상하이 난리우 하이웨이 399샹 유닛  
84샹 룸 1002  
월턴, 킴 엘.  
미합중국 77566-4414 텍사스주 레이크 잭슨 허클  
베리 드라이브 219  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항

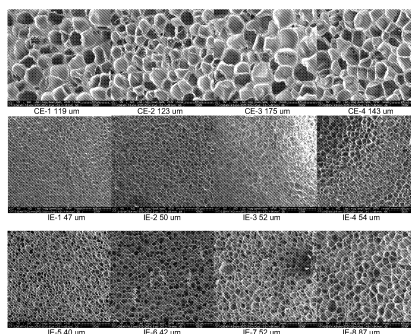
심사관 : 이충재

(54) 발명의 명칭 **포음을 위한 블렌드, 이것으로 제조된 포음 및 상기 포음을 포함하는 물품**

(57) 요약

에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌과  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머; 에틸렌과 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머(여기서 상기 이오노머는 금속 이온으로 중화됨); 가교결합제; 및 발포제를 포함하는 포음 조성물이 본 명세서에서 개시된다. 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌과  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머; 에틸렌과 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머(여기서 상기 이오노머는 금속 이온으로 중화됨); 가교결합제; 및 발포제를 함께 블렌딩하여 포음 조성물을 형성시키는 단계; 상기 조성물을 가열하여 상기 발포제를 활성화시키는 단계; 및 상기 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하는, 포음 조성물을 제조하는 방법이 본 명세서에서 개시된다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C08L 23/0815* (2013.01)  
*C08L 23/0876* (2013.01)  
*C08L 23/145* (2013.01)  
*C08L 51/06* (2013.01)  
*C08L 53/00* (2013.01)  
*C08J 2201/026* (2013.01)  
*C08J 2203/04* (2013.01)  
*C08J 2353/00* (2021.05)

(72) 발명자

**잉, 레이**

중국 201203 상하이 푸동 칭통 로드 넘버 199 비엘  
케이7-402

**리우, 시오천**

중국 215131 지양수 수저우 춘셴후 장 로드 넘버  
637 빌딩 35 룸 504

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌과  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머로서, 상기 올레핀 코폴리머는 블록 코폴리머 및 랜덤 코폴리머를 포함하는 것인 올레핀 코폴리머;

포움 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 wt%의 양으로 존재하는, 에틸렌과 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머로서, 금속 이온으로 중화되는 이오노머;

포움 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 가교결합제; 및

포움 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 발포제

를 포함하는 포움 조성물(foam composition)로,

상기 조성물로 제조된 포움은 0.2 그램/입방 센티미터 미만의 밀도 및 100 마이크로미터 미만의 셀 크기를 갖고, 상기 포움은 밀리미터당 14.5 내지 17 뉴턴의 유형 C 인열 강도를 가지며, 평균 파단 응력은 평방 밀리미터당 2.75 뉴턴 초과인, 포움 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기  $\alpha$ -올레핀은 옥텐인, 포움 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 카복실산은 (메트)아크릴산이고, 상기 금속 이온은 아연, 나트륨, 알루미늄 또는 이들의 조합물인, 포움 조성물.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 가교결합제는 퍼옥사이드이고, 상기 발포제는 아조디카본아미드인, 포움 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 조성물로 제조된 포움은 45 내지 90 마이크로미터의 평균 셀 크기를 갖는, 포움 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 포움 조성물로 제조된 물품.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 물품은 신발인, 물품.

#### 청구항 8

포움 조성물을 제조하는 방법으로서,

에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌과  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머; 포움 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 wt%의 양으로 존재하는, 에틸렌과 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머로서, 금속 이온으로 중화되는, 상기 이오노머; 포움 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 가교결합제; 및 포움 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 발포제를 함께 블렌딩하여 상기 포움 조성물을 형성시키는 단계로서, 상기 올레핀 코폴리머는 블록 코폴리머 및 랜덤 코폴리머를 포함하는 올레핀 코폴리머인, 단계;

상기 조성물을 가열하여 상기 발포제를 활성화시키는 단계; 및

상기 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하여,

0.2 그램/입방 센티미터 미만의 밀도를 가지는 폼을 제조하는, 폼 조성물을 제조하는 방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서, 상기 폼 조성물을 성형하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시내용은 폼을 위한 블렌드, 그것으로부터 제조된 폼 및 상기 폼을 포함하는 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리머 폼은 단열, 차음, 쿠셔닝, 필터, 진동 및 충격 댐핑, 및 기타 동종의 것과 같은 다양한 상이한 적용에서 종종 사용된다. 그와 같은 폴리머 폼을 사용하는 적용은 전자 디바이스, 음식 팩킹 물질, 의복 재료, 건축 자재, 자동차의 내장 및 외장 부품 및 가전 제품, 신발, 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0003] 많은 상업적으로 입수가 가능한 폼 중에서, 폴리올레핀 폼 및 폴리에틸렌 비닐/아세테이트 폼은 쿠셔닝 및 가요성과 같은 특성이 바람직한 신발에 종종 사용된다. 폴리올레핀 폼은 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트) 폼과 비교할 때 고온에서 더 낮은 수축 및 영구압축변형률을 갖는다. 이 차이는 종종 다른 요인들 중에서 폴리올레핀 폼의 용융점 및 경화 정도에 기인한다.

[0004] 따라서 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트) 폼과 비교할 때 더 나은 영구압축변형률 및 수축을 나타내는 폴리올레핀 폼을 제조하여 이들 폼을 사용한 생성물이 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트) 폼을 사용한 생성물과 비교할 때 우월한 특성을 갖도록 하는 것이 바람직하다.

[0005] 요약

[0006] 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머; 에틸렌 및 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머 (여기서 상기 이오노머는 금속 이온으로 중화됨); 가교결합제; 및 발포제를 포함하는 폼 조성물이 본 명세서에서 개시된다.

[0007] 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀 또는 프로필렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀 코폴리머; 에틸렌 및 카복실산의 코폴리머를 포함하는 이오노머 (여기서 상기 이오노머는 금속 이온으로 중화됨); 가교결합제; 및 발포제를 함께 블렌딩하여 폼 조성물을 형성하는 단계; 상기 조성물을 가열하여 상기 발포제를 활성화시키는 단계; 및 상기 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하는 폼 조성물을 제조하는 방법이 본 명세서에서 개시된다.

**도면의 간단한 설명**

[0008] 도 1은 올레핀 블록 코폴리머의 용융점/밀도 관계를 도시하고;

도 2는 비교 폼의 일부 뿐만 아니라 본 발명 폼 중 일부에 대한 광현미경사진을 도시하고;

도 3은 비교 폼의 일부에 대한 광현미경사진을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0009] "조성물" 및 유사한 용어는 다른 폴리머와 블렌딩되거나 첨가제, 충전제, 등을 함유하는 폴리머와 같은 2종 이상의 물질의 혼합물을 의미한다. 조성물에 포함되는 것은 반응전, 반응 및 반응후 혼합물이며, 후자는 반응 생성물 및 부산물 뿐만 아니라 반응 혼합물의 미반응된 성분, 및 존재한다면, 반응전 또는 반응 혼합물의 1종 이

상의 성분으로부터 형성된 분해 생성물을 포함할 것이다.

- [0010] "블렌드", "폴리머 블렌드" 및 유사한 용어는 2종 이상의 폴리머의 조성물을 의미한다. 그와 같은 블렌드는 혼화성이거나 아닐 수 있다. 그와 같은 블렌드는 상분리되거나 상분리되지 않을 수 있다. 그와 같은 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당해 기술에 공지된 임의의 다른 방법으로부터 결정된 바와 같은 하나 이상의 도메인 배치구성을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 블렌드는 라미네이트가 아니지만, 라미네이트의 1종 이상의 층은 블렌드를 함유할 수 있다.
- [0011] "폴리머"는 동일한 유형이든 상이한 유형이든 모노머를 중합시켜 제조된 화합물을 의미한다. 따라서 일반 용어 폴리머는 단 하나의 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는데 일반적으로 이용되는 용어 호모폴리머, 및 아래에 정의된 바와 같은 용어 인터폴리머를 포함한다. 또한, 모든 형태의 인터폴리머, 예를 들면, 랜덤, 블록, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 용어들 "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 폴리머" 및 "프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 폴리머"는 아래에 기재된 바와 같은 인터폴리머를 나타낸다. 폴리머가 종종 모노머로 제조된 것, 지정된 모노머 또는 모노머 유형을 "기초로 한" 것, 지정된 모노머 함량을 "함유하는" 것, 등으로 지칭되지만, 이것은 중합되지 않은 층들이 아닌 지정된 모노머의 중합된 잔부를 지칭하는 것으로 명백하게 이해된다는 것을 유의한다.
- [0012] "인터폴리머"는 적어도 2종의 상이한 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 의미한다. 이러한 일반 용어는 2종의 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는데 통상적으로 이용되는 코폴리머를 포함하며, 2종 초과 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머, 예를 들면, 삼원중합체, 사원중합체, 및 기타 동종의 것을 포함한다.
- [0013] "폴리올레핀", "폴리올레핀 폴리머", "폴리올레핀 수지" 및 유사한 용어는 모노머로서 단순 올레핀 (또한 소위 일반식  $C_nH_{2n}$ 을 갖는 알켄)으로부터 생성된 폴리머를 의미한다. 폴리에틸렌은 1종 이상의 코모노머의 존재 또는 부재 하에서 에틸렌을 중합시켜 생성되며, 1종 이상의 코모노머의 존재 또는 부재 하에서 프로필렌을 중합시켜 폴리프로필렌 등이 생성된다. 따라서, 폴리올레핀은 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 코폴리머, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 코폴리머, 및 기타 동종의 것과 같은 인터폴리머를 포함한다.
- [0014] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 "용융점" (또한 플로팅된 DSC 곡선의 형상과 관련하여 용융 피크로도 지칭됨)은 전형적으로 USP 5,783,638에 기재된 바와 같이 폴리올레핀의 용융점 또는 용융 피크를 측정하기 위한 DSC (시차 주사 열량측정) 기술에 의해 측정된다. 2종 이상의 폴리올레핀을 포함하는 많은 블렌드는 1 초과 용융점 또는 용융 피크를 가질 것이며; 많은 개별적인 폴리올레핀은 단 하나의 용융점 또는 용융 피크를 포함할 것임을 유의해야 한다
- [0015] 용어 '및/또는'은 "및" 뿐만 아니라 "또는" 둘 모두를 포함한다. 예를 들면, 용어 A 및/또는 B는 A, B 또는 A 및 B를 의미하는 것으로 해석된다.
- [0016] "낮은 결정도", "높은 결정도" 및 유사한 용어는 절대적인 의미가 아닌 상대적인 의미로 사용된다. 그러나, 낮은 결정도 층은 층의 총 중량을 기준으로 1 내지 25, 바람직하게는 1 내지 20, 및 더 바람직하게는 1 내지 15 중량 퍼센트 결정도의 결정도를 갖는다. 높은 결정도 층은 층의 총 중량을 기준으로 25 중량 퍼센트 이상의 결정도를 갖는다.
- [0017] 높은 결정성 폴리머는 종종 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), LLDPE/LDPE 블렌드, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 호모폴리프로필렌 (hPP), 실질적으로 선형 에틸렌 폴리머 (SLEP), 랜덤 프로필렌 기반 코폴리머, 폴리프로필렌 (PP) 플라스틱 및 엘라스토머, 랜덤 코폴리머 (RCP), 및 기타 동종의 것, 및 이들의 다양한 블렌드를 포함한다. 특히 흥미로운 낮은 결정도 폴리머는 바람직하게는 2005년 3월 17일자로 출원되고, 2005년 9월 29일자로 WO/2005/090427로 공개된, 동시 계류중인 PCT 출원 번호 PCT/US2005/008917 (이는 2004년 3월 17일자로 출원된 미국 가출원 번호 60/553,906에 대한 우선권을 주장함, 둘 모두 참고로 편입됨)에 정의 및 논의된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 다중-블록 인터폴리머를 포함한다. 낮은 결정성 폴리머는 또한 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센, 프로필렌/4-메틸-1-펜텐, 프로필렌/1-옥텐, 프로필렌/에틸렌/1-부텐, 프로필렌/에틸렌/ENB, 프로필렌/에틸렌/1-헥센, 프로필렌/에틸렌/1-옥텐, 프로필렌/스티렌, 및 프로필렌/에틸렌/스티렌을 포함한다. 이들 코폴리머 중 대표적인 것은 The Dow Chemical Company에 의해 제조되고 시판되는 VERSIFY® 탄성 프로필렌 코폴리머, 및 Exxon-Mobil에 의해 제조된 VISTAMAXX 프로필렌 코폴리머이다.
- [0018] 용어 "폴리머"는 일반적으로, 비제한적으로, 호모폴리머, 코폴리머, 예를 들면, 블록, 그래프트, 랜덤 및 교대 코폴리머, 삼원중합체, 및 기타 동종의 것, 및 이들의 블렌드 및 변형을 포함한다. 더욱이, 달리 구체적으로 제한되지 않는 한, 용어 "폴리머"는 물질의 모든 가능한 기하학적 배치구성을 포함할 것이다. 이들 배치구성은,

비제한적으로, 동일배열(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic) 및 랜덤 대칭을 포함한다.

- [0019] 본 명세서에 명시된 모든 백분율은 달리 지정되지 않는 한 중량 백분율이다. "인터폴리머"는 적어도 2종의 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 의미한다. 일반 용어 "인터폴리머"는 용어 "코폴리머" (이는 2종의 상이한 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는데 일반적으로 이용됨) 뿐만 아니라 용어 "삼원중합체" (이는 3종의 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하는데 일반적으로 이용됨)를 포함한다. 그것은 또한 4개 이상의 유형의 모노머를 중합하여 제조된 폴리머를 포함한다.
- [0020] 신발 적용에 사용된 다른 상업적으로 입수가 가능한 포움과 비교할 때 더 낮은 영구압축변형률 및 수축을 보장하는 세포 크기 및 가교결합 밀도를 갖는 포움을 제조하기 위해 사용될 수 있는 포움 조성물이 본 명세서에 개시된다. 포움 조성물은 폴리올레핀 엘라스토머, 이오노머, 발포제 및 가교결합제를 포함한다.
- [0021] 예시적인 구현예에서, 폴리올레핀 엘라스토머는 올레핀 블록 코폴리머 (OBC) 및/또는 올레핀 랜덤 코폴리머를 포함할 수 있다. 폴리올레핀 엘라스토머는 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하거나, 또는 대안적으로, 프로필렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 코폴리머일 수 있다. 폴리올레핀 엘라스토머는 균질하게 또는 불균질하게 분지될 수 있다.
- [0022] 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 코폴리머는 또한 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머로도 공지되어 있다. 용어 "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머"는 일반적으로 에틸렌 및 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 폴리머의 다수 몰 분율을 구성하며, 즉, 에틸렌은 전체 폴리머의 적어도 50 몰 퍼센트를 구성한다. 더 바람직하게는 에틸렌은 적어도 60 몰 퍼센트, 적어도 70 몰 퍼센트, 또는 적어도 80 몰 퍼센트를 구성하며, 전체 폴리머의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀인 적어도 1종의 다른 코모노머를 포함한다. 많은 에틸렌/옥텐 코폴리머의 경우, 바람직한 조성물은 전체 폴리머의 80 몰 퍼센트 초과와 에틸렌 함량, 및 전체 폴리머의 10 내지 20, 바람직하게는 15 내지 20 몰 퍼센트의 옥텐 함량을 포함한다. 일부 구현예에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 저수율로 또는 소량으로 또는 화학 공정의 부산물로 생성된 것들을 포함하지 않는다. 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 1종 이상의 폴리머와 블렌딩될 수 있지만, 생성된 그대로의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀은 실질적으로 순수하고, 종종 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분을 포함한다.
- [0023] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 코모노머를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 블록 인터폴리머, 바람직하게는 다중-블록 인터폴리머 또는 코폴리머이다. 용어들 "인터폴리머" 및 "코폴리머"는 본 명세서에서 상호교환적으로 사용된다. 일부 구현예에서, 다중-블록 코폴리머는 하기 식으로 표시될 수 있다:
- [0024] (AB)<sub>n</sub>
- [0025] 여기서 n은 적어도 1, 바람직하게는 1보다 큰 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 이상이고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내고, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지형 또는 실질적으로 별-모양의 방식과는 대조적으로 실질적으로 선형 방식으로 연결된다. 다른 구현예에서, A 블록 및 B 블록은 폴리머 사슬을 따라 무작위로 분포된다. 환언하면, 블록 코폴리머는 일반적으로 아래와 같은 구조를 갖지 않는다.
- [0026] AAA-AA-BBB-BB
- [0027] 또 다른 구현예에서, 블록 코폴리머는 일반적으로 상이한 코모노머(들)를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 구현예에서, 블록 A 및 블록 B 각각은 블록 내에 실질적으로 무작위로 분포된 모노머 또는 코모노머를 갖는다. 환언하면, 블록 A도 블록 B도 나머지 블록과 실질적으로 상이한 조성을 갖는, 텅 세그먼트와 같은 상이한 조성의 2종 이상의 하위-세그먼트 (또는 하위-블록)를 포함하지 않는다.
- [0028] 다중-블록 폴리머는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 폴리머의 중량을 기준으로 95 중량 퍼센트 초과, 및 바람직하게는 98 중량 퍼센트 초과로 존재하는 중합 단위 블록을 지칭한다. 환언하면, 경질 세그먼트에서 코모노머 함량 (에틸렌과 다른 모노머 함량)은 폴리머의 중량을 기준으로 5 중량 퍼센트 미만, 및 바람직하게는 2 중량 퍼센트 미만이다. 일부 구현예에서, 경질 세그먼트는 모두 또는 실질적으로 모두 에틸렌을 포함한다. 다른 한편으로, "연질" 세그먼트는 코모노머 함량 (에틸렌과 다른 모노머 함량)이 폴리머의 중량을 기준으로 5 중량 퍼센트 초과, 바람직하게는 8 중량 퍼센트 초과, 10 중량 퍼센트 초과, 또는 15 중량 퍼센트 초과인 중합 단위 블록을 지칭한다. 일부 구현예에서, 연질 세

그먼트에서 코모노머 함량은 20 중량 퍼센트 초과, 25 중량 퍼센트 초과, 30 중량 퍼센트 초과, 35 중량 퍼센트 초과, 40 중량 퍼센트 초과, 45 중량 퍼센트 초과, 50 중량 퍼센트 초과, 또는 60 중량 퍼센트 초과일 수 있다.

[0029] 연질 세그먼트는 종종 블록 인터폴리머의 총 중량의 1 중량 퍼센트 내지 99 중량 퍼센트, 바람직하게는 블록 인터폴리머의 총 중량의 5 중량 퍼센트 내지 95 중량 퍼센트, 10 중량 퍼센트 내지 90 중량 퍼센트, 15 중량 퍼센트 내지 85 중량 퍼센트, 20 중량 퍼센트 내지 80 중량 퍼센트, 25 중량 퍼센트 내지 75 중량 퍼센트, 30 중량 퍼센트 내지 70 중량 퍼센트, 35 중량 퍼센트 내지 65 중량 퍼센트, 40 중량 퍼센트 내지 60 중량 퍼센트, 또는 45 중량 퍼센트 내지 55 중량 퍼센트로 블록 인터폴리머에 존재할 수 있다. 반대로, 경질 세그먼트는 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량 백분율 및 경질 세그먼트 중량 백분율은 DSC 또는 NMR로부터 입수된 데이터를 기초로 계산될 수 있다. 그와 같은 방법 및 계산은 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al.의 이름으로 2006년 3월 15일자로 출원되고 Dow Global Technologies Inc.에 양도된 명칭 "Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers"의 동시 출원된 미국 특허 출원 시리즈 번호 11/376,835 (그것의 개시내용은 그 전문이 본 명세서에 참고로 편입됨)에 개시되어 있다.

[0030] 일 구현예에서, 구현예에 사용된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 (또한 일명 "인터폴리머" 또는 "폴리머")는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 코모노머를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트 (블록 인터폴리머), 바람직하게는 다중-블록 코폴리머를 특징으로 한다. 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 아래와 같이 기재된 측면 중 하나 이상을 특징으로 한다.

[0031] 일 측면에서, 본 발명의 구현예에 사용된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 1.7 내지 3.5의  $M_w/M_n$ , 적어도 하나의 용융점,  $T_m$  (섭씨 온도 단위) 및 밀도,  $d$  (그램/입방 센티미터 단위)를 가지며, 여기서 변수의 수치는 하기 관계에 해당한다:

[0032]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ , 및 바람직하게는

[0033]  $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$ , 및 더 바람직하게는

[0034]  $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ .

[0035] 그와 같은 용융점/밀도 관계는 도 1에서 예시되어 있다. 용융점이 밀도 감소에 따라 감소되는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀의 전통적 랜덤 코폴리머와 달리, 인터폴리머 (다이아몬드로 표시됨)는 특히 밀도가 0.87 g/cc 내지 0.95 g/cc 일 때, 실질적으로 밀도와 독립적인 용융점을 나타낸다. 예를 들면, 그와 같은 폴리머의 용융점은 밀도가 0.875 g/cc 내지 0.945 g/cc의 범위일 때 110°C 내지 130°C의 범위 내에 있다. 일부 구현예에서, 그와 같은 폴리머의 용융점은 밀도가 0.875 g/cc 내지 0.945 g/cc의 범위일 때 115°C 내지 125°C의 범위 내에 있다.

[0036] 또 다른 측면에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 에틸렌 및 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 중합된 형태로 포함하며, 가장 높은 시차 주사 열량측정 ("DSC") 피크에 대한 온도 - 가장 높은 결정화 분석 분별화 ("CRYSTAF") 피크에 대한 온도로 정의되는  $\Delta T$  (섭씨 온도 단위), 및 융합열 (J/g 단위),  $\Delta H$ 를 특징으로 하며,  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 는 하기 관계를 만족시킨다:

[0037] 최대 130 J/g의  $\Delta H$ 의 경우

[0038]  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ , 및 바람직하게는

[0039]  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$ , 및 더 바람직하게는

[0040]  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ . 또한,  $\Delta T$ 는  $\Delta H$ 가 130 J/g 초과인 경우 48°C 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 폴리머의 적어도 5 퍼센트를 사용하여 결정되며 (즉, 피크가 누적 폴리머의 적어도 5 퍼센트를 나타내는 것이 바람직함), 5 퍼센트 미만의 폴리머가 확인가능한 CRYSTAF 피크를 갖는다면, CRYSTAF 온도는 30°C이며,  $\Delta H$ 는 융합열의 수치 (J/g 단위)이다. 더 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 폴리머의 적어도 10 퍼센트를 함유한다.

[0041] 또 다른 측면에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 온도 상승 용출 분별화 (Temperature Rising Elution Fractionation; "TREF")를 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용출되는 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머 분획의 것보다 더 높은 몰 코모노머 함량, 바람직하게는 적어도 5 퍼센트 더 높은, 더 바람직하게는 적어도 10 퍼센트 더 높은 몰 코모노머 함량을 가

짐을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 동일한 코모노머(들)를 함유하고, 블록 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내의 용융 지수, 밀도, 및 몰 코모노머 함량 (전체 폴리머 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교할만한 인터폴리머의 Mw/Mn은 또한 블록 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내이고/이거나 비교할만한 인터 폴리머는 블록 인터폴리머의 것의 10 중량 퍼센트 이내의 총 코모노머 함량을 갖는다.

- [0042] 또 다른 측면에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 압축-성형된 필름 상에서 측정된 300 퍼센트 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복율 Re (%)를 특징으로 하며, 그램/입방 센티미터의 밀도, d를 가지며, 여기서 Re 및 d 수치는 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머가 실질적으로 가교결합된 상을 포함하지 않을 때 하기 관계를 만족시킨다:
- [0043]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; 및 바람직하게는
- [0044]  $Re \geq 1491 - 1629(d)$ ; 및 더 바람직하게는
- [0045]  $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ; 및 더욱더 바람직하게는
- [0046]  $Re \geq 1511 - 1629(d)$ .
- [0047] 일부 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 10 MPa 초과인 인장 강도, 바람직하게는 11 MPa 이상의 인장 강도, 더 바람직하게는 13 MPa 이상의 인장 강도 및/또는 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 적어도 600 퍼센트, 더 바람직하게는 적어도 700 퍼센트, 매우 바람직하게는 적어도 800 퍼센트, 및 가장 매우 바람직하게는 적어도 900 퍼센트의 파단 연신율을 갖는다.
- [0048] 다른 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 (1) 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 10의 저장 탄성률 비,  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ; 및/또는 (2) 80 퍼센트 미만, 바람직하게는 70 퍼센트 미만, 특히 60 퍼센트 미만, 50 퍼센트 미만, 또는 40 퍼센트 미만, 제로 퍼센트의 영구압축변형률에 이르기까지의 70 °C 영구압축변형률을 갖는다.
- [0049] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 80 퍼센트 미만, 70 퍼센트 미만, 60 퍼센트 미만, 또는 50 퍼센트 미만의 70°C 영구압축변형률을 갖는다. 바람직하게는, 상기 인터폴리머의 70°C 영구압축변형률은 40 퍼센트 미만, 30 퍼센트 미만, 20 퍼센트 미만이며, 0 퍼센트까지 떨어질 수 있다.
- [0050] 일부 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 85 J/g 미만의 융합열 및/또는 100 파운드/foot<sup>2</sup> (4800 Pa) 이하, 바람직하게는 50 lbs/ft<sup>2</sup> (2400 Pa) 이하, 특히 5 lbs/ft<sup>2</sup> (240 Pa) 이하, 및 0 lbs/ft<sup>2</sup> (0 Pa)만큼 낮은 펠렛 차단 강도(pellet blocking strength)를 갖는다.
- [0051] 다른 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 적어도 50 몰 퍼센트 에틸렌을 중합된 형태로 포함하며, 80 퍼센트 미만, 바람직하게는 70 퍼센트 미만 또는 60 퍼센트 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50 퍼센트 미만 및 거의 제로 퍼센트에 이르기까지의 70°C 영구압축변형률을 갖는다.
- [0052] 일부 구현예에서, 다중-블록 코폴리머는 푸와송 분포(Poisson distribution)보다는 슈츠-플로리 분포(Schultz-Flory distribution)에 맞는 PDI를 갖는다. 코폴리머는 추가로, 다분산 블록 분포 및 블록 크기의 다분산 분포 둘 모두를 갖고, 최빈 블록 길이 분포를 갖는 것으로 특성규명된다. 바람직한 다중-블록 코폴리머는 말단 블록을 포함하는 4종 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 것들이다. 더 바람직하게는, 코폴리머는 말단 블록을 포함하는 적어도 5, 10 또는 20종의 블록 또는 세그먼트를 포함한다.
- [0053] 코모노머 함량은 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있으며, 핵자기 공명 ("NMR") 분광법에 기초한 기술이 바람직하다. 또한, 상대적으로 넓은 TREF 곡선을 갖는 폴리머 또는 폴리머의 블렌드의 경우, 폴리머는 바람직하게는 우선 TREF를 사용하여 각각 10°C 이하의 용출된 온도 범위를 갖는 분획으로 분획화된다. 즉, 각각의 용출된 분획은 10°C 이하의 수집 온도 윈도우를 갖는다. 이 기술을 사용하여, 상기 블록 인터폴리머는 비교할만한 인터폴리머의 대응하는 분획보다 더 높은 몰 코모노머 함량을 갖는 적어도 하나의 그와 같은 분획을 갖는다.
- [0054] 또 다른 측면에서, 폴리머는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 (즉, 적어도 2종의 블록) 또는 세그먼트 (블록된 인터폴리머), 가장 바람직하게는 다중-블록 코폴리머를 특징으로 하는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 코모노머를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 인터폴리머이며, 상기 블록 인터폴리머는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 (그러나 개별 분획을 수집 및/또는 단리하지 않음) 피크 (그러나 꼭 분자 분획은 아님)를 가지며, 상기 피크는 전폭/반최대 (full width/half maximum; FWHM) 면적 계산을 사용하여 팽창될 때 적외선 분광법에 의해 추정된 코모노머 함량을 갖고, 동일한 용출 온도

에서 전폭/반최대 (FWHM) 면적 계산을 사용하여 팽창될 때 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머 피크의 것보다 더 높은 평균 몰 코모노머 함량, 바람직하게는 적어도 5 퍼센트 더 높은, 더 바람직하게는 적어도 10 퍼센트 더 높은 평균 몰 코모노머 함량을 가짐을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 동일한 코모노머(들)를 갖고, 블록된 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내의 용융 지수, 밀도, 및 몰 코모노머 함량 (전체 폴리머 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교할만한 인터폴리머의 Mw/Mn은 또한 블록된 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내이고/이거나 비교할만한 인터폴리머는 블록된 인터폴리머의 것의 10 중량 퍼센트 이내의 총 코모노머 함량을 갖는다. 전폭/반최대 (FWHM) 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적 비  $[CH_3/CH_2]$ 를 기초로 하며, 여기서 가장 높은 (최고) 피크는 기준선으로부터 확인되며, 그 다음 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포의 경우, FWHM 면적은  $T_1$ 과  $T_2$  사이의 곡선하 면적으로 정의되며, 여기서  $T_1$  및  $T_2$ 는 피크 높이를 2로 나눈 후 ATREF 곡선의 왼쪽과 오른쪽 부분을 교차하는 기준선에 수평인 선을 그려서 ATREF 피크의 왼쪽 및 오른쪽에서 결정된 포인트이다. 코모노머 함량에 대한 보정 곡선은 랜덤 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 코폴리머를 사용하고, NMR로부터의 코모노머 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적 비를 플롯팅하여 만들어진 다. 이러한 적외선 방법의 경우, 보정 곡선은 목적하는 동일한 코모노머 유형에 대해 생성된다. 폴리머의 TREF 피크의 코모노머 함량은 TREF 피크의 FWHM 메틸:메틸렌 면적 비  $[CH_3/CH_2]$ 를 사용하여 이 보정 곡선을 참조하여 결정될 수 있다.

- [0055] 코모노머 함량은 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있으며, 핵자기 공명 (NMR) 분광법에 기초한 기술이 바람직하다. 이 기술을 사용하여, 상기 블록된 인터폴리머는 대응하는 비교할만한 인터폴리머보다 더 높은 몰 코모노머 함량을 갖는다.
- [0056] 바람직하게는, 에틸렌 및 1-옥텐의 인터폴리머의 경우, 블록 인터폴리머는 양  $(-0.2013)T+20.07$ 보다 크거나 같은, 더 바람직하게는 양  $(-0.2013)T+21.07$ 보다 크거나 같은 40 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획의 코모노머 함량을 가지며, 여기서 T는 비교되고 섭씨 온도로 측정되는 TREF 분획의 피크 용출 온도의 수치이다.
- [0057] 본 명세서에 기재된 상기 측면 및 특성에 더하여, 폴리머는 하나 이상의 추가 특성을 특징으로 할 수 있다. 일 측면에서, 폴리머는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트 (블록된 인터폴리머), 가장 바람직하게는 다중-블록 코폴리머를 특징으로 하는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 코모노머를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 인터폴리머이며, 상기 블록 인터폴리머는 TREF 증분을 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용출되는 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머 분획의 것보다 더 높은 몰 코모노머 함량, 바람직하게는 적어도 5 퍼센트 더 높은, 더 바람직하게는 적어도 10, 15, 20 또는 25 퍼센트 더 높은 몰 코모노머 함량을 가짐을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교할만한 랜덤 에틸렌 인터폴리머는 동일한 코모노머(들)를 포함하고, 바람직하게는 동일한 코모노머(들)이고, 블록된 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내의 용융 지수, 밀도, 및 몰 코모노머 함량 (전체 폴리머 기준)을 포함한다. 바람직하게는, 비교할만한 인터폴리머의 Mw/Mn은 또한 블록된 인터폴리머의 것의 10 퍼센트 이내이고/이거나 비교할만한 인터폴리머는 블록된 인터폴리머의 것의 10 중량 퍼센트 이내의 총 코모노머 함량을 갖는다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 인터폴리머는 에틸렌과 적어도 1종의  $\alpha$ -올레핀의 인터폴리머 특히 0.855 내지 0.935 g/cm<sup>3</sup>의 전체 폴리머 밀도를 갖는 인터폴리머이며, 더욱 특히 1 몰 퍼센트 초과 코모노머를 갖는 폴리머의 경우, 블록된 인터폴리머는 양  $(-0.1356)T+13.89$ 보다 크거나 같은, 더 바람직하게는 양  $(-0.1356)T+14.93$ 보다 크거나 같은, 및 가장 바람직하게는 양  $(-0.2013)T+21.07$ 보다 크거나 같은 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 TREF 분획의 코모노머 함량을 가지며, 여기서 T는 비교되고, 섭씨 온도로 측정된 TREF 분획의 피크 ATREF 용출 온도의 수치이다.
- [0059] 바람직하게는, 에틸렌과 적어도 1종의 알파-올레핀의 상기 인터폴리머 특히 0.855 내지 0.935 g/cm<sup>3</sup>의 전체 폴리머 밀도를 갖는 인터폴리머의 경우, 및 더욱 특히 1 몰 퍼센트 초과 코모노머를 갖는 폴리머의 경우, 블록된 인터폴리머는 양  $(-0.2013)T+20.07$ 보다 크거나 같은, 더 바람직하게는 양  $(-0.2013)T+21.07$ 보다 크거나 같은 40 내지 130°C 사이에서 용출되는 TREF 분획의 코모노머 함량을 가지며, 여기서 T는 비교되고, 섭씨 온도로 측정된 TREF 분획의 피크 용출 온도의 수치이다.
- [0060] 또 다른 측면에서, 폴리머는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트 (블록된 인터폴리머), 가장 바람직하게는 다중-블록 코폴리머를 특징으로 하는, 바람직하게는 에틸

렌 및 1종 이상의 공중합성 코모노머를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 인터폴리머이며, 상기 블록 인터폴리머는 적어도 6 몰 퍼센트의 코모노머 함량을 갖는 모든 분획이 100°C 초과 용융점을 가짐을 특징으로 하는, TREF 증분을 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획을 갖는다. 3 몰 퍼센트 내지 6 몰 퍼센트의 코모노머 함량을 갖는 분획의 경우, 모든 분획은 110°C 이상의 DSC 용융점을 갖는다. 더 바람직하게는, 적어도 1 mol 퍼센트 코모노머를 갖는 상기 폴리머 분획은 하기 방정식에 해당하는 DSC 용융점을 갖는다:

[0061]  $T_m \geq (-5.5926)(\text{분획 중 mol 퍼센트 코모노머}) + 135.90.$

[0062] 또 다른 측면에서, 폴리머는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 모노머 단위의 다중 블록 또는 세그먼트 (블록된 인터폴리머), 가장 바람직하게는 다중-블록 코폴리머를 특징으로 하는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 코모노머를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 인터폴리머이며, 상기 블록 인터폴리머는 76°C보다 크거나 같은 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획이 하기 방정식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피 (융합열)를 가짐을 특징으로 하는, TREF 증분을 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획을 갖는다:

[0063]  $\text{융합열 (J/gm)} \leq (3.1718)(\text{섭씨 ATREF 용출 온도}) - 136.58,$

[0064] 블록 인터폴리머는 40°C 내지 76°C 미만의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획이 하기 방정식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피 (융합열)를 가짐을 특징으로 하는, TREF 증분을 사용하여 분획화될 때 40°C 내지 130°C 사이에서 용출되는 분자 분획을 갖는다:

[0065]  $\text{융합열 (J/gm)} \leq (1.1312)(\text{섭씨 ATREF 용출 온도}) + 22.97.$

[0066] TREF 피크의 코모노머 조성물은 Polymer Char, Valencia, Spain (<http://www.polymerchar.com/>)으로부터 입수 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정될 수 있다.

[0067] 검출기의 "조성 방식(composition mode)"에는 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 고정된 좁은 대역 적외선 필터인 측정 센서 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 센서(composition sensor) ( $\text{CH}_3$ )가 구비되어 있다. 측정 센서는 폴리머 상의 메틸렌 ( $\text{CH}_2$ ) 탄소 (이는 용액 중 폴리머 농도와 직접적으로 관련됨)를 감지하며, 한편 조성 센서는 폴리머의 메틸 ( $\text{CH}_3$ ) 그룹을 감지한다. 측정 신호 ( $\text{CH}_2$ )로 나뉜 조성 신호 ( $\text{CH}_3$ )의 수학적 비는 용액에서 측정된 폴리머의 코모노머 함량에 민감하며, 그것의 반응은 공지된 에틸렌 알파-올레핀 코폴리머 표준으로 보정된다.

[0068] 검출기는 ATREF 기기와 함께 사용될 때 TREF 공정 동안 용출된 폴리머의 농도 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 ( $\text{CH}_3$ ) 신호 반응 둘 모두를 제공한다. 폴리머 특이적인 보정은 공지된 코모노머 함량 (바람직하게는 NMR에 의해 측정됨)을 갖는 폴리머에 대한  $\text{CH}_3$  대  $\text{CH}_2$ 의 면적 비를 측정함으로써 생성될 수 있다. 폴리머의 ATREF 피크의 코모노머 함량은 개별  $\text{CH}_3$  및  $\text{CH}_2$  반응에 대한 면적 비의 참조 보정을 적용하여 추정될 수 있다 (즉 면적 비  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  대 코모노머 함량).

[0069] 피크의 면적은 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 반응을 통합하기 위한 적절한 기준선을 적용한 후 전폭/반최대 (FWHM) 계산을 사용하여 계산될 수 있다. 전폭/반최대 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적 비 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ]를 기초로 하며, 여기서 가장 높은 (최고) 피크는 기준선으로부터 확인되며, 그 다음 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포의 경우, FWHM 면적은 T1과 T2 사이의 곡선하 면적으로 정의되며, 여기서 T1 및 T2는 피크 높이를 2로 나눈 후 ATREF 곡선의 왼쪽과 오른쪽 부분을 교차하는 기준선에 수평인 선을 그려서 ATREF 피크의 왼쪽 및 오른쪽에서 결정된 포인트이다.

[0070] 이 ATREF-적외선 방법에서 폴리머의 코모노머 함량을 측정하기 위한 적외선 분광법의 적용은 원칙적으로 하기 참조에 기재된 GPC/FTIR 시스템의 것과 유사하다: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100.; and Deslauriers, P. J.; Rohlfing, D. C.; Shieh, E. T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170. (이 둘 모두는 그 전문이 본 명세서에 참고로 편입됨)

[0071] 다른 구현예에서, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 0보다 크고 최대 1.0인 평균 블록 지수, ABI, 및 1.3보다 큰 분자량 분포,  $M_w/M_n$ 을 특징으로 한다. 평균 블록 지수, ABI는 5°C의 증분으로 20°C에서 110°C까지 제조용 (preparative) TREF에서 수득된 각각의 폴리머 분획에 대한 블록 지수 ("BI")의 중량 평균이다:

[0072] 
$$ABI = \sum(w_i BI_i)$$

[0073] 여기서  $BI_i$ 는 제조용 TREF에서 수득된 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 i번째 분획에 대한 블록 지수이며,  $w_i$ 는 i번째 분획의 중량 백분율이다.

[0074] 각각의 폴리머 분획에 대해, BI는 2개의 하기 방정식 중 하나로 정의된다 (이 둘 모두는 동일한 BI 값을 제공함):

[0075] 
$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{또는} \quad BI = \frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0076] 여기서  $T_X$ 는 i번째 분획에 대한 제조용 ATREF 용출 온도 (바람직하게는 켈빈으로 표시됨)이고,  $P_X$ 는 상기 기재된 NMR 또는 IR에 의해 측정될 수 있는, i번째 분획에 대한 에틸렌 몰 분율이다.  $P_{AB}$ 는 NMR 또는 IR에 의해 또한 측정될 수 있는 전체 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 에틸렌 몰 분율 (분별화 전)이다.  $T_A$  및  $P_A$ 는 ATREF 용출 온도 및 순수한 "경질 세그먼트" (이는 인터폴리머의 결정성 세그먼트를 지칭함)에 대한 에틸렌 몰 분율이다. 1차 근사법으로서,  $T_A$  및  $P_A$  값은, "경질 세그먼트"에 대한 실제 값이 이용불가능한 경우, 고밀도 폴리에틸렌 호모폴리머에 대한 것으로 설정된다. 여기서 수행된 계산의 경우,  $T_A$ 는 372° K이고,  $P_A$ 는 1이다.

[0077]  $T_{AB}$ 는  $P_{AB}$ 의 에틸렌 몰 분율을 갖는 동일한 조성의 랜덤 코폴리머에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{AB}$ 는 하기 방정식으로부터 계산될 수 있다:

[0078] 
$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

[0079] 여기서 α 및 β는 수많은 공지된 랜덤 에틸렌 코폴리머를 사용한 보정에 의해 결정될 수 있는 2개의 상수이다. α 및 β가 기기별로 달라질 수 있음을 유의해야 한다. 또한, 목적하는 폴리머 조성으로 및 또한 분획으로서 유사한 분자량 범위에서 그들 자신의 보정 곡선을 생성할 필요가 있을 것이다. 약간의 분자량 효과가 있다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 수득된다면, 그와 같은 효과는 본질적으로 무시할만할 것이다. 일부 구현예에서, 랜덤 에틸렌 코폴리머는 하기 관계를 만족시킨다:

[0080] 
$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 6.639$$

[0081]  $T_{X0}$ 는  $P_X$ 의 에틸렌 몰 분율을 갖는 동일한 조성의 랜덤 코폴리머에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{X0}$ 는  $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 로부터 계산될 수 있다. 반대로,  $P_{X0}$ 는  $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 로부터 계산될 수 있는  $T_X$ 의 ATREF 온도를 갖는 동일한 조성의 랜덤 코폴리머에 대한 에틸렌 몰 분율이다.

[0082] 각각의 제조용 TREF 분획에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 폴리머에 대한 중량 평균 블록 지수, ABI를 계산할 수 있다. 일부 구현예에서, ABI는 0보다 크지만 0.3보다 작거나 0.1 내지 0.3이다. 다른 구현예에서, ABI는 0.3보다 크며 최대 1.0이다. 바람직하게는, ABI는 0.4 내지 0.7, 0.5 내지 0.7, 또는 0.6 내지 0.9의 범위이어야 한다. 일부 구현예에서, ABI는 0.3 내지 0.9, 0.3 내지 0.8, 또는 0.3 내지 0.7, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.5, 또는 0.3 내지 0.4의 범위이다. 다른 구현예에서, ABI는 0.4 내지 1.0, 0.5 내지 1.0, 또는 0.6 내지 1.0, 0.7 내지 1.0, 0.8 내지 1.0, 또는 0.9 내지 1.0의 범위이다.

[0083] 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머의 또 다른 특징은, 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머가 제조용 TREF에 의해 수득될 수 있는 적어도 1종의 폴리머 분획을 포함한다는 것이며, 여기서 상기 분획은 0.1보다 크고 최대 1.0인 블록 지수 및 1.3보다 큰 분자량 분포,  $M_w/M_n$ 을 갖는다. 일부 구현예에서, 폴리머 분획은 0.6보다 크고 최대 1.0, 0.7보다 크고 최대 1.0, 0.8보다 크고 최대 1.0, 또는 0.9보다 크고 최대 1.0인 블록 지수를 갖는다. 다른 구현예에서, 폴리머 분획은 0.1보다 크고 최대 1.0, 0.2보다 크고 최대 1.0, 0.3보다 크고 최대 1.0, 0.4보다 크고 최대

1.0, 또는 0.4보다 크고 최대 1.0인 블록 지수를 갖는다. 또 다른 구현예에서, 폴리머 분획은 0.1보다 크고 최대 0.5, 0.2보다 크고 최대 0.5, 0.3보다 크고 최대 0.5, 또는 0.4보다 크고 최대 0.5인 블록 지수를 갖는다. 또 다른 구현예에서, 폴리머 분획은 0.2보다 크고 최대 0.9, 0.3보다 크고 최대 0.8, 0.4보다 크고 최대 0.7, 또는 0.5보다 크고 최대 0.6인 블록 지수를 갖는다.

[0084] 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀의 코폴리머의 경우, 폴리머는 바람직하게는 (1) 적어도 1.3, 더 바람직하게는 적어도 1.5, 적어도 1.7, 또는 적어도 2.0, 및 가장 바람직하게는 적어도 2.6, 최대값 5.0까지, 더 바람직하게는 최대 3.5까지, 및 특히 최대 2.7까지의 PDI; (2) 80 J/g 이하의 용융열; (3) 적어도 50 중량 퍼센트의 에틸렌 함량; (4) -25°C 미만, 더 바람직하게는 -30°C 미만의 유리전이 온도,  $T_g$ , 및/또는 (5) 하나 및 단 하나의  $T_m$ 을 갖는다.

[0085] 또한, 폴리머는, 단독으로 또는 본 명세서에 개시된 임의의 다른 특성과 함께,  $\log(G')$ 가 100°C의 온도에서 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되도록 하는 저장 탄성률,  $G'$ 를 가질 수 있다. 또한, 폴리머는, 블록 코폴리머의 특징이며, 지금까지 올레핀 코폴리머, 특히 에틸렌 및 1종 이상의  $C_{3-8}$  지방족  $\alpha$ -올레핀의 코폴리머에 대해 알려지지 않은, 0 내지 100°C 범위의 온도의 함수로서 상대적으로 평탄한 저장 탄성률을 갖는다. 이 맥락에서 용어 "상대적으로 평탄한"은  $\log G'$  (파스칼 단위)가 50 내지 100°C, 바람직하게는 0 내지 100°C에서 한 자릿수 미만으로 감소한다는 것을 의미한다.

[0086] 인터폴리머는 추가로 적어도 90°C의 온도에서 1 mm의 열기계적 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굽힘 탄성률을 특징으로 할 수 있다. 대안적으로, 인터폴리머는 적어도 104°C의 온도에서 1 mm의 열기계적 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 3 kpsi (20 MPa)의 굽힘 탄성률을 가질 수 있다. 그것은 90 mm<sup>3</sup> 미만의 내마모성 (또는 용적 손실)을 갖는 것으로 특성규명될 수 있다. 폴리머는 다른 폴리머보다 상당히 더 나은 가요성-내열성 밸런스를 갖는다.

[0087] 추가로, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 더 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 및 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수,  $I_2$ 를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 0.01 내지 10 g/10분, 0.5 내지 50 g/10분, 1 내지 30 g/10분, 1 내지 6 g/10분, 또는 0.3 내지 10 g/10분의 용융 지수,  $I_2$ 를 갖는다. 특정 구현예에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 폴리머의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.

[0088] 폴리머는 1,000 g/몰 내지 5,000,000 g/몰, 바람직하게는 1000 g/몰 내지 1,000,000, 더 바람직하게는 10,000 g/몰 내지 500,000 g/몰, 및 특히 10,000 g/몰 내지 300,000 g/몰의 분자량,  $M_w$ 를 가질 수 있다. 폴리머의 밀도는 0.80 내지 0.99 g/cm<sup>3</sup>일 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌 함유 폴리머의 경우 0.85 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.97 g/cm<sup>3</sup>일 수 있다. 특정 구현예에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 폴리머의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cm<sup>3</sup> 또는 0.867 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 범위이다.

[0089] 폴리머를 제조하는 공정은 하기 특허 출원에 개시되었다: 2004년 3월 17일자로 출원된, 미국 가출원 번호 60/553,906 ; 2005년 3월 17일자로 출원된, 미국 가출원 번호 60/662,937 ; 2005년 3월 17일자로 출원된, 미국 가출원 번호 60/662,939 ; 2005년 3월 17일자로 출원된, 미국 가출원 번호 60/5662938 ; 2005년 3월 17일자로 출원된, PCT 출원 번호 PCT/US2005/008916; 2005년 3월 17일자로 출원된, PCT 출원 번호 PCT/US2005/008915; 및 2005년 3월 17일자로 출원된, PCT 출원 번호 PCT/US2005/008917 (이들 모두 그 전문이 본 명세서에 참고로 편입됨).

[0090] 인터폴리머는 또한 특유의 결정화 및 분지화 분포 관계를 나타낸다. 즉, 인터폴리머는 특히 동일한 모노머 및 모노머 수준 또는 폴리머의 물리적 블렌드, 예컨대 동등한 전체 밀도의 고밀도 폴리머 및 더 낮은 밀도 코폴리머의 블렌드를 함유하는 랜덤 코폴리머와 비교할 때 용융열의 함수로서 CRYSTAF 및 DSC를 사용하여 측정된 가장 높은 피크 온도 사이의 비교적 큰 차이를 갖는다. 인터폴리머의 이러한 독특한 특징은 폴리머 골격 내에서 블록으로 코모노머의 독특한 분포에 기인하는 것으로 여겨진다. 특히, 인터폴리머는 코모노머 함량이 상이한 교대 블록 (호모폴리머 블록 포함)을 포함할 수 있다. 인터폴리머는 또한 슬츠-폴로리 분포 유형의 분포인, 밀도 또는 코모노머 함량이 상이한 폴리머 블록의 수 및/또는 블록 크기의 분포를 포함할 수 있다. 또한, 인터폴리머는 또한 폴리머 밀도, 모듈러스, 및 형태와 실질적으로 독립적인 특유의 피크 용융점 및 결정화 온도 프로파일을 갖는다. 바람직한 구현예에서, 폴리머의 미세결정성 순서(order)는 1.7 미만, 또는 심지어 1.5 미만, 1.3 미만에 이르는 PDI 값에서도 무작위 또는 블록 코폴리머와 구별할 수 있는 특징적인 구결정(spherulite) 및 라멜라

(lamellae)를 입증한다.

- [0091] 또한, 인터폴리머는 블록성(blockiness)의 정도 또는 수준에 영향을 주는 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 즉 코모노머의 양 및 각각의 폴리머 블록 또는 세그먼트의 길이는 촉매 및 왕복제(shuttling agent)의 비 및 유형 뿐만 아니라 중합 온도, 및 다른 중합 변수를 제어함으로써 변경될 수 있다. 이 현상의 놀라운 이점은 블록성의 정도가 증가됨에 따라, 수득된 폴리머의 광학 특성, 인열 강도, 및 고온 회복 특성이 개선된다는 발견이다. 특히, 폴리머에서 블록의 평균 수가 증가함에 따라 헤이즈가 감소하며, 반면 선명성, 인열 강도, 및 고온 회복 특성이 증가한다. 요망된 사슬 이동 능력 (낮은 수준의 사슬 종료로 인한 높은 왕복 속도)을 갖는 왕복제 및 촉매 조합을 선택함으로써, 다른 형태의 폴리머 종료가 효과적으로 억제된다. 따라서, 임의의  $\beta$ -하이드라이드 제거가 본 발명의 구현예에 따른 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 코모노머 혼합물의 중합에서 관측되더라도 거의 없으며, 수득된 결정성 블록은 거의 또는 전혀 장쇄 분지화를 갖지 않는 고도로 또는 실질적으로 완전한 선형이다.
- [0092] 고결정성 사슬 말단을 갖는 폴리머는 본 발명의 구현예에 따라서 선택적으로 제조될 수 있다. 엘라스토머 적용에서, 비정질 블록으로 종료되는 폴리머의 상대량을 감소시켜 결정성 영역에 대한 분자간 희석 효과를 감소시킨다. 이 결과는 수소 또는 다른 사슬 종료제에 대해 적절한 반응을 갖는 촉매 및 사슬 왕복제를 선택함으로써 얻어질 수 있다. 구체적으로, 고결정성 폴리머를 생성하는 촉매가 (예컨대 더 높은 코모노머 편입, 레지오-에러(regio-error), 또는 혼성배열 폴리머 형성을 통해) 덜 결정성 폴리머 세그먼트를 생성하는 역할을 하는 촉매보다 (예컨대 수소의 사용에 의한) 사슬 종료에 더 민감한 경우, 고결정성 폴리머 세그먼트가 우선적으로 폴리머의 말단부에 거주할 것이다. 수득된 말단 그룹은 결정성일뿐만 아니라, 종료시, 촉매 부위를 형성하는 고결정성 폴리머는 폴리머 형성 재개를 위해 다시 한번 이용가능하다. 따라서 초기에 형성된 폴리머는 또 다른 고결정성 폴리머 세그먼트이다. 따라서, 수득된 다중-블록 코폴리머의 양쪽 말단은 우선적으로 고결정성이다.
- [0093] 일부 구현예에서 사용된 에틸렌  $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 바람직하게는 에틸렌과 적어도 1종의  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀과의 인터폴리머이다. 에틸렌과  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀의 코폴리머가 특히 바람직하다. 인터폴리머는  $C_4$ - $C_{18}$  디올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 에틸렌과의 중합에 유용한 적합한 불포화된 코모노머는, 예를 들면, 에틸렌성으로 불포화된 모노머, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 그와 같은 코모노머의 예는  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀 예컨대 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적합한 모노머는 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조사이클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 및 나프텐성 물질 (예를 들면, 사이클로펜텐, 사이클로헥센 및 사이클로옥텐)을 포함한다.
- [0094] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머가 바람직한 폴리머이지만, 다른 에틸렌/올레핀 폴리머가 또한 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이 올레핀은 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화된 탄화수소계 화합물 계열을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀이 본 발명의 구현예에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은 비닐성 불포화를 함유하는  $C_3$ - $C_{20}$  지방족 및 방향족 화합물, 뿐만 아니라 환형 화합물, 예컨대 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 디사이클로펜타디엔, 및 비제한적으로, 5 및 6 위치에서  $C_1$ - $C_{20}$  하이드로카르빌 또는 사이클로하이드로카르빌 그룹으로 치환된 노르보르넨을 포함하는 노르보르넨이다. 그와 같은 올레핀의 혼합물 뿐만 아니라 그와 같은 올레핀과  $C_4$ - $C_{40}$  디올레핀 화합물과의 혼합물이 또한 포함된다.
- [0095] 올레핀 모노머의 예는, 비제한적으로, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐사이클로헥센, 비닐사이클로헥산, 노르보르나디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 디사이클로펜타디엔, 사이클로옥텐, 비제한적으로 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하는  $C_4$ - $C_{40}$  디엔, 다른  $C_4$ - $C_{40}$   $\alpha$ -올레핀, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 특정 구현예에서,  $\alpha$ -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 조합이다. 비닐 그룹을 함유하는 임의의 탄화수소가 잠재적으로 본 발명의 구현예에서 사용될 수 있지만, 실제적인 문제 예컨대 모노머 이용가능성, 비용, 및 생성된 폴리머로부터 미반응된 모노머를 편리하게 제거하는 능력은 모노머의 분자량이 너무 높아짐에 따라 더 문제가 될 수 있다.
- [0096] 본 명세서에 기재된 중합 방법은 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌, 및 기타 동종의 것을 포함하는 모노비닐리덴 방향족 모노머를 포함하는 올레핀 폴리머의 제조를 위해 매우 적합하다. 특히, 에틸렌

및 스티렌을 포함하는 인터폴리머는 본 명세서의 교시에 따라 제조될 수 있다. 선택적으로, 개선된 특성을 갖는, 에틸렌, 스티렌 및 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 알파 올레핀을 포함하고, 선택적으로 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 디엔을 포함하는 코폴리머를 제조할 수 있다.

[0097] 적합한 비-공액 디엔 모노머는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 환형 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비-공액 디엔의 예는, 비제한적으로, 직쇄 비환형 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 분지쇄 비환형 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디하이드로미리센과 디하이드로오시넨의 혼합된 이성질체, 단일 고리 지환족 디엔, 예컨대 1,3-사이클로펜타디엔; 1,4-사이클로헥사디엔; 1,5-사이클로옥타디엔 및 1,5-사이클로도데카디엔, 및 다중-고리 지환족 융합된 및 브릿징된 고리 디엔, 예컨대 테트라하이드로인텐, 메틸 테트라하이드로인텐, 디사이클로펜타디엔, 바이사이클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리덴, 사이클로알케닐 및 사이클로알킬리덴 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-(4-사이클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-사이클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 및 노르보르나디엔을 포함한다. EPDM을 제조하기 위해 전형적으로 사용되는 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리덴-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB), 및 디사이클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (HD)이다.

[0098] 본 발명의 구현예에 따라서 제조될 수 있는 바람직한 폴리머 중 한 부류는 에틸렌, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀, 특히 프로필렌, 및 선택적으로 1종 이상의 디엔 모노머의 엘라스토머 인터폴리머이다. 본 발명의 이 구현예에 사용되는 바람직한 α-올레핀은 식 CH<sub>2</sub>=CHR\*로 지정되며, 여기서 R\*은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 그룹이다. 적합한 α-올레핀의 예는, 비제한적으로, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐을 포함한다. 특히 바람직한 α-올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌계 폴리머는 일반적으로 당해 기술에서 EP 또는 EPDM 폴리머로 지칭된다. 그와 같은 폴리머, 특히 다중-블록 EPDM 유형 폴리머를 제조하는데 사용되는 적합한 디엔은 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비-공액, 직쇄 또는 분지쇄 사슬-, 사이클릭- 또는 폴리사이클릭-디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 사이클로헥사디엔, 및 5-부틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨이다.

[0099] 디엔 함유 폴리머가 많거나 적은 양의 디엔 (없는 경우 포함) 및 α-올레핀 (없는 경우 포함)을 함유하는 교대 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 디엔 및 α-올레핀의 총량은 차후의 폴리머 특성의 손실 없이 감소될 수 있다. 즉, 디엔 및 α-올레핀 모노머가 폴리머 전체에 걸쳐 균일하게 또는 무작위로라기 보다 한 유형의 폴리머 블록 내로 우선적으로 편입되기 때문에, 이들은 더 효율적으로 이용되고, 차후 폴리머의 가교 밀도는 더 낮게 제어될 수 있다. 그와 같은 가교결합성 엘라스토머 및 경화된 생성물은 더 높은 인장 강도 및 더 나은 탄성 회복을 포함하는 유리한 특성을 갖는다.

[0100] 일부 구현예에서, 상이한 양의 코모노머를 편입시킨 2종의 촉매로 제조된 인터폴리머는 95:5 내지 5:95의 이로서 형성된 블록의 중량비를 갖는다. 엘라스토머 폴리머는 바람직하게는, 폴리머의 총 중량을 기준으로, 20 내지 90 퍼센트의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10 퍼센트의 디엔 함량, 및 10 내지 80 퍼센트의 α-올레핀 함량을 갖는다. 추가로 바람직하게는, 다중-블록 엘라스토머 폴리머는, 폴리머의 총 중량을 기준으로, 60 내지 90 퍼센트의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10 퍼센트의 디엔 함량, 및 10 내지 40 퍼센트의 α-올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 폴리머는 10,000 내지 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 더 바람직하게는 20,000 내지 350,000의 중량 평균 분자량 (Mw), 및 3.5 미만, 더 바람직하게는 3.0 미만의 다분산도, 및 1 내지 250의 무니 점도 (ML (1+4) 125°C.)를 갖는 고분자량 폴리머이다. 더 바람직하게는, 그와 같은 폴리머는 65 내지 75 퍼센트의 에틸렌 함량, 0 내지 6 퍼센트의 디엔 함량, 및 20 내지 35 퍼센트의 α-올레핀 함량을 갖는다.

[0101] 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머는 그것의 폴리머 구조 내에 적어도 1종의 작용기를 편입시켜 작용화될 수 있다. 예시적인 작용기는, 예를 들면, 에틸렌성으로 불포화된 일- 및 이-작용성 카복실산, 에틸렌성으로 불포화된 일- 및 이-작용성 카복실산 무수물, 그것의 염 및 그것의 에스테르를 포함할 수 있다. 그와 같은 작용기는 에틸렌/α-올레핀 인터폴리머에 그래프팅될 수 있거나, 그것은 에틸렌 및 선택적인 추가 코모노머와 공중합되어 에틸렌, 작용성 코모노머 및 선택적으로 다른 코모노머(들)의 인터폴리머를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 작용기를 그래프팅하는 수단은 예를 들면 미국 특허 번호 4,762,890, 4,927,888, 및 4,950,541 (이들 특허의 개시내용은 그 전문이 본 명세서에 참고로 편입됨)에 기재되어 있다. 하나의 특히 유용한 작용기는 말산 무수물이다.

다.

- [0102] 작용성 인터폴리머에 존재하는 작용기의 양은 변할 수 있다. 작용기는 전형적으로 적어도 1.0 중량 퍼센트, 바람직하게는 적어도 5 중량 퍼센트, 및 더 바람직하게는 적어도 7 중량 퍼센트의 양으로 코폴리머-유형 작용화된 인터폴리머에 존재할 수 있다. 작용기는 전형적으로 40 중량 퍼센트 미만, 바람직하게는 30 중량 퍼센트 미만, 및 더 바람직하게는 25 중량 퍼센트 미만의 양으로 코폴리머-유형 작용화된 인터폴리머에 존재할 것이다.
- [0103] 예시적인 올레핀 블록 코폴리머는 에틸렌 및 옥텐을 포함한다. 포유에 사용될 수 있는 상업적으로 입수가능한 올레핀 블록 코폴리머는 the Dow Chemical company로부터의 INFUSE™이다.
- [0104] 엘라스토머로서 또 다른 예시적인 에틸렌은 균질한 분지형 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 코폴리머이다. 이들 코폴리머는 단일-부위 촉매 예컨대 메탈로센 촉매 또는 기하 구속형 촉매로 제조될 수 있으며, 전형적으로 105 미만, 구체적으로 90 미만, 더 구체적으로 85 미만, 더욱더 구체적으로 80 미만 및 더욱 더 구체적으로 75°C 미만의 용융점을 갖는다. 용융점은 예를 들면, USP 5,783,638에 기재된 시차 주사 열량측정 (DSC)에 의해 측정된다.  $\alpha$ -올레핀은 바람직하게는 C<sub>3-20</sub> 선형, 분지형 또는 환형  $\alpha$ -올레핀이다. C<sub>3-20</sub>  $\alpha$ -올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센을 포함한다.  $\alpha$ -올레핀은 또한 3-사이클로헥실-1-프로펜 (알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산과 같은  $\alpha$ -올레핀을 생성하는 환형 구조물 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 함유할 수 있다.
- [0105] 예시적인 균질한 분지형 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 코폴리머는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 예시적인 삼원중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐, 및 에틸렌/부텐/스티렌을 포함한다. 코폴리머는 랜덤 코폴리머 또는 블록 코폴리머일 수 있다.
- [0106] 상업적으로 입수가능한 균질한 분지형 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 인터폴리머의 예는 균질한 분지형, 선형 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 코폴리머 (예를 들면, Mitsui Petrochemicals Company Limited의 TAFMER™ 및 Exxon Chemical Company의 EXACT™) 및 균질한 분지형, 실질적으로 선형 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 폴리머 (예를 들면, the Dow Chemical Company로부터 입수가능한 AFFINITY™ 및 ENGAGE™ 폴리에틸렌)를 포함한다.
- [0107] 프로필렌 및  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 코폴리머는 또한 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머로도 공지되어 있다. 전술한 바와 같이, 폴리올레핀 엘라스토머는 또한, 랜덤 또는 블록 프로필렌 폴리머 (즉, 폴리프로필렌)를 포함할 수 있다. 폴리프로필렌 엘라스토머는 전형적으로 90 몰 퍼센트 이상의 프로필렌으로부터 유래된 단위를 포함한다. 프로필렌 코폴리머에서 나머지 단위는 적어도 1종의  $\alpha$ -올레핀 단위로부터 유래된다.
- [0108] 프로필렌 코폴리머의  $\alpha$ -올레핀 성분은 바람직하게는 에틸렌 (본 발명을 위해  $\alpha$ -올레핀으로 간주됨) 또는 C<sub>4-20</sub> 선형, 분지형 또는 환형  $\alpha$ -올레핀이다. C<sub>4-20</sub>  $\alpha$ -올레핀의 예는 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센을 포함한다.  $\alpha$ -올레핀은 또한 3-사이클로헥실-1-프로펜 (알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산과 같은  $\alpha$ -올레핀을 생성하는 환형 구조물 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 함유할 수 있다. 용어의 고전적 의미에서는  $\alpha$ -올레핀이 아니지만, 특정 환형 올레핀, 예컨대 노르보르넨 및 관련된 올레핀, 특히 5-에틸리덴-2-노르보르넨은  $\alpha$ -올레핀이고, 상기 기재된  $\alpha$ -올레핀의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 그것의 관련된 올레핀 (예를 들면,  $\alpha$ -메틸스티렌, 및 기타 동종의 것)은 본 발명의 목적상  $\alpha$ -올레핀이다. 예시적인 랜덤 프로필렌 코폴리머는 비제한적으로 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센, 프로필렌/1-옥텐, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 예시적인 삼원중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/1-부텐, 및 에틸렌/프로필렌/디엔 모노머 (EPDM)를 포함한다.
- [0109] 일 구현예에서 랜덤 폴리프로필렌 코폴리머는 120°C 초과와 T<sub>m</sub> 및/또는 70 J/g 초과와 융합열 (둘 모두 DSC에 의해 측정됨)을 가지며, 바람직하게는 지글러-나타 촉매작용(Ziegler-Natta catalysis)을 통해 제조되지만, 반드시 그렇지 않다.
- [0110] 또 다른 구현예에서, 폴리올레핀 엘라스토머는 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머이며, 실질적으로 동일배열 프로필렌 서열을 갖는 것으로 특성규명된다. 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머는 프로필렌계 엘라스토머 (PBE)를 포함한다. "실질적으로 동일배열 프로필렌 서열"은, 서열이 0.85 초과; 대안으로, 0.90 초과; 또 다른 대안으로, 0.92 초과; 및 또 다른 대안으로, 0.93 초과와 <sup>13</sup>C NMR에 의해 측정된 동일배열 트라이어드(triad) (mm)를 가짐

을 의미한다. 동일배열 트라이어드는 당해 기술에 잘 공지되어 있으며, 예를 들면, <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에 의해 결정된 코폴리머 분자 사슬 내 트라이어드 단위에 관한 동일배열 서열을 지칭하는, USP 5,504,172 및 국제공개 번호 WO 00/01745에 기재되어 있다.

- [0111] 프로필렌/α-올레핀 코폴리머는 프로필렌으로부터 유래된 단위 및 1종 이상의 α-올레핀 코모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 프로필렌-α-올레핀 코폴리머의 제조에 이용된 예시적인 코모노머는 C<sub>2</sub> 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> α-올레핀; 예를 들면, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> 및 C<sub>8</sub> α-올레핀이다.
- [0112] 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 1 내지 40 중량 퍼센트의 1종 이상의 알파-올레핀 코모노머를 포함한다. 1부터 40 중량 퍼센트까지 모든 개별적인 값 및 하위-범위가 본 명세서에 포함되고, 본 명세서에 개시된다. 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 ASTM D-1238 (230°C/2.16 Kg에서)에 따라 측정될 때, 0.1 내지 500 그램 / 10분 (g/10min) 범위의 용융 유량을 가질 수 있다. 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 적어도 1 중량 퍼센트 (적어도 2 주울/그램 (J/g)의 융합열 (H<sub>f</sub>)) 내지 30 중량 퍼센트 (50 J/g 미만의 H<sub>f</sub>) 범위의 결정도를 갖는다. 프로필렌 /α-올레핀 인터폴리머는 전형적으로 0.895 g/cm<sup>3</sup> 미만의 밀도를 갖는다. 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 USP 7,199,203에서 기재된 바와 같이 시차 주사 열량측정 (DSC)에 의해 측정될 때 120°C 미만의 용융 온도 (T<sub>m</sub>) 및 70 주울 / 그램 (J/g) 미만의 융합열 (H<sub>f</sub>)을 갖는다. 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 3.5 이하; 또는 3.0 이하; 또는 1.8 내지 3.0의, 수 평균 분자량 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)으로 나뉜 중량 평균 분자량으로 정의된 분자량 분포 (MWD)를 갖는다.
- [0113] 그와 같은 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 USP 6,960,635 및 6,525,157 (그 전체 내용은 본 명세서에 참고로 편입됨)에 추가로 기재되어 있다. 그와 같은 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 상표명 VERSIFY™ 하에 The Dow Chemical Company로부터 또는 상표명 VISTAMAXX™ 하에 ExxonMobil Chemical Company로부터 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0114] 엘라스토머 (즉, 에틸렌/ α-올레핀 인터폴리머 또는 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머)는, 포유 조성물의 총 중량을 기준으로, 10 내지 99 wt%, 바람직하게는 50 내지 97 wt%, 및 더 바람직하게는 70 내지 94 wt%의 양으로 포유 조성물에 사용될 수 있다.
- [0115] 본 조성물은 또한 이오노머를 포함한다. 이오노머는 셀 크기를 제어하는데 유용한 역할을 하며, 중화되거나 중화되지 않을 수 있는 카복실레이트화된 올레핀 코폴리머를 포함한다. 예시적인 구현예에서, 카복실레이트화된 올레핀 코폴리머는 금속 이온으로 중화된다. 알칼리 금속 이온이 바람직한 금속 이온이다. 이오노머는 가교결합 반응을 수행하기 전에 엘라스토머 (올레핀 블록 또는 랜덤 코폴리머)에 공유 결합되거나 이온 결합되지 않는다.
- [0116] 카복실레이트화된 올레핀 코폴리머는 불포화된 카복실산 또는 그것의 무수물, 에스테르, 아마이드, 이미드 또는 금속 염을 이에 그래프팅한 에틸렌 또는 프로필렌 폴리머를 포함하며, 이후에 "그래프팅 화합물"로 표기된다. 그래프팅 화합물은 바람직하게는 지방족 불포화된 디카복실산 또는 그와 같은 산으로부터 유래된 무수물, 에스테르, 아마이드, 이미드 또는 금속 염이다. 카복실산은 바람직하게는 최대 6개, 더 바람직하게는 최대 5개의 탄소 원자를 함유한다. 불포화된 카복실산의 예는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 및 시트라콘산이다. 불포화된 카복실산의 유도체의 예는 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 모노에틸 말레이트, 디에틸 말레이트, 모노메틸 푸마레이트, 디메틸 푸마레이트, 모노메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 모노말레아미드, 디말레아미드, N,N-디에틸말레아미드, N-모노부틸말레아미드, N,N-디부틸말레아미드, 모노푸마르아미드, 디푸마르아미드, N-모노에틸푸마르아미드, N,N-디에틸푸마르아미드, N-모노부틸푸마르아미드, N,N-디부틸푸마르아미드, 말레이미드, N-부틸말레이미드, N-페닐말레이미드, 나트륨 아크릴레이트, 나트륨 메타크릴레이트, 칼륨 아크릴레이트, 및 칼륨 메타크릴레이트이다.
- [0117] 카복실산 코폴리머의 예는 에틸렌/(메트)아크릴산 코폴리머, 에틸렌/(메트)아크릴산/n-부틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/(메트)아크릴산/이소-부틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/(메트)아크릴산/tert-부틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/(메트)아크릴산/메틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/(메트)아크릴산/에틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/말레산 및 에틸렌/말레산 모노에스테르 코폴리머, 에틸렌/말레산 모노에스테르/n-부틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/말레산 모노에스테르/메틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/말레산 모노에스테르/에틸(메트)아크릴레이트 코폴리머, 또는 이들의 2종 이상의 조합을 포함

한다.

- [0118] 1종 이상, 바람직하게는 1종의 그래프팅 화합물은 에틸렌 또는 프로필렌 폴리머 상에 그래프팅된다. 말레산 무수물이 바람직한 그래프팅 화합물이다. 예시적인 불포화된 카복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산이다.
- [0119] 그래프트 공정은 개시제를 분해하여 특히 아조-함유 화합물, 카복실 피옥시산 및 피옥시에스테르, 알킬 하이드로피옥사이드, 및 디알킬 및 디아실 피옥사이드를 포함하는 자유 라디칼을 형성함으로써 개시될 수 있다. 많은 이들 화합물 및 그것의 특성이 기재되었다 (참조: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76.). 대안적으로, 그래프팅 화합물은 전형적인 관형 및 고압중기멸균기 공정에 의해 에틸렌과 공중합될 수 있다.
- [0120] 그래프팅된 에틸렌 폴리머, 뿐만 아니라 그래프팅에 사용되는 에틸렌 폴리머는 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 중간 밀도 폴리에틸렌 (MDPE), 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 고용융 강도 고밀도 폴리에틸렌 (HMS-HDPE), 초고밀도 폴리에틸렌 (UHDPE), 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0121] 일 구현예에서, 그래프팅된 에틸렌 또는 프로필렌 폴리머, 뿐만 아니라 그래프팅에 사용되는 에틸렌 또는 프로필렌 폴리머는 바람직하게는 최대  $0.902 \text{ g/cm}^3$ , 더 바람직하게는  $0.850$  내지  $0.902 \text{ g/cm}^3$ , 가장 바람직하게는  $0.860$  내지  $0.890 \text{ g/cm}^3$ , 특히  $0.865$  내지  $0.880 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는다. 그러나, 폴리머 밀도가 그래프팅시 약간 변한다는 것을 이해해야 한다. 에틸렌 폴리머의 경우에, 폴리머 밀도는 충분한 기계적 강도 및 가요성을 갖는 프라이머를 제공하고, 유기 용매에서 그래프팅된 에틸렌 폴리머의 충분한 용해도를 달성하기 위해 중요하다는 것을 발견하였다.
- [0122] 이오노머는 코폴리머의 산 모이어티를 중화시킬 수 있는 염기성 화합물로 처리하여 산 코폴리머로부터 제조될 수 있다. 산 그룹은 알칼리토 금속 이온, 알칼리 금속 이온, 또는 전이 금속 이온으로 0.1 내지 90%, 바람직하게는 15 내지 80%, 및 더 바람직하게는 40 내지 75%의 임의의 수준까지 명목상 중화될 수 있다. 이오노머는 또한 유기산과 블렌딩될 때 상기 개시된 바와 같이 70% 초과 명목 중화 수준으로 제조될 수 있다.
- [0123] 올레핀 코폴리머에서 그래프팅된 화합물의 함량은, 그래프팅된 올레핀 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.05부터, 더 구체적으로 0.5부터, 및 가장 구체적으로 2.0부터, 30까지, 구체적으로 15까지, 및 가장 구체적으로 8 중량 퍼센트까지의 범위이다. 바람직한 코폴리머는 에틸렌 아크릴산 코폴리머 (NUCREL<sup>®</sup> 또는 Primacor<sup>®</sup>로 상업적으로 입수가능함), 나트륨 또는 아연 염으로 중화된 에틸렌-아크릴산 코폴리머 (SURLYN<sup>®</sup> 또는 AMPLIFY IO<sup>®</sup>로 상업적으로 입수가능함) 및/또는 말레산 무수물 그래프팅된 폴리에틸렌이다. 예시적인 구현예에서, 나트륨, 아연 또는 알루미늄 중화된 카복실산-에틸렌 코폴리머가 폼 조성물에 사용된다. 카복실산은 아크릴산 또는 메타크릴산, 바람직하게는 메타크릴산이다. 일 구현예에서, 중화된 코폴리머와 함께 코폴리머 둘 모두가 요망하는 경우 사용될 수 있다.
- [0124] 이오노머는 폼 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 10 wt%, 바람직하게는 0.8 내지 5 wt%, 및 더 바람직하게는 1 내지 3 wt%의 양으로 사용된다.
- [0125] 폼 조성물은 또한 가교결합제를 함유한다. 가교결합제는 디알킬 피옥사이드, 피옥시 에스테르, 피옥시 디카보네이트, 피옥시 케탈, 디아실 피옥사이드, 또는 이들의 2종 이상의 조합을 포함하는 1종 이상의 유기 피옥사이드를 포함한다. 피옥사이드의 예는 디큐밀 피옥사이드, 디(3,3,5-트리메틸 헥사노일)피옥사이드, t-부틸 피옥시 피발레이트, t-부틸 피옥시네오데카노에이트, 디(sec-부틸)피옥시디카보네이트, t-아밀 피옥시네오데카노에이트, 1,1-디-t-부틸 피옥시-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, t-부틸-큐밀 피옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(3차-부틸-피옥실)헥산, 1,3-비스(3차-부틸-피옥실-이소프로필)벤젠, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 가교결합제는 상표명 Luperox<sup>®</sup> 하에 Arkema로부터 상업적으로 입수가능하거나 상표명 Trigonox<sup>®</sup> 하에 Akzo Nobel로부터 상업적으로 입수가능한 디큐밀 피옥사이드이다.
- [0126] 가교결합제는 폼 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%, 바람직하게는 1.5 내지 4 wt%, 및 더 바람직하게는 2 내지 3 wt%의 양으로 사용된다.
- [0127] 폼 조성물은 또한 가열시 폼을 형성하는 다공성을 생성하기 위하여 적합한 발포제를 함유할 수 있다. 가교결합제가 분해하는 동일한 온도 주변에서 분해하는 (분해하여 가스를 방출하는) 발포제를 사용하는 것이 바람직

하다. 이는 포움의 다공성 유지를 용이하게 하는 차후의 가교결합을 갖는 포움의 형성을 가능하게 한다.

- [0128] 일반적으로 포움에서 상당히 균일한 셀 크기를 생성하기에 효과적인 양의 발포제를 사용하는 것이 바람직하다. 발포제는 일반적으로 경화제와 함께 작용하여 포움에서 균일한 가교 밀도 뿐만 아니라 균일한 기공 크기를 촉진시킨다. 발포제는 물리적 발포제 또는 화학 발포제일 수 있다. 물리적 발포제는 바이노달(binodal) 분해의 결과로서 조성물로부터 방출되고, 발포 공정 동안 팽창하여 포움을 형성하는 반면 화학 발포제는 발포 공정 동안 분해하여 가스 (예를 들면, 아조 화합물)를 유리시켜 포움을 형성한다.
- [0129] 수소 원자-함유 성분을 포함하는 물리적 발포제는 단독으로 또는 서로 또는 또 다른 유형의 발포제 (예를 들면, 화학 발포제) 예컨대 아조 화합물과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 물리적 발포제는 탄화수소, 에테르, 에스테르 및 부분적으로 할로겐화된 탄화수소 (예를 들면, 과불소화된 탄화수소), 에테르 및 에스테르, 및 기타 동종의 것을 포함하는 넓은 범위의 물질로부터 선택될 수 있다. 전형적인 물리적 발포제는 -50°C 내지 100°C, 및 바람직하게는 -50°C 내지 50°C의 비점을 갖는다. 사용가능한 수소-함유 발포제 중에는 HCFC's (할로 클로로플루오로카본) 예컨대 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로-에탄, 모노클로로디플루오로메탄, 및 1-클로로-1,1-디플루오로에탄; HFCs (할로 플루오로카본) 예컨대 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2,4,4-테트라플루오로부탄, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판, 1,1,1,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,2,3,3-펜타플루오로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1,1,3,3,4-헥사플루오로부탄, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로부탄, 1,1,1,4,4-펜타플루오로부탄, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1-디플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 및 펜타플루오로에탄; HFE's (할로 플루오로에테르) 예컨대 메틸-1,1,1-트리플루오로에틸 에테르 및 디플루오로메틸-1,1,1-트리플루오로에틸 에테르; 및 탄화수소 예컨대 n-펜탄, 이소펜탄, 사이클로펜탄, 등이 있다.
- [0130] 가스성 비-CFC 또는 비-HCFC 물리적 발포제 예컨대 이산화탄소, 질소, 디니트로소-펜타메틸렌-테트라민, SF<sub>6</sub>, 아산화질소, 아르곤, 헬륨, 비활성 가스, 예컨대 크세논, 공기 (질소 및 산소 블렌드), 및 이들 가스의 블렌드. 가스는 가스성 상태, 액체 상태 또는 초임계 상태에서 발포제로서 사용될 수 있다.
- [0131] 화학 발포제는 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아조디카본아미드, 디니트로소-펜타메틸렌-테트라민, p-톨루엔 설포닐 하이드라자이드, p,p'-옥시-비스(벤젠설포닐 하이드라자이드)를 포함하거나, 이들의 조합이 포움을 생성하는데 사용될 수 있다. 예시적인 아조 화합물은 아조비스이소부티로니트릴이다. 팽창-분해 온도 및 발포 공정을 조정하기 위해, 발포제는 또한 발포제들의 혼합물 또는 발포제와 활성제의 혼합물일 수 있다.
- [0132] 발포제는 포움 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%, 바람직하게는 1.5 내지 5 wt%, 및 더 바람직하게는 2 내지 4 wt%의 양으로 사용된다.
- [0133] 포움 조성물은 또한 발포제의 분해 온도/프로파일을 낮추기 위해 0.1 내지 10 wt%, 바람직하게는 1 내지 5 wt%의 활성제를 포함할 수 있다. 활성제는 1종 이상의 산화금속, 금속 염, 또는 유기금속 복합체, 또는 이들의 조합일 수 있다. 그 예는 산화아연, 스테아르산아연, 산화마그네슘, 또는 이들의 2종 이상의 조합을 포함한다.
- [0134] 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 또는 2 내지 12 wt%로 조성물에 존재할 수 있는 다른 첨가제는 안료 (TiO<sub>2</sub> 및 다른 양립가능한 착색 안료), 접착 촉진제 (다른 물질에 대한 팽창된 포움의 접착력을 개선하기 위해), 충전제 (예를 들면, 탄산칼슘, 황산바륨, 및/또는 산화규소), 핵제 (순수한 형태 또는 농축 형태, 예를 들면, CaCO<sub>3</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, 또는 이들의 2종 이상의 조합, 고무 (천연 고무, SBR, 폴리부타디엔, 및/또는 에틸렌 프로필렌 삼원중합체와 같이 고무-유사 탄력성을 개선하기 위해), 안정제 (예를 들면, 산화방지제, UV 흡수제, 및/또는 난연제), 및 가공 조제 (예를 들면, Octene Co., Taiwan에 의해 제조된 옥텐 R-130)를 포함할 수 있다. 산화방지제 (악취 또는 맛의 감소와 같이 관능적 특성을 변경함)는 페놀계 산화방지제 예컨대 Ciba Geigy Inc. (Tarrytown, N.Y.)의 IRGANOX를 포함할 수 있다.
- [0135] 포움은 수많은 공정, 예컨대 압축 성형, 사출 성형, 또는 압출과 성형의 조합에 의해 생성될 수 있다. 포움 조성물은 엘라스토머, 이오노머, 가교결합제, 발포제, 및 임의의 다른 요망된 첨가제를 함께 블렌딩하여 제조될 수 있다. 블렌딩은 압출기에서 수행될 수 있거나, 대안적으로 성분은 압출기에서 압출되기 전에 건조 블렌더에서 사전 블렌딩될 수 있다.
- [0136] 일 구현예에서, 포움의 제조는 가열 하에 엘라스토머, 이오노머, 발포제 및 가교결합제를 혼합하여 용융물을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이는 밴버리, 집중적인 혼합기, 2-롤 밀, 또는 압출기에서 수행될 수 있다. 시간,

온도, 전단율은 조기 가교결합 또는 발포 없이 최적의 분산을 보장하도록 조절될 수 있다. 고온의 혼합은 피옥사이드 및 발포제의 분해에 의한 조기 가교결합 및 발포를 초래할 수 있다. 다른 성분의 양호한 혼합 및 분산을 보장하기 위해 적절한 온도가 요망될 수 있다. 안전한 작업을 위한 온도 상한은 이용된 피옥사이드 및 발포제의 개시 분해 온도에 좌우될 수 있다. 성분은 60°C 내지 250°C, 바람직하게는 70°C 내지 170°C, 및 더 바람직하게는 80°C 내지 160°C, 및 더욱더 바람직하게는 90°C 내지 150°C의 온도에서 블렌딩될 때 균일한 혼합물을 형성할 수 있다. 폴리머는 다른 성분(들)과 배합되기 전에 용융-블렌딩될 수 있다.

[0137] 혼합 후, 성형을 수행할 수 있다. 시팅 롤(sheeting roll) 또는 캘린더 롤(calendar roll)은 발포를 위해 적절하게 치수가 정해진(dimensioned) 시트를 제조하는데 종종 사용된다. 조성물을 펠렛으로 성형하는데 압출기가 사용될 수 있다.

[0138] 발포는 피옥사이드 및 발포제의 분해를 완료시키기 위한 온도 및 시간에서 압축 또는 사출 주형에서 수행될 수 있다. 압력, 성형 온도, 및 가열 시간은 제어될 수 있다. 발포는 펠렛 형태의 포움 조성물을 사용하여 사출 성형 설비에서 수행될 수 있다. 수득된 포움은 열성형 및 압축 성형과 같이 당해 기술에 공지된 임의의 수단에 의해 최종 생성물의 치수로 추가로 성형될 수 있다.

[0139] 조성물로부터 생성된 포움은 실질적으로 폐쇄된 셀(closed cell)일 수 있으며, 신발 용도 (예를 들면, 중창(midsole) 또는 안창), 자동차 시트 및 내부, 가구 팔걸이, 철로 패드, 및 다른 산업 포움 재료 용도를 포함하는 다양한 물품에 유용할 수 있다.

[0140] 포움 조성물 및 그것의 제조 방법은 하기 비-제한적인 예에 의해 개시된다.

[0141] 실시예

[0142] 본 실시예는 개시된 포움 조성물의 제조 및 그것의 특성을 설명하기 위해 수행되었다. 실시예 및 비교 실시예에 사용된 물질은 아래 표 1에서 상세히 설명된다.

표 1

성분	설명
INFUSE™ 9530:	Dow 제품, 올레핀 블록 코폴리머 0.887 g/cc, 5MI @ 2.16 kg/190°C
INFUSE™ 9107	Dow 제품, 올레핀 블록 코폴리머 0.866 g/cc, 1MI @ 2.16 kg/190°C
TAISOX™ 7360M	Formosa 제품 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 밀도 0.941 g/cc 2.5 MI@ 2.16 kg/190°C, 21 wt% 비닐 아세테이트 함량.
ENGAGE™ 8450	Dow 제품, 랜덤 에틸렌-옥텐 코폴리머, 밀도 0.902 g/cc, 3 MI @ 2.16 kg/190°C
SURLYN™ 8660	Dupont 의 이오노머, 나트륨으로 중화된 에틸렌 메틸아크릴산. 0.95g/cc, 10MI @ 2.16 kg/190°C
AMPLIFY™ GR 216	Dow 제품, 말레산 안하이드레이트 그래프팅된 폴리올레핀 엘라스토머 밀도 0.875 g/cc 1.3, MI@ 2.16 kg/190°C.
PRIMACOR™ 1430	Dow 제품, 에틸렌 아크릴산 코폴리머, 밀도 0.93 g/cc 5 MI @ 2.16 kg/190°C; 9.7 wt% 아크릴산 함량.
ELVAX™ 40L-03	Dupont 제품, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 밀도 0.967 g/cc, 3 MI @ 2.16 kg/190C, 40 wt% 비닐 아세테이트 함량.
LUPEROX™ DC40P	약 40 wt%의 활성 피옥사이드 함량을 갖는 Arkema 의 디큐밀 피옥사이드.
LUPEROX™ DC40P-SP2	약 40 wt%의 활성 피옥사이드 함량을 갖는 Arkema 의 스킵치 보호된 디큐밀 피옥사이드.
AC9000	Kum Yang (Korea) 사의 아조디카본아미드 유형 발포제
ZnO (산화아연)	산화아연, 국소 등급
ZnSt (스테아르산아연)	스테아르산아연, 국소 등급
ATOMITE™	Imerys Pigments (Roswell, GA, USA)로부터 입수가 가능한 탄산칼슘

[0143]

[0144] 내부 혼합기를 통해 성분들을 함께 배합하였다. 이후 제형화된 화합물을 2-롤 밀에서 제작하고, 그 다음 번 발포(bun foaming)를 수행하였다. 제조된 포움 플라크를 추가 시험을 위해 적합한 치수로 슬라이스하였다. 배합 및 번 발포 제조 작업은 아래에 상세히 설명된다.

[0145] 포움 조성물의 배합은 다음과 같다. 폴리머 펠렛 (아래 표 2 및 3에 나타낸 조성물을 가짐)을 1.5 리터, 밴버리 혼합기에 첨가하였다. 폴리머를 용융시킨 후 (약 5분) 산화아연 (ZnO), 스테아르산아연 (ZnSt) 및 탄산칼슘 (CaCO<sub>3</sub>)을 포함하는 충전제를 밴버리에 첨가한다. 발포제 및 피옥사이드는, 충전제를 균일하게 분산시킨 후, 마지막으로 첨가되고, 내용물은 15분의 총 혼합 시간에 대해 또 다른 3 내지 5분 동안 혼합되었다. 배치 온도는 화합물이 방출되면 바로 써모 프로브(thermo probe)를 사용하여 확인되었다. 조성물 실제 온도는 일반적으로 설

비 상의 표시 온도보다 10 내지 15℃ 더 높았다 (조성물 온도는 약 100℃였음). 그러므로, 배합 공정 동안, 화합물 온도가 경화제의 분해 온도 및 발포제의 분해 온도를 초과하지 않음을 보장하도록 표시된 설비 온도를 더 낮게 유지하는 것이 더 낫다. 그 다음 배합된 제형을 2개의 롤 밀 (약 100℃의 온도에서 유지됨) 사이에 두고, 배합된 제형은 두께가 약 5 mm인 시트 (또는 롤 밀링된 블랭킷)로 성형되었다.

[0146] 번 포움 제조는 아래에 상세히 설명된다. 롤 밀링된 블랭킷을 정사각형 (3개 또는 4개의 "6 인치 x 6 인치" 정사각형)으로 절단하고, 약 49 제곱 인치 치수의 사전-가열된 번 포움 주형 내부에 넣었다. 체이스(chase)의 표면은 탈형 동안 체이스에 포움이 달라붙는 것을 피하기 위해 이형제로 분무되었다. 2개의 압축 성형 공정이 관여되었다: 우선 경화 전 샘플 내부 및 적층된 블랭킷 층들 사이의 공기 포켓을 제거하기 위한 예열 공정, 및 그 다음 경화/발포 공정을 용이하게 하기 위한 제2 가열 단계. 예열은 110℃ (ENGAGE와 같이 저용융 폴리머) 또는 120℃ (INFUSE와 같이 고용융 폴리머)에서 8분 동안 수행되었으며, 10톤으로 4분 동안 프레싱하여 발포 전 주형에서 고휘형 매스(solid mass)를 형성하였다. 예열된 매스를 발포 프레스로 옮기고, 100 kg/cm<sup>2</sup> 및 180℃에서 8분 동안 유지시켰다. 압력이 해제되면, 번 포움을 트레이로부터 재빨리 제거하고, 몇 개의 비-접착 시트 상의 벤트 후드(vent hood)에 배치하고, 톱 사이드(top side) 길이를 가능한 한 빨리 측정하였다. 포움 표면은 판지 상자를 사용하여 벤치 탑에서 격리되어야 했다. 새롭게 만들어진 번 포움의 표면 격리는 상부 및 바닥 표면에서의 고르지 못한 냉각을 방지한다. 포움은 후드에서 40분 동안 냉각된 다음 저장 컨테이너로 옮겨져 24시간 동안 냉각되도록 하였다.

[0147] 포움 조성물에 대해 하기 시험을 수행하였다.

[0148] **포움 밀도:** 번 포움을 0.1 g 가까이까지 칭량하고, 0.01 cm 가까이까지 길이, 폭, 및 두께를 측정하여 부피를 측정하였다. 밀도는 중량과 부피로 계산될 수 있었다.

[0149] **낙구 반동(Falling Ball Rebound):** 리질리언시(resiliency) 시험을 ASTM D2632에 따라 수행하였다. 5/8" 직경 강구(steel ball)를 500 mm 높이에서 번 포움 스킨 및 포움 층들 (에이징 전 및 후) 위로 낙하시켜 %반동을 결정하였다. %반동은 반동 높이 (mm 단위)\*100/500으로 계산된다.

[0150] **영구압축변형률:** 영구압축변형률 (C-세트)은 ASTM D395 방법 B에 따라 50℃에서 6시간 동안 50% 압축 조건 하에서 측정되었다. 포움당 2개의 버튼(button)을 시험하고, 평균을 기록하였다. 영구압축변형률은 하기 방정식을 사용하여 계산되었다:

[0151] 
$$\text{영구압축변형률} = (T_1 - T_2) / (T_1 - T_0) * 100\%$$

[0152] 여기서 T<sub>0</sub>는 장치의 간격 거리이고, T<sub>1</sub>은 시험 전 샘플 두께이고, T<sub>2</sub>는 시험 후 샘플 두께이다.

[0153] **쇼어(Shore) A/에스커(Asker) C 경도:** 쇼어 A 경도 시험을 ASTM D2240에 따라 수행하였다: 경도는 샘플의 표면을 가로질러 측정된 평균 5회의 판독치 (5초의 대기 시간)였으며, 70 및 100℃ 양쪽에서 에이징 40분 후에 다시 측정되었다.

[0154] **기계적 특성:** 번 포움 스킨 및 포움 층에 대해 20 인치/분에서 ASTM D638 (인장, 유형 4) 및 ASTM D624 (인열, 유형 C) 기계적 특성 시험을 수행하였다. 샘플 두께는 대략 3 mm였다. 분할 인열 강도는 2 인치/분의 시험 속도에서 6" (길이) \* 1" (폭) \* 0.4" (두께)의 치수 및 1~1.5"의 노치 깊이를 갖는 시험편을 사용하여 측정되었다.

[0155] 표 2 및 3은 본 발명의 실시예 (IE) 및 비교 실시예 (CE)에 대한 조성물을 나타낸다. 각각의 조성물에 대한 모든 숫자는 1백분율(parts per hundred)이다. 비교 실시예 (CE-1 내지 CE-4)는 어떤 이오노머도 함유하지 않는다. 본 발명의 실시예 (IE-1 내지 IE-8) 모두는 1 (IE-1 내지 IE-4) 또는 2 (IE-5 내지 IE-8) wt% 양의 이오노머를 함유한다.

표 2

성분	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	IE-1	IE-2	IE-3	IE-4	IE-5	IE-6	IE-7	IE-8
ENGAGE 8450	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
INFUSE 9530	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
INFUSE 9107	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
LUPEROX 40DC												
SP2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
LUPEROX 40DC	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
AC9000	2	2.5	3	3.5	2	2.5	3	3.5	2	2.5	3	3.5
ZnO	0.2	0.25	0.3	0.35	0.2	0.25	0.3	0.35	0.2	0.25	0.3	0.35
ZnSt	0.2	0.25	0.3	0.35	0.2	0.25	0.3	0.35	0.2	0.25	0.3	0.35
CaCO3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SURLYN 8660					1	1	1	1	2	2	2	2
평균치	1.55	1.64	1.74	1.80	1.35	1.57	1.70	1.78	1.39	1.57	1.69	1.76

[0156]

표 3

성분	CE-5	CE-6	CE-7	CE-8	CE-9
ENGAGE 8450	30	30	30	30	30
INFUSE 9530	35	35	35	35	35
INFUSE 9107	35	35	35	35	35
LUPEROX 40DC SP2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
LUPEROX 40DC	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
AC9000	3	3	3	3	3
ZnO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ZnSt	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CaCO <sub>3</sub>	5	5	5	5	5
SURLYN 8660					10
AMPLIFY GR216	2				
PRIMACOR 1430		2			
TAISOX EVA7360			2		
ELVALOY EVA40L-03				2	
팽창 비	1.71	1.55	1.69	1.69	1.17

[0157]

[0158]

표 2 및 3으로부터 CE1 내지 CE4는 어떤 이오노머도 없이 올레핀 블록 코폴리머 및 랜덤 코폴리머 블렌드를 기초로 한 비교 실시예임을 알 수 있다. IE1 내지 IE4는 CE1 내지 CE4와 유사하지만 1 phr의 이오노머 (SURLYN 8660)를 갖는 본 발명의 실시예이다. IE5 내지 IE8은 CE1 내지 CE4와 유사하지만 2 phr의 이오노머를 갖는 본 발명의 실시예이다. CE-5는 IE-7과 유사하지만 이오노머 대신 2 phr의 POE-g-MAH (중화되지 않은 에틸렌-카복실산 코폴리머)를 갖는 비교 실시예이다. CE-6은 IE-7과 유사하지만 이오노머 대신 2 phr의 에틸렌 아크릴산 (중화되지 않은 에틸렌-카복실산 코폴리머)을 갖는 비교 실시예이다. CE-7은 IE-7과 유사하지만 이오노머 대신 2 phr의 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트) (EVA) (21 wt% 비닐 아세테이트를 가짐)를 갖는 비교 실시예이다. CE-8은 IE-7과 유사하지만 이오노머 대신 2 phr의 EVA (40 wt% 비닐 아세테이트를 가짐)를 갖는 비교 실시예이다. CE-9는 IE-7과 유사하지만 10 phr의 이오노머 (SURLYN 8660)를 갖는 비교 실시예이다.

[0159]

셀 형태는 주사 전자 현미경을 사용하여 연구하였다. 도 2 및 3은 표 2 및 3에 열거된 조성물에 대한 셀 형태의 변화를 보여준다. 표 4는 일부 선택된 조성물에 대한 특성 변화를 나타낸다.

[0160]

표 4는 선택된 본 발명의 및 비교 실시예의 포움 성능을 열거한다. CE-2 및 CE-3은 동일한 제형을 갖지만 발포제 수준이 상이한 (CE-2의 경우 2.5 phr, CE-3의 경우 3 phr) 비교 실시예이다. IE-1 및 IE-7은 CE-3의 대응하는 본 발명의 실시예이지만 IE-3의 경우 1 phr의 이오노머를 갖고, IE-7의 경우 2 phr의 이오노머를 갖는다. CE-5 내지 CE-8은 IE-7에 대응하는 비교 실시예이지만 이오노머 대신 상이한 폴리머 첨가제를 갖는다. 명백하게는, IE-3 및 IE-7은 비슷한 또는 심지어 더 낮은 포움 밀도에서 비교 실시예 (CE-2 및 CE-3)보다 훨씬 더 높은 인장 및 인열 강도를 갖는다. CE-5는 이오노머 대신 POE-g-MAH를 사용하며, 기계적 강도는 개선된 것으로 확인되지 않았다. CE-6은 이오노머 대신 에틸렌 아크릴산을 사용하며, 팽창 비가 다른 본 발명의 조성물보다 더 작다. CE-7은 조성물 IE-3 및 IE-7의 이오노머 대신 21 wt%의 비닐 아세테이트 EVA를 사용하지만, 기계적 강도는 개선된 것으로 확인되지 않았다. 유사하게 CE-8은 40 wt%의 비닐 아세테이트 EVA (Elvax 40L-03)를 사용하며, 열등한 기계적 특성을 나타낸다.

[0161]

도 2는 비교 실시예 CE1 내지 CE4 및 본 발명의 실시예 IE-1 내지 IE-8에 대한 포움 셀 형태를 보여주는 일련의 주사 전자 현미경사진이다. CE-1 내지 CE-4는 이오노머를 사용하지 않으면서 상이한 발포제 로딩을 갖는 비교 실시예이다. CE-1 내지 CE-4에 대한 광현미경사진으로부터 팽창 비는 발포제 로딩이 증가함에 따라 증가하며, 포움 셀 크기도 증가한다. 포움 셀은 크며, 모두 크기가 100 마이크로미터를 넘는다. IE-1 내지 IE-4는 비교 실시예 CE-1 내지 CE-4에 대응하는 본 발명의 실시예이지만, 단 이들은 모두 1 phr의 이오노머 (SURLYN)를 함유한다. 명백하게는, IE-1~IE-4는 비교 실시예 CE-1 내지 CE-4보다 훨씬 더 작은 포움 셀 (약 50 마이크로미터)을 갖는다. 본 발명의 실시예 IE-5 내지 IE-8은 IE-1 내지 IE-4와 유사하지만 2 phr의 이오노머를 함유한다. 이들 본 발명의 실시예는 또한 비교 실시예 CE-1 내지 CE-4와 비교할 때 훨씬 더 작은 셀 크기를 나

타낸다.

[0162] 도 3은 비교 실시예 CE-5, CE-7, CE-8 및 CE-9에 대한 포움 셀 형태를 열거한다. 이오노머 (SURLYN)를 동등 용량의 중화되지 않은 에틸렌-카복실산 코폴리머 POE-g-MAH (CE-5), 21 wt%의 비닐 아세테이트 EVA (CE-7) 또는 40 wt%의 비닐 아세테이트 EVA (CE-8)로 대체한 후, 포움 셀은 동일한 발포제 수준 (3 phr)에서 2 phr 이오노머 (IE-7)를 갖는 샘플에 대해 얻어진 셀 크기와 비교할 때 임의의 유의미한 감소를 나타내지 않는다. CE-9가 또한 훨씬 더 작은 셀 크기를 갖지만, 그것은 훨씬 더 낮은 팽창 비 (1.17)에서 기인하므로 바람직하지 않다. CE-6은 이오노머 대신 에틸렌 아크릴산을 사용하지만 상기 제형은 EAA에서 아크릴산에 의한 아조디카본아미드 분해의 지연 가능성으로 인해 또한 훨씬 더 작은 팽창 비를 나타내는 것으로 밝혀졌으며 (표 3 참조), 따라서 애플즈-투-애플즈 비교(apples-to-apples comparison)를 할 수 없다.

[0163] 표 4 및 도 2 및 3으로부터, 엘라스토머 및 이오노머를 함유하는 포움 조성물은 35 내지 90 마이크로미터, 바람직하게는 40 내지 70 마이크로미터 및 더 바람직하게는 45 내지 65 마이크로미터의 평균 셀 크기를 가짐을 알 수 있다.

[0164] 발포성 조성물은 또한 밀리미터당 14.5 내지 17 뉴턴 (N/mm), 바람직하게는 15 내지 16.5 N/mm의 유형 C 인열 강도를 나타낸다. 평균 파단 응력은 평방 밀리미터당 2.75 뉴턴 초과이다.

표 4

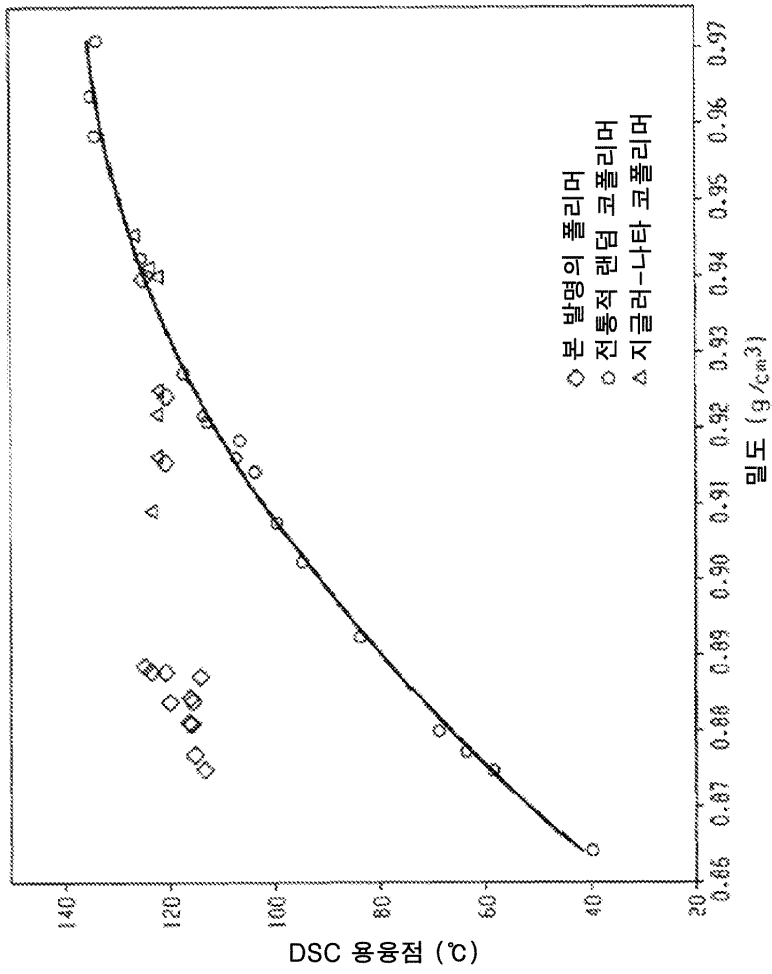
	CE-2	CE-3	IE-3	IE-7	CE-7	CE-6	CE-5	CE-8	CE-9
AC 로딩	2.5	3	3	3	3	3	3	3	3
SURLYN 8660			1	2					10
EVA-7360					2				
Primacor 1430						2			
GR216							2		
EVA-40L								2	
Exp Hot (x+y)/2	1.719	1.848	1.792	1.775	1.787	1.587	1.806	1.798	1.230
팽창 비	1.635	1.742	1.694	1.685	1.685	1.548	1.708	1.691	1.173
에스커 C 탑	48	43	49.5	48.7	47	ER*은 훨씬 더 작음	46	45.5	ER 은 훨씬 더 작음
밀도, g/cc	0.169	0.141	0.160	0.162	0.153		0.150	0.150	
반동, %	59.6	60	60.8	61.6	61.2		60.4	62.4	
쇼어 A 탑	32	27.5	31.3	33.3	30		28.7	27.8	
파단 변형률, %	340	353	383	355	343		348	338	
파단 응력, MPa	2.37	2.11	3.14	2.97	2.32		2.55	2.23	
유형 C 인열, N/mm	14.21	11.42	15.46	15.98	13.16		12.7	12.02	
분할 인열, N/mm	3.58	2.95	2.9	2.8	2.78		2.94	2.83	
선형 수축, 70C/40min	0.34%	0.25%	0.28%	0.47%	0.71%		0.43%	0.57%	
선형 수축, 100C/40min	1.91%	1.71%	1.97%	2.95%	2.20%		1.87%	1.89%	
**CSET 50%, 50C/6h	44.6%	52.8%	52.9%	47.3%	52.2%		54.6%	54.1%	
CSET 50%, 50C/6h 24hr	37.2%	40.9%	43.4%	39.2%	42.9%		43.5%	43.4%	

\*ER=팽창 비; \*\*CSET=영구압축변형률

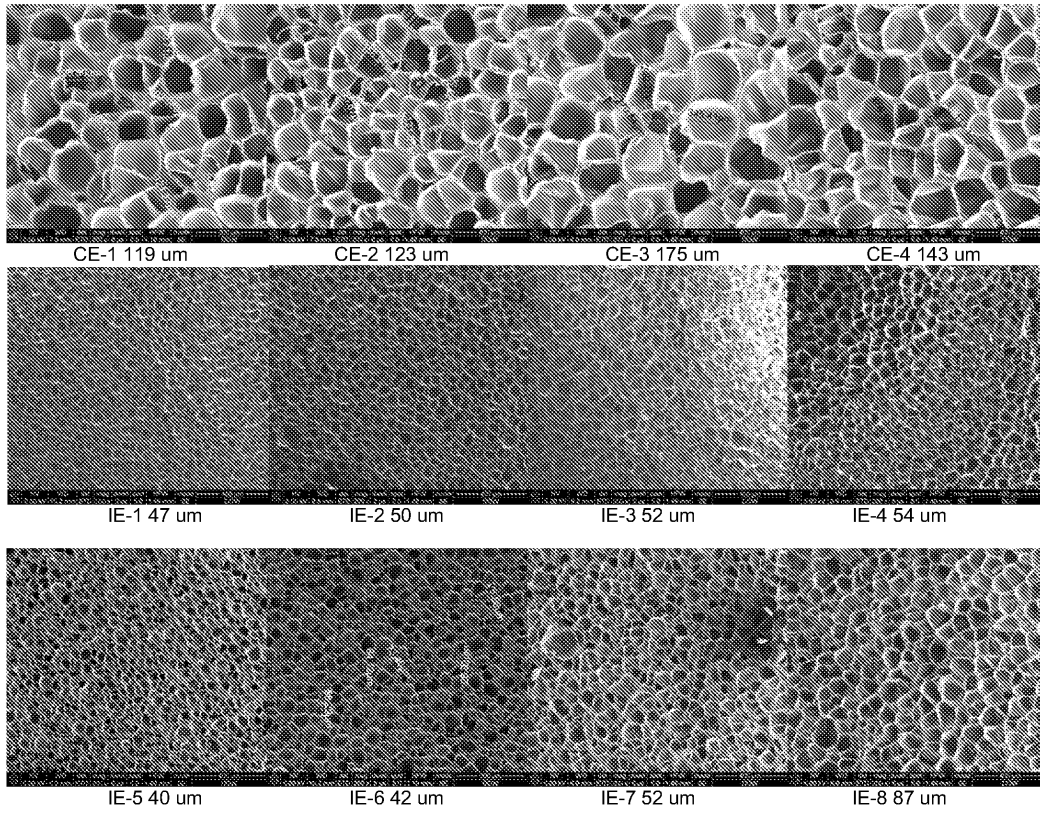
[0165] 요약하면, 본 발명의 기술은 특히 개선된 인장 및 인열 특성과 함께, 대응하는 적용 성능을 여전히 충족시키면서 초미세 셀 크기 (100 마이크로미터 미만)를 갖는 OBC-풍부계 경량 포움 물품 (0.2 그램/입방 센티미터 (g/cc) 미만의 밀도를 가짐)을 제공할 수 있다. 작고 균일한 셀 크기는 또한 더 나은 포움 햅틱(haptic) 및 접착력에 기여할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

