



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월16일
(11) 등록번호 10-1145722
(24) 등록일자 2012년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/08 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) C09J 123/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7005422
(22) 출원일자(국제) 2004년09월17일
심사청구일자 2009년09월16일
(85) 번역문제출일자 2006년03월17일
(65) 공개번호 10-2006-0088108
(43) 공개일자 2006년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/030706
(87) 국제공개번호 WO 2005/028584
국제공개일자 2005년03월31일
(30) 우선권주장
60/504,412 2003년09월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04937299 A*
US06221448 B1*
US6319979 B1
US6566446 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
카르잘라, 테레사
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 만데빌라 코트 56
콜사머, 브라이언, 더블유., 에스.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈우드 109
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 고온 용융 접착제에 사용하기 적합한 혼성중합체 및 그의제조 방법

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 측면에서 고온 용융 접착제 제제에서 사용될 때 개선된 특성을 갖는 것을 특징으로 하는, 에틸렌과 혼성중합된 적어도 하나의 α-올레핀을 포함하는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 제품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 혼성중합체 제품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 상기 방법은 적어도 하나의 반응 환경 (또는 반응기) 내에서 2개 이상의 단일 부위 촉매계를 사용하는 것을 포함하며, 상기 적어도 2개의 촉매계는 동일한 중합 조건 하에 측정될 때 (a) 상이한 공모노머 도입 능력 또는 반응성 및(또는) (b) 상이한 정지 운동학을 갖는다. 혼성중합체 제품은 예를 들어 고온 용융 접착제와 같은 용도 및 또한 임팩트 (impact), 역청 및 아스팔트 개량, 접착제, 분산액 또는 라텍스 및 가공된 용품, 예를 들어 비제한적으로 포뮬, 필름, 시트, 몰딩, 열성형체, 프로필 및 섬유에 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

i) 수평균 분자량 (M_n)이 1,000 내지 9,000이고;

ii) 브룩필드 점도 (149°C/300°F에서 측정)가 500 내지 9,000 cP (0.5 내지 9.0 Pa·s)인 에틸렌 혼성중합체; 및

15 내지 40 중량% (혼성중합체 및 점착부여제의 합한 중량을 기준으로)의 양으로 첨가되는 하나 이상의 점착부여제

를 포함하고,

a) 브룩필드 점도 (177°C/350°F에서 측정)가 400 내지 2,000 cP (0.4 내지 2.0 Pa·s)이고;

b) 박리 점착 파괴 온도 (PAFT)가 110°F (43.3°C) 이상이며;

c) 전단 점착 파괴 온도 (SAFT)가 140°F (60.0°C) 이상이며;

상기 혼성중합체는 큰 중량 평균 분자량 분획 (M_{WH}) 및 작은 중량 평균 분자량 분획 (M_{WL})을 포함하며 여기서 M_{WH}/M_{WL} 은 1.5 내지 20이고,

상기 큰 중량 평균 분자량 분획 및 상기 작은 중량 평균 분자량 분획은 상이한 촉매로부터 제조되지만, 동일한 공모노머 (comonomer)로부터 동일한 중합 조건 하에 제조되는 것

인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가 iii) 0.88 내지 1.06 g/cm³의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가, 적어도 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 올레핀계 공모노머 반응물로부터 유도되고, iii) 0.931 내지 1.06 g/cm³의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가 iii) 0.88 내지 0.93 g/cm³의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가

i) 0.89 내지 0.92 g/cm³의 밀도;

ii) 1250 내지 7,000의 수평균 분자량 (M_n);

iii) 1,000 내지 6,000 cP (1.0 내지 6.0 (Pa·s)의 브룩필드 점도 (149°C/300°F에서 측정)를 가지며;

상기 에틸렌 혼성중합체에 하나 이상의 점착부여제를 20 내지 35 중량% (혼성중합체 및 점착부여제의 합한 중량을 기준으로)의 양으로 첨가하여 생성되는,

a) 브룩필드 점도 (177°C/350°F에서 측정)가 500 내지 1,400 cP (0.5 내지 1.4 Pa·s)이고;

b) 박리 점착 파괴 온도 (PAFT)가 115°F (46.1°C) 이상이며;

c) 전단 점착 파괴 온도 (SAFT)가 150°F (65.6°C) 이상이며,

d) 100% 종이 인열 온도가 35 내지 140°F (1.7 내지 60.0°C)인 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가

- i) 0.895 내지 0.915 g/cm³의 밀도;
 - ii) 1500 내지 6,000의 수평균 분자량 (Mn);
 - iii) 1,500 내지 5,000 cP (1.5 내지 5.0 Pa?s)의 브룩필드 점도 (149°C/300°F에서 측정)를 가지며;
- 상기 에틸렌 혼성중합체에 하나 이상의 점착부여제를 20 내지 35 중량% (혼성중합체 및 점착부여제의 합한 중량을 기준으로)의 양으로 첨가하여 생성되는,
- a) 브룩필드 점도 (177°C/350°F에서 측정)가 750 내지 1,200 cP (0.75 내지 1.2 Pa?s)이고;
 - b) 박리 점착 파괴 온도 (PAFT)가 120°F (48.9°C) 이상이며;
 - c) 전단 점착 파괴 온도 (SAFT)가 170°F (76.7°C) 이상이며,
 - d) 100% 종이 인열 온도가 0 내지 140°F (-17.8 내지 60.0°C)인 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 혼성중합체가 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/4-메틸-1-펜텐, 에틸렌/1-펜텐, 에틸렌/1-헥센 또는 에틸렌/1-옥텐의 공중합체인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 안정화제, 가소제, 충전제, 항산화제, 보존제, 상승제 (synergists), 염료 및 안료로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

- i) 하나 이상의 올레핀계 모노머를, 한 촉매는 반응성 비 r_1^H 를 갖고 다른 촉매는 반응성 비 r_1^L 를 갖는 적어도 2개의 촉매의 존재 하에 접촉시키고;
 - ii) 반응기 내에서 올레핀계 모노머의 중합반응을 실시하여 올레핀 중합체를 수득하는 것을 포함하며, 여기서,
 - iii) 각각의 r_1^H 및 r_1^L 은 1 내지 200이고, r_1^H/r_1^L 은 0.03 내지 30이고,
 - iv) 하나의 촉매는 선택된 중합 조건 하에 모노머로부터 고분자량 (M_{WH})을 갖는 제1 중합체 분획을 생산할 수 있고, 다른 촉매는 동일한 중합 조건 하에 동일한 모노머로부터 제1 중합체 분획에 비해 저분자량 (M_{WL})을 갖는 제2 중합체 분획을 생산할 수 있으며, 여기서 M_{WH}/M_{WL} 은 1.5 내지 20이며,
- 여기서, 제1 중합체 분획 (M_{WH})은 분자량 분포가 2.4 이하인 균일한 선형 또는 실질적인 선형 에틸렌 중합체이고, 제2 중합체 분획 (M_{WL})은 분자량 분포가 2.4 이하인 균일한 선형 또는 실질적인 선형 에틸렌 중합체인,
- 에틸렌 혼성중합체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매가 단일 부위 촉매 (single site catalysts)인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 촉매가 메탈로센 촉매인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 적어도 하나의 메탈로센 촉매가 기하 구속형 촉매 (constrained geometry catalyst)인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 적어도 하나의 기하 구속형 촉매가 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 촉매가 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 및 (1H-시클로펜타[1]-페난트렌-2-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸인 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 촉매가 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)ZrMe_2$ 및 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 촉매가 $[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[1,2,3,4,5-\eta]-3,4-디페닐-2,4-시클로펜타디에닐-1-일]실란아미나토(2)-\kappa N]$ -디메틸-티타늄 및 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-펜타디엔)$ 인 방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 촉매가 $[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[1,2,3,4,5-\eta]-3,4-디페닐-2,4-시클로펜타디에닐-1-일]실란아미나토(2)-\kappa N]$ -디메틸-티타늄 및 (1H-시클로펜타[1]-페난트렌-2-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

- 하나 이상의 올레핀계 모노머를 단일 반응기 내에서 반응성 비 r_1^H 를 갖는 적어도 하나의 고분자량 촉매 및 반응성 비 r_1^L 을 갖는 적어도 하나의 저분자량 촉매의 존재 하에 접촉시키고;
- 반응기 내에서 올레핀계 모노머의 중합반응을 실시하여 올레핀 중합체를 수득하는 것을 포함하고,
- 각각의 r_1^H 및 r_1^L 은 1 내지 200이고, r_1^H/r_1^L 은 0.03 내지 30이고(이거나)
- 고분자량 촉매는 선택된 중합 조건 하에 모노머로부터 고분자량 M_{WH} 를 갖는 중합체 분획을 생산할 수 있고, 저분자량 촉매는 동일한 중합 조건 하에 동일한 모노머로부터 저분자량 M_{WL} 을 갖는 중합체 분획을 생산할 수 있으며, 여기서 M_{WH}/M_{WL} 은 1.5 내지 20인 방법에 의해 제조되는 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 에틸렌 혼성중합체가 제1 촉매는 반응성 비 r_1^H 를 갖고 제2 촉매는 반응성 비 r_1^L 을 가지며 여기서 각각의 r_1^H 및 r_1^L 은 독립적으로 1 내지 200의 수이고 r_1^H/r_1^L 은 0.03 내지 30의 수인 적어도 2개의 촉매의 잔기를 함유하는 것인 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 비 r_1^H/r_1^L 가 1보다 큰 수인 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 측면에서 고온 용융 접착제 제제에서 사용될 때 개선된 특성을 갖는 것을 특징으로 하는, 에틸렌과 혼성중합된 적어도 하나의 α -올레핀을 포함하는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 제품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 혼성중합체 제품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 상기 방법은 적어도 하나의 반응 환경 (또는 반응기) 내에서 2개 이상의 단일 부위 촉매계 (single site catalyst system)를 사용하는 것을 포함하며, 상기 적어도 2개의 촉매계는 동일한 중합 조건 하에 측정될 때 (a) 상이한 공모노머 (comonomer) 도입 능력 또는 반응성 및(또는) (b) 상이한 정지 운동학 (termination kinetic)을 갖는다. 혼성중합체 제품은 예를 들어 고온 용융 접착제와 같은 용도 및 또한 임팩트 (impact), 역청 및 아스팔트 개량, 접착제, 분산액 또는 라텍스 및 가공된 용품, 예를 들어 비제한적으로 포음, 필름, 시트, 몰딩, 열성형체, 프로파일 (profile) 및 섬유에 유용하다.

배경 기술

[0002] 에틸렌 단독중합체 및 공중합체는 그로부터 다양한 플라스틱 제품을 제조하는 잘 알려진 종류의 올레핀 중합체이다. 상기 제품은 고온 용융 접착제를 포함한다. 그러한 접착제를 제조하기 위해 중합체는 임의로 하나 이상의 공중합성 모노머를 갖는 에틸렌으로부터 제조할 수 있다. 에틸렌 단독중합체 및 공중합체를 제조하기 위해 사용된 한가지 방법은 낮은 압력 하에 배위 촉매, 예를 들어 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 촉매를 사용하는 것을 포함한다. 종래의 지글러-나타 촉매는 대개 각각 상이한 금속 산화 상태 및 리간드와의 상이한 배위 환경을 갖는 많은 종류의 촉매종으로 이루어져 있다. 그러한 이종계의 예는 공지되어 있고 유기금속 공촉매 (co-catalyst)에 의해 활성화된 금속 할라이드, 예를 들어 트리알킬알루미늄 화합물로 활성화된, 염화마그네슘 상에 지지된 염화티타늄을 포함한다. 이들 이종계는 2종 이상의 촉매종을 함유하기 때문에, 상이한 활성 및 공모노머를 중합체 사슬 내로 도입시키는 상이한 능력을 갖는 중합 부위를 갖는다. 그러한 다중-부위 화학에 의해 이웃 사슬에 비교할 때 중합체 사슬 구성의 제어가 불량한 제품이 생성된다. 더욱이, 개별 촉매 부위에서의 차이는 불균일한 조성을 갖는 중합체를 생성시키는, 일부 부위에서 고분자량이고 다른 부위에서 저분자량인 중합체를 생산한다. 그러한 중합체의 분자량 분포 (M_w/M_n 로 나타냄, 다분산도 지수 또는 "PDI" 또는 "MWD"로도 부름)는 상당히 넓을 수 있다. 불균일성 및 넓은 MWD의 일부 조합에 있어서, 중합체의 기계적 특성 및 다른 특성은 때때로 다른 것보다 특정 용도에 덜 바람직하다.

[0003] 올레핀의 중합에 유용한 다른 촉매 기술은 금속, 예를 들어 하프늄, 티타늄, 바나듐 또는 지르코늄에 부착된 하나 이상의 시클로펜타디에닐 리간드를 함유하는 유기금속 화합물인 메탈로센을 포함하는 단일 부위 균일 촉매의 화학에 기초한다. 공촉매, 예를 들어 올리고머성 메틸알루미늄옥산 (메틸알루목산으로도 불림)이 촉매의 촉매적 활성을 촉진시키기 위해 종종 사용된다.

[0004] 메탈로센을 포함한 단일 부위 촉매의 특유성은 부분적으로 각각의 활성 촉매 부위의 입체적 및 전자적 동등성에 있다. 구체적으로, 이들 촉매는 종래의 지글러-나타 촉매에 대해 상기 논의한 바와 같이 부위들의 혼합이라기 보다는 안정한 단일 화학 부위를 갖는 것을 특징으로 한다. 생성되는 계는 단일 활성 및 선택성을 갖는 촉매종으로 이루어진다. 그러한 촉매에 의해 제조된 중합체는 종종 당업계에서 균일한 또는 단일 부위 수지로서 불린다.

[0005] 그러한 단일 반응성의 결과는 금속 성분 및(또는) 단일 부위 촉매의 전이 금속 착물 성분의 리간드 및 리간드 치환체에서의 변동에 의해 무수한 중합체 제품이 조정될 수 있다는 것이다. 이들은 분자량 (M_n)이 약 200 내지 1,000,000 초과의 올리고머 및 중합체를 포함한다. 또한, 금속 성분 및(또는) 단일 부위 촉매의 리간드 및 리간드 치환체를 변화시킴으로써, 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합반응에서 촉매의 공모노머 반응성을 변화시키는 것이 또한 가능하며, 주어진 공모노머 농도에서 매우 상이한 수준의 공모노머를 도입시킬 수 있다. 따라서, 반응기 내의 동일한 공모노머 농도에서 공모노머 도입이 많은 제품 (밀도가 0.900 g/cm^3 보다 작음)에서 공모노머 도입이 거의 없는 제품 (밀도가 0.950 g/cm^3 보다 큼)까지 제품의 밀도를 조정하는 것도 또한 가능하다.

[0006] 단일 부위 촉매 반응성의 상기 변동을 이용하는 한 방법은 각 촉매에 의해 제조된 제품의 조합물인 소위 반응기 내 수지 블렌드를 제조하기 위해, 2개 이상의 상이한 촉매를 다수의 반응기 구성과 함께 사용하는 것이다. 이 경우, i) 각 반응기 내의 중합 조건을 독립적으로 제어하고, ii) 각 반응기 제품의 최종 중합체 조성물에 대한 기여 (소위 반응기 분할비)를 제어하고, iii) 각 반응기에 단일 부위 촉매를 공급하여, 그 방법에 의해 각 반응기 제품의 조합물인 광범위한 중합성 제품을 제조할 수 있는 능력이 존재한다. 그러한 반응기내 블렌드를 제조하는 능력은 개별적으로 제조된 성분의 반응기 공정후 (post reactor) 블렌딩에 대조적으로, 단일 반응기 단일 촉매 또는 이중 반응기 단일 촉매 구성에서 제조될 수 없는 제품을 요구하는 용도에서 확정된 공정, 경제성 및

제품 유연성의 이점을 갖는다.

- [0007] 또한, 단일 부위 촉매 혼합물의 상호 상용성 (단일 부위 및 전통적인 지글러 촉매의 혼합물에 대조적으로)은 또한 상이한 공모노머 반응성 및(또는) 정지 운동학의 단일 부위 촉매를 반응기 내에 도입하고, 목적하는 최종 중합체 특성을 얻기 위해 그들의 상대적인 양을 변화시킴으로써 동일한 중합 조건 하에서도 단일 반응기 내에서 넓은 범위의 반응기내 블렌드 제품의 생산 가능성을 허용한다. 이 방식에서, 개별적으로 제조된 성분의 반응기 공정후 블렌딩에 의해서를 제외하고는 달리 이용불가능한 반응기내 블렌드가 또한 제조될 수 있다.
- [0008] 선행 기술에 두 종류의 제품 및 방법의 예가 많이 있다. 예를 들어, 미국 특허 5,530,065 (파르레이 (Farley) 등)는 좁은 분자량 분포와 조성 분포를 갖는 제1 중합체 및 넓은 분자량 분포와 조성 분포를 갖는 제2 중합체의 중합체 블렌드를 포함하는 열 밀봉된 용품 및 열 밀봉가능 필름을 개시하고 있다.
- [0009] 미국 특허 5,382,630 및 5,382,631 (스텔링 (Stehling) 등)에서는 좁은 분자량 분포 ($M_w/M_n \leq 3$)와 좁은 조성 분포 ($CDBI > 50\%$)를 갖는 성분들로부터 제조된 개선된 특성을 갖는 선형 에틸렌 혼성중합체 블렌드를 개시하고 있다.
- [0010] 미국 특허 6,545,088 B1 (콜타머 (Kolthammer) 등)에서는 단일 또는 다수 반응기 내에서 메탈로센 촉매에 의해 촉매되는 에틸렌, α -올레핀 및 임의로 디엔을 중합시키는 방법을 개시하고 있다.
- [0011] 미국 특허 6,566,446 B1 (콜타머 등)에서는 적어도 2개의 기하 구속형 촉매 (constrained geometry catalyst)를 사용하여 제1의 균일한 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 및 적어도 하나의 제2의 균일한 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 혼성중합시키는 것을 포함하는 방법을 개시하고 있다. 촉매는 제1 혼성중합체는 좁은 분자량 분포와 매우 높은 공모노머 함량 및 비교적 고분자량을 갖고, 제2 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 좁은 분자량 분포와 낮은 공모노머 함량 및 제1 혼성중합체보다 더 작은 분자량을 갖도록 상이한 반응성을 갖는다. 혼성중합체는 단일 반응기 또는 병렬로 작동되는 별개의 반응기 내에서 중합될 수 있다.
- [0012] WO 97/48735 (캐니치 (Canich) 등)에서는 하나의 후전이 금속 촉매 및 후전이 금속 촉매계, 전이 금속 메탈로센 촉매계 또는 지글러-나타 촉매계로 이루어진 군 중에서 선택한 적어도 하나의 상이한 촉매계를 포함하는 혼합된 전이 금속 올레핀 중합 촉매계를 개시하고 있다.
- [0013] 미국 특허 4,939,217 (스트리클렌 (Stricklen))에서는 중합반응이 수소 및 알루미늄산과 각각 상이한 올레핀 중합 정지 속도 상수를 갖는 적어도 2개의 상이한 메탈로센을 함유하는 촉매계의 존재 하에 수행되는 다모드 (multimodal) 분자량 분포를 갖는 폴리올레핀을 제조하는 공정을 개시하고 있다.
- [0014] 미국 특허 4,937,299 (에웬 (Ewen) 등)에서는 2개 이상의 메탈로센 및 알루미늄산을 포함하는 촉매계의 존재 하에 에틸렌 및 고급 α -올레핀의 중합에 의해 얻어진 폴리올레핀 반응기 블렌드를 개시하고 있다.
- [0015] WO 02/074816A2 (드그루트 (deGroot) 등)에서는 (a) 고분자량의 분지된 성분; 및 (b) 저분자량의 분지된 성분을 포함하는 중합체 조성물 (및 제조 방법)을 개시하고 있다.
- [0016] WO 02/074817A2 (스티븐스 (Stevens) 등)에서는 하나 이상의 올레핀계 공모노머를 적어도 고분자량 촉매 및 적어도 저분자량 촉매의 존재 하에 단일 반응기 내에서 접촉시키고; 반응기 내에서 올레핀계 공모노머의 중합을 실시하여 올레핀 중합체를 얻음으로써, 두 촉매가 실질적으로 유사한 양의 공모노머를 올레핀 중합체 내에 도입시키는 능력을 갖는 것을 포함하는 중합 공정을 개시하고 있다.
- [0017] 중합체 제조에서의 상기 유연성은 중합체 특성의 특수하고 독특한 조합을 요구하는 특정 용도에 매우 바람직하다. 그러한 한 예는 고온 용융 접착제 ("HMA") 제제에 사용된 중합체 제제이다. 대부분의 고온 용융 접착제는 중합성 수지, 왁스 및 점착부여제의 3 성분 혼합물이다. 각 성분은 일반적으로 HMA 제제 내에 대략 동일 비율로 존재하지만, 이들의 상대적인 비는 종종 특정 용도의 필요를 위해 "미세 조정된다". 전형적으로, 중합체 성분은 접착제 결합에 강도를 제공하는 한편, 왁스는 계의 총 점도를 감소시켜 결합하려는 기재에 대한 접착제의 도포를 단순화시킨다.
- [0018] HMA의 중합체 수지는 선택된 분자량 및 밀도의 에틸렌 단독중합체 및 혼성중합체일 수 있다. 그러한 혼성중합체는 단일 중합체 또는 블렌드 조성물일 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 5,530,054 (1996년 6월 25일자로 체 (Tse) 등에게 허여됨)에서는 본질적으로 (a) 30 중량% 내지 70 중량%의 에틸렌의 공중합체, 및 메탈로센 및 알루미늄산을 포함하고 M_w 가 약 20,000 내지 약 100,000인 촉매 조성물의 존재 하에 제조된 약 6 중량% 내지 약 30 중량%의 C_3 내지 C_{20} α -올레핀; 및 (b) 언급된 목록으로부터 선택되는 탄화수소 점착부여제로 이루어지는 고온

용융 접착제 조성물을 청구하고 있다.

- [0019] 미국 특허 5,548,014 (1996년 8월 20일자로 채 등에게 허여됨)에서는 제1 공중합체의 M_w 가 약 20,000 내지 약 39,000이고, 제2 공중합체의 M_w 가 약 40,000 내지 약 100,000인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체들의 블렌드를 포함하는 고온 용융 접착제 조성물을 청구하고 있다. 예시된 각각의 고온 용융 접착제는 공중합체들의 블렌드를 포함하며, 여기서 적어도 하나의 공중합체의 다분산도는 2.5보다 크다. 더욱이, 예시된 최저 밀도 공중합체의 비중은 0.894 g/cm^3 이다.
- [0020] 그러나, 상기 HMA 용도에서, 고온 용융 접착제 제제의 왁스 및 중합체 성분 모두를 대신할 수 있도록 하는 특성을 갖는 합성 중합체를 입수하는 것이 매우 유익할 것이다.
- [0021] 최소의 혼합 단계를 포함하여, 제제의 비용 및 가변성을 최소화시키는 상기 중합체 조성물을 제조하는 방법을 갖는 것이 또한 매우 유익할 것이다.
- [0022] 주로 수입되고(되거나) 수입된 오일계 공급원료로부터 유도된 고가의 석유 왁스를 고온 용융 접착제 제제에 도입시키는 필요성을 배제시키는 HMA 제제에 사용하기 위한 중합체 조성물 및 그의 제조 방법을 갖는 것이 또한 매우 유익할 것이다.
- [0023] 마지막으로, i) 고온 용융 접착제 제제의 왁스 및 중합체 성분 모두를 대신할 수 있도록 하는 특성을 갖고; ii) 최소의 혼합 단계를 포함하여, 제제의 비용 및 가변성을 최소화시키는 방법에 의해 제조될 수 있으며; iii) 고온 용융 접착제 제제에 도입될 때, 고온 용융 접착제 제제에 고가의 석유 왁스(주로 수입되고(되거나) 수입된 오일계 공급원료로부터 유도된)에 대한 필요성을 배제시키며; iv) HMA 제제에 도입될 때, 상기 제제가 시판 HMA의 강도 및 접착 특징을 나타내면서, 또한 개선된 열 및 산화 안정성을 나타낼 수 있도록 하는 합성 중합체를 입수하는 것이 또한 매우 유익할 것이다.
- [0024] <발명의 개요>
- [0025] 본 발명은 밀도가 약 0.88 내지 약 1.06 g/cm^3 , 바람직하게는 약 0.88 내지 약 0.93 g/cm^3 , 보다 바람직하게는 약 0.89 내지 약 0.92 g/cm^3 , 훨씬 더 바람직하게는 약 0.895 내지 약 0.915 g/cm^3 인 에틸렌 알파 올레핀 혼성 중합체에 관한 것이다. 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체가 스티렌 공모노머를 포함할 때, 밀도는 적합하게는 약 0.931 내지 약 1.06 g/cm^3 , 바람직하게는 약 0.931 내지 약 1.03 g/cm^3 , 보다 바람직하게는 약 0.931 내지 약 0.96 g/cm^3 이다.
- [0026] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체의 수평균 분자량 (GPC로 측정한 M_n)은 약 1,000, 바람직하게는 약 1,250, 보다 바람직하게는 약 1,500, 훨씬 더 바람직하게는 약 2,000 내지 약 9,000 이하, 바람직하게는 약 7,000 이하, 보다 더 바람직하게는 약 6,000 이하이다.
- [0027] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체의 브룩필드 (Brookfield) 점도 ($300^\circ\text{F}/149^\circ\text{C}$ 에서 측정)는 약 500 (0.5), 바람직하게는 약 1,000 (1.0), 보다 바람직하게는 약 1,500 (1.5) 내지 약 7,000 cP (7.0 Pa?s) 이하, 바람직하게는 약 6,000 cP (6.0 Pa?s) 이하, 보다 바람직하게는 약 5,000 cP (5.0 Pa?s) 이하이다. 상기 혼성 중합체의 브룩필드 (Brookfield) 점도 ($300^\circ\text{F}/149^\circ\text{C}$ 에서 측정)는 500 내지 9000 cP (0.5 내지 9.0 Pa?s)일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체는 점착부여제와 혼합될 때 브룩필드 점도 ($350^\circ\text{F}/177^\circ\text{C}$ 에서 측정)가 약 400 (0.4), 바람직하게는 약 500 (0.5), 보다 바람직하게는 약 750 (0.75) 내지 약 2,000 cP (2.0 Pa?s) 이하, 바람직하게는 약 1,400 cP (1.4 Pa?s) 이하, 보다 바람직하게는 약 1,200 cP (1.2 Pa?s) 이하인 접착 조성물을 생성시킨다.
- [0029] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체는 점착부여제와 혼합될 때 박리 접착 파괴 온도 (PAFT)가 110°F (43.3°C) 이상, 바람직하게는 115°F (46.1°C) 이상, 보다 바람직하게는 120°F (48.8°C) 이상인 접착 조성물을 생성시킨다.
- [0030] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체는 점착부여제와 혼합될 때 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)가 140°F (60°C) 이상, 150°F (65.5°C) 이상, 보다 바람직하게는 170°F (76.7°C) 이상인 접착 조성물을 생성시킨다.
- [0031] 본 발명의 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체는 점착부여제와 혼합될 때 100% 종이 인열 (paper tear) 온도가 77

내지 140°F (25 내지 60°C), 바람직하게는 35 내지 140°F (1.7 내지 60°C), 가장 바람직하게는 0 내지 140°F (-17.7°C 내지 60°C)인 접착 조성물을 생성시킨다.

[0032] 상기한 생성되는 접착 조성물은 적합하게는 적절하게 제제화될 때 상기 HMA가 대개 사용되는 다양한 최종 용도에 고온 용융 접착제로서 역할을 한다.

[0033] 본 발명의 다른 실시태양은 (a) 하나 이상의 올레핀계 모노머를 적어도 2개의 촉매의 존재 하에 접촉시키고; (b) 하나 이상의 반응기 내에서 올레핀계 모노머의 중합을 실시하여 올레핀 중합체를 수득하는 것을 포함하는, 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체의 제조 방법을 제공하며, 여기서 각 촉매는 상이한 양의 공모노머를 중합체에 도입시키는 능력을 갖고(갖거나) 각 촉매는 선택된 중합 조건 하에 모노머로부터 실질적으로 상이한 분자량을 갖는 중합체를 제조할 수 있다.

[0034] 본 발명의 방법에서, 하나의 촉매는 분자량 M_{WH} 를 갖는 중합체를 생성하고, 제2 촉매는 분자량 M_{WL} 을 갖는 중합체를 생성한다. 이 방법은 (a) 반응기에 제1 촉매의 제어된 첨가를 제공하고, (b) 반응기에 제2 촉매의 제어된 첨가를 제공하고 (상기 각 촉매는 상이한 공모노머 도입 능력을 갖는다), (c) 하나 이상의 C_{2-20} 올레핀을 반응기에 연속적으로 공급하고, (d) 각 촉매를 반응기에 중합체를 생산하기에 충분한 속도로 연속적으로 공급하는 것을 포함하는, C_{2-20} 올레핀 단독중합체 또는 혼성중합체를 생성하는 것을 수반하며, 여기서 i) 하나의 촉매에 의해 제조된 중합체의 분자량 (GPC로 측정된 Mw) 대 다른 촉매에 의해 제조된 중합체의 분자량의 비 M_{WH}/M_{WL} 은 약 1 내지, 바람직하게는 약 1.5 내지, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 20 이하, 바람직하게는 약 15 이하, 보다 바람직하게는 약 10 이하이고(이거나); ii) 비 r_1^H/r_1^L 로 설명되는 각 촉매의 공모노머에 대한 반응성은 약 0.03 내지, 바람직하게는 약 0.05 내지, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 30, 바람직하게는 약 20, 보다 바람직하게는 약 10의 범위 내에 있어야 한다.

[0035] 방법의 몇몇 실시태양에서, 중합반응은 단일 반응기에서 실시된다. 다른 실시태양에서, 중합반응은 2개 이상의 반응기에서 실시되고, 여기서 제1 반응기는 제2 반응기에 병렬로 연결되어 혼합은 제3 반응기에서 일어난다. 다른 실시태양에서, 제1 반응기는 제2 반응기에 직렬로 연결되는 한편, 다른 실시태양에서 제1 반응기 내용물은 제2 반응기에 순차적으로 도입된다.

[0036] 몇몇 실시태양에서, 상기 공정은 연속 용액 중합 조건 하에 수행된다. 몇몇 실시태양에서, 제2 반응기는 연속 용액 중합 조건 하에 작동된다. 몇몇 실시태양에서, 에틸렌은 제1 반응기 내용물의 약 3.5 중량% 이하, 반응기 내용물의 약 2.5 중량% 이하 또는 제1 반응기 내용물의 약 2.0 중량% 이하의 정상 상태 농도를 갖는다. 몇몇 방법에서, 제1 반응기는 제1 반응기 내용물의 약 10 중량% 이상, 반응기 내용물의 약 18 중량% 이상 또는 반응기 내용물의 약 20 중량% 이상의 정상 상태 농도를 갖는 중합체를 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0037] 본 발명은 목적하는 가공성 및 물리적 특징을 갖는 에틸렌 알파 올레핀 혼성중합체를 제공한다. 본 발명은 또한 하나 이상의 올레핀계 모노머 또는 공모노머를 2개 이상의 단일 부위 촉매 (단일 반응기를 사용할 때) 또는 하나 이상의 단일 부위 촉매 (다수 반응기 방법을 사용할 때)의 존재 하에 접촉시키고; 상기 반응기(들) 내에서 올레핀계 공모노머의 중합반응을 실시하여 올레핀 중합체를 수득하는 것을 포함하는, 혼성중합체의 신규한 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 촉매는 실질적으로 상이한 양의 공모노머를 생산된 중합체 내에 도입시키고 (시키거나) 선택된 중합 조건 하에 실질적으로 상이한 분자량의 중합체를 생산하는 능력을 갖는다.

[0038] 하기 설명에서, 개시된 모든 숫자는 용어 "약" 또는 "대략"이 그와 함께 사용되는 것과 무관하게 대략의 값이다. 숫자는 1%, 2%, 5% 이하 또는 때때로 10 내지 20%로 변할 수 있다. 하한 R_L 및 상한 R_U 를 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 범위 내에 있는 임의의 숫자 R이 구체적으로 개시되는 것이다. 특히, 범위 내의 다음 숫자 R이 구체적으로 개시된다: $R=R_L+k(R_U-R_L)$ (여기서, k는 1%에서 100%까지 1% 증분 범위의 변수이다. 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다). 더욱이, 2개의 숫자에 의해 정의된 임의의 수치 범위에 대해서, 상기 본문에서 정의된 바와 같은 R이 또한 구체적으로 개시되는 것이다.

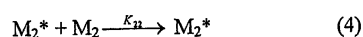
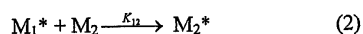
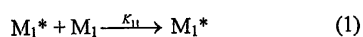
[0039] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 종류의 모노머를 중합시켜 제조된 고분자 화합물을 나타낸다. 중합체는 단독중합체, 공중합체, 삼중합체, 혼성중합체 등을 나타낸다.

- [0040] 본원에서 사용되는 용어 "혼성중합체"는 적어도 2가지 종류의 모노머 또는 공모노머의 중합반응에 의해 제조된 중합체를 나타낸다. 이는 공중합체 (이는 보통 2가지 상이한 모노머 또는 공모노머로부터 제조된 중합체를 나타낸다), 삼중합체 (이는 보통 3가지 상이한 종류의 모노머 또는 공모노머로부터 제조된 중합체를 나타낸다) 및 사중합체 (이는 보통 4가지 상이한 종류의 모노머 또는 공모노머로부터 제조된 중합체를 나타낸다) 등을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.
- [0041] 본원에서 사용되는 용어 "좁은 조성 분포"는 균일한 혼성중합체에 대한 공모노머 분포를 설명한다. 좁은 조성 분포의 균일한 혼성중합체는 또한 그들의 SCBDI (단쇄 분지 (branch) 분포 지수) 또는 CDBI (조성 분포 분지 지수)에 의해 특성화될 수 있다. SCBDI 또는 CDBI는 중앙의 전체 공모노머 몰 (molar) 함량의 50% 이내의 공모노머 함량을 갖는 중합체 분자의 중량%로서 정의된다.
- [0042] 중합체의 CDBI는 예를 들어 전문을 본원에 참고로 포함한 문헌 [Wild et al, Journal Of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol.20, p.441 (1982)] 또는 미국 특허 5,548,014에 기재된 바와 같은 온도 상승 용출 분별법 (본원에서 "TREF"로 약칭함)과 같은 당업계에 공지된 기술로부터 얻은 데이터로부터 쉽게 계산된다. 따라서, CDBI를 계산하기 위해 다음 절차를 이용할 수 있다:
- [0043] (1) TREF로부터 얻은, 공중합체 농도 대 용출 온도의 표준화된 누적 분포 플롯을 생성한다.
- [0044] (2) 용해된 공중합체의 50 중량%가 용출되는 용출 온도를 결정한다.
- [0045] (3) 중앙 용출 온도에서 용출하는 공중합체 분획 내의 공모노머 몰 함량을 결정한다.
- [0046] (4) 상기 중앙 온도에서 용출하는 공중합체 분획 내의 공모노머 몰 함량의 0.5배 및 1.5배의 제한 몰 분획값을 계산한다.
- [0047] (5) 상기 제한 몰 분획값과 관련된 제한 용출 온도값을 결정한다.
- [0048] (6) 상기 제한 용출 온도값들 사이의 누적 용출 온도 분포의 부분을 부분적으로 적분한다.
- [0049] (7) 상기 부분 적분의 결과 CDBI를 원래의 표준화된 누적 분포 플롯의 퍼센티지로서 표현한다.
- [0050] 용어 "상이한 촉매계"는 혼성중합화 동안 모노머들을 상이한 양으로 포함하는 촉매계에 관련하여 본원에서 사용된다. 상기 용어는 원칙적으로 서로에 대해 상이한 화학 조성을 갖는 촉매계를 나타내지만, 일반적으로는 상이한 모노머 도입 또는 상이한 중합 반응성 또는 속도를 생성시키는 임의의 차이를 나타낸다. 그와 같이, 상기 용어는 또한 촉매계가 동일한 화학 조성을 갖는 경우 농도, 작동 조건, 주입 방법 또는 시기 등에서의 차이를 나타낸다.
- [0051] 전체 MWD에 영향을 끼치는 한가지 요인은 HMW 성분 및 LMW 성분의 분자량 사이의 차이이다. 몇몇 실시태양에서, 하나의 촉매에 의해 제조된 중합체의 분자량 대 다른 촉매에 의해 제조된 중합체의 분자량의 비 M_{WH}/M_{WL} 은 약 1 내지 약 20, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 10이다.
- [0052] 전체 MWD에 실질적인 영향을 끼칠 수 있는 다른 요인은 조성물의 "중합체 분할 (split)"이다. "중합체 분할"은 중합체 조성물 내의 고분자량 중합체 성분의 중량 분획으로서 정의된다. 고분자량 및 저분자량 성분의 상대적인 분획은 역승적된 (deconvoluted) GPC 피크로부터 결정된다. 본 발명의 중합체 조성물은 약 30% 내지 약 70%, 바람직하게는 약 40% 내지 약 60%, 보다 바람직하게는 약 45% 내지 약 55%의 분할을 갖는다.
- [0053] 본 발명의 방법에서, 고분자량 촉매는 저분자량 촉매에 상대적으로 정의된다. 고분자량 촉매는 주어진 일련의 중합 조건 하에 선택된 모노머 및 임의의 공모노머로부터 큰 중량 평균 분자량 M_{WH} 를 갖는 중합체를 생산하는 촉매를 나타내는 한편, 저분자량 촉매는 실질적으로 동일한 중합 조건 하에 동일한 모노머 및 공모노머로부터 작은 중량 평균 분자량 M_{WL} 을 갖는 중합체를 생산하는 촉매를 나타낸다. 따라서, 본원에서 사용되는 용어 "저분자량 촉매" 및 "고분자량 촉매"는 촉매의 분자량을 나타내는 것이 아니라, 저분자량 또는 고분자량을 갖는 중합체를 제조하는 촉매의 능력을 나타낸다. 선택된 고분자량 및 저분자량 촉매에 의해 생산된 중합체의 고유 분자량 차이는 조성물의 "중합체 분할"을 생성시킨다.
- [0054] 따라서, 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 서로에 관련하여 결정된다. 또한 다른 촉매가 선택될 때까지는 하나의 촉매가 고분자량 촉매인지 저분자량 촉매인지 모른다. 따라서, 촉매를 나타낼 때 본원에서 사용되는 용어 "고분자량" 및 "저분자량"은 단지 상대적인 용어이고, 중합체의 분자량에 관하여 임의의 절대적인 값을 포함하지 않는다. 한쌍의 촉매가 선택된 후, 1) 선택된 촉매에 의해 중합될 수 있는 적어도 하나의 모노머를 선택하

고; 2) 기선택된 중합 조건 하에 선택된 촉매 중 하나를 함유하는 단일 반응기 내에서 선택된 모노머(들)로부터 중합체를 제조하고; 3) 실질적으로 동일한 중합 조건 하에 다른 촉매를 함유하는 단일 반응기 내에서 동일한 모노머(들)로부터 다른 중합체를 제조하며; 4) 각각의 혼성중합체의 분자량을 측정하는 절차에 의해 고분자량 촉매를 쉽게 확인할 수 있다. 보다 큰 Mw를 수득하는 촉매가 보다 고분자량 촉매이다. 반대로, 보다 낮은 Mw를 수득하는 촉매가 보다 저분자량 촉매이다. 이 방법을 사용하여, 실질적으로 동일한 조건 하에 생산할 수 있는 중합체의 분자량을 기초로 복수의 촉매의 등급을 정할 수 있다. 따라서, 3, 4, 5, 6 또는 그 이상의 촉매를 그들의 분자량 능력에 따라 선택하여, 조정된 구조 및 특성을 갖는 중합체를 생산하기 위해 단일 중합 반응기 내에서 이들 촉매를 동시에 사용할 수 있다.

[0055] 공모노머 도입은 당업계에 공지된 많은 기술에 의해 측정할 수 있다. 사용할 수 있는 한가지 기술은 ^{13}C NMR 분광법이고, 그 예는 전문을 본원에 참고로 포함한, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 공모노머 함량의 결정에 대한 문헌 [Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317 (1989))]에 기재되어 있다. 올레핀 혼성중합체의 공모노머 함량을 결정하기 위한 기본적인 절차는 샘플 내의 상이한 탄소에 대응하는 피크의 강도가 샘플 내의 참여 핵의 총 수에 직접 비례하는 조건 하에 ^{13}C NMR 스펙트럼을 수득하는 것을 포함한다. 이러한 비례성을 보장하기 위한 방법은 당업계에 공지되어 있고, 펄스 후 이완을 위한 충분한 시간 허용, 게이트드-디커플링 (gated-decoupling) 기술의 사용, 이완제 등을 포함한다. 피크 또는 피크군의 상대적인 강도는 실무에서 그의 컴퓨터 생성 적분으로부터 얻는다. 스펙트럼을 얻고 피크를 적분한 후, 공모노머와 관련된 피크를 지정한다. 이러한 지정은 공지의 스펙트럼 또는 문헌을 참조하여, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석에 의해, 또는 동위원소 표지된 공모노머의 사용에 의해 이루어질 수 있다. 몰% 공모노머는 예를 들어 랜달 (Randall)의 문헌에 설명된 바와 같이 공모노머의 몰수에 대응하는 적분대 혼성중합체 내의 모든 모노머의 몰수에 대응하는 적분의 비에 의해 결정할 수 있다.

[0056] 단일 부위 촉매의 반응성 비는 일반적으로 예를 들어 전문을 본원에 참고로 포함한 문헌 ["Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. Fineman and S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) 또는 "Copolymerization", F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950)]에 설명된 바와 같이 공지의 방법에 의해 얻는다. 예를 들어, 반응성 비를 결정하기 위해, 가장 널리 사용된 공중합반응 모델은 아래 식에 기초한다:



[0057]

[0058] 상기 식에서, M_i 는 임의로 "i" (여기서 $i = 1, 2$)로 지정된 모노머 분자를 나타내고; M_i^* 는 모노머 i가 가장 최근에 부착된 성장하는 중합체 사슬을 나타낸다.

[0059] k_{ij} 값은 지시된 반응에 대한 속도 상수이다. 예를 들어, 에틸렌/프로필렌 공중합반응에서, k_{11} 은 에틸렌 단위가 앞서 삽입된 모노머 단위가 또한 에틸렌인 성장하는 중합체 사슬 내로 삽입되는 속도를 나타낸다. 반응성 비는 다음과 같다: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 및 $r_2 = k_{22}/k_{21}$ (여기서, k_{11} , k_{12} , k_{22} 및 k_{21} 은 마지막으로 중합된 모노머가 에틸렌 (k_{1X}) 또는 프로필렌 (k_{2X})인 촉매 부위에 대한 에틸렌 (1) 또는 프로필렌 (2) 첨가의 속도 상수이다).

[0060] 온도에 따른 r_1 에서의 변화는 촉매마다 다를 수 있기 때문에, 용어 "상이한 공모노머 도입"은 특히 중합 온도에 관하여 동일한 또는 실질적으로 동일한 중합 조건에서 비교되는 촉매를 나타냄을 이해해야 한다. 따라서, 한쌍의 촉매는 낮은 중합 온도에서 "상이한 공모노머 도입"을 갖지 않을 수 있지만, 보다 고온에서 "상이한 공모노머 도입"을 가질 수 있으며, 그 반대도 가능하다. 본 발명의 목적에서, "상이한 공모노머 도입"은 동일한 또는 실질적으로 동일한 중합 온도에서 비교된 촉매를 나타낸다. 상이한 공촉매 또는 활성화제가 올레핀 공중합반응에서 공모노머 도입의 양에 영향을 끼칠 수 있음이 또한 알려져 있기 때문에, "상이한 공모노머 도입"은 동일한 또는 실질적으로 동일한 공촉매(들) 또는 활성화제(들)를 사용하여 비교된 촉매를 나타냄을 이해해야 한다. 따라서, 본 발명의 목적에서, 2개 이상의 촉매가 "상이한 공모노머 도입"을 갖는지를 결정하기 위한 시험은 각각의 촉매에 대해 동일한 활성화 방법을 이용하여 각각의 촉매에서 실시되어야 하고, 시험은 개별적인 촉매가 함께 사용될 때 본 발명의 방법에서 사용된 것과 동일한 중합 온도, 압력 및 모노머 함량 (공모노머 농도를 포

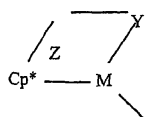
합)에서 실시되어야 한다.

- [0061] r_1^L 을 갖는 저분자량 촉매 및 r_1^H 를 갖는 고분자량 촉매가 선택되면, r_1 비 r_1^H/r_1^L 은 저분자량 촉매 및 고분자량 촉매에 의한 공모노머 도입의 양을 정의하는 다른 방법이다. 비 r_1^H/r_1^L 은 바람직하게는 약 0.03 내지 약 30, 보다 바람직하게는 약 0.05 내지 약 20, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10이다. 종래의 지식은 1 미만의 r_1^H/r_1^L 비를 갖는 촉매쌍으로부터 제조된 혼성중합체가 그 비가 1보다 큰 혼성중합체보다 실질적으로 더 우수한 접착 특성을 부여할 것이라는 추측을 하게 할 것이다. 본 발명자들은 양쪽 범주 내에 있는 본 발명의 혼성중합체에서 뛰어난 접착 성능이 얻어질 수 있음을 발견하기에 이르렀다. 표 3에 기록된 바와 같이 제조된 혼성중합체의 10개의 예로부터 제조된 접착제 제제에 대한 표 5에 보고된 성능 데이터를 참조한다. 이 데이터는 1보다 큰 r_1^H/r_1^L 비를 갖는 촉매쌍으로부터 제조된 중합체 번호 1-4 및 8에 기초한 제제가 놀랍게도 1 미만의 r_1^H/r_1^L 비를 갖는 촉매쌍으로 제조된 중합체 번호 5-7, 9 및 10에 기초한 제제와 비교할 때 동등하게 우수한 접착 특성을 나타낸다는 것을 제시한다.
- [0062] 일반적으로, 보다 낮은 r_1 은 촉매의 보다 큰 공모노머 도입 능력을 나타낸다. 반대로, 보다 큰 r_1 은 일반적으로 촉매의 보다 낮은 공모노머 도입 능력 (즉, 공모노머보다 에틸렌에 대해 보다 큰 반응성 및 따라서 에틸렌 단독중합체를 만드는 경향)을 나타낸다. 따라서, 최소 밀도 분할을 갖는 공중합체를 제조하기를 원하면, 실질적으로 유사하거나 동일한 r_1 을 갖는 적어도 2개의 촉매를 사용하는 것이 바람직할 것이고, 반면, 유의한 밀도 분할을 갖는 단독중합체 및 공중합체의 블렌드를 제조하기를 원하면, 실질적으로 다른 r_1 을 갖는 적어도 2개의 촉매를 사용하는 것이 바람직할 것이다.
- [0063] 고분자량 촉매 및 저분자량 촉매는 이들이 상이한 양의 공모노머를 중합체에 도입시키는 능력을 갖도록 선택될 수 있다. 즉, 온도, 압력 및 모노머 함량 (공모노머 농도 포함)의 실질적으로 동일한 조건 하에, 각각의 촉매는 상이한 몰 퍼센티지의 공모노머를 생성되는 혼성중합체에 도입시킨다. "상이한" 몰 퍼센티지의 공모노머를 정량하는 한 방법은 다음과 같다. 적어도 10% 텔타의 제1 촉매 및 제2 촉매의 공모노머 도입 사이의 차이가 존재하는 경우, 예를 들어 20 몰% 공모노머를 도입시키는 제1 촉매에 대해, 제2 촉매는 18 몰% 이하 또는 22 몰% 이상의 공모노머를 도입시킬 것이다.
- [0064] 바람직하게는, 바로 위에 설명된 모든 에틸렌 단독중합체 및 혼성중합체에 대해, 단일 반응기 내에 사용된 적어도 2개의 촉매는 상이한 공모노머 도입을 갖고, 사용된 방법은 기체상, 슬러리 또는 용액 방법이다. 보다 바람직하게는, 바로 위에 설명된 모든 에틸렌 단독중합체 및 혼성중합체에 대해, 단일 반응기 내에 사용된 적어도 2개의 촉매는 상이한 공모노머 도입을 갖고, M_w^H/M_w^L 은 약 1 내지 약 20, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 15, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 10이다.
- [0065] 바람직하게는, 사용된 방법은 연속 용액 방법, 특히 정상 상태에서 반응기 내의 중합체 농도가 반응기 내용물의 적어도 10 중량%이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 3.5 중량% 이하인 연속 용액 방법이다.
- [0066] 보다 더 바람직하게는, 사용된 방법은 정상 상태에서 반응기 내의 중합체 농도가 반응기 내용물의 적어도 18 중량%이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 2.5 중량% 이하인 연속 용액 방법이다.
- [0067] 가장 바람직하게는, 바로 위에 설명된 모든 에틸렌 단독중합체 및 혼성중합체에 대해, 단일 반응기 내에 사용된 적어도 2개의 촉매는 상이한 공모노머 도입을 갖고, 사용된 방법은 정상 상태에서 반응기 내의 중합체 농도가 반응기 내용물의 적어도 20 중량%이고 에틸렌 농도가 반응기 내용물의 2.0 중량% 이하인 연속 용액 방법이다.
- [0068] 본 발명의 방법에 사용된 촉매는 개별적으로 사용될 때 균일한 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 생산한다. 용어 "균일한 혼성중합체"는 기하 구속형 또는 단일 부위 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 선형 또는 실질적인 선형 에틸렌 혼성중합체를 나타내도록 본원에서 사용된다. 용어 "균일한"은 임의의 공모노머가 주어진 혼성중합체 분자 내에 랜덤하게 분포되고, 실질적으로 모든 혼성중합체 분자가 혼성중합체 내에 동일한 에틸렌/공모노머 비를 갖는 것을 의미한다. 균일한 선형 및 실질적인 선형 에틸렌 중합체의 시차 주사 열량계 (DSC)로 측정된 용융 피크는 밀도가 감소함에 따라 및(또는) 수평균 분자량이 감소함에 따라 넓어질 것이다.
- [0069] 균일한 선형 또는 실질적인 선형 에틸렌 중합체는 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n)를 갖는 것을 특징으로 한다. 선형 및 실질적인 선형 에틸렌 중합체에 대해, M_w/M_n 은 바람직하게는 약 1.5 이상, 바람직하게는 약 1.8 이상 내지

약 2.6 이하, 바람직하게는 약 2.4 이하이다.

- [0070] 다수의 단일 부위 측매를 사용하여 생산될 때 본 발명의 특정 혼성중합체 조성물은 각각의 측매-유래된 제품의 상대적인 기여에 따라 훨씬 더 큰 값을 나타낸다. 그러한 경우, 분자량 분포 (Mw/Mn) 값은 약 2 내지 약 20 이하, 바람직하게는 약 15 이하, 보다 바람직하게는 약 12 이하일 수 있다.
- [0071] 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 균일한 단쇄 분지 분포를 제공하는 중합 방법 (미국 특허 3,645,992에서 엘스톤 (Elston)에 의해 설명된 것과 같은)을 사용하여 제조될 수 있다. 이 중합 방법에서, 엘스톤은 그러한 중합체를 제조하기 위해 가용성 바나듐 촉매계를 사용하였다. 그러나, 미쯔이 페트로케미칼 컴퍼니 (Mitsui Petrochemical Company) 및 엑손 케미칼 컴퍼니 (Exxon Chemical Company)와 같은 다른 방법은 균일한 선형 구조를 갖는 중합체를 제조하기 위해 소위 단일 부위 메탈로센 촉매계를 사용하였다. 균일한 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 현재 미쯔이 페트로케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "TAFMER™" 하에, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "EXACT™" 하에 입수가 가능하다.
- [0072] 실질적인 선형 에틸렌 중합체는 장쇄 분지를 갖는 균일한 중합체이다. 장쇄 분지는 중합체 주쇄와 동일한 공모노머 분포를 갖고, 중합체 주쇄의 길이와 거의 동일한 길이로 길 수 있다. 실질적인 선형 에틸렌 중합체가 본 발명의 실행에서 사용될 때, 상기 중합체는 1,000 탄소당 0.01 내지 3 장쇄 분지로 치환된 중합체 주쇄를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0073] 측정을 위한 정량 방법에 대해서는, 예를 들어 미국 특허 5,272,236 및 5,278,272; 문헌 [Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297) (이는 ^{13}C 핵자기 공명 분광법을 이용하는 장쇄 분지의 측정을 논의한다), Zimm, G. H. and Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949); 및 Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112 (이는 낮은 각도 (low angle) 레이저 광 산란 검출기와 연결된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC-LALLS) 및 시차 점도 검출기와 연결된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC-DV)의 사용을 논의한다)]를 참조한다.
- [0074] 에틸렌의 적어도 하나의 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ α -올레핀 (예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐)과의 혼성중합체가 바람직하고, 에틸렌의 적어도 하나의 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -올레핀, 특히 적어도 하나의 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ α -올레핀과의 혼성중합체가 가장 바람직하다. 다른 바람직한 종류의 에틸렌의 혼성중합체는 스티렌인 적어도 하나의 공모노머를 사용하여 제조된 것이다.
- [0075] 실질적인 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 더 다우 케미칼 컴퍼니 (The Dow Chemical Company)로부터 AFFINITY™ 폴리올레핀 플라스틱으로서 입수가 가능하다. 실질적인 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,272,236 및 미국 특허 5,278,272에 기재된 기술에 따라 제조할 수 있다.
- [0076] 본 발명은 용품을 결합하기 위해 후속적으로 사용되는 종래의 고온 용융 접착제에 대한 대체물로서 사용될 수 있는, 중합체, 왁스 및 점착부여제를 함유하는 점착제와 유사한 점착 특성을 생성하는 에틸렌 및 α 올레핀으로부터 유도된 중합체 조성물에 관한 것이다.
- [0077] 본 발명은 특정 종류의 균일한 혼성중합체를 단독으로 또는 점착부여제와 함께 조합 사용하면 상업적으로 허용되는 고온 용융 점착제를 생성시킬 수 있음을 예기치 않게 발견하였다. 본 발명은 적합한 점착부여제와 조합될 때 3가지 성분, 즉 왁스, 중합체 및 점착부여제 혼합물을 포함하는 고온 용융 점착제 체제에 대한 대체물로서 사용될 수 있는 특정 합성 혼성중합체를 포함하는 고온 용융 점착제에 관한 것이다.
- [0078] 본 발명의 균일한 혼성중합체는 기하 구속형 측매의 혼합물을 사용하여 제조할 수 있다. 그러한 측매는 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,064,802, 5,132,380, 5,703,187, 6,034,021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104 및 WO 95/00526에 개시되어 있다. 다른 적합한 종류의 측매는 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,044,438; 5,057,475; 5,096,867; 및 5,324,800에 개시된 메탈로센 측매이다. 기하 구속형 측매는 메탈로센 측매로서 간주될 수 있고, 둘 모두는 때로 당업계에서 단일 부위 측매로서 언급된다.
- [0079] 예를 들어, 측매는 하기 화학식 I에 대응하는 금속 배위 착물로부터 선택할 수 있다.

화학식 I



[0080]

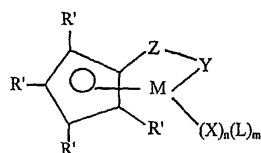
[0081]

상기 식에서, M은 원소 주기율표의 제3족, 제4-10족 또는 란탄 계열의 금속이고; Cp*는 M에 n^5 결합 방식으로 결합된 시클로펜타디에닐기 또는 치환된 시클로펜타디에닐기이고; Z는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족의 구성원 및 임의로 황 또는 산소를 포함하는 잔기이며, 상기 잔기는 40개 이하의 비-수소 원자를 가지며, 임의로 Cp* 및 Z는 함께 융합 고리계를 형성하며; X는 독립적으로 각각 음이온성 리간드기이고, 상기 X는 30개 이하의 비-수소 원자를 가지며; n은 Y가 음이온성일 때 M의 원자가보다 2가 작거나, Y가 중성일 때 M의 원자가보다 1이 작으며; L은 독립적으로 각각 중성 루이스(Lewis) 염기 리간드기이고, 상기 L은 30개 이하의 비-수소 원자를 갖고; m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고; Y는 질소, 인, 산소 또는 황을 포함하고 40개 이하의 비-수소 원자를 갖는, Z 및 M에 결합된 음이온성 또는 중성 리간드기이며, 임의로 Y 및 Z는 함께 융합 고리계를 형성한다.

[0082]

적합한 촉매는 또한 하기 화학식 II에 대응하는 금속 배위 착물로부터 선택할 수 있다.

화학식 II



[0083]

[0084]

상기 식에서, R'은 각각 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는, 수소, 알킬, 아릴, 실릴, 게르밀, 시아노, 할로 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고; X는 각각 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는, 하이드라이드, 할로, 알킬, 아릴, 실릴, 게르밀, 아릴옥시, 알콕시, 아마이드, 실록시 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고; L은 독립적으로 각각 30개 이하의 비-수소 원자를 갖는 중성 루이스 염기 리간드기이고; Y는 $-O^-$, $-S^-$, $-NR^*_2$, $-PR^*_2$, 또는 OR^* , SR^* , NR^*_2 , PR^*_2 로 이루어진 군 중에서 선택된 중성의 2 전자 공여체 리간드기이고; M, n 및 m은 상기 정의한 바와 같고; Z는 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, GeR^*_2 , BR^* , BR^*_2 이고, 여기서, R*는 각각 20개 이하의 비-수소 원자를 갖는, 수소, 알킬, 아릴, 실릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴기 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되거나, Y, Z 또는 Y와 Z로부터의 2개 이상의 R*기는 융합 고리계를 형성한다.

[0085]

화학식 I 및 다음 식들은 촉매에 대한 모노머 구조를 나타내지만, 착물은 다이머 또는 보다 고급 올리고머로서 존재할 수 있음을 알아야 한다.

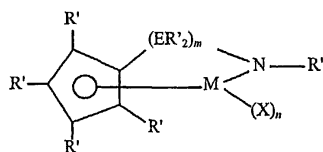
[0086]

더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 R', Z 또는 R*는 전자 공여 잔기이다. 따라서, 매우 바람직하게는 Y는 화학식 $-N(R''')-$ 또는 $-P(R''')-$ (식에서, R'''은 C₁₋₁₀ 알킬 또는 아릴임)에 대응하는 질소 또는 인 함유기, 즉, 아마이드 또는 포스포도기이다.

[0087]

추가적 촉매는 하기 화학식 III에 대응하는 아마이드실란- 또는 아마이드알칸디일-화합물로부터 선택할 수 있다.

화학식 III



[0088]

[0089]

상기 식에서, M은 시클로펜타디에닐기에 n^5 결합 방식으로 결합된 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; R'는 각각 10개 이하의 탄소 또는 규소 원자를 갖는, 수소, 실릴, 알킬, 아릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고; E는 규소 또는 탄소이고; X 독립적으로 각각 10개 이하의 탄소의 하이드라이드, 할로, 알킬, 아릴, 아릴옥시 또는 알콕시이고; m은 1 또는 2이며; n은 M의 원자가에 따라 1 또는 2이다.

[0090]

상기 금속 배위 화합물의 예는 아미도기 상의 R'은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성질체 포함), 노르보르닐, 벤질, 페닐 등이고; 시클로펜타디에닐기는 시클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라히드로인데닐, 플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐 등이고; 상기 시클로펜타디에닐기 상의 R'은 각각 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성질체 포함), 노르보르닐, 벤질, 페닐 등이며; X는 클로로, 브로모, 요오도, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, (이성질체 포함), 노르보르닐, 벤질, 페닐 등인 화합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0091]

구체적인 화합물은 (tert-부틸아미도)(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디메틸, (tert-부틸아미도)(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티타늄 디메틸, (메틸아미도)(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일지르코늄 디클로라이드, (메틸아미도)(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일티타늄 디클로라이드, (에틸아미도)(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐) 메틸펜타디에닐 디클로라이드, (tert-부틸아미도)디페닐(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐) 실란지르코늄 디벤질, (벤질아미도)디메틸(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐) 실란티타늄디클로라이드, (페닐포스포도)디메틸(테트라메틸- n^5 -시클로펜타디에닐) 실란지르코늄 디벤질 등을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

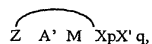
[0092]

다른 적합한 종류의 촉매는 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,965,756 및 6,015,868에 개시된 바와 같은 치환 인데닐 함유 금속 착물이다. 다른 촉매는 동시계류중인 출원 US-A-6,268,444; US-A-6,515,155; US-A-6,613,921 및 W001/042315A1에 개시되어 있다. 동시계류중인 특허 출원 또는 공개는 모두 그 전문을 본원에 참고로 포함한다. 이들 촉매는 보다 높은 분자량 능력을 갖는 경향이 있다.

[0093]

상기 촉매의 한 종류는 하기 화학식 IV의 인데닐 함유 금속이다.

화학식 IV



[0094]

[0095]

상기 식에서, M은 +2, +3 또는 +4의 형식적 (formal) 산화 상태의 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

[0096]

A'는 40개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 히드록아르빌, 플루오로-치환 히드록아르빌, 히드록아르빌옥시-치환 히드록아르빌, 디알킬아미노-치환 히드록아르빌, 실릴, 게르밀 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 기로 적어도 2 또는 3 위치에서 치환된 치환 인데닐기이고, A'는 추가로 2가 Z기에 의해 M에 공유결합되고, Z는 σ -결합을 통해 A' 및 M 모두에 결합된 2가 잔기이고, Z는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고; X는 시클릭, 비편재된 (delocalized), π 결합된 리간드기인 리간드 종류를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 음이온성 또는 이중음이온성 리간드기이고, X'는 독립적으로 각각 20개 이하의 원자를 갖는 중성 루이스 염기이고; p는 0, 1 또는 2이고, M의 형식적 산화 상태보다 2가 작되, X가 이중음이온성 리간드기일 때, p는 1이고; q는 0, 1 또는 2이다.

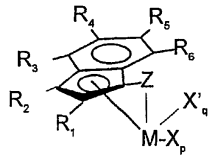
[0097]

상기 착물은 임의로 순수 형태의 단리된 결정으로서 또는 다른 착물과의 혼합물로서, 임의로 용매, 특히 유기 액체 중의 용매화 애덕트의 형태로, 그의 다이머 또는 클레이트화 유도체 형태 (여기서 클레이팅체는 유기물, 바람직하게는 중성 루이스 염기, 특히 트리히드록아르빌아민, 트리히드록아르빌포스핀, 또는 그의 할로젠화 유

도체임)로 존재할 수 있다.

[0098] 다른 바람직한 촉매는 하기 화학식 V에 대응하는 착물이다.

화학식 V

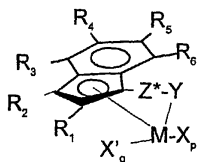


[0099]

[0100] 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 히드록카르빌, 퍼플루오로 치환된 히드록카르빌, 실릴, 게르밀 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 기이되, R_1 또는 R_2 중의 적어도 하나는 수소가 아니고; R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 수소, 히드록카르빌, 퍼플루오로 치환된 히드록카르빌, 실릴, 게르밀 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 기이고; M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; Z는 붕소 또는 원소 주기율표의 제14족 원소를 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하고, 60개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 2가 잔기이고; p는 0, 1 또는 2이고; q는 0 또는 1이되; p가 2일 때, q는 0이고, M은 +4의 형식적 산화 상태이고, X는 할라이드, 히드록카르빌, 히드록카르빌옥시, 디(히드록카르빌)아미도, 디(히드록카르빌)포스피도, 히드록카르빌 술피도 및 실릴기, 및 그의 할로-, 디(히드록카르빌)아미노-, 히드록카르빌옥시- 및 디(히드록카르빌)포스피노-치환 유도체로 이루어지는 군 중에서 선택되는, 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하는 음이온성 리간드이고, p가 1일 때, q는 0이고, M은 +3의 형식적 산화 상태이고, X는 알릴, 2-(N,N-디메틸아미노메틸)페닐 및 2-(N,N-디메틸)-아미노벤질로 이루어지는 군 중에서 선택되는 안정화 음이온성 리간드이거나, 또는 M은 +4의 형식적 산화 상태이고, X는 공액 디엔의 2가 유도체이고, M 및 X는 함께 메탈로시클로펜텐기를 형성하고, p가 0일 때, q는 1이고, M은 +2의 형식적 산화 상태이고, X'는 하나 이상의 히드록카르빌기로 임의 치환된 중성의 공액 또는 비공액 디엔으로서, X'는 40개 이하의 탄소 원자를 갖고 M과 π -착물을 형성한다.

[0101] 다른 바람직한 촉매는 하기 화학식 VI에 대응하는 착물이다.

화학식 VI



[0102]

[0103] 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 수소 또는 C_{1-6} 알킬이되, R_1 또는 R_2 중의 적어도 하나는 수소가 아니고; R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고; M은 티타늄이고; Y는 -O-, -S-, -NR*, -PR*이고; Z*는 SiR_2^* , CR_2^* , $SiR_2^*SiR_2^*$, $CR_2^*CR_2^*$, $CR^*=CR^*$, $CR_2^*SiR_2^*$ 또는 GeR_2^* 이고; R*는 각각 독립적으로 수소, 또는 히드록카르빌, 히드록카르빌옥시, 실릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴 및 이들의 조합물로부터 선택되는 멤버로서, R*는 20개 이하의 비-수소 원자를 함유하고, 임의로, Z로부터의 2개의 R*기 (R*가 수소가 아닐 때), 또는 Z로부터의 R*기 및 Y로부터의 R*기는 고리계를 형성하고, p는 0, 1 또는 2이고; q는 0 또는 1이되; p가 2일 때, q는 0이고, M은 +4의 형식적 산화 상태이고, X는 독립적으로 각각 메틸 또는 벤질이고, p가 1일 때, q는 0이고, M은 +3의 형식적 산화 상태이고, X는 2-(N,N-디메틸)아미노벤질이거나; 또는 M은 +4의 형식적 산화 상태이고 X는 1,4-부타디에닐이고, p가 0일 때, q는 1이고, M은 +2의 형식적 산화 상태이고, X'는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 또는 1,3-펜타디엔이다. 1,3-펜타디엔은 실제로 각각의 기하 이성질체의 혼합물인 금속 착물을 생성시키는 비대칭 디엔기의 예이다.

[0104] 본원에 개시된 본 발명의 실행에서 사용될 수 있는 다른 촉매, 공촉매, 촉매계 및 활성화 기술은 미국 특허 5,616,664, WO 96/23010 (1996년 8월 1일 공개), WO 99/14250 (1999년 3월 25일 공개), WO 98/41529 (1998년 9

월 24일 공개), WO97/42241 (1997년 11월 13일 공개), WO 97/42241 (1997년 11월 13일 공개)에 기재된 것, 문헌 [Scollard, et al., J. Am. Chem. Soc 1996,118, 10008-10009], EP 0 468 537 B1 (1996년 11월 13일 공개), WO 97/22635 (1997년 6월 26일 공개), EP 0 949 278 A2 (1999년 10월 13일 공개); EP 0 949 279 A2 (1999년 10월 13일 공개); EP 1 063 244 A2 (2000년 12월 27일 공개); 미국 특허 5,408,017; 미국 특허 5,767,208; 미국 특허 5,907,021; WO 88/05792 (1988년 8월 11일 공개); WO 88/05793 (1988년 8월 11일 공개); WO 93/25590 (1993년 12월 23일 공개); 미국 특허 5,599,761; 미국 특허 5,218,071; WO 90/07526 (1990년 7월 12일 공개); 미국 특허 5,972,822; 미국 특허 6,074,977; 미국 특허 6,013,819; 미국 특허 5,296,433; 미국 특허 4,874,880; 미국 특허 5,198,401; 미국 특허 5,621,127; 미국 특허 5,703,257; 미국 특허 5,728,855; 미국 특허 5,731,253; 미국 특허 5,710,224; 미국 특허 5,883,204; 미국 특허 5,504,049; 미국 특허 5,962,714; 미국 특허 6,150,297, 미국 특허 5,965,677; 미국 특허 5,427,991; WO 93/21238 (1993년 10월 28일 공개); WO 94/03506 (1994년 2월 17일 공개); WO 93/21242 (1993년 10월 28일 공개); WO 94/00500 (1994년 1월 6일 공개), WO 96/00244 (1996년 1월 4일 공개), WO 98/50392 (1998년 11월 12일 공개); Wang, et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151; Younkin, et al., Science 2000, 287, 460-462, Chen and Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434, Alt and Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221; Resconi, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345; Ittel, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1203; Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223-1251; WO 96/13530 (1996년 5월 9일 공개)에 기재된 것 (이들 특허 및 공개는 모두 그 전문을 본원에 참고로 포함한다)을 포함할 수 있다. 미국 특허 5,965,756; 6,150,297; 및 공개 US-A-6,268,444 및 US-A-6,515,155 (이들 특허 및 공개는 모두 그 전문을 본원에 참고로 포함한다)에 개시된 촉매, 공촉매 및 촉매 계도 또한 유용하다. 또한, 상기 언급한 촉매의 제조 방법은 예를 들어 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 6,015,868에 기재되어 있다.

[0105] 공촉매:

[0106] 상기한 촉매는 활성화 공촉매를 사용하거나 활성화 기술에 의해 조합되어 촉매 활성을 갖도록 만들 수 있다. 본원에 사용하기에 적합한 활성화 공촉매는 중합성 또는 올리고머성 알루미늄산, 특히 메틸알루미늄산, 트리이소부틸알루미늄 개질 메틸알루미늄산 또는 이소부틸알루미늄산; 중성 루이스 산, 예를 들어 C₁₋₃₀ 히드로카르빌 치환된 제 13족 화합물, 특히 각각의 히드로카르빌기 또는 할로젠화 히드로카르빌기 내에 1 내지 30개의 탄소를 갖는 트리(히드로카르빌)알루미늄 또는 트리(히드로카르빌)붕소 화합물 및 그의 할로젠화 (과할로젠화 포함) 유도체, 보다 특히 퍼플루오르화 트리(아릴)붕소 및 퍼플루오르화 트리(아릴)알루미늄 화합물, 플루오로-치환된 (아릴)붕소 화합물의 알킬 함유 알루미늄 화합물과의 혼합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 트리알킬알루미늄과의 혼합물 또는 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 알킬알루미늄산과의 혼합물, 보다 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 메틸알루미늄산과의 혼합물 및 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 일정 비율의 고급 알킬기로 개질된 메틸알루미늄산 (MMAO)의 혼합물, 및 가장 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란 및 트리스(펜타플루오로페닐)알루미늄; 비-중합성의 상용성의 비-배위 이온 형성 화합물 (산화 조건 하에 상기 화합물의 사용을 포함함), 특히 상용성의 비-배위 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카르보늄-, 실릴륨- 또는 술포늄-염 또는 상용성의 비-배위 음이온의 페로세늄 염의 사용; 대량 (bulk) 전기분해 및 상기한 활성화 공촉매 및 기술의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 상기한 활성화 공촉매 및 활성화 기술은 EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, EP-A-468,651 (미국 특허 출원 07/547,718과 동등함), EP-A-520,732 (미국 특허 출원 07/876,268과 동등함) 및 EP-A-520,732 (미국 특허 출원 07/884,966 (1992년 5월 1일 출원)과 동등함)에서 상이한 금속 착물과 관련하여 교시되어 있다. 상기 모든 특허 또는 특허 출원은 모두 그 전문을 본원에 참고로 포함한다.

[0107] 중성 루이스 산의 조합물, 특히 각각의 알킬기 내에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리알킬 알루미늄 화합물 및 각각의 히드로카르빌기 내에 1 내지 20개의 탄소를 갖는 할로젠화 트리(히드로카르빌)붕소 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 조합물, 상기한 중성 루이스 산 혼합물의 중합성 또는 올리고머성 알루미늄산과의 추가의 조합물, 및 단일 중성 루이스 산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 중합성 또는 올리고머성 알루미늄산과의 조합물이 특히 바람직한 활성화 공촉매이다. 감소된 수준의 알루미늄산에서 트리스(펜타플루오로페닐)보란/알루미늄산 혼합물의 상기 조합물을 사용하여 가장 효율적인 촉매 활성화가 발생하는 것이 밝혀졌다. 제4족 금속 착물:트리스(펜타플루오로페닐)보란:알루미늄산의 바람직한 몰비는 1:1:1 내지 1:5:10, 보다 바람직하게는 1:1:1 내지 1:3:5이다. 상기 보다 낮은 수준의 알루미늄산의 효율적인 사용은 고가의 알루미늄산 공촉매를 더 적게 사용하여 높은 촉매 효율로 올레핀 중합체를 생산할 수 있게 한다. 추가로, 보다 낮은 수준의 알루미늄 잔기 및 따라서 보다 큰 투명도를 갖는 중합체가 얻어진다.

[0108] 본 발명의 몇몇 실시태양에서 공촉매로서 유용한 적합한 이온 형성 화합물은 양자를 공여할 수 있는 브뢴스테드(Broensted) 산인 양이온 및 상용성의 비-배위 음이온 A⁻을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "비-배위"는 제 4족 금속을 함유하는 전구체 착물 및 그로부터 유도된 촉매 유도체에 배위하지 않거나, 상기 착물에 단지 약하게 배위하여 중성 루이스 염기에 의해 치환되기에 충분하게 불안정한 음이온 또는 물질을 의미한다. 비-배위 음이온은 구체적으로 양이온성 금속 착물에서 전하 균형화 음이온으로서 작용할 때, 촉매로서 양이온성 금속 착물의 의도된 사용을 실질적으로 저해하지 않는 시기 동안 음이온성 치환체 또는 그의 단편을 양이온에 전달하지 않아 중성 착물을 형성하는 음이온을 의미한다. "상용성 음이온"은 최초 형성된 착물이 분해할 때 중성으로 퇴화하지 않고 목적하는 후속 중합반응 또는 착물의 다른 사용을 저해하지 않는 음이온이다.

[0109] 바람직한 음이온은 음이온이 2개의 성분이 조합될 때 형성될 수 있는 활성 촉매종 (금속 양이온)의 전하의 균형을 잡을 수 있는 전하 함유 금속 또는 메탈로이드 코어를 포함하는 단일 배위 착물을 함유하는 것이다. 또한, 음이온은 올레핀계, 디올레핀계 및 아세틸렌계 불포화 화합물 또는 다른 중성 루이스 염기, 예를 들어 에테르 또는 니트릴에 의해 치환되도록 충분히 불안정성이어야 한다. 적합한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 적합한 메탈로이드는 붕소, 인 및 규소를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유하는 배위 착물을 포함하는 음이온 함유 화합물은 물론 당업계에 공지되어 있고, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 많은 상기 화합물은 상업적으로 입수가능하다.

[0110] 바람직하게는 상기한 공촉매는 하기 화학식으로 표시될 수 있다.

화학식 VII

$$[0111] \quad (L^* - H)_d^+ (A)^{d-}$$

[0112] 상기 식에서, L^* 는 중성 루이스 염기이고, $(L^*-H)^+$ 는 브뢴스테드 산이고; A^{d-} 는 d-의 전하를 갖는 음이온이고, d는 1 내지 3의 정수이다. 보다 바람직하게는 A^{d-} 는 화학식 $[M'Q_4]^-$ 에 대응하고, M' 는 +3의 형식적 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고; Q는 독립적으로 각각 하이드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 히드로카르빌, 히드로카르빌옥시, 할로치환된-히드로카르빌, 할로치환된 히드로카르빌옥시, 및 할로치환된 실릴히드로카르빌 라디칼 (과할로젠화 히드로카르빌-, 과할로젠화 히드로카르빌옥시- 및 과할로젠화 실릴히드로카르빌 라디칼 포함)에서 선택되고, 20개 이하의 탄소를 갖되, 하나 이하의 Q는 할라이드이다. 적합한 히드로카르빌옥시 Q기의 예는 미국 특허 5,296,433에 기재되어 있다.

[0113] 보다 바람직한 실시태양에서, d는 1이다. 즉, 반대 이온은 단일 음전하를 갖고 A^{-} 이다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한 붕소를 포함하는 활성화 공촉매는 하기 화학식으로 표시될 수 있다.

화학식 VIII

$$[0114] \quad (L^* - H)^+ (M'Q_4)^-$$

[0115] 상기 식에서, L*는 상기 정의한 바와 같고; M'는 3의 형식적 산화 상태의 붕소 또는 알루미늄이고; Q는 20개 이하의 비-수소 원자의 히드로카르빌-, 히드로카르빌옥시-, 플루오르화 히드로카르빌-, 플루오르화 히드로카르빌옥시-, 또는 플루오르화 실릴히드로카르빌-기이되, 하나 이하의 Q는 히드로카르빌이다. 가장 바람직하게는, Q는 각각 플루오르화 아릴기, 특히 펜타플루오로페닐기이다. 바람직한 (L*·H)⁺ 양이온은 N,N-디메틸아닐리늄, N,N-디(옥타데실)아닐리늄, 디(옥타데실)메틸암모늄, 메틸비스(수소화 탈로우일)암모늄 및 트리부틸암모늄이다.

[0116] 활성화 공촉매로서 사용할 수 있는 붕소 화합물의 비제한적인 예는 트리-치환 암모늄염, 예를 들어 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리(n-부틸) 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리(sec-부틸) 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐)보레이트; N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플

루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리메틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 트리(n-부틸) 암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 및 N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트; 디알킬 암모늄염, 예를 들어 디-(i-프로필) 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 디시클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리-치환 포스포늄염, 예를 들어 트리페닐 포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리(o-톨릴)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 트리(2,6-디메틸페닐)-포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 디-치환 옥소늄염, 예를 들어 디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 디(2,6-디메틸페닐)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 이 치환 술포늄염, 예를 들어 디페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 디(o-톨릴)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 및 비스(2,6-디메틸페닐) 술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0117] 바람직한 실릴륨염 활성화 공촉매는 트리메틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 그의 에테르 치환된 애덕트를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 실릴륨염은 앞서 일반적으로 문헌 [J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384] 및 [Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443]에 개시되었다. 부가 중합 촉매를 위한 활성화 공촉매로서 상기 실릴륨염의 사용은 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,625,087에 개시되어 있다. 알콜, 머캅탄, 실란올 및 옥심과 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정 착물도 효과적인 촉매 활성화제이고, 본 발명의 실시태양에서 사용할 수 있다. 상기한 공촉매는 그 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,296,433에 개시되어 있다.

[0118] 촉매계는 용액 중합 절차에 의해 중합반응이 수행될 용매에 필수 성분의 첨가에 의해 균일한 촉매로서 제조될 수 있다. 촉매계는 또한 촉매 지지재, 예를 들어 실리카겔, 알루미늄이나 또는 다른 적합한 무기 지지재 상에 필수 성분을 흡착시킴으로써 불균일 촉매로서 제조되어 사용될 수 있다. 불균일 또는 지지된 형태로 제조될 때 지지재로서 실리카를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0119] 모든 시기에, 개별적인 성분 및 촉매 성분은 산소 및 습기로부터 보호되어야 한다. 따라서, 촉매 성분 및 촉매는 산소 및 습기가 없는 분위기 내에서 제조되고 회수되어야 한다. 따라서, 바람직하게는, 반응은 건조한 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤의 존재 하에 수행한다.

[0120] 사용된 금속 착물:활성화 공촉매의 몰비는 바람직하게는 1:1000 내지 2:1, 보다 바람직하게는 1:5 내지 1.5:1, 가장 바람직하게는 1:2 내지 1:1이다. 금속 착물이 트리스펜타플루오로페닐보란 및 트리이소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산에 의해 활성화되는 바람직한 경우에, 전이 금속:붕소:알루미늄 몰비는 전형적으로 1:10:50 내지 1:0.5:0.1이고, 가장 전형적으로 약 1:3:5이다.

[0121] 일반적으로, 중합반응은 지글러-나타 또는 메탈로센형 중합 반응을 위한 조건, 즉, 대기압 내지 3500 대기압 (354.6 MPa)의 반응기 압력에서 달성될 수 있다. 반응기 온도는 80℃ 초과, 전형적으로 100℃ 내지 250℃, 바람직하게는 100℃ 내지 180℃이어야 하며, 보다 높은 반응기 온도, 즉, 100℃를 초과하는 반응기 온도가 보다 저분자량 중합체의 형성에 일반적으로 유리하다.

[0122] 대부분의 중합 반응에서, 사용된 촉매:중합가능 화합물의 몰비는 10^{-12} :1 내지 10^{-1} :1, 보다 바람직하게는 10^{-9} :1 내지 10^{-5} :1이다.

[0123] 용액 중합 조건은 반응의 개별 성분을 위한 용매를 이용한다. 바람직한 용매는 광물유 및 반응 온도에서 액체인 다양한 탄화수소를 포함한다. 유용한 용매의 실례는 알칸, 예를 들어 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난 뿐만 아니라 케로센 및 Isopar E™ (엑손 케미칼 인크. (Exxon Chemicals Inc.)로부터 입수가가능함)을 포함하는 알칸의 혼합물; 시클로알칸, 예를 들어 시클로헥탄 및 시클로헥산; 및 방향족, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 디에틸벤젠을 포함한다.

[0124] 용매는 반응기 내에 상 분리를 방지하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 용매는 열을 흡수하는 작용을 하므로, 보다 적은 용매는 반응기의 단열성을 저하시킨다. 용매:에틸렌 비 (중량 기초)는 전형적으로 2.5:1 내지 12:1이고, 이 범위를 넘으면 촉매 효율이 떨어진다. 가장 전형적인 용매:에틸렌 비 (중량 기초)는 3.5:1 내지

7:1이다.

- [0125] 중합반응은 배치식 또는 연속 중합 방법으로서 수행될 수 있으며, 연속 중합 방법이 실질적인 선형 중합체의 제조를 위해 요구된다. 연속 방법에서, 에틸렌, 공모노머 및 임의로 용매 및 디엔은 반응 대역으로 연속적으로 공급되고, 중합체 제품은 그로부터 연속적으로 제거된다.
- [0126] 기타 첨가제
- [0127] 본 발명의 혼성중합체는 또한 많은 부가적인 성분, 예를 들어 안정화제, 가소제, 충전제 또는 항산화제를 함유할 수 있다. 본 발명의 접착 조성물에 포함될 수 있는 적용가능한 안정화제 또는 항산화제 중에 고분자량 힌더드 (hindered) 페놀 및 다관능성 페놀, 예를 들어 황 함유 및 인 함유 페놀이 있다. 당업계의 숙련인에게 공지된 힌더드 페놀은 페놀계 히드록실기에 아주 근접하게 입체적으로 벌키한 라디칼을 또한 함유하는 페놀계 화합물로서 설명할 수 있다. 구체적으로, 3급 부틸기는 일반적으로 페놀계 히드록실기에 대해 오르쏘 위치 중 적어도 하나에서 벤젠 고리 상으로 치환된다. 히드록실기의 부근에 이들 입체적으로 벌키한 치환된 라디칼의 존재는 그의 신장 진동 (stretching frequency) 및 따라서 그의 반응성을 지연시키는 역할을 한다. 이들 페놀계 화합물의 안정화 특성을 제공하는 것은 이러한 방해이다.
- [0128] 대표적인 힌더드 페놀은 2,4,6-트리알킬화 모노히드록시 페놀; 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-벤젠; 상표 IRGANOX(등록상표) 1010으로 상업적으로 입수가 가능한 펜타에리스리톨 테트라키스-3(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트; n-옥타데실-3(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸-페놀); 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-o-크레졸); 2,6-디-tert-부틸페놀; 6-(4-히드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸티오)-1,3,5 트리아진; 2-(n-옥틸티오)에틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-벤조에이트; 디-n-옥타데실 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-벤질포스포네이트; 및 소르비톨 헥사(3,3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)-프로피오네이트를 포함하지만 이로 제한되지 않는다.
- [0129] 항산화제는 제제를 보다 열안정하도록 만들기 위해 또한 이용될 수 있는 부틸화 히드록시 아니솔 ("BHA") 또는 부틸화 히드록시 톨루엔 ("BHT")을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 이들 안정화제 및 항산화제는 제제의 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0130] 항산화제와 함께 공지의 상승제 (synergist)를 사용하면 이들 항산화제의 성능을 추가로 향상시킬 수 있다. 이들 공지의 상승제의 일부는 예를 들어 티오디프로피오네이트 에스테르 및 포스페이트이다. 킬레이팅제 및 금속 실활제가 또한 사용될 수 있다. 이들 화합물의 예는 에틸렌디아민테트라아세트산 ("EDTA")와 보다 바람직하게는 그의 염 및 디알리실알프로필렌디아민을 포함한다. 디스테아릴티오디프로피오네이트가 특히 유용하다. 접착 조성물에 첨가될 때, 이들 안정화제는 사용될 경우 일반적으로 약 0.1 내지 약 1.5 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.25 내지 약 1.0 중량%의 양으로 존재한다.
- [0131] 본 발명은 또한 접착제에 중합성 첨가제의 첨가를 고려한다. 중합성 첨가제는 10 내지 28 중량%의 메틸 아크릴레이트를 함유하는 에틸렌 메틸 아크릴레이트 중합체; 산가가 25 내지 150인 에틸렌 아크릴산 공중합체; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리(부텐-1-co-에틸렌) 중합체 및 저분자량 및(또는) 낮은 용융지수의 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 공중합체로 이루어진 군 중에서 선택할 수 있다. 그러한 중합성 첨가제가 첨가될 때, 조성물의 약 15 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0132] 혼성중합체의 제제에 대해 생각되는 특정 최종 용도에 따라, 다른 첨가제, 예를 들어 가소제, 안료 및 염료가 포함될 수 있다. 가소제는 점도를 개질시키고 접착 조성물의 점성 (tack) 특성을 개선시키기 위해 2차적 접착 부여제 대신에 또는 그와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0133] 분산제가 또한 이들 조성물에 첨가될 수 있다. 분산제는 단독으로, 예를 들어 수성 조건 하에 조성물이 도포된 표면으로부터 조성물이 분산되도록 할 수 있는 화학물질일 수 있다. 분산제는 또한 화학적으로 개질될 때 조성물이 도포된 표면으로부터 조성물이 분산되도록 하는 물질일 수 있다. 당업계의 숙련인에게 공지된 바와 같이, 이들 분산제의 예는 계면활성제, 유화제 및 각종 양이온성, 음이온성 또는 비이온성 분산제를 포함한다. 아민, 아미드 및 이들의 유도체와 같은 화합물이 양이온성 분산제의 예이다. 비누, 산, 에스테르 및 알콜이 공지의 음이온성 분산제 중 일부이다. 분산제의 첨가는 고온 용융 접착제가 도포될 수 있는 제품의 재생성 (recyclability)에 영향을 끼칠 수 있다.
- [0134] 계면활성제는 다양한 공지의 표면활성제로부터 선택될 수 있다. 이들은 상업적인 공급처로부터 입수가 가능한 에톡실레이트와 같은 비이온성 화합물을 포함할 수 있다. 그 예는 알콜 에톡실레이트, 알킬아민 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트, 옥틸페놀 에톡실레이트 등을 포함한다. 많은 지방산 에스테르, 예를 들어 비제한적으

로 글리세롤 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 에스테르 및 소르비탄 에스테르와 같은 다른 계면활성제가 사용될 수 있다.

[0135] 점착부여제

[0136] 본 발명의 중합체로부터 고온 용융 점착제를 제제화하기 위해, 점착제의 응고 또는 경화 이전에 결합을 허용하도록 점착부여제의 첨가가 바람직하다. 그 예는 상자의 겹치는 두껍(flap)이 고온 용융 점착제가 응고하는 동안 서로 부착할 필요가 있는 고속 곡류 상자 (cereal box) 밀봉 작업에서이다.

[0137] 그러한 점착부여 수지는 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소와 개질 탄화수소 및 수소화 버전; 테르펜과 개질 테르펜 및 수소화 버전; 로진과 로진 유도체 및 수소화 버전; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 점착부여 수지는 70℃ 내지 150℃의 환구 (ring and ball) 연화점을 갖고, 전형적으로 브룩필드 점도계를 사용하여 측정할 때 350°F (177℃)에서 점도가 2000 센티포이즈 (2.0 Pa?s) 이하일 것이다.

[0138] 이들은 또한 상이한 수준의 수소화 또는 포화도 (이는 일반적으로 사용되는 또다른 용어임)로 입수가능하다. 유용한 예는 Eastotac™ H-100, H-115, H-130 및 H-142 (미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니 (Eastman Chemical Co.))이고, 이는 연화점이 각각 100℃, 115℃ 및 130℃인 부분적 수소화 지환족 석유 탄화수소 수지이다. 이들은 상이한 수준의 수소화를 나타내는 E 등급, R 등급, L 등급 및 W 등급으로 입수가능하며, E가 최소로 수소화된 것이고 W가 최고로 수소화된 것이다. E 등급은 브롬값이 15이고, R 등급은 브롬값이 5이고, L 등급은 브롬값이 3이고, W 등급은 브롬값이 1이다. Eastotac™ H-142R (이스트만 케미칼 컴퍼니)은 연화점이 약 140℃이다. 다른 유용한 점착부여 수지는 Escorez™ 5300, 5400 및 5637 (부분적 수소화 지방족 석유 탄화수소 수지) 및 Escorez™ 5600 (부분적 수소화 방향족 개질된 석유 탄화수소 수지) (모두 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함); Wingtack™ Extra (미국 오하이오주 아크론 소재의 굿이어 케미칼 컴퍼니 (Goodyear Chemical Co.)로부터 입수가능한 지방족, 방향족 석유 탄화수소 수지임); Herculite™ 2100 (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 허큘레스, 인크. (Hercules, Inc.)로부터 입수가능한 부분적 수소화 지환족 석유 탄화수소 수지)를 포함한다.

[0139] 검 (gum) 로진, 우드 (wood) 로진, 톨유 (tall-oil) 로진, 증류 (distilled) 로진, 다이머화 로진 및 중합화 로진을 포함하여, 상이한 수준의 수소화로 입수가능한 많은 종류의 로진 및 개질 로진이 존재한다. 일부 특정 개질 로진은 우드 로진 및 톨유 로진의 글리세롤 및 펜타에리쓰리톨 에스테르를 포함한다. 상업적으로 이용가능한 등급은 Sylvatac™ 1103 (펜타에리쓰리톨 로진 에스테르, 아리조나 케미칼 컴퍼니 (Arizona Chemical Co.)로부터 입수가능함), Unitac™ R-100 Lite (펜타에리쓰리톨 로진 에스테르, 미국 뉴저지주 웨인 소재의 유니온 캠프 (Union Camp)로부터 입수가능함), Permalyn™ 305 (에리쓰리톨 개질 우드 로진, 허큘레스로부터 입수가능함) 및 Foral 105 (고도 수소화 펜타에리쓰리톨 로진 에스테르임, 또한 허큘레스로부터 입수가능함)을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. Sylvatac™ R-85 및 295는 아리조나 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 85℃ 및 95℃ 융점 로진산이고, Foral AX는 허큘레스, 인크.로부터 입수가능한 70℃ 융점 수소화 로진산이다. Nirez V-2040은 아리조나 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 페놀계 개질 테르펜 수지이다.

[0140] 다른 예시적인 점착부여제인 Piccotac 115는 350°F (177℃)에서의 점도가 약 1600 센티포이즈 (1.6 Pa?s)이다. 다른 전형적인 점착부여제는 350°F (177℃)에서의 점도가 1600 센티포이즈 (1.6 Pa?s)보다 훨씬 작은, 예를 들어 50 내지 300 센티포이즈 (0.05 내지 0.3 Pa?s)이다.

[0141] 예시적인 지방족 수지는 상표명 Eastotac™, Escorez™, Piccotac™, Mercures™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™ 등으로 입수가능한 것을 포함한다. 예시적인 폴리테르펜 수지는 상표명 Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™ 등으로 입수가능한 것을 포함한다. 예시적인 수소화 수지는 상표명 Escorez™, Arkon™, Clearon™ 등으로 입수가능한 것을 포함한다. 예시적인 혼합 지방족-방향족 수지는 상표명 Escorez™, Regalite™, Hercures™, ART™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quinone™ 등으로 입수가능한 것을 포함한다. 균일한 선형 또는 실질적인 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와 상용성이면 다른 점착부여제도 사용될 수 있다.

[0142] 본 발명은 어느 정도 상세하게 설명하였지만, 하기 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위는 청구항에 의해 한정되는 것으로 의도되지 않음을 이해해야 한다.

[0143] 실시예의 제조

[0144] 달리 언급하지 않으면, 하기 시험 방법을 사용하고 퍼센티지 또는 부는 중량 기준이다.

- [0145] 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정한다. 샘플은 측정하기 전에 주변 조건에서 24시간 동안 단련(annealing)시킨다.
- [0146] 본 발명의 중합체의 공모노머 함량은 핵자기 공명 (NMR) 분석에 의해 측정한다. 분석 샘플은 약 3 g의 테트라클로로에탄-d²/오르쏘-디클로로벤젠의 50/50 혼합물 (혼합물이 크롬 화합물 중에서 0.025M이 되도록 충분한 크롬 아세틸아세토네이트를 이 혼합물에 첨가함)을 10 mm NMR 튜브 내에서 0.4 g의 중합체 샘플에 첨가함으로써 제조된다. 샘플을 용해시키고 튜브 및 내용물을 150℃/302°F까지 가열하여 튜브 내에서 균질화시킨다. 100.6 MHz의 ¹³C 공명 주파수에 대응하는 Varian Unity Plus 400MHz NMR 분광계를 사용하여 데이터를 수집한다. 이완제로서 작용하는 크롬 아세틸아세토네이트의 존재 하에 정량적 ¹³C 데이터 획득을 보장하기 위해서 획득 파라미터를 선택한다. 데이터는 프로브 헤드가 130℃/266°F까지 가열되는, 게이티드 (gated) ¹H 디커플링, 데이터 과일당 4000 트랜지언트 (transient), 6초 펄스 반복 지연, 스펙트럼 폭 24,200 Hz 및 파일 크기 64K 데이터점을 사용하여 얻는다.
- [0147] 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정한다. 크로마토그래피 시스템은 Polymer Laboratories Model PL-210 또는 Polymer Laboratories Model PL-220으로 이루어진다. 칼럼 및 회전 구획은 140℃에서 작동된다. 3개의 Polymer Laboratories 10-미크론 Mixed-B 칼럼은 용매 1,2,4-트리클로로벤젠과 함께 사용한다. 샘플은 용매 50 ml 중의 0.1 g의 중합체의 농도에서 제조한다. 샘플 제조에 사용된 용매는 200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유한다. 샘플은 2시간 동안 160℃에서 가볍게 진탕하여 제조한다. 사용된 주사 부피는 100 마이크로리터이고, 유속은 1.0 ml/min이다. GPC 칼럼 세트의 조정은 Polymer Laboratories에서 입수가능한 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 수행한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 폴리에틸렌 및 폴리스티렌에 대해 적절한 Mark-Houwink 계수를 사용하여 하기 식에서 (문헌 [Williams and Ward, Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968]에 기재된 바와 같이) 폴리에틸렌 분자량으로 전환된다.
- [0148] $M_{\text{폴리에틸렌}} = A(M_{\text{폴리스티렌}})^B$
- [0149] 상기 식에서, M은 분자량이고, A는 0.4316의 수치이고, B는 1.0이다. 폴리에틸렌 당량 분자량 계산은 Viscotek TriSEC 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행한다.
- [0150] 중량 평균 분자량 M_w 는 하기 식에 따라 통상적인 방식으로 계산된다.
- [0151] $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$
- [0152] 상기 식에서, w_i 는 분자량 M_i 가 분획 i에서 GPC 칼럼으로부터 용출될 때 분자의 중량 분획이고, M_w 계산시에 j는 1이고, M_n 계산시에 j는 -1이다.
- [0153] 용융 점도는 다음 과정에 따라 결정된다. 점도는 1회용 알루미늄 샘플 챔버가 설치된 Brookfield Laboratories DVII+ 점도계를 사용하여 ASTM D 3236 방법에 따라 측정하였다. 사용된 스핀들은 30 내지 100,000 센티포이즈의 점도 측정에 적합한 SC-31 고온 용융 스핀들이다. 절단 블레이드를 사용하여 샘플을 1 인치 폭, 5 인치 길이의 샘플 챔버 내에 적합하도록 충분히 작은 조각으로 절단한다. 샘플을 챔버에 넣고, 다시 Brookfield Thermosel에 배치하고, 흰 바늘코 펀치를 사용하여 고정시킨다. 샘플 챔버는 스핀들이 삽입되어 회전할 때 챔버가 회전하지 않도록 Brookfield Thermosel의 기저부에 잘 들어맞는 기저부 상에 골 (notch)을 갖는다. 용융된 샘플이 샘플 챔버의 상부에서 약 1 인치 아래에 위치할 때까지 추가의 샘플을 첨가하면서 샘플을 목적하는 온도(149℃/300°F 또는 177℃/350°F)까지 가열한다. 점도계 장치를 하강시키고, 스핀들을 샘플 챔버에 잠기게 한다. 점도계 상의 브래킷이 Thermosel 상에 정렬될 때까지 계속 하강시킨다. 점도계를 작동시키고, 30 내지 60%의 토크 판독을 생성시키는 전단 속도로 설정한다. 약 15분 동안 매분마다 판독하거나, 수치가 안정화될 때까지 판독하고, 최종 판독치를 기록한다.
- [0154] 적점 (drop point)은 FP83HT Dropping Point Cell이 설치된 Mettler Toledo FP90 Central Processor 상에서 ASTM D 3954를 사용하여 측정한다.
- [0155] 결정화도 비율은 TA Instruments 공급 모델 Q1000 시차 주사 크로마토그래프를 사용하여 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 결정한다. 약 5 내지 8 mg 크기의 샘플을 시험 재료로부터 절단하여 분석을 위해 DSC 팬에 직접

배치한다. 보다 분자량이 큰 재료의 경우, 얇은 필름을 샘플로부터 통상적으로 압축하지만, 가공 동안 지나치게 달라붙거나 너무 쉽게 유동하기 때문에 본 발명의 샘플의 경우에는 그러한 제도가 필요하지 않다. 그러나, 시험용 샘플은 밀도 시험을 위해 제조되어 사용되는 판으로부터 절단할 수 있다. 샘플은 먼저 180℃까지 가열하고, 완전한 용융을 보장하기 위해 상기 온도에서 3분 동안 등은 유지시킨다 (제1 가열). 이어서, 샘플을 분당 10℃의 속도로 -60℃까지 냉각시키고, 이 온도에서 3분 동안 등은 유지시킨 후, 다시 분당 10℃의 속도로 150℃까지 가열하고 (제2 가열), 제2 가열로부터의 온도기록도를 "제2 가열 곡선"으로 부른다. 이어서, 온도 기록도를 온도에 대한 와트/g (에너지)으로 플로팅한다.

[0156] 제2 가열 곡선에서 얻은 융합열 데이터 (가열 곡선 아래의 관련 영역의 적분에 의해 일반적인 시판되는 DSC 장비에 의해 통상적으로 자동 계산된 융합열)를 사용하여 샘플의 결정화도 비율을 하기 식으로 계산할 수 있다.

[0157] 결정화도 비율 = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$

[0158] 상기 식에서, H_f 는 그램당 주열 (J/g)의 에틸렌 혼성중합체 샘플의 융합열을 의미한다.

[0159] 달리 언급하지 않으면, 본 발명의 혼성중합체 및 접착제 제제의 샘플의 용점은 상기한 바와 같이 DSC로부터 얻은 제2 가열 곡선으로부터 결정된다.

[0160] 본 발명의 제제의 접착 특성의 평가는 40 파운드 크라프트 (Kraft) 지 상에 코팅함으로써 수행된다.

[0161] 전단 접착 파괴 온도 ("SAFT") 시험 (접착 성능을 평가하고 통상 당업계의 숙련인에게 잘 알려진 통상 사용되는 시험)은 500 g의 추를 사용하여 표준 SAFT 시험 방법 (ASTM D 4498)에 의해 수행된다. 시험은 실온 (25℃/77°F)에서 시작하고, 0.5℃/min의 평균 속도로 온도를 증가시킨다.

[0162] 박리 접착 파괴 온도 ("PAFT")는 박리 방식을 위해 변경된 ASTM D-4498에 따라 100 그램의 추를 사용하여 수행한다.

[0163] SAFT 및 PAFT 시험을 위한 샘플은 각각 치수가 약 6 x 12 인치 (152 x 305 mm)인 40 파운드 크라프트지의 2개의 시트를 사용하여 제조한다. 기저부 시트 상에, 한면이 감압 테이프, 예를 들어 마스킹 테이프인 2개의 1.75 또는 2 인치 (45 또는 51 mm) 폭 스트립을 1 인치 (25 mm) 간격으로 길이 방향으로 떨어진 평행한 방식으로 접착시킨다. 시험되는 접착제 샘플을 177℃ (350°F)까지 가열하고, 테이프 스트립 사이에 형성된 갭의 중심 아래로 균등한 방식으로 내린다. 이어서, 접착제가 과도하게 2개의 유리 막대를 두껍게 만들기 전에, 테이프 상에 즉시 올라가고 동일한 테이프의 스트립으로 갭의 각 면을 매운 한 막대를, 이어서 제2 막대 및 (2개의 막대 사이에) 제2 종이 시트를 시트의 길이 아래로 미끄러지게 한다. 이것은 제1 막대가 접착제를 테이프 스트립 사이의 갭에 균등하게 퍼지게 하고, 제2 막대가 갭의 상부 및 테이프 스트립의 상부에 제2 시트를 균등하게 압축하는 방식으로 수행된다. 따라서, 2개의 테이프 스트립 사이에 샘플 접착제의 하나의 1 인치 폭 스트립이 생성되고, 종이 시트를 접착시킨다. 이와 같이 접착된 시트를 각각 중앙에 1 x 1 인치 (25 x 25 mm) 접착제 샘플이 접착된 폭 1 인치 및 길이 약 3 인치의 스트립으로 가로 방향으로 절단한다. 이어서, 스트립은 필요한 바와 같이 SAFT 또는 PAFT에 사용할 수 있다.

[0164] 주름진 종이 보드판에 대한 섬유 인열 비율은 표준 산업 시험 방법에 따라 수행한다. 접착제를 177℃/350°F로 가열하고, 주름진 홈이 길이 방향으로 이어지는 1 x 3 인치 (25 x 76 mm) 직사각형 시트로 절단한 보드판 상에 도포한다. 시험되는 접착제는 폭이 약 5 mm/0.2 인치인 스트립으로서 길이 방향으로 도포하고, 스페큘라 또는 고온 용융 애플리케이터로 아래로 잡아당길 수 있다. 제2 스트립을 2초 내에 적용하고, 온건한 압력으로 5초 동안 라미네이트에 유지시킨다. 라미네이트된 샘플을 시험을 위해 선택된 온도에서 적어도 24시간 동안 조건화시킨다. 라미네이트된 시트를 한 모퉁이 근처에서 유지시키고, 스페큘라를 사용하여 한 라미네이트된 시트의 한 모퉁이를 다시 접어 손으로 잡을 수 있는 형태를 만든다. 조건화 온도를 유지시키기 위해 라미네이트를 가능한 한 가열원 또는 냉각원에 가깝게 유지시키면서, 접힌 모퉁이를 가능한 한 신속하게 손으로 각각의 시트의 길이 방향 축에 대해 약 45 내지 90도로 잡아당겨 접착제 접착을 인열시킨다. 인열된 섬유의 비율은 25% 증분으로, 즉, 0%, 25%, 50%, 75% 및 100%에서 평가한다 (섬유 인열 또는 FT). 달리 언급하지 않으면, FT 시험은 5개의 샘플에 대해 반복하고, 5개의 평균을 기록한다.

표 1

[0165] 평가에 사용된 상업적으로 입수가 가능한 재료

성분	공급처
Escorez 5637	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미칼 컴퍼니 (ExxonMobil Chemical Company) - 연화점이 127-133℃인 방향족 개질 지환족 탄화수소 접착부여제 수지
ADVANTRA(등록상표) HL-9250	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 에이치.비. 풀러 컴퍼니 (H.B. Fuller Company) - 350°F에서 점도가 860 cP이고 비중이 0.929 g/cm ³ 인 판지상자 및 비코팅된 골판용의 제제화된 접착제
ADVANTRA(등록상표) HL-9256	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 에이치.비. 풀러 컴퍼니 - 350°F에서 점도가 750 cP이고 비중이 0.943 g/cm ³ 인 포장지 및 코팅된 판지상자용의 제제화된 접착제
HL-7268	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 에이치.비. 풀러 컴퍼니 - 350°F에서 점도가 960 cP인, 다양한 기판을 결합시키기 위한 제제화된 접착제
HL-2835	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 에이치.비. 풀러 컴퍼니 - 350°F에서 점도가 1070 cP인, 다양한 기판을 결합시키기 위한, 중정적도 경화 속도, 우수한 가요성을 갖는 제제화된 접착제
80-8488	미국 오하이오주 에이본 소재의 행켈 컨슈머 어드헤시브스 인크. (Henkel Consumer Adhesives Inc.) - 350°F에서 점도가 1,080 cP인, 다양한 기판을 결합시키기 위한 제제화된 접착제
80-8368	미국 오하이오주 에이본 소재의 행켈 컨슈머 어드헤시브스 인크. - 350°F에서 점도가 970 cP인, 다양한 기판을 결합시키기 위한 제제화된 접착제

[0166] 중합체 제조

[0167] 또한, 일련의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 1 겔론의 오일이 입혀진 연속 교반 탱크 반응기에서 제조하였다. 자기적으로 연결된, Lightning A-320 임펠러가 설치된 진탕기로 혼합하였다. 반응기는 475 psig (3,275 kPa)에서 가득찬 액체를 가동시켰다. 공정 유동액은 기저부에서 유입되고 상부에서 배출되었다. 열 교환 오일은 반응열의 일부를 제거하기 위해 반응기의 자켓을 통해 순환하였다. 반응기의 출구에는, 유동 및 용액 밀도를 측정하는 Micro-Motion™ 유량계가 설치되었다. 반응기 출구 상의 모든 라인은 50 psi (344.7 kPa) 스팀으로 조사하고 단열하였다.

[0168] Isopar E 용매 및 공모노머를 30 psig (206.8 kPa) 압력에서 반응기에 공급하였다. 반응기에 대한 용매 공급은 Micro-Motion™ 질량 유량계로 측정하였다. 가변 속도 격판 펌프는 용매 유속을 조절하고, 용매 압력을 반응기 압력으로 증가시켰다. 공모노머는 Micro-Motion™ 질량 유량계로 계량하고, 유동은 Research 조절 밸브로 조절하였다. 공모노머 스트림을 용매 펌프의 흡입부에서 용매 스트림과 혼합하고, 용매와 함께 반응기로 펌핑하였다. 잔여 용매를 에틸렌 및 (임의로) 수소와 합하여 반응기로 이송하였다. 에틸렌 스트림은 유동을 조절하는 Research 밸브 바로 앞에서 Micro-Motion™ 질량 유량계로 측정하였다. 3개의 Brooks 유량계/조절기 (1-200 sccm 및 2-100 sccm)를 사용하여 에틸렌 조절 밸브의 배출구에서 수소를 에틸렌 스트림 내에 이송하였다.

[0169] 에틸렌 또는 에틸렌/수소 혼합물은 실온에서 용매/공모노머 스트림과 합하였다. 반응기에 도입될 때 용매/모노머의 온도는 2개의 열교환기로 조절하였다. 이 스트림은 1 겔론의 연속 교반된 탱크 반응기의 기저부에서 유입된다.

[0170] 불활성 분위기 박스 내에서, 전이 금속 화합물 용액은 공지 농도 및 조성의 최종 촉매 용액을 제공하기 위해서 2개의 성분 각각의 진한 용액의 적절한 부피를 용매와 혼합하여 제조하였다. 이 용액을 질소 하에서 중합 반응기에 이송하기 위해 고압 계량 펌프에 부착된 압력 용기에 이송하였다.

[0171] 동일한 불활성 분위기 박스 내에서, 제1 공촉매 메틸비스(수소화탈로우알킬) 암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 제2 공촉매 MMAO 타입 3A의 용액을 용매 중에서 제조하고, 촉매 용액에 대해서 설명한 바와 같이 별개의 압력 용기로 이송하였다. A1 대 전이 금속 및 B 대 전이 금속의 비율은 표 2에 제시된 중합 반응기 내의 물비를 달성하기 위해 개개의 계량 펌프의 부피 유동 출력을 조절함으로써 달성하였다. 다중 성분 촉매계 및 그의 용매 플러시가 기저부에서, 그러나 모노머 스트림과 상이한 포트를 통해 반응기에 도입된다.

[0172] 용액 밀도의 측정 후에 반응기 생성물 라인 내에 물을 첨가하여 중합을 중지시켰다. 이어서, 반응기 배출 스트림이 용매 제거 플래쉬를 위한 추가의 에너지를 제공하는 반응기 후속 가열기에 도입되었다. 상기 플래쉬는 배출물이 반응기 후속 가열기를 빠져나가고 압력이 반응기 압력 조절 밸브에서 475 psig (3,275 kPa)로부터 10까지 하락할 때 발생한다.

[0173] 상기 플래쉬된 중합체는 고온의 오일이 입혀진 탈휘발기에 도입되었다. 약 90%의 휘발물질이 탈휘발기에서 중

합체로부터 제거되었다. 휘발물질은 탈휘발기의 상부에서 배출된다. 나머지 스트림은 냉각수로 덮인 교환기로 응축시킨 후, 글리콜 재킷 용매/에틸렌 분리 용기에 도입된다. 용매는 용기의 기저부로부터 제거되고, 에틸렌은 상부로부터 배출된다. 에틸렌 스트림은 Micro-Motion 질량 유량계로 측정한다. 상기 미반응 에틸렌의 측정을 사용하여 에틸렌 전환을 계산하였다. 중합체는 탈휘발기에서 분리되고, 기어 펌프를 사용하여 펌핑되었다. 생성물을 라이닝된 (lined) 팬에서 수거하여 진공 오븐 중에서 140℃에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0174]

표 2는 사용된 촉매의 운동학적 파라미터를 요약하고, 표 3은 중합 조건을 요약하고, 표 4는 생성되는 중합체의 특성을 요약한 것이다.

표 2

[0175]

본 발명에서 사용된 촉매의 반응성 비

촉매 ^a	반응성 비 ^b
CAT-1	13
CAT-2	3
CAT-3	90
CAT-4	8
^a CAT 1은 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,556,928의 실시예 17에 따라 제조된 (C ₅ Me ₄ SiMe ₂ N ^t Bu)Ti(η ⁴ -1,3-펜타디엔)이었다. CAT 2는 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,150,297의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 (1H-시클로펜타[1]-페난트렌-2-일)디메틸(t-부틸아미도)실란티타늄 디메틸이었다. CAT 3은 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,703,187의 실시예 1 및 86에 따라 제조된 (C ₅ Me ₄ SiMe ₂ N ^t Bu)ZrMe ₂ 이었다. CAT 4는 전문을 본원에 참고로 포함한 WO 02/092610의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[1,2,3,4,5-η)-3,4-디페닐-2,4-시클로펜타디에닐-1-일]실란아미나토(2)-κN]-디메틸-티타늄이었다.	
^b 공모노머로서 옥텐-1을 사용하여 150℃에서 측정됨	

표 3

[0176]

에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 제조 조건

실시예	반응기 온도 ℃	용매 유속 lb/hr (kg/hr)	에틸렌 유속 lb/hr (kg/hr)	옥텐 유속 lb/hr (kg/hr)	수소 유속 sccm	C2 전환 (%)	B ^a / Tr ^c 몰비	MMAO ^b / Tr ^c 몰비	촉매	몰비 촉매	r ₁ ^H / r ₁ ^L d
1	150.32	25.20 (11.43)	2.68 (1.22)	1.25 (0.57)	174.48	89.47	1.21	10.07	CATS-1/2	1:1	13/3
2	150.50	25.76 (11.68)	2.65 (1.20)	0.86 (0.39)	111.75	89.69	1.47	6.01	CATS-1/2	1:3	13/3
3	150.38	25.80 (11.70)	2.65 (1.20)	0.76 (0.34)	113.80	90.37	1.51	6.04	CATS-1/2	1:3	13/3
4	149.88	25.77 (11.69)	2.65 (1.20)	0.85 (0.39)	150.35	80.15	1.37	5.96	CATS 1/2	1:3	13/3
5	129.73	20.87 (9.46)	2.65 (1.20)	1.03 (0.47)	97.77	90.46	1.47	5.99	CATS 1/3	1:1	13/90
6	130.03	20.81 (9.44)	2.65 (1.20)	1.06 (0.48)	69.90	90.13	1.48	5.83	CATS 1/3	1:20	13/90
7	119.13	20.78 (9.42)	2.65 (1.20)	1.17 (0.53)	47.98	90.03	1.49	5.93	CATS 1/3	1:20	13/90
8	149.65	25.51 (11.57)	2.65 (1.20)	1.00 (0.45)	83.20	90.40	1.06	4.95	CATS-1/4	1:1	13/8

9	120.28	25.20 (11.43)	2.65 (1.20)	1.60 (0.73)	13.45	90.44	1.08	4.91	CATS 1/3	1:10	13/90
10	150.20	25.60 (11.61)	2.65 (1.20)	0.73 (0.33)	121.97	90.35	1.08	4.95	CATS 2/4	2:1	3/8

^a 모든 중합반응에 대한 제1 공측매는 아르메네늄 보레이트 (Armeenium Borate), 전문을 본원에 참고로 포함한 미국 특허 5,919,983의 실시예 2에서와 같이 제조된 [메틸비스(수소화 탈로우알킬)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트]이었다.

^b 모든 중합반응에 대한 제2 공측매는 개질 메틸알루목산 (MMAO) (악조 노벨 (Akzo Nobel)로부터 MMAO-3A (CAS# 146905-79-10)로서 입수가가능함)이었다.

^c 실시예 1-4, 8 및 10에 있어서, 용어 Tr은 혼합 촉매계의 총 티타늄 함량을 나타낸다. 실시예 5-7 및 9에 있어서, 용어 Tr은 혼합 촉매계의 Zr 함량만을 나타낸다.

^d 실시예 1-4 및 8에 있어서, r_1^H/r_1^L 비는 1을 초과하고, 놀랍게도 (표 5 참조) 그러한 혼성중합체로부터 제조된 제제의 특성은 매우 우수하며 실시예 5-7 및 9-10로부터 제조된 것에 상당함을 알 수 있다.

표 4

실시예 #	300 °F에서의 점도 (cP) (Pas)	밀도 (g/cm ³)	M _w	M _n	M _w /M _n	공분노리 W%	공분노리 Mo%	적점 (°C)	T _{mi} (°C)	T _{md} (°C)	T _{ms} (°C)	용량엔탈피 (J/g)	결정화도 %	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)
1	1,600 (1,600)	0.8941	9,570	4,180	2.29	23.40	7.10	113.3	81.2	107.0	111.1	96.2	33	97.1	55.0	
2	2,879 (2,879)	0.9040	11,200	5,030	2.23	19.80	5.81	116.9	86.3	110.3	114.6	113.3	39	99.8	73.4	
3	2,859 (2,859)	0.9083	11,300	5,220	2.16	18.30	5.30	117.8	89.4	111.4	115.6	121.4	42	101.2	77.1	
4	2,744 (2,744)	0.9092	10,900	5,060	2.15	18.10	5.23	118.4	90.0	112.3	116.1	125.9	43	102.7	78.2	
5	2,804 (2,804)	0.9091	11,200	2,700	4.15	18.40	5.34	109.6	103.3			120.7	41	91.1	52.1	
6	2,889 (2,889)	0.9089	12,000	2,080	5.77	18.90	5.50	112.1	95.1	107.2		123.8	43	94.7		
7	2,684 (2,684)	0.9052	12,800	1,590	8.05	19.30	5.64	113.5	93.7	110.2		130.9	45	97.1	81.1	
8	3,047 (3,047)	0.9086	11,000	4,610	2.39	17.70	5.10	109.6	96.7	103.3		130.2	45	93.6	54.2	
9	3,113 (3,113)	0.9067	17,000	1,130	15.04	18.80	5.50	116.1	93.1	113.7		136.7	47	100.8		
10	2,855 (2,855)	0.9084	10,800	3,940	2.74	18.30	6.30	114.6	93.3	105.6	110.6	134.7	46	95.0	82.3	55.1

에틸렌/1-옥텐 혼성중합체의 특성

[0177]

[0178]

[0179]

점착부여제를 사용하는 점착제 제제의 제조

성분을 금속 용기 내에서 총 중량 100 g으로 블렌딩하였다. 점착부여제 수지를 용기에 첨가하고, 온도 조절을 위해 가열 맨틀을 사용하여 10분 동안 가열하였다. 중합체를 3-5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 용융된 후에, 금속 스페출러를 사용하여 적당한 속도로 손으로 금속 성분을 혼합하였다. 중합체를 완전히 첨가한 후에, 균일

성을 보장하기 위해 접착제를 추가로 15분 동안 혼합하였다. 모든 경우에 최종 접착제 온도는 350-360°F (~177-182°C)이었다. 생성되는 접착제의 특성을 표 5에 요약하고, 표 6에 요약된 몇몇 상업적으로 입수가능한 접착제의 특성과 비교할 수 있다.

표 5a

중합제 실시예#	중합제 (wt%)	Esocruz 5637 (wt%)	공이 인열 (%) *						PAFT °F (°C)	SAFT °F (°C)	350°F에서의 점도 (177°C) cP (Pas) ±
			0 °F (-17.8°C)	35 °F (1.7°C)	77 °F (25°C)	120 °F (48.9°C)	140 °F (60.0°C)				
1	78	22	0	25		100	100	110 (43.3)	205 (96.1)	1,115 (1,115)	
1	73	27	0	0		100	100	119 (48.3)	203 (95.0)	1,050 (1,050)	
1	68	32	0	0		100	100	128 (53.3)	201 (93.9)	950 (0.950)	
2	78	22	0	100	100	100	75	110 (43.3)	211 (99.4)	1,060 (1,060)	
2	73	27	0	100	100	100	100	118 (47.8)	208 (97.8)	935 (0.935)	
2	68	32	0	0	100	100	100	131 (53.0)	208 (97.8)	820 (0.820)	
3	78	22	0	50	100	100	100	110 (43.3)	215 (102)	1,080 (1,080)	
3	73	27	0	25	100	100	100	132 (55.6)	212 (100)	980 (0.980)	
3	68	32	0	0	100	100	100	156 (68.9)	211 (99.4)	660 (0.660)	
4	78	22	0	50	100	100	75	120 (48.9)	215 (102)	570 (0.570)	
4	73	27	0	25	100	100	100	122 (50.0)	213 (101)	500 (0.500)	
4	68	32	0	0	100	100	100	132 (55.6)	211 (99.4)	470 (0.470)	
5	78	22	0	100	100	100	50	111 (43.9)	203 (95.0)	1,050 (1,050)	
5	73	27	0	25	100	100	100	115 (46.1)	202 (94.4)	960 (0.960)	

본 발명의 에틸렌/옥텐 혼성중합체로 제조된 고온 용융 접착제의 특성

표 5b

중합체 샘플명#	중합체 (wt%)	Iscorez 5637 (wt%)	중이 인열 (%) *						PART °F (°C)	SAFT °F (°C)	350°F에서의 점도 (177 °C) cP (Pa-s)
			0 °F (-17.8°C)	35 °F (1.7°C)	77 °F (25°C)	120 °F (48.9°C)	140 °F (60.0°C)				
5	68	32	0	0	100	100	100	118	200	860	
6	78	22	0	50	100	100	100	104	203	1,000	
6	73	27	0	0	100	100	100	115	202	945	
6	68	32	0	0	100	100	100	124	200	850	
7	78	22	25	25	NM	50	50	95	209	925	
7	73	27	0	25	100	100	75	109	207	840	
7	68	32	0	0	100	100	100	127	205	755	
8	83	17	0	100	NM	100	100	90	214	1300	
8	78	22	0	50	NM	100	100	109	208	1205	
8	73	27	0	0	NM	100	100	126	207	1100	
8	68	32	0	0	NM	100	100	128	207	1035	
9	83	17	100	100	NM	50	0	90	212	1140	
9	78	22	100	100	NM	100	0	90	210	1070	
9	73	27	75	100	NM	100	75	90	208	930	

표 5c

중합체 실시예#	중합체 (wt%)	Isocore 5637 (wt%)	종이 인열 (%) *					PAFT °F (°C)	SAFT °F (°C)	350°F에서의 점도 (177°C) cP (Pa-s)
			0 °F (-17.8°C)	35 °F (1.7°C)	77 °F (25°C)	120 °F (48.9°C)	140 °F (60.0°C)			
9	68	32	0	100	NM	100	100	111 (43.9)	208 (97.8)	810 (0.810)
10	83	17	0	100	NM	100	100	105 (40.6)	205 (96.1)	1175 (1.175)
10	78	22	0	100	NM	100	100	112 (44.4)	204 (95.6)	1115 (1.115)
10	73	27	0	100	NM	100	100	126 (52.2)	202 (94.4)	1040 (1.040)
10	68	32	0	0	NM	100	100	131 (55.0)	203 (95.0)	920 (0.920)

* NM = 측정되지 않음

표 6

상업적 고온 용융 접착제의 특성

비교예 #	시판명	350°F에서의 점도(cP) (177°C) cP (Pa-s)	종이 인열 (%)					PAFT °F (°C)	SAFT °F (°C)
			0 °F (-17.8°C)	35 °F (1.7°C)	77 °F (25°C)	120 °F (48.9°C)	140 °F (60°C)		
1	ADVANTRA HL-9250	860 (0.860)	100	100	100	100	100	142 (61.1)	198 (92.2)
2	ADVANTRA HL-9256	750 (0.750)	0	100	100	100	100	151 (66.1)	192 (88.9)
3	HL-7268	960 (0.960)	--	--	100	100	100	144 (62.2)	192 (88.9)
4	HL-2835	1,070 (1.070)	100	100	100	100	100	126 (52.2)	153 (67.2)
5	80-8488	1,080 (1.080)	--	100	100	100	100	150 (65.6)	176 (80.0)
6	80-8368	970 (0.970)	--	100	100	100	100	142 (61.1)	190 (87.8)

[0181]