(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월17일
(11) 등록번호 10-1353189
(24) 등록일자 2014년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/14 (2006.01) *C08L 23/16* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7017778
(22) 출원일자(국제) 2006년12월22일
심사청구일자 2011년12월22일
(85) 번역문제출일자 2008년07월21일
(65) 공개번호 10-2008-0090434
(43) 공개일자 2008년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/049175
(87) 국제공개번호 WO 2007/094866
국제공개일자 2007년08월23일
(30) 우선권주장
60/753,225 2005년12월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US5093422 A
WO2004041928 A1
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
창, 앤디, 씨.
미국 77098 텍사스주 휴스톤 노르폴크 2301 아파트먼트 3
(74) 대리인
김영, 양영준

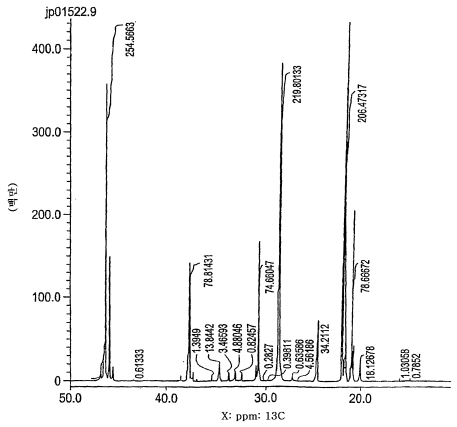
심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **스티렌 블럭 공중합체 및 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의배합물**

(57) 요 약

본 발명은 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량%의 단위, 및 에틸렌 또는 C4-C10 알파 올레핀으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위를 갖는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 (상기 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 37 J/g의 융합열 및 0.1 내지 100 g/10 분의 용융 유량을 나타냄); 및 스티렌 블럭 공중합체를 포함하고, 상기 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량비가 3:7 내지 7:3인 조성물을 포함한다. 상기 조성물은 20 MPa 미만의 인장 탄성율, 적어도 5 MPa의 인장 강도, 및 낮은 상대적 순간 변형을 갖는 적어도 900%의 파열 시 신장율을 나타낸다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열 및 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량% 단위 및 C2 또는 C4-C10 알파 올레핀으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위를 가지며, 0 J/g 내지 37 J/g의 DSC 분석에 의한 융합열 및 0.1 내지 100 g/10 분 사이의 용융 유량을 나타내는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체; 및

(b) 스티렌 블럭 공중합체

를 포함하고, 여기에서 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량 비는 3:7 내지 7:3이며;

(1) 500%/분 변형율에서 ASTM-D1708의 기하학을 이용하여 측정 시, 20 MPa 미만의 2% 할선 인장 탄성율;

(2) 적어도 900%의 파열 시 신장율;

(3) ASTM-D1708의 시료 기하학 및 500%/분의 변형율을 이용하여 측정 시, 적어도 5 MPa의 인장 강도; 및

(4) 400% 변형의 초기 적용 후 2X 미만의 상대적 순간 변형율(immediate set)(X는 400% 변형 초기 적용 후에 성분(b)에 의해서만 나타난 순간 변형율임)을 나타내는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (a) 대 (b)의 비가 45/65 내지 65/45인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 7 MPa 미만의 2% 할선 인장 탄성율을 나타내는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 적어도 950%의 파열 시 신장율을 나타내는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 적어도 10 MPa의 인장 강도를 나타내는 조성물.

청구항 6

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프로필렌-알파 올레핀 공중합체가 에틸렌에서 유래된 11 내지 17 중량% 단위를 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 7

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌-알파 올레핀이 2 내지 37 J/g의 융합열을 나타내는 조성물.

청구항 8

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체가 넓은 결정도 분포를 나타내는 조성물.

청구항 9

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체가 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 이용하여 제조되는 조성물.

청구항 10

제 1 내지 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체가 -1.2 보다 큰 사행도 지수를 나타내는 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 및 스티렌 블럭 공중합체의 조성물에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 낮은 결정도의 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 및 스티렌 블럭 공중합체를 함유하는 엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] SEBS(폴리스티렌-포화 폴리부타디엔-폴리스티렌), SBS (폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌), SEPS (폴리스티렌-포화 폴리이소프렌-폴리스티렌), SIS (폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌), 및 SEPSEP과 같은 스티렌 블럭 공중합체가 당 분야에 공지되어 있다. 이들은 탄성 및 가요성과 같은 우수한 물리적 성질을 나타낸다. 그러나, 이들은 종종 전형적인 폴리올레핀 가공 장비 상에서, 유동 향상제 및 다른 가공 보조제를 필요로 하지 않고 쉽게 가공될 수 없다.

[0003] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 전형적인 폴리올레핀 가공 장비를 이용하여 쉽게 가공가능하다. 그러나, 프

로필렌-알파 올레핀 공중합체는 전형적으로, 스티렌 블럭 공중합체만큼 가요성 및 탄성이지 않다.

[0004] 탄성 및 가요성과 같은 우수한 물리적 성질을 나타내면서, 동시에 전형적인 폴리올레핀 가공 장비를 이용하여 쉽게 가공가능한 열가소성 엘라스토머 조성물을 갖는 것이 바람직할 것이다.

[0005] 발명의 목적:

[0006] 본 발명의 목적은 프로필렌-알파 올레핀 공중합체(바람직하게는, 프로필렌-기재 엘라스토머)를 함유하고 또한 스티렌 블럭 공중합체를 함유하는 조성물을 제공하는 것이다. 상기 조성물은 가요성이어야 하고 (22.25 밀리미터 게이지 길이 및 111.25 밀리미터/분 연신율(500%/분 변형율)을 가지고 ASTM D1708을 이용하여 측정할 때 전형적으로 20 MPa 미만, 바람직하게는 15 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 10 MP 미만의 2% 할선 인장 탄성율(secant tensile modulus)), 높은 인장 강도를 가져야 하며 (ASTM D1708의 기하학 및 전술한 변형율을 이용하여 측정할 때 전형적으로 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 10 MPa), 고도로 연신가능해야 하고 (ASTM D1708 기하학 및 전술한 변형율에 해당하는 22.25 밀리미터 초기 게이지 길이를 이용하여 측정할 때, 전형적으로 적어도 900%의 파열 시 신장율(elongation at break)), 2-순환 500% 이력현상 시험에서 비교적 낮은 순간 변형율(immediate set)을 가져야 한다. 뿐만 아니라, 상기 조성물은 전형적인 폴리올레핀 가공 장비 상에서 쉽게 가공가능해야 한다. 유동 향상제 또는 다른 가공 보조제는 선택적이다. 바람직하게는 상기 조성물은 1 내지 100 g/10 분, 더욱 바람직하게는 5 내지 75 g/10 분, 더 더욱 바람직하게는 10 내지 60 g/10 분, 가장 바람직하게는 12 내지 50 g/10 분(ASTM 1238, 2.16 kg, 230℃)의 용융 유량을 가져야 한다.

[0007] **요약**

[0008] 첫 번째 구현예에서, 본 발명은

[0009] (a) 실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열 및 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량% 단위 및 C2 또는 C4-C10 알파 올레핀으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위를 가지며, 0 J/g 내지 37 J/g의 DSC 분석에 의한 융합열(heat of fusion) 및 0.1 내지 50 g/10 분 사이의 용융 유량을 나타내는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체; 및

[0010] (b) 스티렌 블럭 공중합체를 포함하고, 여기에서 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량 비는 3:7 내지 7:3이며;

[0011] 조성물이

[0012] (1) 500%/분 변형율에서 20 MPa 미만, 바람직하게는 18 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 10 MPa 미만, 일부 바람직한 국면에서 7 MPa 미만, 가장 바람직하게는 6 MPa 미만의, ASTM-D1708의 시료 기하학을 이용하여 측정한 2% 할선 인장 탄성율;

[0013] (2) 500%/분의 변형율에서 적어도 900%, 바람직하게는 적어도 950%, 더욱 바람직하게는 적어도 1000%의 파열 시 신장율;

[0014] (3) 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 7 MPa, 더욱 바람직하게는 적어도 10 MPa, 및 일부 특히 바람직한 국면에서, 적어도 15 MPa의 인장 강도 (ASTM-D1708의 시료 기하학 및 500%/분의 변형율을 이용하여 측정 시); 및

[0015] (4) 400% 변형의 초기 적용 후 2X 미만의 상대적 순간 변형율(immediate set)(X는 400% 변형 2-순환 시험의 적용 후 성분(b)에 의해서만 나타난 순간 변형율임)을 나타내는 조성물이다.

[0016] 두 번째 구현예에서, 본 발명은

[0017] (a) 실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열 및 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량% 단위 및 C2 또는 C4-C10 알파 올레핀으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위를 가지며, 2 J/g 내지 30 J/g의 DSC 분석에 의한 융합열 및 0.2 내지 40 g/10 분 사이의 용융 유량을 나타내는 적어도 1종의 프로필렌-알파 올레핀 공중합체; 및

[0018] (b) 적어도 1종의 스티렌 블럭 공중합체로 주로 이루어지고, 여기에서 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량 비는 3:7 내지 7:3이며;

[0019] 조성물이

[0020] (1) 500%/분의 변형율에서 18 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 10 MPa 미만, 일부 바람직한 국면에서 7 MPa 미만, 가장 바람직하게는 6 MPa 미만의, ASTM-D1708의 시료 기하학을 이용하여 측정한 2% 할선 인장 탄성율;

[0021] (2) 500%/분의 변형율에서 적어도 950%, 더욱 바람직하게는 적어도 1000%의 파열 시 신장율;

[0022] (3) 적어도 10 MPa, 및 일부 특히 바람직한 국면에서 적어도 15 MPa의 인장 강도 (ASTM-D1708의 시료 기하학 및 500%/분의 변형율을 이용하여 측정 시); 및

[0023] (4) 400% 변형의 초기 적용 후 2X 미만의 상대적 순간 변형율(immediate set)(X는 400% 변형 2-순환의 초기 적용 후 성분(b)에 의해서만 나타난 순간 변형율임)을 나타내는 조성물이다.

[0024] 세 번째 구현예에서, 본 발명은

[0025] (a) 실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열 및 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량% 단위 및 C2 또는 C4-C10 알파 올레핀으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위를 가지며, 1 J/g 내지 37 J/g의 DSC 분석에 의한 융합열 및 0.1 내지 40 g/10 분 사이의 용융 유량을 나타내는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체; 및

[0026] (b) 스티렌 블럭 공중합체를 포함하고, 여기에서 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량 비는 3:7 내지 7:3이며;

[0027] 조성물이

[0028] (1) 20 MPa 미만, 바람직하게는 18 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 10 MPa 미만, 일부 바람직한 국면에서 7 MPa 미만의, ASTM-D1708의 시료 기하학을 이용하여 (500%/분의 변형율에서) 측정한 2% 할선 인장 탄성율;

[0029] (2) 500%/분의 변형율에서 적어도 900%, 바람직하게는 적어도 950%, 더욱 바람직하게는 적어도 1000%의 파열 시 신장율;

[0030] (3) 적어도 5 MPa, 바람직하게는 적어도 7 MPa, 더욱 바람직하게는 적어도 10 MPa, 및 일부 특히 바람직한 국면에서 적어도 15 MPa의 인장 강도 (ASTM-D1708의 기하학 및 500%/분의 변형율을 이용하여 측정 시); 및

[0031] (4) 2-순환 500% 이력현상 시험 후 120% 변형 미만, 바람직하게는 100% 변형 미만, 더욱 바람직하게는 89% 변형 미만, 및 가장 바람직하게는 60% 변형 미만의 순간 변형을 나타내는 조성물이다.

[0032] 네 번째 구현예에서, 본 발명은 상기 첫 번째 내지 세 번째 구현예 중 임의의 조성물을 포함하는 물품이다. 바람직한 물품은 기저귀 탭, 측부 패널(적어도 하나의 부직, 및 필름 또는 테이프 또는 필라멘트와 같은 하나의 탄성 요소를 포함하는 탄성 라미네이트), 의료용 드레이프, 성인 실금자용 물품, 배변연습용 팬츠, 가사 용품, 식품 저장용 랩, 연장 손잡이 등에 사용되는 것들과 같은 연성 그립 덧몰딩을 포함한다.

[0033] 본 발명의 조성물은 스티렌 블럭 공중합체 및 종래 폴리올레핀의 통상적인 배합물에 비하여 탄성, 인장 강도, 순간 변형, 파열 시 신장율 및 내용매성의 경이적인 균형을 갖는다.

발명의 상세한 설명

[0037] 스티렌 블럭 공중합체:

[0038] 본 발명에 적합한 스티렌 블럭 공중합체의 예는 EP0712892B1, WO204041538A1, US6,582,829B1; US2004/0087235A1; US2004/0122408A1; US2004/0122409A1; 및 US4,789,699; US5,093,422; US5,332,613에 기재되어 있으며, 이는 스티렌 블럭 공중합체에 관련된 그 지침에 대하여 참고문헌으로 도입된다.

[0039] 일반적으로, 본 발명에 적합한 스티렌 블럭 공중합체는, 20% 미만의 잔류 에틸렌계 불포화를 포함하는 포화 공역 디엔의 블럭, 바람직하게는 포화된 폴리부타디엔 블럭에 의해 분리된, 적어도 2 개의 모노알케닐 아렌 블럭, 바람직하게는 2 개의 폴리스티렌 블럭을 갖는다. 바람직한 스티렌 블럭 공중합체는 선형 구조를 갖지만, 분지화된 또는 방사상의 중합체 또는 작용기화된 블럭 공중합체가 유용한 배합물을 만든다.

[0040] 전형적으로, 폴리스티렌-포화된 폴리부타디엔-폴리스티렌(S-EB-S)(S는 스티렌, E는 에틸렌, 및 B는 부틸렌) 및 폴리스티렌-포화된 폴리이소프렌-폴리스티렌(S-EP-S) (P는 프로필렌) 블럭 공중합체는 5,000 내지 35,000의 수 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌 말단 블럭 및 20,000 내지 170,000의 수 평균 분자량을 갖는 포화된 폴리부타디엔 또는 포화된 폴리이소프렌 중간블럭을 포함한다. 포화된 폴리부타디엔 블럭은 바람직하게는 35% 내지 55%의 1,2-배열을 가지며, 상기 포화된 폴리이소프렌 블럭은 바람직하게는 85%를 초과하는 1,4-배열을 갖는다.

[0041] 스티렌 블럭 공중합체의 총 수 평균 분자량은 상기 공중합체가 선형 구조일 경우, 바람직하게는 30,000 내지 250,000이다. 상기 블럭 공중합체는 전형적으로 10 중량% 내지 35 중량%의 평균 폴리스티렌 함량을 갖는다.

[0042] 본 발명의 특히 바람직한 국면에 유용한 S-EB-S 블럭 공중합체는 크라톤 폴리머즈(Kraton Polymers, Houston, TX)로부터 입수가능하며, 각각 몰 당 7,200 그램의 수 평균 분자량 및 30 중량%의 폴리스티렌 함량을 갖는 폴

리스티렌 말단 블럭을 가지고 몰 당 50,000 그램의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0043] 스티렌 블럭 공중합체는 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 스티렌 블럭 공중합체는 자유-라디칼, 양이온성 및 음이온성 개시제 또는 중합 촉매를 이용하여 제조될 수 있다. 상기 중합체는 벌크, 용액 또는 에멀션 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 어떠한 경우에도, 적어도 에틸렌계 불포화를 함유하는 스티렌 블럭 공중합체는 일반적으로, 조각, 분말, 펠렛 등과 같은 고체로 회수될 것이다.

[0044] 일반적으로, 용액 음이온성 기술이 사용될 경우, 중합될 단량체(들)를 유기알칼리 금속 화합물과 적합한 용매 중 -150℃ 내지 300℃ 범위 내의 온도, 바람직하게는 0℃ 내지 100℃ 범위 내의 온도에서 동시에 또는 순차적으로 접촉시킴으로써, 공역된 디올레핀 중합체 및 공역된 디올레핀 및 알케닐 방향족 탄화수소의 공중합체를 제조한다. 특히 효과적인 음이온성 중합 개시제는 화학식 RLi_n(식 중, R은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬-치환된 방향족 탄화수소 기이고; n은 1 내지 4의 정수임)을 갖는 유기리튬 화합물이다.

[0045] 트리블럭, 테트라블럭 및 더 높은 차수의 반복되는 구조를 수득하기 위한 순차적 기술 외에, 커플링제를 통해 반응하여 예를 들면 $(S-I)_xY$ 또는 $(S-B)_xY$ (식 중, x는 2 내지 30의 정수이고, Y는 커플링제이며, I는 이소프렌이고, B는 부타디엔이며, S-I 또는 S-B 디블럭의 65%를 초과하는 양이 상기 커플링제에 화학적으로 결합되어 있다) 구조를 형성할 수 있는, 디엔 블럭 위의 반응성 ("활성의(live)") 사슬 말단을 갖는 스티렌-폴리디엔의 디블럭을 제조하기 위해 적어도 음이온성 개시제가 사용될 수 있다. Y는 통상적으로 제조되는 중합체에 비하여 낮은 분자량을 가지며, 할로겐화된 유기 화합물; 할로겐화된 알킬 실란; 알콕시 실란; 알킬 및 아릴 벤조에이트와 같은 각종 에스테르, 디알킬 아디페이트 등과 같은 2작용성 지방족 에스테르; 디비닐 벤젠(DVB) 및 DVB의 저분자량 중합체와 같은 다작용성 물질을 포함하는, 당 분야에 공지된 다수의 물질 중 임의의 것일 수 있다. 선택된 커플링제에 따라, 최종 중합체는 완전히 또는 부분적으로 짝지어진 선형 트리블럭 중합체(x=2), 즉 SIYIS; 또는 분지화된, 방사상의 또는 별모양의 배열일 수 있다. 낮은 분자량인 커플링제는 최종 중합체의 성질에 실질적으로 영향을 주지 않는다. DVB 올리고머는 별 모양 중합체를 형성하기 위해 일반적으로 사용되며, 여기에서 디엔 가지(arm)의 수는 7 내지 20 또는 그 이상일 수 있다.

[0046] 짝지어진 중합체에서 상기 디블럭 단위가 모두 동일해야 할 필요는 없다. 사실상, 다양한 "활성(living)" 디블럭 단위가 커블링 반응 도중 함께 모여 다양한 비대칭의 구조를 제공하며, 즉, 스티렌 및 디엔의 연속적인 블럭 길이 뿐만 아니라 전체 디블럭 사슬 길이가 상이할 수 있다.

[0047] 바람직하게는, 블럭 공중합체를 수소화하여 내후성 및 산화 안정성을 개선할 수 있다. 일반적으로, 중합체의 수소화 또는 선택적 수소화는 종래 기술에 공지된 몇 가지 수소화 공정 중 임의의 것을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 수소화는 예를 들어 미국 특허 제 3,494,942 호; 3,634,594 호; 3,670,054 호; 3,700,633 호; 및 동 27,145에 알려진 것과 같은 방법을 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 특허는 스티렌 블럭 공중합체의 수소화 및 그로부터 결과되는 중합체에 관한 지침에 있어서 참고문헌으로 도입된다. 에틸렌계 불포화를 함유하는 중합체를 수소화하기 위해, 그리고 방향족 및 에틸렌계 불포화를 함유하는 중합체를 수소화하거나 선택적으로 수소화하기 위한 종래 기술에 공지된 방법들은 적합한 촉매, 특히, 철 족의 금속 원자, 특히 니켈 또는 코발트를 포함하는 촉매 또는 촉매 전구체, 및 알루미늄 알킬과 같은 적합한 환원제의 사용을 수반한다.

[0048] 일반적으로, 수소화는 20℃ 내지 100℃ 범위 내의 온도에서 및 7 atm (10^5 Pa) 내지 340 atm (10^5 Pa), 바람직하게는 7 atm (10^5 Pa) 내지 70 atm (10^5 Pa) 범위 내의 수소 분압에서 적합한 용매 중 수행될 것이다. 전체 용액을 기준으로 10 ppm (중량) 내지 500 ppm (중량) 범위 내의 철 족 금속 촉매 농도가 일반적으로 사용되며, 수소화 조건에서의 접촉은 일반적으로 60 내지 240 분 범위 내의 시간 동안 계속된다. 수소화가 완료된 후, 수소화 촉매 및 촉매 잔류물은 일반적으로 중합체로부터 분리될 것이다.

[0049] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체:

[0050] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 대 스티렌 블럭 공중합체의 중량비는 3:7 내지 7:3, 바람직하게는 3:7 내지 65:35, 더욱 바람직하게는 4:6 내지 6:4, 더 더욱 바람직하게는 45:55 내지 55:45이다. 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 전형적으로 전체 중합체 조성물의 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%, 더 더욱 바람직하게는 조성물 중 중합체 총 중량의 45 내지 55 중량%를 차지한다. 프로필렌-알파 올레핀 공중합체가 22 J/g을 초과하는 융합열을 가질 경우, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 바람직하게는 조성물 중 열가소성 중합체의 50% 이하, 더욱 바람직하게는 조성물 중 열가소성 중합체

의 40% 미만을 구성한다.

[0051] 본 발명의 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열을 갖는 것으로 특징된다. "실질적으로 이소택틱 프로필렌 서열" 및 유사한 용어는 서열이 약 0.85를 초과하는, 바람직하게는 약 0.90을 초과하는, 더욱 바람직하게는 약 0.92를 초과하는, 가장 바람직하게는 약 0.93을 초과하는, ^{13}C NMR에 의해 측정된 이소택틱 트리어드(mm)를 갖는 서열을 의미한다. 이소택틱 트리어드는 당 분야에 공지되어 있고, 예를 들면 미국 특허 제 5,504,172 호 및 WO 00/01745에 기재되어 있으며, 이는 이소택틱 서열을 13C NMR 스펙트럼에 의해 결정된 공중합체 분자 사슬 중 트리어드 단위로 언급한다. NMR 스펙트럼은 다음과 같이 결정된다.

[0052] 본 발명의 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 전형적으로 적어도 0.1 g/10 분, 바람직하게는 적어도 0.3, 더욱 바람직하게는 적어도 1.0 g/10 분의 용융 유량(MFR)을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 다음 수학식을 만족시킨다.

[0053] $$\frac{\eta_{SBC}}{\eta_{PBPE}} \lesssim \frac{\phi_{SBC}}{\phi_{PBPE}}$$

[0054] 식 중, η_{SBC}는 스티렌 블럭 공중합체의 점도이고, η_{PBPE}는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 점도이며, ϕ_{SBC}는 스티렌 블럭 공중합체의 부피이고, ϕ_{PBPE}는 조성물 중 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 부피이다.

[0055] 상기 점도 비는 다음 방법에 의해 결정된다:

[0056] 25 밀리미터 직경의 평행 판이 장치된 TA 기기 아레스(Ares) LS 모델(New Castle, Delaware, USA) 동력학적 기계적 분광측정기를 이용하여 동력학적 레올로지 데이터를 결정한다. 디케이드(decade) 당 5 개의 로그 간격 점으로 진동수 스윕(sweep)을 0.1에서 100 rad/s까지, T_{expt}가 변환 방법 및 공정 조건에 특이적인 온도이도록, T_{expt}에서 가동한다. 변형은 0.1 rad/s 및 T_{expt}(℃)에서, 2% 단계로 2부터 30% 변형까지 변형 스윕에 의해 변환기의 명세 내에서 토크를 생성하는 데 요구되는 최소 변형을 결정함으로써 변형 스윕을 수행하여 선형 점탄성 체제 내에 있도록 결정되며; 100 rad/s 및 T_{expt}(℃)에서의 또 다른 변형 스윕은 문헌[J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand, New York (1990)]에 개시된 방법에 따라 비직선성이 나타나기 전 최대 변형을 결정하는 데 사용된다. 모든 시험은 질소 정화 중에 수행되어 산화성 분해를 최소화한다. 유사한 레올로지 성질을 위해, 점도의 비는 응용에 사용되는 전단 속도에서 선택된다. 응용의 변형율이 기기의 측정 범위 밖일 경우, 점도의 비는 초당 100 라디안(rad/s)의 전단 속도에서 선택된다.

[0057] 100 rad/s에서, 점도 및 부피 관계는 다음과 같다:

[0058] $0 \leq (\eta_A/\eta_B) \leq (\phi_A/\phi_B) + 0.2$

[0059] 더욱 바람직한 점도 및 부피 관계는 다음과 같다:

[0060] $0 \leq (\eta_A/\eta_B) \leq (\phi_A/\phi_B)$

[0061] 가장 바람직한 점도 및 부피 관계는 다음과 같다:

[0062] $0 \leq (\eta_A/\eta_B) \leq (\phi_A/\phi_B) - 0.2$

[0063] 식 중, η_A는 A 상의 점도이고; η_B는 B 상의 점도이며; ϕ_A는 A 상의 부피 분획이고; ϕ_B는 B 상의 부피 분획이다. A 상은 바람직하게는 스티렌 블럭 공중합체(SBC) 성분이 풍부하다. B 상은 바람직하게는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체(PBPE) 성분이 풍부하다.

[0064] 상들의 부피 비는 각 성분의 중량 백분율을 그 각각의 밀도로 나눔으로써 조성으로부터 결정될 수 있다. 부피 비는 시료 단면의 면적 분석에 기초하여 존재하는 조성물에 대하여 결정될 수 있다. 단면은 전형적으로 시료 변형을 최소화하기 위한 극저온 조건 하의 마이크로토미(microtomy)를 포함하거나 포함하지 않아도 좋은 마이크로토미를 포함하는 다양한 방법으로부터 수득될 수 있다. 전형적으로, 상기 방법에서 다수의 단편이 수득된다. 분리되는 상을 구별할 수 있는 현미경 기술을 이용하여 수득된 상에 대하여 면적 분석을 수행한다. 현미경적 방법은 광학 현미경, 편광을 이용하는 광학 현미경, 주사 전자 현미경, 투과 전자 현미경, 및 원자력 현미경을

비제한적으로 포함한다. 상기 현미경 방법은 분리되는 상들 사이에 콘트라스트를 나타내기 위해 추가의 시료 제조 방법을 필요로 하거나 그렇지 않을 수 있다. 그러한 시료 제조 방법은 시차 염색 방법을 비제한적으로 포함한다. 예를 들면 사산화 루테늄이 투과 전자 현미경을 위한 얇은 단편을 염색하는 데 일반적으로 사용된다. 전형적으로, 그 후 상기 단편 위에 이미지 프로(Image Pro, Media Cybernetics Inc, Silver Springs GA)와 같은 상 분석 소프트웨어를 이용하여 면적 분석이 수행된다. 이는 전형적으로, 상의 면적 비에 대한 통계적으로 유의한 측정을 수득하도록 충분한 수의 단편 위에서 반복되며, 이는 그 후 상의 부피 비로 변환될 수 있다.

[0065] 본 발명의 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 프로필렌으로부터 유래된 단위 및 알파-올레핀으로부터 유래된 중합체 단위로 이루어진다. 프로필렌-알파 올레핀 공중합체를 제조하는 데 사용되는 바람직한 공단량체는 C2, 및 C4 내지 C10 알파-올레핀, 바람직하게는 C2, C4, C6 및 C8 알파-올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0066] 본 발명의 프로필렌-기재 공중합체는 프로필렌으로부터 유래된 적어도 70 중량% 단위를 포함하고, 시차 주사 열량계에 의해 결정된 0 내지 37 J/g의 융합열을 나타낸다. 본 발명의 프로필렌-기재 공중합체는 알파-올레핀 공단량체로부터 유래된 12 내지 24 몰% 단위, 더욱 바람직하게는 알파-올레핀 공단량체로부터 유래된 14 내지 22 몰% 단위를 포함한다. 에틸렌이 공단량체일 경우, 상기 프로필렌-기재 공중합체는 에틸렌으로부터 유래된 10 내지 25 중량% 단위, 바람직하게는 에틸렌으로부터 유래된 10 내지 19 중량% 단위, 더욱 바람직하게는 에틸렌으로부터 유래된 11 내지 17 중량% 단위, 더 더욱 바람직하게는 에틸렌으로부터 유래된 12 내지 16 중량% 단위, 가장 바람직하게는 에틸렌으로부터 유래된 13 내지 15 중량% 단위를 포함한다. 융합열은 바람직하게는 1 내지 37 J/g, 더욱 바람직하게는 2 내지 30 J/g, 더 더욱 바람직하게는 4 내지 25 J/g, 가장 바람직하게는 4 내지 19 J/g이다.

[0067] ^{13}C NMR 분광학은 중합체 내 공단량체 함량을 측정하기 위해 당 분야에 공지된 다수의 기술 중 하나이다. 상기 기술의 예가 랜들(Randall)의 문헌[*Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)]에 에틸렌/α-올레핀 공중합체에 대한 공단량체 함량의 결정에 관하여 기재되어 있다. 올레핀 상호 중합체의 공단량체 함량을 결정하기 위한 기본 방법은 시료 중 상이한 탄소에 상응하는 피크의 강도가 시료 중 핵에 기여하는 총 수에 정비례하는 조건 하에 ^{13}C NMR 스펙트럼을 수득하는 것을 수반한다. 이러한 비례성을 보장하는 방법이 당 분야에 공지되어 있고 펄스 후 이완을 위한 충분한 시간의 허용, 동기 분리(gated-decoupling) 기술, 이완제의 이용 등을 수반한다. 피크 또는 피크 군의 상대적 강도는 실제로 그의 컴퓨터-생성된 적분으로부터 수득된다. 스펙트럼 및 피크의 적분을 수득한 후, 공단량체와 관련된 이들 피크를 배정한다. 이러한 배정은 공지의 스펙트럼 또는 문헌을 참고하여, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석에 의해, 또는 동위원소 표지된 공단량체의 사용에 의해 수행될 수 있다. 공단량체의 몰%는 예를 들면 랜들의 문헌에 기재된 것과 같이, 공단량체의 몰 수에 상응하는 적분 대 상호중합체 중 모든 공단량체의 몰 수에 상응하는 적분의 비에 의해 결정될 수 있다.

[0068] 데이터는 100.4 MHz의 ^{13}C 공명 주파수에 해당하는, 배리언(Varian) 유니티 (UNITY) 플러스 400MHz NMR 분광측정기를 이용하여 수집되었다. 획득 변수는 이완제의 존재 하에 정량적인 ^{13}C 데이터 획득을 보장하도록 선택된다. 데이터는 동기 ^{1}H 분리, 데이터 파일 당 4000 과도현상, 7 초의 펄스 반복 지연, 24,200 Hz의 스펙트럼 폭 및 32K 데이터 점의 파일 크기와 함께, 130℃로 가열된 프로브 헤드를 이용하여 획득된다. 시료는 크롬 아세틸아세토네이트(이완제) 중 0.025 M인 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물 약 3 mL를, 10 mm NMR 관에 들어있는 0.4 g 시료에 가함으로써 제조된다. 상기 관의 상부 공간을 순수한 질소로 대체함으로써 산소로부터 정화한다. 상기 관 및 그의 내용물을 열총에 의해 개시된 주기적인 환류와 함께 150℃로 가열함으로써 용해 및 균질화한다.

[0069] 데이터 수집 후, 화학적 이동은 21.90 ppm에서 mmmm 펜타드(pentad)를 내부 표준으로 한다. 트리어드 수준(mm)에서의 이소택틱성은 mm 트리어드 (22.5 내지 21.28 ppm), mr 트리어드 (21.28 내지 20.40 ppm), 및 rr 트리어드(20.67 내지 19.4 ppm)를 나타내는 메틸 적분으로부터 결정된다. mm 택틱성의 백분율은 mm 트리어드의 강도를 mm, mr 및 rr 트리어드의 합으로 나눔으로써 결정된다. 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매(후술함)와 같은 촉매 계로 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, mr 영역은, PPQ 및 PPE로부터의 기여를 감함으로써 에틸렌 및 레지오-에러에 대하여 보정된다. 이들 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우 rr 영역은 PQE 및 EPE로부터의 기여를 감함으로써 에틸렌 및 레지오-에러에 대하여 보정된다. mm, mr 및 rr의 영역에서 피크를 생성하는 다른 단량체와의 공중합체의 경우, 이들 영역에 대한 적분은, 일단 피크가 확인되면, 표준 NMR 기술을 이용하여 간섭하는 피크를 감함으로써 유사하게 보정된다. 이는, 예를 들면, 다양한 수준의 단량체 함량

을 갖는 일련의 공중합체를 분석함으로써, 문헌에 지정된 대로, 동위원소 표지에 의해, 또는 당 분야에 공지된 다른 수단에 의해 수행될 수 있다.

[0070] 2005년 11월 1일자 부여된 미국 특허 제 6,960,635B2 호(Stevens 등)에 기재된 것과 같이 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 이용하여 제조된 공중합체의 경우, 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서 레지오-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크는 성장하는 중합체 사슬 내에 프로필렌 단위의 입체선택적 2,1-삽입 에러의 결과인 것으로 생각된다. 일반적으로, 주어진 공단량체 함량의 경우, 보다 높은 수준의 레지오-에러는 중합체의 융점 및 탄성율의 저하를 초래하는 한편, 보다 낮은 수준은 중합체의 보다 높은 융점 및 보다 높은 탄성율을 초래한다.

[0071] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 경우, 공단량체 조성물 및 서열 분포는 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 결정될 수 있다. 예를 들면, 상기 성질들은 문헌[Koenig, J.W (Spectroscopy of Polymers, American Chemical Society, Washington, D.C. 1992]에 의해 결정될 수 있다.

[0072] 바람직한 국면에서, 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, 공단량체 조성 및 서열 분포를 결정하기 위해 다음 방법이 사용될 수 있다. 적분 면적은 ^{13}C NMR 스펙트럼 및 각 트리어드 서열의 몰 분획을 결정하기 위한 행렬 계산으로의 입력값으로부터 결정된다. 다음 행렬 배정을 적분과 함께 사용하여 각 트리어드의 몰 분획을 수득한다. 행렬 계산은 전술한 고유의 2,1 레지오-에러(만일 중합체에 존재한다면)에 대한 추가의 피크 및 서열을 포함하도록 수정된 랜들의 방법(*Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C29 (2&3), 201-317, 1989)의 직선 최소 제곱법의 실행이다. 표 A는 상기 배정 행렬에서 사용된 적분 영역 및 트리어드 명칭을 보여준다. 각 탄소와 관련된 숫자는 그것이 어떤 스펙트럼의 영역에서 공명하게 될지를 나타낸다.

[0073] 수학적으로 행렬 방법은 벡터 방정식 $s=fM$(식 중, M은 배정 행렬이고, s는 스펙트럼 행 벡터이며, f는 몰 분획 조성 벡터임)이다. 행렬 방법의 성공적인 실행은 결과되는 방정식이 결정되거나 과결정되고 (동등하거나 변수보다 더욱 독립적인 방정식) 상기 방정식의 해가 원하는 구조 정보를 계산하는 데 필요한 분자 정보를 함유하도록 M, f 및 s가 정의될 것을 필요로 한다. 행렬 방법의 첫 번째 단계는 조성물 벡터 (f) 중 원소를 결정하는 것이다. 상기 벡터의 원소는 연구할 계에 관한 구조 정보를 제공하도록 선택된 분자 변수여야 한다. 공중합체의 경우, 합리적인 변수의 설정은 임의의 홀수 n-ad 분포일 것이다. 통상적으로 개개의 트리어드로부터의 피크는 합리적으로 잘 분석되고 배정하기 쉬우므로, 상기 트리어드 분포가 상기 조성물 벡터(f)에 가장 빈번히 사용된다. P/E 공중합체를 위한 트리어드는 EEE, EEP, PEE, PEP, PPP, PPE, EPP 및 EPE이다. 합리적으로 높은 분자량($\geq$10,000 g/mol)의 중합체 사슬의 경우, ^{13}C NMR 실험은 EEP를 PEE로부터 또는 PPE를 EPP로부터 구별하지 못한다. 모든 마코비안(Markovian) P/E 공중합체가 서로 동일한 PEE 및 EPP의 몰 분획을 가지므로, 그 실행을 위해 동등성 제한이 또한 선택되었다. PPE 및 EPP에 대해서도 같은 처리가 수행되었다. 상기 두 동등성 제한은 8 개의 트리어드를 6 개의 독립 변수로 감소시킨다. 분명히 하는 이유에서, 조성물 벡터(f)는 여전히 모든 8 개의 트리어드로 나타낸다. 동등성 제한은 행렬을 풀 때 내부 제한으로 실행된다. 매트릭스 방법의 두 번째 단계는 스펙트럼 벡터(s)를 정의하는 것이다. 통상적으로 상기 벡터의 원소는 스펙트럼에서 잘-정의된 적분 영역일 것이다. 결정된 계를 보장하기 위해, 적분의 수는 독립 변수의 수만큼 클 필요가 있다. 세 번째 단계는 배정 행렬(M)을 결정하는 것이다. 상기 행렬은 각 적분 영역(행)을 향하는 각 트리어드(열)에서 중심 단량체 단위의 탄소의 기여를 발견함으로써 구성된다. 어느 탄소가 중심 단위에 속하는가를 결정할 때 중합체 진행 방향에 대하여 일관성을 가질 필요가 있다. 상기 배정 매트릭스의 유용한 성질은 각 행의 합이 그 행의 기여자인 트리어드의 중심 단위 중 탄소의 수와 동일해야 한다는 것이다. 이러한 동일성은 쉽게 점검될 수 있고, 따라서 일부 통상적인 데이터 입력 에러를 방지한다.

[0074] 배정 매트릭스를 구성한 후, 중복 검사가 수행될 필요가 있다. 달리 말하면 직선으로 독립적인 열의 수는 생성 벡터에서 독립 변수의 수보다 크거나 같아야 한다. 상기 행렬이 중복 시험에 불합격일 경우에는, 두 번째 단계로 돌아가서 적분 영역을 재분할한 다음, 중복 검사에 합격할 때까지 배정 행렬을 다시 정의할 필요가 있다.

[0075] 일반적으로, 컬럼의 수와 추가 제한 또는 제약의 수의 합이 행렬(M)의 행의 수보다 클 경우, 계는 과결정된다. 상기 차이가 클수록 계는 더 많이 과결정된다. 계가 더 많이 과결정될수록, 행렬 방법은 낮은 신호 대 노이즈(S/N) 비 데이터의 적분, 또는 일부 공명의 부분적 포화로부터 발생할 수 있는 불일치하는 데이터에 대하여 더 잘 보정하거나 이를 확인할 수 있다.

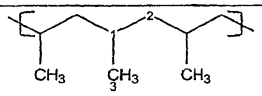
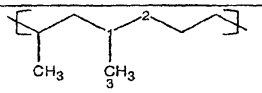
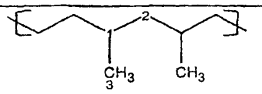
[0076] 최종 단계는 행렬을 푸는 것이다. 이는 솔버(Solver) 기능을 이용하여 마이크로소프트 엑셀(Microsoft Excel)에서 쉽게 수행된다. 솔버는 먼저 풀이 벡터(상이한 트리어드 사이의 몰 비)를 추측한 다음, 계산된 생성 벡터

및 입력 생성 벡터들 사이의 차이의 합을 최소화하도록 반복하여 추측함으로써 작업한다. 솔버는 또한 제한 또는 제약을 분명하게 입력하게 한다.

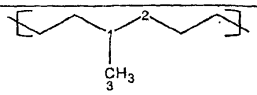
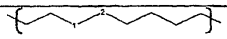
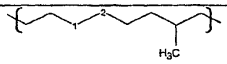
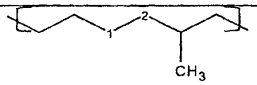
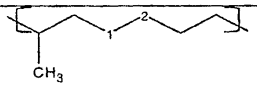
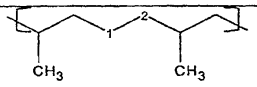
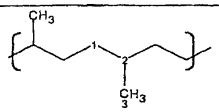
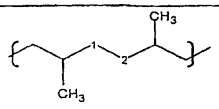
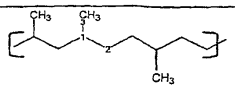
표 A

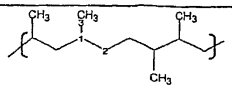
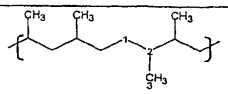
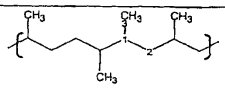
다양한 적분 영역을 향한 각 트리어드의 중심 단위에 대한 각 탄소의 기여

[0077]

트리어드 명	구조	1을 위한 영역	2를 위한 영역	3을 위한 영역
PPP		L	A	O
PPE		J	C	O
EPP		J	A	O

[0078]

EPE		H	C	O
EEEE		K	K	
EEEP		K	J	
EEP		M	C	
PEE		M	J	
PEP		N	C	
PQE		F	G	O
QEP		F	F	
XPPQE		J	F	O

XPPQP		J	E	O
PPQPX		I	D	Q
PQPPX		F	B	P

[0079] P=프로필렌, E=에틸렌, Q=2,1 삽입된 프로필렌

[0080] 화학적 이동 범위

[0081]

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48.00	43.80	39.00	37.25	35.80	35.00	34.00	33.60	32.90
45.60	43.40	37.30	36.95	35.40	34.50	33.60	33.00	32.50

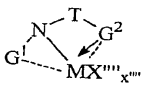
[0082]

J	K	L	M	N	O	P	Q
31.30	30.20	29.30	27.60	25.00	22.00	16.00	15.00
30.30	29.80	28.20	27.10	24.50	19.50	15.00	14.00

[0083] 1,2 삽입된 프로필렌 조성은 모든 입체규칙적 프로필렌 중심 트리어드 서열 몰 분획을 합하여 계산한다. 2,1 삽입된 프로필렌 조성(Q)은 모든 Q 중심의 트리어드 서열 몰 분획을 합하여 계산한다. 프로필렌의 몰 백분율은 모든 P 중심의 트리어드를 합하고, 그 몰 분획에 100을 곱하여 결정된다. 에틸렌 조성은 P와 Q의 몰 백분율 값을 100에서 감하여 결정된다.

[0084] 본 발명의 특히 바람직한 국면에서, 본 발명에 사용된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 2005년 11월 1일자 부여된 미국 특허 제 6,960,635B2 호(Stevens 등)에 기재된 것과 같은 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하며, 상기 문헌은 그러한 촉매에 관한 지침에 대하여 그 전체로서 여기에 참고문헌으로 도입된다. 그러한 촉매의 경우, "헤테로아릴"이라는 용어는 치환된 헤테로아릴을 포함한다. 가장 바람직한 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매는 다음 화학식으로 표현될 수 있는 촉매 성분으로 4족 금속 복합체를 포함한다:

화학식 IA

[0085] 

[0086] 상기 식에서,

[0087] G^1은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 헤테로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로아르알킬, 헤테로알크아릴, 실릴, 및 수소를 계수하지 않고 1 내지 40 개의 원자를 함유하는 그의 비활성 치환된 유도체에서 선택되고, 바람직하게는 디-오르토-알킬-치환된 아릴, 가장 바람직하게는 2,6-디이소프로필페닐이며;

[0088] T는 수소를 계수하지 않고 10 내지 30 개의 원자로 된 2가의 가교 기이며, 모노- 또는 디-아릴-치환된 메틸렌 또는 실릴렌 기 또는 모노- 또는 디-헤테로아릴-치환된 메틸렌 또는 실릴렌 기에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 적어도 하나의 상기 아릴- 또는 헤테로아릴- 치환체는 하나 또는 양자의 오르토-위치에 2차 또는 3차 알킬-

기, 2차 또는 3차 헤테로알킬 기, 시클로알킬 기, 또는 헤테로시클로알킬 기가 치환된 것이며,

[0089] G^2는 루이스 염기 작용성을 함유하는 C_{6-20} 헤테로아릴 기, 특히 피리딘-2-일- 또는 치환된 피리딘-2-일 기이고,

[0090] M은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄이며,

[0091] X""는 음이온성, 중성 또는 2음이온성 리간드 기이고,

[0092] x""는 X""의 수를 나타내는 0 내지 5의 수이며,

[0093] 결합, 선택적 결합 및 전자 공여 상호작용은 선, 점선 및 화살표로 각각 나타낸다.

[0094] 뿐만 아니라, 상기 활성 촉매는 또한 상기 금속 복합체를 첨가 중합을 위한 활성 촉매로 변환시킬 수 있는 활성화제, 담체 또는 지지체, 액체 용매 또는 희석제, 제거제와 같은 3차 성분 및/또는 가공 보조제, 결합제(sequestrant), 및/또는 사슬 전이제와 같은 1종 이상의 첨가제 또는 보조제를 포함할 수 있다.

[0095] 상기 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매로 제조된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 고유한 레지오-에러를 나타낸다. 레지오-에러는 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서 상응하는 ^{13}C NMR 피크에 의해 확인된다. 상기 특히 바람직한 국면에서, 이들 피크는 거의 동일한 강도를 가지며, 전형적으로 약 0.02 내지 약 7 몰%의 공중합체 사슬 내로의 프로필렌 삽입을 나타낸다.

[0096] 몇 개의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 비교하는 것이 본 발명의 특히 바람직한 국면에 사용된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 고유한 레지오-에러를 더욱 설명한다. 도 1 및 2는 실시예에 사용된 프로필렌-에틸렌 공중합체와 유사한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 스펙트럼이다. 각 중합체의 스펙트럼은 고도의 이소택틱성(0.94를 초과하는 ^{13}C NMR에 의해 측정된 이소택틱 트리어드(mm)) 및 이들 프로필렌-에틸렌 공중합체의 고유한 레지오-에러를 보고한다. 도 3의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 스펙트럼이다. 상기 스펙트럼은 본 발명에 사용되는 가장 바람직한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 레지오-에러(15 ppm 부근)를 보고하지 않는다.

[0097] 바람직하게는, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 3.5 이하, 바람직하게는 3.0 이하의, 중량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 몫으로 정의된 분자량 분포(MWD)를 갖는다.

[0098] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 분자량 및 분자량 분포는 4 개의 직선 혼합된 베드 컬럼(Polymer Laboratories (20-마이크로미터 입자 크기))이 장치된 폴리머 러보러토리즈 (Polymer Laboratories) PL-GPC-220 고온 크로마토그래피 단위 상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 결정된다. 오븐 온도는, 160℃의 오토샘플러 고온 영역 및 145℃의 따뜻한 영역을 가지고, 160℃였다. 용매는 200 ppm의 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 유량은 1.0 밀리미터/분이고 주입 크기는 100 마이크로리터이다. 시료를 200 ppm의 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 질소 정화된 1,2,4-트리클로로벤젠에 160℃에서 2.5 시간 동안 서서히 혼합하면서 용해시킴으로써, 시료의 약 0.2 중량% 용액을 주입을 위해 제조한다.

[0099] 분자량 결정은 그 용리 부피와 함께 10 개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준(Polymer Laboratories의 제품, EasiCal PS1, 580 내지 7,500,000 g/mole 범위)을 이용하여 추론된다. 해당하는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 분자량은 마크-후윙크 (Mark-Houwink) 방정식에서 폴리프로필렌(문헌 Th. G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, and A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)에 기재) 및 폴리스티렌(문헌 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)에 기재)에 대한 적절한 마크-후윙크 계수를 사용하여 결정된다:

[0100] $\{N\} = KM^a$

[0101] 식 중, K_{pp} = 1.90E-04, a_{pp} = 0.725 및 K_{ps} = 1.26E-04, a_{ps} = 0.702.

[0102] 시차 주사 열량측정

[0103] 시차 주사 열량측정(DSC)이 반-결정성 중합체의 용융 및 결정화를 검사하는 데 사용될 수 있는 일반적인 기술이다. DSC 측정의 일반 원리 및 DSC를 반-결정성 중합체의 연구에 적용하는 것은 표준 교과서(예, E. A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981)에 기재되어 있다. 시차 주사

열량측정 (DSC) 분석은 티에이 인스트루먼츠 사(TA Instruments, Inc.)의 제품인 모델 Q1000 DSC를 이용하여 측정된다. DSC의 보정은 다음과 같이 수행된다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬 위에 아무 시료도 없이 -90℃부터 290℃까지 DSC를 가동시켜 기준선을 수득한다. 새로운 인듐 시료 7 밀리그램을, 상기 시료를 180℃로 가열하고, 그 시료를 10℃/분의 냉각 속도로 140℃로 식힌 다음, 시료를 140℃에서 1 분 동안 등온 유지하고, 이어서 상기 시료를 10℃/분의 가열 속도로 140℃부터 180℃까지 가열함으로써 분석한다. 인듐 시료의 융합열 및 용융 시작을 결정하고, 용융 시작의 경우 156.6℃부터 0.5℃ 내로, 융합열의 경우 28.71 J/g으로부터 0.5 J/g 내로 점검한다. 다음, DSC 팬에서 작은 방울의 새로운 시료를 25℃부터 -30℃까지 10℃/분의 냉각 속도로 냉각시킴으로써 탈이온수를 분석하였다. 시료를 -30℃에서 2 분 동안 등온 유지하고 10℃/분의 가열 속도로 30℃로 가열하였다. 용융의 시작을 결정하고 0℃부터 0.5℃ 이내에 있도록 점검한다.

[0104] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체 시료를 190℃의 온도에서 얇은 필름으로 압축한다. 약 5 내지 8 mg의 시료를 칭량하여 DSC 팬에 넣는다. 뚜껑을 팬 위에 닫아 폐쇄된 대기를 보장한다. 시료 팬을 DSC 셀에 넣은 다음 약 100℃/분의 높은 속도로 융점 위 약 30℃의 온도까지 가열한다. 시료를 약 3 분 동안 상기 온도로 유지한다. 다음, 시료를 10℃/분의 속도로 -40℃까지 냉각시키고, 그 온도에서 3 분 동안 등온 유지한다. 결국, 시료를 완전히 용융될 때까지 10℃/분의 속도로 가열한다. 수득되는 엔탈피 곡선을 피크 용융 온도(존재한다면), 시작 및 피크 결정화 온도, 융합열 및 결정화의 열, 공중합체의 용융이 마치는 온도(T_{me}), 및 미국 특허 제 6,960,635B2 호에 기재된 상응하는 온도기록도로부터 관심있는 임의의 다른 양에 대하여 분석한다. 융합열을 명목 상 중량% 결정도로 변환하는 데 사용되는 인자는 165 J/g = 100 중량% 결정도이다. 상기 변환 인자를 가지고, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 총 결정도(단위: 중량% 결정도)를, 융합열을 165 J/g으로 나누고 100%를 곱한 값으로 계산한다.

[0105] 넓은 결정도 분포

[0106] 본 발명의 특히 바람직한 국면에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 넓은 결정도 분포를 나타낸다. 본 발명자들은 넓은 결정도 분포를 갖는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체(바람직하게는 프로필렌-에틸렌 공중합체)를 사용하는 것이 메탈로센 촉매 및/또는 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조한 공중합체를 포함하는 조성물에 비하여 낮은 끈적임/점착성을 갖는 조성물을 초래할 것이라고 생각한다. 바람직하게는, 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매(전술한 바와 같은)가 그들의 넓은 결정도 분포를 나타내는 공중합체를 제조하는 능력 때문에, 상기 프로필렌-알파 올레핀 공중합체를 제조하는 데 사용된다. 특히 바람직한 것은 상기 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체이다. 상기 비메탈로센의 금속-중심 헤테로아릴 리간드 촉매를 이용하여 제조된 넓은 결정도 분포의 프로필렌-에틸렌 공중합체는 에틸렌으로부터 유래된 동등한 백분율의 단위를 갖는 좁은 결정도 분포의 프로필렌-에틸렌 공중합체보다 더 빨리 결정화될 것으로 생각된다.

[0107] 이론에 구애되기를 원치 않지만, 더 넓은 결정도 분포는 동력학적 기계적 열 분석과 같은 방법에 의해 측정가능한 증가된 상부 작동 온도, 더욱 구체적으로는 더욱 고온에서 존속하는 저장 탄성율로 변환될 수 있다. 보다 신속한 결정화는 보다 적은 끈적임, 냉각 시 보다 신속한 경화(고체화), 및 보다 높은 선-속도를 비제한적으로 포함하는 다양한 장점으로 변환될 수 있다. 보다 신속한 결정화는 당업자에게 공지된 다수의 방법을 이용하여 측정될 수 있다. 이들 방법은 시차 주사 열량측정 (DSC), 현미경, X-선 회절, 비중, 및 기계적 성질을 비제한적으로 포함한다. 상기 언급된 장점으로부터 유익할 수 있는 특별한 공정은 필름 압출, 필름 블로잉, 사출 성형, 섬유 방적, 윤곽 및 시트 압출, 테이프 압출 및 와이어 및 케이블 응용을 비제한적으로 포함한다.

[0108] 약 20 J/g을 초과하는 융합열을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, 결정도 분포는 후술하는 TREF/ATREF 분석으로부터 바람직하게 결정된다.

[0109] 결정화가능한 서열 길이 분포의 결정은 온도-상승 용리 분별(TREF)에 의해 제조용 규모로 수행될 수 있다. 개개의 분획의 상대적 질량이 더욱 연속적인 분포를 평가하기 위한 기초로 사용될 수 있다. 문헌[L. Wild, et al., *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, **20**, 441 (1982)]의 기술은 시료 크기의 규모를 줄이고 질량 검출기를 부가하여 상기 분포를 용리 온도의 함수로 연속적으로 나타냈다. 이러한 규모를 줄인 변형인, 분석적 온도-상승 용리 분별(ATREF)은 분획의 실제 단리와는 관계가 없고, 단지 분획의 중량 분포를 더 정확하게 결정하는 데 관계된 것이다.

[0110] TREF는 원래 에틸렌 및 고급 α-올레핀에 적용되었지만, 이는 프로필렌과 에틸렌(또는 고급 α-올레핀)의 이소택틱 공중합체의 분석을 위해서도 사용될 수 있다. 프로필렌의 공중합체의 분석은 순수한, 이소택틱 폴리프로필렌의 용리 및 결정화를 위해 보다 높은 온도를 필요로하지만, 관심있는 공중합 생성물의 대부분은 에틸렌의

공중합체의 경우 관찰된 것과 유사한 온도에서 용리된다. 다음 표는 프로필렌의 공중합체의 분석에 사용된 조건을 요약한다. 표시된 것 외에, TREF의 조건은 문헌[Wild, et al., *ibid*, and Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, **45**, 25 (1990)]의 것과 일치한다.

표 B

[0111] TREF에 사용된 변수

변수	설명
컬럼 종류 및 크기	1.5 cc의 틈새 부피를 갖는 스텐레스 스틸 샷(shot)
질량 검출기	폴리머차르(PolymerChar, Valencia, Spain)에서 구입한 단일 빔 적외선 검출기 IR4
주입 온도	150℃
온도 조절 장치	GC 오븐
용매	1,2,4-트리클로로벤젠
유량	1.0 ml/분
농도	0.1 내지 0.3 % (중량/중량)
냉각 속도 1	140℃에서 120℃, -6.0℃/분
냉각 속도 2	120℃에서 44.5℃, -0.1℃/분
냉각 속도 3	44.5℃에서 20℃, -0.3℃/분
가열 속도	20℃에서 140℃, 1.8℃/분
데이터 획득 속도	12/분

[0112] TREF로부터 수득된 데이터는 용리 온도의 함수로서 중량 분획의 표준화된 플롯으로 표현된다. 분리 메카니즘은 에틸렌의 공중합체의 것과 유사하며, 따라서, 결정화가능한 성분(에틸렌)의 몰 함량이 상기 용리 온도를 결정하는 주요 인자이다. 프로필렌의 공중합체의 경우, 용리 온도를 주로 결정하는 것은 이소택틱 프로필렌 단위의 몰 함량이다.

[0113] 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 결정도 분포를 표현하는 데 사용될 수 있는 하나의 통계적 인자는 사행도이며, 이는 특정 중합체에 대한 TREF 곡선의 비대칭성을 반영하는 통계이다. 수학식 1은 상기 비대칭성의 척도로서 사행도 지수(S_{ix})를 수학적으로 나타낸다.

수학식 1

[0114]
$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

[0115] T_{max} 값은 TREF 곡선에서 50 내지 90℃ 사이에서 용리되는 가장 큰 중량 분획의 온도로 정의된다. T_i 및 w_i는 각각 TREF 분포에서 임의의 i번째 분획의 용리 온도 및 중량 분획이다. 상기 분포는 30℃ 초과 90℃ 미만에서 용리되는 곡선의 총 면적에 대하여 표준화되었다 (w_i의 합이 100%임). 즉, 상기 지수는 공단량체(에틸렌)를 함유하는 결정화된 중합체의 형태만을 반영하며, 임의의 결정화되지 않은 중합체(30℃ 또는 그 아래에서 아직도 용액인 중합체)는 수학식 1에 나타낸 계산으로부터 제외되었다. 본 발명의 특히 바람직한 국면에서, 사용된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는, -1.2보다 큰, 바람직하게는 -1.0보다 큰, 더욱 바람직하게는 -0.8보다 큰, 더더욱 바람직하게는 -0.7보다 큰, 일부 경우에 -0.60보다 큰 프로필렌-알파 올레핀 공중합체에 대한 사행도 지수로 나타난 넓은 결정도 분포를 갖는다. 상기 사행도 지수는 넓은 결정도 분포를 갖는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체를 나타내는 것이다.

[0116] 사행도 지수 외에, TREF 곡선의 너비의 또 다른 척도(및 따라서 공중합체의 결정도 분포의 너비의 척도)는 최종 용리 4분위수의 중간 용리 온도(T_{M4})이다. 상기 중간 용리 온도는 마지막에 또는 가장 높은 온도에서 용리되는 TREF 분포의 25% 중량 분획의 중간 용리 온도이다 (30℃ 또는 그 아래에서 아직 용액인 중합체는 사행도 지수에 대하여 전술한 바와 같이 계산에서 제외함). 상부 온도 4분위수 범위(T_{M4}-T_{Max})는 최종 용리 4분위수 및 피크

온도 T_{Max} 사이의 차이를 정의한다. 본 발명의 특히 바람직한 국면에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 4.0℃를 초과하는, 바람직하게는 적어도 4.5℃, 더욱 바람직하게는 적어도 5℃, 더 더욱 바람직하게는 적어도 6℃, 가장 바람직하게는 적어도 7℃, 일부 에에서는, 적어도 8℃, 심지어는 적어도 9℃의 상부 온도 4분위수 범위에 의해 부분적으로 나타난 넓은 결정도 분포를 갖는다. 일반적으로 상부 온도 4분위수 범위에 대한 보다 높은 값은 공중합체에 대한 보다 넓은 결정도 분포에 해당한다. 본 발명에 사용된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 전술한 상부 온도 4분위수 범위를 만족시키는 넓은 결정도 분포를 바람직하게 나타낸다.

[0117] 더욱이, 상기 특히 바람직한 국면에서, 사용된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하며, TREF로 검사할 때 독특하고 예상치 못한 결과를 나타낸다. 상기 분포는 넓은 용리 온도 범위를 포함하면서 동시에 현저한, 좁은 피크를 제공하는 경향이 있다. 뿐만 아니라, 에틸렌 함량의 넓은 범위에 걸쳐, 피크 온도(T_{Max})는 60℃ 내지 65℃ 부근이다. 통상의 프로필렌-기재 공중합체에서, 에틸렌 함량의 유사한 수준의 경우, 상기 피크는 에틸렌 함량이 더 낮아짐에 따라 더 높은 용리 온도로 이동한다.

[0118] 통상의 메탈로센 촉매의 경우, 프로필렌의 몰 분획, X_p 대 최대 피크에 대한 TREF 용리 온도(T_{Max})의 대략적인 관계는 다음 수학식으로 주어진다:

[0119] $Log_e(X_p) = -289/(273 + T_{max}) + 0.74$

[0120] 상기 특히 바람직한 국면에 사용된 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 경우, 프로필렌의 몰 분획의 자연 로그, LnP는 하기 수학식에 나타나듯이, 통상의 메탈로센의 자연 로그보다 크다:

[0121] $LnP > -289/(273 + T_{max}) + 0.75$

[0122] 20 J/g 융합열의 융합열을 나타내는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 경우, 넓은 결정도 분포는 DSC를 이용하는 높은 결정성 분획(HCF)의 결정에 의해 또는 GPC-FTIR을 이용하는 상대적 조성 이동(RCD)의 결정에 의해 나타난다. 상기 분석은 다음과 같이 수행된다:

[0123] 높은 결정성 분획(HCF)은 128℃를 초과하는 프로필렌-알파 올레핀 공중합체에 대한 DSC 용융 곡선 중 부분 면적으로 정의 된다. 부분 면적은 먼저 융합열을 수득한 다음, 128℃에서 수선을 내려 128℃를 초과하는 부분 면적(융합열을 위해 사용된 것과 같은 기준선에 대하여)을 수득함으로써 얻어진다. 본 발명의 특히 바람직한 국면에 사용된 프로필렌-에틸렌 공중합체는 20 J/g 미만의 융합열을 가지고, 약 0.1 J/g을 초과하는 HCF 분획 및 약 10 중량%를 초과하는 에틸렌 함량을 가지며, 더욱 바람직하게는 HCF가 0.2 J/g을 초과할 것일고, 가장 바람직하게는 HCF가 약 0.5 J/g을 초과하고 또한 약 10 중량%를 초과하는 에틸렌 함량을 가질 것이다.

[0124] 도 4는, 12 g/10 분의 용융 유량, 15 중량%의 에틸렌으로부터 유래된 단위 함량, 약 9.6 J/g의 융합열, 및 2.46의 MWD, 및 에틸렌으로부터 유래된 약 13.7 중량% 단위 및 약 150 g/10 분의 용융 유량을 갖는 메탈로센 촉매화된 프로필렌-에틸렌 공중합체를 갖는 것 외에는, 실시예의 P/E-4에 유사한 프로필렌-에틸렌 공중합체(P-E 1)에 대한 DSC에 의한 넓고 좁은 결정도 분포의 비교를 보여준다. 상기 도면은 또한 융합열을 나타내는 면적에 대하여 높은 결정성 분획(HCF) 부분 면적을 나타낸다.

[0125] 전술한 DSC 방법 대신 또는 그에 더하여, 더 낮은 결정도 공중합체를 위한 결정도 분포의 상대적 너비가 GPC-FTIR 방법을 이용하여 구축될 수 있다 [예를 들면, 문헌 R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers*, v. 521, pp. 270-276, 199; R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 65, 98-100, 1991; P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing, E. T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer*, 43 (2002), 159-170]. 원래 에틸렌 기재 공중합체에 대하여 의도된 이들 방법은 프로필렌 기재 계에 쉽게 적응되어 중합체 분자량의 함수로 공중합체 조성을 제공할 수 있다. 넓은 조성 (에틸렌 함량에 대하여) 분포를 나타내는 프로필렌-에틸렌 공중합체는, 뒤따르는 GPC-FTIR에 기재된 것과 같이 측정할 때, 전술한 DSC 방법에서 높은 HCF 값에 의해 나타난 것과 같이 넓은 결정도 분포를 나타내는 것으로 또한 밝혀졌다. 이러한 이유로, 본 발명의 목적을 위해, 조성 분포 및 결정도 분포는, 낮은 전체 결정도 공중합체(즉 20 J/g 미만의 융합열)에 대한 HCF 값의 크기에 의해 나타난 것과 같은 결정도 분포의 상대적인 너비가 GPC-FTIR에 의해 측정된 RCD(후술함)의 크기에 의해 나타난 것과 같은 더 넓은 조성 분포에 상응한다는 점에서, 일치하는 것으로 간주될 것이다.

[0126] GPC-FTIR 분석을 위한 각종 명세 및 변수를 표 C 및 D에 나타낸다. 용해된 공중합체 분획이 GPC 컬럼(분자량

감소하는 순서로)으로부터 적절하게 디자인된 유통 셀[부품 # 0820-2000, Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA.]을 통해 용리되는 동안, GPC-FTIR 계로부터 순차적인 스펙트럼이 수득된다. 각 FTIR 스펙트럼 내 2750 cm^{-1} 내지 3050 cm^{-1}의 흡광도 영역을 도 5에 나타낸 것과 같이 적분하고 스펙트럼 수 또는 용리 부피의 함수로 기록하여, GPC 크로마토그램에서 각 스펙트럼 수 또는 용리 부피에서의 질량(또는 농도)의 매우 양호한 근사치로서 사용한다. 상기 적분된 면적을 스펙트럼의 총 흡광도라 하고, 모든 다른 스펙트럼에 대한 모든 다른 총 면적 적분의 합으로 나누어 더욱 표준화한다. 따라서 상기 표준화된 총 면적은 (특정 용리 부피에서) 주어진 스펙트럼에 의해 나타낸 총 중합체의 중량 분획과 동일하다. 그러므로, 용리된 중합체의 중량 분획은 각 스펙트럼의 표준화된 총 면적으로부터 유래된 도 7-8 각각의 가우스 형태 곡선이다. 각 세트의 순차적인 스펙트럼(또는 각각의 연속적인 용리 부피에서)에서 프로필렌/에틸렌 조성은 보정 곡선(예를 들면 도 6에서와 같은)을 이용하여 도 5에 나타낸 것과 같이 2940 cm^{-1} 이상에서 나타나는 스펙트럼에서 흡광도의 부분 면적을 이용하여 평가된다. 보정은, 여기에서 밝혀진 방법을 이용하여 NMR에 의해 그 조성이 미리 결정된 몇 가지 공중합체에 대하여 평균된 용리된 스펙트럼을 적분함으로써 준비된다. 즉, 조성(에틸렌 중량 분획)이 각 스펙트럼에 대하여 결정되고 스펙트럼 수 또는 용리 부피의 함수로 플롯될 수 있다. 이러한 분포를 도 7-8에 나타낸다.

[0127] 마지막으로 임의의 특정 GPC-FTIR 조성물 분포의 너비(및 전술한 정의에 의해, 상대적 결정도 분포)는, 합할 때 95%(중량)의 용리된 중합체를 부여하는 가장 높은 총 흡광도(즉 가장 높은 중합체 농도)를 갖는 스펙트럼만을 사용하는 최대 및 최소 에틸렌 함량(분획의)을 비교하고 가장 낮은 총 흡광도를 갖는 스펙트럼(또는 도 7 및 8에 나타낸 GPC 곡선에서 "날개"부분)을 무시함으로써 평가될 수 있다. 낮은 신호 대 노이즈로부터 발생하는 문제점을 방지하는 것이 필요하다. 상기 최대 및 최소 값은 조성이 계산되는 스펙트럼의 95%(중량) 중에서, 3개의 가장 높은 및 가장 낮은 계산된 에틸렌 값의 중간 값으로 선택된다. 상기 최대 및 최소 에틸렌 조성 사이의 차를 평균된 계산된 전체 중합체 에틸렌 조성으로 나눈 값을 상대적 조성 이동 또는 RCD로 정의하고 백분율로 나타낸다. 가장 높은 에틸렌 함량을 갖는 용리되는 화학종이 가장 낮은 에틸렌 함량을 갖는 화학종보다 높은 분자량(즉, 초기 용리 부피)에서 나타날 경우, RCD 값은 양수이지만, 그렇지 않으면 음수이다. 본 발명의 특히 바람직한 국면에서 사용되는 프로필렌-에틸렌 공중합체는 약 15%를 초과하는, 더욱 바람직하게는 30%를 초과하는, 가장 바람직하게는 45%를 초과하는 RCD로 정의되는 넓은 결정도 분포를 나타낸다. 더 나아가서, 가장 바람직한 국면에서, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체에 의해 나타난 RCD의 값은 양수이다. 상기 특히 바람직한 국면에서, 프로필렌-알파 올레핀 공중합체는 넓은 결정도 분포를 나타내며, 또한, 평균적으로, 보다 적은 양의 에틸렌을 포함하는 중합체 사슬에 비하여 보다 높은 에틸렌 함량 및 보다 높은 분자량을 갖는 중합체 사슬을 갖는다.

[0128] 분자량은 각 중합체에 대하여 보고된 중량 평균 분자량, Mw, 및 보고된 수 평균 분자량, Mn으로부터 계산된다. 이들은 본 출원서의 다른 곳에 기재된 분석으로부터 수득된다. 각각의 순차적인 스펙트럼 수(또는 용리 부피)는 다음 연립 방정식을 푸는 것에 의해 분자량으로 변환될 수 있다.

$$M_w = \sum_{s=0}^{N} w_s \cdot M_s \qquad M_n = \left[\sum_{s=0}^{N} w_s / M_s\right]^{-1} \qquad Log_M_s = m \cdot S + b$$

[0129]

[0130] 상기 식에서, S는 각각의 N+1 (0≤S≤N) 개의 순차적인 FTIR 스펙트럼에 대한 스펙트럼 수(용리 부피와 유사함)이고, Ms는 상기 스펙트럼 수(S)에서의 분자량이며, ws는 스펙트럼(S)에 대한 표준화된 총 면적이고, m 및 b는 각 스펙트럼(S)에서 분자량을 계산하기 위해 필요한 계수이다. 상기 방정식은 예를 들면, 다음과 같은 a와 b에 대한 함수를 최소화함으로써 솔버(SOLVER®)[Microsoft Corp., Redmond, WA] 등의 도구를 이용하여 쉽게 풀 수 있다.

$$f(a,b) = \left[1 - \frac{Mw}{M_w}\right]^2 + \left[1 - \frac{Mn}{M_n}\right]^2 = \left[1 - \frac{Mw}{\sum_{s=0}^{N} w_s \cdot M_s}\right]^2 + \left[1 - Mn \cdot \sum_{s=0}^{N} w_s / M_s\right]^2$$

[0131]

표 C

[0132] FTIR [Thermo Electron Corp., Waltham, MA] 변수의 요약

데이터 수집 정보	분광측정계 명세
시료 주사의 수: 32	분광측정계: 마그나 시스템 (Magna System) 560

시료 간격: 9.32 초	광원: IR
해상도: 4.000	검출기: MCT/A 빔스플리터: KBr
제로 충전의 수준: 0	시료 간격: 2.0000
주사 점의 수: 8480	디지타이저 비트(Digitizer bits): 20
FFT 점의 수: 8192	거울 속도: 3.1647
레이저 주파수: 15798.3 cm^{-1}	천공: 95.00
인터페로그램 피크 위치: 4096	시료 이득: 1.0
아포디제이션 (Apodization): 하프-겐젤 (Happ-Genzel)	높은 통과 필터: 200.0000
배경 주사의 수: 0	낮은 통과 필터: 20000.0000
배경 이득 0.0	
	데이터 가공 이력
데이터 명세	데이터 수집 유형: GC/IR
지점의 수: 1738	총 수집 시간: 30.01
X-축: 파수 (cm^{-1})	최종 포맷: 단일 빔
Y-축: 단일 빔	해상도: 4.000
첫 번째 X 값: 649.9036	649.9036부터 3999.7031까지
마지막 X 값: 3999.7031	
데이터 간격: 1.928497	시리즈 명세
	최소 값: 0.1553
	최대 값: 30.0080
	단계 크기: 0.1555
	스펙트럼의 수: 193

표 D

[0133] 유통 셀 [Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA.] 및 GPC [Waters Corp., Milford, MA.] 변수의 요약

상단에 액체 접속부를 갖는 폴리머 랩스 (Polymer Labs) FTIR 인터페이스 (부품 # 0820-2000)
셀 윈도우: 플루오르화 칼슘 (무효 부피: 70 μL, 경로 길이: 1 밀리미터)
GPC 기기: 워터즈 (Waters) 150C 고온 GPC
컬럼: 4 x 300 x 7.5 밀리미터 폴리머 랩스 10 미크론 혼합 B
용매: 퍼클로로에틸렌 (Sigma-Aldrich HPLC 등급)
유량: 1 mL/분
농도: 2.5 mg/mL
주입: 250 μL
온도: 110℃

[0134] 도 5는 프로필렌-에틸렌 공중합체에 대한 적외선 스펙트럼의 예를 보여준다. 스펙트럼은 GPC-FTIR 시스템으로부터의 것이며, 탄소-수소 스트레칭 영역을 나타낸다. 2940 cm^{-1}을 초과하는 주파수에서의 흡광도는 2750 cm^{-1}부터 3050 cm^{-1}까지의 총 흡광도의 분획으로 계산되고 프로필렌의 중량 분획을 계산하는 데 사용된다.

[0135] 도 6은 도 5와 같은 적외선 스펙트럼의 2940 cm^{-1}을 초과하는 주파수에서 흡광도로부터 총 면적 및 부분 면적을 이용하여 프로필렌 중량 분획을 계산하는 데 사용된 보정을 보여준다.

[0136] 도 7은 도 4의 프로필렌-에틸렌 공중합체(P-E 1)에 대한 GPC-FTIR에 의한 조성 분포를 보여준다. 나타낸 주요 데이터는 각 스펙트럼(용리 부피)에서 총 표준화된 흡광도, 각 스펙트럼(용리 부피)에 대한 에틸렌 중량 분획, 및 조성 분포에 대한 상대적 조성 이동("RCD")이다. 조성은 낮은 신호 대 노이즈로 인한 오차를 피하기 위해 중합체의 가장 높은 농도를 나타내는 스펙트럼의 95%(중량)에 대해서만 계산된다.

[0137] 도 8은 에틸렌으로부터 유래된 13.7 중량% 단위를 갖는 메탈로센 프로필렌 에틸렌 공중합체에 대한 GPC-FTIR에

의한 조성 분포를 보여준다 (전술한 NMR 방법에 의해 계산된). 나타낸 주요 데이터는 각 스펙트럼(용리 부피)에서 총 표준화된 흡광도, 각 스펙트럼(용리 부피)에 대한 에틸렌 중량 분획, 및 조성 분포에 대한 상대적 조성 이동("RCD")이다. 조성은 낮은 신호 대 노이즈로 인한 오차를 피하기 위해 중합체의 가장 높은 농도를 나타내는 스펙트럼의 95%(중량)에 대해서만 계산된다.

[0138] 본 발명에 유용한 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 용융 유량("MFR")은 적어도 0.1 g/10 분, 전형적으로 적어도 0.2 g/10 분, 바람직하게는 적어도 1.0 g/10 분, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5 g/10 분, 가장 바람직하게는 적어도 3 g/10 분의 용융 유량을 갖는다. 본 발명에 유용한 프로필렌-알파 올레핀 공중합체의 MFR은 전형적으로 기껏해야 100 g/10 분, 바람직하게는 75 g/10 분 미만, 더욱 바람직하게는 60 g/10 분 미만, 더 더욱 바람직하게는 50 g/10 분 미만, 가장 바람직하게는 40 g/10 분 미만, 더 더욱 바람직하게는 30 g/10 분 미만의 용융 유량을 갖는다. 프로필렌-알파 올레핀 공중합체에 대한 용융 유량(MFR) 측정은 ASTM D-1238, 조건 230℃/2.16 킬로그램(kg) 중량에 준하여 결정된다. 용융 유량은 중합체의 분자량에 반비례한다. 즉, 분자량이 더 높을수록 용융 유량은 더 낮지만, 상기 관계가 직선형은 아니다.

[0139] 추가 성분:

[0140] 당업자에게 공지된 것과 같은 다양한 점착부여 수지가 본 발명에 사용될 수 있다. 그러한 점착부여 수지는 본 발명의 조성물을 포함하는 물품을 다른 물품 또는 물품의 성분에 접착시키는 것이 바람직할 경우에 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 본 발명의 조성물이 적층된 물품의 하나의 성분으로 사용되며 하나 이상의 층을 접착시키기 위한 성분으로서 바람직할 경우이다. (예를 들면, 본 발명의 조성물이 엘라스토머 시트 또는 필름을 또 다른 재료의 웹이나 층에 접착시키기 위한 감압 접착제로 사용되는 응용에서).

[0141] 본 발명의 조성물 내에 포함될 수 있는 점착부여 수지의 예는 수소화된 탄화수소 수지, 예를 들면 레갈레즈(REGALREZ) 탄화수소 수지(Hercules Incorporated로부터 입수가능한 순수한 단량체 탄화수소 공급 원료의 중합 및 수소화에 의해 제조된 완전히 수소화된 α-메틸 스티렌-계 저분자량 탄화수소 수지), 및 아르콘 (ARKON) P 시리즈 점착부여제 (AK Elastomers, Tokyo, Japan으로부터 입수가능한 수소화된 탄화수소 수지); 및 테르펜 탄화수소 수지를 포함한다. 본 발명의 조성물의 제제에 연신 오일이 첨가될 수도 있다. 예시적인 연신 오일은 펜조일 캄파니 펜레코 디비전(Pennzoil Company Pennreco Division)으로부터 상품명 드라케올(Drakeol) 34 하에 입수가능한 백색 무기 오일이다. 드라케올 34는 15℃에서 0.864 내지 0.878의 비중, 238℃의 인화점, 및 38℃에서 370 내지 420 SUS의 점도를 갖는다. 적합한 식물성 오일 및 동물성 오일 또는 그들의 유도체가 연신 오일로서 또한 사용될 수 있다.

[0142] "주로 이루어진"이라는 용어는, 특정의 원소, 물질, 또는 단계 외에; 본 발명의 기본적이고 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 원소, 물질 또는 단계가 선택적으로 또한 존재함을 의미한다. 예를 들면, 당업자에게 공지된 수준으로 프로필렌-기재 중합체와 함께 일반적으로 사용되는 첨가제가 본 발명의 범위 내에서 선택적으로 첨가될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해 "주로 이루어진"은 프로필렌-알파 올레핀 공중합체, 스티렌 블럭 공중합체를 포함하는 조성물을 포함하며, 본 발명의 물리적 성질에 나쁜 영향을 주지 않는 전술한 점착부여 수지 및 기타 부가 성분을 또한 포함할 수 있다. 예시적인 부가 성분은 안료, 산화방지제, 안정화제, 계면활성제, 왁스, 유동 촉진제, 용매, 오일, 미립자, 및 조성물의 가공적성 및 취급을 개선하도록 첨가된 물질을 비제한적으로 포함한다.

[0143] 성분의 배합:

[0144] 상기 조성물은 (a) 성분의 건조 배합; (b) 압출기 위해 놓인 배합기 시스템(부피측정 또는 중량측정)을 통한 성분의 직접 공급; (c) 배합된 생성물을 제조하는 배합 압출기에서 상기 성분들의 배합; 및/또는 (d) 당업자에게 공지된 임의의 다른 배합 기술에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 하류의 제작 장비에서 운반 및 취급이 용이하도록 펠렛으로 형성된다.

[0145] 최종-사용 응용 및 제조된 물품:

[0146] 상기 조성물은 유리한 물품을 제조하기 위한 다수의 제작 공정에 유익하게 사용될 수 있다. 상기 물품 및 공정의 일부 예는 다음과 같다: (1) 필름, 성형 및 공기 및 물 냉각된 블로운 필름의 양자: 적합한 성형 필름 및 공기 냉각된 블로운 필름 공정은 예를 들면 문헌[The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192]에 기재되어 있다. 적합한 공압출 기술 및 요건은 당업자에게 공지되어 있다; (2) 예를 들면 문헌[Injection Molding Handbook, T. A. Osswald, T. Turng, P. Gramann, Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569903182, 2001]에

기재된 것과 같은 사출 성형 응용; (3) 예를 들면 문헌[Technology of Thermoforming, J.L. Throne Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569901988, 1996]에 기재된 것과 같은 열형성 응용; (4) 문헌[*The Nonwovens Handbook*, Association of Nonwovens Fabrics Industry, Cary NC and Principles of Nonwovens, INDA, Cary NC.]에 기재된 것과 같은 멜트 블로운 섬유 및 부직포 응용; 및 (5) 문헌[*Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes* W. Albrecht, H. Fuchs, W. Kittelmann, ISBN # 3527304061, Wiley-VCH, 2003]에 기재된 것과 같은 스펀본드 섬유 및 부직포.

실 시 예

[0147] 본 발명에 있어서, 파열 시 신장율, 2% 할선 인장 탄성율, 및 인장 강도(파열 시 응력)는 모두 아래에 기재된 방법, 및 초기 게이지 길이 22.25 밀리미터 및 연신율 111.25 밀리미터/분(500%/분의 변형율)을 이용하는 ASTM D1708의 시료 기하학을 이용하여 측정되었다.

[0148] 하기 수지가 실시예에 사용되었다:

[0149] P/E-1은 후술하는 중합 방법과 유사한 중합 방법에서 촉매(A)를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 플라스토머이다. P/E-1은 153.9 kg/몰의 중량 평균 분자량, 69.9 kg/몰의 수 평균 분자량, 2.2의 분자량 분포, 26.4 g/10 분의 용융 유량, 적어도 90% 트리어드의 택틱성(tacticity), 8.9 중량%의 에틸렌 함량, 0.8746 g/cc의 밀도, 47.1 J/g의 융합열을 가지며, ASTM D790에 따른 80.3 MPa의 굴곡 탄성율을 나타내고, ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 82.9 MPa의 인장 탄성율(2% 할선 탄성율), ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 22.8 MPa의 인장 강도, 875%의 파열 시 신장율을 나타내며, 전술한 방법에 따라 결정된 넓은 결정도 분포를 갖는다.

[0150] P/E-2는 후술하는 중합 방법과 유사한 중합 방법에서 촉매(A)를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 엘라스토머이다. P/E-2는 152.5 kg/몰의 중량 평균 분자량, 69.8 kg/몰의 수 평균 분자량, 2.2의 분자량 분포, 23.8 g/10 분의 용융 유량, 적어도 90% 트리어드의 택틱성, 11.3 중량%의 에틸렌 함량, 0.8668 g/cc의 밀도, 28.5 J/g의 융합열을 가지며, ASTM D790에 따른 38.1 MPa의 굴곡 탄성율을 나타내고, ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 37.8 MPa의 인장 탄성율(2% 할선 탄성율), ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 18.8 MPa의 인장 강도, 960 %의 파열 시 신장율을 나타내며, 전술한 방법에 따라 결정된 넓은 결정도 분포를 갖는다.

[0151] P/E-3은 후술하는 중합 방법과 유사한 중합 방법에서 촉매(A)를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 엘라스토머이다. P/E-3은 290 kg/몰의 중량 평균 분자량, 118.4 kg/몰의 수 평균 분자량, 2.5의 분자량 분포, 1.8 g/10 분의 용융 유량, 적어도 90% 트리어드의 택틱성, 12.3 중량%의 에틸렌 함량, 0.8652 g/cc의 밀도, 22 J/g의 융합열을 가지며, ASTM D790에 따른 28.0 MPa의 굴곡 탄성율을 나타내고, ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 27.2의 인장 탄성율(2% 할선 탄성율), ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 17.1 MPa의 인장 강도, 990%의 파열 시 신장율을 나타내며, 전술한 방법에 따라 결정된 넓은 결정도 분포를 갖는다.

[0152] P/E-4는 후술하는 중합 방법과 유사한 중합 방법에서 촉매(A)를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 엘라스토머이다. P/E-4는 274.9 kg/몰의 중량 평균 분자량, 113.8 kg/몰의 수 평균 분자량, 2.42의 분자량 분포, 1.8 g/10 분의 용융 유량, 적어도 90% 트리어드의 택틱성, 15.2 중량%의 에틸렌 함량, 0.8588 g/cc의 밀도, 0 J/g의 융합열을 가지며, ASTM D790에 따른 11.4 MPa의 굴곡 탄성율을 나타내고, ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 7.3 MPa의 인장 탄성율(2% 할선 탄성율), ASTM D1708 기하학을 이용하여 결정된 12 MPa의 인장 강도, 1130%의 파열 시 신장율을 나타내며, 전술한 방법에 따라 결정된 넓은 결정도 분포를 갖는다.

[0153] RCPP는 (ASTM D790에 의한) 550 MPa의 1% 할선 굴곡 탄성율, 에틸렌으로부터 유래된 5.7 중량% 단위 및 0.9의 밀도를 갖는 등급 명칭 DS6D81 하에 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 지글러-나타 촉매로 제조된 5.0 g/10 분의 용융 유량 랜덤 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 폴리프로필렌이다.

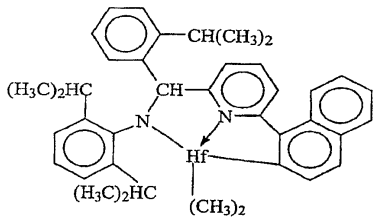
[0154] G-1657은 0.9 g/mL의 밀도, 및 12 내지 14 중량%의 폴리스티렌 단위를 가지며, 30%의 디블럭 함량 및 13/87의 스티렌 대 고무 중량 비를 가지고 1200 내지 1800 센티포아즈(cps)의 용액 점도를 나타내는 크라톤 중합체(Kraton Polymers, Houston, Texas, United States)로부터 입수가능한 선형 SEBS 스티렌 블럭 공중합체이다.

[0155] **촉매 A**

[0156] 촉매 A의 합성

[0157] 하프늄, [N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-α-[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐-κ-C^2)-2-피리딘메탄아미네

이토(2-)-κN^1, κN^2]디메틸-



[0158]

[0159] **a) 2-포르밀-6-브로모피리딘.** 이 화합물은 문헌의 방법[Tetrahedron Lett., (2002) *42*, 4841]에 따라 합성되었다.

[0160] **b) 6-브로모-2-(2,6-디이소프로필페닐)이미노피리딘).** 건조한 500 mL 들이 3-구 둥근 바닥 플라스크에, 0.3 nm 세공 크기의 분자체(6 g) 및 80 mg의 p-TsOH를 함유하는 무수 톨루엔 500 mL 중 2-포르밀-6-브로모피리딘(72.1 g, 383 mmol) 및 2,6-디이소프로필아닐린(72.5 g, 383 mmol)의 용액을 넣었다. 상기 반응기는 응축기, 오버헤드 기계적 교반기 및 열전대 웰이 장치된 것이다. 상기 혼합물을 N_2 하에 70℃에서 12 시간 동안 가열하였다. 감압 하에 여과 및 휘발성 물질의 제거 후, 갈색 오일이 단리되었다. 수율은 109 g, 81.9%였다.

[0161] GC/MS 346 (M^+), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

[0162] **c) 6-(1-나프틸)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]피리딘.** 나프틸보론산 (54.5 g, 316 mmol) 및 Na_2CO_3(83.9 g, 792 mmol)을 200 mL의 탈기된 1:1 H_2O/EtOH에 용해시켰다. 상기 용액을 6-브로모-2-(2,6-디이소프로필페닐)-이미노피리딘(109 g, 316 mmol)의 톨루엔 용액(500 mL)에 가하였다. 건조 상자 내에서, 1 g(0.86 mmol)의 테트라키스(트리페닐-포스핀)팔라듐(0)을 50 mL의 탈기된 톨루엔에 용해시켰다. 상기 용액을 건조 상자에서 꺼내어 N_2 정화된 반응기 내에 넣었다. 2상의 용액을 격렬하게 교반하고 70℃로 4 내지 12 시간 동안 가열하였다. 실온까지 식힌 후, 유기 층을 분리하고, 물 층을 톨루엔(3 x 75 mL)으로 세척하고, 합쳐진 유기 추출물을 H_2O(3 x 200 mL)로 세척하고 $MgSO_4$로 건조시켰다. 감압 하에 휘발성 물질을 제거한 후, 수득되는 연황색 오일은 메탄올로 재결정하여 정제함으로써, 황색 고체를 수득하였다. 수율 109 g, 87.2%; mp 142-144℃.

[0163] ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ 1.3 (d, 12H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m, 1H), 8.48 (m, 2H).

[0164] ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86.

[0165] GC/MS 396 (M^+), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

[0166] **d) 2-이소프로필페닐 리튬.** 비활성 대기의 글러브박스 내부에서, n-부틸 리튬(52.5 mmol, 헥산 중 2.5M 용액 21 mL)을 첨가 깔때기에 의해 35 내지 45 분의 시간 동안, 2-이소프로필 브로모벤젠(9.8 g, 49.2 mmol)의 에테르 용액(50 mL)에 가하였다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 상온에서 4 시간 동안 교반하였다. 다음, 에테르 용매를 진공 하에 밤새 제거하였다. 다음 날, 남아있는 백색 고체에 헥산을 가하고, 그 혼합물을 여과하고, 추가의 헥산으로 세척한 다음, 진공 건조시켰다. 2-이소프로필페닐 리튬(4.98 g, 39.52 mmol)을 밝은 백색 분말로 수거하였다. 원래 헥산 여액의 두 번째 여과로부터 생성물의 두 번째 수확(0.22 g)이 나중에 수득되었다.

[0167] ^{1}H NMR (d_8-THF) δ 1.17 (d, J=6.8 Hz, 6H), 2.91 (sept, J=6.8, 1H), 6.62-6.69 (m, 2H), 6.77 (d, J=7.3 Hz, 1H), 7.69 (m, 1H).

[0168] ^{13}C NMR (d_8-THF) δ 25.99, 41.41, 120.19, 122.73, 122.94, 142.86, 160.73, 189.97.

[0169] **e) 2-피리딘메탄아민. N-[2,6-비스(1-메틸에틸)페닐]-α-[2-(1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐).** 단계 c)의 이민인 6-(1-나프틸)-2-[(2,6-디이소프로필페닐)이미노]피리딘(2.20 g, 5.6 mmol)을 질소 대기 하에 60 내지 70 mL의 무수 에테르 중 슬러리로 자석 교반하였다. 2-이소프로필페닐 리튬의 에테르 용액(1.21 g, 25 mL 무수 에테르 중 9.67 mmol)을 주사기를 이용하여 4-5 분에 걸쳐 서서히 가하였다. 첨가가 완료된 후, 작은 시료를

제거하고, 1N NH_4Cl로 반응을 중지시키고, 유기 층을 고압 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하여 출발 물질의 완전한 소진을 점검하였다. 1N NH_4Cl (10 mL)를 조심스럽게 천천히 가하여 반응의 나머지를 중지시켰다. 혼합물을 추가의 에테르로 희석하고 유기 층을 염수로 2회 세척하고, 건조(Na_2SO_4), 여과 및 용매를 감압 하에 제거하였다. 점성의 붉은 오일로 수득된 조 생성물(2.92 g; 이론적 수율 = 2.87 g)을 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0170] ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.96 (d, J=6.6 Hz, 3H), 1.006 (d, J=6.8 Hz, 3H), 1.012 (d, J=6.8 Hz, 6H), 1.064 (d, J=6.8 Hz, 6H), 3.21-3.34 (m, 3H), 4.87 (br s, NH), 5.72 (s, 1H), 6.98 (d, J=7.6 Hz, 1H), 7.00-7.20 (m, 7H), 7.23-7.29 (m, 4H), 7.51 (d, J=7.1 Hz 1H), 7.60-7.65 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 8.18 (m, 1H).

[0171] ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 23.80, 24.21, 24.24, 24.36, 28.10, 28.81, 67.08, 120.20, 122.92, 123.96, 124.42, 125.35, 125.81, 126.01, 126.28, 126.52, 126.58, 126.65, 127.80, 128.52, 128.62, 129.25, 131.82, 134.52, 136.81, 138.82, 140.94, 143.37, 143.41, 146.66, 159.05, 162.97.

[0172] **f) 하프늄, [N-[2,6]-비스(1-메틸에틸)페닐]-α-[2-[1-메틸에틸)페닐]-6-(1-나프탈레닐-κ-C^2)-2-피리딘메탄아미네이토(2-(-κN^1,κN^2]디메틸-**

[0173] 유리 병에 30 mL의 톨루엔에 용해시킨 단계 e)에서 수득된 8.89 mmol의 리간드를 넣었다. 상기 용액에 8.98 mmol의 n-BuLi(헥산 중 2.5 M 용액)을 주사기로 가하였다. 상기 용액을 1 시간 동안 교반 후, 8.89 mmol의 고체 $HfCl_4$를 가하였다. 병을 공기-냉각 환류 응축기로 마개하고, 그 혼합물을 1 시간 동안 환류 가열하였다. 식힌 후, 31.1 mmol의 MeMgBr(3.5 당량, 디에틸 에테르 중 3.0 M 용액)를 주사기로 가하고, 수득되는 혼합물을 상온에서 밤새 교반하였다. 용매(톨루엔, 헥산 및 디에틸 에테르)를 건조상자에 부착된 진공 시스템을 이용하여 반응 혼합물로부터 제거하였다. 잔류물에 톨루엔(30 mL)을 가하고, 그 혼합물을 여과하고, 그 잔류물(마그네슘 염)을 추가의 톨루엔(30 mL)으로 세척하였다. 합쳐진 톨루엔 용액으로부터 진공으로 용매를 제거하고, 헥산을 가한 다음, 진공으로 제거하였다. 헥산을 다시 가하고 수득되는 슬러리를 여과하고, 생성물을 펜탄으로 세척하여 목적 생성물을 황색 분말로 수득하였다.

[0174] ^1H NMR (C_6D_6): δ 8.58 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.25 (d, J=8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J=7.5 Hz, 1H), 7.72 (d, J=6.9 Hz, 1H), 7.50 (d, J=8.1 Hz, 1H), 7.36-7.27 (m, 3H), 7.19-6.99 (m, 7H), 6.82 (t, J=8.1 Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.55 (d, J=7.8 Hz, 1H), 3.83 (sept, J=6.9 Hz, 1H), 3.37 (sept, J=6.9 Hz, 1H), 2.89 (sept, J=6.9 Hz, 1H), 1.38 (d, J=6.6 Hz, 3H), 1.37 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.17 (d, J=6.9 Hz, 3H), 1.15 (d, J=7.2 Hz, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.69 (d, J=5.4 Hz, 3H), 0.39 (d, J=6.9 Hz, 3H).

[0175] **일반적인 연속적 루프 용액 프로필렌-에틸렌 공중합 방법**

[0176] 촉매 A를 이용하는 다음 방법에 따라 프로필렌-에틸렌 공중합체를 제조하였다.

[0177] 중합 공정은 발열반응이었다. 중합된 프로필렌 1 파운드 당 약 900 BTU의 방출 및 중합된 에틸렌 1 파운드 당 약 1,500 BTU의 방출이 있었다. 1차적 공정 디자인의 고려사항은 반응열을 어떻게 제거하는지에 있었다. 프로필렌-에틸렌 공중합체는, 그 총 부피가 50.3 갤런인, 3" 루프 관과 2 개의 열 교환기로 만들어진 저압의 용액 중합 루프 반응기에서 생성되었다. 용매 및 단량체(프로필렌)를 액체로서 반응기 내에 주입하였다. 공단량체(에틸렌) 기체를 상기 액체 용매에 완전히 용해시켰다. 공급물을 반응기에 주입 전 10℃로 냉각시켰다. 반응기는 20 중량%와 동등한 중합체 농도에서 작동되었다. 용액의 단열적 온도 상승이 중합 반응으로부터 일부 열의 제거를 설명하였다. 반응기 내부의 열 교환기가 반응의 남은 열을 제거하는 데 사용되어, 반응기 온도를 105℃로 조절하게 하였다.

[0178] 사용된 용매는 이소파(Isopar) E라 불리는 엑손(Exxon)에서 구입한 고순도의 이소-파라핀 분획이었다. 새로운 프로필렌을 재순환류(용매, 프로필렌, 에틸렌 및 수소 함유)와의 혼합 이전 정제를 위해 셀렉소브 (Selexsorb) COS의 베드로 통과시켰다. 내용물을 반응기에 펌프 주입하기 위한 고압 (700 psig) 공급 펌프를 이용하기 전에 추가 정제를 위해 재순환류를 75 중량%의 분자체 13X 및 25 중량% 셀렉소브 CD로 통과시켰다. 상기 흐름을 750 psig로 압축하기 전에 정제를 위해 새로운 에틸렌을 셀렉소브 COS 베드로 통과시켰다. 수소(분자량을 감소시키기 위해 사용된 텔로젠)를 압축된 에틸렌과, 그 둘이 액체 공급물 내에 혼합/용해되기 전에 혼합하였다.

전체 흐름을 적절한 공급물 온도(10℃)로 냉각시켰다. 반응기는 525 psig 및 105℃와 동일한 조절 온도에서 수행되었다. 반응기 중 프로필렌 변환율은 촉매 주입 속도를 조절함으로써 유지되었다. 반응 온도는 열 교환기의 외피 측을 가로지르는 온도를 85℃로 조절함으로써 유지되었다. 반응기 중 체류 시간은 10 분으로, 짧았다. 반응기 당 프로필렌 변환율은 60 중량%였다.

[0179] 반응기를 빠져나오자마자, 물과 첨가제를 상기 중합체 용액 내에 주입하였다. 물이 촉매를 가수분해하여 중합 반응을 종결시켰다. 첨가제는 산화방지제인 500 ppm의 어가녹스(Irganox™) 1010 및 1000 ppm의 어가포스(Irgafos™) 168로 이루어지며, 이는 중합체와 함께 유지되어, 최종-사용자의 설비에서 후속의 제조 이전 보관 동안 중합체 분해를 방지하기 위한 안정화제로 작용한다. 2-단계의 휘발성 물질 제거를 위한 제조에서 후-반응기 용액을 반응기 온도로부터 230℃로 초-가열하였다. 용매 및 반응하지 않은 단량체는 상기 휘발성 물질 제거 공정 도중 제거되었다. 중합체 용융물을 수중 펠렛 절단을 위한 다이로 펌프 주입하였다.

[0180] 휘발성 물질 제거기의 상단에서 빠져나오는 용매 및 단량체 증기는 코울레서(coalescer)로 보냈다. 코울레서는 휘발성 물질 제거 도중 증기에 실린 중합체를 제거하였다. 코울레서를 나오는 깨끗한 증기 흐름은 일련의 열 교환기를 통해 부분적으로 응축되었다. 2-상 혼합물은 분리 드럼으로 들어갔다. 응축된 용매 및 단량체가 정제되고 (이는 전술한 재순환 흐름임) 반응 공정에 재-사용되었다. 대부분 프로필렌 및 에틸렌을 함유하는, 분리 드럼을 떠나는 증기를 블럭 플레어(block flare)로 보내어 태웠다. 전술한 공정에 따라 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체가 본 발명의 프로필렌 알파 올레핀 공중합체를 위해 사용될 수 있다.

[0181] 프로필렌-에틸렌 공중합체(P/E-1부터 P/E-4) 및 SEBS의 배합물을 하케 레오코드 9000 토크 레오미터(Haake Rheocord 9000 Rheometer)에서 한데 건조 배합하였다. 배합 도중 온도는 210℃였다. 배합 도중, 1000 ppm의 어가녹스 1010 및 1000 ppm의 어가포스 168의 산화방지제 패키지를 가하였다. 레오미터 상의 토크 측정이 안정한 상태에 도달할 때까지 상기 성분의 배합을 약 5 내지 10 분 동안 계속하였다. 다음, 혼합물을 믹싱 보울로부터 꺼내어 210℃ 및 100 내지 300 p.s.i.의 압력에서 1-2 밀리미터 두께의 판으로 압축-성형하였다. 그 후 판을 즉시 꺼내고, 25℃로 설정된 또 다른 금형 내에 삽입하여 약 3 내지 5 분 동안 약 100 내지 300 psi의 압력에서 즉시 냉각시켰다. 성형된 판을 주위 조건(23℃, 50% 상대 습도)에서 적어도 2일 동안 숙성시켰다. 배합물 조성을 표 I에 요약한다.

[0182] 숙성된 판을 다음과 같이 기계적 시험을 위해 준비하였다:

[0183] 응력-변형 시험:

[0184] 기계적 측정을 위한 견본을 22.25 밀리미터의 초기 게이지 길이 및 4.8 밀리미터의 초기 폭을 갖는 시료를 이용하여 ASTM D1708(미세인장 기하학)에 따라 제조하였다. 견본을 유압식 그립으로 붙들고, 이어서 시료가 파열될 때까지 500%/분(111.25 밀리미터/분)의 변형율로 잡아당겨, 인스트론(Instron)(모델 5564)을 이용하는 인장에서 인장 시험을 수행하였다. 파열 시 신장율(%)은 크로스헤드 배치의 변화를 22.25 밀리미터의 초기 그립 간격으로 나누고 100%를 곱하여 수득하였다. 인장 탄성율(2% 할선)은 0%로부터 2% 신장율에 해당하는 응력까지 연장된 선의 기울기로 수득하였다. 응력은 힘을, 시료 기하학의 가장 좁은 부분에서의 단면적(4.8 밀리미터 폭에 초기 시료 두께를 곱함)으로 나눔으로써 계산되었다. 인장 강도는 실험 초기에 게이지 길이(4.8 밀리미터)의 가장 좁은 부분의 단면적으로 표준화한 파열 시 힘으로 측정되었다. 인장 성질을 표 I에 요약한다.

표 I

[0185] 배합물 및 대조군의 인장 성질

실시예 #	A:B	A	B	2% 할선 인장 탄성율 (MPa)	파열 시 신장율 (%)	인장 강도 (MPa)
SEBS 대조	0:100	-	G-1657	4.4	970	13.0
CS 1-1	10:90	P/E-1	G-1657	5.8	810	10.0
CS 1-2	20:80	P/E-1	G-1657	5.0	870	13.0
CS 1-3	50:50	P/E-1	G-1657	-	-	-
P/E-1 대조	100:0	P/E-1	-	71.8	887	24.4
Ex 1-1	10:90	P/E-2	G-1657	2.5	930	10.0
Ex 1-2	20:80	P/E-2	G-1657	5.4	960	12.0
Ex 1-3	50:50	P/E-2	G-1657	13.6	980	16.0
Ex 1-4	70:30	P/E-2	G-1657	16.4	1100	19.0

P/E-2 대조	100:0	P/E-2	-	21.8	935	19.4
Ex 2-1	30:70	P/E-3	G-1657	5.7	960	14.0
Ex 2-2	50:50	P/E-3	G-1657	9.1	970	16.0
Ex 2-3	70:30	P/E-3	G-1657	17.4	900	15.0
P/E-3 대조	100:0	P/E-3	-	27	940	19
Ex 3-1	30:70	P/E-4	G-1657	4.3	1000	10.0
Ex 3-2	50:50	P/E-4	G-1657	4.4	1070	11.0
Ex 3-3	70:30	P/E-4	G-1657	7.2	1250	11.0
P/E-4 대조	100:0	P/E-4	-	7.3	1130	12
CS 2-1	30:70	RCPP	G-1657	5.1	820	17.5
CS 2-2	50:50	RCPP	G-1657	100	540	11.9
CS 2-3	70:30	RCPP	G-1657	300	680	19
RCPP 대조	100:0	RCPP	-	510	30	790

[0186] 표 I에서 알 수 있듯이, 비교용 배합물 CS 1-1 내지 CS 2-3은 필요한 신장율을 제공하지 못했다. 또한, 표 I에서 알 수 있듯이, P/E-2, 3 및 4를 가지고 제조된 배합물은 SEBS가 배합물 조성의 50 중량% 미만을 구성할 때, 에틸렌으로부터 유래된 5.7 중량% 단위를 갖는 랜덤 프로필렌 에틸렌 공중합체로 제조된 비교용 배합물보다 훨씬 더 낮은 인장 탄성율을 가졌다. 바람직하게는, 본 발명에 의해 나타난 인장 탄성율(2% 할선)은 20 MPa 미만, 바람직하게는 17 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 15 MPa 미만, 더 더욱 바람직하게는 13 MPa 미만, 가장 바람직하게는 10 MPa 미만, 일부 구현예에서는 8 MPa 미만이었다.

[0187] 전술한 바와 같은 1 내지 2 밀리미터 두께의 판을 시험하여 탄성 성능을 결정하였다. 탄성 성능 시험은 다음과 같이 수행되었다:

[0188] 탄성 성능은 2-순환 이력현상 측정법을 이용하여 측정되었다. 미세인장 견본을 500%/분의 변형율에서 소정의 변형(100, 200, 300, 400 또는 500%)까지 연신시키고, 0% 변형까지 되돌린 다음, 양의 부하가 측정될 때까지 연신시켰다. 두 번째 연신(0.05 MPa) 도중 부하의 상기 시작에 해당하는 변형을 순간 변형으로 하였다. 100% 변형 2-순환 시험의 경우, 첫 번째 연신 및 수축에 대한 30% 변형에서의 응력을 측정하였다. 첫 번째 수축 도중 수축 응력 대 30% 변형에서 첫 번째 수축 도중 연신 응력의 비에 100을 곱한 값이 R로 정의된다 (수학식 2 참조).

수학식 2

[0189] $R = \{\sigma(\varepsilon=30\%, \text{수축})\}/\{\sigma(\varepsilon=30\%, \text{연신})\} \times 100\%$

[0190] R은 이력현상의 측정이다. R의 한계가 1일 때, 30% 변형에서의 수축력은 30% 변형에서의 연신력과 동일하다. R의 값이 0인 것은 30% 변형에서 수축력이 없음을 나타낸다. R은 바람직하게는 적어도 20%, 더욱 바람직하게는 적어도 25%, 더 더욱 바람직하게는 적어도 40%, 가장 바람직하게는 적어도 50%이다.

[0191] 다양한 변형에서의 순간 변형에 대한 값을 포함하는 탄성 성능 시험의 결과를 하기 표 II에 나타낸다.

표 II

[0192] 탄성 성능 (다양한 변형 적용 후 순간 변형)

배합물	A:B	A	B	순간 변형 (%)					100% 변형 적용 시 R
				100% 변형 적용	200% 변형 적용	300% 변형 적용	400% 변형 적용	500% 변형 적용	
SEBS 대조	0:100	-	G-1657	7	15	23	30	35	73
CS 1-1	10:90	P/E-1	G-1657	6	16	26	-	49.8	67
CS 1-2	20:80	P/E-1	G-1657	8	16	29	39.7	65	62
CS 1-3	50:50	P/E-1	G-1657	10	22	38	64	119	-
P/E-1 대조	100:0	P/E-1	-	39	110	170	250	319	0
Ex 1-1	10:90	P/E-2	G-1657	7	16	22	36	42	68
Ex 1-2	20:80	P/E-2	G-1657	8	16	27	40	53	62
Ex 1-3	50:50	P/E-2	G-1657	10.5	23	50	82	116	31
Ex 1-4	70:30	P/E-2	G-1657	10	35	74	124	175	25

P/E-2 대조	100:0	P/E-2	-	12.1	50.5	89	144	200	12
Ex 2-1	30:70	P/E-3	G-1657	9	18	28	43	64	55
Ex 2-2	50:50	P/E-3	G-1657	9	19.3	34	56	81	43
Ex 2-3	70:30	P/E-3	G-1657	10	22.4	47	83	110	30
P/E-3 대조	100:0	P/E-3	-	9	17	28	46	69	19
Ex 3-1	30:70	P/E-4	G-1657	9	18	23	34	46	59
Ex 3-2	50:50	P/E-4	G-1657	9	20	25	36.5	49	52
Ex 3-4	70:30	P/E-4	G-1657	10	19	28	42	57	45
P/E-4 대조	100:0	P/E-4	-	9	-	-	-	-	37
CS 2-1	30:70	RCPP	G-1657	7	19	40	83	133	57
CS 2-2	50:50	RCPP	G-1657	16	31	105	197	270	0
CS 2-3	70:30	RCPP	G-1657	54	134	222	316	410	0
RCPP 대조	100:0	RCPP	-	74	167	261	355	449	0

[0193] 표 I에서 알 수 있듯이, 비교용 배합물 CS 1-1 내지 CS 2-3은 필요한 파열 시 신장율을 제공하지 못하였다 (즉, 어느 것도 900%를 초과하는 파열 시 신장율을 제공하지 못했다). 더 나아가서, 실시예 CS 2-1, CS 2-2 및 CS 2-3은 모두 500% 2-순환 이력현상 시험 후 120%를 초과하는 순간 변형 값을 나타냈다. 그러한 성질은 이들 조성물을 현재의 스티렌 블럭 공중합체 조성물의 탄성 성능을 요구하는 높은 변형의 적용에 사용하기 불리하게 만든다.

[0194] 표 II에서 알 수 있듯이, 보다 높은 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 배합물은 70:30 내지 30:70의 다양한 성분 A:B 배합 비에서 우수하게 기능하였다. 적어도 22 J/g의 융합열을 갖는 보다 낮은 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 포함하는 배합물(P/E-2 및 P/E-3)은 배합물의 50 중량% 미만의 수준으로 사용될 경우 더욱 탄성이었다 (즉 보다 낮은 순간 변형 값을 나타냄).

도면의 간단한 설명

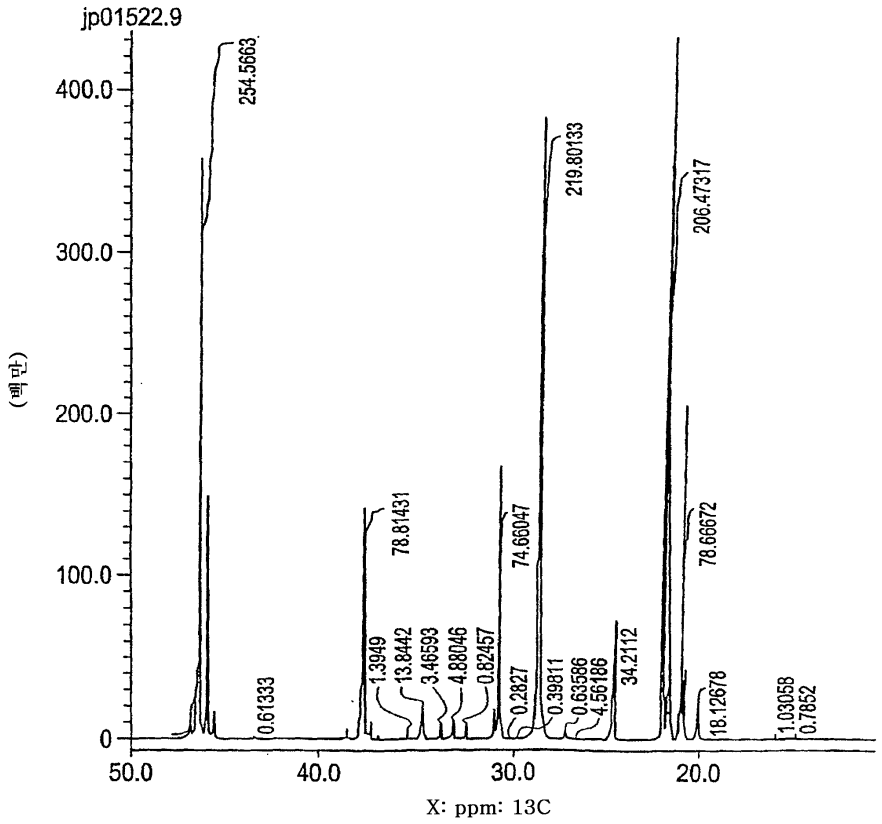
[0034] 도 1은 실시예에 기재된 프로필렌-에틸렌 공중합체와 유사한 프로필렌-에틸렌 공중합체(촉매 A와 유사한 활성화된 비-메탈로센, 금속 중심을 가진, 헤테로아릴 리간드 촉매로 제조된)의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보여준다.

[0035] 도 2는 도 1과 동일한 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보여준다. 그러나, 이 스펙트럼은 약 14.6 및 15.7 ppm에서 레지오-에러(regio-error)를 더욱 분명하게 보여주기 위해서, 도 1에 비하여 확장된 Y-축 눈금으로 나타낸다.

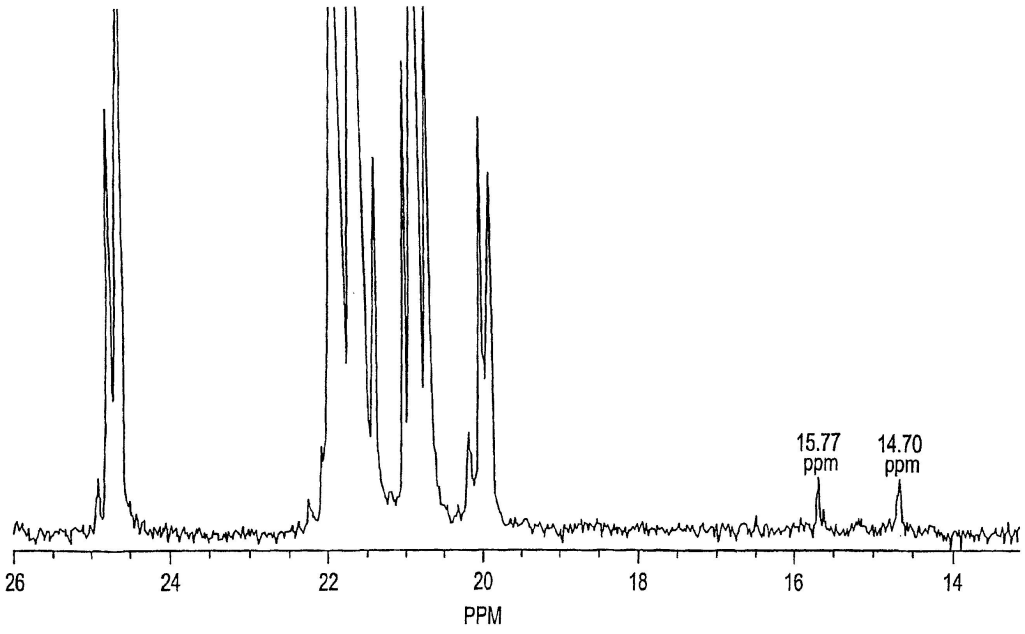
[0036] 도 3은 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 보여준다. 본 도면은 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우 15 ppm 주위의 영역에서 레지오-에러 피크가 없음을 보여준다.

도면

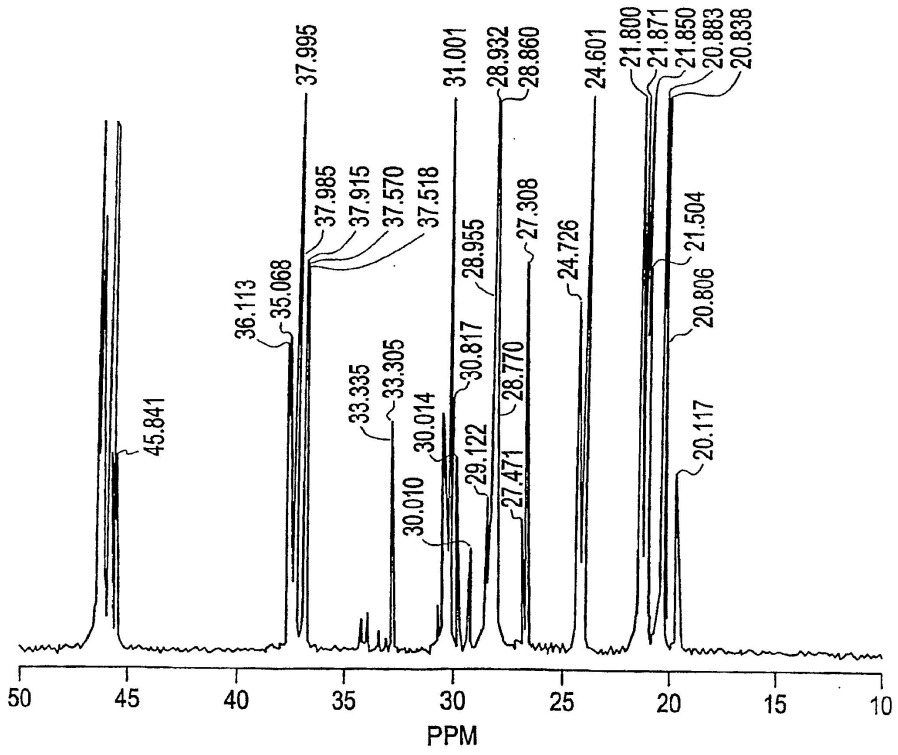
도면1


jp01522.9
400.0
300.0
200.0
100.0
0
(백만)
254.5663
219.80133
206.47317
78.81431
78.66672
74.66047
34.2112
18.12678
1.03058
0.7852
0.61333
1.3949
13.8442
3.46593
4.88046
0.82457
0.2827
0.39811
0.63586
4.56186
50.0
40.0
30.0
20.0
X: ppm: 13C

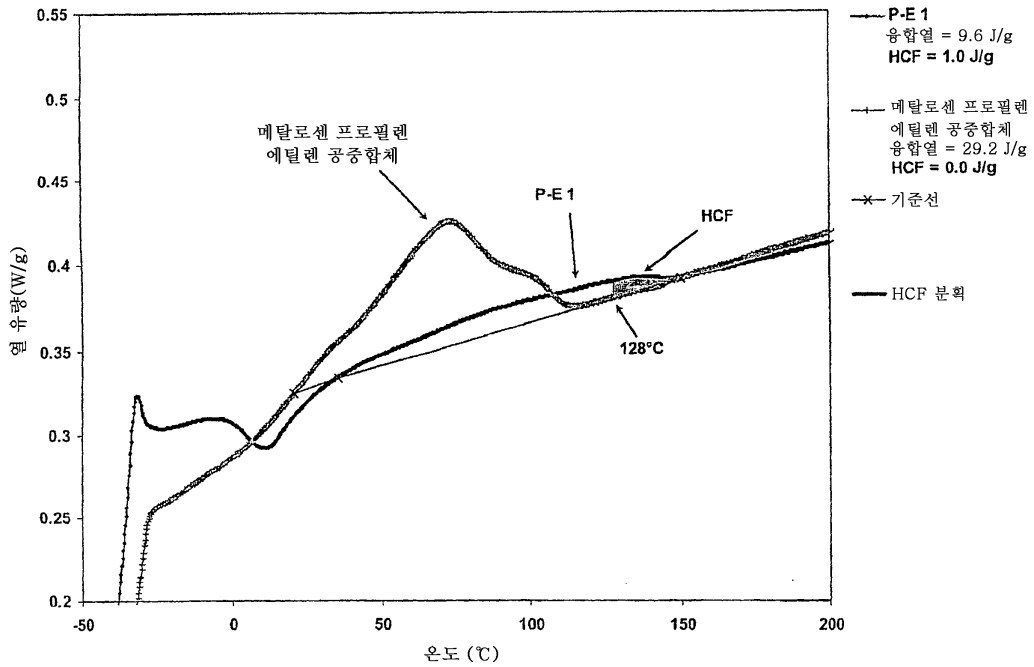
도면2


15.77
ppm
14.70
ppm
26
24
22
20
18
16
14
PPM

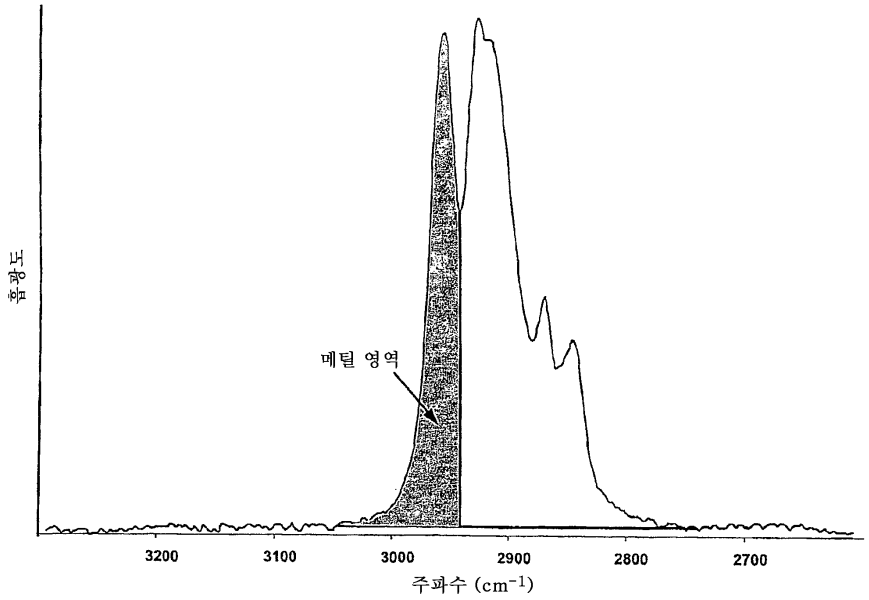
도면3


37.995
31.001
28.932
28.860
24.601
21.800
21.871
21.850
20.883
20.838
37.985
37.915
37.570
37.518
28.955
27.308
24.726
21.504
36.113
35.068
30.817
28.770
20.806
45.841
33.335
33.305
30.014
29.122
27.471
20.117
30.010
50
45
40
35
30
25
20
15
10
PPM

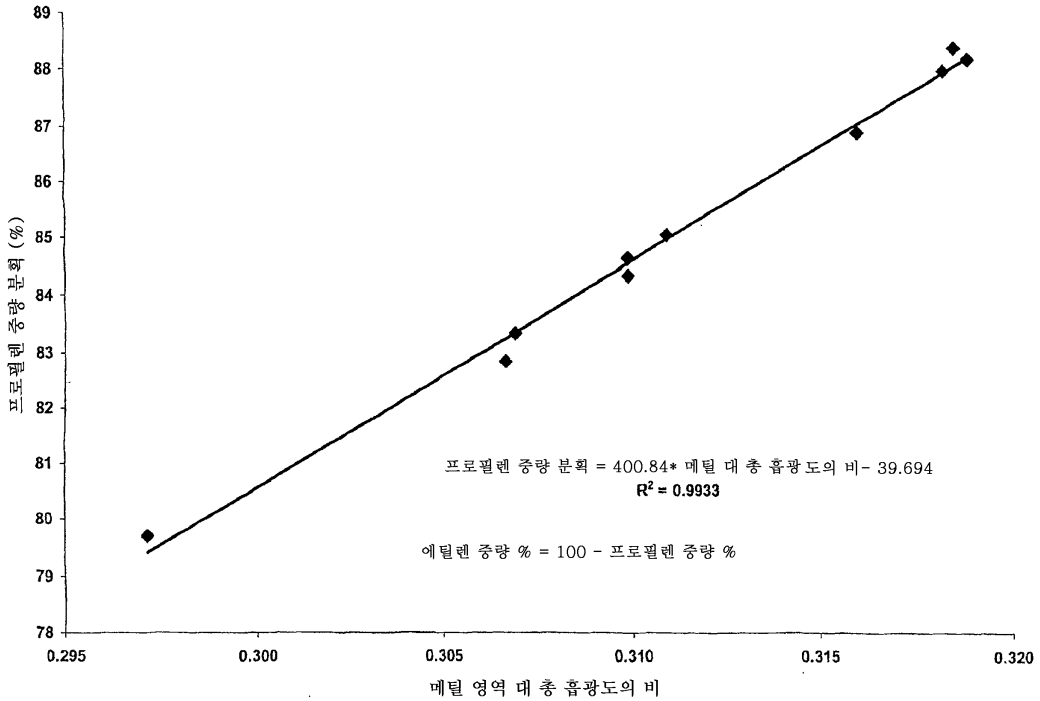
도면4


0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
열 유량(W/g)
메탈로센 프로필렌
에틸렌 공중합체
P-E 1
HCF
128°C
-50
0
50
100
150
200
온도 (℃)
P-E 1
융합열 = 9.6 J/g
HCF = 1.0 J/g
메탈로센 프로필렌
에틸렌 공중합체
융합열 = 29.2 J/g
HCF = 0.0 J/g
기준선
HCF 분획

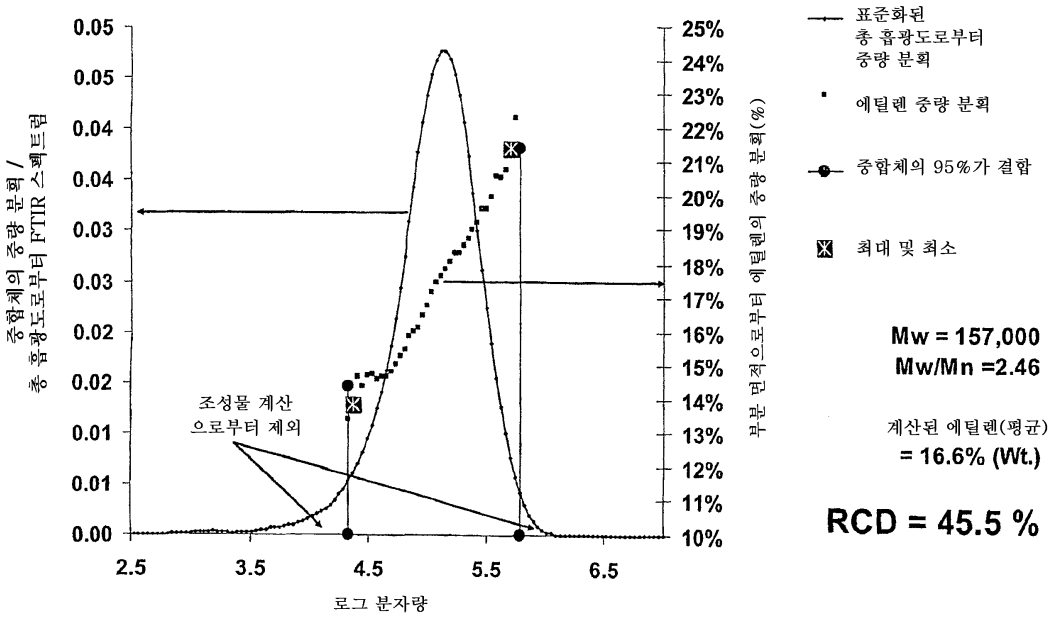
도면5


흡광도
메틸 영역
3200
3100
3000
2900
2800
2700
주파수 (cm-1)

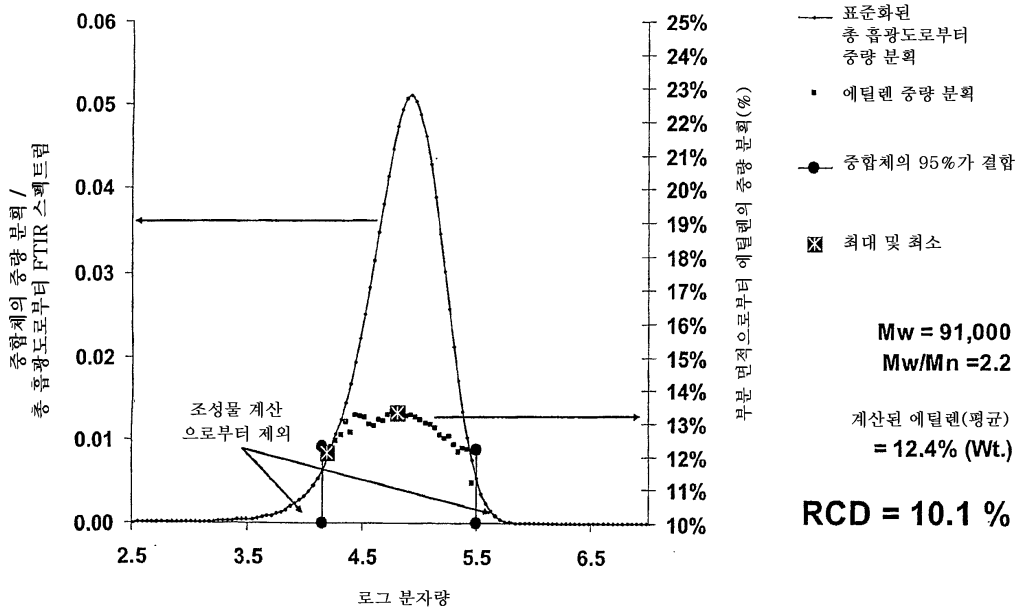
도면6


89
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
78
프로필렌 중량 분획 (%)
프로필렌 중량 분획 = 400.84* 메틸 대 총 흡광도의 비- 39.694
R2 = 0.9933
에틸렌 중량 % = 100 - 프로필렌 중량 %
0.295
0.300
0.305
0.310
0.315
0.320
메틸 영역 대 총 흡광도의 비

도면7


0.05
0.05
0.04
0.04
0.03
0.03
0.02
0.02
0.01
0.01
0.00
25%
24%
23%
22%
21%
20%
19%
18%
17%
16%
15%
14%
13%
12%
11%
10%
2.5
3.5
4.5
5.5
6.5
로그 분자량
중합체의 중량 분획 / 총 흡광도로부터 FTIR 스펙트럼
부분 면적으로부터 에틸렌의 중량 분획(%)
조성물 계산 으로부터 제외
표준화된 총 흡광도로부터 중량 분획
에틸렌 중량 분획
중합체의 95%가 결합
최대 및 최소
Mw = 157,000
Mw/Mn =2.46
계산된 에틸렌(평균)
= 16.6% (Wt.)
RCD = 45.5 %

도면8


0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
25%
24%
23%
22%
21%
20%
19%
18%
17%
16%
15%
14%
13%
12%
11%
10%
2.5
3.5
4.5
5.5
6.5
로그 분자량
중합체의 중량 분획 / 총 흡광도로부터 FTIR 스펙트럼
부분 면적으로부터 에틸렌의 중량 분획(%)
조성물 계산 으로부터 제외
표준화된 총 흡광도로부터 중량 분획
에틸렌 중량 분획
중합체의 95%가 결합
최대 및 최소
Mw = 91,000
Mw/Mn =2.2
계산된 에틸렌(평균)
= 12.4% (Wt.)
RCD = 10.1 %