



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월27일
 (11) 등록번호 10-1413315
 (24) 등록일자 2014년06월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 23/04 (2006.01) C09J 123/08 (2006.01)
 C08F 295/00 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7021049
- (22) 출원일자(국제) 2006년03월15일
 심사청구일자 2011년03월15일
- (85) 번역문제출일자 2007년09월14일
- (65) 공개번호 10-2007-0119637
- (43) 공개일자 2007년12월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/009852
- (87) 국제공개번호 WO 2006/102150
 국제공개일자 2006년09월28일
- (30) 우선권주장
 60/718,000 2005년09월16일 미국(US)
 PCT/US2005/008917 2005년03월17일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2004204058 A*
 US05798420 A
 US20040081795 A1
 WO1998049211 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 카르자라, 테레사, 피.
 미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 만데빌라 코트 56
 알박, 세림
 미국 77584 텍사스주 펄랜드 스타라이트 베이 스트리트 11316
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 6 항

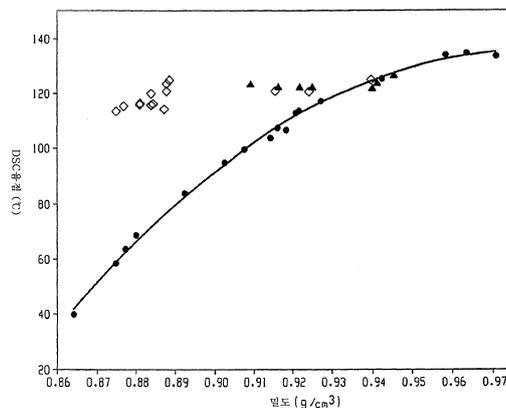
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체로부터 제조된 접착제 및표지 조성물**

(57) 요약

본 발명의 접착제 조성물은 (i) 1종 이상의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체, (ii) 1종 이상의 접착부여제, 및 (iii) 임의로 1종 이상의 첨가제, 예컨대 가소제, 왁스 및 향산화제를 포함한다. 바람직하게, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 용점 T_m (°C), 및 밀도 d (g/cm³)를 갖고, T_m 및 d 의 수치는 관계식 $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ 에 대응한다. 본 발명의 조성물은 비교적 높은 SAFT 온도를 가지며, 핫멜트 접착제, 감압 접착제, 및 열가소성 표지 페인트에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

디엘, 찰스, 에프.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 듀베리 드라이브
119

칭, 윤와, 윌슨

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈마리 레인
104

리키, 신티아, 엘.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 카르네이션 스트
리트 315

특허청구의 범위

청구항 1

(i) (a) 1.7 내지 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 용점 T_m (°C), 및 밀도 d (g/cm³)를 갖고, T_m 및 d 의 수치가 하기 관계식

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$$

에 대응하거나, 또는

(b) 1.7 내지 3.5의 M_w/M_n 을 갖고, 용융열 ΔH (J/g), 및 가장 큰 DSC 피크와 가장 큰 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차이로 정의되는 차이량 ΔT (°C)을 가지며, ΔT 및 ΔH 의 수치가 하기 관계식

$$0 \text{ 초과 } 130 \text{ J/g 이하의 } \Delta H \text{의 경우 } \Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

$$130 \text{ J/g 초과와 } \Delta H \text{의 경우 } \Delta T \geq 48^\circ\text{C}$$

을 갖고, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5 중량% 이상을 사용하여 결정되고, 중합체의 5 중량% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우 CRYSTAF 온도는 30°C이거나, 또는

(c) 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축 성형 필름으로 측정된 300% 변형률 및 제1 언로딩 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)을 갖고, 밀도 d (g/cm³)를 가지며, Re 및 d 의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 가교상을 갖지 않을 경우 하기 관계식

$$Re > 1481 - 1629(d)$$

을 충족하거나, 또는

(d) TREF를 사용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 상기 분획물이 동일 온도 구간에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)을 갖고 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐)이거나, 또는

(e) 25°C에서의 저장 모듈러스 $G'(25^\circ\text{C})$ 및 100°C에서의 저장 모듈러스 $G'(100^\circ\text{C})$ 를 갖고, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비가 1:1 내지 9:1인

1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체; 및

(ii) 1종 이상의 점착부여제

를 포함하는 조성물.

청구항 2

(i) (a) 0.5 이상 1 이하의 블록 지수를 갖는, TREF를 사용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물, 또는

(b) 0 초과 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 1.3 초과와 분자량 분포 M_w/M_n

을 갖는 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 및

(ii) 1종 이상의 점착부여제

를 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 TREF를 사용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 상기 분획물이 동일 온도 구간에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)을 갖고 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체

몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐)인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 25°C에서의 저장 모듈러스 $G'(25^\circ\text{C})$ 및 100°C에서의 저장 모듈러스 $G'(100^\circ\text{C})$ 를 갖고, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비가 1:1 내지 9:1인 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 핫멜트 접착제 조성물, 감압 접착제 조성물, 또는 열가소성 표지 조성물인 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 다분산 블록 수 분포 및 다분산 블록 크기 분포를 갖는 것인 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

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

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물, 상기 조성물의 제조 방법, 및 핫멜트 접착제, 감압 접착제 및 열가소성 표지 조성물과 같은 용도에서 상기 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 접착제는 표면 부착에 의해 고체 물질 (예를 들어, 피착제 또는 기판)을 함께 고정할 수 있는 물질이다. 접착제는 고대부터 폭넓게 사용되어 왔다. 고고학자들은 기원전 4000년으로 거슬러 올라가 바빌론에서 및 기원전 1500년 내지 1000년 이집트에서 접착제로서 사용되었던 물질의 증거를 발견하였다. 최초의 접착제 특허는 어류로부터 제조된 아교에 대한 것으로 영국에서 약 1750년에 허여되었다. 그 후, 천연 고무, 동물의 뼈, 어류, 전분, 유단백질 또는 카세인을 사용한 접착제에 대한 특허가 허여되었다. 19세기 후반부터 합성 접착제의 개발은 많은 합성 접착제, 예컨대 니트로셀룰로스, 페놀-포름알데히드 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 비스말레이미드 수지, 폴리실록산, 폴리클로로프렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리시아노아크릴레이트, 핫멜트 접착제, 및 감압 접착제를 생성시켰다.

- [0003] 감압 접착제 (PSA)는 일반적으로 피착체에 접착을 시키는데 필요한 압력이 적용되는 경우 피착체에 결합하는 접착 물질이다. PSA는 영구적이거나 또는 제거가능할 수 있다. 재부착성 (removable) PSA는 포스트-잇 노트와 같은 임시고정 (repositionable) 용도에 폭넓게 사용되어 왔다. 감압 접착제는 일반적으로 중합체, 점착부여제 및 오일을 기재로 한다. 일부 통상적인 PSA는 중합체, 예컨대 천연 고무, 합성 고무 (예를 들어, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR) 및 SIS), 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 및 폴리-알파-올레핀을 기재로 한다. PSA는 유성, 수성, 또는 핫멜트 시스템일 수 있다.
- [0004] 주변 온도에서의 핫멜트 접착제는 일반적으로 용융물로 가열되어 냉각 및 응고시 피착체 또는 기관을 함께 고정할 수 있는 고체 물질이다. 일부 용도에서, 결합된 기관은 기관이 열을 견딜 수 있는 경우 핫멜트 접착제를 재용융시킴으로써 탈착될 수 있다. 핫멜트 접착제는 종이 제품, 포장재, 적층 목재 판넬, 부엌 조리대, 차량, 테이프, 라벨, 및 일회용 기저귀, 병원 패드, 여성 위생 냅킨 및 수술 커튼과 같은 각종 일회용 물품에 사용될 수 있다. 이들 핫멜트 접착제는 일반적으로 중합체, 점착부여제, 및 왁스를 기재로 한다. 일부 통상적인 핫멜트 접착제는 에틸렌 기재 반결정질 중합체, 예컨대 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 (EVA) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 스티렌 블록 공중합체 (SBC), 예컨대 스티렌-이소프렌-스티렌 (SIS) 공중합체 및 스티렌-부타디엔-스티렌 (SBS) 공중합체, 에틸렌 에틸 아크릴레이트 공중합체 (EEA), 및 폴리우레탄 반응성 접착제 (PUR)를 비롯한 중합체 성분을 기재로 한다. 핫멜트 접착제의 한 바람직한 특성은 액체 담체의 부재이며, 이로 인해 용매 제거와 관련하여 비용이 드는 과정이 배제된다.
- [0005] 중합체, 점착부여제 및 임의로 적어도 충전제 또는 안료를 함유하는 일부 조성물은 열가소성 표지 조성물로서 사용될 수 있다. 중합체는 실란-개질 석유 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 아택틱 폴리프로필렌, 카르복시-개질 탄화수소 수지, 에스테르-개질 탄화수소 수지, 폴리올레핀 공중합체, 또는 이들의 조합물일 수 있다.
- [0006] 각종 핫멜트 접착제, 감압 접착제, 및 도로 페인트의 이용가능성에도 불구하고, 개선된 특성을 갖는 새로운 접착제 조성물에 대한 필요성이 여전히 존재한다.
- [0007] 발명의 개요
- [0008] 상기 필요성은 본 발명의 다양한 측면에 의해 충족될 수 있다. 한 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 및 점착부여제를 포함하는 접착제 조성물에 관한 것이다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 용점 T_m (°C), 및 밀도 d (g/cm³)를 가지며, T_m 및 d 의 수치는 하기 관계식에 대응한다:
- [0009] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$.
- [0010] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 을 갖고, 용융열 ΔH (J/g), 및 가장 큰 DSC 피크와 가장 큰 CRYSTAF 피크 간의 온도차로서 정의되는 차이량 ΔT (°C)을 특징으로 하며, ΔT 와 ΔH 의 수치는 하기 관계식을 갖는다:
- [0011] 0 초과 130 J/g 이하의 ΔH 의 경우 $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,
- [0012] 130 J/g 초과인 ΔH 의 경우 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,
- [0013] 여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되며, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우 CRYSTAF 온도는 30°C이다.
- [0014] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축 성형 필름을 사용하여 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%) 및 밀도 d (g/cm³)를 특징으로 하며, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 실질적으로 가교상을 갖지 않을 경우 Re 와 d 의 수치는 하기 관계식을 충족한다:
- [0015] $Re > 1481-1629(d)$, $Re > 1491-1629(d)$, $Re > 1501-1629(d)$ 또는 $Re > 1511-1629(d)$.
- [0016] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 TREF를 사용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 갖고 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및

공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐)을 특징으로 한다.

- [0017] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 25°C에서 저장 모듈러스, $G'(25^\circ\text{C})$, 및 100°C에서 저장 모듈러스, $G'(100^\circ\text{C})$ 를 가지며, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비율은 약 1:1 내지 약 9:1이다.
- [0018] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 TREF를 사용하여 분별 시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 상기 분획물은 약 0.5 이상 약 1 이하의 블록 지수를 갖는다.
- [0019] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는다.
- [0020] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물은 핫멜트 접착제, 감압 접착제, 또는 열가소성 표지 조성물이다.
- [0021] 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체에서의 α -올레핀은 스티렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 노르보르넨, 1-데센, 1,5-헥사디엔 또는 이들의 조합물이다.
- [0022] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 조성물에서의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 약 500 내지 약 500,000의 수평균 분자량 M_n 을 갖는다.
- [0023] 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정시 약 1 내지 약 5000 g/10 분, 약 2 내지 약 2000 g/10 분, 또는 약 5 내지 약 1500 g/10 분 범위의 용융 지수를 갖는다. 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정시 약 0.1 내지 약 2000 g/10 분 범위의 용융 지수를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정시 약 1 내지 약 1500 g/10 분, 약 2 내지 약 1000 g/10 분, 또는 약 5 내지 약 500 g/10 분 범위의 용융 지수를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 측정시 약 5 내지 약 50 g/10 분, 또는 약 10 내지 약 30 g/10 분 범위의 용융 지수를 갖는다.
- [0024] 한 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 전체 밀도는 약 0.85 내지 0.88 g/cc 또는 약 0.86 내지 0.875 g/cc이다.
- [0025] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 조성물 중 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 범위는 총 조성물의 약 10 중량% 내지 약 50 중량%이다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 총 조성물의 약 15 중량% 내지 약 30 중량%이다.
- [0026] 특정 실시양태에서, 접착제 조성물 중 점착부여제의 양은 총 조성물의 약 5 중량% 내지 약 70 중량%이다. 특정 실시양태에서, 점착부여제는 총 조성물의 약 20 중량% 내지 약 70 중량%로 존재한다.
- [0027] 특정 실시양태에서, 점착부여제는 1종 이상의 천연 및 개질 수지; 천연 또는 개질 로진의 글리세롤 또는 펜타에리트리톨 에스테르; 천연 테르펜의 공중합체 또는 삼원 공중합체; 폴리테르펜 수지 또는 수소화 폴리테르펜 수지; 페놀 개질 테르펜 수지 또는 이의 수소화 유도체; 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 수지 또는 이의 수소화 유도체; 방향족 탄화수소 수지 또는 이의 수소화 유도체; 방향족 개질 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 수지 또는 이의 수소화 유도체; 또는 이들의 조합물이다. 점착부여제가 지방족 탄화수소 수지일 경우 5개 이상의 탄소 원자를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 점착부여제는 80°C 이상의 R&B 연화점을 갖는다.
- [0028] 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 접착제 조성물은 가소제, 오일, 왁스, 향산화제, UV 안정화제, 착색제 또는 안료, 충전제, 유동 보조제, 커플링제, 가교제, 계면활성제, 용매, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 포함한다. 특정 실시양태에서, 첨가제는 가소제, 예컨대 광유, 액체 폴리부텐, 또는 이들의 조합물이다.
- [0029] 특정 실시양태에서, 조성물은 추가로 왁스, 예컨대 석유 왁스, 저분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 합성 왁스, 폴리올레핀 왁스, 밀랍, 식물성 왁스, 콩 왁스, 야자 왁스, 초 왁스, 또는 25°C 초과 용점을 갖는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 왁스는 약 400 내지 약 6,000 g/몰의 수평균 분자량을 갖는 저분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌이다. 왁스는 총 조성물의 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 또는 20 중량% 내지 약 40 중량%로 존재할 수 있다.

적 용어 "중합체"는, 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체" 및 "혼성중합체"를 포괄한다.

- [0056] "혼성중합체"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 의미한다. 일반적 용어 "혼성중합체"는 용어 "공중합체" (2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨) 및 용어 "삼원공중합체" (3종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨)를 포함한다. 혼성중합체는 또한, 4종 이상의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 포괄한다.
- [0057] 용어 "에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체"는 일반적으로, 에틸렌과 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀을 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 몰분율을 차지하며, 즉 에틸렌은 전체 중합체의 약 50 몰% 이상으로 포함된다. 보다 바람직하게는, 에틸렌은 약 60 몰% 이상, 약 70 몰% 이상, 또는 약 80 몰% 이상으로 포함되며, 전체 중합체의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀인 하나 이상의 다른 공단량체를 포함한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 약 80 몰% 초과와 에틸렌 함량 및 전체 중합체의 약 10 내지 약 15 몰%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 몰%의 옥텐 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 저수율로 또는 소량으로 또는 화학 공정의 부산물로서 생성된 것을 포함하지 않는다. 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 1종 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 제조된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하고, 흔히 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분으로 포함된다.
- [0058] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 α -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 블록 혼성중합체, 바람직하게는 멀티블록 혼성중합체 또는 공중합체이다. 용어 "혼성중합체" 및 "공중합체"는 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.
- [0059] $(AB)_n$
- [0060] 식 중, n 은 1 이상, 바람직하게는 1 초과와 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 또는 이보다 큰 정수이고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내고, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지형 또는 실질적으로 별형 방식과 대비되는 실질적으로 선형 방식으로 연결된다. 다른 실시양태에서, A 블록 및 B 블록은 중합체 쇄를 따라 무작위로 분포된다. 다시 말하자면, 블록 공중합체는 통상적으로 하기와 같은 구조를 갖지 않는다:
- [0061] AAA---AA-BBB---BB
- [0062] 또다른 실시양태에서, 블록 공중합체는 통상적으로 상이한 공단량체를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B 각각은 블록 내에서 실질적으로 무작위로 분포되는 단량체 또는 공단량체를 갖는다. 다시 말하자면, 블록 A 및 블록 B 모두는 상이한 조성의 2개 이상의 서브-세그먼트 (또는 하위-블록), 예컨대 실질적으로 블록의 나머지와 상이한 조성을 갖는 텅 세그먼트를 포함하지 않는다.
- [0063] 멀티블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 중합체 중량을 기준으로 약 95 중량% 초과, 바람직하게는 약 98 중량% 초과와 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 다시 말하자면, 경질 세그먼트 중 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체의 함량)은 중합체 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 세그먼트는 전부 또는 실질적으로 전부 에틸렌으로 구성된다. 반면에, "연질" 세그먼트는 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체의 함량)이 중합체 중량을 기준으로 약 5 중량% 초과, 바람직하게는 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과, 또는 약 15 중량% 초과인 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 연질 세그먼트 중 공단량체 함량은 약 20 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 약 30 중량% 초과, 약 35 중량% 초과, 약 40 중량% 초과, 약 45 중량% 초과, 약 50 중량% 초과, 또는 약 60 중량% 초과일 수 있다.
- [0064] 연질 세그먼트는 종종 블록 혼성중합에서 블록 혼성중합체 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 블록 혼성중합체 총 중량의 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 85 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 존재할 수 있다. 경질 세그먼트는 이와 역으로 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량% 및 경질 세그먼트 중량%는 DSC 또는 NMR로부터 취득된 데이터를 기준으로 계산될 수 있다. 이러한 방법 및 계산은 콜린 엘.피. 산(Colin L.P. Shan), 로니 하즈리트(Lonnie Hazlitt) 등의 이름으로 2006년 3월 15일

에 출원되고 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)에 양도된 명칭 "에틸렌/ α -올레핀 블록 혼성중합체"의 계류중인 미국 특허출원 일련번호 (공시될 경우 삽입), 대리인 사건번호 제385063-999558호 (이의 개시는 전체가 본원에 참고로 도입됨)에 개시된다.

- [0065] 용어 "결정질"은, 사용되는 경우, 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 1차 전이 온도 또는 결정 용점 (T_m)을 갖는 중합체를 지칭한다. 이 용어는 용어 "반결정질"과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "비정질"은 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 결정 용점이 없는 중합체를 지칭한다.
- [0066] 용어 "멀티블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 구역 또는 세그먼트를 포함하는 중합체, 즉 벤던트 또는 그래프트 방식이라기 보다는 중합된 에틸렌 관능기에 대하여 말단 대 말단 연결된 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화의 양, 이러한 조성의 중합체에 기인하는 미세결정 크기, 입체 규칙성 (tacticity)의 유형 또는 정도 (이소택틱 또는 신디오택틱), 자리 (regio)-규칙성 또는 자리-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 초-분지화 (hyper-branching)를 비롯한 분지화의 양, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성이 상이하다. 멀티블록 공중합체는 특이한 공중합체 제조 방법으로 인한 특이한 다분산 지수 (PDI 또는 M_w/M_n)의 분포, 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 한다. 보다 구체적으로는, 연속식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.7 내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 바람직하게 갖는다. 배치식 방법 또는 반-배치식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.0 내지 2.9, 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 갖는다.
- [0067] 하기 기재에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관 없이 근사치이다. 이들은 1%, 2%, 5%, 또는 때로는 10 내지 20%만큼 다를 수 있다. 하한 (R^L) 및 상한 (R^U)을 갖는 수치 범위가 개시되어 있는 경우, 상기 범위내에 포함되는 임의의 수치가 구체적으로 개시되는 것이다. 구체적으로, 범위내의 하기 수치가 구체적으로 개시되는 것이다: $R = R^L + k*(R^U - R^L)$ (여기서, k 는 1% 증분의 1% 내지 100% 범위의 변수이다. 즉, k 는 1% 증분의 1% 내지 100% 범위의 변수이고, 즉 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%임). 또한, 상기에 정의된 바와 같이 2개의 R 수치로 정의되는 임의의 수치 범위 역시 구체적으로 개시되는 것이다.
- [0068] 본 발명의 실시양태는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 및 접착부여제 수지를 포함하는 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 각종 용도, 특히 특정 수준의 접착력이 요구되는 경우에 적합한 고유한 특성을 갖는다. 적합한 용도의 일부 비제한적 예에는 핫멜트 접착제, 감압 접착제, 및 열가소성 표지 조성물 등이 포함된다. 바람직하게, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 하나 이상의 연질 블록 및 하나 이상의 경질 블록을 포함하는 멀티블록 공중합체이다.
- [0069] 일부 실시양태에서, 조성물의 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)는 90°F (32°C) 이상, 110°F (43°C) 이상, 130°F (54°C) 이상, 또는 150°F (66°C) 이상이다. SAFT는 조성물의 서비스 온도 상한의 척도이며, 본원에 참고로 도입된 ASTM D4498에 기재된 방법에 의해 결정될 수 있다. 추가 실시양태에서, 조성물은 약 100 N/dm 이상의 180° 박리 접착력을 갖는다. 조성물의 180° 박리 접착력은 본원에 참고로 도입된 프레셔 센서티브 테이프 카운실 (PSTC)-1에 기재된 방법을 사용하여 마일라(Mylar)에 스테인레스강을 결합시킴으로써 측정될 수 있다.
- [0070] 다른 실시양태에서, 접착제 조성물은 조성물에 용매 또는 과량의 가소제를 포함시킬 필요없이 조성물을 가공하는 것이 용이하도록 저 용융 점도를 갖는다. 조성물의 용융 점도는 본원에 참고로 도입된 약 350°F (177°C)에서의 ASTM D3236에 따라 적절한 스펀들을 사용하여 브룩필드 점도계에 의해 측정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물의 용융 점도는 ASTM D3236에 따라 측정시 약 177°C에서 20,000 cps 미만, 또는 177°C에서 약 10,000 cps 미만, 또는 177°C에서 약 5,000 cps 미만이다.
- [0071] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체
- [0072] 본 발명의 실시양태에 사용된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 (또한 "본 발명의 혼성중합체" 또는 "본 발명의 중합체"라고도 지칭됨)는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 α -올레핀 공단량체를 중합 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위의 멀티블록 또는 세그먼트 (블록 혼성중합체), 바람직하게는 멀티블록 공중합체를 특징으로 한다. 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 하기 하나 이상의 측면을 특징으로

로 한다.

[0073] 일면에서, 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, M_w/M_n 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 하나 이상의 용점 (T_m) ($^{\circ}C$) 및 밀도 (d) (g/cm^3)를 가지며, 이들 변수의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응한다.

[0074] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$,

[0075] 바람직하게는 $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$,

[0076] 보다 바람직하게는 $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$.

[0077] 이러한 용점/밀도 관계를 도 1에 나타내었다. 밀도의 감소에 따라 용점이 낮아지는 에틸렌/ α -올레핀의 전형적인 랜덤 공중합체와 달리, 본 발명의 혼성중합체 (마름모로 나타냄)는, 특히 밀도가 약 0.87 g/cc 내지 약 0.95 g/cc일 때 밀도에 대해 실질적으로 독립적인 용점을 나타낸다. 예를 들어, 이러한 중합체의 용점은 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 110 $^{\circ}C$ 내지 약 130 $^{\circ}C$ 의 범위이다. 일부 실시양태에서, 이러한 중합체의 용점은 밀도 범위가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 115 $^{\circ}C$ 내지 약 125 $^{\circ}C$ 의 범위이다.

[0078] 또다른 면에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 α -올레핀을 중합된 형태로 포함하고, 최대 시차 주사 열량 측정법 ("DSC") 피크의 온도 - 최고 결정화 분석 분별 ("CRYSTAF") 피크의 온도로서 정의되는 ΔT ($^{\circ}C$), 및 용융열 ΔH (J/g)을 특징으로 하며, ΔT 와 ΔH 는 130 J/g 이하의 ΔH 에 대해 하기와 같은 관계식을 만족한다.

[0079] $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0080] 바람직하게는 $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$,

[0081] 보다 바람직하게는 $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$.

[0082] 또한, ΔH 가 130 J/g를 초과하는 경우, ΔT 는 48 $^{\circ}C$ 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정하고 (즉, 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 나타내어야 함), 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30 $^{\circ}C$ 이고, ΔH 는 용융열 (J/g)의 수치이다. 보다 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 10% 이상을 함유한다. 도 2는 본 발명의 중합체 뿐만 아니라 비교예에 대해 플롯팅한 데이터를 나타낸다. 적분 피크 면적 및 피크 온도는 기기 제작사에 의해 제공된 컴퓨터화 도면 프로그램으로 계산한다. 랜덤 에틸렌 옥텐 비교 중합체에 대해 나타낸 대각선은, 수학적 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 에 상응한다.

[0083] 또다른 면에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, 온도 상승 용출 분별 ("TREF")을 이용하여 분별시 40 $^{\circ}C$ 내지 130 $^{\circ}C$ 에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 공단량체 물 함량이, 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 물 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10% 이상 높은 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체 (들)을 갖고 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 물 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의 M_w/M_n 또한 블록 혼성중합체의 M_w/M_n 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 경우의 10 중량% 이내이다.

[0084] 또다른 면에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름에서 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 (Re) (%)에 의해 특성화되고, 밀도 (d) (g/cm^3)를 가지며, 여기서 Re 및 d 의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 가교상을 실질적으로 포함하지 않을 때 하기 관계식을 만족한다.

[0085] $Re > 1481 - 1629(d)$;

[0086] 바람직하게는 $Re \geq 1491 - 1629(d)$;

[0087] 보다 바람직하게는 $Re \geq 1501 - 1629(d)$;

- [0088] 더욱 더 바람직하게는 $Re \geq 1511 - 1629(d)$.
- [0089] 도 3은, 본 발명의 특정 혼성중합체 및 통상의 랜덤 공중합체로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 동일한 밀도에서, 본 발명의 혼성중합체는 실질적으로 보다 높은 탄성 회복률을 갖는다.
- [0090] 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 10 MPa 초과인 인장 강도, 바람직하게는 11 MPa 이상의 인장 강도, 보다 바람직하게는 13 MPa 이상의 인장 강도를 갖고/거나, 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600% 이상, 보다 바람직하게는 700% 이상, 매우 바람직하게는 800% 이상, 가장 매우 바람직하게는 900% 이상의 과단 신장률을 갖는다.
- [0091] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, (1) 저장 모듈러스 비율 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ 가 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고/거나; (2) 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 특히 60% 미만, 50% 미만, 또는 40% 미만으로부터 0%까지이다.
- [0092] 또다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 또는 50% 미만이다. 바람직하게는, 혼성중합체의 70°C 압축 영구변형률이 40% 미만, 30% 미만, 20% 미만이고, 약 0%까지 감소할 수 있다.
- [0093] 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 85 J/g 미만의 용융열을 갖고/거나, 100 lb/ft^2 (4800 Pa) 이하, 바람직하게는 50 lb/ft^2 (2400 Pa) 이하, 특히 5 lb/ft^2 (240 Pa) 이하, 또한 0 lb/ft^2 (0 Pa)만큼 낮은 펠렛 블록화 강도를 갖는다.
- [0094] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, 50 몰% 이상의 에틸렌을 중합된 형태로 포함하고, 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 또는 60% 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50% 미만이며 0%에 가깝게 감소한다.
- [0095] 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 프와송(Poisson) 분포보다는 슈츠-플로리(Schultz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 공중합체는 다분산 블록 분포 및 다분산 블록 크기 분포 양쪽 모두를 가지며, 가장 가능한 블록 길이 분포를 갖는 것을 또한 특징으로 한다. 바람직한 멀티블록 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 4개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 공중합체이다. 보다 바람직하게는, 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 5개, 10개 또는 20개 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함한다.
- [0096] 공단량체 함량은, 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며 핵자기공명 ("NMR") 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 또한, 비교적 넓은 TREF 곡선을 갖는 중합체 또는 중합체의 블렌드의 경우에는, 먼저 TREF를 사용하여 중합체를 각각 용출 온도 범위가 10°C 이하인 분획물로 분별한다. 즉, 각각의 용출된 분획물은 10°C 이하의 수집 온도 창을 갖는다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록 혼성중합체는 비교용 혼성중합체의 상응하는 분획물보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 하나 이상의 분획물을 갖는다.
- [0097] 또다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 (즉, 2개 이상의 블록) 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 (개별 분획물을 수집 및/또는 단리하지는 않음) 피크 (분자 분획물만은 아님)를 가지며, 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개 시 적외선 분광법에 의해 예측되는 공단량체 함량을 갖고, 평균 공단량체 몰 함량이 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 동일한 용출 온도에서의 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크의 평균 공단량체 몰 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10% 이상 높고, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)을 갖고 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)이 블록 혼성중합체의 경우의 10% 이내에 있는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의 M_w/M_n 또한 블록화된 혼성중합체의 M_w/M_n 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 경우의 10% 이내이다. 반치전폭 (FWHM) 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율 $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은 T_1 과 T_2 사이의 곡선 아래의 면적으로서 정의되고, 여기서 T_1 및 T_2 는 ATREF 피크 높이를 2로 나눈 후 기준선에 수평인 선 (ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을

다음으로써 ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다. 공단량체 함량에 대한 보정 곡선은 랜덤 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용하여, NMR로부터의 공단량체 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적비를 플롯팅함으로써 얻어진다. 이러한 적외선 방법에서는, 보정 곡선이 관심있는 동일한 공단량체 유형에 대해 얻어진다. 본 발명의 중합체의 TREF 피크의 공단량체 함량은 그의 TREF 피크의 FWHM 메탈 : 메틸렌 면적비 $[CH_3/CH_2]$ 를 사용하여 상기와 같은 보정 곡선을 참조로 하여 측정될 수 있다.

[0098] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며 핵자기공명 (NMR) 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록화된 혼성중합체는 상응하는 비교용 혼성중합체에 비해 보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는다.

[0099] 바람직하게는, 에틸렌과 1-옥텐의 혼성중합체에서, 블록 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이 $(-0.2013)T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임).

[0100] 도 4는, 에틸렌과 1-옥텐의 블록 혼성중합체의 실시양태를 도표로 도시한 것이며, 여러 비교용 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체 (랜덤 공중합체)에 대한 공단량체 함량 대 TREF 용출 온도의 플롯을 $(-0.2013)T + 20.07$ 을 나타내는 선 (실선)에 맞추었다. 수학적 선 $(-0.2013)T + 21.07$ 의 선은 점선으로 도시하였다. 또한, 본 발명의 여러 블록 에틸렌/1-옥텐 블록 혼성중합체의 분획물에 대한 공단량체 함량을 도시하였다. 모든 블록 혼성중합체 분획물이 동등한 용출 온도에서의 선에 비해 현저히 높은 1-옥텐 함량을 가졌다. 이러한 결과는 본 발명의 혼성중합체의 특징이며, 이는 결정질 및 비결정질 특성 양쪽 모두를 갖는 중합체 사슬내의 차별화된 블록의 존재에 의한 것으로 여겨진다.

[0101] 도 5는, 하기에서 논의되는 실시예 5 및 비교예 F*의 중합체 분획물에 대한 TREF 곡선 및 공단량체 함량을 도표로 나타낸 것이다. 두 중합체에 대해 40°C 내지 130°C, 바람직하게는 60°C 내지 95°C에서 용출되는 피크를 세 부분으로 분별하였으며, 각 부분은 10°C 미만의 온도 범위에서 용출되었다. 실시예 5에 대한 실제 데이터를 삼각형으로 나타내었다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성중합체에 대한 적절한 보정 곡선을 구축할 수 있고, 동일한 단량체를 갖는 비교용 혼성중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균일한 촉매 조성물을 사용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 획득된 TREF 값에 맞는 비교용으로 사용할 수 있음을 인지할 수 있다. 본 발명의 혼성중합체는 동일한 TREF 용출 온도에서 보정 곡선으로부터 측정된 값보다 큰, 바람직하게는 5% 이상 큰, 보다 바람직하게는 10% 이상 큰 공단량체 몰 함량을 특징으로 한다.

[0102] 본원에 기재된 상기한 면 및 특성들 이외에, 본 발명의 중합체는, 하나 이상의 추가의 특징을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 일면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 공단량체 몰 함량이, 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10%, 15%, 20% 또는 25% 이상 높은 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)을 갖고 블록화된 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의 M_w/M_n 또한 블록화된 혼성중합체의 M_w/M_n 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록화된 혼성중합체의 경우의 10% 이내이다.

[0103] 바람직하게는, 상기 혼성중합체는, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm³이고, 보다 특별하게는 중합체가 약 1 몰% 초과 공단량체를 갖고, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이 $(-0.1356)T + 13.89$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는 $(-0.1356)T + 14.93$ 의 양 이상, 가장 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상인, 에틸렌과 1종 이상의 α -올레핀의 혼성중합체이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 ATREF 용출 온도의 수치임).

[0104] 바람직하게는, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm³인 혼성중합체, 보다 특별하게는 중합체가 약 1 몰% 초과 공단량체를 갖는 중합체의 경우, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이 $(-0.2013)T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상인, 에틸렌과 1종 이상의 α -올레핀의 혼성중합체이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의

피크 ATREF 용출 온도의 수치임).

- [0105] 또다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40℃ 내지 130℃에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 공단량체 함량이 약 6 몰% 이상인 모든 분획물이 약 100℃ 초과 용점을 갖는 것을 특징으로 한다. 공단량체 함량이 약 3 몰% 내지 약 6 몰%인 분획물에 대하여, 모든 분획물은 약 110℃ 이상의 DSC 용점을 갖는다. 보다 바람직하게는, 1 몰% 이상의 공단량체를 갖는 상기 중합체 분획물은 하기 수학적식에 상응하는 DSC 용점을 갖는다.
- [0106] $T_m \geq (-5.5926)(\text{분획물 중 공단량체의 몰\%}) + 135.90$.
- [0107] 또다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40℃ 내지 130℃에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, ATREF 용출 온도가 약 76℃ 이상인 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학적식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0108] 용융열 (J/g) $\leq (3.1718)(\text{ATREF 용출 온도 (}^\circ\text{C)}) - 136.58$.
- [0109] 본 발명의 블록 혼성중합체는, TREF 증분을 이용하여 분별시 40℃ 내지 130℃에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 40℃ 내지 약 76℃ 미만의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학적식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0110] 용융열 (J/g) $\leq (1.1312)(\text{ATREF 용출 온도 (}^\circ\text{C)}) + 22.97$.
- [0111] **적외선 검출기에 의해 측정된 ATREF 피크 공단량체 조성**
- [0112] TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차르(Polymer Char, 스페인 발렌시아 소재)로부터 입수가 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정할 수 있다 (<http://www.polymerchar.com/>).
- [0113] 검출기의 "조성 모드"에는 측정 센서 (CH₂) 및 조성 센서 (CH₃) (2800 내지 3000 cm⁻¹의 영역내의 고정된 좁은 밴드 적외선 필터)가 장착되어 있다. 측정 센서는 중합체 상의 메틸렌 (CH₂) 탄소 (이는 용액 중의 중합체 농도와 직접 관련됨)를 검출하며, 조성 센서는 중합체의 메틸 (CH₃)기를 검출한다. 조성 신호 (CH₃)를 측정 신호 (CH₂)로 나눈 것의 수학적 비율은 측정된 용액 중 중합체의 공단량체 함량에 민감하고, 그의 반응은 공지된 에틸렌 알파-올레핀 공중합체 표준물에 의해 보정된다.
- [0114] 검출기는 ATREF 기기와 함께 사용시, TREF 공정 동안 용출된 중합체의 농도 (CH₂) 및 조성 (CH₃) 신호 반응 양쪽 모두를 제공한다. 중합체 특이적 보정은, 공지된 공단량체 함량 (바람직하게는 NMR에 의해 측정됨)에 의해 중합체에 대한 CH₃ 대 CH₂의 면적비를 측정함으로써 얻을 수 있다. 중합체의 ATREF 피크의 공단량체 함량은, 개별 CH₃ 및 CH₂ 반응에 대한 면적비의 기준 보정 (즉, 면적비 CH₃/CH₂ 대 공단량체 함량)을 적용함으로써 예측할 수 있다.
- [0115] 피크의 면적은, 적절한 기준선을 적용하여 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 반응을 적분한 후 반치전폭 (FWHM) 계산치를 사용하여 계산할 수 있다. 반치전폭 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율 [CH₃/CH₂]을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은 T₁과 T₂ 사이의 곡선 아래의 면적으로서 정의되고, 여기서 T₁ 및 T₂는 ATREF 피크 높이를 2로 나눈 후 기준선에 수평인 선 (ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을 그음으로써 ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다.
- [0116] 이러한 ATREF-적외선 방법에서 중합체의 공단량체 함량을 측정하기 위해 적외선 분광법을 적용하는 것은, 하기 참조 문헌에 기재된 바와 같은 GPC/FTIR 시스템의 경우와 원칙적으로 유사하다: 문헌 [Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform

infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers", Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100.]; 및 [Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170.] (이들 두 문헌 모두 전체가 본원에 참고로 도입됨).

[0117] 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 (ABI), 및 약 1.3 초과 분자량 분포 (M_w/M_n)를 특징으로 한다. 평균 블록 지수 (ABI)는 5°C 증분으로 20°C 내지 110°C 에서 제조용 TREF에서 얻어진 각각의 중합체 분획물에 대한 블록 지수 ("BI")의 중량평균이다.

[0118]
$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0119] 식 중, BI_i 는 제조용 TREF에서 얻어진 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 i 번째 분획물에 대한 블록 지수이고, w_i 는 i 번째 분획물의 중량%이다.

[0120] 각각의 중합체 분획물에 대해, BI는 하기 2개의 수학적 식 (두 식 모두 동일한 BI값을 제공함) 중 하나로 정의된다.

[0121]
$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0122] 식 중, T_X 는 i 번째 분획물에 대한 분취 ATREF 용출 온도 (바람직하게는 켈빈으로 나타냄)이고, P_X 는 상기와 같이 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 i 번째 분획물에 대한 에틸렌 몰분율이다. P_{AB} 는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 (분별진)의 에틸렌 몰분율이다. T_A 및 P_A 는 순수한 "경질 세그먼트" (혼성중합체의 결정질 세그먼트를 지칭함)에 대한 ATREF 용출 온도 및 에틸렌 몰분율이다. 근사적으로, "경질 세그먼트"에 대한 실제 값이 이용가능하지 않은 경우, T_A 및 P_A 값은 고밀도 폴리에틸렌 단독 중합체에 대한 값으로 설정된다. 본원에서 수행된 계산의 경우, T_A 는 372켈빈, P_A 는 1이다.

[0123] T_{AB} 는, 에틸렌 몰분율이 P_{AB} 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 용출 온도이다. T_{AB} 는 하기 수학적 식으로부터 계산할 수 있다.

[0124]
$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

[0125] 식 중, α 및 β 는 다수의 공지 랜덤 에틸렌 공중합체를 사용한 계산에 의해 결정될 수 있는 2개의 상수이다. α 및 β 는 기기에 따라 달라질 수 있음에 주목하여야 한다. 또한, 관심있는 중합체 조성에 의해 및 또한 분획물에 대한 유사한 적절한 분자량 범위로 보정 곡선을 생성할 필요가 있다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 얻어지는 경우, 이러한 효과는 본질적으로 무시할만하다. 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체는 하기 관계식을 만족한다.

[0126]
$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[0127] T_{X0} 는, 에틸렌 몰분율이 P_X 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다. T_{X0} 는, $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 로부터 계산할 수 있다. 역으로, P_{X0} 는, ATREF 온도가 T_X (이는 $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 로부터 계산할 수 있음)인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰분율이다.

[0128] 각각의 제조용 TREF 분획물에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한 중량평균 블록 지수 (ABI)를 계산할 수 있다. 일부 실시양태에서, ABI는 0 초과 약 0.3 미만이거나, 또는 약 0.1 내지 약 0.3이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.3 초과 약 1.0 이하이다. 바람직하게는, ABI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위여야 한다. 일부 실시양태에서, ABI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.4의 범위이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.4 내지 약 1.0, 약 0.5 내지 약 1.0, 약 0.6 내지 약 1.0, 약 0.7 내지 약 1.0, 약 0.8 내지 약 1.0, 또는 약 0.9 내지 약 1.0의 범위이다.

- [0129] 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 또다른 특징은, 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 제조용 TREF에 의해 얻어질 수 있는, 블록 지수가 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하인 1종 이상의 중합체 분획물을 포함하고, 중합체의 분자량 분포 (M_w/M_n)이 약 1.3 초과라는 것이다. 일부 실시양태에서, 중합체 분획물은 약 0.6 초과 약 1.0 이하, 약 0.7 초과 약 1.0 이하, 약 0.8 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.9 초과 약 1.0 이하의 블록 지수를 갖는다. 다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 1.0 이하, 약 0.2 초과 약 1.0 이하, 약 0.3 초과 약 1.0 이하, 약 0.4 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.4 초과 약 1.0 이하이다. 또다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 0.5 이하, 약 0.2 초과 약 0.5 이하, 약 0.3 초과 약 0.5 이하, 또는 약 0.4 초과 약 0.5 이하이다. 또다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.2 초과 약 0.9 이하, 약 0.3 초과 약 0.8 이하, 약 0.4 초과 약 0.7 이하, 또는 약 0.5 초과 약 0.6 이하이다.
- [0130] 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체에 대하여, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 (1) 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 1.7 이상, 또는 2.0 이상, 가장 바람직하게는 2.6 이상, 최대치 5.0 이하, 보다 바람직하게는 최대치 3.5 이하, 특히 최대치 2.7 이하의 PDI; (2) 80 J/g 이하의 용융열; (3) 50 중량% 이상의 에틸렌 함량; (4) -25°C 미만, 보다 바람직하게는 -30°C 미만의 유리 전이 온도 (T_g), 및/또는 (5) 하나의, 또한 단일의 T_m 을 갖는다.
- [0131] 또한, 본 발명의 중합체는, 100°C 의 온도에서 $\log(G')$ 가 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되는 저장 모듈러스 (G')를, 단독으로 또는 다른 임의의 특성과 조합하여 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 0 내지 100°C 범위에서 온도의 함수로서의 비교적 균일한 저장 모듈러스를 가지며 (도 6에 나타냄), 이는 블록 공중합체의 특성으로, 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-8} 지방족 α -올레핀의 공중합체에 대해 지금까지는 알려지지 않았던 것이다. (이러한 맥락에서, 용어 "비교적 균일한"은 $\log G'$ (Pa)가 50 내지 100°C , 바람직하게는 0 내지 100°C 에서 한 자리 범위 미만으로 감소함을 의미한다.)
- [0132] 본 발명의 혼성중합체는, 90°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굴곡 모듈러스를 추가의 특징으로 할 수 있다. 별법으로, 본 발명의 혼성중합체는, 104°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 이상의 굴곡 모듈러스를 가질 수 있다. 이들은 90 mm^3 미만의 내마모도 (부피 손실)를 갖는 것을 특징으로 한다. 도 7은, 다른 공지된 중합체와 비교된 본 발명의 중합체의 굴곡 모듈러스에 대한 TMA (1 mm)를 나타낸다. 본 발명의 중합체는 다른 중합체에 비해 현저히 우수한 가요성-내열성 균형을 갖는다.
- [0133] 또한, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 10 g/10분, 0.5 내지 50 g/10분, 1 내지 30 g/10분, 1 내지 6 g/10분, 또는 0.3 내지 10 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.
- [0134] 중합체는 1,000 g/몰 내지 5,000,000 g/몰, 바람직하게는 1000 g/몰 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 10,000 g/몰 내지 500,000 g/몰, 특히 10,000 g/몰 내지 300,000 g/몰의 분자량 (M_w)을 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는, 0.80 내지 0.99 g/cm^3 , 바람직하게는 에틸렌 함유 중합체에 대해 0.85 g/cm^3 내지 0.97 g/cm^3 일 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cm^3 또는 0.867 내지 0.910 g/cm^3 의 범위이다.
- [0135] 중합체의 제조 방법은 하기 특허 출원에 개시되어 있다: 미국 가출원 제60/553,906호 (2004년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,937호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,939호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/5662938호 (2005년 3월 17일 출원됨); PCT 출원 제PCT/US2005/008916호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제PCT/US2005/008915호 (2005년 3월 17일 출원됨); 및 동 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원됨) (이들 모두 전체가 본원에 참고로 도입됨). 예를 들어, 이러한 한가지 방법은, 에틸렌 및 임의로는 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합 조건 하에,
- [0136] a. 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,
- [0137] b. 촉매 (A)의 공단량체 혼입 지수의 90% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만의 공단

양체 혼입 지수를 갖는 제2 올레핀 중합 촉매, 및

[0138]

c. 사슬 이동제

[0139]

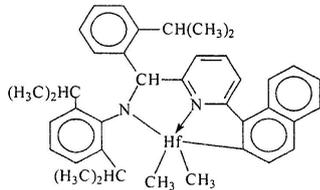
를 조합하여 형성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

[0140]

대표적 촉매 및 사슬 이동제는 하기와 같다.

[0141]

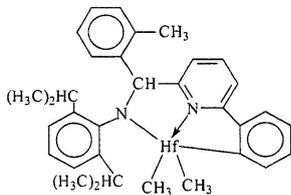
촉매 (A1): WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024 (2003년 5월 2일자 출원) 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸.



[0142]

[0143]

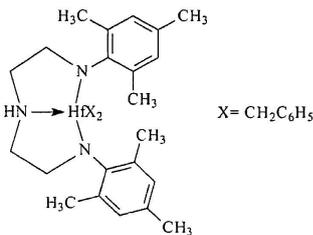
촉매 (A2): WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024 (2003년 5월 2일자 출원) 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸.



[0144]

[0145]

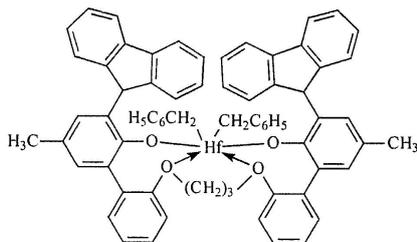
촉매 (A3): 비스[N,N'-(2,4,6-트리(메틸)페닐)아미도]에틸렌디아민]하프늄 디벤질.



[0146]

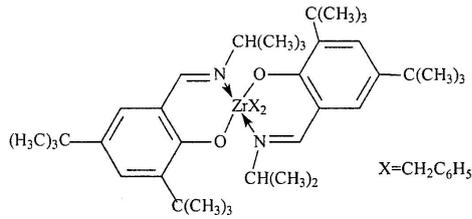
[0147]

촉매 (A4): 실질적으로 US-A-2004/0010103의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일 지르코늄 (IV) 디벤질.



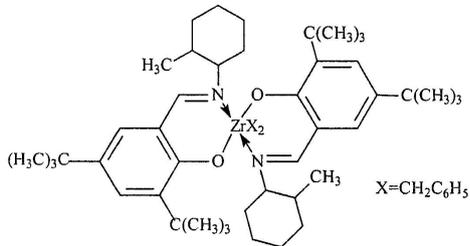
[0148]

[0149] **촉매 (B1):** 1,2-비스-(3,5-디-*t*-부틸페닐렌)(1-(*N*-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



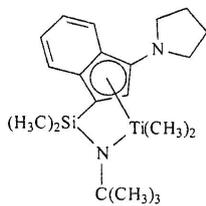
[0150]

[0151] **촉매 (B2):** 1,2-비스-(3,5-디-*t*-부틸페닐렌)(1-(*N*-(2-메틸시클로헥실)-이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



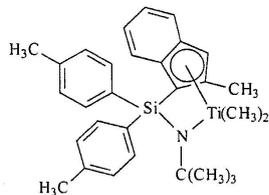
[0152]

[0153] **촉매 (C1):** 실질적으로 USP 6,268,444의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디메틸(3-*N*-피롤릴-1,2,3,3a,7a- η -인덴-1-일)실란티타늄 디메틸.



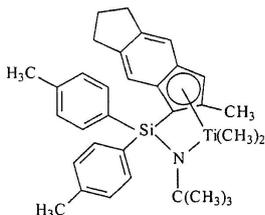
[0154]

[0155] **촉매 (C2):** 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a- η -인덴-1-일)실란티타늄 디메틸.



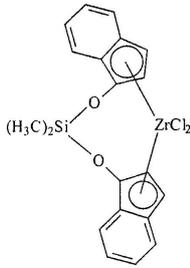
[0156]

[0157] **촉매 (C3):** 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a- η -s-인다센-1-일)실란티타늄 디메틸.



[0158]

[0159] **촉매 (D1):** 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능한 비스(디메틸디실록산)(인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드.



[0160]

[0161]

이동제: 사용된 이동제는 디에틸아연, 디(*i*-부틸)아연, 디(*n*-헥실)아연, 트리에틸알루미늄, 트리오ct알루미늄, 트리에틸갈륨, *i*-부틸알루미늄 비스(디메틸(*t*-부틸)실록산), *i*-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), *n*-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드), 비스(*n*-옥타데실)*i*-부틸알루미늄, *i*-부틸알루미늄 비스(디(*n*-펜틸)아미드), *n*-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-*t*-부틸페녹시드, *n*-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(*t*-부틸디메틸실록시드), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), *n*-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), *n*-옥틸알루미늄 비스(디메틸(*t*-부틸)실록시드, 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) 및 에틸아연 (*t*-부톡시드)를 포함한다.

[0162]

바람직하게는 상기 방법은, 상호전환이 불가능한 다수의 촉매를 사용하여, 블록 공중합체, 특히 멀티블록 공중합체, 바람직하게는 2종 이상의 단량체, 보다 특히 에틸렌과 C₃₋₂₀ 올레핀 또는 시클로올레핀, 가장 특별하게는 에틸렌과 C₄₋₂₀ α-올레핀의 선형 멀티블록 공중합체의 제조를 위한 연속식 용액 공정의 형태를 취한다. 즉, 촉매는 화학적으로 상이한 것이다. 연속식 용액 중합 조건 하에, 공정은 높은 단량체 전환율의 단량체 혼합물의 중합에 이상적으로 적합하다. 이들 중합 조건 하에, 사슬 이동제로부터 촉매로의 이동은 사슬 성장에 비해 유리해져서, 멀티블록 공중합체, 특히 선형 멀티블록 공중합체가 고효율로 형성된다.

[0163]

본 발명의 혼성중합체는, 종래의 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 블렌드 및 순차적 단량체 첨가, 유동성 촉매, 음이온 또는 양이온 리빙 중합 기술에 의해 제조된 블록 공중합체와 차별화될 수 있다. 특히, 동등한 결정화도 또는 모듈러스에서 동일한 단량체 및 단량체 함량을 갖는 랜덤 공중합체에 비해, 본 발명의 혼성중합체는 보다 우수한 (보다 높은) 내열성 (용점에 의해 측정됨), 보다 높은 TMA 침투 온도, 높은 고온 인장 강도 및/또는 높은 고온 비틀림 저장 모듈러스 (동적 기계적 분석에 의해 측정됨)를 갖는다. 동일한 단량체 및 단량체 함량을 갖는 랜덤 공중합체에 비해, 본 발명의 혼성중합체는 특히 승온에서 보다 낮은 압축 영구변형률, 보다 낮은 응력 완화율, 보다 높은 내크립성, 보다 높은 인열 강도, 보다 높은 블록화 내성, 보다 높은 결정화 (고화) 온도로 인한 보다 빠른 셋업, 보다 높은 회복률 (특히 승온에서), 보다 우수한 내마모성, 보다 높은 수축력, 및 보다 우수한 오일 및 충전제 허용성을 갖는다.

[0164]

본 발명의 혼성중합체는 또한, 특이한 결정화 및 분지화 분포 관계를 나타낸다. 즉, 본 발명의 혼성중합체는, 특히 동일한 단량체 및 단량체 농도를 함유하는 랜덤 공중합체 또는 중합체의 물리적 블렌드, 예컨대 동등한 전체 밀도에서의 고밀도 중합체와 저밀도 공중합체의 블렌드에 비해, 용융열의 함수로서의 CRYSTAF 및 DSC를 사용하여 측정된 최고 피크 온도 사이에서 비교적 큰 차이를 갖는다. 이러한 본 발명의 혼성중합체의 특이한 특징은 중합체 주쇄내의 블록 중의 특이한 공단량체 분포로 인한 것이다. 특히, 본 발명의 혼성중합체는 상이한 공단량체 함량을 갖는 교호 블록 (단독중합체 블록 포함)을 포함할 수 있다. 본 발명의 혼성중합체는 밀도 또는 공단량체 함량이 상이한 중합체 블록의 수 및/또는 블록 크기에 있어 슬츠-플로리형의 분포인 분포를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 혼성중합체는, 중합체 밀도, 모듈러스 및 형상에 대해 실질적으로 독립적인 특이한 피크 용점 및 결정화 온도를 또한 갖는다. 바람직한 실시양태에서, 중합체의 미세결정의 질서는, 심지어 1.7 미만, 또는 1.5 미만, 또한 1.3 미만까지의 PDI 값에서도 랜덤 또는 블록 공중합체와 구별가능한 특징적 구과 (spherulite) 및 라멜라를 나타낸다.

[0165]

또한, 본 발명의 혼성중합체는 블록화의 정도 또는 수준에 영향을 주는 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 즉, 촉매 및 이동제의 비율 및 유형 뿐만 아니라 중합 온도, 및 다른 중합 변수를 조절함으로써 각각의 중합체 블록 및 세그먼트의 길이 및 공단량체의 양을 변경할 수 있다. 이러한 현상의 놀라운 이점은, 블록화 정도가 증가됨에 따라 생성된 중합체의 광학 특성, 인열 강도 및 고온 회복 특성이 향상된다는 것의 발견이다. 특히, 중합체 중 평균 블록수가 증가함에 따라 투명도, 인열 강도 및 고온 회복 특성이 증가되면서, 헤이즈가 감소한다. 원하는 사슬 이동능 (낮은 정도의 사슬 종결에서의 높은 이동 비율)을 갖는 이동제와 촉매의 조합을

선택함으로써, 다른 형태의 중합체 종결이 효과적으로 억제된다. 따라서, 본 발명의 실시양태에 따른 에틸렌/ α -올레핀 공단량체 혼합물의 중합에서는 존재하더라도 매우 적은 β -수소화물 제거가 나타나고, 생성된 결정질 블록은 장쇄 분지를 갖지 않거나 거의 갖지 않으며, 매우 또는 실질적으로 완전히 선형이다.

[0166] 고도의 결정질 사슬 말단을 갖는 중합체를, 본 발명의 실시양태에 따라 선택적으로 제조할 수 있다. 엘라스토머 용도에서, 비정질 블록에 의해 종결된 중합체의 상대적 양을 감소시키면 결정질 영역에 대한 분자간 희석 효과가 감소한다. 이러한 결과는 수소 또는 다른 사슬 종결제에 대해 적절한 반응을 갖는 사슬 이동제 및 촉매를 선택함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로, 고도의 결정질 중합체를 생성시키는 촉매가, (예컨대 많은 공단량체 혼합, 자리-오류 또는 아택틱 중합체 형성에 의해) 보다 덜 결정질인 중합체 세그먼트를 생성시키는 촉매에 비해, (예컨대 수소의 사용에 의한) 사슬 종결에 대해 보다 영향받기 쉬운 경우, 고도의 결정질 중합체 세그먼트가 중합체의 말단 부분을 우세하게 차지한다. 생성된 말단기가 결정질일 뿐만 아니라, 종결에 따라 고도로 결정질인 중합체 형성 촉매 위치가 다시 한번 중합체 형성의 재개시를 위해 사용가능하다. 따라서, 초기에 형성된 중합체는 고도로 결정질인 또다른 중합체 세그먼트이다. 따라서, 생성된 멀티블록 공중합체의 양단 모두가 우세하게 고도로 결정질이다.

[0167] 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, 바람직하게는 에틸렌과 하나 이상의 C_3 - C_{20} α -올레핀의 혼성중합체이다. 에틸렌과 C_3 - C_{20} α -올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 혼성중합체는 C_4 - C_{18} 디올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 에틸렌과 중합하기에 유용한 적합한 불포화 공단량체로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠 등이 포함된다. 이러한 공단량체의 예로는, C_3 - C_{20} α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등이 포함된다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적합한 단량체로는, 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조시클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 나프텐계 성분 (예를 들어, 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로옥텐)이 포함된다.

[0168] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체를 사용할 수도 있다. 본원에서 사용된 올레핀은, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소계 화합물의 군을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀을 본 발명의 실시양태에서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은, 비닐계 불포화기를 함유하는 C_3 - C_{20} 지방족 및 방향족 화합물, 및 환식 화합물, 예컨대 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔 및 노르보르넨 (5번 및 6번 위치에서 C_1 - C_{20} 히드로카르빌 또는 시클로히드로카르빌기로 치환된 노르보르넨을 포함하나, 이에 제한되지는 않음)이다. 상기 올레핀들의 혼합물 뿐만 아니라 C_4 - C_{40} 디올레핀 화합물과 상기 올레핀의 혼합물도 포함된다.

[0169] 올레핀 단량체의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보르나디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥텐, C_4 - C_{40} 디엔 (1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하나, 이에 제한되지는 않음), 기타 C_4 - C_{40} α -올레핀 등이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특정 실시양태에서, α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 조합이다. 비닐기를 함유하는 임의의 탄화수소를 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있으나, 단량체의 분자량이 너무 높아짐에 따라 단량체 유용성, 비용 및 생성된 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거하는 능력과 같은 실용적 문제가 더욱 문제가 될 수 있다.

[0170] 본원에 기재된 중합 방법은, 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 비롯한 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 아주 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 혼성중합체는 본원의 교시에 따라 제조할 수 있다. 임의로는, 개선된 특성을 갖는 에틸렌, 스티렌 및 C_3 - C_{20} 알파 올레핀을 포함하는, 임의로는 C_4 - C_{20} 디엔을 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0171] 적합한 비공액 디엔 단량체는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 환식 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예로는, 직쇄 비환식 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 분지쇄 비환식 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로옥시넨의 혼합 이성질체, 단일 고리 치환식 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로데카디엔, 및 다중 고리 치환식 접합 및 다리결

합 고리 디엔, 예컨대 테트라히드로인덴, 메틸 테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. EPDM 제조에 전형적으로 사용되는 디엔 중, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리덴-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB) 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (HD)이다.

[0172] 본 발명에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는, 에틸렌, C₃-C₂₀ α-올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로는 하나 이상의 디엔 단량체의 엘라스토머 혼성중합체이다. 이러한 본 발명의 실시양태에 사용하기에 바람직한 α-올레핀은 화학식 CH₂=CHR* (식 중, R*은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기임)로 표시된다. 적합한 α-올레핀의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 α-올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌 기체의 중합체는 일반적으로 당업계에서 EP 또는 EPDM 중합체로서 지칭된다. 이러한 중합체, 특히 멀티블록 EPDM형 중합체를 제조하는 데 사용하기에 적합한 디엔은, 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비공액, 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 다환식 디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 및 5-부틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨이다.

[0173] 디엔 함유 중합체는, 보다 많은 또는 적은 양의 디엔 (존재하지 않는 경우 포함) 및 α-올레핀 (존재하지 않는 경우 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 후속적인 중합체 특성의 손실 없이 디엔 및 α-올레핀의 총량이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및 α-올레핀 단량체는 중합체 전반에 걸쳐 균일하게 또는 무작위로 혼입되기보다는 한가지 유형의 중합체 블록내에 우세하게 혼입되기 때문에, 이들이 보다 효과적으로 사용되고, 이어서 중합체의 가교 밀도가 보다 잘 조절될 수 있다. 이러한 가교가능 엘라스토머 및 경화물은 보다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복성을 비롯한 유리한 특성을 갖는다.

[0174] 일부 실시양태에서, 상이한 양의 공단량체가 혼입된 2종의 촉매에 의해 제조된 본 발명의 혼성중합체는, 그에 의해 형성된 블록의 중량비가 95:5 내지 5:95이다. 엘라스토머 중합체는 바람직하게는, 중합체의 총 중량을 기준으로 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 80%의 α-올레핀 함량을 갖는다. 보다 바람직하게는, 멀티블록 엘라스토머 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 40%의 α-올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는, 중량평균 분자량 (M_w)가 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 20,000 내지 350,000이고, 다분산도가 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3.0 미만이고, 무니(Mooney) 점도 (ML (1+4) 125℃)가 1 내지 250인 고분자량 중합체이다. 보다 바람직하게는, 이러한 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량 및 20 내지 35%의 α-올레핀 함량을 갖는다.

[0175] 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 그의 중합체 구조내에 1개 이상의 관능기가 혼입됨으로써 관능화될 수 있다. 관능기의 예로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산, 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산 무수물, 이들의 염 및 이들의 에스테르가 포함될 수 있다. 이러한 관능기는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체에 그래프팅될 수 있거나, 또는 에틸렌 및 임의의 추가의 공단량체와 공중합되어 에틸렌, 관능성 공단량체 및 임의로는 다른 공단량체(들)의 혼성중합체를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 관능기를 그래프팅하는 수단은, 예를 들어 미국 특허 제4,762,890호, 동 제4,927,888호 및 동 제4,950,541호에 기재되어 있으며, 이들 특허의 개시는 전체가 본원에 참고로 도입된다. 특히 유용한 하나의 관능기는 말레산 무수물이다.

[0176] 관능성 혼성중합체 중에 존재하는 관능기의 양은 달라질 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 1.0 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 이상의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재할 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 40 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재한다.

[0177] 다른 성분

[0178] 조성물은 점도, 접착 특성, 저장 수명, 안정성 및 비용의 개선 및/또는 조절을 목적으로 혼성중합체 이외에 1종 이상의 또다른 성분을 포함할 수 있다. 추가 성분의 비제한적 예에는 점착부여제, 가소제 (가소화 오일 또는 증량제 오일), 왁스, 향산화제, UV 안정화제, 착색제 또는 안료, 충전제, 유동 보조제, 커플링제, 가교제, 계면

활성제, 용매, 및 이들의 조합물이 포함된다. 점착제 조성물의 일부 성분은 본원에 둘 다 참고로 도입된 미국 특허 제5,750,623호 및 동 제5,143,968호에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본 발명의 실시양태에서 개질되어 또는 개질없이 사용될 수 있다.

[0179] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 점착부여제 또는 점착부여 수지 또는 점착부여제 수지를 포함할 수 있다. 점착부여제는 조성물의 특성, 예컨대 점탄성 특성 (예를 들어, 탄젠트 델타), 유연학적 특성 (예를 들어, 점도), 점착성 (즉, 달라붙는 능력), 감압성, 및 습윤 특성을 개질시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 점착부여제는 조성물의 점착성을 개선하는데 사용된다. 다른 실시양태에서, 점착부여제는 조성물의 점도를 감소시키는데 사용된다. 추가 실시양태에서, 점착부여제는 조성물을 감압 점착제로 만드는데 사용된다. 특정 실시양태에서, 점착부여제는 피착체 표면을 습윤화하고/하거나 피착체 표면에 대한 점착력을 개선하는데 사용된다.

[0180] 당업자에게 공지된 임의의 점착부여제가 본원에 개시된 점착제 조성물에 사용될 수 있다. 본원에 개시된 조성물에 적합한 점착부여제는 실온에서 고체, 반고체, 또는 액체일 수 있다. 점착부여제의 비제한적 예에는 (1) 천연 및 개질 로진 (예를 들어, 검 로진, 목재 로진, 톨유 (tall oil) 로진, 증류 로진, 수소화 로진, 이량체화 로진, 및 중합 로진); (2) 천연 및 개질 로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르 (예를 들어, 페일 (pale), 목재 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화 로진의 글리세롤 에스테르, 중합 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화 로진의 펜타에리트리톨 에스테르, 및 로진의 페놀-개질 펜타에리트리톨 에스테르); (3) 천연 테르펜의 공중합체 및 삼원 공중합체 (예를 들어, 스티렌/테르펜 및 알파 메틸 스티렌/테르펜); (4) 폴리테르펜 수지 및 수소화 폴리테르펜 수지; (5) 페놀 개질 테르펜 수지 및 이의 수소화 유도체 (예를 들어, 산성 매질에서 비시클릭 테르펜 및 페놀의 축합으로부터 생성된 수지 생성물); (6) 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 수지 및 이의 수소화 유도체 (예를 들어, 주로 올레핀 및 디올레핀으로 이루어진 단량체의 중합으로부터 생성된 수지); (7) 방향족 탄화수소 수지 및 이의 수소화 유도체; (8) 방향족 개질 지방족 또는 시클로지방족 탄화수소 수지 및 이의 수소화 유도체; 및 이들의 조합물이 포함된다. 조성물에서 점착부여제의 양은 조성물 총 중량의 약 5 내지 약 70 중량%, 약 10 내지 약 65 중량%, 또는 약 15 내지 약 60 중량%이다.

[0181] 다른 실시양태에서, 점착부여제는 로진 기재 점착부여제 (예를 들어, 플로리다주 잭슨빌 소재 아리조나 케미칼 (Arizona Chemical)의 아쿠아택(AQUATAC, 등록상표) 9027, 아쿠아택(등록상표) 4188, 실바리트(SYLVALITE, 등록상표), 실바택(SYLVATAC, 등록상표) 및 실바굼(SYLVAGUM, 등록상표) 로진 에스테르)를 포함한다. 다른 실시양태에서, 점착부여제는 폴리테르펜 또는 테르펜 수지 (예를 들어, 플로리다주 잭슨빌 소재 아리조나 케미칼의 실바레스(SYLVARES, 등록상표) 테르펜 수지)를 포함한다. 다른 실시양태에서, 점착부여제는 지방족 탄화수소 수지, 예컨대 올레핀 및 디올레핀으로 이루어진 단량체의 중합으로부터 생성된 수지 (예를 들어, 텍사스주 휴스턴 소재 엑손모빌 케미칼 컴파니(ExxonMobil Chemical Company)의 에스코레즈(ESCOREZ, 등록상표) 1310LC, 에스코레즈(등록상표) 2596) 및 이의 수소화 유도체; 지환족 석유 탄화수소 수지 및 이의 수소화 유도체 (예를 들어, 엑손모빌 케미칼 컴파니의 에스코레즈(등록상표) 5300 및 5400 시리즈; 테네시주 킹스포트 소재 이스트만 케미칼(Eastman Chemical)의 이스토택(EASTOTAC, 등록상표) 수지)를 포함한다. 추가 실시양태에서, 점착부여제는 방향족 화합물 (예를 들어, 엑손모빌 케미칼 컴파니의 에스코레즈(등록상표) 2596) 및 저연화점 수지 (예를 들어, 플로리다주 잭슨빌 소재 아리조나 케미칼의 AQUATAC(등록상표) 5527)을 포함하는 점착부여제 개질제 (예를 들어, 엑손모빌 케미칼 컴파니의 에스코레즈(등록상표) 2596)로 개질된다. 일부 실시양태에서, 점착부여제는 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 수지이다. 다른 실시양태에서, 점착부여제는 80°C 이상의 링 앤드 볼 (R&B) 연화점을 갖는다. 링 앤드 볼 (R&B) 연화점은 본원에 참고로 도입된 ASTM E28에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0182] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물에서 점착부여제의 성능 특성은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와의 상용성과 직접적으로 관련될 수 있다. 바람직하게, 목적하는 점착제 특성을 갖는 조성물은 혼성중합체와 상용성인 점착부여제로 수득될 수 있다. 예를 들어, 상용성 점착부여제가 혼성중합체에 정확한 농도로 첨가될 경우, 목적하는 점착 특성이 생성될 수 있다. 비상용성 점착부여제는 목적하는 점착 특성을 생성할 수 없지만, 이들은 다른 목적하는 특성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 조성물의 특성은 점착 수준을 감소시키고/거나 점착 강도 특성을 증가시키기 위해 제한된 상용성을 갖는 점착부여제를 첨가함으로써 미세 조정될 수 있다.

[0183] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 점도를 감소시키고/거나 점착 특성을 개선시킬 수 있는 가소제 또는 가소화 오일 또는 증량제 오일을 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 가소제가 본원에 개시된 점착 조성물에 사용될 수 있다. 가소제의 비제한적 예에는 올리펜 올리고머, 저분자량 폴리올레핀, 예컨대 액체 폴리부텐, 프탈레이트, 광유, 예컨대 나프텐, 파라핀 또는 수소화 오일 (백유) (예를 들어, 케이돌

(Kaydol) 오일), 식물성 및 동물성 오일 및 이의 유도체, 석유 유도 오일, 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 실시양태에서, 가스제는 평균 분자량이 약 350 내지 약 10,000인 폴리프로필렌, 폴리부텐, 수소화 폴리이소프렌, 수소화 폴리부타디엔, 폴리피페릴렌 및 피페릴렌과 이소프렌의 공중합체 등을 포함한다. 다른 실시양태에서, 가스제는 통상적인 지방산의 글리세릴 에스테르 및 이의 중합 생성물을 포함한다.

[0184] 일부 실시양태에서, 적합한 불용성 가스제는 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트, 펜타에리트리톨 테트라벤조에이트; 폴리에틸렌 글리콜 400-디-에틸헥소에이트; 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트; 부틸 벤질 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 각종 치환 시트레이트, 및 글리세레이트를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트 및 펜타에리트리톨 테트라벤조에이트는 각각 상표명 "벤조플렉스 (Benzoflex) 988 및 S-552"로 일리노이주 시카고 소재 벨시콜 케미칼 컴파니(Velsicol Chemical Company)로부터 구입할 수 있다. 추가로, 적합한 폴리에틸렌 글리콜 400-디-2-에틸헥소에이트는 상표명 "테그머(Tegmer) 809"로 일리노이주 시카고 소재 씨.피. 홀 컴파니(C.P. Hall Company)로부터 구입할 수 있다. 적합한 2-에틸헥실 디페닐 포스페이트 및 부틸 벤질 프탈레이트는 각각 상표명 "산티사이저(Santicizer) 141 및 160"으로 미주리주 세인트 루이스 소재 몬산토 인더스트리얼 케미칼 컴파니(Monsanto Industrial Chemical Company)로부터 구입할 수 있다. 벤조플렉스가 접착제 조성물에서 가스제로서 사용될 경우, 기저귀 및 성인 요실금 제품의 보다 얇은 코어를 안정화하는데 사용되는 기저귀 코어 안정화 접착제에서 결정화를 지연시킬 수 있다.

[0185] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 비용을 감소시키는 것 이외에 용융 점도를 감소시킬 수 있는 왁스를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 왁스가 본원에 개시된 접착 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 왁스의 비제한적 예에는 석유 왁스, 폴리올레핀 왁스, 예컨대 저분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 합성 왁스, 파라핀 및 융점이 약 55 내지 110°C인 미세결정질 왁스, 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 왁스 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 실시양태에서, 왁스는 수평균 분자량이 약 400 내지 약 6,000 g/몰인 저분자량 폴리에틸렌 단독중합체 또는 혼성중합체이다. 특히, 중합 성분으로서 사용된 고분자량의 본 발명의 중합체 이외에 상기 평균 분자량을 갖는 본 발명의 혼성중합체가 왁스로서 사용될 수 있다. 사용될 경우, 조성물에서 왁스의 양은 조성물 총 중량의 0 초과 내지 약 50 중량%, 약 10 내지 약 45 중량%, 또는 약 25 내지 약 40 중량%일 수 있다.

[0186] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 항산화제 또는 안정화제를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 항산화제가 본원에 개시된 접착 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 항산화제의 비제한적 예에는 아민 기재 항산화제, 예컨대 알킬 디페닐아민, 페닐- α -나프틸아민, 알킬 또는 아르알킬 치환 페닐- α -나프틸아민, 알킬화 p-페닐렌 디아민 및 테트라메틸-디아미노디페닐아민 등; 장애형 페놀 화합물, 예컨대 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시벤질)벤젠; 테트라키스[(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)]메탄 (예를 들어, 뉴욕주 소재 시바 게이지(Ciba Geigy)의 이르가녹스(IRGANOX, 상표명) 1010); 옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시신나메이트 (예를 들어, 시바 게이지에서 시판되는 이르가녹스(상표명) 1076), 및 이들의 조합물이 포함된다. 사용될 경우, 조성물에서 항산화제의 양은 조성물 총 중량의 약 0 초과 내지 약 1 중량%, 약 0.05 내지 약 0.75 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 0.5 중량%일 수 있다.

[0187] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 UV에 의한 조성물의 분해를 예방 또는 감소시킬 수 있는 UV 안정화제를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 UV 안정화제가 본원에 개시된 접착 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 UV 안정화제의 비제한적 예에는 벤조페논, 벤조트리아졸, 아릴 에스테르, 옥사닐리드, 아크릴산 에스테르, 포름아미딘, 카본블랙, 장애형 아민, 니켈 쉐닝제, 장애형 아민, 페놀계 항산화제, 금속 염, 아연 화합물, 및 이들의 조합물이 포함된다. 사용될 경우, 조성물에서 UV 안정화제의 양은 조성물 총 중량의 약 0 초과 내지 약 1 중량%, 약 0.05 내지 약 0.75 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 0.5 중량%일 수 있다.

[0188] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 착색제 또는 안료를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 착색제 또는 안료가 본원에 개시된 접착 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 착색제 또는 안료의 비제한적 예에는 무기 안료, 예컨대 이산화티탄 및 카본블랙, 프탈로시아닌 안료, 및 다른 유기 안료, 예컨대 이르가진(IRGAZIN, 등록상표), 크로모프탈(CROMOPHTAL, 등록상표), 모나스트랄(MONASTRAL, 등록상표), 신쿠아시아(CINQUASIA, 등록상표), 이르가리트(IRGALITE, 등록상표), 오라솔(ORASOL, 등록상표) (이들 모두는 뉴욕주 테리타운 소재 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가 가능함)가 포함된다. 사용될 경우, 조성물에서 착색제 또는 안료의 양은 조성물 총 중량의 약 0 초과 내지 약 10 중량%, 약 0.1 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 2 중량%일 수 있다.

- [0189] 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 임의로 충전제를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 충전제가 본원에 개시된 접착 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 충전제의 비제한적 예에는 모래, 탈크, 백운석, 탄산칼슘, 점토, 실리카, 운모, 규회석, 장식, 규산알루미늄, 알루미늄, 수화 알루미늄, 유리 비드, 유리 미소구, 세라믹 미소구, 열가소성 미소구, 중정석, 목재 가루, 및 이들의 조합물이 포함된다. 사용될 경우, 조성물에서 충전제의 양은 조성물 총 중량의 약 0 초과 내지 약 60 중량%, 약 1 내지 약 50 중량%, 또는 약 5 내지 약 40 중량%일 수 있다.
- [0190] 조성물의 제형화시, 각각의 첨가제는 본원에 개시된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 상용성이어서, 첨가제가 특히 용융 상태에서 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체로부터 상분리되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 첨가제와 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 상용성은 이들의 용해도 파라미터, 예컨대 힐데브란트 (Hildebrand) 용해도 파라미터 간의 차이를 감소시킴으로써 증가된다. 일부 힐데브란트 용해도 파라미터가 용매에 대해 문헌 [Barton, A. F. M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters, 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton, FL (1991)]에서; 단량체 및 대표적 중합체에 대해 문헌 [Polymer Handbook, 3rd Ed., J. Brandrup & E. H. Immergut, Eds. John Wiley, NY, pages 519-557 (1989)]에서; 및 다수의 시판용 중합체에 대해 문헌 [Barton, A. F. M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL (1990)]에서 요약되어 있으며, 상기 문헌 모두는 본원에 참고로 도입된다. 공중합체에 대한 힐데브란트 용해도 파라미터는 이원 공중합체에 대해 문헌 [Barton A. F. M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, page 12 (1990)]에서 기재된 바와 같이, 공중합체를 구성하는 각각의 단량체에 대한 개별 힐데브란트 용해도 파라미터 가중 부피 분율을 사용하여 계산될 수 있다. 또한, 중합체 물질에 대한 힐데브란트 용해도 파라미터의 크기는 문헌 [Barton, pages 446-448]에 기재된 바와 같이 중합체의 분자량 의존성이 약한 것으로 공지되어 있다. 따라서, 소정의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체에 대한 바람직한 분자량 범위가 존재할 것이며, 접착제 강도는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 분자량 또는 첨가제, 예컨대 점착부여제를 조정함으로써 추가로 조절될 수 있다. 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 첨가제, 예컨대 점착부여제, 가소제 또는 오일, 및 왁스 간 힐데브란트 용해도 파라미터의 절대 차이는 0 초과 내지 약 10 MPa^{1/2}, 약 0.1 내지 약 5 MPa^{1/2}, 약 0.5 내지 약 4.0 MPa^{1/2}, 또는 약 1 내지 약 3.0 MPa^{1/2}의 범위에 속한다.
- [0191] 또한, 첨가제와 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 상용성은 운점 측정 및 동적 기계적 분석에 의해 결정될 수 있다. 운점 온도는 성분이 투명한 액체상에서 고체상으로 냉각되는 경우 응고 또는 "흐러지기 (cloud up)" 시작하는 온도이다. 예를 들어, 왁스의 경우 운점은 통상적으로 왁스의 용점에 근접한다. 일반적으로, 운점 온도가 낮아질수록 상용성은 커진다. 운점 측정은 본원에 참고로 도입된 문헌 ["Adhesives and Coatings Manual" by National Distillers and Chemical Corporation (1983)]에 개시되어 있다.
- [0192] 동적 기계적 분석 (DMA)는 첨가제와 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 상용성 특징을 확인하는 또다른 기술일 수 있다. 첨가제, 예컨대 제1 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는 점착부여제가 제2 T_g를 갖는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 상용성인 경우, DMA는 일반적으로 하나의 단일 유리 전이 대역을 드러내나 제1 T_g의 기여로 인해 상이한 온도로 제2 T_g 이동이 일어난다. 이는 점착부여제와 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 사이의 친밀한 혼합 (용해성)을 나타낸다. 비상용성의 경우, DMA는 점착부여제 및 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 각각에 대한 분리된 상전이를 검출할 수 있다.
- [0193] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물의 제조
- [0194] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 점착부여제 및 임의의 다른 첨가제를 포함하는 접착제 및/또는 열가소성 표지 조성물이다. 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 첨가제의 블렌딩은 접착제 성분의 실질적으로 균질한 분포를 초래할 수 있는 임의의 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 조성물의 성분은 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 블렌딩될 수 있다. 적합한 블렌딩 방법의 비제한적 예에는 용융 블렌딩 및 용매 블렌딩 등이 포함된다.
- [0195] 일부 실시양태에서, 조성물의 성분은 미국 특허 제4,152,189호 (귀린(Guerin) 등)에 기재된 방법에 의해 용융 블렌딩된다. 즉, 모든 용매 (사용되는 경우는 약 5 Torr 내지 약 10 Torr의 압력에서 약 100°C 내지 약 200°C 또는 약 150°C 내지 약 175°C의 적절한 승온으로 가열하여 성분으로부터 제거된다. 이어서, 성분은 목적하는 비율로 용기 내에서 칭량된다. 이어서, 용기의 내용물을 교반하면서 약 150°C 내지 약 175°C로 가열하여 블렌드가 형성된다.

- [0196] 다른 실시양태에서, 조성물의 성분은 용매 블렌딩을 사용하여 가공된다. 블렌드 중의 성분은 사용되는 용매에서 실질적으로 용해된다.
- [0197] 분산성 혼합, 분배성 혼합, 또는 분산성 및 분배성 혼합의 조합을 제공하는 물리적 블렌딩 장치가 균질한 블렌드를 제조하는데 유용할 수 있다. 배치식 및 연속식 물리적 블렌딩 방법 둘 다 사용될 수 있다. 배치식 방법의 비제한적 예에는 브라벤더(BRABENDER, 등록상표) 혼합 장치 (예를 들어, 뉴저지주 사우쓰 하켄삭 소재 씨. 더블유. 브라벤더 인스트루먼트, 인크.(Brabender Instruments, Inc.)로부터 입수가 가능한 브라벤더 프렙 센터 (BRABENDER PREP CENTER, 등록상표)) 또는 반부리(BANBURY, 등록상표) 내부 혼합 및 롤 밀링 장치 (코네티컷주 안소니아 소재 파렐 컴파니(Farrel Company)로부터 입수가 가능함)를 사용하는 방법이 포함된다. 연속식 방법의 비제한적 예에는 단일 스크류 압출, 이중 스크류 압출, 디스크 압출, 왕복운동 단일 스크류 압출, 및 핀 배열 단일 스크류 압출이 포함된다.
- [0198] 또한, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 수분산액은 각종 조성물의 제형화에 사용될 수 있다. 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,574,091호는 안정화 및 유화 양의 적합한 계면활성제, 예컨대 에톡실화 페놀의 술페이트, 예를 들어 폴리(옥시-1,2-에탄디일) α -술포- ω (노닐포녹시) 암모늄 염의 존재하에서 올레핀 공중합체의 수분산액의 제조를 교시한다. 상기 방법은 또한 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 수분산액을 제조하는데 사용될 수 있다. 추가의 적합한 방법은 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,539,021호에 개시되어 있다.
- [0199] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물의 도포
- [0200] 본원에 개시된 조성물은 핫멜트 접착제, 감압 접착제, 또는 열가소성 표지 조성물로서 사용될 수 있다. 상기 조성물은 핫멜트 접착제 또는 감압 접착제를 필요로 하거나 또는 포함하는 임의의 물품을 제조하는데 도포될 수 있다. 적합한 물품의 비제한적 예에는 종이 제품, 포장재, 적층 목재 판넬, 부엌 조리대, 차량, 라벨, 일회용 기저귀, 병원 패드, 여성 위생 냅킨, 수술 커튼, 테이프, 상자, 판지, 트레이, 의료 장치, 및 붕대가 포함된다. 추가 실시양태에서, 접착제 조성물은 테이프, 상자, 판지, 트레이, 의료 장치, 및 붕대에 사용될 수 있다.
- [0201] 일부 실시양태에서, 조성물은 핫멜트 접착제로서 사용된다. 상기 핫멜트 접착제 조성물은 특히 유제품 또는 식품의 냉동 포장과 같은 저온 사용을 위한 포장을 비롯한 산업 용도, 및 위생 일회용 소비 물품, 예를 들어 기저귀, 여성 케어 패드 및 냅킨 등에 사용될 수 있다. 일부 다른 적합한 용도에는 책-바인딩, 목재 가공 및 라벨링이 포함된다.
- [0202] 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 PSA로서 사용될 수 있다. 상기 PSA 접착제 조성물은 시트 제품 (예를 들어, 장식, 반사 및 그림), 라벨스톡(labelstock), 및 테이프 패키징에 도포될 수 있다. 기관은 목적하는 용도에 따라 임의의 적합한 유형의 물질일 수 있다. 특정 실시양태에서, 기관은 부직포, 종이, 중합체 필름 (예를 들어, 폴리프로필렌 (예를 들어, 이축 배향 폴리프로필렌 (BOPP)), 폴리에틸렌, 폴리우레아, 또는 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)), 또는 이형지 (예를 들어, 실리콘처리된 이형지)를 포함한다.
- [0203] 또다른 실시양태에서, 조성물은 테이프를 형성하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, PSA 또는 핫멜트 접착제 조성물은 테이프 패키징의 적어도 한 면에 도포된다. 이어서, 접착제 조성물은 그의 전단 강도를 더 개선시키기 위해 가교될 수 있다. 임의의 적합한 가교 방법 (예를 들어, 자외선 또는 전자빔과 같은 파에 노출) 또는 가교제 첨가제 (예를 들어, 페놀 및 실란 경화제)가 이용될 수 있다.
- [0204] 본원에 개시된 접착제 조성물은 당업계에 공지된 임의의 방식, 특히 테이프, 상자, 판지, 트레이, 의료 장치, 및 붕대를 제조하는데 전형적으로 사용되는 방법으로 목적하는 기관에 도포되거나 또는 부착될 수 있다. 다른 실시양태에서, 접착제 조성물은 관련 장치를 갖는 코팅 헤드 또는 노즐에 의해 도포될 수 있다. 접착제 조성물은 필요에 따라 다른 전형적인 형태 이외에 미세한 선, 점 또는 분무 코팅으로서 도포될 수 있다.
- [0205] 일부 실시양태에서, 접착제 조성물은 용융 압출 기술을 사용하여 도포될 수 있다. 접착제 조성물은 연속식 또는 배치식 공정으로 도포될 수 있다. 배치식 공정의 예는 접착제 조성물이 부착될 기관과 접착제를 이형시킬 수 있는 표면 사이에 접착제 조성물의 일부를 배치하여 복합 구조체를 형성하는 것이다. 연속 형성 방법의 예는 가열된 필름 다이에서 접착제 조성물을 인출하고, 이후 인출된 조성물을 움직이는 플라스틱 웹 또는 다른 적합한 기관에 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0206] 다른 실시양태에서, 접착제 조성물은 용매 기재 방법을 사용하여 코팅될 수 있다. 예를 들어, 용매 기재 접착제 조성물은 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 로드 코팅, 커튼 코팅, 및 에어 나이프 코팅과 같은 방법에

의해 코팅될 수 있다. 이어서, 코팅된 용매 기재 접착제 조성물은 용매를 제거하기 위해 건조된다. 바람직하게, 도포된 용매 기재 접착제 조성물은 건조를 촉진하기 위해 승온, 예컨대 오븐에 의해 공급된 온도로 처리된다.

- [0207] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 조성물은 도로를 표지하기 위한 열가소성 표지 조성물로서 사용된다. 열가소성 표지 조성물은 핫멜트 압출 도로 표지, 핫멜트 분무 도로 표지, 핫멜트 수동 도포 도로 표지, 착색된 핫멜트 표지 자전거 레인, 시뮬레이션 또는 훈련 도로 표지, 예비성형 압출 교통 부호 또는 테이프, 유연하고 부드러운 스포츠/운동장 표면 표지, 선박의 안전 표지, 또는 반사 교통 안전 코팅의 형태일 수 있다. 열가소성 표지 조성물의 일반적인 제형 및 기재가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제6,552,110호에 개시되었다. 특정 실시양태에서, 열가소성 표지 조성물은 본원에 개시된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 점착부여제, 충전제, 및 임의로 안료를 포함한다. 바람직하게, 충전제는 유리 비드 또는 유리 미소구이다.
- [0208] 충전제는 40 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%의 양으로 열가소성 표지 조성물에 제공될 것이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 충전제는 하기의 조합: 0 내지 60 중량%의 모래, 0 내지 100 중량%의 백운석 또는 탈크, 0 내지 50 중량%의 유리 미소구, 및 1 내지 20 중량%의 안료를 포함할 것이다.
- [0209] 열가소성 코팅 조성물이 반사 속성을 갖는 것이 바람직할 경우, 반사 무기 충전제가 사용될 것이다. 하나의 특히 바람직한 반사 무기 충전제는 유리 미소구이다. 반사 무기 충전제가 사용될 경우, 이는 전형적으로 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상의 양으로 열가소성 코팅 조성물에 제공될 것이다. 반사 무기 충전제는 70 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 가장 바람직하게는 40 중량% 이하의 양으로 열가소성 코팅 조성물에 제공될 것이다.
- [0210] 특정 무기 충전제가 제형화 비용을 감소시키기 위해 전형적으로 사용될 것이다. 하나의 적합한 중량 충전제는 백운석 점토이다. 사용될 경우, 백운석 충전제는 열가소성 코팅 조성물의 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상, 가장 바람직하게는 30 중량% 이상의 양으로 제공될 것이다. 백운석 충전제는 전형적으로 열가소성 코팅 조성물의 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 75 중량% 이하, 가장 바람직하게는 70 중량% 이하의 양으로 제공될 것이다.
- [0211] 열가소성 표지 조성물은 이들이 당해 산업에 사용되는 각종 기술에 의해 도포될 수 있도록 용이하게 디자인될 수 있다는 점에서 유리하다. 예를 들어, 압출, 스크리드, 또는 분무 기술에 의해 유용하게 도포될 수 있는 단일 제형을 개발하는 것이 이제 가능하다.
- [0212] 열가소성 표지 조성물은 바람직하게 미국 특허 제6,552,110호의 실시예 2에 설명된 기술에 따라 측정시, 1.0 N/mm² 이상, 바람직하게는 1.2 N/mm² 이상, 보다 바람직하게는 1.3 N/mm² 이상, 가장 바람직하게는 1.5 N/mm² 이상의 접착력을 나타낼 것이다. 미국 특허 제6,552,110호는 본원에 참고로 도입되어 있다.
- [0213] 열가소성 표지 조성물은 바람직하게 미국 특허 제6,552,110호의 실시예 2에 설명된 기술에 따라 측정시, 70 이상, 바람직하게는 75 이상, 보다 바람직하게는 76 이상, 가장 바람직하게는 78 이상의 휘도 인자를 나타낼 것이다.
- [0214] 열가소성 표지 조성물은 추가로 양호한 저온 내마모성을 나타낸다. 대상 제형은 개선된 저온 가요성 및 저온 접착성을 나타내고, 높은 온도에서 개선된 연기 및 낮은 냄새 특성을 나타낸다. 대상 제형은 특히 150°C 내지 250°C의 온도에서 광범위한 잠재적 도포 온도 범위를 나타내며, 이는 제형을 상이한 수단에 의한 도포에 적합하도록 만든다. 예를 들어, 보다 낮은 도포 온도, 즉 약 150 내지 170°C의 온도에서 조성물의 도포성은 제형을 압출 코팅 기술에 의한 도포에 적합하도록 만들고; 반면 보다 높은 도포 온도, 즉 200 내지 250°C의 온도에서 조성물의 도포성은 제형을 분무 코팅 기술에 의한 도포에 적합하도록 만든다. 대상 제형은 바람직하게는 오물 습득에 내성이 있고, 추가로 바람직하게는 균질한 에틸렌 중합체가 결핍된 시스템에 비해 보다 적은 점도 변화를 나타낸다.
- [0215] 대상 제형은 분무, 스크리드, 및 압출 기술을 통해 유용하게 도포된다. 또한, 대상 제형은 예비성형 테이프 (이는 표면에 놓이고, 임의로는 롤링에 의해서와 같이 일부 인가 압력 하에서, 예를 들어 가스 화염에 의한 가열로 표면에 결합됨)로서 제공될 수 있다.
- [0216] 열가소성 표지 조성물에 대한 예시적 용도는 핫멜트 압출 도로 표지; 핫멜트 분무 도로 표지; 핫멜트 수동 도포 도로 표지; 분무 또는 압출에 의해 도포되는 착색된 핫멜트 표지 자전거 레인; 빙상 표면 운전을 위한 시뮬레이션/훈련 도로 표지; 예비성형 압출 교통 부호 (예컨대 화살표, 문자 등) 및 테이프 (예컨대 교통 안전, 정보, 장식 등) (예비표지 또는 핫멜트 테이프라고도 지칭됨); 유연하고 부드러운 스포츠/운동장 표면 표지, 예컨대

타탄 (예를 들어, 테니스 코트, 실외 및 실내 스포츠 바닥 등); 선박, 오일 리그 등의 안전 표지; 및 터널의 반사 교통 안전 코팅, 콘크리트, 유리 비드 또는 다른 반사/자체 발광 안료를 함유한 금속이다.

[0217] 한 바람직한 용도에서, 대상 열가소성 표지 조성물은 엠보싱 도로 표지에 사용될 것이다. 엠보싱 도로 표지는 표지 조성물을 표면에 압출시키는 단계; 반사 입자, 예컨대 유리 비드를 압출된 표지에 도포시키는 단계; 및 압출된 표지를 엠보싱하여 예컨대 채널(channel) 또는 다른 릿지(ridge)를 생성하는 단계에 의해 형성된다. 이러한 엠보싱 표지는 특히 우천 기후에서 증대된 배수를 제공하고 야간의 반사 특성을 개선한다는 점에서 바람직하다. 본 발명의 열가소성 표지 조성물은 이들이 저온 조건 하에서도 필요한 정도의 가요성, 접착성 및 마모성을 제공하므로, 엠보싱 도로 표지 용도에서 유리하다.

실시예

[0218] 하기 실시예는 본 발명의 실시양태를 예시하기 위해 제공된 것이며, 본 발명을 기재된 특정 실시양태로 제한하도록 의도되지 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이다. 모든 수치는 근사치이다. 수치 범위가 제공된 경우, 언급된 범위에서 벗어나는 실시양태 또한 본 발명의 범위내에 포함된다는 것을 이해하여야 한다. 각각의 실시예에 기재된 구체적 상세 사항이 본 발명의 필수적 특징으로서 의도되지 않아야 한다.

[0219] **테스트 방법**

[0220] 하기 실시예에서는, 하기 분석 기술을 이용하였다.

[0221] **샘플 1 내지 4 및 A 내지 C에 대한 GPC 방법**

[0222] 160°C로 설정된 가열된 니들이 장착된 자동화 액체-취급 로봇을 사용하여, 300 ppm 이오놀(Ionol)에 의해 안정화된 충분한 1,2,4-트리클로로벤젠을 각각의 건조된 중합체 샘플에 첨가하여 30 mg/mL의 최종 농도를 얻었다. 작은 유리 교반 막대를 각각의 튜브내에 배치하고, 샘플을 250 rpm으로 회전하는 가열된 회전식 진탕기에서 3시간 동안 160°C까지 가열하였다. 이어서, 자동화 액체-취급 로봇 및 160°C로 설정된 가열된 니들을 사용하여 중합체 농축액을 1 mg/ml로 희석하였다.

[0223] 시믹스 래피드 GPC 시스템(Symyx Rapid GPC system)을 사용하여 각각의 샘플에 대한 분자량 데이터를 측정하였다. 2.0 ml/분의 유속으로 설정된 길슨(Gilson) 350 펌프를 사용하여, 300 ppm 이오놀에 의해 안정화된 헬륨 퍼징된 1,2-디클로로벤젠을, 직렬로 배치된 3개의 Plgel 10 마이크로미터 (μm) 혼합-B 300 mm x 7.5 mm 컬럼을 통해 이동상으로서 펌핑하고, 160°C까지 가열하였다. 폴리머 랩스 ELS 1000 검출기(Polymer Labs ELS 1000 Detector)를 250°C로 설정된 이베퍼레이터(Evaporator), 165°C로 설정된 네블라이저(Nebulizer), 및 60 내지 80 psi (400 내지 600 kPa) N₂의 압력에서 1.8 SLM으로 설정된 질소 유속과 함께 사용하였다. 중합체 샘플을 160°C까지 가열하고, 액체-취급 로봇 및 가열된 니들을 사용하여 각각의 샘플을 250 μl의 루프에 주입하였다. 스위칭된 2개의 루프를 사용한 일련의 중합체 샘플 분석 및 중복 주입을 사용하였다. 시믹스 에포치(Symyx Epoch, 상표명) 소프트웨어를 사용하여 샘플 데이터를 수집하고 분석하였다. 피크를 수동 적분하고, 분자량 정보는 폴리스티렌 표준 보정 곡선에 대하여 보정되지 않은 상태로 기록하였다.

[0224] **표준 CRYSTAF 방법**

[0225] 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재)에서 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 분지화 분포를 측정하였다. 샘플을 160°C에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95°C에서 45분 동안 안정화시켰다. 0.2°C/분의 냉각 속도에서 샘플링 온도는 95 내지 30°C의 범위였다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정하였다. 온도를 감소시키며 중합체를 결정화시킬 때 누적 가용 농도를 측정하였다. 누적 프로파일의 분석 미분치는 중합체의 단쇄 분지화 분포를 반영한다.

[0226] CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재))에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인하였다. CRYSTAF 피크 확인 루틴에 의해 dW/dT 곡선에서 최대치로서의 피크 온도, 및 미분 곡선에서 확인된 피크의 각 측면 상의 최대의 양의 굴곡부 사이의 면적을 확인하였다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위해, 바람직한 가공 파라미터는 온도 한계를 70°C로 하여 0.1의 온도 한계 초과 및 0.3의 온도 한계 미만의 파라미터 평탄화를 수행한 것이다.

[0227] **DSC 표준 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)**

[0228] 시차 주사 열량 측정법의 결과는, RCS 냉각 부속품 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측

정하였다. 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 유동을 사용하였다. 샘플을 박막내에 압착시키고, 약 175℃에서 프레스 내에서 용융시킨 후, 실온 (25℃)까지 공냉시켰다. 이어서, 3 내지 10 mg의 물질을 6 mm 직경의 디스크로 절단하고, 정확히 칭량하고, 경량 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 넣은 후, 크립핑 차단하였다. 하기 온도 프로파일로 샘플의 열적 거동을 조사하였다. 샘플을 180℃까지 급속히 가열하고, 3분 동안 등온 유지하여, 이전의 임의의 열적 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃까지 냉각시키고, -40℃에서 3분 동안 유지하였다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 150℃까지 가열하였다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.

[0229] DSC 용융 피크는, -30℃와 용융 종결점 사이에 나타난 선형 기준선에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정하였다. 용융열은, 선형 기준선을 사용하여 -30℃와 용융 종결점 사이의 용융 곡선 아래의 면적으로서 측정하였다.

[0230] **GPC 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)**

[0231] 겔 투과 크로마토그래피 시스템은, 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 래보러토리즈 모델 PL-220 기기로 구성되었다. 컬럼 및 캐로우셀(carousel) 구획을 140℃에서 작동시켰다. 3개의 중합체 래보러토리즈 10-마이크로미터 혼합-B 컬럼을 사용하였다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 샘플을, 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 200 ppm을 함유하는 용매 50 밀리리터 중의 중합체 0.1 그램의 농도로 제조하였다. 160℃에서 2시간 동안 가볍게 교반함으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터였고, 유속은 1.0 ml/분이었다.

[0232] 개별 분자량 사이에서 10개 이상 분리된 6종의 "칵테일(cocktail)" 혼합물 중에 배열된, 분자량이 580 내지 8,400,000의 범위인 21종의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물에 의해 GPC 컬럼 세트의 보정을 수행하였다. 표준물은 폴리머 래보러토리즈 (영국 쉬롭셔이어 소재)로부터 구입하였다. 폴리스티렌 표준물을, 분자량이 1,000,000 이상인 것에 대해서는 용매 50 밀리리터 중 0.025 그램으로, 또한 분자량이 1,000,000 미만인 것에 대해서는 용매 50 밀리리터 중 0.05 그램으로 제조하였다. 폴리스티렌 표준물을 30분 동안 온화하게 교반하면서 80℃에서 용해시켰다. 좁은 표준물 혼합물을 먼저, 그리고 열화를 최소화하기 위해 최고 분자량 성분으로부터 감소시키는 순서로 진행하였다. 수학적식: $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431(M_{\text{폴리스티렌}})$ 을 이용하여 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 폴리에틸렌 분자량으로 전환하였다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨).

[0233] 비스코텍 트리SEC(Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 폴리에틸렌 등가 분자량을 계산하였다.

[0234] **압축 영구변형률**

[0235] ASTM D 395에 따라 압축 영구변형률을 측정하였다. 두께가 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm인 직경 25.4 mm의 원형 디스크를 총 두께가 12.7 mm에 도달할 때까지 적층시킴으로써 샘플을 제조하였다. 디스크를 하기 조건 하에 고온 프레스로 성형된 12.7 cm x 12.7 cm 압축 성형된 플라스크로부터 절단하였다. 190℃에서 3분 동안 압력 0, 그 후 190℃에서 2분 동안 86 MPa, 그 후 86 MPa에서 냉각수를 흘려 프레스내에서 냉각시켰다.

[0236] **밀도**

[0237] ASTM D 1928에 따라 밀도 측정용 샘플을 제조하였다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간내에 측정하였다.

[0238] **굴곡/시컨트 모듈러스/저장 모듈러스**

[0239] ASTM D 1928을 사용하여 샘플을 압축 성형하였다. ASTM D-790에 따라 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스를 측정하였다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술에 따라 저장 모듈러스를 측정하였다.

[0240] **광학 특성**

[0241] 고온 프레스 (카르버(Carver) 모델 #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 필름을 압축 성형하였다. 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 배치하고, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안, 그 후 1.3 MPa에서 3분 동안, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 190℃에서 가열하였다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 냉각수가 흐르는 프레스내에서 냉각시켰다. 압축 성형된 필름을 광학 측정, 인장 거동, 회복률 및 응력 완화율에 사용하였다.

[0242] ASTM D 1746에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈-가드(BYK Gardner Haze-gard)를 사용하여 투명도를 측정하

였다.

[0243] ASTM D-2457에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 글로스미터 마이크로글로스(BYK Gardner Glossmeter Microgloss) 45° 를 사용하여 45° 광택을 측정하였다.

[0244] ASTM D 1003 절차 A를 기초로 한 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 내부 헤이즈를 측정하였다. 필름 표면에 광유를 도포하여 표면 스크래치를 제거하였다.

[0245] 기계적 특성 - 인장, 히스테리시스(Hysteresis) 및 인열

[0246] ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 단축 장력에서의 응력-변형률 거동을 측정하였다. 샘플을 21℃에서 500%/분으로 인스트론(Instron)에 의해 신장시켰다. 5개의 시험편의 평균으로부터 인장 강도 및 파단 신장률을 기록하였다.

[0247] 인스트론(상표명) 기기에 의해 ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 100% 및 300% 변형률에 대한 순환 로딩으로부터 100% 및 300% 히스테리시스를 측정하였다. 샘플을 21℃에서 3 사이클 동안 267%/분으로 로딩 및 언로딩하였다. 환경 챔버를 사용하여 300% 및 80℃에서의 순환 실험을 수행하였다. 80℃ 실험에서, 샘플을 테스트하기 전에 테스트 온도에서 45분 동안 평형화하였다. 21℃, 300% 변형률 순환 실험에서, 제1 언로딩 사이클로부터 150% 변형률에서의 수축 응력을 기록하였다. 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률을 이용하여 제1 언로딩 사이클로부터 모든 실험에서의 회복률 (%)을 계산하였다. 회복률 (%)은 하기와 같이 정의된다.

[0248]
$$\% \text{ 회복률} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

[0249] 식 중, ϵ_f 는 순환 로딩에 대해 얻어진 변형률이고, ϵ_s 는 제1 언로딩 사이클 동안 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률이다.

[0250] 환경 챔버가 장착된 인스트론(상표명) 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37℃에서 12시간 동안 응력 완화율을 측정하였다. 게이지 기하구조는 76 mm x 25 mm x 0.4 mm였다. 환경 챔버내에서 37℃에서 45분 동안 평형화한 후, 샘플을 333%/분으로 50% 변형률까지 신장시켰다. 응력을 12시간 동안 시간의 함수로서 기록하였다. 하기 수확식을 이용하여 12시간 후 응력 완화율 (%)을 계산하였다.

[0251]
$$\% \text{ 응력 완화율} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[0252] 식 중, L_0 은 0 시간에서 50% 변형률에서의 로딩이고, L_{12} 는 12시간 후 50% 변형률에서의 로딩이다.

[0253] 인스트론(상표명) 기기를 사용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플로 인장 노칭된 인열 실험을 수행하였다. 기하구조는, 시험편 길이의 절반에서 샘플내로 2 mm 노치 컷을 갖는 76 mm x 13 mm x 0.4 mm의 게이지 영역으로 구성되었다. 샘플이 파단될 때까지 21℃에서 508 mm/분으로 신장시켰다. 인열 에너지를, 최대 로딩에서의 변형률까지의 응력-신장 곡선 아래의 면적으로서 계산하였다. 3개 이상의 시험편의 평균을 기록하였다.

[0254] TMA

[0255] 5분 동안 180℃ 및 10 MPa 성형 압력에서 형성된 후 공기 켄칭된, 직경 30 mm x 두께 3.3 mm의 압축 성형된 디스크에서 열기계 분석 (침투 온도)을 수행하였다. 사용된 기기는 TMA 7 (퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수 가능한 상표)이었다. 테스트에서는, 반경 1.5 mm의 팁을 갖는 프로브 (P/N N519-0416)를 1 N의 힘으로 샘플 디스크의 표면에 적용하였다. 온도를 25℃로부터 5℃/분으로 상승시켰다. 프로브 침투 거리를 온도의 함수로서 측정하였다. 프로브가 샘플내로 1 mm 침투되었을 때 실험을 종결하였다.

[0256] DMA

[0257] 180℃ 및 10 MPa 압력에서 5분 동안 고온 프레스내에서 형성되고, 이어서 프레스내에서 90℃/분으로 수냉각시킨, 압축 성형된 디스크에서 동적 기계적 분석 (DMA)을 수행하였다. 비틀림 테스트를 위해 이중 캔틸레버 고정물이 장착된 ARES 조절된 변형률 레오미터 (TA 기기)를 사용하여 테스트를 수행하였다.

[0258] 1.5 mm 플라크를 가압하고 32 x 12 mm 치수의 막대로 잘랐다. 샘플을 10 mm 간격 (그립 간격 (ΔL))의 고정물 사이에서 양단 클램핑하고, -100℃에서 200℃까지의 후속 온도 단계 (단계 당 5℃)를 수행하였다. 각각의 온도

에서, 10 rad/s의 각 주파수로 비틀림 모듈러스 (G')를 측정하였고, 토크가 충분하고 측정치가 선형 방식으로 유지되는 것을 보장하도록 변형률 진폭을 0.1% 내지 4%로 유지하였다.

[0259] 10 g의 초기 정적 힘을 유지하여 (자동 인장 모드) 열 팽창 발생시 샘플에서의 늘어짐을 방지하였다. 그 결과, 그립 간격 (ΔL)이, 특히 중합체 샘플의 용융 또는 연화점 초과 온도에서 온도에 따라 증가하였다. 최대 온도에서, 또는 고정물 사이의 겹이 65 mm에 도달하였을 때 테스트를 중지하였다.

[0260] **용융 지수**

[0261] ASTM D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 용융 지수 또는 I_2 를 측정하였다. 또한, ASTM D 1238, 조건 190°C/10 kg에 따라 용융 지수 또는 I_{10} 을 측정하였다.

[0262] **ATREF**

[0263] 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 따라, 분석용 온도 상승 용출 분별 (ATREF) 분석을 수행하였다. 분석되는 조성물을 트리클로로벤젠 중에 용해시키고, 0.1°C/분의 속도로 온도를 20°C까지 서서히 감소시킴으로써 불활성 지지체 (스테인레스강 쇼트)를 함유하는 컬럼내에서 결정화시켰다. 컬럼에는 적외선 검출기가 장착되었다. 이어서, 용출 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 1.5°C/분의 냉각 속도로 20°C에서 120°C까지 서서히 증가시킴으로써 결정화된 중합체 샘플을 컬럼으로부터 용출시켜 ATREF 크로마토그램 곡선을 얻었다.

[0264] **^{13}C NMR 분석**

[0265] 대략 3 g의 테트라클로로에탄- d^2 /오르쏘디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 10 mm NMR 튜브내 0.4 g의 샘플에 첨가함으로써 샘플을 제조하였다. 튜브 및 그의 내용물을 150°C까지 가열함으로써 샘플을 용해시키고 균질화하였다. 100.5 MHz의 ^{13}C 공명 주파수에 해당하는, JEOL 이클립스(JEOL Eclipse, 상표명) 400MHz 분광계 또는 배리언 유니티 플러스(Varian Unity Plus, 상표명) 400MHz 분광계를 사용하여, 데이터를 수집하였다. 6초 펄스 반복 지연하며 데이터 파일 당 4000 트랜지언트(transient)를 사용하여 데이터를 얻었다. 정량 분석을 위해 최소의 신호 대 잡음을 얻기 위해, 다수의 데이터 파일을 함께 추가시켰다. 32K 데이터 포인트의 최소 파일 크기에서 분광폭은 25,000 Hz였다. 샘플을 10 mm 광폭 밴드 프로브에서 130°C에서 분석하였다. 랜달(Randall)의 3원 방법(Randall's triad method) (전체가 본원에 참고로 도입된 문헌 [Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)])을 이용하여 공단량체 혼입을 측정하였다.

[0266] **TREF (또한 제조용 TREF로서 공지됨)에 의한 중합체 분별**

[0267] 중합체 15 내지 20 g을 160°C에서 4시간 동안 교반하여 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 2 리터 중에 용해시킴으로써 대규모 TREF 분별을 수행하였다. 중합체 용액을, 30 내지 40 메쉬 (600 내지 425 μm) 구형의 공업용 유리 비드 (미국 76801 텍사스주 브라운우드 HC 30 박스 20 소재의 포터스 인더스트리즈(Potters Industries)로부터 입수가가능) 및 직경 0.028" (0.7 mm)의 컷 와이어 쇼트의 스테인레스강 (미국 14120 뉴욕주 노쓰 토나완다 인더스트리얼 드라이브 63 소재의 펠렛츠 인코포레이티드(Pellets, Inc.)로부터 입수가가능)의 60:40 (v:v) 혼합물로 패키징된 3 인치 x 4 피트 (7.6 cm x 12 cm) 스틸 컬럼 상에 15 psig (100 kPa)의 질소에 의해 가하였다. 컬럼을 열적으로 조절된 오일 재킷내에 침적시키고, 초기에 160°C로 설정하였다. 먼저 컬럼을 급속히 125°C까지 냉각시키고, 이어서 0.04°C/분으로 20°C까지 서서히 냉각시키고, 1시간 동안 유지시켰다. 온도를 0.167°C/분으로 증가시키며 새로운 TCB를 약 65 ml/분으로 도입하였다.

[0268] 제조용 TREF 컬럼으로부터의 대략 2000 ml 부분의 용출물을 16개 구역의 가열된 분획물 수집기에서 수집하였다. 중합체를 약 50 내지 100 ml의 중합체 용액이 남아있을 때까지 회전 증발기를 사용하여 각각의 분획물내에서 농축시켰다. 농축액을 밤새 방치한 후, 과량의 메탄올을 첨가하고, 여과시키고, 행구었다 (최종 행구액을 포함하여 대략 300 내지 500 ml의 메탄올). 여과 단계는, 5.0 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅된 여과지 (오스모닉스 인코포레이티드(Osmotics Inc.)로부터 입수가가능, Cat# Z50WP04750)를 사용하여 3개 위치 진공 보조 여과 구역에서 수행하였다. 여과된 분획물을 60°C에서 진공 오븐에서 밤새 건조시키고, 분석용 저울에서 칭량한 후, 추가로 테스트하였다.

[0269] **용융 강도**

- [0270] 직경 2.1 mm, 입구 각도가 대략 45도인 20:1 다이가 고정된 모세관 레오미터를 사용하여 용융 강도 (MS)를 측정하였다. 샘플을 190℃에서 10분 동안 평형화한 후, 피스톤을 1 인치/분 (2.54 cm/분)의 속도로 진행시켰다. 표준 테스트 온도는 190℃였다. 샘플을 2.4 mm/초²의 가속도로 다이 아래 100 mm에 위치한 가속화 닙의 세트 로 단축 연신시켰다. 필요한 인장력을 닙 롤의 권취 속도의 함수로서 기록하였다. 테스트 동안 달성된 최대 인장력이 용융 강도로서 정의된다. 중합체 용융물이 연신 공명을 나타내는 경우, 연신 공명의 개시 전의 인장력이 용융 강도로서 취해진다. 용융 강도는 센티뉴턴 ("cN")으로 기록하였다.
- [0271] **축매**
- [0272] 용어 "밤새"가 사용된 경우, 이는 대략 16 내지 18시간의 시간을 지칭하고, 용어 "실온"은 20 내지 25℃의 온도를 지칭하며, 용어 "혼합 알칸"은 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 상표명 이소파르 E(Isopar E, 등록상표)로 입수가능한 C₆₋₉ 지방족 탄화수소의 시판되는 혼합물을 지칭한다. 본원에서 화합물 명칭이 그의 구조 표시와 맞지 않는 경우, 구조 표시가 관리하게 된다. 모든 금속 착체의 합성 및 모든 스크리닝 실험의 준비는 건조 박스 기술을 이용하여 건조 질소 분위기에서 수행하였다. 사용된 모든 용매는 HPLC 등급이었고, 이들을 건조시킨 후 사용하였다.
- [0273] **MMAO**는 액조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)으로부터 시판되는, 개질된 메틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 개질된 메틸알루미늄을 지칭한다.
- [0274] 축매 (B1)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.
- [0275] a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조
- [0276] 3,5-디-t-부틸살리실알데히드 (3.00 g)를 이소프로필아민 10 mL에 첨가하였다. 용액이 급속히 밝은 황색으로 변하였다. 주변 온도에서 3시간 동안 교반한 후, 진공 하에 휘발성 물질을 제거하여 밝은 황색 결정질 고체를 수득하였다 (수율 97%).
- [0277] b) 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질의 제조
- [0278] 5 mL 톨루엔 중의 (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (605 mg, 2.2 mmol)의 용액을 50 mL 톨루엔 중의 Zr(CH₂Ph)₄ (500 mg, 1.1 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암황색 용액을 30분 동안 교반하였다. 감압 하에 용매를 제거하여 목적 생성물을 적갈색 고체로서 수득하였다.
- [0279] 축매 (B2)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.
- [0280] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조
- [0281] 2-메틸시클로헥실아민 (8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올 (90 mL) 중에 용해시키고, 디-t-부틸살리실알데히드 (10.00 g, 42.67 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 후, 12시간 동안 -25℃까지 냉각시켰다. 생성된 황색 고체 침전물을 여과 수집하고, 저온 메탄올 (2 x 15 mL)로 세척한 후, 감압 하에 건조시켰다. 황색 고체 11.17 g을 수득하였다. ¹H NMR은 이성질체 혼합물로서의 목적 생성물과 일치하였다.
- [0282] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조
- [0283] 200 mL 톨루엔 중의 (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (7.63 g, 23.2 mmol)의 용액을 600 mL 톨루엔 중의 Zr(CH₂Ph)₄ (5.28 g, 11.6 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암황색 용액을 25℃에서 1시간 동안 교반하였다. 용액을 680 mL 톨루엔으로 추가로 희석하여 농도가 0.00783 M인 용액을 수득하였다.
- [0284] **보조축매 1:** 실질적으로 미국 특허 제5,919,983호, 실시예 2에 개시된 바와 같이, 장쇄 트리아이킬아민 (아르민 (Armeen, 상표명) M2HT, 액조-노벨, 인코포레이티드(Akzo-Nobel, Inc.)로부터 입수가능함), HCl 및 Li[B(C₆F₅)₄]를 반응시켜 제조한, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C₁₄₋₁₈ 알킬)암모늄염 (이하, 아르미늄 보레이트)의 혼합물.
- [0285] **보조축매 2:** 미국 특허 제6,395,671, 실시예 16에 따라 제조한, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루미늄)-2-운데 실이미다졸리드의 혼합 C₁₄₋₁₈ 알킬디메틸암모늄염.
- [0286] **이동제:** 사용된 이동제는 디에틸아연 (DEZ, SA1), 디(i-부틸)아연 (SA2), 디(n-헥실)아연 (SA3), 트리아이틸알루

미늄 (TEA, SA4), 트리옥틸알루미늄 (SA5), 트리에틸갈륨 (SA6), i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록산) (SA7), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드) (SA8), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드) (SA9), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄 (SA10), i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미드) (SA11), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드) (SA12), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드) (SA13), 에틸알루미늄 비스(t-부틸 디메틸실록시드) (SA14), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA16), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA17), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드(SA18), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) (SA19) 및 에틸아연 (t-부톡시드) (SA20)을 포함한다.

[0287] 실시예 1 내지 4, 비교예 A 내지 C

[0288] 일반적 고처리량 평행 중합 조건

[0289] 시믹스 테크놀로지스, 인코포레이티드(Symyx Technologies, Inc.)로부터 입수가능한 고처리량 평행 중합 반응기 (PPR)를 사용하여 중합을 수행하고, 실질적으로 미국 특허 제6,248,540호, 동 제6,030,917호, 동 제6,362,309호, 동 제6,306,658호 및 동 제6,316,663호에 따라 작업하였다. 사용된 전체 촉매를 기준으로 1.2 당량의 보조 촉매 1 (MMAO가 존재하는 경우 1.1 당량)를 사용하여 요구되는 에틸렌으로 130°C 및 200 psi (1.4 MPa)에서 에틸렌 공중합을 수행하였다. 예비칭량된 유리 튜브가 고정되어 있는 6 x 8 정렬의 48개의 개별 반응기 셀이 함유된 평행 압력 반응기 (PPR)에서 일련의 중합을 수행하였다. 각각의 반응기 셀에서의 작업 부피는 6000 μl였다. 각각의 셀을 개별 교반 패들에 의해 교반하며 온도 및 압력 조절하였다. 단량체 기체 및 케칭 기체를 PPR 유닛내에 직접 연관(plumbing)하고, 자동 밸브에 의해 조절하였다. 액체 시약을 시린지에 의해 각각의 반응기 셀에 로봇으로 첨가하였고, 저장용기 용매는 혼합 알칸이었다. 첨가 순서는, 혼합 알칸 용매 (4 ml), 에틸렌, 1-옥텐 공단량체 (1 ml), 보조촉매 1 또는 보조촉매 1/MMAO 혼합물, 이동제, 및 촉매 또는 촉매 혼합물이었다. 보조촉매 1과 MMAO의 혼합물 또는 2종의 촉매의 혼합물을 사용하는 경우에는, 시약을 반응기에 첨가하기 직전에 작은 바이알에서 예비혼합하였다. 시약이 실험에서 생략되는 경우, 상기 첨가 순서는 다른 방식으로 유지하였다. 중합은, 소정의 에틸렌 소비에 도달할 때까지 대략 1 내지 2분 동안 수행하였다. CO로 케칭한 후, 반응기를 냉각시키고, 유리 튜브를 언로딩하였다. 튜브를 원심분리/진공 건조 유닛으로 옮기고, 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체를 함유하는 튜브를 칭량하고, 이 중량과 용기 중량의 차이로부터 중합체의 알짜 수율을 얻었다. 결과를 표 1에 기재하였다. 표 1 및 본원의 다른 부분에서, 비교예 화합물은 별표 (*)로 표시하였다.

[0290] 실시예 1 내지 4는, DEZ가 존재하는 경우, 매우 좁은 MWD, 특히 모노모달(monomodal) 공중합체, 또한 DEZ의 부재 하에서의 바이모달(bimodal)의 넓은 분자량 분포의 생성물 (별도로 제조된 중합체의 혼합물)의 형성에 의해 입증되는, 본 발명에 의한 선형 블록 공중합체의 합성을 나타낸다. 촉매 (A1)은 촉매 (B1)에 비해 보다 많은 옥텐을 도입하는 것으로 공지되어 있다는 사실로 인해, 본 발명의 실시양태에 따른 생성된 공중합체의 상이한 블록 또는 세그먼트는 분지화 또는 밀도를 기초로 하여 구별가능하다.

표 1

실시예	촉매(A1)	촉매(B1)	보조 촉매	MMAO	이동제(μmol)	수득량(g)	Mn	Mw/Mn	핵심 ¹
	(μmol)	(μmol)	(μmol)	(μmol)					
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

[0291]

[0292] ¹ 탄소 1000개 당 C₆, 또는 보다 높은 사슬 함량

[0293] ² 바이모달 분자량 분포

[0294] 도면을 참조로 하여 표 1의 중합체에 대한 추가의 특성화 데이터를 측정하였다. 보다 구체적으로, DSC 및 ATREF 결과는 하기와 같이 나타났다.

[0295] 실시예 1의 중합체에 대한 DSC 곡선은 158.1 J/g의 용융열과 115.7°C의 용점 (T_m)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 34.5°C에서의 최고 피크와 52.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는

81.2°C였다.

- [0296] 실시예 2의 중합체에 대한 DSC 곡선은 214.0 J/g의 용융열과 109.7°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 46.2°C에서의 최고 피크와 57.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 63.5°C였다.
- [0297] 실시예 3의 중합체에 대한 DSC 곡선은 160.1 J/g의 용융열과 120.7°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 66.1°C에서의 최고 피크와 71.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 54.6°C였다.
- [0298] 실시예 4의 중합체에 대한 DSC 곡선은 170.7 J/g의 용융열과 104.5°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C에서의 최고 피크와 18.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 74.5°C였다.
- [0299] 비교예 A*에 대한 DSC 곡선은 86.7 J/g의 용융열과 90.0°C의 용점 (T_m)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.5°C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하였다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 41.8°C였다.
- [0300] 비교예 B*에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용융열과 129.8°C의 용점 (T_m)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 82.4°C에서의 최고 피크와 83.7%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 47.4°C였다.
- [0301] 비교예 C*에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용융열과 125.3°C의 용점 (T_m)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 81.8°C에서의 최고 피크와 34.7%의 피크 면적 뿐만 아니라 52.4°C에서의 보다 낮은 결정 피크를 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질 및 저결정질 중합체의 존재와 일치하였다. DSC T_m과 T_{crystaf}의 차이는 43.5°C였다.
- [0302] 실시예 5 내지 19, 비교예 D 내지 F, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ
- [0303] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르(상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 내부 열전쌍 및 온도 조절용 재킷이 장착된 3.8 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급을 유량 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프로 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 취하여 촉매 및 보조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이들 유동을 마이크로-모션(Micro-Motion) 유량계에 의해 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절하였다. 남아있는 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소 (사용된 경우)와 배합하여 반응기에 공급하였다. 필요한 경우 유량 조절기를 사용하여 수소를 반응기로 전달하였다. 열 교환기를 사용하여 용매/단량체 용액의 온도를 조절한 후, 반응기에 도입하였다. 상기 스트림을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 유량계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 반응기에서 격렬히 교반하며 500 psig (3.45 MPa)에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 단열시켰다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과 시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열한 후, 탈휘발화시켰다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 펠렛화기를 사용하여 압출에 의해 중합체 생성물을 회수하였다. 공정 상세 사항 및 결과를 표 2에 기재하였다. 선택된 중합체 특성을 표 3에 기재하였다.

표 2

예시적인 중합체 제조에 대한 공정 상세 사항

실시예	C ₂ H ₄ kg/시간	용매 kg/시간	H ₂ sccm ¹	T °C	촉매 Al ² ppm	촉매 A1 유동 kg/시간	촉매 B2 ³ 유동 ppm	B2 유동 kg/시간	DEZ 농도 %	DEZ 유동 kg/시간	보조 촉매 농도 ppm	보조 촉매 유동 kg/시간	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	중합체 속도 ⁵ kg/시간	전환율 % ⁶	고체 % ⁷	효율 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	--	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	--	9.5	5.00	--	--	--	109	0.10	0.19	--	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	--	11.3	251.6	--	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	--	0.11	--	1.55	88.5	10.3	257.7
5	--	--	--	--	--	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	--	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	--	--	4.92	--	--	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	--	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	--	--	21.70	--	--	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	--	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	--	--	36.90	--	--	0.06	--	--	--	0.10	--	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	--	--	78.43	--	--	--	--	--	--	0.04	--	--	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	--	--	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	--	--	--	120	71.1	0.16	--	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	--	--	--	121	71.1	0.15	--	0.07	--	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	--	--	--	122	71.1	0.12	--	0.06	--	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	--	--	--	120	71.1	0.05	--	0.29	--	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	--	--	--	71.1	0.14	--	0.17	--	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	--	--	--	122	71.1	0.10	--	0.13	--	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	--	--	--	121	71.1	0.10	--	0.14	--	0.08	1743	--	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	--	--	121	71.1	--	--	0.22	--	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	--	--	122	71.1	0.06	--	--	0.09	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

[0304]

[0305] * 비교예 (본 발명의 실시예가 아님)

[0306] ¹ 표준 cm³/분

[0307] ² [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0308] ³ 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디벤질

[0309] ⁴ 반응기내 몰비

[0310] ⁵ 중합체 생성 속도

[0311] ⁶ 반응기에서의 에틸렌 전환율 (%)

[0312] ⁷ 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Zr)

표 3

예시적인 중합체의 특성

실시예	밀도 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용융열 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

[0313]

[0314] 생성된 중합체를 상기 실시예에서와 같이 DSC 및 ATREF로 테스트하였다. 결과는 하기와 같다.

[0315] 실시예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용융열과 119.6°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 47.6°C에서의 최고 피크와 59.5%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.0°C였다.

- [0316] 실시예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용융열과 115.2°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 44.2°C에서의 최고 피크와 62.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 71.0°C였다.
- [0317] 실시예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용융열과 121.3°C의 용점을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 49.2°C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.1°C였다.
- [0318] 실시예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용융열과 123.5°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.1°C에서의 최고 피크와 12.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 43.4°C였다.
- [0319] 실시예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 124.6°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.8°C에서의 최고 피크와 16.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 43.8°C였다.
- [0320] 실시예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용융열과 115.6°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 40.9°C에서의 최고 피크와 52.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 74.7°C였다.
- [0321] 실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용융열과 113.6°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 39.6°C에서의 최고 피크와 25.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 74.1°C였다.
- [0322] 실시예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용융열과 113.2°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. (따라서, 추가의 계산을 위해 T_{crystaf}를 30°C로 설정하였다.) DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 83.2°C였다.
- [0323] 실시예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용융열과 114.4°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 33.8°C에서의 최고 피크와 7.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 84.4°C였다.
- [0324] 실시예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용융열과 120.8°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 72.9°C에서의 최고 피크와 92.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 47.9°C였다.
- [0325] 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용융열과 114.3°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 32.3°C에서의 최고 피크와 9.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 82.0°C였다.
- [0326] 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용융열과 116.6°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.0°C에서의 최고 피크와 65.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 68.6°C였다.
- [0327] 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용융열과 116.0°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 43.1°C에서의 최고 피크와 56.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.9°C였다.
- [0328] 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용융열과 120.5°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 70.0°C에서의 최고 피크와 94.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 50.5°C였다.
- [0329] 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용융열과 124.8°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.9°C에서의 최고 피크와 87.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 45.0°C였다.
- [0330] 비교예 D*의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용융열과 37.3°C의 용점 (T_m)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하

였다. DSC Tm과 Tcrystaf 사이의 델타는 7.3℃였다.

[0331] 비교예 E*의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용융열과 124.0℃의 용점 (Tm)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.3℃에서의 최고 피크와 94.6%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC Tm과 Tcrystaf 사이의 델타는 44.6℃였다.

[0332] 비교예 F*에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용융열과 124.8℃의 용점 (Tm)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 77.6℃에서의 최고 피크와 19.5%의 피크 면적을 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질 및 저결정질 중합체 양쪽 모두의 존재와 일치하였다. DSC Tm과 Tcrystaf 사이의 델타는 47.2℃였다.

[0333] **물성 테스트**

[0334] 중합체 샘플을, TMA 온도 테스트, 펠렛 블록화 강도, 고온 회복률, 고온 압축 영구변형률 및 저장 모듈러스 비율 (G'(25℃)/G'(100℃))에 의해 나타나는 고온 내성 등의 물성에 대해 평가하였다. 여러 시판되는 중합체가 테스트에 포함되었다. 비교예 G*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 어피니티(등록상표))였고, 비교예 H*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 엘라스토머 공중합체(더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 어피니티(등록상표) EG8100)였고, 비교예 I*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 어피니티(등록상표) PL1840)였고, 비교예 J*는 수소화된 스티렌/부타디엔/스티렌 트리블록 공중합체 (크라톤 폴리머즈(KRATON Polymers)로부터 입수가능한 크라톤(KRATON, 상표명) G1652)였고, 비교예 K*는 열가소성 가황물 (TPV, 가교된 엘라스토머가 분산되어 있는 폴리올레핀 블렌드)이었다. 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

고온 기계적 특성

실시에	TMA-1mm 침투 (°C)	펠렛 블록화 강도 lb/ft ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300 % 변형 회복률 (80°C) (%)	압축 영구변형률 (70°C) (%)
D*	51	-	9	실패	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	실패	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	실패	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	실패	100
H*	70	213 (10.2)	29	실패	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	실패	100
K*	152	-	3	-	40

[0335] 표 4에서, 비교예 F* (이는 촉매 A1 및 B1을 사용한 동시 중합으로부터 생성된 2종의 중합체의 물리적 블렌드임)는 약 70℃의 1 mm 침투 온도를 갖는 반면, 실시에 5 내지 9는 100℃ 이상의 1 mm 침투 온도를 가졌다. 또한, 실시에 10 내지 19는 모두 85℃ 초과 1 mm 침투 온도를 가졌으며, 대부분 90℃ 초과 또는 100℃를 훨씬 초과하는 1 mm TMA 온도를 가졌다. 이는 신규한 중합체가 물리적 블렌드에 비해 보다 고온에서 보다 우수한 치수 안정성을 갖는다는 것을 보여준다. 비교예 J* (시판되는 SEBS)는 약 107℃의 우수한 1 mm TMA 온도를 가졌으나, 약 100%의 매우 불량한 (고온 70℃) 압축 영구변형률을 가졌고, 이는 또한 고온 (80℃) 300% 변형 회복 동안 회복에 실패하였다 (샘플 파단). 따라서, 예시된 중합체는 일부 시판되는 고성능 열가소성 엘라스토머에서도 얻을 수 없는 특이한 특성의 조합을 가졌다.

[0337] 유사하게, 표 4는, 본 발명의 중합체의 경우 6 이하의 낮은 (우수한) 저장 모듈러스 비율 ($G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$)을 나타내는 반면, 물리적 블렌드 (비교예 F*)는 저장 모듈러스 비율이 9이고, 유사한 밀도의 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체 (비교예 G*)는 한 자리 범위만큼 큰 저장 모듈러스 비율 (89)을 가짐을 보여준다. 중합체의 저장 모듈러스 비율은 가능한 한 1에 가까운 것이 바람직하다. 이러한 중합체는 온도에 의해 비교적 영향받지 않으며, 이러한 중합체로부터 제작된 물품은 넓은 온도 범위에 걸쳐 유용하게 사용할 수 있다. 이러한 낮은 저장 모듈러스 비율 및 온도 독립성의 특징은, 감압성 접착제 배합물과 같은 엘라스토머 용도에서 특히 유용하다.

[0338] 표 4의 데이터는 또한, 본 발명의 중합체가 향상된 펠렛 블록화 강도를 가짐을 입증한다. 특히, 실시예 5는 0 MPa의 펠렛 블록화 강도를 갖고, 이는 상당한 블록화를 나타내는 비교예 F 및 G에 비해 테스트 조건 하에 자유 유동함을 의미한다. 큰 블록화 강도를 갖는 중합체의 벌크 수송으로 인해 생성물이 저장 또는 적하시 함께 응집 또는 점착되어 불량한 취급성을 나타낼 수 있기 때문에 블록화 강도가 중요하다.

[0339] 본 발명의 중합체의 고온 (70°C) 압축 영구변형률은 일반적으로 우수하고, 이는 일반적으로 약 80% 미만, 바람직하게는 약 70% 미만, 특히 약 60% 미만임을 의미한다. 반면, 비교예 F, G, H 및 J는 모두 100% (가능한 최대치로, 회복성이 없음을 나타냄)의 70°C 압축 영구변형률을 가졌다. 우수한 고온 압축 영구변형률 (낮은 수축)은 개스킷, 윈도우 프로파일, o-링 등과 같은 용도에서 특히 필요하다.

표 5

주변 온도 기계적 특성

실시예	굴곡 모듈러스 (MPa)	인장 모듈러스 (MPa)	인장 강도 (MPa) ¹	파단 신장률 ¹ (%)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 ¹ (%)	마모: 부피 손실 (mm ³)	인장 노치 인열 강도 (ml)	100% 변형 회복률 21°C (%)	300% 변형 회복률 21°C (%)	150% 변형률에서의 수축 응력 (kPa)	압축 영구변형률 21°C (%)	50% 변형률에서의 응력 완화율 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

[0340] 1. 51 cm/분으로 테스트함.

[0342] 2. 38°C에서 12시간 동안 측정함.

[0343] 표 5에는, 새로운 중합체 뿐만 아니라 각종 비교 중합체의 주변 온도에서의 기계적 특성에 대한 결과를 나타내었다. 본 발명의 중합체는 ISO 4649에 따라 테스트시 매우 우수한 내마모성을 가지며, 이는 일반적으로 약 90 mm³ 미만, 바람직하게는 약 80 mm³ 미만, 특히 약 50 mm³ 미만의 부피 손실을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이 테스트에서, 높은 수치는 높은 부피 손실을, 또한 결과적으로 낮은 내마모성을 나타낸다.

[0344] 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 중합체의 인장 노치 인열 강도에 의해 측정된 인열 강도는 일반적으로 1000 mJ 이상이였다. 본 발명의 중합체의 인열 강도는 3000 mJ만큼, 심지어 5000 mJ만큼 높을 수 있다. 비교 중합체는 일반적으로 750 mJ 이하의 인열 강도를 가졌다.

[0345] 표 5는 또한, 본 발명의 중합체는 일부 비교예 샘플에 비해 150% 변형률에서의 수축 응력이 보다 우수함 (보다 높은 수축 응력값에 의해 나타남)을 보여준다. 비교예 F*, G* 및 H*는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 400 kPa 이하인 반면, 본 발명의 중합체는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 500 kPa (실시예 11) 내지 약 1100 kPa (실시예 17)이였다. 보다 높은 150% 수축 응력값을 갖는 중합체는 탄성 섬유 및 직물, 특히 부직물과 같은 탄성 용도에 매우 유용하다. 다른 용도는, 기저귀, 위생용품 및 의료용 가먼트 허리밴드 용품, 예컨대 탭

및 탄성 밴드를 포함한다.

[0346] 표 5는 또한, 본 발명의 중합체는 예를 들어 비교예 G*에 비해 (50% 변형률에서의) 응력 완화율이 향상됨 (낮음)을 보여준다. 낮은 응력 완화율은, 중합체가 체온에서 장시간에 걸친 탄성의 유지가 요망되는 기저귀 및 기타 가먼트와 같은 용도에서 보다 우수한 효력을 가짐을 의미한다.

[0347] 광학 테스트

표 6

중합체 광학 특성

실시예	내부 헤이즈(%)	투명도(%)	45° 광택(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

[0348]

[0349] 표 6에 기록된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축 성형된 필름을 기초로 한 것이다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동제의 양의 변화에 기인하는 미세결정 크기 변화로 인해 폭넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

[0350] 멀티블록 공중합체의 추출

[0351] 실시예 5, 7 및 비교예 E*의 중합체에 대한 추출 연구를 수행하였다. 이 실험에서는, 중합체 샘플을 유리 프리트화 추출 골무내로 칭량 첨가하고, 구마가와(Kumagawa)형 추출기내에 배치하였다. 샘플을 갖는 추출기를 질소 퍼징하고, 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 디에틸 에테르 350 mL로 충전시켰다. 이어서, 플라스크를 추출기에 고정시켰다. 에테르를 교반하며 가열하였다. 에테르가 골무내로 응축되기 시작하는 시간을 기록하고, 추출을 24 시간 동안 질소 하에 진행시켰다. 이 때, 가열을 중지하고, 용액을 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 다시 플라스크로 복귀시켰다. 플라스크내의 에테르를 주변 온도에서 진공 하에 증발시키고, 생성된 고체를 질소 퍼징 건조시켰다. 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여 칭량된 병으로 옮겼다. 이어서, 합쳐진 헥산 세척액을 추가의 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 하에 건조시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 질소 퍼징 건조시켰다.

[0352] 이어서, 헥산 350 mL로 충전된 두번째 투명한 둥근 바닥 플라스크를 추출기에 연결시켰다. 헥산을 교반하며 환류로 가열하고, 헥산이 먼저 골무내로 응축되는 것이 관찰된 후 24시간 동안 환류에서 유지하였다. 이어서, 가열을 중지하고, 플라스크를 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 헥산을 다시 플라스크로 옮겼다. 주변 온도에서 진공 하에 증발시켜 헥산을 제거하고, 플라스크에 남아있는 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여 칭량된 병으로 옮겼다. 플라스크내의 헥산을 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다.

[0353] 추출 후 골무에 남아있는 중합체 샘플을 골무로부터 칭량된 병으로 옮기고, 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 결과를 표 7에 기재하였다.

표 7

샘플	중량 (g)	에테르 가용성 (g)	에테르 가용성 (%)	C ₈ 몰 % ¹	핵산 가용성 (g)	핵산 가용성 (%)	C ₈ 몰 % ¹	잔류물 C ₈ 몰 % ¹
비교예 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
실시에 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
실시에 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹³C NMR에 의해 측정

[0354]

[0355]

추가 중합체 실시예 19A 내지 F, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0356]

컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르(상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 배합하여 27 갤런의 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급을 유량 조절기에 의해 측정하였다. 공급물 스트림의 온도를 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절한 후 반응기에 도입하였다. 펌프 및 유량계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하였다. 반응기에서 대략 550 psig에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기로부터 배출시키며, 물 및 첨가제를 중합체 용액내에 주입하였다. 물에 의해 촉매를 가수분해시켜 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 2단계 탈휘발화의 준비를 위해 후(post) 반응기 용액을 가열하였다. 탈휘발화 공정 동안 용매 및 미반응 단량체를 제거하였다. 중합체 용융물을 수 증 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다.

[0357]

공정 상세 사항 및 결과가 하기 표 7a에 포함되어 있다. 선택된 중합체 특성이 하기 표 7b 내지 7c에 제공된다.

표 7a

중합 조건

실시예	C ₂ H ₄ lb/시	C ₈ H ₁₆ lb/시	용매 lb/시	H ₂ scfm ¹	T °C	촉매 A1 ² 농도 ppm	촉매 A1 유동 lb/시	촉매 B2 ² 농도 ppm	촉매 B2 유동 lb/시	DEZ 농도 중량%	DEZ 유동 lb/시	보조 촉매 11 농도 ppm	보조 촉매 1 유동 lb/시	보조 촉매 2 농도 ppm	보조 촉매 12 유동 lb/시	중합체 중 [Zn] ⁴ ppm	중합체 속도 ⁵ lb/시	전환율 ⁶ 중량%	중합체 중량% ⁷	효율 ⁷
19a	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19b	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.61	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19c	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19d	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19e	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19f	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19g	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19h	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19i	53.02	34.02	323.39	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19j	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0358]

[0359]

¹ 표준 cm³/분

[0360]

² [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0361]

³ 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디메틸

[0362]

⁴ 질량 수지로 계산된 최종 생성물 중 ppm

[0363]

⁵ 중합체 생성 속도

[0364]

⁶ 반응기에서의 에틸렌 전환율 (중량%)

[0365]

⁷ 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Zr)

표 7b

중합체 물성

중합체 실시예 번호	밀도 (g/cc)	I_2	I_{10}	I_{10}/I_2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용융열 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (중량%)
19g	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19h	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-

[0366]

표 7c

예시 중합체에 대한 평균 블록 지수¹

실시예	Zn/C ₂ ²	평균 BI
중합체 F	0	0
중합체 8	0.56	0.59
중합체 19a	1.3	0.62
중합체 5	2.4	0.52
중합체 19b	0.56	0.54
중합체 19h	3.15	0.59

[0367]

[0368] ¹ 각종 중합체의 블록 지수 계산에 관한 추가 정보는 콜린 엘.피. 산, 로니 하츠리트 등의 이름으로 2006년 3월 15일에 출원되고 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.에 양도된 명칭 "에틸렌/ α -올레핀 블록 혼성중합체"의 미국 특허출원 일련번호 (공지될 경우 삽입) (이의 개시는 전체가 본원에 참고로 도입됨)에 개시됨.

[0369] ² $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 공급 유동} * Zn \text{ 농도} / 1000000 / Zn \text{의 } M_w) * (\text{총 에틸렌 공급 유동} * (1 - \text{분획 에틸렌 전환율}) / \text{에틸렌 } M_w) * 1000$. "Zn/C₂*1000"에서 "Zn"은 중합 공정에 사용된 디에틸 아연 ("DEZ")에서의 아연 양을 나타내고, "C₂"는 중합 공정에 사용된 에틸렌 양을 나타냄을 주목하기 바람.

[0370] 실시예 20 내지 22 - 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체

[0371] 연속 용액 중합을 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손 모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르(상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐, 및 수소 (사용되는 경우)를 합하고 102 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급물을 유량 조절기에 의해 측정하였다. 반응기에 도입하기 전에 공급 스트림의 온도를 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 유량계를 사용하여 계량투입하였다. 반응기를 대략 550 psig 압력에서 액체가 가득찬 채로 작동시켰다. 반응기에서 배출될 때, 물 및 첨가제를 중합체 용액에 주입하였다. 물은 촉매를 가수분해시키고 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 후 반응기 용액을 2 단계 탈휘발화를 위해 가열하였다. 용매 및 비반응 단량체가 탈휘발화 동안 제거되었다. 중합체 용융물을 수증 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다. 공정의 상세 사항 및 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[0372] 실시예 23 내지 26 - 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체

[0373] 연속 용액 중합을 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르(상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐, 및 수소 (사용되는 경우)를 온도 조절용 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 5.0 L 반응기에 공급하였다. 반응기에 공급된 용매를 유량 조절기로 측정하였다. 가변 속도의 격막 펌프가 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프의 방출구에서, 측 스트림을 취하여 촉매 및 보조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기에 분출 유동을 제공하였다. 이들 유동을 마이크로-모션 유량계로 측정하고, 조절 밸브 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절하였다. 잔류 용매를 1-옥텐, 에틸렌, 및 수소 (사용되는 경우)와 합하여 반응기에 공급하였다. 유량 조절기를 필요한 경우 반응기에 수소를 전달하는데 사용하였다. 반응기에 도입하기 전에, 용매/단량체 용액의 온도를 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 이 스트림을 반응기의 바닥에 도입하였다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 유량계를 사용하여 계량투입하고, 촉매 분출 용매와 합하여 반응기의 바닥에 도입하였다. 반응기를 강력하게 교반하면서 406 psig (2.8 MPa)에서 액체가 가득찬 채로 작동시켰다. 생성물을 반응기 상부에서 배출 라인을 통해 제거하였다. 반응기로부터의 모든 배출 라인을 스팀 추적하고 절연시켰다. 소량의 물을 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 배출 라인에 첨가하고 그 혼합물을 고정식 혼합기를 통해 통과시켜 중합을 중단시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기를 통해 가열하고, 수 냉각시키기 전 2개의 탈휘발화기를 통해 연속적으로 통과시켰다. 공

정의 상세 사항 및 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

- [0374] 실시에 20 내지 26의 시험
- [0375] 표준 CRYSTAF 방법. 분지 분포를 스페인 발렌시아 소재 폴리머차르에서 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 결정하였다. 샘플을 160℃에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95℃에서 45분 동안 안정화시켰다. 샘플링 온도는 0.2℃/분의 냉각 속도로 95 내지 30℃이었다. 적외선 검출기를 중합체 용액 농도를 측정하는데 사용하였다. 온도를 감소시키면서, 누적 가용성 농도를 결정화된 중합체로서 측정하였다. 누적 프로파일의 분석 도함수는 중합체의 단쇄 분지 분포를 반영하였다.
- [0376] CRYSTAF 피크 온도 및 면적을 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, 스페인 발렌시아 소재 폴리머차르)에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인하였다. CRYSTAF 피크 탐색 루틴은 dW/dT 곡선에서 최대값으로서의 피크 온도 및 도함수 곡선에서 식별된 피크의 양측에서 가장 큰 양의 변곡점 사이의 면적을 확인시켜준다. CRYSTAF 곡선을 계산하는데 바람직한 처리 파라미터는 70℃의 온도 한계를 갖고 온도 한계 위로 0.1 및 온도 한계 아래로 0.3의 평할 파라미터를 갖는 것이다. 각 실시예의 CRYSTAF 피크 온도 및 면적을 하기 표 9에 나열하였다.
- [0377] 중합체에 대한 DSC 표준 방법. 시차 주사 열량 측정법 결과를 RCS 냉각 부속물 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 결정하였다. 50 ml/분의 질소 퍼지 기체 유동을 사용하였다. 샘플을 박막으로 압축시키고, 약 175℃의 프레스에서 용융시킨 다음, 실온 (25℃)으로 공기 냉각시켰다. 이어서, 샘플 (약 3 내지 10 mg)을 6 mm 직경 디스크로 절단하고, 정확하게 칭량하고, 가벼운 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 위치시킨 다음, 권축가공 (crimped shut) 하였다. 샘플의 열적 거동을 하기 온도 프로파일로 조사하였다. 샘플을 급속하게 180℃로 가열하고, 3분 동안 등온 유지시켜, 임의의 이전 열 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10℃/분 냉각 속도로 -40℃로 냉각시키고, -40℃에서 3분 동안 유지시켰다. 이어서, 샘플을 10℃/분 가열 속도로 150℃로 가열하였다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다. 용융 피크 (T_m) 및 냉각 피크 (T_c)를 결정하였다.
- [0378] 부 (minor) 용융 또는 냉각 피크가 관찰된 경우, 피크를 T_{m2} 또는 T_{c2} 로서 나타내었다. 각 샘플의 용융열, T_m 및 T_c 를 하기 표 9에 나열하였다.
- [0379] GPC 방법. 겔 침투 크로마토그래피 시스템은 폴리머 레보러토리즈 모델 PL-210 또는 폴리머 레보러토리즈 모델 PL-220 기기로 이루어졌다. 컬럼 및 캐로우셀 구획을 140℃에서 작동시켰다. 3개의 폴리머 레보러토리즈 10-미크론 혼합-B 컬럼을 사용하였다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 샘플을 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 200 ppm을 함유하는 용매 50 ml 중 중합체 0.1 g의 농도로 제조하였다. 샘플을 160℃에서 2시간 동안 약하게 교반하여 제조하였다. 사용된 주입량은 100 μ l이고, 유속은 1.0 ml/분이었다.
- [0380] 개별 분자량 사이에 10 이상의 분리를 갖는 6 "각테일" 혼합물로 배열된 분자량 580 내지 8,400,000 달톤의 21 개 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준으로 GPC 컬럼 셋트의 보정을 수행하였다. 표준은 폴리머 레보러토리즈 (영국 슈롭셔 소재)로부터 구입하였다. 폴리스티렌 표준은 분자량 1,000,000 이상의 경우 용매 50 ml 중 0.025 g 및 분자량 1,000,000 미만의 경우 용매 50 ml 중 0.05 g으로 제조되었다. 폴리스티렌 표준을 30분 동안 약하게 교반하면서 80℃에서 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 및 가장 큰 분자량 성분을 감소시키는 순서로 실시하여 분해를 최소화하였다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 하기 방정식 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci, Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨)을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 변환하였다: $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431 (M_{\text{폴리스티렌}})$. 폴리에틸렌 당량 분자량 계산을 비스코텍 트리섹 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행하였다. 하기 표 9에서, 중량 평균 분자량 M_w , 수평균 분자량 M_n , 및 이들의 비 M_w/M_n 을 기록하였다.
- [0381] 밀도 밀도 측정용 샘플을 ASTM D 1928에 따라 제조하였다. 밀도 측정을 본원에 참고로 도입된 ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간 내에 수행하였다. 각 샘플의 밀도를 하기 표 9에 나열하였다.
- [0382] 용융 지수 용융 지수 I_2 를 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 측정하였다. 또한, 용융 지수 I_{10} 을 ASTM D 1238, 조건 190℃/10 kg에 따라 측정하였다. 각 샘플의 I_2 , I_{10} , 및 I_2/I_{10} 비를 하기 표 9에 나열하였다.

표 8

실시에 20 - 26에 대한 공정 조건 및 결과

실시에	C ₂ H ₄ kg/시	C ₆ H ₁₆ kg/시	용매 kg/시	H ₂ sccm ¹	온도 °C	축매 A1 ² ppm	축매 A1 유동 kg/시	축매 B2 ³ ppm	축매 B2 유동 kg/시	DEZ 농도 %	DEZ 유동 kg/시	보조축매1 농도 ppm	보조축매1 유동 kg/시	보조축매2 농도 ppm	보조축매2 유동 kg/시	중합제 중 Zn ⁴ ppm	중합제 속도 ⁵ kg/시	전환율 % ⁶	교체 % ⁷	효율 ⁷
20 ⁸	25.0	14.5	150.2	4122	120	410	0.26	200	0.12	0.0	0.00	4500	0.30	524	0.29	0	38.8	88.3	17.5	293
21 ⁸	25.0	14.2	150.4	267	120	410	0.28	200	0.10	3.0	0.47	4583	0.29	524	0.22	370	38.4	88.4	17.4	281
22 ⁸	25.0	15.8	149.3	55	120	378	0.33	100	0.21	3.0	0.79	4500	0.32	260	0.75	588	40.3	88.3	18.0	278
23 ⁸	2.5	4.1	22.0	2	120	150	0.097	76.6	0.036	0.532	0.2	1008	159	0	0	244	4.0	89.0	14.0	231
24 ⁸	2.8	4.1	21.6	2	120	150	0.095	76.6	0.041	0.532	0.2	1008	163	0	0	250	4.0	90.0	14.0	230
25 ¹⁰	2.5	4.5	21.0	345	121	150	0.092	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.17	0	0	732	4.1	90.0	16.4	233
26 ¹⁰	2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	0	750	4.0	90.0	16.0	232

[0383]

[0384]

[0385]

[0386]

[0387]

[0388]

[0389]

[0390]

[0391]

[0392]

[0393]

¹ 표준 cm³/분

² [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

³ 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)-에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질

⁴ 질량 수지에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm

⁵ 중합체 생성 속도

⁶ 반응기에서 에틸렌 전환율 (중량%)

⁷ 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

⁸ 첨가제 패키지: 1000 ppm 이르가포스(Irgafos) 168, 250 ppm 이르가녹스 1076, 200 ppm 이르가녹스 1010, 및 100 ppm 키마소르브(Chimmasorb) 2020.

⁹ 첨가제 패키지: 1000 ppm 이르가포스 168, 250 ppm 이르가녹스 1076, 200 ppm 이르가녹스 1010, 및 60 ppm 키마소르브 2020.

¹⁰ 첨가제 패키지: 1200 ppm 이르가녹스 1010.

표 9

실시에 20-24 및 다른 비교 중합체의 각종 물성

실시에	밀도 (g/cm ³)	I ₂ ¹	I ₁₀ ¹	I ₁₀ /I ₂ ¹	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	용융열 (J/g)	T _m /T _{m3} (°C)	T _i /T _{i3} (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 파크 면적 (%)
20	0.8741	1.0	13.0	13.0	148,300	13,100	11.3	50	122	107	77	46	14
21	0.8750	4.9	33.5	6.8	81,800	41,700	2.0	49	121	97	36	84	12
22	0.8774	11.2	75.2	6.7	66,400	33,700	2.0	49	119	99	40	79	13
23	0.8667	1.2	8.2	6.8	126,200	37,100	2.2	22	116	86	30	86	6
24	0.8771	0.9	6.2	6.9	124,000	60,200	2.1	58	117	97	40	77	47
인게이지 8100 ¹	0.8710	1.1	8.2	7.4	114,500	56,500	2.0	48	59	45	NM	NA	NM
인게이지 8200 ²	0.8712	4.9	37.1	7.6	79,900	39,200	2.0	52	64	46	NM	NA	NM
LPE ³	0.8707	10.4	87.4	8.4	67,200	31,400	2.1	52	64/49	46	NM	NA	NM
[70% LPE & 30% 12450N] ⁴	0.8936	11.4	84.0	7.4	65,300	25,500	2.6	98	127/66	114/49	NM	NA	NM
크라톤 1652 ⁵	0.9076	0.24	2.57	10.7	37,400	34,400	1.1	17	14	3	NM	NA	NM
백티 4211 ⁶	0.9417	3.1	23.7	7.6	53,500	49,300	1.1	ND	ND	ND	NM	NA	NM

[0394]

[0395]

[0396]

[0397]

[0398]

¹ 인게이지(EANGAGE, 등록상표) 8100은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.

² 인게이지(등록상표) 8200은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.

³ LPE는 미국 특허 제5,272,236호, 동 제5,278,272호, 동 제5,665,800호, 및 동 제5,783,638호 (라이(Lai) 등)에 기재된 균질하게 분지된 실질적으로 선형인 폴리에틸렌임.

⁴ 12540N은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 고품도 폴리에틸렌임.

- [0399] ⁵ 크라톤(등록상표) 1652는 텍사스주 휴스턴 소재 크라톤 폴리머즈로부터 입수된 SEBS 공중합체임.
- [0400] ⁶ 벡터(Vector, 등록상표) 4211은 텍사스주 휴스턴 텍스코 폴리머즈(Dexco Polymers)의 SIS임.
- [0401] ⁷ 190℃에서 측정됨.
- [0402] ⁸ 이 샘플은 하케(Hakke) 믹서 볼에서 두 성분을 블렌딩하여 제조되었음.
- [0403] NM : 불측정
- [0404] NA: 적용불가능
- [0405] ND: 불검출
- [0406] **인장 기계적 특성.** 단축 인장에서 응력-변형 거동을 ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 측정하였다. 샘플을 인스트론을 이용하여 21℃에서 500%/분으로 신장시켰다. 각 실시예의 인장강도 및 파단신장률을 5개 시험편의 평균으로 기록하고, 하기 표 10에 나열하였다.
- [0407] **열 기계적 분석 (TMA).** 침투 온도는 5분 동안 180℃ 및 10 MPa 성형 압력에서 형성된 후 공기 켄칭된 30 mm 직경 x 3.3 mm 두께의 압축 성형 디스크에서 수행되었다. 사용된 기기는 퍼킨-엘머 TMA 7이었다. 시험에서, 1.5 mm 반경 팁을 갖는 프로브 (P/N N519-0416)를 1 N 힘으로 샘플 디스크의 표면에 적용하였다. 온도를 25℃에서 분당 5℃로 상승시켰다. 프로브 침투 거리를 온도의 함수로서 측정하였다. 프로브가 샘플 내로 1 mm 침투하였을 때 실험을 종료하였다. 각 실시예의 1 mm 침투 온도를 하기 표 10에 나열하였다.

표 10

실시예 20-26, 인게이지[®] 8100, 인게이지[®] 8200, 크라톤[®] 1652, LPE³, 12450N 및 벡터[®] 4211의 인장 및 열 기계적 특성

실시예	TMA-1mm 침투 (°C)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 (%)
20	50	8	1,349
21	100	13	1,459
22	101	9	1,623
23	96	12	1,355
24	112	22	955
25	41	NM	NM
26	54	NM	NM
인게이지 [®] 8100 ¹	70	15	829
인게이지 [®] 8200 ²	56	6	563
LPE ³	53	12	1,277
[70% LPE & 30% 12450N ⁴] ⁷	62	15	1,097
크라톤 [®] 1652 ⁵	107	32	609
벡터 [®] 4211 ⁶	85	15	1209

- [0408]
- [0409] ¹ 인게이지(등록상표) 8100은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.
- [0410] ² 인게이지(등록상표) 8200은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.
- [0411] ³ LPE는 미국 특허 제5,272,236호, 동 제5,278,272호, 동 제5,665,800호, 및 동 제5,783,638호 (라이(Lai) 등)에 기재된 균질하게 분지된 실질적으로 선형인 폴리에틸렌임.
- [0412] ⁴ 12540N은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수된 고밀도 폴리에틸렌임.
- [0413] ⁵ 크라톤(등록상표) 1652는 텍사스주 휴스턴 소재 크라톤 폴리머즈로부터 입수된 SEBS 공중합체임.
- [0414] ⁶ 벡터(등록상표) 4211은 텍사스주 휴스턴 텍스코 폴리머즈의 SIS임.
- [0415] ⁷ 이 샘플은 하케 믹서 볼에서 두 성분을 블렌딩하여 제조되었음.
- [0416] 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 실시예 27 내지 31, 31a 및 31b
- [0417] 실시예 27, 29, 및 31b를 실시예 22에 대해 본원에 기재된 방법과 유사한 방법을 사용하여 제조하였다.

[0418] 실시예 28, 30, 31 및 31a에 대한 공정 상세 사항

[0419] 연속 용액 중합을 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르(상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐, 및 수소 (사용되는 경우)를 합하여 39 갤런 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급물을 유량 조절기에 의해 측정하였다. 반응기에 도입하기 전에, 공급 스트림의 온도를 글리콜 냉각 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 유량계를 사용하여 계량투입하였다. 반응기를 대략 725 psig 압력에서 액체가 가득찬 채로 작동시켰다. 반응기에서 배출될 때, 물 및 첨가제를 중합체 용액에 주입하였다. 물은 촉매를 가수분해시키고 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 후 반응기 용액을 2 단계 탈휘발화를 위해 가열하였다. 용매 및 비반응 단량체를 탈휘발화 공정 동안 제거하였다. 중합체 용융물을 수중 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다. 실시예 27 내지 31, 31a, 및 31b의 혼성중합체에 대한 공정 상세 사항 및 결과를 하기 표 10a에 나타내었다. 선택된 중합체 특성을 하기 표 10b 및 10c에 제공하였다.

표 10a

실시예 27-31, 31a - 31d에 대한 공정 조건 및 결과

혼성중합체 실시예	C ₃ H ₆ kg/시	C ₄ H ₈ kg/시	용매 kg/시	H ₂ sccm ¹	온도 °C	촉매 A ² ppm	촉매 A1 유동 kg/시	촉매 B ² ppm	촉매 B2 유동 kg/시	DEZ 농도 ppm	DE Z 유동 kg/시	보조 촉매 1 농도 ppm	보조 촉매 1 유동 kg/시	보조 촉매 2 농도 ppm	보조 촉매 2 유동 kg/시	중합체 중 Zn ³ ppm	중합체 속도 ⁵ km/시	전환율 % ⁶	고체 %	효율 ⁷
27 ^a	22.8	45.4	179.7	217	120	400	0.27	100	0.087	3.0	0.25	4500	0.23	524	0.094	194	38.1	87.5	17.4	331
28 ^a	55.4	30.2	426.7	716	120	526	0.63	299	0.23	4.8	0.43	4786	0.79	348	0.49	228	89.7	88.6	18.5	224
29 ^a	28.8	43.4	200.6	115	126	378	0.34	109	0.46	3.0	0.33	4500	0.45	260	0.31	250	39.2	89.9	16.2	220
30 ^a	30.4	36.0	430.2	2459	120	543	0.60	299	0.12	5.0	0.41	5140	0.62	1377	0.12	238	85.5	87.6	17.7	237
31 ^a	54.9	32.7	420.7	547	120	526	0.72	299	0.24	4.8	0.86	4786	0.88	348	0.98	448	92.0	88.7	19.2	203
31 ^b	55.4	33.2	426.7	600	120	555	0.94	299	0.38	5.0	1.23	4925	1.22	1377	0.37	670	91.7	88.5	18.9	143
31b ^a	25.0	47.9	181.9	60	120	500	0.29	200	0.18	5.0	0.66	6000	0.36	518	0.66	821	40.4	88.5	18.1	221
31c ^a	52.2	30.3	438.8	132	120	654	0.85	148	0.16	5.0	1.3	5400	0.90	399	1.35	762	85.5	91.4	17.3	147
31d ^a	48.6	43.4	393.1	520	115	235	1.65	148	0.25	5.0	1.0	5521	0.67	860	0.49	559	90.9	88.4	20.5	213

[0420]

[0421] ¹ 표준 cm³/분

[0422] ² [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0423] ³ 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)-에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질

[0424] ⁴ 질량 수지에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm

[0425] ⁵ 중합체 생성 속도

[0426] ⁶ 반응기에서 에틸렌 전환율 (중량%)

[0427] ⁷ 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

[0428] ⁸ 첨가제 패키지: 1000 ppm 이르가포스 168, 250 ppm 이르가녹스 1076, 200 ppm 이르가녹스 1010, 및 100 ppm 키마소르브 2020.

[0429] ⁹ 첨가제 패키지: 1000 ppm 이르가포스 168, 250 ppm 이르가녹스 1076, 200 ppm 이르가녹스 1010, 및 80 ppm 키마소르브 2020.

표 10b

실시예 27-31, 31a-31d의 각종 물성

실시예	밀도 (g/cc)	12'	110'	110/12'	Mw (g/몰)	Mn (g/몰)	Mw/Mn	용융열 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{crystaf} (°C)	T _{m-Tcrystaf} (°C)	Crystaf 피크 면적
27	0.8649	0.9	6.4	7.1	135,000	64,800	2.1	26	120	92	30	90	90
28	0.8769	1.0	6.9	6.9	127,200	58,200	2.2	57	120	97	41	79	13
29	0.8929	1.0	7.0	6.9	107,500	52,500	2.0	89	120	101	63	57	83
30	0.8665	5.0	36.0	7.3	93,200	41,100	2.3	30	122	97	30	92	93
31	0.8775	5.0	34.5	6.9	84,300	42,400	2.0	54	119	95	41	78	29
31a	0.8783	14.6	96.9	6.6	63,600	32,100	2.0	51	116	94	37	80	13
31b	0.8780	32.9	215.6	6.6	52,200	28,000	1.9	54	119	97	39	80	6
31c	0.8699	15.2	95.6	6.3	60,100	30,900	1.9	44	108/40	74	NM	NM	NM
31d	0.8701	13.9	100.2	7.2	68,400	34,800	2.0	31	117	98	NM	NM	NM

¹ 190 °C에서 측정

[0430]

표 10c

실시예 27-31, 31a-31d의 인장 및 열 기계적 특성

실시예	TMA, l mm 침투 (°C)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 (%)
27	83	12	1,305
28	107	16	1,002
29	119	26	1,063
30	68	8	1,646
31	100	13	1,313
31a	95	9	1,520
31b	88	4	1,507
31c	51	8	1,420
31d	NM	4	2,201

[0431]

[0432]

접착제 제형의 제조에 대한 일반 절차

[0433]

하케 컴퓨터 제어 프로그램이 존재하는 18 mm 30:1 L/D 이중 스크류 라이스트리츠(Leistritz) 압출기 (마이크로 18 GL, 뉴저지주 서머빌 소재 아메리칸 라이스트리츠 압출기로부터 입수됨)를 접착제 제형화에 사용하였다. 스크류 디자인은 축진 구역이 선행하고 블렌드를 스트랜드 다이로 통해 밀어넣는 가압 구역이 뒤에 오는 전단 혼합을 위한 일련의 혼련 블록 두 구역을 갖는 30:1 L/D 동시회전 이중 스크류이다. 비공급 목 (throat) 대역을 80, 120, 145, 160, 및 160 °C로 설정하였다. 다이를 160 °C로 가열하였다. 감압 접착제 (PSA) 제형을 점착부여 제용 및 중합체용 보정된 K-TRON 공급기를 사용하여 제조하였다. 오일을 보정된 양변위 펌프를 사용하여 대역 2에서 주입하였다. 압출기 스크류를 블렌드에 따라 150 내지 200 rpm의 드라이브 속도로 회전시켜 최대 블렌딩을 수행하였다. 왁스지 라이닝 팬에 수집하기 약 3분 전에 압출물을 퍼징하였다. 핫멜트 접착제 (HMA) 블렌드의 성분을 건식 블렌딩한 다음, 하나의 K-TRON 공급기를 통해 단일 성분으로서 공급하였다. 블렌딩된 공급물을 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 폴리로드(polyrod)를 사용하여 압출기로 연속적으로 삽입하였다. 상기와 같이, 팬에 수집하기 약 3분 전에 압출물을 퍼징하였다.

[0434]

이들 특정 샘플을 마이크로 이중 스크류 압출기 상에서 제조하였지만, 다른 혼합 방법도 또한 사용할 수 있다. 이들 방법은 시그마 블레이드 혼합기 또는 하케 보울 믹서의 사용을 포함한다. 일반 절차는 혼합기를 약 163 °C (325 °F)로 예열하는 것이다. 일부 경우에서, 질소 블랭킷을 혼합기에서 사용할 수 있다. 이어서, 점착부여제 및 안정화제의 목적하는 양을 첨가하고, 완전히 용융될 때까지 혼합하였다. 이어서, 모든 중합체가 혼합기에 존재할 때까지, 중합체를 혼합하면서 첨가하였다. 이어서, 혼합기를 덮고, 제형이 잘 섞이고 덩어리가 존재하지 않을 때까지 내용물을 혼합하였다. 이어서, 오일을 천천히 첨가하고, 전부 잘 섞일 때까지 약 15분 동안 혼합하였다. 이어서, 내용물을 적합한 이형지 라이닝 용기에 방출시켰다. 총 배치 시간이 2시간을 초과하여서는 안된다. 이는 일반적 기재이며, 제형의 성분에 따라 변형일 일어날 수 있다.

표 11

접착제 실시예 32-69 및 비교예 L-Z 및 AA-AE의 제형 및 점도

접착제 샘플	중합체	점착부여제	중합체 중량%	점착부여제 중량%	케이블 오일 ⁴ 중량%	브룩필드 점도 177 °C (cP)
실시예 32	23	윙택 ® 95 ¹	25.5%	54%	20%	69,285
실시예 33	24	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	24,745
비교예 L	인게이지 ® 8100 ⁵	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	58,687
실시예 34	20	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	134,221
실시예 35	21	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	33,593
비교예 M	인게이지 ® 8200 ⁶	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	18,266
실시예 36	22	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	10,958
비교예 N	LPE ⁷	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	6,563
비교예 O	70% LPE & 30% 12450N ⁸	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	10,158
비교예 P	크라톤 ® 1652 ⁹	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	8,488
비교예 Q	배터 ® 4211 ¹⁰	윙택 ® 95	25.5%	54%	20%	5,239
실시예 37	22	이스토텍 ® H142R ²	22.5%	53%	25%	8,248
비교예 R	LPE ⁷	이스토텍 ® H142R	22.5%	53%	25%	7,990
비교예 S	70% LPE & 30% 12450N ⁸	이스토텍 ® H142R	22.5%	53%	25%	12,537
실시예 38	22	이스토텍 ® H142R	19.5%	50%	30%	1,182
비교예 T	LPE ⁷	이스토텍 ® H142R	19.5%	50%	30%	2,779
비교예 U	70% LPE & 30% 12450N ⁸	이스토텍 ® H142R	19.5%	50%	30%	3,204
실시예 39	22	이스토텍 ® H142R	14.5%	55%	30%	1,896
비교예 V	LPE ⁷	이스토텍 ® H142R	14.5%	55%	30%	1,005
비교예 W	70% LPE & 30% 12450N ⁸	이스토텍 ® H142R	14.5%	55%	30%	3,569
실시예 40	23	이스토텍 ® H142R	15%	45%	40%	5,309
실시예 42	23	이스토텍 ®	20%	40%	40%	

[0435]

접착제 실시예	중합체	점착부여제	중합체 중량%	점착부여제 중량%	케이블 오일 ⁴ 중량%	브룩필드 점도 177 °C (cP)
		H142R				15,376
실시예 43	23	이스토텍 ® H142R	10%	60%	30%	3,611
실시예 44	23	이스토텍 ® H142R	26%	54%	20%	189,959
실시예 45	23	이스토텍 ® H142R	40%	40%	20%	>300,000
실시예 46	23	이스토텍 ® H142R	10%	50%	40%	535
실시예 47	24	이스토텍 ® H142R	40%	40%	20%	>300,000
실시예 48	24	이스토텍 ® H142R	20%	40%	40%	35,043
비교예 X	크라톤 ® G-1652	이스토텍 ® H142R	20%	40%	40%	951
비교예 Y	인게이지 ® 8100	이스토텍 ® H142R	20%	40%	40%	34,853
실시예 49	23	윙택 ® 95	20%	40%	40%	16,047
실시예 50	23	이스토텍 ® H142R	26%	47%	27%	106,102
실시예 51	23	이스토텍 ® H142R	20%	50%	30%	30,054
실시예 52	23	이스토텍 ® H142R	30%	40%	30%	172,151
실시예 53	23	이스토텍 ® H142R	10%	70%	20%	943
실시예 54	23	이스토텍 ® H142R	20%	70%	10%	36,592
실시예 55	23	이스토텍 ® H142R	30%	70%	0%	>300,000
실시예 56	23	이스토텍 ® H142R	45%	55%	0%	>300,000
실시예 57	23	이스토텍 ® H142R	60%	40%	0%	>300,000
실시예 58	23	이스토텍 ® H142R	60%	0%	40%	>300,000
실시예 59	23	이스토텍 ® H142R	40%	0%	60%	>300,000
비교예 Z	크라톤 ® G-1652	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	5,829
비교예 AA	인게이지 ® 8100	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	234,012
비교예 AB	62% 인게이지 ® 8100 38% 에피니트 ® PL1880	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	118,100
실시예 60	7	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	243,073
실시예 61	5	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	141,845
실시예 62	8	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	>300,000
실시예 63	13	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	160,903
실시예 64	16	윙택 ® 95	30%	54.50%	15%	223,389
비교예 AC	크라톤 ® G-1652	에스코레즈 TM 5400 ³	30%	29.50%	40%	3,641
비교예 AD	인게이지 ® 8100	에스코레즈 TM 5400	30%	29.50%	40%	89,981

[0436]

접착제 샘플	중합체	접착부여제	중합체 중량%	접착부여제 중량%	케이돌 오일 ¹ 중량%	브룩필드 점도 177 °C (cP)
비교예 AE	62% 인게이지 [®] 8100 / 38% 어피니티 [®] PL1880	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	66,267
실시에 65	8	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	133,097
실시에 66	5	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	105,602
실시에 67	7	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	109,820
실시에 68	13	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	182,461
실시에 69	16	에스코레즈 [™] 5400	30%	29.50%	40%	177,774

[0437]

¹ 윙택(WINGTACK, 등록상표) 95는 텍사스주 보몬트 소재 굿이어 케미칼(GoodYear Chemical)의 접착부여제임.

[0438]

² 이스토택(등록상표) H142R은 테네시주 킹스포트 소재 이스트만 컴퍼니의 접착부여제임.

[0439]

³ 에스코레즈(상표명) 5400은 텍사스주 휴스턴 소재 엑손모빌 케미칼 컴퍼니의 접착부여제임.

[0440]

⁴ 케이돌 오일(Kaydol Oil)은 캘리포니아주 오크랜드 소재 AMCO 케미칼의 광유임.

[0441]

⁵ 인게이지(등록상표) 8100은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.

[0442]

⁶ 인게이지(등록상표) 8200은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 엘라스토머임.

[0443]

⁷ LPE는 미국 특허 제5,272,236호, 동 제5,278,272호, 동 제5,665,800호, 및 동 제5,783,638호 (라이(Lai) 등)에 기재된 균질하게 분지된 실질적으로 선형인 폴리에틸렌임.

[0444]

⁸ 12540N은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니의 고밀도 폴리에틸렌임.

[0445]

⁹ 크라톤(등록상표) 1652는 텍사스주 휴스턴 소재 크라톤 폴리머즈로부터 입수된 SEBS 공중합체임.

[0446]

¹⁰ 백터(등록상표) 4211은 텍사스주 휴스턴 텍스코 폴리머즈의 SIS임.

[0447]

상기 표 11에 나타난 실시예 20 내지 24 및 5, 7, 8, 13, 및 16 및 일부 시판 중합체를 접착부여제 및 케이돌 오일을 첨가하여 감압 접착제 (PSA)로 제형화하였다. 제형화 시스템의 점도는 기재 중합체와 비교하여 낮았다. PSA의 점도를 측정하여 기관 적용 용이성을 나타내었다. 제형화된 접착체에 대한 점도의 바람직한 범위는 브룩필드 점도에 의해 측정시 350°F (177°C)에서 약 500 내지 약 300,000 cP, 보다 바람직하게는 약 500 내지 약 150,000 cP, 및 가장 바람직하게는 약 500 내지 약 50,000 cP이다. 사용된 접착부여제 및 오일의 백분율 및 유형에 따라 350°F에서 약 1 내지 약 11,000 cP의 특별히 낮은 점도를 나타내는 보다 높은 유동성의 멀티블록 샘플 (즉, 약 10 I₂)가 특히 바람직하다.

[0448]

도 8은 비교예 L 및 M과 비교하여 실시예 32 내지 33의 저장 모듈러스 대 온도의 플롯을 도시한다. 도 9는 비교예 N, P, 및 Q와 비교하여 실시예 34 내지 36에 대한 저장 모듈러스 대 온도의 플롯을 도시한다.

[0449]

[0450] 감압 접착제 샘플의 코팅

[0451]

모든 감압 접착제 샘플을 177°C (350°F)의 접착제 도포 온도로 예열된 P. G. & T. CO. #1 도포기 (플로리다주 폼파노 비치 소재 폴 엔. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company)로부터 입수가능한 스테인레스강 습식 필름 도포기)를 사용하여 2 mil (50.8 마이크로미터) 마일라 필름 상에 핫멜트로서 수동 코팅하였다. 접착제를 마일라 필름 상에 도포하기 바로 전에, 도포기의 코팅 엣지를 분젠(Bunsen) 버너 위에서 단시간 가열하여 가능한 한 매끄럽고 줄무늬가 없는 코팅을 획득하는 것이 용이하도록 하였다. 모든 샘플에 대한 접착제 코트 중량은 25 gsm (g/m²)이었다.

[0452]

[0453] 핫멜트 접착제 샘플의 코팅

[0453]

모든 핫멜트 접착제 샘플을 177°C (350°F)의 접착제 도포 온도로 예열된 P. G. & T. CO. #1 도포기 (폴 엔. 가

드너 컴파니로부터 입수가 가능한 스테인레스강 습식 필름 도포기)를 사용하여 크래프트(Kraft) 종이 (국내 보드 스톱) 상에 핫멜트로서 수동 코팅하였다. 제형의 점도가 너무 높아 용이한 유동성의 제형을 생성할 수 없는 경우, 온도를 191°C (375°F)로 상승시켰다. 이들 샘플을 40 파운드 크래프트 종이 2장 (각각 약 6 x 12 인치 (152 x 305 mm) 치수)을 사용하여 제조하였다. 1 인치 (25 mm) 간격으로 길이방향으로 분리된 바닥 시트에, 마스킹 테이프와 같은 한 면이 감압 테이프인 1.75 또는 2 인치 (45 또는 51 mm) 폭 스트립 2개를 평행 방식으로 부착하였다. 시험될 접착제 샘플을 177°C (350°F)로 가열하고, 테이프 스트립 사이에 형성된 갭의 중앙 아래로 평평한 방식으로 드리즐링(drizzling)하였다. 이어서, 접착체가 과도하게 두터워지기 전에, 2개의 유리 막대 (도포기) (제1 막대는 테이프 바로 위에 적용되고, 갭의 각 면에 동일한 테이프의 스트립이 매워지고, 이어서 제2 막대 및 (두 막대 사이에) 제2 종이 시트가 매워짐)를 시트의 길이 아래로 슬라이딩(sliding)하였다. 이는 제1 막대가 테이프 스트립 사이의 갭에 접착제를 균일하게 전개시키고, 제2 막대가 갭의 상부 및 테이프 스트립의 상부에 제2 시트를 균일하게 압축시키는 방식으로 수행되었다. 접착제를 크래프트 종이 상에 도포하기 바로 전에, 도포기의 코팅 엣지를 분젠 버너 위에서 단시간 가열하여 가능한 한 매끄럽고 줄무늬가 없는 코팅을 수득하는 것이 용이하도록 한다는 점을 주목하여야 한다. 따라서, 샘플 접착제의 단일한 1 인치 폭 스트립이 2개의 테이프 스트립 사이에 생성되어 종이 시트를 결합시켰다. 이렇게 결합된 시트를 폭 1인치 및 길이 약 3인치의 스트립으로 절단하였으며, 상기 각 스트립은 중앙에 1 x 1 인치 (25 x 25 mm) 접착제 샘플 결합을 가졌다. 모든 샘플에 대한 접착제 코트 중량은 25 g/m²이었다.

[0454] 접착제 시험 절차

[0455] 브룩필드 점도

[0456] 용융 점도를 일회용 알루미늄 샘플 챔버가 장착된 브룩필드 레보러토리즈 DVII+ 점도계를 사용하여, 본원에 참고로 도입된 ASTM D3236에 의해 측정하였다. 일반적으로, 30 내지 100,000 센티포이제 (cP) 범위의 점도를 측정하는데 적합한 SC-31 스핀들이 사용된다. 점도가 상기 범위를 벗어나는 경우, 중합체의 점도에 적합한 다른 스핀들이 사용되어야 한다. 절단 블레이드를 사용하여 폭 1 인치 길이 5인치의 샘플 챔버에 맞도록 충분히 작은 조각으로 샘플을 절단하였다. 일회용 튜브를 8 내지 9 g의 중합체로 충전하였다. 샘플을 챔버에 넣고, 이어서 브룩필드 써모셀에 삽입하고, 구부러진 바늘-코 집계를 이용하여 고정하였다. 스핀들이 삽입되고 회전될 때 챔버가 회전하지 않도록, 샘플 챔버는 브룩필드 써모셀의 바닥에 정합되는 노치를 바닥에 갖는다. 샘플을 목적하는 온도 (177°C/350°F)로 가열하였다. 점도계 장치를 낮추고, 스핀들을 샘플 챔버로 침수시켰다. 점도계 상의 브라켓이 써모셀 상에 정렬될 때까지 계속 낮추었다. 점도계를 켜고, 40 내지 70%에서 토크 판독을 유도하는 전단 속도로 설정하였다. 판독을 약 15분 동안 매 분마다 또는 값이 안정화될 때까지 수행하고, 이어서 최종 판독값을 기록하였다. 브룩필드 점도계 시험 결과를 상기 표 11에 나열하였다.

[0457] 접착제 제형의 고체 상태 DMA

[0458] 감압 제형화 접착제의 동적 기계적 분석 (DMA)을 7.9 mm 평행 플레이트가 장착된 ARES 제어 변형 레오미터 (TA 기기)에서 측정하였다. 샘플을 -70°C 내지 200°C의 연속 온도 단계 (단계마다 3°C) 처리하였다. 각 온도에서, 유변학적 특성 (저장 모듈러스 G', 손실 모듈러스 G'', 복합 점도 η^* , 탄젠트 델타 또는 G''/G'의 비 등)을 1 rad/초의 각진동수에서 측정하였다. 사용된 다른 파라미터는 30초의 침액 시간, 0.1%의 초기 변형률, 2분의 시험 전 지연, 자동장력 (1 g의 초기 정적 힘, 5 g의 자동장력 감응성 (5 x 10⁶ dynes/cm² 이하의 샘플 모듈러스)을 갖는 압축 모드 (일정한 정적 힘을 적용함)에서), 및 자동변형률 (5%의 최대 적용 변형률, 토크 범위 = 150 - 1500 g-cm, 변형률 조정 = 50%)이었다.

[0459] 일부 샘플을 플라크로 성형할 수 있었지만, 너무 점착성인 다른 샘플은 성형할 수 없었다. 성형가능한 샘플을 테플론(Teflon) 끼움쇠를 사용하여 177°C (350°F)에서 약 3분 동안 플라크로 압축시켰다. 플라크의 목적하는 두께는 약 2.5 mm이었다. 샘플을 압축할 수 없는 경우, 소량을 하부 플레이트 (7.9 mm 평행 플레이트)에 직접 위치시켰다. 성형 후, 5/16" 펀치를 사용하여 플라크로부터 시험편을 제거하였다. 시험편을 7.9 mm 평행 플레이트가 장착된 ARES 레오미터로 로딩하였다. 샘플을 약 실온에서 하부 플레이트에 위치시켰다. 상부 플레이트가 샘플에 닿아 50 내지 300 g의 수직항력을 생성할 때까지, 상부 플레이트를 하강시켰다. 양호한 접촉이 하부 및 상부 플레이트 둘 다에서 일어났다. 온도 조절 챔버를 닫고, 샘플을 150°C 내지 170°C로 가열하고 약 5분 동안 그 온도에서 평형화시켰다. 샘플을 2 mm 두께로 압축하였다. 챔버를 열고, 초과 샘플을 트리밍하였다. 샘플이 여전히 고온인 동안 갭 설정치를 약 1.9 mm로 약 0.1 mm 만큼 감소시켰다. 챔버를 닫고, 샘플을 다시 약 3분 동안 평형화시켰다. 온도를 -70°C로 감소시켰다. -70°C에서 3분 후, 샘플을 시험하였다. DMA 시험 결과를 하기 표 12에 나열하였다. 하기 표 12의 값은 나타낸 온도에 가장 가까운 온도 증분에서 선택되었다. 따

라서, 값은 나타난 값과 최대 1.5°C 상이한 온도에서 얻을 수 있다.

표 12

접착제의 DMA 시험 데이터

접착제 실시예	0°C에서의 G' (Pa)	25°C에서의 G' (Pa)	50°C에서의 G' (Pa)	75°C에서의 G' (Pa)	100°C에서의 G' (Pa)	G' (0°C)/G' (50°C)	G' (25°C)/G' (75°C)	Tg (°C) 피크
실시예 32	1.52E+06	8.27E+04	4.94E+04	3.14E+04	2.86E+03	31	3	3
실시예 33	1.73E+06	1.14E+05	4.43E+04	3.20E+04	6.60E+03	39	4	11
비교예 L	1.06E+07	1.69E+05	2.45E+04	1.55E+03	NM	433	109	8
실시예 34	8.62E+06	4.81E+05	2.03E+05	8.31E+04	3.28E+04	42	6	9
실시예 35	6.24E+06	2.70E+05	9.88E+04	6.03E+04	1.79E+04	63	4	8
비교예 M	8.86E+06	1.49E+05	1.85E+04	4.08E+02	NM	479	365	9
실시예 36	4.52E+06	1.44E+05	5.90E+04	3.95E+04	6.27E+03	77	4	9
비교예 N	4.34E+06	8.25E+04	7.36E+03	7.84E+01	NM	590	1052	9
비교예 O	1.75E+07	6.44E+05	1.41E+05	4.72E+04	3.08E+04	124	14	8
비교예 P	6.74E+05	9.66E+04	1.00E+05	7.56E+04	9.60E+03	7	1	-1
비교예 Q	8.45E+05	1.20E+04	1.10E+04	1.24E+04	4.45E+03	77	1	9
실시예 37	1.08E+07	2.37E+05	5.41E+04	3.28E+04	1.16E+03	200	7	14
비교예 R	9.09E+06	1.02E+05	5.66E+03	1.35E+02	NM	1606	758	14

[0460]

접착제 실시예	0°C에서의 G' (Pa)	25°C에서의 G' (Pa)	50°C에서의 G' (Pa)	75°C에서의 G' (Pa)	100°C에서의 G' (Pa)	G' (0°C)/G' (50°C)	G' (25°C)/G' (75°C)	Tg (°C) 피크
비교예 S	1.90E+07	5.62E+05	8.83E+04	3.52E+04	3.38E+04	215	16	12
실시예 38	3.78E+04	7.30E+03	4.99E+03	3.62E+03	NM	8	2	12
비교예 T	3.40E+06	3.73E+04	1.55E+03	NM	NM	2188	NA	9
비교예 U	3.27E+07	1.69E+06	5.16E+05	2.46E+05	1.25E+05	63	7	8
실시예 39	2.21E+04	2.12E+03	8.99E+02	1.02E+03	NM	25	2	15
비교예 V	1.31E+06	6.94E+03	1.63E+02	3.00E+01	NM	8037	231	8
비교예 W	1.74E+07	5.34E+05	8.54E+04	3.59E+04	3.26E+04	204	15	12
실시예 40	NM	2.11E+04	1.22E+04	6.11E+03	8.40E+01	NA	3	NM
실시예 42	1.02E+05	4.54E+04	2.94E+04	1.90E+04	2.58E+02	3	2	-24
실시예 43	8.43E+03	8.68E+02	5.13E+02	2.72E+02	NM	16	3	11
실시예 44	NM	1.89E+04	1.00E+04	5.74E+03	2.14E+03	NA	3	NM
실시예 45	9.19E+05	3.16E+05	2.15E+05	1.41E+05	1.97E+04	4	2	-16
실시예 46	NM	2.51E+02	NM	NM	NA	NA	NA	NM
실시예 47	1.40E+06	3.10E+05	2.07E+05	1.35E+05	1.90E+04	7	2	-10
실시예 48	2.91E+05	9.51E+04	6.03E+04	4.01E+04	2.68E+03	5	2	-19
비교예 X	8.78E+04	4.29E+04	3.53E+04	3.78E+03	NM	2	11	-10
비교예 Y	3.34E+05	1.04E+05	1.54E+04	1.50E+03	1.00E+02	22	69	-13
실시예 49	9.44E+04	3.97E+04	2.70E+04	1.85E+04	5.21E+02	4	2	-19
실시예 50	7.48E+05	1.33E+05	8.67E+04	5.06E+04	3.11E+03	9	3	-8
실시예 51	NM	7.08E+04	3.08E+04	1.52E+04	7.04E+02	NA	5	-1
실시예 52	5.30E+05	1.75E+05	1.18E+05	7.36E+04	5.12E+03	4	2	-16
실시예 54	6.61E+05	6.37E+04	2.44E+04	2.52E+03	3.85E+02	27	25	60
실시예 55	1.77E+08	1.31E+07	9.53E+05	1.30E+05	1.93E+04	186	101	44
실시예 56	5.48E+06	8.75E+05	5.03E+05	3.26E+05	9.46E+04	11	3	-7
실시예 57	8.13E+06	1.03E+06	4.95E+05	2.95E+05	8.48E+04	16	3	-4
실시예 58	8.36E+05	5.20E+05	3.37E+05	2.34E+05	5.75E+04	2	2	42
실시예 59	5.05E+05	3.00E+05	1.91E+05	1.31E+05	1.75E+04	3	2	42
비교예 Z	7.71E+05	2.63E+04	1.96E+04	1.69E+04	4.15E+03	39	2	5
비교예 AA	9.91E+06	2.06E+05	4.31E+04	4.60E+03	5.88E+02	230	45	8
비교예 AB	2.01E+05	2.93E+05	1.06E+05	3.05E+04	4.00E+02	2	10	18
실시예 60	1.78E+07	7.99E+05	2.76E+05	1.90E+05	1.08E+05	64	4	14
실시예 61	1.67E+07	5.40E+05	2.23E+05	1.53E+05	3.78E+04	75	4	14
실시예 62	1.37E+07	2.69E+05	1.22E+05	6.57E+04	7.34E+03	112	4	11
실시예 63	1.16E+07	1.02E+06	4.49E+05	2.75E+05	1.56E+05	26	4	1
실시예 64	3.86E+06	4.10E+05	2.55E+05	2.06E+05	8.54E+04	15	2	1
비교예 AC	1.41E+05	1.15E+05	9.48E+04	1.27E+04	NM	1	9	-30
비교예 AD	3.51E+05	1.62E+05	2.22E+04	1.44E+03	2.81E+02	16	113	-33
비교예 AE	5.37E+05	2.73E+05	1.34E+05	3.01E+04	1.42E+02	4	9	-32
실시예 65	1.05E+06	6.24E+05	4.25E+05	2.75E+05	1.24E+05	2	2	-37
실시예 66	4.40E+05	2.77E+05	1.90E+05	1.34E+05	3.47E+03	2	2	-36
실시예 67	6.34E+05	3.99E+05	2.86E+05	1.89E+05	6.31E+04	2	2	-37
실시예 68	2.80E+05	1.49E+05	9.92E+04	5.04E+04	2.10E+03	3	3	-36
실시예 69	5.47E+05	3.67E+05	2.77E+05	1.62E+05	3.20E+04	2	2	-38

비고: "NM"은 "불측정"을 나타냄

[0461]

[0462]

다양한 온도에서 접착제 조성물의 저장 모듈러스 데이터 (G') 및 이들의 비율, 뿐만 아니라 탄젠트 델타 곡선에서의 피크 또는 T_g를 상기 표 12에 요약하였으며, 이들은 종종 감압 접착제의 우수성을 규명하는 수단으로 사용된다 (문헌 [D. Satas (Ed.) Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology, Chapter 8, S. G. Chu, "Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives", p. 158-203, Van Nostrand Reinhold (1989)] 참조). 접착제 특성을 선택된 샘플에 대해 측정하였으며, 상기 특성에는 SAFT, 스테인레스강 (SS) 및 폴리프로필렌 (PP)에 대한 박리, 루프 점착력, 및 실온 (RT) 전단이 포함된다. 일부 접착제 실시예의 저장 모듈러스 (G')를 도 8 및 9에 도시하였다.

[0463]

일부 실시양태에서, 25°C에서 접착제 조성물의 저장 모듈러스 G'는 약 1 x 10³ 내지 약 1 x 10⁶ Pa, 약 2 x 10³

내지 약 5×10^5 Pa, 또는 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 Pa이었다.

[0464] 다른 실시양태에서, 접착제 조성물은 관심 대상 용도의 일반적 온도 범위 (즉 0 내지 75°C)에서 비교적 평탄한 G' 곡선을 가지며, 이는 G' 및 G''와 관련된 다른 특성이 비교적 적은 온도 의존성을 가짐을 나타낸다. 추가 실시양태에서, 본원에 개시된 혼성중합체로부터 제조된 일부 PAS (예를 들어, 실시예 32 내지 69)의 G'는 0 내지 75°C의 온도 범위에서 전형적인 블록 공중합체 (크라톤(등록상표) 및 백터(등록상표))로부터 제조된 PSA (예를 들어, 비교예 P, Q, X, Z 및 AC)와 유사한 비교적 평탄한 G' 곡선을 갖는다. 특정 실시양태에서, 저장 모듈러스 비 G'(25°C)/G'(75°C)의 범위는 약 1:1 내지 약 110:1, 약 1:1 내지 약 75:1, 약 1:1 내지 약 25:1, 약 1:1 내지 약 20:1, 약 1:1 내지 약 15:1, 약 1:1 내지 약 10:1, 약 1:1 내지 약 9:1, 약 1:1 내지 약 8:1, 약 1:1 내지 약 7:1, 약 1:1 내지 약 6:1, 약 1:1 내지 약 5:1, 또는 약 1:1 내지 약 4:1이었다.

[0465] 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)

[0466] 각 샘플의 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)를 전단 모드에서 500 g 추를 사용하여 ASTM D 4498에 따라 측정하였다. 시험을 실온 (25°C/77°F)에서 시작하고, 오븐 온도를 0.5°C/분의 평균 속도로 증가시켰다. 시험편이 파괴되는 온도를 기록하였다. 이러한 측정치는 선적에 중요한 조성물의 내열성 척도로서 사용되었다. SAFT 시험 결과를 하기 표 13에 나열하였다.

[0467] 박리 접착 파괴 온도 (PAFT)

[0468] 박리 접착 파괴 온도 (PAFT)를 박리 모드에서 100 g 추를 사용하여 ASTM D 4498에 따라 시험하였다. 시험을 실온 (25°C/77°F)에서 시작하고, 온도를 0.5°C/분의 평균 속도로 증가시켰다. PAFT 시험 결과를 하기 표 13에 나열하였다.

[0469] 스테인레스강 및 폴리프로필렌에 대한 180도 박리 접착력

[0470] 스테인레스강 및 또한 폴리프로필렌 시험 판넬에 대한 180도 박리 접착력을 12"/분의 박리 속도로 프레스 센터 티브 테이프 카운실 PSTC-1 방법에 따라 시험하였다. 스테인레스강 (SS) 및 폴리프로필렌 (PP) 기판에 대한 180도 박리 접착력을 하기 표 13에 나열하였다.

[0471] 루프 접착력

[0472] 루프 접착력을 본원에 참고로 도입된 ASTM 6195-03 시험 방법-A에 의해 시험하였다. 루프 접착력 시험 결과를 하기 표 13에 나열하였다.

[0473] RT 전단

[0474] 실온 (RT)에서의 정적 전단을 본원에 참고로 도입된 변형 ASTM-D-4498 및 1 kg 추를 사용하여 시험하였다. 실온에서의 정적 전단 시험 결과를 하기 표 13에 나열하였다.

표 13

PSA 실시예의 SAFT, 스테인레스강(SS) 및 폴리프로필렌(PP)에 대한 180도 박리 접착력, 루프 접착력, 및 실온(RT) 전단 시험 결과

PSA 실시예	SAFT (°F)	SAFT (°C)	SS에 대한 평균 박리 접착력 (lb)	PP에 대한 평균 박리 접착력 (lb)	평균 루프 접착력 (lb)	실온 전단 (분)
실시예 32	129	54	3.2	0.2	NM	NM
실시예 33	111	44	1.6	0.4	NM	NM
비교예 1	137	58	0.4	0.1	NM	NM
실시예 34	147	64	3	3.2	NM	NM
실시예 35	147	64	0.8	0	NM	NM
비교예 M	137	58	1.4	1.1	NM	NM
실시예 36	117	47	4.1	4.2	0.9	NM
비교예 N	129	54	4.4	4.2	1.9	NM
비교예 O	115	46	3.4	4.1	0.9	NM
비교예 P	191	88	4.9	3.6	NM	NM
비교예 Q	104	40	6.6	6.5	6.3	NM

[0475]

PSA 실시예	SAFT (°F)	SAFT (°C)	SS에 대한 평균 박리 접착력 (lb)	PP에 대한 평균 박리 접착력 (lb)	평균 루프 접착력 (lb)	실은 전단 (분)
실시예 37	153	67	3.2	0.8	0	NM
비교예 R	132	56	3	2.8	0	NM
비교예 S	140	60	0.8	0.7	0	NM
실시예 38	104	40	5.8	4.1	9.5	NM
비교예 T	125	52	7	6.7	0.9	NM
비교예 U	101	38	2.4	1.8	3.9	NM
실시예 39	131	55	6.9	6.9	0.5	NM
비교예 V	116	47	6.8	5.7	2.5	NM
비교예 W	99	37	3.6	3.1	6.3	NM
비교예 Z	180	82	6.9	NM	NM	>5000
비교예 AA	153	67	0.33	NM	NM	>5000
비교예 AB	134	57	0.27	NM	NM	>5000
실시예 60	130	54	0.24	NM	NM	>5000
비교예 AC	155	68	0.2	NM	NM	>5000
비교예 AD	87	31	<0.1	NM	NM	<1
비교예 AE	81	27	<0.1	NM	NM	<1
실시예 65	89	32	<0.1	NM	NM	2

[0476]

[0477]

일부 실시양태에서, 접착제 조성물의 SAFT는 90°F 이상, 110°F 이상, 130°F 이상, 또는 150°F 이상이였다. 일반적으로, 높은 SAFT를 갖는 접착제 조성물이 고온에서 사용될 수 있다.

[0478]

다른 실시양태에서, SS에 대한 접착제 조성물의 180도 박리 접착력은 0.1 lb 초과, 1.5 lb 초과, 또는 3 lb 초과이였다. 실시예 37 및 39는 높은 SAFT 및 SS에 대한 높은 박리 접착력의 양호한 조합을 나타내었다.

[0479]

다른 실시양태에서, 폴리프로필렌 (PP)에 대한 접착제 조성물의 180도 박리 접착력은 0.1 lb 초과, 1.5 lb 초과, 또는 3 lb 초과이였다. 실시예 39는 높은 SAFT 및 SS에 대한 높은 박리 접착력 뿐만 아니라 PP에 대한 높은 박리 접착력의 양호한 조합을 나타내었다. PP에 대한 박리 접착력은 약간 상이한 조성을 갖는 크라톤(등록상표) 기재 제형 (비교예 P*)에 대한 박리 접착력보다 훨씬 높았다.

[0480]

다른 실시양태에서, 접착제 조성물의 루프 접착력은 0.5 lb 초과, 1 lb 초과, 또는 2 lb 초과이였다. 실시예 38은 놀랍게도 시험된 어떤 다른 접착제 실시예보다 더 큰 9.5 lb의 고 루프 접착력을 가졌다.

[0481]

핫멜트 접착제

[0482]

하기 표 14는 실시예 25 내지 26, 어피니티(등록상표) GA 1950 및 어피니티(등록상표) GA 1900의 밀도, 브룩필드 점도, M_w , M_n , M_w/M_n 비, 용융열, T_m , T_{m2} , T_c , T_{c2} , 인장강도 및 % 파단신장률을 나타낸다. 시험은 상기에 기재되었다. 실시예 26은 어피니티(등록상표) GA 1950과 유사한 밀도, 브룩필드 점도, M_w , M_n , 및 M_w/M_n 비를 가졌다. 유사하게, 실시예 25는 어피니티(등록상표) GA 1900과 유사한 밀도, 브룩필드 점도, M_w , M_n , 및 M_w/M_n 비를 가졌다. 어피니티(등록상표) GA 1950 및 어피니티(등록상표) GA 1900는 단일 자리 촉매를 사용하여 제조되었다. 밀도, 브룩필드 점도, M_w , M_n , 또는 M_w/M_n 비에서 유사한 값을 갖는 실시예 25 내지 26은 대응하는 비교예보다 훨씬 높은 용점 (110°C)를 나타내었다 (즉 어피니티(등록상표) GA 1950 (72°C) 및 어피니티(등록상표) GA 1900 (67°C)).

[0483]

실시예 25 내지 26, 어피니티(등록상표) GA 1950 및 어피니티(등록상표) GA 1900을 하기 표 15에 나열된 조성에 따라 점착부여제 및 왁스를 첨가하여 핫멜트 접착제로 제형화하였다. 생성된 접착제 (즉, 실시예 66 내지 67 및 비교예 AF 및 AG)를 브룩필드 점도, PAFT, SAFT, 및 섬유 인열에 대해 시험하였다. 브룩필드 점도, PAFT, SAFT는 상기에 기재되었다. % 섬유 인열률은 하기에 기재한다. 브룩필드 점도, PAFT, SAFT, 및 섬유 인열 결과를 하기 표 15에 나열하였다.

[0484]

% 섬유 인열률

[0485]

% 섬유 인열 시험을 표준 산업 시험에 따라 골판지 스톱을 사용하여 수행하였다. 시험될 접착제 샘플을 177°C /350°F로 가열하고, 절단된 골판지 스톱에 세로 방향 주름을 갖는 1 x 3 인치 (25 x 76 mm) 직사각형 시트로 적용하였다. 접착제 샘플을 약 5 mm (즉 0.2 인치) 폭 스트립으로서 세로 방향으로 도포하고, 스파출라 또는 핫멜트 도포기를 이용하여 아래로 도포할 수 있었다. 이어서, 제2 스트립을 2초 내에 적용하고, 5초 동안 적당한 압력으로 유지하여 적층시켰다. 적층된 샘플을 시험을 위해 선택된 온도 (즉, 0, 35, 77 및 140°F)에서 24시간 이상 동안 컨디셔닝하였다. 각 선택된 온도 동안, 적층된 시트를 한쪽 코너 근처에서 잡고, 스파출라를 사용하여 적층된 시트 하나의 한쪽 코너를 다시 접어 손잡이를 형성하였다. 컨디셔닝 온도를 유지하기 위해 가열원 또는 냉각원에 가능한 한 근접하게 적층을 유지하면서, 접힌 코너를 각 시트의 세로축에 대해 대략 45 내지 90

도 각도로 가능한 한 빨리 손으로 잡아당겨 접착제 결합을 인열시켰다. 인열된 섬유의 백분율을 25% 증분, 즉 0%, 25%, 50%, 75% 및 100%에서 평가하였다 (섬유 인열 또는 FT). 달리 나타내지 않는 한, FT 시험을 5개의 복제 샘플에 대해 반복하고, 이들 5개의 평균을 기록하였다.

[0486] 일부 실시양태에서, 핫멜트 접착제 조성물의 PAFT는 130°F 초과, 140°F 초과, 또는 150°F 초과이었다. 다른 실시양태에서, 핫멜트 접착제 조성물의 SAFT는 180°F 초과, 190°F 초과, 또는 200°F 초과이었다.

[0487] 일부 실시양태에서, 핫멜트 접착제 조성물의 섬유 인열률은 77°F 내지 140°F에서 100%이었다. 다른 실시양태에서, 핫멜트 접착제 조성물의 섬유 인열률은 35°F에서 50% 이상이고, 35°F 내지 140°F에서 100%이었다. 추가 실시양태에서, 핫멜트 접착제 조성물의 섬유 인열률은 0°F에서 50% 이상이고, 35°F 내지 140°F에서 100%이었다.

[0488] 실시예 66은 우수한 고온 PAFT 및 SAFT, 뿐만 아니라 폭넓은 온도 범위에 걸쳐 우수한 섬유 인열을 나타내었다. 따라서, 실시예 66은 폭넓은 온도 범위에 걸쳐 성능이 우수하다.

표 14

실시예 25-26, 어피니티® GA 1950 및 어피니티® GA 1900의 특성

샘플	밀도 (g/cm ³)	177 °C에서의 브룩필드 점도 (cP)	M _w (g/몰)	M _n (g/몰)	M _w /M _n	용융열 (J/g)	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	T _{c1} (°C)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 (%)
실시예 26	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
어피니티® GA 1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262
실시예 25	0.8707	7,168	19,800	8,810	2.2	14	110	92	95	10.4	1.2	72
어피니티® GA 1900 ²	0.8714	7,873	19,500	9,020	2.2	57	67	NA	50	30	1.7	137

[0489]

NM: 불측정

[0490]

NA: 적용불가능

[0491]

[0492] ¹ 어피니티(등록상표) GA 1950은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 플라스토머임.

[0492]

[0493] ² 어피니티(등록상표) GA 1900은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 플라스토머임.

[0493]

표 15

실시예 25-26, 어피니티® GA 1950 및 어피니티® GA 1900의 핫멜트 접착제의 제형 및 특성

핫 멜트 접착제 실시예 ⁵	중합체	중합체 중량%	점착부여제 ³ () 중량%	왁스 ⁴ (파라플린트 H1) 중량%	브룩필드 점도 177°C (cP)	PAFT (°F)	PAFT (°C)	SAFT (°F)	SAFT (°C)	FT 0°F	FT 35°F	FT 77°F	FT 140°F
실시예 66	실시예 26	34.5	35	30	15,757	165	74	211	99	50	100	100	100
비교예 AF	어피니티® GA 1950 ¹	34.5	35	30	15,237	160	71	201	94	0	50	100	100
실시예 67	실시예 25	29.5	35	35	7,168	149	65	195	91	0	0	100	100
비교예 AG	어피니티® GA 1900 ²	29.5	35	35	7,873	156	69	204	96	0	0	100	100

[0494]

[0495] ¹ 어피니티(등록상표) GA 1950은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 플라스토머임.

[0495]

[0496] ² 어피니티(등록상표) GA 1900은 미시간주 미드랜드 소재 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 폴리올레핀 플라스토머임.

[0496]

[0497] ³ 점착부여제는 테네시주 킹스포트 소재 이스트만 컴퍼니로부터 입수된 이스토택(등록상표) H142R임.

[0497]

[0498] ⁴ 왁스는 104°C의 연화점을 갖는 합성 왁스인 파라플린트(PARAFILINT, 등록상표) H1임.

[0498]

[0499] ⁵ 모든 샘플은 뉴욕주 태리타운 소재 시바 스페셜티 케미칼즈의 장애형 페놀 황산화제인 이르가녹스(등록상표) I1010 0.5 중량%를 함유함.

[0499]

[0500] 핫멜트 접착제 (실시예 68 내지 75)

[0500]

- [0501] 실시예 22, 27 내지 31, 31a 및 31b의 혼성중합체를 핫멜트 접착제의 제조에 사용하고, 감압 접착제 (PSA) 및 그래픽 아트에서의 용도에 대한 이들의 잠재성을 평가하였다.
- [0502] 먼저 25/50/25 (중합체/접착부여제/오일) 블렌드를 8개 중합체 각각으로 제조하였다. 사용된 접착부여제는 이스트만 케미칼의 100°C 연화점을 갖는 수소화 DCPD 접착부여제 (즉, 이스토택(등록상표) H-100R)이었다. 사용된 오일은 소네본(Sonneborn)의 백색 광유 (즉, 케이돌 오일)이었다. 이들 제형 및 이러한 일련의 제형에 대한 결과를 하기 표 16에서 찾을 수 있다.
- [0503] 제형화된 생성물 (실시에 68 내지 75)은 각 경우 177°C로 설정된 강제 공기 오븐 내 한 지점 용기에서 중합체를 제외한 모두를 함께 용융시켜 제조되었다. 각 제형의 상기 부분이 용융되었을 때, 용기를 177°C로 설정된 글라스-콜(Glas-Col) 가열 맨틀로 옮기고, 카프라모(Caframo) 혼합기로 교반하였다. 이어서, 중합체를 천천히 첨가하고, 완전히 섞일 때까지 혼합하였다.
- [0504] 코팅 샘플 제조
- [0505] 모든 접착제 샘플을 350°F의 접착제 도포 온도로 예열된 P. G. & T. CO. #1 도포기를 사용하여 2 mil 마일라 필름 상에 핫멜트로서 수동 코팅하였다. 접착제를 마일라 필름 상에 아래로 도포하기 바로 직전에, 도포기의 코팅 엣지를 분젠 버너 위에서 단시간 가열하여 가능한 한 매끄럽고 줄무늬가 없는 코팅을 수득하는 것이 용이하도록 하였다. 모든 샘플의 접착제 코트 중량은 대략 25 gsm (g/m²)이었다.
- [0506] 인장 및 신장 샘플 제조
- [0507] 각각의 생성물을 120°C에서 용융시켰다. 유리 막대를 사용하여 20 mil로 틸을 메우고, 실리콘 이형지 상에 접착제를 붓고 접착제 위에서 유리 막대를 끌어당겨 각 물질의 필름을 제조하였다. 냉각시킨 후, 필름을 실리콘 이형지로부터 제거하고, 일부 경우에서 탈크로 처리하여 표면 점착력을 감소시켰다. 카르버 프레스 및 ASTM D-638-4 다이로 사용하여 인장 및 신장 시험을 위한 도그 본을 절단하였다.
- [0508] 120°F에서의 블리드(bleed) 시험
- [0509] 각 제형의 코팅된 샘플을 20 lb, 88 명도 복사지에 적층하고, 120°F로 설정된 인큐베이터에 2주 동안 놓아두었다. 2주 만에, 종이 뒷면의 오일 오염 여부를 눈으로 검사하고, 1에서 5의 숫자 (1은 오염의 흔적이 없는 것이고, 5는 종이가 완전히 오염된 것임)를 배정하였다. 접착제 실시예 68 내지 75의 제형 및 특성을 하기 표 16에 요약하였다.
- [0510] 120°F에서 가소제 이동에 대한 내성
- [0511] 각 제형의 코팅된 샘플을 25 mil 엠보싱 비닐 직물에 적층하고, 120°F에서 1주의 기간 동안 컨디셔닝하였다. 1주 만에, 적층물을 인큐베이터로부터 제거하고, 실온으로 다시 냉각시켰다. 이어서, 코팅된 필름을 비닐 직물에서 박리시키고, 가소제 이동으로 인한 접착제 오염의 흔적에 대해 눈으로 검사하였다. 오염은 통상적으로 접착제를 연화시키고, 심각한 경우 접착 강도를 전부 상실시킨다. 접착제에 1 내지 5의 숫자 (1은 가소제가 접착제로 이동한 흔적이 없는 것이고, 5는 접착 강도를 전부 상실시키는 심각한 이동이 있는 것임)를 배정하였다.

표 16

접착제 실시예 68-75에 대한 제형 및 특성

성분	실시예 68	실시예 69	실시예 70	실시예 71	실시예 72	실시예 73	실시예 74	실시예 75
중합체 실시예 27	25%							
중합체 실시예 28		25%						
중합체 실시예 29			25%					
중합체 실시예 30				25%				
중합체 실시예 31					25%			
중합체 실시예 22						25%		
중합체 실시예 31a							25%	
중합체 실시예 31b								25%
케이돌 오일	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
이스토택® H-100R	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
이르가눔스® 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
시험								
350F에서의 점도 (cps)	NA	97500	86000	18400	17500	8450	6880	3100
SAFT ¹ (F)	155	139	105	159	131	127	130	125
SAFT ² (F)				160	134	129	127	125
부프 점착력 ¹ (psi)	1.9	0.5	1.3	3.3	0.3	0.4	0.4	1.6
부프 점착력 ² (psi)				4.1	0.7	1.3	1.2	4
SS에 대한 180도 박리 ¹ (psi)	4.1	2.7	0.4	6.0	4.2	4.1	3.8	6.2

[0512]

성분	실시에 68	실시에 69	실시에 70	실시에 71	실시에 72	실시에 73	실시에 74	실시에 75
SS에대한 시효 박리* ¹ (pi)	5.08	0.44	0.6	6.05	0.92	2.9	0.57	5.9
SS에 대한 180도 박리 ² (pi)				1.9	0.3	0.4	2.6	4.1
PE에 대한 180도 박리 ² (1/4" 두께 PE)				1.3	0.3	0.1	0.2	0.3
PP에 대한 180도 박리 ² (1/4" 두께 경질 PP)				2.8	1.7	1.9	0.7	2.7
1주 동안 120F에서 플리트 시험	1	4	5	1	4	4	3	3
비닐에서 120F로 3일	2			3				

[0513]

[0514] * 120°F에서 2주 동안 필름을 시효시키고 시험 전 실온으로 다시 평형화시킨 후 측정함.

[0515] ¹ 핫멜트로서 수동 코팅된 경우.

[0516] ² 아쿠미터(Acumeter) 벤치 탑 슬롯 다이 코팅기를 사용하여 기계 코팅된 경우.

[0517] 핫멜트 접착제 (실시에 76 내지 80)

[0518] 중합체 스크리닝 제형 (실시에 68 내지 75)의 결과를 기준으로, 실시에 30의 중합체를

[0519] i) 접착부여제의 용점 증가 및

[0520] ii) 약간 상이한 공급 스트림으로부터 제조된 동일한 용점을 갖는 접착부여제

[0521] 의 효과를 연구하기 위해 디자인된 실시에 76 내지 78의 추가 접착제 제형에 대해 선택하였다.

[0522] 각종 접착부여제를 제형에서 시험하여 상용성에 임의의 차이점이 존재하는지 관찰하였다. 선택된 접착부여제는 115개 연화점을 생성하는 이스토택(등록상표) H-130 및 H-100과 보다 높은 연화점의 접착부여제를 위한 에스코레즈(상표명) 5415의 블렌드이었다. 에스코레즈(상표명) 5400을 약간 상이한 공급 스트림 접착부여제로서 사용하였다. 고성능, 고내열성 SBC 기재 PSA (미네소타주 세인트 폴 소재 에이치. 비. 풀러 컴파니(H.B. Fuller Company)의 HL-2081 및 HL-2053)과 비교되는 상기 제형의 결과를 하기 표 17에 제공하였다.

[0523] 중합체 실시에 31b를 2개의 표준 그래픽 아트 제형 (하나는 로진 에스테르와 수소화 DCPD 수지의 블렌드를 갖고, 다른 하나는 전부 DCPD 수지를 가짐)에서 시험하기 위해 선택하였다. 또한, 비교 목적에 사용된 산업 표준 접착제 (HM-948) 및 결과를 하기 표 17에서 찾을 수 있다.

표 17

접착제 실시예 76-80에 대한 제형 및 특성

	실시예 76	실시예 77	실시예 78	실시예 79	실시예 80	HM-948	HL-2081	HL-2053
중합체 실시예 31	25%	25%	25%					
중합체 실시예 31b				40%	40%			
케이플	25%	25%	25%					
이소토탭 Φ H-100R	25%			35%				
이소토탭 Φ H-130R	25%							
에스코레즈 Φ 5400		50%						
에스코레즈 Φ 5415			50%					
155 파라핀				25%	25%			
실바리프 Φ RE-100L					35%			
이르가녹스 Φ 1010	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%			
350F에서의 브록 필드 점도(cps)	20190	19760	23000	10670	10460	6625	13750	3160
SAFT ¹ (F)	171	162	175					152
SAFT ¹ (F)	167	155	169				200	149
루프 점착력 ¹ (pli)	4.2	6.4	6.7					6.3
루프 점착력 ¹ (pli)	3.2	4	4.4				3.2	6.3
스테인레스 강에 대한 180도 박리 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2				6.9	6.5
스테인레스 강에 대한 시효 박리 ¹ (pli)	5.9	5	5.7					
루프 점착력 ² (pli)	3.2	4	4.4					6.3
스테인레스 강에 대한 180도 박리 ¹ (pli)	6.4	5.1	5.2					6.5
스테인레스 강에 대한 180도 박리 ² (pli)	1.4	1.8	2.7				6.9	3.7
PE에 대한 180도 박리 ² (pli)	1.2	1.2	1.4					2.3
PP에 대한 180도 박리 ² (pli)	2	2.1	2.6					3.0
0°F에서의 냉각 균열				통과	통과	파괴		
PAFT 크래프트/크래프트 (F)				115	130	138		
SAFT 크래프트/크래프트 (F)				210	211	154		
피크 용력 (psi) ASTM D638-4				350	568	605		
파단 신장률 (%) ASTM D638-4				529	152	>1000		
120F에서 1주간 블리드 시험	1	2	2					3
비닐에서 120F로 3일	2	2	1.5					5

[0524]

[0525] ¹ 핫멜트로서 수동 코팅된 경우.

[0526] ² 아쿠미터 벤치 탑 슬롯 다이 코팅기로 기계 코팅된 경우.

[0527] 상기에 나타난 바와 같이, 특정 실시양태에서, 점착 부여제의 용점을 증가시키는 것은 루프 점착력 및 SAFT에 긍정적인 효과를 미쳤다. 특정 실시양태에서, 에스코레즈(상표명) 5400 및 5415는 이들의 이소토탭(등록상표) 대응물과 비교하여 약간 더 높은 루프 점착력 및 SAFT를 제공하였다. 특정 실시양태에서, 덜 경질인 세그먼트(블록화)를 갖는 중합체는 보다 적게 블리딩되고, 보다 높은 SAFT를 가지며, 중간 내지 고 블록화 수준의 중합체 보다 우수한 시효성을 나타내었다. 제형은 양호한 시효 특성을 나타내었다. 중합체 실시예 30을 기재로 한 접착제 제형은 고성능, 고내열성 SIS 기재 PSA로 간주되는 HL-2081에 근접한 특성 및 특정 실시양태에서 그보다 우수한 특성을 가졌다.

[0528] 실시예 31b 중합체 기재 두 그래픽 아트 생성물은 산업 표준 HM-948에 필적하였다. 특정 실시양태에서, 본원에 제공된 그래픽 아트 제형은 우수한 저온 가요성을 가졌다. 특정 실시양태에서, 저온 가요성은 냉동기 등급 접착제를 제조하는데 유용하였다. 특정 실시양태에서, 이들 중합체는 (비닐 기판을 결합시키는 것과 같이) 가소제 내성이 필요한 경우에서 유용성이 발견되었다.

[0529] 탄성 부착 시험 절차

[0530] 하기 표 18의 실시예의 경우, 각 접착제의 2000 g 배치를 325°F로 설정된 고 전단 시그마 블레이드 혼합기에서 제조하였다. 이어서, 접착제를 325°F로 설정된 용융기로 옮기고, 미국 특허 제4,842,666호에 기재된 방법을 사용하여 노드손(Nordson) 나선형 분무 시스템으로 3개 스트랜드의 라이크라(Lycra) 실 (데시텍스(Decitex) 940

유형 151) 상에 도포하였다. 실온으로 평형화시킨 후, 이어서 적층물을 완전 연장의 95%까지 신장시키고, 경질 판지에 고정하였다. 이어서, 탄성체의 끝을 폴리에틸렌 필름을 통해 절단하고, 시험 보드를 100°F로 설정된 인큐베이터에 위치시켰다. 4시간 후, 시험 보드를 제거하고, % 크리프(creep)를 하기 수학적식을 사용하여 계산하였다: (최초 길이 - 최종 길이) / 최초 길이 x 100. 이방법은 미국 특허 제6,531,544호에 보다 자세하게 기재되어 있다. 하기 표 18에서, 비교예 AF 및 HL-8128 (미네소타주 세인트 폴 소재 에이치. 비. 폴러 컴파니)을 사용하여 구조 접착제 실시예 81 내지 83과 비교하였고, HL-1486 (미네소타주 세인트 폴 소재 에이치. 비. 폴러 컴파니)을 사용하여 탄성 부착 실시예 84 내지 85와 비교하였다.

[0531] 중합체 실시예 27 및 30을 기재로 한 감압 접착제는 1주 동안 120°F에서의 블리딩에 대해 표준 SBC 기재 접착제 HL-2053보다 더 내성을 가졌다. 실시예 76 내지 78은 120°F에서 3일 동안 25 mil 비닐 직물과 접촉하여 놓인 경우 표준 SBC 기재 접착제 HL-2053보다 가소제 이동에 의한 영향을 덜 받았다. 실시예 76 내지 78은 비닐에 대한 양호한 접착력을 유지하였으며, 단지 약간의 접착 강도 상실을 겪었다. SBC 기재 접착제 HL-2053은 모든 접착 강도를 상실하였고, 이 시험에서 단지 1일 후 극도로 고무질이 되었다.

[0532] 구조 접착 본드 제조

[0533] 기관 및 장치

[0534] 클로페이(Clopay) DH-203 1.0 mil 엠보싱된 폴리에틸렌

[0535] BBA 스타일 717D (16.9 gsm) 스폰본드 부직포

[0536] 아쿠미터 모델 3900 10 PG 용융기

[0537] 노드손 모델 CWE05-M2RCXE 분무 시스템

[0538] 노드손 단일 모듈 .018 나선형 분무 노즐

[0539] 메이 코팅(May Coating) CLS-300 코팅기 라미네이터

[0540] 각 접착제 제형의 2000 g 샘플을 325°F로 설정된 시그마 블레이드 고 전단 혼합기에서 제조하였다. 이어서, 생성물을 폴리에틸렌 필름과 부직포 사이에 나선형 분무 도포하기 위해 아쿠미터 모델 3900 10 PG 용융기로 옮겼다. 모든 접착제를 폴리에틸렌 백시트 상에 도포한 다음, 30 psi 넓 압력을 사용하여 부직포에 적층하였다. 웹 속도를 접착제 처리량을 기준으로 조정하여 대략 500 ft/분에서 코트 중량 6.2 gsm을 수득하였다. 최고 가능한 20 mm 폭 나선형 패턴을 얻을 때까지 공기 유동 및 노즐 높이를 각각의 접착제에 대해 조정하였다. 이어서, 나선형 패턴을 1 내지 10 스케일 (10은 양호한 엣지 조절을 갖는 완벽한 동심원 패턴이고, 1은 나선형보다는 멜트 블로운(melt blown)과 같이 보이는 매우 조악한 나선형 패턴을 가짐)로 등급을 매겼다. SIS 기재 산업 표준 접착제 (HL-8128)와 비교예 AF 기재 접착제를 본 발명의 샘플과 함께 포함시켰다.

[0541] 나선형 분무 결합 시험

[0542] 중합체/부직포 적층을 12 인치/분의 박리 속도로 설정된 I-매스(I-Mass) 슬립 박리 시험기를 사용하여 박리시키고, 20초에 걸쳐 평균 힘을 기록하였다. 각각의 생성물에 대해, 6개의 구조물을 박리하고, 6개의 평균을 표준 편차와 함께 기록하였다. 초기 박리는 24시간 동안 실온에서 평형화시킨 후 실온에서 박리된 것을 의미한다. 시효 박리는 24시간 동안 실온에서, 이어서 2주 동안 50°C에서 결합을 시효시킨 다음, 24시간 동안 실온에서 평형화시킨 후 박리한 것을 의미한다. 37°C 박리는 실온에서 24시간 동안 결합을 컨디셔닝한 다음, 1시간 동안 37°C로 설정된 챔버에 구조물을 위치시키고, 이들을 37°C에서 박리한 것을 의미한다.

표 18

접착제 실시예 81-85에 대한 제형 및 특성

	실시예 81	실시예 82	실시예 83	비교예 AF	HL-8128	실시예 84	실시예 85	HL-1486
중합체 실시예 30		20	5			20		
중합체 실시예 31b	20						25	
어피너티 GA-1900			55	60				
케이틀 오일	20	25				25	15	
이스트락 H-100R	60	55				55	60	
이스트락 H-130R			40					
에스코레즈 5637				40				
이르가눔스 1010	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
브룩펠트 점도 (cP)								
300°F에서	4850	20000	15000	7125	3050	20000	12200	5725
325°F에서		12200	9820	5100	1575	12200	7210	2850
350°F에서			6700	3125	1050			1800
코트 중량 (gsm)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	30	30	30
패턴 폭 (mm)	20	20	20	20	20	6.4	6.4	6.4
표적 접착제 유동 (gms/분)	18	18	18	18.9	18	30	30	30
실제 접착제 유동 (gms/분)	18.8	20.4	18.8	18.3	19.4	22	25.2	25
점 속도 (N/분)	522	567	522	485	513	366	420	417
점 압력 (psi)	30	30	30	30	30	30	30	30
온도 (C)	150	165	165	150	150	150	165	165
공기 압력 (psi)	6	21	10	13	17	6	8	6
노즐 높이 (mm)	50	50	50	35	25	25	25	25
펌프 (RPM)	2.4	2.4	2.4	2.2	2.3	3.2	3.4	3.4
펌프 압력 (psi)	194	185	397	388	108	228	282	190
패턴 등급 (1-10)	10	7	8	9	9	9	8	9
1	189	281	265	187	240			
2	165	191	280	199	205			
3	183	185	196	189	199			
4	213	183	238	230	252			
5	200	170	279	206	297			
6	193	153	409	220	188			
부직포에 대한 PE 평균 초기 박리 (g)	191	194	278	205	230			
1						100	59	24
2						100	48	21
3						90	60	24
4						88	49	18
5						100	52	21
6						87	49	20
평균 % 크리프						94	53	21
1	120	132	139	92	155			
2	122	155	402	176	130			

[0543]

	실시예 81	실시예 82	실시예 83	비교예 AF	HL-8128	실시예 84	실시예 85	HL-1486
3	137	157	161	177	186			
4	130	149	153	168	135			
5	154	161	569	159	178			
6	128	165	457	134	190			
부직포에 대한 PE의 100°F에서의 평균 박리 (g)	132	153	314	151	162			

[0544]

[0545]

상기에 나타난 바와 같이, 실시예 81 내지 83 모두는 비교예 AF 및 HL-8128과 비교하여 양호한 점도, 분무성, 패턴 등급 (10이 가장 높음) 및 100°F에서의 양호한 평균 및 시효 박리를 나타내었으며, 이는 이들 물질이 양호한 구조 접착제임을 나타낸다. 또한, 실시예 83은 박리가 100°F에서의 시효로 인해 증가되는 예상치 못한 바람직한 거동을 나타내었으며, 이는 실온 및 보다 높은 온도, 예컨대 100°F 둘 다에서 사용하기에 보다 유리할 수 있음을 나타낸다. 도 10은 중합체 실시예 30의 용융 거동을 도시하는 DSC 곡선이다.

표 19

접착제 실시예 86-87에 대한 제형 및 특성

	실시예 86	실시예 87
중합체 실시예 31c	25	
중합체 실시예 31d		25
케이틀 오일	25	25
이스트텍® H-100R	50	50
이스트텍® H-130R		
이르가복스® 1010	0.5	0.5
300F에서의 브룩필드 점도(cps)	16900	15800
325F에서의 브룩필드 점도(cps)	10500	9400
350F에서의 브룩필드 점도(cps)	7310	6880
루프 점착력 ¹ (PII)	2.3	2.1
SS에 대한 180도 박리 ¹ (PII)	2.2	4.1
PE에 대한 180도 박리 ¹ (PII)	0.9	1.9
PP에 대한 180도 박리 ¹ (PII)	2	0.2
SAFT ¹ (F)	147	156

[0546]

[0547] ¹ 아쿠미터 벤치 탑 슬롯 다이 코팅기를 사용하여 기계 코팅된 경우.

[0548] 표 19는 도 11 및 12에 도시한 바와 같이 동일한 전체 밀도를 갖지만 상이한 용융 거동을 갖는 2개의 중합체, 즉 108°C 및 40°C에서 피크를 갖는 넓은 용융 곡선을 가진 중합체 실시예 31c 및 117°C에서의 용융점을 갖는 보다 가파른 용융 거동을 가진 중합체 실시예 31d를 사용하여 접착제 특성을 나타낸다. 샘플 둘 다 제형화된 경우 양호한 점도 (이는 300°F 내지 350°F의 도포 온도에서 도포성을 나타냄) 및 양호한 루프 점착력, 각종 기판에 대한 박리 및 SAFT를 나타내었다.

[0549] 상기에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시양태는 핫멜트 접착제 또는 감압 접착제로서 사용될 수 있는 접착제 조성을 제공한다. 일부 접착제는 비교적 높은 SAFT 온도를 가질 수 있고; 다른 접착제는 비교적 높은 박리 점착력을 가질 수 있고; 또다른 접착제는 비교적 양호한 내온성을 가질 수 있다. 결과적으로, 접착제는 라벨, 테이프, 기저귀, 전사지, 상자, 판지, 또는 트레이, 의료 장치, 붕대, 위생 제품 등을 만드는 데 사용될 수 있다. 이들은 또한 책 바인딩에 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 감압 접착제는 냉동기 등급 감압 접착제이다.

[0550] 본 발명이 제한된 수의 실시양태에 대하여 기재되었지만, 한 실시양태의 구체적 특징이 본 발명의 다른 실시양태에 기인하여서는 안된다. 어떠한 단일 실시양태도 본 발명의 모든 측면을 대표하지는 않는다. 일부 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에 언급되지 않은 다수의 화합물 또는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에 열거되지 않은 임의의 화합물 또는 단계를 포함하지 않거나, 또는 실질적으로 갖지 않는다. 기재된 실시양태의 변경 및 변형이 존재한다. 마지막으로, 본원에 개시된 임의의 수는 단어 "약" 또는 "대략이 그 숫자를 기술하는데 사용되었는지 여부에 관계없이 대략적인 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 범위 내에 속하는 모든 상기 변형 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은, 통상의 랜덤 공중합체 (원으로 나타냄) 및 지글러-나타(Ziegler-Natta) 공중합체 (삼각형으로 나타냄)와 비교된 본 발명의 중합체 (마름모로 나타냄)의 용점/밀도 관계를 도시한다.

[0043] 도 2는, 각종 중합체에 대한 DSC 용융 엔탈피의 함수로서의 델타 DSC-CRYSTAF의 플롯을 도시한다. 마름모는 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체; 사각형은 중합체 실시예 1 내지 4; 삼각형은 중합체 실시예 5 내지 9; 원은 중합체 실시예 10 내지 19를 나타낸다. 기호 "X"는 중합체 실시예 A* 내지 F*를 도시한다.

[0044] 도 3은, 본 발명의 혼성중합체 (사각형 및 원으로 나타냄) 및 통상의 공중합체 (다우 어피니티(Dow AFFINITY, 등록상표) 중합체이며, 삼각형으로 나타냄)로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 도시한다. 사각형은 본 발명의 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내며, 원은 본 발명의 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

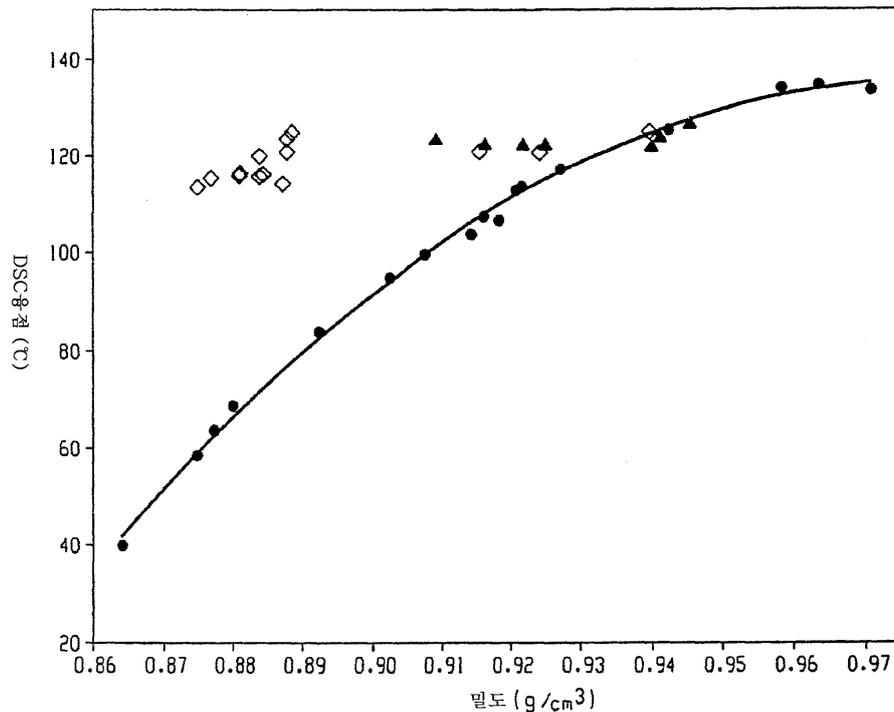
[0045] 도 4는, 실시예 5의 중합체 분획물 (원으로 나타냄) 및 비교예 E* 및 F*의 중합체 분획물 (기호 "X"로 나타냄)의

TREF 용출 온도에 대한 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획물의 옥텐 함량의 플롯이다. 마름모는 통상의 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

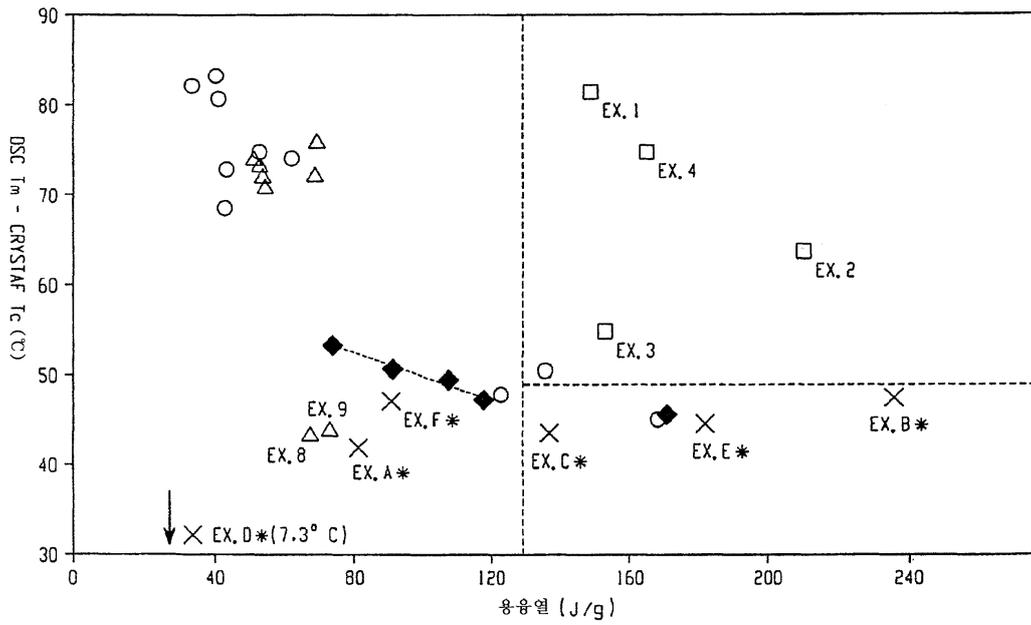
- [0046] 도 5는, 실시예 5의 중합체 분획물 (곡선 1) 및 비교예 F*의 중합체 분획물 (곡선 2)의 TREF 용출 온도에 대한 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획물의 옥텐 함량의 플롯이다. 사각형은 실시예 F*를 나타내고, 삼각형은 실시예 5를 나타낸다.
- [0047] 도 6은, 비교예 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌 공중합체 (곡선 3) 및 상이한 양의 사슬 이동제 (chain shuttling agent)를 사용하여 제조된 본 발명의 2종의 에틸렌/1-옥텐 블록 공중합체 (곡선 1)에 대한 온도 함수로서의 로그 저장 모듈러스의 그래프이다.
- [0048] 도 7은, 일부 공지된 중합체와 비교된 본 발명의 일부 중합체 (마름모로 나타냄)에 대한 굴곡 모듈러스에 대한 TMA (1 mm)의 플롯을 도시한다. 삼각형은 각종 다우 버시파이(Dow VERSIFY, 등록상표) 중합체를, 원은 랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체를, 사각형은 다우 어피니티(등록상표) 중합체를 나타낸다.
- [0049] 도 8은, 비교예 L (속이 찬 마름모로 나타냄) 및 M ("X" 부호로 나타냄)과 비교된 실시예 32 (원으로 나타냄) 및 33 (속이 빈 사각형으로 나타냄)에 대한 저장 모듈러스 (G') 대 온도의 플롯을 도시한다.
- [0050] 도 9는, 비교예 N (속이 찬 원으로 나타냄), P (속이 찬 사각형으로 나타냄) 및 Q (속이 찬 마름모로 나타냄)와 비교된 실시예 34 (속이 빈 원으로 나타냄), 35 (속이 빈 사각형으로 나타냄) 및 36 (속이 빈 마름모로 나타냄)에 대한 저장 모듈러스 (G') 대 온도의 플롯을 도시한다.
- [0051] 도 10은, 중합체 실시예 30에 대한 DSC 제2 가열 곡선을 도시한다.
- [0052] 도 11은, 중합체 실시예 31c에 대한 DSC 제2 가열 곡선을 도시한다.
- [0053] 도 12는, 중합체 실시예 31d에 대한 DSC 제2 가열 곡선을 도시한다.

도면

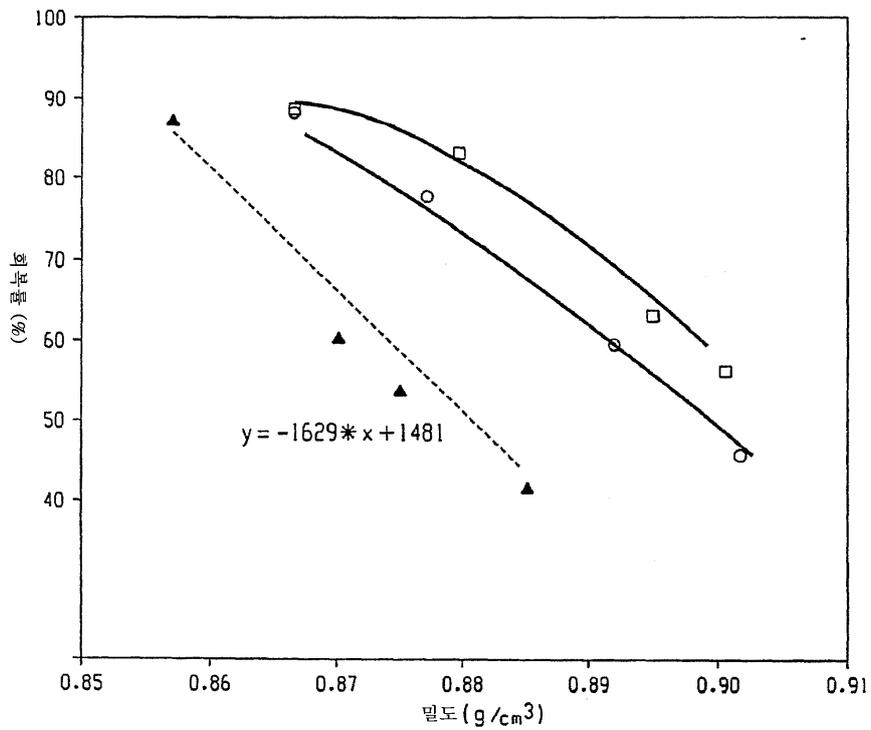
도면1



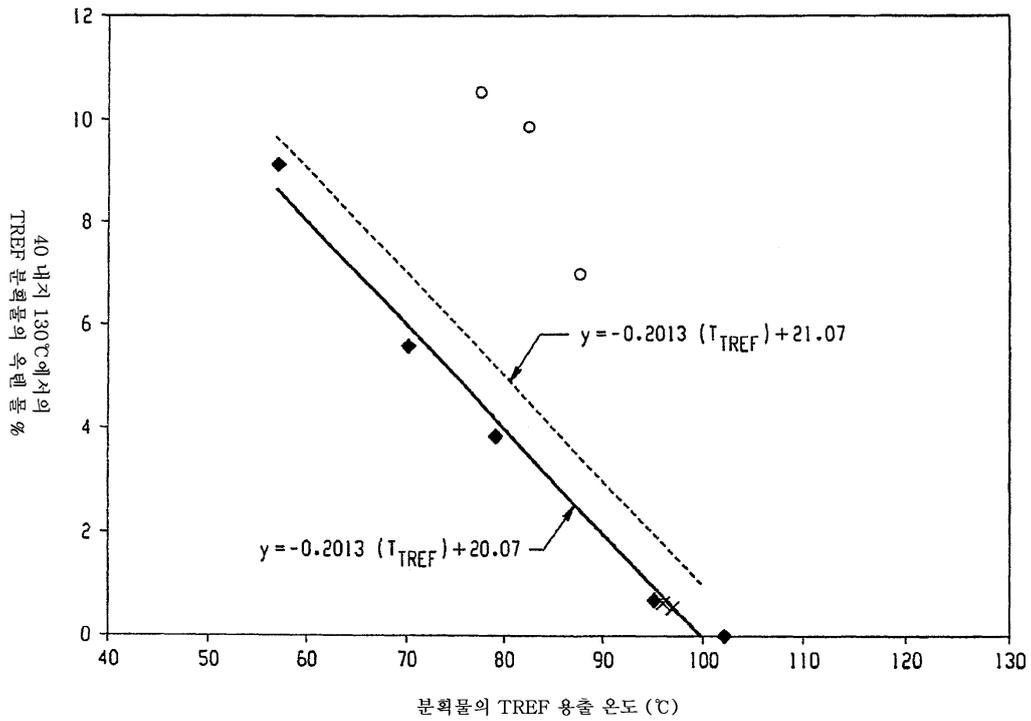
도면2



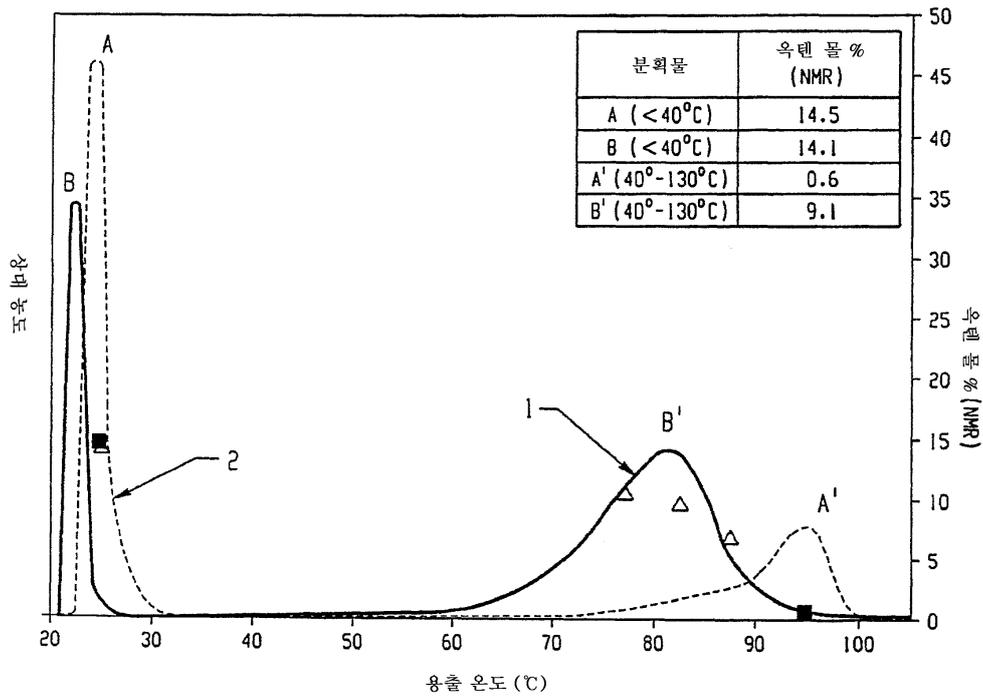
도면3



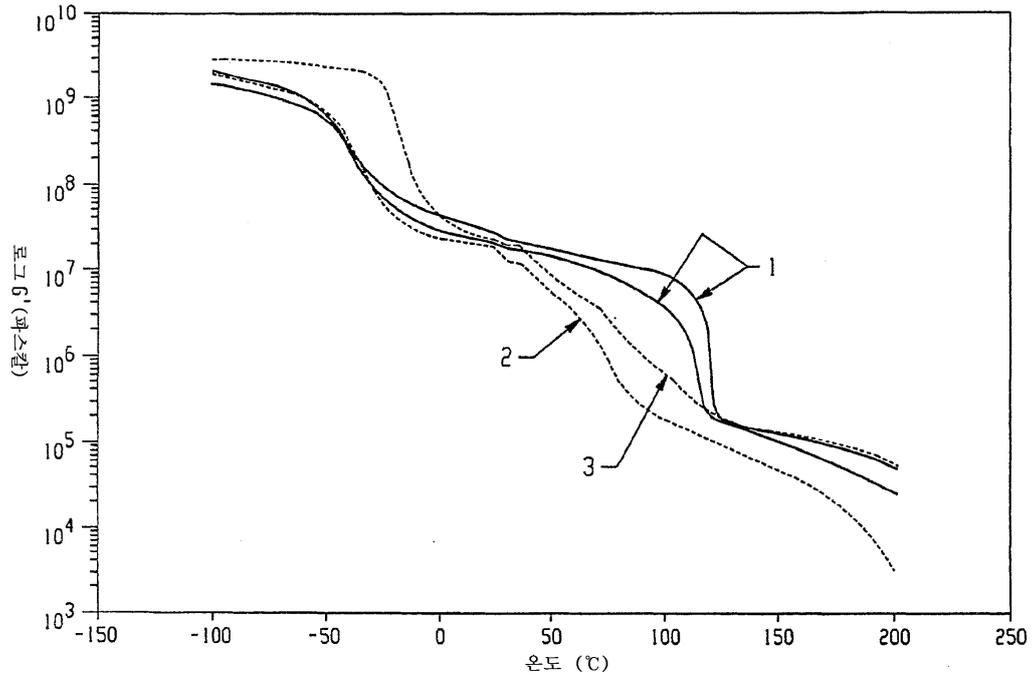
도면4



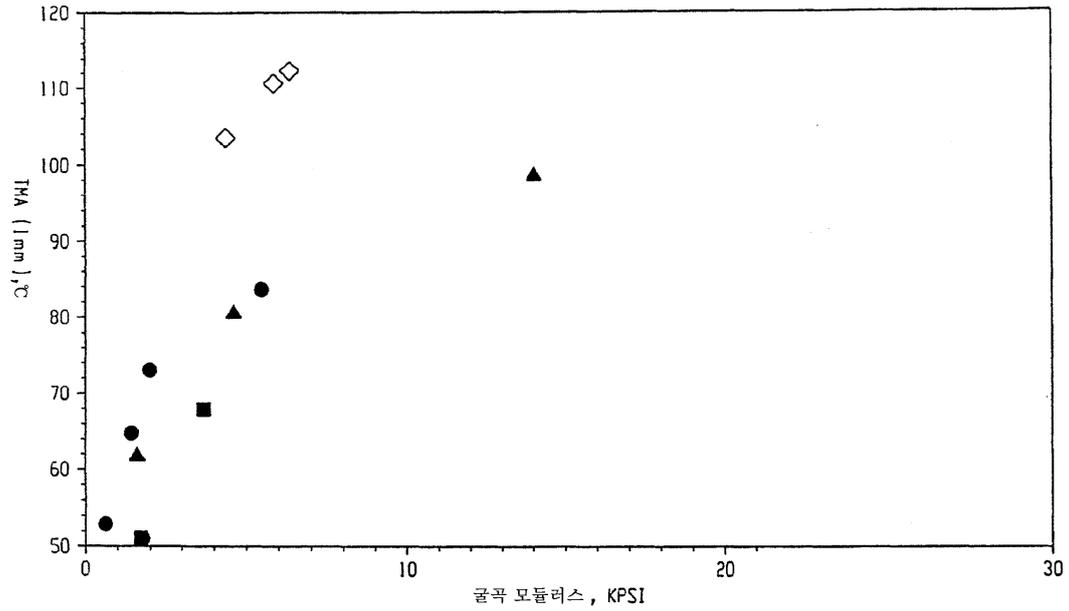
도면5



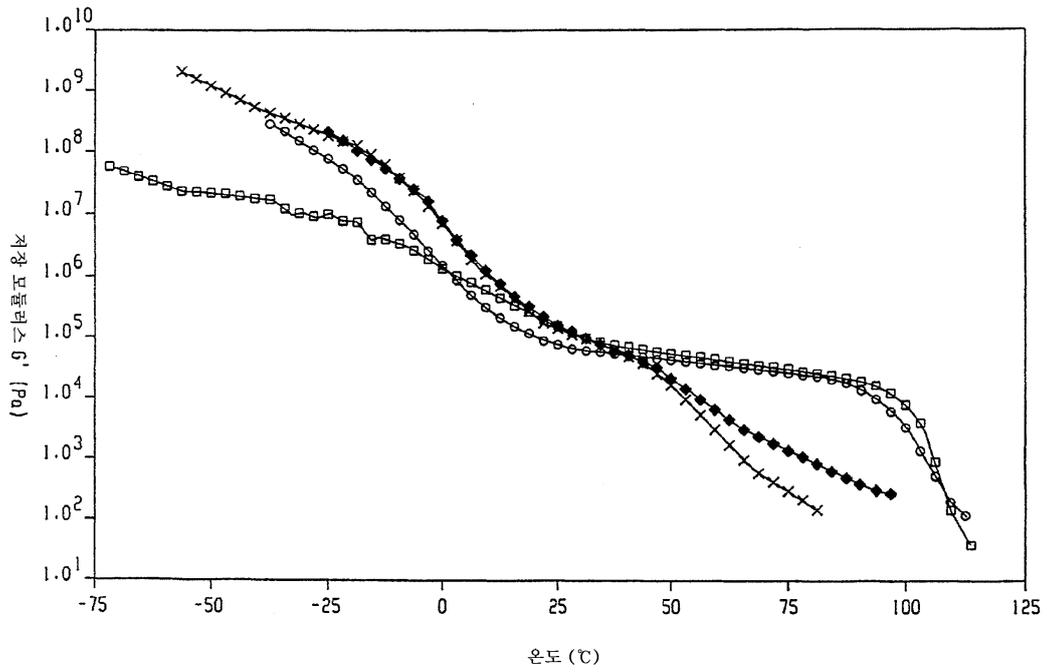
도면6



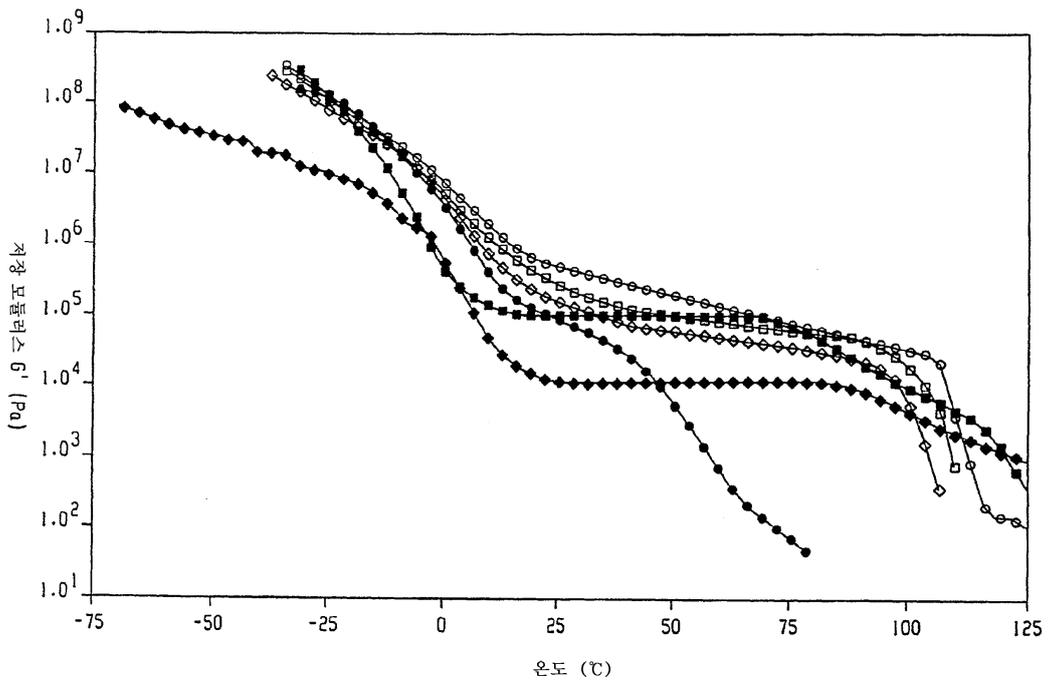
도면7



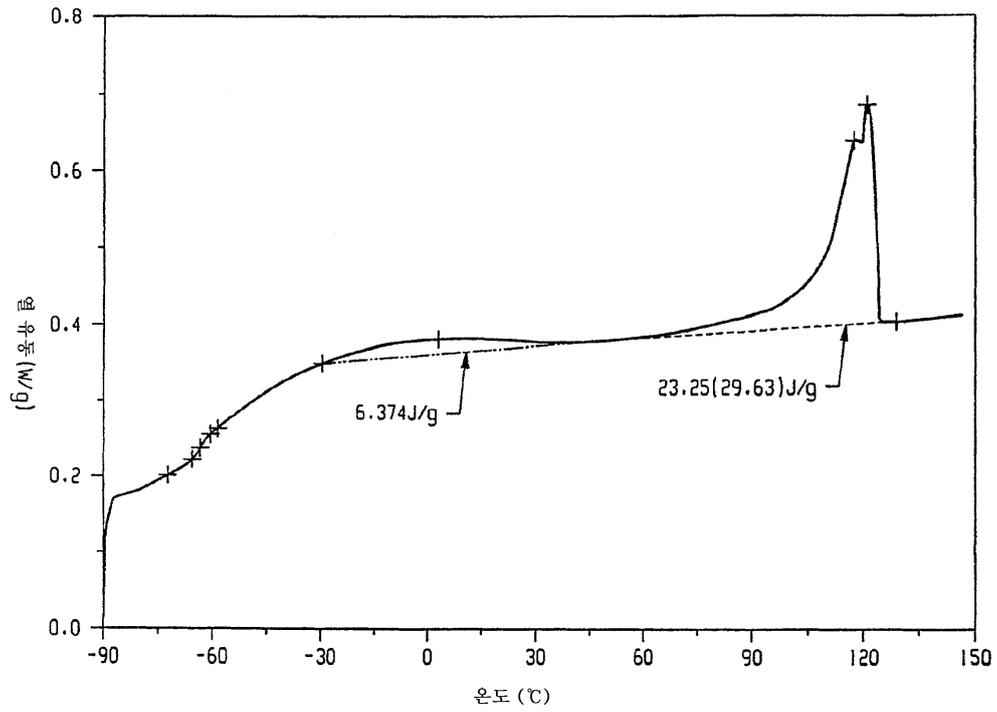
도면8



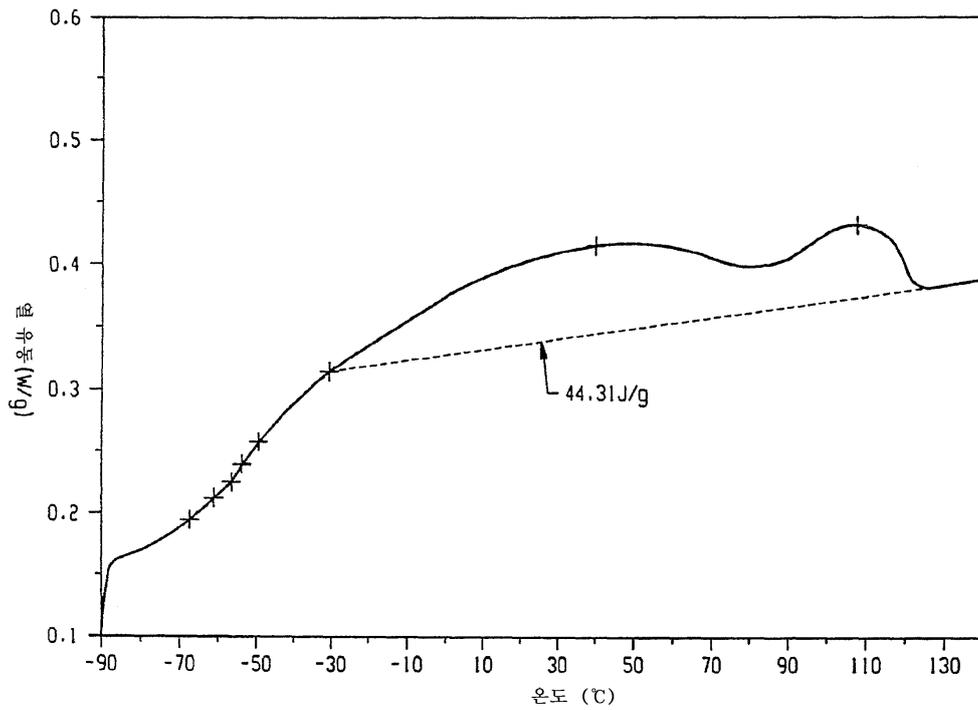
도면9



도면10



도면11



도면12

