



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월19일
(11) 등록번호 10-1401757
(24) 등록일자 2014년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/00 (2006.01) C08L 23/28 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7011156
(22) 출원일자(국제) 2007년10월31일
심사청구일자 2012년10월31일
(85) 번역문제출일자 2009년05월29일
(65) 공개번호 10-2009-0077005
(43) 공개일자 2009년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/083149
(87) 국제공개번호 WO 2008/057881
국제공개일자 2008년05월15일
(30) 우선권주장
60/863,887 2006년11월01일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010015556 A
KR1020010080925 A
JP평성06184367 A
EP0347794 A

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
위버, 라우라, 비.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 애로우헤드 드
라이브 114
바트라, 애쉬쉬
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 넘버 225 댓 웨
이 514
안샘즈, 패트리샤
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 스페니시 오크
씨클 123
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 조성물 및 그로부터 제조되는 물품, 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기를 포함하는 조성물을 제공한다: 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 할로젠화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무; 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄. 이러한 조성물은 극성 물질 (예컨대 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리락트산)과 비-극성 물질 사이의 접착을 촉진하는 데에, 그리고 특히 필름, 섬유, 시트 및 결합 층, 튜브, 접착제, 분산액, 보호 장구, 신발류, 코팅, 라미네이트 및 발포체의 제조에 매우 적합하다.

(30) 우선권주장

60/894,353	2007년03월12일	미국(US)
60/952,254	2007년07월27일	미국(US)
60/952,266	2007년07월27일	미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- A) 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 또는 1종 이상의 할로겐화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무;
- B) 폴리에스테르로부터 유래하는 단위체, 및 1종 이상의 방향족 디소시아네이트 또는 1종 이상의 지방족 디소시아네이트를 포함하는 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및
- C) 1종 이상의 폴리디엔-기재 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄을 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 1종 이상의 올레핀-기재 중합체가, 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 4 이상의 PRR을 가지는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 및 프로필렌-기재 혼성중합체로 구성되는 군에서 선택되는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 올레핀-기재 중합체가 하기의 특성들 중 하나 이상을 가지는 프로필렌-기재 혼성중합체인 조성물:

- (i) 14.6 및 15.7 ppm에서의 위치-에러(regio-error)에 해당하는 ^{13}C NMR 피크이며, 동일한 강도인 피크,
- (ii) -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} ,
- (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선, 및
- (iv) 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 상응하는 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴.

청구항 4

제 2항에 있어서, 올레핀-기재 중합체가 하기의 특성들 중 하나 이상을 가지는 프로필렌-기재 혼성중합체인 조성물:

- (i) 14.6 및 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크이며, 동일한 강도인 피크,
- (ii) -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} ,
- (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선, 및
- (iv) 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 상응하는 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 구성요소를 포함하는 물품.

청구항 6

제1 층 및 제2 층을 포함하며, 제1 층은 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되고, 제2 층은 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되는 라미네이트화 구조물.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 분산액.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 구성요소를 포함하는 사출 성형 물품.

청구항 9

제1 구성요소 및 제2 구성요소를 포함하며, 제1 구성요소는 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되고, 제 2 구성요소는 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 성형 물품.

청구항 10

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 구성요소를 포함하는 신발류 물품.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 층을 포함하는 자동차 부품.

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

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

삭제

청구항 150

삭제

청구항 151

삭제

청구항 152

삭제

청구항 153

삭제

청구항 154

삭제

청구항 155

삭제

청구항 156

삭제

청구항 157

삭제

청구항 158

삭제

청구항 159

삭제

청구항 160

삭제

청구항 161

삭제

청구항 162

삭제

청구항 163

삭제

청구항 164

삭제

청구항 165

삭제

청구항 166

삭제

청구항 167

삭제

청구항 168

삭제

청구항 169

삭제

청구항 170

삭제

청구항 171

삭제

청구항 172

삭제

청구항 173

삭제

청구항 174

삭제

청구항 175

삭제

청구항 176

삭제

청구항 177

삭제

청구항 178

삭제

청구항 179

삭제

명세서

기술분야

[0001] <관련 출원의 참조>

[0002] 본 출원은 2006년 11월 1일자 U.S. 가출원 제60/863,887호, 2007년 3월 12일자 U.S. 가출원 제60/894,353호, 2007년 7월 27일자 U.S. 가출원 제60/952,254호, 및 2007년 7월 27일자 U.S. 가출원 제60/952,266호의 우선권을 주장하는 바이며; 각 출원은 전체적으로 본원에 참조로써 개재된다.

[0003] 본 발명은 하기를 포함하는 폴리우레탄 조성물을 제공한다: a) 1종 이상의 올레핀 중합체, 1종 이상의 할로겐화 에틸렌-기체 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무; b) 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및 c) 1종 이상의 폴

리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄. 본 발명의 조성물은 향상된 표면 에너지를 가지며, 이것은 접착 특성의 개선과 관련이 있다.

배경 기술

- [0004] 재료의 한 종류로서, 폴리올레핀은 더 극성인 중합체 재료와의 비교적 저조한 접착성 및 상용성을 가진다. 대부분의 경우에, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 등과 같은 극성의 재료에 폴리올레핀을 접착시키기 위해서는, 별도의 접착제가 요구된다. 마찬가지로, 폴리올레핀의 다른 더 극성인 열가소성 수지와는 만족스러운 용융 블렌드를 제조하는 데에도 통상적으로 제3 성분의 상용화제가 사용되어야 한다. 그러나, 폴리올레핀과 폴리우레탄의 친화성 블렌드를 유지하는 데에는 보통 상당한 양의 상용화제가 요구된다.
- [0005] 북미에서, 대략 25,000,000 lbs의 연질 폴리염화비닐 (f-PVC)이 계기 판넬 및 도어 판넬과 같은 자동차 적용분야용 열성형 시트류에 투입된다. 이러한 시트류는 조면화된 후, 다른 인테리어 부품들과 색상이 맞추어진다. 자동차 적용분야용 시트류는 몇 가지 최종-사용 요건을 충족해야 한다. 핵심적인 최종-사용 요건에는 낮은 광택 값, 높은 표면 굽힘/휨손 내성, 높은 내열성 및 우수한 저온 충격 내성이 포함된다. 또한, 시트류는 모든 중간 폴리우레탄 (PU) 발포체 층, 예를 들면 자동차용 판넬에 연화 또는 완충 효과를 제공하기 위하여 사용되는 발포체 층에 대하여 우수한 접착성을 가져야 한다.
- [0006] 상기 중합체 시트 또는 표피재(skin)는, 계기 판넬 (IP)에서 자동차 전면 창유리의 아래와 같이 특히 시트가 창 유리 아래에 위치하는 경우, 저광택 또는 저반사의 것이어야 한다. 또한, 재료의 광택은 차량의 수명 전체에 걸쳐 낮게 유지되어야 한다. 재료의 광택은 통상적으로 특정 각도에서의 반사 광을 측정함으로써 측정되며, 통상적인 시험 측정은 60 도에서 수행된다. 상기 반사 측정치는 광택 값으로 전환되며, 자동차 적용분야에 있어서 이 값은 통상적으로 2 이하이다. 연질 또는 가소화 폴리염화비닐은 통상적으로 높은 광택 값을 가진다. 자동차 적용분야에 허용가능한 수준으로 연질 폴리염화비닐의 광택을 감소시키기 위하여, 통상적으로 액체 폴리우레탄 상부-코팅이 적용된다.
- [0007] 열가소성 폴리올레핀 (TPO) 시트 역시 자동차 적용분야에 사용될 수 있다. 열가소성 폴리올레핀 시트 또는 표피재는 일반적으로 연질 폴리염화비닐에 비해 더 낮은 광택 값을 가지나, 주로 표면 굽힘/휨손 특성을 향상시키기 위하여 역시 폴리우레탄 상부-코팅되며, 광택 값이 낮아지는 이차적인 장점을 가지게 된다. 그러나, 새로운 표면 조면화(graining) 기술들 (예를 들면, 압출시 조면화된 롤러 표면으로부터 압출되는 시트에 부여되는 미세-조면화)이 출현하고 있으며, 이들은 매우 다양한 조면 패턴에 걸쳐 부합되는 광택 억제력을 가능케 할 것이다. 이러한 새로운 기술들은 조만간에 적용분야의 요건을 충족하는 적량의 굽힘/휨손 내성을 가지는 폴리올레핀의 PU 상부-코팅에 대한 필요성을 제거할 수 있을 것이다. 이와 같은 새로운 기술들의 예에 대해서는 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 5,902,854호에 기술되어 있다.
- [0008] 또 다른 최종-사용 요건은 시트류 (f-PVC 또는 TPO)가 특히 여름의 고온하에 자동차 내부에서 겪게 되는 상위 사용 온도를 견뎌내야 한다는 것이다. 현재의 기준은 시트류가 용융, 뒤틀림, 점착화, 또는 기타 물리적 변화의 나타냄 없이 원래 신장율의 50 %를 유지하면서, 500시간 동안 120 °C 오븐 노화의 온도를 견뎌내는 것 (ISO 188/ASTM E 145, Type IIA, 120 °C에서 500시간)이다. 이와 같은 요건과 동시에, 시트류는 -40 °C에서와 같은 저온에서 우수한 충격 특성을 제공할 필요성이 있다. 이와 같은 특성은 해당 시트류가 무봉(seamless) 에어백을 형성하는 데에 사용되는 경우에 특히 중요하다 (겨울의 에어백 전개시 승객의 안전이 최고로 중요함; 비산 파편이 없는 것이 기준임). 가소화 폴리염화비닐의 유리 전이 온도 (Tg)는 통상적으로 -20 °C 내지 -30 °C이며, 그에 따라 이 중합체는 그의 Tg보다 더 낮은 온도에서는 손상된 저온 충격 특성을 가진다. 그러나, 열가소성 폴리올레핀은 통상적으로 폴리염화비닐의 그것에 비해 더 낮은 유리 전이 온도를 가지며, 그에 따라 더 우수한 저온 충격 특성을 가진다. 통상적으로 열가소성 폴리올레핀은 특히 추운 기후에서 차량 충격시에 전개되는 무봉 에어백 및 기타 안전 장치를 위하여 선택되는 재료이다.
- [0009] 열가소성 폴리올레핀은 또한 120 °C에서의 열 노화시 유변학적 및/또는 기계적 특성에 변화가 적은 것으로 알 수 있는 바와 같이, 연질 폴리염화비닐에 비해 더 우수한 장기 내구성을 가진다. 120 °C에서, 폴리염화비닐은 통상적으로 가소제가 손실되고, 그에 따라 신장성 (탄성)을 상실함으로써, 취화되고 깨지기 쉬워진다.
- [0010] 열가소성 올레핀 (TPO) 시트류는 연질 피복 계기 판넬 및 도어 판넬에 점점 더 많이 사용되고 있다. 통상적인 조립 공정은 성형 공정에서 2개의 층 사이에 폴리우레탄 발포체를 형성시킴으로써, 열성형 연질 열가소성 폴리올레핀 표피재와 경질의 표면 재료를 서로 결합시킬 것을 요구한다. 상기 경질의 표면 재료는 통상적으로 열가소성 폴리올레핀인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS) 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌/폴리카르보네

이트 (ABS/PC) 블렌드로 구성된다. 계기 판넬 적용분야에서, 상기 ABS 및 ABS/PC 재료는 보통 충전제로 보강된 경질의 TPO에 의해 대체되고 있다. 폴리우레탄 전구체 혼합물 (액체 이소시아네이트, 액체 폴리올 및 촉매)이 TPO 표피재와 경질의 표면 사이에 주입된 다음, 반응하여 발포된 중간 층을 형성한다.

- [0011] 열가소성 폴리올레핀은 그의 비극성 특성으로 인하여 일반적으로 폴리우레탄과 같은 극성 재료에 대한 접착성이 부족하다. 따라서, 연질의 열가소성 올레핀 시트는 통상적으로 폴리우레탄 표면에 대한 접착성을 증가시키기 위하여 1종 이상의 극성 화합물을 함유하는 프라이머(primer) 용액으로 표면 처리된다. 통상적인 프라이머 용액은 염화 말레이이트화 폴리올레핀을 함유한다. 이와 같은 표면 처리는 그라비아 적용을 통하여 시트류를 조작하기 위해 설치되는 넓은 환기 면적; 침지 탱크와 같은 프라이머 적용 설비; 및 물과 기타 용매 운반체를 증발 제거하기 위한 건조 수단을 필요로 한다. 또한, 연질 열가소성 올레핀 표피재는 공극 및 기타 가시적인 결함 없이 폴리우레탄 발포체에 접착되어야 한다. 폴리우레탄 발포체는 경계면에서의 탈라미네이트화 (또는 접착 실패) 없이 열가소성 폴리올레핀 표면에 접착되어야 한다. 프라이머 용액의 불연속적인 적용은 프라이머가 부족한 부분에서 열가소성 올레핀 표피재와 폴리우레탄 발포체 사이의 공극 형성으로 이어질 수 있다. 표면 공극을 가지는 부품은 자동차 조립에 사용될 수 없으며 그 대신 폐기되기 때문에, 자동차 부품 제조자에 있어서 표면 공극은 비용상의 문제거리이다.
- [0012] 폴리우레탄 성분을 함유하며, 조성물 중합체 상의 안정성을 유지하는 데에 최소량의 상용화제 또는 기타 유형의 안정화제를 필요로 하고, 높은 표면 에너지 및 우수한 접착 특성을 가지는 폴리올레핀 조성물을 개발할 필요성이 존재한다.
- [0013] 국제 공개 제2007/033117호는 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성중합체(interpolymer) 및 1종 이상의 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄을 함유하며, 여기서 상기 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 -6 내지 75의 PRR 및 0.93 g/cc 이하의 밀도를 가지는, 에틸렌/ α -올레핀 조성물에 관한 것이다.
- [0014] U.S. 특허 6,251,982호는 하기를 포함하는 컴파운딩 고무 조성물에 대해 개시하고 있다: (a) 10 % 이상의 경질 분절(hard segment) 함량을 가지는 수소화된 폴리디엔 디올 기재 폴리우레탄; (b) 10 내지 400 phr 양의 비-극성 연장제 오일; 및/또는 (c) 5 내지 100 phr 양의 1종 이상 열가소성 수지(들). 상기 발명은 또한 당 발명의 컴파운딩 고무 조성물로부터 제조되는 성형 물품에 관한 것이다.
- [0015] U.S. 특허 6,054,533호는 열가소성 탄성체와 폴리올레핀의 상용화 블렌드에 대해 개시하고 있다. 상용화제는 실질적으로 탄화수소인 폴리부타디엔 폴리올과 같은 중간생성물, MDI와 같은 디이소시아네이트, 및 네오펜틸 글리콜과 같은 아민 또는 디올 사슬 연장제의 반응에 의해 형성되는 열가소성 폴리우레탄이다. 상기 상용화제는 자체에 다량의 연질 분절(soft segment)을 가짐으로써, 열가소성 탄성체와 폴리올레핀의 블렌드에 우수한 충격 내성, 우수한 인장 강도, 우수한 인열 내성, 및 우수한 탈라미네이트화 내성과 같은 개선된 특성들을 부여한다.
- [0016] U.S. 특허 6,469,099호는 저농도의 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 중합체 탄화수소를 사용하여 상용화되는 중합체 탄화수소와 열가소성 폴리우레탄의 블렌드에 대해 개시하고 있다. 상기 상용화제는 현수(pendant) 또는 도입(incorporated) 아민-반응성 기를 가지는 개질 중합체를 히드록실 아민, 디아민 또는 폴리에테르모노아민과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 상용화된 블렌드는 비-TPU 공학용 열가소성 수지를 추가적으로 포함함으로써, 중합체 탄화수소와 비-TPU 공학용 열가소성 수지의 상용성 블렌드를 형성할 수 있다.
- [0017] 국제 공개 제WO 00/63293호는 임의의 상용화 중합체를 가지는 열가소성 폴리우레탄/올레핀-그라프트 중합체 블렌드에 대해 개시하고 있다. 상기 상용화 중합체는 이오노머, 및 주쇄 또는 측쇄에 불포화 유기 화합물을 가지는 블록 및 그라프트 올레핀 중합체에서 선택되는 개질 폴리올레핀이다.
- [0018] 유럽 출원 제0347794A1호는 하기를 포함하는 열가소성 상용성 블렌딩 조성물에 대해 개시하고 있다: (A) 15 내지 60 중량%의 폴리올레핀, (B) 30 내지 70 중량%의 열가소성 폴리우레탄, 및 (C) 10 내지 35 중량%의, 그의 주쇄 또는 측쇄에 카르복실산, 카르복실레이트 에스테르, 카르복실산 무수물, 카르복실레이트 염, 아마이드, 에폭시, 히드록시 또는 아크릴옥시에서 선택되는 관능기를 가지는 랜덤, 블록 또는 그라프트 올레핀 공중합체로 규정되는 1종 이상 개질 폴리올레핀.
- [0019] 그 외의 조성물들에 대해서는 국제 공개 제WO 96/27622호; U.S. 특허 제4,883,837호; 5,623,019호; 및 U.S. 공개 제2004/0106744호에 개시되어 있다.
- [0020] 저농도, 바람직하게는 10 중량% 미만 (조성물의 총 중량 기준)의 상용화제를 함유하며, 시트 및 필름과 같은 물품에 사용될 수 있고, 바람직하게는 30 다인(dyne)/cm를 초과하는 높은 표면 에너지, 및 우수한 접착 특성을 가지는, 개선된 저비용의 폴리올레핀/폴리우레탄 조성물에 대한 필요성이 남아 있다. 개선된 열 노화 성능을 가

지며, 온도의 상승을 겪게 되는 (120 ℃만큼 높은) 자동차 인테리어 적용분야에 특히 적합한, 저비용의 상용화 조성물에 대한 부가적인 필요성도 존재한다. 자동차 인테리어 적용분야 (열성형 표피재)에 사용될 수 있으며, 고급스러운 느낌, 낮은 광택, 및 음압 열성형 공정에 요구되는 개선된 조면 반복성(grain replication)의 특성들 중 하나 이상을 제공하는, 조성물에 대한 또 다른 필요성도 존재한다.

[0021] 광택 또는 굽힘 억제에 폴리우레탄 상부-코팅을 필요로 하지 않는 시트를 형성하는 데에 사용될 수 있으며, 폴리우레탄 발포체에 대하여 우수한 접착성을 가지는, 적합한 열가소성 폴리올레핀 조성물에 대한 부가적인 필요성도 존재한다. PU 발포체, PU 접착제 및 코팅에 대하여 우수한 접착성을 가지는, 내후성의 저광택 및/또는 우수한 굽힘 훼손 내성의 시트를 개발할 필요성 역시 존재한다. 이러한 필요성들 중 일부 및 기타의 것이 하기 본 발명에 의해 충족되었다.

[0022] <발명의 개요>

[0023] 본 발명은 하기를 포함하는 조성물을 제공한다:

[0024] A) 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 할로젠화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무;

[0025] B) 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및

[0026] C) 1종 이상의 폴리디엔-기재 폴리우레탄.

[0027] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 하기를 포함하는 조성물을 제공한다:

[0028] A) 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 할로젠화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무;

[0029] B) 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및

[0030] C) 1종 이상의 폴리디올-기재 폴리우레탄.

[0031] 일 양태에서, 상기 1종 이상의 올레핀-기재 중합체는 하기로 구성되는 군에서 선택된다: 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 4 이상의 PRR을 가지는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 및 프로필렌-기재 혼성중합체.

[0032] 또 다른 양태에서, 올레핀-기재 중합체는 프로필렌-기재 혼성중합체로서, 하기의 특성들 중 하나 이상을 가진다:

[0033] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러(regio-error)에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크,

[0034] (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수(skewness index) S_{ix} ,

[0035] (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{mc} , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선, 및

[0036] (iv) 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 사용하여 제조되는 유사한 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴.

발명의 상세한 설명

[0037] <개관>

[0038] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명은 하기를 포함하는 조성물을 제공한다:

[0039] A) 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 할로젠화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무;

[0040] B) 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄; 및

[0041] C) 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄.

[0042] 일 구현예에서, 성분 C)는 폴리디엔-기재 폴리우레탄이다. 바람직한 구현예에서, 상기 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄이다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 또는 이들의 조합이며, 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다.

- [0043] 또 다른 구현예에서, 성분 C)는 폴리디올-기재 폴리우레탄이다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 종자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.
- [0044] 폴리디올-기재 폴리우레탄의 예에는 폴리에스테르 폴리올 및 종자 오일-기재 폴리올로부터 형성되는 폴리우레탄이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 일 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서는, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄, 및 상기 열가소성 폴리우레탄 모두가 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다.
- [0046] 또 다른 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서는, 폴리디올-기재 폴리우레탄 및 상기 열가소성 폴리우레탄 모두가 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 또 다른 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 종자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.
- [0047] 바람직한 구현예에서, 상기 1종 이상의 올레핀-기재 중합체는 하기로 구성되는 군에서 선택된다: 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 4 이상의 PRR을 가지는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 및 프로필렌-기재 혼성중합체.
- [0048] 추가 구현예에서, 올레핀-기재 중합체는 하기의 특성들 중 하나 이상을 가지는 프로필렌-기재 혼성중합체이다:
- [0049] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크,
- [0050] (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} ,
- [0051] (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_m , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{max} 를 가지는 DSC 곡선, 및
- [0052] (iv) 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 유사한 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴.
- [0053] 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물 총 중량 기준 20 중량% 이하의 양으로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물 총 중량 기준 10 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0054] 일 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 0.90 g/cc 내지 1.3 g/cc의 밀도를 가진다. 일 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1 g/10분 내지 300 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 일 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 500 g/몰 내지 1,000,000 g/몰의 수 평균 분자량을 가진다.
- [0055] 일 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물 총 중량 기준 15 내지 40 중량%의 디이소시아네이트를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 일 구현예에서, 상기 디이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트이다.
- [0056] 또 다른 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물 총 중량 기준 50 내지 75 중량%의 폴리디엔 디올을 포함하는 조성물로부터 형성된다.
- [0057] 일 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물 총 중량 기준 5 내지 15 중량%의 사슬 연장제를 포함하는 조성물로부터 형성된다.
- [0058] 일 구현예에서, 성분 A는 균일하게 분지된 선형 또는 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 상기 α -올레핀은 C_3 - C_{20} α -올레핀이다. 또 다른 구현예에서, α -올레핀은 1-프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택된다.
- [0059] 일 구현예에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.85 g/cc 내지 0.94 g/cc의 밀도를 가진다. 일 구현예에

서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.1 g/10분 내지 200 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 일 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 4 이상의 PRR을 가진다.

- [0060] 일 구현예에서, 성분 A는 프로필렌-기재 중합체이다. 추가 구현예에서, 상기 프로필렌-기재 중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체 또는 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체이며, 여기서 상기 α -올레핀은 C_4 - C_{20} α -올레핀이다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 또 다른 구현예에서, 상기 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 0.5 g/10분 내지 300 g/10분의 용융 유량 (MFR)을 가진다.
- [0061] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 하기의 특성들 중 하나 이상을 가진다:
- [0062] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크,
- [0063] (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} , 및
- [0064] (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선.
- [0065] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 하기의 특성들 중 하나 이상을 가진다:
- [0066] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크, 및
- [0067] (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} .
- [0068] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 하기의 특성을 가진다:
- [0069] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크.
- [0070] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다.
- [0071] 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르로부터 유래하는 화학적 단위체들, 및 1종 이상의 방향족 디이소시아네이트 또는 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0072] 일 구현예에서, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르로부터 유래하는 화학적 단위체들, 및 1종 이상의 방향족 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0073] 일 구현예에서, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르로부터 유래하는 화학적 단위체들, 및 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0074] 일 구현예에서, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 폴리에스테르로부터 유래하는 화학적 단위체들, 및 1,3-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산과 1,4-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산의 혼합물을 포함한다. 추가 구현예에서, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산 대 1,4-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산의 중량 비는 약 1 대 1이다.
- [0075] 일 구현예에서, 상기 폴리에스테르는 카프로락톤으로부터 형성된다.
- [0076] 일 구현예에서, 열가소성 폴리우레탄은 카프로락톤으로부터 유래하는 단량체 단위를 포함한다. 일 구현예에서, 열가소성 폴리우레탄은 N-옥틸 피롤리돈으로부터 유래하는 디올 유도체로부터 유래하는 단량체 단위를 포함한다. 일 구현예에서, 열가소성 폴리우레탄은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜로부터 유래하는 단량체 단위를 포함한다. 일 구현예에서, 열가소성 폴리우레탄은 폴리에테르로부터 유래하는 단량체 단위를 포함한다.
- [0077] 일 구현예에서, 열가소성 폴리우레탄은 펠레탄(PELLETHANE)TM 폴리우레탄이다.
- [0078] 일 구현예에서, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 0.90 g/cc 내지 1.3 g/cc의 밀도를 가진다. 일 구현예에서, 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄은 1 g/10분 내지 10 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다.
- [0079] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0080] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알콜,

폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리락트산, 및 폴리아미드 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 극성 중합체를 추가적으로 포함한다.

- [0081] 본 발명은 또한 첨부된 청구항들 중 어느 것의 조성물로부터 형성된 1종 이상의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다.
- [0082] 일 구현예에서, 상기 물품은 시트, 카펫, 접착제, 와이어 외피, 케이블, 보호 장구, 자동차 부품, 신발류 구성요소, 코팅, 또는 발포체 라미네이트, 자동차 표피재, 차일, 방수천, 지붕 구성 물품, 스티어링 휠, 분말 코팅, 분말 슬러시 성형물, 내구 소비재, 손잡이, 핸들, 컴퓨터 부품, 벨트, 애플리케이션, 신발류 구성요소, 콘베이어 또는 타이밍 벨트, 또는 직물이다.
- [0083] 또 다른 구현예에서, 물품은 압출 시트들 사이의 결합 층(tie layer), 압출 필름들 사이의 결합 층, 압출 프로파일들 사이의 결합 층, 주조 시트들 사이의 결합 층, 주조 필름들 사이의 결합 층, 또는 주조 프로파일들 사이의 결합 층이다.
- [0084] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성된 압출 시트를 제공한다. 추가 구현예에서, 상기 시트는 30 다인/cm 이상, 바람직하게는 33 다인/cm 이상, 더욱 바람직하게는 35 다인/cm 이상의 표면 에너지를 가진다. 또 다른 구현예에서, 시트는 10 밀(mil) 내지 1000 밀, 바람직하게는 15 밀 내지 500 밀, 더욱 바람직하게는 20 밀 내지 100 밀의 두께를 가진다.
- [0085] 본 발명은 또한 페인팅된 기재를 제공하며, 여기서 상기 기재는 본 발명의 조성물로부터 형성된다. 일 구현예에서, 상기 페인트는 아크릴 중합체, 알키드 수지, 셀룰로스-기재 물질, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 카르바메이트 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 아세테이트 수지, 폴리올 및 알콜로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 페인트는 수-기반의 페인트이다. 또 다른 구현예에서, 페인트는 유기 용매 기반의 것이다.
- [0086] 본 발명은 또한 하기를 포함하는 오버-성형(over-molded) 물품을 제공한다: (a) 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되는 기재, 및 (b) 본 발명의 조성물로부터 형성되는 성형 오버레이(overlay). 일 구현예에서, 상기 극성 중합체는 폴리카르보네이트이다.
- [0087] 본 발명은 또한 하기를 포함하는 오버-성형 물품을 제공한다: (a) 본 발명의 조성물로부터 형성되는 기재, 및 (b) 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되는 성형 오버레이. 일 구현예에서, 상기 물품은 손잡이, 핸들 또는 벨트의 형태이다.
- [0088] 본 발명은 또한 제1 층 및 제2 층을 포함하는 라미네이트화 구조를 제공하며, 여기서 상기 제1 층은 본 발명의 조성물로부터 형성되고, 상기 제2 층은 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 일 구현예에서, 상기 층들 중 하나는 발포체의 형태이다. 또 다른 구현예에서, 층들 중 하나는 직물의 형태이다. 또 다른 구현예에서, 상기 라미네이트화 구조는 차일, 방수천 또는 자동차 표피재 또는 스티어링 휠의 형태이다. 또 다른 구현예에서는, 제2 층이 폴리카르보네이트를 포함하는 조성물로부터 형성된다.
- [0089] 본 발명은 또한 제1 구성요소 및 제2 구성요소를 포함하는 성형 물품을 제공하며, 여기서 상기 제1 구성요소는 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되고, 상기 제2 구성요소는 본 발명의 조성물로부터 형성된다. 일 구현예에서, 상기 물품은 자동차 표피재, 애플리케이션, 신발류 구성요소, 콘베이어 벨트, 타이밍 벨트 또는 내구 소비재의 형태이다.
- [0090] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 포함하는 분산액을 제공한다. 일 구현예에서, 상기 분산액은 아크릴 중합체, 알키드 수지, 셀룰로스-기재 물질, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 카르바메이트 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 아세테이트 수지, 에폭시, 폴리올, 알콜, 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 추가적으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 분산액은 수-기반 분산액이다. 또 다른 구현예에서, 분산액은 유기 용매-기반 분산액이다.
- [0091] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 사출 성형 물품을 제공한다.
- [0092] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 RF 용접 물품을 제공한다.
- [0093] 본 발명은 또한 제1 구성요소 및 제2 구성요소를 포함하는 성형 물품을 제공하며, 여기서 상기 제1 구성요소는 극성 중합체를 포함하는 조성물로부터 형성되고, 상기 제2 구성요소는 본 발명의 조성물로부터 형성된다. 일 구현예에서, 상기 물품은 자동차 표피재, 애플리케이션, 신발류 구성요소, 콘베이어 벨트, 타이밍 벨트, 인조 가죽,

또는 내구 소비재의 형태이다.

- [0094] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 신발류 물품을 제공한다. 일 구현예에서, 상기 물품은 구두 외창(outsole), 구두 중창(midsole), 구두 구조창(unitsole), 오버성형 물품, 천연 가죽 물품, 합성 가죽 물품, 구두 갑피(upper), 라미네이트화 물품, 코팅 물품, 부츠, 샌달, 덧신(galosse), 플라스틱 구두, 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된다.
- [0095] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 층을 포함하는 열성형 시트를 제공한다.
- [0096] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 층을 포함하는 자동차 부품을 제공한다. 일 구현예에서, 상기 부품은 계기 판넬 또는 도어 판넬이다.
- [0097] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 인조 가죽을 제공한다.
- [0098] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 인조 잔디를 제공한다.
- [0099] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 접착제를 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 접착제, 및 케블라(Kevlar)로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 코팅된 기재를 제공한다.
- [0100] 본 발명은 또한 본 발명 조성물의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 성분 A, B 및 C를 용융 혼합하는 것을 포함한다. 일 구현예에서, 성분 A, B 및 C는 동시에 혼합된다. 또 다른 구현예에서, 성분 A, B 및 C는 임의의 순서로 순차적으로 혼합된다. 또 다른 구현예에서, 상기 용융 혼합은 압출기에서 이루어진다. 또 다른 구현예에서, 용융 혼합은 "인-라인(in-line)" 컴파운딩 공정으로 이루어진다. "인-라인 컴파운딩 공정" 등의 용어는 조성물의 성분들이 압출기와 같은 류의 장치에 연속적으로 공급되고 그 안에서 혼합되며, 그로부터 혼합된 성분들을 포함하는 조성물이 방출되어, 임의로 제조 물품, 예컨대 필름, 시트, 섬유 등으로 추가 가공되는, 통상적으로 연속적인, 공정을 의미한다.
- [0101] 본 발명의 조성물은 본원에서 기술되는 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0102] 본 발명 조성물의 중합체 성분은 본원에서 기술되는 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0103] 본 발명의 물품은 본원에서 기술되는 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0104] 본 발명의 방법은 본원에서 기술되는 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0105] 폴리디엔- 및 폴리디올-기재 폴리우레탄
- [0106] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 폴리디엔-기재 폴리우레탄에 대해서는 각각 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 국제 공개 제WO 2007/033117호 및 국제 출원 제PCT/US2006/035384호에 기술되어 있다. "폴리디엔-기재 열가소성 폴리우레탄", "폴리디엔-기재 폴리우레탄", "pd-TPU" 등의 용어들은 부분적으로 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실 및/또는 아민, 바람직하게는 히드록실 기를 함유하는 폴리디엔으로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다. "폴리디엔 디올-기재 열가소성 폴리우레탄", "폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄" 등의 용어들은 부분적으로 2개 이상의 히드록실 기를 함유하는 폴리디엔 디올로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다. "디올-기재 열가소성 폴리우레탄", "d-TPU" 등의 용어들은 부분적으로 디올로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다. 상기 디올은 천연-공급 디올 또는 pd-TPU 중 어느 것일 수 있다.
- [0107] 일 구현예에서, 성분 C)는 폴리디엔-기재 폴리우레탄이다. 바람직한 구현예에서, 상기 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄이다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 또는 이들의 조합, 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다.
- [0108] 또 다른 구현예에서, 성분 C)는 폴리디올-기재 폴리우레탄이다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 중자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.
- [0109] 일 구현예에서, 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1.00 g/cc 이하, 바람직하게는 0.99 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.98 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 0.94 g/cc 이상, 바람직하게는 0.95 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.96 g/cc 이상의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 0.94 g/cc 내지 1.00 g/cc, 바람직하게는 0.96 g/cc 내지 0.99 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.96 g/cc 내지 0.98 g/cc의 밀도를 가진다.

- [0110] 일 구현예에서, 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 20 g/10분 이하, 바람직하게는 15 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 10 g/10분 이하의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 0.5 g/10분 이상, 바람직하게는 1 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 2 g/10분 이상의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 0.5 g/10분 내지 20 g/10분, 바람직하게는 1 g/10분 내지 15 g/10분, 더욱 바람직하게는 2 g/10분 내지 10 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다.
- [0111] 일 구현예에서, 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 폴리우레탄 총 중량 기준 20 내지 40 중량%, 바람직하게는 25 내지 35 중량%의 양으로 폴리디이소시아네이트로부터 형성되는 경질 분절을 함유한다.
- [0112] 일 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 4 내지 24 탄소, 바람직하게는 4 내지 8 탄소를 가지는 공액 디엔으로부터 형성되는 폴리디엔 디올이다. 전형적인 디엔에는 부타디엔 및 이소프렌이 포함되며, 전형적인 폴리디엔에는 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌, 그리고 수소화 폴리부타디엔 및 수소화 폴리이소프렌이 포함된다. 바람직한 구현예에서, 이러한 폴리디엔은 분자 내에 1개 이상, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 가지며, 통상적으로 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다. 바람직하게는, 상기 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 더욱 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다.
- [0113] 또 다른 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄이며, 15 내지 40 중량%의 디-이소시아네이트, 50 내지 75 중량%의 폴리디엔 디올, 및 5 내지 15 중량%의 사슬 연장제를 포함하는 (각 wt%는 조성물의 총 중량 기준임) 조성물로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올이며, 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다. 추가 구현예에서, 상기 디-이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 디-이소시아네이트, 바람직하게는 방향족 디-이소시아네이트, 더욱 바람직하게는 4,4'-디페닐메탄 디-이소시아네이트이다. 또 다른 추가 구현예에서, 상기 사슬 연장제는 지방족 디올이다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 비-수소화된다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 수소화된다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 부분적으로 수소화된다.
- [0114] 또 다른 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 천연-공급 디올로부터 형성된다. 본원에서 사용될 때, "천연-공급 디올", "천연 오일 폴리올" 등의 용어들은 농산물, 예컨대 콩, 해바라기, 옥수수 및 카놀라와 같은 종자의 오일로부터 유래하는 디올을 의미한다. 이와 같은 디올은 디엔계 불포화를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 종자 오일 트리글리세리드의 조성물에 대해서는 자세하게 알려져 있다. 트리글리세리드는 글리세린의 지방산 에스테르로서, 그 조성은 오일의 공급원에 따라 달라진다. 사용되는 명명법은 지방 및 오일 산업 표준의 것으로서, 지방산의 탄소의 번호가 먼저 표시되고, 괄호 안에 불포화 위치의 번호가 이어진다. 대표적인 오일에는 팔미트계, 스테아르계, 올레계, 리놀레계 및 리놀렌계가 포함된다. 이러한 트리글리세리드로부터 폴리올을 제조하기 위한 목적으로는, 고농도의 불포화를 함유하는 오일이 바람직하다. 비교적 저농도의 포화 지방산을 그들이 함유하기 때문에 콩, 카놀라 및 해바라기와 같은 오일은 적합한 반면, 야자 오일과 같은 공급원료는 고농도의 포화 지방산으로 인하여 추가적인 정제 또는 정련 없이는 사용 불가능한 것으로 간주된다.
- [0115] 폴리디엔-기재 폴리우레탄은 상기한 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 폴리우레탄은 각각 독립적으로, 분자 말단에 결합되거나 분자 내에 현수 결합되어 있는 하나 이상 (바람직하게는 약 2개)의 "이소시아네이트-반응성 기(들)"를 함유하는 폴리디올 또는 관능성 폴리디엔으로부터 제조된다. 이와 같은 관능기는 이소시아네이트와 반응하여 공유 결합을 형성하는 모든 기일 수 있다. 이와 같은 관능기는 바람직하게는 "활성 수소 원자"를 함유하며, 전형적인 예는 히드록실, 1차 아민, 2차 아민, 술폰드릴, 및 이들의 혼합물이다. "활성 수소 원자"라는 용어는, 그의 분자 내 배치로 인하여, 본원에 참조로써 개재되는 문헌 [Kohler in J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927)]에 기술되어 있는 바와 같은 제레비티노프 (Zerewitinoff) 시험에 따른 활성을 나타내는 수소 원자를 지칭한다. 폴리우레탄 내 불포화 분절의 함량은 폴리우레탄의 총 중량을 기준으로 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 5 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 중량%이다. 바람직한 구현예에서, 폴리우레탄 성분은 폴리디엔 디올로부터 제조된다. 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 히드록실기 아닌 다른 "이소시아네이트 반응성 기"를 함유하는 관능화 폴리디엔으로부터 제조된다.
- [0117] 이와 같은 관능성 폴리디엔을 제조하기 위한 한 가지 방법은 2관능성 개시제 양 말단으로부터의 음이온성 중합에 의해 공액 디엔이 성장되는 2-단계 공정이다. 폴리디엔의 분자량은 공액 디엔 대 개시제의 몰 비에 의해 조

절된다. 이후 제2 단계에서, 상기 말단은 알킬렌 옥시드 (예컨대 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드)에 의해 캡핑됨으로써(capped) 불포화 디올을 생성시킨다. 이와 같은 특별한 공정에 대해서는 본원에 참조로써 개재되는 USP 4,039,593호에 기술되어 있다. 상기 공정에서는, 과량의 알킬렌 옥시드를 첨가하여 폴리디엔의 말단에 짧은 폴리(알킬렌 옥시드) 사슬을 형성시키는 것이 가능하다. 이와 같은 물질들은 본 발명의 영역에 속한다.

[0118] 관능성 폴리디엔을 제조하는 데에 사용되는 공액 디엔은 통상적으로 4 내지 24 탄소, 바람직하게는 4 내지 8 탄소를 함유한다. 전형적인 디엔에는 부타디엔 및 이소프렌이 포함되며, 전형적인 관능성 폴리디엔은 각 말단에 각각 에틸렌 옥시드로 캡핑된 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌이다. 이러한 폴리디엔은 분자 당 하나 이상의 관능기를 가지며, 통상적으로 500 내지 10,000 그램/몰 (g/몰), 바람직하게는 500 내지 5,000 g/몰의 수 평균 분자량 (Mn)을 가진다. 상기 관능기는 바람직하게는 히드록실 기이다. 2종의 바람직한 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 및 폴리이소프렌 디올이며, 더욱 바람직한 것은 폴리부타디엔 디올이다.

[0119] 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 비-수소화 폴리디엔 디올로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 수소화 폴리디엔 디올로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서, 1종 이상의 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 부분적으로 수소화된 폴리디엔 디올로부터 형성된다.

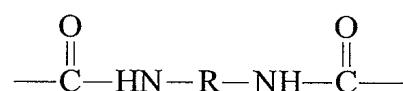
[0120] "수소화"라는 용어에 대해서는 업계에 알려져 있으며, 폴리디엔 디올 내 이중 결합의 수소화 (수소의 알킬렌 기와의 반응)와 관련하여 사용되고, 최종 (수소화) 제품과 관련된다. "수소화"라는 상기 용어는 폴리디엔 디올 내에서의 모든 이중 결합의 완전한 수소화, 또는 이중 결합의 거의 완전한 수소화 (대략 95 몰% 초과)를 지칭한다. "부분적 수소화"라는 용어는 모두 폴리디엔 디올 내 상당량 (대략 5 몰% 초과)의 이중 결합이 수소화되지 않는 수소화 반응 및 최종 제품과 관련하여 사용된다.

[0121] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄은 관능성 폴리디엔을 이소시아네이트 및 임의로 사슬 연장제와 반응시킴으로써 제조된다. '예비중합체' 방법에서는, 통상적으로 1종 이상의 관능성 폴리디엔이 1종 이상의 이소시아네이트와 반응함으로써 예비중합체를 형성시킨다. 상기 예비중합체는 1종 이상의 사슬 연장제와 추가적으로 반응된다. 다르게는, 상기 폴리우레탄은 모든 반응물의 1회성 반응에 의해 제조될 수 있다. 통상적인 폴리우레탄은 5,000 내지 1,000,000 g/몰, 바람직하게는 10,000 내지 500,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 100,000 g/몰의 수 평균 분자량을 가진다.

[0122] 폴리디엔 디올 및 상응하는 폴리우레탄의 일부 예에 대해서는 각각 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 문헌 [Pytela et al, "Novel Polybutadiene Diols for Thermoplastic Polyurethanes," International Polyurethane Conference, PU Lat. Am. 2001]; 및 [Pytela et al, "Novel Thermoplastic Polyurethanes for Adhesives and Sealants," Adhesives & Sealant Industry, June 2003, pp. 45-51]에 기술되어 있다. 일부 수소화 폴리디엔 디올 및 상응하는 폴리우레탄의 일부 예에 대해서는 각각 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 WO 99/02603호, 및 상응하는 유럽 특허 EP 0 994 919 B1호에 기술되어 있다. 이들 참조문헌에 논의되어 있는 바와 같이, 수소화는 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 USP 5,039,755호에서와 같은 라니 니켈, 귀금속, 예컨대 백금, 가용성 전이 금속 촉매 및 티타늄 촉매와 같은 촉매 존재하의 수소화를 포함하여 다양하게 확립되어 있는 공정들에 의해 수행될 수 있다. 또한, 중합체는 상이한 디엔 블록들을 가질 수 있으며, 이들 디엔 블록들은 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 USP 5,229,464호에 기술되어 있는 바와 같이 선택적으로 수소화될 수 있다.

[0123] 본 발명에 따른 폴리우레탄의 경질 분절을 제조하는 데에 사용하기에 적합한 디-이소시아네이트에는 방향족, 지방족 및 고리지방족 디-이소시아네이트 및 이러한 화합물 2종 이상의 조합이 포함된다. 디이소시아네이트 (OCN-R-NCO)로부터 유래하는 구조 단위의 예는 하기의 화학식 (I)로 표시되며:

화학식 I



[0124]

[0125] 여기서 R은 알킬렌, 씨클로알킬렌, 또는 아릴렌 기이다. 이러한 디-이소시아네이트의 대표적인 예는 각각 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 USP 4,385,133호, 4,522,975호 및 5,167,899호에서 찾을 수 있다.

[0126] 바람직한 디-이소시아네이트에는 4,4'-디-이소시아네이트-디페닐메탄, p-페닐렌 디-이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-씨클로헥산, 1,4-디-이소시아네이트-씨클로헥산, 헥사메틸렌 디-이소시아네이트, 1,5-나

프탈렌 디-이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디-이소시아네이트, 4,4'-디-이소시아네이트-디씨클로헥실메탄, 및 2,4-톨루엔 디-이소시아네이트가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 바람직한 것은 4,4'-디-이소시아네이트-디씨클로헥실메탄 및 4,4'-디-이소시아네이트-디페닐메탄이다. 일 구현예에서, 디-이소시아네이트는 4,4'-디-이소시아네이트-디페닐메탄이다.

[0127] 디-이소시아네이트에는 또한 지방족 및 고리지방족 이소시아네이트 화합물, 예컨대 1,6-헥사메틸렌-디-이소시아네이트; 에틸렌 디-이소시아네이트; 1-이소시아네이트-3,5,5-트리메틸-1-3-이소시아네이트메틸씨클로헥산; 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디-이소시아네이트는 물론, 상응하는 이성질체 혼합물; 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디씨클로헥실-메탄 디-이소시아네이트는 물론, 상응하는 이성질체 혼합물이 포함된다. 또한, 1,3-테트라메틸렌 크실렌 디-이소시아네이트가 본 발명에 사용될 수 있다. 이소시아네이트는 유기 이소시아네이트, 개질 이소시아네이트, 이소시아네이트-기재 예비-중합체, 및 이러한 이소시아네이트 2종 이상의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0128] 일 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄, 및 상기 열가소성 폴리우레탄 모두는 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다.

[0129] 또 다른 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄 및 열가소성 폴리우레탄 모두는 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 또 다른 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 중자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.

[0130] 상기 논의된 바와 같이, 폴리우레탄은 본질적으로 동일한 시간에 모든 성분들을 혼합함으로써 "1회성(one-shot)" 공정으로 제조될 수 있거나, 또는 성분들의 단계적 첨가에 의해 "예비중합체 공정"으로 제조될 수 있으며, 상기 공정들은 임의의 첨가제의 존재하에, 또는 그것의 첨가 없이 수행된다. 폴리우레탄 형성 반응은 이소시아네이트의 히드록실 또는 기타 관능기와 반응할 수 있는 적합한 촉매의 첨가 하에, 또는 첨가 없이, 벌크(bulk)로 또는 용액 중에서 이루어질 수 있다. 이러한 폴리우레탄의 전형적인 제조 예에 대해서는 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 USP 5,864,001호에 기술되어 있다.

[0131] 본 발명 폴리우레탄의 경질 분질의 다른 주 성분은 1종 이상의 사슬 연장제로서, 이것에 대해서는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 알려져 있는 바와 같이, 사슬 연장제가 디올인 경우, 생성되는 산물은 열가소성 폴리우레탄 (TPU)이다. 사슬 연장제가 디아민 또는 아미노 알콜인 경우, 생성되는 산물은 기술적 열가소성의 폴리우레아 (TPUU)이다.

[0132] 본 발명에 사용될 수 있는 사슬 연장제는 그 각각이 "활성 수소 원자"를 함유하는 2개 이상, 바람직하게는 2개의 관능기를 특징으로 한다. 이러한 관능기는 바람직하게는 히드록실, 1차 아미노, 2차 아미노, 또는 이들 2종 이상의 혼합물의 형태이다. "활성 수소 원자"라는 용어는, 그의 분자 내 배치로 인하여, 문헌 [Kohler in J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927)]에 기술되어 있는 바와 같은 제레비티노프 시험에 따른 활성을 나타내는 수소 원자를 지칭한다.

[0133] 사슬 연장제는 지방족, 고리지방족 또는 방향족일 수 있으며, 디올, 디아민, 및 아미노 알콜로 예시된다. 2관능성 사슬 연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 기타 펜탄 디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 기타 2-에틸-헥산디올, 1,6-헥산디올 및 기타 헥산디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 데칸디올, 도데칸디올, 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-씨클로헥산디올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)-씨클로헥산, 1,3-씨클로헥산디메탄올, 1,4-씨클로헥산디올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 에스테르디올(Esterdiol) 204 (TCI 아메리카(America) 사로부터 구입가능한 프로파노산, 3-히드록시-2,2-디메틸-, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 에스테르), N-메틸에탄올아민, N-메틸 이소-프로필아민, 4-아미노씨클로헥산올, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 톨루엔-2,4-디아민, 및 톨루엔-1,6-디아민이 있다. 2 내지 8 탄소 원자를 함유하는 지방족 화합물이 바람직하다. 열가소성 또는 가용성 폴리우레탄이 제조되어야 하는 경우라면, 상기 사슬 연장제는 특성상 2관능성일 것이다. 아민 사슬 연장제에는 에틸렌디아민, 모노메탄올아민, 및 프로필렌디아민이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0134] 통상적으로 사용되는 선형 사슬 연장제는 일반적으로 400 g/몰 (또는 달톤) 이하의 분자량을 가지는 것을 특징

으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알콜 화합물이다. 이와 같은 문맥에서, "선형"은 3급 탄소로부터의 분지화가 포함되지 않음을 의미한다. 적합한 사슬 연장제의 예는 하기의 화학식으로 표시되며: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, 및 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 여기서 "n"은 통상적으로 1 내지 50의 수이다.

[0135] 통상적인 한 가지 사슬 연장제는 1,4-부탄 디올 ("부탄 디올" 또는 "BDO")로서, 하기의 화학식으로 표시된다: $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. 기타 적합한 사슬 연장제에는 에틸렌 글리콜; 디에틸렌 글리콜; 1,3-프로판디올; 1,6-헥산 디올; 1,5-헵탄디올; 트리에틸렌글리콜; 및 이들 연장제 2종 이상의 조합이 포함된다.

[0136] 역시 적합한 것으로 고리형 사슬 연장제가 있는데, 이것은 일반적으로 400 g/몰 이하의 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알콜 화합물이다. 이와 같은 문맥에서, "고리형"은 고리 구조를 의미하며, 전형적인 고리 구조에는 히드록실-알킬 분지를 가지는 5 내지 8원의 고리 구조가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 고리형 사슬 연장제의 예는 하기의 화학식으로 표시되며: $\text{HO}-\text{R}-(\text{고리})-\text{R}'-\text{OH}$ 및 $\text{HO}-\text{R}-\text{O}-(\text{고리})-\text{O}-\text{R}'-\text{OH}$, 여기서 R 및 R'는 1 내지 5 탄소의 알킬 사슬이고, 각 고리는 바람직하게는 모두 탄소인 5 내지 8 구성원을 가진다. 이러한 예에서, 말단 -OH 중 하나 또는 모두는 $-\text{NH}_2$ 로 치환될 수 있다. 적합한 고리형 사슬 연장제에는 씨클로헥산 디메탄올 ("CHDM") 및 히드로퀴논 비스-2-히드록시에틸 에테르 (HQEE)가 포함된다. 바람직한 고리형 사슬 연장제인 CHDM의 구조 단위는 하기의 화학식으로 표시된다: $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{씨클로헥산 고리})-\text{CH}_2-\text{OH}$.

[0137] 사슬 연장제는 구체적인 반응물 성분, 원하는 경질 및 연질 분질의 양, 및 우수한 기계적 특성, 예컨대 모듈러스(modulus) 및 인열 강도를 제공하기에 충분한 지수의 선택에 의해 결정되는 양으로 폴리우레탄에 혼입된다. 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄 조성물은 조성물의 중량을 기준으로 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 중량%의 사슬 연장제 성분을 함유할 수 있다.

[0138] 필요에 따라 임의로, 종종 "사슬 중지제(chain stopper)"로 지칭되는 소량의 모노히드록실관능성 또는 모노아미노관능성 화합물이 분자량을 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 이와 같은 사슬 중지제의 예로는 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이 있다. 사용되는 경우, 사슬 중지제는 통상적으로 폴리우레탄 조성물로 이어지는 전제 반응 혼합물 중 0.1 내지 2 중량%의 소량으로 존재한다.

[0139] 업계 숙련자에게 잘 알려져 있는 바와 같이, 이소시아네이트 대 총 관능기의 비가 중합체의 Mn을 결정한다. 일부 경우에는, 매우 약간 과량의 이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0140] 선형의 고 Mn 중합체를 위해서는, 사슬 당 2개의 관능기를 가지는 개시 물질이 바람직하다. 그러나, 일정 범위의 관능기를 가지는 개시 물질을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 하나의 관능성 말단을 가지는 폴리디엔이 반복되는 이소시아네이트-사슬 연장제 잔기로 구성되는 중간 부분을 가지는 폴리우레탄의 양 말단을 캡핑하는 데에 사용될 수 있다. 2개를 초과하는 관능기를 가지는 폴리디엔은 분지된 중합체를 형성할 것이다. 관능도가 너무 높으면 가교결합과 겔이 문제가 될 수 있지만, 이것은 보통 공정 조건에 의해 조절될 수 있다. 이와 같이 분지된 중합체는 높은 용융 강도(melt strength)와 같이 일부 경우에 바람직한 소정의 유변학적 특성들을 나타내게 된다.

[0141] 임의로, 우레탄 기의 형성을 활성화 또는 촉진하게 될 촉매가 배합물에 사용될 수 있다. 유용한 촉매의 예로는 제1주석 옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 올레에이트, 테트라부틸주석 티타네이트, 트리부틸주석 클로라이드, 코발트 나프테네이트, 디부틸주석 옥시드, 칼륨 옥시드, 제2주석 클로라이드, N,N,N,N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, 비스[2-(N,N-디메틸아미노)에틸] 에테르, 1,4-디아자비씨클로[2.2.2]옥탄; 지르코늄 킬레이트, 알루미늄 킬레이트 및 비스무스 카르보네이트가 있다. 사용될 경우, 상기 촉매는 통상적으로 폴리우레탄-형성 성분 총량 기준 0.001 wt% 이하 내지 2 wt% 이상의 범위일 수 있는 촉매량으로 사용된다.

[0142] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄의 특성을 개질시키기 위하여 임의로 첨가제가 사용될 수 있다. 첨가제는 업계 및 문헌에 이미 알려져 있는 바와 같은 통상적인 양으로 포함될 수 있다. 다양한 항산화제, 자외선 억제제, 왁스, 증점제 및 충전제와 같이, 보통 첨가제는 폴리우레탄에 원하는 특정 특성을 제공하기 위하여 사용된다. 충전제가 사용되는 경우, 이것은 유기성 또는 무기성 중 어느 것일 수 있으나, 일반적으로는 점토, 활석, 탄산 칼슘, 실리카 등과 같이 무기성이다. 또한, 섬유질 첨가제, 예컨대 유리 또는 탄소 섬유가 소정 특성을 부여하기 위하여 첨가될 수 있다.

[0143] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 폴리우레탄은 폴리디엔 디올, 이소시아네이트, 및 사슬 연장제, 바람직하게는

지방족 사슬 연장제로부터 형성된다. 또 다른 구현예에서는, 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄이 수소화된다.

[0144] 추가 구현예에서, 폴리디엔 디올은 4 내지 24 탄소, 바람직하게는 4 내지 8 탄소를 가지는 공액 디엔으로부터 형성된다. 상기 논의된 바와 같이, 전형적인 디엔에는 부타디엔 및 이소프렌이 포함되며, 전형적인 폴리디엔에는 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌, 그리고 수소화 폴리부타디엔 및 수소화 폴리이소프렌이 포함된다. 바람직한 구현예에서, 이러한 폴리디엔은 분자 내에 하나 이상, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 히드록실기를 가지며, 통상적으로 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다. 바람직하게는, 상기 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올, 더욱 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다.

[0145] 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 조성물 중량 기준 15 내지 40 중량%의 디-이소시아네이트, 50 내지 75 중량%의 폴리디엔 디올, 및 5 내지 15 중량%의 사슬 연장제를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 상기 폴리디엔 디올은 폴리부타디엔 디올 또는 폴리이소프렌 디올이며, 바람직하게는 폴리부타디엔 디올이다. 추가 구현예에서, 상기 디-이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 디-이소시아네이트, 더욱 바람직하게는 4,4'-디페닐메탄 디-이소시아네이트이다. 또 다른 추가 구현예에서, 상기 사슬 연장제는 지방족 디올이다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 비-수소화된다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 수소화된다. 또 다른 구현예에서는, 폴리디엔 디올이 부분적으로 수소화된다.

[0146] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리디엔- 또는 폴리디올 기재 폴리우레탄은 상기한 바와 같은 구현예 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0147] 올레핀-기재 중합체, 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 및/또는 탄성체 고무

[0148] 본 발명의 조성물은 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 할로겐화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무를 함유한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 올레핀-기재 중합체, 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 및 탄성체 고무는 명시적으로 올레핀 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0149] 일 구현예에서, 상기 1종 이상의 올레핀-기재 중합체는 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 및 프로필렌-기재 혼성중합체로 구성되는 군에서 선택된다. 추가 구현예에서, 상기 프로필렌-기재 혼성중합체는 하기의 특성들 중 하나 이상을 가진다:

[0150] (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크,

[0151] (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} ,

[0152] (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{mc} , 및 혼성중합체 중 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선, 및

[0153] (iv) 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 유사한 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴.

[0154] A. 에틸렌-기재 중합체

[0155] 적합한 에틸렌-기재 중합체에는 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 균일하게 분지된 선형 에틸렌 중합체, 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌 중합체 (균일하게 분지된 장쇄 분지화 에틸렌 중합체임), 및 4 이상의 PRR을 가지는 에틸렌 혼성중합체가 포함된다.

[0156] 폴리올레핀 수치로서 유용한 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)은 통상적으로 약 0.94 내지 약 0.97 g/cc의 밀도를 가진다. HDPE의 시중 예는 시장에서 쉽게 구입가능하다. 기타 적합한 에틸렌 중합체에는 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 및 선형 극저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)가 포함된다. 통상적으로, 상기 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 자유-라디칼 중합 조건을 사용하여 고압하에서 제조된다. 저밀도 폴리에틸렌은 통상적으로 0.91 내지 0.94 g/cc의 밀도를 가진다.

[0157] 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)은 통상적인 LDPE와 달리, 장쇄 분지화가 거의 없는 것을 특징으로 한다. LLDPE의 제조 공정에 대해서는 업계에 잘 알려져 있으며, 상업용 등급의 이 폴리올레핀 수치가 구입가능하다. 일반적으로, LLDPE는 기체-상의 유동 상 반응기 또는 액체 상의 용액 공정 반응기에서 지글러-나타 촉매 시스템

을 사용하여 제조된다.

- [0158] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 균일하게 분지된 선형 에틸렌 혼성중합체, 또는 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체는 통상적으로 거기에 중합되어 있는 1종 이상의 α -올레핀을 가진다. 본원에서 사용되는 "혼성중합체"라는 용어는 중합체가 공중합체, 삼원중합체 또는 1종을 초과하는 중합 단량체를 가지는 임의의 중합체일 수 있음을 표시한다. 에틸렌과 유용하게 공중합되어 혼성중합체를 구성하는 단량체에는 C_3 - C_{20} α -올레핀, 특히 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐 및 1-옥텐이 포함된다. 특히 바람직한 공단량체에는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.
- [0159] 전체적으로, 적합한 에틸렌 중합체는, ASTM 1238, 조건 190 °C/2.16 kg에 따라 측정하였을 때, 1500 g/10분 이하, 바람직하게는 1000 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 500 g/10분 이하, 한층 더 바람직하게는 100 g/10분 이하, 가장 바람직하게는 50 g/10분 이하의 용융 지수 I_2 를 가진다.
- [0160] 적합한 에틸렌-기재 혼성중합체의 시중 예에는 모두 더 다우 케미칼 컴패니(The Dow Chemical Company) 사로부터 구입가능한 어피니티(AFFINITY)TM, 엔게이지(ENGAGE)TM, 어테인(ATTANE)TM, 다우렉스(DOWLEX)TM, 엘리트(ELITE)TM; 엑손 케미칼 컴패니(Exxon Chemical Company) 사로부터 구입가능한 엑시드(EXCEED)TM 및 이그엑트(EXACT)TM; 및 미즈이 케미칼 컴패니(Mitsui Chemical Company) 사에 의해 공급되는 타프머(TAFMER)TM 중합체가 포함된다.
- [0161] 일 구현예에서, 에틸렌-기재 중합체는 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 또는 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 상기 "균일한" 및 "균일하게-분지된"이라는 용어는 α -올레핀 공단량체가 해당 중합체 분자 내에 무작위로 분포하고, 실질적으로 모든 중합체 분자가 동일한 에틸렌-대-공단량체 비를 가지는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 관련하여 사용된다.
- [0162] 균일하게 분지된 선형 에틸렌 혼성중합체는 장쇄 분지화는 결핍되어 있으나, 혼성중합체로 중합되는 공단량체로부터 유래하며 동일 중합체 사슬 내 및 서로 다른 중합체 사슬 사이 모두에서 균일하게 분포하는 단쇄 분지는 가지고 있는 에틸렌 중합체이다. 다시 말하면, 균일하게 분지된 선형 에틸렌 혼성중합체는, 예컨대 엘스톤(Elston)의 U.S. 특허 3,645,992호에 기술되어 있는 바와 같은 균일 분지화 분포 중합 공정을 사용하여 제조되는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중합체 또는 선형 고밀도 폴리에틸렌 중합체의 경우와 마찬가지로, 장쇄 분지화가 결핍되어 있다. 균일하게 분지된 선형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 시중 예에는 미즈이 케미칼 컴패니 사에 의해 공급되는 타프머TM 중합체, 및 엑손모빌 케미칼 컴패니(ExxonMobil Chemical Company) 사에 의해 공급되는 이그엑트TM 중합체가 포함된다.
- [0163] 본 발명에 사용되는 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체에 대해서는 각각의 전체 내용이 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 제5,272,236호; 5,278,272호; 6,054,544호; 6,335,410호; 및 6,723,810호에 기술되어 있다. 상기 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체는 공단량체가 해당 혼성중합체 분자 내에 무작위로 분포하고, 실질적으로 모든 혼성중합체 분자가 그 혼성중합체 내에서 동일한 에틸렌/공단량체 비를 가지는 것들이다. 또한, 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체는 장쇄 분지화를 가지는 균일하게 분지된 에틸렌 혼성중합체이다. 상기 장쇄 분지는 중합체 골격과 동일한 공단량체 분포를 가지며, 중합체 골격의 길이와 대략 동일한 길이를 가질 수 있다. "실질적 선형의"는 통상적으로 평균 총 탄소 1000개 당 0.01개의 장쇄 분지 내지 총 탄소 1000개 당 3개의 장쇄 분지로 치환되어 있는 중합체와 관련된다. 장쇄 분지의 길이는 중합체 골격에의 하나의 단량체의 도입에 의해 형성되는 단쇄 분지의 탄소 길이에 비해 더 길다.
- [0164] 일부 중합체들이 총 탄소 1000개 당 0.01개의 장쇄 분지 내지 총 탄소 1000개 당 1개의 장쇄 분지, 또는 총 탄소 1000개 당 0.05개의 장쇄 분지 내지 총 탄소 1000개 당 1개의 장쇄 분지, 또는 총 탄소 1000개 당 0.3개의 장쇄 분지 내지 총 탄소 1000개 당 1개의 장쇄 분지로 치환될 수 있다. 실질적 선형 중합체의 시중 예에는 엔게이지TM 중합체 및 어피니티TM 중합체 (모두 더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능)가 포함된다.
- [0165] 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체는 독특한 종류의 균일하게 분지된 에틸렌 중합체를 형성한다. 이것은 엘스톤의 U.S. 특허 3,645,992호에 기술되어 있는, 잘 알려져 있는 종류의 통상적인 균일 분지화 선형 에틸렌 혼성중합체와 실질적으로 상이하며, 또한, 통상적인 불균일의 "지글러-나타 촉매 중합된" 선형 에틸렌 중합체 (예를 들면, 앤더슨(Anderson) 등의 U.S. 특허 4,076,698호에 개시되어 있는 기술을 사용하여 제조된 예컨대 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE))와 동일한 종류에 속하지 않으며; 예컨대 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체와 같은 고압으로 자유-라디칼 개시되는 고도 분지화 폴리에틸렌과도 동일한 종류에 속하지 않는다.

- [0166] 본 발명에 유용한 균일하게 분지된 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체는, 그것이 비교적 좁은 분자량 분포를 가지고 있음에도 불구하고, 뛰어난 가공성을 가진다. 놀랍게도, 상기 실질적 선형 에틸렌 혼성중합체의 ASTM D 1238에 따른 용융 유동률(melt flow ratio) (I_{10}/I_2)는 광범위하게 변화될 수 있으며, 본질적으로 분자량 분포 (M_w/M_n 또는 MWD)로부터 독립적이다. 이와 같이 놀라운 거동은 예컨대 엘스턴의 U.S. 3,645,992호에 기술되어 있는 것들과 같은 통상적인 균일 분지화 선형 에틸렌 혼성중합체, 및 예컨대 앤더슨 등의 U.S. 4,076,698호에 기술되어 있는 것들과 같은 불균일하게 분지된 통상적인 지글러-나타 중합의 선형 폴리에틸렌 혼성중합체와 완전히 반대된다. 실질적 선형의 에틸렌 혼성중합체와 달리, 선형 에틸렌 혼성중합체 (균일하게 분지되거나 불균일하게 분지되거나에 관계 없이)는 분자량 분포가 증가함에 따라 I_{10}/I_2 값 역시 증가하도록 하는 유변학적 특성을 가지고 있다.
- [0167] "장쇄 분지화 (LCB)"는 ^{13}C 핵 자기 공명 (^{13}C NMR) 분광법과 같이 업계에 알려져 있는 통상적인 기술에 의해, 예컨대 랜달(Randall)의 방법 (문헌 [Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2&3), p.285-297])을 사용하여 측정될 수 있다. 2가지 다른 방법으로 낮은 각 레이저광 산란 검출기와 결합된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC-LALLS), 및 시차 점도계 검출기와 결합된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC-DV)가 있다. 장쇄 분지 검출을 위한 이러한 기술들의 사용법, 및 기본 이론에 대해서는 문헌에 널리 기록되어 있다. 예를 들면, 문헌 [Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949)] 및 [Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp.103-112]을 참조하라.
- [0168] "실질적 선형의 에틸렌 중합체"와 달리, "선형 에틸렌 중합체"는 중합체에 측정가능하거나 증명가능한 장쇄 분지가 결핍되어 있다는 것, 다시 말하면 중합체가 총 탄소 1000개 당 평균 0.01개 미만의 장쇄 분지로 치환되어 있다는 것을 의미한다.
- [0169] 균일하게 분지된 선형 에틸렌 혼성중합체는 선형의 중합체 골격을 가지며, 측정가능한 장쇄 분지를 가지지 않고, 좁은 분자량 분포를 가지는 공지의 중합체 종류이다. 이와 같은 중합체는 에틸렌과 3 내지 20 탄소 원자의 1종 이상 α -올레핀 공단량체의 혼성중합체로서, 바람직하게는 에틸렌의 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -올레핀과의 공중합체이며, 더욱 바람직하게는 에틸렌의 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 또는 1-옥텐과의, 한층 더 바람직하게는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐과의 공중합체이다.
- [0170] 이와 같은 종류의 중합체에 대해서는 예컨대 엘스턴의 U.S. 특허 제3,645,992호에 개시되어 있으며, 메탈로센 촉매를 사용하여 이와 같은 중합체를 제조하기 위한 차후의 공정들이 예컨대 EP 0 129 368호, EP 0 260 999호, US 특허 제4,701,432호; US 특허 제4,937,301호; US 특허 제4,935,397호; US 특허 제5,055,438호; 및 WO 90/07526호 및 기타에 나타나 있는 바와 같이 개발되어 있다. 상기 중합체는 통상적인 중합 공정 (예컨대 기상, 슬러리, 용액, 및 고압)에 의해 제조될 수 있다.
- [0171] 본 발명에 유용한 균일 분지화 에틸렌 중합체는 바람직하게는 시차 주사 열량법 (DSC)를 사용하여 측정하였을 때, 불균일하게 분지된 중합체의 광범위한 분지화 분포로 인하여 2개 이상의 용융 피크를 가지는 불균일 분지화 선형 에틸렌 중합체와 달리, 단일의 용융 피크를 가지게 된다.
- [0172] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 에틸렌-기체 혼성중합체는 1종 이상의 α -올레핀을 포함하는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 또 다른 구현예에서, 상기 혼성중합체는 1종 이상의 디엔을 추가적으로 포함한다.
- [0173] 공단량체에는 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐, 비공액 디엔, 폴리엔, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 헥사디엔 (예컨대 1,4-헥사디엔), 옥타디엔, 스티렌, 할로치환 스티렌, 알킬-치환 스티렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐벤조씨클로부텐, 나프텐계 물질, 씨클로알켄 (예컨대 씨클로펜텐, 씨클로헥센, 씨클로옥텐), 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전형적으로 그리고 바람직하게는, 에틸렌은 1종의 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -올레핀과 공중합된다. 바람직한 공단량체에는 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐이 포함되며, 더욱 바람직하게는 프로펜, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.
- [0174] 예시적인 α -올레핀에는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센이 포함된다. α -올레핀은 바람직하게는 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ α -올레핀이다. 바람직하게는 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 예시적인 혼성중합체에는 에틸렌/프로필렌 (EP) 공중합체, 에틸렌/부텐 (EB) 공중합체, 에틸렌/헥센 (EH) 공중합체, 에틸렌/옥텐 (EO) 공중합체, 에틸렌/ α -올레핀/디엔 개질 (EAODM) 혼성중합체,

예컨대 에틸렌/프로필렌/디엔 개질 (EPDM) 혼성중합체 및 에틸렌/프로필렌/옥텐 삼원중합체가 포함된다. 바람직한 공중합체에는 EP, EB, EH 및 EO 중합체가 포함된다. 예시적인 에틸렌/ α -올레핀/디엔 개질 (EAODM) 혼성 중합체에는 더 다우 케미칼 컴퍼니 사로부터 구입가능한 노르델(Norde1)TM 중합체, 및 엑손모빌 사로부터 구입 가능한 비스탈론(VISTALON) 중합체가 포함된다.

[0175] 적합한 디엔 및 트리엔 공단량체에는 7-메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 5,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7,11-트리메틸-1,6,10-옥타트리엔; 6-메틸-1,5-헵타디엔; 1,3-부타디엔; 1,6-헵타디엔; 1,7-옥타디엔; 1,8-노나디엔; 1,9-데카디엔; 1,10-운데카디엔; 노르보르넨; 테트라씨클로도데센; 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 부타디엔; 헥사디엔; 및 옥타디엔, 가장 바람직하게는 1,4-헥사디엔; 1,9-데카디엔; 4-메틸-1,4-헥사디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 디씨클로펜타디엔; 및 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB)이 포함된다.

[0176] 추가적인 불포화 공단량체에는 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 및 디씨클로펜타디엔; 스티렌, o-, m- 및 p-메틸스티렌, 디닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 포함한 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물; 및 할로젠-치환 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌이 포함된다.

[0177] 일 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 4 이하, 바람직하게는 3 이하 또는 2.5 이하의 분자량 분포 (M_w/M_n)를 가진다. 더 바람직하게는 에틸렌/ α -올레핀 중합체는 1.1 내지 4, 더욱 바람직하게는 약 1.2 내지 3, 더욱 더 바람직하게는 1.2 내지 2.5의 분자량 분포를 가진다. 약 1 내지 4의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0178] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D-1238 (190 °C, 2.16 kg 하중)을 사용하여 측정하였을 때 0.01 g/10분 내지 1000 g/10분, 바람직하게는 0.01 g/10분 내지 500 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.01 g/10분 내지 100 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 0.01 g/10분 내지 1000 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0179] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 DSC로 측정하였을 때 60 % 이하, 바람직하게는 50 % 이하, 더욱 바람직하게는 40 % 이하의 %결정화도를 가진다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 2 % 내지 60 %의 모든 개별 값 및 하위범위를 포함하여 2 % 내지 60 %의 %결정화도를 가진다. 상기 개별 값 및 하위 범위는 본원에서 개시된다.

[0180] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.93 g/cc 이하, 바람직하게는 0.92 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.91 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.85 g/cc 이상, 바람직하게는 0.86 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.87 g/cc 이상의 밀도를 가진다.

[0181] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.85 g/cm³ 내지 0.93 g/cm³, 바람직하게는 0.86 g/cm³ 내지 0.92 g/cm³, 더욱 바람직하게는 0.87 g/cm³ 내지 0.91 g/cm³의 밀도를 가진다. 0.85 g/cm³ 내지 0.93 g/cm³의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0182] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 (EAO) 혼성중합체는 현재 시중에서 구입가능한 선형 (단쇄 분지 또는 분지 없음) 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체에 비해 장쇄 분지화의 혼성중합체이다. 상기 논의된 바와 같이, "장쇄 분지화" 또는 "LCB"는 에틸렌/ α -올레핀 중합체 골격에의 알파-올레핀의 도입에 의해 초래되는 단쇄의 그것을 초과하는 사슬 길이를 의미한다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 혼성중합체 골격 내에 장쇄 분지를 형성시킬 수 있는 1종 이상의 측매에 의해 제조된다.

[0183] 장쇄 분지화는 분지화 단량체를 사용하여 폴리올레핀 골격에 도입될 수 있다. 예를 들어, U.S. 특허 3,821,143호에서는 LCB를 가지는 에틸렌/프로필렌/디엔 (EPDM) 중합체를 제조하기 위하여 1,4-헥사디엔이 분지화 단량체로서 사용된다. 이와 같은 분지화제는 종종 "H 분지화제"로 지칭된다. U.S. 특허 6,300,451호 및 6,372,847호 역시 다양한 H 유형의 분지화제를 사용하여 LCB를 가지는 중합체를 제조한다.

[0184] 장쇄 분지화는 구속 형상 촉매(constrained geometry catalyst)를 사용하여 폴리올레핀 골격에 도입될 수도 있다. 구속 형상 촉매 (CGC)는 예컨대 비닐 종결 거대단량체 (vinyl terminated macromonomer)와 같은 장쇄 분지를 중합체 골격에 도입하여 LCB 중합체를 형성시키는 능력을 가지고 있다 (U.S. 5,278,272호 (이하 '272 특허) 및 U.S. 5,272,236호 참조). 이와 같은 분지화는 "T 유형 분지화"로 지칭된다. 상기 모든 특허는 그 전체가 본원에 참조로써 개재된다.

- [0185] 상기 '272 특허는 해당 CGC가 장쇄 분자를 중합체 골격에 도입하는 그의 능력에 있어서 탁월한 것으로 교시하고 있다. 분자 내 LCB의 정도를 규정하는 데에 사용될 수 있는 다양한 다른 방법들이 존재한다. 그와 같은 한 가지 방법이 US 6,372,847호에 교시되어 있다. 이 방법은 무니 응력 완화(Mooney stress relaxation) 데이터를 사용하여 MLRA/ML 비를 계산한다. MLRA는 무니 완화 면적이며, ML은 중합체의 무니 점도이다. 또 다른 방법은 가공 유변학 비율(Processing Rheology ratio) (PRR)로서, 이것은 혼성중합체 점도를 사용하여 중합체 내 LCB의 추정 수준을 계산한다.
- [0186] 혼성중합체 점도는 통상적으로 0.1 내지 100 rad/초로 형성되는 동적 스위프(sweep)하에 동역학적 기계식 분광계(예컨대 레오메트릭스(Rheometrics)사의 RMS-800 또는 ARES)를 사용하여, 질소 분위기 하에 0.1-100 라디안/초 (rad/초) 범위 내의 전단 속도 및 190 °C에서 푸아즈 (다인-초/평방 센티미터 (d-초/cm²))로 측정된다. 0.1 rad/초 및 100 rad/초에서의 점도가 각각 $V_{0.1}$ 및 V_{100} 으로 표시될 수 있으며, 이 2개의 비율이 RR로 지칭되고, $V_{0.1}/V_{100}$ 으로 표현된다.
- [0187] PRR 값은 하기의 수학적식으로 계산된다: $PRR = RR + [3.82 - \text{혼성중합체 무니 점도 (125 °C에서의 } ML_{1+4})] \times 0.3$. 상기 PRR 측정에 대해서는 전체적으로 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 6,680,361호에 기술되어 있다. U.S. 특허 6,680,361호 역시 4 이상의 PRR 값을 가지는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 합성에 대해 기술하고 있다.
- [0188] 일 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 1 내지 70의 PRR을 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 4 내지 70, 바람직하게는 8 내지 70, 더욱 바람직하게는 12 내지 60, 한층 더 바람직하게는 15 내지 55, 가장 바람직하게는 18 내지 50의 PRR을 가진다. 표준 수준의 LCB (0.01-3 LCB/1000 탄소)를 가지는 현재 시중의 에틸렌/ α -올레핀 수지들은 통상적으로 3 미만의 PRR 값을 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 3 미만, 바람직하게는 2 미만의 PRR을 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 -1 내지 3, 바람직하게는 0.5 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 내지 3의 PRR을 가진다. -1 내지 70의 모든 개별 PRR 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.
- [0189] T-유형의 LCB 중합체에 대해서는 U.S. 특허 5,272,236호에 개시되어 있는데, 여기서 LCB의 정도는 0.01 LCB/1000 탄소 원자 내지 3 LCB/1000 탄소 원자이며, 촉매는 구속 형상 촉매이다. 문헌 [P. Doerpinghaus and D. Baird, in The Journal of Rheology, 47(3), pp717-736 May/June 2003, "Separating the Effects of Sparse Long-Chain Branching on Rheology from Those Due to Molecular Weight in Polyethylenes"]에 따르면, 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)를 제조하는 데에 사용되는 것들과 같은 자유 라디칼 공정은 극히 높은 수준의 LCB를 가지는 중합체를 생성시킨다. 예를 들어, 상기 도에르핑하우스(Doerpinghaus) 및 바이어드(Baird) 표 I의 수지 NA952는 자유 라디칼 공정에 의해 제조된 LDPE로서, 표 II에 따르면 3.9 LCB/1000 탄소 원자를 함유한다. 평균 수준의 LCB를 가진다고 여겨지는 것으로서 더 다우 케미칼 컴퍼니 사 (USA 미시간 미들랜드 소재)로부터 구입가능한 에틸렌 알파 올레핀 (에틸렌-옥텐 공중합체)에는 각각 표 I 및 II의 수지 어퍼니티 PL1880 및 어퍼니티 PL1840이 포함되며, 0.018 및 0.057 LCB/1000 탄소 원자를 함유한다.
- [0190] 본 발명에 적합한 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 WO 00/26268호에 기술되어 있는 공정에 의해 제조될 수 있다. 표 1에, 본 발명에 유용한 다양한 유형 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 LCB 수준들이 기입되어 있다. EA0-1, EA0-2-1, EA0-8 및 EA0-9는 US 특허 6,369,176호에 기술되어 있는 혼합 촉매 시스템을 사용하여 WO 00/26268호에 기술되어 있는 절차에 의해 제조되었다. EA0-7-1은 WO 00/26268호에 기술되어 있는 절차에 의해 이중 반응기에서 제조되었다. EA0-E-A는 U.S. 특허 5,272,236호 및 5,278,272호에 기술되어 있는 바와 같이 제조되었다. U.S. 특허 5,272,236호; 5,278,272호; 및 6,369,176호는 각각 전체적으로 본원에 참조로써 개재된다.
- [0191] 일 구현예에서 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 4 이상, 바람직하게는 8 이상의 PRR을 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체는 15 이상, 바람직하게는 20 이상의 PRR을 가진다. 추가 구현예에서, 상기 혼성중합체는 1.5 내지 5, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 4, 가장 바람직하게는 2.0 내지 3.5의 분자량 분포 (MWD)를 가진다. 1.5 내지 5의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. 추가 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.93 g/cc 이하, 바람직하게는 0.92 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.91 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.86 g/cc 이상, 바람직하게는 0.87 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.88 g/cc 이상의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.86 g/cc 내지 0.93 g/cc의 밀도를 가지며, 0.86 g/cc 내지 0.93 g/cc의 모든 개별

값 및 하위범위가 본원에 포함되고, 본원에서 개시된다.

[0192] 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 4 이상의 PRR, 및 0.1 g/10분 이상, 바람직하게는 0.5 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 g/10분 이상의 용융 지수 I_2 를 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 30 g/10분 이하, 바람직하게는 25 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하의 용융 지수 I_2 를 가진다. 또 다른 구현예에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.1 g/10분 내지 30 g/10분, 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 20 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.1 g/10분 내지 15 g/10분의 용융 지수 I_2 를 가진다. 0.1 g/10분 내지 30 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0193] 에틸렌-기재 중합체는 본원에서 기술되는 바와 같은 적합한 구현예 2개 이상의 조합을 가질 수 있다.

표 1

에틸렌/ α -올레핀 랜덤 혼성중합체

EAO	무니 점도	MLRA/MV	PRR	공단량체(들)	에틸렌 wt%	밀도 g/cc
T-분지 (낮은 수준)						
EAO-A	26.2	0.3	-2.9	부텐		
EAO-B	48.6	1.2	-5.5	부텐		
T-분지 (시중 수준에 비해 낮음)						
EAO-C	21.5	0.8	0.6	옥텐		
EAO-D	34.4	1.2	-0.8	옥텐		
EAO-E	34.1	1.2	-0.5	옥텐		
EAO-E-A	32		0	옥텐	58	0.86
EAO-F	18.3	0.6	-0.5	부텐		
T-분지 (높은 수준)						
EAO-1	40.1	3.8	29	부텐	87	0.90
EAO-2	27	2.8	22	부텐		
EAO-2-1	26		19	부텐	87	0.90
EAO-3	36.8	2.4	15	부텐		
EAO-4	17.8	2.3	12	부텐		
EAO-5	15.7	2.0	10	부텐		
EAO-6	37.1	7.6	70	프로필렌		
EAO-7	17.4	3.4	26	69.5 wt% 에틸렌/ 30 wt% 프로필렌/ 0.5 % ENB	69.5	
EAO-7-1	20		21	프로필렌/디엔	69.5	0.87
EAO-8	26		45	프로필렌	70	0.87
EAO-9	30		17	옥텐	70	0.88
H-분지						
EAO-G	24.5	10.9		76.8 wt% 에틸렌/ 22.3 wt% 프로필렌/ 0.9 % ENB		
EAO-H	27	7.1	72	72 wt% 에틸렌/ 22 wt% 프로필렌/ 6 % 헥사디엔		
EAO-I	50.4	7.1		71 wt% 에틸렌/ 23 wt% 프로필렌/ 6 % 헥사디엔		
EAO-J	62.6	8.1	55	71 wt% 에틸렌/ 23 wt% 프로필렌/ 6 % 헥사디엔		

무니 점도: 125 °C에서의 ML_{1+4}

[0194] B. 올레핀-기재 중합체로서 사용하기 위한 프로필렌-기재 중합체

[0196] 적합한 프로필렌-기재 혼성중합체에는 프로필렌 단일중합체, 프로필렌 혼성중합체는 물론, 폴리프로필렌의 반응기 공중합체 (RCPP)가 포함되며, 이것은 4 내지 20 탄소 원자의 에틸렌 또는 α -올레핀 공단량체 약 1 내지 약 20 중량%를 함유할 수 있다. 상기 프로필렌 혼성중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체, 또는 프로필렌-기재 삼원 중합체일 수 있다.

[0197] 프로필렌과 중합하기에 적합한 공단량체에는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센은 물론, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 비닐씨클로헥산, 및 스티

렌이 포함된다. 바람직한 공단량체에는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥텐이 포함되며, 더욱 바람직한 것은 에틸렌이다.

[0198] 임의로, 프로필렌-기재 중합체는 바람직하게는 디엔 또는 트리엔인 2개 이상의 이중 결합을 가지는 단량체를 포함한다. 적합한 디엔 및 트리엔 공단량체에는 7-메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 5,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7,11-트리메틸-1,6,10-옥타트리엔; 6-메틸-1,5-헵타디엔; 1,3-부타디엔; 1,6-헵타디엔; 1,7-옥타디엔; 1,8-노나디엔; 1,9-데카디엔; 1,10-운데카디엔; 노르보르넨; 테트라씨클로도데센; 또는 이들의 혼합물; 바람직하게는 부타디엔; 헥사디엔; 및 옥타디엔; 가장 바람직하게는 1,4-헥사디엔; 1,9-데카디엔; 4-메틸-1,4-헥사디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 디씨클로펜타디엔; 및 5-에틸리넨-2-노르보르넨 (ENB)이 포함된다.

[0199] 추가적인 불포화 공단량체에는 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 및 디씨클로펜타디엔; 스티렌, *o*-, *m*- 및 *p*-메틸 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 포함한 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물; 및 할로젠-치환 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌이 포함된다.

[0200] 특히 중요한 프로필렌 혼성중합체에는 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센, 프로필렌/4-메틸-1-펜텐, 프로필렌/1-옥텐, 프로필렌/에틸렌/1-부텐, 프로필렌/에틸렌/ENB, 프로필렌/에틸렌/1-헥센, 프로필렌/에틸렌/1-옥텐, 프로필렌/스티렌, 및 프로필렌/에틸렌/스티렌이 포함된다.

[0201] 적합한 폴리프로필렌은 업계 기술 내의 수단에 의해, 예컨대 단일 부위 촉매 (메탈로센 또는 구속 형상) 또는 지글러 나타 촉매를 사용하여 형성된다. 프로필렌과 임의의 공단량체, 예컨대 에틸렌 또는 알파-올레핀 단량체는, 예를 들면 문헌 [Galli, et al., Angew. Macromol. Chem., Vol. 120, 73 (1984)] 또는 [E.P. Moore, et al., Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, New York, 1996, p.11-98]에 개시되어 있는 바와 같이, 업계 기술 내의 조건하에서 중합된다. 폴리프로필렌 중합체에는 셸(Shell)사의 KF 6100 단일중합체 폴리프로필렌; KS 4005 폴리프로필렌 공중합체 (솔베이(Solvay)사로부터 미리 구입가능); KS 300 폴리프로필렌 삼원중합체 (솔베이사로부터 미리 구입가능); 및 모두 더 다우 케미칼 컴패니사로부터 구입가능한 인스파이어 (INSPIRE)TM 중합체 및 버시파이(VERSIFY)TM 중합체가 포함된다.

[0202] 바람직하게는, 상기 프로필렌-기재 중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때 0.01 내지 2000 g/10분 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1000 g/10분 범위, 더욱 더 바람직하게는 0.5 내지 500 g/10분 범위, 한층 더 바람직하게는 1 내지 100 g/10분 범위의 용융 유량 (MFR)을 가진다.

[0203] 본 발명에 사용되는 프로필렌-기재 중합체는 모든 분자량 분포 (MWD)의 것일 수 있다. 광범위하거나 또는 좁은 MWD의 프로필렌-기재 중합체는 업계 기술 내의 수단에 의해 형성된다. 좁은 MWD를 가지는 프로필렌-기재 중합체는 유리하게도 점도파괴(visbreaking)에 의해, 또는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조 반응기 등급 (점도파괴 없음)에 의해, 또는 양 방법에 의해 제공될 수 있다.

[0204] 프로필렌-기재 중합체는 반응기-등급이거나, 점도파괴되거나, 분지되거나, 또는 커플링됨으로써 핵화 (nucleation) 및 결정화 비율의 증가를 제공할 수 있다. "커플링된"이라는 용어는 압출시 (예컨대 환상 다이 직전의 압출기에서) 유동에 대한 용융 중합체의 내성에 변화를 나타내도록 유변학-개질된 프로필렌-기재 중합체를 지칭하기 위하여 본원에 사용된다. "점도파괴된"이 사슬-절단에 관련된 것인 반면, "커플링된"은 가교결합 또는 네트워크화에 관련된 것이다. 커플링의 예로서, 커플링제 (예컨대 아지드 화합물)가 비교적 높은 용융 유량의 폴리프로필렌 중합체에 첨가됨으로써, 압출 후, 생성되는 폴리프로필렌 중합체 조성물은 처음의 용융 유량보다 실질적으로 더 낮은 용융 유량을 달성하게 된다. 바람직하게는, 커플링되거나 분지된 폴리프로필렌에 있어서, 나중 MFR 대 처음 MFR의 비는 0.7:1 이하, 더욱 바람직하게는 0.2:1 이하이다.

[0205] 본 발명에 사용하기에 적합한 분지화 프로필렌-기재 중합체는 예를 들면 바젤 폴리올레핀즈 인크., 노스 아메리카(Basell Polyolefins Inc., North America)사로부터 프로팍스(Profax) PF-611 및 PF-814, 및 SR260S라는 상표명으로, 그리고 다플로이(Daploy) WB130 HMS (보레알리스(Borealis)사)라는 상표명으로 시중에서 구입가능하다. 다르게는, 적합한 분지화 또는 커플링 프로필렌-기재 중합체는 예컨대 드니콜라(DeNicola) 등의 U.S. 특허 제5,414,027호 (환원 산소 분위기에서 고에너지 (이온화) 방사선 사용); 히몬트(Himont)의 EP 0 190 889호 (저온에서 동일배열 폴리프로필렌의 전자 광선 조사); US 특허 제5,464,907호 (악조 노벨(Akzo Nobel) NV); 솔베이(Solvay)의 EP 0 754 711호 (과산화물 처리); 및 1998년 8월 13일자 US 특허 출원 제09/133,576호 (아지드 커플링제)에 개시되어 있는 바와 같이, 예컨대 과산화물 또는 전자-광선 처리에 의해, 업계 기술 내의 수단에 의해 제조될 수 있다. 이러한 특허/출원 각각은 본원에 참조로써 개재된다.

[0206] 적합한 폴리프로필렌 기재 중합체에는 또한 버시파이TM 중합체 (더 다우 케미칼 컴패니 사) 및 비스타막스

(VISTAMAXX)TM 중합체 (엑손모빌 케미칼 코. 사), 리코센(LICOCENE)TM 중합체 (클라리안트(Clariant) 사), 이스토플렉스(EASTOFLEX)TM 중합체 (이스트만 케미칼 코.(Eastman Chemical Co.) 사), 렉스택(REXTAC)TM 중합체 (훈스트만(Hunstman) 사), 및 베스토플라스트(VESTOPLAST)TM 중합체 (데구싸(Degussa) 사)가 포함된다. 기타 적합한 중합체에는 업계에 알려져 있는 프로필렌- α -올레핀 블록 공중합체 및 혼성중합체, 그리고 기타 프로필렌 기재의 블록 공중합체 및 혼성중합체가 포함된다.

[0207] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 1종 이상의 α -올레핀을 포함하는 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 또 다른 구현예에서, 상기 혼성중합체는 1종 이상의 디엔을 추가적으로 포함한다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 공중합체이다.

[0208] 바람직한 공단량체에는 에틸렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 비-공액 디엔, 폴리엔, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 헥사디엔 (예컨대 1,4-헥사디엔), 옥타디엔, 스티렌, 할로-치환 스티렌, 알킬-치환 스티렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐벤조씨클로부텐, 나프텐계 물질, 씨클로알켄 (예컨대 씨클로펜텐, 씨클로헥센, 씨클로옥텐), 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 통상적으로 그리고 바람직하게는, 공단량체는 에틸렌 또는 C_4 - C_{20} α -올레핀이다. 바람직한 공단량체에는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥텐이 포함되며, 더욱 바람직하게는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함된다.

[0209] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 중합체는 5 이하, 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하의 분자량 분포를 가지는 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체이다. 더 바람직하게는, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 1.1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 4.5, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 4의 분자량 분포를 가진다. 또 다른 구현예에서, 상기 분자량 분포는 3.5 미만, 바람직하게는 3.0 미만, 더욱 바람직하게는 2.8 미만, 더욱 더 바람직하게는 2.5 미만, 가장 바람직하게는 2.3 미만이다. 약 1 내지 5의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0210] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 2000 g/10분 이하, 바람직하게는 1000 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 500 g/10분 이하, 한층 더 바람직하게는 100 g/10분 이하의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 0.01 g/10분 이상, 바람직하게는 0.1 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 g/10분 이상, 한층 더 바람직하게는 1 g/10분 이상의 용융 유량 (MFR)을 가진다.

[0211] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 0.01 내지 2000 g/10분 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 1000 g/10분 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 500 g/10분 범위, 한층 더 바람직하게는 1 내지 100 g/10분 범위의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 0.01 내지 2000 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0212] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 DSC로 측정하였을 때, 50 % 이하, 바람직하게는 40 % 이하, 더욱 바람직하게는 35 % 이하의 %결정화도를 가진다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 2 % 내지 50 %의 모든 개별 값 및 하위범위를 포함하여 2 % 내지 50 %의 %결정화도를 가진다. 상기 개별 값 및 하위 범위는 본원에서 개시된다.

[0213] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.90 g/cc 이하, 바람직하게는 0.89 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.88 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.83 g/cc 이상, 바람직하게는 0.84 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 이상의 밀도를 가진다.

[0214] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.83 g/cm^3 내지 0.90 g/cm^3 , 바람직하게는 0.84 g/cm^3 내지 0.89 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 0.85 g/cm^3 내지 0.88 g/cm^3 의 밀도를 가진다. 0.83 g/cm^3 내지 0.90 g/cm^3 의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.

[0215] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 중합체는 5 이하, 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하의 분자량 분포를 가지는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 더 바람직하게는, 상기 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 1.1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 4.5, 더욱 더 바람직하게는 2 내지 4의 분자량 분포를 가진다. 또 다른 구현예에서, 상기 분자량 분포는 약 3.5 미만, 바람직하게는 3.0 미만, 더욱 바람직하게는 2.8 미만, 더욱 더 바람직하게는 2.5 미만, 가장 바람직하게는 2.3 미만이다. 약 1 내지 5의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에

포함되며, 본원에서 개시된다.

- [0216] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 2000 g/10분 이하, 바람직하게는 1000 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 500 g/10분 이하, 한층 더 바람직하게는 100 g/10분 이하의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 0.01 g/10분 이상, 바람직하게는 0.1 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 g/10분 이상, 한층 더 바람직하게는 1 g/10분 이상의 용융 유량 (MFR)을 가진다.
- [0217] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 ASTM D 1238에 따라 230 °C/2.16 kg에서 측정하였을 때, 0.01 내지 2000 g/10분 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 1000 g/10분 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 500 g/10분 범위, 한층 더 바람직하게는 1 내지 100 g/10분 범위의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 0.01 내지 2000 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.
- [0218] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 DSC로 측정하였을 때, 50 % 이하, 바람직하게는 40 % 이하, 더욱 바람직하게는 35 % 이하의 %결정화도를 가진다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 2 % 내지 50 %의 모든 개별 값 및 하위범위를 포함하여 2 % 내지 50 %의 %결정화도를 가진다. 상기 개별 값 및 하위 범위는 본원에서 개시된다.
- [0219] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 0.90 g/cc 이하, 바람직하게는 0.89 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.88 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.83 g/cc 이상, 바람직하게는 0.84 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 이상의 밀도를 가진다.
- [0220] 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 혼성중합체는 0.83 g/cm^3 내지 0.90 g/cm^3 , 바람직하게는 0.84 g/cm^3 내지 0.89 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 0.85 g/cm^3 내지 0.88 g/cm^3 의 밀도를 가진다. 0.83 g/cm^3 내지 0.90 g/cm^3 의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다.
- [0221] 또 다른 구현예에서, 프로필렌 혼성중합체는 혼성중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 60 중량% 이상, 바람직하게는 약 80 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 85 중량% 이상의 양으로 프로필렌으로부터 유래하는 단위체를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 공중합체 중 에틸렌으로부터 유래하는 단위체의 양은 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 이상이며, 이러한 공중합체에 존재하는 에틸렌으로부터 유래하는 단위체의 최대량은 통상적으로 공중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 35 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 이하이다. 존재할 경우, 추가적인 불포화 공단량체(들)로부터 유래하는 단위체의 양은 통상적으로 약 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 이상이며, 불포화 공단량체(들)로부터 유래하는 단위체의 통상적인 최대량은 보통 혼성중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 35 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 이하이다. 에틸렌 및 임의의 불포화 공단량체로부터 유래하는 단위체들의 합계는 통상적으로 혼성중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 중량% 이하이다.
- [0222] 또 다른 구현예에서, 본 발명의 혼성중합체는 프로필렌, 및 1종 이상의 에틸렌이 아닌 다른 불포화 공단량체를 포함하며, 역시 통상적으로 혼성중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 60 중량% 이상, 바람직하게는 약 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80 중량% 이상의 양으로 프로필렌으로부터 유래하는 단위체를 포함한다. 혼성중합체의 상기 1종 이상의 불포화 공단량체는 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 3 중량% 이상을 구성하며, 불포화 공단량체의 통상적인 최대량은 혼성중합체의 (중합가능 단량체의 총 중량 기준) 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 약 30 중량% 이하이다.
- [0223] 본 발명의 조성물에 적합한 바람직한 프로필렌-기재 중합체는 프로필렌, 및 통상적으로 에틸렌 및/또는 1종 이상의 불포화 공단량체를 포함하며, 하기의 특성들 중 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상을 가지는 것을 특징으로 한다: (i) 약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크로서, 대략 동일한 강도의 피크, (ii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도 지수 S_{ix} , (iii) 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 혼성중합체 중 공단량체 (즉, 에틸렌 및/또는 상기 불포화 공단량체(들)로부터 유래하는 단위체)의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 DSC 곡선, 및 (iv) 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조되는 유사한 혼성중합체에 비해 더 많은 감마-형 결정이 기록되는 X-선 회절 패턴. 바람직하게는, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 바람직한 프로필렌-기재 중합체는 더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능한 버시파이™ 중

합체이다. 특성 (i)에서 2개의 ^{13}C NMR 피크 사이의 간격은 1.1 ppm이라는 것을 유념해야 한다. 이 간격은 거의 확실하게 일정하다.

[0224] 프로필렌-기재 중합체는 본원에서 기술되는 바와 같은 구현에 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 프로필렌-기재 혼성중합체는 비메탈로센의 금속-중심(metal-centered) 헤테로아틸 리간드 촉매를 사용하여 제조된다. 통상적으로 이와 같은 구현예의 혼성중합체는 상기 특성들 중 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상, 더욱 바람직하게는 3개 이상, 한층 더 바람직하게는 4개 모두를 특징으로 한다.

[0225] 상기 하위절 (iv)의 X-선 특성과 관련하여, "유사한" 혼성중합체는 10 중량% 이내의 동일한 단량체 조성, 및 10 중량% 이내의 동일한 M_w (중량 평균 분자량)를 가지는 혼성중합체이다. 예를 들어, 본 발명의 프로필렌/에틸렌/1-헥센 혼성중합체가 9 중량%의 에틸렌 및 1 중량%의 1-헥센이며, 250,000의 M_w 를 가진다면, 유사한 중합체는 8.1 내지 9.9 중량%의 에틸렌, 0.9 내지 1.1 중량%의 1-헥센을 가질 것이며, 225,000 내지 275,000의 M_w 를 가질 것이되, 지글러-나타 촉매를 사용하여 제조될 것이다.

[0226] 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌, 에틸렌, 및 임의로 1종 이상의 불포화 공단량체, 예컨대 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -올레핀, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 디엔, 비닐 방향족 화합물 (예, 스티렌)의 혼성중합체이다. 이러한 혼성중합체는 약 60 중량% 이상의 프로필렌으로부터 유래하는 단위체, 0.1 내지 35 중량%의 에틸렌으로부터 유래하는 단위체, 및 0 내지 35 중량%의 1종 이상 불포화 공단량체로부터 유래하는 단위체를 포함하되, 단 에틸렌과 불포화 공단량체(들)로부터 유래하는 단위체들의 합쳐진 중량%가 약 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 또는 25 중량% 이하 (중합가능 단량체의 총 중량 기준)인 것을 특징으로 한다.

[0227] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌 및 1종 이상의 불포화 공단량체를 포함한다. 이러한 혼성중합체는 약 60 중량% 이상의 프로필렌으로부터 유래하는 단위체, 및 0.1 내지 40 중량%의 불포화 공단량체(들)로부터 유래하는 단위체를 가지는 것을 특징으로 한다. 중량 백분율은 중합가능 단량체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0228] 사용되는 불포화 공단량체에는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -올레핀, 특히 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ α -올레핀 예컨대 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등; $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 디올레핀, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 디씨클로펜타디엔; 스티렌, *o*-, *m*-, 및 *p*-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 포함한 C_{8-40} 비닐 방향족 화합물; 및 할로젠-치환 C_{8-40} 비닐 방향족 화합물, 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌이 포함된다.

[0229] 일 구현예에서, 본 발명 프로필렌-기재 혼성중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 30,000 내지 1,000,000이다. 프로필렌-기재 혼성중합체의 분자량 분포 (M_w/M_n)는 통상적으로 2 내지 6이다.

[0230] 또 다른 구현예에서, 본 발명의 프로필렌-기재 혼성중합체는 실질적으로 동일배열인 프로필렌 서열을 가지는 것을 특징으로 한다. "실질적으로 동일배열인 프로필렌 서열" 및 유사 용어는 서열이 약 0.85 초과, 바람직하게는 약 0.90 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.92 초과, 가장 바람직하게는 약 0.93 초과와 ^{13}C NMR에 의해 측정된 동일배열 트라이어드(isotactic triad) (mm)를 가진다는 것을 의미한다. 동일배열 트라이어드에 대해서는 업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들면, ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해 측정되는 공중합체 분자 사슬 내 트라이어드 단위의 관점에서 동일배열 서열을 언급하고 있는 U.S. 특허 5,504,172호, 및 국제 공제 제WO 00/01745호에 기술되어 있다.

[0231] 본 발명의 프로필렌 혼성중합체에는 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/에틸렌/1-부텐, 프로필렌/에틸렌/ENB, 프로필렌/에틸렌/1-헥센, 프로필렌/에틸렌/1-옥텐이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적합한 프로필렌-기재 혼성중합체에는 버시파이™ 중합체 (더 다우 케미칼 컴퍼니 사로부터 구입가능)가 포함된다.

[0232] 일 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 0.1 g/10분 이상, 바람직하게는 0.2 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 g/10분 이상의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 100 g/10분 이하, 바람직하게는 50 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 상기 MFR은 ASTM D-1238 (2.16 kg, 230 °C)에 따라 측정된다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기

준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.

- [0233] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 0.1 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.5 내지 50 g/10분, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 g/10분, 한층 더 바람직하게는 1.5 내지 8 g/10분의 용융 유량 (MFR)을 가진다. 0.1 내지 100 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. MFR은 ASTM D-1238 (2.16 kg, 230 °C)에 따라 측정된다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0234] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 0.90 g/cc 이하, 바람직하게는 0.89 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 0.88 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 0.83 g/cc 이상, 바람직하게는 0.84 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 이상의 밀도를 가진다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0235] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 0.83 g/cc 내지 0.90 g/cc, 바람직하게는 0.84 g/cc 내지 0.89 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 내지 0.88 g/cc의 밀도를 가진다. 0.83 g/cc 내지 0.90 g/cc의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0236] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 6 이하, 바람직하게는 5.5 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하의 분자량 분포를 가진다. 또 다른 구현예에서, 상기 분자량 분포는 2 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상이다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0237] 또 다른 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 1.5 내지 6, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 5.5, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 5의 분자량 분포를 가진다. 1.5 내지 6의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. 바람직한 구현예에서, 프로필렌-기재 혼성중합체는 프로필렌/에틸렌 혼성중합체이다. 추가 구현예에서, 혼성중합체의 에틸렌 함량은 중합가능 단량체의 총 중량 기준 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0238] 상기 논의된 바와 같이, 프로필렌-기재 혼성중합체는 1종 이상의 활성화제, 예컨대 알루미늄산화물과의 조합으로 금속-중심의 헤테로아틸 리간드 촉매를 사용하여 제조된다. 소정 구현예에서, 상기 금속은 하프늄 및/또는 지르코늄 중 1종 이상이다. 더 구체적으로, 촉매의 소정 구현예에서, 헤테로아틸 리간드 촉매용으로는 하프늄 금속을 사용하는 것이 지르코늄 금속에 비해 바람직한 것으로 밝혀졌다. 소정 구현예에서, 상기 촉매는 리간드 및 금속 전구체를 포함하는 조성물로서, 임의로 활성화제, 활성화제의 조합, 또는 활성화제 패키지를 추가 포함할 수 있다.
- [0239] 프로필렌-기재 혼성중합체를 제조하는 데에 사용되는 촉매에는 추가적으로 보조 리간드-하프늄 착물, 보조 리간드-지르코늄 착물 및 임의로 활성화제를 포함하는 촉매가 포함되는데, 이것은 특히 올레핀, 디올레핀 또는 기타 불포화 화합물인 단량체를 사용하는 중합 및 공중합 반응을 촉매촉진한다. 지르코늄 착물, 하프늄 착물, 조성물 또는 화합물이 사용될 수 있다. 상기 금속-리간드 착물은 중성 또는 하전된 상태일 수 있다. 리간드 대 금속의 비는 변화할 수도 있으며, 정확한 비는 리간드 및 금속-리간드 착물의 성질에 따라 달라진다. 금속-리간드 착물 또는 착물들은 상이한 형태들을 취할 수 있는데, 예를 들면 단량체성이거나, 이량체성이거나 또는 심지어는 더 고급의 것일 수 있다. 적합한 촉매 구조 및 관련 리간드에 대해서는 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 16, 6 줄 내지 컬럼 41, 23 줄에 기술되어 있다.
- [0240] 추가 구현예에서, 프로필렌-기재 중합체는 50 중량% 이상의 프로필렌 (중합가능 단량체의 총량 기준) 및 5 중량% 이상의 에틸렌 (중합가능 단량체의 총량 기준)을 포함하며, 약 14.6 및 15.7 ppm에서 위치 에러에 해당하는 ¹³C NMR 피크를 가지는데, 상기 피크들은 대략 동일한 강도의 것이다 (예컨대, U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 12, 64 줄 내지 컬럼 15, 51 줄 참조).
- [0241] 상기 프로필렌-기재 혼성중합체는 임의의 편리한 공정에 의해 제조될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 공정 반응

물들, 즉 (i) 프로필렌, (ii) 에틸렌 및/또는 1종 이상의 불포화 공단량체, (iii) 촉매, 및 (iv) 임의로, 용매 및/또는 분자량 조절제 (예, 수소)는 임의로 적합하게 설계된 단일 반응 용기, 예컨대 교반 탱크, 루프(loop), 또는 유동-상으로 공급된다. 상기 공정 반응물들은 적절한 조건하에 (예컨대 용액, 슬러리, 기체 상, 현탁액, 고압) 반응 용기 내에서 접촉되어 원하는 중합체를 형성시키고, 다음에 반응-후 가공을 위하여 반응기의 유출물이 회수된다. 반응기로부터의 모든 유출물은 한번에 (단일 통과 또는 배치 반응기의 경우에서와 같이) 회수될 수 있거나, 또는 반응체의 단지 일부, 통상적으로 소량의 일부를 형성하는 배출 스트림의 형태로 (안정-상태 조건에서 중합이 유지되도록 반응물이 첨가되는 것과 동일한 속도로 유출물 스트림이 반응기로부터 배출되는 연속 공정 반응기의 경우에서와 같이) 회수될 수 있다.

[0242] "반응체(reaction mass)"는 통상적으로 중합시 또는 중합 이후의 반응기 내 내용물을 의미한다. 반응체는 반응물, 용매 (존재할 경우), 촉매, 및 생성물 그리고 부산물을 포함한다. 회수된 용매 및 미반응 단량체는 다시 반응 용기로 재순환될 수 있다. 적합한 중합 조건에 대해서는 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 6,919,407 호의 컬럼 41, 23 줄 내지 컬럼 45, 43 줄에 기술되어 있다.

[0243] 프로필렌-기체 중합체는 본원에서 기술되는 바와 같은 적합한 구현에 2개 이상의 조합을 가질 수 있다.

[0244] B. 할로젠화 에틸렌-기체 중합체

[0245] 할로젠화 중합체는 본원에서 기술되는 바와 같은 적절한 구현에 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0246] 적합한 할로젠화 에틸렌-기체 중합체에는 염소화 에틸렌-기체 중합체 및 플루오르화 에틸렌-기체 중합체가 포함된다. 적합한 염소화 에틸렌-기체 중합체에는 더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능한 타이린(Tyrin)TM 염소화 중합체가 포함된다.

[0247] 염소화 에틸렌 혼성중합체의 예에는 에틸렌, 및 C₃-C₁₀ 알과 모노올레핀으로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 에틸렌형 불포화 단량체를 포함하는 공중합체로부터 제조되는 것들이 포함된다. 염소화 그라프트 공중합체 역시 포함된다. 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 적합한 염소화 에틸렌 공중합체의 구체적인 예에는 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 또는 옥텐과의 에틸렌의 공중합체가 포함된다. 상기 공중합체는 이원중합체, 삼원중합체, 또는 더 고급의 공중합체일 수 있다. 염소화 폴리에틸렌이 바람직한 염소화 올레핀 탄성체이다. 염소화 탄성체의 일부 특정 예에 대해서는 하기에 추가적으로 기술된다. 에틸렌 메틸 아크릴레이트 및 에틸렌 메틸 메타크릴레이트와 같은 염소화 에틸렌 에스테르 공중합체 역시 본 발명에 사용하기에 적합할 수 있다.

[0248] 적합한 염소화 에틸렌-기체 중합체는 a) 0.01 내지 120 dg/분, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 100 dg/분의 I₁₀ 값을 가지는 폴리에틸렌으로부터 제조되는 염소화 폴리에틸렌 단일중합체, 및 b) i) 에틸렌 및 ii) 25 중량% 이하 (단량체의 총 중량 기준)의 공중합가능 단량체의 공중합된 단위체를 포함하고, 0.01 내지 120 dg/분의 I₁₀ 값을 가지는 에틸렌 공중합체로부터 제조되며, 0.05 내지 0.8 dg/분의 I₁₀ 값을 가지는 염소화 에틸렌 공중합체로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 이와 같은 중합체는 바람직하게는 중합체의 총 중량 기준 15 내지 48 중량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 38 중량%의 염소 함량을 가진다. 일 구현예에서, 비-염소화 폴리올레핀 기재 수지의 분자량은 400,000 내지 1,000,000 g/몰의 범위이다.

[0249] 일 구현예에서, 염소화 에틸렌-기체 중합체는 분지되거나 분지되지 않은 에틸렌-기체 중합체로부터 제조될 수 있다. 에틸렌-기체 중합체는 자유 라디칼 공정, 지글러-나타 촉매작용, 또는 메탈로센 촉매 시스템, 예컨대 각각 그 전체가 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 제5,272,236호 및 5,278,272호에 개시되어 있는 것들을 사용한 촉매작용에 의해 제조될 수 있다.

[0250] 할로젠화 에틸렌-기체 중합체는 본원에서 기술되는 바와 같은 적합한 구현에 2개 이상의 조합을 가질 수 있다.

[0251] C. 상용화 블렌드용 탄성체 고무

[0252] 탄성체 고무는 본원에서 기술되는 바와 같은 적절한 구현에 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0253] 적용가능한 탄성체 고무의 예에는 공액 디엔, 특히 부타디엔 또는 이소프렌의 단일중합체, 및 1종 이상의 공액 디엔, 특히 부타디엔 또는 이소프렌의 1종 이상의 방향족 α-올레핀, 특히 스티렌 및 4-메틸스티렌, 방향족 디올레핀, 특히 디비닐벤젠과의 랜덤 또는 블록 공중합체 및 삼원중합체가 포함된다. 특히 바람직한 것은 1종 이상 공액 디엔의 1종 이상 방향족 α-올레핀, 및 임의로 1종 이상 방향족 디올레핀 또는 지방족 α-올레핀과의, 특히 부타디엔 또는 이소프렌의 스티렌, 4-메틸스티렌 및/또는 디비닐벤젠과의 랜덤 공중합, 임의로 삼원중합이

다. 바람직한 개질 탄성체 중합체 (또는 개질 중합체)에는 개질 폴리부타디엔, 개질 폴리이소프렌, 개질 스티렌-부타디엔 공중합체, 개질 스티렌-이소프렌 공중합체, 개질 부타디엔-이소프렌 공중합체, 및 개질 이소프렌-스티렌 공중합체가 포함된다. 더욱 바람직한 탄성체 (또는 중합체)에는 개질 폴리부타디엔 및 개질 스티렌-부타디엔 공중합체가 포함된다. "개질 탄성체 중합체" 및 "개질 중합체"라는 용어는 상기 논의된 바와 같은 "사슬 말단 개질 중합체"를 지칭한다.

[0254] 일 구현예에서, 탄성체 고무는 이소프렌의 단일중합체, 부타디엔의 단일중합체, 부타디엔의 스티렌과의 공중합체, 이소프렌의 스티렌과의 공중합체, 부타디엔의 이소프렌 및 스티렌과의 삼원중합체, 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된다. 또 다른 구현예에서, 탄성체 고무는 부타디엔의 단일중합체 및 부타디엔의 스티렌과의 공중합체로 구성되는 군에서 선택된다.

[0255] 바람직한 탄성체 고무에는 하기가 포함된다: 시스-1,4-이소프렌 중합체, 천연 고무, 3,4-이소프렌 중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체 중합체, 스티렌/이소프렌/부타디엔 삼원중합체, 시스-1,4-부타디엔 중합체, 트랜스-1,4-부타디엔 중합체, 저급 내지 고급 비닐 부타디엔 중합체 (10-90 %의 비닐 함량을 가짐), 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 및 클로로프렌 중합체. 이들 중, 스티렌-부타디엔 공중합체, 천연 고무, 폴리이소프렌, 및 폴리부타디엔이 매우 바람직하다. 일 구현예에서, 상기 고무는 20 내지 200, 바람직하게는 25 내지 150 (ASTM D 1646 (2004)에 따라 측정) 범위의 무니 점도 (ML 1+4, 100 °C)를 가진다.

[0256] 적용가능한 탄성체 고무의 예에는 하기가 포함된다: BR - 폴리부타디엔; ABR - 부타디엔/C₁-C₄-알킬 아크릴레이트 공중합체; HIPS - 부타디엔/스티렌 공중합체; CR - 폴리클로로프렌; IR - 폴리이소프렌; SBR - 1 내지 60 wt%, 바람직하게는 20 내지 50 wt%의 스티렌 함량을 가지는 스티렌/부타디엔 공중합체; IIR - 이소부틸렌/이소프렌 공중합체; NBR - 5 내지 60 wt%, 바람직하게는 20 내지 50 wt%의 아크릴로니트릴 함량을 가지는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체; HNBR - 부분적으로 수소화되거나 완전히 수소화된 NBR 고무; EPDM - 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체, 및 이들 고무의 혼합물.

[0257] 추가적인 바람직한 고무는 하기와 같다: (a) 30 내지 80의 무니 범위, 및 탄성체 고무의 공액 디올레핀 부분 기준 5 내지 30 중량% 범위의 비닐 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔; (b) 30 내지 80의 무니 범위, 및 탄성체 고무의 공액 디올레핀 부분 기준 45 내지 80 중량% 범위의 비닐 결합 함량을 가지는 폴리부타디엔; (c) 45 내지 80의 무니 범위, 탄성체 고무의 공액 디올레핀 부분 기준 50 내지 80 중량% 범위의 비닐 결합 함량, 및 15 내지 30 중량% (공중합체 중)의 스티렌 함량을 가지며, 50 중량% 이상의 단독으로 결합된 스티렌 단위체, 및 10 중량% 이하의 8개 이상 "블록"으로 결합된 스티렌 단위체를 가지는 부타디엔-스티렌 공중합체; 및 (d) 45 내지 80의 무니 범위, 탄성체 고무의 공액 디올레핀 부분 기준 5 내지 50 중량% 범위의 비닐 결합 함량, 및 30 내지 55 중량% (공중합체 중)의 스티렌 함량을 가지며, 40 중량% 이상의 단독으로 결합된 스티렌 단위체, 및 10 중량% 이하의 8개 이상 "블록"으로 결합된 스티렌 단위체를 가지는 개질 부타디엔-스티렌 공중합체.

[0258] 폴리이소프렌

[0259] 폴리이소프렌에는 천연 폴리이소프렌 및 합성 폴리이소프렌 모두가 포함된다. 적합한 폴리이소프렌에는 천연 시스-1,4-폴리이소프렌, 합성 시스-1,4-폴리이소프렌, 고비닐 3,4-폴리이소프렌 및 3,4-폴리이소프렌이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0260] 일 구현예에서, 상기 폴리이소프렌은 20 내지 100, 바람직하게는 40 내지 80의 무니 점도 (100 °C에서의 ML 1+4)를 가진다.

[0261] 폴리이소프렌의 적합한 예에는 하기의 기술적 등급들이 포함된다: SMR (표준 말레이시아 고무), 예컨대 SMR 5 및 SMR 20; TSR (기술적 규격화 고무) 및 RSS (강화 혼련 시트).

[0262] 폴리이소프렌은 본원에서 기술되는 바와 같은 적절한 구현예 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0263] 폴리부타디엔

[0264] 적합한 폴리부타디엔에는 천연 시스-1,4-폴리부타디엔, 트랜스-1,4-폴리부타디엔, 비닐-1,2-폴리부타디엔, 스티렌과 부타디엔의 공중합체, 이소프렌과 부타디엔의 공중합체, 및 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔의 혼성중합체가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0265] 일 구현예에서, 상기 폴리부타디엔은 10 내지 100, 바람직하게는 15 내지 90, 더욱 바람직하게는 20 내지 80의 무니 점도 (100 °C에서의 ML 1+4)를 가진다.

[0266] 적합한 폴리부타디엔의 예에는 폴리메리 유로파(POLIMERI EUROPA)사의 유로프렌 네오시스(EUROPRENE NEOCIS) BR 40, 및 란세스(LANXESS)사의 부나(BUNA) CB 24가 포함된다.

[0267] 폴리부타디엔은 본원에서 기술되는 바와 같은 적절한 구현에 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0268] 열가소성 폴리우레탄

[0269] 상기 폴리우레탄 성분은 그것이 (i) 상기한 바와 같은 성분 C)의 폴리디엔-기재 폴리우레탄 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄과 화학적 조성, 밀도 및 용융 지수 (I_2) 중 하나 이상에서 다르다는 것, 및 (ii) 성질상, 실질적으로 2관능성인 성분들, 예컨대 유기 디이소시아네이트, 및 활성 수소 함유 기에서 실질적으로 2관능성인 성분으로부터 제조됨을 의미하는 열가소성이라는 것 이외에는, 그의 배합과 관련하여 제한이 없다. 그러나, 때때로 소비율의 2를 초과하는 관능도를 가지는 성분들이 사용될 수 있다. 이것은 글리세린, 트리메틸올프로판 등과 같은 연장제를 사용하는 경우에 특히 그러하다. 이와 같은 열가소성 폴리우레탄 조성물은 일반적으로 TPU 물질로 지칭된다. 따라서, 업계에 알려져 있는 어떠한 TPU 물질도 본 발명 조성물에 사용될 수 있다. TPU 물질의 제조에 대한 대표적인 교시를 위해서는 문헌 [Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II, Saunders and Frisch, 1964 pp 767 to 769, Interscience Publishers, New York, N.Y.] 및 [Polyurethane Handbook, Edited by G. Oertel 1985, pp 405 to 417, Hanser Publications, distributed in U.S.A. by Macmillan Publishing Co., Inc., New York, N.Y.]을 참조하라. 다양한 TPU 물질 및 그의 제조에 대한 구체적인 교시를 위해서는 결과적으로 그의 개시내용이 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 제2,929,800호; 2,948,691호; 3,493,634호; 3,620,905호; 3,642,964호; 3,963,679호; 4,131,604호; 4,169,196호; Re 31,671호; 4,245,081호; 4,371,684호; 4,379,904호; 4,447,590호; 4,523,005호; 4,621,113호; 및 4,631,329호를 참조하라.

[0270] 바람직한 TPU는 유기 디이소시아네이트, 1종 이상의 중합체 디올 및 1종 이상의 2관능성 연장제를 포함하는 혼합물로부터 제조되는 중합체이다. 상기 TPU는 상기 개재된 참조문헌에 기술되어 있는 방법에 따라 예비중합체, 준-예비중합체, 또는 1회성 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0271] 본 발명에 따른 폴리우레탄의 경질 분절을 제조하는 데에 사용하기에 적합한 디-이소시아네이트에는 방향족, 지방족 및 고리지방족 디-이소시아네이트, 및 이러한 화합물 2종 이상의 조합이 포함된다. 디이소시아네이트 (OCN-R-NCO)로부터 유래하는 구조 단위의 예는 하기의 화학식 (I)로 표시되며:

[0272] <화학식 I>



[0274] 여기서 R은 알킬렌, 싸클로알킬렌, 또는 아릴렌 기이다. 이러한 디-이소시아네이트의 대표적인 예는 USP 4,385,133호, 4,522,975호 및 5,167,899호에서 찾을 수 있다. 바람직한 디-이소시아네이트에는 4,4'-디-이소시아네이트디페닐-메탄, p-페닐렌 디-이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-싸클로헥산, 1,4-디-이소시아네이트-싸클로헥산, 헥사메틸렌 디-이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디-이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디-이소시아네이트, 4,4'-디-이소시아네이트-디싸클로헥실메탄, 및 2,4-톨루엔 디-이소시아네이트가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 바람직한 것은 4,4'-디-이소시아네이트-디싸클로헥실메탄 및 4,4'-디-이소시아네이트-디페닐메탄이다. 바람직한 것은 4,4'-디-이소시아네이트디페닐메탄이다.

[0275] 디-이소시아네이트에는 또한 지방족 및 고리지방족 이소시아네이트 화합물, 예컨대 1,6-헥사메틸렌-디-이소시아네이트; 에틸렌 디-이소시아네이트; 1-이소시아네이트-3,5,5-트리메틸-1-3-이소시아네이트메틸싸클로헥산; 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨루엔 디-이소시아네이트는 물론, 상응하는 이성질체 혼합물; 4,4'-, 2,2'- 및 2,4'-디싸클로헥실-메탄 디-이소시아네이트는 물론, 상응하는 이성질체 혼합물이 포함된다. 또한, 1,3-테트라메틸렌 크실렌 디-이소시아네이트가 본 발명에 사용될 수 있다. 이소시아네이트는 유기 이소시아네이트, 개질 이소시아네이트, 이소시아네이트-기재 예비-중합체, 및 이러한 이소시아네이트 2종 이상의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0276] 방향족, 지방족 및 고리지방족 디이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함하여, 이전에 TPU 제조에 사용되었던 어떠한 유기 디이소시아네이트도 사용될 수 있다. 예시적인 이소시아네이트에는 4,4'-이성질체, 2,4'-이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트); m- 및 p-페닐렌 디이소시아네이트; 클로로페닐렌 디이소시아네이트; α, α'-크실렌 디이소시아네이트; 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 및 시중에서 구입

가능한 이들 후자의 이성질체 2종의 혼합물; 톨리딘 디이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트; 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트; 이소포론 디이소시아네이트 등; 4,4'-이성질체, 2,4'-이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한, 메틸렌비스(씨클로헥실 이소시아네이트)와 같은 고리지방족 디이소시아네이트, 그리고 트랜스/트랜스, 시스/트랜스, 시스/시스, 및 이들의 혼합물을 포함한 이들의 모든 기하 이성질체; 씨클로헥실렌 디이소시아네이트 (1,2-; 1,3-; 또는 1,4-); 1-메틸-2,5-씨클로헥실렌 디이소시아네이트; 1-메틸-2,4-씨클로헥실렌 디이소시아네이트; 1-메틸-2,6-씨클로헥실렌 디이소시아네이트; 4,4'-이소프로필리텐비스-(씨클로헥실 이소시아네이트); 4,4'-디이소시아네이트디씨클로헥실, 및 이들의 모든 기하 이성질체 및 혼합물 등이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0277] 역시 포함되는 것은 개질된 형태의 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)이다. 후자는 주변 온도 (약 20 °C)에서 그들에게 안정한 액체 상태를 부여하기 위하여 처리된 형태의 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)를 의미한다. 이와 같은 생성물에는 소량 (폴리이소시아네이트 당량 당 약 0.2 당량 이하)의 지방족 글리콜 또는 지방족 글리콜 혼합물과 반응된 것들, 예컨대 각각 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 제3,394,164호; 3,644,457호; 3,883,571호; 4,031,026호; 4,115,429호; 4,118,411호; 및 4,299,347호에 기술되어 있는 개질 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)가 포함된다. 개질 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)에는 또한 예를 들면 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 제3,384,653호에 기술되어 있는 바와 같이, 소비율의 디이소시아네이트가 상응하는 카르보디이미드로 전환되도록 처리된 다음, 추가 디이소시아네이트와 상호작용하여 우레톤-이민 기를 형성시킨 것들로서, 생성되는 산물은 주변 온도에서 안정한 액체인 것들이 포함된다. 상기-열거된 폴리이소시아네이트들 중 어느 것의 혼합물도 원한다면 사용될 수 있다.

[0278] 적합한 종류의 유기 디이소시아네이트에는 방향족 및 고리지방족 디이소시아네이트가 포함된다. 이들 종류에 속하는 바람직한 종으로는 4,4'-이성질체, 2,4'-이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트), 및 상기한 이성질체들을 포함하는 메틸렌비스(씨클로헥실 이소시아네이트)가 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 이소시아네이트는 1,3-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산과 1,4-비스(이소시아네이트메틸)씨클로헥산의 혼합물이다. 추가 구현예에서, 이들 2종의 이소시아네이트는 약 1 대 1의 중량비로 존재한다.

[0279] 일 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 및 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄 모두와 상기 열가소성 폴리우레탄은 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다.

[0280] 또 다른 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리 디올-기재 폴리우레탄 및 열가소성 폴리우레탄 모두는 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 또 다른 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 종자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.

[0281] 사용될 수 있는 중합체 디올에는 TPU 탄성체의 제조를 위하여 업계에서 통상적으로 사용되는 것들이 포함된다. 상기 중합체 디올은 생성되는 중합체에서 연질 분질의 형성을 담당하며, 바람직하게는 200 내지 10,000 g/몰, 더 바람직하게는 400 내지 4,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 500 내지 3,000 g/몰 범위에 속하는 분자량 (수평균)을 가진다. 보편적인 것은 아니나, 일부 경우에는 1종을 초과하는 중합체 디올을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 상기 디올의 예로는 폴리에테르 디올, 폴리에스테르 디올, 히드록시-종결 폴리카르보네이트, 히드록시-종결 폴리부타디엔, 히드록시-종결 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 디알킬 실옥산과 알킬렌 옥시드, 예컨대 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 등의 히드록시-종결 공중합체, 및 아민-종결 폴리에테르 및 아미노-종결 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체와 함께 주 성분으로서 (50 % w/w 초과) 상기 폴리올들 중 어느 것이 사용된 혼합물이 있다. 디올의 추가적인 예에는 천연 오일 디올이 포함된다.

[0282] 적합한 폴리에테르 폴리올에는 임의로 에틸렌 옥시드 잔기로 캡핑된 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜; 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 랜덤 및 블록 공중합체; 폴리테트라메틸렌 글리콜; 테트라히드로퓨란과 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드의 랜덤 및 블록 공중합체; 및 2-관능성 카르복실산 또는 상기 산으로부터 유래하는 에스테르와의 상기 반응 중 어느 것으로부터 유래하는 생성물 (후자와의 것인 경우, 에스테르 교환이 발생함으로써, 에스테르화 라디칼이 폴리에테르 글리콜 라디칼에 의해 치환됨)이 포함된다. 바람직한 폴리에테르 폴리올은 관능도가 약 2.0인 에틸렌 및 프로필렌 옥시드의 랜덤 및 블록 공중합체, 그리고 관능도가 약 2.0인 폴리테트라메틸렌 글리콜 중합체이다.

- [0283] 적합한 폴리에스테르 폴리올에는 에틸렌 글리콜, 에탄올아민 등과 같은 개시제를 사용하여 엡실론-카프로락톤을 중합함으로써 제조되는 것들; 및 프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산 등과 같은 폴리 카르복실산의 에틸렌 글리콜, 부탄디올, 씨클로헥산디메탄올 등과 같은 다가 알콜과의 에스테르화에 의해 제조 되는 것들이 포함된다.
- [0284] 적합한 아민-종결 폴리에테르로는 구조적으로 폴리옥시프로필렌 글리콜로부터 유래하는 지방족 1차 디아민이 있 다. 이와 같은 유형의 폴리에테르 디아민은 제퍼슨 케미칼 컴패니(Jefferson Chemical Company) 사로부터 제퍼 민(JEFFAMINE)이라는 상표명 하에 구입가능하였었다 (현재는 바젤 사로부터 구입가능).
- [0285] 히드록실 기를 함유하는 적합한 폴리카르보네이트에는 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 1,9-노 난디올, 2-메틸옥탄-1,8-디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 등과 같은 디올의 디페 닐카르보네이트와 같은 디아릴카르보네이트와의, 또는 포스겐과의 반응에 의해 제조되는 것들이 포함된다.
- [0286] 적합한 실리콘-함유 폴리에테르에는 알킬렌 옥시드의 디메틸실옥산 등과 같은 디알킬실옥산과의 공중합체가 포 함된다 (예를 들면, 위에서 인용되어 이미 본원에 개재된 U.S. 특허 제4,057,595호, 또는 U.S. 특허 제4,631, 329호 참조).
- [0287] 적합한 히드록시-종결 폴리부타디엔 공중합체에는 아르고 케미칼 컴패니(Arco Chemical Company) 사로부터 폴리 BD 리퀴드 레진(Poly BD Liquid Resin)이라는 상표명 하에 구입가능한 화합물이 포함된다. 히드록시-종결 폴리 부타디엔 공중합체는 사르토머(Sartomer) 사로부터도 구입가능하다. 히드록시- 및 아민-종결 부타디엔/아크릴 로니트릴 공중합체의 예로는 각각 하이카(HYCAR) 히드록실-종결(HT) 리퀴드 폴리머(Liquid Polymer) 및 아민-종 결(AT) 리퀴드 폴리머라는 상표명 하에 구입가능한 물질들이 있다. 바람직한 디올은 상기 제시한 폴리에테르 및 폴리에스테르 디올이다.
- [0288] 사용되는 2관능성 연장제는 상기 개시된 TPU 업계에 알려져 있는 것들 중 어느 것일 수 있다. 통상적으로 연장 제는 사슬에 2 내지 10 (양단 포함) 탄소 원자를 가지는 지방족 선형 및 분지형 사슬의 디올일 수 있다. 이와 같은 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글 리콜, 등; 1,4-씨클로헥산디메탄올; 히드로퀴논비스-(히드록시에틸)에테르; 씨클로헥실렌디올 (1,4-, 1,3- 및 1,2-이성질체), 이소프로필렌비스(씨클로헥산올); 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 에탄올아민, N-메틸- 디에탄올아민 등; 및 상기 중 어느 것의 혼합물이 있다. 앞에서 밝힌 바와 같이, 일부 경우에, 소비율 (약 20 당량% 미만)의 2관능성 연장제가 생성되는 TPU의 열가소성을 떨어뜨리지 않고도 3관능성 연장제에 의해 치환될 수 있는데; 이와 같은 연장제의 예로는 글리세롤, 트리메틸올프로판 등이 있다.
- [0289] 상기에 기술 및 예시된 디올 연장제들 중 어느 것도 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있지만, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-씨클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 및 디에틸렌 글리콜을 단독으로, 또 는 서로 간, 또는 이전에 열거한 지방족 디올 1종 이상과의 혼합물로 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직 한 디올은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 1,4-씨클로헥산디메탄올이다.
- [0290] 사슬 연장제는 구체적인 반응물 성분, 원하는 경질 및 연질 분질의 양, 및 우수한 기계적 특성, 예컨대 모듈러 스 및 인열 강도를 제공하기에 충분한 지수의 선택에 의해 결정되는 양으로 폴리우레탄에 혼입된다. 본 발명의 실시예 사용되는 폴리우레탄 조성물은 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 wt%의 사슬 연장제 성분을 함유할 수 있다.
- [0291] 필요에 따라 임의로, 종종 "사슬 중지제"로 지칭되는 소량의 모노히드록시관능성 또는 모노아미노관능성 화합물 이 분자량을 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 이와 같은 사슬 중지제의 예로는 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이 있다. 사용되는 경우, 사슬 중지제는 통상적으로 폴리우레탄 조성물로 이어지는 전체 반응 혼합물 중 0.1 내지 2 중량%의 소량으로 존재한다.
- [0292] 중합체 디올 대 상기 연장제의 당량 비율은 TPU 생성물에 대한 원하는 정도에 따라 상당히 달라질 수 있다. 일 반적으로 말하면, 상기 비율은 약 1:1 내지 약 1:20, 바람직하게는 약 1:2 내지 약 1:10의 각 범위에 속한다. 동시에, 이소시아네이트 당량 대 활성 수소 함유 물질의 당량의 전체적인 비는 0.90:1 내지 1.10:1, 바람직하게 는 0.95:1 내지 1.05:1의 범위에 속한다.
- [0293] 상기 TPU 형성 성분들은 유기 용매 중에서 반응될 수 있지만, 바람직하게는 용매의 부재하에 약 125 °C 내지 약 250 °C, 바람직하게는 약 160 °C 내지 약 225 °C의 온도에서 용융-압출에 의해 반응된다.
- [0294] 필수적인 것은 아니나, 본 발명의 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 반응 혼합물에 촉매를 포함시키는 것이

종종 바람직하다. 이소시아네이트의 반응성 수소 함유 화합물과의 반응을 촉매촉진하기 위하여 업계에서 통상적으로 사용되는 어떠한 촉매도 이와 같은 목적으로 사용될 수 있는데; 예를 들면, 각각 본원에 참조로써 개제되는 문헌 [Saunders et al., Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I, Interscience, New York, 1963, pages 228-232]; 및 [Britain et al., J. Applied Polymer Science, 4, 207-211, 1960]을 참조하라. 이와 같은 촉매에는 비스무스, 납, 주석, 철, 안티몬, 우라늄, 카드뮴, 코발트, 토륨, 알루미늄, 수은, 아연, 니켈, 세륨, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 망간 및 지르코늄은 물론, 포스파인 및 3차 유기 아민의 유기산 및 무기산 염, 및 유기금속 유도체가 포함된다. 대표적인 유기주석 촉매로 제1주석 옥토에이트, 제1주석 올레에이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 디부틸주석 디라우레이트 등이 있다. 대표적인 3차 유기 아민 촉매로는 트리에틸아민; 트리에틸렌디아민; N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민; N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸모르폴린; N-에틸모르폴린; N,N,N',N'-테트라메틸구아니딘; N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민; N,N-디메틸에탄올아민; N,N-디에틸에탄올아민; 등이 있다. 사용되는 촉매의 양은 일반적으로 반응물의 총 중량 기준 약 0.02 내지 약 2.0 중량%의 범위에 속한다.

[0295] 상기 논의된 바와 같이, 폴리우레탄은 본질적으로 동시에 모든 성분들을 혼합함으로써 "1회성" 공정으로 제조될 수 있거나, 또는 성분들의 단계적 첨가에 의해 "예비중합체 공정"으로 제조될 수 있으며, 상기 공정들은 임의의 첨가제의 존재하에, 또는 그것의 첨가 없이 수행된다. 폴리우레탄 형성 반응은 이소시아네이트의 히드록실 또는 기타 관능기와 반응을 촉진할 수 있는 적합한 촉매의 첨가 하에, 또는 첨가 없이, 벌크로 또는 용액 중에서 이루어질 수 있다. 이러한 폴리우레탄의 전형적인 제조 예에 대해서는 USP 5,864,001호에 기술되어 있다.

[0296] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명 폴리우레탄의 경질 분질의 다른 주 성분은 1종 이상의 사슬 연장제로서, 이것에 대해서는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 알려져 있는 바와 같이, 사슬 연장제가 디올인 경우, 생성되는 산물은 열가소성 폴리우레탄 (TPU)이다. 사슬 연장제가 디아민 또는 아미노 알콜인 경우, 생성되는 산물은 기술적 열가소성의 폴리우레아 (TPUU)이다.

[0297] 본 발명에 사용될 수 있는 사슬 연장제는 그 각각이 "활성 수소 원자"를 함유하는 2개 이상, 바람직하게는 2개의 관능기를 특징으로 한다. 이러한 관능기는 바람직하게는 히드록실, 1차 아미노, 2차 아미노, 또는 이들 기 2종 이상의 혼합물의 형태이다. "활성 수소 원자"라는 용어는, 그의 분자 내 배치로 인하여, 문헌 [Kohler in J. Am. Chemical Soc., 49, 31-81 (1927)]에 기술되어 있는 바와 같은 제레비티노프 시험에 따른 활성을 나타내는 수소 원자를 지칭한다.

[0298] 사슬 연장제는 지방족, 고리지방족 또는 방향족일 수 있으며, 디올, 디아민, 및 아미노 알콜로 예시된다. 2관능성 사슬 연장제의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 기타 펜탄 디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 기타 2-에틸-헥산디올, 1,6-헥산디올 및 기타 헥산디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 데칸디올, 도데칸디올, 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A, 1,4-씨클로헥산디올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)-씨클로헥산, 1,3-씨클로헥산디메탄올, 1,4-씨클로헥산디올, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 에스테르디올 204 (TCI 아메리카 사로부터 구입가능한 프로파노산, 3-히드록시-2,2-디메틸-, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 에스테르), N-메틸에탄올아민, N-메틸 이소-프로필아민, 4-아미노씨클로-헥산올, 1,2-디아미노에탄, 1,3-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 톨루엔-2,4-디아민, 및 톨루엔-1,6-디아민이 있다. 2 내지 8 탄소 원자를 함유하는 지방족 화합물이 바람직하다. 열가소성 또는 가용성 폴리우레탄이 제조되어야 하는 경우라면, 상기 사슬 연장제는 특성상 2관능성일 것이다. 아민 사슬 연장제에는 에틸렌디아민, 모노메탄올아민, 및 프로필렌디아민이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0299] 통상적으로 사용되는 선형 사슬 연장제는 일반적으로 400 g/몰 (또는 달톤) 이하의 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알콜 화합물이다. 이와 같은 문맥에서, "선형"은 3급 탄소로부터의 분지화가 포함되지 않음을 의미한다. 적합한 사슬 연장제의 예는 하기의 화학식으로 표시되며: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, 및 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 여기서 "n"은 통상적으로 1 내지 50의 수이다.

[0300] 통상적인 한 가지 사슬 연장제는 1,4-부탄 디올 ("부탄 디올" 또는 "BDO")로서, 하기의 화학식으로 표시된다: $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. 기타 적합한 사슬 연장제에는 에틸렌 글리콜; 디에틸렌 글리콜; 1,3-프로판디올; 1,6-헥산디올; 1,5-헵탄디올; 트리에틸렌글리콜; 1,2-에틸 헥센디올 (EHD 디올); 및 이들 연장제 2종 이상의 조합이 포함된다. 일 구현예에서, 상기 사슬 연장제는 1,2-에틸 헥센디올 (EHD 디올)이다.

[0301] 역시 적합한 것으로 고리형 사슬 연장제가 있는데, 이것은 일반적으로 400 g/몰 이하의 분자량을 가지는 것을

특징으로 하는 디올, 디아민 또는 아미노 알콜 화합물이다. 이와 같은 문맥에서, "고리형"은 고리 구조를 의미하며, 전형적인 고리 구조에는 히드록실-알킬 분지를 가지는 5 내지 8원의 고리 구조가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 고리형 사슬 연장제의 예는 하기의 화학식으로 표시되며: HO-R-(고리)-R'-OH 및 HO-R-O-(고리)-O-R'-OH, 여기서 R 및 R'는 1 내지 5 탄소의 알킬 사슬이고, 각 고리는 바람직하게는 모두 탄소인 5 내지 8 구성원을 가진다. 이러한 예에서, 말단 -OH 중 하나 또는 모두는 -NH₂로 치환될 수 있다. 적합한 고리형 사슬 연장제에는 씨클로헥산 디메탄올 ("CHDM") 및 히드로퀴논 비스-2-히드록시에틸 에테르 (HQEE)가 포함된다. 바람직한 고리형 사슬 연장제인 CHDM의 구조 단위는 하기의 화학식으로 표시된다: HO-CH₂-(씨클로헥산 고리)-CH₂-OH.

[0302] 사슬 연장제는 구체적인 반응물 성분, 원하는 경질 및 연질 분질의 양, 및 우수한 기계적 특성, 예컨대 모듈러스 및 인열 강도를 제공하기에 충분한 지수의 선택에 의해 결정되는 양으로 폴리우레탄에 혼입된다. 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄 조성물은 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 18 wt%의 사슬 연장제 성분을 함유할 수 있다.

[0303] 필요에 따라 임의로, 종종 "사슬 중지제"로 지칭되는 소량의 모노히드록실관능성 또는 모노아미노관능성 화합물이 분자량을 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 이와 같은 사슬 중지제의 예로는 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 헥산올이 있다. 사용되는 경우, 사슬 중지제는 통상적으로 폴리우레탄 조성물로 이어지는 전체 반응 혼합물 중 0.1 내지 2 wt%의 소량으로 존재한다.

[0304] 업계 숙련자에게 잘 알려져 있는 바와 같이, 이소시아네이트 대 총 관능기의 비가 중합체의 Mn을 결정한다. 일부 경우에는, 매우 약간 과량의 이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0305] 선형의 고 Mn 중합체를 위해서는, 사슬 당 2개의 관능기를 가지는 개시 물질이 바람직하다. 그러나, 일정 범위의 관능기를 가지는 개시 물질을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 하나의 관능성 말단을 가지는 폴리디엔이 반복되는 이소시아네이트-사슬 연장제 잔기로 구성되는 중간 부분을 가지는 폴리우레탄의 양 말단을 캡핑하는 데에 사용될 수 있다. 2개를 초과하는 관능기를 가지는 폴리디엔은 분지된 중합체를 형성할 것이다. 관능도가 너무 높으면 가교결합과 겔이 문제가 될 수 있지만, 이것은 보통 공정 조건에 의해 조절될 수 있다. 이와 같이 분지된 중합체는 높은 용융 강도와 같이 일부 경우에 바람직한 소정의 유연학적 특성들을 나타내게 된다.

[0306] 상기 논의된 바와 같이, 우레탄 기의 형성을 활성화 또는 촉진하게 될 촉매가 임의로 배합물에 사용될 수 있다. 유용한 촉매의 예로는 제1주석 옥타노에이트, 디부틸주석 디라우레이트, 제1주석 올레에이트, 테트라부틸주석 티타네이트, 트리부틸주석 클로라이드, 코발트 나프테네이트, 디부틸주석 옥시드, 칼륨 옥시드, 제2주석 클로라이드, N,N,N,N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민, 비스[2-(N,N-디메틸아미노)에틸] 에테르, 1,4-디아자비씨클로[2.2.2]옥탄; 지르코늄 킬레이트, 알루미늄 킬레이트 및 비스무스 카르보네이트가 있다. 사용될 경우, 상기 촉매는 통상적으로 폴리우레탄-형성 성분 총량 기준 0.001 wt% 이하 내지 2 wt% 이상의 범위일 수 있는 촉매량으로 사용된다.

[0307] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄의 특성을 개질시키기 위하여 첨가제가 사용될 수 있다. 첨가제는 업계 및 문헌에 이미 알려져 있는 바와 같은 통상적인 양으로 포함될 수 있다. 다양한 항산화제, 자외선 억제제, 왁스, 증점제 및 충전제와 같이, 보통 첨가제는 폴리우레탄에 원하는 특정 특성을 제공하기 위하여 사용된다. 충전제가 사용되는 경우, 이것은 유기성 또는 무기성 중 어느 것일 수 있으나, 일반적으로는 점토, 활석, 탄산 칼슘, 실리카 등과 같이 무기성이다. 또한, 섬유질 첨가제, 예컨대 유리 또는 탄소 섬유가 소정 특성을 부여하기 위하여 첨가될 수 있다.

[0308] 본 발명의 실시예에 사용되는 폴리우레탄은 바람직하게는 관능성 폴리에스테르를 이소시아네이트 및 임의로 사슬 연장제와 반응시킴으로써 제조된다. '예비중합체' 방법에서는, 통상적으로 1종 이상의 관능성 폴리디엔이 1종 이상의 이소시아네이트와 반응됨으로써 예비중합체를 형성시킨다. 상기 예비중합체는 1종 이상의 사슬 연장제와 추가적으로 반응된다. 다르게는, 상기 폴리우레탄은 모든 반응물의 1회성 반응에 의해 제조될 수 있다. 통상적인 폴리우레탄은 5,000 내지 1,000,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 100,000 g/몰의 수 평균 분자량을 가진다.

[0309] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 폴리우레탄은 폴리에스테르, 이소시아네이트 및 사슬 연장제, 바람직하게는 지방족 사슬 연장제로부터 형성된다. 바람직한 구현예에서, 이러한 폴리에스테르는 분자 내에 하나 이상, 더욱 바람직하게는 2개 이상의 에스테르 기를 가지며, 통상적으로 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지

5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다.

- [0310] 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 10 내지 40 wt%의 디-이소시아네이트, 바람직하게는 15 내지 35 wt%의 디-이소시아네이트; 50 내지 85 wt%의 폴리에스테르, 바람직하게는 55 내지 80 wt%의 폴리에스테르, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 wt%의 폴리에스테르; 및 2 내지 15 wt%의 사슬 연장제, 바람직하게는 2 내지 10 wt%의 사슬 연장제 (각 중량%는 반응물의 총 중량 기준임)를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 상기 디-이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 디-이소시아네이트이며, 더욱 바람직하게는 4,4'-디페닐메탄 디-이소시아네이트이다. 또 다른 추가 구현예에서, 상기 사슬 연장제는 지방족 디올이다. 또 다른 구현예에서, 폴리디엔 디올은 500 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 5,000, 한층 더 바람직하게는 1,500 내지 3,000 g/몰의 Mn을 가진다.
- [0311] 일 구현예에서, 폴리우레탄은 0.90 g/cc 이상, 바람직하게는 0.95 g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 1.00 g/cc 이상의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 1.30 g/cc 이하, 바람직하게는 1.25 g/cc 이하, 더욱 바람직하게는 1.20 g/cc 이하의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 0.90 g/cc 내지 1.30 g/cc, 바람직하게는 0.95 g/cc 내지 1.25 g/cc, 더욱 바람직하게는 1.00 g/cc 내지 1.20 g/cc의 밀도를 가진다. 0.90 g/cc 내지 1.30 g/cc의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되어 기술된다.
- [0312] 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 0.1 g/10분 이상, 바람직하게는 0.5 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 1 g/10분 이상 (ASTM D-1238-04, 190 °C, 8.7 kg)의 용융 지수를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 100 g/10분 이하, 바람직하게는 50 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하, 한층 더 바람직하게는 10 g/10분 이하 (ASTM D-1238-04, 230 °C, 8.7 kg)의 용융 지수를 가진다. 또 다른 구현예에서, 폴리우레탄은 0.1 g/10분 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.5 g/10분 내지 50 g/10분, 더욱 바람직하게는 1 g/10분 내지 20 g/10분, 한층 더 바람직하게는 1 g/10분 내지 10 g/10분의 용융 지수를 가진다. 바람직한 구현예에서, 폴리우레탄은 6 g/10분 내지 10 g/10분, 바람직하게는 7 g/10분 내지 9 g/10분의 용융 지수를 가진다. 0.1 g/10분 내지 100 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되어 기술된다.
- [0313] 바람직한 폴리우레탄은 더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능한 펠레탄™ 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 포함한다.
- [0314] 본 발명에 사용하기에 적합한 추가적인 폴리우레탄에는 모두 노베온(Noveon) 사로부터 구입가능한 에스탄(ESTANE) 열가소성 폴리우레탄, 테코플렉스(TECOFLEX) 열가소성 폴리우레탄, 카르보탄(CARBOTHANE) 열가소성 폴리우레탄, 테코필릭(TECOPHILIC) 열가소성 폴리우레탄, 테코플라스트(TECOPLAST) 열가소성 폴리우레탄, 및 테코탄(TECOTHANE) 열가소성 폴리우레탄; 바스프(BASF) 사로부터 구입가능한 엘라스톨란(ELASTOLLAN) 열가소성 폴리우레탄 및 기타 열가소성 폴리우레탄; 및 바이엘(Bayer) 사, 훈츠만(Huntsman) 사 및 메르킨사(Merquinsa) 사로부터 구입가능한 시중의 열가소성 폴리우레탄이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0315] 본 발명의 실시예에 사용되는 사용화 블렌드의 폴리우레탄 성분은 상기한 바와 같은 적합한 구현예 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0316] 필요에 따라, 상기 폴리우레탄은 임의의 적절한 제조 단계에서 거기에 혼입되는 색소, 충전제, 윤활제, 안정화제, 항산화제, 착색제, 방화제 등과 같이 폴리우레탄 탄성체와 함께 통상적으로 사용되는 첨가제들을 가질 수 있다.
- [0317] 조성물
- [0318] 본 발명의 조성물은 하기를 함유한다: a) 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 1종 이상의 염소화 에틸렌-기재 중합체, 또는 1종 이상의 탄성체 고무; b) 1종 이상의 폴리우레탄; 및 c) 1종 이상의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄. 바람직하게는, 상기 1종의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄은 조성물의 총 중량 기준 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하, 한층 더 바람직하게는 10 중량% 이하의 양으로 존재한다.
- [0319] 일 구현예에서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량 기준 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량%의 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.
- [0320] 또 다른 구현예에서, 조성물은 55 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 본원에서 기술되는 바와 같은 에틸렌-기재 중합체, 또는 본원에서 기술되는 바와 같은 프로필렌-기재 중합체를 포함한다.
- [0321] 또 다른 구현예에서, 조성물은 조성물의 총 중량 기준 55 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 할로겐화 에틸렌-기재 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 기반의 중합체는 염

소화 에틸렌-기재 중합체 또는 염소화 프로필렌-기재 중합체이다.

- [0322] 또 다른 구현예에서, 조성물은 조성물의 총 중량 기준 55 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 탄성체 고무를 포함한다.
- [0323] 또 다른 구현예에서, 조성물은 조성물의 총 중량 기준 55 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 본원에서 기술되는 바와 같은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 1-옥텐이다.
- [0324] 또 다른 구현예에서, 조성물은 조성물의 총 중량 기준 55 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 본원에서 기술되는 바와 같은 프로필렌/에틸렌 혼성중합체를 포함한다.
- [0325] 일 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 15 내지 35 중량%의 열가소성 폴리우레탄; 및 55 내지 80 중량%의 본원에서 기술되는 바와 같은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 1-옥텐이다.
- [0326] 또 다른 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 20 내지 30 중량%의 열가소성 폴리우레탄; 및 60 내지 75 중량%의 본원에서 기술되는 바와 같은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 1-옥텐이다.
- [0327] 또 다른 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 15 내지 35 중량%의 열가소성 폴리우레탄; 및 55 내지 80 중량%의 프로필렌/에틸렌 혼성중합체를 포함한다.
- [0328] 일 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 20 내지 30 중량%의 열가소성 폴리우레탄; 및 60 내지 75 중량%의 프로필렌/에틸렌 혼성중합체를 포함한다.
- [0329] 또 다른 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 15 내지 35 중량%의 열가소성 폴리우레탄; 및 55 내지 80 중량%의 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 α -올레핀은 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 1-옥텐이다.
- [0330] 또 다른 구현예에서, 조성물은 각각 조성물의 총 중량 기준 5 내지 10 중량%의 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄; 20 내지 30 중량%의 폴리우레탄; 및 60 내지 75 중량%의 프로필렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 α -올레핀은 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 구성되는 군에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 1-옥텐이다.
- [0331] 공정 오일, 평활제, 향-블록제, A0, UV, 충전재와 같은 첨가제가 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 통상적으로, 조성물은 1종 이상의 안정화제, 예컨대 모두 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals) 사에 의해 공급되는 이르가녹스(Irganox)TM 1010 및 이르가포스(Irgafos)TM 168과 같은 항산화제를 함유하게 된다. 차례 폐놀계 항산화제의 예로 시바 게이지 코프(Ciba-Geigy Corp) 사로부터 구입가능한 이르가녹스® 1076 항산화제가 있다. 중합체는 통상적으로 압출 또는 기타 용융 공정 전에 1종 이상의 안정화제로 처리된다. 기타 중합체 첨가제에는 자외선 흡수제, 정전기 방지제, 색소, 염료, 핵화제, 충전재, 평활제, 방화제, 가소제, 가공 조제, 윤활제, 안정화제, 연기 억제제, 점도 조절제 및 향-블록킹제가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가적인 첨가제에는 표면 장력 개질제, 색소, 가공 오일, 왁스, 블로잉제, 향-블록제, 발포제, 정전기 방지제, 이형제, 블로잉제, 발포제, 정전기 방지제, 이형제, 내염제, 마모 및 굽힘 훼손 첨가제, 항미생물제, 정전기 방지제, 및 가교결합제가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0332] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 스티렌계 블록 공중합체를 추가적으로 포함한다. 이러한 스티렌계 블록 공중합체는 그에 제한되는 것은 아니나 스티렌-부타디엔-스티렌 3블록 공중합체 (SBS) 및 수소화 SBS 공중합체를 포함한 3블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 2블록 공중합체 및 수소화 스티렌-부타디엔 2블록 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 3블록 공중합체 (SIS) 및 수소화 SIS 공중합체, 스티렌-이소프렌 2블록 공중합체 및 수소화 스티렌-이소프렌 2블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 (SEBS) 4블록 공중합체 및 수소화 SEBS 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 및 탄성제-개질 SAN일 수 있다. 상기 스티렌계 중합체는 크라톤

(KRATON) G-1652라는 상표명 하에 셀 케미칼 사로부터 구입가능한 수소화 스티렌-부타디엔-스티렌 3블록 공중합체일 수 있다.

- [0333] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 가교결합제를 추가적으로 포함한다. 가교결합이 필요한 경우라면, 그것은 수많은 상이한 제제들 중 어느 것을 사용함으로써, 예를 들면 열적으로 활성화된 개시제, 예컨대 과산화물 및 아조 화합물; 광개시제, 예컨대 벤조페논; 비닐 실란, 예컨대 비닐 트리-에톡시 또는 비닐 트리-메톡시 실란 등을 사용함으로써, 수행될 수 있다. 다르게는, 가교결합은 가교결합제를 가교결합 기술로 대체함으로써, 예를 들면 태양광 및 UV광이 아닌 다른 방사선 기술, 예컨대 E-광선 및 x-선, 및 습윤 경화(moisture cure)를 사용함으로써 (이들 양 기술이 개시제의 사용시 더 유리할 수 있기는 하지만) 수득될 수 있다. 이러한 가교결합제 및 기술들은 알려져 있는 장비 및 절차를 사용하여 알려져 있는 양으로 사용된다.
- [0334] 일 구현예에서, 본 발명의 실시예에 사용되는 조성물은 ASTM D-1238 (190 °C, 2.16 kg 하중)을 사용하여 측정하였을 때 0.01 내지 100, 바람직하게는 0.1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 40, 한층 더 바람직하게는 5 내지 40 g/10분의 용융 지수 (I_2)를 가진다. 또 다른 구현예에서, 블렌드는 0.01 g/10분 이상, 바람직하게는 1 g/10분 이상, 더욱 바람직하게는 5 g/10분 이상의 I_2 를 가진다. 또 다른 구현예에서, 조성물은 100 g/10분 이하, 바람직하게는 50 g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 20 g/10분 이하의 I_2 를 가진다. 상기한 바와 같은 조성물의 I_2 는 순수한 블렌드, 즉 I_2 의 측정에 심각하게 영향을 줄 수 있는 다른 성분이 없는 블렌드에서 측정된다.
- [0335] 또 다른 구현예에서, 조성물은 DSC로 측정하였을 때 50 % 이하, 바람직하게는 30 % 이하, 더욱 바람직하게는 20 % 이하의 %결정화도를 가진다. 바람직하게는, 이러한 중합체는 2 내지 50 %의 모든 개별 값 및 하위범위를 포함하여, 2 내지 50 %의 %결정화도를 가진다. 상기한 바와 같은 조성물의 결정화도는 순수한 블렌드, 즉 결정화도의 측정에 심각하게 영향을 줄 수 있는 다른 성분이 없는 블렌드에서 측정된다.
- [0336] 또 다른 구현예에서, 조성물은 0.855 g/평방 센티미터(g/cm^3 또는 g/cc) 이상, 바람직하게는 0.86 g/평방 센티미터 이상, 더욱 바람직하게는 0.87 g/평방 센티미터 이상의 밀도를 가진다. 또 다른 구현예에서, 조성물은 1 g/cm^3 이하, 바람직하게는 0.97 g/cm^3 이하, 더욱 바람직하게는 0.96 g/cm^3 이하, 한층 더 바람직하게는 0.95 g/cm^3 이하의 밀도를 가진다. 일 구현예에서, 상기 밀도는 0.855 내지 0.97 g/cm^3 , 바람직하게는 0.86 내지 0.95 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 0.865 내지 0.93 g/cm^3 이다. 상기한 바와 같은 블렌드의 밀도는 순수한 블렌드, 즉 밀도의 측정에 심각하게 영향을 줄 수 있는 다른 성분이 없는 블렌드에서 측정된다. 조성물이 1종 이상의 충전재, 예컨대 황산 바륨, 활석 등을 포함하는 구현예에서는, 최대 밀도가 1 g/cm^3 를 초과할 수 있는데, 예를 들면, 특히 충전재의 성질과 양에 따라 최대 밀도가 1.4 g/cm^3 에 근접하거나 이를 초과할 수 있다.
- [0337] 또 다른 구현예에서, 조성물은 순수 형태 및 가공된 형태에서 5 내지 40, 바람직하게는 8 내지 30, 한층 더 바람직하게는 9 내지 20 메가파스칼 (MPa)의 인장 강도를 가진다.
- [0338] 또 다른 구현예에서, 조성물은 순수 형태 및 가공된 형태에서 ASTM D-638-03에 따라 측정하였을 때 50 내지 600, 또는 50 내지 500의 기계 방향 또는 기계 횡단 방향 신장률을 가진다.
- [0339] 또 다른 구현예에서, 순수한 형태의 조성물은 0.5 내지 50, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20, 한층 더 바람직하게는 0.5 내지 10 센티뉴톤 (cN)의 용융 강도를 가진다.
- [0340] 또 다른 구현예에서, 순수한 형태의 조성물은 실온 또는 23 °C에서 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 20 내지 70, 한층 더 바람직하게는 30 내지 50 다인/센티미터 (다인/cm)의 표면 장력을 가진다.
- [0341] 또 다른 구현예에서, 순수한 형태의 조성물은 실온 또는 23 °C에서 32 다인/cm 이상, 더욱 바람직하게는 33 다인/cm 이상, 한층 더 바람직하게는 35 다인/cm 이상의 표면 장력을 가진다.
- [0342] 또 다른 구현예에서, 본 발명의 조성물은, 두께 40 밀, 폭 2 피트인 편평 코트행거(coathanger) 다이를 통하여 200 °C의 다이 온도 (180 °C - 190 °C 구역 온도)에서 80 lbs/시간으로 압출될 때, 35 다인/cm를 초과하는 표면 에너지를 생성시킨다.
- [0343] 또 다른 구현예에서, 본 발명의 조성물은 120 °C에서 500시간 동안의 열 노화 (ASTM D-882-02) 후에도 그 원래 신장률의 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상을 유지하는 압출 시트로 형성된다.

- [0344] 일 구현예에서, 본 발명은 올레핀-기재 중합체, 바람직하게는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 열가소성 폴리우레탄과의 연속 또는 공-연속(co-continuous) 상으로 존재하는 조성물을 제공한다.
- [0345] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 올레핀-기재 중합체, 바람직하게는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 열가소성 폴리우레탄과의 공-연속 상으로 존재하는 조성물을 제공한다.
- [0346] 본 발명의 조성물은 1종 이상의 올레핀-기재 중합체, 바람직하게는 1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 1종 이상의 열가소성 폴리우레탄과 조합함으로써 제조될 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 조성물은 중합체 성분들 (예컨대 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체, 열가소성 폴리우레탄 및 폴리디엔- 또는 폴리디올-기재 폴리우레탄)을 후-반응기 블렌딩(post-reactor blending)함으로써 제조된다. 후-반응기 블렌딩의 예로는 2종 이상의 고체 중합체가 압출기에 공급된 후 물리적으로 실질적으로 균일한 조성물로 혼합되는 압출이 있다. 본 발명의 조성물은 가교결합 및/또는 발포될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체와 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄을 용융 공정으로 블렌딩함으로써 제조된다. 추가 구현예에서, 상기 용융 공정은 용융 압출 공정이며, 바람직하게는 "인-라인" 공정이다.
- [0347] 또 다른 구현예에서, 조성물은 폴리프로필렌 중합체 성분, 예컨대 프로필렌의 단일중합체, 프로필렌의 에틸렌 또는 1종 이상의 α -올레핀과의 공중합체, 또는 단일중합체와 공중합체의 블렌드, 핵화 단일중합체, 핵화 공중합체, 또는 단일중합체와 공중합체의 핵화 블렌드를 추가적으로 함유한다. 상기 프로필렌 공중합체 중 α -올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 또는 4-메틸-1-펜텐일 수 있다. 에틸렌이 바람직한 공단량체이다. 상기 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체, 또는 랜덤 공중합체와 블록 공중합체의 블렌드일 수 있다. 상기 중합체는 분지될 수도 있다. 이와 같이, 이 성분은 바람직하게는 폴리프로필렌 단일중합체 및 프로필렌/에틸렌 공중합체, 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택된다. 이 성분은 0.1 g/10분 내지 150 g/10분, 바람직하게는 0.3 g/10분 내지 60 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.8 g/10분 내지 40 g/10분, 가장 바람직하게는 0.8 g/10분 내지 25 g/10분의 용융 유량 (MFR) (230 °C 및 2.16 kg 중량)을 가질 수 있다. 0.1 내지 150 g/10분의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. 이 성분은 또한 0.84 g/cc 내지 0.92 g/cc, 더욱 바람직하게는 0.85 g/cc 내지 0.91 g/cc, 가장 바람직하게는 0.86 g/cc 내지 0.90 g/cc의 밀도를 가질 수 있다. 0.84 g/cc 내지 0.92 g/cc의 모든 개별 값 및 하위범위가 본원에 포함되며, 본원에서 개시된다. 이 성분은 125 °C를 초과하는 용점을 가질 수 있다.
- [0348] 여기에서 상용될 때, "핵화된"은 밀리켄(Milliken) 사로부터 시중에서 구입가능한 디벤질 소르비톨인 밀라드(Millad)®와 같은 핵화제의 첨가에 의해 개질된 중합체를 지칭한다. 다른 통상적인 핵화제가 사용될 수도 있다.
- [0349] 본 발명의 조성물은 본원에서 기술되는 바와 같은 적합한 구현예 2개 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0350] 적용
- [0351] 본 발명은 본 발명의 조성물로부터 형성되는 1종 이상의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다. 본 발명의 조성물은 압출 시트 및 압출 시트들 사이의 결합 층, 구조 시트들 사이의 결합 층, 필름들 사이의 결합 층, 및 프로파일들 사이의 결합 층에 특히 적합하다. 추가적인 물품에는 카펫 구성요소, 접착제, 직물, 분산액, 와이어 외피, 케이블, 보호 장구, 코팅, 및 발포체 라미네이트가 포함된다.
- [0352] 또 다른 구현예에서, 상기 물품은 자동차 표피재; 차일; 방수천; 지붕 구성 물품 (예를 들면, 전체 지붕 적용분야, 예컨대 절연 접착, 액체 지붕잇기, 앞면 밀봉재, 팽창 조인트, 습실 밀봉재, 경사 지붕, 아크릴계 물질-접착 지붕, 역청 접착, 및 PUR-접착 수리를 위한 에폭시, 우레탄 또는 아크릴-기재 재료에 대한 접착제); 스티어링 휠; 분말 코팅; 분말 슬러시 성형물; 내구 소비재; 손잡이; 핸들; 컴퓨터 부품; 벨트; 아플리케; 신발류 구성요소; 콘베이어 또는 타이밍 벨트; 윤활유 및 엔진 오일 부품; 섬유; 직물; 인조 가죽; 사출 성형 물품, 예컨대 사출 성형 완구; 인조 잔디; 및 분산액이다.
- [0353] 특별 적용분야에는 폴리우레탄 필름 및 발포체에 대한 접착제, 폴리에스테르에 대한 접착제; 염료; 페인트 접착제 및 페인트 접착 조제; 용접성 적용분야; 자동차 인테리어 및 외장; 중합체 조성물용 상용화제; 및 중합체 조성물용 강인화제가 포함된다.
- [0354] 특히, 본 발명의 조성물은 하기의 적용분야에 사용될 수 있다: (a) 근래 신발류 산업에서 사용되고 있는 표준 폴리우레탄 접착제 시스템을 사용하여 조립되는 외창, 중창 및 보강재(stiffener), (b) 근래 신발류 산업에서 사용되고 있는 폴리우레탄 페인트를 사용한 밑창(sole) 및 중창의 페인팅, 및 (c) 다층의 밑창 및 중창을 위한

폴리올레핀 및 2-성분 폴리우레탄의 오버-성형. 또한, 본 발명의 조성물은 자동차 적용분야 및 건축 적용분야와 같은 기타 적용분야에 사용될 수 있다. 자동차 적용분야에는 범퍼 띠, 수직 판넬, 연질 TPO 표피재, 및 인테리어 장식의 제조가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 건축 적용분야에는 가구 및 완구의 제조가 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0355] 추가적인 적용분야에는 1종 이상의 재료가 히드록실 기와 상용성이거나 반응성인 공동-압출 필름의 접착, 및 다른 극성의 재료에 대한 폴리올레핀 기재 필름의 라미네이션 (예컨대 유리 라미네이션)이 포함된다. 추가 적용분야에는 극성의 재료, 예컨대 폴리우레탄, 폴리염화비닐(PVC), 및 기타 재료에 접착할 인조 가죽이 포함된다. 인조 가죽은 좌석, 헤드 라이너(head liner)용 폴리우레탄에 접착될 자동차 인테리어에 사용된다.

[0356] 본 발명의 조성물은 또한 손수건, 세정 티슈, 발포체 또는 직접 염색가능한 섬유와 같은 건강 및 위생 제품에 적합하다. 본 발명의 조성물은 분리 또는 통기를 위한 새 막 구조용 탄성체의 친수성을 향상시키는 데에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 자동차용 금속 또는 식물 구조에 대한 자가-접착가능 탄성체로서 사용하기에 적합하다. 상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 TPU, EVA, PVC, PC, PET, PLA (폴리락트산), 폴리아미드 에스테르, 및 PBT와 같은 극성의 중합체에 대한 상호작용이 향상된 블렌드 및 상용화제용으로 매우 적합하다. 이와 같은 블렌드는 신발류, 자동차, 내구 소비재, 전기제품, 전자제품 하우징, 장구, 및 콘베이어 벨트를 위한 신규 화합물용으로 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 목재 접착 제제 또는 셀룰로스 접착 제제와 같은 적용분야에 사용하기 위한 천연 섬유와 기타 폴리올레핀 사이의 상용화제로서 작용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 아르케마(Arkema) 사로부터 구입가능한 페박스(Pebax)® 중합체와 같은 1종 이상의 폴리에테르 블록 아미드와의 블렌드에 유용하다. 본 발명의 조성물은 나일론용 충격 개질제로서 사용될 수도 있다.

[0357] 본 발명의 조성물은 또한 토너용 제제, 타이어, 코팅 또는 기타 화합물에 사용하기 위하여 실리카, 카본 블랙 또는 점토와 같은 충전제에 대한 상호작용을 향상시키는 데에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 또한 엔진 오일 점도 개질제, 엔진 오일 분산제, 장구용 염색가능 또는 인쇄가능 섬유, 페인트 접착 촉진제, 유리용 접착제, 금속 및 PVDC 장벽 수지, 분산액, 프라이머 및 사이즈제(sizing agent)의 성분에 사용될 수 있다.

[0358] 따라서, 본 발명은 또한 재료가 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성되며, 페인트는 아크릴 중합체, 알키드 수지, 셀룰로스-기재 물질, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 카르바메이트 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 아세테이트 수지, 폴리에틸렌 및 알콜 중 1종 이상을 포함하는, 페인팅된 기재를 제공한다. 추가 구현예에서, 상기 페인트는 수-기반이다. 또 다른 구현예에서, 페인트는 유기 용매 기반이다. 본 발명의 이와 같은 구현예는 매우 광범위한 페인트 제제들과 잘 어울린다. 용매-계(solvent-borne) 페인트 및 코팅의 주요 성분은 용매, 바인더, 색소 및 첨가제이다. 페인트에서, 바인더와 용매의 조합은 페인트 운반체로 지칭된다. 색소 및 첨가제는 운반체 내에 분산된다. 각 성분의 양은 개별 페인트에 따라 달라지나, 통상적으로 용매가 총 제제의 약 60 %를 구성한다. 통상적인 용매에는 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 물이 포함된다. 바인더는 약 30 중량%, 색소는 7 내지 8 중량%, 그리고 첨가제는 2 내지 3 중량%를 차지한다. 페인트 제제에 사용되는 일부 중합체 및 기타 첨가제에는 하기가 포함된다: 아크릴 중합체, 알키드 수지, 셀룰로스 기재 물질, 예컨대 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 멜라민 수지, 카르바메이트 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 아세테이트 수지, 우레탄 수지, 폴리에틸렌, 무기 물질 예컨대 이산화 티타늄 (금홍석), 운모편, 산화 철, 실리카, 알루미늄 등.

[0359] 본 발명은 또한 극성 재료, 및 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성된 성형 오버레이로부터 형성되는 물품인 오버-성형 물품을 제공한다. 또 다른 구현예에서, 본 발명은 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 조성물을 포함하는 재료, 및 극성 물질을 포함하는 성형 오버레이로부터 형성되는 물품인 오버-성형 물품을 제공한다. 추가 구현예에서, 상기 물품은 손잡이, 핸들 또는 벨트의 형태이다.

[0360] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 가변 두께를 가지며, 바람직하게는 적어도 통상적으로 140 °C의 적절한 온도에서의 압축 성형 공정에 의해 본 발명의 조성물이 접착될 수 있는 직조 면을 가지는 기본 시트로서 폴리카르보네이트를 포함하는 오버 성형 물품을 제공한다. 이와 같은 물품은 예컨대 압력 및 열에 의한 통상적인 용접 기술을 사용하여, 폴리올레핀과 추가 라미네이팅될 수 있거나, 또는 직조 면을 가지는 제2의 폴리카르보네이트 시트가 본 발명 조성물의 노출된 표면에 접착될 수 있다.

[0361] 본 발명은 또한 제1 층 및 제2 층을 포함하는 라미네이트화 구조를 제공하며, 여기서 상기 제1 층은 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성되고, 상기 제2 층은 극성 물질을 포함하는 조성물로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 상기 층들 중 하나는 발포체의 형태이다. 또 다른 구현예에서, 층들 중 하나는 식물의 형태이다. 추가 구현예에서, 상기 라미네이트화 구조는 차일, 방수천, 자동차 표피재 또는 스티어링 휠의

형태이다.

- [0362] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 가변 두께를 가지며, 바람직하게는 통상적으로 140 ℃의 적절한 온도에서의 압축 성형 공정에 의해 본 발명의 조성물이 접착될 수 있는 하나 이상의 직조 면을 가지는 기본 시트로서 폴리카르보네이트를 포함하는 라미네이트 구조를 제공한다. 이와 같은 물품은 예컨대 압력 및 열에 의한 통상적인 용접 기술을 사용하여, 폴리올레핀과 추가 라미네이팅될 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물과 접촉되며 직조 면을 가지는 제2의 폴리카르보네이트 시트가 상용화된 블렌드 상에 라미네이팅될 수 있다.
- [0363] 본 발명의 또 다른 구현예는 최종 구조의 강성 증가를 위하여 삽입된, 폴리카르보네이트와 폴리올레핀 필름의 다중-라미네이트 구조이다. 또 다른 구현예는 예컨대 160 ℃의 열성형 온도에서 열성형될 수 있는, 금속 내성의 다중 코팅을 제공하기 위하여 폴리카르보네이트의 표면에 침착되는 상용화 블렌드 코팅일 수 있다.
- [0364] 본 발명은 또한 제1 구성요소 및 제2 구성요소를 포함하는 성형 물품을 제공하며, 여기서 상기 제1 구성요소는 극성 물질로부터 형성되고, 상기 제2 구성요소는 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 상기 물품은 자동차 표피재, 애플리케이션, 신발류, 컨베이어 벨트, 타이밍 벨트 또는 내구 소비재의 형태이다.
- [0365] "라미네이트", "라미네이션" 등의 용어는 서로 밀접한 접촉 상태인 2개 이상의 층들, 예컨대 필름 층들을 의미한다. 라미네이트에는 코팅이 구비된 성형 물품이 포함된다. 라미네이트 중 하나 이상의 층이 블렌드를 포함할 수 있기는 하나, 라미네이트가 블렌드는 아니다.
- [0366] "극성", "극성 중합체" 등의 용어는 중합체 분자가 영구 쌍극자를 가진다는 것, 즉 중합체 분자가 양성 말단과 음성 말단을 가진다는 것을 의미한다. 다른 말로 하면, 극성 분자의 전자는 분자 중 원자들 사이에 동등하게 공유되어 있지 않다. 반대로, "비극성", "비극성 중합체" 등의 용어는 중합체 분자가 영구 쌍극자를 가지지 않는다는 것, 즉 중합체가 양성 말단 및 음성 말단을 가지지 않는다는 것을 의미한다. 비극성 분자의 전자는 분자 중 원자들 사이에 본질적으로 동등하게 공유되어 있다. 대부분의 탄화수소 액체 및 중합체는 비극성이다.
- [0367] 카르복실, 히드록실 등에 의해 치환된 중합체는 종종 극성 중합체이다. 비극성 중합체로부터 제조되는 물품은 약 32 다인/센티미터 (다인/cm) 미만인 비교적 낮은 표면 에너지를 가지며, 극성 중합체로부터 제조되는 물품은 32 다인/cm 이상인 비교적 높은 표면 에너지를 가진다. 통상적으로, 본 발명의 비극성 물질은 보통 탄성체이며, 극성 관능기, 예컨대 히드록실, 카르복실, 카르보닐, 에스테르, 에테르, 아마이드, 메르캅탄, 할로젠 화물 등의 기를 유의성 있는 양으로는 전혀 가지지 않는, 1종 이상의 비극성 열가소성 올레핀계 중합체를 포함한다. 본 발명의 극성 물질은 통상적으로 1종 이상의 극성 관능기를 포함하는 1종 이상의 중합체를 포함한다. 1종 이상의 극성 관능기를 포함하는 통상적인 중합체에는 폴리에스테르, 폴리테르, 폴리락트산, 폴리카르보네이트, 나일론, 폴리술퍼드, 폴리술폰, 폴리우레탄, 폴리비닐 알콜, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(염화 비닐), 아크릴로니트릴, ABS, 폴리아미드 에스테르, 및 폴리실옥산이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0368] "극성 관능기의 유의성 없는 양" 등의 용어는 중합체가 그로부터 제조되는 물품에 약 32 다인/cm 이상의 표면 에너지를 부여하기에 충분한 수의 극성 관능기를 포함하고 있지 않다는 것을 의미한다.
- [0369] "오버-성형" 등의 용어는 1종의 수지가 사전-배치된 재료가 포함되어 있는 몰드(mold)로 주입됨으로써, 상기 수지가 상기 재료 상에 성형되는 공정을 지칭한다. 오버-성형은 통상적으로 1종의 수지를 또 다른 중합체 재료 상에 오버-성형함으로써 최종 제품의 성능 및 특성을 개선하기 위하여 사용된다. 오버-성형은 무봉의 일체형 부분을 형성시키는 데에 사용될 수 있다. 오버-성형 부분의 예에는 보통 기계식 조립체와 관련되어 있는 위생상의 우려가 없는 추가적인 씬 특성을 제공하는 전동 공구 및 주방 용구 상의 연결 손잡이 핸들이 포함된다. 상기 재료는 플라스틱, 금속 또는 세라믹 부분과 같은 임의의 적합한 물질일 수 있다.
- [0370] "성형 오버레이" 등의 용어는 서로 결합되는 2개 이상의 부분 (사출 성형된 부분 및 재료)을 포함하는 물품을 지칭한다. 상기 사출 성형 부분은 사출 몰드의 외부측인 재료의 상부에 위치한다. 사출 성형 부분을 재료에 결합시키기 위하여 접착제가 사용될 수 있다. 상기 재료는 플라스틱, 금속 또는 세라믹 부분과 같은 임의의 적합한 물질일 수 있다.
- [0371] 본 발명의 조성물이 적용될 수 있는 재료에는 비제한적으로 중합체, 금속, 목재, 콘크리트, 유리, 세라믹, 및 이들 물질 2종 이상의 다양한 복합물과 같은, 극성 및 비극성 모두의 광범위한 물질들이 포함된다. 다르게는, 이들 물질이 본 발명의 조성물로부터 형성되는 물품에 적용될 수 있다.
- [0372] 상기 논의된 바와 같이, 적용 방법에는 각각에서의 많은 변형들, 예컨대 살포, 분무, 침지, 압출, 및 기타 공정

들을 포함하는 페인팅, 인쇄, 염색, 오버-성형 등이 포함된다. 본 발명의 조성물은 재료에 적용되기 전, 동안 또는 후에 가교결합될 수 있으며, 모든 통상적인 방식으로, 예컨대 과산화물, 황, 습기, 실란, 방사선, 열 등에 의해 가교결합될 수 있다. 일 구현예에서, 본 발명의 조성물이 재료에 적용되는데, 본 발명의 조성물은 그것이 적용되면서 및/또는 그것이 적용된 후에 가교결합된다. 가교결합을 위하여, 본 발명의 조성물은 보통 불포화, 예컨대 디엔-함유 폴리올레핀 (PO)을 함유하게 된다.

- [0373] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 극성 및 비극성 물질들 사이, 특히 극성 및 비극성 중합체 물질들 사이, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 비극성-PO의 필름 층과 폴리락트산 (PLA) 또는 폴리아미드 또는 폴리에스테르와 같은 극성 중합체의 필름 층 사이에 결합 층을 형성하는 데에 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 특히 하기를 서로 결합시키기 위한 결합 층으로서 매우 적합하다: (a) 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 필름, 또는 성형 물품의 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 표면을, (b) 에틸렌/아크릴산 공중합체 (EAA), 또는 PLA 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)의 공중합체의, 필름 또는 성형 물품 표면에. 공동-압출, 압출 라미네이션, 접착 라미네이션, 및/또는 발포 주조 또는 압출이 조합된 어떠한 공정도 하나의 층이 발포체를 포함하는 구조를 포함하여 이러한 라미네이트화 구조를 생성시키는 데에 사용될 수 있다.
- [0374] 본 발명의 조성물은 또한 PU 아교 및 가죽에 대한 접착; 직물 코팅 접착 (PET, 나일론, PP, POE, EPDM 또는 기타 비-극성 탄성체를 포함하는 탄성체 강화 TPO, 또는 이들의 조합 등에 대한 접착)을 촉진하는 올레핀계 신발류에서의 프라이머로 사용하기 위한 수성-기반의 분산액과 같은 분산액에 사용될 수 있다.
- [0375] 일 구현예에서, 본 발명의 분산액은 미리 제조된 폴리올레핀 분산액에 TPU (임의의 비-극성 폴리올 기재)를 분산시킴으로써 제조될 수 있는데, 다시 말하면 폴리올레핀 분산액이 분산 과정에서 수성 상으로서 작용한다.
- [0376] 다른 구현예에서, 분산액은 하기에 의해 제조될 수 있다:
- [0377] a) 비-극성 폴리올 예컨대 폴리부타디엔 디올 또는 종자-오일 기재 폴리에스테르 폴리올, 및 디이소시아네이트를 사용하여 폴리우레탄 예비중합체를 제조하는 것, 또는
- [0378] b) 폴리올레핀 분산액 및 사슬 연장제를 포함하는 수성 상에 폴리우레탄 예비중합체를 분산시키는 것 (상기 폴리우레탄 예비중합체는 적합한 계면활성제를 혼입함으로써, 또는 통상적인 기능화 접근법을 사용하여 예비중합체를 자가-분산성으로 만듦으로써 상기 수성 상에 분산될 수 있음), 또는
- [0379] c) 폴리올레핀 분산액, 및 비-극성 폴리올 예컨대 폴리부타디엔 디올 또는 종자-오일 기재 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄 분산액을 물리적으로 블렌딩하는 것, 또는
- [0380] d) 본원에 참조로써 개재되는 US 2005/0100754호의 절차에 따르는 것, 또는
- [0381] e) 본 발명 조성물의 예비-블렌드를 분산시키는 것, 또는 2종 이상의 분산액을 후블렌딩하는 것.
- [0382] 일 구현예에서, 분산액의 각 폴리우레탄 성분은 독립적으로 지방족 이소시아네이트로부터 형성된다.
- [0383] 이러한 조성물의 분산액은 자동차 외장 및 인테리어를 위한 비-극성의 열가소성 및 열경화성 부분용 페인트 접착 촉진제로서 사용될 수도 있다. 이들은 완구, 및 기타 성형 또는 압출 부분 및 필름을 위한 비-극성 플라스틱 부분의 페인팅 또는 인쇄용 프라이머로서 사용될 수도 있다.
- [0384] 일 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리디엔-기재 폴리우레탄, 바람직하게는 폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄, 및 열가소성 폴리우레탄 모두는 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다.
- [0385] 또 다른 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 1종 이상의 지방족 또는 고리-지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄 및 열가소성 폴리우레탄 모두는 각각 독립적으로 1종 이상의 지방족 디이소시아네이트로부터 형성된다. 또 다른 추가 구현예에서, 폴리디올-기재 폴리우레탄은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 또는 이들의 에스테르로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 종자 오일 트리글리세리드로부터 제조되는 1종 이상의 디올을 포함한다.
- [0386] 추가적인 바람직한 적용분야에는 자동차 열성형 표피재 (염소화 말레이이트화 폴리올레핀을 기재로 하는 현재의 수 기반 프라이머를 사용하지 않는 폴리우레탄 (PU) 발포체 접착을 위함); 가정용 랩 (여기에는 고도의 수증기 투과율(Moisture Vapor Transmission Rate) 및 폴리프로필렌 직조 직물 (사건)에 대한 우수한 접착성이 요구됨); 접착성 필름 (블로운 또는 주조); POE/TPU가 얇은 접착성 결합 층으로서 사용되는 공동-압출 필름 (예

컨대 PU 아교를 사용한 접착을 필요로 하는 지붕 막)이 포함된다. 디올, 이소시아네이트, POE 및 상용화제가 적당하게 선택된다면, 조성물은 폴리올레핀에 대한 접착성이 중요한 코팅, 페인트, 접착제, 아교, 필름, 인쇄용품, 염색용품, 인조 가죽, 보호 의류, 인조 잔디, 카펫 섬유, 직물, 의료용구 (혈액 백, 튜브류), 완구, 연질 오버성형 제품, 연질 손잡이, 스포츠용품 등에 사용될 수 있으며, 본 발명의 조성물은 극성 물질에 대한 접착성을 위한 표면 에너지의 증가 (> 37 다인/cm)로 귀결된다. 폴리우레탄 성분이 완전히 지방족 (방향성 없음, 불포화 없음)일 경우, POE/TPU 조성물은 (접착성 결합 층과는 반대로) 내후성 코팅 층을 형성하는 데에 사용될 수 있다.

[0387] 정의

[0388] 본원에서 언급되는 모든 숫자 범위는, 임의의 하위 값과 임의의 상위 값 사이에 2 단위 이상의 간격이 존재하는 경우, 한 단위씩의 증분으로 하위 값으로부터 상위 값까지의 모든 값들을 포함한다. 그 예로서, 예컨대 분자량, 점도, 용융 지수 등과 같은 조성상, 물리적 또는 기계적 특성이 100 내지 1,000인 것으로 언급되고 있는 경우라면, 본 명세서에서는 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별 값, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위가 명시적으로 열거되고 있는 것으로 간주된다. 1 미만의 값을 포함하거나 또는 1을 초과하는 분수 (예컨대 1.1, 1.5 등)를 포함하는 범위에 있어서는, 필요에 따라 한 단위가 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 수를 포함하는 범위 (예컨대 1 내지 5)에서는, 통상적으로 한 단위가 0.1인 것으로 간주된다. 이것은 단지 구체적으로 의도되는 바에 대한 예로서, 열거된 최하위 값과 최상위 값 사이 숫자 값들의 모든 가능한 조합이 본 출원에 명시적으로 언급되고 있는 것으로 간주되어야 한다. 본원에서 논의될 때, 숫자 범위는 용융 지수, 용융 유량, 분자량 분포, %결정화도, 밀도 및 기타 특성과 관련하여 언급되고 있다.

[0389] "조성물" 등의 용어는 2종 이상 물질의 혼합물을 의미한다. 조성물에 포함되는 것으로는 반응-전, 반응 및 반응-후 혼합물이 있는데, 이중 후자는 반응 생성물 및 부산물은 물론 반응 혼합물의 미반응 성분, 및 존재할 경우 반응-전 또는 반응 혼합물의 1종 이상 성분으로부터 형성되는 분해 생성물을 포함하게 된다.

[0390] "블렌드", "중합체 블렌드" 등의 용어는 2종 이상 중합체의 조성물을 의미한다. 이와 같은 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이와 같은 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이와 같은 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 업계에 알려져 있는 임의의 다른 방법으로 측정하였을 때 하나 이상의 도메인 구성을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 블렌드는 라미네이트가 아니나, 라미네이트 중 하나 이상의 층은 블렌드를 포함할 수 있다.

[0391] "중합체"는 동일한 유형인지 또는 상이한 유형인지에 관계없이 단량체를 중합함으로써 제조되는 중합체 화합물을 의미한다. 따라서 일반적인 용어 중합체는 보통 한 가지 유형의 단량체 만으로부터 제조되는 중합체를 지칭하기 위하여 사용되는 용어 단일중합체, 및 하기 규정되는 바와 같은 용어 혼성중합체를 포괄한다. "에틸렌/ α -올레핀 중합체" 및 "프로필렌/ α -올레핀 중합체"라는 용어는 하기하는 바와 같은 혼성중합체를 표시한다.

[0392] "혼성중합체"는 상이한 단량체 2종 이상의 중합에 의해 제조되는 중합체를 의미한다. 이 일반 용어에는 보통 2종의 상이한 단량체로부터 제조되는 중합체를 지칭하기 위하여 사용되는 공중합체, 및 2종을 초과하는 상이한 단량체로부터 제조되는 중합체, 예컨대 삼원중합체, 사원중합체 등이 포함된다.

[0393] "올레핀-기재 중합체", "폴리올레핀", "PO" 등의 용어는 중합된 올레핀 단량체, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 유래하는 단위체를 50 몰%를 초과하여 포함하는 (중합가능 단량체의 총량 기준) 중합체를 의미한다. 대표적인 폴리올레핀에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌 및 이들의 다양한 혼성중합체가 포함된다. 본 개시의 문맥에서, "올레핀-기재 중합체" 등의 용어는 명시적으로 올레핀 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0394] "다중-블록 혼성중합체", "다중-블록 공중합체", "분절화 공중합체" 등의 용어는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 분절 ("블록"으로 지칭)을 포함하는 중합체, 다시 말하면 중합된 에틸렌계 관능기와 관련하여 현수 또는 그라프트되는 방식보다는 말단-대-말단으로 연결되어 있는, 화학적으로 식별되는 단위체를 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직한 구현예에서, 상기 블록들은 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화도의 양, 해당 조성의 중합체에 기인하는 정자(crystallite) 크기, 배열성 (동일배열 또는 교대배열)의 유형 또는 정도, 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 분지화 (장쇄 분지화 또는 과도-분지화 포함)의 양, 균질도 또는 임의의 기타 화학적 또는 물리적 특성에서 다르다. 순차적인 단량체 첨가, 유동성 촉매, 또는 음이온계 중합 기술에 의해 제조되는 공중합체를 포함한 선행 기술의 블록 공중합체에 비해, 본 발명

의 실시예 사용되는 다중-블록 공중합체는 그의 제조에 사용되는 다중 촉매와 조합된 셔틀링제(shuttling agent)(들)의 효과로 인하여 (바람직한 구현예에서), 양 중합체 다분산도 (PDI 또는 Mw/Mn 또는 MWD), 블록 길이 분포, 및/또는 블록 수 분포의 독특한 분포를 특징으로 한다. 대표적인 올레핀 다중-블록 혼성중합체에는 더 다우 케미칼 컴패니 사에 의해 인퓨즈(INFUSE)[™]라는 상표명으로 제조 및 판매되는 올레핀 다중-블록 혼성중합체가 포함된다. 본 개시의 문맥에서, "다중-블록 혼성중합체" 등의 용어는 명시적으로 올레핀-기재 중합체, 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 및 탄성체 고무를 배제한다.

[0395] "에틸렌 다중-블록 공중합체"는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능 공단량체로부터 유래하는 단위체들을 포함하는 다중-블록 공중합체를 의미하며, 여기서 에틸렌 유래 단위체는 하나 이상의 중합체 중 블록 또는 분절의 다수의 중합 단량체 단위체를 구성하는데, 바람직하게는 블록의 90 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95 몰% 이상, 가장 바람직하게는 98 몰% 이상을 구성한다. 총 중합체 중량을 기준으로, 본 발명의 실시예 사용되는 에틸렌 다중-블록 공중합체는 바람직하게는 25 내지 97 %, 더욱 바람직하게는 40 내지 96 %, 한층 더 바람직하게는 55 내지 95 %, 가장 바람직하게는 65 내지 85 %의 에틸렌 함량을 가진다. 본 개시의 문맥에서, "에틸렌 다중-블록 공중합체" 등의 용어는 명시적으로 올레핀-기재 중합체, 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 및 탄성체 고무를 배제한다.

[0396] "에틸렌-기재 중합체" 등의 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 에틸렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준)를 포함하는 중합체를 의미한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 에틸렌-기재 중합체 등의 용어는 명시적으로 에틸렌 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0397] "할로겐화 에틸렌-기재 중합체" 등의 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 에틸렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준)를 포함하며, 중합 에틸렌 단량체의 일부 또는 전체가 할로겐화된 중합체를 의미한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 할로겐화 에틸렌-기재 중합체 등의 용어는 명시적으로 할로겐화 에틸렌 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0398] "에틸렌/α-올레핀 혼성중합체" 등의 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 에틸렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준), 및 1종 이상의 α-올레핀을 포함하는 혼성중합체를 의미한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 등의 용어는 명시적으로 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0399] 본 개시에서 "랜덤 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체" 등의 용어는 중합체와 관련한 업계에서의 그의 사용과 일치하도록 사용되며, 성분(들)이 중합체 사슬을 따라 무작위로 분포되어 있는 에틸렌-기재 혼성중합체를 지칭한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 랜덤 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 등의 용어는 명시적으로 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0400] "프로필렌-기재 중합체" 등의 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 프로필렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준)를 포함하는 중합체를 의미한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 프로필렌-기재 중합체 등의 용어는 명시적으로 프로필렌 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0401] "프로필렌/α-올레핀 혼성중합체" 등의 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 프로필렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준), 및 1종 이상의 α-올레핀을 포함하는 혼성중합체를 의미한다. 본 개시의 문맥에서 사용될 때, 프로필렌/α-올레핀 혼성중합체 등의 용어는 명시적으로 프로필렌/α-올레핀 다중-블록 혼성중합체를 배제한다.

[0402] "프로필렌/에틸렌 혼성중합체"라는 용어 및 유사 용어는 50 몰%를 초과하는 중합 프로필렌 단량체 (중합가능 단량체의 총량 기준)를 포함하며, 혼성중합체 중 나머지는 일부 이상, 예컨대 통상적으로 1 몰% 이상의 중합 에틸렌 단량체를 포함하는 혼성중합체를 의미한다. 본원에서 사용될 때, 이 용어가 프로필렌/에틸렌 다중-블록 혼성중합체를 지칭하는 것은 아니다.

[0403] "폴리디엔-기재 폴리우레탄" 등의 용어는 부분적으로 1종 이상의 이소시아네이트-반응성 기, 예컨대 히드록실 및/또는 아민을 함유하는 폴리디엔으로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다.

[0404] "폴리디올-기재 폴리우레탄" 등의 용어는 부분적으로 2개 이상의 히드록실 기를 함유하는 폴리디올로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다.

[0405] "폴리디엔 디올-기재 폴리우레탄" 등의 용어는 부분적으로 2개 이상의 히드록실 기를 함유하는 폴리디엔으로부터 형성되는 폴리우레탄 중합체를 의미한다.

[0406] 시험 방법

- [0407] 밀도는 미국재료시험협회(American Society for Testing and Materials) (ASTM)의 절차 ASTM D792-00, 방법 B에 따라 측정된다.
- [0408] g/10분의 용융 지수 (I_2)는 ASTM D-1238-04 (버전 C), 조건 190 °C/2.16 kg을 사용하여 측정된다. 표기 " I_{10} "은 ASTM D-1238-04, 조건 190 °C/10.0 kg을 사용하여 측정된 g/10분의 용융 지수를 지칭한다. 표기 " I_{21} "은 ASTM D-1238-04, 조건 190 °C/21.6 kg을 사용하여 측정된 g/10분의 용융 지수를 지칭한다. 폴리에틸렌은 통상적으로 190 °C에서 측정되는 반면, 폴리프로필렌은 통상적으로 230 °C에서 측정된다. MFR은 프로필렌 기재 중합체의 용융 유량을 의미하며, ASTM D-1238 조건 230 °C/2.16 kg을 사용하여 측정된다. 펠레탄™ 중합체를 제외한 해당 중합체를 포함하는 블렌드를 포함한 우레탄 기재 중합체에 있어서, 용융 지수는 ASTM D-1238 조건 190 °C/2.16 kg에 따라 측정된다. 펠레탄™ (펠레탄™ 2102-80A 및 2103-70A)에 있어서, 용융 지수는 ASTM D-1238 조건 190 °C/8.7 kg에 따라 측정된다.
- [0409] 시차 주사 열량계 (DSC)는 RCS 냉각 부속장치 및 자동-샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 수행된다. 50 cc/분의 질소 퍼지 기체 흐름이 사용된다. 샘플을 얇은 필름으로 가압하고, 압력하에 약 175 °C에서 용융시킨 다음, 실온 (25 °C)으로 공기-냉각한다. 다음에, 물질 (3-10 mg)을 3 mm 직경의 디스크로 절단하여, 정밀하게 칭량한 후, 경량 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 위치시킨 다음, 덮어 폐쇄한다(crimped shut). 하기의 온도 프로필에 따라 샘플의 열적 거동을 조사한다. 샘플을 신속하게 180 °C로 가열한 후, 모든 이전의 열적 히스토리를 제거하기 위하여 3분 동안 등온으로 유지한다. 다음에, 10 °C/분의 냉각 속도로 -90 °C까지 샘플을 냉각하고, -90 °C에서 3분 동안 유지한다. 다음에, 샘플을 10 °C/분의 가열 속도로 150 °C까지 가열한다. 냉각 및 2차 가열 곡선을 기록한다.
- [0410] 최대 인장 강도 및 파괴 신장은 ASTM D-638-03에 따라 측정된다. 양 측정은 다이-컷(die-cut) D638-유형 IV 시편으로 23 °C에서 수행된다. 용융 온도 (T_m)는 2차 가열 곡선으로부터 측정된다. 결정화 온도 (T_c)는 1차 냉각 곡선으로부터 측정된다.
- [0411] 표면 장력은 ASTM D2578-04a, 방법 B, 및 DIN 53364 (1986)에 따라 측정된다. 규정된 표면 장력의 유체이며 28 내지 56 mN/m 범위에서 가용한 아르코텍(ARCOTEC) 시험 잉크가 사용된다. 시험은 실온 (23 °C)에서 실행된다.
- [0412] 표면 에너지는 아르코텍™ 시험 잉크 및 로타 엔터프라이즈스(Lotar Enterprises) 사로부터 구입가능한 시험 펜을 사용하여 측정된다. 각 점검의 개시점으로서, 중간 값, 예컨대 38 mN/m (다인/cm)를 가지는 시험 잉크 또는 시험 펜이 적용되어야 한다. 잉크의 선이 액적으로 전환되지 않고 물질의 표면에서 2초 이상 동안 변화없이 유지되는 경우, 물질의 표면 에너지는 유체의 표면 장력 이상이다. 이 경우에는, 다음으로 높은 값, 예컨대 40 mN/m (다인/cm)을 가지는 시험 잉크/시험 펜이 표면에 적용된다. 2초 이내에 유체의 선이 별도의 액적으로 전환되는 점까지, 다음으로 높은 값의 표면 장력을 사용하여 이와 같은 점검이 반복되어야 한다. 이미 개시점 (38 mN/m (다인/cm))에서 유체의 선으로부터 액적이 형성되는 경우, 더 낮은 값의 시험 잉크/시험 펜을 사용하여 점검이 계속되는데, 이것은 금속에서 종종 발생하는 경우이다. 일반적인 한계로서 종종 32 mN/m (다인/cm)이 언급된다. 표면 에너지 수준이 이 값 미만인 경우, 접착성이 저조할 것이며, 이 값 위에서는 접착성이 우수하거나 충분할 것이다.
- [0413] 시트 경도 특성은 ASTM D2240-05에 따라 측정된다. 인장 특성은 ASTM D638-03의 표준 시험 방법에 따라 측정된다.
- [0414] 용융 장력은 괴트페르트 레오텐즈(Goettfert Rheotens) 용융 인장 시험기에서 190 °C의 온도로 선택된 중합체 샘플 상에서 측정된다. 상기 레오텐즈 시험기는 모세관 다이로부터 일정한 속도로 압출되는 용융 스트랜드를 인발하는 2개의 반대 회전 휠로 구성된다. 상기 휠에는 휠이 가속됨에 따른 용융물의 응력 응답을 측정하기 위한 밸런스가 장착된다. 휠을 스트랜드 파열시까지 가속시킨다. 스트랜드를 파괴시킨 힘을 센티뉴톤 (cN)의 용융 장력으로 취한다.
- [0415] RR (VO.1/V100)은 레오메트릭 사이언티픽, 인크.(Rheometric Scientific, Inc.) 사의 ARES (최신 유변학적 팽창 시스템) 동적 기계식 분광기 (DMS)에서 용융 유변학 기술을 사용하여 샘플을 조사함으로써 측정된다. 동적 주파수 모드 및 25 밀리미터 (mm) 직경의 2 mm 간격 평행 판 고정물을 사용하여 190 °C에서 샘플을 조사한다. 8 %의 변형률 및 0.1로부터 100 rad/초로 점증하는 발진 속도를 사용하여, 분석된 주파수 각 10단위마다 5개의 데이터점을 취한다. 20,000 psi (137.9 메가파스칼 (MPa))의 압력에서 1분 동안 180 °C로, 각 샘플 (펠렛 또는 베일(bale) 중 어느 것)을 1/8 인치 (0.049 cm) 두께를 가지는 3 인치 (7.62 센티미터 (cm)) 직경의 플라크로

압축 성형한다. 상기 플라크를 급랭하여 실온으로 냉각 (1분의 기간 동안)한다. 더 큰 플라크의 중심 부분으로부터 "25 mm 플라크"를 절단한다. 다음에, 이 25 mm 직경의 분취물을 190 °C에서 ARES에 삽입하고, 시험 개시에 앞서 5분 동안 평형화시킨다. 산화성 분해를 최소화하기 위하여, 분석 동안 상기 샘플을 질소 분위기하에 유지한다. 데이터 환산 및 조작은 ARES2/A5:RSI 오케스트레이터 윈도즈(Orchestrator Windows) 95 기반의 소프트웨어 패키지에 의해 수행된다. RR은 점도 대 전단 속도 비의 곡선을 측정한다.

[0416] 혼성중합체 무니 점도인, MV (125 °C에서의 ML 1+4)는 ASTM D 1646-04에 따라 측정된다. 가공 유변학 비율인 PRR은 하기의 수식식에 따라 MV 및 RR로부터 계산된다: $PRR = RR + [3.82 - \text{혼성중합체 무니 점도 (125 °C에서의 ML}_{1+4})] \times 0.3$. ML은 무니 라지 로터(Mooney Large Rotor)를 지칭한다. 점도계는 몬산토(Monsanto) MV2000 기기이다.

[0417] 인장 강도 및 신장률은 ASTM D-882-02에 따라 측정된다. 샘플은 압출된 시트였다.

[0418] 유형 C의 인열은 ASTM D-882-02에 따라 측정된다. 샘플은 압출된 시트였다.

[0419] 광택 (60 도)은 ASTM D-2457-03에 따라 측정된다. 샘플은 압출된 시트였다.

[0420] 열 노화 연구. 각 분석을 위하여, 환류 오븐 (린드버그 블루 오븐(Lindberg Blue Oven), 모델 ESP-400C-5, 강제 공기)에서 120 °C로 하기 표 2 또는 3에 기입되어 있는 기간 동안 샘플 (압출 시트)을 열처리하였다. 이와 같은 열처리 후, 샘플을 실온으로 평형화시켰다 (16시간-96시간, ASTM D573, 10.5 참조). 다음에, ASTM D-882-02에 따라 인장 강도 및 신장률을 측정하였다.

[0421] 수증기 투과 시험 (ASTM E 96/E 96M - 05, 임페리얼(Imperial) 방법)을 사용하여 수증기 투과율 (MVT) 및 건조제 방법에 의한 투과율을 측정하였다. 평가를 위한 온도 및 상대 습도는 각각 72 °F 및 50 % 이었다. 비-라미네이트와 필름을 건조제를 포함하는 시험 사발의 개방된 주둥이에 밀봉시키고, 이 조립체를 72 °F 및 50 % 상대 습도의 조절된 분위기 하에 위치시켰다. 주기적인 칭량으로 시편을 통한 건조제로의 수증기 이동 속도를 측정하였다. 13.3의 ASTM E 96/E 96M - 05의 편차에 대하여, 각각 MVT 및 투과율에 측정된 필름 두께를 곱함으로써, 표준화된 MVT 및 투과도 계수를 생성시키는 필름 두께로 MVT 및 투과율을 표준화하였다. 이것은 투과율 및 MVT가 시편의 두께에 직접적으로 관련되며, 필름 제조 공정에서 두께 변이가 야기되기 때문에 수행되었다.

[0422] T_{me} 및 T_{MAX} 의 분석

[0423] 시차 주사 열량법 (DSC)는 반-결정질 중합체의 용융 및 결정화를 조사하는 데에 사용될 수 있는 통상적인 기술이다. DSC 측정의 일반적인 원리 및 반-결정질 중합체를 연구함에 있어서의 DSC의 적용에 대해서는 표준 교재 (예컨대 문헌 [E.A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981])에 기술되어 있다. 본 발명의 소정 혼성중합체는 DSC 곡선에 의해 본질적으로 동일하게 유지되는 T_{me} , 및 혼성중합체 중 불포화 공단량체의 양이 증가함에 따라 감소하는 T_{Max} 를 가지는 것으로 특성화된다. 상기 T_{me} 는 용융이 종료되는 온도를 지칭한다. 상기 T_{Max} 는 최고 용융 온도를 지칭한다.

[0424] 시차 주사 열량법 (DSC) 분석은 TA 인스트루먼츠, 인크(Instruments, Inc)사의 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정된다. DSC의 보정은 하기와 같이 수행된다. 먼저, 알루미늄 DSC 팬에 아무 샘플 없이 -90 °C 내지 290 °C로 DSC를 가동함으로써 기준선을 취득한다. 다음에, 샘플을 180 °C로 가열하고, 10 °C/분의 냉각 속도로 140 °C까지 샘플을 냉각한 후, 이어서 샘플을 140 °C에서 등온으로 1분 동안 유지한 다음, 10 °C/분의 가열 속도로 140 °C 내지 180 °C로 샘플을 가열함으로써, 7 밀리그램의 새로운 인덱스 샘플을 분석한다. 융합 열 및 인덱스 샘플의 용융 개시를, 용융 개시에 대해서는 156.6 °C로부터 0.5 °C 이내인 것으로, 그리고 융합 열에 대해서는 28.71 J/g으로부터 0.5 J/g 이내인 것으로 측정 및 점검한다. 다음에, 새로운 샘플의 소형 액적을 DSC 팬에서 10 °C/분의 냉각 속도로 25 °C로부터 -30 °C까지 냉각함으로써, 탈이온수를 분석한다. 샘플을 -30 °C에서 2분 동안 등온으로 유지한 후, 10 °C/분의 가열 속도로 30 °C까지 가열한다. 용융의 개시를 0 °C로부터 0.5 °C 이내인 것으로 측정 및 점검한다.

[0425] 폴리프로필렌 샘플을 190 °C의 온도에서 얇은 필름으로 가압한다. 약 5 내지 8 mg의 샘플을 칭량하여 DSC 팬에 위치시킨다. 팬 위에 뚜껑을 덮어 폐쇄 분위기를 확보한다. 샘플 팬을 DSC 셀에 위치시키고, 약 100 °C/분의 고속으로 용융 온도를 약 30 °C 초과하는 온도까지 가열한다. 샘플을 이 온도에서 약 3분 동안 유지한다. 다음에, 샘플을 10 °C/분의 속도로 -40 °C까지 냉각한 후, 그 온도에서 3분 동안 등온으로 유지한다. 이어서 샘

플을 10 °C/분의 속도로 완전히 용융될 때까지 가열한다. 생성되는 엔탈피 곡선을 최고 용융 온도, 개시 및 최고 결정화 온도, 융합 열 및 결정화 열, T_{me} , 및 관심이 있는 임의의 기타 DSC 분석에 대하여 분석한다. 또한, 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 61, 24 줄 내지 컬럼 65, 55 줄을 참조하라.

[0426] ^{13}C NMR

^{13}C NMR 분광법은 중합체로의 공단량체 혼입을 측정하는 업계에 알려져 있는 수많은 기술들 중 하나이다. 이 기술의 일 예가 에틸렌/ α -올레핀 공중합체에서의 공단량체 함량의 측정에 대하여 랜달(Randall) (문헌 [Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)])에 기술되어 있다. 올레핀 혼성중합체의 공단량체 함량 측정을 위한 기본적인 절차는 샘플에서의 서로 다른 탄소에 해당하는 피크의 강도가 샘플 중 기여 핵의 총 수에 정비례하는 조건하에서 ^{13}C NMR 스펙트럼을 취득하는 것을 포함한다. 이와 같은 비례성을 확보하기 위한 방법에 대해서는 업계에 잘 알려져 있으며, 펄스 후 이완을 위한 충분한 시간의 제공, 게이팅-디커플링 기술의 사용, 이완제 등을 포함한다. 또한 본원에 참조로써 개재되는 U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 13-15를 참조하라.

피크 또는 피크 군의 상대적 강도는 실제로는 그의 컴퓨터-생성 적분으로부터 취득된다. 스펙트럼의 취득 및 피크의 적분 후, 공단량체와 연관된 피크들이 할당된다. 이와 같은 할당은 알려져 있는 스펙트럼 또는 문헌을 참조하여, 또는 모델 화합물의 합성 및 분석에 의해, 또는 동위원소 표지된 공단량체의 사용에 의해 이루어질 수 있다. 공단량체의 몰%, 예컨대 랜달에 기술되어 있는 바와 같이, 공단량체의 몰 수에 해당하는 적분 대 혼성중합체 중 모든 단량체의 몰 수에 해당하는 적분의 비에 의해 측정될 수 있다.

데이터는 100.4 MHz의 ^{13}C 공명 주파수에 해당하는 배리안 유니티 플러스(Varian UNITY Plus) 400 MHz NMR 분광기를 사용하여 수집된다. 획득 파라미터는 이완제의 존재하에 정량적인 --C 데이터 획득을 확보하도록 선택된다. 상기 데이터는 130 °C로 가열되는 프로브 헤드와 함께 게이팅된 1H 디커플링, 데이터 파일 당 4000 과도전류(transient), 7초의 펄스 반복 지연, 24,200 Hz의 스펙트럼 폭, 및 32 K 데이터점의 파일 크기를 사용하여 획득된다. 샘플은 크롬 아세틸아세토네이트 (이완제) 중 0.025 M인 테트라클로로에탄-d2/오르소디클로로벤젠 50/50 혼합물 대략 3 mL를 10 mm NMR 튜브 중 0.4 g 샘플에 첨가함으로써 제조된다. 튜브의 상부공간(headspace)에는 순수 질소와의 치환에 의해 산소가 퍼지된다. 샘플은 용해된 후, 히트 건에 의해 개시되는 주기적인 환류와 함께 튜브 및 그의 내용물을 150 °C로 가열함으로써 균질화된다. 데이터 수집에 이어서, 화학적 이동은 내부적으로 21.90 ppm에서의 mmmm 펜타드(pentad)로 참조된다.

프로필렌/에틸렌 공중합체에 대하여, 중합체 중 %에틸렌을 계산하는 데에 하기의 절차가 사용된다. 적분 영역은 하기와 같이 측정된다:

표 A

%에틸렌 측정을 위한 적분 영역

영역 명칭	PPM
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	30.4에서의 피크
R	30에서의 피크
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

영역 D는 $D = P - (G-Q)/2$ 로서 계산된다. 영역 E = $R + Q + (G-Q)/2$ 이다.

표 B

영역 D의 계산

$$PPP = (F + A - 0.5 D)/2$$

$$PPE = D$$

$$EPE = C$$

$$EEE = (E - 0.5 G)/2$$

$$PEE = G$$

$$PEP = H$$

물 P = 합계 P 중심의 트라이어드

물 E = 합계 E 중심의 트라이어드

$$\text{물 P} = (B + 2A)/2$$

$$\text{물 E} = (E + G + 0.5B + H)/2$$

[0433]

[0434]

C2 값은, 2가지가 항상 다른 것은 아니지만, 상기 2가지 방법 (트라이어드 합계 및 대수적인 것)의 평균으로 계산된다.

[0435]

위치-에러로 귀결되는 프로필렌 삽입의 물 분율은 14.6 및 15.7 ppm에서 나타나는 2개의 메틸 합계의 2분의 1을 프로필렌에 기인하는 14-22 ppm에서의 전체 메틸로 나누어 계산된다. 위치-에러 피크의 몰%는 물 분획 곱하기 100이다.

[0436]

트라이어드 수준 (mm)에서의 배열성은 mm 트라이어드 (22.70-21.28 ppm), mr 트라이어드 (21.28-20.67 ppm) 및 rr 트라이어드 (20.67-19.74)의 적분으로부터 측정된다. 상기 mm 배열성은 mm 트라이어드의 강도를 mm, mr 및 rr 트라이어드의 합계로 나눔으로써 측정된다. 에틸렌 공단량체에 있어서, mr 영역은 37.5-39 ppm 적분을 차감함으로써 보정된다. mm, mr 및 rr 트라이어드의 영역에 피크를 생성시키는 다른 단량체를 가지는 공중합체에 있어서, 이러한 영역에 대한 적분은 일단 피크가 식별되고 나면, 표준 NMR 기술을 사용하여 방해 피크의 강도를 차감함으로써 유사하게 보정된다. 이것은 예컨대 다양한 수준으로 단량체가 혼입된 일련 공중합체들의 분석에 의해, 문헌 할당에 의해, 동위원소 표지에 의해, 또는 업계에 알려져 있는 기타 수단에 의해 수행될 수 있다.

[0437]

약 14.6 및 약 15.7 ppm에서의 위치-에러에 해당하는 ^{13}C NMR 피크는 프로필렌 단위체의 성장하는 중합체 사슬로의 입체선택성 2,1-삽입 에러의 결과인 것으로 여겨진다. 전형적인 P/E* 중합체에서, 이러한 피크는 대략 동일한 강도의 것이며, 약 0.02 내지 약 7 몰%의 단일중합체 또는 공중합체 사슬로의 프로필렌 삽입을 나타낸다. 일부 구현예에 있어서, 이것은 약 0.005 내지 약 20 몰% 이상의 프로필렌 삽입을 나타낸다. 일반적으로, 더 높은 수준의 위치-에러는 중합체 용점 및 모듈러스의 저하로 이어지는 반면, 더 낮은 수준은 중합체의 더 높은 용점 및 더 높은 모듈러스로 이어진다.

[0438]

온도-상승 용리 분별

[0439]

결정화가능 서열 길이 분포의 측정은 온도-상승 용리 분별 (TREF)에 의해 제조 규모로 수행될 수 있다. 개별 분획의 상대적 질량이 더 연속적인 분포의 산정을 위한 기초로 사용될 수 있다. 문헌 [L. Wild, et al., *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, 20, 441 (1982)]에서는, 샘플의 크기를 소규모화하였으며, 질량 검출기를 추가하여 용리 온도의 함수로서의 분포의 연속 표시를 산출하였다. 이와 같은 소규모화 버전인 분석용 온도-상승 용리 분별 (ATREF)은 분획의 실제 분리와는 관련이 없으나, 분획의 중량 분포를 더욱 정밀하게 측정하는 것과 관련이 있다.

[0440]

TREF가 원래 에틸렌과 고급 α -올레핀의 혼성중합체에 적용되었던 반면, 이것은 프로필렌의 에틸렌 (또는 고급 α -올레핀)과의 혼성중합체의 분석을 위하여 사용될 수도 있다. 프로필렌 혼성중합체의 분석은 순수한 동일배열 폴리프로필렌의 용해 및 결정화를 위한 더 높은 온도를 필요로 하나, 대부분의 중용한 공중합 생성물은 에틸렌의 혼성중합체에서 관찰되는 것과 유사한 온도에서 용리된다. 하기의 표 (표 2)는 프로필렌 공중합체의 분석을 위하여 사용되는 조건의 요약이다. 표기된 것 이외의 TREF를 위한 조건은 문헌 [Wild, et al., *ibid*, and Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25 (1990)]의 것과 일치한다.

표 2

[0441]

TREF를 위하여 사용되는 파라미터	
파라미터	설명
컬럼 유형 및 크기	1.5 cc의 격자간 부피를 가지는 스테인리스 스틸 샷
질량 검출기	2920 cm ⁻¹ 에서의 단일 광선 적외선 검출기
사출 온도	150 °C
온도 조절 장치	GC 오븐
용매	1,2,4-트리클로로벤젠
농도	0.1 내지 0.3 % (중량/중량)
냉각 속도 1	-6.0 °C/분으로 140 °C에서 120 °C로
냉각 속도 2	-0.1 °C/분으로 120 °C에서 44.5 °C로
냉각 속도 3	-0.3 °C/분으로 44.5 °C에서 20 °C로
가열 속도	1.8 °C/분으로 20 °C에서 140 °C로
데이터 획득 속도	12/분

[0442]

TREF로부터 획득된 데이터는 용리 온도의 함수로서 표준화된 중량 분획의 플롯으로 표현된다. 분리 기작은 에틸렌 공중합체의 그것과 유사하기 때문에, 결정화가능 성분 (에틸렌)의 몰 함량이 용리 온도를 결정하는 1차적 요인이다. 프로필렌 공중합체의 경우, 1차적으로 용리 온도를 결정하는 것은 동일배열 프로필렌 단위체의 몰 함량이다. U.S. 특허 6,919,407호의 도 5는 메탈로센 중합체를 사용하여 제조되는 프로필렌/에틸렌 공중합체에 대하여 예상하게 되는 전형적인 유형의 분포, 및 P/E* 공중합체의 실시예를 나타낸 것이다.

[0443]

U.S. 특허 6,919,407호에서 도 5의 메탈로센 곡선의 형상은 균일한 공중합체에 대한 전형적인 것이다. 상기 형상은 고유한 공단량체의 무작위 혼입에 의해 발생된다. 상기 곡선 형상의 현저한 특징은 높은 용리 온도에서의 곡선의 날카로움 또는 가파름에 비해, 낮은 용리 온도에서의 늘어짐(tailing)이다. 이러한 유형의 비대칭을 반영하는 통계치가 비대칭도이다. 하기 수학적 식 1은 이와 같은 비대칭의 척도로서의 비대칭도 지수 S_{ix} 를 수학적으로 나타낸다 (U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 11, 15-23 줄 참조).

수학적 식 1

$$S_{ix} = \{ [w_i \times (T_i - T_{Max})^3] \text{의 합} \}^{1/3} \div \{ [w_i \times (T_i - T_{Max})^2] \text{의 합} \}^{1/2}$$

[0444]

[0445]

상기 T_{Max} 값은 TREF 곡선에서 50 °C 내지 90 °C 사이에 용리되는 가장 큰 중량 분획의 온도로 규정된다. 상기 T_i 및 w_i 는 TREF 분포의 임의의 i번째 분획의, 각각 용리 온도 및 중량 분율이다. 상기 분포는 30 °C를 초과하여 용리되는 곡선의 전체 면적과 관련하여 표준화된 (w_i 의 합계는 100 %와 같음) 것이다. 따라서, 상기 지수는 결정화된 중합체의 형상만을 반영하며, 임의의 비결정화 중합체 (30 °C 이하에서 아직 용액 중에 있는 중합체)는 수학적 식 1에 나타낸 계산에서 배제되어 있다 (U.S. 특허 6,919,407호의 컬럼 9-11 참조).

[0446]

하기의 실시예를 예시하나, 명시적이거나 암시적인 것 어느 것으로도 본 발명을 제한하지는 않는다.

실시예

[0447]

하기 실시예에서는 하기의 중합체들이 사용되었다.

[0448]

0.901 g/cc의 밀도, 및 0.5 g/10분 미만의 용융 지수 (I_2)를 가지는 랜덤 에틸렌/1-부텐 공중합체인 엔게이지™ 7086 또는 ENR 7086.01 (더 다우 케미칼 컴퍼니 사로부터 구입가능).

[0449]

켈레탄™ 2102-80A는 1.18 g/cc의 밀도, 및 190 °C 및 8.7 kg에서 측정하였을 때 4 g/10분의 용융 지수 (I_2)를

가지는 열가소성 폴리우레탄이다 (더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능).

- [0450] TPU-1: -34°C 의 T_g , 0.995 g/cc 의 25°C 에서의 비중, 1711 psi 의 인장 강도, 1의 I_2 , 35 wt%의 경질 분절 함량, 90°C 의 연화점, 및 559 %의 신장률을 가지는 폴리부타디엔 디올 기재 TPU (사르토머 컴패니, 인크. 사로부터 구입가능).
- [0451] 수소화 폴리 bd TPU는 수소화 폴리부타디엔 디올 기재 TPU이다.
- [0452] 에보니 색상 농축액은 아메리캠(Americhem) 사로부터 구입가능하다. ID는 53169-H1-101이다. 운반체 수지는 에스코렌(ESCORENE) AN 13K이다.
- [0453] 푸사본드(Fusabond) MN439D는 MAH-그래프팅 에틸렌/옥텐-1 공중합체이다 (MAH 그래프트-수준은 제조자에 의해 규정된 바와 같이 중간임); 밀도 = 0.87 g/cc , 용융 지수 (I_2) = 1.6 g/10분 (듀폰트(DuPont) 사로부터 구입가능).
- [0454] A. 압출 시트의 형성
- [0455] 표 3에 나타난 바와 같은 본 발명의 조성물로부터 압출 시트를 형성시켰다. 모든 중량%는 조성물의 총 중량 기준이다.
- [0456] 성분들을 개별적으로, 또는 함께 건조 블렌드로 WP-ZSK 트윈 스크류 압출기의 호퍼에 공급하였다. 첨가 양식이 압출 시트의 특성에 영향을 주지는 않았다. 압출기 속도는 대략 500 RPM이었으며, 구역 온도는 하기와 같았다: 구역 1 = 대략 140°C , 구역 2-8 = 대략 170°C . 압출되는 스트랜드를 압출기로부터의 유출시에 펠렛화하여 컴파운딩된 펠렛을 형성시켰다.
- [0457] 상기 컴파운딩 펠렛을 통상적인 고정식 오븐에서 대략 80°C 로 밤새 건조하여 잔류 습기를 제거하였다. 건조된 펠렛을 킬리온(Killion) 압출기 (3 롤 일련)에 공급하여, 두께 20-40 밀의 시트로 압출하였다. 표 2에 사용되는 시트는 20-40 밀의 두께로 압출하였다. 압출기 속도는 대략 75-100 RPM이었으며, 구역 온도는 하기와 같았다: 구역 1 = 180°C , 구역 2-4 = 190°C . 조성물을 20-40 밀의 두께에 폭이 2 피트인 편평 코트-행거 다이를 통하여 80 lb/시간 으로 압출하였다. 이것은 대략 96 s^{-1} (40 밀 두께에 대하여) 및 385 s^{-1} (20 밀 두께에 대하여)의 전단 속도로 귀결되었다. 상기 가공은 비교적 높은 표면 에너지를 가지는 압출 필름을 제공하였다.
- [0458] 각 필름에서 표면 에너지, 열적 안정성, 신장률, 인열 강도 및 광택을 측정하고, 하기 표 3에 기록하였다. 본 발명의 필름 1,3,5 및 6은 우수한 열적 및 기계적 특성에 더하여 우수한 표면 에너지를 가졌다. 5-10 wt%의 폴리디엔 디올 기재 TPU를 사용한 실시예 5 및 6은 높은 표면 에너지를 가졌으며, 열 노화 시험을 통과하였다. 비교하면, 실시예 40-6 (높은 수준의 TPU-1)은 높은 표면 에너지 시험은 통과하였으나, 열 노화 시험은 실패하였다. 각각 높은 수준의 수소화 폴리디엔 디올 기재 TPU를 사용한 실시예 40-1 및 40-2는 열 노화 시험을 통과하였으며, 수소화 TPU 함량이 24-37 wt% 사이일 때 높은 표면 에너지를 가졌다. 그러나, 이들 두 실시예는 고비용인 수소화 폴리디엔 디올 TPU의 높은 함량으로 인하여 고비용의 해결책이다. 실시예 1 및 3의 본 발명 조성물은 덜 비싼 펠레탄 TPU 이외에 5 wt% 만의 수소화 TPU를 상용화제로서 사용하는 저비용의 해결책이다. 실시예 1 및 3은 높은 표면 에너지를 가졌으며, 열 노화 요건을 통과하였다. 비교예 40-7에서 MAH-그래프팅 중합체와 같은 통상적인 상용화제를 사용한 것은 낮은 표면 에너지로 귀결되었다.

표 3

표 3	1	2	3	4	5	6	40-1	40-2	40-6	40-7
ENR 708601	62	62	74	74	62	62	61.74	73.5	61.74	51.74
펠레탄	31	26	19	14	31	26	0	0	0	36.26
2102-80A										
실험용 수산화 폴리 b-d	5	10	5	10	0	0	36.26	24.5	0	0
TPU										
에코니 촉매 농축액	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TPU-1	0	0	0	0	5	10			36.26	
후시로드 483D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
(1 % MAH 그래프트)										
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
표면 에너지 가압	41	32	36	36	44	41	NM	NM	NM	NM
펠레탄										
표면 에너지 압출	38	NM	38	NM	41	NM	35	38	41	32
시트류										
표면 기준 물과/실패 (> 35 다인 - 통과)	통과		통과		통과		통과	통과	통과	실패
120 °C에서의 열 노화										
원래 인장 (MPA)	11		16		12.8		18.6	24.5	9.9	26
72시간	11		18		17		NM	NM	13.8	NM
7일	9		20		17.8		10.3	21.1	15	30.8
14일	NM		NM		NM		17.8	20.5	22.2	27.6
21일	18.22		21.8		20.8		17	19.8	20.9	28
원래 신장률, %	485		550		502		633	646	431	600
72시간	548		647		582		NM	NM	351	NM
7일	380		670		564		NM	702	198	593
14일	NM		NM		NM		687	750	69	548
21일	641		696		573		634	725	5	623
열 노화 통과/실패	통과		통과		통과		통과	통과	실패	통과
다이 C 인열 강도	76.4		80.3		75.2		NM	NM	NM	47.3
밀도, g/cc	0.982		0.956		0.984		0.9372	0.9232	0.9409	0.9854
60 도 광택							6.3	9	3	3.6
광택 통과/실패							실패	실패	통과	통과

표 3에 나타난 바와 같은 본 발명의 조성물은 수성 및 비-수성 분산액에 사용될 수도 있다.

수성 분산액은 본 발명의 조성물과 물을 압출기에서 용융 블렌딩하여 통상적으로 300 nm 부근의 평균 입자 크기를 가지는 안정하고 균일한 분산액을 생성시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 분산액의 고체 함량은 통상적으로 분산액의 총 중량 기준 35 내지 50 중량%이다. 분산제, 예컨대 유니시드(UNICID)TM 350 산 (칼륨염으로 전환된 고체 기준 6 wt%의 합성 C26 카르복실산으로서, 베이커 페트롤라이트(Baker Petrolite) 사로부터 구입가능)이 분산액에 첨가된다. 다음에, 상기 분산액은 주조 필름으로서 이축-배향된 폴리프로필렌 (BOPP) 필름 (또는 접착제를 필요로 할 수 있는 임의의 다른 재료, 예컨대 폴리에스테르, 나일론, 기타 폴리올레핀 등)에 적용되고, 표면 에너지가 측정된다.

본 발명의 조성물은 인조 잔디 (또는 인조 잔디 방적사)를 제공하기 위하여 압출되는 순수 상태 또는 블렌드 중 어느 것의 폴리우레탄에 대한 접착 촉진제로서 사용될 수도 있다.

예를 들면, 본 발명의 조성물은 테이프 압출 라인 상에 압출되어 5배 연신될 수 있다. 다음에, 샘플 테이프는 묽음화 되어 5개의 스트랜드가 서로의 상부에 적층되고, 카펫에 술화(tufted)된 후 인조 잔디 방적사의 묽음을 흉내낼 수 있다. 상기 묽음은 몰드에 유지될 수 있으며, 예컨대 하기 표 4에 나타난 바와 같은 축중합 디올 - 이소시아네이트 블렌드가 몰드 내의 묽음 일 부분으로 주입될 수 있다. 25 °C에서 약 30분 동안 경화한 후, 생성되는 중합체의 샘플이 폴리우레탄에 대한 접착성에 대하여 평가될 수 있다.

표 4

디올 제제

보란올 EP 1900	90 pbw
1,4 BD	10 pbw
실로시브 P3	5 pbw
다브코 33 LV	0.2 pbw
이소시아네이트	
이소네이트 M143 비	40:100

[0464]

[0465]

더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능한 이소네이트(Isonate) M143은 높은 백분율의 순수 디페닐메탄 디이소시아네이트, 및 더 적은 양의 폴리카르보디이미드 부가물을 함유하는 옅은 노랑의 저점도 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트이다.

[0466]

더 다우 케미칼 컴패니 사로부터 구입가능한 보란올(Voranol) EP 1900 폴리올은 에틸렌 옥시드 캡핑을 가지는 프로필렌 옥시드 기재의 분자량 4000인 디올이다.

[0467]

심텍(Shimtek) 사로부터 구입가능한 실로시브(SYLOSIV)® 제올라이트 분말은 1K- 및 2K-폴리우레탄 시스템을 위한 비-독성의 습기 포획제이다.

[0468]

에어 프라덕츠(Air Products) 사로부터 구입가능한 다브코(DABCO) 33 LV는 강력한 다목적 젤라틴 촉매로서, 67 % 디프로필렌 글리콜 중 33 % 결정질 트리에틸렌 디아민이다.

[0469]

따라서, 본 발명의 조성물은 폴리우레탄, 인조 잔디 및 기타 적용분야를 위한 접착 촉진제로서 사용될 수 있으며, 폴리올레핀에 반응성으로 혼입될 수 있는데, 여기서 후자는 인조 잔디 카펫에서 방적사의 슬 고정을 향상시키기 위하여 인조 잔디의 제조에 사용된다.

[0470]

접착성은 중합 혼합물로서 카펫 배면재에 적용되는 폴리우레탄 코팅에 반응성인 관능기를 통하여 촉진된다. 카펫의 배면재 측에서는 술화된 인조 잔디 방적사/테이프의 표면이 노출되며, 거기에 코팅이 적용된다. 접착 촉진제의 농도는 본 발명 조성물 100 %일 수 있으며, 인조 잔디 방적사 적용분야에 사용하기에 적절한 것으로 여겨지는 임의의 폴리에틸렌 또는 프로필렌과의 블렌드로서 본 발명의 조성물 10 %까지 하향 연장될 수 있다.

[0471]

본 발명의 조성물은 더욱 "선수 친화적인" 표면 특성을 생성시킬 목적으로 친수성 인조 잔디 방적사의 제조에 사용될 수도 있다. 특히, 본 발명의 조성물을 사용하여 상용화된 열가소성 폴리우레탄의 폴리에틸렌과의 블렌드가 인조 잔디를 형성시키는 데에 사용될 수 있다.

[0472]

선행 실시예에서 본 발명이 상당히 상세하게 기술되었다 할지라도, 이와 같은 세부사항은 예시를 목적으로 하는 것으로서, 하기 청구항에서 기술되는 바와 같은 본 발명에 대한 제한으로 간주되어서는 안된다. 모든 U.S. 특허 및 허여된 U.S. 특허 출원 또는 공개된 U.S. 특허 출원들은 본 명세서에 참조로써 개재된다.