

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷**C08L 23/08**(11) 공개번호 **특2001-0043690**(43) 공개일자 **2001년05월25일**

(21) 출원번호	10-2000-7012903	(87) 국제공개번호	WO 1999/60060
(22) 출원일자	2000년11월17일	(87) 국제공개일자	1999년11월25일
번역문제출일자	2000년11월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/11031		
(86) 국제출원출원일자	1999년05월18일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메 룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스 위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민 국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩 셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터 어키 트리니다드토바고 우크라이나 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 인도 우간다 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 남아프리카 유고슬라비아 시에라리온 짐바브웨		

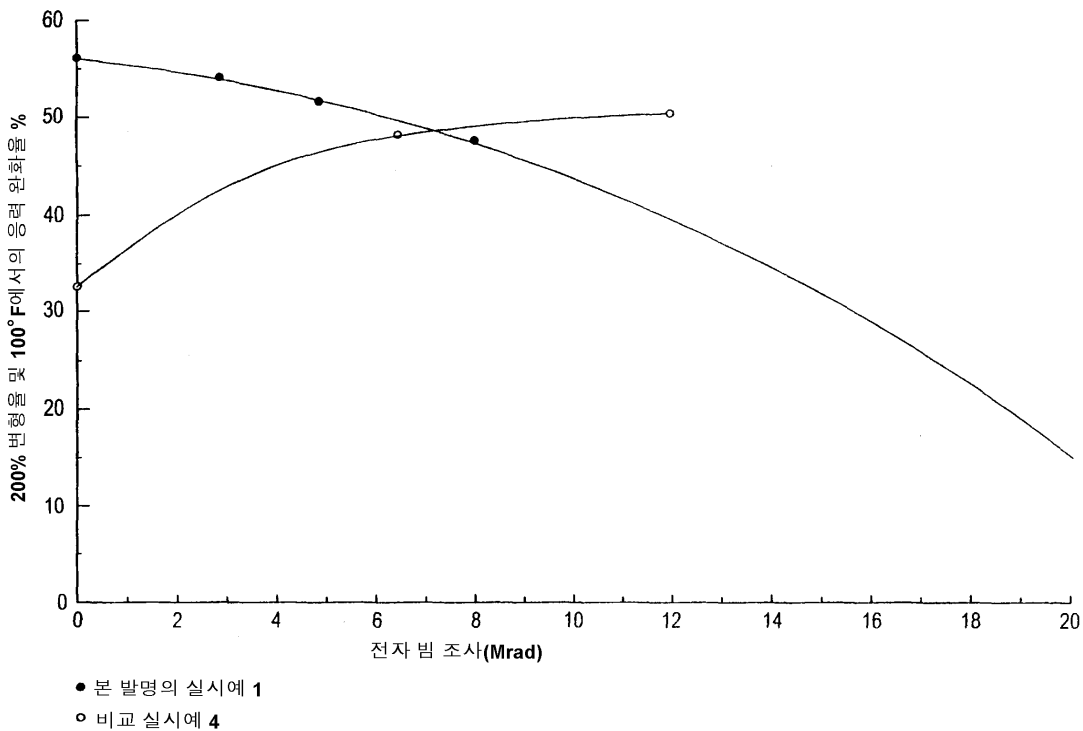
(30) 우선권 주장	60/086,059 1998년05월18일 미국(US)
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 그래햄 이. 테일러 미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030
(72) 발명자	란고르마이클에프 미국텍사스주77566레이크잭슨히아신쓰105 파텔라젠엠 미국텍사스주77566레이크잭슨스칼렛오크114 벤자슨세림 미국텍사스주77025휴스턴타탄라인3839 마틴질엠 미국텍사스주77584피어랜드포츠마우쓰드라이브827 호토이에이치 미국텍사스주77566레이크잭슨오키드코트54 슈락낸시제이 미국텍사스주77566레이크잭슨로즈우드97
(74) 대리인	김창세

심사청구 : 없음**(54) 조사되고 가교결합된 에틸렌 중합체로부터 제조된 승온탄성을 갖는 제품 및 그의 제조 방법****요약**

본 발명은 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 에틸렌 중합체를 포함하는 내열성 탄성 제품 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 승온에서 개선된 탄성을 특징으로 하며 실질적으로 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 균질하게 분지된 에틸렌 중합체를 포함하는 성형 제품(예를 들면, 필름 또는 섬유)에 관한 것이다. 본 발명의 개선된 탄성 제품은, 예를 들면, 약 100 °F(38 °C)의 체온에서 사용되는 개인 위생용 제품 및 일회용 감염-억제 의복과 같이 승온에서 양호한 탄성이 유지되어야 하는 용도에 사용하기에 특히 적합

하다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 에틸렌 중합체를 포함하는, 승온 탄성을 갖는 가교결합된 내열성 탄성 제품, 및 가교결합된 내열성 탄성 제품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 내열성 및 승온에서의 개선된 탄성을 특징으로 하며 실질적으로 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 균질하게 분지된 에틸렌 중합체를 포함하는 성형 제품(예를 들면, 필름 또는 섬유)에 관한 것이다. 본 발명의 개선된 탄성 제품은, 예를 들면, 약 100 °F (38 °C)의 체온에서 사용되는 개인 위생용 제품 및 일회용 감염-억제 의복과 같이 승온에서 우수한 탄성이 유지되어야 하는 용도에 사용하기에 특히 적합하다.

배경기술

예를 들어, 실금자용 패드, 일회용 기저귀, 소아용 속 팬츠, 운동복 및 가구 장식재와 같은 다양한 일회용 및 내구성 제품을 제조하기 위해서는 탁월한 신축성 및 탄성을 갖는 물질이 필요하다. 신축성 및 탄성은 착용자의 신체 또는 제품의 구조에 밀접하게 합치되는 맞음새를 이루도록 작용하는 성능 특성이다. 체온에서 반복되는 사용, 신장 및 수축 동안에 합치되는 맞음새를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 실금자용 제품의 경우, 신축성 및 탄성은 편안함을 보장하고 원치 않는 누출에 대한 보호를 제공하는데 특히 바람직하다.

일회용 제품은 전형적으로 중합체 필름, 섬유, 시트 및 흡수성 물질의 혼합물 뿐 아니라 제조 기술의 조합으로부터 제조된 탄성 복합체 물질이다. 섬유는 스펀 본딩, 용융 취입, 용융 방사 및 연속 필라멘트 권취 기법과 같은 공지된 공정에 의해 제조하는 반면, 필름 및 시트 성형 공정은 전형적으로 공지된 압출 및 공압출 기법, 예를 들면, 취입 필름, 주조 필름, 프로필 압출, 사출 성형, 압출 코팅 및 압출 시트화를 포함한다.

물질은 편향력의 적용 후에 높은 탄성 회복율%(즉, 낮은 영구 고정율%)를 갖는 경우 전형적으로 탄성인 것으로 규정된다. 이상적으로, 탄성 물질은 세가지 중요한 성질, 즉, 낮은 영구 고정율%, 변형시의 낮은 응력 또는 하중, 및 낮은 응력 또는 하중 완화율%의 조합에 의해 특징지어진다. 즉, (1) 물질을 신장시키기 위한 낮은 응력 또는 하중 필요조건이 있어야 하고, (2) 일단 물질이 신장되면 응력의 완화 또는 하중해제(unloading)가 거의 또는 전혀 없어야 하고, (3) 신장, 편향 또는 변형이 중지된 후 원래 치수로의 완전한 회복 또는 높은 회복율이 있어야 한다.

라이크라(Lycra)(스판덱스)는 우수한 탄성을 나타내는 것으로 알려진 분할된 폴리우레탄 탄성 물질이다. 그러나, 라이크라는 많은 용도에 있어 비용상 대단히 비싼 경향이 있다. 또한, 라이크라 유사 천연 고무는 특히 수분의 존재하에서 오존, 염소 및 고온에 대해 환경상 불량한 내성을 나타내는 경향이 있다.

문헌 [Ferdinand Rodriguez, Principles of Polymer Systems, McGraw-Hill, 242-243(1982)]에서 고찰한 바와 같이, 천연 고무는 일반적으로 가교결합도의 증가에 따라 파단점 연신율에 감소를 나타낸다. 또한, 높은 가교결합도에서는, 천연 고무에 있어서 파단점 응력조차 감소될 수 있다.

하나 이상의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체를 포함하는 필름, 스트립, 피막, 리본 및 시트와 같은 탄성 물질들이 오비제스키(Obijeski) 등의 미국 특허 제 5,472,775 호에 개시되어 있다. 그러나, 미국 특허 제

5,472,775 호는 상기 물질들의 승온에서(즉, 실온보다 높은 온도에서)의 성능은 개시하고 있지 않다.

WO 94/25647 호(나이트(Knight) 등)는 균질하게 분지된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체로부터 제조된 탄성 섬유 및 직물을 개시하고 있다. 상기 섬유는 100% 변형율에서 50% 이상의 회복율(즉, 50% 이하의 영구 고정율)을 갖는다고 한다. 그러나, WO 94/25647 호에는 승온에서의 상기 섬유들의 탄성에 관한 개시 내용도 없으며, 고온에 대한 내성에 관한 개시 내용도 없다.

다베이(Davey) 등의 미국 특허 제 5,322,728 호는 단일 부위 촉매화된 에틸렌 중합체로 이루어진 탄성 섬유를 개시하고 있다. 그러나, 중합체들은 경화되거나, 조사되거나 가교결합되지 않았으므로, 불량한 승온 탄성을 나타내는 것으로 생각된다.

WO 95/29197 호(펜폴드(Penfold) 등)는 와이어 및 케이블 피복재, 틸마개 재료 및 섬유에 사용하기에 유용한 경화성의, 실란-그래프트된 실질적으로 에틸렌 중합체를 개시하고 있다. WO 95/29197 호는 0.868 내지 0.870 g/cm³의 밀도를 갖는 실란-그래프트된 실질적으로 에틸렌 중합체를 포함하는 섬유를 포함한 예를 보고하고 있다. 상기 예의 섬유는 승온에서 개선된 탄성 회복율을 나타내는 것으로 나와 있으나, 승온에서의 응력 또는 하중 완화 성능 %에 관한 개시 내용은 없다.

리드(Reed) 등의 미국 특허 제 5,324,576 호는 바람직하게는 0.9 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는, 조사 가교결합된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 미세섬유의 탄성 부직포 웹을 개시하고 있다. 미국 특허 제 5,324,576 호에 보고된 예는 전자 빔이 조사되는, 0.871 g/cm³ 이상의 중합체 밀도를 갖는 에틸렌 중합체를 포함한다. 그러나, 리드 등은 승온에서의 상기 조사된 중합체들의 탄성 성능에 관한 개시 내용은 제공하지 않았다.

커츠(Kurtz) 등의 미국 특허 제 5,525,257 호는 지글러(Ziegler) 촉매화된 선형 저밀도 에틸렌 중합체의 2 메가래드(megarad) 미만의 낮은 조사 수준이 측정가능한 결화를 야기하지 않고 개선된 신축성 및 기포 안정성을 제공함을 개시하고 있다.

베네딕(Benedyk) 등의 미국 특허 제 4,425,393 호는 0.5 내지 3 밀(약 1 내지 약 37 데니어) 범위의 직경을 갖는 낮은 모듈러스의 섬유를 개시하고 있다.

하디(Hardy) 등의 캐나다 특허 제 935,598 호는 섬유가 장력하에 있는 동안 후-연신되고(신장) 가교결합되는, 다양한 에틸렌 중합체로 이루어진 탄성 섬유를 개시하고 있다.

와렌(Warren)의 미국 특허 제 4,957,790 호는 제조 동안 증가된 배향율을 갖는 열-수축성의 선형 저밀도 폴리에틸렌 필름을 제조하기 위한 프로-래드(pro-rad) 화합물 및 조사의 이용을 개시하고 있다. 상기 특허에 제공된 예에서, 와렌은 0.905 g/cm³ 이상의 밀도를 갖는 지글러 촉매화된 에틸렌 중합체를 사용하고 있다.

경화성의, 조사되고/되거나 가교결합된 에틸렌 중합체를 포함하는 제품을 포함하여, 탄성 에틸렌 중합체 제품에 관한 다양한 개시 내용들이 있음에도 불구하고, 승온, 특히 약 100 °F의 인간 체온에서 우수한 내열성 및 탄성을 갖는 비용-효과적인 탄성 제품에 대한 요구가 현재 존재한다. 승온에서 우수한 탄성을 갖는 탄성 제품을 제조하는 방법에 대한 요구도 또한 존재한다. 본 발명자들은 상기 목적 및 기타 목적들이 본원에 기술된 본 발명에 의해 완전히 충족될 수 있음을 발견하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2 및 비교예 3, 4 및 5에 대한 23 °C에서의 응력 완화율 % 대 전자 빔 방사선의 메가래드의 플롯이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2 및 비교예 3, 4 및 5에 대한 23 °C에서의 영구 고정율 % 대 전자 빔 방사선의 메가래드의 플롯이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 4에 대한 38 °C에서의 응력 완화율 % 대 전자 빔 방사선의 메가래드의 플롯이다.

도 4는 본 발명의 실시예 6 및 비교예 7 사이의 응력-변형 비교이다.

도 5는 본 발명의 실시예 6에 대한 탄성 회복율 %(고정 연신율 %로서) 대 연신율 %(변형)의 플롯이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 중합체가 0.89 g/cm³ 미만, 특히는 0.87 g/cm³ 미만, 가장 특히는 0.865 g/cm³ 이하의 중합체 밀도 (또는 23 °C에서, 26 중량% 미만, 특히는 12 중량% 미만, 가장 특히는 8.5 중량% 이하의 시차 주사 열량계(DSC) 결정도)를 갖는 것을 특징으로 하는, 실질적으로 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 에틸렌 중합체를 포함하는 탄성 제품을 발견하였다. 이들 신규 제품은 실온 및 승온에서 탁월한 탄성을 나타낸다.

본 발명의 광범위한 측면은 하나 이상의 다른 단량체와 상호중합되고 하기 특성을 가짐을 특징으로 하는 에틸렌의 에틸렌 상호중합체(interpolymer)를 포함하는, 내열성의, 성형 경화되거나, 조사되거나 가교결합된 제품을 제공한다:

(a) 성형되거나, 경화되거나, 조사되거나 가교결합되기 전에 0.89 g/cm³ 미만의 중합체 밀도, 또는 시차 주사 열량계를 사용하여 측정할 때, 26 중량% 미만의 23 °C에서의 DSC 결정도; 및

(b) 용융방적 섬유 형태에서, 하기 수학적 1에 대해 0.75 미만의 값:

$$\text{Abs}[\Delta E/E_0] + \text{Abs}[\Delta T/T_0]$$

상기 식에서,

ΔE 및 ΔT 는 500 mm/분의 크로스헤드 속도 및 10.2 cm 게이지 길이에서 인스트론(Instron) 장력계를 사용하여 측정할 때의 응력-변형 플롯 및 5개 섬유 샘플의 4회 반복된 평균으로부터 취하며;

ΔE 는 0.4 g/데니어의 파단응력에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체 사이의 연신율 % 차이이고;

E_0 는 0.4 g/데니어의 파단응력에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 연신율 %이고;

ΔT 는 300%의 연신율에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 중합체 사이의 파단응력(g/데니어)의 차이이며;

T_0 는 300% 연신율에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 파단응력(g/데니어)이고;

Abs는 절대 값을 나타낸다.

본 발명의 또 다른 측면은 상호중합체가 다음 특성을 가짐을 특징으로 하는, 하나 이상의 다른 단량체와 상호 중합된 에틸렌을 포함하는, 내열성의, 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 탄성 섬유이다:

(a) 성형되거나, 경화되거나, 조사되거나 가교결합되기 전에 0.89 g/cm³ 미만의 중합체 밀도, 또는 시차 주사 열량계를 사용하여 측정할 때, 26 중량% 미만의 23 °C에서의 DSC 결정도; 및

(b) 용융방적 섬유 형태에서, 하기 수학적 1에 대해 0.75 미만의 값:

수학적 1

$$\text{Abs}[\Delta E/E_0] + \text{Abs}[\Delta T/T_0]$$

상기 식에서,

ΔE 및 ΔT 는 500 mm/분의 크로스헤드 속도 및 10.2 cm 게이지 길이에서 인스트론 장력계를 사용하여 측정할 때의 응력-변형 플롯 및 5개 섬유 샘플의 4회 반복된 평균으로부터 취하며;

ΔE 는 0.4 g/데니어의 파단응력에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체 사이의 연신율 % 차이이고;

E_0 는 0.4 g/데니어의 파단응력에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 연신율 %이고;

ΔT 는 300%의 연신율에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 중합체 사이의 파단응력(g/데니어)의 차이이며;

T_0 는 300% 연신율에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 파단응력(g/데니어)이고;

Abs는 절대 값을 나타낸다.

본 발명의 세 번째 측면은 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 에틸렌 상호중합체를 하나 이상 포함하는 내열성의 성형 탄성 제품으로, 이때 상기 상호중합체는 하나 이상의 다른 단량체와 상호중합된 에틸렌을 포함하고 다음 특성을 가짐을 특징으로 한다:

(a) 성형되거나, 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합되기 전에 0.87 g/cm³ 미만의 중합체 밀도;

(b) 성형되거나, 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 후에 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 23 °C 및 200% 변형율에서 60 미만의 영구 고정율%;

(c) 성형되거나, 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 후에 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 23 °C 및 200% 변형율에서 25 이하의 응력 완화율%; 및

(d) 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 38 °C 및 200% 변형율에서 55 이하의 응력 완화율%.

본 발명의 네 번째 측면은

(a) 0.87 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 상호중합체를 제공하고;

(b) 상호중합체로부터 제품을 제조하고;

(c) 제조 후에, 제품을 열 또는 이온화 방사선 또는 둘 다에 적용하는 단계를 포함하는, 탄성 제품을 제조하는 방법이다.

본 발명의 다섯 번째 측면은

(a) 0.87 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 상호중합체를 제공하고;

(b) 상호중합체에 프로-래드 가교결합 첨가제를 혼입하고;

(c) 상호중합체로부터 제품을 제조하고;

(d) 제조 후에, 제품을 열 또는 이온화 방사선 또는 둘 다에 적용하는 단계를 포함하는, 탄성 제품을 제조하는 방법이다.

바람직하게, 상기 제품은 압출 기법(즉, 상기 방법은 상호중합체를 용융시키는 것으로 구성된다)을 이용하여 제조한다. 적합한 압출 기법으로는 섬유 용융 방사, 섬유 용융 취입, 필름 취입, 주조 필름, 사출 성형 또는 회전성형 기법이 포함되나 이로 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 압출물, 필라멘트, 웹 또는 일부분을 추가의 가열 또는 이온화 방사선에 적용하기 전에 냉각시키거나 또는 주위 온도로 급냉시킨다(즉, 충분히 고형화시킨다).

본 발명의 바람직한 태양에서, 에틸렌 중합체는 균질하게 분지된 에틸렌 중합체, 특히 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체이다. 또 다른 바람직한 태양에서, 이온화 방사선은 전자 빔 조사에 의해 제공된다. 본 발명자들은(천연 고무와 달리) 경화, 조사 또는 가교결합(증가된 가교결합 밀도)이 0.89 g/cm^3 미만의 중합체 밀도를 갖는 균질하게 분지된 에틸렌 중합체에 있어 파단점 연신율 또는 파단점 응력을 감소시키지 않으며, 경화되거나 조사되거나 또는 가교결합된 균질하게 분지된 에틸렌 중합체 제품(특히 섬유)은 실질적으로 개선된 내열성을 나타냄을 발견하였다.

본 발명자들은 경화시키거나 조사하거나 또는 가교결합시키는 경우 완전히 예기치 못한 탄성 성능 결과를 제공하는 에틸렌 중합체의 부집합이 존재함을 또한 발견하였다. 특히, 본 발명자들은 0.87 g/cm^3 이상 및 미만의 광범위한 중합체 밀도에 대해, 경화, 조사 또는 가교결합이 영구 고정율 성능을 현저하게 감소시키며(즉, 탄성 또는 탄성 회복율을 개선시키고) 주위 응력 또는 하중 완화율 성능에 어떤 실질적인 영향도 갖지 않음을 밝혀내었다. 그러나, 0.87 g/cm^3 이상의 밀도를 갖는 중합체의 경우 승온에서의 응력 또는 하중 완화율에 불리하게 영향을 미치거나(즉, 증가시키거나) 또는 어떤 영향도 미치지 않는 경향이 있지만, 놀랍게도 경화, 조사 및 가교결합은 0.87 g/cm^3 미만의 중합체 밀도 또는 12 중량% 미만의 23 °C에서의 DSC 결정도를 갖는 에틸렌 상호중합체의 승온 응력 또는 하중 완화율 성능을 감소시킨다(즉, 개선시킨다). 즉, 경화, 조사 또는 가교결합은 탁월한 승온 응력 완화 특성을 가짐을 특징으로 하는 탄성 물질 및 제품을 제공하기 위한 효과적인 수단이 다.

조사 또는 가교결합에 대한 현저히 상이한 반응은 그 자체로 놀라울 뿐 아니라, 상기 결과는 또한 다른 이유로도 놀랍다. 예를 들면, 상기 결과는 0.87 g/cm^3 의 밀도에서 에틸렌 중합체가 이미 실질적으로 비결정성이기 때문에 놀랍고 예기치 못한 것이다. 즉, 경화, 조사 또는 가교결합에 기인하는 탄성 성능에서의 교차 또는 변화는 통상적으로 중합체의 비결정성에 관련되는 것으로 예상되나; 21 37 C.F.R. § § 177.1520 (d) (3) (ii)에 기재된 식품 의약품국(Food and Drug Administration, FDA) 시험 방법에 따라 측정된, 50 °C에서의 핵산 추출 데이터에 따르면, 에틸렌 중합체는 0.89 g/cm^3 이하의 밀도에서 실질적으로 비결정성이다. 비결정성 또는 결정도에 상기 작은 차이가 주어질 때, 조사 또는 가교결합에 대한 반응에서의 현저한 탄성의 차이는 단순히 통상적으로 예상할 수 없는 것이다.

따라서, 본 발명의 성형 탄성 제품은 종래의 탄성 물질, 예를 들면, 천연 고무 및 스팅덱스에 비해 파단점 응력, 연신율, 탄성 회복율, 염소 및 방향족/극성 용매 내성, 내습성, 가열 노화 및 탁월한 고온 기계적 성능과 같은 성질들의 우수한 조합을 나타낸다.

본원에 사용된 바와 같은 "탄성"이란 용어는 200% 변형율에서 60% 미만, 특히 25% 이하의 영구 고정율(즉, 특히 87.5% 이상의 회복율)을 가지며, 그의 이완된, 비신장된 길이보다 150% 이상 큰 신장되고 편향된 길이까지 신축가능한 물질을 말한다. 탄성 물질은 또한 당해 분야에서 "탄성체" 및 "탄성체성"으로도 지칭된다.

본원에서 사용된 바와 같은 "비탄성"이란 용어는 본원에 정의된 바와 같은 탄성이 아닌 물질 또는 제품을 의미한다(즉, 물질 또는 제품은 25보다 큰 영구 고정율 %를 갖는다).

탄성 물질 및 제품으로는 경화되거나 조사되거나 또는 가교결합된 제품 또는 에틸렌 상호중합체 또는 둘 다, 및 경화되고 조사되고/되거나 가교결합된 에틸렌 상호중합체로 이루어진 섬유, 필름, 스트립, 테이프, 리본, 시트, 피막 및 주조물이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. 바람직한 탄성 제품은 섬유 및 필름이다.

본원에서 사용된 바와 같은 "조사된"이란 용어는 에틸렌 중합체, 성형 에틸렌 상호중합체, 또는 에틸렌 중합체로 이루어진 제품을, 크실렌 추출물 %가 측정가능할 정도로 감소되었는지(즉, 불용성 겔이 증가되었는지) 여부에 관계 없이 3 메가래드 이상(또는 그의 동등량)의 방사선 조사량에 적용하였음을 의미한다. 즉, 조사로부터는 충분한 가교결합이 이루어지지 않을 수도 있다.

본원에서 사용된 바와 같은 "가교결합된" 및 "실질적으로 가교결합된"이란 용어는 에틸렌 중합체, 성형 에틸렌 상호중합체, 또는 에틸렌 중합체로 이루어진 제품이 70 중량% 이하의 크실렌 추출물(즉, 30 중량% 이상의 겔 함량), 바람직하게는 40 중량% 이하의 크실렌 추출물(즉, 60 중량% 이상의 겔 함량)을 가짐을(이때, 크실렌 추출물(및 겔 함량)은 ASTM D-2765에 따라 측정한다) 특징으로 함을 의미한다.

본원에서 사용된 바와 같은 "경화된" 및 "실질적으로 경화된"이란 용어는 에틸렌 상호중합체, 성형 에틸렌 상호중합체, 또는 에틸렌 상호중합체로 이루어진 제품을 가교결합을 유도하는 처리에 적용하거나 노출시켰음을 의미한다. 본원에서 사용된 바와 같은 용어들은 그래프트된 실란을 포함하는 에틸렌 상호중합체에 관한 것이다.

본원에서 사용된 바와 같은 "경화성" 및 "가교결합성"이란 용어는 에틸렌 상호중합체, 성형 에틸렌 상호중합체, 또는 에틸렌 상호중합체로 이루어진 제품이 가교결합되지 않고 가교결합을 유도하는 처리에 적용되거나 노출되지 않았지만, 에틸렌 상호중합체, 성형 에틸렌 상호중합체, 또는 에틸렌 상호중합체로 이루어진 제품이 상기 처리에 적용되거나 노출될 때 가교결합을 수행할 첨가제(들) 또는 작용기를 포함함을 의미한다.

본 발명의 실시예에 있어서, 경화, 조사 또는 가교결합은 가교결합 촉매의 존재 또는 부재하에, 전자-빔 조사,

베타 입자 조사, 감마선 조사, 코로나 조사, 퍼옥사이드, 알릴 화합물 및 UV 조사를 포함하여(이로 제한되지는 않는다), 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 달성할 수 있다. 전자-빔 조사가 바람직하다.

100 keV 이상 및 5 kw 이상의 조사량을 갖는 적합한 전자-빔 조사 장치는 에너지 서비스, 인코포레이티드(Energy Services, Inc.; 메사추세츠 월링톤 소재)에서 시판한다.

본원에서 사용된 바와 같은 "프로-래드 첨가제"란 용어는 에틸렌 상호중합체의 통상적인 제조 또는 가공 중에는 활성화되지 않지만, 통상적인 제조 또는 가공 온도보다 충분히 높은 온도(열) 또는 이온화 에너지(또는 둘 다)의 적용에 의해 활성화되어 다소의 측정가능한 겔화, 또는 바람직하게는 실질적인 가교결합을 수행할 수 있는 화합물을 의미한다.

본원에서 사용된 바와 같은 "호모필(homofil)"이란 용어는 단일 중합체 영역 또는 대역을 가지며 어떤 다른 별개의 중합체 영역(이성분 섬유와 같이)을 갖지 않는 섬유를 말한다.

본원에서 "용융취입"이란 용어는 용융된 열가소성 중합체 조성물을 다수의 미세한, 통상적으로 원형의 다이 모세관을 통해, 실 또는 필라멘트를 감소된 직경으로 가늘어지게 하는 작용을 하는 수렴 고속 기체 스트림(예를 들면, 공기) 중에 용융된 실 또는 필라멘트로서 압출시켜 제조된 섬유를 지칭하는 통상적인 의미로 사용된다. 그런 후에, 필라멘트 또는 실은 고속 기체 스트림에 의해 운반되어 수거되는 표면위에 침착되어 일반적으로 10 μ m 미만의 평균 직경을 갖는, 불규칙적으로 분산된 용융취입 섬유의 웹을 형성한다.

본원에서 "스펀본드"란 용어는 용융된 열가소성 중합체 조성물을 압출 필라멘트의 직경을 갖는 방사구의 다수의 미세한, 통상적으로 원형의 다이 모세관을 통해 필라멘트로서 압출시킨 다음, 신속히 감소시킨 후, 필라멘트를 수거 표면 위에 침착시켜 일반적으로 7 내지 30 μ m의 평균 직경을 갖는, 불규칙하게 분산된 스펠본드 섬유의 웹을 형성시켜 제조된 섬유를 지칭하는 통상적인 의미로 사용된다.

본원에서 사용된 바와 같은 "부직포"란 용어는 통상적인 의미에서 불규칙하게 사이에 삽입되거나 편직물의 경우에서와 동일한 방식이 아닌 개개의 섬유 또는 실의 구조를 갖는 웹 또는 직물을 의미한다. 본 발명의 탄성 섬유는 부직포 뿐 아니라 비탄성 물질과 함께 탄성 부직포를 포함하는 복합 구조물을 제조하는데 사용될 수 있다.

"결합된"이란 용어는 별도의 압출기로부터 압출되지만 함께 용융취입되거나 방적되어 하나의 섬유를 형성하는 2개 이상의 중합체로부터 제조된 섬유를 말한다. 결합된 섬유는 때때로 당해 분야에서 다성분 또는 이성분 섬유로 지칭된다. 중합체는 통상적으로 서로 다르지만 결합된 섬유는 일성분 섬유일 수도 있다. 중합체는 결합된 섬유의 횡단면을 가로질러 실질적으로 일정하게 배치된 별개의 대역에 배열되며, 결합된 섬유의 길이를 따라 연속적으로 연장된다. 결합된 섬유의 구조는, 예를 들면, 외피/코어 배열(여기서, 하나의 중합체가 다른 중합체로 둘러싸인다), 나란한 배열, 파이형 배열 또는 "바다 중의 섬"의 배열일 수 있다. 결합된 섬유는 카네코(Kaneko) 등의 미국 특허 제 5,108,820 호; 스트랙(Strack) 등의 미국 특허 제 5,336,552 호; 및 파이크(Pike) 등의 미국 특허 제 5,382,400 호에 기술되어 있다. 본 발명의 탄성 섬유는, 예를 들면, 코어 또는 외피 또는 둘 다의 결합된 구조일 수 있다.

조사되거나 경화되거나 가교결합될 에틸렌 상호중합체는 ASTM D792에 따라 측정할 때, 0.89 g/cm³ 미만, 바람직하게는 0.87 g/cm³ 미만, 보다 바람직하게는 0.865 g/cm³ 이하, 특히는 0.865 내지 0.855 g/cm³ 범위의, 23 °C에서의 밀도를 갖는다. 0.89 g/cm³보다 높은 밀도에서는, 목적하는 개선된 고온 탄성 성능(특히, 낮은 응력 또는 하중 완화율 %)이 얻어지지 않는다. 0.855 g/cm³ 미만의 밀도는 그의 낮은 파단응력, 매우 낮은 융점 및 예비-가교중합 처리 문제(블로킹 및 두께)로 인해 바람직하지 않다.

바람직하게, 에틸렌 상호중합체는 26 중량% 미만, 바람직하게는 12 중량% 미만, 보다 바람직하게는 8.5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 6 중량% 이하의 DSC 결정도를 갖는 것을 특징으로 한다.

바람직하게, 에틸렌 상호중합체는 ASTM D-1238, 190 °C/2.16 kg의 조건에 따라 측정할 때, 50 g/10 분 미만, 보다 바람직하게는 10 g/10 분 미만의 용융 지수(I₂)를 갖는 것을 특징으로 한다.

용융방적 섬유 형태에 있어, 본 발명의 조사되거나 경화되거나 또는 가교결합된 에틸렌 중합체는 일반적으로 하기 수학적 1에 대해 0.75 미만, 바람직하게는 0.6 미만, 보다 바람직하게는 0.5 미만의 값을 갖는다:

수학적 1

$$\text{Abs}[\Delta E/E_0] + \text{Abs}[\Delta T/T_0]$$

본 발명의 조사되거나 경화되거나 또는 가교결합된 에틸렌 중합체 (및 그로부터 제조된 제품)은 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때, 23 °C에서 60 미만, 바람직하게는 23 °C에서 25 이하의 영구 고정율 %, 보다 바람직하게는 23 °C 및 38 °C 및 200% 변형율에서 20 이하, 가장 바람직하게는 15 이하의 영구 고정율 %; 또는 바람직하게는 23 °C 및 100% 변형율에서 25 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 가장 바람직하게는 15 이하의 고정 연신율 %를 가짐을 특징으로 한다.

본 발명의 조사되거나 경화되거나 가교결합된 에틸렌 중합체 (및 그로부터 제조된 제품)은 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때, 23 °C 및 200% 변형율에서 25 이하의 응력 완화율 %, 및 38 °C 및 200% 변형율에서 55 이하, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 가장 바람직하게는 20 이하의 응력 완화율 %를 가짐을 특징으로 한다.

조사는 고 에너지, 이온화 전자, 자외선, X-선, 감마선 및 베타 입자 및 그의 조합의 사용에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게, 전자는 70 메가래드 이하의 조사량으로 사용한다. 조사 공급원은 목적하는 조사량을 공급할 수 있는 동력 출력 하에 150 kV 내지 6 MV의 범위에서 운전되는 임의의 전자 빔 발생기일 수 있다. 전압은 적절한 수준으로 조정될 수 있는데, 예를 들면, 100,000, 300,000, 1,000,000 또는 2,000,000 또는 3,000,000 또는 6,000,000 또는 그보다 높거나 낮을 수 있다. 중합체 물질을 조사하기 위한 많은 다른 장

치들이 당해 분야에 공지되어 있다. 조사는 통상적으로 3 내지 35 메가래드, 바람직하게는 8 내지 20 메가래드의 조사량에서 수행된다. 또한, 조사는 편리하게 실온에서 수행될 수 있지만, 보다 높거나 낮은 온도, 예를 들면, 0 내지 60 °C도 또한 이용할 수 있다. 바람직하게, 조사는 제품의 성형 또는 제조 후에 수행된다. 또한, 바람직한 태양에서, 프로-래드 첨가제가 혼합된 에틸렌 상호중합체는 8 내지 20 메가래드에서 전자 빔 방사선으로 조사한다.

가교결합은 가교결합 촉매를 사용하여 촉진될 수 있으며, 상기 기능을 제공할 어떤 촉매도 사용할 수 있다. 적합한 촉매로는 일반적으로 유기 염기, 카복실산, 및 유기 티타네이트 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착체 또는 카복실레이트를 포함하여 유기금속 화합물이 포함된다. 디부틸주석디아세테이트, 디옥틸주석말리에이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥토에이트, 아세트산 제 1 주석, 옥토산 제 1 주석, 납 나프테네이트, 아연 카프릴레이트 및 코발트 나프테네이트, 주석 카복실레이트, 특히 디부틸주석디라우레이트 및 디옥틸주석말리에이트가 본 발명에 특히 효과적이다. 촉매 (또는 촉매 혼합물)은 촉매 량, 전형적으로 0.015 내지 0.035 phr의 양으로 존재한다.

대표적인 프로-래드 첨가제로는 아조 화합물, 유기 퍼옥사이드 및 다작용성 비닐 또는 알릴 화합물, 예를 들면, 트리알릴 시아누레이드, 트리알릴 이소시아누레이드, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 글루타르알데하이드, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 말리에이트, 디프로파길 말리에이트, 디프로파길 모노알릴 시아누레이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(3급-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥사이드, 3급-부틸 퍼아세테이트, 아조비스이소부틸 니트라이드 및 그의 혼합물이 포함된다, 이로 제한되는 것이 바람직하다. 바람직하게, 본 발명에 사용하기에 바람직한 프로-래드 첨가제는 C=C, C=N 또는 C=O와 같은 다작용성(즉, 적어도 이작용성) 잔기를 갖는 화합물이다.

하나 이상의 프로-래드 첨가제를 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로 에틸렌 상호중합체에 도입시킬 수 있다. 그러나, 프로-래드 첨가제(들)은 에틸렌 상호중합체와 같거나 다른 염기 수지를 포함하는 마스터 배치 농축물을 통해 도입하는 것이 바람직하다. 바람직하게, 마스터 배치용 프로-래드 첨가제 농도는 비교적 높다, 예를 들면, 25 중량%(농축물의 총 중량 기준)이다.

하나 이상의 프로-래드 첨가제를 임의의 효과적인 양으로 에틸렌 중합체에 도입한다. 바람직하게는, 하나 이상의 프로-래드 첨가제 도입량은 (에틸렌 상호중합체의 총 중량을 기준으로) 0.001 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.005 내지 2.5 중량%, 가장 바람직하게는 0.015 내지 1 중량%이다.

본원에서 사용된 바와 같이, "중합체"란 용어는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합시켜 제조된 중합체성 화합물을 말한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 일반적인 용어 "중합체"는 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원중합체" 뿐 아니라 "상호중합체"를 포함한다.

본원에서 사용된 바와 같은 "상호중합체"란 용어는 2개 이상의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 말한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 일반적 용어 "상호중합체"는 용어 "공중합체"(통상적으로 2개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 사용된다) 뿐 아니라 용어 "삼원중합체"(통상적으로 3개의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하기 위해 사용된다)를 포함한다.

본원에서 "균질하게 분지된 에틸렌 중합체"란 용어는 통상적인 의미에서 공단량체가 주어진 중합체 분자 내에 불규칙하게 분포되고 실질적으로 모든 중합체 분자가 동일한 에틸렌 대 공단량체 몰 비를 갖는 에틸렌 상호중합체를 지칭하기 위해 사용된다. 상기 용어는 당해 분야에 공지된 소위 균질한 또는 단일-부위 촉매 시스템, 예를 들면, 지글러 바나듐, 하프늄 및 지르코늄 촉매 시스템, 및 메탈로센 촉매 시스템, 예를 들어, 본원의 하기에서 더 기술하는 입체장애 구조(constrained geometry) 촉매 시스템을 이용하여 제조되는 에틸렌 상호중합체를 말한다.

본 발명에 사용하기 위한 균질하게 분지된 에틸렌 중합체는 또한 10 메틸/1000개 탄소 이하의 단쇄 분지도를 갖는 중합체를 15 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 제로(0) 중량% 갖는 것으로 기술될 수 있다. 즉, 상기 중합체는, 예를 들어, 온도 상승 용출 분류(TREF) 기법 및 적외선 또는 ^{13}C 핵 자기 공명(NMR) 분석법을 이용하여 측정할 때, 측정가능한 고밀도 중합체 분획을 함유하지 않는다(예를 들면, 0.94 g/cm^3 이상의 밀도를 갖는 분획이 없다).

바람직하게, 균질하게 분지된 에틸렌 중합체는, 온도 상승 용출 분류 기법(이하에서 "TREF"로 약칭함)을 이용하여 측정할 때, 좁고, 필수적으로 단일한 용출 TREF 프로파일/곡선을 가지며 측정가능한 고밀도 중합체 부분이 필수적으로 없는 것을 특징으로 한다.

에틸렌 상호중합체의 조성 분포는, 예를 들면, 문헌 [Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., 20, 441(1982)], 또는 미국 특허 제 4,798,081 및 5,008,204 호, 또는 [L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance", SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, pp. 107-119(1985. October 1-2)]에 기술된 바와 같이, TREF로부터 용이하게 측정할 수 있다.

상호중합체의 조성(단량체) 분포는 또한 미국 특허 제 5,292,845, 4,798,081, 5,089,321 호 및 문헌 [J. C. Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317(1989)]에 기재된 기술에 따라 ^{13}C NMR 분석법을 이용하여 측정할 수 있다.

분석적 온도 상승 온도 분류 분석법(미국 특허 제 4,798,081 호에 기술된 바와 같으며, 본원에서 "ATREF"로 약칭함)에서는, 분석될 필름 또는 복합체를 적당한 뜨거운 용매(예를 들면, 트리클로로벤젠)에 용해시키고, 온도를 서서히 감소시켜 불활성 지지체(스테인리스 스틸 탄환)를 함유하는 컬럼에서 결정화시킨다. 컬럼에는 골절을 검출기 및 시차 정도계(DV) 검출기를 둘 다 장착한다. 이어서, 용출 용매(트리클로로벤젠)의 온도를 서서히 증가시켜 컬럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용출시켜 ATREF-DV 크로마토그램 곡선을 작성한다. ATREF 곡선은 또한 흔히 단쇄 분지 분포(SCDB) 또는 조성 분포(CD) 곡선으로도 불리는데, 그 이유는 상기 곡선이 용출 온도가 감소함에 따라 공단량체 함량이 증가한다는 점에서 샘플 전체에 걸쳐 공단량체(예를 들면, 옥텐)가 얼마나 고르게 분포되는지를 나타내기 때문이다. 골절을 검출기는 단쇄 분포 정보를 제공하고, 시차

정도계 검출기는 정도 평균 분자량의 평가를 제공한다. 조성 분포 및 다른 조성상의 정보는 또한 결정화 분석 분류, 예를 들면, 스페인 발렌시아 소재의 폴리머차르(PolymerChar)에서 상업적으로 시판하는 크리스태프(CRYSTAF) 분류분석 패키지를 이용하여 측정할 수 있다.

바람직한 균질하게 분지된 에틸렌 중합체(예를 들면, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체, 그러나 이로 제한되지는 않는다)는, 2개 이상의 용점을 갖는 통상적인 지글러 중합된 불균질하게 분지된 에틸렌 중합체(예를 들면, LLDPE 및 ULDPPE 또는 VLDPPE)에 반대되게, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정할 때, -30 내지 150 °C의 단일 용융 피크를 갖는다.

단일 용융 피크는 인듐 및 탈이온수로 표준화된 시차 주사 열량계를 사용하여 측정한다. 상기 방법은 5 내지 7 mg의 샘플 크기, 180 °C로의 "제 1 가열"(이 온도에서 4 분간 유지시킴), 10 °C/분으로 -30 °C까지의 냉각(이 온도에서 3 분간 유지시킴), 및 그로부터 용융 피크(들)을 수득하는 "제 2 가열"의 열 흐름 대 온도 곡선을 제공하는, 10 °C/분으로 150 °C까지의 가열을 포함한다. 중합체의 총 융합열은 곡선 아래의 면적으로부터 산출한다.

본 발명에 사용하기 위한 균질하게 분지된 에틸렌 중합체는 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 또는 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체일 수 있다.

본원에서 사용된 바와 같은 "선형"이란 용어는 에틸렌 중합체가 장쇄 분지를 갖지 않음을 의미한다. 즉, 때때로 이중 중합체로 불리는, 지글러 중합 공정을 이용하여(예를 들면, 앤더슨(Anderson) 등의 미국 특허 제 4,076,698 호) 제조된 통상적인 선형 저밀도 폴리에틸렌 중합체 또는 선형 고밀도 폴리에틸렌 중합체의 경우에서와 같이, 벌크 선형 에틸렌 중합체를 포함하는 중합체쇄는 장쇄 분지를 갖지 않는다. "선형"이란 용어는 당해 분야에 숙련된 자들에게 많은 장쇄 분지를 갖는 것으로 알려진 벌크 고압 분지된 폴리에틸렌, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/비닐 알콜 공중합체를 말하지 않는다.

"균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체"란 용어는 좁은 단쇄 분지 분포를 가지고 장쇄 분지를 갖지 않는 중합체를 말한다. 상기 "선형의" 균질하게 분지된 또는 균일한 중합체로는, 미국 특허 제 3,645,992 호(엘스턴(Elston))에 기술된 바와 같이 제조된 중합체 및 (미국 특허 제 5,026,798 호(캐니치(Canich)) 또는 미국 특허 제 5,055,438 호(캐니치)에 기술된 바와 같이) 비교적 높은 에틸렌 농도를 갖는 배치 반응기에서 소위 단일 부위 촉매를 사용하여 제조된 중합체, 또는 (미국 특허 제 5,064,802 호(스티븐스(Stevens) 등) 또는 유럽 특허 제 0 416 815 A2 호(스티븐스 등)에 기술된 바와 같이) 비교적 높은 올레핀 농도를 또한 갖는 배치 반응기에서 입체장애 구조 촉매를 사용하여 제조된 중합체들이 포함된다.

전형적으로, 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체는 에틸렌/ α -올레핀 상호중합체이며, 이때, α -올레핀은 하나 이상의 C_3 - C_{20} α -올레핀(예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐)이고, 바람직하게 하나 이상의 C_3 - C_{20} α -올레핀은 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 가장 바람직하게, 에틸렌/ α -올레핀 상호중합체는 에틸렌과 C_3 - C_{20} α -올레핀의 공중합체, 특히 에틸렌/ C_4 - C_6 α -올레핀 공중합체, 예를 들면, 에틸렌/1-옥텐 공중합체, 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-펜텐 공중합체 또는 에틸렌/1-헥센 공중합체이다.

본 발명에 사용하기에 적합한 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체는 미츠이 케미칼 코포레이션(Mitsui Chemical Corp.)에서 타프머(TAFMER)의 상표 및 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Co.)에서 이그엑트(EXACT) 및 엑시드(EXCEED) 수지의 상표로 시판된다.

본원에서 사용된 바와 같은 "실질적으로 선형의 에틸렌 중합체"란 용어는 벌크 에틸렌 중합체가 평균적으로 0.01 내지 3개의 장쇄 분지/1000개의 총 탄소(여기서, "총 탄소"는 주쇄 및 분지쇄 탄소 둘 다를 포함한다)로 치환됨을 의미한다. 바람직한 중합체는 0.01 내지 1개 장쇄 분지/1000개 총 탄소, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1개 장쇄 분지/1000개 총 탄소, 특히는 0.3 내지 1개 장쇄 분지/1000개 총 탄소를 포함한다.

본원에서 사용된 바와 같이, "주쇄"란 용어는 별개의 분자를 말하며, 용어 "중합체" 또는 "벌크 중합체"는 통상적인 의미에서 반응기에서 제조될 때의 중합체를 말한다. 중합체가 "실질적으로 선형의 에틸렌 중합체"이기 위해서는, 중합체는 벌크 중합체 중의 평균 장쇄 분지가 적어도 평균 0.01 내지 3개 장쇄 분지/1000개 총 탄소가 되도록 장쇄 분지를 갖는 분자를 적어도 충분히 가져야 한다.

본원에서 사용된 바와 같은 "벌크 중합체"란 용어는 중합 공정으로부터 중합체 분자들의 혼합물로 생성되는 중합체를 의미하며, 실질적으로 선형 에틸렌 중합체의 경우 장쇄 분지를 갖지 않는 분자 뿐 아니라 장쇄 분지를 갖는 분자도 포함한다. 따라서, "벌크 중합체"는 중합 시에 생성된 모든 분자를 포함한다. 실질적으로 선형 중합체의 경우, 모든 분자가 장쇄 분지를 갖지는 않지만, 벌크 중합체의 평균 장쇄 분지 함량이 본원 하기에 및 그 외의 다른 문헌에 기술된 바와 같이 용융 레올로지(즉, 전단 점도 및 용융 분열 성질)에 유리하게 영향을 미치도록 충분한 양의 분자가 장쇄 분지를 가져야 함을 주지해야 한다.

장쇄 분지(LCB)는 본원에서 공단량체 중의 탄소 수 미만의 탄소 하나 이상의 쇠 길이로 정의되는 반면, 단쇄 분지(SCB)는 본원에서 중합체 분자 주쇄에 혼입된 후의 공단량체 잔기 중의 탄소 수와 동일한 탄소 수의 쇠 길이로서 정의된다. 예를 들면, 실질적으로 선형의 에틸렌/1-옥텐 중합체는 길이가 적어도 탄소 7개인 장쇄 분지를 갖는 주쇄를 갖지만, 길이가 단지 탄소 6개인 단쇄 분지도 또한 갖는다.

장쇄 분지는 ^{13}C 핵 자기 공명(NMR) 분광학을 이용하여 단쇄 분지와 구분될 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌 단독중합체의 경우, 문헌 [Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 285-297(1989)]의 방법을 사용하여 한정된 정도로 상기 장쇄 분지를 정량화할 수 있다. 그러나, 실험상의 문제로서, 현행 ^{13}C 핵 자기 공명 분광학은 약 6개 탄소원자를 초과하는 장쇄 분지의 길이는 측정할 수 없으며, 따라서, 상기 분석 기술은 7개 탄소의 분지와 70개 탄소의 분지를 구별할 수 없다. 장쇄 분지는 중합체 주쇄의 길이와 대략 동일한 길이만큼 길 수 있다.

총래의 ^{13}C 핵 자기 공명 분광학은 6개 탄소원자를 초과하는 장쇄 분지의 길이를 측정할 수 없지만, 에틸렌/1-옥텐 상호중합체를 포함하여, 에틸렌 중합체 중의 장쇄 분지의 존재를 정량화하거나 측정하는데 유용한 다른

공지된 기술이 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,500,648 호는 장쇄 분지 빈도(LCB)를 식 $LCB = b/M_w$ (여기서, b 는 분자당 장쇄 분지의 중량 평균 수이고, M_w 는 중량 평균 분자량이다)로 나타낼 수 있음을 교시하고 있다. 분자량 평균 및 장쇄 분지 특성은 각각 겔 투과 크로마토그래피 및 고유 점도 방법으로 측정할 수 있다.

에틸렌/1-옥텐 상호중합체를 포함하여, 에틸렌 중합체 중의 장쇄 분지의 존재를 정량화하거나 측정하기가 유용한 2가지 다른 방법은 낮은 각도의 레이저 광 산란 검출기와 연결된 겔 투과 크로마토그래피(GPC-LALLS) 및 시차 점도계 검출기와 연결된 겔 투과 크로마토그래피(GPC-DV)이다. 장쇄 분지 검출을 위한 상기 기술의 이용 및 기초 원리는 문헌에 잘 보고되어 있다(예를 들면, 문헌 [Zimm, G.H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301(1949) and Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York, 103-112(1991)]을 참조하시오).

미저리주 세인트 루이스에서 열린 분석 화학 및 분광학회 연합(FACSS)의 1994년 10월 4일 회의에서 다우 케미칼 캄파니의 에이. 윌렘 드 그룻(A. Willem deGroot) 및 피. 스티브 침(P. Steve Chum)은 GPC-DV가 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 중의 장쇄 분지의 존재를 정량화하는데 유용한 기술임을 입증하는 데이터를 제시하였다. 특히, 드 그룻 및 침은 짐-스톡메이어(Zimm-Stockmayer) 방정식을 사용하여 측정된 실질적으로 선형의 에틸렌 단독중합체 샘플 중의 장쇄 분지의 수준이 ^{13}C NMR을 사용하여 측정된 장쇄 분지의 수준과 잘 상관을 밝혀내었다.

또한, 드 그룻 및 침은 옥텐의 존재가 용액 상태의 폴리에틸렌 샘플의 유체역학적 부피를 변화시키지 않으며, 따라서, 샘플 중의 옥텐 몰%를 앞으로써 옥텐 단쇄 분지에 기인하는 분자량 증가를 계산할 수 있음을 발견하였다. 드 그룻 및 침은, 1-옥텐 단쇄 분지에 기인하는 분자량 증가에 대한 기여를 해결함으로써, 실질적으로 선형의 에틸렌/옥텐 공중합체 중의 장쇄 분지의 수준을 정량화하는데 GPC-DV를 이용할 수 있음을 보여주었다.

드 그룻 및 침은 또한, GPC-DV에 의해 측정할 때 $\log(\text{GPC 중량 평균 분자량})$ 의 함수로서 $\log(I_2)$, 용융 지수)의 플롯이, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 장쇄 분지 측면(장쇄 분지의 정도가 아니고)이 고압의, 고도로 분지된 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 필적하고 티타늄 착체와 같은 지글러 유형 촉매 및 하프늄 및 바나듐 착체와 같은 통상의 균질한 촉매를 사용하여 생성된 에틸렌 중합체와 명백히 별개임을 예시함을 보여주었다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체에 있어, 장쇄 분지의 존재의 실험적 효과는 향상된 레올로지 특성으로서 입증되며, 상기 레올로지 특성은 기체 압출 유동측정(GER) 결과 및/또는 용융 흐름(I_{10}/I_2) 증가의 견지에서 정량화되고 표시된다.

본 발명에 사용되는 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 특정 부류의 화합물이며, 이들은 1991년 10월 15일 출원된 미국 특허 제 5,272,236 호(출원 번호 제 07/776,130 호); 1992년 9월 2일 출원된 미국 특허 제 5,278,272 호(출원 번호 제 07/939,281 호); 및 1996년 10월 16일 출원된 미국 특허 제 5,665,800 호(출원 번호 제 08/730,766 호)에 더 정의되어 있다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 상기에 및 미국 특허 제 3,645,992 호(엘스톤(Elston))에 기술된 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체로 통상적으로 알려진 중합체 부류와 상당히 다르다. 중요한 차이점으로서, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체의 경우에서와 같이 "선형"이란 용어의 통상적인 의미에서 선형 중합체 주쇄를 갖지 않는다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 또한, 실질적으로 선형 에틸렌 상호중합체가 균질하게 분지된 중합체라는 점에서, 균질하게 분지된 통상적인 지글러 중합된 선형 에틸렌 상호중합체(예를 들면, 미국 특허 제 4,076,698 호(앤더슨)에 개시된 기술을 이용하여 제조된, 초 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 또는 고밀도 폴리에틸렌)로 통상적으로 알려진 중합체 부류와 상당히 다르다. 더욱이, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 또한, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체가 온도 상승 용출 분류 기법을 이용하여 측정할 때 측정 가능한 고밀도 또는 결정성 중합체 분획이 필수적으로 결여됨을 특징으로 한다는 점에서 균질하게 분지된 에틸렌 중합체 부류와 상이하다.

본 발명에 사용하기 위한 균질하게 분지된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 또한 다음 특성을 갖는 것을 특징으로 한다:

(a) 5.63 이상의 용융 유동 비(I_{10}/I_2);

(b) 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고 식 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 에 의해 정의되는 바와 같은 분자량 분포(M_w/M_n);

(c) 실질적으로 선형 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도가 선형 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도보다 적어도 50% 더 큰 기체 압출 레올로지(여기서, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 및 선형 에틸렌 중합체는 동일한 공단량체 또는 공단량체들을 포함하고, 선형 에틸렌 중합체는 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 10% 이내에 속하는 I_2 및 M_w/M_n 을 가지며, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 및 선형 에틸렌 중합체 각각의 임계 전단 속도는 기체 압출 레오미터를 사용하여 동일한 용융 온도에서 측정한다);

(d) -30 내지 150 °C의 단일 시차 주사 열량계(DSC) 용융 피크; 및

(e) 0.865 g/cm³ 이하의 밀도.

용융 분열 뿐 아니라, "레올로지 가공 지수"(PI)와 같은 기타 레올로지 특성과 관련하여 임계 전단 속도 및 임계 전단 응력의 측정은 기체 압출 레오미터(GER)를 사용하여 수행한다. 기체 압출 레오미터는 문헌 [M. Shida, R.N. Shroff and L.V. Cancio, Polymer Engineering Science, Vol.17, No.11, 770(1977); and Rheometers for Molten Plastics by John Dealy, published by Van Nostrand Reinhold Co.,

pp.97-99(1982)]에 기술되어 있다.

가공 지수(PI)는 190 °C의 온도에서, 2500 psig의 질소압에서, 180°의 입사각을 갖는 0.0296 인치(752 μm) 직경(바람직하게는, 고 유동성 중합체, 예를 들면, 50 내지 100 I₂ 또는 그보다 높은 용융 지수를 갖는 중합체의 경우 0.0143 인치 직경의 다이)의 20:1 L/D 다이를 사용하여 측정한다. GER 가공 지수는 다음 식으로부터 밀리포이즈 단위로 산출된다:

$$PI = 2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2 / (1000 \times \text{전단 속도})$$

상기에서, $2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 는 2500 psi에서의 전단 응력이고, 전단 속도는 다음 식으로 나타내는 바와 같은 벽에서의 전단 속도이다: $32 Q' / (60 \text{ 초/분})(0.745)(\text{직경} \times 2.54 \text{ cm/인치})^3$ (여기서, Q'는 압축 속도 (g/분)이고, 0.745는 폴리에틸렌의 용융 밀도(g/cm³)이고, 직경은 모세관의 오리피스 직경(인치)이다).

PI는 $2.15 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 의 겉보기 전단 응력에서 측정된 물질의 겉보기 점도이다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 경우, PI는 각각 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 10% 이내에 속하는 I₂, M_w/M_n 및 밀도를 갖는 통상적인 선형 에틸렌 중합체의 PI의 70% 이하이다.

겉보기 전단 응력 대 겉보기 전단 속도 플롯은 다이 또는 전술한 GER 시험 장치를 사용하여 5250 내지 5500 psig의 질소압 범위에서 용융 분열 현상을 확인하는데 이용된다. 문헌 [Ramamurthy, Journal of Rheology, 30(2), 337-357(1986)]에 따르면, 특정 임계 유량 이상에서, 관찰된 압출물 불규칙성은 광범위하게 2개의 주요 유형으로 분류될 수 있다: 표면 용융 분열 및 전체 용융 분열.

표면 용융 분열은 외관상 정상 흐름 조건하에서 일어나며, 상세하게는 거울같은 광택의 손실로부터 보다 심각한 "샤스크인(sharkskin)" 형태까지의 범위로 일어난다. 여기에서, 표면 용융 분열의 개시는 압출물 광택의 손실이 개시되는 것으로 규정되며, 상기 광택 손실이 개시될 때 압출물의 표면 조도(roughness)는 단지 40배 확대에 의해 감지될 수 있다. 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도는 대략 동일한 I₂ 및 M_w/M_n을 갖는 선형 에틸렌 중합체의 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도보다 적어도 50% 더 크다. 바람직하게, 본 발명의 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 응력은 $2.8 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 보다 크다.

전체 용융 분열은 불안정한 압출 흐름 조건에서 일어나며, 상세하게는 규칙적(거친 표면과 매끄러운 표면이 교번하는 형태, 나선형 등) 변형에서 불규칙적 변형까지의 범위로 일어난다. 상업적 허용도를 위해, (예를 들면, 취입 필름 제품에서) 표면 결함은 존재한다면 최소이어야 한다. 표면 용융 분열의 개시점(OSMF)에서의 임계 전단 속도 및 전체 용융 분열의 개시점(OGMF)에서의 임계 전단 응력은 본원에서 GER에 의해 압출된 압출물의 표면 조도 및 구조의 변화를 기준으로 사용될 것이다. 본 발명에 사용된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체에 있어, 전체 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 응력은 바람직하게는 $4 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 보다 크다.

가공 지수 측정 및 GER 용융 분열 측정을 위해, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 무기 충전제 없이 시험하며 20 ppm 이하의 알루미늄 촉매 잔기를 갖는다. 그러나, 바람직하게는, 가공 지수 및 용융 분열 시험에 대해, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 산화방지제, 예를 들면, 페놀, 장애 페놀, 포스파이트 또는 포스포나이트, 바람직하게는 페놀 또는 장애 페놀 및 포스파이트 또는 포스포나이트의 혼합물을 함유한다.

에틸렌 중합체의 분자량 분포는 시차 굴절계 및 혼합 다공도의 3개 컬럼이 장착된 워터스(Waters) 150 °C 고온 크로마토그래피 유니트 상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한다. 컬럼은 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories)에서 공급되며, 통상적으로 10³, 10⁴, 10⁵ 및 10⁶ Å의 기공 크기로 충전된다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠으로, 이로부터 샘플의 0.3 중량% 용액을 주입용으로 제조한다. 유량은 1.0 ml/분이고, 유니트 운전 온도는 140 °C이며, 주입 크기는 100 μl이다.

중합체 주쇄에 관한 분자량 측정은 그의 용출 부피와 함께 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물(폴리머 래보러토리즈)을 이용하여 추정한다. 등가의 폴리에틸렌 분자량은 폴리에틸렌 및 폴리스티렌에 대한 적절한 마크-하우윙크(Mark-Houwink) 계수(문헌 [Williams and Ward, Journal of Polymer Science, Polymer Letters, 6, 621(1968)]에 기술된 바와 같음)를 이용하여 다음 식을 유도하여 결정한다:

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = a \cdot (M_{\text{폴리스티렌}})^b$$

상기 식에서, a는 0.4316이고, b는 1.00이다. 중량 평균 분자량, M_w는 다음 식: $M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j$ 에 따라 통상적인 방법으로 계산한다. 상기 식에서 w_i는 분획 i에서 GPC 컬럼으로부터 용출되는, 분자량 M_i를 갖는 분자의 중량 분획이고, M_w를 계산할 때 j는 1이고 M_n을 계산할 때 j는 -1이다.

본 발명에 사용된 하나 이상의 균질하게 분지된 에틸렌 중합체의 경우, M_w/M_n은 바람직하게는 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3.0 미만, 가장 바람직하게는 2.5 미만이며, 특히는 1.5 내지 2.5의 범위, 가장 특히는 1.8 내지 2.3의 범위이다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 비교적 좁은 분자량 분포(즉, M_w/M_n 비가 전형적으로 3.5 미만이다)를 가짐에도 불구하고 탁월한 가공성을 갖는 것으로 알려져 있다. 놀랍게도, 균질하게 및 불균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체와 달리, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 용융 유동 비(I₁₀/I₂)는 필수적으로 분자량 분포(M_w/M_n)와 무관하게 변할 수 있다. 따라서, 특히 우수한 압출 가공성을 목적하는 경우, 본 발명에 사용하기에 바람직한 에틸렌 중합체는 균질하게 분지된 실질적으로 선형의 에틸렌 상호중합체이다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체를 제조하는데 사용하기에 적합한 입체장애 구조 촉매로는 다음의 특허 출원에

개시된 바와 같은 입체장애 구조 촉매가 포함된다: 1990년 7월 3일 출원된 미국 특허 출원 제 07/545,403 호; 1991년 9월 12일 출원된 미국 특허 출원 제 07/758,654 호; 미국 특허 제 5,132,380 호(출원 번호 제 07/758,654 호); 미국 특허 제 5,064,802 호(출원 번호 제 07/547,728 호); 미국 특허 제 5,470,993 호(출원 번호 제 08/241,523 호); 미국 특허 제 5,453,410 호(출원 번호 제 08/108,693 호); 미국 특허 제 5,374,696 호(출원 번호 제 08/08,003 호); 미국 특허 제 5,532,394 호(출원 번호 제 08/295,768 호); 미국 특허 제 5,494,874 호(출원 번호 제 08/294,469 호); 및 미국 특허 제 5,189,192 호(출원 번호 제 07/647,111 호).

적합한 촉매 착체는 또한 WO 93/08199 호 및 그로부터 하여된 특허의 교지 내용에 따라 제조할 수 있다. 또한, 미국 특허 제 5,026,798 호에 교지된 모노사이클로펜타디에닐 전이 금속 올레핀 중합 촉매도 또한, 중합 조건이 미국 특허 제 5,272,236; 5,278,272 및 5,665,800 호에 기술된 것과 실질적으로 일치하는 한, 특히 연속 중합의 필요조건에 엄격히 주의하여, 본 발명의 중합체를 제조하는데 사용하기에 적합한 것으로 생각된다. 상기 중합 방법은 또한 PCT/US 92/08812 호(1992년 10월 15일 출원)에도 기술되어 있다.

전술한 촉매는 원소 주기율표의 3 내지 10 족 또는 란타나이드계 금속 및 입체장애-유도 잔기로 치환된 탈핀재 화합물 β -결합 잔기를 포함하는 금속 배위 착체를 포함하는 것으로 더욱 설명될 수 있으며, 이때 상기 착체는 탈핀재화되고 치환된 π -결합 잔기의 중심과 하나 이상의 나머지 치환체의 중심 사이의 각이 상기 입체장애-유도 치환체가 없는 유사한 π -결합 잔기를 함유하는 유사 착체에서의 상기 각보다 작도록 금속 원자 주위로 입체장애 구조를 가지며, 또한 하나 이상의 탈핀재화되고 치환된 π -결합 잔기를 포함하는 상기 착체에 있어, 착체의 각 금속 원자에 대해 상기 잔기 중 하나만이 환상의, 탈핀재화되고 치환된 π -결합 잔기이다. 상기 촉매는 또한 활성화 조촉매를 포함한다.

본 발명에 사용하기에 적합한 조촉매로는 중합체성 또는 올리고머성 알루미늄옥산, 특히 메틸 알루미늄옥산 뿐 아니라, 불활성, 상용성, 비배위 이온 생성 화합물이 포함된다. 소위 개질된 메틸 알루미늄옥산(MMAO)도 또한 조촉매로 사용하기에 적합하다. 상기 개질된 알루미늄옥산을 제조하기 위한 한가지 기술이 미국 특허 제 5,041,584 호에 개시되어 있다.

알루미늄옥산은 또한 미국 특허 제 5,218,071; 5,086,024; 5,041,585; 5,041,583; 5,015,749; 4,960,878; 및 4,544,762 호에 개시된 바와 같이 제조할 수 있다.

개질된 메틸 알루미늄옥산을 포함하여 알루미늄옥산은, 중합에 사용되는 경우, (완성된) 중합체에 남아 있는 촉매 잔기가 바람직하게는 0 내지 20 ppm 알루미늄, 특히 0 내지 10 ppm 알루미늄, 보다 바람직하게는 0 내지 5 ppm 알루미늄의 범위가 되도록 사용되는 것이 바람직하다. 벌크 중합체 성질(예를 들면, PI 또는 용융 분열)을 측정하기 위해, 수성 HCl을 사용하여 중합체로부터 알루미늄옥산을 추출한다. 그러나, 바람직한 조촉매는 EP 520732 호에 기술된 바와 같은 불활성의 비배위 붕소 화합물이다.

실질적으로 선형의 에틸렌은 하나 이상의 반응기(예를 들면, WO 93/07187, WO 93/07188 및 WO 93/07189 호에 개시된 바와 같이)를 사용하는 연속(배치에 반대로서) 제어되는 중합 공정에 의해 제조되나, 목적하는 성질을 갖는 상호중합체를 생성하기에 충분한 중합 온도 및 압력에서 다중 반응기를 사용하여(예를 들면, USP 3,914,342 호에 기술된 바와 같은 다중 반응기 구조를 이용하여) 또한 제조될 수 있다. 다중 반응기는 직렬 또는 병렬로 운전될 수 있으며, 하나 이상의 입체장애 구조 촉매를 반응기들 중 하나 이상에 사용한다.

실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 EP 416,815-A에 개시된 방법과 같이, 입체장애 구조 촉매의 존재하에 연속 액상, 슬러리상 또는 기체상 중합에 의해 제조할 수 있다. 중합은 일반적으로 탱크 반응기(들), 구형 반응기(들), 순환 루프 반응기(들) 또는 그의 조합을 포함하여(이로 제한되지는 않는다) 당해 분야에 공지된 임의의 반응기 시스템에서 수행될 수 있으며, 여기에서 임의의 반응기 또는 모든 반응기는 부분적으로 또는 완전히 단열되거나, 비단열되거나 또는 두가지의 조합으로 운전된다. 바람직하게는, 연속 루프-반응기 액상 중합 공정을 이용하여 본 발명에 사용된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체를 제조한다.

일반적으로, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체를 제조하는데 필요한 연속 중합은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 카민스키-신(Kaminsky-Sinn) 유형 중합 반응에 대한 선행 기술에서 공지된 조건, 즉, 0 내지 250 °C의 온도 및 대기압 내지 1000 기압(100 MPa)의 압력에서 수행될 수 있다. 필요한 경우, 현탁액, 용액, 슬러리, 기체 상 또는 다른 공정 조건을 사용할 수 있다.

중합에 지지체를 사용할 수 있으나, 촉매는 균질한(즉, 액상) 방식으로 사용되는 것이 바람직하다. 촉매 및 그의 조촉매 성분을 중합 공정에 직접 첨가하는 경우 활성 촉매 시스템이 동일반응계 내에서 형성되며, 촉매 단량체를 포함하여 적합한 용매 또는 희석제를 상기 중합 공정에 사용함을 물론 인지할 것이다. 그러나, 활성 촉매는 그를 중합 혼합물에 첨가하기 전에 적합한 용매 중에서 별도의 단계로 생성하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 하나 이상의 C_3 - C_{20} α -올레핀 및/또는 C_4 - C_{18} 디올레핀과 에틸렌의 상호중합체이다. 에틸렌과 C_3 - C_{20} α -올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 상기에서 고찰한 바와 같은 "상호중합체"란 용어는 본원에서 하나 이상의 다른 공단량체를 에틸렌 또는 프로필렌과 중합시켜 상호중합체를 생성하는 공중합체 또는 삼원중합체를 나타내기 위해 사용된다.

에틸렌과 중합시키기에 유용한 적합한 불포화 공단량체로는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔 등이 포함된다. 상기 공단량체의 예로는 C_3 - C_{20} α -올레핀, 예를 들면, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센이 포함된다. 바람직한 공단량체로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되며, 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적당한 단량체로는 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조사이클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 나프텐 화합물(예를 들면, 사이클로펜텐, 사이클로헥센 및 사이클로옥텐)이 포함된다.

에틸렌 상호중합체는 다른 중합체와 블렌딩될 수 있다. 에틸렌 상호중합체와 블렌딩되기에 적합한 중합체는 다양한 공급처에서 상업적으로 시판하며, 다음의 중합체들이 포함되나 이로 한정되지는 않는다: 에틸렌 중합체(예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 초 저밀도 또는 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 중간 밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합

체, 폴리스티렌, 에틸렌 스티렌 상호중합체, 에틸렌 비닐 아세테이트 상호중합체, 에틸렌 아크릴산 상호중합체, 에틸렌 에틸 아세테이트 상호중합체, 에틸렌 메타크릴산 상호중합체 및 에틸렌 메타크릴산 이오노머), 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌(예를 들면, 단독중합체 폴리프로필렌, 폴리프로필렌 공중합체 및 랜덤 블록 프로필렌 상호중합체), 열가소성 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리락트산 상호중합체, 열가소성 블록 중합체(예를 들면, 스티렌 부타디엔 공중합체, 스티렌 부타디엔 스티렌 트리블록 공중합체, 및 스티렌 에틸렌-부틸렌 스티렌 트리블록 공중합체), 폴리에테르 블록 공중합체(예를 들면, PEBAX), 코폴리에스테르 중합체, 폴리에스테르/폴리에테르 블록 중합체(예를 들면, 하이트렐(HYTREL)), 에틸렌 일산화탄소 상호중합체(예를 들면, 에틸렌/일산화탄소(ECO) 공중합체, 에틸렌/아크릴산/일산화탄소(EAACO) 삼원중합체, 에틸렌/메타크릴산/일산화탄소(EMAACO) 삼원중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트/일산화탄소(EVACO) 삼원중합체 및 스티렌/일산화탄소(SCO)), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 염소화 폴리에틸렌 및 그의 혼합물.

한 바람직한 태양에서, 에틸렌 상호중합체는 폴리프로필렌 수지와 블렌딩된다. 랜덤 블록 프로필렌 에틸렌 중합체를 포함하여 본 발명에 사용하기에 적합한 폴리프로필렌 중합체는, 예를 들면, 몬텔 폴리올레핀(Montell Polyolefins) 및 엑손 케미칼 캠퍼니와 같은 많은 제조업체에서 시판중이다. 엑손에서는 적당한 프로필렌 중합체를 에스코렌(ESCORENE) 및 어치브(ACHIEVE)의 상표로 공급하고 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 폴리락트산(PLA) 중합체는 문헌(예를 들면, 문헌 [D. M. Bigg et al., "Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers", ANTEC '96, 2028-2039]; WO 90/01521; EP 0 515203A; 및 EP 0 748846A2)에서 공지되어 있다. 적합한 폴리락트산 중합체는 카질 다우(Cargill Dow)에서 에코플라(EcoPLA)의 상표로 상업적으로 공급된다.

본 발명에 사용하기에 적합한 열가소성 폴리우레탄은 다우 케미칼 캠퍼니에서 펠라탄(PELLATHANE)의 상표로 상업적으로 시판중이다.

적합한 폴리올레핀 일산화탄소 상호중합체는 공지된 고압 유리-라디칼 중합 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 그러나, 상기 상호중합체는 또한 통상적인 지글러-나타 촉매를 사용하고 심지어 전술하고 본원의 상기에서 언급한 바와 같은 소위 균질한 촉매 시스템을 사용하여 제조할 수 있다.

에틸렌 아크릴산 상호중합체와 같은 적당한 유리-라디칼 개시된 고압 카보닐-함유 에틸렌 중합체는, 미국 특허 제 3,520,861 호에서 톰슨(Thomson) 및 웨이플스(Waples) 및 미국 특허 제 4,988,781; 4,599,392; 및 5,384,373 호에서 맥키니(McKinney) 등에 의해 교지된 방법을 포함하여, 당해 분야에 공지된 임의의 기술을 사용하여 제조할 수 있다.

본 발명에 사용하기 위한 적합한 에틸렌 비닐 아세테이트 상호중합체는 엑손 케미칼 캠퍼니 및 듀폰 케미칼 캠퍼니(Du Pont Chemical Co.)를 포함하여, 다양한 공급처에서 상업적으로 시판한다.

적합한 에틸렌/알킬 아크릴레이트 상호중합체는 다양한 공급처에서 상업적으로 시판한다. 적합한 에틸렌/아크릴산 상호중합체는 더 다우 케미칼 캠퍼니에서 프리마코(PRIMACOR)의 상표로 상업적으로 시판한다. 적합한 에틸렌/메타크릴산 상호중합체는 듀폰 케미칼 캠퍼니에서 뉴크렐(NUCREL)의 상표로 상업적으로 시판한다.

염소화 폴리에틸렌(CPE), 특히 염소화된 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체는 공지된 기법에 따라 폴리에틸렌을 염소화시켜 제조할 수 있다. 바람직하게, 염소화된 폴리에틸렌은 30 중량% 이상의 염소를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 염소화 폴리에틸렌은 다우 케미칼 캠퍼니에서 타이린(TYRIN)의 상표로 상업적으로 공급한다.

성형 또는 제조 작업 중에 분해되는 것으로부터 보호하고/하거나 그래프팅 또는 가교결합 정도를 더 잘 조절하기 위해(즉, 과잉 겔화를 억제하기 위해) 첨가제, 예를 들면, 시바 가이거 코포레이션(Ciba Geigy Corp.)에서 공급하는 이르가포스(Irgafos[®]) 168 또는 이르가녹스(Irganox[™]) 1010을 에틸렌 중합체에 첨가할 수 있다. 가공 중(in-process) 첨가제, 예를 들면, 칼슘 스테아레이트, 몰, 플루오로중합체 등도 또한 잔류 촉매의 탈활성화 및/또는 개선된 가공성과 같은 목적으로 사용될 수 있다.

에틸렌 상호중합체는 충전되거나 비충전될 수 있다. 충전되는 경우, 존재하는 충전제의 양은 승온 탄성에 불리하게 영향을 미치는 양을 초과하지 않아야 한다. 전형적으로, 존재하는 충전제의 양은 상호중합체의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 70 중량%이다. 대표적인 충전제로는 카올린 점토, 수산화 마그네슘, 실리카, 탄산 칼슘이 포함된다. 충전제가 존재하는 바람직한 태양에서, 충전제가 가교결합 반응에 간섭할 수도 있거나 아니면 간섭해야 하는 임의의 경향을 방지하거나 지연시킬 물질로 충전제를 코팅한다. 스테아르산은 상기 필러 코팅제의 예이다.

본 발명의 탄성 에틸렌 상호중합체 및 탄성 제품은 다양한 용도에서 유용성을 갖는다. 적합한 용도로는, 예를 들면, 일회용 개인 위생 제품(예를 들면, 소아용 속 팬츠, 기저귀, 흡수성 속 팬츠, 실금자용 제품 및 여성용 생리대 제품); 일회용 의류(예를 들면, 공업용 의복, 작업복, 머리 덮개, 속바지, 팬츠, 셔츠, 장갑 및 양말); 감염 억제/무균실 제품(예를 들면, 수술용 가운 및 커튼, 얼굴 마스크, 머리 덮개, 수술용 모자 및 후드, 신발 덮개, 구두 슬리퍼, 상처용 봉대, 봉대, 살균 랩, 와이퍼, 실험실용 상의, 작업복, 팬츠, 앞치마, 재킷, 침구류 및 시트) 및 운동복이 포함되나, 이로 제한되지는 않는다.

본 발명의 탄성 에틸렌 상호중합체로부터, 스테이플 섬유, 스펀본드 섬유 또는 용융 취입 섬유(예를 들면, USP 4,340,563 호(어펠(Appel) 등), USP 4,663,220 호(위스네스키(Wisneski) 등), USP 4,668,566 호(브라운(Braun)) 또는 USP 4,322,027 호(레바(Reba))에 개시된 바와 같은 시스템을 사용하여) 및 겔 방적 섬유(예를 들면, USP 4,413,110 호(카베쉬(Kavesh) 등)에 개시된 시스템)를 포함하여 다양한 호모필 섬유를 제조할 수 있다. 스테이플 섬유는 용융 방적될 수 있거나(즉, 추가의 연신없이 최종 섬유 직경으로 바로 압출될 수 있거나), 또는 보다 큰 직경으로 용융 방적되고 이어서 통상적인 섬유 연신 기술을 이용하여 열 연신 또는 냉 연신될 수 있다.

본 발명의 탄성 스테이플 섬유는, 특히 본 발명의 탄성 섬유가 주변 매트릭스 섬유보다 낮은 융점을 갖는 경우, 결합 섬유로서 또한 사용될 수 있다. 결합 섬유 용도에서, 결합 섬유는 전형적으로 다른 매트릭스 섬유

와 블렌딩되며, 전체 구조는 열에 적용되는데, 이때 결합 섬유는 용융되어 주변 매트릭스 섬유를 결합시킨다. 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유의 사용으로부터 이익을 얻는 전형적인 매트릭스 섬유로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 섬유, 면 섬유, 나일론 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 불균질하게 분지된 폴리에틸렌 섬유, 균질하게 분지된 에틸렌 중합체 섬유, 선형 폴리에틸렌 단독중합체 섬유 및 그의 혼합물이 포함되나, 이로 제한되지는 않는다. 매트릭스 섬유의 직경은 최종 사용 용도에 따라 달라질 수 있다.

이성분 섬유는 또한 새로운 균질하게 분지된, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체로부터 제조될 수 있다. 상기 이성분 섬유는 섬유의 적어도 한 부분에 본 발명의 탄성 에틸렌 상호중합체를 갖는다. 예를 들면, 외피/코어 이성분 섬유(즉, 외피가 코어를 동심으로 둘러싸고 있는 섬유)에서, 탄성 에틸렌 상호중합체는 외피 또는 코어에 존재할 수 있다. 본 발명의 상이한 탄성 에틸렌 상호중합체도 또한, 바람직하게는 외피와 코어 두 성분이 모두 탄성인 경우, 특히는 외피 성분이 코어 성분보다 낮은 용점을 갖는 경우, 동일한 섬유에 외피 및 코어로서 독립적으로 사용될 수 있다. 다른 유형의 이성분 섬유도 또한 본 발명의 범위에 속하며, 나란히 결합된 섬유(예를 들면, 본 발명의 탄성 에틸렌 상호중합체가 섬유 표면의 적어도 일부를 차지하는, 중합체들의 별도 영역을 갖는 섬유)와 같은 구조를 포함한다.

섬유의 형태는 한정되지 않는다. 예를 들면, 전형적인 섬유는 원형 횡단면 형태를 갖지만, 때때로 섬유는 상이한 형태, 예를 들면, 세 갈래 형태 또는 편평한(즉, "리본" 유사) 형태를 갖는다. 본원에 개시된 탄성 섬유는 섬유의 형태에 의해 제한받지 않는다.

본 발명의 내열성 탄성 섬유는 PET, 나일론, 면 등과 같은 다른 섬유와 함께 사용되어 탄성 직물을 제조할 수 있다. 부가되는 이점으로, 본 발명의 탄성 섬유의 내열성(및 내습성)은 폴리에스테르 PET 섬유가 통상적인 PET 염색 조건에서 염색될 수 있게 한다. 통상적으로 사용되는 다른 탄성 섬유, 특히 스판덱스는 단지 성질의 저하를 방지하기 위해 심한 PET 염색 조건 미만에서 사용될 수 있다.

섬유 직경은 다양한 방식으로 측정되고 기록될 수 있다. 일반적으로, 섬유 직경은 필라멘트 당 데니어로 측정된다. 데니어는 섬유 길이의 9000 m 당 섬유의 g으로 정의되는 직물 용어이다. 모노필라멘트는 일반적으로 15, 통상적으로는 30보다 큰 필라멘트 당 데니어를 갖는 압출된 스트랜드를 말한다. 미세 데니어 섬유는 일반적으로 15 이하의 데니어를 갖는 섬유를 말한다. 마이크로데니어(아카(aka) 미세섬유)는 일반적으로 약 100 μ m 이하의 직경을 갖는 섬유를 말한다. 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유의 경우, 직경은 섬유의 탄성에 거의 영향을 미치지 않으면서 광범위하게 변할 수 있다. 그러나, 섬유 데니어는 완성된 제품의 능력에 맞도록 조절될 수 있으며, 따라서 바람직하게는 용융 투입 섬유의 경우 0.5 내지 30 데니어/필라멘트; 스펠본드 섬유의 경우 1 내지 30 데니어/필라멘트; 및 연속 권취 필라멘트의 경우 1 내지 20,000 데니어/필라멘트이다. 그럼에도 불구하고, 바람직하게는, 공칭 데니어는 37보다 크고, 보다 바람직하게는 55 이상, 가장 바람직하게는 65 이상이다. 상기 바람직함은 전형적으로 내구성 의류가 약 40 이상의 데니어를 갖는 섬유를 사용한다는 사실에 기인한다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유로부터 제조된 직물은 직물 및 부직포 둘 다를 포함한다. USP 3,485,706 호(에반스(Evans)) 및 USP 4,939,016 호(래드완스키(Radwanski)) 등에 개시된 바와 같은 스펠레이스된(spunlaced)(또는 유체역학적으로 엔탱글된) 직물을 포함하여 부직포는, 스테이플 섬유를 소면하고 열 결합시키거나; 연속 섬유를 하나의 연속 작업에서 스펠본딩시키거나; 또는 섬유를 직물 중에 투입시키고 이어서 생성된 웹을 연신 또는 열 결합시킴으로써 다양하게 제조될 수 있다. 상기 다양한 부직포 제조 기술은 당해 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으며, 개시 내용은 임의의 특정 방법으로 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 새로운 섬유와 다른 섬유들(예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 또는 면)의 블렌드를 포함하여, 상기 섬유들로부터 제조된 다른 구조물도 또한 본 발명의 범위에 포함된다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물을 사용하여 제조될 수 있는 제품으로는 탄성 부분들을 갖는 탄성 복합체 제품(예를 들면, 기저귀)이 포함된다. 예를 들면, 탄성 부분은 전형적으로 기저귀가 떨어지는 것을 방지하기 위한 기저귀 허리 밴드 부분 및 누출을 방지하기 위한 다리 밴드 부분(USP 4,381,781 호(시아라파(Sciaraffa))에 나타낸 바와 같음)으로 구성된다. 종종, 탄성 부분들은 편안함과 신뢰도의 우수한 조합을 위한 보다 우수한 형태 맞춤형 및/또는 고착 시스템을 지지한다. 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물은 또한 탄성과 통기성을 결합시킨 구조물을 생성시킬 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 탄성 섬유, 직물 및/또는 본 발명의 필름은 1998년 5월 1일 모간스(Maugans) 등의 명의로 출원된 미국 임시 특허 출원 제 60/083,784 호에 개시된 구조물 중에 혼입될 수 있다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물은 또한 USP 2,957,512 호(웨이드(Wade))에 기술된 바와 같은 다양한 구조물로 사용될 수 있다. 예를 들면, USP 2,956,512 호에 기술된 구조물의 층(50)(즉, 탄성 성분)은, 특히 편평하고, 주름잡히고, 크레이프되고, 웨이브진 비탄성 물질을 탄성 구조물로 제조하는 경우, 본 발명의 탄성 섬유 및 직물로 대체될 수 있다. 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및/또는 직물을 비탄성 섬유, 직물 또는 다른 구조물에 부착시키는 것은 용융 결합 또는 접착제의 사용에 의해 수행될 수 있다. 주름잡거나 또는 셔링된 탄성 구조물은 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및/또는 직물 및 비탄성 성분으로부터, 부착 전에 비-탄성 성분(USP 2,957,512 호에 기술된 바와 같음)을 주름잡거나, 부착 전에 탄성 성분을 미리 신장시키거나, 부착 후에 탄성 성분을 열 수축시킴으로써 제조될 수 있다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유는 또한 스펠레이스(또는 유체역학적으로 엔탱글되는) 공정에 사용하여 새로운 구조물을 제조할 수 있다. 예를 들면, USP 4,801,482 호(고간스(Goggans))는 본원에 기술된 새로운 탄성 섬유/직물을 사용하여 제조될 수 있는 탄성 시트(12)를 개시하고 있다.

본원에 기술된 바와 같은 연속 탄성 필라멘트는 또한 높은 탄성이 바람직한 직물 용도에 사용될 수 있다.

상호중합체 용융 지수 및/또는 가교결합도 또는 조사 정도에 있어 조절되는, 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물은 또한 조절가능한 파단응력 및 수축력을 갖는다. 상기와 같은 능력 및 특성들은, 예를 들면, 미국 특허 제 5,196,000 호(클리어(Clear)) 등에 기술된 바와 같이, 필요한 경우, 동일한 의류에 변하기 쉬운 수축력을 제공하는 광범위한 디자인 유연성을 가능하게 한다.

미국 특허 제 5,037,416 호(알렌(Allen)) 등은 탄성 리본(상기 특허의 부재(19) 참조)를 사용함으로써 형태 맞춤형 상부 시트의 이점을 기술하고 있다. 본 발명의 탄성 섬유는 상기 미국 특허 제 5,037,416 호의 부재

(19)의 기능을 발휘할 수 있거나, 또는 직물 형태로 사용되어 목적하는 탄성을 제공할 수 있다.

매우 높은 분자량의 선형 폴리에틸렌 또는 공중합체 폴리에틸렌을 사용하는 복합체도 또한 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유로부터 이익을 얻는다. 예를 들면, 본 발명의 탄성 섬유는 낮은 용점을 가지므로(중합체의 용점은 필수적으로 중합체 밀도에 선형으로 관련된다), 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유와 미국 특허 제 4,584,347 호(하펠(Harpell) 등)에 기술된 바와 같은 매우 높은 분자량의 폴리에틸렌 섬유(예를 들면, 알리드 케미칼(Allied Chemical)에서 제조하는 스펙트라(SpectraTM) 섬유)의 블렌드에서, 낮은 용점의 탄성 섬유가 고분자량 섬유를 용융시키지 않고 고분자량 폴리에틸렌 섬유에 결합되어, 고분자량 섬유의 높은 강도 및 일체성을 지겨준다.

미국 특허 제 4,981,747 호(모만(Morman))에서, 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및/또는 직물은 탄성 시트(122)를 대체하여 가역적으로 넥킹된(necked) 물질을 포함하는 복합 탄성 물질을 형성할 수 있다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유는 또한 미국 특허 제 4,879,170 호(래드완스키)의 도면의 참조 6에 기술된 바와 같은 용융 취입 탄성 성분일 수 있다. 상기 미국 특허 제 4,879,170 호는 일반적으로 탄성 코-폼(co-form) 물질 및 제조 공정을 기술하고 있다.

탄성 패널도 또한 본원에 개시된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물로부터 제조될 수 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제 4,940,464 호(반 고펜(Van Gompel))의 부재(18), (20), (14) 및/또는 (26)으로 사용될 수 있다. 본원에 기술된 본 발명의 탄성 섬유 및 직물은 또한 복합 측면 패널(예를 들면, 미국 특허 제 4,940,464 호의 층(86))의 탄성 성분으로서 사용될 수 있다.

탄성 에틸렌 중합체는 또한 탄성 필름, 피막, 시트, 스트립, 테이프 및 리본으로 성형되거나 제조될 수 있다. 본 발명의 탄성 필름, 피막 및 시트는 취입 발포 공정(예를 들면, 단순한 발포 뿐 아니라 유폐 발포, 이중 발포 및 텐터 구성과 같은 이축 배향 기술), 주조 압출, 사출 성형 공정, 열성형 공정, 압출 코팅 공정, 프로필 압출 및 시트 압출 공정을 포함하여, 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다. 단순한 취입 발포 필름 공정은, 예를 들면, 문헌 [Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192(1981)]에 기술되어 있다. 주조 압출 방법은, 예를 들면, 문헌 [Modern Plastics Mid-October 1989 Encyclopedia Issue, Vol. 66, No. 11, pp. 256-257]에 기술되어 있다. 사출 성형, 열성형, 압출 코팅, 프로필 압출 및 시트 압출 공정은, 예를 들면, [Plastics Materials and Processes, Seymour S. Schwartz and Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 527-563, pp. 632-647 and pp. 596-602(1982)]에 기술되어 있다.

본 발명의 탄성 스트립, 테이프 및 리본은 직접 압출 공정 또는 압출 후 슬릿화, 절단 또는 압인(stamping) 기술을 포함하여, 임의의 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 프로필 압출은 테이프, 밴드 및 리본의 제조에 특히 적합한 주 압출 공정의 한 예이다.

본 발명의 탄성 물질은 또한 천공, 슬릿화, 미세천공, 섬유 또는 포움과의 혼합, 충전제 혼입 및 신장 및 그의 조합을 포함하여, 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 투과성 또는 "통기성"이 될 수 있다. 상기 방법의 예로는 미국 특허 제 3,156,242 호(크로, 주니어(Crowe, Jr.)), 미국 특허 제 3,881,489 호(하트웰(Hartwell)), 미국 특허 제 3,989,867 호(시스(Sisson)) 및 미국 특허 제 5,085,654 호(뷰엘(Buell))의 방법이 포함된다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품을 사용하여 제조될 수 있는 제품으로는 하나 이상의 탄성 성분 또는 부분들로 이루어지는 복합 직물 제품(예를 들면, 일회용 실금자용 의복 및 기저귀)이 포함된다. 본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품은 또한 미국 특허 제 4,861,652 호(리퍼트(Lippert) 등)에 제시되고 상기에 나타난 바와 같은, 탄성 물질을 투과성 또는 "통기성"으로 만드는 기술을 이용하여 탄성과 통기성을 결합시킨 직물 복합체 구조물을 생성할 수 있다.

본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품은 또한 미국 특허 제 2,957,512 호(웨이드)에 기술된 바와 같은 다양한 구조물에 사용될 수 있다. 예를 들면, USP 2,957,512 호에 기술된 구조물의 층(50)(즉, 탄성 성분)은, 특히 편평하고, 주름잡히고, 크레이프된 비탄성 물질을 탄성 또는 반-탄성 구조물로 제조하는 경우, 새로운 탄성 물질로 대체할 수 있다. 새로운 탄성 물질을 비탄성 물질 또는 덜 탄성인 물질에 부착시키는 것은 가열 결합 또는 접착제의 사용에 의해 수행될 수 있다. 주름잡거나 또는 서링된 탄성 복합체 물질은 본원에 기술된 새로운 탄성 물질 및 비탄성 성분으로부터, 부착 전에 비-탄성 성분(USP 2,957,512 호에 기술된 바와 같은)을 주름잡거나, 부착 전에 탄성 성분을 미리 신장시키거나, 부착 후에 탄성 성분을 열 수축시킴으로써 제조될 수 있다.

열 수축 후의 회복은 제조 시에 본 발명의 탄성 제품으로의 고도의 배향을 수행함으로써 더 향상될 수 있다. 상당한 배향은 고도의 취입 필름 제조, 주조 필름의 텐터 구성 및 "이중 발포" 또는 "유폐 발포" 취입 필름 제조와 같은 다양한 공지된 기술을 사용하여 달성될 수 있다.

본원에 기술된 본 발명의 탄성 섬유는 다른 새로운 구조물을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 4,801,482 호(고간스)는 본원에 기술된 새로운 탄성 제품을 사용하여 제조될 수 있는 탄성 시트(12)를 개시하고 있다.

본원에 기술된 본 발명의 탄성 제품은 또한 통기성 부분 또는 통기성 탄성 복합체 물질을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,085,654 호(뷰엘)는 통기성 부분(45)을 갖는 다리 밴드(15), 통기성 상부 시트(26), 통기성 배면 시트(25), 탄성 요소(31) 및 (64), 통기성 요소(54) 및 통기성 부-요소(96)를 개시하고 있으며, 이들 모두 또는 임의의 조합을 본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품을 사용하여 투과성 또는 불투과성 형태로 제조할 수 있다.

미국 특허 제 5,037,416 호(알렌 등)는 탄성 리본(부재 12) 및 탄성 배면 시트(부재 16)를 사용함으로써 형태 맞춤형 상부 시트의 이점을 기술하고 있다. 본원에 기술된 본 발명의 투과성 탄성 제품은 부재(12)의 기능을 할 수 있으며, 본 발명의 불투과성 탄성 물질은 부재(16)로 작용할 수 있거나, 또는 개시된 탄성 물질

은 탄성 복합 직물 형태로 사용될 수 있다.

미국 특허 제 4,981,747 호(모안)에서, 본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품은 탄성 시트(12), (122) 및 (232)를 대체하여 가역적으로 팽창된 물질을 포함하는 탄성 복합체 물질을 구성할 수 있다.

탄성 패널, 요소 또는 부분들도 또한 본원에 개시된 본 발명의 탄성 제품으로부터 제조될 수 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제 4,940,464 호(반 곰팡이)의 부재(18), (20), (24) 및/또는 (26)으로 사용될 수 있다. 본원에 기술된 본 발명의 탄성 제품은 또한, 예를 들면, 탄성 복합 측면 패널(예를 들면, 층)로 또는 탄성 리본(42) 및/또는 (44)로 사용될 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 더 예시하고 명백히 하기 위해 제공되며, 본 발명을 나타낸 특정 태양으로 제한하려는 것이 아니다.

실시예

조사 또는 가교결합에 대한 반응에 있어 다양한 에틸렌 중합체의 탄성 성능을 측정하기 위한 평가에서, 5가지의 상이한 에틸렌 상호중합체를 다양한 정도의 전자 빔 조사에 적용하고, 2 밀(51 mm) 주조 필름으로서 그의 탄성 특성을 실온에서 측정하였다. 에틸렌 중합체의 중합체 밀도 및 용융 지수는 표 1에 나타내었다. 중합체는 모두 듀폰 다우 엘라스토머스, 리미티드(DuPont Dow Elastomers, Ltd.)에서 상업적으로 공급하고 입체장애 구조 촉매 시스템을 사용하여 제조된, 균질하게 분지된 에틸렌/1-옥텐 상호중합체이었다. 그러나, DDE 8190도 또한 4 내지 5 중량% 폴리프로필렌을 블렌딩하여 함유되었다. 다양한 중합체에 대한 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정하였으며, 용융 지수는 ASTM D-1238, 190 °C/2.16 kg 조건에 따라 측정하였다.

[표 1]

중합체	밀도 (g/cm ³)	용융 지수 (g/10분)	상표명
A	0.863	0.5	엔게이지(ENGAGE) EG 8180
B	0.859	1.0	DDE 8190
C	0.870	1.0	엔게이지 EG 8100
D	0.870	5.0	엔게이지 EG 8200
E	0.870	10	XU-58380.00

표 1에 열거된 각 중합체의 2 밀(51 mm) 주조 필름을 430 내지 500 °F(221 내지 260 °C)의 용융 온도에서 통상적인 주조 필름 압출 장치를 사용하여 제조하였다. 필름 제조 후에, 주조 필름을 미국 특허 제 5,324,576 호에 기술된 바와 유사한 장치를 사용하여 여러 조사량에서 전자 빔으로 조사하였다. 다양한 필름에 대한 탄성 성능(응력-변형 데이터)은 달리 언급한 경우를 제외하고, 10 인치/분(25.4 cm/분)에서 인스트론 장력계 세트를 이용하여 측정하였다.

23 °C에서의 영구 고정율 측정에 있어, 게이지 길이는 2 인치(5.1 cm)이었고, 크로스헤드 속도는 10 인치/분(25 cm/분)이었다. 시험은 필름 샘플을 200% 변형율(연신율)까지 끌어당기고 그 상태에서 30 초간 유지한 다음, 크로스헤드를 출발 지점으로 복귀시키고 그 상태에서 60 초간 유지한 후, 샘플을 끌어당겨 하중이 초기에 제로(0)보다 높이 상승되는 지점을 측정하는 것으로 이루어진다. 영구 고정율 %는 하중이 제로(0)보다 높이 상승된 변형율 %로서 취하였다. 시험은 한 주기 시험을 두 번로 실행하였다.

23 °C에서의 응력 또는 하중 완화율 % 측정에 있어서, 게이지 길이는 2 인치(5.1 cm)이고, 크로스헤드 속도는 10 인치/분(25 cm/분)이었다. 상기 시험은 필름 샘플을 200% 변형율(연신율)까지 끌어당기고 그 상태로 30 초간 유지하는 것으로 이루어진다. 200% 변형율에서의 초기 응력을 최대 응력으로 취하고, 30 초 유지 기간 후의 응력을 최소 응력으로 취하였다. 응력 또는 하중 완화율%는 두 번로 실행하였으며, 하기 식에 따라 계산하였다:

$$\frac{\text{최대응력} - \text{최소응력}}{\text{최대응력}} \times 100$$

표 2는 다양한 필름 샘플에 대한 영구 고정율 및 응력 완화율 데이터로서 탄성 성질(응력-변형) 데이터를 나타낸 것이다.

표 2의 데이터를 플롯팅하여 도 1 및 2에 나타내었다. 도 1은 8 내지 12 메가래드까지의 전자 빔 조사가 다양한 중합체의 응력 완화율% 성능에 어떤 실질적인 영향도 미치지 않음을 나타낸다. 반대로, 도 2는 조사가 에틸렌 중합체의 영구 고정율% 성능에 현저한 영향을 미침을 보여준다. 그러나, 도 2는(도 1 및 W0 95/29197 호에 나타난 결과와 유사하게), 중합체 밀도가 영구 고정율% 반응을 좌우하고 조사가 다양한 중합체에 동등하게 영향을 미치기 때문에, 다양한 중합체들 사이에 특별한 차이점이 없음을 보여준다.

또 다른 평가로, 수치 A 및 수치 D의 2 밀(51 mm) 주조 필름을 다양한 조사량의 전자 빔 조사에 적용하고 각각의 38 °C에서의 응력 또는 하중 완화율% 성능을 측정하여 평가하였다. 상기 시험은 온도가 23 °C대신 38 °C이고 샘플을 200% 변형율에서 30 초 대신 1 시간동안 유지시킴을 제외하고, 전술한 바와 같이 수행하였다. 표 3은 상기 평가에 대한 결과를 나타내며, 도 3은 이중 샘플의 평균 및 5 및 8 메가래드의 전자 빔 조사 시의 수치 D에 대한 4개 데이터점 평균을 사용하여 결과를 플롯팅한 것이다.

[표 2]

	* 본 발명 실시예 1			* 본 발명 실시예 2			비교 실시예 3*			비교 실시예 4*			비교 실시예 5*		
수지	A	A	A	B	B	B	C	C	C	D	D	D	E	E	E
전자 빔 (메가라드)	0	3	5	8	0	3	5	8	0	5	8	12	0	5	8
100% 변형률 하중(g/인치)	232	242	254	259	191	170	211	214	330	315	318	327	331	328	329
200% 변형률 하중(g/인치)	269	290	318	354	226	211	235	238	409	384	380	395	387	357	423
과단점 변형률(%)	762	651	785	491	1109	896	973	860	667	676	697	410	812	780	883
200% 변형률에서의 영구 고장률(%)	21	9	10	22	17	11	7.5	6.6	41	28	20	23	42	24	35
200% 변형률에서의 충격 완화율(%)	19	18	16	19	20	17	19	20	22	20	25	21	23	18	23
크실렌 추출물(%)	NA	98.7	91.04	68.2	NA	99.6	99.1	99.6	NA	99.6	99.8	73.9	NA	99.7	99.3

* 본 발명의 예가 아님: 단지 비교 목적으로 제공된 것임.

[표 3]

배향률 (%)	최소 (psi)	최대 (psi)	전자 빔 (메가라드)
수지 D(비교 실시예 4)			
33.9	127	192	0
30.9	125	181	0
52.3	112	235	5
53.0	108	230	5

8	231	132	42.9
8	245	136	44.5
12	250	120	52.0
12	227	115	49.3
수지 A(본 발명 실시예 1)			
0	126	55	56.3
0	120	53	55.8
3	120	57	52.5
3	134	59	56.0
5	134	64	52.2
5	142	69	51.4
8	137	70	48.9
8	145	78	46.2

표 3 및 도 3의 데이터는 놀랍게도 조사가 0.87 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 상호중합체의 승온 응력 완화율% 성능을 실질적으로 감소시킬 수 있음을 보여주며, 조사가 0.87 g/cm^3 보다 큰 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 에틸렌 상호중합체의 승온 응력 완화를 성능에는 영향을 미치지 않거나 증가시킴을 보여준다. 표 3의 데이터는 또한 0.87 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 에틸렌 상호중합체의 최소 응력이 바람직하게 보다 높은 조사량 수준에서 증가함을 보여준다. 도 3의 외삽법은 약 20 메가레드의 전자 빔 조사량 수준이 20 미만의 38 °C에서의 응력 완화율 %를 나타낼 것임을 보여준다.

또 다른 평가에서, 균질하게 분지된 에틸렌 중합체를 가교결합시 그의 연신율-파단응력 안정성을 측정하기 위해 평가하였다. 상기 평가를 위해 선택된 균질하게 분지된 에틸렌 중합체는 더 다우 케미칼 캠페니에서 어피니티(AFFINITY™) EG8200의 상표로 공급하는 실질적으로 선형의 에틸렌/1-옥텐 상호중합체이다. 상기 상호중합체는 5의 용융 지수(I_2) 및 0.87 g/cc 의 밀도를 갖는다. 상기 상호중합체는 또한 200 ppm의 이르가녹스™ 1010, 2000 ppm의 키마솔브(Chimassorb) 94(이들은 둘 다 시바-가이키 코포레이션에서 공급함) 및 800 ppm의 스탠드오스탭(Standostab) PEPQ™(산독스 케미칼스(Sandox Chemicals)에서 공급함)를 함유하였다. 중합체를 알렉스-제임스 코포레이션(Aillex-James Corp.)에서 공칭 70 내지 75 데니어의 모노필라멘트 섬유로 용융방적하고 실패에 감았다. 이어서, 실패의 일부를 32 Mrad 조사량에서 전자빔 조사하였다. 가교결합된 섬유(본 발명 실시예 6) 및 비가교결합된 섬유(비교 실시 7) 둘 다의 응력-변형 성질(파단응력 및 연신율)을 도 4에 나타내었다.

도 4는 놀랍게도 본 발명의 실시예 6에 대한 파단점 응력 및 파단점 연신율%가 높은 가교결합도(60 내지 65 중량% 겔 함량)의 결과로서 실질적으로 감소되지 않음을 보여준다. 하기 수학적 식 1에 대해 본 발명 실시예 6은 0.46의 값을 나타내었다:

수학적 식 1

$$\text{Abs}[\Delta E/E_0] + \text{Abs}[\Delta T/T_0]$$

본 발명의 실시예 6에 대한 탄성 회복율(영구 고정율%) 결과를 보여주는 도 5는 상기 섬유가 직물 형태로 사용될 때 100% 미만의 연신율%에서 적절한 탄성 회복율을 나타냄을 보여준다.

또 다른 평가로, 섬유를 변형된 상태에서 승온에 노출시켜 섬유의 내열성을 평가하였다. 이 시험은 열 경화 및 다량질에 적용된 섬유의 잔존 가능성을 측정한다. 직물 형태의 섬유는 신장된 상태이므로, 상기 시험은 섬유를 변형된 형태로 시험하여 수행하였다.

시험에서는 두 변형율, 50% 및 300%를 이용하였다. 열에 대한 노출은 1 분이므로, 시험은 열 쇼크에 대한 내성을 측정한다. 섬유를 실험실용 신축기에서 목적하는 신장율까지 신장시키고 신축기를 온도-평형화된 강제-공기 순환식 오븐에 1 분간 넣어둠으로써 열에 노출시켰다. 섬유 분열이 적어도 두 번 반복되어 일어날 때까지 각 시험에 새 샘플을 사용하여 오븐 온도를 5 °C 증분으로 증가시켰다. 분열이 일어난 온도를 각 변형율, 1.5x 및 4x에 대해 기록하였다.

상기 시험에서, 비교 실시 7의 섬유에 대한 내열성은 50% 연신율에서 약 80 °C 및 300% 연신율에서 70 °C이었다. 반대로, 본 발명 실시예 6의 내열성은 현저하게 개선되었다. 즉, 본 발명 실시예 6의 경우, 내열성은 50% 연신율 및 300% 연신율 둘 다에서 250 °C를 초과하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 다른 단량체와 상호중합되고 하기 특성을 가짐을 특징으로 하는 에틸렌의 에틸렌 상호중합체(interpolymer)를 포함하는, 내열성의, 성형 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 제품:

(a) 성형, 경화, 조사 또는 가교결합되기 전에 0.89 g/cm^3 미만의 중합체 밀도, 또는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정할 때, 26 중량% 미만의 23 °C에서의 DSC 결정도; 및

(b) 용융방사된 섬유 형태에서, 하기 수학적 1에 대해 0.75 미만의 값:

수학적 1

$$\text{Abs}[\Delta E/E_0] + \text{Abs}[\Delta T/T_0]$$

상기 식에서,

ΔE 및 ΔT 는 500 mm/분의 크로스헤드 속도 및 10.2 cm 게이지 길이에서 인스트론(Instron) 장력계를 사용하여 측정할 때의 응력-변형 플롯 및 5개 섬유 샘플의 4회 반복된 평균으로부터 취하며;

ΔE 는 0.4 g/데니어의 파단응력(tenacity)에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체 사이의 연신율%의 차이이고;

E_0 는 0.4 g/데니어의 파단응력에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 연신율%이고;

ΔT 는 300%의 연신율에서 경화되거나 조사되거나 가교결합된 중합체와 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 중합체 사이의 파단응력(g/데니어)의 차이이며;

T_0 는 300% 연신율에서 비경화되거나 조사되거나 비가교결합된 상호중합체의 파단응력(g/데니어)이다.

청구항 2

하나 이상의 다른 단량체와 상호중합되고, 성형, 경화, 조사 또는 가교결합되기 전에 0.87 g/cm^3 미만의 중합체 밀도를 가짐을 특징으로 하는 에틸렌의 에틸렌 상호중합체를 포함하는, 성형 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 제품.

청구항 3

하나 이상의 다른 단량체와 상호중합된 에틸렌을 포함하며 하기 특성을 가짐을 특징으로 하는 경화되거나, 조사되거나 또는 가교결합된 에틸렌 상호중합체를 하나 이상 포함하는, 내열성의 성형 탄성 제품:

(a) 성형, 경화, 조사 또는 가교결합되기 전에 0.87 g/cm^3 미만의 중합체 밀도;

(b) 성형, 경화, 조사 또는 가교결합된 후에 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 23°C 및 200% 변형율에서 60 미만의 영구 고정율%;

(c) 성형, 경화, 조사 또는 가교결합된 후에 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 23°C 및 200% 변형율에서 25 이하의 응력 완화율%; 및

(d) 인스트론 장력계를 사용하여 2 밀(51 mm)의 두께에서 측정할 때 38°C 및 200% 변형율에서 55 이하의 응력 완화율%.

청구항 4

(a) 0.87 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 상호중합체를 제공하는 단계;

(b) 상기 상호중합체로부터 제품을 제조하는 단계; 및

(c) 제조 후에, 상기 제품을 열 또는 이온화 방사선 또는 이들 둘 다에 적용하는 단계를 포함하는, 탄성 제품을 제조하는 방법.

청구항 5

(a) 0.87 g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 에틸렌 상호중합체를 제공하는 단계;

(b) 상기 상호중합체에 프로-레드(pro-rad) 가교결합 첨가제를 혼입하는 단계;

(c) 상기 상호중합체로부터 제품을 제조하는 단계; 및

(d) 제조 후에, 상기 제품을 열 또는 이온화 방사선 또는 이들 둘 다에 적용하는 단계를 포함하는, 탄성 제품을 제조하는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

섬유 용융 방사, 섬유 용융 취입, 필름 취입, 주조 필름, 사출 성형, 인발성형(pultrusion), 열성형, 압인(stamping), 단조성형(forging), 취입 성형, 시트 압출, 용매 주조, 용매 코팅, 열 적층, 압연, 롤 밀링(roll milling), 반송 사출 성형, 압출 코팅, 분산 코팅 및 회전성형으로 이루어진 그룹에서 선택된 기술을 이용하여 제품을 제조하는 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

제품을 추가의 가열 또는 이온화 방사선 또는 둘 다에 적용하기 전에 0 내지 30°C 의 주위 온도로 냉각 또는 급냉시키는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

에틸렌 상호중합체가 균질하게 분지된 에틸렌 중합체인 상호중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

균질하게 분지된 에틸렌 중합체가 균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체인 상호중합체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

균질하게 분지된 선형 에틸렌 중합체가 -30 내지 150 °C의 단일 시차 주사 열량계(DSC) 용융 피크를 가짐을 특징으로 하는 상호중합체.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

균질하게 분지된 에틸렌 중합체가, 하기 특성을 가짐을 특징으로 하는 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체인 상호중합체:

(a) 5.63 이상의 용융 유동 비(I_{10}/I_2);

(b) 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고 식 $(M_w/M_n) \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 에 의해 정의되는 바와 같은 분자량 분포(M_w/M_n);

(c) 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도가 선형 에틸렌 중합체에 대한 표면 용융 분열의 개시점에서의 임계 전단 속도보다 50% 이상 더 큰 기체 압출 레올로지(여기서, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 및 선형 에틸렌 중합체는 동일한 공단량체 또는 공단량체들을 포함하고, 선형 에틸렌 중합체는 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체의 I_2 및 M_w/M_n 의 10% 이내에 속하는 I_2 및 M_w/M_n 을 가지며, 실질적으로 선형의 에틸렌 중합체 및 선형 에틸렌 중합체 각각의 임계 전단 속도는 기체 압출 레오미터를 사용하여 동일한 용융 온도에서 측정된다); 및

(d) -30 내지 150 °C의 단일 시차 주사 열량계(DSC) 용융 피크.

청구항 12

제 4 항에 있어서,

제품을 이온화 에너지로 조사하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

이온화 에너지가 전자 빔 공급원에 의해 제공되는 방법.

청구항 14

제 4 항에 있어서,

에틸렌 상호중합체를 또 다른 합성 또는 천연 중합체와 블렌딩하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

합성 또는 천연 중합체가 올레핀 중합체인 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

합성 또는 천연 중합체가 시차 주사 열량계를 사용하여 측정할 때, 20 중량% 이상의 23 °C에서의 결정도를 갖는 결정성 폴리에틸렌인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

결정성 폴리에틸렌이 시차 주사 열량계를 사용하여 측정할 때, 50 중량% 이상의 23 °C에서의 결정도를 갖는 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

합성 또는 천연 중합체가 폴리프로필렌인 방법.

청구항 19

제 19 항에 있어서,
폴리프로필렌이 이소택틱 폴리프로필렌 중합체인 방법.

청구항 20

제 4 항에 있어서,
에틸렌 상호중합체가 적어도 α -올레핀과 상호중합된 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
 α -올레핀이 C_3 - C_{20} α -올레핀인 방법.

청구항 22

제 4 항에 있어서,
에틸렌 상호중합체가 프로필렌과 상호중합된 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 23

제 4 항에 있어서,
에틸렌 상호중합체가 스티렌성 화합물과 상호중합된 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,
스티렌성 화합물이 스티렌인 방법.

청구항 25

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
필름 형태의 상호중합체.

청구항 26

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
섬유 형태의 상호중합체.

청구항 27

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
주조물 형태의 상호중합체.

청구항 28

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
열성형제 형태의 상호중합체.

청구항 29

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
주조물 형태의 상호중합체.

청구항 30

제 1 항 또는 제 3 항의 상호중합체를 포함하는 개인 위생용 제품.

청구항 31

제 30 항에 있어서,
일회용 기저귀인 제품.

청구항 32

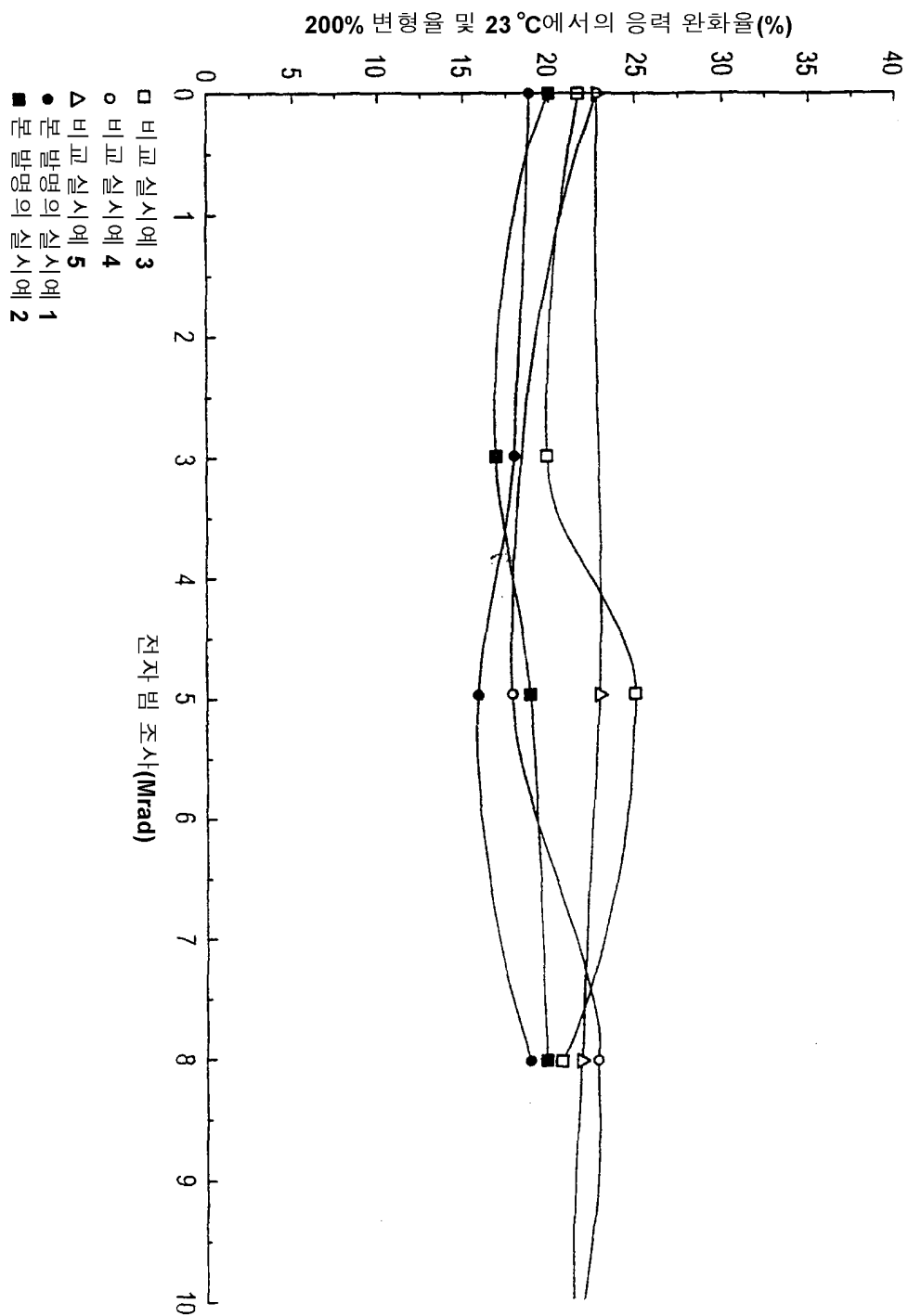
제 31 항에 있어서,
기저귀가 성형된 상호중합체로 이루어진 배면 시트 또는 상부 시트를 포함하는 제품.

청구항 33

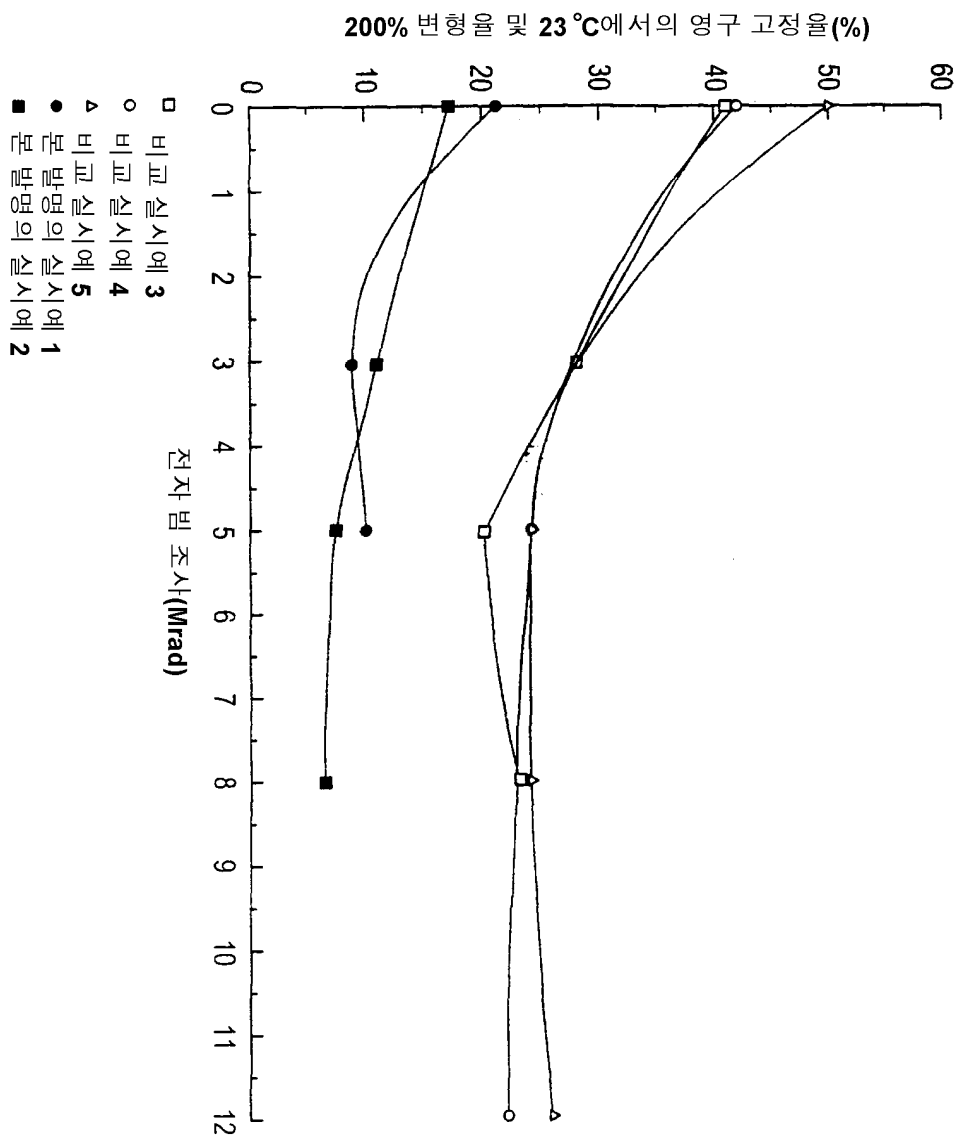
제 1 항 또는 제 2 항의 성형된 상호중합체를 포함하는 감염 억제 제품.

면적

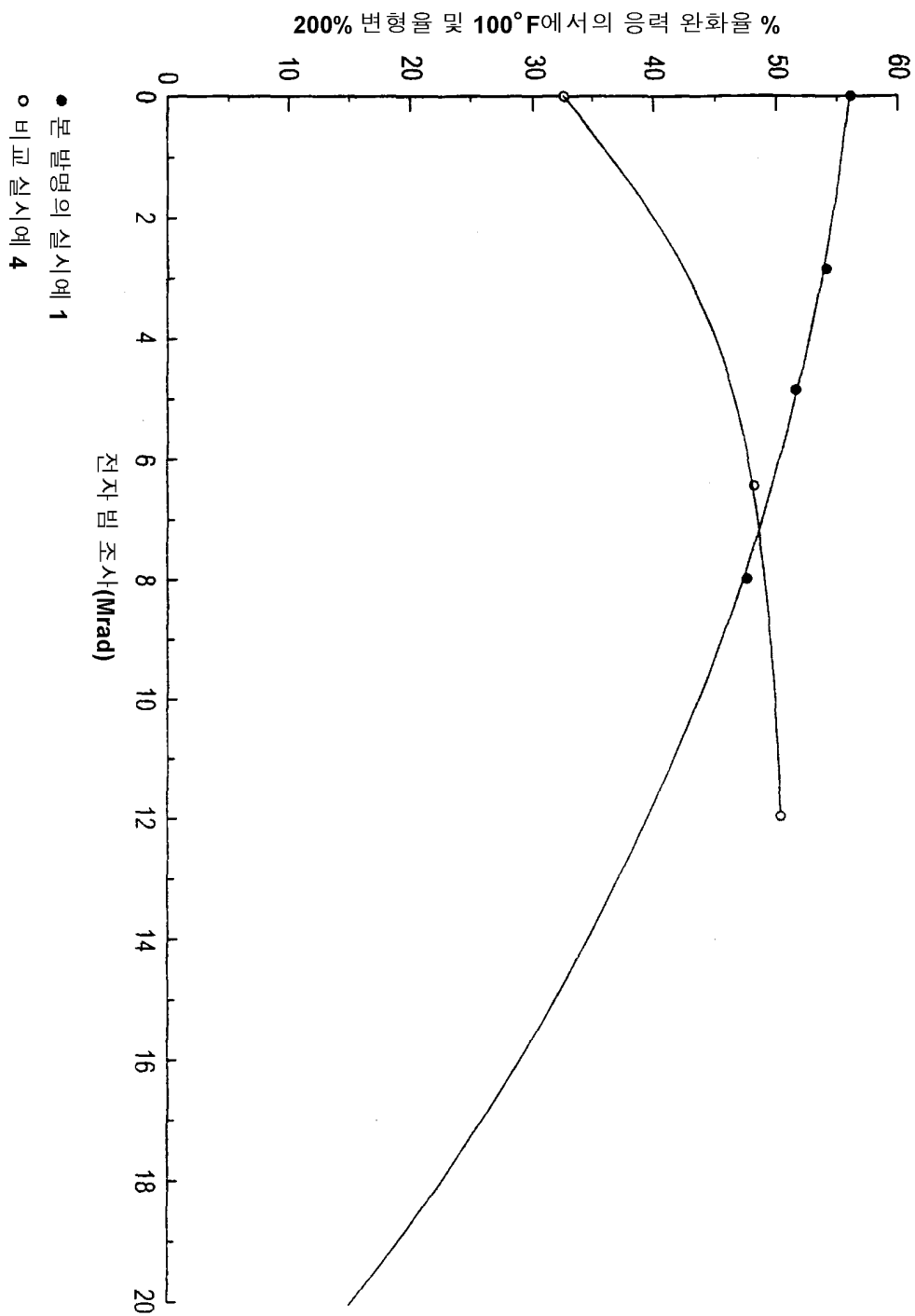
면적1



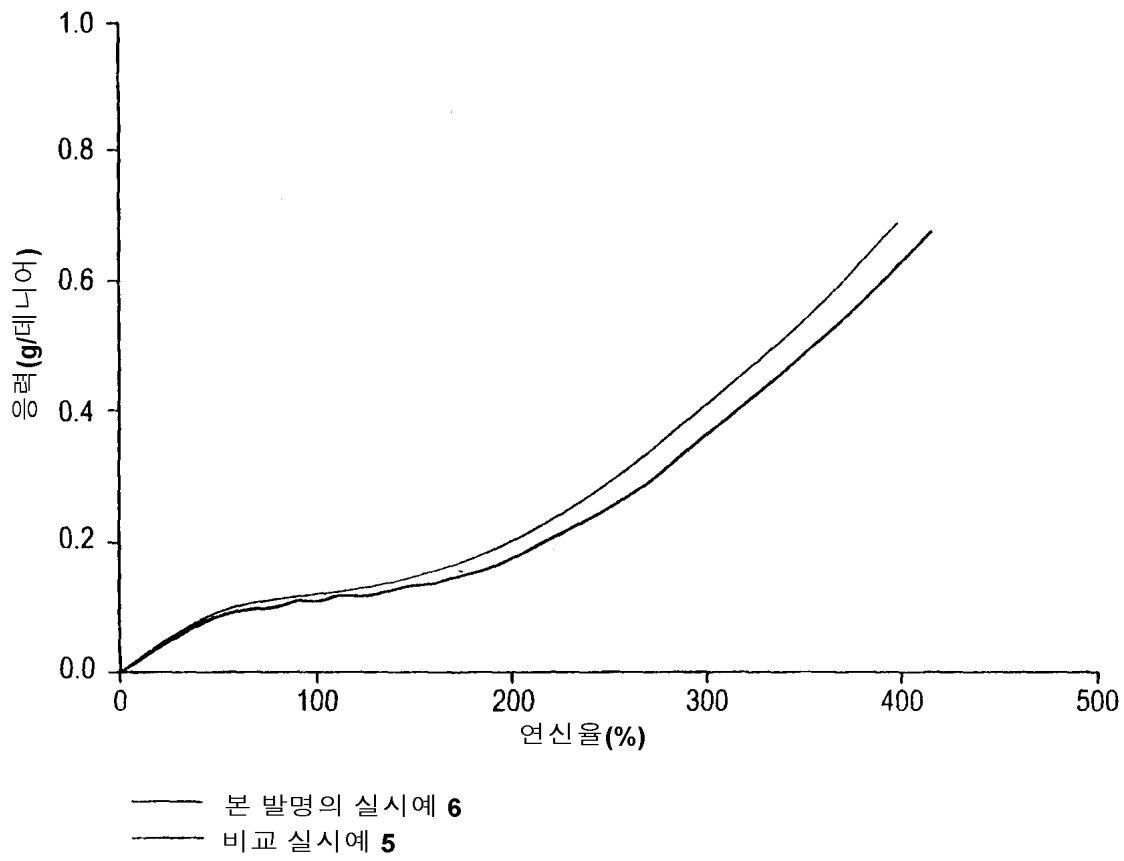
도면2



도면3



도면4



도면5

