



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월23일
(11) 등록번호 10-2002435
(24) 등록일자 2019년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7024034(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년03월21일
심사청구일자 2018년09월20일
(85) 번역문제출일자 2018년08월21일
(65) 공개번호 10-2018-0097772
(43) 공개일자 2018년08월31일
(62) 원출원 특허 10-2012-7027841
원출원일자(국제) 2011년03월21일
심사청구일자 2016년02월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/029201
(87) 국제공개번호 WO 2011/119486
국제공개일자 2011년09월29일
(30) 우선권주장
12/732,950 2010년03월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070119638 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
윌튼 킴 엘
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 허클베리 드라이브 219
마르찬드 개리 알
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 아파트먼트 808
레이크 로드 110
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

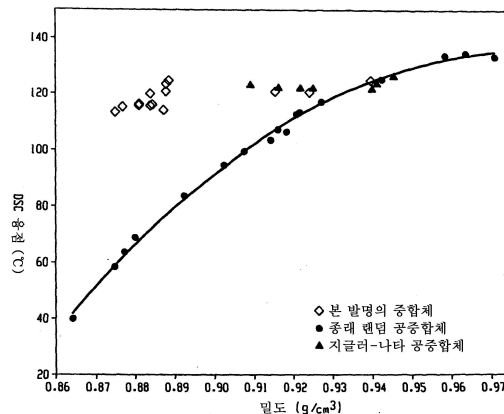
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체를 사용한 열가소성 물질의 충격 개질

(57) 요약

우수한 충격 성능을 갖는 충격 개질 조성물은 열가소성 물질 (예를 들어, 폴리올레핀, 에컨대 폴리프로필렌 또는 HDPE) 및 멀티-블록 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체로부터 제조될 수 있다. 상기 조성물은 용이하게 성형되고, 종종, 예를 들어 자동차 계기판, 부품 및 다른 가정용 물품의 제조에서 특정한 유용성을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 23/0815 (2013.01)

C08L 23/10 (2013.01)

C08L 51/06 (2013.01)

C08L 67/00 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

C08L 2314/06 (2013.01)

C08L 2666/06 (2013.01)

(72) 발명자

드호다프카르 쉬리칸트

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈우드 스트리트 121

카푸르 프리들라

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 듀베리 드라이브 235

우 사오푸

미국 77479 텍사스주 슈거 랜드 월스턴 벤드 드라이브 6218

(56) 선행기술조사문헌

JP2008545016 A

JP2008545810 A

US20090105374 A

JP2008545018 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

A) 고밀도 폴리에틸렌; 및

B) 중합체 쇄를 따라 랜덤하게 분포되어 있고, 선형의 방식으로 결합되어 있는 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트를 포함하는 10 중량% 내지 40 중량%의 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체 - 상기 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체는 50 몰% 이상의 에틸렌을 포함함 -

를 포함하며,

여기서 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체의 총 중량을 기준으로 경질 세그먼트의 양은 38 중량% 내지 40 중량%이고, 연질 세그먼트의 양은 62 중량% 내지 60 중량%이고, 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체는 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 용점 $T_m(^{\circ}\text{C})$, 및 밀도 $d(\text{g/cc})$ (여기서, T_m 및 d 의 수치는 하기 관계에 해당함:

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

용점 T_m 은 110°C 내지 130°C 이고, 밀도 d 는 0.884 g/cc 내지 0.888 g/cc 인 충격 개질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체는 81 내지 84의 쇼어 A 경도를 갖는, 충격 개질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

A) 고밀도 폴리에틸렌은 0.94 g/cc 초과와 밀도를 갖고, 용융 지수가 0.1 g/10분 내지 20 g/10분 이며;

B) 멀티-블록 에틸렌/옥텐 공중합체는 0.3 g/10분 내지 10 g/10분 인 용융 지수를 갖는, 충격 개질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

경질 세그먼트가 에틸렌으로부터 유도된 95 중량% 초과와 단위를 포함하고,

연질 세그먼트가 에틸렌 및 1-옥텐 공단량체로부터 유도된 5 중량% 초과와 단위를 포함하는, 충격 개질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

C) 충격 개질 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.0001 중량% 내지 2.5 중량%의 항산화제; 및

D) 충격 개질 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 20 중량%의 활석을 포함하는, 충격 개질 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열가소성 중합체 및 중합체 블렌드의 개선된 충격 개질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다른 특성을 향상시키면서 조성물의 충격 강도를 향상시키거나 충격 강도를 유지하려는 시도로 많은 상이한 중합체 및 물질이 중합체 조성물에 첨가되었다. 예를 들어, 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,118,753호(히카사(Hikasa) 등)에는 오일 증량 올레핀계 공중합체 고무 및 올레핀계 플라스틱의 혼합물로 본질적으로 이루어진 열가소성 엘라스토머 조성물이 낮은 경도 및 우수한 가요성 및 기계적 특성을 갖는다고 개시되어 있다. 올레핀계 플라스틱은 폴리프로필렌 또는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀과 폴리프로필렌의 공중합체이다. 개시 내용이 본원에 참고로 포함된 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 110-117]도 또한 충격 개질에 유용한 다양한 열가소성 엘라스토머(TPE)의 용도를 논의한다. 이들은 엘라스토머 합금 TPE, 공업용 TPE, 올레핀계 TPE (또한, 열가소성 올레핀 또는 TPO로서 공지됨), 폴리우레탄 TPE 및 스티렌 TPE를 포함한다.

[0003] 열가소성 올레핀 (TPO)은 흔히 엘라스토머 물질, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 고무 (EPM) 또는 에틸렌/프로필렌 디엔 단량체 삼원공중합체 (EPDM)와 보다 강성인 물질, 예를 들어 이소택틱 폴리프로필렌의 블렌드로부터 제조된다. 다른 물질 또는 성분이 용품에 따라 제제에 첨가될 수 있으며, 이로써 오일, 충전제 및 가교제를 들 수 있다. TPO는 흔히 강성(모듈러스) 및 저온 충격, 우수한 내화학성 및 폭넓은 사용 온도의 조화를 특징으로 한다. 이와 같은 특징들로 인해, TPO는 자동차 계기판 및 와이어 및 케이블 용품, 경질 포장, 성형품, 장비 패널 등을 비롯한 다수의 용품에서 사용된다.

[0004] 유니온 카바이드 케미칼스 및 플라스틱스 인크.(Union Carbide Chemicals and Plastics Inc.)는 1990년에 고가의 EPM 또는 EPDM 고무를 대체할 수 있는 새로운 가격 효율적인 등급의 폴리올레핀인 상표명 플렉소머 (Flexomer)TM 폴리올레핀을 개발하였다고 발표하였다. 고무와 폴리에틸렌 사이의 모듈러스를 갖는 이러한 새로운 폴리올레핀은 고무와 폴리에틸렌 사이의 간격을 이어준다고 알려졌다. 그러나, 고무와 제제의 모듈러스는 TPO 제제를 평가하기 위한 유일한 기준이 아니다. 종종 -30℃에서 가드너 임팩트(Gardner Impact)에 의해 측정

되는 저온 내충격 성능이 또한 종종 TPO 조성물 성능에 중요하다. 논문 ["Flexomer™ Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubbers" by M. R. Rifi, H. K. Ficker and M. A. Corwin]의 도 4에 포함된 데이터에 따르면, 표준 EPM 고무와 동일한 수준의 저온 가드너 임팩트 성능에 도달하기 위해서는 보다 많은 플렉소머™ 폴리올레핀이 TPO 제제에 첨가될 필요가 있고, 따라서 보다 낮은 가격의 EPM/EPDM 대체의 이점이 다소 없어진다. 예를 들어, 리피(Rifi) 등의 논문의 도 4의 데이터를 이용하면, 폴리프로필렌 중 약 20% (중량 기준)의 EPM은 -30℃에서 약 22 J의 가드너 임팩트를 제공하지만, 동일한 양의 플렉소머™ 폴리올레핀은 -30℃에서 약 13 J의 가드너 임팩트를 제공한다.

[0005] 또한, 미국 텍사스주 휴스턴에서 1991년 9월 24일에 개최된 1991 특수 폴리올레핀 회의 (the 1991 Specialty Polyolefins Conference (SPO '91))에 제출된 논문 (pp. 43-55)에서, 마이클 피. 제프리스(Michael P. Jeffries, 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Company)의 엑스폴 에틸렌 폴리머 벤처 관리자(Exxpol Ethylene Polymers Venture Manager))는 엑손(Exxon)의 이그젝트(Exact)™ 중합체 및 플라스틱머가 충격 개질을 위해 폴리프로필렌에 블렌딩될 수 있다고 보고하였다. 또한, 엑손 케미칼 캄파니는 문헌 [Preprints of Polyolefins VII International Conference, page 45-66, Feb. 24-27 1991]에서 그의 엑스폴(EXXPOL)™ 기술에 의해 제조된 좁은 분자량 분포 (NMWD) 수지가 동일한 용융 지수에서 통상적인 지글러(Ziegler) 수지보다 높은 용융 점도 및 낮은 용융 강도를 갖는다고 개시하였다. 또 다른 최근의 발표에서, 엑손 케미칼 캄파니는 또한, 단일 부위 촉매를 사용하여 제조된 NMWD 중합체가 용융 균열에 대한 가능성을 생성한다고 교시하였다 (문헌 ["New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables," by Monica Hendewerk and Lawrence Spenadel, presented at IEEE meeting in Dallas, Tex., September, 1991]).

[0006] 좁은 분자량 분포 선형 중합체는 불리하게도 중합체의 압출성을 제한하는 낮은 전단 민감성 또는 낮은 I_{10}/I_2 값을 갖는다고 널리 알려져 있다. 또한, 상기 중합체는 용융 가공, 예를 들어 필름 형성 공정 또는 취입 성형 공정에서 문제 (예를 들어, 취입 필름 공정에서 기포를 지속시키거나, 또는 취입 성형 공정에서 늘어지게 하는 등)를 발생시키는 낮은 용융 탄성률을 가졌다. 마지막으로, 이러한 수지는 또한 비교적 낮은 압출 속도에서 표면 용융 균열 특성을 겪게 됨으로써 허용할 수 없는 정도로 가공되고 완성된 제품에서 표면 불균일을 유발한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 새로운 보다 낮은 모듈러스 중합체, 예를 들어 유니온 카바이드의 플렉소머™ 폴리올레핀 또는 엑손의 이그젝트™ 중합체의 개발이 TPO 시장에 도움을 주었지만, 실온 이하에서 모듈러스 및/또는 충격 성능을 향상 또는 유지하기 위해서, 열가소성 물질 (예를 들어, 폴리올레핀, 예를 들어 폴리프로필렌 또는 HDPE)과 배합하기 위한, 보다 개선되고 가격 효율적인 다른 중합체에 대한 요구가 지속되고 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 이제 이러한 우수한 저온 충격 성능 및 모듈러스의 조합을 갖는 제제화된 조성물이 발견되었다. 한 측면에서, 충격 개질 조성물은

[0009] A) 열가소성 중합체 조성물; 및

[0010] B) 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트를 포함하는 충격-개질 양의 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체

[0011] 를 포함하며, 여기서 경질 세그먼트의 양은 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이상이고, 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는

[0012] (a) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 용점 T_m (°C), 및 밀도 d (g/cc) (여기서, T_m 및 d 의 수치는 하기 관계에 해당함:

[0013] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$)를 갖거나; 또는

[0014] (b) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn을 갖고, 용해열 ΔH (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도차로서 정의되는 델타값 ΔT (°C) (여기서, ΔT 및 ΔH 의 수치는 하기 관계를 갖고:

[0015] $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ (ΔH 가 0 초과 130 J/g 이하일 경우),

- [0016] $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ (ΔH 가 130 J/g 초과일 경우),
- [0017] 상기 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되고, 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우, CRYSTAF 온도는 30°C 임)를 특징으로 하거나; 또는
- [0018] (c) 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축-성형 필름을 사용하여 측정된 300%의 변형률과 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)를 특징으로 하고, 밀도 d (g/cc) (여기서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때 Re 및 d 의 수치는 하기 관계를 충족시킴:
- [0019] $Re > 1481-1629(d)$)를 갖거나; 또는
- [0020] (d) TREF를 사용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 에서 용리되는 분자 분획 (상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐)을 갖거나; 또는
- [0021] (e) 0.5 이상 약 1 이하의 블록 지수를 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 사용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 에서 용리되는 하나 이상의 분자 분획을 갖거나; 또는
- [0022] (f) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖거나; 또는
- [0023] (g) 25°C 에서의 저장 모듈러스 $G'(25^\circ\text{C})$ 및 100°C 에서의 저장 모듈러스 $G'(100^\circ\text{C})$ (여기서, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비는 약 1:1 내지 약 9:1의 범위임)를 갖는다.
- [0024] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 중 경질 세그먼트의 양은 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 약 35 중량% 내지 약 80 중량%이다.
- [0025] 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 연질 세그먼트 중 α -올레핀 단량체의 양은 연질 세그먼트 중 α -올레핀 단량체 및 에틸렌 단량체의 몰의 총량을 기준으로 약 12 몰% 내지 약 35 몰%이다.
- [0026] 특정 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 스티렌계 물질, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아세탈 및 폴리술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 폴리프로필렌을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 고밀도 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0027] 일부 실시양태에서, 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 멀티-블록 혼성중합체이다. 다른 실시양태에서, α -올레핀 단량체는 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 추가의 실시양태에서, 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 약 0.85 내지 약 0.93 g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0028] 특정 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 슬립제, 블로킹방지제, 클링 첨가제, 가소제, 오일, 왁스, 향산화제, UV 안정화제, 착색제 또는 안료, 충전제, 유동 보조제, 커플링제, 가교제, 계면활성제, 용매, 윤활제, 무적제, 기핵제, 방염제, 정전기방지제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다.
- 발명의 효과**
- [0029] 일부 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 하나 이상의 프로필렌 중합체를 포함하며, 여기서 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 40 중량%이다. 다른 실시양태에서, 20°C 에서 노치 아이조드 충격 강도는 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 갖지 않는 동일한 프로필렌 중합체 조성물과 비교하여 5% 이상, 10% 이상 또는 15% 이상 더 높다.
- [0030] 특정 실시양태에서, 열가소성 중합체 조성물은 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌을 포함하며, 여기서 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 40 중량%이다. 다른 실시양태에서, 20°C 에서 노치 아이조드 충격 강도는 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 갖지 않는 동일한 고밀도 폴리에틸렌 조성물과 비교하여 5% 이상, 10% 이상 또는 15% 이상 더 높다.
- [0031] 한 측면에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물로부터 제조된 제조 물품이 본원에서 특성화된다.

도면의 간단한 설명

[0032]

도 1은 본 발명의 중합체(마름모로 나타냄)의 용점/밀도 관계를, 종래의 랜덤 공중합체(원으로 나타냄) 및 지글러-나타 공중합체(삼각형으로 나타냄)에 비교하여 나타낸다.

도 2는 다양한 중합체에 대한, DSC 용융 엔탈피의 함수로서의 델타 DSC-CRYSTAF의 그래프를 보여준다. 마름모는 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타내고; 정사각형은 중합체 실시예 1 내지 4를 나타내며; 삼각형은 중합체 실시예 5 내지 9를 나타내고; 원은 중합체 실시예 10 내지 19를 나타낸다. 기호 "X"는 중합체 실시예 A* 내지 F*를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 혼성중합체(정사각형 및 원으로 나타내어짐) 및 종래 공중합체(다양한 다우 어피니티(AFFINITY)® 중합체로서, 삼각형으로 나타내어짐)로부터 만들어진 비배향 필름의 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 보여준다. 정사각형은 본 발명의 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내고; 원은 본 발명의 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

도 4는 실시예 5(원으로 나타냄) 및 비교 중합체 E 및 F(기호 "X"로 나타냄)의 중합체에 대한, TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획의 옥텐 함량 대 상기 분획의 TREF 용리 온도의 플롯이다. 마름모는 종래 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

도 5는 실시예 5(곡선 1) 및 비교 실시예 F(곡선 2)의 중합체에 대한, TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획의 옥텐 함량 대 상기 분획의 TREF 용리 온도의 플롯이다. 정사각형은 실시예 F*를 나타내고; 삼각형은 실시예 5를 나타낸다.

도 6은 비교 에틸렌/1-옥텐 공중합체(곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌-공중합체(곡선 3) 및 다양한 양의 사슬 이동제를 사용하여 제조된 본 발명의 2가지 에틸렌/1-옥텐 블록 공중합체(곡선 1)에 대한, 저장 모듈러스의 로그를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다.

도 7은 몇 가지 공지된 중합체에 비교하여, 몇 가지 본 발명의 중합체(마름모로 나타냄)에 대한 TMA (1 mm) 대 굴곡 탄성률의 플롯을 보여준다. 삼각형은 각종 다우 버시파이(VERSIFY)® 중합체를 나타내고; 원은 각종 랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체를 나타내며; 정사각형은 각종 다우 어피니티® 중합체를 나타낸다.

도 8a 및 8b는 DSC 오버레이를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.

도 9는 GPC 오버레이를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.

도 10은 용융 강도 비교를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.

도 11은 본 발명 및 비교 샘플의 DSC 곡선을 나타낸다.

도 12는 본 발명 및 비교 샘플의 ATREF 곡선을 나타낸다.

도 13은 온도에 대한 노치 아이조드 충격 의존성을 나타낸다.

도 14는 폴리프로필렌 및 에틸렌-옥텐 블록 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.

도 15는 폴리프로필렌 및 랜덤 에틸렌-옥텐 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.

도 16은 폴리프로필렌, 에틸렌-옥텐 블록 공중합체 및 랜덤 에틸렌-옥텐 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

일반적인 정의

[0034]

"중합체"란 동일하거나 상이한 유형의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체성 화합물을 의미한다. 일반적인 용어 "중합체"는 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체" 뿐만 아니라 "혼성중합체"를 포함한다.

[0035]

"혼성중합체"는, 2종 이상의 상이한 유형의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 일반적인 용어 "혼성중합체"는 (통상적으로 상이한 2종의 단량체들로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용되는) "공중합체"라는 용어 뿐만 아니라 (통상적으로 상이한 3종의 단량체들로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용되는) "삼원공중합체"라는 용어를 포함한다. 이것은 또한 4종 이상의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.

- [0036] 용어 "에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체"는 에틸렌 및 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀을 포함하는 중합체를 일반적으로 의미한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 몰 분율을 차지하며, 즉 에틸렌이 전체 중합체의 적어도 약 50 몰%를 차지한다. 보다 바람직하게는, 에틸렌은 약 60 몰% 이상, 약 70 몰% 이상, 또는 약 80 몰% 이상을 차지하고, 전체 중합체의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀인 하나 이상의 기타 공단량체를 포함한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 약 80 몰%를 초과하는 에틸렌 함량 및 전체 중합체의 약 10 내지 약 15, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 몰%의 옥텐 함량을 포함한다. 어떤 실시양태에서는, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 낮은 수율 또는 소량으로서 또는 화학적 공정의 부산물로서 제조되는 것들을 포함하지 않는다. 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 하나 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 제조된 그대로의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하고, 종종 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분을 구성한다.
- [0037] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 둘 이상의 중합된 단량체 단위로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 가짐을 특징으로 하는, 중합된 형태의 에틸렌과 하나 이상의 공중합성 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 즉, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 블록 혼성중합체, 바람직하게는 멀티-블록 혼성중합체 또는 공중합체이다. 용어 "혼성중합체" 및 "공중합체"는 본원에서 교환가능하게 사용된다. 일부 실시양태에서, 상기 멀티-블록 공중합체는 다음 화학식으로 표시될 수 있다:
- [0038] $(AB)_n$
- [0039] 상기 식에서, n 은 1 이상, 바람직하게는 1 초과, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그 초과인 정수이고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내고, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지화되거나 실질적으로 별-모양의 방식과는 대조적으로, 실질적으로 선형의 방식으로 결합되어 있다. 다른 실시양태에서, A 블록과 B 블록은 중합체 쇄를 따라 랜덤하게 분포되어 있다. 달리 말하면, 상기 블록 공중합체는 통상적으로 하기 구조를 갖지 않는다.
- [0040] AAA-AA-BBB-BB
- [0041] 또 다른 실시양태에서, 상기 블록 공중합체는 통상적으로, 상이한 공단량체(들)를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B 각각은 블록 내에 실질적으로 랜덤하게 분포된 단량체 또는 공단량체를 갖는다. 달리 말하면, 블록 A도 블록 B도, 블록의 나머지와 실질적으로 상이한 조성을 갖는, 팁 세그먼트와 같은, 구별되는 조성의 둘 이상의 하위-세그먼트(또는 하위-블록)를 포함하지 않는다.
- [0042] 멀티-블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 블록 또는 세그먼트를 포함한다. "경질" 블록 또는 세그먼트는 에틸렌이 중합체의 중량을 기준으로 약 95 중량%를 초과하는 양으로, 바람직하게는 약 98 중량%를 초과하는 양으로 존재하는, 중합된 단위의 블록을 의미한다. 달리 말하면, 경질 세그먼트에서 공단량체 함량(에틸렌 이외 단량체의 함량)은 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 세그먼트는 전부 또는 실질적으로 전부 에틸렌으로 이루어진다.
- [0043] 반면에 "연질" 블록 또는 세그먼트는 공단량체 함량(에틸렌 이외 단량체의 함량)이 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량%를 초과하는, 바람직하게는 약 8 중량%를 초과하는, 약 10 중량%를 초과하는, 또는 약 15 중량%를 초과하는 중합된 단위의 블록을 의미한다. 일부 실시양태에서, 연질 세그먼트 중 공단량체 함량은 약 20 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 약 30 중량% 초과, 약 35 중량% 초과, 약 40 중량% 초과, 약 45 중량% 초과, 약 50 중량% 초과 또는 약 60 중량% 초과일 수 있다.
- [0044] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 연질 세그먼트 중 α -올레핀 함량(에틸렌 이외 단량체의 함량)은 연질 세그먼트 중 α -올레핀 및 에틸렌의 몰의 총량을 기준으로 약 5 몰% 내지 약 50 몰%, 약 8 몰% 내지 약 45 몰%, 약 10 몰% 내지 약 40 몰%, 약 12 몰% 내지 약 35 몰%, 또는 약 15 몰% 내지 약 30 몰%이다.
- [0045] 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 연질 세그먼트 중 α -올레핀 함량 (에틸렌 이외 단량체의 함량)은 연질-세그먼트 중합체의 총 중량을 기준으로 약 35 중량% 내지 약 75 중량%, 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 약 45 중량% 내지 약 65 중량%, 약 50 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 53 중량% 내지 약 58 중량%이다.
- [0046] 특정 실시양태에서, 본원에 개시된 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 중 연질 세그먼트의 양은 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 약 5 중량% 내지 약 95

중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 85 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%이다.

[0047] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 중 경질 세그먼트의 양은 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 약 25 중량% 내지 약 95 중량%, 약 25 중량% 내지 약 90 중량%, 약 30 중량% 내지 약 80 중량%, 약 35 중량% 내지 약 80 중량%, 약 35 중량% 내지 약 75 중량%, 약 35 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 35 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 50 중량%이다.

[0048] 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 중 경질 세그먼트의 양은 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 초과, 35 중량% 초과, 40 중량% 초과, 45 중량% 초과, 50 중량% 초과, 55 중량% 초과, 60 중량% 초과, 65 중량% 초과, 70 중량% 초과, 75 중량% 초과, 80 중량% 초과, 85 중량% 초과, 90 중량% 초과, 95 중량% 초과, 97.5 중량% 초과 또는 99 중량% 초과이다.

[0049] 연질 세그먼트 중량 백분율 및 경질 세그먼트 중량 백분율은 DSC 또는 NMR로부터 취득된 데이터에 근거하여 계산될 수 있다. 이러한 방법 및 계산은 콜린 엘.피. 샐(Colin L.P. Shan), 로니 하즐릿(Lonnie Hazlitt) 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)에 양도된 명칭 "에틸렌/ α -올레핀 블록 혼성중합체"의 미국 특허 출원 일련번호 제11/376,835호로서 출원된 미국 출원 공보 제2006/0199930호에 개시되어 있으며, 그의 개시 내용은 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0050] 사용될 경우 "결정성"이라는 용어는 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 동등한 기술에 의해 결정된 1차 전이 온도 또는 결정성 융점(T_m)을 갖는 중합체를 의미한다. 상기 용어는 "반결정성"이라는 용어와 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "비결정성"은 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 등가 기술에 의해 측정시 결정성 융점을 갖지 않는 중합체를 의미한다.

[0051] "멀티-블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"라는 용어는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 둘 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 세그먼트("블록"이라고 함)를 포함하는 중합체, 즉, 펜던트 또는 그라프트된 방식보다는 중합된 에틸렌계 관능기에 있어서 말단-대-말단이 결합된 화학적으로 구별된 단위를 포함하는 중합체를 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 상기 블록은 그 안에 포함된 공단량체의 양 또는 종류, 밀도, 결정성의 정도, 그 조성물의 중합체에 기여하는 결정자 크기, tactic성(이소택틱 또는 신디오택틱)의 유형 및 정도, 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 과분지화를 포함하는 분지화의 양, 균일성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성에서 다르다. 멀티-블록 공중합체는 공중합체의 독특한 제조 공정으로 인한 독특한 다분산 지수(PDI 또는 M_w/M_n) 분포, 블록 길이 분포, 및/또는 블록 수 분포를 가짐을 특징으로 한다. 더욱 구체적으로, 연속적 공정으로 제조될 경우, 상기 중합체는 바람직하게는 1.7 내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 갖는다. 배치 또는 반-배치 공정으로 제조될 경우, 상기 중합체는 1.0 내지 2.9, 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 갖는다.

[0052] "에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체의 충격-개질 양"은 실온 이하에서 조성물의 노치 아이조드 충격 강도가 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체를 첨가하지 않은 제공된 조성물의 동일한 온도에서의 노치 아이조드 충격 강도와 비교하여 유지되거나 증가되도록 하는, 제공된 중합체 조성물에 첨가된 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체의 양이다.

[0053] 하기의 설명에서, 본원에 개시된 모든 숫자는 단어 "약" 또는 "대략"이 이와 함께 사용되는지 여부와 관계없이 근사값이다. 이들은 1%, 2%, 5%, 또는 때때로 10 내지 20%만큼 변할 수 있다. 하한 R^L 및 상한 R^U 의 수치 범위가 개시될 때마다, 이러한 범위 내에 속하는 임의의 숫자가 명확하게 개시된 것이다. 특히, 범위 내의 다음 숫자가 구체적으로 개시된다: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ (식 중, k 는 1% 간격으로 1% 부터 100%에 이르는 범위 내의 변수이며, 즉 k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%임). 또한, 상기에 정의된 바와 같은 2개의 숫자 R 에 의해 정의되는 임의의 수치 범위가 또한 명확하게 개시된다.

[0054] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체

- [0055] 본 발명의 실시양태에 사용된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체 ("본 발명의 혼성중합체" 또는 "본 발명의 중합체" 라고도 함)는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 둘 이상의 중합된 단량체 단위의 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 (블록 혼성중합체), 중합된 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 α -올레핀 공단량체를 포함하며, 바람직하게는 멀티-블록 공중합체이다. 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 아래에 기재된 하나 이상의 측면을 특징으로 한다.
- [0056] 한 측면에서, 본 발명의 실시양태에 사용된 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 용점 $T_m(^{\circ}\text{C})$, 및 밀도 $d(\text{g/cc})$ 를 갖는데, 여기서 변수의 수치는 하기 관계에 해당한다:
- [0057] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 바람직하게는
- [0058] $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$, 보다 바람직하게는
- [0059] $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$.
- [0060] 상기 용점/밀도 관계를 도 1에 나타낸다. 밀도가 감소함에 따라 용점이 낮아지는 종래 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체와는 달리, (마름모로 나타내어진) 본 발명의 혼성중합체는, 특히 밀도가 약 0.87 내지 약 0.95 g/cc일 때, 밀도와 실질적으로 독립적인 용점을 나타낸다. 예를 들어, 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc의 범위일 경우 상기 중합체의 용점은 약 110 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 일부 실시양태에서, 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc의 범위일 경우 상기 중합체의 용점은 약 115 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 125 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다.
- [0061] 또 다른 측면에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 중합된 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 α -올레핀을 포함하고, 최고 시차 주사 열량측정법 ("DSC") 피크에 대한 온도에서 최고 결정화 분석 분별법 ("CRYSTAF") 피크에 대한 온도를 뺀 값으로 정의되는 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 및 용해열 (J/g) ΔH 를 특징으로 하며, 상기 ΔT 및 ΔH 는 하기 수학식의 관계를 만족킨다 (ΔH 가 130 J/g 이하일 경우):
- [0062] $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 바람직하게는
- [0063] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 보다 바람직하게는
- [0064] $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$.
- [0065] 또한, ΔH 가 130 J/g 초과일 경우 ΔT 는 48 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 결정되고 (즉, 상기 피크는 누적 중합체의 적어도 5%를 나타내야 한다), 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이고, ΔH 는 J/g으로 나타난 용해열의 수치이다. 보다 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 10% 이상을 함유한다. 도 2는 비교 실시예 뿐만 아니라 본 발명의 중합체에 대한 플롯 데이터를 나타낸다. 적분된 피크 면적 및 피크 온도는 기기 제작자에 의해 공급된 전산화된 그리기 프로그램에 의해 계산된다. 랜덤 에틸렌 옥텐 비교 중합체에 대하여 나타낸 대각선은 수학적 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 에 해당한다.
- [0066] 또 다른 측면에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 온도 상승 용리 분별 ("TREF")을 사용하여 분별 시 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용리되는 분자 분획을 가지고, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 것보다 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 보다 바람직하게는 10% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것으로 특징되며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 함유하고, 상기 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교 혼성중합체의 Mw/Mn은 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내이고/이거나, 비교 혼성중합체는 블록 혼성중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다.
- [0067] 또 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축-성형 필름 상에서 측정 시 300%의 변형률과 1 사이클에서 탄성 회복률 $Re(\%)$ 를 특징으로 하고, 밀도 $d(\text{g/cc})$ 를 가지며, 여기서 Re 및 d 의 수치는, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때, 하기 관계를 충족시킨다:
- [0068] $Re > 1481-1629(d)$; 바람직하게는
- [0069] $Re \geq 1491-1629(d)$; 보다 바람직하게는
- [0070] $Re \geq 1501-1629(d)$; 보다 더 바람직하게는

- [0071] $Re \geq 1511-1629(d)$.
- [0072] 도 3은 특정한 본 발명의 혼성중합체 및 종래 랜덤 공중합체로부터 제조된 비배향된 필름에 있어서 탄성 회복률에 대한 밀도의 영향을 보여준다. 같은 밀도의 경우, 본 발명의 혼성중합체가 실질적으로 더 높은 탄성 회복률을 갖는다.
- [0073] 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 10 MPa 초과인 인장 강도, 바람직하게는 ≥ 11 MPa의 인장 강도, 보다 바람직하게는 ≥ 13 MPa의 인장 강도 및/또는 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600% 이상, 보다 바람직하게는 700% 이상, 매우 바람직하게는 800% 이상, 가장 매우 바람직하게는 900% 이상의 파단 신율을 갖는다.
- [0074] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 (1) 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10의 저장 모듈러스 비, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$; 및/또는 (2) 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 특히 60% 미만, 50% 미만, 또는 40% 미만의 70°C 압축 영구변형률, 0%에 이르는 압축 영구변형률을 갖는다.
- [0075] 또 다른 실시양태에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 또는 50% 미만의 70°C 압축 영구변형률을 갖는다. 바람직하게는 상기 혼성중합체의 70°C 압축 영구변형률은 40% 미만, 30% 미만, 20% 미만이고, 약 0%까지 내려갈 수 있다.
- [0076] 일부 실시양태에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 85 J/g 미만의 용해열 및/또는 100 파운드/피트² (4800 Pa) 이하, 바람직하게는 50 lb/ft² (2400 Pa) 이하, 특히 5 lb/ft² (240 Pa) 이하, 및 0 lb/ft² (0 Pa) 만큼 낮은 펠릿 블로킹 강도를 갖는다.
- [0077] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 중합된 형태로 50 몰% 이상의 에틸렌을 포함하고, 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만 또는 60% 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50% 미만, 및 0%에 근접하도록 낮은 70°C 압축 영구변형률을 갖는다.
- [0078] 일부 실시양태에서, 멀티-블록 공중합체는 포아송 (Poisson) 분포보다는 쉘츠-플로리 (Schultz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 공중합체는 또한 폴리분산 블록 분포 및 블록 크기의 폴리분산 분포를 모두 가지며 블록 길이의 가장 예상되는 분포를 갖는 것으로 특징된다. 바람직한 멀티-블록 공중합체는 말단 블록을 포함하는 블록 또는 세그먼트를 4개 이상 함유하는 것이다. 보다 바람직하게는, 공중합체는 말단 블록을 포함하는 블록 또는 세그먼트를 5, 10 또는 20개 이상 포함한다.
- [0079] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정될 수 있으며, 핵 자기 공명("NMR") 분광학에 근거한 기술이 바람직하다. 더욱이, 비교적 넓은 TREF 곡선을 갖는 중합체 또는 중합체 배합물의 경우, 상기 중합체를 먼저 TREF를 사용하여 각각이 10°C 이하의 용리된 온도 범위를 갖는 분획으로 분별한다. 즉, 각각의 용리된 분획은 10°C 이하의 수집 온도 범위를 갖는다. 상기 기술을 사용하여, 상기 블록 혼성중합체는 비교 혼성중합체의 상응하는 분획보다 높은 몰 공단량체 함량을 갖는 적어도 하나의 상기 분획을 갖는다.
- [0080] 또 다른 측면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록(즉, 2개 이상의 블록) 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성중합체 (블록 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 피크(단지 분자 분획이 아님)를 가지고 (그러나 개별 분획을 수집 및/또는 단리시키지 않음), 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 사용하여 확대시 적외선 분광학에 의해 추정된 공단량체 함량을 가지고, 같은 용리 온도에서 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 사용하여 확대시 비교 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크의 것보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 보다 바람직하게는 10% 이상 더 높은 공단량체 평균 몰 함량을 가지며, 여기서 상기 비교 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도, 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 필적할만한 혼성중합체의 M_w/M_n 은 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내이고/이거나, 필적할만한 혼성중합체는 블록 혼성중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다. 반치폭(FWHM) 계산법은 ATREF 적외선 검출기로부터 얻어진 메틸 대 메틸렌 응답 면적의 비[CH₃/CH₂]에 기반을 두며, 최고(가장 높은) 피크를 기저선으로부터 식별해 내고, 이어서 FWHM 면적을 결정한다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포의 경우, FWHM 면적은 T₁과 T₂ 사이의 곡선 하 면적으로서 정의되는데, 여기서 T₁ 및 T₂는 피크 높이를 2로 나눈 후, ATREF 곡선의 왼쪽 부분과 오른쪽 부분을 가로지르는,

기저선에 평행한 선을 그음으로써 결정된, ATREF 피크의 왼쪽 및 오른쪽의 포인트이다. 공단량체 함량에 대한 보정 곡선은 랜덤 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용하여, NMR로부터의 공단량체 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적 비를 플롯하여 만들어진다. 이러한 적외선 방법의 경우, 보정 곡선을 관심있는 동일한 공단량체 유형에 대해 생성한다. 본 발명의 중합체의 TREF 피크의 공단량체 함량은 그의 TREF 피크의 FWHM 메틸:메틸렌 면적비 $[CH_3/CH_2]$ 를 사용하여 이러한 보정 곡선을 참조로 하여 측정할 수 있다.

- [0081] 공단량체 함량을 임의의 적합한 기술을 사용하여 측정할 수 있는데, 핵자기공명(NMR) 분광법에 기반을 둔 기술이 바람직하다. 상기 기술을 이용하면, 상기 블록 혼성중합체는 상응하는 비교 혼성중합체보다 높은 공단량체 물 함량을 갖는다.
- [0082] 바람직하게는, 에틸렌과 1-옥텐의 혼성중합체의 경우, 상기 블록 혼성중합체는 $(-0.2013)T + 20.07$ 의 값보다 크거나 같은, 보다 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 의 값보다 크거나 같은 (식 중, T는 비교할 TREF 분획의 피크 용리 온도의 $^{\circ}C$ 로 측정된 수치임), 40 내지 $130^{\circ}C$ 사이에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.
- [0083] 도 4는, 여러 비교 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체(랜덤 공중합체)에 대한 공단량체 함량 대 TREF 용리 온도의 플롯이, $(-0.2013)T + 20.07$ (실선)을 나타내는 선에 피팅된, 에틸렌과 1-옥텐의 블록 혼성중합체의 실시양태를 그래프로 도시한 것이다. 식 $(-0.2013)T + 21.07$ 에 대한 선은 점선으로 도시되어 있다. 본 발명의 몇 가지 블록 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체 (멀티-블록 공중합체)의 분획에 대한 공단량체 함량을 또한 나타낸다. 모든 블록 혼성중합체 분획은 동등한 용리 온도에서 어느 하나의 선보다 실질적으로 높은 1-옥텐 함량을 갖는다. 이러한 결과는 본 발명의 혼성중합체의 특징이고, 결정성과 비결정성 둘 다를 갖는 중합체 쇄 내의 차별화된 블록의 존재로 인한 것이라고 생각된다.
- [0084] 도 5는 하기에 논의되는 실시예 5 및 비교 실시예 F에 대한 중합체 분획의 TREF 곡선 및 공단량체 함량을 그래프로 도시한 것이다. 두 중합체 모두의 경우 40 내지 $130^{\circ}C$, 바람직하게는 $60^{\circ}C$ 내지 $95^{\circ}C$ 에서 용리되는 피크는 세 부분으로 분별되며, 각 부분은 $10^{\circ}C$ 미만의 온도 범위에 걸쳐 용리된다. 실시예 5의 실제 데이터를 삼각형으로 나타낸다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성중합체에 대하여 적절한 보정 곡선, 및 같은 단량체로 된 비교 혼성중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균일 촉매 조성물을 사용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 수득된 TREF 값에 잘 맞는 비교로서 사용되는 선이 구성될 수 있음을 잘 인식할 것이다. 본 발명의 혼성중합체는 같은 TREF 용리 온도에서 상기 보정 곡선으로부터 결정된 값보다 더 큰, 바람직하게는 적어도 5% 더 큰, 보다 바람직하게는 적어도 10% 더 큰 공단량체 물 함량으로 특징된다.
- [0085] 여기에 기재된 상기 측면 및 특성 뿐만 아니라, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 추가 특징으로 특징될 수 있다. 한 측면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 가짐을 특징으로 하는 중합된 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성중합체(블록 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티-블록 공중합체이고, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별 시 $40^{\circ}C$ 내지 $130^{\circ}C$ 에서 용리되는 분자 분획을 갖고, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 것보다 더 높은, 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 보다 바람직하게는 10, 15, 20 또는 25% 이상 더 높은 공단량체 물 함량을 가짐을 특징으로 하는데, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 포함하고, 바람직하게는 이것은 동일한 공단량체(들)이고, 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 물 함량(전체 중합체를 기준으로 함)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의 M_w/M_n 은 블록 혼성중합체의 것의 10% 이내이고/이거나, 비교용 혼성중합체는 블록 혼성중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다.
- [0086] 바람직하게는, 상기 혼성중합체는 에틸렌과 하나 이상의 α -올레핀의 혼성중합체, 특히 약 0.855 내지 약 0.935 g/cc의 전체 중합체 밀도를 갖는 혼성중합체, 더욱 특히는, 약 1 몰% 초과 공단량체를 갖는 중합체이고, 블록 혼성중합체는 $(-0.1356)T + 13.89$ 이상, 보다 바람직하게는 $(-0.1356)T + 14.93$ 이상, 가장 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 이상(여기서, T는, $^{\circ}C$ 로서 측정된, 비교되는 TREF 분획의 피크 ATREF 용리 온도의 수치임)의, 40 내지 $130^{\circ}C$ 에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.
- [0087] 바람직하게는, 에틸렌과 하나 이상의 α -올레핀의 상기 혼성중합체, 특히 약 0.855 내지 약 0.935 g/cc의 총 중합체 밀도를 갖는 혼성중합체, 더욱 특히는, 약 1 몰% 초과 공단량체를 갖는 중합체의 경우, 블록 혼성중합체는 $(-0.2013)T + 20.07$ 이상, 보다 바람직하게는 $(-0.2013)T + 21.07$ 이상(여기서, T는, $^{\circ}C$ 로서 측정된, 비교되는 TREF 분획의 피크 용리 온도의 수치임)의, 40 내지 $130^{\circ}C$ 에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.

- [0088] 또 다른 측면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성중합체 (블록 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별 시 40℃ 내지 130℃ 사이에서 용리되는 분자 분획을 가지며, 약 6 몰% 이상의 공단량체 함량을 갖는 각 분획이 약 100℃를 초과하는 용점을 갖는 것을 특징으로 한다. 약 3 몰% 내지 약 6 몰%의 공단량체 함량을 갖는 이들 분획의 경우, 각 분획은 약 110℃ 이상의 DSC 용점을 갖는다. 보다 바람직하게는, 1 몰% 이상의 공단량체를 갖는 상기 중합체 분획은 하기 수학적식에 상응하는 DSC 용점을 갖는다:
- [0089] $T_m \geq (-5.5926)(\text{분획 중 공단량체 몰\%}) + 135.90$.
- [0090] 또 다른 측면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하고, 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위로 된 다수의 블록 또는 세그먼트로 특징되는 올레핀 혼성중합체 (블록 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별 시 40℃ 내지 130℃에서 용리되는 분자 분획을 가지며, 약 76℃ 이상의 ATREF 용리 온도를 갖는 각 분획이 다음 수학적식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피(용해열)를 갖는 것을 특징으로 한다:
- [0091] 용해열 (J/gm) $\leq (3.1718)(\text{ATREF 용리 온도 } ^\circ\text{C}) - 136.58$.
- [0092] 본 발명의 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별 시 40℃ 내지 130℃에서 용리되는 분자 분획을 가지며, 40℃ 내지 약 76℃ 미만 사이의 ATREF 용리 온도를 갖는 각 분획이 다음 수학적식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피(용해열)를 갖는 것을 특징으로 한다:
- [0093] 용해열 (J/gm) $\leq (1.1312)(\text{ATREF 용리 온도 } ^\circ\text{C}) + 22.97$.
- [0094] 적외선 검출기에 의한 ATREF 피크 공단량체 조성 측정
- [0095] TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차르(Polymer Char, 스페인 발렌시아 소재)(<http://www.polymerchar.com/>)로부터 입수가 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0096] 검출기의 "조성 모드"는 2800 내지 3000 cm^{-1} 의 영역에서 고정된 협대역 적외선 필터인 측정 센서(CH_2) 및 조성 센서(CH_3)가 장착되어 있다. 조성 감지기가 중합체의 메틸(CH_3)기를 감지하는 반면에 측정 감지기는 (용액 내 중합체 농도와 직접 관련이 있는) 중합체 상의 메틸렌(CH_2) 탄소를 감지한다. 조성 신호(CH_3)를 측정 신호(CH_2)로 나눈 수학적 비는 용액 중 측정된 중합체의 공단량체 함량에 민감하며, 그 응답을 공지의 에틸렌 α -올레핀 공중합체 표준으로 보정한다.
- [0097] ATREF 기기와 함께 사용될 경우, 상기 검출기는 TREF 공정 도중 용리된 중합체의 농도(CH_2) 및 조성(CH_3) 신호 응답을 모두 제공한다. 중합체 특이적 보정은 중합체의 경우 CH_3 대 CH_2 의 면적 비를 공지의 공단량체 함량과 함께 측정함으로써 (바람직하게는 NMR로 측정) 이루어질 수 있다. 중합체의 ATREF 피크의 공단량체 함량은 개개의 CH_3 및 CH_2 응답에 대한 면적 비의 기준 보정(즉 CH_3/CH_2 면적 비 대 공단량체 함량)을 적용하여 추정될 수 있다.
- [0098] 피크 면적은 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 응답을 적분하기 위한 적절한 기준선을 적용한 후 반치전 폭(FWHM) 계산을 사용하여 산출될 수 있다. 반치폭 계산법은 ATREF 적외선 감지기로부터 얻어진 메틸 대 메틸렌 응답 면적비($[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$)에 기반을 두며, 최고(가장 높은) 피크를 기저선으로부터 식별해 내고, 이어서 FWHM 면적을 결정한다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포의 경우, FWHM 면적은 T1과 T2 사이의 곡선 하 면적으로서 정의되는데, 여기서 T1 및 T2는 피크 높이를 2로 나눈 후, ATREF 곡선의 왼쪽 부분과 오른쪽 부분을 가로지르는, 기저선에 평행한 선을 그음으로써 결정된, ATREF 피크의 왼쪽 및 오른쪽의 점이다.
- [0099] 상기 ATREF-적외선 방법에서 중합체의 공단량체 함량을 측정하기 위한 적외선 분광학의 응용은 원리적으로, 문헌 [Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100]; 및 문헌

[Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170]에 기재된 것과 같은 GPC/FTIR 시스템의 것과 유사하며, 두 문헌 모두 그 전체로서 여기에 참고로 도입된다.

[0100] 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0 초과 내지 약 1.0 이하인 평균 블록 지수 ABI 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn으로 특징된다. 평균 블록 지수 ABI는 5°C의 증분으로 20°C로부터 110°C까지 정제용 TREF로 수득된 각각의 중합체 분획에 대한 블록 지수("BI")의 중량 평균이다.

[0101]
$$ABI = \sum(w_i BI_i)$$

[0102] 식 중, BI_i는 정제용 TREF에서 수득된 본 발명 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 i번째 분획에 대한 블록 지수이고, w_i는 i번째 분획의 중량 백분율이다.

[0103] 각각의 중합체 분획에 대해, BI는 하기 두 방정식들(이 방정식들은 둘 다 동일한 BI 값을 제공함) 중 하나에 의해 정의된다:

[0104]
$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{또는} \quad BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0105] 식 중, T_x는 i번째 분획에 대한 제작용 ATREF 용리 온도(바람직하게는 켈빈으로 표시됨)이고, P_x는 i번째 분획에 대한 에틸렌 몰 분율이며, 이는 전술한 바와 같이 NMR 또는 IR로 측정될 수 있다. P_{AB}는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체(분별전)의 에틸렌 몰 분율이다. T_A 및 P_A는 순수한 "경질 세그먼트" (혼성중합체의 결정성 세그먼트를 이름)에 대한 ATREF 용리 온도 및 에틸렌 몰 분율이다. 1차 근사로서, T_A 및 P_A 값은, "경질 세그먼트"에 대한 실제 값이 수득가능하지 않을 경우, 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체의 경우의 것으로 설정된다. 여기서 수행되는 계산의 경우, T_A는 372° K이고 P_A는 1이다.

[0106] T_{AB}는 P_{AB}의 에틸렌 몰 분율을 갖는 동일한 조성의 ATREF 온도이다. T_{AB}는 하기 수학적식으로부터 계산될 수 있다:

[0107]
$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

[0108] 식 중, α 및 β 는 다수의 공지된 랜덤 에틸렌 공중합체를 이용하는 보정에 의해 결정될 수 있는 두 상수이다. α 및 β 는 장치들에 따라 달라질 수 있다는 것을 알아야 한다. 더욱이, 관심있는 중합체 조성물에 대하여 및 또한 분획과 유사한 분자량 범위에서 자신만의 보정 곡선을 만들어야 할 필요가 있을 것이다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 수득되는 경우, 이러한 효과는 본질적으로 무시할만하다. 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체는 다음 수학적식의 관계를 만족시킨다:

[0109]
$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[0110] T_{XO}는 에틸렌 몰 분율이 P_x인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다. T_{XO}는, $\ln P_x = \alpha/T_{XO} + \beta$ 로부터 계산할 수 있다. 역으로, P_{XO}는 조성이 동일하고, ATREF 온도가 T_x인 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰분율이며, 이는 $\ln P_{XO} = \alpha/T_x + \beta$ 로부터 계산할 수 있다.

[0111] 일단 각각의 정제용 TREF 분획에 대해 블록 지수(BI)를 수득하고 나면, 전체 중합체에 대한 중량평균 블록 지수 ABI를 계산할 수 있다. 일부 실시양태에서, ABI는 0 초과 약 0.3 미만, 또는 약 0.1 내지 약 0.3이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.3 초과 약 1.0 이하이다. 바람직하게는, ABI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9이어야 한다. 어떤 실시양태에서는, ABI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.4이다. 다른 실시양태에서는, ABI는 약 0.4 내지 약 1.0, 약 0.5 내지 약 1.0, 약 0.6 내지 약 1.0, 약 0.7 내지 약 1.0, 약 0.8 내지 약 1.0, 또는 약 0.9 내지 약 1.0이다.

[0112] 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 또 다른 특징은 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 정제용 TREF에 의해 수득될 수 있는 적어도 하나의 중합체 분획을 포함하며, 상기 분획은 약 0.1초과 약 1.0 이하의 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn을 갖는다. 어떤 실시양태에서는, 중합체 분획은 약 0.6 초과

내지 약 1.0 이하, 약 0.7 초과 내지 약 1.0 이하, 약 0.8 초과 내지 약 1.0 이하, 또는 약 0.9 초과 내지 약 1.0 이하의 블록 지수를 갖는다. 다른 실시양태에서는, 중합체 분획은 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하, 약 0.2 초과 내지 약 1.0 이하, 약 0.3 초과 내지 약 1.0 이하, 약 0.4 초과 내지 약 1.0 이하, 또는 약 0.4 초과 내지 약 1.0 이하의 블록 지수를 갖는다. 또 다른 실시양태에서는, 중합체 분획은 약 0.1 초과 내지 약 0.5 이하, 약 0.2 초과 내지 약 0.5 이하, 약 0.3 초과 내지 약 0.5 이하, 또는 약 0.4 초과 내지 약 0.5 이하의 블록 지수를 갖는다. 또 다른 실시양태에서는, 중합체 분획은 약 0.2 초과 내지 약 0.9 이하, 약 0.3 초과 내지 약 0.8 이하, 약 0.4 초과 내지 약 0.7 이하, 또는 약 0.5 초과 내지 약 0.6 이하의 블록 지수를 갖는다.

[0113] 에틸렌과 α -올레핀의 공중합체의 경우, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 (1) 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 1.7 이상, 또는 2.0 이상, 가장 바람직하게는 2.6 이상, 최대치 5.0 이하, 보다 바람직하게는 최대치 3.5 이하, 특히 최대치 2.7 이하의 PDI, (2) 80 J/g 이하의 용해열, (3) 50 중량% 이상의 에틸렌 함량, (4) -25°C 미만, 보다 바람직하게는 -30°C 미만의 유리 전이 온도 (T_g), 및/또는 (5) 하나 및 단일의 T_m 을 갖는다.

[0114] 또한, 본 발명의 중합체는 단독으로 또는 여기에 개시된 임의의 다른 특성과 조합되어, 100°C의 온도에서 $\log(G')$ 가 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되는 저장 모듈러스 G' 를 가질 수 있다. 더욱이, 본 발명의 중합체는 블록 공중합체의 특징이며, 이제까지 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌과 하나 이상의 C_{3-8} 지방족 α -올레핀의 공중합체에 대해서는 알려지지 않은, 0 내지 100°C 범위의 온도의 함수로서 비교적 편평한 저장 모듈러스를 갖는다 (도 6에 도시됨). (상기 문맥에서 "비교적 편평"하다는 용어는 50 내지 100°C, 바람직하게는 0 내지 100°C에서 로그 G' (파스칼 단위)가 한자릿수 미만만큼 감소함을 의미한다.

[0115] 본 발명의 혼성중합체는 적어도 90°C의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굴곡 탄성률로 또한 특징될 수 있다. 별법으로, 본 발명의 혼성중합체는 적어도 104°C의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 적어도 3 kpsi (20 MPa)의 굴곡 탄성률을 가질 수 있다. 이것은 90 mm³ 미만의 내마모성(또는 부피 손실)을 가짐을 특징으로 할 수 있다. 도 7은 본 발명의 중합체의 경우 TMA (1 mm) 대 굴곡 탄성률을 다른 공지 중합체에 비교하여 보여준다. 본 발명의 중합체는 다른 중합체보다 실질적으로 더 우수한 굴곡성-내열성 균형을 갖는다.

[0116] 또한, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히는 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 I_2 를 갖는다. 일부 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 10 g/10분, 0.5 내지 50 g/10분, 1 내지 30 g/10분, 1 내지 6 g/10분 또는 0.3 내지 10 g/10분의 용융 지수 I_2 를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.

[0117] 중합체는 1,000 내지 5,000,000 g/몰, 바람직하게는 1000 내지 1,000,000 g/몰, 보다 바람직하게는 10,000 내지 500,000 g/몰, 특히는 10,000 내지 300,000 g/몰의 분자량 M_w 를 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는 0.80 내지 0.99 g/cc일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌-함유 중합체의 경우에는 0.85 내지 0.97 g/cc일 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 중합체의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cc 또는 0.867 내지 0.910 g/cc의 범위이다.

[0118] 중합체의 제조 방법은 다음의 특허 출원: 미국 가출원 제60/553,906호 (2004년 3월 17일 출원); 미국 가출원 제60/662,937호 (2005년 3월 17일 출원); 미국 가출원 제60/662,939호 (2005년 3월 17일 출원); 미국 가출원 제60/5662938호 (2005년 3월 17일 출원); 미국 가출원 제61/024,674호 (2008년 1월 30일 출원); PCT 출원 제PCT/US2005/008916호 (2005년 3월 17일 출원); PCT 출원 제PCT/US2005/008915호 (2005년 3월 17일 출원); 및 PCT 출원 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원)에 개시되어 있으며, 상기 문헌 모두는 전문이 본원에 참고로 포함된다. 예를 들어, 이러한 방법들 중 하나는 에틸렌 및 임의로 에틸렌 외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합 조건 하에

[0119] (A) 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,

[0120] (B) 촉매 (A)의 공단량체 혼입 지수의 90% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만의 공단량체 혼입 지수를 갖는 제2 올레핀 중합 촉매 및

[0121] (C) 사슬 이동제

[0122] 를 조합하여 생성된 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

[0123] 대표적인 촉매 및 사슬 이동제는 하기와 같다.

[0124] 촉매 (A1)은 WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024(2003년 5월 2일 출원) 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸이다.

[0125]

[0126] 촉매 (A2)는 WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024(2003년 5월 2일 출원), 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸이다.

[0127]

[0128] 촉매 (A3)은 비스[N,N''-(2,4,6-트리(메틸페닐)아미도)에틸렌디아민]하프늄 디벤질이다.

[0129]

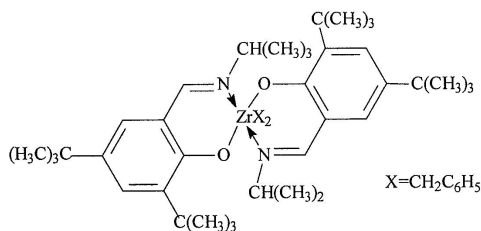
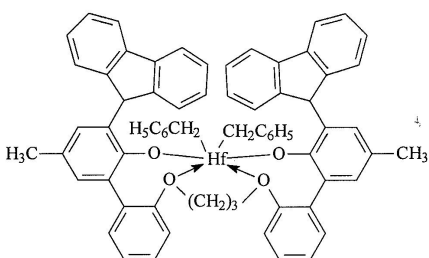
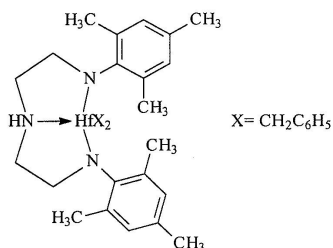
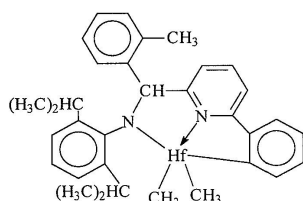
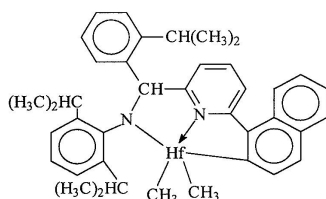
[0130] 촉매 (A4)는 실질적으로 US-A-2004/0010103의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일 지르코늄 (IV) 디벤질이다.

[0131]

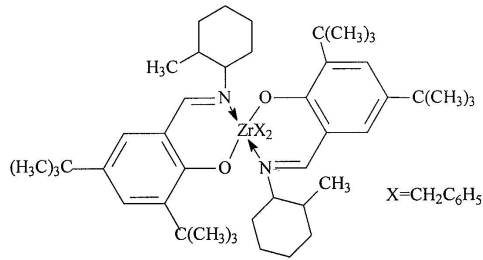
[0132] 촉매 (B1)은 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질이다.

[0133]

[0134] 촉매 (B2)는 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(2-메틸시클로헥실)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질

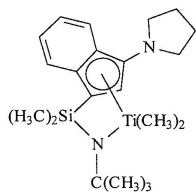


이다.



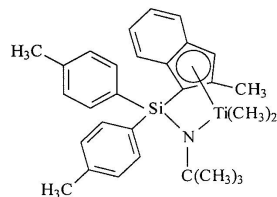
[0135]

[0136] 촉매 (C1)은 실질적으로 USP 6,268,444의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디메틸(3-N-피롤릴-1,2,3,3a,7a-η-인텐-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



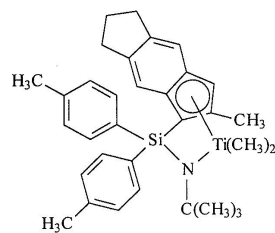
[0137]

[0138] 촉매 (C2)는 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a-η-인텐-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



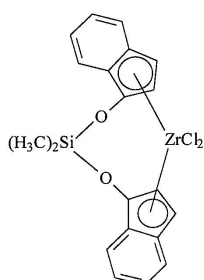
[0139]

[0140] 촉매 (C3)은 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a-η-s-인다센-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



[0141]

[0142] 촉매 (D1)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능한 비스(디메틸디실록산)(인텐-1-일)지르코늄 디클로라이드이다.



[0143]

[0144] 이동제 사용되는 이동제는 디에틸아연, 디(i-부틸)아연, 디(n-헥실)아연, 트리에틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리에틸갈륨, i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록산), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드), 비스(n-옥타데실)-i-부틸알루미늄, i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미

드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록시드), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) 및 에틸아연 (t-부톡시드)를 포함한다.

[0145] 바람직하게는, 전술된 공정은, 상호변환을 할 수 없는 다수의 촉매를 사용하여, 블록 공중합체, 특히는 멀티-블록 공중합체, 바람직하게는 둘 이상의 단량체들의 선형 멀티-블록 공중합체, 더욱 특히는 에틸렌과 C₃₋₂₀올레핀 또는 시클로올레핀의 선형 멀티-블록 공중합체, 가장 특히는 에틸렌과 C₄₋₂₀ α-올레핀의 선형 멀티-블록 공중합체를 형성하는 연속 용액 공정의 형태를 취할 수 있다. 즉, 촉매들은 화학적으로 상이하다. 연속 용액 중합 조건에서, 이 공정은 높은 단량체 변환율에서 단량체들의 혼합물의 중합에 이상적으로 적합하다. 이러한 중합 조건에서, 사슬 이동제로부터 촉매로의 이동은 쇠 성장보다 유리해지며, 멀티-블록 공중합체, 특히 선형 멀티-블록 공중합체가 높은 효율로 형성된다.

[0146] 본 발명의 혼성중합체는 종래의 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 배합물, 및 순차적 단량체 첨가, 유동성 촉매, 음이온성 또는 양이온성 현존의 중합 기술에 의해 제조된 블록 공중합체로부터 구별될 수 있다. 특히, 동등한 결정화도 또는 모듈러스에서 동일한 단량체와 단량체 함량을 갖는 랜덤 공중합체에 비해, 본 발명의 혼성중합체는 용점에 의해 측정된 바와 같은 보다 우수한(보다 높은) 내열성, 보다 높은 TMA 침투 온도, 보다 높은 고온 인장 강도, 및/또는 동적 기계적 분석에 의해 결정된 바와 같은 보다 높은 고온 비틀림 저장 모듈러스를 갖는다. 동일한 단량체 및 단량체 함량을 함유하는 랜덤 공중합체에 비하여, 본 발명의 혼성중합체는 특히 상승된 온도에서 보다 낮은 압축 영구변형률, 보다 낮은 응력 이완, 보다 높은 내크리프성, 보다 높은 인열 강도, 보다 높은 내점착성, 보다 높은 결정화 (고화) 온도로 인하여 보다 빠른 경화, (특히 상승된 온도에서) 보다 높은 회복률, 보다 나은 내마모성, 보다 높은 수축력, 및 보다 나은 오일 및 충전제 수용성을 갖는다.

[0147] 본 발명의 혼성중합체는 또한 독특한 결정화 및 분지화 분포 관계를 나타낸다. 즉, 본 발명의 혼성중합체는, 특히 동일한 단량체 및 단량체 수준 또는 중합체의 물리적 배합물, 예를 들어 고밀도 중합체와 저밀도 공중합체의 배합물을 동등한 전체 밀도로 함유하는 랜덤 공중합체에 비하여, CRYSTAF 및 DSC를 사용하여 측정된 가장 높은 피크 온도들 사이에 비교적 큰 차이를 갖는다. 본 발명의 혼성중합체의 상기 독특한 특성은 중합체 골격 내 블록 중 공단량체의 독특한 분포에 기인한 것으로 생각된다. 특히, 본 발명의 혼성중합체는 상이한 공단량체 함량으로 된 교대되는 블록(단독중합체 블록 포함)을 포함할 수 있다. 본 발명의 혼성중합체는 또한 상이한 밀도 또는 공단량체 함량으로 된 중합체 블록의 수 및/또는 블록 크기에 있어서 분포를 포함할 수 있으며, 이는 슬즈-플로리 유형의 분포이다. 뿐만 아니라, 본 발명의 혼성중합체는 또한 중합체 밀도, 탄성률 및 형태학에 실질적으로 무관한 독특한 피크 용점 및 결정화 온도 윤곽을 갖는다. 바람직한 실시양태에서는, 중합체의 미세 결정 질서는, 심지어는 1.7 미만, 또는 심지어는 1.5 미만, 또는 1.3 미만의 PDI 값에서, 랜덤 또는 블록 공중합체와 구별될 수 있는 특징적인 스펙트라이트 또는 라멜라를 나타낸다.

[0148] 더욱이, 본 발명의 혼성중합체는 블록성의 정도 또는 수준에 영향을 주기 위한 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 즉 공단량체의 양 및 각 중합체 블록 또는 세그먼트의 길이는 촉매 및 이동제의 비와 종류, 뿐만 아니라 중합 온도, 및 기타 중합 변수를 조절함으로써 변화될 수 있다. 이러한 현상의 놀라운 유익은 블록성의 정도가 증가함에 따라, 수득되는 중합체의 광학적 특성, 인열 강도 및 고온 회복 특성이 개선된다는 사실의 발견이다. 특히, 중합체 내의 블록의 평균 개수가 증가함에 따라 헤이즈는 감소하는 반면 투명도, 인열 강도 및 고온 회복성은 증가한다. 원하는 사슬 전달 능력(낮은 쇠 종결 수준과 높은 이동 속도)을 갖는 이동제와 촉매의 조합을 선택함으로써, 기타 유형의 중합체 종결을 효과적으로 억제한다. 따라서, 본 발명의 실시양태에 따른 에틸렌/α-올레핀 공단량체 혼합물의 중합에서는 존재하더라도 매우 적은 β-수소화물 제거가 나타나고, 수득되는 결정성 블록은 장쇄 분지화를 갖지 않거나 거의 갖지 않으며, 매우 또는 실질적으로 완전히 선형이다.

[0149] 고도로 결정성인 사슬 말단을 갖는 중합체가 본 발명의 실시양태에 따라 선택적으로 제조될 수 있다. 엘라스토머 용도에서, 비결정성 블록과 함께 종결되는 중합체의 상대적 양을 감소시키면, 결정성 영역에 대한 분자간 희석 효과가 감소한다. 상기 결과는 수소 또는 기타 사슬 종결제에 대하여 적절한 반응을 갖는 사슬 이동제 및 촉매를 선택함으로써 수득될 수 있다. 구체적으로, 고도로 결정성인 중합체를 생성하는 촉매가 덜 결정성인 중합체 세그먼트를 생성하는 데 기여하는 (예를 들어 보다 높은 공단량체 도입, 위치-오차, 또는 어택틱 중합체 형성에 의해) 촉매보다 사슬 종결(예를 들어 수소를 이용한)에 더욱 민감할 경우, 상기 고도로 결정성인 중합체 세그먼트는 중합체의 말단 부분에 우세하게 위치할 것이다. 수득되는 말단 기가 결정성일 뿐 아니라, 종결 시에도, 고도로 결정성인 중합체 형성 촉매 부위는 다시 한번 중합체 형성을 재개하는 데 사용될 수 있다. 따라

서 초기에 형성된 중합체는 또 다른 고도로 결정성인 중합체 세그먼트이다. 따라서, 그 결과의 멀티-블록 공중합체의 양 말단은 우선적으로 고도로 결정성이다.

[0150] 본 발명의 실시양태에 사용되는 에틸렌 α -올레핀 혼성중합체는 바람직하게는 에틸렌과 하나 이상의 C_3 - C_{20} α -올레핀의 혼성중합체이다. 에틸렌과 C_3 - C_{20} α -올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 혼성중합체는 C_4 - C_{18} 디올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 에틸렌과 중합되기에 유용한 적합한 불포화 공단량체는 예를 들어 에틸렌성 불포화 단량체, 공액화 또는 비-공액화 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠 등을 포함한다. 이러한 공단량체의 예로는, C_3 - C_{20} α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등이 포함된다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 기타 적합한 단량체는 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조시클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 및 나프텐류(예를 들어, 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로옥텐)를 포함한다.

[0151] 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체가 사용될 수도 있다. 본원에서 사용된 올레핀은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소-기재 화합물의 군을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀이 본 발명의 실시양태에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은 비닐계 불포화물을 함유하는 C_3 - C_{20} 지방족 및 방향족 화합물, 뿐만 아니라 시클릭 화합물, 예를 들어 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔 및 5 및 6 위치에 C_1 - C_{20} 히드로카르빌 또는 시클로히드로카르빌 기가 치환된 노르보넨을 비제한적으로 포함하는 노르보넨이다. 이러한 올레핀의 혼합물 뿐만 아니라 이러한 올레핀과 C_4 - C_{40} 디올레핀 화합물의 혼합물도 포함된다.

[0152] 올레핀 단량체의 예는 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보르나디엔, 에틸리텐 노르보르넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥텐, 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아닌 C_4 - C_{40} 디엔, 및 기타 C_4 - C_{40} α -올레핀 등을 포함하지만 이것으로만 제한되는 것은 아니다. 특정 실시양태에서, 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 이들의 조합이다. 비닐기를 함유하는 임의의 탄화수소가 잠재적으로는 본 발명의 실시양태에서 사용될 수 있으나, 단량체의 분자량이 너무 높아짐에 따라, 단량체 가용성, 비용 및 결과물인 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거할 수 있는지의 여부와 같은 실제적인 사안들이 보다 큰 문제가 될 수 있다.

[0153] 여기에 기재된 중합 공정은 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 포함하는 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 혼성중합체를 하기 본원 교시에 따라 제조할 수 있다. 선택적으로, 개선된 특성을 갖는, 에틸렌, 스티렌 및 선택적으로 C_4 - C_{20} 디엔을 포함하는 C_3 - C_{20} α -올레핀을 포함하는 공중합체가 제조될 수 있다.

[0154] 적합한 비공역 디엔 단량체는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 탄화수소 디엔일 수 있다. 적절한 비-공역 디엔의 예는, 이에 제한되지 않지만 직쇄 비시클릭 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 분지쇄 비시클릭 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로옥시넨의 혼합된 이성질체, 단일 고리 지환족 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔, 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로데카디엔, 및 다중-고리 지환족 융합 및 다리걸침 고리 디엔, 예컨대 테트라히드로인텐, 메틸 테트라히드로인텐, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨(MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔을 포함한다. EPDM을 제조하기 위해 전형적으로 사용된 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔(HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨(ENB), 5-비닐리덴-2-노르보르넨(VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨(MNB) 및 디시클로펜타디엔(DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨(ENB) 및 1,4-헥사디엔(HD)이다.

[0155] 본 발명의 실시양태에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는 에틸렌, C_3 - C_{20} α -올레핀, 특히 프로필렌, 및 선택적으로 하나 이상의 디엔 단량체로 된 엘라스토머 혼성중합체이다. 본 발명의 상기 실시양태에 사

용하기 바람직한 α -올레핀은 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$ (식 중, R^* 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기임)로 표시된다. 적절한 α -올레핀의 예는 이에 제한되지 않지만 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐을 포함한다. 특히 바람직한 α -올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌-기재의 중합체는 일반적으로 해당 분야에 EP 또는 EPDM 중합체로서 지칭된다. 이러한 중합체, 특히 멀티-블록 EPDM 유형의 중합체의 제조에 사용되기에 적합한 디엔은 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비-공액, 직쇄 또는 분지쇄-, 시클릭- 또는 폴리시클릭-디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 및 5-부틸리텐-2-노르보르넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리텐-2-노르보르넨이다.

[0156] 디엔-함유 중합체는 보다 많거나 보다 적은 양의 디엔을 함유하고(함유하지 않을 수도 있음) α -올레핀을 함유하는(함유하지 않을 수도 있음) 교대 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 디엔과 α -올레핀의 총량은 그 이후의 중합체 특성의 손실 없이 감소될 수 있다. 즉, 디엔 및 α -올레핀 단량체가, 중합체 전체에 걸쳐 균일하게 또는 랜덤하게보다는 중합체의 블록의 한 유형으로 우세하게 도입되기 때문에, 이들은 더 효율적으로 사용되고, 따라서 중합체의 가교 밀도가 더 잘 조절될 수 있다. 이러한 가교성 엘라스토머 및 경화된 생성물은 보다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복률을 포함하는 유리한 특성을 갖는다.

[0157] 일부 실시양태에서, 공단량체의 상이한 양을 포함하는 두 가지 촉매를 사용하여 제조된 본 발명의 혼성중합체는 95:5 내지 5:95의 그렇게 형성된 블록의 중량비를 갖는다. 상기 엘라스토머 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 80%의 α -올레핀 함량을 갖는다. 보다 바람직하게는, 멀티-블록 엘라스토머성 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 40%의 α -올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 20,000 내지 350,000의 중량 평균 분자량 (Mw), 및 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3.0 미만의 다분산성, 및 1 내지 250의 무니 (Mooney) 점도(ML (1+4) 125°C)를 갖는 고분자량 중합체이다. 보다 바람직하게는, 이러한 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량, 및 20 내지 35%의 α -올레핀 함량을 갖는다.

[0158] 하나 이상의 관능기를 중합체 구조 내에 도입시킴으로써, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 관능화시킬 수 있다. 관능기의 예는, 예를 들어 에틸렌성 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산, 에틸렌성 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산 무수물, 이것의 염 및 이것의 에스테르를 포함할 수 있다. 이러한 관능기를 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체에 그래프팅시킬 수 있거나, 에틸렌 및 임의적 추가 공단량체와 함께 공중합시켜 에틸렌과 관능성 공단량체와 임의적 기타 공단량체(들)의 혼성중합체를 형성할 수 있다. 관능기를 폴리에틸렌 상에 그래프팅시키는 방법은 예를 들어 본원에서 전문이 참고로 포함된 미국 특허 제4,762,890호, 제4,927,888호 및 제4,950,541호에 기재되어 있다. 하나의 특히 유용한 관능기는 말산 무수물이다.

[0159] 상기 관능성 혼성중합체에 존재하는 관능기의 양은 변할 수 있다. 관능기는 공중합체 유형의 관능화된 혼성중합체에, 전형적으로 약 1.0 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 상기 관능기는 공중합체-유형의 관능화된 혼성중합체에 전형적으로 약 40 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만의 양으로 존재할 것이다.

[0160] 시험 방법

[0161] 이하의 실시예에서, 다음의 분석 기술이 사용된다:

[0162] 샘플 1-4 및 A-C에 대한 GPC 방법

[0163] 160°C로 설정된 가열된 니들이 장착된 자동화 액체-취급 로봇을 사용하여, 300 ppm 이오놀(Iono1)로 안정화된 충분한 1,2,4-트리클로로벤젠을 각각의 건조된 중합체 샘플에 첨가하여 30 mg/mL의 최종 농도를 획득하였다. 소형 유리 교반 막대를 각 관 내에 두고, 250 rpm으로 회전하는 가열된 케도-진탕기 위에서 샘플을 160°C로 2시간 동안 가열하였다. 농축된 중합체 용액을 그 후, 상기 자동화된 액체-취급 로봇 및 160°C로 설정된 가열된 바늘을 사용하여 1 mg/ml까지 희석하였다.

[0164] 시믹스(Symyx) 고속 GPC 시스템을 사용하여 각 샘플에 대한 분자량 데이터를 측정한다. 2.0 ml/분의 유량으로 설정된 길슨(Gilson) 350 펌프를 사용하여 300 ppm의 이오놀로 안정화된 헬륨-정화된 1,2-디클로로벤젠을, 직렬로 위치하고 160°C로 가열된 3개의 플겔(Pegel) 10 마이크로미터 (μm) 혼합 B 300 mm x 7.5 mm 칼럼을 통해 이동상으로 주입한다. 250°C로 설정된 증발기, 165°C로 설정된 분무기, 및 60-80 psi (400-600 kPa)의 N_2 압력

에서 1.8 SLM으로 설정된 질소 유량과 함께 폴리머 랩스(Polymer Labs) ELS 1000 검출기를 이용한다. 중합체 샘플을 160℃로 가열하고 각 샘플을 상기 액체-취급 로봇 및 가열된 바늘을 사용하여 250 μ l 루프 내로 주입한다. 2개의 스위치된 루프 및 중첩되는 주입을 이용하는 중합체 샘플의 연속적 분석을 사용한다. 샘플 데이터를 수집하고 시믹스 에포크(Symyx Epoch)TM 소프트웨어를 사용하여 분석한다. 피크들을 수동으로 적분하고, 분자량 정보를 폴리스티렌 표준물 보정 곡선에 대해 수정되지 않은 채로 기록한다.

[0165] 표준 CRYSTAF 방법

[0166] 스페인 발렌시아 폴리머차르에서 상업적으로 입수가 가능한 CRYSTAF 200 장치를 사용하여 결정화 분석 분별(CRYSTAF)을 통해 분지 분포를 결정한다. 샘플을 160℃에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠(0.66 mg/mL)에 용해시키고 95℃에서 45분 동안 안정화시킨다. 샘플 온도는 0.2℃/분의 냉각 속도로 95℃에서 30℃의 범위이다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정한다. 온도를 내리면서 중합체가 결정화됨에 따라 누적 가용물 농도를 측정한다. 누적 양상의 분석 도함수는 중합체의 단쇄 분지화 분포를 반영한다.

[0167] CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, 스페인 발렌시아 소재의 폴리머차르 제품)에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인된다. CRYSTAF 피크 검색 루틴은 dW/dT 곡선에서 최대값으로 피크 온도를 확인하고, 상기 미분 곡선에서 확인된 피크의 어느 한 측에서 가장 큰 양의 굴곡들 사이의 면적을 확인한다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위해, 바람직한 공정 변수는 70℃의 온도 한계 및 0.1의 온도 한계 초과, 및 0.3의 온도 한계 미만의 평활 변수를 이용한다.

[0168] DSC 표준 방법 (샘플 1-4 및 A-C 제외)

[0169] 시차 주사 열량계 결과는 RCS 냉각 액세서리 및 자동 샘플러가 장치된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정된다. 50 ml/분의 질소 정제 기체 유량을 사용한다. 샘플을 박막으로 압축하고 약 175℃에서 압축기에서 용융시킨 다음 실온까지 공기-냉각한다 (25℃). 그 후 3 내지 10 mg의 물질을 6 mm 직경의 원판으로 절단하고, 정확하게 중량을 측정하여, 경량 알루미늄 팬(약 50 mg)에 넣고, 크림프(crimp)하여 닫는다. 샘플의 열적 특성을 다음 온도 윤곽으로 조사한다. 샘플을 180℃로 신속히 가열하고 3분 동안 동온으로 유지하여 임의의 종전 열 이력을 제거하였다. 그 후 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃까지 냉각시키고 -40℃에서 3분 동안 유지시킨다. 이어서, 상기 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 150℃까지 가열한다. 상기 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록한다.

[0170] -30℃와 용융의 마지막 사이에 그어진 기준 직선에 대하여 열 유량(W/g)의 최대값으로 DSC 용융 피크를 측정한다. 상기 기준 직선을 사용하여 -30℃와 용융의 마지막 사이의 용융 곡선 아래에 있는 면적으로 용해열을 측정한다.

[0171] GPC 방법 (샘플 1-4 및 A-C 제외)

[0172] 겔 투과 크로마토그래피 시스템은 폴리머 래보러토리즈 (Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 래보러토리즈 모델 PL-220 기기로 이루어진다. 칼럼 및 회전 칸은 140℃에서 작동된다. 3개의 폴리머 래보러토리즈 10-마이크로미터 믹스드-B 칼럼을 사용한다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 샘플을 200 ppm의 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 용매 50 밀리리터 중 0.1 g의 중합체 농도에서 제조한다. 샘플은 160℃에서 2 시간 동안 가볍게 교반하면서 제조한다. 사용되는 주입 부피는 100 마이크로리터이고 유량은 1.0 ml/분이다.

[0173] GPC 칼럼 세트의 보정은 각각의 분자량 사이에 적어도 10의 간격을 가지고 6개의 "각테일" 혼합물로 배열된, 580 내지 8,400,000 범위의 분자량을 갖는 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 사용하여 수행한다. 표준물은 영국 슈롭셔 소재의 폴리머 래보러토리즈에서 구입된 것이다. 상기 폴리스티렌 표준은 1,000,000 이상의 분자량의 경우에는 용매 50 밀리리터 중 0.025 그램으로, 및 1,000,000 미만의 분자량의 경우에는 용매 50 밀리리터 중 0.05 그램으로 제조된다. 폴리스티렌 표준은 80℃에서 30분 동안 서서히 교반하면서 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 수행하고, 작업 저하를 최소화하기 위해 최대 분자량 성분이 감소하는 순서로 진행한다. 하기 수학적 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같이)을 사용하여 폴리스티렌 표준물질 피크 분자량은 폴리에틸렌의 분자량으로 전환된다: $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431(M_{\text{폴리스티렌}})$.

[0174] 폴리에틸렌 등가 분자량 계산은 비스코텍 트리섹 (Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행된다.

[0175] 압축 영구변형률

- [0176] 압축 영구변형률은 ASTM D 395에 준하여 측정된다. 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm의 두께를 갖는 25.4 mm 직경의 환상 디스크를 12.7 mm의 총 두께에 도달될 때까지 쌓아올림으로써 샘플을 제조한다. 상기 원판은 다음 조건 하에 고온 압축기로 성형된 12.7 cm × 12.7 cm의 압축 성형된 플라스크로부터 절단된다: 190℃에서 3분 동안 무압력, 이어서 190℃에서 2분 동안 86 MPa, 이어서 압축기 내부를 흐르는 냉수로 냉각시키면서 86 MPa.
- [0177] 밀도
- [0178] 밀도 측정용 샘플은 ASTM D 1928에 준하여 제조된다. 측정은 ASTM D792, 방법 B를 이용하는 1시간 이내의 샘플 압축으로 수행된다.
- [0179] 굴곡/시컨트 모듈러스/저장 모듈러스
- [0180] ASTM D 1928을 사용하여 샘플을 압축 성형한다. 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스를 ASTM D-790에 준하여 측정한다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술을 사용하여 저장 모듈러스를 측정한다.
- [0181] 광학적 특성
- [0182] 고온 압축기(카버 모델(Carver Model #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 막을 압축 성형한다. 폴리테트라플루오로에틸렌 시트들 사이에 펠릿을 넣고, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안, 그 후 1.3 MPa에서 3분 동안, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 190℃에서 가열하였다. 이어서 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 흐르는 냉수로써 프레스 내에서 냉각시킨다. 상기 압축 성형된 막을 광학적 측정, 인장 특성, 회복 및 응력 이완에 사용한다.
- [0183] 투명도는 ASTM D 1746에 특정된 BYK 가드너 헤이즈-가드(Gardner Haze-gard)를 사용하여 측정한다.
- [0184] ASTM D-2457에 특정된 BYK 가드너 광택측정기 마이크로글로스 (Microgloss) 45° 를 사용하여 45° 광택을 측정한다.
- [0185] 내부 헤이즈는 ASTM D 1003 절차 A에 근거한 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 측정한다. 표면 긁힘을 없애기 위해 광유를 필름 표면에 도포한다.
- [0186] 기계적 특성 - 인장, 히스테리시스 및 인열
- [0187] ASTM D 1708 마이크로인장 시편을 사용하여 일축 인장 시의 응력-변형 거동을 측정한다. 샘플을 인스트론 (Instron)을 사용하여 500% min⁻¹로 21℃에서 신장시킨다. 인장 강도 및 파단 신율은 5개 시편의 평균으로 보고된다.
- [0188] 100% 및 300% 히스테리시스는 인스트론™ 기기를 사용하여 ASTM D 1708 마이크로인장 시편을 사용하여 100% 및 300% 변형률까지의 주기적 하중으로부터 측정된다. 샘플은 21℃에서 3 사이클 동안 267% min⁻¹으로 하중 및 탈하중된다. 300% 및 80℃에서의 사이클 실험은 환경 챔버를 사용하여 수행된다. 80℃ 실험에서, 샘플을 시험하기 전에 시험 온도에서 45분 동안 평형화한다. 21℃, 300% 변형률 사이클 실험에서는, 상기 첫 번째 탈하중 사이클로부터 150% 변형에서의 수축 응력을 기록한다. 모든 실험의 경우% 회복률은 상기 하중이 기준선으로 되돌아올 때의 변형을 사용하여 상기 첫 번째 탈하중 사이클로부터 계산한다. 상기 % 회복률은 다음 수학적식으로 정의된다:
- $$\% \text{회복률} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$
- [0189]
- [0190] 식 중, ϵ_f 는 순환 부하에 대해 얻어진 변형률이고 ϵ_s 는 첫 번째 탈부하 사이클 동안 하중이 기준선으로 되돌아왔을 때의 변형률이다.
- [0191] 환경 챔버가 장착된 인스트론™ 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37℃에서 12시간 동안 응력 이완율을 측정한다. 게이지 기하학은 76 mm x 25 mm x 0.4 mm이다. 상기 환경 챔버 중 37℃에서 45분 동안 평형 후, 샘플을 333% min⁻¹에서 50% 변형까지 신장시켰다. 응력을 12시간 동안 시간의 함수로 기록하였다. 12시간 후% 응력 이완은 다음 수학적식을 사용하여 계산되었다:
- $$\% \text{응력 이완율} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$
- [0192]

- [0193] 식 중, L_0 는 시간 0에서 50% 변형률에서의 하중이고, L_{12} 는 12시간 후 50% 변형률에서의 하중이다.
- [0194] 인장 노치 인열 실험은 인스트론™ 기기를 사용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플에 대하여 수행된다. 그 기하학은 시편 길이의 반에서 샘플로 절단된 2 mm 노치를 갖는 76 mm x 13 mm x 0.4 mm의 게이지 부분으로 이루어진다. 상기 샘플이 파단될 때까지 21°C에서 508 mm min⁻¹로 신장시킨다. 인열 에너지는 최대 부하에서의 변형까지, 응력-신장 곡선 아래의 면적으로 계산된다. 적어도 3개 시편의 평균을 보고한다.
- [0195] TMA
- [0196] 180°C 및 10 MPa의 성형 압력에서 5분 동안 형성된 후 공기 냉각된, 30 mm 직경 x 3.3 mm 두께의 압축 성형된 원판 상에서 열 기계적 분석(침투 온도)을 수행한다. 사용된 기기는 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수가능한 브랜드인 TMA 7이다. 상기 시험에서 1.5 mm 반경의 팁(P/N N519-0416)을 갖는 프로브를 1N 힘으로 상기 샘플 원판의 표면에 적용한다. 온도를 25°C부터 5°C/분의 속도로 상승시킨다. 상기 프로브 침투 거리를 온도의 함수로 측정한다. 상기 프로브가 샘플 내로 1 mm 침투하였을 때 실험을 종료한다.
- [0197] DMA
- [0198] 고온 압축기 중 180°C, 10 MPa의 압력에서 5분 동안 형성된 다음 그 압축기에서 90°C/분으로 수 냉각된, 압축 성형된 원판 상에서 동적 기계 분석(DMA)을 측정한다. 시험은 토션 시험을 위한 이중 캔틸레버 고정물이 장치된 ARES 조절된 변형 레오미터(TA 기기)를 사용하여 수행된다.
- [0199] 1.5 mm 플라크를 압축하고 32 x 12 mm 크기의 막대로 절단한다. 10 mm만큼 떨어진 (그립 간격 ΔL) 고정물 사이에 샘플을 양 말단에서 클램프로 고정하고 -100°C부터 200°C까지 (단계마다 5°C) 연속적인 온도 단계를 적용한다. 각 온도에서, 10 rad/s의 각 주파수에서 토션 탄성률 G' 를 측정하고, 토크가 충분하고 측정이 직선 체계로 유지되는 것을 보장하기 위해 변형 진폭은 0.1% 내지 4% 사이에서 유지한다.
- [0200] 10 g의 초기 정적 힘을 유지하여 (자동-인장 모드) 열 팽창이 일어날 때 샘플의 처짐을 방지한다. 결과적으로, 그립 간격 ΔL 은, 특히 중합체 샘플의 용점 또는 연화점 초과에서, 온도와 함께 증가한다. 최대 온도에서 또는 상기 고정물 사이의 간격이 65 mm에 도달할 때 시험을 중지한다.
- [0201] 용융 지수
- [0202] 용융 지수 또는 I_2 를 ASTM D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 준하여 측정한다. 또한 용융 지수 또는 I_{10} 를 ASTM D 1238, 조건 190°C/10 kg에 준하여 측정한다.
- [0203] ATREF
- [0204] 그 전체로서 여기에 참고로 도입되는 미국 특허 제4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 준하여 분석적 온도 상승 용리 분별 (ATREF) 분석을 수행한다. 분석되는 조성물을 트리클로로벤젠에 용해시키고, 0.1°C/분의 냉각 속도로 20°C까지 온도를 서서히 낮춤으로써 불활성 지지체 (스테인레스 강 샷)를 함유하는 칼럼에서 결정화하였다. 칼럼은 적외선 검출기를 구비한다. 이어서, 1.5°C/분의 속도로 20°C로부터 120°C까지 용리 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 서서히 증가시킴으로써, 칼럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용리시킴으로써 ATREF 크로마토그램 곡선을 형성하였다.
- [0205] ¹³C NMR 분석
- [0206] 10 mm NMR 관에서 0.4 g의 샘플에 대략 3 g의 테트라클로로에탄-d²/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 가하여 샘플을 제조한다. 샘플을 용해시키고 상기 관 및 그 내용물을 150°C로 가열함으로써 균일화한다. 100.5 MHz의 ¹³C 공명 주파수에 해당하는, 제올 이클립스(JEOL Eclipse)™ 400 MHz 분광계 또는 배리언 유니티 플러스(Varian Unity Plus)™ 400 MHz 분광계를 사용하여 데이터를 수집하였다. 상기 데이터는 6초 펄스 반복 지연으로 데이터 파일 당 4000 과도전류를 사용하여 취득하였다. 정량 분석을 위한 최소의 신호-대-노이즈를 획득하기 위해, 다수의 데이터 파일을 한데 가한다. 스펙트럼 폭은 32K 데이터 점의 최소 파일 크기를 가지고 25,000 Hz이다. 샘플을 10 mm 넓은 밴드 프로브 중 130°C에서 분석한다. 공단량체 혼입량을, 란달의 트리어드 방법(본원에서 전문이 참고로 포함된 문헌 [Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317(1989)])을 사용하여 결정한다.

- [0207] TREF에 의한 중합체 분별
- [0208] 2 리터의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB) 중 15 내지 20 g의 중합체를 160℃에서 4시간 동안 교반에 의해 용해시킴으로써 대규모 TREF 분별을 수행한다. 상기 중합체 용액을 15 psig (100 kPa) 질소에 의해, 30 내지 40 메쉬 (600 내지 425 μm) 구형, 공업용 품질의 유리 비드 (미국 76801 텍사스주 브라운우드 HC 30 박스 20 소재의 포터스 인터스트리츠로부터 입수가가능함) 및 스테인레스 강, 0.028" (0.7 mm) 직경의 절단 와이어 샷 (미국 14120 뉴욕주 노쓰 토나완다 인터스트리얼 드라이브 63 소재의 펠릿츠, 인크.(Pellets, Inc.)로부터 입수가가능함)의 60:40 (v:v) 혼합물로 충전된 3 인치 x 4 피트 (7.6 cm x 12 cm) 강 칼럼 위에 강제주입한다. 칼럼을 열적으로 조절된 오일 재킷내에 침지시키고, 초기 160℃로 설정한다. 먼저 칼럼을 급속히 125℃까지 냉각시키고, 이어서 0.04℃/분으로 20℃까지 서서히 냉각시키고, 1시간 동안 유지시킨다. 온도를 0.167℃/분으로 증가시키며 새로운 TCB를 약 65 ml/분으로 도입한다.
- [0209] 정제용 TREF 칼럼으로부터 나온 용리물 약 2000 ml 부분을 가열된 16 스테이션 분획 수집기에서 수집하였다. 상기 중합체를 각 분획에서, 약 50 내지 100 ml의 중합체 용액이 남을 때까지 회전식 증발기를 사용하여 농축시킨다. 농축액을 밤새 방치한 후, 과량의 메탄올을 첨가하고, 여과시키고, 행구었다 (최종 행구액을 포함하여 대략 300 내지 500 ml의 메탄올). 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅된 5.0 μm 여과지(오스모닉스 인크.(Osmonics Inc.)에서 카탈로그 번호 Z50WP04750으로서 입수가가능함)를 사용하여 3-위치 진공 여과 스테이션 상에서 여과 단계를 수행한다. 상기 여액 분획을 60℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시키고, 분석용 저울에서 칭량한 후, 추가로 시험한다.
- [0210] 용융 강도
- [0211] 약 45 도의 입구 각도를 갖는 직경 2.1 mm의 20:1 다이가 장착된 모세관 레오메터를 사용하여 용융 강도(MS)를 측정한다. 190℃에서 10분 동안 샘플을 평형시킨 후, 피스톤을 1 인치/분(2.54 cm/분)의 속도로 작동시킨다. 표준 시험 온도는 190℃이다. 샘플을 2.4 mm/sec²의 가속도를 사용하여 다이 아래 100 mm에 위치한 한 세트의 가속 닙에 대해 일축 연신시킨다. 필요한 인장력을 닙물의 권취 속도의 함수로서 기록한다. 시험 도중 수득된 최대 인장력을 용융 강도로 정의한다. 당김 공명을 나타내는 중합체 용융물의 경우, 당김 공명의 시작 전 인장력을 용융 강도로 하였다. 용융 강도는 센티뉴턴("cN")으로 기록한다.
- [0212] 촉매
- [0213] 사용되는 경우 "밤새"라는 용어는 대략 16 내지 18시간을 의미하고, "실온"이라는 용어는 20 내지 25℃의 온도를 의미하며, "혼합된 알칸"이라는 용어는 엑손모빌 케미칼 캄파니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 상품명 이소파르 E® 하에 입수가가능한 C₆₋₉지방족 탄화수소의 시판되는 혼합물을 의미한다. 여기서 화합물의 명칭이 그 구조적 표시에 일치하지 않는 경우, 구조적 표시가 지배한다. 모든 금속 착물의 합성 및 모든 분석 실험의 제조는 건조 박스 기술을 사용하여 건조 질소 대기 중에서 수행되었다. 사용되는 모든 용매는 HPLC 등급이었고, 사용 전에 건조시켰다.
- [0214] MMAO는 개질된 메틸알루목산, 악조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)으로부터 시판되는 트리아소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산을 의미한다.
- [0215] 촉매 (B1)의 제조는 다음과 같이 수행된다.
- [0216] a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조
- [0217] 3,5-디-t-부틸살리실알데히드(3.00 g)를 10 mL의 이소프로필아민에 가한다. 상기 용액은 즉시 담황색으로 변한다. 3시간 동안 상온에서 교반한 후, 진공 중에서 휘발성 물질을 제거하여, 밝은 황색 결정성 고체(97% 수율)를 수득한다.
- [0218] b) 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일)지르코늄 디벤질의 제조
- [0219] (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)이민(605 mg, 2.2 mmol)의 5 mL 톨루엔 중 용액을 Zr(CH₂Ph)₄(500 mg, 1.1 mmol)의 50 mL 톨루엔 중 용액에 서서히 가한다. 그 결과의 진한 황색 용액을 30분 동안 교반한다. 용매를 감압 하에 제거하여 목적 생성물을 적갈색 고체로 수득한다.
- [0220] 촉매 (B2)의 제조는 다음과 같이 수행된다.
- [0221] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

- [0222] 2-메틸시클로헥실아민(8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올(90 mL)에 용해시키고, 디-*t*-부틸살릭알데히드(10.00 g, 42.67 mmol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 후 12시간 동안 -25℃로 냉각시킨다. 수득되는 황색 고체 침전물을 여과에 의해 수거하고 차가운 메탄올(2 x 15 mL)로 세척한 다음, 감압 하에 건조시킨다. 수율은 11.17 g의 황색 고체이다. ¹H NMR은 목적 생성물의 이성질체 혼합물과 일치한다.
- [0223] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(*t*-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조
- [0224] 200 mL의 톨루엔 중 (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(*t*-부틸)페닐)이민 (7.63 g, 23.2 mmol)의 용액을 600 mL의 톨루엔 중 Zr(CH₂Ph)₄(5.28 g, 11.6 mmol)의 용액에 서서히 가한다. 그 결과의 진한 황색 용액을 25℃에서 1시간 동안 교반한다. 용액을 680 mL의 톨루엔으로 더 희석하여 0.00783 M의 농도를 갖는 용액을 수득한다.
- [0225] 조촉매 1: 실질적으로 USP 5,919,988의 실시예 2에 개시된 장쇄 트라이알킬아민(악조-노벨, 인크.로부터 입수 가능한 아르민(Armeen)TM M2HT), HCl 및 Li[B(C₆F₅)₄]의 반응에 의해 제조된, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(이후 아르미늄 보레이트라 함)의 메틸디(C₁₄₋₁₈ 알킬)암모늄 염의 혼합물.
- [0226] 조촉매 2: USP 6,395,671의 실시예 16에 따라 제조된, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루만)-2-운데실이미다졸리드의 혼합 C₁₄₋₁₈ 알킬디메틸암모늄 염.
- [0227] 이동제: 사용되는 이동제는 디에틸아연 (DEZ, SA1), 디(*i*-부틸)아연 (SA2), 디(*n*-헥실)아연 (SA3), 트리에틸알루미늄 (TEA, SA4), 트리옥틸알루미늄 (SA5), 트리에틸갈륨 (SA6), *i*-부틸알루미늄 비스(디메틸(*t*-부틸)실록산) (SA7), *i*-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드) (SA8), *n*-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드) (SA9), 비스(*n*-옥타데실)*i*-부틸알루미늄 (SA10), *i*-부틸알루미늄 비스(디(*n*-펜틸)아미드) (SA11), *n*-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-*t*-부틸페녹시드) (SA12), *n*-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드) (SA13), 에틸알루미늄 비스(*t*-부틸디메틸실록시드) (SA14), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA16), *n*-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA17), *n*-옥틸알루미늄 비스(디메틸(*t*-부틸)실록시드) (SA18), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) (SA19), 및 에틸아연 (*t*-부톡시드)(SA20)를 포함한다.
- [0228] 실시예 1-4, 비교 A-C
- [0229] 일반 고처리량 병렬 중합 조건
- [0230] 시믹스 테크놀로지스 인크.에서 입수가 가능한, 실질적으로 미국 특허 제6,248,540호, 제6,030,917호, 제6,362,309호, 제6,306,658호 및 제6,316,663호에 따라 작동되는 고처리량 병렬 중합 반응기(PPR)를 사용하여 중합을 수행한다. 에틸렌 공중합은, 필요에 따라, 사용된 총 촉매 기준으로 1.2 당량의 조촉매 1을 사용하여 (MMAO가 존재할 경우 1.1 당량), 130℃ 및 200 psi(1.4 MPa)에서 에틸렌을 사용하여 수행된다. 미리-중량 측정된 유리관이 장착된 6 x 8 배열인 48개의 개별 반응기 셀이 담긴 병렬 압력 반응기(PPR)에서 일련의 중합이 수행된다. 각각의 반응기 셀 중 작동 부피는 6000 μL이다. 각 셀은 개개의 교반 패들에 의해 제공되는 교반과 함께 온도 및 압력 조절된다. 단량체 기체 및 반응중지 기체가 PPR 장치 내로 직접 관으로 공급되고 자동 밸브에 의해 조절된다. 액체 시약은 각 반응기 셀에 주사기에 의해 로봇식으로 첨가되고, 저장용기의 용매는 혼합된 알칸이다. 첨가 순서는 혼합된 알칸 용매 (4 ml), 에틸렌, 1-옥텐 공단량체 (1 ml), 조촉매 1 또는 조촉매 1/MMAO 혼합물, 이동제, 및 촉매 또는 촉매 혼합물이다. 조촉매 1과 MMAO의 혼합물 또는 두 촉매의 혼합물이 사용되는 경우, 상기 시약들은 반응기에 첨가되기 직전 작은 바이얼 내에서 미리 혼합된다. 실험에서 하나의 시약을 생략할 경우, 상기 첨가 순서는 그 외에는 유지된다. 예정된 에틸렌 소비량에 도달될 때까지, 중합을 약 1 내지 2분 동안 수행한다. CO로 중지시킨 후, 반응기를 냉각시키고 유리 관을 탈부하시킨다. 상기 관을 원심분리/진공 건조 장치로 옮기고, 60℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체가 담긴 관을 중량 측정하고, 그 중량과 용기 중량 사이의 차이가 중합체의 순 수율을 제공한다. 결과를 하기 표 1에 포함하였다. 표 1, 및 본 출원서의 다른 곳에서, 비교 화합물은 별표(*)로 표시한다.
- [0231] 실시예 1-4는 매우 좁은 MWD의, DEZ가 존재할 경우 근본적으로 모노모달 공중합체 및 DEZ가 부재 시 바이모달의 넓은 분자량 분포 생성물(별도로 생성된 중합체의 혼합물)의 형성으로 입증되는 바와 같이 본 발명에 의한 선형 블록 공중합체의 합성을 나타낸다. 촉매(A1)가 촉매(B1)보다 더 많은 옥텐을 도입하는 것으로 공지된 사실로 인하여, 본 발명의 수득되는 공중합체의 상이한 블록 또는 세그먼트는 분지화 또는 밀도에 근거하여 분별가능하

다.

표 1

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

¹ 1000개의 탄소 당 C₆ 또는 더 높은쇄 함량

² 바이모달 분자량 분포

[0232]

[0233]

본 발명에 따라 제조된 중합체는, 이동제의 부재 하에 제조된 중합체에 비하여 비교적 좁은 다분산성(Mw/Mn) 및 보다 큰 블록-공중합체 함량(삼량체, 사량체 또는 그 이상)을 가짐을 알 수 있다.

[0234]

표 1의 중합체에 대한 추가의 특성화 데이터는 도면을 참고하여 결정된다. 더욱 구체적으로 DSC 및 ATREF 결과는 다음을 나타낸다:

[0235]

실시예 1의 중합체에 대한 DSC 곡선은 158.1 J/g의 용해열과 함께 115.7°C의 용점(T_m)을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 52.9%의 피크 면적과 함께 34.5°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 81.2°C이다.

[0236]

실시예 2의 중합체에 대한 DSC 곡선은 214.0 J/g의 용해열과 함께 109.7°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 46.2°C에서 최고 피크 및 57.0%의 피크 면적을 보여준다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 63.5°C이다.

[0237]

실시예 3의 중합체에 대한 DSC 곡선은 120.7°C의 용점(T_m) 및 160.1 J/g의 용해열을 갖는 피크를 보여준다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 71.8%의 피크 면적과 함께 66.1°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 54.6°C이다.

[0238]

실시예 4의 중합체에 대한 DSC 곡선은 170.7 J/g의 용해열과 함께 104.5°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 18.2%의 피크 면적과 함께 30°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 74.5°C이다.

[0239]

비교 실시예 A에 대한 DSC 곡선은 86.7 J/g의 용해열과 함께 90.0°C의 용점(T_m)을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 29.4%의 피크 면적과 함께 48.5°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. 이들 값은 둘 다 밀도가 낮은 수지와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 41.8°C이다.

[0240]

비교 실시예 B에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용해열과 함께 129.8°C의 용점(T_m)을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 83.7%의 피크 면적과 함께 82.4°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. 이들 값은 둘 다 밀도가 높은 수지와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 47.4°C였다.

[0241]

비교 실시예 C에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용해열과 함께 125.3°C의 용점(T_m)을 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 34.7%의 피크 면적과 함께 81.8°C에서 가장 높은 피크, 뿐만 아니라 52.4°C에서 보다 낮은 결정성 피크를 나타낸다. 두 피크 사이의 간격은 높은 결정성 및 낮은 결정성 중합체의 존재와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 차는 43.5°C이다.

[0242]

실시예 5 내지 19, 비교 실시예 D 내지 F, 연속 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0243]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행한다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캄파니에서 입수가 가능한 이소파르™ E)와 2.70 lbs/시(1.22 kg/시)에서의 에틸렌과 1-옥텐과 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 계량된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 촉매 및 조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유량 계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수

소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 촉매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-충만하게 작동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 다음, 휘발성 물질을 제거하기 전에 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하였다. 휘발성 물질 제거 압출기 및 수 냉각된 펄렛화기를 사용하여 중합체 생성물을 압출에 의해 회수한다. 공정 세부사항 및 결과를 표 2에 나타낸다. 선택된 중합체 특성을 표 3에 나타낸다.

표 2

예시적인 중합체의 제조를 위한 공정 세부사항

시 예	C ₆ H ₆ kg/시	용매 kg/시	H ₂ secm ¹	T °C	촉매 Al ² ppm	촉매 Al 유량 kg/시	촉매 B2 ³ ppm	B2 유량 kg/시	DEZ 농도 %	DEZ 유량 kg/시	조촉매 농도 ppm	조촉매 유량 kg/시	[C ₆ H ₆]/ [DEZ] ⁴	Poly 속도 ⁵ kg/시	전환율 % ⁶	고체 % ⁷	효율 ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	0.10	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	"	"	109	0.06	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	"	0.43	"	0.11	"	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.18	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	0.10	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	0.04	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	351	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* 비교예, 본 발명의 실시예 아님

1 표준 cm³/분

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

3 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(4-부틸)페닐)이미노) 지트로늄 디벤질

4 반응기 중 불비

5 중합체 생성 속도

6 반응기 중 에틸렌 전환율%

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

표 3

실시예	밀도 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용해열		T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (%)
								(J/g)	(J/g)					
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	124	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	101	48	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	44	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	103	49	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	106	80	43	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	109	81	44	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	75	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52	25
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	80	30	83	91
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	30	81	8
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92	10
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	65	57
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	73	57
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	73	94
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	50	88
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88	

예시적인 중합체의 특성

[0245]

[0246]

생성된 중합체는 이전의 실시예에서와 같이 DSC 및 ATREF에 의해 시험된다. 결과는 다음과 같다:

[0247]

실시예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용해열과 함께 119.6°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 47.6°C에서 최고 피크 및 59.5%의 피크 면적을 보여준다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.0°C이다.

[0248]

실시예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용해열과 함께 115.2°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 62.7%의 피크 면적과 함께 44.2°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 71.0°C이다.

[0249]

실시예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용해열과 함께 121.3°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 29.4%의 피크 면적과 함께 49.2°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.1°C였다.

[0250]

실시예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용해열과 함께 123.5°C의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 12.7%의 피크 면적과 함께 80.1°C에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 43.4°C이다.

- [0251] 실시예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용해열과 함께 124.6℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 16.0%의 피크 면적과 함께 80.8℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 43.8℃이다.
- [0252] 실시예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용해열과 함께 115.6℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 52.4%의 피크 면적과 함께 40.9℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 74.7℃이다.
- [0253] 실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용해열과 함께 113.6℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 25.2%의 피크 면적과 함께 39.6℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 74.1℃였다.
- [0254] 실시예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용해열과 함께 113.2℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30℃ 이상에서 피크를 나타내지 않는다. (따라서 추가의 계산을 위한 T_{crystaf}는 30℃로 조정된다.) DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 83.2℃이다.
- [0255] 실시예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용해열과 함께 114.4℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 7.7%의 피크 면적과 함께 33.8℃에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 84.4℃이다.
- [0256] 실시예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용해열과 함께 120.8℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 92.2%의 피크 면적과 함께 72.9℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 47.9℃이다.
- [0257] 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용해열과 함께 114.3℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 9.8%의 피크 면적과 함께 32.3℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 82.0℃이다.
- [0258] 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용해열과 함께 116.6℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 65.0%의 피크 면적과 함께 48.0℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 68.6℃이다.
- [0259] 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용해열과 함께 116.0℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 56.8%의 피크 면적과 함께 43.1℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 72.9℃이다.
- [0260] 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용해열과 함께 120.5℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 94.0%의 피크 면적과 함께 70.0℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 50.5℃이다.
- [0261] 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용해열과 함께 124.8℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 87.9%의 피크 면적과 함께 79.9℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 45.0℃이다.
- [0262] 비교 실시예 D의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용해열과 함께 37.3℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30℃ 이상의 피크를 나타내지 않는다. 이들 값은 둘 다 밀도가 낮은 수지와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 7.3℃이다.
- [0263] 비교 실시예 E의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용해열과 함께 124.0℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.3℃에서 최고 피크 및 94.6%의 피크 면적을 보여준다. 이들 값은 둘 다 밀도가 높은 수지와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 44.6℃이다.
- [0264] 비교 실시예 F의 중합체에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용해열과 함께 124.8℃의 용점(T_m)을 갖는 피크를 나타낸다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 19.5%의 피크 면적과 함께 77.6℃에서 가장 높은 피크를 나타낸다. 두 피크 사이의 간격은 높은 결정성 및 낮은 결정성 중합체 양자의 존재와 일치한다. DSC T_m과 T_{crystaf} 사이의 델타는 47.2℃이다.
- [0265] 물리적 특성 시험

[0266] TMA 온도 시험에 의해 증명되는 바와 같은 고온 내성, 펠릿 블로킹 강도, 고온 회복률, 고온 압축 영구변형률 및 저장 모듈러스 비, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ 와 같은 물리적 특성에 대해 중합체 샘플을 평가한다. 몇 가지 시판되는 중합체가 시험에 포함된다: 비교 실시예 G*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (어피니티®, 더 다우 케미컬 캄파니로부터 입수가가능함)이고, 비교 실시예 H*는 엘라스토머의 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (어피니티® EG8100, 더 다우 케미컬 캄파니로부터 입수가가능함)이며, 비교 실시예 I는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (어피니티® PL1840, 더 다우 케미컬 캄파니로부터 입수가가능함)이고, 비교 실시예 J는 수소화 스티렌/부타디엔/스티렌 트리블록 공중합체 (크라톤(KRATON)™ G1652, 크라톤 폴리머즈(KRATON Polymers)로부터 입수가가능함)이고, 비교 실시예 K는 열가소성 가황물 (TPV, 그 안에 분산되어 있는 가교된 엘라스토머를 함유하는 폴리올레핀 배합물)이다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

고온 기계적 특성

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

[0267]

[0268] 표 4에서, 비교 실시예 F(촉매 A1 및 B1을 사용하는 동시 중합으로부터 수득된 2종의 중합체의 물리적 블렌드임)는 약 70°C의 1 mm 침투 온도를 갖는 한편, 실시예 5 내지 9는 100°C 이상의 1 mm 침투 온도를 갖는다. 또한, 실시예 10 내지 19는 모두 85°C를 초과하는 1 mm 침투 온도를 가지며, 대부분이 90°C를 초과하거나 심지어 100°C를 초과하는 1 mm TMA 온도를 갖는다. 이는 상기 신규의 중합체들이 물리적 배합물에 비하여 더 높은 온도에서 보다 나은 치수 안정성을 가짐을 보여준다. 비교 실시예 J(시판 SEBS)는 약 107°C의 양호한 1 mm TMA 온도를 갖지만, 이는 약 100%의 매우 조악한 (높은 온도 70°C) 압축 영구변형률을 가지며 또한 고온 (80°C) 300% 변형률 회복 도중 회복하는 데 실패하였다 (샘플 파단). 즉 예시된 중합체는 일부 시판되는 고성능 열가소성 엘라스토머에서도 얻을 수 없는 특성의 독특한 조합을 갖는다.

[0269] 유사하게, 표 4는 본 발명의 중합체의 경우 6 이하의 낮은 (양호한) 저장 모듈러스 비 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ 를 나타내는 한편, 물리적 블렌드(비교 실시예 F)는 9의 저장 모듈러스 비를 가지고, 비슷한 밀도의 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체(비교 실시예 G)는 한 자릿수 더 큰 저장 모듈러스 비(89)를 갖는다. 중합체의 저장 모듈러스 비는 가능하면 1에 가까운 것이 바람직하다. 그러한 중합체는 온도에 의해 비교적 영향을 받지 않을 것이며, 그러한 중합체로부터 제작된 물품은 넓은 온도 범위에 걸쳐 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 낮은 저장 모듈러스 비 및 온도 비의존성이라는 특징은 감압성 접착제 배합물과 같은 엘라스토머 용도에서 특히 유용하다.

[0270] 표 4의 데이터는 또한 본 발명의 중합체가 개선된 펠릿 점착 강도를 가짐을 보여준다. 특히, 실시예 5는, 상당한 차단을 보이는 비교 실시예 F 및 G에 비해, 시험 조건에서 자유 유동을 의미하는 0 MPa의 펠릿 블로킹 강도를 갖는다. 점착 강도는, 큰 점착 강도를 갖는 중합체의 대량 선적이 보관 또는 선적 도중 제품이 한데 뭉치거나 점착되는 결과를 초래하여 조악한 취급 특성의 결과를 가져올 수 있으므로 중요하다.

[0271] 본 발명의 중합체의 경우 고온 (70℃) 압축 영구변형률은 일반적으로 양호하며, 일반적으로 약 80% 미만, 바람직하게는 약 70% 미만, 특히 약 60% 미만을 의미한다. 반대로, 비교 실시예 F, G, H 및 J는 모두 100%의 70℃ 압축 영구변형률(가능한 최대값, 회복이 없음의 의미)을 갖는다. 양호한 고온 압축 영구변형률(낮은 수치)은 가스켓, 창틀, o-링 등과 같은 응용을 위해 특히 필요하다.

표 5

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

¹ 51 cm/분에서 시험
² 12 시간동안 38℃에서 측정

[0272] 표 5는 상온에서 신규 중합체 뿐만 아니라 다양한 비교 중합체에 대한 기계적 특성에 대한 결과를 보여준다. 본 발명의 중합체는 일반적으로 약 90 mm³ 미만, 바람직하게는 약 80 mm³ 미만, 특히 약 50 mm³ 미만의 부피 손실 분을 보여주는, ISO 4649에 따라 시험된 매우 우수한 내마모성을 갖는다고 보여질 수 있다. 상기 시험에서, 높은 숫자는 높은 부피 손실을 나타내고 결과적으로 내마모성을 낮춘다.

[0274] 본 발명의 중합체의 인장 노치 인열 강도로 측정된 인열 강도는 표 5에 나타난 바와 같이 일반적으로 1000 mJ 이상이다. 본 발명의 중합체의 인열 강도는 3000 mJ로 높거나, 심지어는 5000 mJ만큼 높을 수 있다. 비교 중합체는 일반적으로 750 mJ를 넘지 않는 인열 강도를 갖는다.

[0275] 표 5는 또한 본 발명의 중합체가 몇 가지 비교 샘플보다 나은 150% 변형 시 수축 응력(보다 높은 수축 응력 값으로 나타남)을 가짐을 보여준다. 비교 실시예 F, G 및 H는 400 kPa 이하의 150% 변형 시 수축 응력 값을 갖

는 한편, 본 발명의 중합체는 500 kPa(Ex. 11) 내지 약 1100 kPa(Ex.17)만큼 높은 150% 변형 시 수축 응력 값을 갖는다. 150%를 초과하는 수축 응력 값을 갖는 중합체는 탄성 섬유 및 직물, 특히 부직포와 같은 탄성 응용에 매우 유용할 것이다. 다른 응용은 기저귀, 위생 및 의료용 의류, 끈 및 탄성 밴드와 같은 허리밴드 응용을 포함한다.

[0276] 표 5는 또한 응력 이완(50% 변형에서)도 예를 들어 비교 실시예 G에 비하여 본 발명의 중합체의 경우 개선됨(더 낮음)을 보여준다. 더 낮은 응력 이완은 중합체가 체온에서 장 시간에 걸쳐 탄성을 유지하는 것이 요구되는 기저귀 및 다른 의류 등의 응용에서 그 힘을 더 잘 유지함을 의미한다.

[0277] 광학 시험

표 6

중합체 광학 특성

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

[0278]

[0279] 표 6에 기록된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축-성형 필름에 대한 것이다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동제의 양의 변동에 의해 결과되는 결정자 크기의 변동으로 인하여 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

[0280] 멀티-블록 공중합체의 추출

[0281] 실시예 5, 7 및 비교 실시예 E의 중합체의 추출 연구를 수행한다. 실험에서, 중합체 샘플을 유리 프리트 추출 통에 중량을 측정해 넣고, 쿠마가와(Kumagawa)형 추출기 내에 장착시킨다. 샘플이 들어있는 추출기를 질소로써 퍼징하고, 500 mL 들이 둥근바닥 플라스크에 디에틸 에테르 350 mL를 채운다. 다음, 상기 플라스크를 추출기에 장착시킨다. 에테르를 교반하면서 가열하였다. 에테르가 골무 내로 응축되어 들어가기 시작할 때의 시간을 기록하고, 추출이 질소 중에서 24시간 동안 진행되도록 둔다. 이 때, 가열을 중지하고, 용액을 식힌다. 상기 추출기 안에 남아있는 임의의 에테르를 다시 플라스크로 되돌린다. 플라스크 내 에테르를 진공 하에 상온에서 증발시키고, 수득되는 고체를 질소로 건조 정제시킨다. 임의의 잔사를 헥산으로써 연속적으로 세척하면서 칭량된 병에 보유한다. 합쳐진 헥산 세척액을 그 후 또 다른 질소 정제와 함께 증발시키고, 잔류물을 진공 하에 40℃에서 밤새 건조시킨다. 추출기 내 임의의 남아있는 에테르를 질소로 건조 정제시킨다.

[0282] 350 mL의 헥산을 넣은 제2의 깨끗한 둥근 바닥 플라스크를 그 후 추출기에 연결시킨다. 헥산을 교반하면서 환류하도록 가열하고, 헥산이 상기 추출 통 안에 응축되는 것이 처음 인지된 후 24시간 동안 환류를 유지시킨다. 다음, 가열을 중지하고 플라스크를 식힌다. 추출기에 남아있는 임의의 헥산을 다시 플라스크로 되돌린다. 헥산을 진공 하 증발에 의해 상온에서 제거하고, 그 플라스크에 남아있는 임의의 잔류물을 연속적인 헥산 세척을 사용하여 중량을 측정한 병으로 보유한다. 플라스크 내 헥산을 질소 정제에 의해 증발시키고, 잔류물을 40℃에서 밤새 진공 건조시킨다.

[0283] 추출 후 상기 추출 통에 남아있는 중합체 샘플을 그 통으로부터 중량을 측정한 병으로 옮기고 40℃에서 밤새 진공 건조시킨다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

샘플	중량 (g)	에테르 가용물 (g)	에테르 가용물 (%)	C ₈ 물% ¹	헥산 가용물 (g)	헥산 가용물 (%)	C ₈ 물% ¹	잔류물 C ₈ 물% ¹
비교 F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
실시예 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
실시예 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹. ¹³C NMR에 의한 측정

[0284]

[0285] 추가의 중합체 실시예 19A-J, 연속 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0286] 실시예 19A 내지 I의 경우

[0287] 컴퓨터 제어된 잘-혼합되는 반응기에서 연속 용액 중합을 수행한다. 정제된 혼합된 알칸 용매(엑손 모빌, 인크.로부터 입수가 가능한 이소파르™ E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소(사용될 경우)를 합하여 27 갤런 들이 반응기에 공급한다. 반응기에 대한 공급물들은 질량-유량 조절기에 의해 계량된다. 공급물 스트림의 온도는 반응기에 들어가기 전 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절된다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량된다. 반응기는 대략 550 psig의 압력에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기를 빠져나오면, 물과 첨가제를 그 중합체 용액에 주입한다. 물은 촉매를 가수분해시키고 중합 반응을 종료시킨다. 후 반응기 용액을 그 후 2-단계 휘발성 물질제거를 위한 제조로서 가열하였다. 용매 및 미반응 단량체를 탈휘발화 공정 동안에 제거하였다. 중합체 용융물을 수증 펠릿 절단을 위한 다이로 펌프 주입한다.

[0288] 실시예 19J의 경우

[0289] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행한다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캄파니에서 입수가 가능한 이소파르™ E)와 2.70 lbs/시(1.22 kg/시)에서의 에틸렌과 1-옥텐과 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 계량된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 촉매 및 조촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 촉매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 다음, 휘발성 물질을 제거하기 전에 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하였다. 휘발성 물질 제거 압출기 및 수 냉각된 펠릿화기를 사용하여 중합체 생성물을 압출에 의해 회수한다.

[0290] 공정 세부사항 및 결과를 표 8에 나타낸다. 선택된 중합체 특성을 표 9A-C에 나타낸다.

[0291] 표 9B에서, 본 발명의 실시예 19F 및 19G는 500% 신장 후 대략 65 내지 70% 변형의 낮은 순간 변형률을 나타낸다.

표 8

중합 조건																				
시 예	C ₄ H ₆ h/g	C ₄ H ₆ h/g	용매 h/g	H ₂ ccm ¹	T °C	촉제A ¹ 농도 ppm	촉제A ¹ 유량 h/g	촉제B ² 농도 ppm	촉제 B ² 유량 h/g	DEZ 농도 중량%	DEZ 유량 h/g	조제제 1 농도 ppm	조제제 1 유량 h/g	조제제 2 농도 ppm	조제제 2 유량 h/g	중합제 중 Zn ¹ ppm	Poly 속도 ³ h/g	전환율 ⁴ 중량%	중합제 중량%	효율 ⁵
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	590	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- 1 표준 cm³/분
- 2 [N-(2-6-디(1-메틸에틸)아미노)2-이소프로판페닐)(4-나프탈렌-2-다일(6-페리딘-2-다일)메판)]하프늄 디에틸
- 3 비스-(1-(2-에틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(4-부틸)페닐)아미노) 지트로늄 디에틸
- 4 전량 셀린스에 의해 계산된 최종 성장률 중 ppm
- 5 중합제 생성 속도
- 6 반응기 중 중합제/에틸렌 전환율
- 7 효율, kg 중합제 /g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

<표 9A>

실시예	밀도 (g/cc)	I ₂	I ₀	I ₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용해열 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	Tm-T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (중량%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

중합체 물리적 특성

[0293]

[0294]

<표 9B>

압축 성형 필름의 중합체 물리적 특성								
실시예	밀도 (g/cm ³)	용융 지수 (g/10분)	100% 변형 후 순간 변형률 (%)	300% 변형 후 순간 변형률 (%)	500% 변형 후 순간 변형률 (%)	100% 후 회복률 (%)	300% 후 회복률 (%)	500% 후 회복률 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

[0295]

[0296]

[0297] <표 9>

예시적인 중합체에 대한 평균 블록 지수¹

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

1. 다양한 중합체에 대한 블록 지수의 계산과 관련된 추가의 정보는, 콜린 펄프, 샐(Colin L.P. Shan), 로니 하즐릿(Lonnie Hazlett) 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고, 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.에게 양도된 발명의 명칭이 "에틸렌/ α -올레핀 블록 혼성중합체"인, 미국 특허 출원 공보 번호 2006/0199890에 개시되어 있으며, 상기 문헌의 개시 내용은 전분이 본원에 참고로 포함된다.

2. $Zn/C_2 \times 1000 = (Zn \text{ 중량} \times Zn \text{ 농도} / 1000000) / (Zn \text{의 } Mw) / (\text{전체 에틸렌 중량} \times (1 - \text{블록 에틸렌 전환 속도}) / \text{에틸렌의 } Mw) \times 1000$.
"Zn/C₂*1000" 중 "Zn"은 중합 공정에 사용된 디에틸 아연 ("DEZ") 중 아연의 양을 지칭하고, "C₂"는 중합 공정에 사용된 에틸렌의 양을 지칭한다는 것을 주의한다.

[0298]

[0299] 충격 개질 조성물

[0300] 구체적인 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체 및 충격 개질제로서의 사용량은 다른 변수 중에서 내충격성 개질될 중합체, 응용 분야 및 요망되는 특성에 따라 변할 것이다. 개선된 저온 내충격성이 요망되는 경우 비교적 많은 사슬 이동제를 사용하여 제조된 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 더 유용할 수 있음이 밝혀졌다. 임의의 양의 이동제가 유용할 수 있지만, 흔히 약 50 내지 약 300 ppm의 사슬 이동제를 사용하여 혼성중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 임의의 특정 이론에 얽매이는 것을 원하지는 않지만, 이는 흔히 예를 들어 2004년 3월 17일에 출원된 미국 가출원 제60/553,906호에 대한 우선권을 주장한, 2005년 3월 17일에 출원된 PCT 출원 제PCT/US2005/008917호에 기재된 바와 같이 유리한 다중 코어 쉘 형태를 생성하는 것으로 생각된다. 미국 특허 관행상, 상기 가출원 및 PCT 출원의 내용은 그 전문이 참고로 본원에 삽입된다.

[0301] 또한, 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체의 밀도가 감소됨에 따라 특정 정도로 강인화 효율 (충격 개질제의 최소량으로부터 예상되는 개선된 양)이 증가되는 것이 발견되었다. 러한 이유로 인해, 흔히 약 0.85 내지 약 0.93 g/cc의 밀도를 갖는 혼성중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0302] 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체 사용량은 다른 변수 중에서 내충격성 개질될 중합체, 응용 분야 및 요망하는 특성에 따라 변할 것이다. 전형적으로, 충격-개질 양은 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 없는 유사한 조성물에 비해 20℃에서의 노치 아이조드 충격 강도를 유지하거나 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상으로 증가시키는 데 사용된다. 또한 저온 충격 특성을 요망하는 경우 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 없는 유사한 조성물에 비해 -20℃에서의 노치 아이조드 충격 강도를 유지하거나 또는 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상으로 증가시키기에 충분한 양을 사용할 수 있다. 이러한 양은 20℃에서 노치 아이조드 충격 강도를 유지하거나 또는 증가시키는 데

사용되는 양과 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0303] 성분의 사용량은 다른 것들 중에서 요망되는 특성 및 응용 분야에 따라 상이할 것이다. 흔히, 멀티-블록 공중합체 대 폴리올레핀의 중량비는 약 49:51 내지 약 5:95, 보다 바람직하게는 35:65 내지 약 10:90일 수 있다. 바람직하게는, 약 1 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 20 중량% 이상의 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체 또는 블렌드를 충격 개질제로서 사용하는 것이 바람직하다. 유사하게, 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 약 35 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 이하의 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체 또는 블렌드를 충격 개질제로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0304] 일부 실시양태에서, 멀티-블록 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 양은 충격-개질 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 약 15 중량% 내지 약 35 중량%, 약 20 중량% 내지 약 30 중량%이다.
- [0305] 충격 개질될 수 있는 중합체 조성물
- [0306] 대개 임의의 열가소성 중합체 조성물은 상기 논의된 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체 중 하나 이상의 첨가에 의해 유리하게 내충격성이 개질될 수 있다. 이러한 중합체 조성물은 열가소성 폴리우레탄 (예를 들어, 더다우 케미칼 캄파니사에서 제조된 펠라탄 (Pellathane)TM 또는 이소플라스트 (Isoplast)TM), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 스티렌, 수소화 스티렌, 폴리노르보넨, 폴리에틸렌-코-노르보르넨, 폴리-4-메틸-펜텐, 예컨대 상용성을 위하여 하나 이상의 관능성 단량체와 예비-그라프트된 폴리-4-메틸-펜텐, 폴리올레핀 (예를 들어, 에틸렌 일산화탄소 공중합체 (ECO) 또는 선형 교호 ECO 공중합체, 예컨대 본원에 참고로 포함된, 존 지. 헤프너(John G. Hefner) 및 브라이언 더블유. 에스. 콜타머(Brian W. S. Kolthammer)의 제목이 "선형 일산화탄소/알파 올레핀 공중합체의 제조를 위한 개선된 촉매"인 1993년 1월 22일에 출원된 미국 일련 번호 제08/009,198호 (현재 포기됨)에 개시된 것들, 및 에틸렌/프로필렌 일산화탄소 중합체 (EPCO)), 다양한 공업용 열가소성 물질 (예를 들어, 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리에스테르, 폴리아미드 (예를 들어, 나일론), 폴리아세탈, 또는 폴리술폰), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 가장 빈번하게 사용될 수 있는 폴리올레핀 중합체는 폴리에틸렌 (예를 들어, 슬러리 또는 기상 중합 공정에 의해 생성된 고밀도 폴리에틸렌) 또는 폴리프로필렌 또는 프로필렌계 중합체이다.
- [0307] 본 발명에 유용한 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 특성은 요망되는 응용 분야에 따라 변한다. 전형적으로, 유용한 HDPE의 밀도는 0.94 g/cc 초과이다. 바람직하게는 밀도가 0.95 g/cc를 초과하지만 약 0.97 g/cc 미만이다. HDPE는 Cr 및 지글러-나타 촉매 공정을 비롯한 임의의 공정에 의해 생성될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 HDPE의 분자량은 응용 분야에 따라 변하지만, 편의상 ASTM D-1238-03 조건 190°C/2.16 kg 및 조건 190°C/5.0 kg (각각 I₂ 및 I₅로 알려져 있음)에 따른 용융 유동 측정법을 사용하여 나타낼 수 있다. 또한, 용융 유동 측정은 예를 들어 ASTM D-1238, 조건 190°C/10.0 kg 및 조건 190°C/21.6 kg (각각 I₁₀ 및 I₂₁로 알려져 있음)에 따라 더 높은 중량으로 수행될 수 있다. 용융 유속은 프로필렌계 중합체에 대해 사용되고, 중합체의 분자량에 반비례한다. 용융 유속(MFR)은 ASTM D 1238, 조건 230C/2.16 kg (이전의 조건 L)에 따라 시험된다. 따라서, 분자량이 높아질수록, 관계는 선형이 아니지만 용융 유속은 낮아진다. 본원에 유용한 HDPE의 용융 지수 (I₂)에 대한 하한은 응용 분야, 예를 들어 취입 성형 또는 사출 성형 등에 따라 광범위하게 변하지만, 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분) 이상, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 이상, 특히 약 1 g/10분 이상이고, 상한은 약 80 g/10분, 바람직하게는 약 25 g/10분, 특히 약 20 g/10분이다. 응용 분야에 따라 변하는 본 발명에서 사용하기 위한, 특히 파이프 분야에서의 HDPE의 분자량은 또한 ASTM D-1238, 조건 190C/5 kg에 따른 용융 유속 측정법(및 또한 I₅로 공지됨)을 사용하여 나타낼 수 있다. 본원에 유용한 HDPE의 용융 유속 (I₅)에 대한 하한은 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분), 바람직하게는 약 0.2 g/10분이고, 용융 유속의 상한은 약 0.6 g/10분이다. 선택된 HDPE의 분자량 분포 (Mw/Mn)는 좁거나 또는 넓을 수 있으며, 예를 들어 Mw/Mn은 약 2 내지 약 40이다.
- [0308] 폴리프로필렌은 다른 형태(예를 들어, 신디오택틱 또는 어택틱)의 폴리프로필렌도 또한 사용될 수 있지만, 일반적으로 이소택틱 형태의 단독중합체 폴리프로필렌이다. 그러나, 폴리프로필렌 내충격성 공중합체 (예를 들어, 에틸렌을 프로필렌과 반응시키는 2차 공중합 단계가 사용되는 것들) 및 랜덤 공중합체 (또한, 개선된 반응기 및 통상 프로필렌과 공중합된 1.5 내지 7% 에틸렌을 함유함)가 또한 본원에 개시된 TPO 제제에 사용될 수 있다. 다양한 폴리프로필렌 중합체의 완전한 논의는 개시물이 본원에 참고로 포함된 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92]에 함유된다. 본 발명에 사용되는 폴리프로필렌의 분자량 및 따라서 용융 유속은 용품에 따라 변한다. 본원에 유용한 폴리프로필렌의 용융 유

속은 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분) 내지 약 100 g/10분, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 내지 약 80 g/10분, 특히 약 4 g/10분 내지 약 70 g/10분이다. 프로필렌 중합체는 폴리프로필렌 단독중합체일 수 있거나, 또는 랜덤 공중합체 또는 심지어 충격 공중합체 (이미 고무상을 함유함)일 수 있다. 이러한 프로필렌 중합체의 예는 비스타맥스 (엑손 모빌에서 제조됨), 버시파이(VERSIFY) 및 인스파이어(INSPIRE) (더 다우 케미칼 캄파니에서 제조됨) 및 프로팍스(PROFAX) (리온텔(Lyondell)에서 제조됨)를 포함한다.

[0309] 블렌딩된 조성물의 제조 방법

[0310] 본 발명의 블렌딩된 조성은 개별 성분을 건조 블레딩한 후 최종 용품을 제조하는 데 사용된 압출기에 직접 용융 혼합하거나, 또는 개별 압출기에서 용융 혼합함으로써 (예를 들어, 밴버리(Banbury) 혼합기) 용융 혼합하는 것을 포함하는 임의의 통상적인 방법에 의해 제조된다. 전형적으로, 블렌드는 하나 또는 두 성분의 용융 온도 근처 또는 초과 온도에서 각 성분을 혼합 또는 혼련하여 제조한다. 대부분의 멀티-블록 공중합체를 위하여, 이 온도는 130℃ 초과, 가장 일반적으로 145℃ 초과, 가장 바람직하게는 150℃ 초과일 수 있다. 원하는 온도에 도달하여 혼합물을 용융 연화시킬 수 있는 전형적인 중합체 혼합 또는 혼련 장치가 사용될 수 있다. 이들은 밀, 혼련기, 압출기 (일축 및 이축 둘다), 밴버리 혼합기 등을 포함한다. 혼합 순서 및 방법은 최종 조성에 따라 달라질 수 있다. 밴버리 배치 혼합기 및 연속 혼합기의 조합, 예를 들어 밴버리 혼합기 후 밀 혼합기 후 압출기가 또한 사용될 수 있다.

[0311] 성형 작업

[0312] 본원에 개시된 TPO 제제로부터 유용한 제조 물품 또는 부품을 형성하는 데 사용될 수 있는 여러 유형의 성형 작업이 있으며, 이는 다양한 사출 성형 공정 (예를 들어, 본원에 참고로 포함된 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" and on pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics"]에 개시된 것) 및 취입 성형 공정 (예를 들어, 본원에 참고로 포함된 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding"]에 개시된 것), 프로파일 압출, 시트 압출 및 열성형을 포함한다. 제조 물품 중 일부는 연료 탱크, 야외 가구, 파이프, 자동차 컨테이너 응용품, 자동차 범퍼, 계기판, 휠 커버 및 그릴 뿐만 아니라 예를 들어 냉동고 용기를 비롯한 다른 가정 물품 및 개인 물품을 포함한다. 물론, 당업자가 또한 유리하게 굴절율을 사용하여 최종 물품, 예를 들어 냉동 용기의 투명도를 향상시키거나 유지시키도록 중합체를 조합할 수 있다.

[0313] 첨가제

[0314] 첨가제, 예를 들어 항산화제 (예를 들어, 입체장애형 페놀류 (예를 들어, 이르가녹스™ 1010), 포스파이트 (예를 들어, 이르가포스™ 168), 클링 첨가제 (예를 들어, PIB), 블로킹방지 첨가제, 안료, 충전제 (예를 들어, 활석, 규조토, 나노-충전제, 점토, 금속 입자, 유리 섬유 또는 입자, 카본 블랙, 다른 보강 섬유 등) 등이 또한 본 출원인들에 의해 발견된 향상된 제제 특성을 간섭하지 않는 정도로 TPO 제제에 포함될 수 있다.

[0315] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 하나 이상의 첨가제를 독립적으로 포함하거나, 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 적합한 첨가제의 일부 비제한적인 예는 슬립제, 블로킹방지제, 클링 첨가제, 가소제, 오일, 왁스, 항산화제, UV 안정화제, 착색제 또는 안료, 충전제, 유동 보조제, 커플링제, 가교제, 계면활성제, 용매, 윤활제, 무적제, 기핵제, 방염제, 정전기방지제 및 이들의 조합을 포함한다. 첨가제의 총량은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 50 중량%, 약 0.001 중량% 내지 약 40 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량% 범위일 수 있다. 몇몇 중합체 첨가제는 그 전문이 본원에 참고로 포함되는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition (2001)]에 기재되어 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 본원에 개시된 바와 같은 첨가제를 포함하지 않는다.

[0316] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 슬립제를 포함한다. 슬립은 서로 또는 일부 다른 기관 위에서 필름 표면의 미끄러짐이다. 필름의 슬립 성능은 본원에 참조로 인용되는 ASTM D 1894, 플라스틱 필름 및 시트의 마찰의 정적 계수 및 동적 계수에 따라 측정될 수 있다. 일반적으로, 슬립제는 물품, 예컨대 필름의 표면 특성을 개질시키고; 필름의 층들 사이의 마찰, 및 필름 및 이와 접촉한 다른 표면 사이의 마찰을 감소시켜 슬립 특성을 전할 수 있다.

[0317] 당업자에게 공지된 임의의 슬립제를 본원에 개시된 제조 물품의 적어도 외부 층에 첨가할 수 있다. 슬립제의

비제한적 예로는, 탄소수 약 12 내지 약 40의 1급 아미드 (예를 들어, 에루카미드, 올레아미드, 스테아르아미드 및 베헨아미드); 탄소수 약 18 내지 약 80의 2급 아미드 (예를 들어, 스테아릴 에루카미드, 베헨일 에루카미드, 메틸 에루카미드 및 에틸 에루카미드); 탄소수 약 18 내지 약 80의 2급-비스-아미드 (예를 들어, 에틸렌-비스-스테아르아미드 및 에틸렌-비스-올레아미드); 및 이들의 조합이 포함된다.

[0318] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 블로킹방지제를 포함할 수 있다. 블로킹방지제를 사용하여 특히 저장, 제조 또는 사용 동안 적절한 압력 및 열 하에 본원에 개시된 제조 물품의 접촉 표면 사이의 바람직하지 않은 접착을 방지할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 블로킹방지제가 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가될 수 있다. 블로킹방지제의 비제한적 예는, 미네랄 (예를 들어, 점토, 백악 및 탄산칼슘), 합성 실리카 겔 (예를 들어, 실로블록(SYLOBLOC)® (미국 메릴랜드주 콜롬비아 소재의 그레이스 데이슨(Grace Davison))), 천연 실리카 (예를 들어, 슈퍼 플로스(SUPER FLOSS)® (미국 캘리포니아주 산타 바바라 소재의 셀라이트 코퍼레이션(Celite Corporation))), 활석 (예를 들어, 옵티블록(OPTIBLOC)® (미국 콜로라도주 센테니얼 소재의 루제낙(Luzenac))), 제올라이트 (예를 들어, 사이퍼넷(SIPERNAT)® (미국 뉴저지주 파르시페니 소재의 데구사(Degussa))), 알루미노실리케이트 (예를 들어, 실톤(SILTON)® (일본 동경 소재의 미주사와 인더스트리얼 케미칼즈(Mizusawa Industrial Chemicals))), 석회석 (예를 들어, 카르보렉스(CARBOREX)® (미국 조지아주 아틀란타 소재의 옴야(Omya))), 구상 중합체 입자 (예를 들어, 에포스타(EPOSTAR)®, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자 (일본 동경 소재의 니뽀 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)) 및 토스펠(TOSPEARL)®, 실리콘 입자 (미국 코네티컷주 월튼 소재의 GE 실리콘즈(GE Silicones))), 왁스, 아미드 (예를 들어, 에루카미드, 올레아미드, 스테아르아미드, 베헨아미드, 에틸렌-비스-스테아르아미드, 에틸렌-비스-올레아미드, 스테아릴 에루카미드 및 기타 슬립제), 분자체, 및 이들의 조합을 포함한다. 광물 입자는 물품들 사이에 물리적 간극을 형성함으로써 차단율을 낮출 수 있지만, 유기 차단 방지제는 표면으로 이동하여 표면 접착성을 한정할 수 있다. 사용될 경우, 본원에 개시된 충격 개질 조성물 중 블로킹방지제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 3 중량%, 약 0.0001 내지 약 2 중량%, 약 0.001 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 0.5 중량%일 수 있다. 몇몇 블로킹방지제는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 7, pages 585-600 (2001)]에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0319] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 가소제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 가소제는 중합체의 가요성을 높이고 유리 전이 온도를 낮출 수 있는 화학물질이다. 당업자에게 알려져 있는 임의의 가소제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 가소제의 비제한적 예는 광물 오일, 아비에테이트, 아디페이트, 알킬 술포네이트, 아젤레이트, 벤조에이트, 염소화된 파라핀, 시트레이트, 에폭시드, 글리콜 에테르 및 그의 에스테르, 글루타레이트, 탄화수소 오일, 이소부티레이트, 올레에이트, 펜타에리트리톨 유도체, 포스페이트, 프탈레이트, 에스테르, 폴리부텐, 리시놀레에이트, 세바케이트, 술폰아미드, 트리- 및 피로멜리테이트, 비페닐 유도체, 스테아레이트, 디푸란 디에스테르, 플루오린-함유 가소제, 히드록시벤조산 에스테르, 이소시아네이트 부가물, 다환 방향족 화합물, 천연 생성물 유도체, 니트릴, 실록산-기재 가소제, 타르-기재 생성물, 티오에스테르 및 이들의 조합을 들 수 있다. 사용될 경우, 본원에 개시된 충격 개질 조성물 중 가소제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 0 초과 내지 약 15 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%일 수 있다. 몇몇 가소제는 문헌 [George Wypych, "Handbook of Plasticizers," ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004)]에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0320] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 충격 개질 조성물 중 중합체 성분 및 유기 첨가제의 산화를 방지할 수 있는 항산화제를 포함한다. 당업자에게 공지된 임의의 항산화제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 항산화제의 비제한적인 예는 방향족 또는 입체장애 아민, 예컨대 알킬 디페닐아민, 페닐- α -나프틸아민, 알킬 또는 아르알킬 치환된 페닐- α -나프틸아민, 알킬화 p-페닐렌 디아민, 테트라메틸-디아미노디페닐아민 등; 페놀, 예컨대 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시벤질)벤젠; 테트라키스[(메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트))메탄 (예를 들어, 이르가녹스™ 1010 (미국 뉴욕주 소재의 시바 가이거(Ciba Geigy))]; 아크릴로일 개질된 페놀; 옥타데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시신나메이트 (예를 들어, 이르가녹스™ 1076 (시바 가이거로부터 상업적으로 입수 가능함)); 포스파이트 및 포스포나이트; 히드록실아민; 벤조푸라논 유도체; 및 이들의 조합을 포함한다. 사용될 경우, 충격 개질 조성물 중 항산화제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 5 중량%, 약 0.0001 중량% 내지 약 2.5 중량%, 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.001 중량% 내지 약 0.5 중량%일 수 있다. 몇몇 항산화제는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 1, pages 1-140 (2001)]에 기재되어 있으며,

상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

- [0321] 다른 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 UV 방사선에 의한 충격 개질 조성물의 분해를 방지 또는 감소시킬 수 있는 UV 안정화제를 포함한다. 당업자에게 공지된 임의의 UV 안정화제가 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 UV 안정화제의 비제한적 예는 벤조페논, 벤조트리아졸, 아릴 에스테르, 옥사닐라이드, 아크릴산 에스테르, 폼아미딘, 카본 블랙, 장애 아민, 니켈 켄처, 장애 아민, 페놀계 산화 방지제, 금속 염, 아연 화합물 및 이들의 조합을 포함한다. 사용될 경우, 충격 개질 조성물 중 UV 안정화제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 5 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%일 수 있다. 몇몇 UV 안정화제는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 2, pages 141-426 (2001)]에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.
- [0322] 추가의 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 육안으로 보았을 때 충격 개질 조성물의 외관을 바꿀 수 있는 착색제 또는 안료를 포함한다. 당업자에게 공지된 임의의 착색제 또는 안료가 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 착색제 또는 안료의 비제한적 예는 무기 안료, 예컨대 금속 산화물, 예컨대 산화철, 산화아연 및 이산화티타늄, 혼합 금속 산화물, 카본 블랙, 유기 안료, 예컨대 안트라퀴논, 안탄트론, 아조 및 모노아조 화합물, 아릴아미드, 벤즈이미다졸론, BONA 레이크, 디케토피롤로-피롤, 디옥사진, 디스아조 화합물, 디아릴라이드 화합물, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 금속 착물, 모노아조 염, 나프톨, b-나프톨, 나프톨 AS, 나프톨 레이크, 페틸렌, 페리논, 프탈로시아닌, 피란트론, 퀴나크리돈 및 퀴노프탈론, 및 이들의 조합을 포함한다. 사용될 경우, 충격 개질 조성물 중 착색제 또는 안료의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.25 중량% 내지 약 2 중량%일 수 있다. 몇몇 착색제는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 15, pages 813-882 (2001)]에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.
- [0323] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 특히 부피, 중량, 비용 및/또는 기술적 성능을 조정하기 위하여 사용될 수 있는 충전제를 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 충전제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 충전제의 비제한적인 예는 활석, 탄산칼슘, 백악, 황산칼슘, 점토, 카올린, 실리카, 유리, 발연 실리카, 운모, 규회석, 장석, 규산알루미늄, 규산칼슘, 알루미나, 수화된 알루미나, 예컨대 알루미나 3수화물, 유리 미소구체, 세라믹 미소구체, 열가소성 미소구체, 중정석, 목분, 유리 섬유, 탄소 섬유, 카본 블랙, 대리석 분말, 시멘트 분진, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 산화안티모니, 산화아연, 황산바륨, 이산화티타늄, 티타네이트 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 충전제는 황산바륨, 활석, 탄산칼슘, 실리카, 유리, 유리 섬유, 알루미나, 이산화티타늄 또는 이들의 혼합물이다. 다른 실시양태에서, 충전제는 활석, 탄산칼슘, 황산바륨, 유리 섬유 또는 이들의 혼합물이다. 사용될 경우, 충격 개질 조성물 중 충전제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 50 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 40 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다. 몇몇 충전제는 미국 특허 제6,103,803호 및 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 17, pages 901-948 (2001)]에 개시되어 있으며, 상기 문헌은 모두 본원에 참고로 포함된다.
- [0324] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 윤활제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 윤활제는, 특히 용융 배향된 필름의 레올로지를 개질시키고/거나 성형품의 표면 마무리를 개선시키고/거나 충전제 또는 안료의 분산을 용이하게 할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 윤활제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 윤활제의 비제한적 예는 지방 알콜 및 그의 디카르복실산 에스테르, 단쇄 알콜의 지방산 에스테르, 지방산, 지방산 아미드, 금속 비누, 올리고머 지방산 에스테르, 장쇄 알콜의 지방산 에스테르, 몬탄 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 천연 및 합성 파라핀 왁스, 플루오린 중합체 및 이들의 조합을 포함한다. 사용될 경우, 충격 개질 조성물 중 윤활제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%일 수 있다. 몇몇 적합한 윤활제는 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 5, pages 511-552 (2001)]에 개시되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.
- [0325] 임의로, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 정전기방지제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 정전기방지제는 본원에 개시된 제조 물품의 전도성을 증가시키고, 정전하의 축적을 방지할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 정전기방지제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 정전기방지제의 비제한적인 예는 전

도성 충전제 (예를 들어, 카본 블랙, 금속 입자 및 다른 전도성 입자), 지방산 에스테르 (예를 들어, 글리세롤 모노스테아레이트), 에톡실화 알킬아민, 디에탄올아미드, 에톡시화 알콜, 알킬술포네이트, 알킬포스페이트, 4급 암모늄염, 알킬베타인 및 이들의 조합을 포함한다. 사용될 경우, 본원에 개시된 충격 개질 조성물 중 정전기방 지제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 5 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%일 수 있다. 몇몇 적합한 정전기방지제가 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 10, pages 627-646 (2001)]에 개시되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0326] 추가의 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 충격 개질 조성물의 가교 밀도를 증가시킬 수 있는 가교제를 포함한다. 당업자에게 공지된 임의의 가교제를 본원에 개시된 충격 개질 조성물에 첨가할 수 있다. 적합한 가교제의 비제한적인 예는 유기 과산화물 (예를 들어, 알킬 퍼옥시드, 아릴 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카르보네이트, 디아실퍼옥시드, 퍼옥시케탈 및 시클릭 퍼옥시드) 및 실란 (예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란 및 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란)을 들 수 있다. 사용될 경우, 본원에 개시된 충격 개질 조성물 중 가교제의 양은 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 초과 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다. 몇몇 적합한 가교제가 문헌 [Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5th edition, Chapter 14, pages 725-812 (2001)]에 개시되어 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0327] 특정 실시양태에서, 본원에 개시된 충격 개질 조성물은 임의로 왁스, 예컨대 석유 왁스, 저 분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 합성 왁스, 폴리올레핀 왁스, 밀랍, 식물성 왁스, 대두 왁스, 종려나무 왁스, 캔들 왁스 또는 25℃ 초과와 융점을 갖는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 왁스는 약 400 내지 약 6,000 g/몰의 수 평균 분자량을 갖는 저 분자량 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌이다. 왁스는 충격 개질 조성물의 총 중량의 약 0 중량% 내지 약 50 중량% 또는 약 1 중량% 내지 약 40 중량% 범위로 존재할 수 있다.

[0328] 개선된 충격 강도

[0329] 본 발명의 조성물은 개선된 충격 강도를 갖는다. 충격 강도는 예를 들어 노치 아이조드 충격 시험을 사용하여 측정될 수 있다. 노치 아이조드 충격은 진동하는 추로부터의 충격에 대한 물질의 내성을 측정하는 단일 점 시험이다. 아이조드 충격은 균열을 개시하고 시편이 파괴될 때까지의 균열을 지속하는 데 필요한 운동 에너지로서 정의된다. 아이조드 시험은 충격시 시편의 변형을 방지하도록 노치된다. 시험은 ASTM D56에 따라 수행된다. 전형적으로, 본 발명의 조성물은 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 없는 유사한 조성물에 비해 20℃에서의 노치 아이조드 충격 강도를 유지하거나 또는 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가시킨다. 또한, 본 발명의 조성물은 흔히 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 없는 유사한 조성물에 비해 -20℃에서의 노치 아이조드 충격 강도를 유지하거나 또는 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가시킨다. 또한, 이러한 신규 충격 조성물은 개선된 연성-취성 전이 온도, 즉 연성으로부터 취성 균열로의 전이가 충격 개질 중합체보다, 및 충격 개질제로서 랜덤 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 (멀티-블록과 대략 동일한 밀도 및 용융 지수에서)를 사용하는 충격 개질 조성물보다 저온, 전형적으로 약 5℃ 이상, 바람직하게는 10℃ 이상, 보다 바람직하게는 15℃ 이상 낮은 온도에서 발생한다.

[0330] 본 발명의 실시예 및 비교 실시예

[0331] 블렌드 제조

[0332] 다양한 농도의 2가지 성분을 용융 블렌딩시켜 일련의 고밀도 폴리에틸렌 (성분 1) + 충격 개질 중합체 (성분 2) 블렌드를 제조하였다. 블렌드를 처리하기 전에, 분말화된 항산화제 패키지를 밀봉된 백 중 2가지 성분의 물리적 혼합물에 첨가하였다. 패키지는 200 ppm의 이르가녹스 1010 및 400 ppm의 이르가포스 168로 구성되었다. 물리적 중합체 블렌드를 텀블링시켜 수지 샘플 전체에 걸쳐 항산화제를 분산시켰다. 각각의 물리적 블렌드를 질소로 피징하여 백으로부터 임의의 잔류 산소를 제거하는 것을 도왔다.

[0333] 물리적 중합체 블렌드 + 첨가제 패키지 조합물을 레이스트리츠(Leistritz) 18 mm 이축 압출기 (L/D = 30), 긴 피치 분말 스크류가 장착된 K-TRON K2VT20 이축 오거(auger) 공급기, 2개의 냉각수 순환 조 켄치 탱크 및 베를린(Berlyn) PELL-2 4 블레이드 스트랜드 효과가 제공된 하케 시스템 상에서 처리하였다. 물 순환기를 압출기의 공급 목의 재킷에 부착하고, 20℃로 설정하여 중합체가 공급 목을 용융시키고, 브릿징시키는 것을 방지하였다.

압출기 온도 구역을 150, 180, 200, 215 및 215℃에서 설정하였다. 압출기 다이를 215℃에서 설정하였다. 압출기 전에 질소 라인에 공급된 뚜껑을 공급 호퍼의 상부에 두었다. 공급기 배출부로부터 압출기 공급 목 끝까지의 전이 영역을 중질 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 압출기를 예열시키고, 보정하고, 시스템 전체에 걸쳐 흐르는 질소로 비우고, 그것을 산소로 퍼징하였다.

[0334] 물리적 중합체/항산화제 블렌드를 질소 공급 뚜껑이 제자리에 있는 압출기 공급 호퍼에 넣었다. 물리적 블렌드를 압출기에 공급하고, 용융 블렌딩시키고, 압출시켰다. 압출물을 2개의 첸치 탱크를 통해 통과시켜 용융물을 중합체 스트랜드로 응고시켰다. 스트랜드를 공기 나이프를 통해 통과시켜 물을 제거한 후, 베를린 스트랜드 쇼퍼로 펠릿으로 쇼핑하였다. 펠릿을 배출 슈트로부터 라벨링된 백으로 수집하였다.

[0335] 시험 방법

[0336] 밀도

[0337] 수지 밀도는 이소프로판올 중에서 아르키메데스 치환 방법인 ASTM D 792-03 방법 B에 의해 측정되었다. 측정 이전에 열 평형을 달성하도록 23℃의 이소프로판올 조에서 8분 동안 컨디셔닝된 후 성형 1시간 내에 샘플을 측정하였다. 절차 C에 따라 약 190℃에서 15℃/분의 냉각 속도로 5분 간의 초기 가열 기간으로 ASTM D-4703-00 부록 A에 따라 시편을 압축 성형하였다. 시편을 프레스에서 45℃로 냉각시키고 "접촉시 시원할" 때까지 냉각을 지속하였다.

[0338] 압출 플라스틱머에 의한 용융 유량

[0339] 용융 유량 측정은 각각 I_2 및 I_5 로 공지된 ASTM D-1238-03, 조건 190℃/2.16 kg 및 조건 190℃/5.0 kg에 따라 수행되었다. 용융 유량은 중합체의 분자량과 반비례한다. 따라서, 분자량이 높아질수록, 관계는 선형이 아니지만 용융 유량은 낮아진다. 또한, 용융 유량 측정은 예를 들어 ASTM D-1238, 조건 190℃/10.0 kg 및 조건 190℃/21.6 kg (각각 I_{10} 및 I_{21} 로 공지됨)에 따라 더 높은 중량으로 수행될 수 있다. 유량 비 (FRR)는 달리 명시되지 않는 한, 용융 유량 (I_2)에 대한 용융 유량 (I_{21})의 비이다. 예를 들어, 일부 경우에 FRR은 특히 고 분자량 중합체의 경우에 I_{21}/I_5 로 표현될 수 있다.

[0340] 시차 주사 열량측정법 (DSC)

[0341] 본원에 보고된 모든 결과는 RCS(냉동식 냉각 시스템) 냉각 약제사리 및 오토 샘플러를 구비한 TA 인스트루먼트 모델 Q1000 DSC에 의해 생성되었다. 전체적으로 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 유동이 사용되었다. 샘플은 175℃, 최대 압력 1500 psi (10.3 MPa)로 프레스를 사용하여 약 15초간 박막으로 가압되었으며, 이후 대기압에서 상온으로 공기-냉각시켰다. 이후 물질의 약 3 내지 10 mg이 페이퍼 홀 펀치를 사용하여 6 mm 직경의 디스크로 절단되고, 0.001 mg에 가장 근접하게 칭량되며, 경량 알루미늄 팬 (ca 50 mg)에 놓여진 다음 차단 크립핑된다. 이하의 온도 프로필을 사용하여 샘플의 열 거동을 조사하였다. 샘플을 180℃로 신속히 가열하고 3분 동안 동온으로 유지하여 임의의 종전 열 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 -40℃까지 냉각시켜 -40℃에서 3분간 유지시켰다. 이어서, 샘플을 10℃/분의 가열 속도로 150℃까지 가열시켰다. 냉각 및 제 2 가열 곡선을 기록하였다.

[0342] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)

[0343] 하기의 절차를 사용하여 다양한 중합체 조성물의 분자 구조를 측정하였다. 크로마토그래피 시스템은 프레시전 디텍터즈(Precision Detectors) (매사추세츠주 암허스트)의 2-각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040을 구비한 워터스(Waters) (매사추세츠주 밀포드)의 150℃ 고온 겔 침투 크로마토그래피로 이루어졌다. 계산 용도로 15 ° 각도의 광 산란 검출기를 사용하였다. 비스코텍 TriSEC 소프트웨어 버전 3 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저 DM400을 사용하여 데이터 수집을 수행하였다. 온-라인 용매 탈기 장치 (폴리머 래보러토리즈)를 시스템에 장착하였다.

[0344] 캐리셀 격실은 140℃로 작동하고, 칼럼 격실은 150℃로 작동하였다. 사용된 칼럼은 4개 쇼텍스 HT 806M 300 mm, 13 μ m 칼럼 및 1개 쇼텍스 HT803M 150 mm, 12 μ m 칼럼이었다. 사용된 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 샘플을 용매 50 밀리리터 중 0.1 그램의 중합체의 농도로 제조하였다. 크로마토그래피 용매 및 샘플 제조 용매는 200 μ g/g의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT)을 함유하였다. 양쪽 용매 공급원을 질소 살포하였다. 폴리에틸렌 샘플을 160℃에서 4시간 동안 서서히 교반하였다. 사용된 주입 부피는 200 마이크로리터이고, 유량은 0.67 밀리리터/분이었다.

[0345] GPC 칼럼 세트의 보정은 각각의 분자량 사이에 적어도 10의 간격을 가지고 6개의 "카테일" 혼합물로 배열된, 580 내지 8,400,000 범위의 분자량을 갖는 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 사용하여 수행한다. 표준물은 폴리머 레보리토리즈 (영국 쉬로프셔)로부터 구입되었다. 폴리스티렌 표준물은 1,000,000 g/몰 이상의 분자량에 대해 용매 50 밀리리터 중에서 0.025 그램으로 제조되고, 1,000,000 g/몰 미만의 분자량에 대해 용매 50 밀리리터 중에서 0.05 그램으로 제조되었다. 폴리스티렌 표준을 30분 동안 서서히 교반하면서 80℃에서 용해시켰다. 좁은 표준 혼합물을 먼저 시행하고, 분해를 최소화하기 위해 가장 큰 분자량 성분으로부터 감소되는 순서로 시행하였다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량은 수학적 8을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨):

[0346]
$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B \quad (1)$$

[0347] 식 중, M은 분자량이고, A는 0.41의 값을 갖고, B는 1.0이다.

[0348] 다중-검출기 오프셋의 측정을 위한 시스템적 접근법을 문헌 [Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) and Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992))]에 의해 공개된 것과 일치하는 방식으로 수행하여, 다우 넓은 폴리스티렌 1683으로부터의 이중 검출기 로그 결과를 자체내 소프트웨어를 사용하여 좁은 표준물 보정 곡선으로부터의 좁은 표준 칼럼 보정 결과에 대해 최적화시켰다. 오프셋 측정에 대한 분자량 데이터는 짐(Zimm)에 의해 간행된 문헌 [Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)] 및 크라토취빌(Kratohvil)에 의해 간행된 문헌 [Kratohvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)]에 개시된 것과 동일한 방법으로 얻었다. 분자량의 결정을 위해 사용된 전체 주입 농도는, 115,000 g/몰 분자량의 선형 폴리에틸렌 단독중합체로부터 샘플 굴절을 면적 및 굴절을 검출장치 검정으로부터 획득되었으며, 분자량은 NIST 폴리에틸렌 단독중합체 표준 1475를 기준으로 측정되었다. 크로마토그래피 농도는 문제가 되는 2차 비리얼(Virial) 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)를 없애기 위해 충분히 낮은 것으로 가정되었다.

[0349] 자체내 소프트웨어를 사용하여 분자량 계산을 수행하였다. 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 및 z-평균 분자량의 계산을 하기 수학적식들을 사용하여 굴절을 측정기 신호가 중량 분율에 정비례한다는 가정하에 수행하였다. 하기 식에서, 중량 분율 대신에 기준선-공제된 굴절계 시그널로 직접 대체할 수 있다. 분자량은 통상적인 검정 곡선으로부터 얻어질 수 있거나 또는 광 산란 대 굴절계 비율로부터의 절대 분자량으로부터 얻어질 수 있음을 주목한다. z-평균 분자량의 어려움을 개선하기 위하여, 하기 수학적식 2에서 중량 평균 분자량과 중량 분율의 곱 대신에 기준선-공제된 광 산란 시그널로 대체할 수 있다:

[0350]
$$\begin{aligned} \text{a) } \overline{Mn} &= \frac{\sum w f_i}{\sum (w f_i / M_i)} & \text{b) } \overline{Mw} &= \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i} & \text{c) } \overline{Mz} &= \frac{\sum (w f_i * M_i^2)}{\sum (w f_i * M_i)} \end{aligned} \quad (2)$$

[0351] 본원에 사용된 용어 "바이모달"은 GPC 곡선에서 MWD가, 한 성분 중합체가 다른 성분 중합체의 MWD에 대해 험프, 솔더 또는 테일로서 존재할 수도 있는 2성분 중합체를 나타냄을 의미한다. 바이모달 MWD는 2개의 성분으로 분해될 수 있다: LMW 성분 및 HMW 성분. 분해 후, 각 성분의 반 최대에서의 피크 폭(WAHM) 및 평균 분자량(Mw)을 얻을 수 있었다. 이어서, 2개의 성분들 사이의 분리 정도(DOS)는 하기 수학적식 3에 의해 계산할 수 있었다:

[0352]
$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (3)$$

[0353] 식 중, M_w^H 및 M_w^L 는 각각 HMW 성분 및 LMW 성분의 중량 평균 분자량이며; $WAHM^H$ 및 $WAHM^L$ 은 각각 HMW 성분 및 LMW 성분에 대한 디컨볼루션된 분자량 분포 곡선의 반 최대에서의 피크 폭이다. 신규한 조성물에 대한 DOS는 약 0.01 이상이다. 일부 실시양태에 있어서, DOS는 약 0.05, 0.1, 0.5, 또는 0.8 초과이다. 바람직하게는, 바이모달 성분에 대한 DOS는 적어도 약 1 이상이다. 예를 들어, DOS는 적어도 약 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 또는 5.0이다. 일부 실시양태에 있어서, DOS는 약 5.0 내지 약 100, 약 100 내지 500, 또는 약 500 내지 1,000이다. DOS는 상기 범위 내의 임의의 수일 수 있음을 주목해야 한다. 다른 실시양태에 있어서, DOS는 1,000 초과이다.

[0354] ATREF

[0355] 일부 실시양태에서, 분포의 바이모달성은, 예를 들어 모두 개시 내용이 본원에 참고로 포함되는 문헌 [Wild et

al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)], US 4,798,081호 (하즐릿 (Hazlitt) 등) 또는 US 5,089,321호 (쿰(Chum) 등)에 기재된 바와 같이, 온도 상승 용리 분별 (전형적으로 "TREF"로 약칭됨)에서 최고 온도 피크의 중량 분율을 특징으로 한다. 최고 온도 피크에 상응하는 중량 분율은 고-밀도 분획으로 칭해지는데, 이는 그것이 단쇄 분지화를 거의 또는 전혀 함유하지 않기 때문이다. 따라서, 나머지 분율은 단쇄 분지화 (SCB) 분율로 칭해지는데, 이는 그것이, 중합체에 고유한 거의 모든 단쇄 분지를 함유하는 분율을 나타내기 때문이다. 또한, 이러한 분율은 저 밀도 분율이다.

[0356] 분석적 온도 상승 용리 분별 분석법 (U.S. 4,798,081호에 기재되고 여기서 "ATREF"로 약칭됨)에서, 분석되어지는 조성물을 적절한 고온 용매 (예를 들어, 1,2,4-트리클로로벤젠)에 용해시키고, 온도를 서서히 낮춤으로써 불활성 지지체 (예를 들어, 스테인레스 강 샷)를 함유하는 칼럼에서 결정화하였다. 칼럼에 적외선 검출장치 및 차동 점도계(DV) 검출장치 양쪽 모두를 장착하였다. 이어서, 용리 용매 (1,2,4-트리클로로벤젠)의 온도를 서서히 증가시키는 것에 의해 칼럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용리시킴으로써 ATREF-DV 크로마토그램 곡선을 형성하였다. ATREF-DV 방법은 WO 99/14271호 (그의 개시 내용은 본원에 참고로 포함됨)에 더욱 상세히 개시되어 있다. 또한, WO 99/14271호에는 다성분 중합체 블렌드 조성물에 대한 적합한 디컨볼루션 기술이 기재되어 있다. 또한, ATREF 곡선은 종종 단쇄 분지화 분포 (SCBD)로 불리는데, 이는 그것이, 용리 온도가 감소하면 공단량체 함량이 증가한다는 점에서 공단량체 (예를 들어, 헥센)가 샘플 전체를 통해 얼마나 고르게 분포되어 있는가를 나타내기 때문이다. 굴절률 검출기는 단쇄 분포 정보를 제공하고, 차동 점도계 검출기는 점도 평균 분자량의 평가를 제공한다. 상기에 관한 논의는 문헌 [L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990)]에서 찾을 수 있으며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

[0357] 팽윤

[0358] 압출된 중합체 스트랜드가 미리 측정된 230 mm의 거리를 이동하는데 요구되는 시간을 측정하는 단계로 구성된 다우 랩 스웰(Dow Lab Swell) 방법에 의해 수지 팽윤을 측정하였다. 12 mm 배럴을 가지며 10 L/D 모세관 다이얼을 구비한 괴트페르트 레오그래프(Goettfert Rheograph) 2003을 측정에 사용하였다. 측정을 190℃에서, 각각 2개의 고정 전단 속도 300 s^{-1} 및 $1,000 \text{ s}^{-1}$ 에서 수행하였다. 수지가 팽윤될수록, 자유 스트랜드 말단은 보다 천천히 이동하며, 230 mm를 커버하는데 보다 오랜 시간이 걸린다. 팽윤은 t_{300} 및 $t_{1000}(\text{s})$ 값으로 보고된다.

[0359] 레올로지

[0360] 레올로지 측정을 위해 샘플을 디스크로 압축 성형하였다. 샘플을 0.071 인치(1.8 mm) 두께의 플라크로 압축시켜 제조한 후, 1 인치(25.4 mm) 원반으로 절단하였다. 압축 성형 공정은 다음과 같았다: 365°F(185℃)로 5분 동안 100 psi(689 kPa)에서; 365°F(185℃)로 3분 동안 1500 psi(10.3 MPa)에서; 27°F(15℃)/분으로 주위 온도(약 23℃)까지 냉각.

[0361] ARES I (점탄성측정기(Advanced Rheometric Expansion System)) 레오미터에서 수지 레올로지를 측정하였다. ARES는 변형률 조절된 레오미터이다. 회전식 작동기(서보모터)는 변형률 형태의 전단 변형을 샘플에 가한다. 반응으로, 샘플은 토크를 생성하며, 이는 변환기에 의해 측정된다. 변형률 및 토크는 동역학적 특성, 예컨대 모듈러스 및 점도를 계산하는데 사용된다. 샘플의 점탄성 특성은 용융 상태에서 평행판 기구를 사용하여 일정한 변형(5%) 및 온도(190℃)에서, 변하는 진동수(0.01 내지 500 s^{-1})의 함수로서 측정되었다. 수지의 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 탄젠트 델타, 및 복합 점도(에타*)를 레오메트릭스 오케스트레이터(Rheometrics Orchestrator) 소프트웨어(버전 6.5.8)를 사용하여 측정하였다.

[0362] 25 mm 평행 플레이트 고정물을 사용하여 응력 조절 방식으로 레오메트릭스 SR5000에서 저 전단 레올로지 특성화를 수행하였다. 이러한 유형의 기하구조는 콘 및 플레이트가 바람직한데, 그 이유는 샘플 부하 동안에 단지 최소의 압착 유동 만을 필요로 하고 따라서 잔류 응력을 감소시키기 때문이다.

[0363] 굴곡 및 시컨트 모듈러스 특성

[0364] 수지 강성도는 5% 변형률에서 굴곡 탄성률 및 1% 및 2% 변형률에서 시컨트 모듈러스를 ASTM D 790-99 방법 B에 따라 0.5 인치/분 (13 mm/분)의 시험 속도로 측정하여 특성화한다. 절차 C에 따라 약 190℃에서 15℃/분의 냉각 속도로 5분 간의 초기 가열 기간으로 ASTM D-4703-00 부록 1에 따라 시편을 압축 성형하였다. 시편을 프레스에서 45℃로 냉각시키고 "접촉시 시원할" 때까지 냉각을 지속하였다.

[0365] 인장 특성

- [0366] 항복 인장 강도 및 파단 신율을 ASTM D-638-03에 따라 측정하였다. 모든 측정은, 절차 C에 따라서 약 190℃에서 5분의 초기 가열 기간 및 15℃/분의 냉각 속도를 이용한 ASTM D 4703-00 부록 A-1에 따라 압축 성형된 강성 유형 IV 시편에 대해 23℃에서 수행되었다. 시편을 프레스에서 45℃로 냉각시키고 "접촉시 시원할" 때까지 냉각을 지속하였다.
- [0367] 환경 응력 균열 내성(ESCR)
- [0368] ASTM-D 1693-01 방법 B에 따라서 수지의 환경 응력 균열 내성(ESCR)을 측정하였다. 절차 C에 따라 약 190℃에서 5분의 초기 가열 기간 및 15℃/분의 냉각 속도를 이용한 ASTM D 4703-00 부록 A에 따라 시편을 성형하였다. 시편을 프레스에서 45℃로 냉각시키고 "접촉시 시원할" 때까지 냉각을 지속한다.
- [0369] 이 시험에서, 일정한 변형 조건에서 균열 가속화제, 예컨대 비누, 습윤제 등의 존재 하에 균열에 의한 기계적 손상에 대한 수지의 감수성을 측정하였다. 측정은 50℃에서 유지된 100 부피%의 이게팔(Igepal) CO-630 (벤더론-포울렉(vendor Rhone-Poulec), 뉴저지주) 수용액 중에서 노치 시편에 대해 수행되었다. 측정 당 10개의 시편을 평가하였다. 수지의 ESCR 값은 확률 그래프로부터 계산된 50% 파손 시간인, F₅₀으로 보고되었다.
- [0370] 충격 강도
- [0371] 아이조드 충격 강도 (ft.lb/in)를 ASTM D 256-03 방법 A에 따라 23℃ 및 -40℃에서 200 인치-파운드 용량 진자를 갖는 티니우스 올젠 아이조드 매뉴얼 충격 장치를 사용하여 노치 압축 성형 플라크에 대해 측정하였다.
- [0372] 아이조드 압축 성형 플라크를 절차 C에 따라 약 190℃에서 5분의 초기 가열 기간 및 15℃/분의 냉각 속도를 사용하여 ASTM D 4703-00 부록 A에 따라 제조하였다. 시편을 프레스에서 약 45℃까지 냉각시키고 "접촉시 시원할" 때까지 냉각을 지속하였다.
- [0373] HDPE 충격 특성 개질
- [0374] 충격 개질 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 블렌드를 제조하기 위하여 사용된 성분을 표 10에 열거하였다.

표 10

블렌드 성분

물질	설명	공급원	밀도 (g/cm ³)	용융 지수 I _{2.16} (dg/ 분)	유동 지수 I _{21.6} (dg/ 분)
유니발 * DMDA 6230	고 밀도 폴리에틸렌	더 다우 케미칼 캄파니 (TDCC)의 상업용 중합체	0.949	0.3	25
유니발 * DMDH 6400	고 밀도 폴리에틸렌	더 다우 케미칼 캄파니 (TDCC)의 상업용 중합체	0.961	0.8	57
실시예 A	충격 개질 멀티- 블록 중합체	TDCC	0.930	0.5	--
실시예 B	충격 개질 멀티- 블록 중합체	TDCC	0.909	0.5	--
실시예 C	충격 개질 중합체	TDCC	0.922	0.5	--
실시예 D	충격 개질 중합체	TDCC	0.913	0.5	--
이르가녹스 1010	중합체 안정화 첨가제	시바	--	--	--
이르가녹스 168	중합체 안정화 첨가제	시바	--	--	--

[0375]

[0376] 중합 조건

[0377] 본 발명 및 비교 샘플을 제조하기 위하여 사용된 중합 공정 조건을 하기에 기재한다.

[0378] 실시예 A 멀티-블록 중합체 제조 조건

[0379] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행한다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캄파니에서 입수가 가능한 이소파르™ E)와 2.70 lbs/시(1.22 kg/시)에서의 에틸렌과 1-옥텐과 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 계량된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유

량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 측매 및 조촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 측매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 측매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 다음, 휘발성 물질을 제거하기 전에 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하였다. 휘발성 물질 제거 압출기 및 수 냉각된 펠릿화기를 사용하여 중합체 생성물을 압출에 의해 회수한다. 공정 세부사항 및 결과를 하기 표 11에 나타낸다.

[0380]

실시에 B 멀티-블록 중합체 제조 조건

[0381]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 잘-교반되는 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캄파니에서 입수가 가능한 이소파르™ E), 5.96 lbs/시(2.7 kg/시)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 5.0 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 계량된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 측매 및 조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 측매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 측매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 406 psig(2.8 MPa)에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기를 통해 가열하고, 물을 냉각하기 전에 연속적으로 2개의 탈휘발화기를 통과시킨다. 공정 세부사항 및 결과가 하기 표 11에 함유되어 있다.

표 11

멀티-블록 중합체 샘플 생성 조건

공정 조건	단위	실시예A	실시예B
C ₂ H ₄	kg/시(lb/시)	1.85 (4.08)	2.75
C ₈ H ₁₆	kg/시(lb/시)	0.43 (0.95)	1.65
용매	kg/시(lb/시)	15.87 (34.99)	23
H ₂	sccm	11.4	2
T	°C	135.1	125
측매 A1 ² 농도	ppm	95.2	115.9
측매 A1 유량	kg/시(lb/시)	0.075 (0.165)	0.245
측매 B2 ³ 농도	ppm	41.8	59.2
측매 B2 유량	kg/시(lb/시)	0.145 (0.319)	0.21
DEZ 농도	ppm	4055	5000
DEZ 유량	kg/시(lb/시)	0.149 (0.328)	0.272
조촉매 농도	ppm	1215.5	1665.6
조촉매 유량	kg/시(lb/시)	0.112 (0.248)	0.16
중합체 중 Zn ⁴	ppm	347.1	802.6
Poly 속도 ⁵	kg/시(lb/시)	1.736 (3.827)	3
C ₂ H ₄ 전환율 ⁶	%	90	90
고체	%	9.564	11.538
효율 ⁷		132	73

¹ 표준 cm³/분

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

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

⁴ 질량 펠릿스에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm

⁵ 중합체 생성 속도

⁶ 반응기 중 중합체 에틸렌 전환율

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

[0382]

[0383] 실시예 C 및 실시예 D를 USP 5,272,236호 및 USP 5,278,272호에 따라 제조하였으며, 물론 분자량 및 밀도에 대해 조정되었다.

[0384] 블렌드 제조

[0385] 다양한 농도의 2가지 성분을 용융 블렌딩시켜 일련의 고밀도 폴리에틸렌 a) DMDF 6230 + 충격 개질 중합체 (본 발명 또는 비교) 블렌드 및 b) DMDH 6400 + 충격 개질 중합체 (본 발명 또는 비교) 블렌드를 제조하였다 (표 12). 비교 목적으로, HDPE 샘플을 충격 개질 HDPE 블렌드 샘플과 동일한 열 압출 이력에 적용시켰다. 블렌드 중 비교 중합체의 농도를 조정하여 본 발명의 HDPE 블렌드와 동일한 전체 블렌드 밀도를 생성하였다.

[0386] 블렌드를 처리하기 전에, 분말화된 항산화제 패키지를 밀봉된 백 중 2가지 성분의 물리적 혼합물에 첨가하였다. 패키지는 200 ppm의 이르가녹스 1010 및 400 ppm의 이르가포스 168로 구성되었다. 물리적 중합체 블렌드를 텀블링시켜 수지 샘플 전체에 걸쳐 항산화제를 분산시켰다. 각각의 물리적 블렌드를 질소로 퍼징시켜 임의의 잔류 산소를 백으로부터 제거하는 것을 도왔다.

표 12

블렌드 조성물

샘플	충격 개질 중합체	블렌드 중 DMDH 6400 농도	블렌드 중 충격 개질 중합체 농도	계산된 블렌드 밀도
단위	--	중량 %	중량 %	g/cm ³
유니탈 DMDA 6230 (HD1)	없음	100	0	--
본 발명의 블렌드 HD1A ₁	실시예 A	95	5	0.948
본 발명의 블렌드 HD1A ₂	실시예 A	90	10	0.9471
본 발명의 블렌드 HD1A ₃	실시예 A	80	20	0.9451
유니탈 DMDH 6400H (HD2)	없음	100	0	--
본 발명의 블렌드 HD2A ₁	실시예 A	95	5	0.9594
본 발명의 블렌드 HD2A ₂	실시예 A	90	10	0.9578
비교 블렌드 HD2C ₁	실시예 C	90	10	0.9575
본 발명의 블렌드 HD2A ₃	실시예 A	80	20	0.9546
비교 블렌드 HD2C ₂	실시예 C	84	16	0.9546
비교 블렌드 HD2C ₃	실시예 C	78	22	0.9526
본 발명의 블렌드 HD2B ₁	실시예 B	88	12	0.9544
비교 블렌드 HD2D ₁	실시예 D	87	13	0.9545
본 발명의 블렌드 HD2B ₂	실시예 B	85	15	0.9528
비교 블렌드 HD2D ₂	실시예 D	83	17	0.9526

[0387]

[0388] 물리적 중합체 블렌드 + 첨가제 패키지 조합물을 레이스트리츠 18 mm 이축 압출기 (L/D = 30), 긴 피치 분말 스크류가 장착된 K-TRON K2VT20 이축 오거 공급기, 2개의 냉각수 순환 조 켄치 탱크 및 베를린 PELL-2 4 블레이드 스트랜드 쇼퍼가 제공된 하케 시스템 상에서 처리하였다. 물 순환기를 압출기의 공급 목의 재킷에 부착하고, 20℃로 설정하여 중합체가 공급 목을 용융시키고, 브릿징시키는 것을 방지하였다. 압출기 온도 구역을 150, 180, 200, 215 및 215℃에서 설정하였다. 압출기 다이를 215℃에서 설정하였다. 압출 전에 질소 라인에 공급된 뚜껑을 공급 호퍼의 상부에 두었다. 공급기 배출부로부터 압출기 공급 목 끝까지의 전이 영역을 중질 알루

미늄 호일로 밀봉하였다. 압출기를 예열시키고, 보정하고, 시스템 전체에 걸쳐 흐르는 질소로 비우고, 그것을 산소로 퍼징하였다.

[0389] 물리적 중합체/항산화제 블렌드를 질소 공급 뚜껑이 제자리에 있는 압출기 공급 호퍼에 넣었다. 물리적 블렌드를 압출기에 공급하고, 용융 블렌딩시키고, 압출시켰다. 압출물을 2개의 첸치 탱크를 통해 통과시켜 용융물을 중합체 스트랜드로 응고시켰다. 스트랜드를 공기 나이프를 통해 통과시켜 물을 제거한 후, 베를린 스트랜드 쇼퍼로 펠릿으로 쇼핑하였다. 펠릿을 배출 슈트로부터 라벨링된 백으로 수집하였다.

[0390] 블렌드 밀도를 하기 관계식을 사용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{1-w_1}{\rho_2}$$

[0391] 식 중, ρ_b 는 블렌드 밀도이고, w_1 은 블렌드 성분 1의 중량 분율이고, ρ_1 은 성분 1의 밀도이고, ρ_2 는 블렌드 성분 2의 밀도이다.

[0393] HDPE 블렌드 특성

[0394] 순수한 HDPE DMDH 6400 중합체 및 블렌드 샘플을 다양한 분석 방법에 의해 특성화한다.

[0395] HDPE DMDH 6400 및 DMDH 6400 + 본 발명의 충격 개질 멀티-블록 중합체 실시예 A, 블렌드의 DSC 오버레이가 도 8에 도시되어 있다. 단일 DSC 피크가 관찰되며, 이는 2가지 성분의 상용성을 나타낸다. GPC에 의해 특성화된 분자량 분포가 도 9에 도시되어 있다. 용융 강도 비교가 도 10에 도시되어 있다.

[0396] 측정된 특성을 표 13에 열거한다.

표 13

HDPE-충격 개질 중합체 블렌드 물리적 특성

샘플	충격 개질 중합체	블렌드 충격 개질 중합체 농도	계산된 블렌드 밀도	밀도	용융 지수 $I_{2.16}$	유동 지수 $I_{21.6}$	용융 유동 비 $I_{21.6}/I_{2.16}$
		중량%	g/cm ³	g/cm ³	dg/분	dg/분	
유니발 DMDA 6230 (HD1)	없음	0		0.9501	0.26	28.0	108
본 발명의 블렌드HD1A1 _i	실시예 A	5	0.948	0.9486	0.24	26.5	109
본 발명의 블렌드HD1A2 _i	실시예 A	10	0.9471	0.9474	0.26	25.2	96
본 발명의 블렌드HD1A3 _i	실시예 A	20	0.9451	0.9449	0.30	20.0	67
유니발 DMDH 6400H	없음	0	--	0.9617	0.88	67.9	77
본 발명의 블렌드HD2A1 _i	실시예 A	5	0.9594	0.9597	0.83	97.1	117
본 발명의 블렌드HD2A2 _i	실시예 A	10	0.9578	0.9582	0.77	50.8	66
비교 블렌드 HD2C1 _c	실시예 C	10	0.9575	0.9579	0.78	49.5	63
본 발명의 블렌드HD2A3 _i	실시예 A	20	0.9546	0.9545	0.71	37.9	53
비교 블렌드 HD2C2 _c	실시예 C	16	0.9546	0.9536	0.71	40.8	57
비교 블렌드 HD2C2 _c	실시예 C	22	0.9526	0.9521	0.73	35.7	49
본 발명의 블렌드HD2B1 _i	실시예 B	12	0.9544	0.9555	0.79	48.5	61
비교 블렌드 HD2D1 _c	실시예 D	13	0.9545	0.9546	0.74	43.8	59
본 발명의 블렌드HD2B2 _i	실시예 B	15	0.9528	0.9536	0.73	45	62
비교 블렌드 HD2D2 _c	실시예 D	17	0.9526	0.9518	0.69	40	58

[0397]

[0398] 본 발명 및 비교 샘플의 DSC 비교가 도 11에 도시되어 있으며, ATREF 비교는 도 12에 도시되어 있다.

[0399] 본 발명 및 비교 블렌드의 기계적 (강성-인성) 특성이 표 14에 열거되어 있다.

표 14

샘플	충격 개질 중합체	충격 개질 블렌드 농도	밀도 g/cm ³	평균 2% 시퀀트 모듈러스 ksi (GPa)	평균 굴곡 탄성률 ksi (GPa)	인장 강도 ksi (GPa)	파단까지의 인장 신율 %	23°C 아이조드 충격 ft·lb/in (N·m/m)	-20°C 아이조드 충격 ft·lb/in (N·m/m)	ESCR 100% 이개함, 50°C, F50 시간
유니발 DMDA 6230 (HD1)	없음	0	0.9501	122.8 (0.846)	185.2 (1.276)			2.53 (135)	1.62 (87)	111
본 발명의 블렌드 HD1A ₁	실시예 A	5	0.9486	123.9 (0.854)	182.7 (1.260)			3.18 (169)	1.97 (105)	207
본 발명의 블렌드 HD1A ₂	실시예 A	10	0.9474	118.7 (0.818)	173.7 (1.120)			3.89 (208)	2.28 (121)	368
본 발명의 블렌드 HD1A ₃	실시예 A	20	0.9449	112.4 (0.775)	162.4 (1.120)			7.37 (393)	2.86 (153)	> 800
유니발* DMDH 6400H	없음	0	0.9617	178.3 (1.229)	244.1 (1.683)	--	--	2.23 (119)	2.19 (117)	17
본 발명의 블렌드 HD2A ₁	실시예 A	5	0.9597	168.4 (1.161)	245.7 (1.694)	--	--	3.36 (179)	2.49 (133)	24
본 발명의 블렌드 HD2A ₂	실시예 A	10	0.9582	163.2 (1.125)	245.1 (1.690)	--	--	5.17 (276)	2.77 (148)	31
비교 블렌드 HD2C ₁	실시예 C	10	0.9579	158.0 (1.089)	241.3 (1.663)	--	--	4.15 (222)	2.69 (144)	27
본 발명의 블렌드 HD2A ₃	실시예 A	20	0.9545	150.4 (1.037)	233.5 (1.610)	4.01 (0.028)	1098	11.8 (631)	5.31 (284)	38
비교 블렌드 HD2C ₂	실시예 C	16	0.9536	154.6 (1.066)	233.6 (1.610)	3.82 (0.026)	837	5.41 (289)	3.07 (164)	51
비교 블렌드 HD2C ₃	실시예 C	22	0.9521	139.1 (0.959)	206.3 (1.422)	--	--	6.72 (359)	3.44 (184)	107
본 발명의 블렌드 HD2B ₁	실시예 B	12	0.9555	153.4 (1.057)	234.9 (1.620)	--	--	10.87 (581)	2.96 (158)	26
비교 블렌드 HD2D ₁	실시예 D	13	0.9546	150.2 (1.035)	228.7 (1.576)	--	--	10.46 (559)	3.89 (208)	52
본 발명의 블렌드 HD2B ₂	실시예 B	15	0.9536	146.4 (1.010)	221.4 (1.527)	3.63 (0.025)	883	13 (694)	4.18 (223)	29
비교 블렌드 HD2D ₂	실시예 D	17	0.9518	145.8 (1.005)	216.8 (1.495)	3.62 (0.025)	831	12.1 (646)	4.41 (236)	123

HDPE-충격 개질 중합체 블렌드 기계적 특성

[0400]

[0401] HD2 블렌드 시리즈 중 본 발명의 멀티-블록 중합체, 실시예 A의 농도를 0 중량%에서 10 중량%로 증가시키는 것은, 블렌드 충격 및 환경 응력 균열 내성 특성의 점진적 개선을 수반한다 (표 14). 밀도 및 굴곡 탄성률에 의해 특성화된 블렌드 강성은 기본적으로 변하지 않는다. 그러나, 실시예 A 중합체 농도를 20%까지 증가시키자, 블렌드 (본 발명의 블렌드 HD2A₃)의 실온 및 저온 아이조드 충격 성능의 현저한 개선이 관찰되었다 (표 14). (DMDH 6400 HD2+ 실시예 A) 블렌드 성능을 (DNDH 6400 HD2 + 실시예 C) 중합체 블렌드의 성능과 비교하였다. 변수를 최소화하기 위하여, 유사한 전체 밀도 및 용융 지수의 블렌드들 사이에서 비교를 수행하였다. DMDH 6400 HD2 + 실시예 A 블렌드는 DMDH 6400 HD2 + 실시예 C 블렌드와 비교하여 강성 및 충격 특성의 우수한 균형을 나타내었다. 또한, 인장 특성이 우수하였다 (표 14). 제2 본 발명의 블렌드 시리즈, (DMDH 6400 HD2 + 실시예 B) 블렌드도 굴곡 탄성률 및 내충격성의 우수한 균형을 가졌다 (표 14). 이 경우, 성능은 비교 블렌드의 것과 유사하였다.

[0402] TPO 충격 특성 개질

[0403] 배합 샘플의 제조에 사용되는 원료를 표 15에 나타내었다. ICP 충격 공중합체 폴리프로필렌 샘플을

제외하고는, 물질을 받은 상태 그대로 사용하였다. 이러한 샘플을 사용 전에 분쇄하였다.

표 15

원료

물질	설명	공급원
ICP	중격 공중합체 폴리프로필렌 (35 MFR, 17% EPR)	더 다우 케미칼 캠퍼니의 상업용 중합체
실시에 E	중격 개질 멀티-블록 에틸렌-옥텐 공중합체	더 다우 케미칼 캠퍼니
실시에 F	중격 개질 멀티-블록 에틸렌-부텐 공중합체	더 다우 케미칼 캠퍼니
어퍼니티® EG * 8150 (실시에 G)	중격 개질 에틸렌-옥텐 공중합체 (0.868 밀도/0.5 MI)	더 다우 케미칼 캠퍼니의 상업용 중합체
제트필 700C 활석	압축 활석 (1.5 µm의 중간 입자 크기)	루제나
이르가녹스 B225	이르가녹스 1010 + 이르가포스 168 (50:50의 비)	시바
스테아르산칼슘	이형제 (NF 등급)	위트코

[0404]

[0405]

중합 조건

[0406]

바로 아래에 기재된 방법을 사용하여 멀티-블록 옥텐 공중합체 실시에 E를 제조하였다.

[0407]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행한다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캠퍼니에서 입수가 가능한 이소파르™ E)와 2.70 lbs/시(1.22 kg/시)에서의 에틸렌과 1-옥텐과 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 측정된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 촉매 및 조촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 촉매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 다음, 휘발성 물질을 제거하기 전에 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하였다. 휘발성 물질 제거 압출기 및 수 냉각된 펄티화기를 사용하여 중합체 생성물을 압출에 의해 회수한다.

[0408]

바로 아래에 기재된 방법을 사용하여 멀티-블록 부텐 공중합체 실시에 F를 제조하였다.

[0409]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 잘-교반되는 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손모빌 케미칼 캠퍼니에서 입수가 가능한 이소파르™ E), 5.96 lbs/시(2.7 kg/시)의 에틸렌, 1-부텐 및 수소(사용되는 경우)를, 온도 제어를 위한 자켓 및 내부 열전쌍이 장착된 5.0 ℓ 들이 반응기에 공급한다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 측정된다. 속도 변동가능한 격막 펌프가 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절한다. 펌프의 배출구에서, 측부 스트림을 취하여 촉매 및 조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 씻어내리는 흐름을 제공한다. 상기 흐름들은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 바늘 밸브의 수동적 조절에 의해 조절된다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급한다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급한다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절된다. 상기 스트림은 반응기의 바닥으로 들어간다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 촉매 씻김 용매와 조합되어 반응기의 바닥으로 도입된다. 반응기는 격렬하게 교반하면서 406psig(2.8 MPa)에서 액체-충만하게 가동된다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼낸다. 반응기로부터의 모든 출구 라인 수증기 추적되고 단열된다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지한다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기를 통해 가열시키고, 그것을 물 냉각시키기 전에 연속적으로 2개의 탈휘발화기를 통과시킨다.

[0410] 배합 조건

[0411] 모든 샘플을 스크류 디자인 ZSK30-0097을 갖는 30-mm W&P 동방향 회전형 이축 압출기를 사용하여 배합하였다. 압출 동안 진공이 사용되었다 (18-20 인치의 Hg). 텀블 블렌딩된 샘플을 압출기의 공급 목에 공급하였다. 배합 조건을 표 16에 나타내었다. 샘플을 소정의 속도로 공급하여 약 80% 토크를 유지하는 것이 바람직하였다. 압출기 조건을 또한 조정하여 스트랜드 적하를 제거하였다.

표 16

배합 조건

구역 1 온도 (°C)	구역 2 온도 (°C)	구역 3 온도 (°C)	구역 4 온도 (°C)	구역 5 온도 (°C)	용융 온도 (°C)	스크류 rpm	토크 %	다이 압력 (psi)
167-190	184-206	197-213	192-207	198-223	198-222	398-411	55-93	90-260

[0412]

[0413] 샘플을 90톤 토요 성형기에서 사출 성형하였다.

[0414] 금형: 1개의 공동 비-통기 ASTM 1/8" T-바 및 1개의 공동 비-통기 ASTM 4" x 1/8" 디스크

[0415] 성형 조건:

[0416] 배럴 온도: 400°F

[0417] 금형 온도: 140°F

[0418] 충전 시간: 1.6초

[0419] 패킹 압력: 700 psi

[0420] 유지 시간: 25초

[0421] 냉각 시간: 25초

[0422] 시험 방법:

[0423] 아이조드 - ASTM D256

[0424] 굴곡 특성 - ASTM D790, 2 mm/분

[0425] 인장 특성 - ASTM D638, 50 mm/분

[0426] 샘플 특성

[0427] 본 발명의 블렌드 샘플 ICP-E₁ 및 ICP-F₁, 및 비교 샘플 ICP-G_c의 노치 아이조드 충격 강도-온도 의존성을 표 17에 나타내고, 도 13에 플롯팅하였다.

표 17

노치 아이조드 충격 시험 결과

성분	ICP	실시예 G	실시예 E	실시예 F	활석 제트필 700C	노치 아이조드 충격 시험 결과 (ft-lb/in)				
샘플 #						ASTM RT n아이조드	ASTM 14°F n아이조드	ASTM 0°F n아이조드	ASTM -20°F n아이조드	ASTM -20°F n아이조드
										재시험
ICP-G _c 비교 블렌드	63	27	--	--	10	13.84	13.35	10.1	1.753	1.539
ICP-E _i 본 발명의 블렌드	63	--	27	--	10	13.83	13.78	12	10.288	9.447
ICP-F _i 본 발명의 블렌드	63	--	--	27	10	12.25	11.91	9.5	6.735	7.561

[0428]

[0429]

[0430]

본 발명의 실시예는 비교 실시예보다 더 높은 저온 인성을 나타내었다.

물질의 연성은 물질이 취성 방식으로 손상되는 온도 미만의 온도로 정의되는 취성-연성 전이 온도에 대하여 중 중 측정된다. 이러한 비교로 인하여, 연성-취성 전이 온도는 노치 아이조드 충격 강도가 약 6 ft-lb/in 범위인 온도로 정의된다. 도 13은, 본 발명의 실시예 (ICP-F_i의 경우 -20°F; ICP-E_i의 경우 -30°F)가 비교 실시예 (ICP-G_c의 경우 -10°F)보다 더 낮은 연성-취성 전이 온도를 나타냄을 예시한다. 3개의 실시예 모두의 모듈러스가 유사하다는 것을 고려하면, 본 발명의 개질제의 더 적은 양이 제제에 첨가되어 그의 모듈러스 또는 강성을 증가시킬 수 있다. 생성된 블렌드는 여전히 비교 실시예와 유사한 저온 인성을 가져야 한다. 이러한 데이터는, 본 발명의 중합체로 개질된 블렌드가 비교 개질제로 개질된 것보다 우수한 강성-인성 균형을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0431]

OBC77 및 REOC를 사용한 추가의 블렌드

[0432]

하기 중합체가 다양한 블렌드 조성물에 사용되었다.

[0433]

본 발명의 실시예 OBC77은 77 중량%의 복합 1-옥텐 함량, 0.854 g/cc의 복합 밀도, 105°C의 DSC 피크 용점, 6.8 중량%의 DSC 측정을 기초로 하는 경질 세그먼트 수준, 73°C의 ATREF 결정화 온도, 0.915 g/cc의 경질 세그먼트 밀도, 0.851 g/cc의 연질 세그먼트 밀도, 188,254 달톤의 수 평균 분자량, 329,600 달톤의 중량 평균 분자량, 190°C, 2.16 Kg에서 1.0 dg/분의 용융 지수 및 190°C, 10 Kg에서 37.0 dg/분의 용융 지수를 갖는 에틸렌/1-옥텐 올레핀 블록 공중합체 (OBC)였다.

[0434]

비교 실시예 REOC는 0.87 g/cc의 밀도, 38 중량%의 1-옥텐 함량, 59.7°C의 피크 용점, 59,000 달톤의 수 평균 분자량, 121,300 달톤의 중량 평균 분자량, 190°C, 2.16 Kg에서 1.0 dg/분의 용융 지수, 190°C, 10 Kg에서 7.5 dg/분의 용융 지수를 갖는 랜덤 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (REOC)였다. 생성물은 상표명 인게이지(ENGAGE)® 8100 하에 더 다우 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수가가능하였다.

[0435]

상기 중합체를 230°C, 2.16 Kg에서 2.0 dg/분의 용융 유동 지수 및 0.9 g/cc의 밀도를 갖는 폴리프로필렌 단독 중합체 (PPH)와 용융 혼합하였다. 생성물은 다우 폴리프로필렌 H110-02N의 상업적 명칭 하에 상업적으로 입수가가능하였다. 모든 블렌드에 대하여, 상표명 이르가녹스 B215 하에 입수가가능한, 100의 총 중합체 당 0.2부의 페놀/포스파이트 항산화제의 1:1 블렌드를 열 안정성을 위하여 첨가하였다. 이러한 첨가제는 표 I에서 A0로 표시된다.

[0436]

하기 혼합 절차를 사용하였다. 롤러 블레이드가 장착된 69cc 용량의 하케 배치 혼합 보울을 모든 구역에 대해 200°C로 가열하였다. 혼합 보울 회전자 속도를 30 rpm으로 설정하고, PPH로 충전하고, 1분 동안 플럭싱시킨 후, A0로 충전시키고, 추가의 2분 동안 플럭싱시켰다. 이어서, 혼합 보울을 본 발명의 실시예 OBC77, 비교 실시예 REOC, 또는 본 발명의 실시예 OBC77과 비교 실시예 REOC의 1:1 블렌드로 충전시켰다. 엘라스토머를 첨가

한 후, 혼합 보울 회전자 속도를 60 rpm으로 증가시키고, 추가의 3분 동안 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 혼합 보울로부터 제거하고, 금속 압반 사이에 개재된 마일라 시트 사이에 프레싱시키고, 20 kpsi의 압력으로 15℃에서 냉각하도록 설정된 카르버 압축 성형기에서 압축시켰다. 이어서, 냉각된 혼합물을 190℃에서 3분 동안, 2 kpsi의 압력 하에 3분 동안, 190℃, 20 kpsi의 압력에서 3분 동안 2 인치 x 2 인치 x 0.06 인치 플라크로 압축 성형시킨 후, 15℃, 20 kpsi에서 3분 동안 냉각시켰다. 상기한 절차 하에 제조된 혼합물을 하기 표 18에 열거하였다.

표 18

PP와의 블렌드	혼합물 1	혼합물 2	혼합물 3
성분	부	부	부
PPH	70	70	70
본 발명의 실시예 OBC77	30	0	15
비교 실시예 REOC	0	30	15
AO	0.2	0.2	0.2

[0437]

압축 성형 플라크를 트리밍하여 부분이 코어에 수집될 수 있게 하였다. . 트리밍된 플라크를 착색 전에 엘라스토머 상의 오염을 방지하기 위해 -60℃에서 블록으로부터 구역을 제거하여 저온 연마한다. 극저온-연마된 블록을 주위 온도에서 3시간 동안 2% 수성 루테늄 테트라옥시드 용액의 증기 상으로 염색시켰다. 루테늄(III) 클로라이드 히드레이트 ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 0.2 gm을 스크류 두껍이 있는 유리병에 계량 투입하고, 5.25% 수성 하이포아염소산나트륨 10 ml를 병에 첨가함으로써 착색 용액을 제조한다. 샘플을 양면 테이프를 갖는 유리 슬라이드를 사용하여 유리병에 넣었다. 슬라이드를 병에 위치시켜 착색 용액의 약 1 인치 위에 블록을 매달았다. 두께 약 100 나노미터의 분질을 레이카 EM UC6 마이크로톰 상에서 다이아몬드 나이프를 사용하여 주변 온도에서 수집하고, 관찰을 위해 400 메쉬의 순수한 TEM 격자 상에 놓았다.

[0438]

브라이트-필드 영상을 100kV 가속 전압에서 작동되는 JEOL JEM 1230 상에 수집하고, 가탄(Gatan) 791 및 가탄 794 디지털 카메라를 사용하여 수집하였다. 영상을 어도비 포토샵 7.0을 사용하여 후처리하였다.

[0439]

도 14, 15 및 16은 각각 상기 혼합물 1, 2 및 혼합물 3의 투과 전자 현미경 사진이다. 어두운 영역은 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 착색 에틸렌/1-옥텐 중합체였다. 보여지는 바와 같이, 본 발명의 실시예 OBC77을 함유하는 영역은 비교 실시예 REOC보다 훨씬 더 작다. 본 발명의 실시예 OBC77에 대한 영역 크기는 <0.1 내지 2 μm 의 범위인 반면, 비교 실시예 REOC에 대한 영역 크기는 약 0.2 내지 5 μm 초과의 범위였다. 혼합물 3은 본 발명의 실시예 OBC77 및 비교 실시예 REOC의 1:1 블렌드를 함유하였다. 혼합물 3에 대한 영역 크기는 혼합물 2에 대한 것보다 훨씬 더 작으며, 이것은 본 발명의 실시예 OBC77이 비교 실시예 REOC와 PPH의 상용성을 개선시킨다는 것을 지지함을 주목한다.

[0440]

혼합물 1, 2 및 3의 영상 분석을 5kX TEM 영상에 대해 레이카 퀴 프로 V2.4 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 영상 분석에 대해 선택되는 배율은 분석되는 입자의 수 및 크기에 따라 달라진다. 이원 영상 생성을 허용하기 위하여, TEM 프린트로부터의 엘라스토머 입자의 수동 투사를 흑색 샤피(Sharpie) 마커를 사용하여 수행하였다. 투사된 TEM 영상을 휴렛 팩커드 스캔 제트(Hewlett Packard Scan Jet) 4c를 사용하여 스캐닝하여 디지털 영상을 생성하였다. 디지털 영상을 레이카 퀴 프로 V2.4 프로그램으로 도입하고, 관심 특징부를 포함하도록 그레이-수준 한계치를 설정함으로써 이원 영상으로 전환시켰다. 이원 영상이 생성되면, 다른 프로세싱 도구를 사용하여 영상 분석 전에 영상을 편집하였다. 이러한 특징부 중 일부는 연부 특징부의 제거, 특징부의 수용 또는 배제 및 분리를 필요로 하는 특징부의 수동 절단을 포함하였다. 영상 중 입자가 측정되면, 사이징 데이터를 스프레드시트로 보내고, 이를 사용하여 고무 입자에 대한 빈(bin) 범위를 생성하였다. 사이징 데이터를 적절한 빈 범위에 놓고, 입자 길이 (최대 입자 길이) 대% 주파수의 히스토그램을 생성하였다. 보고된 파라미터는 최소, 최대, 평균 입자 크기 및 표준 편차였다. 하기 표 19는 혼합물 영역 크기의 영상 분석의 결과를 나타낸다.

[0441]

표 19

혼합물 수	1	2	3
개수 (수)	718	254	576
최대 도메인 크기 (mm)	5.1	15.3	2.9
최소 도메인 크기 (mm)	0.3	0.3	0.3
평균 도메인 크기 (mm)	0.8	1.9	0.8
표준 편차 (mm)	0.5	2.2	0.4

[0442]

[0443]

결과는 혼합물 1과 2가 모두 상당히 낮은 평균 엘라스토머 영역 크기 및 좁은 영역 크기 분포를 나타냄을 명확하게 보여주었다. 본 발명의 실시예 1로부터의 이로운 계면 효과는 혼합물 3 중 비교 실시예 A를 갖는 1:1 블렌드로서 명확하게 보여질 수 있다. 생성된 영역 평균 입자 크기 및 범위는 엘라스토머 성분으로 본 발명의 실시예 1만을 함유하는 혼합물 1과 거의 동일하였다.

[0444]

본 발명의 실시예 OBC77의 제조 절차

[0445]

상기한 혼합물에 사용된 OBC77의 제조 절차는 다음과 같다: 단일 1 갤런 오토클레이브 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR)를 실험에 사용하였다. 반응기는 하부에서 상부 바깥쪽의 공정 흐름으로 약 540 psig에서 액체 충만하게 가동시켰다. 반응기를 오일 자켓팅시켜 반응의 열의 일부를 제거하는데 도움을 주었다. 주요 온도 제어는 용매/에틸렌 첨가 라인 상 2개의 열 교환기에 의해 수행되었다. 이소파르® E, 수소, 에틸렌 및 1-옥텐을 제어된 공급 속도로 반응기에 공급하였다.

[0446]

촉매 성분을 공기-무함유 글로브 박스에서 회석하였다. 2개의 촉매를 개별적으로 목적하는 비율로 상이한 보유 탱크로부터 공급하였다. 촉매 공급 라인의 플러깅을 방지하기 위하여, 촉매 및 조촉매 라인을 분리하고, 반응기로 별도로 공급하였다. 조 촉매는 반응기로 도입되기 전에 디에틸아연 사슬 이동제와 혼합되었다.

[0447]

몇시간 마다 생성물 샘플이 용융 지수 또는 밀도의 실질적인 변화를 나타내지 않은 후에, 주요 생성물을 안정한 반응기 조건 하에 수집하였다. 생성물을 이르가눅스® 1010, 이르가눅스® 1076 및 이르가포스® 176의 혼합물로 안정화시켰다. 생성물의 중합 조건 및 중합체 특성을 하기 표 20에 요약하였다.

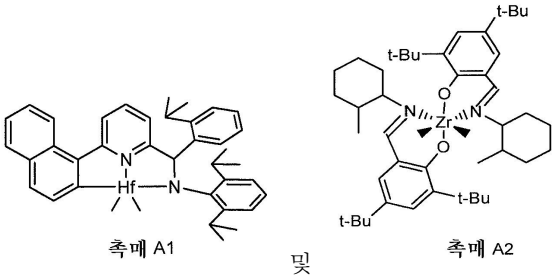
표 20

밀도	I2	I10/I2	온도 (oC)	C2 유량 (kg/시)	C8 유량 (kg/시)	H2 유량 (sccm)
0.8540	1.05	37.90	120.0	0.600	5.374	0.9
C2 전환율 (%)	C8 전환율 (%)	% 고체	중합체 생성 속도 (kg/시)	촉매 효율 (kg 중합체/g 전체 금속)	A1 촉매 유량 (kg/시)	A1 촉매 농도 (ppm)
89.9	20.263	10.0	1.63	287	0.043	88.099
A2 촉매 유량 (kg/시)	A2 촉매 농도 (ppm)	물 % A2	RIBS-2 유량 (kg/시)	RIBS-2 농도 (ppm)	DEZ 유량 (kg/시)	DEZ 농도 (ppm Zn)
0.196	9.819	50.039	0.063	1417	0.159	348

[0448]

[0449]

촉매 A1 및 A2에 대한 구조를 하기에 나타내었다:



말레산 무수물 개질된 중합체의 예

먼저, 에틸렌-옥텐 멀티-블록 혼성중합체 베이스 중합체를, 각각 본원에 참고로 포함되는 미국 가출원 제 60/553,906호(2004년 3월 17일 출원)에 대해 우선권을 청구하는 PCT 출원 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원)에 기재된 바와 같이 제조하였다. 비교 베이스 중합체는 더 다우 케미칼 캄파니에 의해 상표명 어피 니티® 하에 시판되는 것과 같은 기하 구속 촉매를 사용하여 제조된 랜덤 에틸렌-옥텐 공중합체였다. 베이스 중합체의 특성을 하기 표 21에 열거하였다.

표 21

베이스 중합체	밀도 (g/cc)	용융 지수 (I ₂) g/10 분	공중합체 유형	블록 유형
어피니티® KC8852	0.875	3.0 g/10	랜덤	NA
어피니티® EG8200	0.87	5.0 g/10	랜덤	NA
멀티-블록 R21	0.877	4.7	블록	긴
멀티-블록 R22	0.877	4.6	블록	짧은

NA =이용가능하지 않음
용융 지수 (I₂): 190°C/2.16 kg

멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22 연속 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

컴퓨터 제어되는 잘-교반되는 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(엑손 모빌 인크.에서 입수가능한 이소파르™ E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소(사용되는 경우)를 합하고, 102 ℓ 들이 반응기에 공급하였다. 반응기에 대한 공급물들은 질량-유량 조절기에 의해 측정되었다. 공급물 스트림의 온도는 반응기에 들어가기 전에 글리콜 냉각된 열 교환기의 사용에 의해 조절되었다. 촉매 성분 용액을 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량 첨가하였다. 반응기를 대략 550 psig의 압력에서 액체-충만하게 작동시켰다. 반응기를 나올 때, 물 및 첨가제를 중합체 용액에 주입하였다. 물이 촉매를 가수분해시키고, 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 후 반응기 용액을 2-단계 탈휘발화를 위한 제조에서 가열하였다. 용매 및 미반응 단량체를 탈휘발화 공정 동안 제거하였다. 중합체 용융물을 수중 펠릿 절단을 위한 다이로 펌핑하였다. 공정 조건을 하기 표 22에 요약하였다.

표 22

멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22에 대한 공정 조건

	멀티-블록 R21	멀티-블록 R22
C ₂ H ₄ (lb/시) [*]	55.53	54.83
C ₈ H ₁₆ (lb/시)	30.97	30.58
용매 (lb/시)	324.37	326.33
H ₂ (sccm ¹)	550	60
T (°C)	120	120
촉매 Al ² (ppm)	600	600
촉매 Al 유량 (lb/시)	0.216	0.217
촉매 B2 ³ (ppm)	200	200
촉매 B2 유량 (lb/시)	0.609	0.632
DEZ 농도 중량%	3.0	3.0
DEZ 유량 (lb/시)	0.69	1.39
조촉매 1 농도 (ppm)	4500	4500
조촉매 1 유량 (lb/시)	0.61	0.66
조촉매 2 농도 (ppm)	525	525
조촉매 2 유량 (lb/시)	0.33	0.66
중합체 중 [DEZ] ⁴ (ppm)	246	491
중합 속도 ⁵ (lb/시)	84.13	82.56
전환율 ⁶ (중량%)	88.9	88.1
중합체 (중량%)	17.16	17.07
효율 ⁷	293	280

* 1 lb/시 = 0.45 kg/시

¹ 표준 cm³/분

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

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

⁴ 질량 밸런스에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm

⁵ 중합체 생성 속도

⁶ 반응기 중 중량% 에틸렌 전환율

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

[0456]

[0457]

용융 말레화 - 이축 압출기에서 올레핀 혼성중합체에 대한 MAH의 그래프팅

[0458]

MAH-그래프트된 수지를 이축 압출기를 사용하여 연속 반응성 압출 공정으로 제조하였다. 이러한 공정에 사용된 수지는 상기 기재된 바와 같은 어피니티® KC8852, 어피니티® EG8200, 멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22였다. 장치는 길이-대-직경 비가 35.67인 30-mm ZSK-30 압출기였다. 압출기 중 온도 설정 점은 235°C였다. 스크류 회전 속도는 300 RPM이었다. 수지 펠릿을 10 lb/시의 속도로 압출기에 공급하였다. 과산화물 개시제는 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산이었다. 대략 1.24 중량%의 과산화물, 49.38 중량%의 MAH 및 49.38 중량%의 메틸 에틸 케톤을 함유하는 용액을 대략 6.17 g/분의 속도로 압출기로 공급하였다. 이러한 첨가 속도는 수지의 질량을 기준으로 4 중량%의 MAH 및 1000 ppm의 과산화물의 첨가에 상응하였다. 진공 포트를 압출기의 말단에 설치하여 메틸 에틸 케톤 및 과량의 비그래프트된 MAH를 제거하였다. 그래프트된 수지를 압출기로부터 배출시키고, 펠릿화시키고, 수집하였다.

[0459]

대략 2.5 g의 각각의 그래프트된 수지를 100 mL의 비등 크실렌에 용해시킨 후, 용액을 5 부피의 아세톤에 부어 침전시켰다. 고체를 수집하고, 건조시키고, 적정하여 그래프트된 MAH의 수준을 측정하였다. E0870 수지는 1.85 중량%의 그래프트된 MAH를 함유하였다. E0875 수지는 1.85 중량%의 그래프트된 MAH를 함유하였다. 멀티-블록 R21 수지는 1.80 중량%의 그래프트된 MAH를 함유하였다. 멀티-블록 R22 수지는 1.49 중량%의 MAH를 함유하였다. 그래프트된 수지를 하기 논의되는 바와 같이 폴리아미드와 블렌딩하였다.

[0460]

MAH-그래프트된 수지/폴리아미드 블렌드

- [0461] MAH-그래프트된 수지
- [0462] MAH-그래프트된 수지에 대한 용융 지수 데이터를 하기 표 23에 나타내었다.

표 23

GPC 및 용융 지수 데이터

수지	중량% 그래프트된 MAH	I ₂ g/10 분
1. MAH-g-어피니티 ® EG8200*	1.85	0.0912
2. MAH-g-어피니티 ® KC8852*	1.85	0.049
3. MAH-g-멀티-블록 R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-멀티-블록 R21	1.80	0.1482

* 비교 수지
I₂: 190C/2.16 kg

[0463]

[0464] 블렌드: 대표적인 절차

[0465] 대략 454 g의 말레산 무수물 그래프트된 수지 (MAH-g-EO870, MAH-g-875, MAH-g-멀티-블록 R22 또는 MAH-g-멀티-블록 R21)와 1816 g의 폴리아미드 (울트라미드(Ultramide)® B-3, 바스프(BASF)로부터 입수가가능함)를 2724 g/시의 순간 속도로 25 mm 하케 이축 압출기에 공급함으로써, 상기 두 수지를 펠릿 블렌딩하였다. 압출기 온도 프로파일은 일정한 250℃였다. 이어서, 수집된 샘플을 사출 성형하여 아이조드 및 굴곡 탄성률 시험을 위한 ASTM 시험 막대를 생성하였다. 기계적 시험 데이터를 하기 표 24에 요약하였다.

표 24

기계적 데이터

수지	평균 굴곡 강도 psi	평균 굴곡 탄성률 ksi	평균 시퀀트 모듈러스@ 1% ksi	평균 아이조드-RT @ B-3833 ft-lbs/in	평균 아이조드 J/m	성형 플라크의 색
1. MAH-g-어피니티 ® EG8200	5873	267	266	7.391	394.6	황갈색
2. MAH-g-어피니티 ® KC8852	5799	265	265	10.08	537.9	황갈색
3. MAH-g-멀티-블록R22	5864	264	264	8.624	460.4	황갈색
4. MAH-g-멀티-블록R21	5463	246	246	7.346	392.2	황갈색

[0466]

[0467] 저 점도 멀티-블록 수지는 고 점도 비교 수지와 비교하여 필적할만한 또는 심지어 더 우수한 기계적 특성을 가졌다.

[0468] 수지를 사출 성형 플라크로 제조하고, 충격 특성에 대해 시험하였다. 결과를 하기 표 25에 나타내었다.

표 25

수지	평균 굴곡 탄성률 (ksi)	충격 시험기 (30°C)	충격 시험기 (실온)	평균 아이조드 충격 (J/m)
1. MAH-g-어피니티® EG8200	6의 표준 편차를 갖는 267	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g-어피니티® KC8852	4의 표준 편차를 갖는 265	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-멀티-블록 R22	10의 표준 편차를 갖는 264	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-멀티-블록 R21	9의 표준 편차를 갖는 246	63.92	66.25	392.2

[0469]

[0470] 주: 본 발명의 중합체 (수행 # 3 & 4)는 비교 샘플 (수행 # 1 & 2)에 비해 저온에서 상당히 더 높은 내충격성을 가졌다. 샘플 # 3은 높은 모듈러스와 높은 내충격성 사이에 우수한 균형을 가졌다. 이러한 개선된 내충격성은 실온 및 저온 둘다에서 증명되었다. 시험 조각은 사출 성형된 플라크이고, 시험은 ASTM D 3763 (사출 성형 부분)에 개략된 절차를 사용하여 완결되었다. 굴곡 탄성률은 ASTM D-790에 따라 수행되고, 아이조드 충격은 D-256에 따라 수행되었다.

[0471] 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M

[0472] 실시예 20 및 21 및 비교 실시예 L-M의 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체는 상기 실시예 19A-I 및 실시예 R21 및 R22와 실질적으로 유사한 방식으로 제조되었다.

[0473] 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M의 연질 세그먼트 및 경질 세그먼트 수준, 뿐만 아니라 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M의 연질 세그먼트의 옥텐 함량을 하기 단계에 따라 ^{13}C NMR에 의해 측정하였다. 0.025 M의 트리스(아세틸아세토네이트)크롬(III), 즉 $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 을 함유하는 파라디클로로벤젠- d_4 (PDCB- d_4) 및 o-디클로로벤젠 (ODCB)의 5:95 (중량:중량)의 용매 혼합물을, 질소 스트림을 샘플을 통해 버블링시키거나 또는 샘플을 질소 건조 박스에 약 40분 동안 두어서 용해된 산소를 대체시킴으로써, 질소로 퍼징하였다. 균질한 용액을 보장하도록 주의하면서 0.25 g의 중합체를 3.75 g의 용매에 첨가함으로써 중합체 샘플을 6 중량% 용액으로서 제조하였다. VARIANTM 또는 BRUKERTM로부터 입수가 가능한 400 MHz NMR 분광측정계를 사용하여 NMR 데이터를 취득하였다. 모든 측정은 록킹 방식으로 비-회전 샘플 상에서 수행되었다. 데이터 취득 전에, 샘플을 쉬밍시켜 자기장을 최적화 하였다. CH_2 주쇄 피크를 사용하여 기기 설정의 품질을 평가하였다. ^{13}C NMR 화학적 이동은 내부적으로 30.00 ppm에서의 메틸렌 $-(\text{CH}_2)-$ 기를 참고로 하였다. 소정의 적분 범위를 적용하여 적분 목록을 생성하였다. 옥텐 반복 단위 상 또는 그 근처의 탄소에 대한 적분을 상이한 수준의 옥텐을 갖는 에틸렌/1-옥텐 공중합체의 스펙트럼의 라이브러리와 매칭시켰다. 매치는 연질 세그먼트 중 옥텐 수준을 제공하였다. 경질 세그먼트에 대한 옥텐 수준을 연질 세그먼트로부터 계산하였다. 중합체 경도 (쇼어 A)를 ASTM D1240에 따라 측정하였다. 100% 신율에서의 모듈러스를 ASTM D638에 따라 측정하였다. I_2 용융 지수를 ASTM D1238에 따라 측정하였다. 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M의 특성을 하기 표 26에 나타내었다.

표 26

실시예	연질 세그먼트 함량 (중량%)	경질 세그먼트 함량 (중량%)	연질 세그먼트 중 옥텐 함량 (중량%)	쇼어 A	100% 모듈러스 MPa	융융 지수, I_2 (dg/분)	전체 밀도 (g/cc)
실시예 20	62	38	58.2	81	3.91	0.9	0.884
실시예 21	60	40	53.6	84	4.62	0.9	0.888
비교 실시예 L	79	21	58.4	60	1.41	1.0	0.872
비교 실시예 M	82	18	51.7	62	1.7	1.1	0.872

[0474]

[0475] 블로킹 시험

[0476] 특정 블로킹 시험을 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M에 대해 수행하여 이들의 덩어리화 방지 거동을 평가하였다. 블로킹 시험을 하기 절차에 따라 수행하여 소정의 기간 동안 공지된 응력 수준 및 온도에서 통합된 펄스 덩어리의 강도를 측정하였다. 호스 클램프에 의해 함께 유지된 2개의 절반으로 이루어진 2-인치 직경을 갖는 실린더가 사용되었다. 실린더의 내부 표면을 스테아르산칼슘으로 코팅하였다. 에어브러시를 사용하여 과량의 스테아르산칼슘 분진을 제거하였다. 60 내지 150 g의 양의 펄스 샘플을 실린더에 부었다. 실린더의 측면을 부하 동안 조심스럽게 탭핑시켜 고체를 침전시켰다. 2-인치 테플론(TEFLON)® 원형 시트를 실린더 중 고체의 상부에 놓아서 추 부하물에 대한 접촉을 방지하였다. 시험 부하, 온도 및 시험 기간은 상대적으로 열악한 수송 또는 저장 조건을 시뮬레이션하도록 설정되었다. 추 부하물을 시트 상에 놓고, 실린더를 소정의 간격 동안 37 °C 하에 오븐에 두었다. 6-파운드의 부하를 사용하여 275 lbf/ft²의 압력을 시뮬레이션하였다. 시험 간격 후, 이어서, 부하를 제거하고, 실린더를 주위 조건에서 12시간 이상 동안 냉각시켰다. 이어서, 샘플을 실린더로부터 제거하였다. 비제한된 항복 강도를 압축 방식으로 인스트론® 인장 시험기를 사용하여 측정하였다.

[0477] 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M에 대한 블로킹 시험 결과를 하기 표 27에 나타내었다.

표 27

실시예	4 주, 37 °C		8 주, 37 °C
	평균 힘 (lb/ft ²)	시각적인 관찰	평균 힘 (lb/ft ²)
실시예 20	0	완전 자유 유동	0
실시예 21	0	완전 자유 유동, 비-점착성	0
비교 실시예 L	2.519	약간의 점착성, 형태 유지	4.58
비교 실시예 M	2.1526	약간의 점착성, 형태 유지	5.038

[0478]

[0479]

표 27에 나타난 바와 같이, 실시예 20-21은 그것을 분리하기 위한 힘을 필요로 하지 않는 자유 유동성 펠릿 거동을 나타내었다. 분할체가 사용되지 않았다.

[0480]

실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0

[0481]

실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0를 하기 표 28에 열거된 제제에 따라 제조하였다. 이노벤(INNOVENE)® H352-02는 35의 용융 유동 고 이소택틱 함량을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체였다. 실시예 20-21 및 비교 실시예 L-M은 충격 개질 중합체로서 사용되었다. 중합체에 대한 중량%는, 실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0 각각의 폴리프로필렌 대 충격 개질 중합체의 부피 비가 약 65:35로 남아있도록 조정되었다. 제트필(JETFILL)® 700C는 미립자의 압출 활석이었다. 이르가녹스® B-225는 페놀 1차 항산화제 및 포스페이트 2차 항산화제 (비율 1:1)의 블렌드였다. 실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0를 하기 단계에 따라 제조하였다. 열가소성 올레핀/활석 스크류 디자인을 갖는 코페리온(COPERION)® ZSK-25 이축 압출기를 사용하여 성분들을 배합하였다. 폴리프로필렌 및 다른 블렌드 성분을 개별 손실/중량 공급기를 사용하여 압출기로 공급하였다. 활석을 측면 압 공급기를 통해 공급하고, 이것을 압출기 배럴의 제3 구역으로 도입하였다. 약 18 내지 20 인치의 수은의 진공이 활석 혼합 후 압출기에서 사용되었다. 실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0를 아르부르크(ARBURG)™ 370 C 80-톤 사출 성형기 (독일 로스부르크 소재의 아르부르크 인코포레이션(Arburg Incorporation)으로부터 입수가가능함)를 사용하여 패밀리(Family) ASTM 다이로 사출 성형하였다.

표 28

성분 (중량%)	비교 실시예 N	실시예 22	실시예 23	비교 실시예 O
이노벤™ H352-02	52.37	52.18	52.14	52.37
비교 실시예 L	27.63	0	0	0
실시예 20	0	27.82	0	0
실시예 21	0	0	27.86	0
비교 실시예 M	0	0	0	27.63
제트필® 700C	20	20	20	20
이르가포스™ B225	0.2	0.2	0.2	0.2

[0482]

[0483]

기구 다트 충격 시험

[0484]

실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0를 시험 전에 적어도 7일 동안 실온 하에 실험실에서 컨디셔닝하였다. 각각의 실시예 22-23 및 비교 실시예 N-0의 시편을 3 인치 직경 및 0.125 인치의 두께로 사이징하였다. 10개의 시편을 각각의 실시예에 대해 시험하였다. 기구 다트 충격 시험을 ASTM D3763에 따라 수행하였다. 기구 다트 충격 결과를 하기 표 29에 나타내었다.

표 29

실시예	기구 다트 충격 -30 °C, 전체 에너지, ft-lbs.	기구 다트 충격 -30 °C, % 연성.
비교 실시예 N	40.27	100
실시예 22	41.74	100
실시예 23	42.8	100
비교 실시예 O	39.63	100

[0485]

[0486]

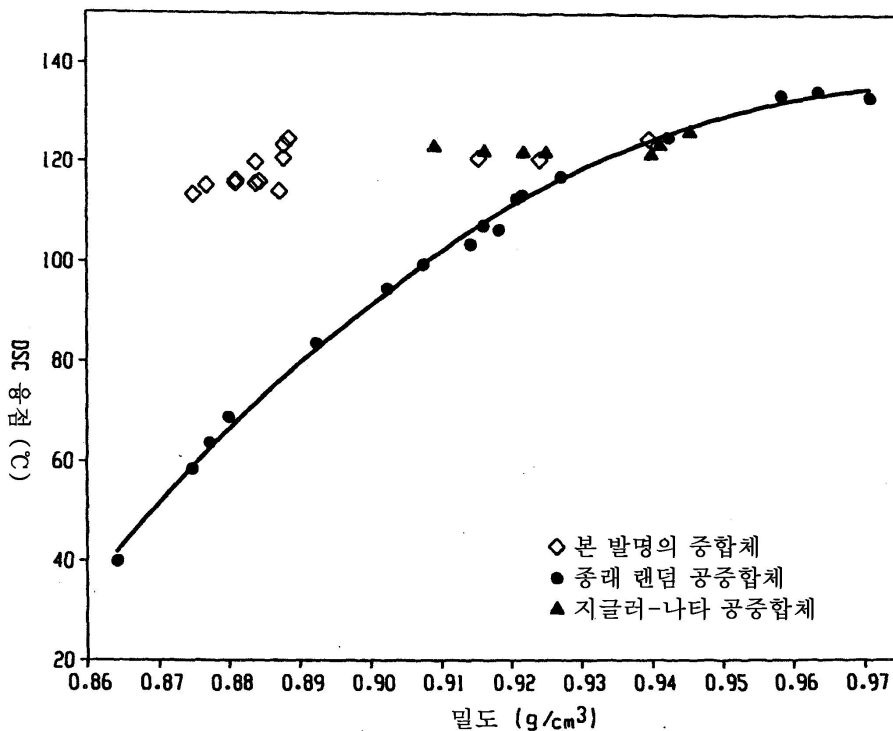
표 29에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 22-23 및 비교 실시예 N-O 모두는 연성 충격 거동을 나타내었다. 또한, 각각 실시예 20 및 21을 함유하는 실시예 22 및 23은 낮은 펠릿 블로킹 특성 및 우수한 열가소성 올레핀 충격 효율의 바람직한 조합을 가졌다.

[0487]

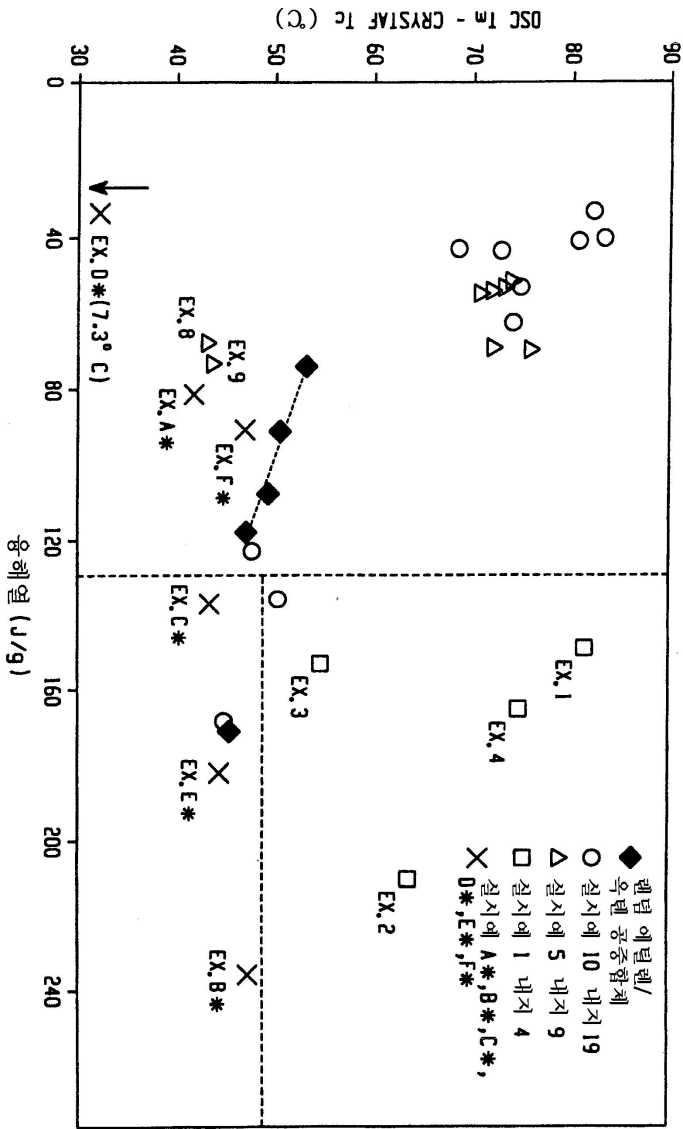
본 발명은 제한된 개수의 실시양태에 대해 기재되었지만 한 실시양태의 특정한 양태가 본 발명의 기타 실시양태에 귀속되어서는 안 된다. 단일 실시양태가 본 발명의 모든 측면을 대표하지 않는다. 일부 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에서 언급되지 않은 다수의 화합물 또는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에서 열거되지 않은 임의의 화합물 또는 단계를 포함하지 않거나, 또는 이러한 화합물 또는 단계가 실질적으로 없다. 기재된 실시양태들로부터의 변동 및 변형이 존재한다. 마지막으로, 본원에 개시된 임의의 숫자는, "약" 또는 "대략"이라는 단어가 이러한 숫자를 기재하는데 사용되었는지 여부와 관계없이, 대략적인 것을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 첨부된 청구항은 본 발명의 범주 내에 속하는 모든 이러한 변형 및 변동을 포함하도록 의도된다.

도면

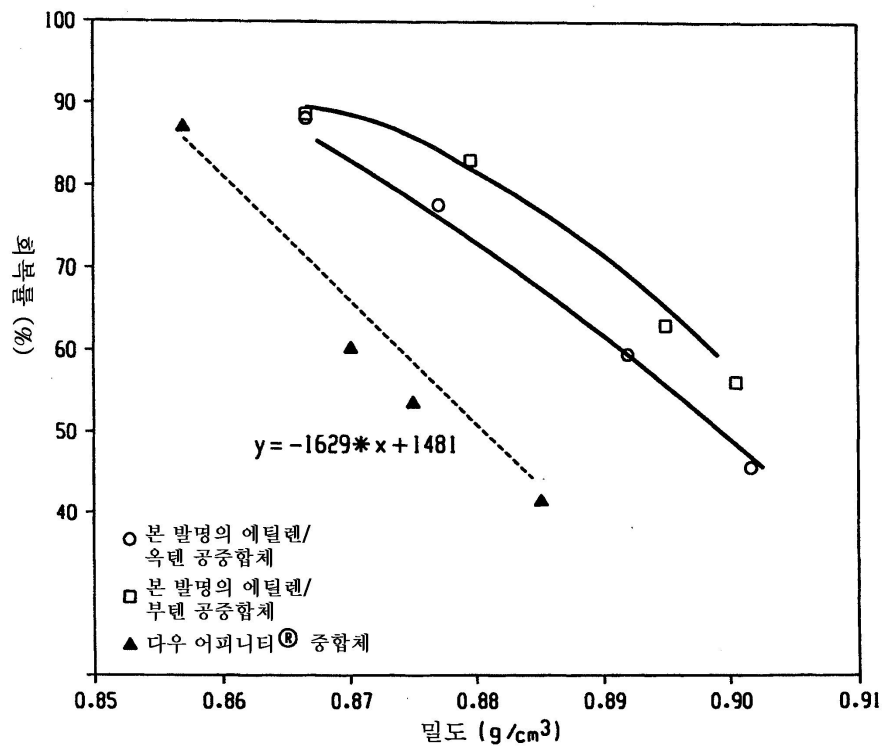
도면1



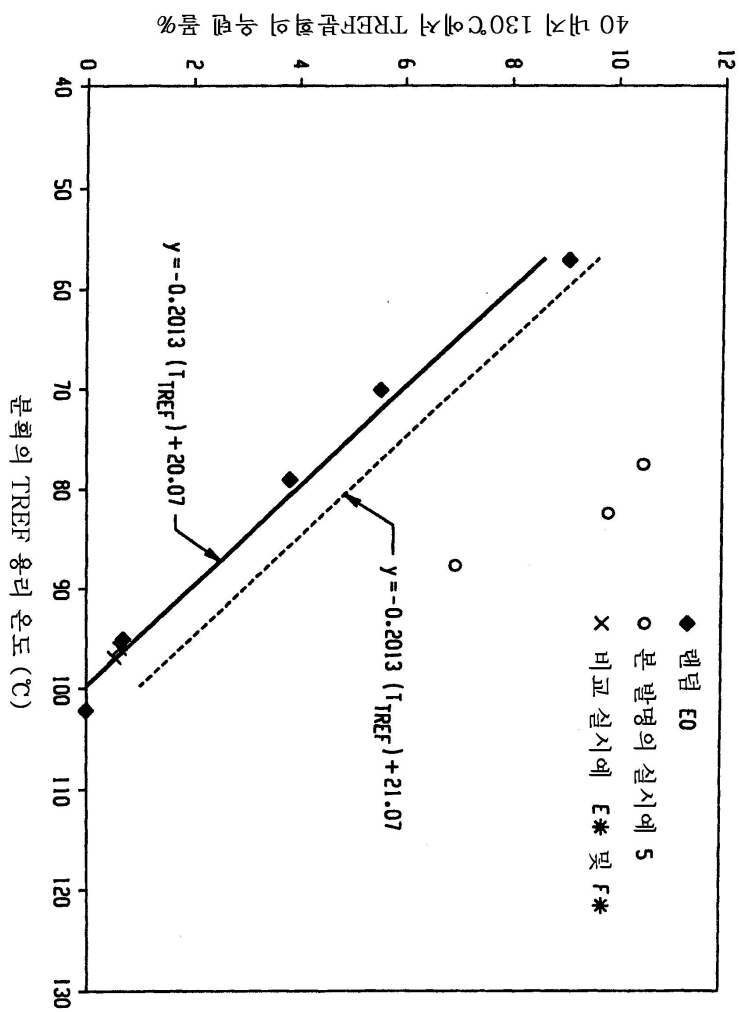
도면2



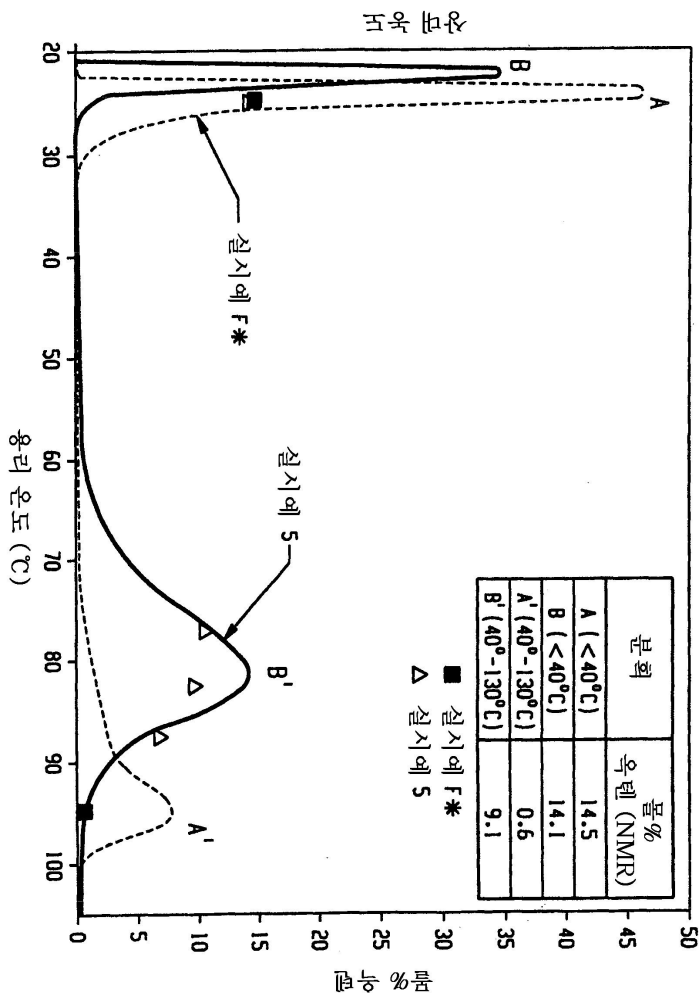
도면3



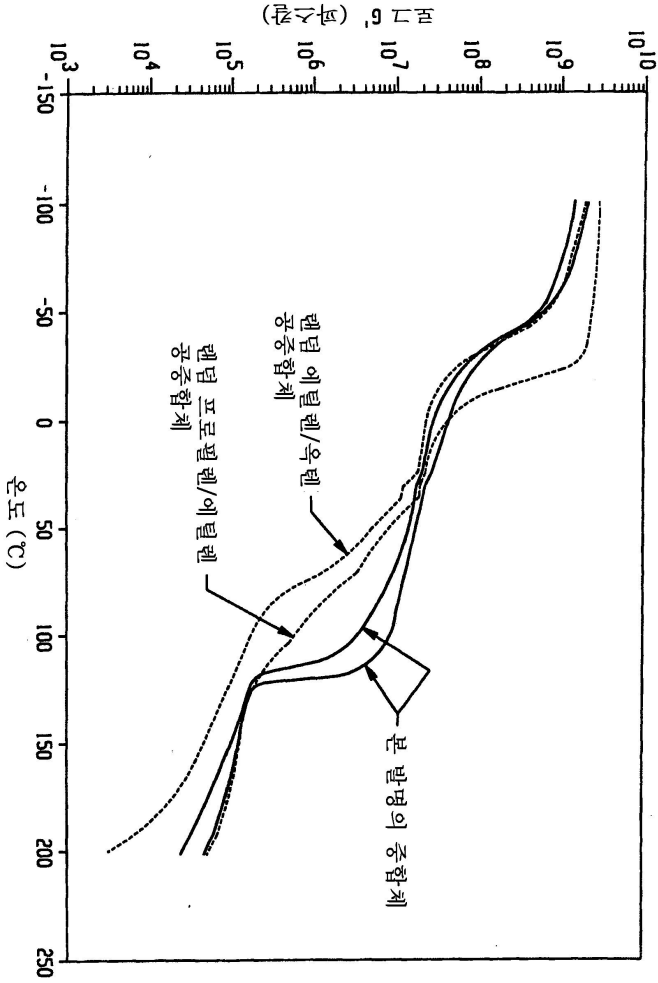
4면도



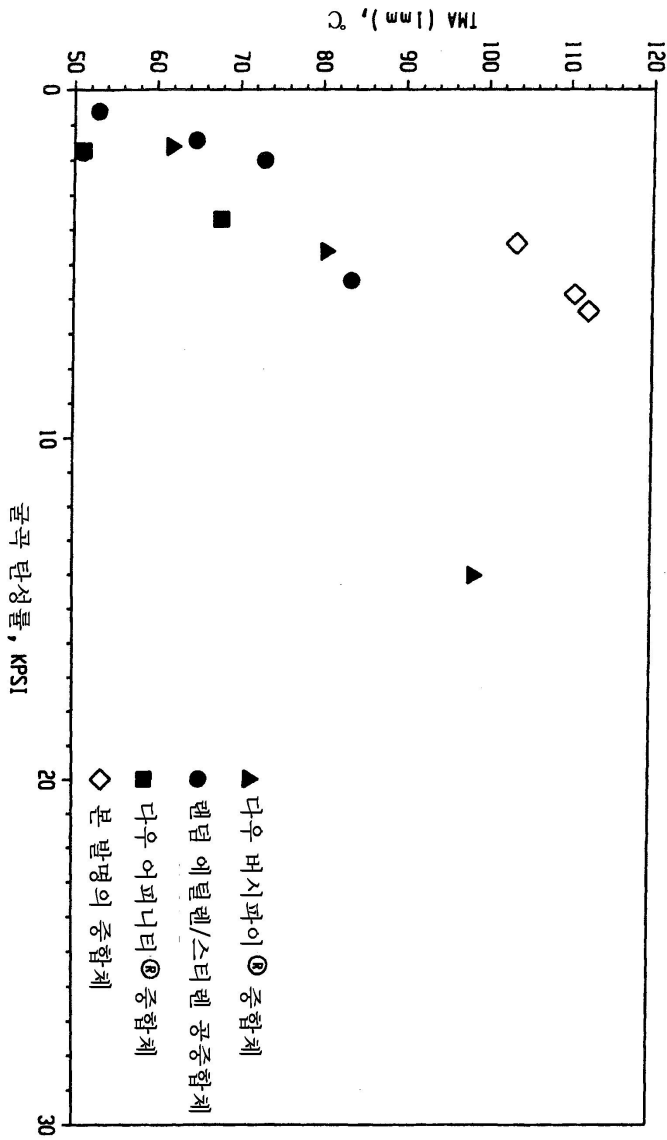
도면5



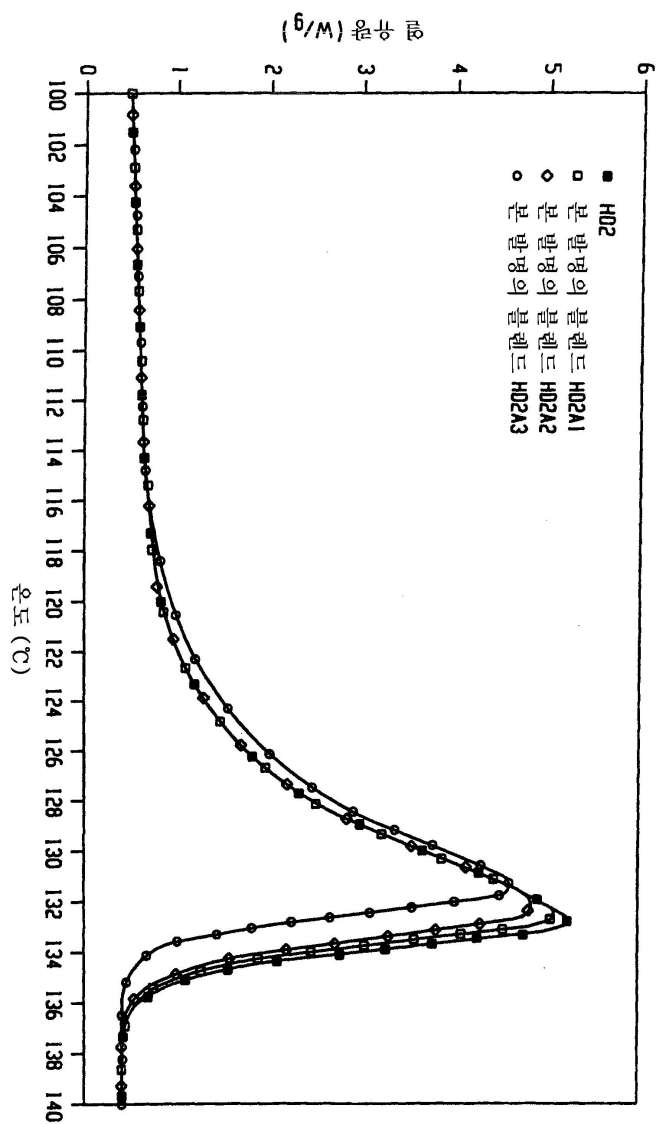
도면6



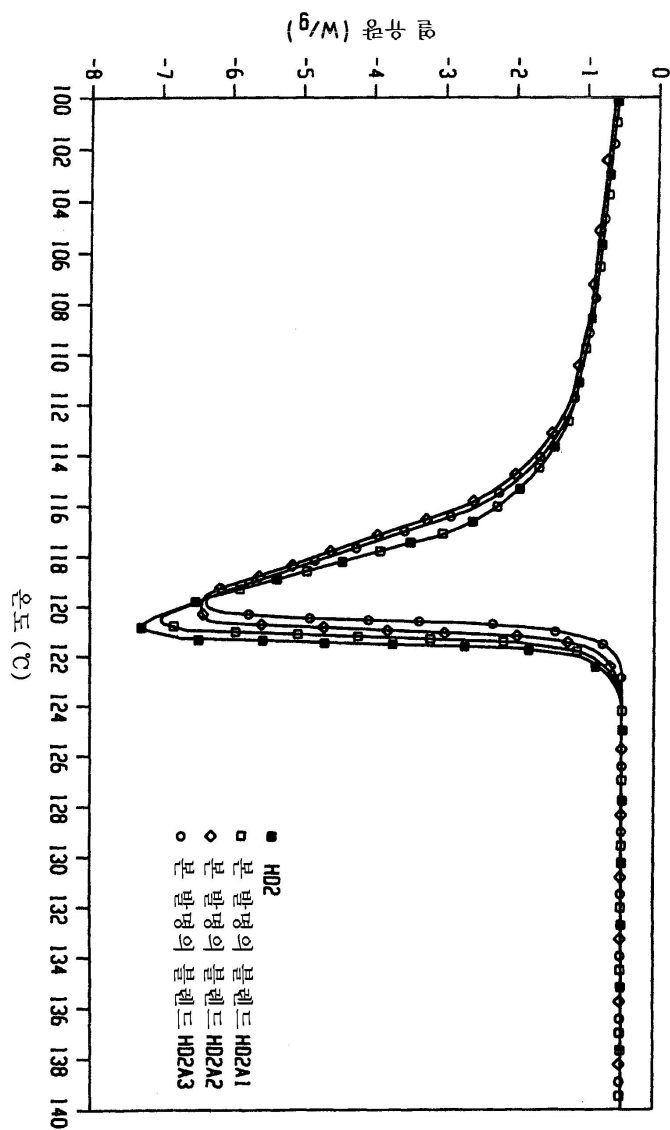
도면7



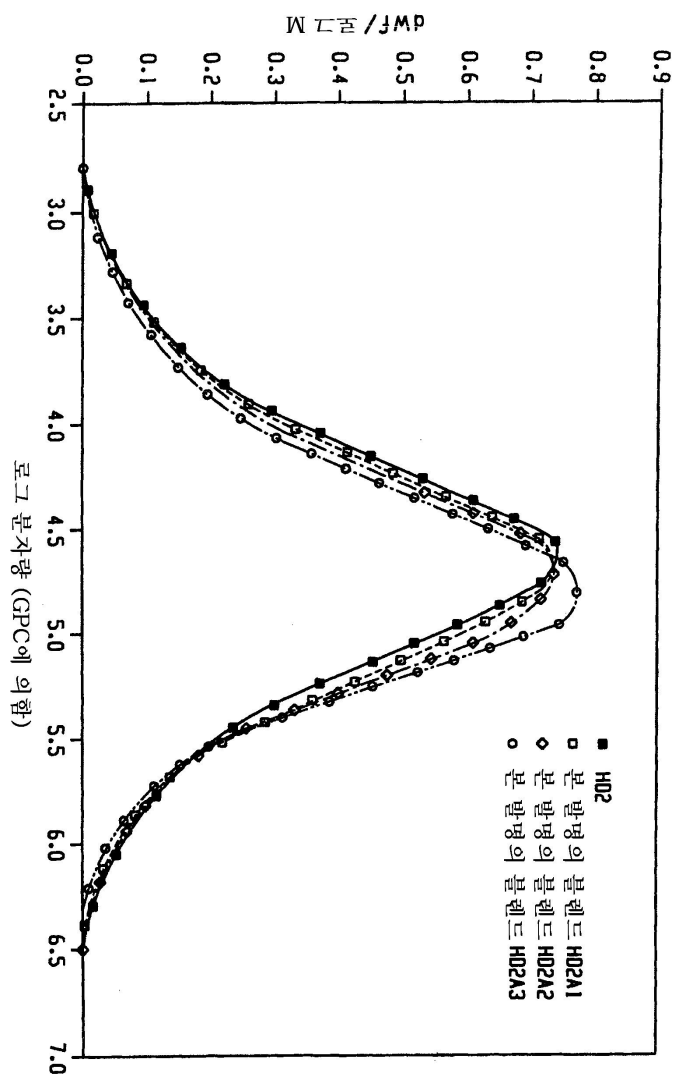
도면8a



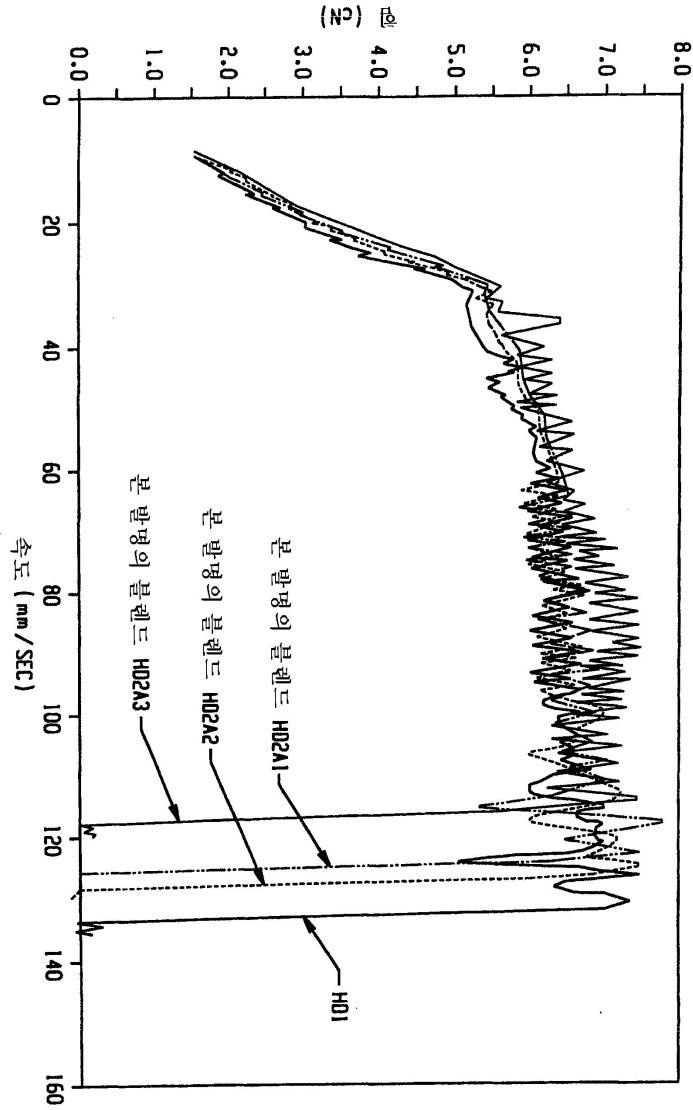
도면8b



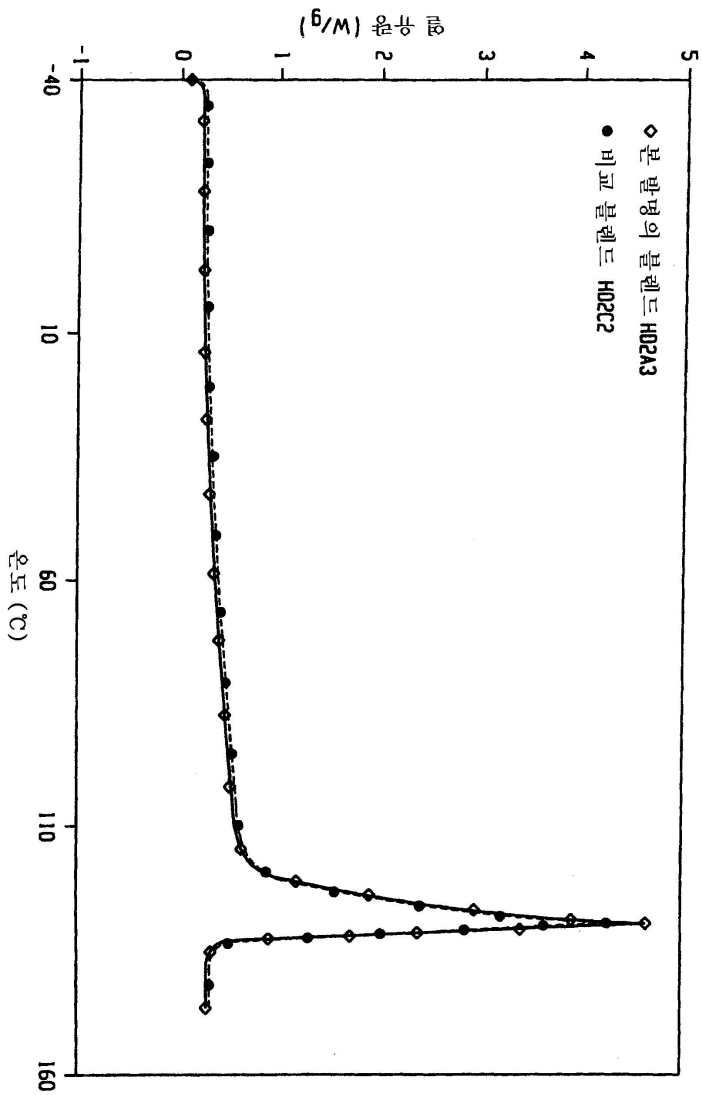
도면9



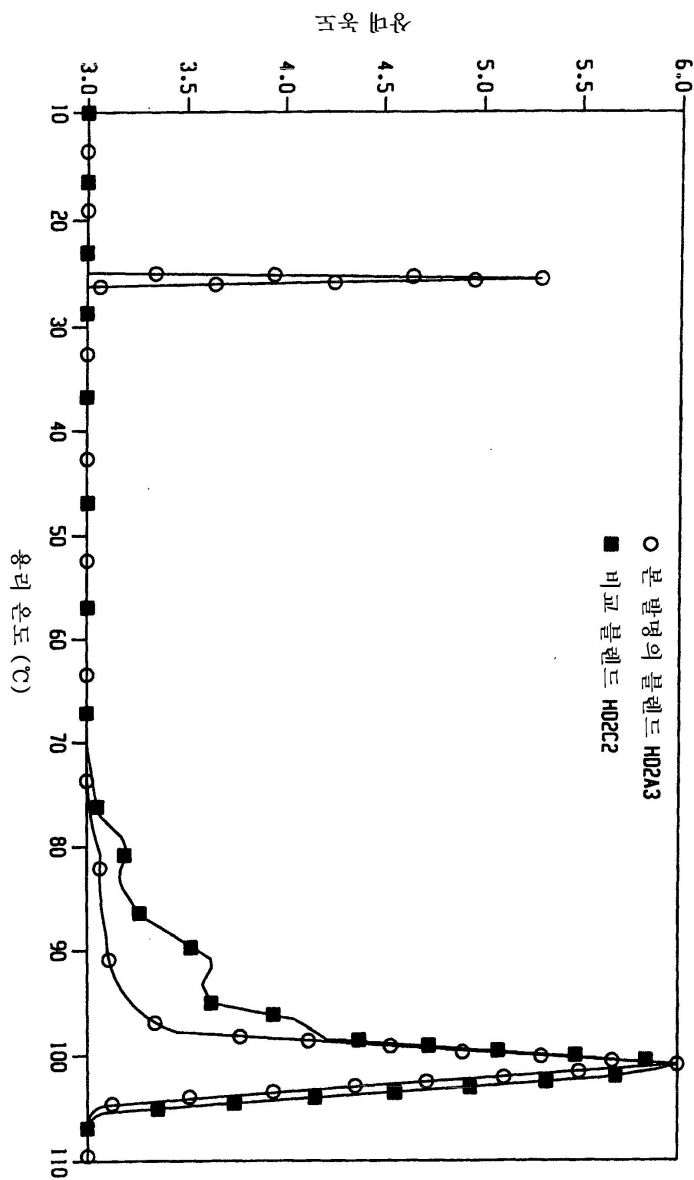
도면10



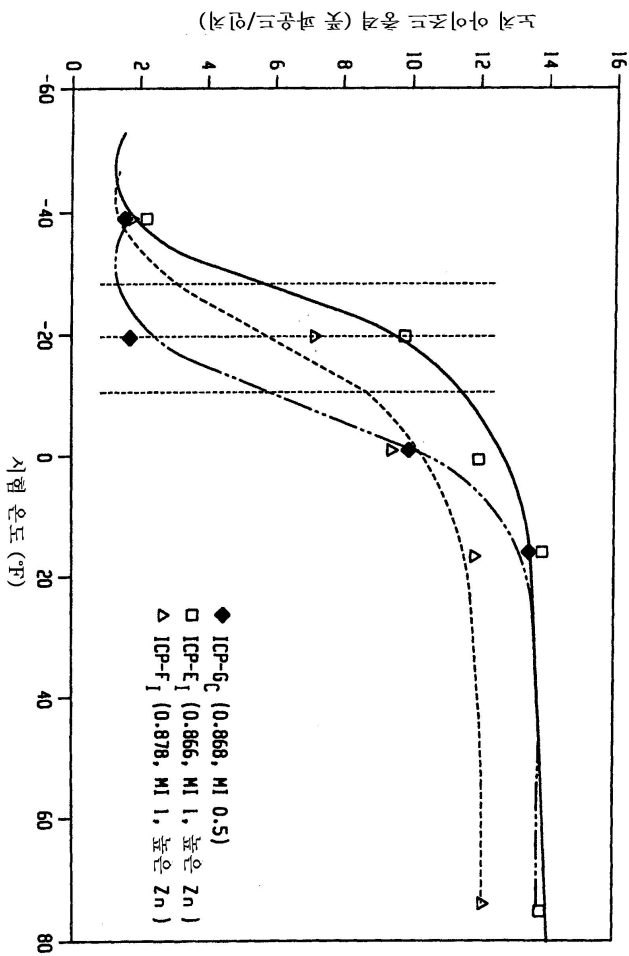
도면11



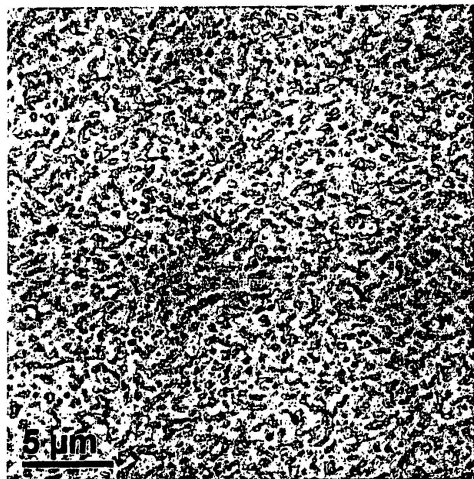
도면12



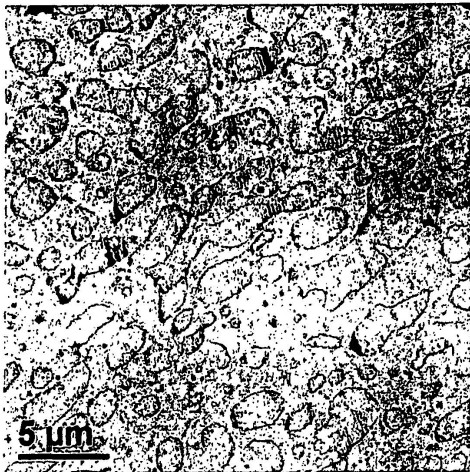
도면13



도면14



도면15



도면16

