



등록특허 10-2039458



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월01일  
(11) 등록번호 10-2039458  
(24) 등록일자 2019년10월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 23/08* (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)  
*C08J 3/09* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08L 23/0815* (2013.01)  
*C08F 210/16* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7006262
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월14일  
심사청구일자 2018년03월02일
- (85) 번역문제출일자 2015년03월11일
- (65) 공개번호 10-2015-0054830
- (43) 공개일자 2015년05월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/031496
- (87) 국제공개번호 WO 2014/042683  
국제공개일자 2014년03월20일
- (30) 우선권주장  
PCT/CN2012/081401 2012년09월14일 중국(CN)

- (56) 선행기술조사문헌  
W02008013085 A1\*  
KR1020080091167 A1\*  
US20060199930 A1\*  
JP2000502964 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

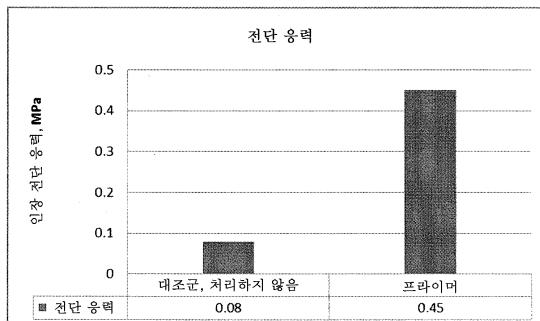
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 저점도 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 함유하는 조성물

**(57) 요 약**

본 개시내용은 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 용매를 포함하는 조성물을 제공한다. 각각의 공중합체는 20.0 Pa · s (177°C) 이하의 용융 점도를 갖는다. 용매는 비-방향족의 할로겐-무함유 용매이다. 용매는 100°C 내지 170°C의 비점을 갖는다. 조성물은 한센 용해도 파라미터에 기반하여  $1.05 (\text{J/cc})^{1/2}$  이하의 상대 에너지 차이 (RED)를 갖는다.

**대 표 도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C08J 3/092* (2013.01)

*C08F 2500/17* (2013.01)

*C08J 2323/08* (2013.01)

(72) 발명자

**알박 셀립**

미국 77584 텍사스주 펠랜드 스타라이트 베이 스트리트 11316

**위버 로라 비**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 에로우헤드 드레이브 114

**레고 호세 엠**

미국 77025 텍사스주 휴스턴 그래머시 스트리트  
3919

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(i) (a) 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 중량 기준으로, 다량의 에틸렌 단량체, (b)  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -올레핀 공단량체 및 (c) 말레산 무수물로 구성되고, 20.0 Pa · s (177°C) 이하의 용융 점도, 68°C 내지 70°C의 용융 온도, 500 g/10분 초과의 용융 지수 ( $I_2$ )를 갖는 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 관능화된 중합체 화합물 1종; 및

(ii) 100°C 내지 170°C의 비점을 갖는 비-방향족의 할로겐-무함유 용매

를 포함하며, 한센 용해도 파라미터에 기반하여  $1.05 (J/cc)^{1/2}$  이하의 상태 에너지 차이 (RED)를 갖고, 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체가 용매에 용해된 것인, 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체가 하기 특성:

- a) 1.5 내지 5.0의  $M_w/M_n$ , 및
- b) 0.855 내지 0.900 g/cc의 밀도

를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체가 1.0 Pa-s 내지 15.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체가 15.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 갖는 것인 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 용매가 에틸시클로헥산, 메틸시클로헥산, 프로필시클로펜탄, 이소프로필시클로펜탄, 1,2-디메틸시클로헥산, 1,3-디메틸시클로헥산, 1,4-디메틸시클로헥산, 1,1-디메틸시클로헥산, 1-메틸시클로헥센, 4-메틸시클로헥센, 디펜텐 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 용매가 에틸시클로헥산인 조성물.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체가 주위 온도에서 에틸시클로헥산 중에 완전히 용해된 것인 조성물.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 안료를 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항의 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 포함하는 물품.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001]

관련 출원에 대한 참조

[0002]

본원은 2012년 9월 14일에 출원된 국제 출원 번호 PCT/CN12/081401을 우선권 주장한다.

[0003]

분야

[0004]

본 개시내용은 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 저점도 판능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 용매를 함유하는 조성물; 및 상기를 포함하는 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005]

올레핀-기재 중합체는 중합체 특성 설계 시 그의 낮은 비용 및 용이성 때문에 다수의 적용에 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 중합체는 비교적 신규한 다수의 적용에, 예를 들어 신발 산업에서 신발 밀창으로서 사용되고 있다. 현재, 신발 중창에 사용되는 물질로는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA)가 지배적이다. EVA와 비교하여, 올레핀-기재 중합체는 몇몇 이점을 갖는데, 예컨대 최종 물품에 보다 적은 중량을 부여 (이는 신발 제품에 대한 밀창 설계 시의 일반적 경향임)한다.

[0006]

그러나, 올레핀-기재 중합체는 본래 전형적으로 비-극성인데, 이는 낮은 표면 에너지로 인하여 이들이 접합, 도장 및 인쇄되기 어렵도록 한다. 예를 들어, 신발 조립 과정에서, 중창은 전형적으로 결착 (통상적으로 가황 고무 또는 열가소성 폴리우레탄으로 제조됨) 및 신발 갑피 (통상적으로 천연/인조 가죽으로 제조됨) 둘 다와 접합된다. 유사한 접합은 다른 적용, 예컨대 장난감 및 스포츠 용품에도 사용된다.

**발명의 내용****해결하려는 과제**

[0007]

올레핀-기재 중합체의 표면 에너지를 증진시키고, 이에 따라 이의 접합성 및 도장성을 개선하기 위해, 화염 처리, 플라즈마 처리 및 산 처리와 같은 기술이 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 기술은 복잡하고, 고가이며, 작업자에게 위험하다. 올레핀-기재 중합체의 접합성 및 도장성의 개선에 적용하기에 안전하고, 효과적이며, 용이한 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] **개요**

본 개시내용은 올레핀-기재 중합체로부터 형성된 기판에 적용하기 위한 프라이머로서 적합한 조성물에 관한 것이다. 본 개시내용은 또한 본 발명의 조성물을 함유하는 물품을 제공한다.

[0010] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함한다. 각각의 중합체는 20.0 Pa·s (177°C) 이하의 용융 점도를 갖는다. 조성물은 또한 비-방향족의 할로겐-무함유 용매를 포함한다. 용매는 100°C 내지 170°C의 비점을 갖는다. 조성물은 한센(Hansen) 용해도 파라미터에 기반하여 1.05 (J/cc)<sup>1/2</sup> 이하의 상대 에너지 차이 (RED)를 갖는다.

[0011] 한 실시양태에서, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 각각은 하기 특성: a) 1.5 내지 5.0의 Mw/Mn, 및 b) 0.855 내지 0.900 g/cc의 밀도를 갖는다.

[0012] 한 실시양태에서, 용매는 탄화수소, 에테르, 케톤, 에스테르 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0013] 본 개시내용은 물품을 제공한다. 한 실시양태에서, 물품은 적어도 1종의 올레핀-기재 중합체로부터 형성된 기판 및 상기 기판 표면에 접착된 층을 포함한다. 상기 층은 각각 20.0 Pa-s (177°C) 이하의 용융 점도를 갖는 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 개시내용의 한 실시양태에 따른 프라이머 조성물의 인장 전단 응력을 도시하는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 개시내용은 조성물을 제공한다. 조성물은 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 용매를 포함한다. 각각의 공중합체는 20.0 Pa-s (177°C) 이하의 용융 점도를 갖는다. 용매는 비-방향족의 할로겐-무함유 용매이다. 용매는 100°C 내지 170°C의 비점을 갖는다. 조성물은 한센 용해도 파라미터에 기반하여 1.05 (J/cc)<sup>1/2</sup> 이하의 상대 에너지 차이 (RED)를 갖는다. 본 발명의 조성물은 2개 이상의 본원에 기재된 바와 같은 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.

[0016] 1. 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체

[0017] 한 실시양태에서, 조성물은 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함한다. 본원에 사용된 "저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체"는 1.0 파스칼-초 (Pa-s) 내지 20.0 Pa-s 또는 15.0 Pa-s 또는 10.0 Pa-s 또는 8.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 갖는, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 포함하는 에틸렌-기재 중합체인 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체이다. 용융 점도는 브룩필드(Brookfield) 회전 점도계를 사용하여 ASTM D 1084 (177°C, 350°F에서)에 따라 측정된다. 적합한 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -올레핀 공단량체의 비제한적 예는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐 및 1-옥тен을 포함한다.

[0018] 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 1.0 Pa-s 또는 2.0 Pa-s 또는 3.0 Pa-s 또는 4.0 Pa-s 또는 5.0 Pa-s 또는 6.0 Pa-s 내지 20.0 Pa-s 또는 15.0 Pa-s 또는 10.0 Pa-s 또는 8.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 가질 수 있다.

[0019] 한 실시양태에서, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 1.5 내지 5.0의 Mw/Mn 및 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc의 밀도를 갖는다.

[0020] 한 실시양태에서, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 1.0 Pa-s 내지 10.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 갖는다.

[0021] 한 실시양태에서, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 하기 특성: 1.0 Pa-s 내지 10.0 Pa-s 미만의 용융 점도, 0.86 g/cc 내지 0.88 g/cc의 밀도, 및 25,000 미만의 중량 평균 분자량 (Mw), 1.5 내지 2.5의 Mw/Mn, 68-70°C (DSC)의 용융 온도 (Tm), 500 g/10분 초과의 용융 지수 (I2), 및 25% 미만, 또는 5% 내지 25% 미만 (DSC에 의해 결정된 바와 같음)의 결정화도 중 하나, 일부 또는 모두를 갖는다.

[0022] 한 실시양태에서, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 균질하게 분지된 실질적으로 선형인 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체이다. 본원에 사용된 "균질하게 분지된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체"는,  $\alpha$ -올레핀 공단량체가 주어진 중합체 분자 내에 무작위로 분포되고 중합체 분자 모두가 동일하거나 또는 실질적으로 동일한 공단량체-대-에틸렌 비를 갖는 것인 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체이다.

- [0023] 균질하게 분지된 실질적으로 선형인 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 미국 특허 번호 5,272,236; 5,278,272; 6,054,544; 6,335,410 및 6,723,810에 기재되어 있으며; 이들 각각은 본원에 참조로 포함된다. 실질적으로 선형인 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 장쇄 분지화를 갖는다. 장쇄 분지는 중합체 백본과 동일한 공단량체 분포를 갖고, 중합체 백본의 길이와 대략 동일한 길이를 가질 수 있다. 용어 "실질적으로 선형"은 전형적으로, 평균적으로 "1000개의 탄소당 0.01개의 장쇄 분지" 내지 "1000개의 탄소당 3개의 장쇄 분지"로 치환된 중합체와 관련된 것이다. 장쇄 분지의 길이는 중합체 백본 내로의 1종의 공단량체의 혼입으로부터 형성된 단쇄 분지의 탄소 길이보다 길다.
- [0024] 일부 중합체는 총 1000개의 탄소당 0.01개의 장쇄 분지 내지 총 1000개의 탄소당 3개의 장쇄 분지, 추가로 총 1000개의 탄소당 0.01개의 장쇄 분지 내지 총 1000개의 탄소당 2개의 장쇄 분지, 추가로 총 1000개의 탄소당 0.01개의 장쇄 분지 내지 총 1000개의 탄소당 1개의 장쇄 분지로 치환될 수 있다.
- [0025] 실질적으로 선형인 균질하게 분지된 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 고유한 부류의 에틸렌 중합체를 형성한다. 이들은 상기 논의된 바와 같은 통상의 균질하게 분지된 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와는 실질적으로 상이하며, 게다가 이들은 통상의 불균질 "지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매 중합된" 선형 에틸렌 중합체 (예를 들어 앤더슨(Anderson) 등에 의해 미국 특허 4,076,698에 개시된 기술을 사용하여 제조된, 예를 들어 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE))와 동일한 부류에 속하지 않고; 이들은 고압, 자유-라디칼 개시된, 고분지형 폴리에틸렌, 예컨대 예를 들어 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 에틸렌-아크릴산 (EAA) 공중합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체와 동일한 부류에도 속하지 않는다.
- [0026] 적합한 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 비제한적 예는 더 다우 케미칼 컴파니(The Dow Chemical Company) (미국 미시간주 미들랜드)로부터 입수가능한 어피니티(AFFINITY)<sup>TM</sup> GA 폴리올레핀 엘라스토머를 포함한다.
- [0027] 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 2개 이상의 본원에 기재된 바와 같은 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0028] 2. 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체
- [0029] 한 실시양태에서, 조성물은 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 포함한다. 본원에 사용된 "저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체"는 탄소 및 수소 이외의 원소가 도입되도록 개질된, 앞서 기재된 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체이다. 관능기는 1급 또는 2급 아민, 알콜, 티올, 알데히드, 카르복실산 및 그의 유도체 (무수물), 아크릴레이트, 아크릴산, 실란 및 술폰산으로부터 선택될 수 있다.
- [0030] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 1.0 Pa-s 또는 2.0 Pa-s 또는 3.0 Pa-s 또는 4.0 Pa-s 또는 5.0 Pa-s 또는 6.0 Pa-s 내지 20.0 Pa-s 또는 15.0 Pa-s 또는 13 Pa-s 미만의 용융 점도를 가질 수 있다.
- [0031] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 1.5 내지 5.0, 추가로 1.8 내지 4.0, 추가로 2.0 내지 3.0의 Mw/Mn, 및 0.85 내지 0.90 g/cc, 추가로 0.86 내지 0.89 g/cc, 추가로 0.87 내지 0.88 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>)의 밀도를 갖는다.
- [0032] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 15.0 Pa-s 미만, 또는 1.0 Pa-s 내지 15.0 Pa-s 미만의 용융 점도를 갖는다.
- [0033] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 말레산 무수물 (MAH) 그라프트된 에틸렌/α-올레핀 공중합체 (MAH-g-에틸렌/α-올레핀 공중합체)이다. 추가 실시양태에서, 저점도 MAH-g-에틸렌/α-올레핀 공중합체는 0.5 내지 2.0 중량%, 추가로 0.7 내지 1.5 중량%, 추가로 0.9 내지 1.3 중량%의 말레산 무수물을 함유한다. 중량 퍼센트는 MAH-g-에틸렌/α-올레핀 공중합체의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0034] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 25% 미만, 또는 5% 내지 25% 미만 (DSC에 의해 결정된 바와 같음)의 결정화도를 갖는다.
- [0035] 한 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 하기 특성: 1.0 Pa-s 내지 15.0 Pa-s 미만의 용융 점도, 0.86 g/cc 내지 0.88 g/cc의 밀도, 및 25,000 미만의 중량 평균 분자량 (Mw), 1.5 내지 3.0, 추가로 1.5 내지 2.5의 Mw/Mn, 68-70°C (DSC)의 용융 온도 (Tm), 500 g/10분 초과의 용융 지수 (I2), 및 25% 미만, 또는 5% 내지 25% 미만 (DSC에 의해 결정된 바와 같음)의 결정화도 중 하나, 일부 또는 모두를 갖는다. 추가 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 말레산 무수물 (MAH) 그라프트된 에틸렌/α-올레핀 공

중합체 (MAH-g-에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체)이다. 추가 실시양태에서, 저점도 MAH-g-에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 0.5 내지 2.0 중량%, 추가로 0.7 내지 1.5 중량%, 추가로 0.9 내지 1.3 중량%의 말레산 무수물을 함유한다. 중량 퍼센트는 MAH-g-에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0036] 본 발명의 조성물의 공중합체 성분은 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체, 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0037] 적합한 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 비제한적 예는 더 다우 케미칼 캄파니 (미국 미시간주 미들랜드)로부터 입수 가능한 어피니티™ GA 폴리올레핀 엘라스토머를 포함한다.

[0038] 저점도 관능화 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체는 2개 이상의 본원에 기재된 바와 같은 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.

### 3. 용매

[0040] 조성물은 용매를 포함한다. 용매는 비-방향족이며, 할로겐을 함유하지 않는다. 용매는 100°C 내지 170°C의 비점을 갖는다. 용매는 탄화수소, 에테르, 케톤, 에스테르 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0041] 본원에 사용된 "방향족" 화합물은 공액 이중 결합을 갖는 폐환 탄화수소이다. 가장 단순한 방향족 화합물은 벤젠이다. 본원에 사용된 용어 "할로겐-무함유"는 할로겐 원자, 예컨대 F, Cl, Br 및 I가 결여되거나 또는 부재하는 것이다. 따라서, 본 발명의 "비-방향족의 할로겐-무함유 탄화수소 용매"는 방향족 화합물 및 할로겐 둘다가 결여된 것이다.

[0042] 한 실시양태에서, 용매는 100°C 또는 120°C 내지 140°C 또는 170°C의 비점을 갖는 비-방향족의 할로겐-무함유 탄화수소이다. 탄화수소는 포화 또는 불포화일 수 있으며, 선형, 분지형 또는 환상일 수 있다. 추가 실시양태에서, 탄화수소는 5 내지 7 또는 10 또는 12개의 탄소 원자를 함유한다.

[0043] 적합한 비-방향족의 할로겐-무함유 탄화수소 용매의 비제한적 예는 에틸시클로헥산, 메틸시클로헥산, 프로필시클로펜탄, 이소프로필시클로펜탄, 1,2-디메틸시클로헥산, 1,3-디메틸시클로헥산, 1,4-디메틸시클로헥산, 1,1-디메틸시클로헥산, 1-메틸시클로헥센, 4-메틸시클로헥센, 디펜텐 및 이들의 조합을 포함한다.

[0044] 한 실시양태에서, 용매는 100°C 또는 120°C 내지 140°C 또는 170°C의 비점을 갖는 비-방향족의 할로겐-무함유 에테르이다. 에테르는 포화 또는 불포화일 수 있으며, 선형, 분지형 또는 환상일 수 있다. 추가 실시양태에서, 에테르는 2 또는 3 또는 4 내지 6 또는 8 또는 10개의 탄소 원자를 함유한다.

[0045] 적합한 비-방향족의 할로겐-무함유 에테르의 비제한적 예는 1,1-디에톡시에탄, 디부틸 에테르 및 이들의 조합, 바람직하게는 1,1-디에톡시에탄, 디부틸 에테르 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 용매는 적어도 하나의 치환 또는 비치환된 시클릭 탄화수소, 예컨대 에틸 시클로헥산과 조합하여 사용될 수 있다.

[0046] 한 실시양태에서, 용매는 100°C 또는 120°C 내지 140°C 또는 170°C의 비점을 갖는 비-방향족의 할로겐-무함유 케톤이다. 케톤은 포화 또는 불포화일 수 있으며, 선형, 분지형 또는 환상일 수 있다. 추가 실시양태에서, 케톤은 2 또는 4 내지 5 또는 6 또는 7 또는 8 또는 9 또는 10개의 탄소 원자를 함유한다.

[0047] 적합한 비-방향족의 할로겐-무함유 케톤의 비제한적 예는 시클로프로필 메틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 디프로필 케톤, 에틸 부틸 케톤, 4-메틸-3-펜텐-2-온, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-프로필 케톤 및 이들의 조합, 바람직하게는 시클로프로필 메틸 케톤, 디에틸 케톤, 디이소부틸 케톤, 디프로필 케톤, 에틸 부틸 케톤, 4-메틸-3-펜텐-2-온, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-프로필 케톤 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 용매는 적어도 하나의 치환 또는 비치환된 시클릭 탄화수소, 예컨대 에틸 시클로헥산과 조합하여 사용될 수 있다.

[0048] 한 실시양태에서, 용매는 100°C 또는 120°C 내지 140°C 또는 170°C의 비점을 갖는 비-방향족의 할로겐-무함유 에스테르이다. 에스테르는 포화 또는 불포화일 수 있으며, 선형, 분지형 또는 환상일 수 있다. 추가 실시양태에서, 에스테르는 3 또는 4 내지 5 또는 6 또는 7 또는 8 또는 9 또는 10개의 탄소 원자를 함유한다.

[0049] 적합한 비-방향족의 할로겐-무함유 에스테르의 비제한적 예는 2-메톡시 메틸 락테이트, N-프로필 프로피오네이트 및 이들의 조합을 포함한다.

[0050] 비-방향족의 할로겐-무함유 용매는 상기 탄화수소, 에테르, 케톤 및 에스테르의 임의의 조합일 수 있다.

[0051] 한 실시양태에서, 용매는 치환을 갖는 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소이다. 추가 실시양태에서, 용매는 모노-알킬 또는 디-알킬 치환된 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소이다. 추가 실시양태에서, 용매는 디-알킬 치환된 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소

이다.

[0052] 한 실시양태에서, 용매는 치환을 갖는 지방족 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소이다. 추가 실시양태에서, 용매는 모노-알킬 또는 디-알킬 치환된 지방족 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소이다. 추가 실시양태에서, 용매는 디-알킬 치환된 지방족 시클릭 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 탄화수소이다.

[0053] 한 실시양태에서, 용매는 에틸시클로헥산, 시스/트랜스-1,3-디메틸 시클로헥산, 시스-1,4-디메틸 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시스/트랜스-1,2-디메틸 시클로헥산 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0054] 한 실시양태에서, 용매는 에틸시클로헥산이다.

[0055] 한 실시양태에서, 용매는 에틸시클로헥산을 포함하는 용매 블렌드이다. 추가 실시양태에서, 용매 블렌드는 하기로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 포함한다: 시스/트랜스-1,3-디메틸시클로헥산, 시스-1,4-디메틸시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시스/트랜스-1,2-디메틸 시클로헥산, 시클로프로필 메틸 케톤; 4-펜타논, 3-펜타논, 아세탈 또는 이들의 조합.

[0056] 한 실시양태에서, 용매는 에틸시클로헥산을 포함하는 용매 블렌드이다. 추가 실시양태에서, 용매 블렌드는 하기로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 포함한다: 시클로프로필 메틸 케톤; 4-펜타논, 3-펜타논, 아세탈 또는 이들의 조합.

[0057] 한 실시양태에서, 용매는 용매의 중량을 기준으로 하여 50 중량% 이상, 추가로 70 중량% 이상의 에틸시클로헥산을 포함하는 용매 블렌드이다. 추가 실시양태에서, 용매 블렌드는 하기로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 포함한다: 시클로프로필 메틸 케톤; 4-펜타논, 3-펜타논, 아세탈 또는 이들의 조합.

[0058] 한 실시양태에서, 조성물은 에틸시클로헥산 중에 용해된 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 포함한다. 추가 실시양태에서, 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 주위 온도에서 에틸시클로헥산 중에 완전히 용해된 저점도 MAH-g-에틸렌/α-올레핀 공중합체이다. 본원에 사용된 용어 "완전히 용해된"은 주위 온도에서 상기 조성물 중에 가시적인 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 고체 상이 존재하지 않거나 또는 실질적으로 존재하지 않는 상태이다.

#### 4. 상대 에너지 차이

[0060] 조성물은 1.05 (J/cc)<sup>1/2</sup> 이하의 상대 에너지 차이 (RED)를 갖는다. RED 값은 한센 용해도 파라미터에 기반한다.

[0061] 용매 또는 중합체의 용해도 특성을 설명할 수 있는 수치 용해도 파라미터의 개념은 힐데브란트(Hildebrand)에 의해 처음 설명되었다. 찰스 한센(Charles Hansen)은 힐데브란트 용해도 파라미터를 3개의 부분 용해도 파라미터, 즉 각각 (J/cc)<sup>1/2</sup>의 값을 갖는 분산 ( $\delta_d$ ), 극성 ( $\delta_p$ ) 및 수소-결합 ( $\delta_h$ )으로 나누었다. 이러한 3개의 한센 용해도 파라미터 또는 HSP는 용매의 용해도 특성을 설명하는 3차원 용해도 공간 내의 한 점을 정의하게 된다. HSP 이론은 유사한 HSP를 갖는 용매는 서로 상용성이거나 또는 가용성이어야 함을 언급한다. 중합체는 순수한 용매보다 복잡한 용해도 거동을 나타내는 보다 큰 입자이고, 이들의 용해도 특성은 3개의 HSP 파라미터를 통해 용해도 공간 내의 구로서 그의 중심 좌표, 및 용해도 구의 크기를 규정하는 반경 R (또한 (J/cc)<sup>1/2</sup>)로 가장 잘 설명된다. 용매와 중합체 사이의 상호작용은 하기 식 1을 사용하여 에너지 차이 (ED)로서 계산된다:

$$\text{식 1} \quad ED = (4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2)^{1/2}$$

[0063] 상기 식에서, 아래첨자 1 및 2는 각각 용매 및 중합체의 HSP를 나타낸다. ED를 구의 반경 R로 나누어, 상대 에너지 차이 또는 RED 값 (하기 식 2)을 획득한다.

$$\text{식 2} \quad RED = \frac{(4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2)^{1/2}}{R}$$

[0065] RED ≤ 1 (J/cc)<sup>1/2</sup>를 갖는 용매는 중합체를 팽윤시키거나 또는 용해시킴으로써 중합체와 강력하게 상호작용해야 한다. 이론상, RED가 0에 근접할수록, 상호작용은 더 강력하다. 용매 용해도 파라미터의 결정이 이와 연관된

오류를 항상 갖기 때문에 실제로는 이것이 항상 관찰되지는 않는다.

[0066] 중합체를 그의 HSP 및 R 값에 의해 특성화하기 위해, 공지된 용해도 파라미터를 갖는 용매 세트 중에서의 그의 용해도를 실제적으로 측정하거나 또는 적어도 시각적으로 등급을 매기는 것이 필요하다. 이어서, 용해도 거동을 실험상 용해도 관찰치와 가장 잘 일치하도록 유지하면서, 상호작용의 반경을 최소화하는 컴퓨터 프로그램으로 피팅한다. 공개적으로 이용가능한 프로그램 스피어(SPHERE)는 인터넷 상에서 이용가능한 한센 소프트웨어(HSPiP)의 일부로서 이용가능하며, 상기 목적으로 사용될 수 있다.

[0067] 중합체를 그의 HSP 및 R 값에 의해 특성화하고 나면, RED를 주요 기준으로서 사용하여 용매 HSP 데이터베이스 중 적합한 용매에 대한 조사를 수행할 수 있다. 이러한 조사는 용매 데이터베이스가 수납되고 식 2를 풀도록 프로그램화된 스프레드시트-유형 프로그램, 예컨대 마이크로소프트 엑셀(MICROSOFT EXCEL)을 사용하여 간략화될 수 있다. 제2 용매 모델링 프로그램은 용매 부류 및 비점과 같은 다른 기준의 평가를 허용한다. 맞춤형 단일 컴퓨터 프로그램을 사용하여 이를 기능을 수행한다. 데이터베이스가 부족한 경우에, 주어진 용매의 HSP는 한센에 의해 그의 책 ["Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook", 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, 2007]에 기재된 다양한 방법에 의해 계산할 수 있다. 본 데이터베이스에서 입수가능하지 않은 용매 HSP 값은 상업적 HSPiP 프로그램 내에 포함된 야마모토(Yamamoto) 문자 파괴 방법 (Y-MB)을 사용하여 계산한다. 이러한 프로그램은 SMILES 포맷에 입력된 용매 구조 (수소를 생략한 문자 구조)에 대한 HSP 값을 반환한다.

[0068] 한 실시양태에서, 조성물은 상기 개시된 바와 같은 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 용매를 포함하고, RED 값은  $1.04 \text{ (J/cc)}^{1/2}$  이하 또는  $1.00 \text{ (J/cc)}^{1/2}$  이하 또는  $0.90 \text{ (J/cc)}^{1/2}$  이하 또는  $0.80 \text{ (J/cc)}^{1/2}$  이하이다.

[0069] 한 실시양태에서, 조성물은 23°C, 5 중량% 중합체 (조성물의 중량 기준)에서의 용액 점도 0.010 Pa-s 내지 0.040 Pa-s (브룩필드 시험; RPM = 30)를 갖는다. 추가 실시양태에서, 조성물은 5 중량% 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 에틸시클로헥산을 포함하고, 조성물은 23°C에서의 용액 점도 0.023 Pa-s를 갖는다.

[0070] 한 실시양태에서, 조성물은 23°C, 10 중량% 중합체 (조성물의 중량 기준)에서의 용액 점도 0.040 Pa-s 내지 0.080 Pa-s (브룩필드 시험, RPM=30)를 갖는다. 추가 실시양태에서, 조성물은 10 중량% 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 에틸시클로헥산을 포함하고, 조성물은 23°C에서의 용액 점도 0.063 Pa-s를 갖는다.

## 5. 추가의 성분

[0072] 조성물은 하기 추가의 성분: 비-관능화 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체, 염소화 폴리에틸렌, 에틸 비닐 아세테이트 공중합체 (28% VA), 이소시아네이트 및 안료 중 하나, 일부 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0073] 한 실시양태에서, 조성물은 1 중량% 또는 5 중량% 내지 10 중량% 또는 15 중량%의 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 이들의 조합, 및 99 중량% 내지 90 중량% 또는 85 중량%의 용매를 포함한다. 중량 퍼센트는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0074] 본 발명의 조성물을 프라이머 조성물로서 올레핀-기재 중합체에 적용하여 접착 및 도장성을 촉진할 수 있다. 안료를 프라이머 조성물에 첨가하여 폴리올레핀을 위한 페인트 배합물을 생성할 수 있다.

[0075] 본 발명의 조성물은 2개 이상의 본원에 개시된 실시양태를 포함할 수 있다.

## 6. 물품

[0077] 본 개시내용은 물품을 제공한다. 물품은 적어도 1종의 올레핀-기재 중합체로부터 형성된 기판을 포함한다. 물품은 또한 20.0 Pa-s 이하의 용융 점도를 갖는 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체의, 기판의 표면 상에서의 층을 포함한다. 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 본원에 기재된 바와 같은 임의의 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 임의의 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체이다. 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 관능화 공중합체는 기판 표면과 접촉 및 접착되어, 올레핀-기재 중합체의 표면 상에 층을 형성한다. 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 관능화 공중합체의 층은 연속적 또는 불연속적일 수 있다. 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 또는 관능화 공중합체의 층은 기판 표면과 동일공간이거나 또는 비-동일공간일 수 있다.

[0078] 기판은 올레핀-기재 중합체, 프로필렌-기재 중합체, 에틸렌-기재 중합체, 올레핀 블록 공중합체 및 이들의 블랜드로부터 형성될 수 있다. 기판은 열가소성 올레핀 (TPO)일 수 있다. 기판은 압출, 열성형, 열경화, 사출 성

형, 블로우 성형되고, 이들의 조합으로 제조될 수 있다.

[0079] 비처리된 물품 (즉, 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 총이 없는 물품)은 기관 단독으로만 구성될 수 있다. 대안적으로, 비처리된 물품은 올레핀-기재 중합체 기관이 복수의 구성요소 중 하나 (또는 복수의 총 중 하나)인 다중-구성요소 (또는 다중-총) 물체이다. 적합한 물품의 비제한적 예는 자동차 부품 (범퍼, 계기판, 내장/외장 부품), 밸포체, 신발 (겉창, 안창, 상부 창), 소비자 전자제품 (컴퓨터, 휴대폰, 소형 데이터 장치), 소비자 가정용품 (냉장고, 레인지, 블렌더), 장난감, 신발류, 접착제, 필름, 라미네이트 및 섬유를 포함한다.

[0080] 본 발명은 본 발명의 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다. 추가 실시양태에서, 물품은 하기로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 추가로 포함한다: 폴리우레탄을 포함하는 조성물 또는 이소시아네이트를 포함하는 조성물. 추가 실시양태에서, 물품은 a) 가죽, b) 목화를 포함하는 천, c) 금속, d) 목재, e) 시멘트, f) 열가소성 중합체 (예를 들어, 올레핀-기재 중합체) 또는 g) 고무를 포함하는 적어도 하나의 구성요소를 추가로 포함한다.

[0081] 본 발명은 본 발명의 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다. 추가 실시양태에서, 물품은 폴리우레탄 코팅, 폴리우레탄 밸포체, 폴리우레탄 접착제 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다. 추가 실시양태에서, 물품은 a) 가죽, b) 목화를 포함하는 천, c) 금속, d) 목재, e) 시멘트, f) 열가소성 중합체 (예를 들어, 올레핀-기재 중합체) 또는 g) 고무를 포함하는 적어도 하나의 구성요소를 추가로 포함한다.

[0082] 한 실시양태에서, 기관 표면은 올레핀-기재 중합체로부터 형성된다. 본 발명의 조성물은 기관 표면에 적용된다. 본 발명의 조성물을 기관 표면에 적용하는 비제한적 기술은 분무 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 브러시 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅 및 이들의 조합을 포함한다.

[0083] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 1 마이크로미터 또는 5 마이크로미터 또는 8 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 또는 15 마이크로미터 또는 20 마이크로미터의 두께를 갖는 저점도 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 공중합체의 건조층을 기관 표면 상에 생성하는 두께 (전형적으로 20 마이크로미터 내지 120 마이크로미터)로 적용된다.

[0084] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 기관의 올레핀-기재 중합체 표면 상에 분무된다.

[0085] 한 실시양태에서, 기관 표면은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함한다.

[0086] 한 실시양태에서, 기관 표면은 올레핀 블록 공중합체를 포함한다. 본원에 사용된 "올레핀 블록 공중합체" (또는 "OBC")는 다중-블록 또는 분절화 공중합체이고, 선형 방식으로 연결된 2종 이상의 화학적으로 구분되는 영역 또는 분절 ("블록"으로서 지칭됨), 즉 중합된 에틸렌계 관능기와 관련하여 웨던트 또는 그라프트 방식보다는 말단-대-말단으로 연결되어 있는 화학적으로 구별되는 단위를 포함하는 중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 블록은 그에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정성의 정도, 이러한 조성의 중합체에 기인한 결정크기, 택틱성의 유형 또는 정도 (이소택틱 또는 신디오택틱), 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 하이퍼-분지화를 포함하는 분지화의 양, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성이 상이하다. 올레핀 블록 공중합체는 다분산 지수 (PDI 또는  $M_w/M_n$ )의 고유한 분포, 블록 길이 분포, 및/또는 공중합체를 제조하는 고유한 공정에 기인하는 블록 수 분포에 의해 특성화된다. 보다 구체적으로, 연속 공정으로 제조되는 경우에, OBC의 실시양태는 1.7 내지 8; 또는 1.7 내지 3.5; 또는 1.7 내지 2.5; 및 1.8 내지 2.5; 또는 1.8 내지 2.1 범위의 PDI를 보유할 수 있다. 회분식 또는 반-회분식 공정으로 제조되는 경우에, OBC의 실시양태는 1.0 내지 2.9; 또는 1.3 내지 2.5; 또는 1.4 내지 2.0; 또는 1.4 내지 1.8 범위의 PDI를 보유할 수 있다.

[0087] 한 실시양태에서, OBC는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 다중-블록 공중합체이다. 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 다중-블록 공중합체는 에틸렌으로부터 유래된 단위를 대다수의 물 분율로 포함하는데, 에틸렌은 다중-블록 공중합체의 적어도 50 mol% 또는 적어도 60 mol% 또는 적어도 70 mol% 또는 적어도 80 mol%를 차지하고 그 나머지는 공단량체가 차지한다. 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 다중-블록 공중합체는 추가로 에틸렌 및 공중합가능한  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하고, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위의 다중 (즉, 2종 이상) 블록 또는 분절 (블록 혼성중합체)에 의해 특성화되고, 다중-블록 공중합체이다. 일부 실시양태에서, 다중-블록 공중합체는 하기 식에 의해 나타내어질 수 있다:

(AB)<sub>n</sub>

[0088] 상기 식에서, n은 적어도 1, 바람직하게는 1 초과의 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그 초과이고; "A"는 경질 블록 또는 분절을 나타내고; "B"는 연질 블록 또는 분절을 나타

낸다. A들 및 B들은 분지형 또는 별형 방식으로가 아니라 선형 방식으로 연결된다. "경질" 분절은, 에틸렌이 일부 실시양태에서는 95 중량 퍼센트 초과, 다른 실시양태에서는 98 중량 퍼센트 초과의 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 즉, 경질 분절 중의 공단량체 함량은 일부 실시양태에서는 경질 분절의 총 중량의 5 중량 퍼센트 미만, 다른 실시양태에서는 2 중량 퍼센트 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 분절은 모든 또는 실질적으로 모든 에틸렌을 포함한다.

[0090] 한편, "연질" 분절은, 공단량체 함량이 일부 실시양태에서는 연질 분절의 총 중량의 5 중량 퍼센트 초과, 다양한 다른 실시양태에서는 8 중량 퍼센트 초과, 10 중량 퍼센트 초과 또는 15 중량 퍼센트 초과인 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 연질 분절 중의 공단량체 함량은 20 중량 퍼센트 초과일 수 있고, 다양한 다른 실시양태에서는 25 중량 퍼센트 초과, 30 중량 퍼센트 초과, 35 중량 퍼센트 초과, 40 중량 퍼센트 초과, 45 중량 퍼센트 초과, 50 중량 퍼센트 초과 또는 60 중량 퍼센트 초과일 수 있다.

[0091] 2종 이상의 단량체로부터 형성된 각각의 구별가능한 분절 또는 블록이 단일 중합체 쇄로 연결되기 때문에, 표준 선택적 추출 기술을 사용하여 중합체를 완전히 분별할 수는 없다. 예를 들어, 상대적으로 결정질인 영역 (고밀도 분절) 및 상대적으로 무정형인 영역 (저 밀도 분절)을 함유하는 중합체를 상이한 용매를 사용하여 선택적으로 추출 또는 분별할 수 없다. 한 실시양태에서, 디알킬 에테르 또는 알칸 용매를 사용하여 추출가능한 중합체의 양은 총 중합체 중량의 10 퍼센트 미만 또는 7 퍼센트 미만 또는 5 퍼센트 미만 또는 2 퍼센트 미만이다.

[0092] 또한, 본원에 개시된 OBC는 포아송(Poisson) 분포보다는 슐츠-플로리(Schulz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 보유한다. 본원의 OBC는 미국 특허 번호 7,858,706 및 미국 특허 번호 7,608,668에 개시된 중합 공정에 의해 제조되고, 그 결과 다분산 블록 분포 뿐만 아니라 블록 크기의 다분산 분포 둘 다를 갖는 생성물이 얻어진다. 그 결과 구별가능한 물리적 특성을 갖는 OBC 생성물이 형성된다. 다분산 블록 분포의 이론적 이점은 이전에 모델링되었고, 문헌 [Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, 및 Dobrynin, J. Chem.Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238]에 논의되어 있다.

[0093] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (A) 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn, 적어도 하나의 융점 T<sub>m</sub> (°C) 및 밀도 d (그램/세제곱 센티미터)를 갖는 것으로서 정의되며, 여기서 T<sub>m</sub> 및 d의 수치는 하기 관계에 상응한다:

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

[0094] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (B) 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn을 갖는 것으로서 정의되고, 융해 열  $\Delta H$  (J/g), 및 가장 높은 DSC 피크와 가장 높은 결정화 분석 분별 ("CRYSTAF") 피크 사이의 온도 차이로서 정의되는 델타 양  $\Delta T$  (°C)에 의해 특성화되며, 여기서  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 의 수치는 하기 관계를 갖는다:

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

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

[0095] 여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 적어도 5 퍼센트를 사용하여 결정되고, 중합체의 5 퍼센트 미만이 확인 가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우에 CRYSTAF 온도는 30°C이다.

[0096] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (C) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축-성형 필름으로 측정 시 300 퍼센트 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (퍼센트)를 갖는 것으로서 정의되고, 밀도 d (그램/세제곱 센티미터)를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 가교된 상을 실질적으로 함유하지 않는 경우에 하기 관계를 만족한다:

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

[0097] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (D) TREF를 사용하여 분별하는 경우에 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자량 분획을 갖는 것으로서 정의되고, 분획이 동일한 온도 사이에서 용출되는 필적하는 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획보다 적어도 5 퍼센트 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 필적하는 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 것의 10 퍼센트 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다.

[0098] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (E) 25°C에서의 저장 탄성률 G'(25°C) 및 100°C에서

의 저장 탄성을 G'(100°C)를 갖는 것으로서 정의되며, 여기서 G'(25°C) 대 G'(100°C)의 비는 약 1:1 내지 약 9:1 범위이다.

[0102] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (F) TREF를 사용하여 분별하는 경우에 40°C 내지 130°C에서 용출되는 문자 분획을 갖는 것으로서 정의되고, 분획이 적어도 0.5 및 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3 초과의 문자량 분포 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0103] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 (G) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과의 문자량 분포 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>을 갖는 것으로서 정의된다.

[0104] 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체는 상기 제시된 특성 (A)-(G)의 임의의 조합을 가질 수 있다.

[0105] 적합한 공단량체의 비제한적 예는 3 내지 30개 탄소 원자의 직쇄/분지형 α-올레핀, 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센; 3 내지 30개 또는 3 내지 20개 탄소 원자의 시클로-올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헵텐, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센 및 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로나프탈렌; 디- 및 폴리올레핀, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔 및 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔; 및 3-페닐프로펜, 4-페닐프로펜, 1,2-디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜을 포함한다.

[0106] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 공중합체 내의 공단량체는 프로필렌, 부텐, 헥센 및 옥텐으로부터 선택된다.

[0107] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 혼성중합체는 스티렌을 배제한다.

[0108] 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 혼성중합체는 에틸렌/옥텐 다중-블록 공중합체이다.

[0109] 한 실시양태에서, 에틸렌/옥텐 다중-블록 공중합체의 연질 분절은 옥텐으로부터 유래된 단위 5 mol%, 7 mol%, 또는 9 mol%, 또는 11 mol%, 또는 13 mol%, 또는 15 mol% 내지 18 mol% 내지 20 mol%를 포함한다. 에틸렌/옥텐 다중-블록 공중합체는 0.866 g/cc 내지 0.887 g/cc의 밀도를 갖는다. 에틸렌/옥텐 다중-블록 공중합체는 0.5 g/10분 또는 5.0 g/10분 또는 10.0 g/10분 또는 15 g/10분 내지 20 g/10분 또는 25 g/10분 또는 30 g/10분의 용융 지수 (MI)를 갖는다.

[0110] 한 실시양태에서, 물품은 또한 코팅 물질의 층을 포함한다. 코팅 물질은 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 층에 적용된다. 코팅 물질은 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 층과 접촉 및 접착되며, 이에 의해 기판 표면에 접착되고, 3성분 구조: 기판 표면/저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체/코팅 물질 (최외각 층)을 형성한다. 코팅 물질을 적용하는 비제한적 기술은 분무 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 브러시 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅 및 이들의 조합을 포함한다.

[0111] 한 실시양태에서, 코팅 물질의 층은 올레핀-기재 중합체, 예컨대 OBC로부터 형성된 기판의 표면에 접착된 저점도 말레산 무수물 그라프트된 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 층 상에 존재한다.

[0112] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물을 코팅 물질과 혼합하여 혼합물을 형성한다. 후속적으로 이 혼합물을 상기 개시된 적용 기술 중 임의의 것에 의해 기판 표면에 적용하여 기판을 코팅한다. 코팅 물질이 건조될 때, 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체가 코팅 물질을 기판 표면에 접착시키며 코팅 물질, 저점도 에틸렌/α-올레핀 공중합체 및 기판 표면이 3성분 구조 (또는 층 구조)를 형성한다.

[0113] 한 실시양태에서, 코팅 물질은 페인트이다. 페인트는 용매, 결합제, 안료 및 임의적인 첨가제를 포함한다. 코팅 물질을 위한 용매의 비제한적 예는 툴루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 물을 포함한다. 안료는 무기 물질, 예컨대 이산화티타늄 (루틸), 운모 플레이크, 산화철, 실리카, 알루미늄 등을 포함할 수 있다.

[0114] 코팅 물질을 위한 결합제의 비제한적 예는 아크릴 중합체, 알키드 수지, 셀룰로스 기재 물질, 예컨대 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 멜라민 수지, 카르바메이트 수지, 폴리에스테르 수지, 비닐 아세테이트 수지, 우레탄 수지 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 코팅 물질을 위한 첨가제의 비제한적 예는 촉매, 중점제, 안정화제, 유화제, 텍스쳐라이저, 접착 촉진제, UV 안정화제, 소광제 (광택제거제), 살생물제, 폴리올, 알콜 및 이들의 임

의의 조합을 포함한다.

[0115] 한 실시양태에서, 코팅 물질은 접착제 조성물, 예컨대 글루이다.

[0116] 본 발명의 물품은 2개 이상의 본원에 개시된 실시양태를 포함할 수 있다.

[0117] 정의

[0118] 반대로 언급되거나, 문맥상 내포되거나 또는 관련 기술분야에서의 통상의 것이 아닌 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 기준으로 통용되는 것이다.

[0119] 본원에 사용된 용어 "조성물"은 조성물을 포함하는 물질의 혼합물, 뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.

[0120] 용어 "포함하는", "비롯한", "갖는" 및 이들의 파생어는 임의의 추가의 성분 또는 절차의 존재를 배제하지 않는다. 용어 "필수적으로 이루어진"은 작업성에 필수적인 것을 제외한 임의의 다른 성분 또는 절차를 배제한다. 용어 "이루어진"은 구체적으로 언급되지 않은 임의의 성분 또는 절차는 배제한다.

[0121] 본원에 사용된 용어 "에틸렌-기재 중합체"는, 중합된 형태로 다량의 (중합체의 중량 기준) 에틸렌 단량체를 포함하고 1종 이상의 공단량체를 임의로 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.

[0122] 본원에 사용된 용어 "에틸렌/ α-올레핀 혼성중합체"는, 중합된 형태로 다량의 (혼성중합체의 중량 기준) 에틸렌 단량체를 포함하고 적어도 1종의 α-올레핀을 포함하는 혼성중합체를 지칭한다.

[0123] 본원에 사용된 용어 "에틸렌/ α-올레핀 공중합체"는, 중합된 형태로 다량의 (공중합체의 중량 기준) 에틸렌 단량체를 포함하고 α-올레핀을 포함하는, 오직 2종의 단량체 유형으로서의 공중합체를 지칭한다.

[0124] 본원에 사용된 용어 "혼성중합체"는 적어도 2종의 상이한 유형의 단량체에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 따라서, 일반적 용어 혼성중합체는 공중합체 (2종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용됨) 및 2종 초과의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.

[0125] 본원에 사용된 용어 "올레핀-기재 중합체"는, 중합된 형태로 다량의 (중합체의 중량 기준) 올레핀 단량체, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌을 포함하고 1종 이상의 공단량체를 임의로 포함할 수 있는 중합체를 지칭한다.

[0126] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 동일하거나 또는 상이한 유형인지에 관계 없이 중합성 단량체에 의해 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 따라서, 일반적 용어 중합체는 상기 정의된 바와 같은, 용어 단독중합체 (오직 1종 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 사용되며, 미량의 불순물이 중합체 구조 내에 혼입될 수 있다는 것을 이해해야 함) 및 용어 혼성중합체를 포함한다. 중합체는 미량의 촉매 잔류물, 및/또는 그의 중합 및/또는 단리와 연관된 다른 잔류물을 함유할 수 있다.

[0127] 시험 방법

[0128] 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정한다.

[0129] 시차 주사 열량측정법 (DSC)을 사용하여 폴리에틸렌 (PE) 기재 샘플 및 폴리프로필렌 (PP) 기재 샘플에서의 결정화도를 측정한다. 샘플 약 5 내지 8 밀리그램을 칭량하고, DSC 팬에 놓는다. 팬 위에 뚜껑을 크림핑하여 폐쇄 분위기를 확보한다. 샘플 팬을 DSC 셀에 놓은 다음, 대략 10°C/분의 속도로 PE의 경우 180°C (PP의 경우 230°C)의 온도로 가열한다. 이 온도에서 샘플을 3분 동안 유지한다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 속도로 PE의 경우 -60°C (PP의 경우 -40°C)로 냉각시키고, 이 온도에서 3분 동안 등온으로 유지한다. 다음에, 샘플을 완전한 용융 때까지 10°C/분의 속도로 가열한다 (제2 가열). 퍼센트 결정화도는, 제2 가열 곡선으로부터 결정된 용해 열 ( $H_f$ )을 PE의 경우 292 J/g (PP의 경우 165 J/g)의 이론상 용해 열로 나누고, 이 양에 100을 곱하여 계산한다 (예를 들어, PE의 경우 결정화 % =  $(H_f / 292 \text{ J/g}) \times 100$ 이고; PP의 경우 결정화 % =  $(H_f / 165 \text{ J/g}) \times 100$ 임).

[0130] 달리 언급되지 않는 한, 각각의 중합체의 융점(들) ( $T_m$ )은 상기 기재된 바와 같이 DSC로부터 얻은 제2 가열 곡선으로부터 결정한다 (피크  $T_m$ ). 결정화 온도 ( $T_c$ )는 제1 냉각 곡선으로부터 측정한다 (피크  $T_c$ ).

[0131] 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광분석법 (FTIR) 분석-말레산 무수물 함량

[0132] 말레산 무수물의 농도는 중합체 참조 피크 (폴리에틸렌의 경우에, 파수 2019  $\text{cm}^{-1}$ 에서 존재함)에 대한 파수 1791

$\text{cm}^{-1}$ 에서의 말레산 무수물의 피크 높이의 비에 의해 결정한다. 말레산 무수물 함량은 이 비에 적절한 보정 상수를 곱하여 계산한다. 말레산 그라프트된 폴리올레핀에 대해 사용되는 식 (폴리에틸렌에 대한 참조 피크 사용)은 하기 식 3에 나타낸 바와 같은 하기 형태를 갖는다.

$$\text{MAH (중량\%)} = A * \{[\text{FTIR 피크면적} @ 1791 \text{ cm-1}] / [\text{FTIR 피크면적} @ 2019 \text{ cm-1}] + B * [(\text{FTIR 피크면적} @ 1712 \text{ cm-1}) / (\text{FTIR 피크면적} @ 2019 \text{ cm-1})]\} \quad (\text{식 } 3)$$

[0133] 보정 상수 A는  $^{13}\text{C}$  NMR 표준물을 사용하여 결정할 수 있다. 실제 보정 상수는 기기 및 중합체에 따라 약간 상이 할 수 있다. 파수  $1712 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 제2 성분은 말레산의 존재를 설명하며, 이는 새로이 그라프트된 물질의 경우에는 무시할 만하다. 그러나, 시간이 경과함에 따라 말레산 무수물은 수분의 존재 하에 말레산으로 용이하게 전환된다. 표면적에 따라, 주위 조건 하에 단지 수일 내에 현저한 가수분해가 발생할 수 있다. 산은 파수  $1712 \text{ cm}^{-1}$ 에서 뚜렷한 피크를 갖는다. 식 3에서의 상수 B는 무수물 및 산 기 사이의 흡광 계수의 차이를 위한 보정이다.

[0135] 샘플 제조 절차는 가열된 프레스 내  $150\text{--}180^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 2개의 보호 필름 사이에서 두께가 전형적으로 0.05 내지 0.15 밀리미터인 프레싱을 제조함으로써 시작한다. 밀라(MYLAR) 및 테플론(TEFLON)은 샘플을 압반으로부터 보호하기에 적합한 보호 필름이다. 알루미늄 호일은 결코 사용해서는 안 된다 (말레산 무수물은 알루미늄과 반응함). 압반을 약 5분 동안 가압해야 한다 (~10 톤). 샘플을 실온으로 냉각되도록 하고, 적절한 샘플 홀더에 놓은 다음, FTIR에서 스캐닝한다. 배경 스캐닝을 각각의 샘플 스캐닝 전에 또는 필요 시 실행해야 한다. 시험의 정밀도는 우수하여, ± 5% 미만의 고유 변동성을 갖는다. 과도한 가수분해를 방지하기 위해 샘플을 건조제와 함께 저장해야 한다. 생성물 내의 수분 함량은 0.1 중량 퍼센트 정도로 높게 측정되었다. 그러나, 무수물의 산으로의 전환은 온도에 의해 가역적이지만, 완전한 전환에는 1주일까지 소요될 수 있다. 전환은 진공 오븐 내  $150^\circ\text{C}$ 에서 가장 잘 수행되며; 우수한 진공 (약 30 인치 Hg)이 요구된다. 진공이 적정량보다 적은 경우, 샘플은 산화되어, 대략  $1740 \text{ cm}^{-1}$ 에서 적외선 피크를 초래하는 경향이 있고, 이는 그라프트 수준에 대한 값이 너무 낮아지게 할 것이다. 말레산 무수물 및 산은 각각 약 1791 및  $1712 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크에 의해 나타내어진다.

#### 0136] 겔 투과 크로마토그래피

[0137] 에틸렌-기재 중합체에 대한 평균 분자량 및 분자량 분포는 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 래보러토리즈 모델 PL-220으로 이루어진 크로마토그래피 시스템으로 결정한다. 칼럼 및 캐러셀 구획을 에틸렌-기재 중합체의 경우  $140^\circ\text{C}$ 에서 작동시킨다. 칼럼은 3개의 폴리머 래보러토리즈 10-마이크로미터 혼합-B 칼럼이다. 용매는 1,2,4 트리클로로벤젠이다. 샘플을 용매 "50 밀리리터" 중 "중합체 0.1 그램"의 농도로 제조한다. 샘플을 제조하기 위해 사용되는 용매는 부틸화 히드록시톨루엔(BHT) 200 ppm을 함유한다. 2시간 동안  $160^\circ\text{C}$ 에서 약하게 교반함으로써 샘플을 제조한다. 주입 부피는 "100 마이크로리터"이고, 유량은 1.0 밀리리터/분이다. 폴리머 래보러토리즈 (UK)로부터 구입한 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 사용하여 GPC 칼럼 세트의 보정을 수행한다. 하기 식을 사용하여 폴리스티렌 표준물 피크 분자량을 폴리에틸렌 분자량으로 전환시킨다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같음):

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = A \times (M_{\text{폴리스티렌}})^B$$

[0139] 여기서, M은 분자량이고, A는 0.4315의 값을 갖고, B는 1.0이다.

[0140] 폴리에틸렌 등가 분자량 계산은 비스코텍 트리섹(VISCOTEK TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행한다. 폴리프로필렌-기재 중합체에 대한 분자량은 ASTM D6474.9714-1에 따라 마크-후윙크(Mark-Houwink) 비를 사용하여 결정할 수 있다 (여기서, 폴리스티렌의 경우,  $a = 0.702$  및  $\log K = -3.9$ 이고, 폴리프로필렌의 경우,  $a = 0.725$  및  $\log K = -3.721$ 임). 폴리프로필렌-기재 샘플의 경우에는, 칼럼 및 캐러셀 구획을  $160^\circ\text{C}$ 에서 작동시킨다.

#### 0141] 용융 점도

[0142] 용융 점도는 브룩필드 디지털 점도계 (모델 DV-III, 버전 3) 및 일회용 알루미늄 샘플 챔버를 사용하여 ASTM D 3236 ( $350^\circ\text{F}$ )에 따라 측정한다. 사용되는 스펀들은 일반적으로 10 내지 100,000 센티포아즈 범위의 점도를 측

정하기에 적합한 SC-31 고온-용융 스판들이다. 샘플을 챔버에 붓고, 이를 다시 브룩필드 써모셀(Thermose1)에 삽입하고, 적소에 고정시킨다. 샘플 챔버는, 스판들이 삽입되고 회전할 때 챔버가 돌아가지 않도록 보장하기 위해 브룩필드 써모셀의 하부에 맞는 노치를 하부 상에 갖는다. 용융된 샘플이 샘플 챔버의 상부 아래 약 1 인치에 위치할 때까지 샘플 (대략 8-10 그램의 수지)을 요구되는 온도로 가열한다. 점도계 장치를 하강시키고, 스판들을 샘플 챔버에 담근다. 점도계 상의 브래킷이 써모셀 상에 정렬될 때까지 하강을 계속한다. 점도계를 켜고, 점도계의 rpm 출력을 기준으로 총 토크 용량의 40 내지 60 퍼센트 범위에서 판독되는 토크를 유발하는 전단 속도로 작동하도록 설정한다. 판독을 약 15분 동안 매분마다 수행하거나 또는 값이 안정화될 때 (이는 최종 판독이 기록되는 시점임)까지 수행한다.

#### [0143] 용융 지수

에틸렌-기재 중합체의 용융 지수 ( $I_2$  또는 MI)는 ASTM D-1238, 조건  $190^{\circ}\text{C}/2.16 \text{ kg}$ 에 따라 측정한다. 높은  $I_2$  중합체 ( $200 \text{ g/mol}$  이상의  $I_2$ )의 경우에, 용융 지수는 바람직하게는 미국 특허 번호 6,335,410; 6,054,544; 6,723,810에 기재된 바와 같이 브룩필드 점도로부터 계산한다.  $I_2(190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}) = 3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.31851$  (여기서,  $\eta = 350^{\circ}\text{F}$  ( $176.67^{\circ}\text{C}$ )에서의 용융 점도 (cP)).

#### [0145] 용액 점도

용액 복합체의 브룩필드 점도는 3번 스판들이 구비된 브룩필드 디지털 점도계 (모델 DV-C)를 사용하여 측정한다. 150 ml 샘플을 일회용 플라스틱 비커에 붓는다. 점도계 장치를 하강시키고, 스판들을 샘플에 담근다. 상부의 표시된 선이 샘플에 침지될 때까지 하강을 계속한다. 점도계를 30 rpm의 로터 속도로 켜고, 값이 안정해진 후에 점도를 기록한다.

[0147] 인장 전단 응력 ( $\sigma$ , 단위: 메가파스칼 (MPa))을 하기 식:  $\sigma = F_m/S$  (여기서, S는 접착된 부분의 면적 (단위:  $\text{mm}^2$ )에 의해 계산한다.

[0148] 이제, 본 개시내용의 일부 실시양태를 하기 실시예에서 상세히 설명할 것이다.

#### [0149] 실시예

##### [0150] 1. 물질

[0151] 본 발명의 실시예 및 비교 샘플을 위한 물질은 하기 표 1에 제공한다.

##### [0152] <표 1> 실험 접착제 (HMA) 제조에 사용된 중합체

중합체	구조	$I_2^*$	용융 점도 ( $177^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ $^{\circ}\text{C}$	$T_g$ $^{\circ}\text{C}$	밀도 (g/cc)	MAH (중량%)
1 <sup>b</sup>	저점도 MAH-g-에틸렌/옥텐 랜덤 공중합체	660	13.0	68.0	-58.0	0.870	1.1

a) GPC 결과.

b) MAH-g-균질하게 분지된 에틸렌/옥텐 공중합체.

\*  $I_2$ --용융 지수는 하기 식 (미국 특허 6,335,410 참조):  $I_2(190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}) = 3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.31851$  (여기서,  $\eta = 350^{\circ}\text{F}$ 에서의 용융 점도 (cP))으로부터 계산함.

#### [0153]

#### [0154] 2. 중합체 1

[0155]

중합체 1은 하기 기재된 절차에 따라 제조하였다.

6.0 내지 17.0 Pa-s의 용융 점도 범위를 갖는 저점도 에틸렌/옥텐  
공중합체. 공청 1000 MI, 0.87 g/cc.

말레산 무수물 (MAH - 데구사(DeGussa) DHBP 또는 등가물)  
히드로브라이트(Hydrobrrite) 380 - 필요에 따라 페옥시드를 회석하기  
위한 수소처리된 파라핀계 오일. (1:1 비의 페옥시드:오일).

루페록스(Luperox) 101 - 2,5-비스(tert-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산  
(290.44 g/mol).

배럴, 기어 펌프 및 다이 온도 설정:

공급 배럴 - 냉각 (49°C)

배럴 # 3: 120°C, 주입 포트 3a에서 말레산 주입 및 포트 4a에서  
페옥시드 주입

배럴 # 4 - 11: 235°C

이송 라인 및 기어 펌프: 150°C

다이: 204°C

스크류 속도 386 rpm

MAH 16.25 lb/hr

MAH 공급% 1.55%

"1:1 오일:POX" 3.6 lb/hr

"1:1 오일:POX" 공급% 0.34%

순수한 POX 공급 0.17%

진공 압력 20 cm Hg

[0156]

[0157]

중합체 1은 "92 mm" 동시-회전 이축 스크류 압출기 (TSE) 상에서 제조하였다. 그 과정은 하기 단계: (a) TSE를 선택된 배럴 온도 프로파일에서 실행되도록 설정하고, 스크류 속도를 원하는 RPM으로 설정하는 단계; (b) 중합체 펠릿을 열중량측정에 의해 제어되는 오거(auger) 공급기에 의해 원하는 중합체 공급 속도로 압출기의 압출기 호퍼 내로 공급하는 단계; (c) 용융된 MAH를 배럴 내로 주입하는 단계; (d) 페옥시드를 1:1 미네랄 오일 용액을 사용하여 목표 공급 속도로 첨가하고, MAH로부터 하류에 있는 배럴 내로 주입하는 단계; (e) 혼련 블록으로 반응성 성분을 분배시키고, 중합체 용융물을 기계적 에너지 소산을 통해 가열하고, 페옥시드 개시제의 열 분해 후에 반응이 일어나는 단계; (f) 휘발성 미반응 성분 및 부산물을 진공 포트에서 제거하는 단계; (g) 용융물을 최종 배럴 구역에서 냉각시키고, 기어 펌프에 공급하는 단계; (h) 기어 펌프는 다이에 공급하고, 이로부터 용융물이 수중 펠릿화기로 이동되는 단계로 요약된다. 충분한 길이의 펠릿 슬러리 냉각 라인을 사용하여 60초 초과의 체류 시간을 달성함으로써 펠릿을 25°C 미만으로 냉각시켰다. 펠릿화된 생성물을 건조시키고, 수집하였다.

[0158]

3. RED 계산

[0159]

실험 절차

[0160]

중합체 1에 대한 초기 한센 용해도 구 (HSS)의 결정.

[0161]

본 결정에서는 중합체 (중합체 1)의 용해도를 다양한 극성 및 수소 결합 특성을 갖는 18종의 용매 중에서 평가하는 것이 요구된다. 사용되는 용매의 목록은 표 A에 하기 주어진다.

[0162]

<표 A>

[0163] 중합체 1에 대한 초기 HSS의 결정에 사용되는 용매

화학 명칭	상표명 또는 대안적 명칭
아세토니트릴	아세토니트릴
에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르	부틸 셀로솔브(CELLOSOLVE)™ 글리콜 에테르
디부틸 에테르	디부틸 에테르
디메틸 포름아미드	디메틸 포름아미드
디메틸 술폴시드	디메틸 술폴시드
메탄올	메탄올
2-부타논	메틸 에틸 케톤
4-메틸-2-펜타논	메틸 이소부틸 케톤
n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트
n-헵탄	n-헵탄
1-프로판올	n-프로필 알콜
o-디클로로벤젠	1,2-디클로로벤젠
테트라클로로에틸렌	페클로로에틸렌
1,2-프로판디올	프로필렌 글리콜
테트라하드로푸란	테트라하드로푸란
톨루엔	메틸벤젠
프로필렌 카르보네이트	프로필렌 카르보네이트
물	물

[0164]

[0165] 0.5g의 중합체 비드를 5-드램 바이알 내에 청량해 넣어 샘플을 제조하였다. 제1 시험 용매 (5.0 ml)를 피펫으로 바이알 내에 첨가한 다음, 바이알을 폴리에틸렌-라이닝된 뚜껑으로 캡핑하고, 로딩한 용매를 표지하였다. 나머지 17종의 시험 용매로 이 절차를 반복하였다. 바이알 중 최종 중합체 농도는 10% (중량/부피 관계)였다. 바이알을 25°C에서 낮은 세팅으로 에버바하(Eberbach) 진탕기에 놓았다. 24시간 후에, 샘플을 진탕기로부터 제거하고, 30분 동안 정치되도록 한 후에, 이들을 표 B에 나타낸 기준에 따라 1 내지 6의 척도로 시각적으로 등급을 매겼다.

[0166]

<표 B>

[0167]

용해도 등급

등급	등급 기재	등급의 설명
1	완전 가용성임	가시적 중합체 입자가 없음
2	거의 가용성임	오직 소량의 중합체 입자만 남음
3	강력하게 팽윤됨	중합체 비드는 그 크기가 팽윤되고/거나 보다 작은 팽윤 입자로 파괴됨
4	팽윤됨	중합체 비드의 크기가 유의하게 팽윤됨
5	약간 팽윤됨	중합체 비드는 약간의 팽윤을 나타냄
6	불용성임	중합체 비드는 변하지 않음

[0168]

[0169] 이어서, 점수 등급을 컴퓨터 프로그램에 입력하여 해당 중합체에 대한 HSP (한센 용해도 파라미터) 및 R (반경) 값을 획득하였고, 보고 값이 생성되었다. 이 보고 값은 해당 중합체에 대해 계산된 최종 파라미터 및 R 값을 열거한다. 또한, 이 보고 값은 평가에 사용된 용매, 이들의 HSP 값 (데이터베이스에 저장된 바와 같음), 시각적 관찰의 등급 및 이들의 해당 중합체와의 RED (상대 에너지 차이) 값을 열거한다.

[0170]

하기 표 C는 중합체 1 및 표 A의 18종의 용매를 함유하는 조성물에 대한 RED 값 및 HSP 파라미터를 제공한다.

[0171]

<표 C>

[0172] 중합체 1을 함유하는 조성물에 대한 RED 값 및 HSP 파라미터

[0173]

결과

실행 명칭: HSP 및 R 값의 결정

수지: 중합체 1  
파팅 합수: 24.75 (구형)

	<u>초기 파라미터</u>	<u>최종 파라미터</u>	
한센 분산 파라미터:	17.55	17.27	✓ (J/cc)
한센 극성 파라미터:	9.00	6.82	✓ (J/cc)
한센 수소 결합 파라미터:	11.65	0.71	✓ (J/cc)
용해도 구 반경:	8.52	6.12	✓ (J/cc)

용매 상세사항:

용매 명칭	한센 분산 파라미터 (✓( J/cc))	한센 극성 파라미터 (✓( J/cc))	한센 수소 결합 파라미터 (✓( J/cc))	용해도 카테고리	R.E.D
아세토니트릴	15.30	18.00	6.10	5	2.13
부틸 셀로솔브 글리콜	16.00	7.60	12.30	6	1.94
에테르 용매					
디부틸 에테르	15.30	3.40	3.30	3	0.95
디메틸 포름아이드	17.40	13.70	11.30	6	2.06
디메틸 슬黠시드	18.40	16.40	10.20	6	2.23
메틸 알콜	15.10	12.30	22.30	6	3.71
메틸 에틸 캐톤	16.00	9.00	5.10	5	0.90
메틸 이소부틸 캐톤	15.30	6.10	4.10	5	0.86
N-부틸 아세테이트	15.80	3.70	6.30	6	1.15
N-헵тан	15.30	0.00	0.00	3	1.29
N-프로필 알콜	16.00	6.80	17.40	6	2.76
O-디클로로벤젠	19.20	6.30	3.30	2	0.76
페클로로에틸렌	18.30	5.70	0.00	1	0.40
프로필렌 카르보네이트	20.00	18.00	4.10	6	2.11
프로필렌 글리콜	16.80	9.40	23.30	6	3.72
테트라히드로푸란	16.80	5.70	8.00	3	1.22
톨루엔	18.00	1.40	2.00	3	0.94
물 (유기물을 물 중에 희석하기 위한 것)	19.50	17.80	17.60	6	3.37

[0174]

잠재적 용매에 대한 데이터베이스 스크리닝

[0175]

중합체 1을 특성화한 후에, HSP 및 R 값을 중합체 데이터베이스에 입력하고, 데이터베이스 내 용매에 대해 RED 조사를 수행하였다. RED를 최대 값 1.05에 고정시키고, 용매 비점을 100°C 내지 170°C에서 달라지도록 하고, 방향족 및 할로겐화 용매는 조사로부터 배제하였다. 하기 보고 값을 획득하였다.

[0177]

하기 표 D는 중합체 1 및 몇몇 다양한 용매를 함유하는 조성물에 대한 RED 값 및 HSP 파라미터를 제공한다.

[0178]

&lt;표 D&gt;

[0179]

중합체 1을 함유하는 조성물에 대한 추가의 RED 값 및 HSP 파라미터

[0180]

상대 에너지 거리 (R.E.D.) 상세사항

[0181]

## (작업 영역 물질 목록 기준)

수지 상세사항:		24종의 용매를 반화하는 조사 기준:			
	수지 명칭: 중합체 1	< 1.05 의 RED 값을 갖는 24 종의 용매			
한센 분산 파라미터:	17.27 $\sqrt{\text{J/cc}}$				
한센 극성 파라미터:	6.82 $\sqrt{\text{J/cc}}$				
한센 수소 결합 파라미터:	0.71 $\sqrt{\text{J/cc}}$				
용해도 구 반경:	6.1 $\sqrt{\text{J/cc}}$				
용매 명칭	상대 에너지 거리	한센 분산 파라미터 ( $\sqrt{\text{J/cc}}$ )	한센 극성 파라미터 ( $\sqrt{\text{J/cc}}$ )	한센 수소 결합 파라미터 ( $\sqrt{\text{J/cc}}$ )	비점 °C
1,1-디메틸시클로헥산	0.92	16.30	1.80	2.30	118.0
1,2-디메틸시클로헥산	1.00	16.50	1.30	2.80	124.0
1,3-디메틸시클로헥산	0.85	16.80	3.20	4.30	121.0
1,4-디메틸시클로헥산	0.85	16.80	2.70	3.70	120.0
2-에톡시 메틸 랙테이트	1.00	15.80	6.20	6.00	130.2
4-메틸시클로헥센	0.96	16.90	2.10	4.10	102.0
아세탈 (1,1-디에톡시에탄)	1.04	15.20	5.40	5.30	103.6
시클로프로필 메틸 캐본	0.95	17.00	11.10	4.60	112.7
디부틸 에 테르	0.95	15.30	3.40	3.30	139.9
디에틸 캐본	0.82	15.80	7.60	4.70	102.0
디아소부틸 캐본	0.86	16.00	3.70	4.10	142.1
디펜엔 (파모넨)	0.94	16.70	2.30	4.10	170.0
디프로필 캐본	0.86	15.80	5.70	4.90	145.0
에틸 부틸 캐본	0.72	16.20	5.00	4.10	145.0
에틸시클로헥산	1.03	16.50	1.00	2.50	130.0
이소프로필시클로펜坦	0.95	16.40	1.50	2.10	126.7
에시털 옥시드 (4-메틸-3-펜텐-2-온)	0.94	16.40	6.10	6.10	129.7
메틸 이소부틸 캐본	0.86	15.30	6.10	4.10	116.0
메틸 N-프로필 캐본	0.79	16.00	7.60	4.70	102.3
메틸시클로헥산	1.03	16.70	1.00	2.70	100.9
N-프로필 프로피오네이트	0.98	15.70	5.80	5.70	122.5
프로필시클로펜坦	0.95	16.40	1.50	2.10	131.0

[0182]

[0183]

## 4. 잠재적 용매의 평가

[0184]

상기 목록으로부터의 2종의 용매, 즉 에틸시클로헥산 및 d-리모넨을 10% w/v 농도의 중합체 1과의 상용성에 대해 평가하였다. 중합체/용매 혼합물을 앞서 기재된 바와 같이 5-드램 바이알에서 제조하고, 히트 건으로 약하게 가열하여 중합체 비드가 용융되도록 하였다. 이 과정 동안, 투명한 용액이 관찰될 때까지 바이알을 내용물이 혼합되도록 한 번에 약 15초 동안 볼텍스 막서 상에 간헐적으로 위치시켰다. 바이알을 실험실 작업대 상에서 밤새 정치되도록 하였다. 24시간 후에도 여전히 투명한 균질 용액이 각각의 바이알에 존재하였으며, 이는 우수한 상용성을 입증한다.

[0185]

에틸 시클로헥산 및 중합체가 1.03의 RED를 갖고, 용액을 형성하기 때문에, 결과적으로 동일하거나 또는 보다 낮은 RED를 갖는 표 내 다른 용매 역시 중합체를 용해시킬 것이다 (예를 들어, d-리모넨은 중합체를 용해시키고, RED는 0.94임).

[0186]

A. 바람직한 용매는 표 E 및 F에 나타낸다.

[0187]

표 E 및 F는 다수의 바람직한 용매 및 각각에서의 중합체 1의 용해도를 열거한다.

[0188]

<표 E>

[0189]

10 중량%의 중합체 1의 용해도

용매	1 분 후	1 시간 후	12 시간 후	3 일 후
시스/트랜스-1,3-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액
시스-1,4-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액
메틸시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액
시스/트랜스-1,2-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액	투명한 용액

[0190]

<표 F>

[0192] 5 중량%의 중합체 1의 용해도

용매	1시간 후	12시간 후
시스/트랜스-1,3-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액
시스-1,4-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액
메틸시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액
시스/트랜스-1,2-디메틸 시클로헥산	투명한 용액	투명한 용액

[0193]

[0194] 중합체 1의 용해도를 증가시키기 위해 에틸 시클로헥산을 덜 바람직한 다른 용매와 함께 사용할 수 있다. 예를 들어, 표 G를 참조한다.

[0195] &lt;표 G&gt;

[0196] 5 중량%의 용매 블렌드 중에서의 중합체 1의 용해도

용매	1시간 후	3일 후
80% 에틸 시클로헥산 20% 시클로프로필 메틸 캐톤	투명한 용액	투명한 용액
80% 에틸 시클로헥산 20% 4-펜타논	투명한 용액	투명한 용액
80% 에틸 시클로헥산 20% 3-펜타논	투명한 용액	투명한 용액
80% 에틸 시클로헥산 20% 아세탈	투명한 용액	투명한 용액

[0197]

[0198] 본 발명의 실시예 1 (IE1)

[0199] 에틸시클로헥산 (90g), 및 13 Pa · S의 용융 점도, 660 g/10분의 용융 지수 및 0.87 g/ml의 밀도를 갖는 저점도 MAH-g-에틸렌/옥텐 공중합체 (10g의 중합체 1)를 비커에서 함께 혼합하고, 약 10분 동안 자기 교반하면서 90°C로 가열하여 펠릿을 완전히 용해시키고, 균질 용액을 형성하였다. 수득한 용액을 실온으로 냉각시킨 후에도 이는 액체 형태로 남아있었다. 상기 용액은 실험실 시험 데이터 및 시각적 검사에 따르면 30일 (또는 보다 장기간) 동안 안정한 채로 남아있었다.

[0200] 비교 샘플 1 (CS1)

[0201] 디메틸 포름아미드 (90g), 및 13 Pa · S의 용융 점도, 660 g/10분의 용융 지수 및 0.87 g/ml의 밀도를 갖는 저점도 MAH-g-에틸렌/옥텐 공중합체 (10g의 중합체 1)를 비커에서 함께 혼합하고, 30분 동안 자기 교반하면서 90°C로 가열하였다. 펠릿은 용융되어 함께 점착되었다. 펠릿을 균질 용액이 수득되도록 용해시킬 수 없었다 (이는 바람직하지 않음).

[0202] 비교 샘플 2 (CS2)

[0203] 에틸 시클로헥산 (90g), 및 0.3 g/10분의 용융 지수 및 0.87 g/ml의 밀도를 갖는 에틸렌/옥텐 공중합체 그라프트된 말레산 무수물 (10g)을 비커에서 함께 혼합하고, 30분 동안 자기 교반하면서 90°C로 가열하였다. CS2의 에틸렌/옥텐 공중합체 그라프트된 말레산 무수물은 본 개시내용에 정의된 바와 같은 저점도 관능화 에틸렌/α-올레핀 공중합체가 아니다. 오히려, CS2의 에틸렌/옥텐 공중합체 그라프트된 말레산 무수물은 1620 Pa-s의 용융 점도를 갖는다. 펠릿은 용융되어 비커의 하부에 점착되었다. 펠릿을 균질 용액이 수득되도록 용해시킬 수 없었다 (이는 바람직하지 않음).

[0204] 상기 언급된 IE1을 사용하여, 각각 폴리프로필렌/OBC 블렌드로부터 형성된 기판인 2개의 직사각형 기판의 접합 강도를 개선하였다. 각각의 기판은 1 cm의 폭을 갖는다. 먼저 각각의 기판을 아세톤으로 수동으로 세정하였다. 이어서, 기판을 수 분 동안 흡 후드에 방치하여 아세톤을 제거하였다. IE1에서 제조된 프라이머

조성물을 70°C로 가열한 후에, 이를 박막으로서 기판 표면에 적용하였다. 프라이머 조성물을 기판 표면 상에 수동으로 브러싱하였다. 프라이머가 건조된 후에, 2-액형 접착제(록타이트(LOCTITE) 3038)를 프라이머 처리된 표면(도 1에 "프라이머"로서 표시됨) 상에 적용하였다. 다음에, 2개의 직사각형 기판을 가압하고, 약 1~2 cm<sup>2</sup>의 면적이 중첩되도록 함께 접착시켰다.

[0205] 도 1에서, 대조군은 록타이트 3038(접착제 단독)이다.

[0206] 박리 강도 시험

[0207] 접착된 시편을 실온에서 적어도 24시간 동안 조건화시킨 후에, 박리 강도를 시험하였다. 박리 강도는 인스트론(INSTRON) 5566 기계 상에서 시험하였다. 최대 인장력( $F_m$ , 단위: N)을 기록하고, 인장 전단 응력( $\sigma$ , 단위: MPa)을 하기 식:  $\sigma = F_m/S$ (여기서, S는 접착된 부분의 면적(단위: mm<sup>2</sup>)임)에 의해 계산하였다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 프라이머 처리된 표면에 대한 인장 전단 응력은 접착제 단독으로 처리한 표면에 대한 인장 전단 응력보다 크다. 도 1은 IE1 프라이머 조성물을 폴리프로필렌/OBC 기판에 적용한 후에 접합 강도가 유의하게 개선되었음을 입증한다.

[0208] 본 개시내용은 본원에 함유된 실시양태 및 예시에 제한되지 않으며, 하기 청구범위 내에 속하는 실시양태의 일부 및 다양한 실시양태들의 조합을 비롯하여 이러한 실시양태의 변형된 형태를 포함하는 것으로 구체적으로 의도된다.

## 도면

### 도면1

