



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일  
(11) 등록번호 10-1399699  
(24) 등록일자 2014년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 23/00 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)  
C08F 297/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7021234  
(22) 출원일자(국제) 2006년03월15일  
심사청구일자 2011년03월15일  
(85) 번역문제출일자 2007년09월14일  
(65) 공개번호 10-2008-0006541  
(43) 공개일자 2008년01월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/009591  
(87) 국제공개번호 WO 2006/102016  
국제공개일자 2006년09월28일  
(30) 우선권주장  
60/718,184 2005년09월16일 미국(US)  
PCT/US2005/008917 2005년03월17일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004204057 A\*  
US04762890 A  
US04927888 A  
US04950541 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
해리스, 윌리엄, 제이.  
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 플럼 씨클 216  
위버, 존, 디.  
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 앤추사 스트리트 122  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 6 항

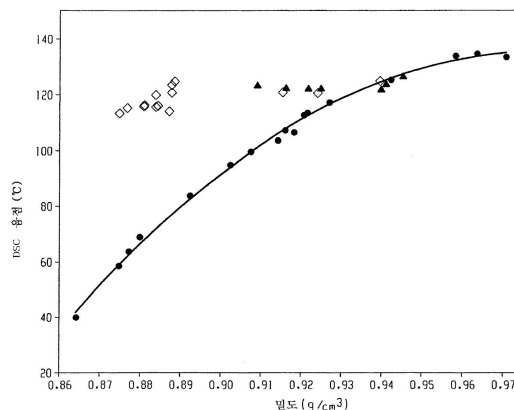
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 관능화된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 조성물

(57) 요약

본 발명은, 1종 이상의 단량체 또는 단량체의 혼합물, 예컨대 에틸렌 및 1종 이상의 공단량체를 중합하여 특이한 물성을 갖는 혼성중합체 생성물을 형성함으로써 제조된, 베이스 올레핀 혼성중합체로부터 유도된 관능화된 혼성중합체에 관한 것이다. 관능화된 올레핀 혼성중합체는 2개 이상의 상이한 자리 또는 세그먼트 (블록)을 함유하여 특이한 가공성 및 물성을 갖는다.

대표도



(72) 발명자

**월터, 브라이언, 더블유.**

미국 77531 텍사스주 클루트 윌리엄스버그 309

**한, 스티븐, 에프.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈마리 레인 313

**청, 윤와, 윌슨**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 로즈마리 레인 104

**굽타, 판카즈, 피.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 아파트먼트 203  
레이크 로드110

**호, 토이, 에이치.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 오키드 코트 54

**레이첵, 케네쓰, 엔.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 허니서클 스트리트 115

**알바크, 셀림**

미국 77584 텍사스주 펄랜드 스타리트 베이 스트리트 11316

**카르잘라, 테레사, 피.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 만데빌라 코트 56

**로젠블랫, 벤자민, 로만**

미국 08502 뉴저지주 벨 미드 테거트 드라이브 2005

**리키, 신시아, 엘.**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 카네이션 스트리트 315

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하며,

상기 관능화된 올레핀 혼성중합체는, 50 mol% 이상의 에틸렌을 포함하고, 1.7 내지 3.5의  $M_w/M_n$ , 하나 이상의 융점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도), 및 밀도 ( $d^*$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )를 가지며 이들 변수의 수치가 하기와 같은 관계식

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

에 상응하는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 블록 혼성중합체로부터 형성된 것이고, 상기 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 블록 혼성중합체는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 라디칼 그래프트성 불포화 화합물로 관능화되는 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 라디칼 그래프트성 불포화 화합물은 메타크릴산, 아크릴산, 아크릴산의 디엘스-알더 부가생성물, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 트리알콕시실란 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디클로로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, 메타크릴옥시메틸트리알콕시실란 및 염화비닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 라디칼 그래프트성 불포화 화합물이 카르보닐-함유 화합물인 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 라디칼 그래프트성 불포화 화합물이 실란 화합물인 조성물.

### 청구항 5

1종 이상의 관능화된 멀티-블록 혼성중합체를 포함하는 조성물로서, 여기서 상기 혼성중합체가 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 멀티-블록 혼성중합체로부터 제조되고,

상기 멀티-블록 혼성중합체가 다분산 블록 수 분포 및 다분산 블록 크기 분포를 갖고,

상기 멀티-블록 혼성중합체가 공단량체 함량, 결정화도, 밀도, 융점 또는 유리 전이 온도가 상이한 2개 이상의 세그먼트 또는 블록을 포함하며,

상기 멀티-블록 혼성중합체가 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 라디칼 그래프트성 불포화 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 관능화되고,

상기 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 라디칼 그래프트성 불포화 화합물이 카르보닐-함유 화합물, 실란 화합물, 메타크릴산, 아크릴산, 아크릴산의 디엘스-알더 부가생성물, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 트리알콕시실란 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디클로로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, 메타크릴옥시메틸트리알콕시실란 및 염화비닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 블록 혼성중합체가 다분산 블록 수 분포 및 다분산 블록 크기 분포를 갖는 것인 조성물.

### 청구항 7

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**



삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 관능화된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 베이스 혼성중합체는, 1종 이상의 단량체 또는 단량체 혼합물, 예컨대 에틸렌과 1종 이상의 공단량체를 중합하여 특이한 물성, 예컨대 특이한 물성을 제공하는 2개 이상의 상이한 자리 또는 세그먼트 (블록)를 갖는 혼성중

합체를 형성함으로써 제조된다. 이러한 올레핀 혼성중합체는 전체가 본원에 참고로 도입된, 2005년 3월 17일에 출원한 PCT 출원 제2005/08917호에 기재되어 있다.

- [0003] 상기에 개시한 바와 같은 멀티-블록 혼성중합체의 발견에도 불구하고, 비혼화성 중합체 블렌드를 혼화하기 위한 혼화제로 적합하여 신규한 중합체 알로이 개발에 사용할 수 있는 올레핀 혼성중합체를 개발하는 것이 여전히 필요하다. 또한, 목적한 차별적 특성을 갖는 제품을 개발하는 데 사용하기 위한 올레핀 혼성중합체를 개발하는 것이 필요하다. 예를 들어, 얻어진 중합체 조성물의 가공성과 성능을 개선하고/거나 최종 중합체 생성물의 특성을 개선하고/거나 최종 생성물을 제조하는 데 있어서 비용 효율성을 개선하기 위해 각각 사용되는 배합용 또는 중합체 개질 배합물용 올레핀 혼성중합체를 개발하는 것이 필요하다. 점도, 내열성, 내충격성, 인성, 가요성, 인장 강도, 압축 영구변형률, 응력 완화율, 내크립성, 인열 강도, 내블로킹성, 고화 온도, 내마모성, 복원력, 오일 보유력, 안료 보유력 및 충전재 용량 특성 중 하나 이상이 개선된 신규한 수지를 제공하는, 엔지니어링 열가소성 수지와 폴리오레핀 개질용의 개선된 중합체가 필요하다. 상기 올레핀 혼성중합체가 경화 전에 또는 경화 중에 열경화성 시스템, 예컨대 에폭시드, 불포화 폴리에스테르 등과 블렌딩되어 특성, 예컨대 내충격성, 인성 및 가요성의 면에서 경화된 열경화성 수지의 성능을 개선시킬 수 있는 경우 유용하다.
- [0004] 또한, 코팅, 접착 및 층간 접착층(tie layer) 용도로 사용하기 위한 올레핀 혼성중합체를 개발하는 것이 필요하며, 여기서 이러한 폴리오레핀은 극성 및/또는 비극성 기재에 강한 접착력을 제공하며, 도장성 및/또는 인쇄성을 개선하고, 양호한 가요성을 제공하며, 광범위한 제공 온도에 대해 구조적 및 화학적 안정성을 제공한다. 기재로는 다른 폴리오레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 다른 엔지니어링 열가소성 수지, 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐, 폴리비닐 알콜, 셀룰로오즈, 유리 및 금속을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 상술한 요구 사항 및 기타 요구 사항 중 적어도 일부는 하기 본 발명에 의해 충족된다.
- [0005] 본 발명은 본원에 기재된 바와 같은 세그먼트 또는 멀티-블록 혼성중합체의 관능화된 유도체 및 이를 포함하는 조성물을 제공한다. 본 발명의 관능화된 혼성중합체는 종종 다양한 공정 분야에서 양호한 용융 유동 및 낮은 작동 온도를 위한 보다 낮은 점도를 나타낸다. 본 발명은 또한 공정 요소의 특이한 조합 및 최종 생성물에서 특이한 물성이 요구되는 분야에서 이들 관능화된 혼성중합체를 사용하는 방법에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은 이들 관능화된 혼성중합체로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 이들 관능화된 멀티-블록 혼성중합체 및 이를 함유하는 중합체 블렌드는 고품품, 예컨대 성형품, 필름, 시트 및 발포체의 제조에 사용될 수 있다. 이들 물품은 성형, 압출 또는 다른 방법으로 제조될 수 있다. 관능화된 혼성중합체는 접착제, 층간 접착층, 적층체, 중합체 블렌드 및 기타 최종 용도에 유용하다. 얻어진 생성물을 자동차 구성 요소, 예컨대 프로파일, 범퍼 및 트림부에 사용하거나, 포장재, 전기 케이블 절연체, 코팅제 및 기타 용도의 제조에 사용할 수 있다.
- [0006] 한 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서, 관능화된 올레핀 혼성중합체는, 하나 이상의 융점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도) 및 밀도 ( $d^*$ ) ( $g/cm^3$ )를 가지며 이들 변수의 수치가 하기와 같은 관계식
- [0007] 
$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$$
- [0008] 에 상응하는 올레핀 혼성중합체로부터 형성되고, 상기 혼성중합체는  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이다.
- [0009] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 관능화된 올레핀 혼성중합체는
- [0010] a)  $M_w/M_n$  1.7 내지 3.5,
- [0011] b) 방정식  $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 로 정의된  $y^*$  양을 초과하는 델타량 (최대 DSC 피크 - 최고 CRYSTAF 피크), 및
- [0012] c) 용융열 130 J/g 이하
- [0013] (여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 이용하여 측정하고, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30 °C이고,  $\Delta H$ 는 용융열의 수치 (J/g)임)
- [0014] 를 갖는 올레핀 혼성중합체로부터 형성된다.
- [0015] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 관

능화된 올레핀 혼성중합체는, 48 °C 초과 델타량 (최대 DSC 피크 (기준선으로부터 측정) - 최고 CRYSTAF 피크) 및 130 J/g 이상의 용융열을 갖는 올레핀 혼성중합체로부터 형성되고, 여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정되고, 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30 °C이다.

[0016] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 관능화된 올레핀 혼성중합체는, 하기 식에 따라 결정되는 바와 같이, 40 °C 내지 130 °C의 TREF 분획물 중 1종 이상의 공단량체의 mol%를 갖는 올레핀 혼성중합체로부터 형성된다.

[0017]  $y \geq \{-0.2013 (\text{TREF 용출 온도}) + 21.07\}$  (여기서, "y"는 40 °C 내지 130 °C에서의 TREF 분획물 중 공단량체의 몰%임)

[0018] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 멀티-블록 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서, 관능화된 멀티-블록 혼성중합체는 에틸렌과 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 멀티-블록 혼성중합체로부터 제조되고, 상기 멀티-블록 혼성중합체는 공단량체 함량, 결정화도, 밀도, 용점 또는 유리 전이 온도가 상이한 2종 이상의 세그먼트 또는 블록을 포함하며, 상기 멀티-블록 혼성중합체는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 불포화 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로 관능화된다.

[0019] 또다른 측면에서 본 발명은, 멀티-블록 혼성중합체를, 멀티-블록 혼성중합체 100 g 당 0.05 내지 10 부의 양으로 존재하는 1종 이상의 화합물, 및 멀티-블록 혼성중합체 100 g 당 0.01 mmol 내지 10 mmol의 라디칼을 발생시키는 1종 이상의 개시제와 반응시키는 것을 포함하는, 본 발명의 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0020] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서, 상기 관능화된 올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 혼성중합체로부터 형성되고, 상기 올레핀 혼성중합체는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합체 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 포함하며 (블록 혼성중합체), 상기 올레핀 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 가지고, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높은 공단량체 몰 함량을 가지며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록 혼성중합체와 동일한 공단량체를 갖고, 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가지며, 상기 올레핀 혼성중합체가 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 불포화 화합물로 관능화된다.

[0021] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하고, 여기서, 관능화된 올레핀 혼성중합체는 에틸렌과 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 혼성중합체로부터 형성되고, 상기 올레핀 혼성중합체는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 포함하며 (블록 혼성중합체), 상기 올레핀 혼성중합체는 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 (개별 분획물을 수집하고/거나 분리하지 않음) 피크 (분자 분획물만은 아님)를 갖고, 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 적외선 분광법에 의해 예측되는 평균 공단량체 함량이 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 동일한 용출 온도에서의 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크보다 높고, 여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록 혼성중합체와 동일한 공단량체를 포함하며, 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)이 블록 혼성중합체의 경우의 10 중량% 이내에 있고, 상기 올레핀 혼성중합체가 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 불포화 화합물로 관능화된다.

[0022] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 상기 관능화된 올레핀 혼성중합체는 에틸렌과 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 혼성중합체로부터 형성되고, 상기 올레핀 혼성중합체는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 포함하고 (블록 혼성중합체), 상기 올레핀 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별하는 경우에 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 공단량체 함량이 약 6 mol% 이상인 분획물은 약 100 °C 초과 용점을 갖고, 공단량체 함량이 약 3 mol% 내지 약 6 mol%인 분획물은 약 110 °C 이상의 DSC 용점을 가지며, 상기 올레핀 혼성중합체가 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 불포화 화합물로 관능화된다.

[0023] 또다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 상기 관능화된 올레핀 혼성중합체는 에틸렌과 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하는 올레핀 혼성중합

체로부터 형성되고, 상기 올레핀 혼성중합체는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합체 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 포함하며 (블록 혼성중합체), 상기 올레핀 혼성중합체는 TREF 증분을 사용하여 분별하는 경우에 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 갖고, 약 76 °C 이상의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획물은 방정식: 용융열 (J/gm)  $\leq$  (3.1718) (ATREF 용출 온도 °C) - 136.58에 대응하는 DSC로 측정된 용융 엔탈피 (용융열)를 갖고, 약 40 °C 내지 약 76 °C 미만의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획물은 방정식: 용융열 (J/gm)  $\leq$  (1.1312) (ATREF 용출 온도 °C) + 22.97에 대응하는 DSC로 측정된 용융 엔탈피 (용융열)를 가지며, 상기 올레핀 혼성중합체가 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 1종 이상의 불포화 화합물로 관능화된다.

[0024] 본 발명은 또한 상술한 관능화된 올레핀 혼성중합체의 가교된 유도체를 제공한다. 본 발명은 또한 본원에 기재된 모든 상기 조성물, 관능화된 혼성중합체 및 방법의 추가 실시양태 및 이들 실시양태의 2가지 이상의 조합을 제공한다. 본 발명은 또한 본원에 기재된 조성물을 포함하거나 이들로부터 형성된 1종 이상의 성분을 포함하는 물질 및 이들의 제조 방법을 추가로 제공한다.

## 발명의 상세한 설명

[0045] 일반적 정의

[0046] "중합체"는 동일한 유형이든 또는 상이한 유형이든 단량체를 중합하여 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 일반적 용어 "중합체"는, 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체" 및 "혼성중합체"를 포괄한다.

[0047] "혼성중합체"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 의미한다. 일반적 용어 "혼성중합체"는 용어 "공중합체" (2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨) 및 용어 "삼원공중합체" (3종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨)를 포함한다. 혼성중합체는 또한, 4종 이상의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 포괄한다.

[0048] 용어 "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체"는 일반적으로, 에틸렌과 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 물분율을 차지하며, 즉, 에틸렌은 전체 중합체의 약 50 mol% 이상으로 포함된다. 보다 바람직하게는, 에틸렌은 약 60 mol% 이상, 약 70 mol% 이상, 또는 약 80 mol% 이상으로 포함되며, 전체 중합체의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀인 하나 이상의 다른 공단량체를 포함한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 약 80 mol% 초과인 에틸렌 함량 및 전체 중합체의 약 10 내지 약 15 mol%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 mol%의 옥텐 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 저수율로 또는 소량으로 또는 화학 공정의 부산물로서 생성된 것을 포함하지 않는다. 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 1종 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 제조된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하고, 혼히는 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분으로 포함된다.

[0049] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 블록 혼성중합체, 바람직하게는 멀티블록 혼성중합체 또는 공중합체이다. 용어 "혼성중합체" 및 "공중합체"는 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.

[0050]  $(AB)_n$

[0051] 식 중, n은 1 이상, 바람직하게는 1 초과인 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그 이상을 나타내고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내며, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지형 또는 실질적으로 별형 방식이 아니라 실질적으로 선형 방식으로 연결된다. 다른 실시양태에서, A 블록 및 B 블록은 중합체 사슬을 따라 무작위로 분포된다. 즉, 블록 공중합체는 통상적으로 AAA-AA-BBB-BB와 같은 구조를 갖지 않는다.

[0052] 다른 실시양태에서, 블록 공중합체는 통상적으로 상이한 공단량체를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B는 각각 블록 내에 실질적으로 무작위로 분포되어 있는 단량체 또는 공단량체를 갖는다. 즉, 블록 A 및 블록 B는 모두 상이한 조성을 갖는 2종 이상의 서브-세그먼트 (또는 하위-블록), 예컨대 나머지 블록과 상이한 조성을 갖는 틱 세그먼트를 포함하지 않는다.

[0053] 멀티-블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸

렌이 중합체의 중량을 기준으로 약 95 중량% 초과, 바람직하게는 약 98 중량% 초과, 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 즉, 경질 세그먼트 중 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체 함량)은 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 세그먼트는 모두 또는 실질적으로 모두 에틸렌으로 구성된다. 반면에, "연질" 세그먼트는 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체 함량)이 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 초과, 바람직하게는 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과 또는 약 15 중량% 초과인 중합된 단위의 블록을 나타낸다. 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.

[0054] 연질 세그먼트는 블록 혼성중합체 중에, 블록 혼성중합체 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 85 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 존재할 수 있다. 반대로, 경질 세그먼트가 상기한 것과 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량% 및 경질 세그먼트 중량%는 DSC 또는 NMR에 의해 얻어진 데이터를 기준으로 계산할 수 있다. 이러한 방법 및 계산법은, 그의 개시 내용 전체가 본원에 참고로 도입된 콜린 엘.피. 셴, 론니 해즐릿(Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt) 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고, 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)로 양도된 "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 블록 혼성중합체" 명칭의 공동 출원한 미국 특허 출원 시리얼 번호 제 호(공지시 게재됨), 번호사 도켓 번호 제385063-999558호에 개시되어 있다.

[0055] 용어 "결정질"은, 사용되는 경우, 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 1차 전이 온도 또는 결정 용점 ( $T_m$ )을 갖는 중합체를 나타낸다. 이 용어는 용어 "반결정질"과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "비정질"은 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 결정 용점이 없는 중합체를 지칭한다.

[0056] 용어 "멀티블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 구역 또는 세그먼트를 포함하는 중합체, 즉 펜던트 또는 그래프트 방식이라기 보다는 중합된 에틸렌 관능기에 대하여 말단 대 말단 연결된 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화의 양, 이러한 조성의 중합체에 기인하는 미세결정 크기, 입체 규칙성(tacticity)의 유형 또는 정도 (이소택틱 또는 신디오택틱), 자리(regio)-규칙성 또는 자리-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 초-분지화(hyper-branching)를 비롯한 분지화의 양, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성이 상이하다. 멀티블록 공중합체는 특이한 공중합체 제조 방법으로 인한 특이한 다분산 지수 (PDI 또는  $M_w/M_n$ )의 분포, 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 한다. 보다 구체적으로는, 연속식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.7 내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 바람직하게 갖는다. 배치식 방법 또는 반-배치식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.0 내지 2.9, 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 갖는다.

[0057] "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 멀티-블록 혼성중합체의 충격-개질량"은, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 첨가된 해당 조성물의 실온 또는 그 미만에서의 노치 아이조드 충격 강도가 동일한 온도에서 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 멀티-블록 혼성중합체가 첨가되지 않은 해당 조성물의 노치 아이조드 충격 강도와 비교하여 유지되거나 증가되도록 하는, 조성물에 첨가된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 멀티-블록 혼성중합체의 양이다.

[0058] 하기 기재에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 근사치이다. 이들은 1%, 2%, 5%, 또는 때로는 10 내지 20%만큼 다를 수 있다. 하한 ( $R^L$ ) 및 상한 ( $R^U$ )을 갖는 수치 범위가 개시되어 있는 경우, 상기 범위내에 포함되는 임의의 수치가 구체적으로 개시되는 것이다. 특히, 범위내의 하기 수치가 구체적으로 개시된다:  $R = R^L + k*(R^U - R^L)$  (여기서, k는 1% 증분의 1% 내지 100% 범위의 변수이다. 즉, k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%임). 또한, 상기에 정의된 바와 같이 2개의 R 수치로 정의되는 임의의 수치 범위 역시 구체적으로 개시되는 것이다.

[0059] **에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체**

[0060] 본 발명의 실시양태에서 사용된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 (이하, "본 발명의 혼성중합체" 또는 "본 발명의



중합체"로 지칭됨)는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트 (블록 혼성중합체), 바람직하게는 멀티-블록 공중합체를 특징으로 한다. 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 하기에 기재된 하나 이상의 측면을 특징으로 한다.

[0061] 한 측면에서, 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는,  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 하나 이상의 용점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도) 및 밀도 ( $d$ ) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 이들 변수의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응한다.

[0062]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ,

[0063] 바람직하게는  $T_m \geq -6288.1 + 13141(d) - 6720.3(d)^2$ ,

[0064] 보다 바람직하게는  $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d) + 1112.8(d)^2$ .

[0065] 이러한 용점/밀도 관계를 도 1에 나타내었다. 밀도의 감소에 따라 용점이 낮아지는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀의 전형적인 랜덤 공중합체와 달리, 본 발명의 혼성중합체 (다이하몬드로 나타냄)는, 특히 밀도가 약 0.87 g/cc 내지 약 0.95 g/cc일 때 밀도에 대해 실질적으로 독립적인 용점을 나타낸다. 예를 들어, 이러한 중합체의 용점은 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 110 °C 내지 약 130 °C의 범위이다. 일부 실시양태에서, 이러한 중합체의 용점은 밀도 범위가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 115 °C 내지 약 125 °C의 범위이다.

[0066] 또다른 측면에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀을 중합된 형태로 포함하고, 최대 시차 주사 열량 측정법 ("DSC") 피크의 온도 - 최고 결정화 분석 분별 ("CRYSTAF") 피크의 온도로서 정의되는  $\Delta T$  (섭씨 온도), 및 용융열  $\Delta H$  (J/g)을 특징으로 하며,  $\Delta T$ 와  $\Delta H$ 는 130 J/g 이하의  $\Delta H$ 에 대해 하기와 같은 관계식을 만족한다.

[0067]  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,

[0068] 바람직하게는  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38$ ,

[0069] 보다 바람직하게는  $\Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95$ .

[0070] 또한,  $\Delta H$ 가 130 J/g를 초과하는 경우,  $\Delta T$ 는 48 °C 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정하고 (즉, 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 나타내어야 함), 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30 °C 이고,  $\Delta H$ 는 용융열 (J/g)의 수치이다. 보다 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 10% 이상을 함유한다. 도 2는 본 발명의 중합체 뿐만 아니라 비교예에 대해 플롯팅한 데이터를 나타낸다. 적분 피크 면적 및 피크 온도는 기기 제작사에 의해 제공된 컴퓨터화 도면 프로그램으로 계산한다. 랜덤 에틸렌 옥텐 비교 중합체에 대해 나타낸 대각선은, 수학적식  $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 에 상응한다.

[0071] 또다른 측면에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 온도 상승 용출 분별 ("TREF")을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 높은, 보다 바람직하게는 10% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체를 함유하고 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 10 중량% 이내이다.

[0072] 또다른 측면에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름에서 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 (Re) (%)에 의해 특성화되고, 밀도 ( $d$ ) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 여기서 Re 및  $d$ 의 수치는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 가교상을 실질적으로 포함하지 않을 때 하기 관계식을 만족한다.

[0073]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ;

- [0074] 바람직하게는  $Re \geq 1491 - 1629(d)$ ;
- [0075] 보다 바람직하게는  $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ;
- [0076] 더욱 더 바람직하게는  $Re \geq 1511 - 1629(d)$ .
- [0077] 도 3은, 본 발명의 특정 혼성중합체 및 통상의 랜덤 공중합체로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 동일한 밀도에서, 본 발명의 혼성중합체는 실질적으로 보다 높은 탄성 회복률을 갖는다.
- [0078] 일부 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 10 MPa 초과인 인장 강도, 바람직하게는 11 MPa 이상의 인장 강도, 보다 바람직하게는 13 MPa 이상의 인장 강도를 갖고/거나, 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600 % 이상, 보다 바람직하게는 700 % 이상, 매우 바람직하게는 800 % 이상, 가장 매우 바람직하게는 900 % 이상의 파단 신장률을 갖는다.
- [0079] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, (1) 저장 모듈러스 비율  $G'(25\text{ }^{\circ}\text{C})/G'(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ 가 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고/거나; (2) 70  $^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률이 80 % 미만, 바람직하게는 70 % 미만, 특히 60 % 미만, 50 % 미만, 또는 40 % 미만으로부터 0 %까지이다.
- [0080] 또다른 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 70  $^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률이 80 % 미만, 70 % 미만, 60 % 미만, 또는 50 % 미만이다. 바람직하게는, 혼성중합체의 70  $^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률이 40 % 미만, 30 % 미만, 20 % 미만이고, 약 0 %까지 감소할 수 있다.
- [0081] 일부 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 85 J/g 미만의 용융열을 갖고/거나, 100 lb/ft<sup>2</sup> (4800 Pa) 이하, 바람직하게는 50 lb/ft<sup>2</sup> (2400 Pa) 이하, 특히 5 lb/ft<sup>2</sup> (240 Pa) 이하, 또한 0 lb/ft<sup>2</sup> (0 Pa)만큼 낮은 켈렛 블록화 강도를 갖는다.
- [0082] 다른 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 50 mol % 이상의 에틸렌을 중합된 형태로 포함하고, 70  $^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률이 80 % 미만, 바람직하게는 70 % 미만, 또는 60 % 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50 % 미만이며, 0 %에 가깝게 감소한다.
- [0083] 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 프와송(Poisson) 분포보다는 쉘츠-플로리(Schultz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 공중합체는 다분산 블록 분포 및 다분산 블록 크기 분포 양쪽 모두를 가지며, 가장 가능한 블록 길이 분포를 갖는 것을 또한 특징으로 한다. 바람직한 멀티블록 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 4개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 공중합체이다. 보다 바람직하게는, 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 5개, 10개 또는 20개 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함한다.
- [0084] 공단량체 함량은, 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며, 핵자기공명 ("NMR") 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 또한, 비교적 넓은 TREF 곡선을 갖는 중합체 또는 중합체의 블렌드의 경우에는, 먼저 TREF를 이용하여 중합체를 바람직하게는 각각 용출 온도 범위가 10  $^{\circ}\text{C}$  이하인 분획물로 분별한다. 즉, 각각의 용출된 분획물은 10  $^{\circ}\text{C}$  이하의 수집 온도 창을 갖는다. 이러한 기술을 이용함으로써, 상기 블록 혼성중합체는 비교용 혼성중합체의 상응하는 분획물보다 높은 공단량체 물 함량을 갖는 하나 이상의 분획물을 갖는다.
- [0085] 또다른 측면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 (즉, 2개 이상의 블록) 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 40  $^{\circ}\text{C}$  내지 130  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용출되는 (개별 분획물을 수집 및/또는 분리하지는 않음) 피크 (분자 분획물만은 아님)를 가지며, 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개시 적외선 분광법에 의해 예측되는 공단량체 함량을 갖고, 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 동일한 용출 온도에서의 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크의 평균 공단량체 물 함량보다 높은, 바람직하게는 5 % 이상 높은, 보다 바람직하게는 10 % 이상 높은 평균 공단량체 물 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체를 갖고, 블록 혼성중합체의 10 % 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 물 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록화된 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10 % 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 경우의 10 % 이내이다. 반치전폭 (FWHM) 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율  $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서

FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은  $T_1$ 과  $T_2$  사이의 곡선 아래의 면적으로서 정의되고, 여기서  $T_1$  및  $T_2$ 는 ATREF 피크 높이를 2로 나눈 후 기준선에 수평인 선(ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을 그음으로써 ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다. 공단량체 함량에 대한 보정 곡선은 랜덤 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체를 사용하여, NMR로부터의 공단량체 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적비를 플롯팅함으로써 얻어진다. 이러한 적외선 방법에서는, 보정 곡선이 관심있는 동일한 공단량체 유형에 대해 얻어진다. 본 발명의 중합체의 TREF 피크의 공단량체 함량은 그의 TREF 피크의 FWHM 메틸 : 메틸렌 면적비 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ]를 사용하여 상기와 같은 보정 곡선을 참조로 하여 측정될 수 있다.

[0086] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며 바람직한 핵자기공명(NMR) 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록화된 혼성중합체는 상응하는 비교용 혼성중합체에 비해 보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는다.

[0087] 바람직하게는, 에틸렌과 1-옥텐의 혼성중합체에서, 블록 혼성중합체는 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이  $(-0.2013)T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상이다(여기서, T는 °C로 측정되는, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임).

[0088] 도 4는, 에틸렌과 1-옥텐의 블록 혼성중합체의 실시양태를 도표로 도시한 것이며, 여러 비교용 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체(랜덤 공중합체)에 대한 공단량체 함량 대 TREF 용출 온도의 플롯을  $(-0.2013)T + 20.07$ 을 나타내는 선(실선)에 맞추었다. 수학적식  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 선은 점선으로 도시하였다. 또한, 본 발명의 수많은 블록 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체의 분획물에 대한 공단량체 함량을 도시하였다. 모든 블록 혼성중합체 분획물이 동등한 용출 온도에서의 선에 비해 현저히 높은 1-옥텐 함량을 가졌다. 이러한 결과는 본 발명의 혼성중합체의 특징이며, 이는 결정질 및 비결정질 특성 양쪽 모두를 갖는 중합체 사슬내의 차별화된 블록의 존재에 의한 것으로 여겨진다.

[0089] 도 5는, 하기에서 논의되는 실시예 5 및 비교예 F의 중합체 분획물에 대한 TREF 곡선 및 공단량체 함량을 도표로 나타낸 것이다. 두 중합체에 대해 40 °C 내지 130 °C, 바람직하게는 60 °C 내지 95 °C에서 용출되는 피크를 각각 10 °C 미만의 온도 범위에서 용출하는 3개의 부로 분별하였다. 실시예 5에 대한 실제 데이터를 삼각형으로 나타내었다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성중합체에 대한 적절한 보정 곡선을 구축할 수 있음을 인지할 수 있으며, 동일한 단량체를 갖는 비교용 혼성중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균일한 촉매 조성물을 사용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 얻어지는 TREF 값에 맞는 선이 비교예로서 사용된다. 본 발명의 혼성중합체는 동일한 TREF 용출 온도에서 보정 곡선으로부터 측정된 값보다 큰, 바람직하게는 5% 이상 큰, 보다 바람직하게는 10% 이상 큰 공단량체 몰 함량을 특징으로 한다.

[0090] 본원에 기재된 상기한 면 및 특성들 이외에, 본 발명의 중합체는, 하나 이상의 추가의 특징을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 한 측면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체(블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 높은, 보다 바람직하게는 10%, 15%, 20% 또는 25% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체를 포함하고, 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 10 중량% 이내이다.

[0091] 바람직하게는, 상기 혼성중합체는, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm<sup>3</sup>이고, 보다 특별하게는 중합체가 약 1 mol% 초과 공단량체를 갖고, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이  $(-0.1356)T + 13.89$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.1356)T + 14.93$ 의 양 이상, 가장 바람직하게는  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상인, 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 혼성중합체이다(여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 ATREF 용출 온도의 수치임).

[0092] 바람직하게는, 상기 에틸렌과 1종 이상의 알파-올레핀의 혼성중합체, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm<sup>3</sup>인 혼성중합체, 보다 특히 약 1 mol% 초과 공단량체를 갖는 중합체의 경우, 블록 혼성중합체



는 40 내지 130 °C에서  $(-0.2013) T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.2013) T + 21.07$ 의 양 이상을 용출하는 TREF 분획물의 공단량체 함량을 갖는다 (여기서, T는 °C로 측정된 비교 TREF 분획의 피크 용출 온도의 수치임).

[0093] 또다른 측면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 공단량체 함량이 약 6 mol% 이상인 모든 분획물이 약 100 °C 초과의 용점을 갖는 것을 특징으로 한다. 공단량체 함량이 약 3 mol% 내지 약 6 mol%인 분획물에 대하여, 모든 분획물은 약 110 °C 이상의 DSC 용점을 갖는다. 보다 바람직하게는, 1 mol% 이상의 공단량체를 갖는 상기 중합체 분획물은 하기 수학식에 상응하는 DSC 용점을 갖는다.

[0094]  $T_m \geq (-5.5926)(\text{분획물 중 공단량체의 mol\%}) + 135.90$

[0095] 또다른 측면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, ATREF 용출 온도가 약 76 °C 이상인 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0096] 용융열 (J/g)  $\leq (3.1718)(\text{ATREF 용출 온도 (섭씨)}) - 136.58$

[0097] 본 발명의 블록 혼성중합체는, TREF 증분을 이용하여 분별시 40 °C 내지 130 °C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 40 °C 내지 약 76 °C 미만의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0098] 용융열 (J/g)  $\leq (1.1312)(\text{ATREF 용출 온도 (섭씨)}) + 22.97$

[0099] 적외선 검출기에 의해 측정된 ATREF 피크 공단량체 조성

[0100] TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차트(Polymer Char, 스페인 발렌시아 소재)로부터 입수가 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정할 수 있다 (<http://www.polymerchar.com/>).

[0101] 검출기의 "조성 모드"에는 측정 센서 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 센서 ( $\text{CH}_3$ ) (2800 내지 3000  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역내의 고정된 좁은 밴드 적외선 필터)가 장착되어 있다. 측정 센서는 중합체 상의 메틸렌 ( $\text{CH}_2$ ) 탄소 (이는 용액 중의 중합체 농도와 직접 관련됨)를 검출하며, 조성 센서는 중합체의 메틸 ( $\text{CH}_3$ )기를 검출한다. 조성 신호 ( $\text{CH}_3$ )를 측정 신호 ( $\text{CH}_2$ )로 나눈 것의 수학적 비율은 측정된 용액 중 중합체의 공단량체 함량에 민감하고, 그의 반응은 공지된 에틸렌 알파-올레핀 공중합체 표준물에 의해 보정된다.

[0102] 검출기는 ATREF 기기와 함께 사용시, TREF 공정 동안 용출된 중합체의 농도 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 ( $\text{CH}_3$ ) 신호 반응 양쪽 모두를 제공한다. 중합체 특이적 보정은, 공지된 공단량체 함량 (바람직하게는 NMR에 의해 측정됨)에 의해 중합체에 대한  $\text{CH}_3$  대  $\text{CH}_2$ 의 면적비를 측정함으로써 얻을 수 있다. 중합체의 ATREF 피크의 공단량체 함량은, 개별  $\text{CH}_3$  및  $\text{CH}_2$  반응에 대한 면적비의 기준 보정 (즉, 면적비  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  대 공단량체 함량)을 적용함으로써 예측할 수 있다.

[0103] 피크의 면적은, 적절한 기준선을 적용하여 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 반응을 적분한 후 반치전폭 (FWHM) 계산치를 사용하여 계산할 수 있다. 반치전폭 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ]을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은  $T_1$ 과  $T_2$  사이의 곡선 아래의 면적으로서 정의되고, 여기서  $T_1$  및  $T_2$ 는 ATREF 피크 높이를 2로 나눈 후 기준선에 수평인 선 (ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을 그음으로써 ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다.

[0104] 이러한 ATREF-적외선 방법에서 중합체의 공단량체 함량을 측정하기 위해 적외선 분광법을 적용하는 것은, 하기

참조 문헌에 기재된 바와 같은 GPC/FTIR 시스템의 경우와 원칙적으로 유사하다: 문헌 [Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers", Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100.]; 및 [Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170.] (이들 두 문헌 모두 전체가 본원에 참고로 도입됨).

[0105] 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 (ABI), 및 약 1.3 초과와 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )를 특징으로 한다. 평균 블록 지수 (ABI)는 5 °C 증분으로 20 °C 내지 110 °C에서 제조용 TREF에서 얻어진 각각의 중합체 분획물의 블록 지수 ("BI")의 중량평균이다.

[0106] 
$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0107] 식 중,  $BI_i$ 는 제조용 TREF에서 얻어진 본 발명의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의  $i$ 번째 분획물에 대한 블록 지수이고,  $w_i$ 는  $i$ 번째 분획물의 중량%이다.

[0108] 각각의 중합체 분획물에 대해, BI는 하기 2개의 수학적 식 (두 식 모두 동일한 BI값을 제공함) 중 하나로 정의된다.

[0109] 
$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0110] 식 중,  $T_X$ 는  $i$ 번째 분획물에 대한 제조용 ATREF 용출 온도 (바람직하게는 켈빈으로 나타냄)이고,  $P_X$ 는 상술한 바와 같이 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는  $i$ 번째 분획물에 대한 에틸렌 몰분율이다.  $P_{AB}$ 는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 (분별전)의 에틸렌 몰분율이다.  $T_A$  및  $P_A$ 는 순수한 "경질 세그먼트" (혼성중합체의 결정질 세그먼트를 지칭함)에 대한 ATREF 용출 온도 및 에틸렌 몰분율이다. 근사적으로, "경질 세그먼트"의 실제 값을 알고 있지 않은 경우,  $T_A$  및  $P_A$ 값은 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체에 대한 값으로 설정된다. 본원에서 수행된 계산에서,  $T_A$ 는 372 °K이고,  $P_A$ 는 1이다.

[0111]  $T_{AB}$ 는 동일한 조성 (에틸렌 몰분율이  $P_{AB}$ 임)을 갖는 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{AB}$ 는 하기 수학적식을 이용하여 계산할 수 있다.

[0112] 
$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

[0113] 식 중,  $\alpha$  및  $\beta$ 는 공지된 랜덤 에틸렌 공중합체의 수를 사용하여 보정함으로써 결정할 수 있는 2개의 상수이다.  $\alpha$  및  $\beta$ 는 기기에 따라 달라질 수 있음에 주목하여야 한다. 또한, 관심있는 중합체 조성을 이용하고, 분획물로서 유사한 분자량 범위에서 그 자체의 보정 곡선을 얻을 필요가 있다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 얻어지는 경우, 이러한 효과는 본질적으로 무시할만하다. 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체는 하기 관계식을 만족한다.

[0114] 
$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[0115]  $T_{X0}$ 는, 동일한 조성을 갖고, 에틸렌 몰분율이  $P_X$ 인 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{X0}$ 는  $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 로부터 계산할 수 있다. 역으로,  $P_{X0}$ 는 동일한 조성을 갖고, ATREF 온도가  $T_X$ 인 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰분율이며, 이는  $T_X$  측정치를 사용하여  $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 로부터 계산할 수 있다.

[0116] 각각의 제조용 TREF 분획물에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한 중량평균 블록 지수 (ABI)를 계산할 수 있다. 일부 실시양태에서, ABI는 0 초과 약 0.3 미만이거나, 또는 약 0.1 내지 약 0.3이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.3 초과 약 1.0 이하이다. 바람직하게는, ABI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위여야 한다. 일부 실시양태에서, ABI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.4의 범위

이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.4 내지 약 1.0, 약 0.5 내지 약 1.0, 약 0.6 내지 약 1.0, 약 0.7 내지 약 1.0, 약 0.8 내지 약 1.0, 또는 약 0.9 내지 약 1.0의 범위이다.

[0117] 본 발명의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 또다른 특징은, 본 발명의 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 제조용 TREF에 의해 얻어질 수 있는 1종 이상의 중합체 분획물을 포함하고, 상기 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하이고, 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )이 약 1.3 초과라는 것이다. 일부 실시양태에서, 중합체 분획물은 약 0.6 초과 약 1.0 이하, 약 0.7 초과 약 1.0 이하, 약 0.8 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.9 초과 약 1.0 이하의 블록 지수를 갖는다. 다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 1.0 이하, 약 0.2 초과 약 1.0 이하, 약 0.3 초과 약 1.0 이하, 약 0.4 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.4 초과 약 1.0 이하이다. 또다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 0.5 이하, 약 0.2 초과 약 0.5 이하, 약 0.3 초과 약 0.5 이하, 또는 약 0.4 초과 약 0.5 이하이다. 또다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.2 초과 약 0.9 이하, 약 0.3 초과 약 0.8 이하, 약 0.4 초과 약 0.7 이하, 또는 약 0.5 초과 약 0.6 이하이다.

[0118] 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체에 대하여, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 (1) 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 1.7 이상, 또는 2.0 이상, 가장 바람직하게는 2.6 이상, 최대치 5.0 이하, 보다 바람직하게는 최대치 3.5 이하, 특히 최대치 2.7 이하의 PDI; (2) 80 J/g 이하의 용융열; (3) 50 중량% 이상의 에틸렌 함량; (4) -25 °C 미만, 보다 바람직하게는 -30 °C 미만의 유리 전이 온도 ( $T_g$ ), 및/또는 (5) 하나의, 또한 단일의  $T_m$ 을 갖는다.

[0119] 또한, 본 발명의 중합체는, 100 °C의 온도에서  $\log(G')$ 가 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되는 저장 모듈러스 ( $G'$ )를, 단독으로 또는 다른 임의의 특성과 조합하여 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 0 내지 100 °C 범위에서 온도의 함수로서의 비교적 균일한 저장 모듈러스를 가지며 (도 6에 나타냄), 이는 블록 공중합체의 특성으로, 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌과 하나 이상의  $C_{3-8}$  지방족  $\alpha$ -올레핀의 공중합체에 대해 지금까지는 알려지지 않았던 것이다. (이러한 맥락에서, 용어 "비교적 균일한"은  $\log G'$  (Pa)가 50 내지 100 °C, 바람직하게는 0 내지 100 °C에서 한 자리 범위 미만으로 감소함을 의미한다.)

[0120] 본 발명의 혼성중합체는, 90 °C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굴곡 모듈러스를 추가의 특징으로 할 수 있다. 별법으로, 본 발명의 혼성중합체는, 104 °C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 이상의 굴곡 모듈러스를 가질 수 있다. 이들은 90 mm<sup>3</sup> 미만의 내마모도 (부피 손실)를 갖는 것을 특징으로 한다. 도 7은, 다른 공지된 중합체와 비교된 본 발명의 중합체의 굴곡 모듈러스에 대한 TMA (1 mm)를 나타낸다. 본 발명의 중합체는 다른 중합체에 비해 현저히 우수한 가요성-내열성 균형을 갖는다.

[0121] 또한, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ )를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -올레핀 중합체의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.

[0122] 중합체는 1,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 1000 g/mol 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 특히 10,000 g/mol 내지 300,000 g/mol의 분자량 ( $M_w$ )을 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는, 0.80 내지 0.99 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 에틸렌 함유 중합체에 대해 0.85 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.97 g/cm<sup>3</sup>일 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 중합체의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cm<sup>3</sup> 또는 0.867 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 범위이다.

[0123] 중합체의 제조 방법은 하기 특허 출원에 개시되어 있다: 미국 가출원 제60/553,906호 (2004년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,937호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,939호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/5662938호 (2005년 3월 17일 출원됨); PCT 출원 제PCT/US2005/008916호 (2005년 3월 17일 출원됨); PCT 출원 제PCT/US2005/008915호 (2005년 3월 17일 출원됨); 및 동 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원됨) (이들 모두 전체가 본원에 참고로 도입됨). 예를 들어, 이러한 한가지 방법은, 에틸렌 및 임의로는 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합 조건 하에,

[0124] (A) 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,

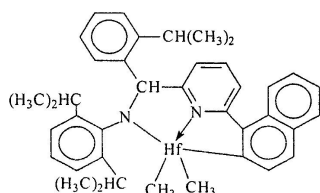
[0125] (B) 촉매 (A)의 공단량체 혼입 지수의 90% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만의 공단량체 혼입 지수를 갖는 제2 올레핀 중합 촉매, 및

[0126] (C) 사슬 이동제를 조합하여 형성된 혼합물 또는 반응 생성물

[0127] 을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

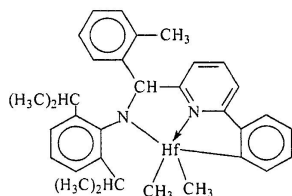
[0128] 대표적 촉매 및 사슬 이동제는 하기와 같다.

[0129] **촉매 (A1):** WO 03/40195, 2003US0204017, 2003년 5월 2일에 출원한 USSN 10/429,024 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)( $\alpha$ -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸.



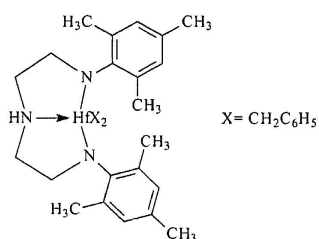
[0130]

[0131] **촉매 (A2):** WO 03/40195, 2003US0204017, 2003년 5월 2일에 출원한 USSN 10/429,024 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸.



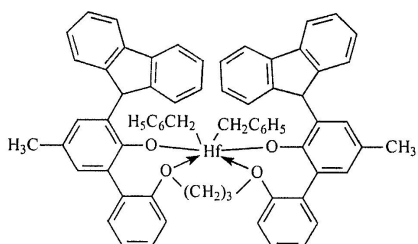
[0132]

[0133] **촉매 (A3):** 비스[N,N'-(2,4,6-트리(메틸페닐)아미도)에틸렌디아민]하프늄 디벤질.



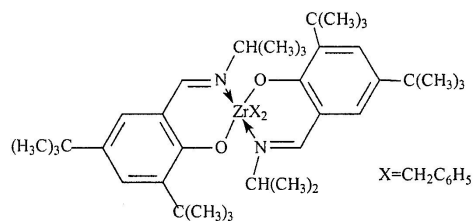
[0134]

[0135] **촉매 (A4):** 실질적으로 US-A-2004/0010103의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-피롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일 지르코늄 (IV) 디벤질.



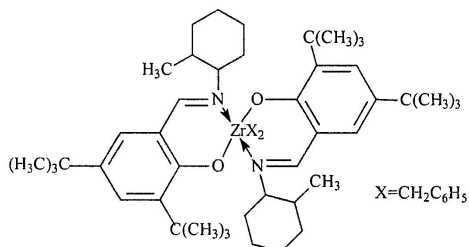
[0136]

[0137] **촉매 (B1):** 1,2-비스-(3,5-디-*t*-부틸페닐렌)(1-(*N*-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



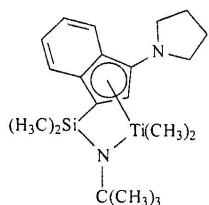
[0138]

[0139] **촉매 (B2):** 1,2-비스-(3,5-디-*t*-부틸페닐렌)(1-(*N*-(2-메틸시클로헥실)-이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



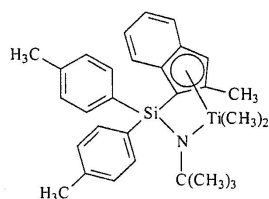
[0140]

[0141] **촉매 (C1):** 실질적으로 USP 6,268,444의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디메틸(3-*N*-피롤릴-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -인텐-1-일)실란티타늄 디메틸.



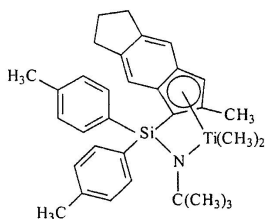
[0142]

[0143] **촉매 (C2):** 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -인텐-1-일)실란티타늄 디메틸.



[0144]

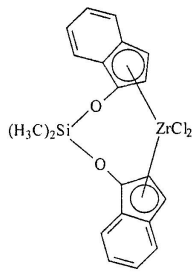
[0145] **촉매 (C3):** 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a- $\eta$ -s-인다센-1-일)실란티타늄 디메틸.



[0146]

[0147] **촉매 (D1):** 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능한 비스(디메틸디실록산)(인텐-1-일)지르코늄 디클로라이드.





[0148]

[0149]

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

[0150]

바람직하게는 상기 방법은, 상호전환이 불가능한 다수의 촉매를 사용하여, 블록 공중합체, 특히 멀티블록 공중합체, 바람직하게는 2종 이상의 단량체, 보다 특히 에틸렌과 C<sub>3-20</sub> 올레핀 또는 시클로올레핀, 가장 특별하게는 에틸렌과 C<sub>4-20</sub> α-올레핀의 선형 멀티블록 공중합체의 제조를 위한 연속식 용액 공정의 형태를 취한다. 즉, 촉매는 화학적으로 상이한 것이다. 연속식 용액 중합 조건 하에, 공정은 높은 단량체 전환율의 단량체 혼합물의 중합에 이상적으로 적합하다. 이들 중합 조건 하에, 사슬 이동제로부터 촉매로의 이동은 사슬 성장에 비해 유리해져서, 멀티블록 공중합체, 특히 선형 멀티블록 공중합체가 고효율로 형성된다.

[0151]

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

[0152]

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

[0153]

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

른 형태의 중합체 종결이 효과적으로 억제된다. 따라서, 본 발명의 실시양태에 따른 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공단량체 혼합물의 중합에서는 존재하더라도 매우 적은  $\beta$ -수소화물 제거가 나타나고, 생성된 결정질 블록은 장쇄 분자를 갖지 않거나 거의 갖지 않으며, 매우 또는 실질적으로 완전히 선형이다.

[0154] 고도의 결정질 사슬 말단을 갖는 중합체를, 본 발명의 실시양태에 따라 선택적으로 제조할 수 있다. 엘라스토머 용도에서, 비정질 블록에 의해 종결된 중합체의 상대적 양을 감소시키면 결정질 영역에 대한 분자간 회석 효과가 감소한다. 이러한 결과는 수소 또는 다른 사슬 종결제에 대해 적절한 반응을 갖는 사슬 이동제 및 촉매를 선택함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로, 고도의 결정질 중합체를 생성시키는 촉매가, (예컨대 많은 공단량체 혼입, 자리-오류 또는 아택틱 중합체 형성에 의해) 보다 덜 결정질인 중합체 세그먼트를 생성시키는 촉매에 비해, (예컨대 수소의 사용에 의한) 사슬 종결에 대해 보다 영향받기 쉬운 경우, 고도의 결정질 중합체 세그먼트가 중합체의 말단 부분을 우세하게 차지한다. 생성된 말단기가 결정질일 뿐만 아니라, 종결에 따라 고도로 결정질인 중합체 형성 촉매 위치가 다시 한번 중합체 형성의 재개시를 위해 사용가능하다. 따라서, 초기에 형성된 중합체는 고도로 결정질인 또다른 중합체 세그먼트이다. 따라서, 생성된 멀티블록 공중합체의 양단 모두가 우세하게 고도로 결정질이다.

[0155] 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 바람직하게는 에틸렌과 하나 이상의  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀의 혼성중합체이다. 에틸렌과  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 혼성중합체는  $C_4$ - $C_{18}$  디올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 에틸렌과 중합하기에 유용한 적합한 불포화 공단량체로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠 등이 포함된다. 이러한 공단량체의 예로는,  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀, 예컨대 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등이 포함된다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적합한 단량체로는, 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조시클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 나프텐계 성분 (예를 들어, 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로옥텐)이 포함된다.

[0156] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체를 사용할 수도 있다. 본원에서 사용된 올레핀은, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소계 화합물의 군을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀을 본 발명의 실시양태에서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은, 비닐계 불포화기를 함유하는  $C_3$ - $C_{20}$  지방족 및 방향족 화합물, 및 환식 화합물, 예컨대 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔 및 노르보르넨 (5번 및 6번 위치에서  $C_1$ - $C_{20}$  히드록아르빌 또는 시클로히드록아르빌기로 치환된 노르보르넨을 포함하나, 이에 제한되지는 않음)이다. 상기 올레핀들의 혼합물 뿐만 아니라  $C_4$ - $C_{40}$  디올레핀 화합물과 상기 올레핀의 혼합물도 포함된다.

[0157] 올레핀 단량체의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보르나디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥텐,  $C_4$ - $C_{40}$  디엔 (1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하나, 이에 제한되지는 않음), 기타  $C_4$ - $C_{40}$   $\alpha$ -올레핀 등이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특정 실시양태에서,  $\alpha$ -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 조합이다. 비닐기를 함유하는 임의의 탄화수소를 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있으나, 단량체의 분자량이 너무 높아짐에 따라 단량체 유용성, 비용 및 생성된 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거하는 능력과 같은 실용적 문제가 더욱 문제가 될 수 있다.

[0158] 본원에 기재된 중합 방법은, 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 비롯한 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 아주 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 혼성중합체는 본원의 교시에 따라 제조할 수 있다. 임의로는, 개선된 특성을 갖는 에틸렌, 스티렌 및  $C_3$ - $C_{20}$  알파 올레핀을 포함하는, 임의로는  $C_4$ - $C_{20}$  디엔을 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0159] 적합한 비공액 디엔 단량체는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 환식 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예로는, 직쇄 비환식 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 분지쇄 비환식 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로옥시넨의 혼합 이성질체, 단일 고리 치환식 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로데카디엔, 및 다중 고리 치환식 접합 및 다리결

합 고리 디엔, 예컨대 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 노르보르나디엔이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. EPDM 제조에 전형적으로 사용되는 디엔 중, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리덴-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB) 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (HD)이다.

[0160] 본 발명에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는, 에틸렌,  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로는 하나 이상의 디엔 단량체의 엘라스토머 혼성중합체이다. 이러한 본 발명의 실시양태에 사용하기에 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 화학식  $CH_2=CHR^*$  (식 중,  $R^*$ 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기임)로 표시된다. 적합한  $\alpha$ -올레핀의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌 기재의 중합체는 일반적으로 당업계에서 EP 또는 EPDM 중합체로서 지칭된다. 이러한 중합체, 특히 멀티블록 EPDM형 중합체를 제조하는 데 사용하기에 적합한 디엔은, 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비공액, 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 다환식 디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 및 5-부틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨이다.

[0161] 디엔 함유 중합체는, 보다 많은 또는 적은 양의 디엔 (존재하지 않는 경우 포함) 및  $\alpha$ -올레핀 (존재하지 않는 경우 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 후속적인 중합체 특성의 손실 없이 디엔 및  $\alpha$ -올레핀의 총량이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및  $\alpha$ -올레핀 단량체는 중합체 전반에 걸쳐 균일하게 또는 무작위로 혼입되기보다는 한가지 유형의 중합체 블록내에 우세하게 혼입되기 때문에, 이들이 보다 효과적으로 사용되고, 이어서 중합체의 가교 밀도가 보다 잘 조절될 수 있다. 이러한 가교가능 엘라스토머 및 경화물은 보다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복성을 비롯한 유리한 특성을 갖는다.

[0162] 일부 실시양태에서, 상이한 양의 공단량체가 혼입된 2종의 촉매에 의해 제조된 본 발명의 혼성중합체는, 그에 의해 형성된 블록의 중량비가 95:5 내지 5:95이다. 엘라스토머 중합체는 바람직하게는, 중합체의 총 중량을 기준으로 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 80%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다. 보다 바람직하게는, 멀티블록 엘라스토머 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 40%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는, 중량평균 분자량 ( $M_w$ )가 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 20,000 내지 350,000이고, 다분산도가 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3.0 미만이고, 무니(Mooney) 점도 (ML (1+4) 125 °C)가 1 내지 250인 고분자량 중합체이다. 보다 바람직하게는, 이러한 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량 및 20 내지 35%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다.

[0163] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 그의 중합체 구조내에 1개 이상의 관능기가 혼입됨으로써 관능화될 수 있다. 관능기의 예로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산, 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산 무수물, 이들의 염 및 이들의 에스테르가 포함될 수 있다. 이러한 관능기는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체에 그래프팅될 수 있거나, 또는 에틸렌 및 임의의 추가의 공단량체와 공중합되어 에틸렌, 관능성 공단량체 및 임의로는 다른 공단량체의 혼성중합체를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 관능기를 그래프팅하는 수단은, 예를 들어 미국 특허 제4,762,890호, 동 제4,927,888호 및 동 제4,950,541호에 기재되어 있으며, 이들 특허의 개시는 전체가 본원에 참고로 도입된다. 특히 유용한 하나의 관능기는 말레산 무수물이다.

[0164] 관능성 혼성중합체 중에 존재하는 관능기의 양은 달라질 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 1.0 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 이상의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재할 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 40 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재한다.

[0165] **테스트 방법**

[0166] 하기 실시예에서는, 하기 분석 기술을 이용하였다.

[0167] **샘플 1 내지 4 및 A 내지 C에 대한 GPC 방법**



- [0168] 160 ℃로 설정된 가열된 니들이 장착된 자동화 액체-취급 로봇을 사용하여, 300 ppm 이오놀(Ionol)에 의해 안정화된 충분한 1,2,4-트리클로로벤젠을 각각의 건조된 중합체 샘플에 첨가하여 30 mg/mL의 최종 농도를 얻었다. 작은 유리 교반 막대를 각각의 튜브내에 배치하고, 샘플을 250 rpm으로 회전하는 가열된 회전식 진탕기에서 3시간 동안 160 ℃까지 가열하였다. 이어서, 자동화 액체-취급 로봇 및 160 ℃로 설정된 가열된 니들을 사용하여 중합체 농축액을 1 mg/ml로 희석하였다.
- [0169] 시믹스 래피드 GPC 시스템(Symyx Rapid GPC system)을 사용하여 각각의 샘플에 대한 분자량 데이터를 측정하였다. 2.0 ml/분의 유속으로 설정된 길슨(Gilson) 350 펌프를 사용하여, 300 ppm 이오놀에 의해 안정화된 헬륨 퍼징된 1,2-디클로로벤젠을, 직렬로 배치된 3개의 Plgel 10 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ ) 혼합-B 300 mm x 7.5 mm 컬럼을 통해 이동상으로서 펌핑하고, 160 ℃까지 가열하였다. 폴리머 랩스 ELS 1000 검출기(Polymer Labs ELS 1000 Detector)를 250 ℃로 설정된 이베퍼레이터(Evaporator), 165 ℃로 설정된 네블라이저(Nebulizer), 및 60 내지 80 psi (400 내지 600 kPa)  $\text{N}_2$ 의 압력에서 1.8 SLM으로 설정된 질소 유속과 함께 사용하였다. 중합체 샘플을 160 ℃까지 가열하고, 액체-취급 로봇 및 가열된 니들을 사용하여 각각의 샘플을 250  $\mu\text{L}$ 의 루프에 주입하였다. 스위칭된 2개의 루프를 사용한 일련의 중합체 샘플 분석 및 중복 주입을 사용하였다. 시믹스 에포치(Symyx Epoch, 상표명) 소프트웨어를 사용하여 샘플 데이터를 수집하고 분석하였다. 피크를 수동 적분하고, 분자량 정보는 폴리스티렌 표준 보정 곡선에 대하여 보정되지 않은 상태로 기록하였다.
- [0170] **표준 CRYSTAF 방법**
- [0171] 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재)에서 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 분지화 분포를 측정하였다. 샘플을 160 ℃에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95 ℃에서 45분 동안 안정화시켰다. 0.2 ℃/분의 냉각 속도에서 샘플링 온도는 95 내지 30 ℃의 범위였다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정하였다. 온도를 감소시키며 중합체를 결정화시킬 때 누적 가용 농도를 측정하였다. 누적 프로파일의 분석 미분치는 중합체의 단쇄 분지화 분포를 반영한다.
- [0172] CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재))에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인하였다. CRYSTAF 피크 확인 루틴에 의해  $dW/dT$  곡선에서 최대치로서의 피크 온도, 및 미분 곡선에서 확인된 피크의 각 측면 상의 최대의 양의 굴곡부 사이의 면적을 확인하였다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위해, 바람직한 가공 파라미터는 온도 한계를 70 ℃로 하여 0.1의 온도 한계 초과 및 0.3의 온도 한계 미만의 파라미터 평탄화를 수행한 것이다.
- [0173] **DSC 표준 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)**
- [0174] 시차 주사 열량 측정법의 결과는, RCS 냉각 부속품 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정하였다. 50 ml/분의 질소 퍼징 기체 유동을 사용하였다. 샘플을 박막내에 압착시키고, 약 175 ℃에서 프레스내에서 용융시킨 후, 실온 (25 ℃)까지 공냉시켰다. 이어서, 3 내지 10 mg의 물질을 6 mm 직경의 디스크로 절단하고, 정확히 칭량하고, 경량 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 넣은 후, 크립핑 차단하였다. 하기 온도 프로파일로 샘플의 열적 거동을 조사하였다. 샘플을 180 ℃까지 급속히 가열하고, 3분 동안 등은 유지하여, 이전의 임의의 열적 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10 ℃/분의 냉각 속도로 -40 ℃까지 냉각시키고, -40 ℃에서 3분 동안 유지하였다. 이어서, 샘플을 10 ℃/분의 가열 속도로 150 ℃까지 가열하였다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.
- [0175] DSC 용융 피크는, -30 ℃와 용융 종결점 사이에 나타난 선형 기준선에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정하였다. 용융열은, 선형 기준선을 사용하여 -30 ℃와 용융 종결점 사이의 용융 곡선 아래의 면적으로서 측정하였다.
- [0176] **GPC 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)**
- [0177] 겔 투과 크로마토그래피 시스템은, 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 라보라토리즈 모델 PL-220 기기로 구성되었다. 컬럼 및 카루셀(carousel) 구획을 140 ℃에서 작동시켰다. 3개의 중합체 라보라토리즈 10-마이크로미터 혼합-B 컬럼을 사용하였다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 샘플을, 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 200 ppm을 함유하는 용매 50 밀리리터 중의 중합체 0.1 그램의 농도로 제조하였다. 160 ℃에서 2시간 동안 가볍게 교반함으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터였고, 유속은 1.0 ml/분이었다.
- [0178] 개별 분자량 사이에서 10개 이상 분리된 6종의 "칵테일(cocktail)" 혼합물 중에 배열된, 분자량이 580 내지

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

[0179] 비스코텍 트리SEC(Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 폴리에틸렌 등가 분자량을 계산하였다.

#### [0180] 압축 영구변형률

[0181] ASTM D 395에 따라 압축 영구변형률을 측정하였다. 두께가 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm인 직경 25.4 mm의 원형 디스크를 총 두께가 12.7 mm에 도달할 때까지 적층시킴으로써 샘플을 제조하였다. 디스크를 하기 조건 하에 고온 프레스로 성형된 12.7 cm x 12.7 cm 압축 성형된 플라크로부터 절단하였다. 190 °C에서 3분 동안 압력 0, 그 후 190 °C에서 2분 동안 86 MPa, 그 후 86 MPa에서 냉각수를 흘려 프레스내에서 냉각시켰다.

#### [0182] 밀도

[0183] ASTM D 1928에 따라 밀도 측정용 샘플을 제조하였다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간내에 측정하였다.

#### [0184] 굴곡/시컨트 모듈러스/저장 모듈러스

[0185] ASTM D 1928을 사용하여 샘플을 압축 성형하였다. ASTM D-790에 따라 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스를 측정하였다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술에 따라 저장 모듈러스를 측정하였다.

#### [0186] 광학 특성

[0187] 고온 프레스 (카르버(Carver) 모델 #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 필름을 압축 성형하였다. 펠렛을 폴리에테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 배치하고, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안, 그 후 1.3 MPa에서 3분 동안, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 190 °C에서 가열하였다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 냉각수를 흘려 프레스내에서 냉각시켰다. 압축 성형된 필름을 광학 측정, 인장 거동, 회복률 및 응력 완화율에 사용하였다.

[0188] ASTM D 1746에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈-가드(BYK Gardner Haze-gard)를 사용하여 투명도를 측정하였다.

[0189] ASTM D-2457에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 글로سم미터 마이크로글로스(BYK Gardner Glossmeter Microgloss) 45° 를 사용하여 45° 광택을 측정하였다.

[0190] ASTM D 1003 절차 A를 기초로 한 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 내부 헤이즈를 측정하였다. 필름 표면에 광유를 도포하여 표면 스크래치를 제거하였다.

#### [0191] 기계적 특성 - 인장, 히스테리시스(Hysteresis) 및 인열

[0192] ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 단축 장력에서의 응력-변형률 거동을 측정하였다. 샘플을 21 °C에서 500%/분으로 인스트론(Instron)에 의해 신장시켰다. 5개의 시험편의 평균으로부터 인장 강도 및 파단 신장률을 기록하였다.

[0193] 인스트론 (상표명) 기기에 의해 ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 100% 및 300% 변형률에 대한 순환 로딩으로부터 100% 및 300% 히스테리시스를 측정하였다. 샘플을 21 °C에서 3 사이클 동안 267%/분으로 로딩 및 언로딩하였다. 환경 챔버를 사용하여 300% 및 80 °C에서의 순환 실험을 수행하였다. 80 °C 실험에서, 샘플을 테스트하기 전에 테스트 온도에서 45분 동안 평형화하였다. 21 °C, 300% 변형률 순환 실험에서, 제1 언로딩 사이클로부터 150% 변형률에서의 수축 응력을 기록하였다. 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률을 이용하여 제1 언로딩 사이클로부터 모든 실험에서의 회복률 (%)을 계산하였다. 회복률 (%)은 하기와 같이 정의된다.

$$\% \text{ 회복률} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0194]

[0195] 식 중,  $\varepsilon_f$ 는 순환 로딩에 대해 얻어진 변형률이고,  $\varepsilon_s$ 는 제1 언로딩 사이클 동안 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률이다.

[0196] 환경 챔버가 장착된 인스트론 (상표명) 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37 °C에서 12시간 동안 응력 완화를 측정하였다. 게이지 기하구조는 76 mm x 25 mm x 0.4 mm였다. 환경 챔버내에서 37 °C에서 45분 동안 평형화한 후, 샘플을 333%/분으로 50% 변형률까지 신장시켰다. 응력을 12시간 동안 시간의 함수로서 기록하였다. 하기 수학적식을 이용하여 12시간 후 응력 완화를 (%)을 계산하였다.

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

[0197]

[0198] 식 중,  $L_0$ 은 0 시간에서 50% 변형률에서의 로딩이고,  $L_{12}$ 는 12시간 후 50% 변형률에서의 로딩이다.

[0199] 인스트론 (상표명) 기기를 사용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플로 인장 노칭된 인열 실험을 수행하였다. 기하구조는, 시험편 길이의 절반에서 샘플내로 2 mm 노치 컷을 갖는 76 mm x 13 mm x 0.4 mm의 게이지 영역으로 구성되었다. 샘플이 파단될 때까지 21 °C에서 508 mm/분으로 신장시켰다. 인열 에너지를, 최대 로딩에서의 변형률까지의 응력-신장 곡선 아래의 면적으로서 계산하였다. 3개 이상의 시험편의 평균을 기록하였다.

[0200] **TMA**

[0201] 5분 동안 180 °C 및 10 MPa 성형 압력에서 형성된 후 공기 켄칭된, 직경 30 mm x 두께 3.3 mm의 압축 성형된 디스크에서 열기계 분석 (침투 온도)을 수행하였다. 사용된 기기는 TMA 7 (퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수 가능한 상표)이었다. 테스트에서는, 반경 1.5 mm의 팁을 갖는 프로브 (P/N N519-0416)를 1 N의 힘으로 샘플 디스크의 표면에 적용하였다. 온도를 25 °C로부터 5 °C/분으로 상승시켰다. 프로브 침투 거리를 온도의 함수로서 측정하였다. 프로브가 샘플내로 1 mm 침투되었을 때 실험을 종결하였다.

[0202] **DMA**

[0203] 180 °C 및 10 MPa 압력에서 5분 동안 고온 프레스내에서 형성되고, 이어서 프레스내에서 90 °C/분으로 수냉각시킨, 압축 성형된 디스크에서 동적 기계적 분석 (DMA)을 수행하였다. 비틀림 테스트를 위해 이중 캔틸레버 고정물이 장착된 ARES 조절된 변형률 레오미터 (TA 기기)를 사용하여 테스트를 수행하였다.

[0204] 1.5 mm 플라크를 가압하고 32 x 12 mm 치수의 막대로 잘랐다. 샘플을 10 mm 간격 (그립 간격 ( $\Delta L$ ))의 고정물 사이에서 양단 클램핑하고, -100 °C에서 200 °C까지의 후속 온도 단계 (단계 당 5 °C)를 수행하였다. 각각의 온도에서, 10 rad/s의 각 주파수로 비틀림 모듈러스 ( $G'$ )를 측정하였고, 토크가 충분하고 측정치가 선형 방식으로 유지되는 것을 보장하도록 변형률 진폭을 0.1% 내지 4%로 유지하였다.

[0205] 10 g의 초기 정적 힘을 유지하여 (자동 인장 모드) 열 팽창 발생시 샘플에서의 늘어짐을 방지하였다. 그 결과, 그립 간격 ( $\Delta L$ )이, 특히 중합체 샘플의 용융 또는 연화점 초과 온도에서 온도에 따라 증가하였다. 최대 온도에서, 또는 고정물 사이의 갭이 65 mm에 도달하였을 때 테스트를 중지하였다.

[0206] **용융 지수**

[0207] ASTM D 1238, 조건 190 °C/2.16 kg에 따라 용융 지수 또는  $I_2$ 를 측정하였다. 또한, ASTM D 1238, 조건 190 °C/10 kg에 따라 용융 지수 또는  $I_{10}$ 을 측정하였다.

[0208] **ATREF**

[0209] 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 따라, 분석용 온도 상승 용출 분별 (ATREF) 분석을 수행하였다. 분석되는 조성물을 트리클로로벤젠 중에 용해시키고, 0.1 °C/분의 냉각 속도로 온도를 20 °C까지 서서히

감소시킴으로써 불활성 지지체 (스테인레스 스틸 쇼트)를 함유하는 컬럼내에서 결정화시켰다. 컬럼에는 적외선 검출기가 장착되었다. 이어서, 용출 용매 (트리클로로벤젠)의 온도를 1.5 °C/분의 속도로 20 °C에서 120 °C까지 서서히 증가시킴으로써 결정화된 중합체 샘플을 컬럼으로부터 용출시켜 ATREF 크로마토그램 곡선을 얻었다.

#### [0210] <sup>13</sup>C NMR 분석

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

#### [0212] TREF (또한 제조용 TREF로서 공지됨)에 의한 중합체 분별

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

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

#### [0215] 용융 강도

직경 2.1 mm, 입구 각도가 대략 45도인 20:1 다이가 고정된 모세관 레오미터를 사용하여 용융 강도 (MS)를 측정하였다. 샘플을 190 °C에서 10분 동안 평형화한 후, 피스톤을 1 인치/분 (2.54 cm/분)의 속도로 진행시켰다. 표준 테스트 온도는 190 °C였다. 샘플을 2.4 mm/초<sup>2</sup>의 가속도로 다이 아래 100 mm에 위치한 가속화 닙의 세트 로 단축 연신시켰다. 필요한 인장력을 닙 물의 권취 속도의 함수로서 기록하였다. 테스트 동안 달성된 최대 인장력이 용융 강도로서 정의된다. 중합체 용융물이 연신 공명을 나타내는 경우, 연신 공명의 개시 전의 인장력이 용융 강도로서 취해진다. 용융 강도는 센티뉴튼 ("cN")으로 기록하였다.

#### [0217] 촉매

용어 "밤새"가 사용된 경우, 이는 대략 16 내지 18시간의 시간을 지칭하고, 용어 "실온"은 20 내지 25 °C의 온도를 지칭하며, 용어 "혼합 알칸"은 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 상표명 이소파르(Isopar) E (등록상표)로 입수가가능한 C<sub>6-9</sub> 지방족 탄화수소의 시판되는 혼합물을 지칭한다. 본원에서 화합물 명칭이 그의 구조 표시와 맞지 않는 경우, 구조 표시가 관리하게 된다. 모든 금속 착체의 합성 및 모든 스크리닝 실험의 준비는 건조 박스 기술을 이용하여 건조 질소 분위기에서 수행하였다. 사용된 모든 용매는 HPLC 등급이었고, 이들을 건조시킨 후 사용하였다.

MMAO는 액조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)으로부터 시판되는, 개질된 메틸알루미늄, 트리이소부틸



알루미늄 개질된 메틸알루미늄을 지칭한다.

[0220] 촉매 (B1)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

[0221] a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조

[0222] 3,5-디-t-부틸살리실알데히드 (3.00 g)를 이소프로필아민 10 mL에 첨가하였다. 용액이 급속히 밝은 황색으로 변하였다. 주변 온도에서 3시간 동안 교반한 후, 진공 하에 휘발성 물질을 제거하여 밝은 황색 결정질 고체를 수득하였다 (수율 97%).

[0223] b) 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질의 제조

[0224] 5 mL 톨루엔 중의 (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (605 mg, 2.2 mmol)의 용액을 50 mL 톨루엔 중의  $Zr(CH_2Ph)_4$  (500 mg, 1.1 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암황색 용액을 30분 동안 교반하였다. 감압 하에 용매를 제거하여 목적 생성물을 적갈색 고체로서 수득하였다.

[0225] 촉매 (B2)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

[0226] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

[0227] 2-메틸시클로헥실아민 (8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올 (90 mL) 중에 용해시키고, 디-t-부틸살리실알데히드 (10.00 g, 42.67 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 후, 12시간 동안 -25 °C까지 냉각시켰다. 생성된 황색 고체 침전물을 여과 수집하고, 저온 메탄올 (2 x 15 mL)로 세척한 후, 감압 하에 건조시켰다. 황색 고체 11.17 g을 수득하였다.  $^1H$  NMR은 이성질체 혼합물로서의 목적 생성물과 일치하였다.

[0228] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조

[0229] 200 mL 톨루엔 중의 (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민 (7.63 g, 23.2 mmol)의 용액을 600 mL 톨루엔 중의  $Zr(CH_2Ph)_4$  (5.28 g, 11.6 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암황색 용액을 25 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 용액을 680 mL 톨루엔으로 추가로 희석하여 농도가 0.00783 M인 용액을 수득하였다.

[0230] **보조촉매 1:** 실질적으로 미국 특허 제5,919,983호, 실시예 2에 개시된 바와 같이, 장쇄 트리알킬아민 (아르민 (Armeen, 상표명) M2HT, 액조-노벨, 인코포레이티드(Akzo-Nobel, Inc.)로부터 입수가능함), HCl 및  $Li[B(C_6F_5)_4]$ 를 반응시켜 제조한, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디( $C_{14-18}$  알킬)암모늄염 (이하, 아르민염 보레이트)의 혼합물.

[0231] **보조촉매 2:** 미국 특허 제6,395,671, 실시예 16에 따라 제조한, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루미늄)-2-운데 실이미다졸리드의 혼합  $C_{14-18}$  알킬디메틸암모늄염.

[0232] **이동제:** 사용된 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-부틸 디메틸실록시드) (SA14), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA16), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헥탄아미드) (SA17), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드(SA18), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) (SA19) 및 에틸아연 (t-부톡시드) (SA20)을 포함한다.

[0233] 실시예 1 내지 4, 비교예 A 내지 C

[0234] 일반적 고처리량 평행 중합 조건

[0235] 시믹스 테크놀로지스, 인코포레이티드(Symyx Technologies, Inc.)로부터 입수가능한 고처리량 평행 중합 반응기 (PPR)를 사용하여 중합을 수행하고, 실질적으로 미국 특허 제6,248,540호, 동 제6,030,917호, 동 제6,362,309호, 동 제6,306,658호 및 동 제6,316,663호에 따라 작업하였다. 사용된 전체 촉매를 기준으로 1.2 당량의 보조 촉매 1 (MMAO가 존재하는 경우 1.1 당량)를 사용하여 요구되는 에틸렌으로 130 °C 및 200 psi (1.4 MPa)에서 에틸렌 공중합을 수행하였다. 예비칭량된 유리 튜브가 고정되어 있는 6 x 8 정렬의 48개의 개별 반응기 셀이 함

유된 평행 압력 반응기 (PPR)에서 일련의 중합을 수행하였다. 각각의 반응기 셀에서의 작업 부피는 6000  $\mu$ l였다. 각각의 셀을 개별 교반 패들에 의해 교반하며 온도 및 압력 조절하였다. 단량체 기체 및 켄칭 기체를 PPR 유닛내에 직접 연관(plumbing)하고, 자동 밸브에 의해 조절하였다. 액체 시약을 시린지에 의해 각각의 반응기 셀에 로봇으로 첨가하였고, 저장용기 용매는 혼합 알칸이었다. 첨가 순서는, 혼합 알칸 용매 (4 ml), 에틸렌, 1-옥텐 공단량체 (1 ml), 보조촉매 1 또는 보조촉매 1/MMAO 혼합물, 이동제, 및 촉매 또는 촉매 혼합물이었다. 보조촉매 1과 MMAO의 혼합물 또는 2종의 촉매의 혼합물을 사용하는 경우에는, 시약을 반응기에 첨가하기 직전에 작은 바이알에서 예비혼합하였다. 시약이 실험에서 생략되는 경우, 상기 첨가 순서는 다른 방식으로 유지하였다. 중합은, 소정의 에틸렌 소비에 도달할 때까지 대략 1 내지 2분 동안 수행하였다. CO로 켄칭한 후, 반응기를 냉각시키고, 유리 튜브를 언로딩하였다. 튜브를 원심분리/진공 건조 유닛으로 옮기고, 60 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체를 함유하는 튜브를 칭량하고, 이 중량과 용기 중량의 차이로부터 중합체의 알짜 수율을 얻었다. 결과를 표 1에 기재하였다. 표 1 및 본원의 다른 부분에서, 비교예 화합물은 별표 (\*)로 표시하였다.

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

## 표 1

실시에	촉매 (A1)	촉매 (B1)	보조 촉매	MMAO	이동제	수득량(g)	Mn	Mw/Mn	핵심 <sup>1</sup>
	( $\mu$ mol)	( $\mu$ mol)	( $\mu$ mol)	( $\mu$ mol)	( $\mu$ mol)				
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 <sup>2</sup>	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

<sup>1</sup> 탄소 1000개 당 C<sub>6</sub>, 또는 보다 높은 사슬 함량

<sup>2</sup> 바이모달 분자량 분포

본 발명에 따라 제조된 중합체는, 이동제의 부재 하에 제조된 중합체에 비해 비교적 좁은 다분산도 ( $M_w/M_n$ ) 및 보다 많은 블록-공중합체 함량 (삼량체, 사량체 또는 그 이상)을 가짐을 알 수 있다.

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

실시에 1의 중합체에 대한 DSC 곡선은 158.1 J/g의 용융열과 115.7 °C의 융점 (T<sub>m</sub>)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 34.5 °C에서의 최고 피크와 52.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub>의 차이는 81.2 °C였다.

실시에 2의 중합체에 대한 DSC 곡선은 214.0 J/g의 용융열과 109.7 °C의 융점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 46.2 °C에서의 최고 피크와 57.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub>의 차이는 63.5 °C였다.

실시에 3의 중합체에 대한 DSC 곡선은 160.1 J/g의 용융열과 120.7 °C의 융점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 66.1 °C에서의 최고 피크와 71.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub>의 차이는 54.6 °C였다.

실시에 4의 중합체에 대한 DSC 곡선은 170.7 J/g의 용융열과 104.5 °C의 융점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30 °C에서의 최고 피크와 18.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub>의 차이는 74.5 °C였다.

비교예 A에 대한 DSC 곡선은 86.7 J/g의 용융열과 90.0 °C의 융점 (T<sub>m</sub>)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.5 °C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하

였다. DSC Tm과 Tcrystaf의 차이는 41.8 °C였다.

[0247] 비교예 B에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용융열과 129.8 °C의 용점 (Tm)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 82.4 °C에서의 최고 피크와 83.7%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC Tm과 Tcrystaf의 차이는 47.4 °C였다.

[0248] 비교예 C에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용융열과 125.3 °C의 용점 (Tm)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 81.8 °C에서의 최고 피크와 34.7%의 피크 면적 뿐만 아니라 52.4 °C에서의 보다 낮은 결정 피크를 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질 및 저결정질 중합체의 존재와 일치하였다. DSC Tm과 Tcrystaf의 차이는 43.5 °C였다.

[0249] 실시예 5 내지 19, 비교예 D 내지 F, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0250] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시 (1.22 kg/시)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 내부 열전쌍 및 온도 조절용 재킷이 장착된 3.8 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프로 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 취하여 촉매 및 보조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이들 유동을 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유동계에 의해 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조정에 의해 조절하였다. 남아있는 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소 (사용된 경우)와 배합하여 반응기에 공급하였다. 필요한 경우 질량 유동 조절기를 사용하여 수소를 반응기로 전달하였다. 열 교환기를 사용하여 용매/단량체 용액의 온도를 조절한 후, 반응기에 도입하였다. 상기 스트림을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 반응기에서 격렬히 교반하며 500 psig (3.45 MPa)에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 단열시켰다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열한 후, 탈휘발화시켰다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 펠렛화기를 사용하여 압출에 의해 중합체 생성물을 회수하였다. 공정 상세 사항 및 결과를 표 2에 기재하였다. 선택된 중합체 특성을 표 3에 기재하였다.

## 표 2

예시적인 중합체 제조에 대한 공정 상세 사항

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

[0251]

[0252] \* 비교예 (본 발명의 실시예가 아님)

[0253] <sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0254] <sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)( $\alpha$ -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0255] <sup>3</sup> 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노 지르코늄 디벤질

[0256] <sup>4</sup> 반응기내 몰비

- [0257] <sup>5</sup> 중합체 생성 속도
- [0258] <sup>6</sup> 반응기에서의 에틸렌 전환율 (%)
- [0259] <sup>7</sup> 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Zr)

표 3

예시적인 중합체의 특성

실시예	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>1</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>1</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	용융열 (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	T <sub>m</sub> - T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

[0260]

[0261] 생성된 중합체를 상기 실시예에서와 같이 DSC 및 ATREF로 테스트하였다. 결과는 하기와 같다.

[0262] 실시예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용융열과 119.6 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 47.6 °C에서의 최고 피크와 59.5%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 72.0 °C였다.

[0263] 실시예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용융열과 115.2 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 44.2 °C에서의 최고 피크와 62.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 71.0 °C였다.

[0264] 실시예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용융열과 121.3 °C의 용점을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 49.2 °C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 72.1 °C였다.



- [0265] 실시예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용융열과 123.5 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.1 °C에서의 최고 피크와 12.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 43.4 °C였다.
- [0266] 실시예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 124.6 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.8 °C에서의 최고 피크와 16.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 43.8 °C였다.
- [0267] 실시예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용융열과 115.6 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 40.9 °C에서의 최고 피크와 52.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 74.7 °C였다.
- [0268] 실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용융열과 113.6 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 39.6 °C에서의 최고 피크와 25.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 74.1 °C였다.
- [0269] 실시예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용융열과 113.2 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30 °C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. (따라서, 추가의 계산을 위해 T<sub>crystaf</sub>를 30 °C로 설정하였다.) DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 83.2 °C였다.
- [0270] 실시예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용융열과 114.4 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 33.8 °C에서의 최고 피크와 7.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 84.4 °C였다.
- [0271] 실시예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용융열과 120.8 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 72.9 °C에서의 최고 피크와 92.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 47.9 °C였다.
- [0272] 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용융열과 114.3 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 32.3 °C에서의 최고 피크와 9.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 82.0 °C였다.
- [0273] 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용융열과 116.6 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.0 °C에서의 최고 피크와 65.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 68.6 °C였다.
- [0274] 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용융열과 116.0 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 43.1 °C에서의 최고 피크와 56.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 72.9 °C였다.
- [0275] 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용융열과 120.5 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 70.0 °C에서의 최고 피크와 94.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 50.5 °C였다.
- [0276] 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용융열과 124.8 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.9 °C에서의 최고 피크와 87.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 45.0 °C였다.
- [0277] 비교예 D의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용융열과 37.3 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30 °C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 7.3 °C였다.
- [0278] 비교예 E의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용융열과 124.0 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.3 °C에서의 최고 피크와 94.6%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 44.6 °C였다.
- [0279] 비교예 F에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용융열과 124.8 °C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 77.6 °C에서의 최고 피크와 19.5%의 피크 면적을 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정

질 및 저결정질 중합체 양쪽 모두의 존재와 일치하였다. DSC Tm과 Tcrystaf 사이의 델타는 47.2 °C였다.

## 물성 테스트

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

표 4

고온 기계적 특성

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

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

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

표 4의 데이터는 또한, 본 발명의 중합체가 향상된 펠렛 블록화 강도를 가짐을 입증한다. 특히, 실시예 5는 0 MPa의 펠렛 블록화 강도를 갖고, 이는 상당한 블록화를 나타내는 비교예 F 및 G에 비해 테스트 조건 하에 자유 유동함을 의미한다. 큰 블록화 강도를 갖는 중합체의 벌크 수송으로 인해 생성물이 저장 또는 적하시 함께 응

집 또는 점착되어 불량한 취급성을 나타낼 수 있기 때문에 블록화 강도가 중요하다.

[0286] 본 발명의 중합체의 고온 (70 ℃) 압축 영구변형률은 일반적으로 우수하고, 이는 일반적으로 약 80% 미만, 바람직하게는 약 70% 미만, 특히 약 60% 미만임을 의미한다. 반면, 비교예 F, G, H 및 J는 모두 100% (가능한 최대치로, 회복성이 없음을 나타냄)의 70 ℃ 압축 영구변형률을 가졌다. 우수한 고온 압축 영구변형률 (낮은 수치)는 개스킷, 윈도우 프로파일, o-링 등과 같은 용도에서 특히 필요하다.

표 5

시험예	공목 모듈러스 (MPa)	인장 모듈러스 (MPa)	인장 강도 (MPa) <sup>1</sup>	파단 신장률 <sup>1</sup> (%)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 <sup>1</sup> (%)	마모: 부피 손실 (mm <sup>3</sup> )	인장 노지 인열 강도 (mJ)	변형 회복률 21℃ (%)	300%변형 회복률 21℃ (%)	150% 변형률 예시의 수축 용력 (kPa)	압축 영구변형률 21℃ (%)	50% 변형률에서의 응력 완화율 <sup>2</sup>
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	78	65	400	42	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	87	74	790	14	33
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	-	75	861	13	-
6	33	29	-	-	14	938	-	-	82	73	810	20	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	74	760	22	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	-	25	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	75	-	12	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	14	-
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	837	-	-	-	-	-	-	-
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	-	-	-	-	1900	25	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	-	-	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

주변 온도 기계적 특성

[0287]

[0288]

[0289]

[0290]

<sup>1</sup>. 51 cm/분으로 테스트함.

<sup>2</sup>. 38 ℃에서 12시간 동안 측정함.

표 5에는, 새로운 중합체 뿐만 아니라 각종 비교 중합체의 주변 온도에서의 기계적 특성에 대한 결과를 나타내었다. 본 발명의 중합체는 ISO 4649에 따라 테스트시 매우 우수한 내마모성을 가지며, 이는 일반적으로 약 90 mm<sup>3</sup> 미만, 바람직하게는 약 80 mm<sup>3</sup> 미만, 특히 약 50 mm<sup>3</sup> 미만의 부피 손실을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이

테스트에서, 높은 수치는 높은 부피 손실을, 또한 결과적으로 낮은 내마모성을 나타낸다.

[0291] 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합체의 인장 노치 인열 강도에 의해 측정된 인열 강도는 일반적으로 1000 mJ 이상이었다. 본 발명의 중합체의 인열 강도는 3000 mJ만큼, 심지어 5000 mJ만큼 높을 수 있다. 비교 중합체는 일반적으로 750 mJ 이하의 인열 강도를 가졌다.

[0292] 표 5는 또한, 본 발명의 중합체는 일부 비교예 샘플에 비해 150% 변형률에서의 수축 응력이 보다 우수함 (보다 높은 수축 응력값에 의해 나타남)을 보여준다. 비교예 F, G 및 H는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 400 kPa 이하인 반면, 본 발명의 중합체는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 500 kPa (실시예 11) 내지 약 1100 kPa (실시예 17)이었다. 보다 높은 150% 수축 응력값을 갖는 중합체는 탄성 섬유 및 직물, 특히 부직물과 같은 탄성 용도에 매우 유용하다. 다른 용도는, 기저귀, 위생용품 및 의료용 가먼트 허리밴드 용품, 예컨대 탭 및 탄성 밴드를 포함한다.

[0293] 표 5는 또한, 본 발명의 중합체는 예를 들어 비교예 G에 비해 (50% 변형률에서의) 응력 완화율이 향상됨 (낮음)을 보여준다. 낮은 응력 완화율은, 중합체가 체온에서 장시간에 걸친 탄성의 유지가 요망되는 기저귀 및 기타 가먼트와 같은 용도에서 보다 우수한 효력을 가짐을 의미한다.

[0294] 광학 테스트

**표 6**

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

[0295]

[0296] 표 6에 기록된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축 성형된 필름을 기초로 한 것이다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동제의 양의 변화에 기인하는 미세결정 크기 변화로 인해 폭넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

[0297] 멀티블록 공중합체의 추출

[0298] 실시예 5, 7 및 비교예 E의 중합체에 대한 추출 연구를 수행하였다. 이 실험에서는, 중합체 샘플을 유리 프리트화 추출 골무내로 칭량 첨가하고, 구마가와(Kumagawa)형 추출기내에 배치하였다. 샘플을 갖는 추출기를 질소 퍼징하고, 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 디에틸 에테르 350 mL로 충전시켰다. 이어서, 플라스크를 추출기에 고정시켰다. 에테르를 교반하며 가열하였다. 에테르가 골무내로 응축되기 시작하는 시간을 기록하고, 추출을 24 시간 동안 질소 하에 진행시켰다. 이 때, 가열을 중지하고, 용액을 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 다시 플라스크로 복귀시켰다. 플라스크내의 에테르를 주변 온도에서 진공 하에 증발시키고, 생성된 고체를 질소 퍼징 건조시켰다. 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여 칭량된 병으로 옮겼다. 이어서, 합쳐진 헥산 세척액을 추가의 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40 °C에서 밤새 진공 하에 건조시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 질소 퍼징 건조시켰다.

[0299] 이어서, 헥산 350 mL로 충전된 두번째 투명한 둥근 바닥 플라스크를 추출기에 연결시켰다. 헥산을 교반하며 환류로 가열하고, 헥산이 먼저 골무내로 응축되는 것이 관찰된 후 24시간 동안 환류에서 유지하였다. 이어서, 가열을 중지하고, 플라스크를 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 헥산을 다시 플라스크로 옮겼다. 주변 온도에서 진공 하에 증발시켜 헥산을 제거하고, 플라스크에 남아있는 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여



칭량된 병으로 옮겼다. 플라스크내의 헥산을 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40 °C에서 밤새 진공 건조시켰다.

[0300] 추출 후 골무에 남아있는 중합체 샘플을 골무로부터 칭량된 병으로 옮기고, 40 °C에서 밤새 진공 건조시켰다. 결과를 표 7에 기재하였다.

표 7

샘플	중량 (g)	에테르 가용성 (g)	에테르 가용성 (%)	C <sub>8</sub> 몰 % <sup>1</sup>	헥산 가용성 (g)	헥산 가용성 (%)	C <sub>8</sub> 몰 % <sup>1</sup>	잔류물 C <sub>8</sub> 몰 % <sup>1</sup>
비교예 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

<sup>1</sup> <sup>13</sup>C NMR에 의해 측정

[0301]

[0302] **추가 중합체 실시예 19A 내지 J, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ**

[0303] 실시예 19A 내지 I

[0304] 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 배합하여 27 갤런의 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 공급물 스트림의 온도를 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절한 후 반응기에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하였다. 반응기에서 대략 550 psig에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기로부터 배출시키며, 물 및 첨가제를 중합체 용액내에 주입하였다. 물에 의해 촉매를 가수분해시켜 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 2단계 탈휘발화의 준비를 위해 후(post) 반응기 용액을 가열하였다. 탈휘발화 공정 동안 용매 및 미반응 단량체를 제거하였다. 중합체 용융물을 수 중 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다.

[0305] 실시예 19J

[0306] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시 (1.22 kg/시)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프로 용매 유속 및 반응기에 대한 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 촉류를 취하여 촉매 및 보조촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이들 유동을 마이크로-모션 질량 유동계에 의해 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절하였다. 남아있는 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소 (사용된 경우)와 배합하여 반응기에 공급하였다. 필요한 경우 질량 유동 조절기를 사용하여 수소를 반응기로 전달하였다. 열 교환기를 사용하여 용매/단량체 용액의 온도를 조절한 후, 반응기에 도입하였다. 상기 스트림을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 반응기에서 격렬히 교반하며 500 psig (3.45 MPa)에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 단열시켰다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열한 후, 탈휘발화시켰다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 펠렛화기를 사용하여 압출에 의해 중합체 생성물을 회수하였다.

[0307] 공정의 세부 항목과 결과가 하기 표 8에 포함되어 있다. 선택된 중합체 특성이 하기 9A-C에서 제공된다.

[0308] 하기 표 9B에서, 본 발명의 실시예 19F 및 19G는 500% 신장 후 약 65 내지 70% 변형률의 낮은 순간 변형률을 나타낸다.

표 8

실시예	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		용매	H <sub>2</sub> secm <sup>1</sup>	T °C	속도		속도 A1		속도 B2		DEZ 중량%	DEZ		보조속도 1		보조속도 1		보조속도 2		보조속도 2		중합체 중 속도 <sup>3</sup> 중량%	전환율 중량%	중합체 중량%	표준 <sup>7</sup>
	lb/hr	lb/hr	lb/hr	lb/hr				농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr		농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr	농도 ppm	유동 lb/hr				
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	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293								
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280								
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288								
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319								
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333								
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312								
19I	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

중합 조건

[0309]

[0310] <sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0311] <sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0312] <sup>3</sup> 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디메틸

[0313] <sup>4</sup> 질량 평형에 의해 계산된 최종 생성물 중의 ppm

[0314] <sup>5</sup> 중합체 생성 속도

[0315] <sup>6</sup> 반응기 내 에틸렌 전환율 중량%

[0316] <sup>7</sup> 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf+ g Z)

표 9A

실시예	밀도 (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	융융열 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm- TCRYSTAF (°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 물성

표 9B

압축 성형된 필름의 중합체 조성									
실시예	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	용융 지수 (g/10 분)	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	-	



표 9C

실시예	Zn/C <sub>2</sub>	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

예시적인 중합체 1의 평균 블록 지수

[0319]

[0320]

1. 각종 중합체에 대한 블록 지수의 계산법에 관한 추가 정보는 전체가 본원에 참고로 도입된, 콜린 엘.피. 셴, 론니 해즐릿 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고, 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.로 양도된 "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 블록 혼성중합체" 명칭의 미국 특허 출원 시리얼 번호 제 호(공지시 게재됨)에 개시되어 있음.

[0321]

2.  $Zn/C_2 * 1000 = (Zn \text{ 공급 유량} * Zn \text{ 농도} / 1000000 / Zn \text{의 Mw}) / (\text{총 에틸렌 공급 유량} * (1 - \text{분수 에틸렌 전환율}) / \text{에틸렌의 Mw}) * 1000$ . " $Zn/C_2 * 1000$ " 중 " $Zn$ "은 중합 공정에 사용된 디에틸 아연 ("DEZ") 중 아연량을 나타내며, " $C_2$ "는 중합 공정에 사용된 에틸렌량을 나타낸다.

[0322]

#### 관능화된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체

[0323]

상기에 개시된 멀티-블록 올레핀 혼성중합체는, 예를 들어 그래프팅, 수소화, 니트렌 삽입 반응, 또는 당업계에 공지된 다른 관능화 반응으로 개질될 수 있다. 바람직한 관능화는 자유 라디칼 메카니즘을 이용한 그래프팅 반응이다.

[0324]

다양한 라디칼 그래프트성 종이 개별적으로 또는 비교적 짧은 그래프트로서 중합체에 부착될 수 있다. 이들 중은 각각 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 불포화 분자를 포함한다. 이들 종으로는 말레산 무수물, 디부틸 말레에이트, 디시클로헥실 말레에이트, 디이소부틸 말레에이트, 디옥타데실 말레에이트, N-페닐말레이미드, 시트라콘산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 브로모말레산 무수물, 클로로말레산 무수물, 나딕산 무수물, 메틸나딕산 무수물, 알케닐숙신산 무수물, 말레산, 푸마르산, 디에틸 푸마레이트, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산 및 이들 각각의 에스테르, 이미드, 염, 및 이들 화합물의 디엘스-알더(Diels-Alder) 첨가생성물을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 이들 종으로는 또한 실란 화합물을 들 수 있다.

[0325]

물질들 중 실란 부류의 라디칼 그래프트성 종은 개별적으로 또는 비교적 짧은 그래프트로서 중합체에 부착될 수 있다. 이들 종으로는 비닐알콕시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리클로로실란 등을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 일반적으로, 이들 부류의 물질로는 가수분해

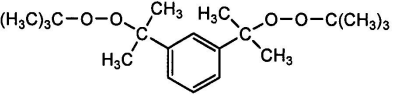
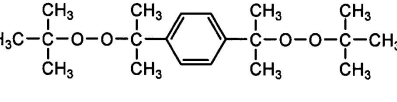
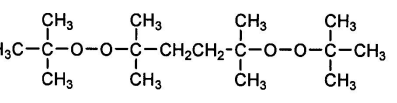
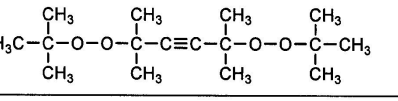
성 기, 예컨대 규산에 부착된 알콕시, 아실옥시 또는 할라이드기를 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 이들 부류의 물질은 또한 비-가수분해성 기, 예컨대 규소에 부착된 알킬 및 실록산 기를 포함한다.

- [0326] 다른 라디칼 그래프트성 종이 개별적으로 또는 짧고 긴 그래프트로서 중합체에 부착될 수 있다. 이들 종으로는 메타크릴산; 아크릴산; 아크릴산의 디엘스-알더 첨가생성물; 메틸, 에틸, 부틸, 이소부틸, 에틸헥실, 라우릴, 스테아릴, 히드록시에틸 및 디메틸아미노에틸을 포함한 메타크릴레이트; 메틸, 에틸, 부틸, 이소부틸, 에틸헥실, 라우릴, 스테아릴 및 히드록시에틸을 포함한 아크릴레이트; 글리시딜 메타크릴레이트; 트리알콕시실란 메타크릴레이트, 예컨대 3-(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란 및 3-(메타크릴옥시)프로필-트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란; 아크릴로니트릴; 2-이소프로페닐-2-옥사졸린; 스티렌;  $\alpha$ -메틸스티렌; 비닐톨루엔; 디클로로스티렌; N-비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, 메타크릴옥시메틸트리알콕시실란 및 염화비닐을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다.
- [0327] 상기 종 중 하나 이상을 포함하는 라디칼 그래프트성 종의 혼합물을 사용할 수 있으며, 예로서 스티렌/말레산 무수물 및 스티렌/아크릴로니트릴이 있다.
- [0328] 열 그래프트 방법이 반응을 위한 한 방법이지만, 다른 그래프트 방법, 예컨대 여러 가지 유형의 방사선, e-광선을 포함한 광 개시, 또는 산화-환원 라디칼 발생을 이용할 수 있다.
- [0329] 본원에 개시된 관능화된 혼성중합체를 또한, 퍼옥시드-, 실란-, 황-, 방사선- 또는 아지드-기재의 경화 시스템을 비롯한 (여기에만 제한되지는 않음) 다양한 사슬 연장 방법 또는 가교 방법으로 개질할 수 있다. 다양한 가교 기술이, 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,869,591호 및 동 제5,977,271호에 충분히 기재되어 있다.
- [0330] 적합한 경화제로는 과산화물, 페놀, 아지드, 알데히드-아민 반응 생성물, 치환된 우레아, 치환된 구아니딘; 치환된 크산테이트; 치환된 디티오카르바메이트; 황-함유 화합물, 예컨대 트리아졸, 이미다졸, 술펜아미드, 티우라미디술피드, 파라퀴논디옥심, 디벤조파라퀴논디옥심, 황; 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 황 원소를 디엔 함유 중합체에 대한 가교제로서 사용할 수 있다.
- [0331] 일부 시스템, 예를 들어 실란 그래프트 시스템에서, 가교 촉매로 가교를 촉진할 수 있고, 이러한 작용을 하는 임의 촉매가 본 발명에 사용될 수 있다. 이들 촉매로는 일반적으로 산 및 염기, 특히 유기 염기, 카르복실산 및 술폰산, 및 유기 티타네이트, 유기 지르코네이트를 포함한 유기금속 화합물, 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착물 또는 카르복실레이트를 들 수 있다. 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 말레레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 제1주석 아세테이트, 제1주석 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프틸레이트, 코발트 나프테네이트 등이 적합한 가교 촉매의 예이다.
- [0332] 화학적 가교제를 사용하기보다는, 방사선 또는 전자 광선을 이용하여 가교를 수행할 수 있다. 유용한 방사선 유형으로는 적외선 (UV) 또는 가시광선, 베타선, 감마선, X-선 또는 중성자선을 들 수 있다. 방사선은 결합 및 가교할 수 있는 중합체 라디칼을 발생시켜 가교를 수행하는 것으로 여겨진다.
- [0333] 가열, 수분 경화 및 방사선 단계의 조합을 이용하는 이중 경화 시스템이 효과적으로 이용될 수 있다. 이중 경화 시스템은 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,911,940호 및 동 제6,124,370호에 개시되어 있다. 예를 들어, 실란 가교제와 함께 과산화물 가교제; 방사선과 함께 과산화물 가교제; 또는 실란 가교제와 함께 황-함유 가교제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0334] 말단 불포화기 (예를 들어, 비닐기) 또는 내부 불포화기가 중합체에 존재하는 경우, 또한 이들 기에서 관능화가 발생할 수 있다. 이러한 관능화로는 수소화, 할로젠화 (예컨대 염소화), 오존화, 히드록실화, 술폰화, 카르복실화, 에폭시화 및 그래프트 반응을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 임의의 관능기, 예컨대 할로젠, 아민, 아미드, 에스테르, 카르복실산, 에테르, 실란, 실록산 등, 또는 관능성 불포화 화합물, 예컨대 말레산 무수물이 공지된 화학 방법을 통해 말단 또는 내부 불포화기에 첨가될 수 있다. 다른 관능화 방법으로는 미국 특허 제5,849,828호 ("Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers"); 동 제5,814,708호 ("Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene"); 및 동 제5,717,039호 ("Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof")에 개시된 방법을 들 수 있다. 이들 특허 각각은 전체가 본원에 참고로 도입되어 있다.
- [0335] 그래프트 반응 개시에 유용한 자유 라디칼 개시제
- [0336] 아조-함유 화합물, 카르복실 퍼옥시산 및 퍼옥시에스테르, 알킬 히드로퍼옥시드, 및 디알킬 및 디아실 퍼옥시드

를 포함한, 분해되어 자유 라디칼을 형성함으로써 그래프트 반응을 개시할 수 있는 많은 유형의 화합물이 있다. 많은 이들 화합물 및 그의 특성이 참조 문헌 [J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76]에 기재되어 있다. 개시제의 분해에 의해 형성되는 종이 산소계 자유 라디칼인 것이 바람직하다. 카르복실 퍼옥시에스테르, 퍼옥시케탈, 디알킬 퍼옥시드 및 디아실 퍼옥시드로부터 선택되는 개시제가 보다 바람직하다. 중합체 구조를 개질하는 데 통상적으로 사용되는 보다 바람직한 개시제의 일부가 하기에 열거되어 있다. 각각의 화학 구조 및 이론상 라디칼 수득량을 또한 하기에 나타내었다. 이론상 라디칼 수득량은 개시제 mol 당 발생하는 자유 라디칼의 이론상 갯수이다.

개시제 명칭	개시제 구조	이론상 라디칼 수득량
벤조일 퍼옥시드		2
라우로일 퍼옥시드	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
디쿠밀 퍼옥시드		2
t-부틸-α-쿠밀 퍼옥시드		2
디-t-부틸 퍼옥시드	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	2
디-t-아밀 퍼옥시드	$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2
t-부틸 퍼옥시벤조에이트		2
t-아밀 퍼옥시벤조에이트		2
1,1-비스(t-부틸퍼옥시)- 3,3,5-트리메틸시클로hex산		4

[0337]

$\alpha, \alpha'$ -비스( <i>t</i> -부틸퍼옥시)- 1,3-디이소프로필벤젠		4
$\alpha, \alpha'$ -비스( <i>t</i> -부틸퍼옥시)- 1,4-디이소프로필벤젠		4
2,5-비스( <i>t</i> -부틸퍼옥시)- 2,5-디메틸헥산		4
2,5-비스( <i>t</i> -부틸퍼옥시)- 2,5-디메틸-3-헥신		4

[0338]

[0339]

# 말레산 무수물 관능화된 올레핀 혼성중합체

[0340]

상기에 개시된 멀티-블록 올레핀 혼성중합체를, 예를 들어 말레산 무수물과 그래프팅하여 개질할 수 있다. 그래프팅된 말레산 무수물 올레핀 혼성중합체는 소량의 가수분해 생성물 및/또는 다른 유도체를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 한 실시양태에서, 그래프팅된 말레산 무수물 올레핀 혼성중합체는 약 1 내지 7, 바람직하게는 1.5 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 5의 분자량 분포를 갖는다. 약 1 내지 7의 모든 개별 값 및 하위 범위가 본원에 포함되고 개시된다.

[0341]

또다른 실시양태에서, 그래프팅된 말레산 무수물 올레핀 혼성중합체는 0.855 g/cc 내지 0.955 g/cc, 바람직하게는 0.86 g/cc 내지 0.90 g/cc, 보다 바람직하게는 0.865 g/cc 내지 0.895 g/cc의 밀도를 갖는다. 0.84 g/cc 내지 0.955 g/cc의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0342]

또다른 실시양태에서, 그래프팅 반응에 사용된 말레산 무수물의 양은 10 phr (parts per hundred, 올레핀 혼성중합체의 중량을 기준으로 함) 이하, 바람직하게는 5 phr 미만, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 phr, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 5 phr이다. 0.05 phr 내지 10 phr의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0343]

또다른 실시양태에서, 그래프팅 반응에 사용된 개시제의 양은 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 10 mmol 이하, 바람직하게는 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 6 mmol 이하, 보다 바람직하게는 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 3 mmol 이하이다. 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 0.01 내지 10 mmol의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0344]

또다른 실시양태에서, 폴리올레핀 사슬 상에 그래프팅된 말레산 무수물 성분의 양은 적정 분석, FTIR 분석 또는 다른 적합한 방법으로 측정시 0.05 중량% (올레핀 혼성중합체의 중량을 기준으로 함) 초과이다. 추가 실시양태에서, 이 양은 0.25 중량% 초과이고, 보다 추가적인 실시양태에서, 이 양은 0.5 중량% 초과이다. 바람직한 실시양태에서, 말레산 무수물 0.5 중량% 내지 2.0 중량%가 그래프팅된다. 0.05 중량% 초과인 모든 값 및 하위 범위가 본 발명의 범위로 고려되고, 본원에 개시된다.

[0345]

말레산 무수물 및 많은 다른 불포화 헤테로원자 함유 종이 전형적으로 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 퍼옥시드 및 아조 부류의 화합물의 존재하에 임의의 통상적인 방법으로 또는 이온화 방사선에 의해 그래프팅될 수 있다. 유기 개시제, 예컨대 과산화물 개시제, 예컨대 디쿠릴 퍼옥시드, 디-*tert*-부틸 퍼옥시드, *t*-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, *t*-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(*tert*-부틸 퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(*tert*-부틸 퍼옥시)-3-헥신, 라우릴 퍼옥시드 및 *tert*-부틸 퍼아세테이트 중 임의의 하나가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)이다. 유기 개시제는 다양한 온도에서 반응성이 변화하고, 그래프팅을 위한 여러 가지 유형의 자유 라디칼을 발생시킬 수 있다. 당업자는 그래프팅 조건에 따라 필요한 적합한 유기 개시제를 선택할 수 있다.

[0346]

그래프팅 방법에서 이용되는 개시제의 양 및 유형, 말레산 무수물의 양, 뿐만 아니라 온도, 시간, 전단 응력,

환경, 첨가제, 희석제 등을 포함한 반응 조건이 말레이이트화 중합체의 최종 구조에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 그래프트된 중합체 상에 말레산 무수물/숙신산 무수물, 이들의 올리고머, 및 가수분해 생성물을 포함한 이들의 유도체가 그래프트되는 정도가 상술한 고려사항에 영향을 받을 수 있다. 또한, 분지화 정도와 유형 및 가교량도 반응 조건 및 농도에 영향을 받을 수 있다. 일반적으로, 말레이이트화 공정 중에 가교를 최소화하는 것이 바람직하다. 베이스 올레핀 혼성중합체의 조성이 또한 말레이이트화 중합체의 최종 구조에 역할을 할 수 있다. 얻어진 구조는 이어서 최종 생성물의 특성 및 용도에 영향을 줄 것이다. 전형적으로, 개시제 및 말레산 무수물의 사용량은 각각 관능화된 중합체 및 그의 후속 용도에서 요구되는 목적하는 말레이이트화 수준 및 목적하는 용융 유동을 제공하도록 결정되는 양을 초과하지 않을 것이다.

[0347] 그래프트 반응은 중합체 주쇄 상에 그래프트를 최대화하고, 부반응, 예컨대 올레핀 혼성중합체와 그래프트되지 않은 그래프트제의 단일 중합을 최소화하는 조건하에 수행되어야 한다. 말레산 무수물 (및/또는 그의 유도체) 의 일부 분획물이 올레핀 혼성중합체 상에 그래프트되지 않는 것은 특별한 경우가 아니며, 일반적으로 미반응된 그래프트제를 최소화하는 것이 바람직하다. 그래프트 반응은 용융-상태, 용액-상태, 고체-상태, 팽윤-상태 등에서 수행될 수 있다. 말레이이트화는 다양한 장치, 예컨대 이축 압출기, 일축 압출기, 브라벤더(Brabender), 배치식 반응기 등 (여기에만 제한되지는 않음)에서 수행될 수 있다.

[0348] 본 발명의 추가 실시양태는 다른 카르보닐-함유 화합물이 그래프트된 올레핀 혼성중합체를 제공한다. 한 실시양태에서, 이들 그래프트된 올레핀 혼성중합체는 상기 그래프트된 말레산 무수물 올레핀 혼성중합체에서 기재한 바와 동일하거나 유사한 분자량 분포 및/또는 밀도를 가질 수 있다. 또다른 실시양태에서, 이들 그래프트된 올레핀 혼성중합체는 상술한 그래프트된 말레산 무수물 올레핀 혼성중합체에서 사용된 것과 동일하거나 유사한 양의 그래프트 화합물 및 개시제를 사용하여 제조된다. 또다른 실시양태에서, 이들 그래프트된 올레핀 혼성중합체는 상술한 그래프트 말레산 무수물과 동일하거나 유사한 수준의 그래프트된 화합물을 함유한다.

[0349] 추가 카르보닐-함유 화합물로는 디부틸 말레이이트, 디시클로헥실 말레이이트, 디이소부틸 말레이이트, 디옥타데실 말레이이트, N-페닐말레이미드, 시트라콘산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 브로모말레산 무수물, 클로로말레산 무수물, 나딕산 무수물, 메틸나딕산 무수물, 알케닐숙신산 무수물, 말레산, 푸마르산, 디에틸 푸마레이트, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이들의 에스테르, 이들의 이미드, 이들의 염 및 이들의 디엘스-알더 첨가생성물을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다.

[0350] 실란 관능화된 올레핀 혼성중합체

[0351] 상기에 개시된 멀티-블록 올레핀 혼성중합체를, 예를 들어 하나 이상의 실란 화합물을 그래프팅하여 개질할 수 있다. 그래프트된 실란 올레핀 혼성중합체는 소량의 가수분해 생성물 및/또는 기타 유도체를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0352] 한 실시양태에서, 실란-그래프트된 올레핀 혼성중합체는 약 1 내지 7, 바람직하게는 1.5 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 5의 분자량 분포를 갖는다. 약 1 내지 7의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0353] 또다른 실시양태에서, 실란-그래프트된 올레핀 혼성중합체는 0.855 g/cc 내지 0.955 g/cc, 바람직하게는 0.86 g/cc 내지 0.90 g/cc, 보다 바람직하게는 0.865 g/cc 내지 0.895 g/cc의 밀도를 갖는다. 0.84 g/cc 내지 0.955 g/cc의 모든 개별값은 본원에 포함되고 개시된다.

[0354] 또다른 실시양태에서, 그래프트 반응에 사용된 실란의 양은 0.05 phr (올레핀 혼성중합체의 양을 기준으로 함) 이상, 보다 바람직하게는 0.5 phr 내지 6 phr, 보다 더 바람직하게는 0.5 phr 내지 4 phr이다. 0.05 phr 내지 6 phr의 모든 값 및 하위범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0355] 또다른 실시양태에서, 그래프트 반응에 사용된 개시제의 양은 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 4 mmol 이하, 바람직하게는 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 2 mmol 이하, 보다 바람직하게는 바람직하게는 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 1 mmol 이하이다. 올레핀 혼성중합체 100 g 당 라디칼 0.01 mmol 내지 4 mmol의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본원에 포함되고 개시된다.

[0356] 또다른 실시양태에서, 폴리올레핀 사슬 상에 그래프트된 실란 성분의 양은 FTIR 분석 또는 다른 적합한 방법으로 측정시 0.05 중량% (올레핀 혼성중합체의 중량을 기준으로 함) 이상이다. 보다 바람직한 실시양태에서 이 양은 0.5 중량% 이상이고, 보다 더 바람직한 실시양태에서 이 양은 1.2 중량% 이상이다. 바람직한 실시양태에서, 올레핀 혼성중합체 상에 그래프트된 실란 성분의 양은 0.5 중량% 내지 4.0 중량%이다. 0.05 중량% 초



과의 모든 개별 값 및 하위 범위는 본 발명의 범위로 고려되고, 본원에 개시된다.

[0357] 적합한 실란으로는 하기 화학식 I의 화합물을 들 수 있으나, 여기에만 제한되지는 않는다.

### 화학식 I

[0358]  $\text{CH}_2=\text{CR}-(\text{COO})_x(\text{C}_n\text{H}_{2n})_y\text{SiR}'_3$

[0359] 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기이고; x 및 y는 0 또는 1이되, 단, x가 1인 경우, y는 1이고; n은 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고; R'은 각각 독립적으로 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기 (예를 들어, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 아릴옥시기 (예를 들어, 페녹시), 아랄옥시기 (예를 들어, 벤질옥시), 지방족 또는 방향족 실록시기, 방향족 아실옥시기, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아실옥시기 (예를 들어, 포르밀옥시, 아세틸옥시, 프로파노일옥시), 아미노 또는 치환된 아미노기 (알킬아미노, 아릴아미노) 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기를 포함한 (여기에만 제한되지는 않음) 유기기이다.

[0360] 한 실시양태에서, 실란 화합물은 비닐트리알콕시실란, 비닐트리아실옥시실란 또는 비닐트리클로로실란으로부터 선택된다. 또한, 올레핀 혼성중합체에 효과적으로 그래프트되고/거나 가교되는 임의의 실란 또는 실란 혼합물이 본 발명의 수행에 사용될 수 있다. 적합한 실란으로는 에틸렌계 불포화 히드로카르빌기 (예컨대 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는  $\gamma$ -(메트)아크릴옥시 알릴기), 및 가수분해성 기 (예컨대 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 또는 히드로카르빌아미노기, 또는 할라이드) 둘 다를 포함하는 불포화 실란을 들 수 있다. 가수분해성 기의 예로는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로프리오닐옥시, 클로로 및 알킬 또는 아릴아미노기를 들 수 있다. 바람직한 실란은 중합체 상에 그래프트될 수 있는 불포화 알콕시 실란이다. 이들 실란 및 그의 제조 방법은 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,266,627호 (Meverden, et al.)에 보다 충분히 기재되어 있다. 바람직한 실란으로 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 ( $\gamma$ -(메트)아크릴옥시프로필 트리메톡시실란) 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0361] 실란은 전형적으로 자유 라디칼 개시제, 예를 들어 퍼옥시드 및 아조 화합물 등의 존재하에 임의의 통상적인 방법 또는 이온화 방사선에 의해 중합체에 그래프트될 수 있다. 유기 개시제, 예컨대 퍼옥시드 개시제, 예를 들어 디쿠밀 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥시드 및 tert-부틸 퍼아세테이트 중 임의의 하나가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)이다.

[0362] 사용된 개시제 및 실란의 양은 실란 그래프트된 중합체의 최종 구조, 예를 들어 그래프트된 중합체의 그래프트 정도 및 경화된 중합체의 가교도에 영향을 줄 것이다. 얻어진 구조는 차례로 최종 생성물의 물리적 및 기계적 특성에 영향을 줄 것이다. 전형적으로, 개시제 및 실란의 양은 목적하는 가교 수준 및 얻어진 중합체의 특성을 제공하도록 결정된 양을 초과하지 않을 것이다.

[0363] 그래프트 반응은 중합체 주쇄 상에 그래프트를 최대화하고, 부반응, 예컨대 상기 중합체와 그래프트되지 않은 그래프트체의 단일 중합을 최소화하는 조건하에 수행되어야 한다. 일부 실란체는 분자 구조의 입체 특징, 낮은 반응성 및/또는 기타 이유로 인해 단일 중합이 최소화되거나 일어나지 않는다.

[0364] 실란화된 그래프트의 경화 (가교)는 가교 촉매로 촉진되고, 특정한 그래프트된 실란의 가교를 효과적으로 촉진할 임의의 촉매가 사용될 수 있다. 이들 촉매로는 일반적으로 산 및 염기, 및 유기 티타네이트, 유기 지르코네이트를 포함한 유기금속 화합물, 및 납, 코발트, 철, 니켈, 아연 및 주석의 착물 또는 카르복실레이트를 들 수 있다.

[0365] 디부틸주석 디라우레이트, 디옥틸주석 말레에이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디옥토에이트, 제1주석 아세테이트, 제1주석 옥토에이트, 납 나프테네이트, 아연 카프릴레이트, 코발트 나프테네이트 등이 사용될 수 있다. 촉매량은 당면한 특정 시스템에 따라 좌우될 것이다.

[0366] 청구된 본 발명의 특정 실시양태에서, 방사선, 가열, 수분 및 가교 단계의 조합을 이용하는 이중 가교 시스템이 효과적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 실란 가교제와 함께 퍼옥시드 가교제, 방사선과 함께 퍼옥시드 가교제, 또는 실란 가교제와 함께 황-함유 가교제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이중 가교 시스템은, 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,911,940호 및 동 제6,124,370호에 개시되어 있다.

[0367] 본 발명의 실란 그래프트된 혼성중합체는 종종 접착제 조성물에 유용하다. 이와 관련하여, 관능화된 혼성중합

체는, 예를 들어 110 °F (43 °C) 이상의 박리 접착 파괴 온도 (PAFT) 또는 140 °F (60 °C) 이상의 전단 접착 파괴 온도 (SAFT) 또는 이 둘 다를 특징으로 할 수 있고, PAFT 및 SAFT는 모두 하기와 같이 측정된다.

[0368] 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)

[0369] 각 샘플의 전단 접착 파괴 온도 (SAFT)를 전단 모드에서 500 g 추를 사용하여 ASTM D 4498에 따라 측정하였다. 시험을 실온 (25 °C/77 °F)에서 시작하고, 오픈 온도를 0.5 °C/분의 평균 속도로 증가시켰다. 시험편이 파괴되는 온도를 기록하였다. 이러한 측정치는 선적에 중요한 조성물의 내열성 척도로서 사용되었다.

[0370] 박리 접착 파괴 온도 (PAFT)

[0371] 박리 접착 파괴 온도 (PAFT)를 박리 모드에서 100 g 추를 사용하여 ASTM D 4498에 따라 시험하였다. 시험을 실온 (25 °C/77 °F)에서 시작하고, 온도를 0.5 °C/분의 평균 속도로 증가시켰다.

[0372] 또한, 실란-그래프트된 혼성중합체를, 예를 들어 접착 조성물에 사용하는 경우, 실란-그래프트된 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 중합체는 약 1 내지 약 3.5의 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ ) 및/또는 5,000 내지 25,000의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

[0373] 아지드 개질

[0374] 상기에 개시된 멀티-블록 올레핀 혼성중합체는, 예를 들어 아지드 개질로 개질될 수 있다. 반응 조건하에서 C-H 삽입이 가능한 2개 이상의 술포닐 아지드기를 갖는 화합물을 본원에서 커플링제로 지칭한다. 본 발명의 목적을 위해, 폴리(술포닐 아지드)는 반응 조건하에서 폴리올레핀과 반응하는 2개 이상의 술포닐 아지드기를 갖는 임의의 화합물이다. 바람직하게는, 폴리(술포닐 아지드)는 폴리올레핀과 술포닐 아지드 간의 용이한 반응이 충분히 가능하도록 술포닐 아지드 기들을 분리하는 충분한 탄소, 산소 또는 규소, 바람직하게는 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1개 이상, 보다 더 바람직하게는 2개 이상, 가장 바람직하게는 3개 이상의 탄소, 산소 또는 규소, 바람직하게는 탄소 원자를 관능기 사이에 갖는 X-R-X (식 중, X는  $SO_2N_3$ 이고, R은 비치환된 또는 불활성 치환된 히드로카르빌, 히드로카르빌 에테르 또는 규소-함유기를 나타냄) 구조를 갖는다. R의 길이에 한계 기준은 없지만, 각각의 R은 유리하게는 X 사이에 1개 이상의 탄소 또는 규소 원자를 갖고, 바람직하게는 약 50개 미만, 보다 바람직하게는 약 30개 미만, 가장 바람직하게는 약 20개 미만의 탄소, 산소 또는 규소 원자를 갖는다. 이들 한계 내에서, 그 수가 많을수록 열적 안정성 및 충격 안정성 등의 이유로 보다 바람직하다. R이 직쇄 알킬 히드로카본인 경우, 굽혀져 자체 반응하는 니트렌의 성향을 감소시키기 위해 술포닐 아지드기 사이에 4개 미만의 탄소 원자가 존재하는 것이 바람직하다. 규소 함유 기로는 실란 및 실록산, 바람직하게는 실록산을 들 수 있다. 용어 "불활성 치환된"은 원하는 반응 또는 얻어진 커플링된 중합체의 원하는 특성을 바람직하지 않게 방해하지 않는 원자 또는 기로 치환되는 것을 지칭한다. 이러한 기로는, 2개 이상의 폴리올레핀 쇄가 결합하는 경우, 불소, 지방족 또는 방향족 에테르, 실록산 뿐만 아니라 술포닐 아지드기를 들 수 있다. 적합한 구조는 R로서 아릴, 알킬, 아릴 알킬, 아릴알킬 실란, 실록산 또는 헤테로시클릭기, 및 기재된 바와 같이 술포닐 아지드기들을 분리하는 불활성의 기타 기들을 포함한다. 보다 바람직하게는, R은 술포닐기 사이의 1개 이상의 아릴기, 가장 바람직하게는 2개 이상의 아릴기 (예컨대, R이 4,4'-디페닐에테르 또는 4,4'-비페닐인 경우)를 포함한다. R이 하나의 아릴기인 경우, 나프틸렌 비스(술포닐 아지드)의 경우로서 하나 이상의 고리를 갖는 기가 바람직하다. 폴리(술포닐)아지드로는 1,5-펜탄 비스(술포닐 아지드), 1,8-옥탄 비스(술포닐 아지드), 1,10-데칸 비스(술포닐 아지드), 1,10-옥타데칸 비스(술포닐 아지드), 1-옥틸-2,4,6-벤젠 트리스(술포닐 아지드), 4,4'-디페닐 에테르 비스(술포닐 아지드), 1,6-비스(4'-술포닐아지도페닐)헥산, 2,7-나프탈렌 비스(술포닐 아지드), 및 분자 당 평균 1 내지 8개의 염소 원자 및 약 2 내지 5개의 술포닐 아지드기를 함유하는 염소화 지방족 히드로카본의 혼합 술포닐 아지드와 같은 화합물, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 폴리(술포닐 아지드)로는 옥시-비스(4-술포닐아지도벤젠), 2,7-나프탈렌 비스(술포닐 아지도), 4,4'-비스(술포닐 아지도)비페닐, 4,4'-디페닐 에테르 비스(술포닐 아지드) 및 비스(4-술포닐 아지도페닐)메탄 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0375] 다양한 시약 (아질산, 사산화이질소, 니트로소늄 테트라플루오로보레이트)를 사용하여 술포닐 히드라진을 산화하지만, 술포닐 아지드는 통상적으로 나트륨 아지드와 상응하는 염화술포닐과의 반응으로 제조된다.

[0376] C-H 결합으로 삽입가능한 다관능성 화합물로는 또한 카르벤-형성 화합물, 예컨대 알킬 및 아릴 히드라존 및 디아조 화합물의 염, 및 니트렌-형성 화합물, 예컨대 알킬 및 아릴 아지드 ( $R-N_3$ ), 아실 아지드 ( $R-C(O)N_3$ ), 아지도포르메이트 ( $R-O-C(O)-N_3$ ), 술포닐 아지드 ( $R-SO_2-N_3$ ), 포스포릴 아지드 ( $(RO)_2-(PO)-N_3$ ), 포스포산 아지드 ( $R_2-P(O)-N_3$ ) 및 실릴 아지드 ( $R_3-Si-N_3$ )를 들 수 있다. 본 발명의 커플링제의 일부는 탄소-수소 삽입 생성물

을 보다 다량 형성하는 경향이 있어 바람직하다. 실질적으로 1) 아실 아지드 및 포스포산 아지드를 사용하는 경우와 같이 커티우스 재배열 반응(Curtius-type rearrangement)과 같은 메카니즘을 통해 재배열하거나, 또는 2) 알킬 및 아릴 아지드를 사용하는 경우와 같이 우선적인 수소 원자 제거 반응을 수행하여 신속히 삼중항 상태 전자 배열로 전환하는 것보다는, 히드라존의 염, 디아조 화합물, 아지도포르메이트, 술폰일 아지드, 포스포릴 아지드 및 실릴 아지드와 같은 화합물이 효과적인 탄소-수소 삽입 반응을 수행하는 안정한 단일-상태 전자 생성물 (카르벤 및 니트렌)을 형성하므로 바람직하다. 또한, 서로 다른 부류의 커플링제는 상이한 온도에서 활성 카르벤 또는 니트렌 생성물로 전환되므로, 바람직한 커플링제를 이들로부터 편리하게 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 히드라존의 염, 아지도포르메이트 및 술폰일 아지드 화합물은 100 °C 초과, 약 200 °C 이하의 온도에서 적합한 속도로 반응하지만, 카르벤은 100 °C 미만의 온도에서 효과적으로 디아조 화합물로부터 형성된다는 것을 당업자는 알 것이다 (적합한 속도는, 상업적 처리가 가능할 정도로 충분히 빠르지만, 충분한 혼합 및 배합이 이루어져 최종 생성물을 얻기에 충분히 느린 속도로 화합물이 반응하며 커플링제가 충분히 분산되고 실질적으로 최종 생성물 내 바람직한 위치에 존재하는 것을 의미한다. 상기 위치 및 분산은 최종 생성물의 목적 특성에 따라 생성물마다 다양할 수 있다.). 실릴 아지드는 우선적으로 약 250 °C 내지 400 °C의 온도에서 반응하지만, 포스포릴 아지드는 180 °C 초과 약 300 °C 이하의 온도에서 반응할 수 있다.

[0377] 유변성을 개질하기 위해서 (또한 본원에서 "커플링하기 위해서"로 지칭됨) 폴리(술폰일 아지드)를 유변성 개질량으로 사용하는 데, 이는 중합체의 저 전단 점도 (0.1 rad/초)를 출발 물질 중합체와 비교하여 약 5% 이상 증가시키는 데 효과적이지만, ASTM D2765-절차 A로 측정시 겔을 약 10 중량% 이상 수득하기에 충분한 가교량보다 적은 양이다. 저 전단 점도를 증가시키고, 약 10 중량% 미만의 겔을 수득하기에 충분한 아지드량은 사용된 아지드 및 중합체의 분자량에 따라 좌우될 것이며, 그 양은 폴리(술폰일 아지드)의 분자량이 약 200 내지 약 2000인 경우, 중합체의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 폴리(술폰일 아지드) 약 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 2 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 1 중량% 미만이라는 것을 당업자는 알 것이다. 측정가능한 유변성 개질을 달성하기 위한 폴리(술폰일 아지드)의 양은 총 중합체를 기준으로 바람직하게는 약 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 0.10 중량% 이상이다. 가교가 바람직한 경우, 아지드는 전형적으로 가교량으로 사용될 것이다.

[0378] 유변성 개질 및/또는 가교를 위해, 술폰일 아지드를 중합체와 혼합하고, 술폰일 아지드의 분해 온도 이상으로 가열한다. 아지드의 분해 온도는, 시차 주사 열량 측정법 (DSC)으로 측정된, 공정에서 질소 및 열을 제거하면서 아지드가 술폰일 니트렌으로 전환하는 온도를 의미한다. DSC (10 °C/분으로 스캐닝) 결과, 폴리(술폰일 아지드)는 약 130 °C의 온도에서 동역학적으로 실질적인 속도 (본 발명의 수행에 이용하기 편리함)로 반응을 개시하고, 약 160 °C에서 거의 완전히 반응한다. 가속 열량 측정법 (ARC) (2 °C/시에서 스캐닝)은 약 100 °C에서 분해의 시작을 나타낸다. 반응 정도는 시간과 온도의 함수이다. 본 발명의 방법에서 사용된 아지드의 낮은 수준에서, 아지드가 필수적으로 충분히 반응할 때까지 최적 특성은 달성되지 않는다. 본 발명의 수행에서 사용된 온도는 또한 중합체 출발 물질의 연화 또는 용융 온도에 의해 결정된다. 따라서, 온도는 유리하게는 약 90 °C 초과, 바람직하게는 약 120 °C 초과, 보다 바람직하게는 약 150 °C 초과, 가장 바람직하게는 180 °C 초과이다.

[0379] 목적하는 분해 온도에서의 바람직한 시간은, 중합체 매트릭스의 바람직하지 않은 열적 열화 없이 커플링제와 중합체의 반응을 달성하기에 충분한 시간이다. 커플링제의 반감기 (미리 선택된 온도에서 반응하는 제제가 약 절반이 되는 데 필요한 시간, DSC로 측정됨)의 면에서 바람직한 반응 시간은 커플링제 반감기의 약 5 배이다. 예를 들어, 비스(술폰일 아지드)의 경우, 반응 시간은 바람직하게는 200 °C에서 약 4 분 이상이다.

[0380] 중합체와 커플링제의 혼합은 당업계 내 임의의 방법으로 편리하게 달성된다. 바람직한 분포는 어떤 유변학적 특성이 개질되는 지에 따라 많은 경우에 다양하다. 단일 중합체에서는, 바람직하게는 중합체 용융물 내 아지드의 용해도를 달성하면서 가능한 균일한 분포를 갖는 것이 바람직하다. 블렌드에서는, 아지드가 하나의 상 또는 다른 상에서 우선적이거나 또는 두 상 사이의 계면 영역에서 우세하도록 하나 이상의 중합체 매트릭스에서 낮은 용해도를 갖는 것이 바람직하다.

[0381] 바람직한 방법은, (a) 커플링제와 중합체를 건조 블렌딩하여 바람직하게는 실질적으로 균일한 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 용융 처리 장치, 예를 들어 용융 압출기에 첨가하여 커플링제의 분해 온도 이상의 온도에서 커플링 반응을 달성하는 방법; (b) 액체 형태의 커플링제, 예를 들어 용매에 용해되거나 액체 내 커플링제의 슬러리 형태의 커플링제를 중합체, 바람직하게는 연화된, 용융된(molten) 또는 용해된(melted) 중합체를 함유하는 장치에, 예를 들어 주입에 의해 도입, 다르게는 미립자 형태, 용액 또는 분산액 형태의 커플링제를 보다 바람직하게는 용융 처리 장치에 도입하는 방법; (c) 제1 양의 제1 중합체와 커플링제의 제1 혼합물을 유리하게는 대략 커플링제의 분해 온도 미만의 온도에서, 바람직하게는 용융 블렌딩하여 형성하고, 이어서 상기 제1 혼합물과 제



2 양의 제2 중합체의 제2 혼합물을 형성하는 방법 (예를 들어, 하나 이상의 중합체 및 임의의 기타 첨가제와 혼합한 커플링제의 농축액을 제2 중합체 또는 그의 임의의 기타 첨가제와의 조합물과 편리하게 혼합하여 제2 중합체를 개질함); (d) 바람직하게는 고형의, 보다 바람직하게는 미분된, 예를 들어 분말인 하나 이상의 커플링제를, 예를 들어 용융 처리 장치, 예를 들어 압출기에서 연화된 또는 용융된 중합체에 직접 공급하는 방법; 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다. 방법 (a) 내지 (d) 중, 방법 (b) 및 (c)가 바람직하고, 방법 (c)가 가장 바람직하다. 예를 들어, 방법 (c)는 유리하게는 커플링제의 분해 온도보다 낮은 용융 온도를 갖는 제1 중합체 조성물과의 농축액을 제조하는 데 편리하게 이용되고, 상기 농축액은 보다 높은 용융 온도를 갖는 제2 중합체 조성물과 용융 블렌딩되어 커플링 반응이 완료된다. 온도가 증발 또는 분해에 의한 커플링제의 손실을 유발하면서 중합체와의 반응을 초래하지 않을 정도로 충분히 높은 경우, 또는 다른 조건이 이러한 효과를 유발하는 경우, 농축액은 특히 바람직하다. 다르게는, 일부 커플링이 제1 중합체와 커플링제의 블렌딩 중에 발생하지만, 커플링제의 일부는 농축액이 제2 중합체 조성물과 블렌딩될 때까지 미반응 상태로 존재한다. 각각의 중합체 또는 중합체 조성물은 1종 이상의 단일 중합체, 공중합체, 삼원공중합체 또는 혼성중합체를 포함하고, 임의로 당업계의 첨가제를 포함한다. 커플링제를 건조 형태로 첨가하는 경우, 제제와 중합체를 커플링제의 분해 온도 미만에서 연화되거나 용융된 상태에서 혼합하고, 얻어진 혼합물을 적어도 커플링제의 분해 온도와 동일한 온도 이상으로 가열하는 것이 바람직하다.

[0382] 용어 "용융 처리"는 중합체를 연화 또는 용융하는 임의의 처리, 예컨대 압출, 펠레타이징, 성형, 열성형, 필름 발포, 용융형 중합체 배합, 섬유 방사 등을 의미하는 데 사용된다.

[0383] 폴리올레핀과 커플링제를, 목적하는 반응을 유발하는 임의의 방식, 바람직하게는 균일하지 않은 양의 국부 반응을 피하기 위해 반응 전에 충분히 혼합하고, 이어서 얻어진 혼합물을 반응을 위해 충분히 가열하는 조건 하에 커플링제와 중합체를 혼합함으로써, 적절히 배합한다. 바람직하게는, 커플링제와 중합체의 실질적으로 균일한 혼합물은 쉘 커플링이 일어나는 조건에 노출되기 전에 형성된다. 실질적으로 균일한 혼합물은, 본 발명의 수행에 따른 처리 후에 커플링제로 처리되지 않았지만 동일한 전단 및 열 이력을 가한 동일한 중합체의 용융 점도보다 (a) 낮은 각 주파수 (예를 들어 0.1 rad/초)에서는 보다 높아지거나 또는 (b) 높은 각 주파수 (예를 들어, 100 rad/초)에서는 낮아지는 것 중 하나 이상의 용융 점도를 갖는 중합체로 증명되는, 중합체 내 커플링제의 분포가 실질적으로 균일한 혼합물이다. 따라서, 바람직하게는 본 발명의 수행에서, 커플링제의 분해는 커플링제와 중합체의 실질적으로 균일한 혼합물을 얻을 수 있도록 충분히 혼합한 후에 발생한다. 상기 혼합은 바람직하게는 결정질 용융 온도 초과에서 용융된(molten) 또는 용해된(melted) 상태, 또는 고체 덩어리 또는 미립자 형태보다는 용해되거나 미세하게 분산된 조건의 중합체로 달성된다.

[0384] 임의의 장치, 바람직하게는 동일한 장치에서 충분한 혼합 및 온도 제어를 제공하는 장치가 적합하게 사용되지만, 유리하게는 본 발명의 수행은 압출기 또는 정적 중합체 혼합 장치, 예컨대 브라벤더 블렌더와 같은 장치에서 일어난다. 용어 "압출기"는 펠렛을 압출하는 장치 또는 펠레타이저(pelletizer)와 같은 장치를 포함하는 그의 가장 넓은 의미로 사용된다. 편리하게는, 중합체의 제조와 그의 사용 사이에 용융 압출 단계가 있는 경우, 본 발명의 방법 중 하나 이상의 단계가 용융 압출 단계에서 발생한다. 본 발명의 범위 내에서 반응은 용매 또는 다른 매질에서 일어나지만, 용매 또는 다른 매질을 제거하기 위한 후속 단계가 없는 벌크상에서의 반응이 바람직하다. 이 목적을 위해, 결정질 용융 온도 초과와 중합체가 균일한 혼합 및 반응 온도 (술폰닐 아지드의 분해 온도)에 도달하는 데 유리하다.

[0385] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 방법은 단일 용기에서 수행되고, 즉, 커플링제와 중합체의 혼합은 커플링제의 분해 온도로 가열시와 동일한 용기에서 발생한다. 상기 용기는 바람직하게는 이축 압출기이지만, 또한 유리하게는 일축 압출기, 배치식 혼합기, 또는 제조 공정의 후반부에 중합체를 혼합하기 위한 정적 혼합 영역이다. 보다 바람직하게는, 반응 용기는 반응 혼합물이 통과하는 다양한 온도의 2개 이상의 영역을 갖는데, 제1 영역은 유리하게는 결정질 용융 온도 또는 중합체의 연화 온도 이상이고, 바람직하게는 커플링제의 분해 온도 미만이며, 제2 영역은 커플링제의 분해에 충분한 온도이다. 제1 영역은 바람직하게는 중합체를 연화하고, 분배 혼합을 통해 이를 커플링제와 배합하여 실질적으로 균일한 혼합물을 얻기에 충분히 높은 온도이다.

[0386] 커플링제 분해, 특히 저융점 중합체 (예컨대 농축액)의 혼입이 바람직하지 않은 경우, 온도를 초과하는 연화점 (바람직하게는 200 °C 초과)을 갖는 중합체의 경우, 커플링제의 혼입에 대한 바람직한 실시양태는 용액 형태 또는 중합체로의 혼합물로 커플링제를 용액 블렌딩하여, 중합체를 팽윤 (적어도 일부 커플링제를 흡수 또는 흡착)하고, 이어서 용매를 증발시킨다. 증발 후, 얻어진 혼합물을 압출시킨다. 용매는 바람직하게는 커플링제용 용매, 또한 보다 바람직하게는 폴리카르보네이트의 경우와 같이 중합체가 용해되는 경우 중합체용 용매이다. 이러한 용매로는 극성 용매, 예컨대 아세톤, THF (테트라히드로푸란) 및 염소화 히드로카본, 예컨대 염화메틸렌

을 들 수 있다. 다르게는, 다른 비-극성 화합물, 예컨대 커플링제가 충분히 혼화성이서 중합체 내에 커플링제를 분산시키는 광유가 사용된다.

[0387] 제-압출로 인한 추가 단계 및 비용을 피하고 커플링제를 중합체와 잘 블렌딩하기 위해서, 다른 바람직한 실시양태에서 커플링제를 중합체 처리 설비의 후-반응기 영역에 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에틸렌을 제조하는 슬러리 공정에서, 용매를 디캔팅으로 제거한 후와 건조 및 고밀도화 압출 공정 전에 분말 형태 또는 액체 형태의 커플링제를 분말화된 폴리에틸렌에 첨가한다. 다른 실시양태에서, 중합체를 기체상 방법으로 제조하는 경우, 분말 형태 또는 액체 형태의 커플링제를 바람직하게는 고밀도화 추출 전에 분말화된 폴리에틸렌에 첨가한다. 중합체가 용액 공정으로 제조되는 또다른 실시양태에서, 커플링제를 바람직하게는 휘발화 후 및 펠레타이징 추출 공정 전에 중합체 용융 스트림에 첨가한다.

[0388] 중합체의 유연성을 개선하는 본 발명의 방법을 수행함으로써 유연성 개선된 또는 쉘 커플링된 중합체가 수득되고, 상기 중합체는 여러 중합체 쉘 사이에 스폰아미드, 아민, 알킬-치환된 또는 아릴-치환된 카르복사미드, 알킬-치환된 또는 아릴-치환된 포스포라미드, 알킬-치환된 또는 아릴-치환된 메틸렌 커플링을 갖는다. 얻어진 화합물은 중합체 주쇄에 대한 중합체 장쇄의 커플링으로 인해 유리하게는 원래의 중합체보다 더 높은 저전단 점도를 나타낸다. 넓은 분자량 모노모달 분포 중합체 (MWD 3.0 이상) 및 크실렌 추출로 측정된 10% 미만의 겔 함량은, 크실렌 추출로 측정된 10% 미만의 겔을 갖는 좁은 MWD 중합체 (예를 들어, MWD = 약 2.0)에서 나타난 극적인 효과보다 적은 개선을 나타낸다. 다르게는, 낮은 다분산도의 중합체를 블렌딩함으로써, 후-반응기 배합하거나 또는 각각의 반응기 조건이 최종 생성물의 특정 성분 수치 각각에 대해 바람직한 분자량 및 MWD를 갖는 중합체를 제공하도록 조절되는 다수의 반응기 배열에서 중합체를 제조함으로써 보다 광범위한 다분산도 (MWD 약 2.0 초과)를 갖는 중합체를 제조하는 것이 가능하다는 것을 당업자는 알 것이다.

[0389] 유연성 개선은 조절된 유연학적 특성, 특히 증가된 저 전단 점도로 증명된 개선된 용융 강도, 개선된 오일 보유력, 개선된 내스크래치성 및 내손상성, 개선된 점착성, 개선된 그린 강도 (용융물), 고전단 및 고신장 방법, 예컨대 사출 성형, 필름 압출 (블로운 및 캐스트), 캘린더링, 회전성형, 섬유 제조, 프로파일 압출, 발포에서 높은 배향성, 및 후술할 탄젠트 델타로 측정되는 와이어 및 케이블 절연성, 각각 0.1 rad/초 및 100 rad/초에서의 점도에 의한 탄성을 갖는 중합체를 제공한다. 상기 방법을 이용함으로써 동적 기계적 분광법 (DMS)으로 측정시 비개질된 중합체보다 높은 저 전단 점도의 개선된 특성을 갖는 분산액을 제조할 수 있다.

[0390] 유연성 개선된 중합체는, 비개질된 중합체보다 저 전단 점도가 높고, 고 전단 점도로 표시되는 바의 가공성을 위한 고 전단 점도를 유지하므로 대형 발포 성형품으로서, 저 전단 점도로 측정된 바와 같이 안정한 기포 구조를 위한 발포체로서, 저 전단 점도로 측정된 바와 같이 보다 양호한 기포 안정성을 위한 블로운 필름으로서, 고 전단 점도로 측정된 바와 같이 보다 양호한 가방성을 위한 섬유로서, 저 전단 점도로 측정되는 바와 같이 와이어 상에서 중합체의 새김(sagging) 또는 변형을 막는 그린 강도를 위한 케이블 및 와이어 절연체로서 유용하며, 이는 본 발명의 측면이다.

[0391] 본 발명의 수행에 따라 개질된 중합체 유연성은 점도 상승, 바람직하게는 저 전단 속도 (0.1 rad/초)에서 약 5% 이상 상승, 열 처리 동안 변형을 막거나 (예를 들어, 열성형 또는 프로파일 추출 동안 새김을 막음) 블로우 성형 동안 기포 강도를 달성하기에 충분히 높은 용융 강도, 및 성형 및 추출을 용이하게 하기에 충분히 낮은 고 전단 속도 점도로 인해, 이들 용도에서 상응하는 비개질된 중합체 출발 물질에 비해 우수하다. 유연성 개선된 멀티-블록 공중합체를 포함하는 조성물은 바람직하게는 5 초과, 보다 바람직하게는 10 초과, 보다 더 바람직하게는 20 초과, 가장 바람직하게는 30 초과의 점도비 (190 °C에서 측정된 100 rad/초에서의 전단 점도에 대한 0.1 rad/초에서의 전단 점도의 비)를 갖는다. 이들 유연학적 특성은 높은 용융 점도로 인해, 비개질된 출발 물질보다 빠르게 고속에서 사출 금형의 충전을 수행할 수 있어 발포체의 구조 (안정한 기포 구조)가 바람직하게는 자유 라디칼을 발생시키는 커플링제를 사용한 커플링 또는 유연성 개질로 달성한 것보다 높은 인장 강도, 절연 특성 및/또는 압축 영구변형률을 갖는 저 밀도의 독립 기포 발포체의 형성으로 나타난다. 유리하게는, 출발 물질의 인성 및 인장 강도가 유지된다. 또한, 압축 영구변형률 (특히 고온, 예컨대 약 70 °C 이상) 특성이 개선된다.

[0392] 본 발명을 수행하여 얻은 중합체는 CA 797,917호에 나타난 선행 기술 방법을 수행하여 얻은 중합체와 상이하다. 본 발명의 중합체는 비개질된 중합체 및 열성형 및 대형 부품 블로우 성형에서 넓은 MWD (약 3.0  $M_w/M_n$  초과) 대응부보다, DMS로 측정된 보다 높은 탄젠트 델타인 개선된 용융 탄성, 용융 장력으로 측정된 보다 높은 용융 강도인 양호한 드로잉성, 블로우 성형 다이 팽윤으로 측정된 보다 낮은 팽윤성, 및 금형 수축력으로 측정된 보다 낮은 수축력을 나타낸다.



- [0393] 관능화된 올레핀 혼성중합체를 함유하는 조성물 및 블렌드
- [0394] 본 발명의 관능화된 올레핀 혼성중합체를 1종 이상의 다른 중합체와 블렌딩하여, 얻어진 블렌드의 성능, 가공성 및/또는 비용을 개선할 수 있다.
- [0395] 본 발명의 관능화된 올레핀 혼성중합체와 블렌딩하는 데 적합한 중합체로는 비-관능화된 멀티-블록 공중합체, 기타 관능화된 멀티-블록 공중합체, 천연 및 합성 중합체를 포함한 열가소성 및 비-열가소성 중합체를 들 수 있다. 블렌딩을 위한 중합체의 예로는 폴리프로필렌, (충격 개질 폴리프로필렌, 이소택틱 폴리프로필렌, 아택틱 폴리프로필렌, 및 랜덤 에틸렌/프로필렌 공중합체 모두 포함), 고압 자유-라디칼 저 밀도 폴리에틸렌 (LDPE)을 포함한 다양한 유형의 폴리에틸렌 (PE), 지글러 나타(Ziegler Natta) 선형 저 밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 다중 반응기 PE (지글러-나타 PE와 메탈로센 PE의 "반응기 내" 배합, 예컨대 미국 특허 제6,545,088, 6,538,070, 6,566,446, 5,844,045, 5,869,575 및 6,448,341호에 개시된 생성물)를 포함한 메탈로센 PE, 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 에틸렌/비닐 알콜 공중합체, 폴리스티렌, 충격 개질 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 스티렌/부타디엔 블록 공중합체 및 이들의 수소화 유도체 (SBS 및 SEBS), 및 열가소성 폴리우레탄을 들 수 있다. 균질 중합체, 예컨대 올레핀 플라스틱과 엘라스토머, 에틸렌 및 프로필렌-기재의 공중합체 (예를 들어, 더 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 버시파이(VERSIFY, 상표명)로 입수가 가능한, 또한 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 상표명 비스타막스(VISTAMAXX, 상표명)로 입수가 가능한 중합체)가 관능화된 혼성중합체를 포함하는 블렌드 내의 성분으로서 유용할 수 있다.
- [0396] 블렌딩을 위한 추가 중합체로는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 다른 엔지니어링 열가소성 물질, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리염화비닐 및 천연 생성물, 예컨대 셀룰로오스 및 울 섬유를 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 적합한 폴리아미드로는 지방족 폴리아미드, 예컨대 폴리카프로락탐 (나일론 6), 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드) (나일론 6,6), 폴리(헥사메틸렌 세바카미드); 및 방향족 폴리아미드 (또는 폴리아라미드)를 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 적합한 폴리에스테르로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PBT)를 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다. 열경화성 시스템, 예컨대 에폭시드, 불포화 폴리에스테르 등은 열경화성 시스템을 경화하기 전에 또는 경화하는 중에 이들과 블렌딩된 관능화된 멀티-블록 중합체를 가질 수 있다.
- [0397] 한 실시양태에서, 본 발명은 열가소성 매트릭스 중합체, 특히 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 및 코어-셸 또는 코어-멀티 셸 형상을 함유하는 분산상을 포함하는 열가소성 조성물을 제공한다. 본 발명에 따라 셸은 관능화된 멀티-블록 혼성중합체를 포함하고, 코어는 멀티-블록 비관능화된 혼성중합체 및/또는 다른 유형의 폴리올레핀을 포함한다.
- [0398] 베이스 멀티-블록 비관능화된 혼성중합체는, 또한 연질 또는 엘라스토머 블록으로 둘러싸인 "코어(core)" 형태의 경질 결정질 또는 반-결정질 블록을 갖고, 경질 중합체의 차단된 영역 주위에 "셸(shell)"을 형성한 내부 코어-셸 유형 입자를 형성할 수 있다. 이들 입자는 용융 배합 또는 블렌딩 중에 발생하는 하중에 의해 매트릭스 중합체 내부에 형성되고 분산될 수 있다.
- [0399] 이러한 바람직한 코어-셸 또는 코어-멀티 셸 형태는 베이스 혼성중합체의 관능화된 잔기와 매트릭스 수지 사이의 화학적 상호작용의 결과이거나, 이들에 의해 강화될 수 있다. 이들 화학적 상호작용은 공유 결합 또는 비공유 결합을 초래할 수 있다. 예를 들어, 말레산 무수물 그래프트는 폴리아미드의 말단 아민과 아미드 결합을 형성하거나, 또는 폴리에스테르의 말단 히드록실과 에스테르 결합을 형성할 수 있다. 화학적 상호작용은 또한 관능화된 올레핀 혼성중합체의 관능기와 매트릭스 중합체 내 화학적 잔기 사이의 강화된 결합으로부터 발생할 수 있다. 이러한 결합으로는 쌍극자-쌍극자 상호작용, 수소 결합, 친수성 상호 작용 및 소수성 상호 작용을 들 수 있지만, 여기에만 제한되지는 않는다.
- [0400] 추가 블렌드로는 열가소성 폴리올레핀 블렌드, 열가소성 엘라스토머 블렌드, 열가소성 가황물 및 스티렌 중합체 블렌드를 들 수 있다. 열가소성 폴리올레핀 블렌드 및 열가소성 가황물은, 관능화된 멀티-블록 중합체 (이들의 불포화 유도체 포함)를 임의의 고무 (통상적인 블록 공중합체, 특히 SBS 블록 공중합체 포함) 및 임의로 가교제 또는 가황제 (퍼옥시드 및/또는 다른 협력제 포함)와 배합함으로써 제조될 수 있다. 열가소성 폴리올레핀 블렌드는 일반적으로, 관능화된 멀티-블록 공중합체를 폴리올레핀 및 임의로 가교제 또는 가황제와 블렌딩함으로써 제조된다. 상기 블렌드는 성형품을 제조하는 데, 및 임의로는 얻어진 성형품을 가교시키는 데 사용될 수 있다. 상이한 성분을 사용한 유사한 절차가 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제6,797,779호에 미리 개시되어 있다. 적합한 통상적인 블록 공중합체는 바람직하게는 10 내지 135, 보다 바람직하게는 25 내지 100, 가장 바

람직하게는 30 내지 80 범위의 무니 점도 ( $ML_{1+1} @ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )를 갖는다. 적합한 폴리올레핀으로는 선형 또는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 (아택틱, 이소택틱, 신디오택틱 및 이들의 충격 개질된 버전) 및 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 들 수 있다. 적합한 합성 중합체로는 폴리스티렌, 고무 개질된 폴리스티렌 (HIPS), 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 고무 개질된 SAN (ABS 또는 AES) 및 스티렌 말레산 무수물 공중합체를 들 수 있다.

[0401] 본원에 기재된 바와 같은 블렌드는, 한 성분 또는 두 성분 모두의 용점 온도 근처 또는 초과 온도에서 각각의 성분을 혼합 또는 혼련함으로써 제조할 수 있다. 일부 관능화된 멀티-블록 공중합체에서, 상기 온도는  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  초과, 가장 일반적으로는  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  초과, 가장 바람직하게는  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  초과이다. 원하는 온도에 도달할 수 있고 혼합물을 용융 가소화시킬 수 있는 전형적인 중합체 혼합 또는 혼련 장치를 사용할 수 있다. 이들은, 밀, 혼련기, 압출기 (일축 및 이축 압출기 양쪽 모두 포함), 뱅버리 혼합기, 캘린더 등을 포함한다. 혼합 순서 및 방법은 최종 조성물에 따라 달라질 수 있다. 뱅버리 혼합기, 그 후 밀 혼합기, 그 후 압출기와 같이, 뱅버리 배치식 혼합기와 연속식 혼합기의 조합을 사용할 수도 있다.

[0402] 블렌드 조성물은, 가공 오일, 가소제 및 가공 조제를 함유할 수 있다. 특정 ASTM 명칭을 갖는 고무 가공 오일 및 파라핀계, 나프텐계 또는 방향족 가공 오일 모두 사용하기에 적합하다. 일반적으로, 전체 중합체 100 부 당 0 내지 150 부, 보다 바람직하게는 0 내지 100 부, 가장 바람직하게는 0 내지 50 부의 오일을 사용한다. 보다 많은 양의 오일은, 일부 물성을 저하시키면서 생성물의 가공을 개선시키는 경향이 있을 수 있다. 추가의 가공 조제로는 통상적인 왁스, 지방산염, 예컨대 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트, (폴리)알콜, 예를 들어 글리콜, (폴리)알콜 에테르, 예를 들어 글리콜 에테르, (폴리)에스테르, 예를 들어 (폴리)글리콜 에스테르, 및 금속염, 특히 1족 또는 2족 금속염 또는 아연염, 및 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0403] 본 발명에 따른 열가소성 블렌드를 포함하는 조성물은 또한, 고무 화학업계의 숙련자에게 공지된 오존화방지제 또는 산화방지제를 함유할 수 있다. 오존화방지제는, 표면에서 산소 또는 오존으로부터 부품을 보호하는 왁스 물질과 같은 물리적 보호제일 수 있거나, 산소 또는 오존과 반응하는 화학적 보호제일 수 있다. 적합한 화학적 보호제로는, 스티렌화 페놀, 부틸화 옥틸화 페놀, 부틸화 디(디메틸벤질) 페놀, p-페닐렌디아민, p-크레졸 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)의 부틸화 반응 생성물, 폴리페놀 산화방지제, 히드로퀴논 유도체, 퀴놀린, 디페닐렌 산화방지제, 티오에스테르 산화방지제, 및 이들의 블렌드가 포함된다. 이러한 생성물의 일부 대표적 상표명은, 윈스테이(Wingstay, 상표명) S 산화방지제, 폴리스테이 (Polystay, 상표명) 100 산화방지제, 폴리스테이 (상표명) 100 AZ 산화방지제, 폴리스테이 (상표명) 200 산화방지제, 윈스테이 (상표명) L 산화방지제, 윈스테이 (상표명) LHLS 산화방지제, 윈스테이 (상표명) K 산화방지제, 윈스테이 (상표명) 29 산화방지제, 윈스테이 (상표명) SN-1 산화방지제, 및 이르가녹스(Irganox, 상표명) 산화방지제이다. 일부 용도에서, 사용되는 산화방지제 및 오존화방지제는 바람직하게는 비염색성이고 비이동성이다.

[0404] UV선에 대한 추가의 안정성을 제공하기 위해, 힌더드(hindered) 아민 광 안정화제 (HALS) 및 UV 흡수제를 사용할 수도 있다. 적합한 예로는, 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 티누빈 (Tinuvin, 상표명) 123, 티누빈 (상표명) 144, 티누빈 (상표명) 622, 티누빈 (상표명) 765, 티누빈 (상표명) 770 및 티누빈 (상표명) 780, 및 사이텍스 플라스틱스(Cytex Plastics, 미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 입수가능한 케미소르브(Chemisorb, 상표명) T944가 포함된다. 미국 특허 제6,051,681호에 개시된 바와 같이, 우수한 표면 품질을 달성하기 위해 HALS 화합물과 함께 루이스산이 추가로 포함될 수 있다.

[0405] 일부 조성물에서는, 추가의 혼합 공정을 이용하여 산화방지제, 오존화방지제, 카본 블랙, UV 흡수제 및/또는 광 안정화제를 예비분산시켜 마스터배치를 형성하고, 이어서 이로부터 중합체 블렌드를 제조할 수 있다.

[0406] 본원에서 사용하기에 적합한 가교제 (또한 경화제 또는 가황제로서 지칭됨)는, 황 기재의, 과산화물 기재의, 또는 페놀 기재의 화합물을 포함한다. 상기 물질의 예는, 미국 특허 제3,758,643호, 동 제3,806,558호, 동 제5,051,478호, 동 제4,104,210호, 동 제4,130,535호, 동 제4,202,801호, 동 제4,271,049호, 동 제4,340,684호, 동 제4,250,273호, 동 제4,927,882호, 동 제4,311,628호 및 동 제5,248,729호를 비롯하여 당업계에 공지되어 있다.

[0407] 황 기재의 경화제를 사용하는 경우, 촉진제 및 경화 활성화제 또한 사용할 수 있다. 촉진제를 사용하여 동적 가황에 요구되는 시간 및/또는 온도를 조절하고 생성된 가교물의 특성을 개선시킨다. 한 실시양태에서는, 단일 촉진제 또는 제1 촉진제가 사용된다. 제1 촉진제는 총 조성물 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 4, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.5 phr 범위의 총량으로 사용될 수 있다. 또다른 실시양태에서는, 제1 및 제2 촉진제의 조합이 사용될 수 있고, 여기서 제2 촉진제는 경화물의 특성을 활성화시키고 개선시키기 위해 약 0.05 내지 약 3 phr과 같이 소량으로 사용된다. 촉진제의 조합은 일반적으로, 단일 촉진제의 사용에 의해 제공되는 것보다 다

소 우수한 특성을 갖는 물품을 제공한다. 또한, 정상 가공 온도에 의해 영향받지 않으면서 통상의 가황 온도에서 만족스런 경화를 제공하는 지연 작용 촉진제를 사용할 수 있다. 가황 지연제를 사용할 수도 있다.

[0408] 본 발명에 사용할 수 있는 적합한 유형의 촉진제는, 아민, 디술피드, 구아니딘, 티오우레아, 티아졸, 티우람, 술펜아미드, 디티오카르바메이트 및 크산테이트이다. 바람직하게는, 제1 촉진제는 술펜아미드이다. 제2 촉진제를 사용하는 경우, 제2 촉진제는 바람직하게는 구아니딘, 디티오카르바메이트 또는 티우람 화합물이다. 특정 가공 조제 및 경화 활성화제, 예컨대 스테아르산 및 ZnO를 사용할 수도 있다. 과산화물 기재의 경화제를 사용하는 경우, 이와 조합하여 보조활성화제 또는 협력제를 사용할 수 있다. 적합한 협력제로는, 특히 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (TMPTMA), 트리알릴 시아누레이트 (TAC), 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC)가 포함된다. 과산화물 가교제, 및 부분적 또는 완전한 동적 가황을 위해 사용되는 임의의 협력제의 사용은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 ["Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, No 3, July-August 2001]에 개시되어 있다.

[0409] 관능화된 멀티-블록 공중합체 함유 조성물이 적어도 부분적으로 가교되어 있는 경우, 가교도는 조성물을 특정 기간 동안 용매 중에 용해시키고, 겔 또는 추출불가능한 성분의 백분율을 계산함으로써 측정할 수 있다. 겔 백분율은 가교도가 증가함에 따라 통상적으로 증가한다. 본 발명의 실시양태에 따른 경화물에서, 겔 함량 (%)은 바람직하게는 5 내지 100%의 범위이다.

[0410] 본 발명의 관능화된 멀티-블록 공중합체 뿐만 아니라 그의 블렌드는, 선행 기술의 조성물에 비해 향상된 가공성을 가지며, 이는 보다 낮은 용융 점도에 기인하는 것으로 여겨진다. 따라서, 본 발명의 조성물 또는 블렌드는, 특히 성형품 또는 압출품으로 성형되었을 때 개선된 표면 외관을 나타낸다. 동시에, 본 발명의 조성물 및 그의 블렌드는 향상된 용융 강도 특성을 갖고, 이로써 본 발명의 멀티블록 공중합체 및 그의 블렌드, 특히 TPO 블렌드는, 현재 용융 강도가 부적절한 발포체 및 열성형 용도에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0411] 각각 본 발명에 따른 관능화된 멀티-블록 공중합체를 함유하는 열가소성 조성물 및 열경화성 조성물은, 유기 또는 무기 충전제, 또는 전분, 활석, 탄산칼슘, 유리 섬유, 중합체 섬유 (나일론, 레이온, 면, 폴리에스테르 및 폴리아라미드 포함), 금속 섬유, 플라크 또는 입자, 발포성 적층 실리콘이트, 포스페이트 또는 카르보네이트, 예컨대 점토, 운모, 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 또는 알루미늄포스페이트, 탄소 휘스커, 탄소 섬유, 나노입자 포함 나노튜브, 규회석, 흑연, 제올라이트 및 세라믹, 예컨대 탄화규소, 질화규소 또는 티타니아 등의 기타 첨가제를 함유할 수도 있다. 보다 우수한 충전제 접합을 위해 실란 기재의 커플링제 또는 다른 커플링제를 사용할 수도 있다.

[0412] 본 발명의 열가소성 조성물 (상기 블렌드 포함)은, 종래의 성형 기술, 예컨대 사출 성형, 압출 성형, 열성형, 슬러쉬 성형, 오버 몰딩, 인서트 성형, 블로우 성형 및 기타 기술에 의해 가공될 수 있다. 다층 필름을 비롯한 필름은 캐스트 또는 텐터링 공정 (블로운 필름 공정 포함)에 의해 제조할 수 있다.

## 실시예

[0413] 베이스 중합체의 말레이이트화

[0414] 베이스 중합체

[0415] 하기 실시예에서 사용되는 베이스 중합체의 기재는 하기 베이스 중합체 표에 나타내었다. 각각의 베이스 중합체 내 공단량체는 1-옥텐이다. 하기 연구에서, 그래프트된-E0885, 그래프트된-E0870 및 그래프트된-E0875가 비교예로서 사용되었다. 그래프트된-멀티-블록 R6, 그래프트된-멀티-블록 R9, 그래프트된-멀티-블록 R21 및 그래프트된-멀티-블록 R22가 본 발명의 수지의 예이다.

[0416] 멀티-블록 R6 및 멀티-블록 R9는 상기 표 2에서 실시예 5의 중합체와 유사하다.

베이스 중합체 표

베이스 중합체	밀도 (g/cc)	용융 지수 (I <sub>2</sub> ) g/10 분	공중합체 유형	블록 유형
EO885	0.885	1.5	랜덤	NA
EO870	0.870	5.0	랜덤	NA
EO875	0.875	3.0	랜덤	NA
멀티-블록 R6	0.879	1.09	블록	짧은 블록
멀티-블록 R9	0.883	0.87	블록	짧은 블록
멀티-블록 R21	0.877	4.7	블록	긴 블록
멀티-블록 R22	0.877	4.6	블록	짧은 블록

[0417]

[0418] NA = 해당 없음

[0419] 용융 지수 (I<sub>2</sub>): 190 °C/2.16 kg

[0420] 실시예 멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22 연속식 용액 중합의 예

[0421] 촉매 A1/B2 + DEZ

[0422] 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르 (상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 배합하여 102 L의 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 공급물 스트림의 온도를 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절한 후 반응기에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하였다. 반응기에서 대략 550 psig에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기로부터 배출시키며, 물 및 첨가제를 중합체 용액내에 주입하였다. 물에 의해 촉매를 가수분해시켜 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 2단계 탈휘발화의 준비를 위해 후 반응기 용액을 가열하였다. 탈휘발화 공정 동안 용매 및 미반응 단량체를 제거하였다. 중합체 용융물을 수 중 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다. 공정 조건을 하기 공정 조건 표에 요약하였다.

멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22에 대한 공정 조건

	멀티-블록 R21	멀티-블록 R22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (lb/hr)*	55.53	54.83
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (lb/hr)	30.97	30.58
용매 (lb/hr)	324.37	326.33
H <sub>2</sub> (sccm) <sup>1</sup>	550	60
T (°C)	120	120
촉매 A1 <sup>2</sup> (ppm)	600	600
촉매 A1 유동 (lb/hr)	0.216	0.217
촉매 B2 <sup>3</sup> (ppm)	200	200
촉매 B2 유동 (lb/hr)	0.609	0.632
DEZ 농도 중량%	3.0	3.0
DEZ 유동 (lb/hr)	0.69	1.39
보조 촉매 1 농도 (ppm)	4500	4500
보조 촉매 1 유동 (lb/hr)	0.61	0.66
보조 촉매 2 농도 (ppm)	525	525
보조 촉매 2 유동 (lb/hr)	0.33	0.66
중합체 중 [DEZ] <sup>4</sup> (ppm)	246	491
중합 속도 <sup>5</sup> (lb/hr)	84.13	82.56
전환율 <sup>6</sup> (중량%)	88.9	88.1
중합체 (중량%)	17.16	17.07
효율 <sup>7</sup>	293	280

[0423]

[0424] \* 1 lb/시 = 0.45 kg/시

[0425] <sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0426] <sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)( $\alpha$ -나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

- [0427] <sup>3</sup> 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디벤질
- [0428] <sup>4</sup> 질량 평형에 의해 계산된 최종 생성물 중의 ppm
- [0429] <sup>5</sup> 중합체 생성 속도
- [0430] <sup>6</sup> 반응기 내 에틸렌 전환율 중량%
- [0431] <sup>7</sup> 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Zr)
- [0432] 용융 말레에이트화 공정
- [0433] 실시예: 용융 말레에이트화 - 하케(Haake) 혼합기
- [0434] 대표적인 절차
- [0435] 베이스 중합체 (45.0 g)를 170 °C로 미리 가온한 하케 레오믹스(Haake Rheomix) 600P 혼합기에 첨가하고, 10 RPM으로 회전하였다. 교반기 속도를 2 분에 걸쳐 단계적으로 60 RPM까지 증가시켰다. 이어서, 말레산 무수물 (MAH, 1.39 g)을 상기 혼합기에 첨가하고, 얻어진 혼합물을 3 분 동안 혼합하였다. 이어서, 도데칸 중 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산 10 중량% 용액 (0.0895 g)을 혼합기에 주입하고, 추가의 6.25 분 동안 혼합을 계속하였다. 혼합기로부터 단리된 그래프트된 수지의 MFR은 1.5였다 (190 °C/2.16 kg에서 ASTM D-1238).
- [0436] 단리된 수지를 2 내지 5 중량% 농도로 고온 크실렌에 용해하였다. 이어서, 수지 용액을 아세톤 (크실렌 용액의 5배 부피)에 침전시키고, 침전된 수지를 수집하고, 세척하고, 아세톤에 담근 후, 수집하고, 일정 중량으로 건조하였다.
- [0437] 건조된 수지를 0.02N KOH로 처리하여 그래프트된 말레산 무수물의 양을 측정하였다. 건조된 침전 중합체를 환류하는 크실렌 약 150 mL에 0.3 내지 0.5 g 용해시켜 처리하였다. 용해가 완료된 후, 탈이온수 (4 방울)를 상기 용액에 첨가하고, 이 용액을 1 시간 동안 환류하였다. 이어서, 1% 티몰블루 (몇 방울)를 상기 용액에 첨가하고, 이 용액을 에탄올 중 0.02N KOH로 적정한 결과 보라색의 형성이 나타났다. 이어서, 상기 용액을 이소프로판올 중 0.05N HCl로 황색 종점까지 재 적정하였다.
- [0438] 대략 1 내지 5의 용융 지수의 베이스 혼성중합체 상에서의 용융 말레에이트화 실험에 대한 데이터 요약을 하기 용융 말레에이트화 데이터 표에 나타내었다.



용융 라디에이트화 데이터 표

중합체	퍼옥시드 용액 (mmoles)	퍼옥시드 라디칼* mmol R/100g (반감기)	MAH 공급 중량%	MAH 공급 grams (mmoles)	토폴로 Nm (rpm)	최종 생성물 MFR g/10분	그래프트된 MAH 중량%	T <sub>m</sub> °C	T <sub>cr</sub> °C
EO885(처리되지 않음)	--	--	--	--	--	1.48	--	85	59
EO885 (열처리만 됨)	--	--	--	--	36.5 (75)	0.54	--	--	--
EO885 (열처리만 됨)	--	--	--	--	13.2 (60)	0.79	--	--	--
EO885	0.0891** (0.292)	2.5 (10 half-lives)	3.0	1.39 (14.2)	24.6	0.00 (cured)	--	--	--
EO885	0.0876** (0.287)	2.5 (10 half-lives)	5.0	2.37 (24.2)	25.0	0.00 (cured)	--	--	--
EO885	0.0907 (0.0297)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	12.6	0.43 (cured)	0.23	82	60
EO885	0.0892 (0.0292)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.2	0.35	0.29	83	59
멀티-블록 R6 (처리되지 않음)	--	--	--	--	--	1.09	--	119	93
멀티-블록 R6 (열처리됨 - 170°C/60 rpm)	--	--	--	--	13.0	0.547	--	--	--
멀티-블록 R6	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.2	0.074	0.39	118	91
멀티-블록 R6	0.0898 (0.0294)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.5	0.043	0.54	117	90
멀티-블록 R9 (처리되지 않음)	--	--	--	--	--	0.87	--	124	100
멀티-블록 R9 (열처리됨 - 170°C/60 rpm)	--	--	--	--	13.0	0.85	--	--	--
멀티-블록 R9	0.0880 (0.0288)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.0	0.26	0.39	122	100
멀티-블록 R9	0.0856 (0.0280)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.8	0.17	0.45	122	100

\* 라디칼의 이론적 양; \*\* 회석하지 않고, 처리되지 않은 첨가 퍼옥시드; MRF: 190 °C/2.16 kg; T<sub>m</sub> = 융점 피크, 최초 가열, 10 °C/분; T<sub>cr</sub> = 결정화 온도, 200 °C로부터 10 °C/분으로 냉각

용융 랬레이트화 데이터 표 (계속)

페이스 중합체	퍼옥시드 용액 grams (mmoles)	퍼옥시드 라디칼* mmol R/100g	MAH 중합 %	MAH 중합 grams (mmoles)	토폴리 Nm	최종 생성물 MFR g/10 분	그래프트된 MAH 중합%	T <sub>m</sub> °C	T <sub>c</sub> °C
EO870 (차터피지 없음)	--	--	--	--	--	4.46	--	53	43
EO870 (열처리됨 -170°C @ 60 rpm)	--	--	--	--	5.2	4.10	--	--	--
EO870	0.1728 (0.0566)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	6.1	1.29	0.59	69	39
EO870	0.1625 (0.0533)	0.50	3.0	1.39 (4.2)	6.8	0.477	0.58	68	40
EO870	0.1761 (0.0577)	0.50	5.0	2.37 (2.2)	6.5	0.466	0.58	68	39
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	6.3	2.07	0.36	67	40
EO870	0.0889 (0.0291)	0.25	3.0	1.39 (4.2)	--	2.38	0.28	69	40
EO870	0.0895 (0.0293)	0.25	5.0	2.37 (2.2)	5.7	2.35	0.21	69	39
EO870	0.0846 (0.0139)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.94	--	66	39
EO870	0.0869 (0.0142)	0.125	3.0	1.39 (4.2)	4.8	2.69	--	--	41
EO870	0.0869 (0.0142)	0.125	5.0	2.37 (2.2)	5.0	2.39	--	68	40

\* 라디칼의 이론적 양;

\*\* 도데칸 중 5.0 중량% 용액으로서 첨가된 퍼옥시드

Tm = 융점 피크, 최초 가열, 10 °C/분

Tcr = 결정화 온도, 200 °C로부터 10 °C/분으로 냉각

[0446] MFR: 190 ℃/2.16 kg

융용 말레이이트화 데이터 표 (계속)									
베이스 중합체	피옥시드 용액 grams (mmoles)	피옥시드 라디칼* mmole R/100g	MAH 공급 중량%	MAH 공급 grams (mmoles)	토포크 Nm	MFR g/10 분	그래프트렌 MAH 중량%	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>cr</sub> ℃
멀티-블록 R21 (적외선 양용)	--	--	--	--	--	4.98	--	125	93
멀티-블록 R21 (열처리법 - 170℃ @ 60 rpm)	--	--	--	--	4.8	4.70	--	--	--
멀티-블록 R21	0.1760 (0.0577)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.0	2.26	0.47	122	104
멀티-블록 R21	0.1739 (0.0570)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	6.6	0.512	0.75	122	102
멀티-블록 R21	0.1729 (0.0567)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.304	0.76	122	101
멀티-블록 R21	0.0886 (0.0290)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.10	0.29	124	103
멀티-블록 R21	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.2	1.46	0.53	123	103
멀티-블록 R21	0.0908 (0.0296)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.07	0.57	123	102
멀티-블록 R21	0.0858** (0.0141)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.1	4.23	--	125	103
멀티-블록 R21	0.0870** (0.0143)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.52	--	--	104
멀티-블록 R21	0.0872** (0.0143)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	4.9	1.90	0.33	123	103

[0447] 삭제

[0448] \* 라디칼의 이론적 양;

[0449] \*\* 도데칸 중 5.0 중량% 용액으로서 첨가된 피옥시드

[0450] Tm = 융점 피크, 최초 가열, 10 ℃/분

[0451] Tcr = 결정화 온도, 200 ℃로부터 10 ℃/분으로 냉각

[0452] MFR: 190 °C/2.16 kg

용융 말레에이트화 데이터 표 (계속)

베이스 중합체	퍼옥시드 용액 (mmols)	퍼옥시드 라디칼* mmol R/100g	MAH 중량%	MAH 공급 grams (mmols)	토크 Nim	최종 생성물 MFR g/10 분	그래프트된 MAH 중량%	T <sub>m</sub> °C	T <sub>c</sub> °C
멀티-블록 R22 (차리되지 않음)	--	--	--	--	--	4.75	--	122	88
멀티-블록 R22 (열처리됨 -170°C @ 60 rpm)	--	--	--	--	5.2	4.43	--	--	--
멀티-블록 R22	0.1686 (0.0553)	0.50	1.0	0.454 (4.63)	5.2	1.68	0.41	120	95
멀티-블록 R22	0.1757 (0.0576)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	7.8	0.262	0.75	118	94
멀티-블록 R22	0.1753 (0.0575)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.342	0.77	119	94
멀티-블록 R22	0.0895 (0.0293)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.9	2.78	0.42	120	98
멀티-블록 R22	0.0897 (0.0294)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.6	1.24	0.54	120	97
멀티-블록 R22	0.0909 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.03	0.62	120	95
멀티-블록 R22	0.0868** (0.0142)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.75	--	121	120
멀티-블록 R22	0.0854** (0.0140)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.6	2.60	--	121	98
멀티-블록 R22	0.0876** (0.0144)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.1	1.52	0.38	121	97

[0453]

[0454] \* 라디칼의 이론적 양;

[0455] \*\* 도데칸 중 5.0 중량% 용액으로서 첨가된 퍼옥시드

[0456] T<sub>m</sub> = 융점 피크, 최초 가열, 10 °C/분[0457] T<sub>c</sub> = 결정화 온도, 200 °C로부터 10 °C/분으로 냉각

[0458] MFR: 190 °C/2.16 kg

[0459] 실시예: 용융 말레에이트화 - 이축 압출기에서 MAH를 올레핀 혼성중합체로 그래프팅

[0460] MAH-그래프트된 수지를 이축 압출기를 사용하여 연속 반응 추출 방법으로 제조하였다. 상기 방법에서 사용된 수지는 E0870, E0875, 멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22였다. 기기는 길이 대 직경 비가 35.67인 30-mm ZSK-30 압출기였다. 압출기 내 설정 온도는 235 °C였다. 축 회전 속도는 300 RPM이었다. 수지 펠렛을 10 lb/시의 속도로 상기 압출기에 공급하였다. 퍼옥시드 개시제는 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산이었다. 퍼옥시드 약 1.24 중량%, MAH 49.38 중량% 및 메틸 에틸 케톤 49.38 중량%를 함유하는 용액을 약 6.17 g/분의 속도로 상기 압출기에 공급하였다. 첨가 속도는 수지 질량을 기준으로 MAH 4 중량% 및 퍼옥시드 1000 ppm의 첨가에 해당하였다. 압출기 말단에 진공 포트를 설치하여 메틸 에틸 케톤 및 과량의 비-그래프트된 MAH를 제거하였다.

그래프트된 수지를 압출기로부터 꺼내어 펠렛화하고 수집하였다.

[0461] 각각의 그래프트된 수지 약 2.5 g을 비등하는 크실렌 100 mL에 용해하고, 이어서 상기 용액을 5배 부피의 아세톤에 부어 침전시켰다. 고체를 수집하고, 건조하고, 처리하여, 그래프트된 MAH 수준을 측정하였다. E0870 수지는 그래프트된 MAH 1.85 중량%를 함유하였다. E0875 수지는 그래프트된 MAH 1.85 중량%를 함유하였다. 멀티-블록 R21 수지는 그래프트된 MAH 1.80 중량%를 함유하였다. 멀티-블록 R22 수지는 MAH 1.49 중량%를 함유하였다. 그래프트된 수지를, 하기 "MAH-그래프트된 수지/폴리아미드 블렌드" 단락에서 논의되는 바와 같이, 폴리아미드 수지와 블렌딩하였다.

[0462] 용액 말레에이트화 공정

[0463] 실시예: 용액 말레에이트화 - 대표적인 절차

[0464] 폴리올레핀 (멀티-블록 수지, E0885 또는 E0870) (10.0 g)을 250 mL 플라스크에 충전하였다. 이어서, 말레산 무수물 (0.5 g) 및 무수 크실렌 (100 mL)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하고, 환류 온도로 가열하여 중합체 및 말레산 무수물을 용해하고, 이어서 용액 온도를 120 °C로 감소시켰다. 이어서, 크실렌 중 벤조일 퍼옥사이드 (중합체 100 g 당 벤조일옥시 라디칼 2.5 mmol) 0.03 g을 함유하는 용액을 상기 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 약 30 분 동안 (대략 반감기의 10배) 반응시키고, 이어서 온도를 환류 온도로 증가시켰다. 상기 용액을 1 시간 동안 환류하여 퍼옥사이드를 충분히 분해하였다. 상기 반응 혼합물을 아세톤 500 mL에 붓고, 여과하여 고체를 수집하고, 상기 고체를 건조하여 그래프트된 생성물을 단리하였다. 이어서, 상기 고체를 비등하운 크실렌에 용해하고, 5 배 부피의 아세톤에서 침전시키고, 건조하였다. 그래프트된 생성물을 상기에 기재된 바와 같이 분석하였다. 데이터의 요약은 하기 용액 말레에이트화 표에 나타내었다.

용액 말레에이트화 데이터 표

	EO885 (처리되지 않음)	EO885 (MAH 그래프트됨)	멀티-블록 R6 (처리되지 않음)	멀티-블록 R6 (MAH 그래프트됨)	멀티-블록 R9 (처리되지 않음)	멀티-블록 R9 (MAH 그래프트됨)
수지의 MFR (g/10 분)	1.48	0.26	1.09	0.12	0.87	0.21
그래프트된 MAH (중량%)	NA	0.45	NA	0.49	NA	0.35

[0465]

[0466] NA = 해당 없음

[0467] 190 °C/2.16 kg에서 측정된 MFR

용액 말레에이트화 데이터 표

	EO870 (처리되지 않음)	EO870 (MAH 그래프트됨)	멀티-블록 R21 (처리되지 않음)	멀티-블록 R21 (MAH 그래프트됨)	멀티-블록 R22 (처리되지 않음)	멀티-블록 R22 (MAH 그래프트됨)
수지의 MFR (g/10 분)	4.46	2.57	4.98	2.26	4.75	1.99
그래프트된 MAH (중량%)	NA	0.46	NA	0.37	NA	0.34

[0468]

[0469] NA = 해당 없음

[0470] 190 °C/2.16 kg에서 측정된 MFR

[0471] 팽윤 공정에 의한 용융 말레에이트화

[0472] 실시예: 팽윤 공정에 의한 용융 말레에이트화 - 대표적인 절차

[0473] 말레산 무수물 (1.46 g) 및 톨루엔 (7.7 mL)을 250 mL 1 구 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 상기 혼합물을 서서히 가온하여 용해를 수행하였다. 이어서, 도데칸 중 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산 10 중량% 용액 (0.0933 g)을 상기 플라스크에 주입하고, 폴리올레핀 (멀티-블록 R21, 멀티-블록 R22 또는 E0870) 45.0 g을 상기 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 상기 플라스크를 실온에서 밤새 회전하고, 이어서 내용물을 공기-건조하였다. 이어서, 공기-건조된 생성물을 170 °C로 미리 가온한 하계 레오믹스 600P 혼합기로 옹기고, 10 RPM



으로 회전하였다. 회전 속도를 2 분에 걸쳐 단계적으로 60 RPM까지 증가시켰다. 혼합기의 내용물을 9.25 분 동안 혼합하고, 이어서 상기에 기재된 바와 같이 분석하였다. 데이터를 하기 흡수 말레에이트화 데이터 표에 요약하였다.

흡수 말레에이트화 데이터 표

수지	퍼옥시드 용액 grams (mmoles)	퍼옥시드 라디칼* mmole R/100g	MAH 공급 중량%	MAH 공급 grams (mmole)	토크 Nm	MFR g/10 분	그래프트된 MAH 중량%	T <sub>m</sub> °C	T <sub>c</sub> °C
EO870	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.5	3.52	--	68	40
멀티-블록 R21	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.3	4.10	--	121	105
멀티-블록 R22	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.6	3.47	--	121	99
멀티-블록 R21	0.1866 (0.0612)	0.54	3.1	1.46 (14.9)	5.8	1.46	0.51	123	101

\* 라디칼의 이론적 양

T<sub>m</sub> = 용점 피크, 최초 가열, 10 °C/분

T<sub>c</sub> = 결정화 온도, 200 °C로부터 10 °C/분으로 냉각

190 °C/2.16 kg에서 측정한 MFR

고체 상태 말레에이트화

실시예: 고체 상태 말레에이트화 - 멀티-블록 R21

말레산 무수물 (1.46 g, 14.9 mmol) 및 톨루엔 (7.7 mL)을 1 구 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 서서히 가온하여 용해를 수행하였다. 이어서, 톨루엔 중 벤조일 퍼옥시드 7.4 중량%를 함유하는 용액 (1.91 g, 0.584 mmol)을 상기 플라스크에 주입하고, 멀티-블록 R21 (45.0 g)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 실온에서 밤새 회전하고, 이어서 공기-건조하였다. 공기-건조된 생성물을 1 구 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 다시 적재하고, 탈산소화하였다. 생성물을 질소하에 유지시키고, 8 시간 동안 90 °C에서 가온하면서 교반하였다.

생성물의 분취액 3 g을 비등하는 크실렌 약 135 mL에서 비등시키고, 가용성 분획물을 교반된 아세톤 약 600 mL에서 침전시켰다. 침전된 생성물을 여과하여 수집하고, 세척하고, 신선한 아세톤에 담그고, 재수집하고, 진공

오븐 내 약 55 °C에서 일정 중량으로 건조하였다. 침전된 중합체의 압축 필름의 FTIR 분석 결과, 약 1711  $\text{cm}^{-1}$ , 약 1789  $\text{cm}^{-1}$  및 약 1865  $\text{cm}^{-1}$ 에서 그래프트된 말레산 무수물/숙신산 무수물 (및 가수분해된 형태)의 특징적인 카르보닐이 나타났다. 적정 결과, 그래프트된 말레산 무수물의 중량%는 0.47%였다. 생성물의 용점은 가열 속도 10 °C/분에서 DSC로 측정시 122 °C였다. 생성물의 결정화 온도는 200 °C로부터 냉각 속도 10 °C/분에서 DSC로 측정시 100 °C였다.

[0483] 실시예: 고체 상태 말레에이트화 - 멀티-블록 R21

[0484] 말레산 무수물 (1.46 g, 14.9 mmol) 및 톨루엔 (7.7 mL)을 1 구 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 내용물을 서서히 가온하여 용해를 수행하였다. 톨루엔 중 벤조일 퍼옥시드 7.4 중량%를 함유하는 용액 (0.38 g, 0.116 mmol)을 플라스크에 주입하고, 멀티-블록 R21 (45.0 g)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 실온에서 밤새 회전하였다. 상기 플라스크를 탈산소화하고, 질소하에 유지시키고, 8 시간 동안 90 °C에서 가온하면서 내용물을 교반하였다. 용융 유량 (MFR)을 190 °C 및 2.16 kg에서 ASTM D-1238에 따라 수행하였다. 단리된 조 생성물의 MFR은 1.8 g/10 분이였다.

[0485] 생성물의 분취물 3 g을 비등하는 크실렌 약 135 mL에서 비등시키고, 이어서 교반된 아세톤 약 600 mL에 침전시켰다. 침전된 생성물을 여과하여 수집하고, 세척하고, 신선한 아세톤에 담그고, 채수집하고, 진공 오븐 내 약 55 °C에서 일정 중량으로 건조하였다. 침전된 중합체의 압축 필름의 FTIR 결과, 약 1788  $\text{cm}^{-1}$  및 약 1865  $\text{cm}^{-1}$ 에서 그래프트된 말레산 무수물/숙신산 수소화물의 특징적인 카르보닐이 나타났다. 적정 결과, 그래프트된 말레산 무수물의 중량%는 0.21%였다. 용점 = 10 °C/분 가열 속도에서 124 °C. 결정화 온도 = 200 °C로부터 10 °C/분 냉각시 102 °C.

[0486] MAH-그래프트된 수지/폴리아미드 블렌드

[0487] MAH-그래프트된 수지

[0488] MAH-그래프트된 수지 상의 용융 지수 데이터를 하기 GPC 및 용융 지수 데이터 표에 나타냈었다.

GPC 및 용융 지수 데이터

수지	그래프트된 MAH 중량%	I <sub>2</sub> g/10분
1. MAH-g-EO870*	1.85	0.0912
2. MAH-g-EO875*	1.85	0.049
3. MAH-g-멀티-블록 R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-멀티-블록 R21	1.80	0.1482

[0489]

[0490] \* 비교예 수지

[0491] I<sub>2</sub>: 19 °C/2.16 kg

[0492] 블렌드: 대표적인 절차

[0493] 말레산 무수물 그래프트된 수지 (MAH-g-EO870, MAH-g-875, MAH-g-멀티-블록 R22 또는 MAH-g-멀티-블록 R21) 약 454 g과 폴리아미드 (울트라미드(Ultramide, 등록상표, 바스프(BASF)로부터 입수가가능함) B-3) 1816 g을 1 시간 당 2724 g의 순간 속도로 25 mm 하케 2축 압출기에 공급함으로써 펠렛 블렌딩하였다. 압출기 온도 프로파일은 250 °C로 일정하였다. 수집된 샘플을 후속적으로 사출 성형하여 아이조드 및 굴곡 모듈러스 테스트를 위한 ASTM 테스트 막대를 제조하였다. 기계적 테스트 데이터를 하기 기계적 데이터 표에서 요약하였다.

기계적 데이터 표

수지	평균 굴곡 강도 psi	평균 굴곡 모듈러스 ksi	1%에서 평균 시퀀트 모듈러스 ksi	B-3833에서 평균 아이조드-RT ft-lbs/in	평균 아이조드 J/m	성형된 플라크 색상
1. MAH-g-EO870	5873	267	266	7.391	394.6	갈색
2. MAH-g-EO875	5799	265	265	10.08	537.9	갈색
3. MAH-g-멀티-블록 R22	5864	264	264	8.624	460.4	갈색
4. MAH-g-멀티-블록 R21	5463	246	246	7.346	392.2	갈색

[0494]

[0495] 낮은 점도의 멀티-블록 수지가 고점도 비교 수지와 비교하여 동등하거나 양호한 기계적 특성을 가졌다.

[0496] 사출 성형 플라크로 수지를 제조하고, 충격 특성을 테스트하였다. 결과를 하기 표에 나타내었다.

수지	평균 굴곡 모듈러스 (ksi)	충격 테스터 (30°C)	충격 테스터 (실온)	평균 아이조드 충격 (J/m)
1. MAH-g-EO870	표준 편차 6의 267	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g-EO875	표준 편차 4의 265	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-멀티-블록 R22	표준 편차 10의 264	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-멀티-블록 R21	표준 편차 9의 246	63.92	66.25	392.2

[0497]

[0498] 주석: 본 발명의 중합체 (수행 번호 3 및 4)는 비교 샘플 (수행 번호 1 및 2)에 비해 낮은 온도에서 실질적으로 높은 내충격성을 가졌다. 샘플 번호 3은 고 모듈러스와 고 충격성 사이의 균형이 가장 우수하였다. 이러한 개선된 충격성은 실온 및 저온 모두에서 증명되었다. 시험편은 사출 성형된 플라크이고, 테스트는 ASTM D 3763 (사출 성형품)에 약속된 절차를 이용하여 완료되었다. 굴곡 모듈러스는 ASTM D-790에 따라 수행되었고, 아이조드 충격성은 D-256에 따라 수행되었다.

[0499] <sup>13</sup>C-표지된 말레산 무수물 그래프팅

[0500] 대표적인 절차

[0501] 50 mL 3-구 플라스크를 폴리에틸렌 수지 (EO870, 멀티-블록 R21 또는 멀티-블록 R22) 2.0 g, 2,3-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-말레산 무수물 0.1 g 및 크실렌 무수물 20 mL로 충전하였다. 상기 혼합물을 교반하고, 환류 온도로 가열하여 중합체 및 MAH를 용해하고, 이어서 상기 온도를 120 °C로 감소시켰다. 크실렌 중 벤조일 퍼옥시드 0.006 g을 함유하는 용액 (이는 중합체 100 g 당 벤조일옥시 라디칼 2.5 mmol에 해당함)를 첨가하였다. 상기 혼합물을 120 °C에서 30 분 (반감기의 약 10 배) 동안 반응시킨 후, 상기 온도를 1 시간에 걸쳐 환류 온도로 증가시켜 퍼옥시드를 완전히 분해하였다. 상기 반응 혼합물을 아세톤 100 mL에 붓고, 침전물을 여과하여 생성물을 분리하였다. 수집된 고체를 비등하는 크실렌에서 용해하고, 5 배 부피의 아세톤으로 침전시키고, 건조하였다. 생성물 및 베이스 수지를 <sup>13</sup>C NMR 분광법으로 분석하였다.

[0502] 베이스 수지의 에틸렌-대-옥텐 (E/O) 몰 비를 측정하기 위해 NMR을 이용하였다. 결과는 다음과 같다.

[0503] EO870: E/O = 87.5:12.5;

[0504] 멀티-블록 R21: E/O = 88.1:11.9;

[0505] 멀티-블록 R22: E/O = 88.2:11.8.

[0506] 각각의 베이스 수지 내 "CH<sub>2</sub>기 대 CH기 (또는 CH<sub>2</sub>/CH)"의 비는 다음과 같다.

[0507] EO870: CH<sub>2</sub>/CH = 20.3;

[0508] 멀티-블록 R21: CH<sub>2</sub>/CH = 20.7;

[0509] 멀티-블록 R22: CH<sub>2</sub>/CH = 19.4.

[0510] 상기 비는 샘플 내 "CH" 및 "CH<sub>2</sub>"기의 수를 기준으로 한다 (각각의 옥텐은 CH기 1개 및 CH<sub>2</sub>기 6개, 및 각각의 에틸렌은 CH<sub>2</sub>기 2개).

[0511] <sup>13</sup>C-표지된 MAH의 그래프트 부위의 위치가 CH<sub>2</sub> 부위인지 CH 부위인지 측정하기 위해서 NMR을 이용하였다. 결과는 다음과 같다.

[0512] E0870: CH<sub>2</sub>-그래프트/CH-그래프트 = 4.4;

[0513] 멀티-블록 R21: CH<sub>2</sub>-그래프트/CH-그래프트 = 6.2;

[0514] 멀티-블록 R22: CH<sub>2</sub>-그래프트/CH-그래프트 = 4.9.

[0515] 그래프트된 수지 내 CH<sub>2</sub>-그래프트/CH-그래프트의 비가 상응하는 베이스 수지 내 CH<sub>2</sub>/CH 부위의 비보다 상당히 낮으므로, 이는 각각의 이용가능한 부위의 총 갯수에 대해 CH 부위에서의 그래프트가 선호된다는 것을 나타낸다. 이는 C-H 2차 결합과 비교하여 C-H 3차 결합의 분리 에너지가 더 낮고, 2차 CH<sub>2</sub>로부터의 수소 분리 속도와 비교하여 3차 CH로부터의 수소 분리 속도가 더 빠르다는 것을 나타낸다 (문헌 [G.-H. Hu, J.-J. Flat, M. Lambla, in S. Al-Malaika, ed., "Reactive Modifiers for Polymer," Blackie Academic & Professional, London, 1997, p.11; K.E. Russell, Prog. Polym. Sci. 27 (2002), 1007] 참조).

#### [0516] 올레핀 혼성중합체의 실란화

##### [0517] 베이스 중합체의 기재

[0518] 베이스 혼성중합체는 하기 베이스 중합체 표에 기재되어 있다.

##### [0519] E0870 및 멀티-블록 R21 및 멀티-블록 R22 상에 비닐트리에톡시실란의 그래프팅

[0520] 대표적인 절차

[0521] 유리병을 비닐트리에톡시실란 (VTES, 1.81 g, 9.51 mmol), VTES 중 루페록스(LUPEROX, 상표명) 101 10 중량% (0.18 g, 0.059 mmol) 및 중합체 (E0870, 멀티-블록 R21 또는 멀티-블록 R22) (50.00 g)로 충전하였다. 상기 병을 밀봉하고, 밤새 약 40 °C에서 열 처리하였다. 흡수된 중합체를 190 °C로 미리 가온된 하케 레오믹스 600P에 첨가하고, 10 RPM으로 회전시켰다. 회전 속도를 2 분에 걸쳐 단계적으로 60 RPM까지 증가시켰다. 혼합을 2.7 분 동안 계속하고, 이어서 샘플 (약 7 g)을 적외선 분석 및 용융 유량 측정을 위해 제거하였다. 이어서, 디부틸주석 디라우레이트 (DBTDL, 0.09 g, 0.14 mmol)를 첨가하고, 추가 5 분 동안 혼합을 계속하였다. 이어서, 생성물을 제거하고, 실온으로 냉각하였다.

[0522] 용융 유량 (MFR) 측정을 190 °C 및 2.16 kg에서 ASTM D-1238에 따라 수행하였다. E0870 그래프트 샘플의 MFR은 3.0 g/10 분; 멀티-블록 R21 그래프트된 샘플의 MFR은 3.9 g/10 분; 및 멀티-블록 R22 그래프트된 샘플의 MFR은 3.1 g/10 분이었다.

##### [0523] 그래프트된 실란의 수준 측정

[0524] 디부틸주석 디라우레이트를 함유하지 않은 각각의 그래프트된 생성물의 소량을 150 °C에서 필름으로 압축 성형하고, 각각의 필름을 65 °C의 진공 오븐에서 밤새 두어 그래프트되지 않은 잔여 VTES를 제거하였다. 이어서, 각각의 적외선 스펙트럼을 수집하였다 (도 10 및 11).

[0525] 각 샘플에서 그래프트된 VTES의 수준을 측정하기 위해 FTIR 스펙트럼을 이용하였다. 중성자 활성 분석에 대해 조정된 방법을 이용하여, 그래프트된 VTES의 중량%, 하기와 같이 2017 cm<sup>-1</sup>에서의 C-H 피크 높이에 대한 1105 cm<sup>-1</sup>에서의 피크 높이 (Si-O-C기의 흡수에 해당함)의 비로 결정하였다.

$$VTES \text{ 중량\%} = 0.1156 \left( \frac{(@ 1105 \text{ cm}^{-1} \text{에서 피크 높이})}{(@ 2017 \text{ cm}^{-1} \text{에서 피크 높이})} \right) + 0.0345$$

[0527] FTIR 결과를 하기에 나타내었다.

FTIR 결과	베이스 수지	그래프트된 VTES 함량
---------	--------	---------------

EO870	3.59 중량%
멀티-블록 R21	3.53 중량%
멀티-블록 R22	3.50 중량%

[0529] 실란-그래프트된 수지의 가교

[0530] 디부틸주석 디라우레이트를 함유하는 각각의 그래프트된 생성물의 일부 약 6.5 g을 스테인레스 강 금형을 사용하여 150 °C에서 약 4" x 4" x 0.030" 크기의 플라크로 압축 성형하였다. 각각의 플라크를 밀봉된 유리병 내부의 물에 침지시키고, 상기 병을 90 °C에서 평형을 유지한 오븐에 두고, 7 일 동안 열처리하였다. 이 후, 가교된 플라크를 물로부터 제거하고, 신선한 물로 세정하고, 65 °C의 오븐에서 밤새 건조하였다.

[0531] 각각의 가교된 생성물 약 2 g을 얇은 스트립으로 자르고, 유리 섬유 추출 골무로 칭량 첨가하고, 정확한 중량을 측정하였다. 골무를 죄어 밀봉하고, 스테플러로 고정된 후, 정확한 중량을 다시 측정하였다. 밀봉된 골무를 속슬렛(Soxhlet) 추출기에 두고, 샘플을 24 시간 동안 비등하는 크실렌 (비점 138 내지 141 °C)을 이용하여 추출하였다. 상기 골무를 추출기로부터 제거하고, 65 °C의 진공 오븐에서 밤새 건조하였다. 건조된 골무와 잔여 샘플의 정확한 질량을 측정하고, 크실렌에 용해되지 않는 중량 분율인 겔 분율을 계산하였다. 샘플 추출 결과를 하기 추출 데이터 표에 나타내었다. 하기 데이터에 나타난 바와 같이, 그래프트된 수지는 실질적으로 가교되었다.

추출 데이터 표

베이스 수지	EO870	멀티-블록 R21	멀티-블록 R22
추출 전 샘플 중량	2.2170 g	2.1285 g	2.3494 g
추출 후 샘플 중량	1.8849 g	1.8232 g	2.0229 g
겔 분획물	85.0%	85.7%	86.1%

[0532]

[0533] 반응성 압출을 이용한 고 용융 유동 폴리올레핀의 실란 그래프팅

[0534] 베이스 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 제조

[0535] 내부 혼합기가 장착된 컴퓨터 조절된 혼합 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가 가능한 이소파르 (상표명) E), 5.96 lbs/시 (2.7 kg/시)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용되는 경우)를 온도 조절용 재킷과 내부 열전쌍이 구비된 5.0 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프로 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 취하여 촉매 및 보조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이들 유동을 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유동계에 의해 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절하였다. 남아있는 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소 (사용된 경우)와 배합하여 반응기에 공급하였다. 필요한 경우 질량 유동 조절기를 사용하여 수소를 반응기로 전달하였다. 열 교환기를 사용하여 용매/단량체 용액의 온도를 조절한 후, 반응기에 도입하였다. 상기 스트림을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 반응기는 격렬히 교반하며 406 psig (2.8 MPa)에서 액체 충전된 상태로 작동시켰다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 절연시켰다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하고, 일련의 2개의 탈휘발기를 통과시킨 후, 물로 냉각하였다. 공정 및 생성물 상세 사항 및 결과를 하기 표에 기재하였다.

[0536] 기타 특성 방법이 이미 상기에 기재되어 있다. 1회용 알루미늄 샘플 챔버가 장착된 브룩필드 라보라토리즈 (Brookfield Laboratories) DVII+ 점도계를 사용하여 본원에 참고로 도입된 ASTM D3236에 의해 용융 점도를 측정하였다. 일반적으로, 30 내지 100,000 센티푸아즈 (cP) 범위의 점도 측정에 적합한 SC-31 스펀들을 사용하였다. 점도가 이 범위를 넘는 경우, 상기 중합체의 점도에 적합함 다른 스펀들을 사용해야 한다. 절단 칼날을 사용하여 샘플을 폭 1 인치, 길이 5 인치 샘플 챔버에 충분히 맞도록 작은 조각으로 절단하였다. 1회용 튜브에 중합체 8 내지 9 g을 충전하였다. 상기 샘플을 챔버에 두고, 이어서 브룩필드 정온장치에 주입하고, 구부러진 바늘코 집게로 상기 공간을 잠겼다. 상기 샘플 챔버는 브룩필드 정온장치의 바닥에 꼭 맞는 새김눈이 바닥에



있어, 스핀들을 삽입한 후 회전 시, 챔버가 회전하지 않게 한다. 샘플을 목적 온도 (177 ℃/350 ℉)로 가열하였다. 점도계 기기를 낮추고, 스핀들을 샘플 챔버로 덮어서 가렸다. 점도계 상의 브래킷이 정온장치에 맞추어질 때까지 낮추었다. 점도계를 작동시키고, 토크가 40 내지 70%의 범위를 판독하도록 전단 속도를 설정하였다. 약 15 분 동안 또는 값이 안정화될 때까지 1 분 간격으로 판독하고, 이어서 최종 도수를 기록하였다. 브룩필드 점도 테스트 결과를 하기 표에 열거하였다.

멀티-클록 500에 대한 공정 조건 및 결과															
원료- 500 <sup>1</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> kg/hr	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> kg/hr	Soln kg/hr	H <sub>2</sub> secm <sup>1</sup>	온도 °C	속도 A <sup>2</sup> rpm	속도 A <sup>1</sup> kg/hr	속도 B <sup>2</sup> rpm	속도 B <sup>1</sup> kg/hr	DEZ %	DEZ kg/hr	DEZ rpm	DEZ rpm	DEZ rpm	DEZ rpm
2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	0	750
															4.0
															90.0
															16.0
															232

[0537]

[0538] <sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0539] <sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)( α-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0540] <sup>3</sup> 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디벤질

[0541] <sup>4</sup> 질량 평형에 의해 계산된 최종 생성물 중의 ppm

[0542] <sup>5</sup> 중합체 생성 속도

[0543] <sup>6</sup> 반응기 내 에틸렌 전환율 중량%

[0544] <sup>7</sup> 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

[0545] 첨가제 패키지: 이르기독스 1010 1200 ppm

멀티-블록 500 및 어피니티 (등록상표) GA 1950의 특성

샘플	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	177 °C에서 브룩필드 점도 (cP)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	융융점 (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 (%)
멀티-블록 500	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
어피니티(등록상표) GA 1950 <sup>1</sup>	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262

[0546]

[0547] NM: 측정되지 않음

[0548] NA: 해당 없음

[0549] <sup>1</sup> 어피니티 (등록상표) GA 1950은 더 다우 케미칼 컴파니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 입수가 가능한 폴 리올레핀 플라스틱머임.

[0550] 중성자 활성 측정을 위해, 중합체 약 3.5 g을 미리-세척한 2 드램 폴리에틸렌 바이알에 옮겨 한 쌍의 샘플을 제 조하였다. 유사한 바이알에서 한 쌍의 Si 표준 샘플을 그의 표준 용액으로부터 제조하였다. 상기 표준 샘플을 순수한 물로 희석하였다. 이어서, 상기 샘플 및 표준 샘플을 Si에 대한 표준 NAA 절차 (ASIA-SOP-G.005)에 따 라 분석하였다. 감마 분광법을 수행하기 전, 샘플은 비-방사선조사 바이알로 옮겨야 한다. 이어서, ppm 단위 로 측정된 Si를 Si 중량%, 및 (Si 중량%) x 5.277 = VTMS 중량%에 따라 VTMS 중량%로 전환하였다.

[0551] 고 유동성 중합체의 실란 그래프팅

[0552] 유사한 점도 및 전체 밀도를 갖는 어피니티 (등록상표) GA 1950 및 본 발명의 중합체, 상기에 기재된 특성을 가 진 멀티-블록 500을 하기 대표적인 절차에 따라 실란 그래프팅하였다. 제너럴 일렉트릭(General Electric)의 VTMS 실란 A-171을 4 중량% 첨가하고, 액조-노블의 트리고독스(Trigonox) 101 퍼옥시드를 950 및 1050 ppm 첨

가하였다. 상기 수지 및 실란/퍼옥시드를 함께 배합하고, 액상 마스터배치를 용융 전 압출기 내 고상 공급 영역에 공급하였다. 두 공중합체 모두를 시바 스페셜티 케미칼즈로부터 입수가 가능한 이르가녹스(상표명) 1010으로 안정화한 후, 용융하였다.

[0553] 비닐트리메톡시실란(VTMS, 0.87 lb (0.395 kg)) 및 트리그녹스(Trignox, 등록상표) 101 (2,5- 디메틸-2,5-디(tert-부틸 퍼옥시)헥산, 4.1 g)을 함유하는 공중합체 공급 원료 및 액상 실란/퍼옥시드 마스터배치 혼합물을 공동-회전 2축 스크류, 연속 압출기 (위너 앤드 플라이더러(Werner & Pfleiderer)-ZSK 30, 11개의 배럴부가 있음)의 좁은 공급 통로에 첨가하였다. 각각의 배럴부의 길이는 90 mm였고, 길이 대 길이로 적층되었다. 내부 배럴부 3 내지 9의 온도는 220 °C 내지 240 °C였다. 배럴부 1, 2, 10 및 11은 가열되지 않았지만, 배럴부 10 및 11의 온도는 용융된 수지로부터 열 전달을 통해 증가되었다. 총 작업 처리량은 10 lb/시 (4.54 kg/시)였고, 압출기는 300 RPM으로 작동하였다. 압출기를 통과하는 수지의 체류 시간은 약 1 내지 4 분이였다. 혼합물을 다이 플레이트를 통해 연속적으로 압출하고, 수중 펠렛화기에서 찬징하고, 펠렛으로 절단하였다. 상기 펠렛수의 온도를 펠레타이징이 용이하도록 23 °C 미만으로 유지시켜 펠렛 응집체를 방지하였다. 압출 중에 미반응된 실란의 일부를, 압출기 말단부 방향의 배럴부 9에 위치한 -25 인치 Hg (-635 mm Hg)로 설정된 진공 벤트를 통해 압출기로부터 제거하였다.

[0554] 압출기 내 실란의 중량%를 수지의 용융 유동 및 실란/퍼옥시드 마스터배치의 체적 유량 (눈금에 기초하여 질량 유량으로 전환됨)으로부터 측정하였다.

[0555] 보다 긴 체류 시간과 적절한 용융 온도 프로파일 특성을 제공하는 축 디자인이 그래프팅 효율을 개선시켰다. 스크류의 길이 및 길이-대-직경 비 (L/D)는 그래프팅 효율에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 스크류 디자인은 공정의 최적 그래프팅 효율에 영향을 줄 수 있다. 220 °C의 용융 온도는 240 °C의 온도보다 동량 첨가된 VTMS 실란에 대해 경미하게 높은 실란 그래프트 수준을 제공하였다. 또한, 그래프팅에 사용된 실란의 유형이 다른 파라미터가 동일한 경우, 그래프팅 효율에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, VTMS와의 그래프팅 효율은 높은 온도에서 낮아지는 반면, VTES와의 효율은 높아졌다. 동일한 전체 길이 및 길이-대-직경 비 (L/D)를 갖는 2개의 비교 스크류 (# Si-g-EO-4 스크류 디자인 및 # HMA Si-g-EO-1 스크류 디자인)는 상이한 수준의 그래프트 중합체를 제조하였다. 그러나, 하나의 스크류 디자인 Si-g EO-4 디자인은 다른 스크류 디자인 HMA Si-g-EO-1 디자인보다 긴 용융 체류 시간을 가졌다. Si-g-EO-4 스크류 디자인은 스크류의 공급 말단으로부터 6 L/D에서 시작되어 압출기의 말단까지 용융 구역을 가졌지만, HMA Si-g-EO-1 스크류 디자인은 동일하지만, 또한 스크류 길이 전체에 걸쳐 다수의 혼련 블록을 사용하는데, 이들 혼련 블록은 보다 집중적인 혼련을 위해 고안되었고, 보다 긴 체류 시간, 특히 혼합 및 용융 구역에서의 긴 체류 시간을 제공하였다. 따라서, 보다 긴 물질 체류 시간과 함께 압출기 내 물질의 보다 용이한 용융 및 보다 높은 압출 온도 피크는 실란 그래프트 수준의 증가를 달성하는 데 유리하였다.

[0556] 하기 표는 압출기에 첨가된 실란의 중량% 및 압출물 내 %VTMS의 요약을 제공한다. 실란 및 퍼옥시드의 중량은 각각의 반응성 조성물 (베이스 수지 (또는 수지 배합물) + 실란 + 퍼옥시드)의 총 중량을 기준으로 한다.

[0557] 표에서 알 수 있는 바와 같이, 압출물 내 %VTMS는 HMA Si-g-EO-1 스크류 디자인이 설비된 압출기로부터 제조된 샘플이 양호하였다. 퍼옥시드 및 실란의 동량 첨가에 대해, 멀티-블록 500 블록은 어피니티 (등록상표) GA 1950 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체보다 높은 그래프팅 수준을 제공하였다.

VTMS 그래프팅 결과 요약						
물질	공급 속도 lb/시	스크류 속도 rpm	배럴 #6 용 융 열전쌍	압출기에 공급된 퍼옥시드 DDM	압출기에 공급된 실란 중량%	%VTMS 중성자 활성*
어피니티 (등록상표) GA 1950	10	300	237	1050	4	2.13
멀티-블록 500	10	300	238	1050	4	2.53

\* 펠렛에서 측정됨 (진공 오븐에서 건조되지 않음)

[0558]

[0559] 실란 그래프트된 수지의 경화 및 얻어진 특성

[0560] 상술한 실란 그래프트된 어피니티 (등록상표) GA 1950 및 실란 그래프트된 멀티-블록 500을 다음과 같이 실란 경화하여 실란 그래프트되고 경화된 생성물 si-어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-멀티-블록 500을 얻었다. 하케 보울 온도는 100 °C로 설정되었다. 레오믹스 600 (50 g) 보울을 100 °C로 미리 가열하였다. 회전기를 30

rpm으로 개시하였다. 실란 그래프트 중합체를 함유한 밀봉된 호일 백을 열어 상기 보울에 중간 첨가된 50 g을 제거하였다. 회전 및 용융 2 분 후, 램을 들어올리고, 알드리치 95% 디-부틸 주석 디라우레이트 0.1 g (2000 ppm)을 첨가하였다. 연속 중합을 위해 램을 낮추었다. 추가 6 분 동안 상기 블렌드를 혼합하였다. 이어서, 중합체를 제거하고, 실온 압력의 마일라(Mylar)에서 압축하여 샘플을 고화하였다. 이어서, 상기 중합체를 적층 프레스 상에서 1 내지 80 mil x 5" x 5" 플라크로 성형하였다. 이어서, 상기 플라크를 114 시간 동안 45 ℃로 가열한 오븐에 위치한 워터 트레이에 두었다. 상기 플라크를 건조하고, 이어서 테스트하였다.

결과를 밀도, 추출가능한 크실렌으로부터의 겔%, (상술한 바와 같은) 중성자 활성 분석으로부터의 %VTMS, DSC의 열적 특성, 인장 데이터로부터의 기계적 특성 및 고체 상태 동적 기계적 데이터 (1 rad/s에서 상술한 바와 같이 측정됨)를 포함한다. 이들 절차는 상기에 기재되어 있고; 추출가능한 크실렌으로부터의 겔% 및 기계적 특성 테스트는 본원에 기재될 것이다.

추출가능한 크실렌은 12 시간 후 환류하는 크실렌에 용해되는 중합체의 일부이다. 샘플의 중량 손실%로서 측정되었다. 상기 테스트를 ASTM D2765에 따라 수행하였다. 비-추출가능한 부분을 겔 함량으로 지칭하고, %로 기록하였다. 이들 특성을 베이스 중합체 및 실란 그래프트되고 경화된 중합체에 대해 측정하였다. 기계적 특성을 인스트론 모델 5564상에서 측정하였다. 샘플은 약 1.85 mm 두께였고, 5"/분으로 당겨졌다. 미세인장 시험편은 ASTM D-1708에 따랐다.

결과를 하기 표에 기록하였다.

아피나티 (등록상표) GA1950	밀도 (g/cc)	추출가능한 크실렌%	추출가능한 크실렌으로 부터 겔%	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	용융열 (J/g)	292 J/g에 기준한 결정화도%	T <sub>d1</sub> (°C)	T <sub>d2</sub> (°C)	T <sub>d3</sub> (°C)	T <sub>d4</sub> (°C)
GA1950	0.8801			72	56	53	18	54		34	-52
밀티플록 500	0.8806			114	97	43	15	101	90	19	-61
시-아피나티 (등록상표) GA1950'	0.8796	36	64	71		51					-51
시-밀티플록 500	0.8801	31	69	100		40	14	100	75		-56

아피나티 (등록상표) GA 1950과 밀티플록 500의 특성 및 이들의 실란 그래프트되고 경화된 특성 (시-아피나티 (등록상표) GA 1950 및 시-밀티플록 500)

[0564]

	항복 응력 (Pa)	파단 신장률(%)	영률 (Pa)	2% 시킨트 모듈러스 (Pa)	최대 보형시 에너지 (mJ/m <sup>2</sup> )	인장 강도 (Pa)
어피니티 (등록상표) GA 1950	293	123	1292	813	4	306
멀티블록 500	266	105	1219	156	3	279
si-어피니티 (등록상표)GA1950 <sup>1</sup>	467	253	2028	1501	13	659
si-멀티블록 500 <sup>1</sup>	335	257	4222	3108	14	745

<sup>1</sup> 실란 그래프트되고 경화됨

[0565]

[0566]

상기 및 이전에 나타난 바와 같이, 어피니티 (등록상표) GA 1950 및 멀티-블록 500은 유사한 밀도와 브룩필드 점도를 가졌다. 동등한 그래프팅 방법 조건에서 멀티-블록 500은 어피니티 (등록상표) GA 1950 (2.13%)과 비교하여 보다 효과적인 실란 혼입의 결과로서 보다 유리한 공정 경제성을 나타내는 보다 유리한 VTMS (2.53%) 혼입을 보였다. 첨부된 도 12에 나타난 바와 같이, 어피니티 (등록상표) GA 1950 ( $T_m$  72 °C) 및 si-어피니티 (등록상표) GA 1950 ( $T_m$  71 °C)와 비교하여 멀티-블록 500 ( $T_m$  114 °C) 및 si-멀티-블록 500 ( $T_m$  100 °C)의 용융 온도 ( $T_m$  및  $T_m2$ ,  $T_m$ 는 제1 용융 온도를 나타내고,  $T_m2$ 는 보다 낮은 제2 용융 온도를 나타냄)가 더 높은 것으로 나타났다. 멀티-블록 500은 또한 어피니티 (등록상표) GA 1950보다 양호한 저온 특성을 나타내는 낮은 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 보였다. 실란 그래프트되고 경화된 si-멀티-블록 500의 기계적 특성은 si-어피니티 (등록상표) GA 1950과 비교하여 우수한 신장률, 영률, 2% 시킨트 모듈러스 및 인장 강도를 나타내었다. 상기 표에서 기계적 특성은 5회 반복의 평균이다. 대표적인 비교가 첨부된 도 13에 나타나 있다. 고체 상태 동역학적 기계적 특성이 첨부된 도 14에 나타나 있고, si-멀티-블록 500에 있어서 양호한 고온 저항성을 나타내는, 저장 모듈러스가 100 °C를 초과하는 승온에서 높고 안정한 값을 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 이는 불량한 저온 저항성을 나타내는, 모듈러스가 고온에서 낮은 si-어피니티 (등록상표) GA 1950와 대조적이다. 고온 특성에서 극적 변화는 또한 멀티-블록 500과 si-멀티-블록 500의 비교시, 실란화와 경화의 효율을 보여주는 것으로 나타난다. 탄젠트 델타 또는 저장 모듈러스의 손실 비 ( $G''/G'$ )는 첨부된 도 15에 나타나 있다. 또한, 유리 전이 온도는 어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-어피니티 (등록상표) GA 1950과 비교하여 멀티-블록 500 및 si-멀티-블록 500이 낮았다. 이는 저온에서의 피크로부터 추정된다. 또한, 고온에서 si-멀티-블록 500의 탄젠트 델타는 낮게 유지되었는데, 이는 고온에서 양호한 탄성을 나타낸다. 이들 데이터가 첨부된 표에 요약되어 있다. 낮은 점도 및 양호한 고온 특성을 갖는 멀티-블록 500이 특히 점착부여제 및 오일과 혼합하고 경화되었을 때, 특히 부착제로서 양호한 특성을 나타낼 것으로 기대된다.



아퍼나티 (등록상표) GA-1950, 엘터-블록 500, si-아퍼나티 (등록상표) GA-1950 및 si-엘터-블록 500에 대한 고체 상태 동적 기계적 G' 및 판젠트 엘터

온도 (°C)	G' (Pa) 아퍼나티 (등록상표) GA1950		판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950		G' (Pa) 판젠트 엘터 블록 500		G' (Pa) si- 아퍼나티 (등록상표) GA1950		판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950		G' (Pa) si- 판젠트 엘터 블록 500	
	GA1950	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 블록 500	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 블록 500	판젠트 엘터 아퍼나티 (등록상표) GA1950	판젠트 엘터 블록 500	
-100	1.50E+09	-0.0043	1.70E+09	-0.0052	1.42E+09	0.0161	1.46E+09	0.0153				
-95	1.49E+09	0.0024	1.64E+09	-0.0029	1.40E+09	0.0161	1.42E+09	0.0183				
-90	1.43E+09	0.0074	1.58E+09	-0.0010	1.35E+09	0.0204	1.37E+09	0.0235				
-85	1.38E+09	0.0147	1.52E+09	0.0027	1.30E+09	0.0261	1.31E+09	0.0318				
-80	1.33E+09	0.0229	1.44E+09	0.0092	1.25E+09	0.0336	1.26E+09	0.0410				
-75	1.27E+09	0.0319	1.35E+09	0.0265	1.19E+09	0.0419	1.20E+09	0.0508				
-70	1.20E+09	0.0449	1.24E+09	0.0477	1.12E+09	0.0528	1.12E+09	0.0641				
-65	1.10E+09	0.0641	1.13E+09	0.0795	1.04E+09	0.0715	1.02E+09	0.0856				

[0568]

[0569]

[0570]

[0571]

25% 활성 농도의 비스-술포닐 아지드 (BSA), 피옥시드 (트리코녹스 101), 또는 피옥시드 (Trigonox 101)와 협

력제로서 트리-알릴 시아누레이트 (TAC)의 조합물을 다양한 수준으로 사용하여 중합체를 개질하는 2축 압출기에

서 일련의 중합체 샘플을 중합체를 제조하였다. 하기 표에 제조된 블렌드 2.5 파운드가 기재되어 있다.

블렌드	A 0.877 g/cc, 1 MI, % (본 발명)	B 0.877 g/cc, 5 MI, % (본 발명)	C 인게이지 (등록상표) 8100 %	BSA ppm	퍼옥시드 ppm	협력제 ppm
1	100			0	0	
2	100			100		
3	100			200		
4	100			400		
5	100			800		
6	100				100	
7	100				200	
8	100				400	
9	100				800	
10	100				800	800
11	70	30		0	0	
12	70	30		800		
13	70	30			800	
14	70	30			800	800
15			100	0	0	
16			100	800		
17			100		800	
18			100		800	800

[0572]

[0573]

상기 표에서 샘플 A 및 B는 상기 표 2 및 8에 기재된 바와 유사한 방식으로 제조된 에틸렌/α-올레핀 멀티-블록 혼성중합체이다. 샘플 A의 밀도는 0.877 g/cc 및 1 MI이고, 샘플 B의 밀도는 0.877 g/cc 및 5 MI였다. 샘플 C는 0.870 g/cc 및 1 MI의 밀도를 갖는 더 다우 케미칼 컴파니로부터 인게이지(ENGAGE, 등록상표) 8100로 통칭되는 시판되는 비교예이다. 표에서 BSA는 농도가 25% 수준인 활성 BSA를 지칭한다. 퍼옥시드는 90% 활성이다. BSA 분자 용융물의 물성은 분말이고, 퍼옥시드는 액상이고, 협력제는 파립 결정형이다. BSA 샘플의 경우, 펠렛과 BSA 분말을 균일하게 코팅하기 위해 실리콘 오일 (다우 코닝(Dow Corning) 200 FLUID, 20 CST 폴리디메틸실록산)을 계면활성제로서 사용하였다. 먼저, 플라스틱 백에서 펠렛을 건조 블렌딩함으로써 달성된다. 이어서, 실리콘 유체 약 2ml를 펠렛에 첨가하고, 상기 백을 흔들어 펠렛 표면에 오일을 분산시켰다. 이어서, 코팅된 펠렛을 제거하여 새로운 깨끗한 백으로 이동시켰다. 이어서, BSA 분자 용융물을 펠렛 상에 뿌리고, 밀봉된 공기 충전된 백을 손으로 흔들어 분자 용융물을 펠렛 표면 상에 분산시켰다. 제2 플라스틱 백을 이용하여 초기 백의 오일 코팅된 표면 상에서 분자 용융물의 손실을 최소화하였다. 블렌드를 함유하는 퍼옥시드를 백 내의 펠렛에 적가하였다. 펠렛의 백에 공기를 채우고 밀봉한 후, 손으로 흔들어 펠렛 혼합물 전체에 퍼옥시드를 분산시켰다. 협력제를 사용하는 경우, 분쇄된 TAC 파립을 퍼옥시드 분산 후에 첨가하고, 백에 공기를 채우고, 밀봉하고 흔들어 TAC를 균일하게 분산시켰다.

[0574]

상기 제조된 샘플을 미리 가열된 2축 압출기에 공급하였다. 상기 압출기는 하케 컴퓨터 시스템에 의해 조절된 18 mm 공동-회전하는 30 L/D 라이스트리츠(Leistritz)이고, 일련의 운반 요소 및 전단 가열, 혼합 및 반응을 위한 혼련 블록 영역을 포함하였다. 중합체가 좌우로 유동하여, 마침내 일련의 2개의 수조를 통해 지나가는 스트랜드를 형성하는 다이를 통해 틱을 지나, 에어 나이프를 통해 마지막으로 스트랜드 쇼퍼에 의해 펠렛으로 펠렛화되고, 수집 및 저장되었다.

[0575]

압출기는 6개의 구역 및 가열된 다이로 이루어져 있었다. 제1 구역을 순환수 재킷으로 냉각하여 펠렛 공급물의 이른 용융 및 공급 구역의 후속 연결을 방지하였다. 5개의 남은 구역을 전기적으로 가열하고, 120, 150, 190, 190 및 190 °C로 조절하면서 공기 냉각하였다. 다이를 190 °C로 가열하였다. 펠렛을 K-트론(TRON) 2개의 오거(auger) 펠렛 공급기에 의해 2 내지 3 파운드/시의 속도로 압출기에 공급하였다. 공급 호퍼를 밀봉하고, 질소 유동을 공급하여 압출기 내 중합체의 산화를 최소화하였다. 펠렛 공급기에서 압출기 공급 포트로의 이동을 알루미늄 호일로 밀봉하여 공기 침입을 최소화하였다. 압출기의 드라이브 유닛을 150 rpm으로 회전시켜 188 rpm의 스크류 속도를 얻었다. 이는 압출기 체류 시간이 약 1.25 내지 1.75 분이 되게 한다.

[0576]

하기 표는 제조된 각종 블렌드의 압출 파라미터를 나타내고 있다. 이 반응성 압출 개질로부터 제조된 수집된 펠렛을 후속적으로 분석을 위해 제출하였다.

블렌드	공급 속도 #/hr	용융 온도 °C	토크 m-g	다이 압력 PSI
1	3.0	197	6000	830
2	3.0	197	5700	870
3	2.9	197	5600	900
4	2.8	196	5700	945
5	2.9	198	6000	915
6	2.15	195	4700	675
7	2.0	195	4700	750
8	2.2	195	5000	720
9	2.2	195	5200	725
10	1.75	200	6500	1350
11	2.9	196	5200	740
12	2.9	196	5100	815
13	2.4	194	5300	700
14	2.0	196	5500	1200
15	3.0	196	5800	805
16	2.8	196	5500	875
17	2.2	195	5100	740
18	1.5	200	6900	1550

[0577]

[0578] 수지 및 블렌드의 특성

[0579] 밀도

[0580] 샘플의 밀도를 샘플의 비중을 제공하는 용매-배수법(displacement) (아르키메데스의 원리에 기초)을 이용하여 측정하였다. 측정 전에, 공지된 부피의 샘플을 190 °C에서 압축 성형하고, 이어서 2-프로판올에 침지시켰다. 배수된 용매의 부피를 관찰하고, 결과로서 시험편의 비중을 컴퓨터로 계산하였다. 이 테스트는 ASTM D792, 방법 B에 따른 것이다.

[0581] 용융 지수

[0582] 10 분 당 g으로 측정되는 I<sub>2</sub>를 ASTM D 1238에 따라 190 °C/2.16 kg 조건에서 측정하였다. I<sub>10</sub>을 ASTM D 1238에 따라 190 °C/10 kg 조건에서 측정하였다.

[0583] 시차 주사 열량 측정법 (DSC)

[0584] 시차 주사 열량 측정법을 RCS 냉각 부속품 및 자동 샘플러가 설비된 TA 기기 Q1000 DSC 상에서 수행하였다. 50 ml/분의 질소 퍼지 기체 유동을 이용하였다. 샘플을 약 190 °C의 프레스에서 박막으로 압축하고, 용융한 후, 이어서 실온 (25 °C)으로 공기 냉각하였다. 이어서, 물질의 약 3 내지 10 mg을 절단하고, 정확하게 칭량하고, 이후 크립핑 용접된(crimped shut) 경량의 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 두었다. 샘플의 열적 거동을 하기 온도 프로파일로 조사하였다: 샘플을 230 °C로 빠르게 가열하고, 3 분 동안 등온을 유지하여 임의의 이전 가열 이력을 없앴다. 부텐-기체의 중합체에서, 샘플을 10 °C/분의 냉각 속도로 -90 °C로 냉각하고, -90 °C에서 3 분 동안 유지하였다. 이어서 샘플을 10 °C/분의 가열 속도로 230 °C로 가열하였다. 옥텐-기체의 중합체에서는, 샘플을 10 °C/분의 냉각 속도로 -40 °C로 냉각하고, -40 °C에서 3 분 동안 유지하였다. 이어서 샘플을 10 °C/분의 가열 속도로 190 °C로 가열하였다. 제1 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.

[0585] 용융 유변성

[0586] 모든 동적 기계적 치수 (점도 대 주파수 및 온도, 손실 및 저장 모듈러스 대 온도)를 TA 기기 ARES 상에서 측정하였다. 점도 대 주파수 측정을 190 °C에서 0.1 내지 100 rad/s로부터의 평행 플레이트 배열을 이용하여 수행하였다.

[0587] 열기계 분석 (TMA)

[0588] 온도가 상온 조건으로부터 상승할 때, 작은 원통형 샘플로의 프로프 (직경 약 1.1 mm)의 침투를 측정하는 열기계 분석 (TMA)을 수행하였다. 샘플을 두께 약 3.3 mm 및 직경 8 mm의 원통형으로 압축 성형하였다. 샘플 표면 상에 1000 mN의 일정한 하중을 가하는 프로브를 이용하여 온도를 5 °C/분의 속도로 25 °C에서 190 °C로 상승시켰다.

[0589] 압축 영구변형률

[0590] 압축 영구변형률을 상온 및 70 °C에서 ASTM D 395에 따라 측정하였다. 두께 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm의 직경 25.4 mm 둥근 디스크를 총 두께가 12.7 mm가 될 때까지 적층하여 샘플을 제조하였다. 상기 디스크를 하기

조건하 고온의 프레스에서 성형된 12.7 cm x 12.7 cm 압축 성형된 플라크로부터 절단하였다: 190 ℃에서 3 분 동안 압력 0, 이어서 190 ℃에서 2 분 동안 86 MPa, 이어서 86 MPa에서 금속 플레이트 내부를 흐르는 냉각 유수로 프레스 내부를 냉각하였다.

[0591] 용융 강도

[0592] 베이스 중합체 및 블렌드의 용융 강도를 고트퍼트 레오테스터(Gottfert Rheotester) 2000 및 고트퍼트 레오텐즈(Gottfert Rheotens) 71.97 상에서 190 ℃에서 측정하였다. 레오미터의 배럴 길이는 285 mm였고, 폭은 약 12 mm였다. 1000 막대 변환기와 함께 폴리에틸렌 압출용 30/2 다이를 사용하였다. 용융 강도 수행시, 변환기만을 사용하여 상기 레오테스터가 과부하되는 것을 막아, 레오미터에 대한 임의의 손상을 방지하였다. 샘플을 10 분 동안 배럴에서 용융시킨 후, 0.27 mm/s (전단 속도 약  $38 \text{ s}^{-1}$ )의 속도로 다이를 통해 압출하였다. 샘플 추출물이 다이로부터 배출될 때, 상기 레오텐즈의 휠을 통과시켜 중합체를 아래 방향으로 잡아당겼다. 휠 속도가 증가할 때, 용융된 추출물을 당기는 데 필요한 하중을 cN으로 측정하였다.

[0593] 인장 특성 및 쇼어 A 강도

[0594] 두께 약 0.4 mm의 비배향된 켄칭 압축 성형 필름 및 두께 2 mm의 플라크를 고온 프레스 (카르버 모델 (Carver Model) #4095-4PR1001)에서 제조하였다. 미리 칭량한 양의 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 두고, 3 분 동안 55 psi (380 kPa)에서, 3 분 동안 1.3 MPa에서, 및 이어서 3 분 동안 2.6 MPa에서 190 ℃로 가열하였다. 이어서, 필름 및 플라크를 실온 (약 21 ℃)으로 유지되는 프레스 내 금속 플레이트의 개별 세트에서 냉각하였다. 단축 인장 내 응력-변형률 거동을 필름 상에서 ASTM D 1708을 이용하여 측정하였다. 샘플을 21 ℃에서 300% 분<sup>-1</sup>으로 인스트론 (상표명)에 의해 신장시켰다. 5개의 시험편의 평균으로부터 인장 강도 및 파단 신장률 및 100% 변형률에서의 시킨트 모듈러스를 기록하였다. 플라크를 ASTM-D676에 따라 하드니스 테스터(Hardness Tester) 28217-A (쇼어 인스트루먼트 앤드 매뉴팩춰링 캄파니(Shore Instrument & Manufacturing Company)) 상에서 쇼어 A 강도 측정에 사용하였다.



테이블 표

샘플 번호	A <sub>1</sub> 0.877 g/cc, 1 MI (온도: 100°C)	B <sub>1</sub> 0.877 g/cc, 5 MI (온도: 100°C)	C <sub>1</sub> 인레이지 BSA <sub>1</sub> , 8100, 0870 g/cc, 1 MI	활성 BSA <sub>1</sub> , ppm	퍼옥시드: 트리코놀, 101, ppm	열적 TAC, ppm	70°C 압축 영구변형 %	I2	I10	I10/I2	Mw	Mn	Mw/Mn	용융 강도 cN	드롭인성 mm/s	유연성 b <sub>2</sub> /b <sub>100</sub>	쇼어 A
1	100			0	0		41	1.05	7.4	7.0	125000	61000	2.0	3.1	217.0	4	
2	100			100			44	0.92	6.7	7.2	128600	63000	2.0	3.2	138.0	5	
3	100			200			42	0.79	6.0	7.7	133700	63600	2.1	4.7	130.0	6	
4	100			400			36	0.59	5.1	8.7	139400	65200	2.1	6.6	132.0	8	
5	100			800			33	0.28	3.1	11.1	162900	65100	2.5	9.8	60.0	23	
6	100				100		42	0.93	7.0	7.5	126600	61300	2.0	3.5	170.0	5	
7	100				200		46	0.80	6.7	8.3	123700	56300	2.2	4.6	155	7	
8	100				400		47	0.56	5.7	10.2	127100	56000	2.3	6.3	150.0	11	
9	100				800		50	0.29	4.0	13.9	138900	60000	2.3	7.9	125	23	
10	100				800	800	45	측정되지 않음	-	-	227800	61500	3.7	40	34	54	
11	70	30		0	0		45	1.53	10.5	6.8	111100	54100	2.1	2	280	3	
12	70	30		800			45	0.47	5.7	12.1	144500	58600	2.5	7.6	84	17	
13	70	30			800		50	0.51	6.4	12.6	123300	49800	2.5	7.1	148	17	
14	70	30			800	800	44	0.04	1.1	25.2	191800	47500	4.0	34	35	43	
15				0	0		NM	1.0	8.08	8.5	110000	55500	2.0	3.7	159	5	
16				800			NM	0.33	4.1	12.4	139000	59400	2.3	9.5	100	19	
17					800		NM	0.15	2.8	19.0	146000	57300	2.5	10	121	36	
18			100		800	800	NM	측정되지 않음	-	-	214400	55700	3.8	44	34	3740	
15% LDPE 6621 w/ 1 MI, 0.877 g/cc 샘플 A																	
30% LDPE 6621 w/ 1 MI, 0.877 g/cc 샘플 A																	
ENX996800 레조구																	
ENX992100 레조구																	

\* 실리콘 오일을 사용하여 BSA 분자 용융물을 분산시킴

<sup>2</sup> 각각 1b

RMS, 용융 강도, 저 전단 점도 (크리프) 및 저 신장 점도

I2 및 I10, GPC, 선택된 샘플 상에서의 압축 영구변형률

선택된 샘플 상에서의 A0 분석

도 16은 퍼옥시드를 이용한 중합체 'A'의 용융 강도 개질을 나타낸다. 비처리된 중합체 'A'의 용융 강도와 비교하여 퍼옥시드 양의 증가시 용융 강도가 증가했다는 것을 알 수 있다 (예를 들어, 퍼옥시드 800 ppm에서 용융 강도는 비처리된 중합체 'A'의 약 2배임). 또한, 협력제를 퍼옥시드와 함께 첨가시, 용융 강도 향상은 비처리된 중합체 'A'의 약 12 내지 15 배였다.

도 17은 BSA를 이용한 중합체 'A'의 용융 강도 개질을 나타낸다. 비처리된 중합체 'A'의 용융 강도와 비교하여

BSA 양의 증가시 용융 강도가 증가한다는 것을 알 수 있다 (예를 들어, BSA 800 ppm에서 용융 강도는 비처리된 중합체 'A'의 약 3배임). 상기와 동일한 수준의 개질에서 퍼옥시드 처리는 비처리된 중합체 'A'의 용융 강도의 약 2 배만 향상시켰다는 점을 고려할 때, BSA가 상기 개질 수준에서는 퍼옥시드보다 용융 강도 향상에 있어서 효과적이라는 것을 알 수 있다.

[0603] 도 18은 퍼옥시드를 이용한 중합체 'A'의 용융 전단 유변성 (점도 대 주파수) 개질을 나타낸다. 퍼옥시드의 양이 증가할 때, 제로 전단 점도 및 전단 담화(shear thinning)가 증가하였다. 100 rad/s에서의 점도에 대한 0.1 rad/s에서의 점도의 비인 유변성 비로 전단 담화를 측정한다. 상기 데이터는 모든 일반적인 특성을 열거한 상기 표에서 열거되었다. 퍼옥시드의 첨가시, 유변성 비는 800 ppm의 퍼옥시드 개질에서 4 (비처리된 중합체 'A'의 경우)에서 23으로 증가하였다. 흥미롭게도, 협력제 800 ppm을 퍼옥시드 800 ppm과 함께 첨가시, 유변성 비가 54 배 증가하였다. 유변성 비 또는 전단 담화가 높아질수록 고 전단 속도에서 작업 처리량이 높아진다.

[0604] 도 19는 BSA를 이용한 중합체 'A'의 용융 전단 유변성 (점도 대 주파수) 개질을 나타낸다. BSA 양의 증가와 함께, 제로 전단 점도 및 전단 담화가 증가하였다. BSA의 첨가와 함께, 유변성 비가 800 ppm의 BSA 개질에서 4에서 (비처리된 중합체 'A'의 경우) 23으로 증가하였다.

[0605] 도 20은 개질제의 ppm의 함수로 퍼옥시드 및 BSA 개질된 중합체 'A'에 대한 70 °C 압축 영구변형률을 나타낸다. 비처리된 중합체 'A'의 압축 영구변형률 (또한, 일반적인 특성을 열거한 모든 표에서도 열거됨)은 약 41%이다. 퍼옥시드를 이용한 개질 결과, 일정하지만 현저하지는 않은 압축 영구변형률 증가가 발생한다 (예를 들어, 퍼옥시드 800 ppm에서 압축 영구변형률은 약 50%임). 흥미롭게도, BSA를 이용한 개질은, 특히 배합물 내 BSA의 함량이 높을 때 보다 낮은 압축 영구변형률이 발생한다 (예를 들어, 400 및 800 ppm에서 압축 영구변형률은 각각 36 및 33%임). 또한, BSA를 이용한 개질은, 특히 배합물 내 그 양이 400 ppm 이상일 때 퍼옥시드에 의한 개질 보다 비처리된 중합체 'A'의 압축 영구변형률을 감소시키는 데 효과적임을 알 수 있다.

[0606] 본 발명을 제한된 수의 실시양태에 대해 기재하였으나, 한 실시양태의 특정한 특징을 본 발명의 다른 실시양태에 또한 적용시켜서는 안된다. 본 발명의 모든 면의 대표가 되는 단일 실시양태는 없다. 일부 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에서 언급된 많은 화합물 또는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에 열거된 임의의 화합물 또는 단계를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는다. 기재된 실시양태로부터의 변화 및 변형이 존재한다. 수지의 제조 방법은 많은 행위 또는 단계를 포함하는 것으로 기재된다. 이들 단계 또는 행위는 달리 언급되지 않는 한 임의의 순서 또는 차례로 실행할 수 있다. 끝으로, 본원에 개시된 임의의 수치는, 그 수치를 기재하는 데 있어 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 근사치를 의미하는 것으로 의도되어야 한다. 첨부된 청구의 범위는 본 발명의 범위내에 포함되는 모든 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

### 도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은, 통상의 랜덤 공중합체 (원으로 나타냄) 및 지글러-나타 공중합체 (삼각형으로 나타냄)와 비교된 멀티-블록 베이스 혼성중합체 (다이아몬드로 나타냄)의 용점/밀도 관계를 나타낸다.

[0026] 도 2는, 각종 중합체에 대한 DSC 용융 엔탈피의 함수로서의 델타 DSC-CRYSTAF의 플롯을 나타낸다. 다이아몬드는 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체; 사각형은 중합체 실시예 1 내지 4; 삼각형은 중합체 실시예 5 내지 9; 원은 중합체 실시예 10 내지 19를 나타낸다. 기호 "X"는 중합체 실시예 A\* 내지 F\*를 나타낸다.

[0027] 도 3은, 멀티-블록 베이스 혼성중합체 (사각형 및 원으로 나타냄) 및 통상의 공중합체 (각종 다우 어피니티(Dow AFFINITY, 등록상표) 중합체이며, 삼각형으로 나타냄)로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 사각형은 멀티-블록 베이스 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내며, 원은 멀티-블록 베이스 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

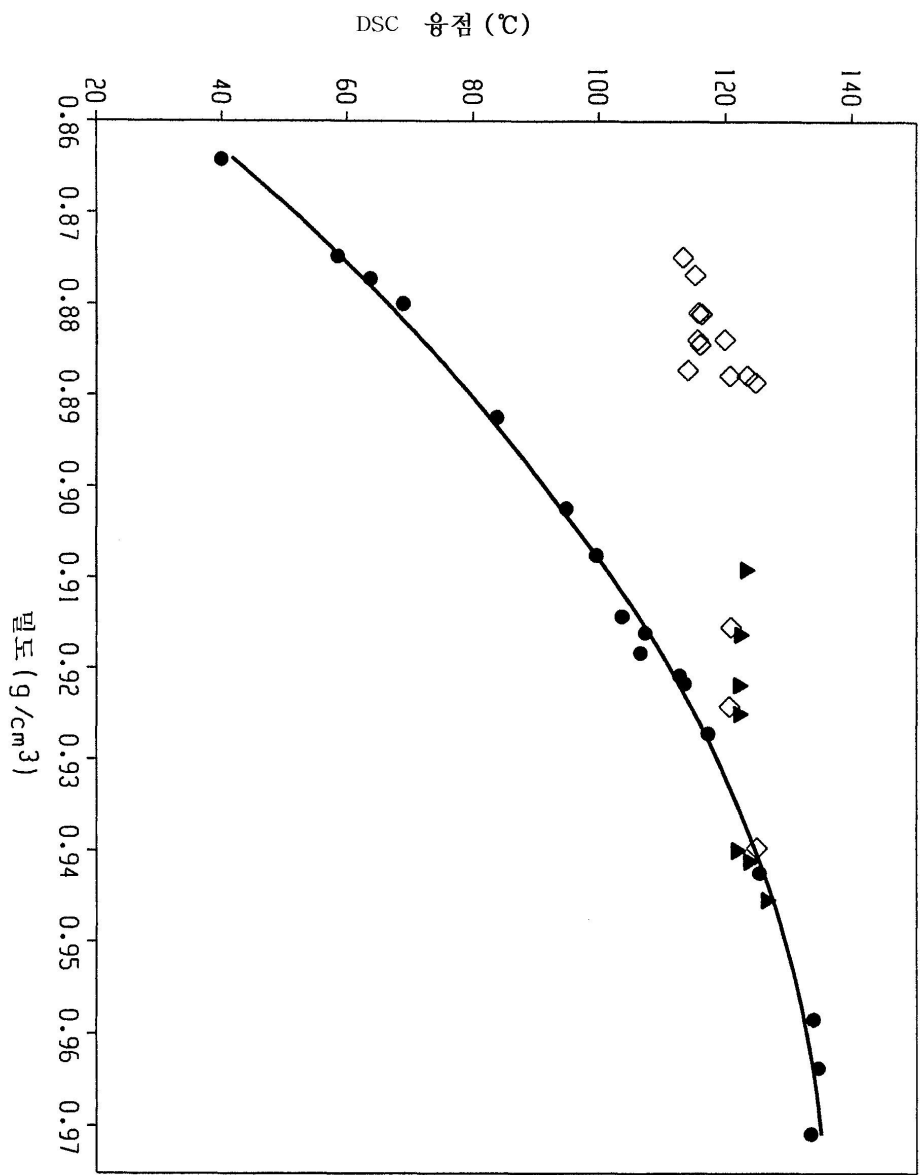
[0028] 도 4는, 실시예 5의 중합체 분획물 (원으로 나타냄) 및 비교 중합체 E 및 F 분획물 (기호 "X"로 나타냄)의 TREF 용출 온도에 대한 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획물의 옥텐 함량의 플롯이다. 다이아몬드는 통상의 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

[0029] 도 5는, 실시예 5 (곡선 1)의 중합체 분획물 및 비교예 F (곡선 2)의 중합체 분획물의 TREF 용출 온도에 대한 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획물의 옥텐 함량의 플롯이다. 사각형은 중합체 실시예 F를, 삼각형은 중합체 실시예 5를 나타낸다.

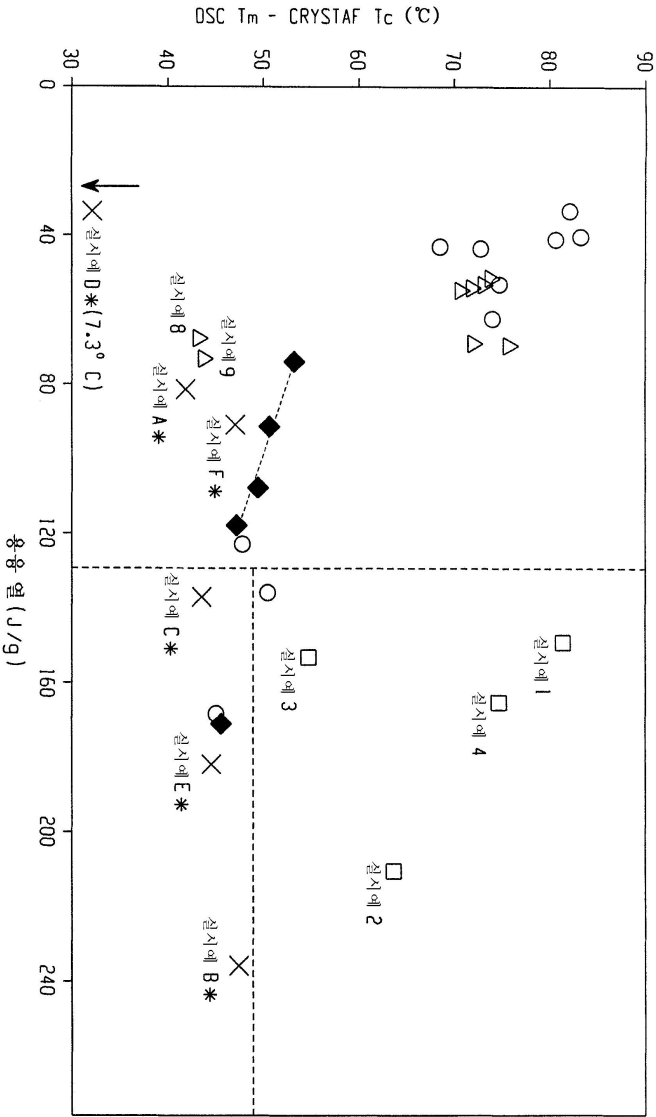
- [0030] 도 6은, 비교예 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌 공중합체 (곡선 3) 및 상이한 양의 사슬 이동제(chain shuttling agent)를 사용하여 제조된 2종의 에틸렌/1-옥텐 멀티-블록 베이스 혼성중합체 (곡선 1)에 대한 온도의 함수로서의 로그 저장 모듈러스의 그래프이다.
- [0031] 도 7은, 일부 공지된 중합체와 비교된 일부 멀티-블록 베이스 중합체의 굴곡 모듈러스 (다이아몬드로 나타냄)에 대한 TMA (1 mm)의 플롯을 나타낸다. 삼각형은 각종 다우 버시파이(Dow VERSIFY, 등록상표) 중합체를, 원은 각종 다양한 랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체를, 사각형은 각종 다우 어피니티 (등록상표) 중합체를 나타낸다.
- [0032] 도 8은, 말레산 무수물 0.77 중량%와 그래프트된 멀티-블록 R22 베이스 혼성중합체의 FTIR 스펙트럼이다. 스펙트럼 중 상자 부분은 스펙트럼의 카르보닐 영역을 나타낸다 ( $2000$  내지  $1500\text{ cm}^{-1}$ ).
- [0033] 도 9는, 위에서부터 아래로, MAH 0.77%와 그래프트된 멀티-블록 R22 베이스 혼성중합체; MAH 0.76%와 그래프트된 멀티-블록 R21 베이스 혼성중합체; MAH 0.58%와 그래프트된 E0870; 비관능화된 E0870의 FTIR 스펙트럼의 카르보닐 영역의 오버레이를 나타낸다.
- [0034] 도 10은, 비닐트리에톡시실란 (VTES) 3.50 중량%와 그래프트된 멀티-블록 R22 베이스 혼성중합체의 FTIR 스펙트럼이다. 스펙트럼 내 상자 부분은 스펙트럼의 Si-O-C 영역을 나타낸다 ( $1400$  내지  $900\text{ cm}^{-1}$ ).
- [0035] 도 11은, 위에서부터 아래로, VTES 3.50%와 그래프트된 멀티-블록 R22 베이스 혼성중합체; VTES 3.53%와 그래프트된 멀티-블록 R21 베이스 혼성중합체; VTES 3.59%와 그래프트된 E0870; 비관능화된 E0870의 FTIR 스펙트럼의 Si-O-C 흡수 영역의 오버레이를 나타낸다.
- [0036] 도 12는, 어피니티(AFFINITY; 등록상표) GA 1950, 멀티-블록 500, si-어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-멀티-블록 500의 열적 특성의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [0037] 도 13은, 어피니티 (등록상표) GA 1950, 멀티-블록 500, si-어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-멀티-블록 500의 기계적 특성의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [0038] 도 14는, 어피니티 (등록상표) GA 1950, 멀티-블록 500, si-어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-멀티-블록 500의 저장 모듈러스 G'의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [0039] 도 15는, 어피니티 (등록상표) GA 1950, 멀티-블록 500, si-어피니티 (등록상표) GA 1950 및 si-멀티-블록 500의 탄젠트 델타의 비교를 나타낸 그래프이다.
- [0040] 도 16은, 다양한 양의 퍼옥시드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의 용융 강도 개질을 나타낸 그래프이다.
- [0041] 도 17은, 다양한 양의 (비스)술폰일 아지드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의 용융 강도 개질을 나타낸 그래프이다.
- [0042] 도 18은, 다양한 양의 퍼옥시드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의 용융 전단 유변성 (점도 대 주파수)을 나타낸 그래프이다.
- [0043] 도 19는, 다양한 양의 (비스)술폰일 아지드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의 용융 전단 유변성 (점도 대 주파수)을 나타낸 그래프이다.
- [0044] 도 20은, 다양한 양의 (비스)술폰일 아지드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률과 다양한 양의 퍼옥시드로 관능화된 멀티-블록 혼성중합체의  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  압축 영구변형률을 나타낸 그래프이다.

도면

도면1

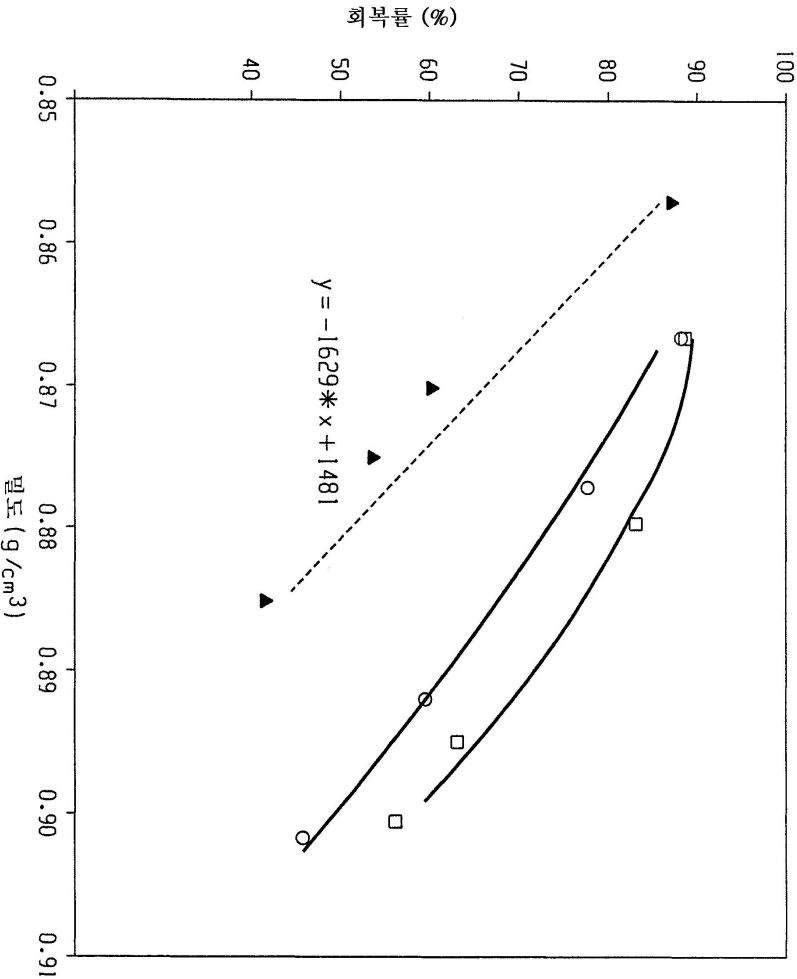


도면2

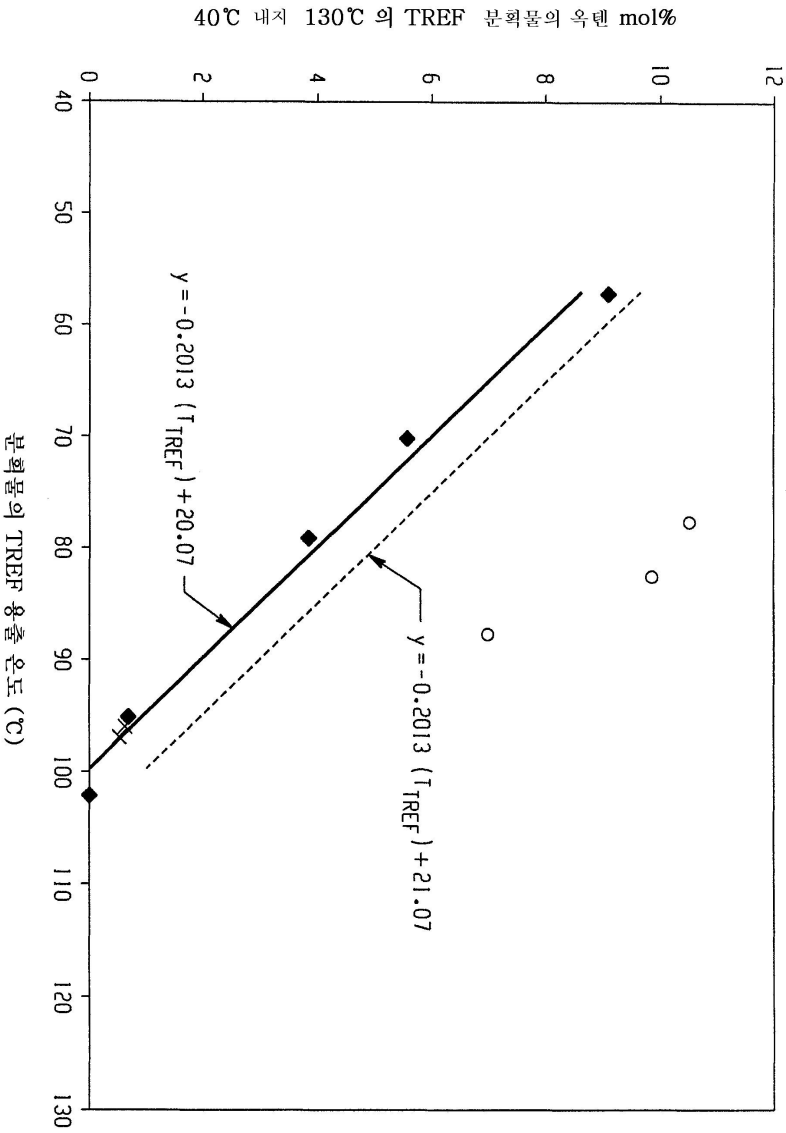




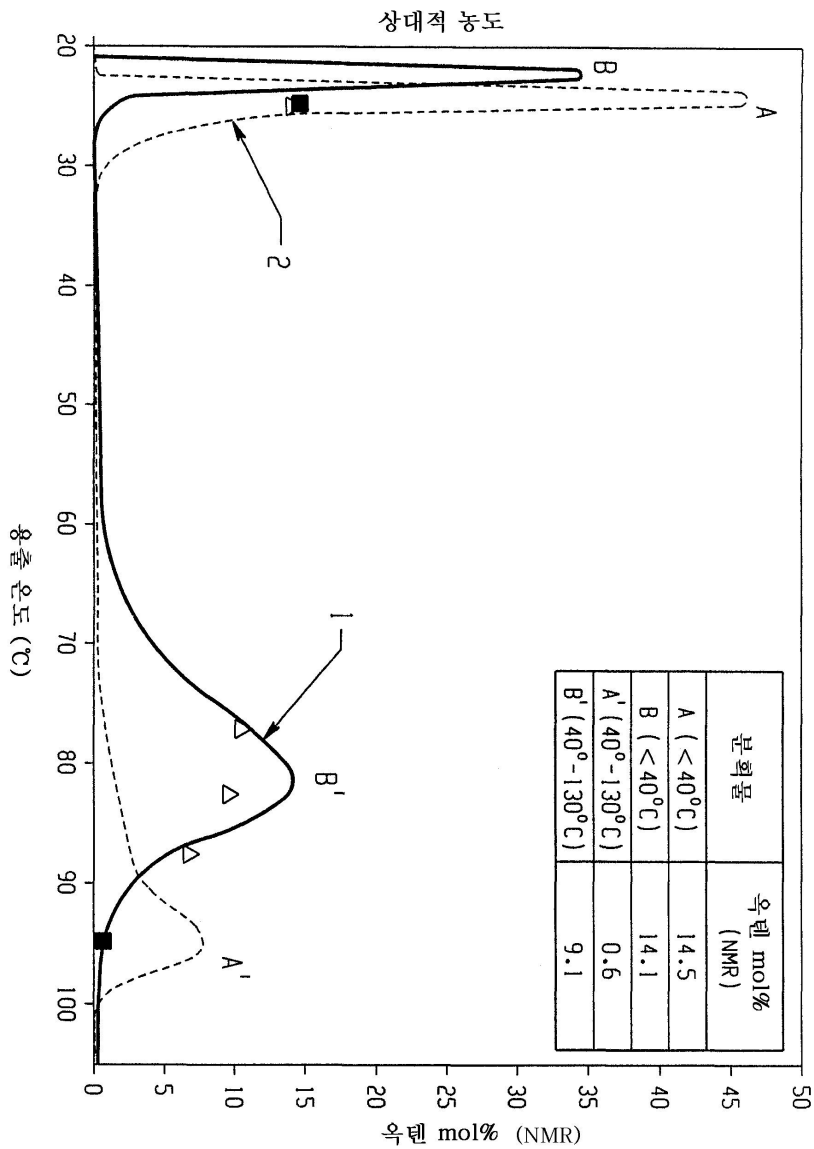
도면3



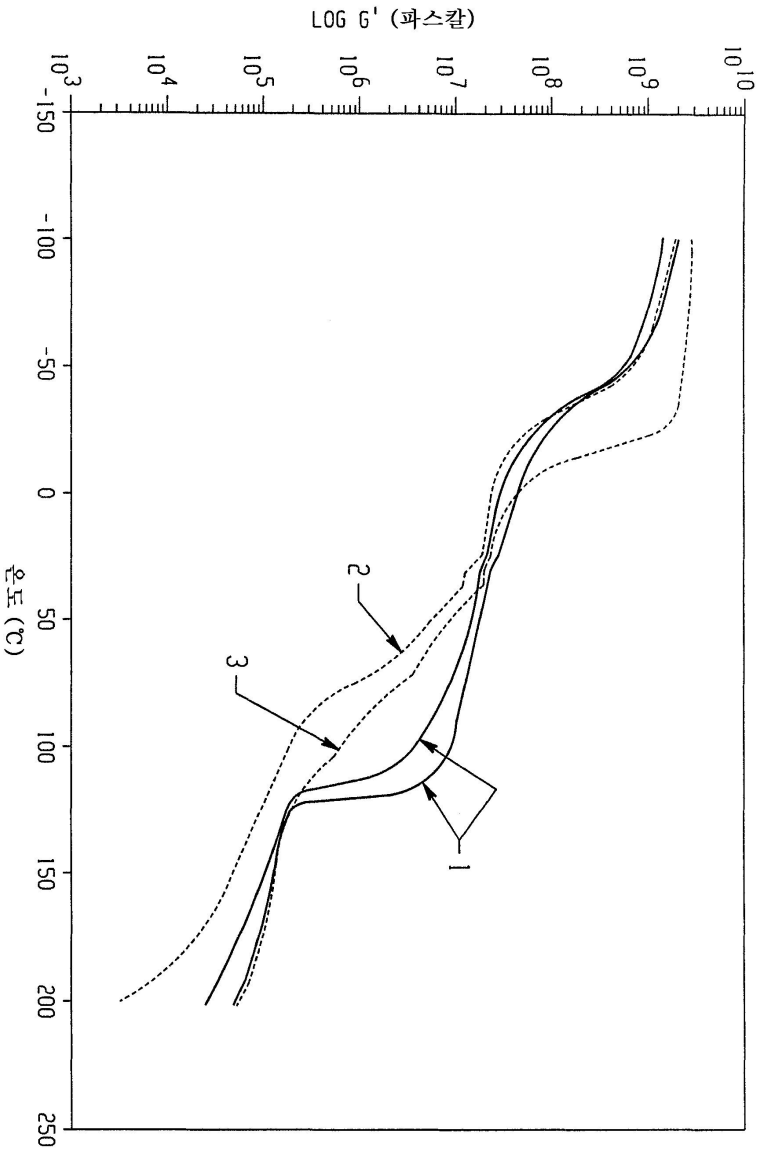
도면4



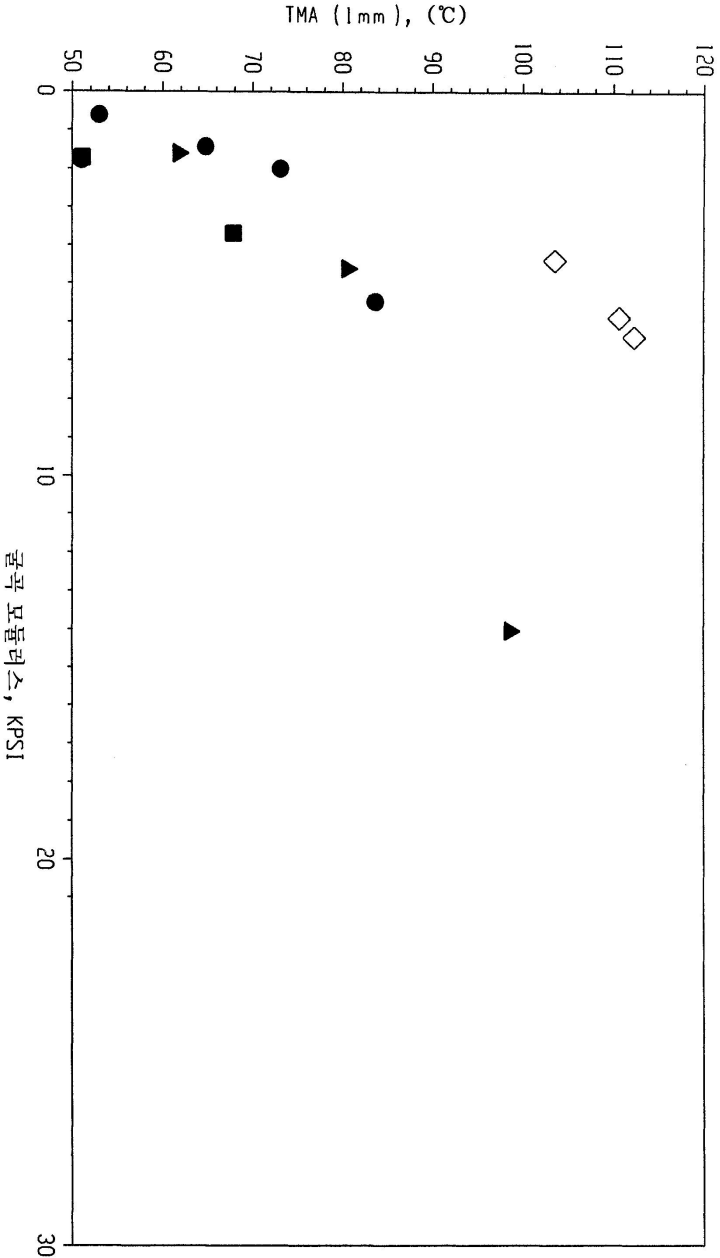
도면5



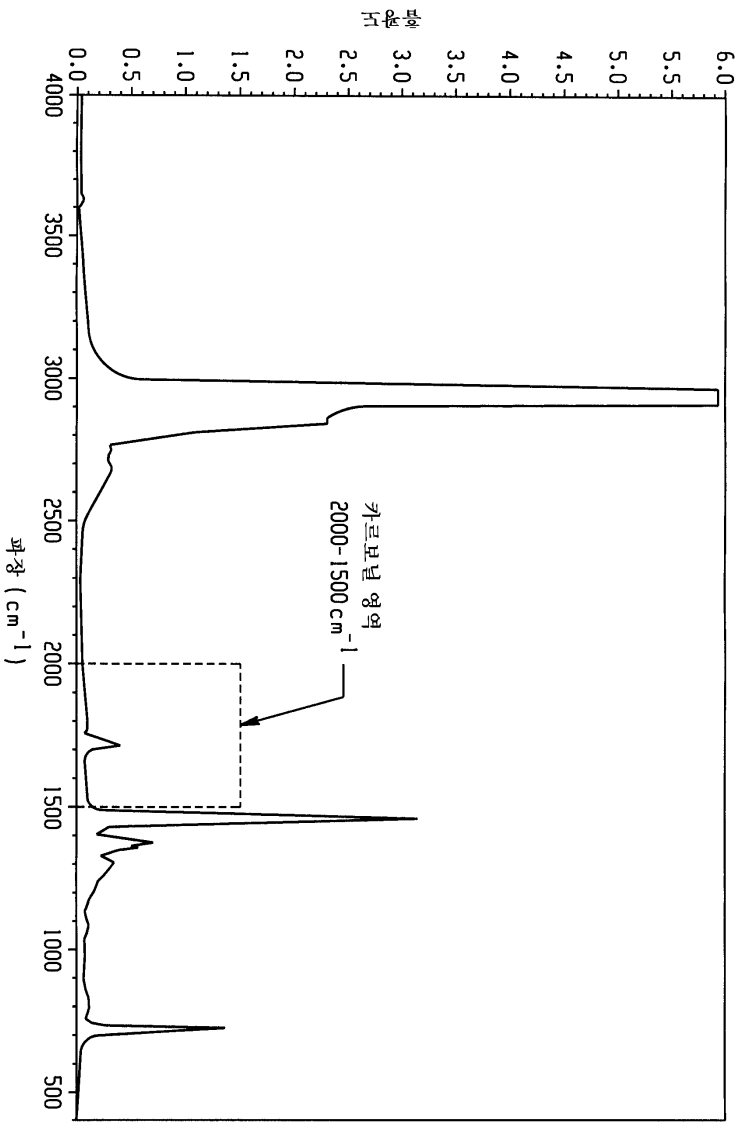
도면6



도면7

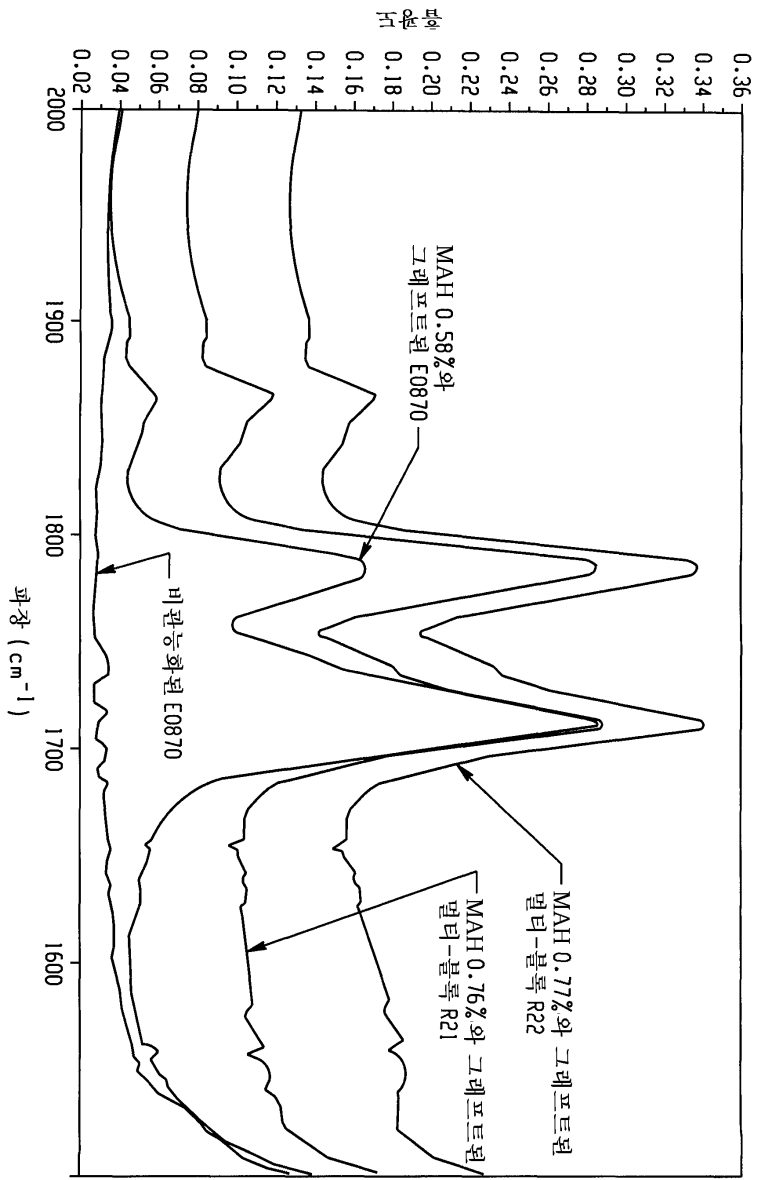


도면8

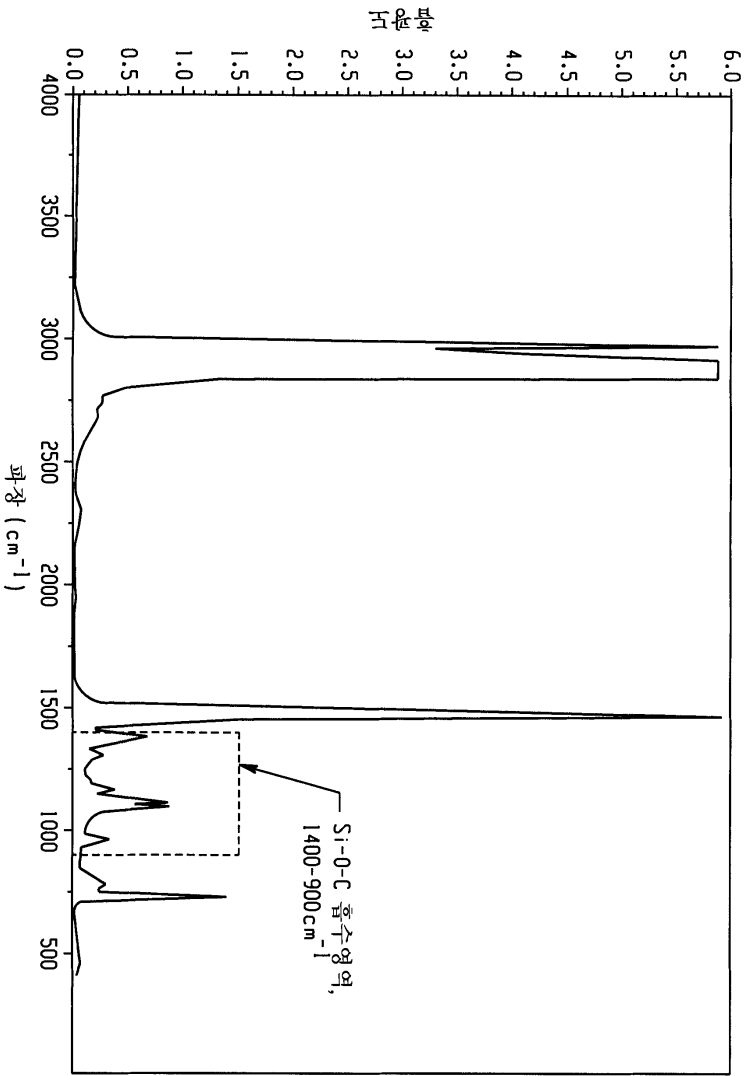




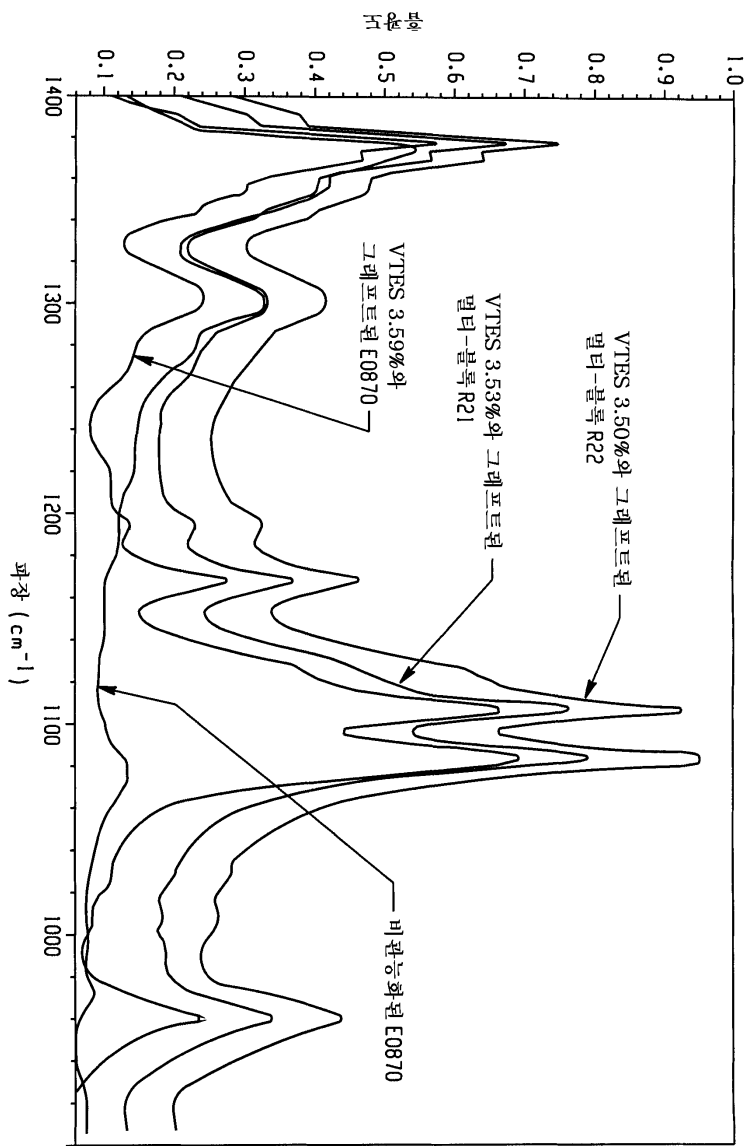
도면9



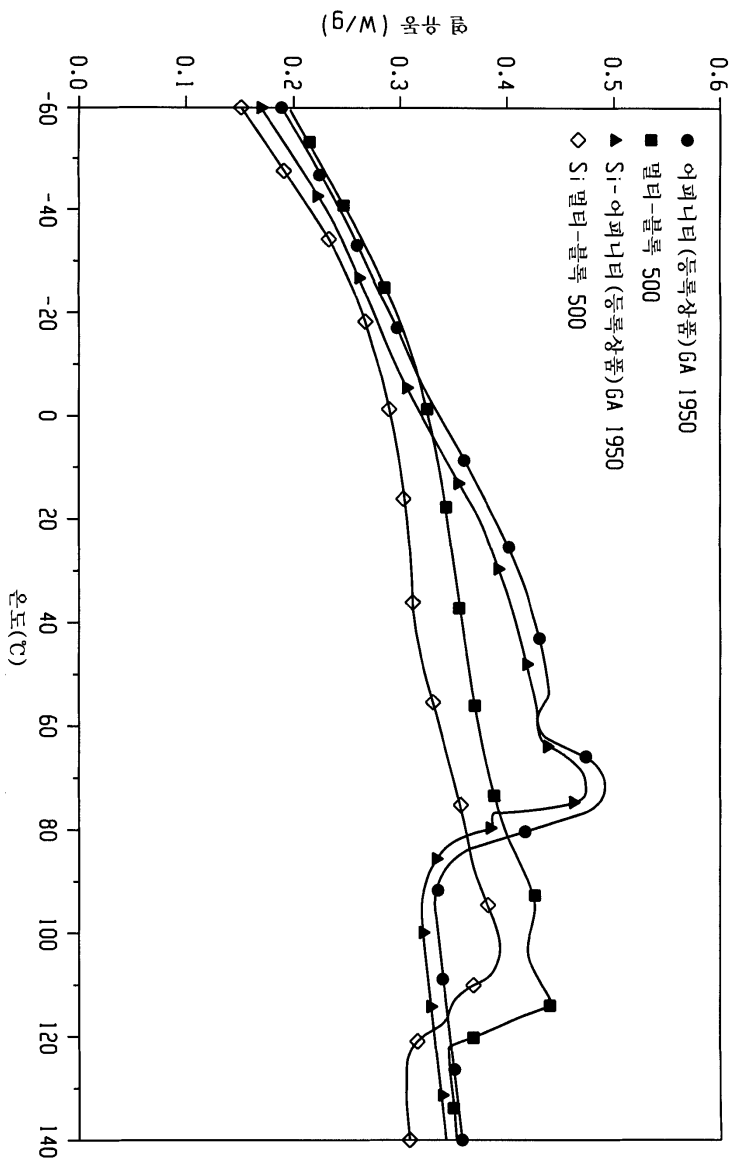
도면10



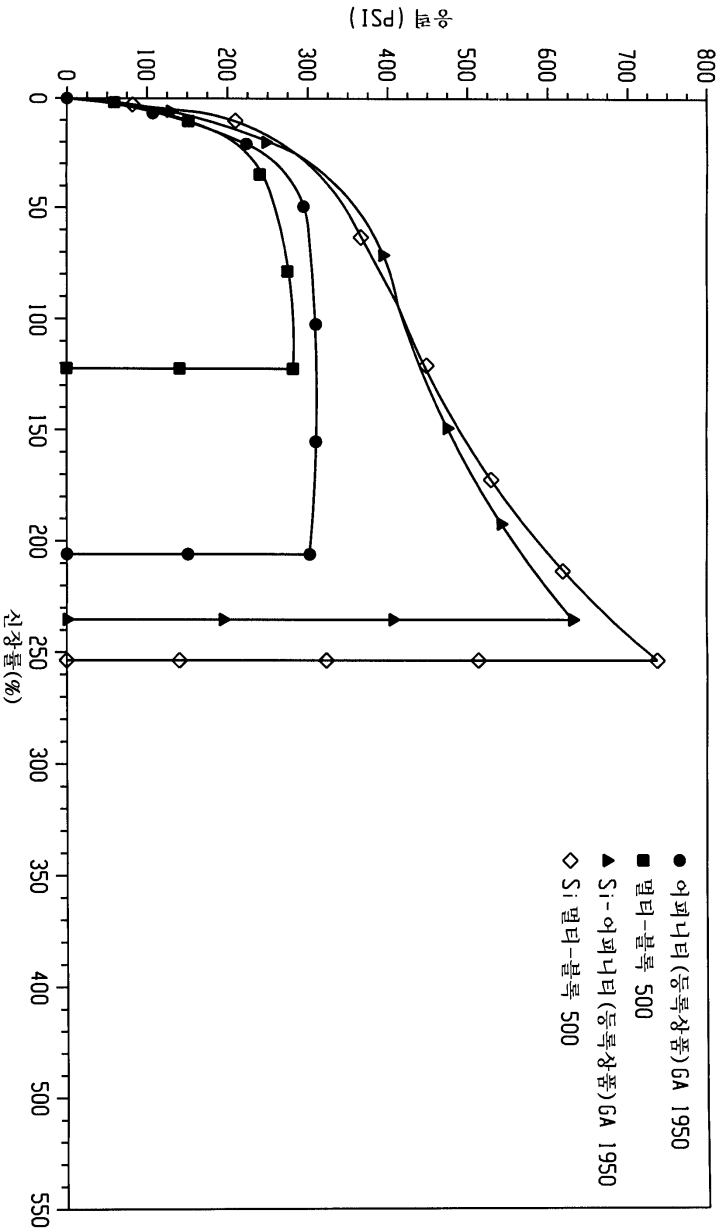
도면11



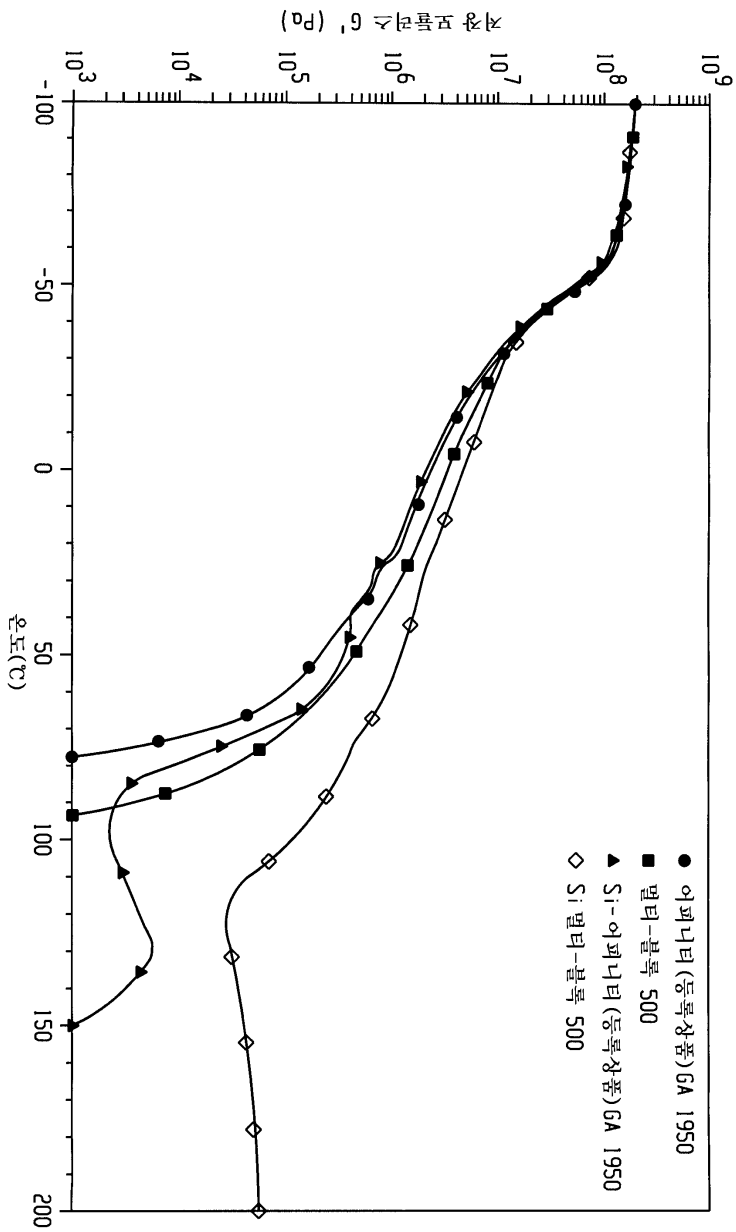
도면12



도면13

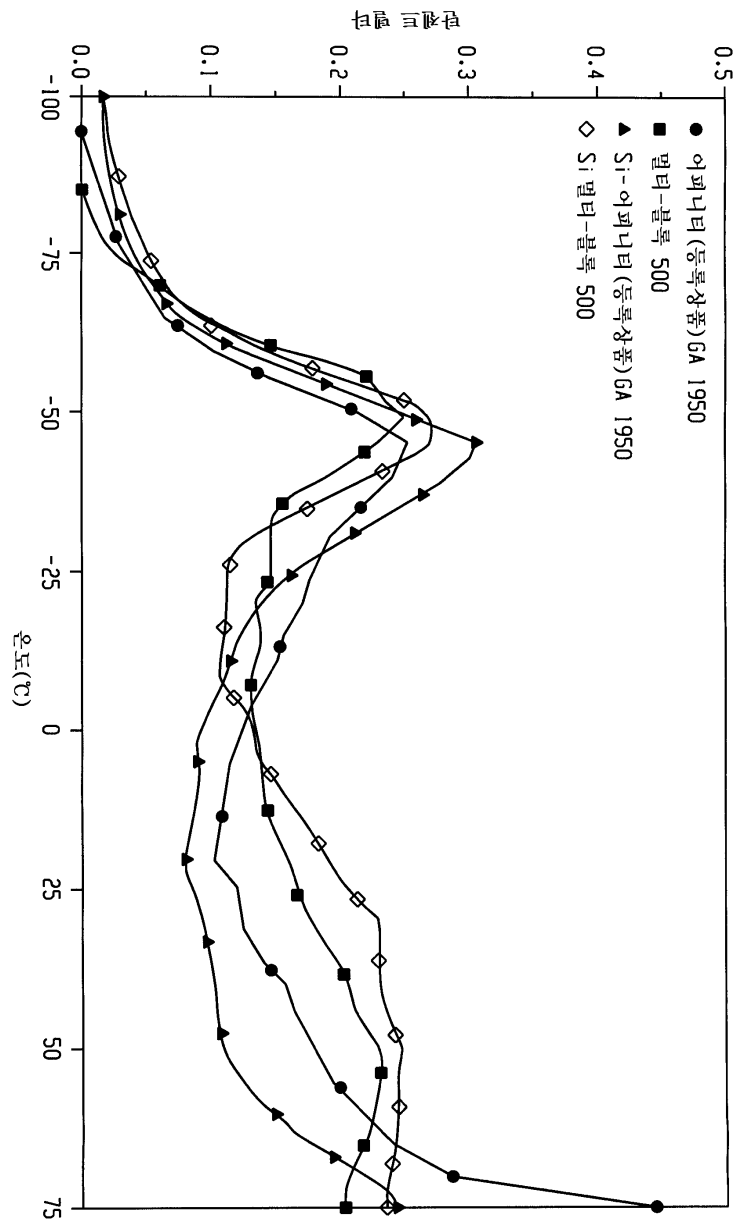


도면14

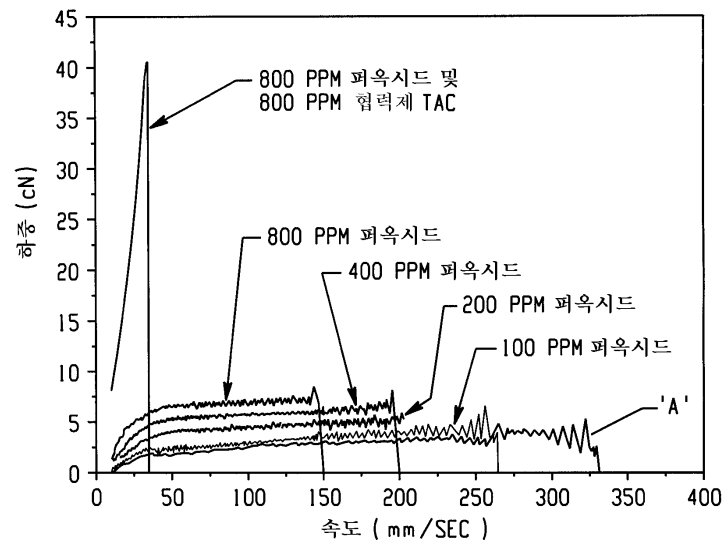




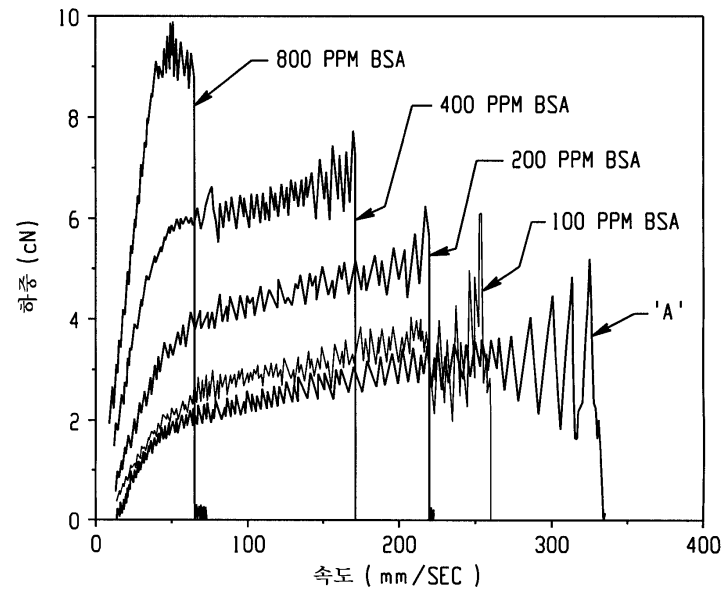
도면15



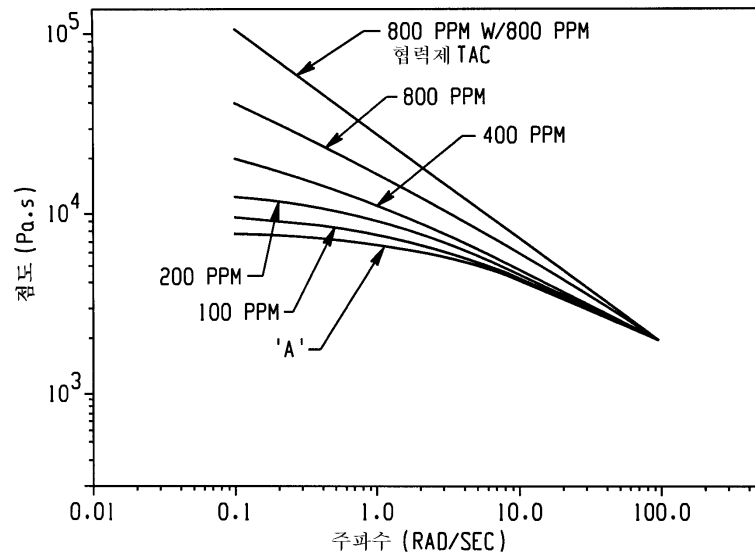
도면16



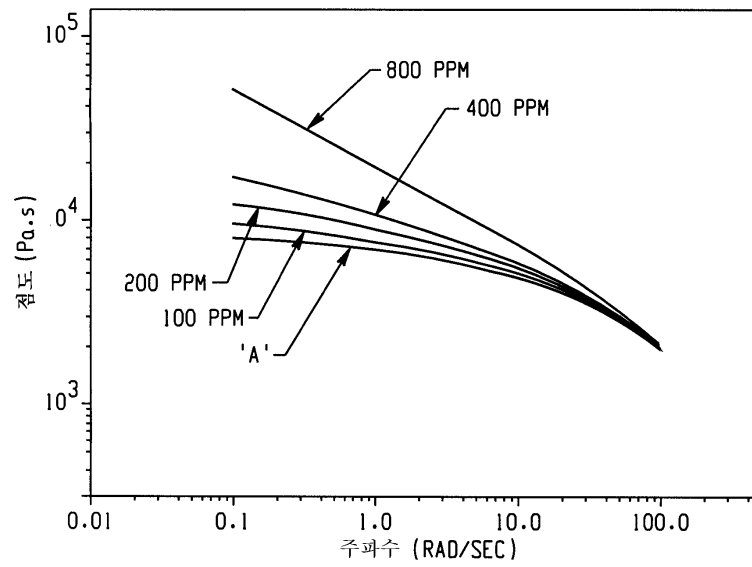
도면17



도면18



도면19



20면도

