



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

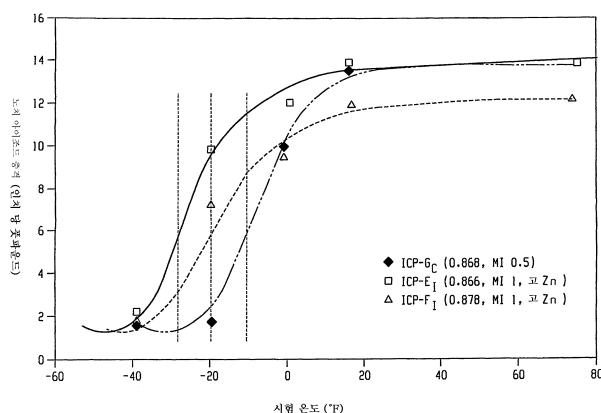
(45) 공고일자 2013년10월08일  
(11) 등록번호 10-1315662  
(24) 등록일자 2013년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C08L 23/04* (2006.01) *C08F 297/08* (2006.01)  
*C08F 295/00* (2006.01) *C08F 4/646* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7021051
- (22) 출원일자(국제) 2006년03월15일  
심사청구일자 2011년03월11일
- (85) 번역문제출일자 2007년09월14일
- (65) 공개번호 10-2007-0119638
- (43) 공개일자 2007년12월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/009857
- (87) 국제공개번호 WO 2006/102155  
국제공개일자 2006년09월28일
- (30) 우선권주장  
60/717,928 2005년09월16일 미국(US)  
PCT/US2005/008917 2005년03월17일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
US06124400 A  
US06177377 B1  
WO2005090426 A1  
US6147180 A
- 전체 청구항 수 : 총 5 항
- 심사관 : 강신건
- (54) 발명의 명칭 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체를 이용한 열가소성 수지의충격 조절

### (57) 요 약

본 발명의 양호한 충격 성능을 갖는 조성물은 열가소성 수지 (예를 들어, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 HDPE) 및 에틸렌 멀티블록 공중합체로부터 제조될 수 있다. 상기 조성물은 용이하게 성형되고 종종 예를 들어 자동차 계기판, 부품 및 다른 가정용 물품의 제조에 있어서 특정 용도를 갖는다.

**대 표 도** - 도13



(72) 발명자

**우, 샤오푸**

미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 월스톤 벤드 드라  
이브6218

**청, 윤와, 월슨**

미국 14534 뉴욕주 피츠포드 코르비 코트 3

**제인, 프래덤**

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 리버 오크스 드  
라이브103

**푸취스, 데이비드, 원**

미국 77531 텍사스주 클루트 잭슨 511

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- A) 열가소성 중합체 조성물, 및  
 B) 충격 조절 양의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하며,  
 상기 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는  
 (a) 1.7 내지 3.5의  $M_w/M_n$ , 하나 이상의 융점  $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 및 밀도  $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )를 갖거나 (여기서, 상기  $T_m$  및  $d$ 의 수치는 하기 관계식):

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

에 상응하는 것임); 또는

- (b) 1.7 내지 3.5의  $M_w/M_n$ 을 갖고, 용융열  $\Delta H$  ( $\text{J}/\text{g}$ ), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF (결정화 분석 분별) 피크의 온도차로 정의되는 델타량  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )를 특징으로 하거나 (여기서, 상기  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 의 수치는 하기 관계식):

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

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

을 갖는 것이고, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정한 것이며, 중합체의 5% 미만이 식별 가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는  $30^{\circ}\text{C}$ 임); 또는

- (c) 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률  $Re$  (%)를 특징으로 하고, 밀도  $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )를 갖거나 (여기서, 상기  $Re$  및  $d$ 의 수치는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 가교상을 함유하지 않을 경우, 하기 관계식):

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

을 만족하는 것임); 또는

- (d) TREF (온도 상승 용출 분별)를 사용하여 분별할 경우  $40^{\circ}\text{C}$  내지  $130^{\circ}\text{C}$ 에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체를 기준으로 함)을 가짐)을 특징으로 하는 것인 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 중합체 조성물이 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 스티렌 중합체 (styrenic), 폴리올레핀, 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아세탈 및 폴리술폰으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 포함하는 것인 조성물.

### 청구항 3

- A) 1종 이상의 프로필렌 중합체, 및  
 B) 전체 조성물을 기준으로 1 내지 25 중량%의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하며,  
 상기 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는  
 (a) 1.7 내지 3.5의  $M_w/M_n$ , 하나 이상의 융점  $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 및 밀도  $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )를 갖거나 (여기서, 상기  $T_m$  및  $d$ 의 수치는 하기 관계식):

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

에 상응하는 것임); 또는

(b) 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn을 갖고, 용융열  $\Delta H$  (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크의 온도차로 정의되는 텔타량  $\Delta T$  (°C)를 특징으로 하거나 (여기서, 상기  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 의 수치는 하기 관계식):

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

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

을 갖는 것이고, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정한 것이며, 중합체의 5% 미만이 식별 가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30°C임); 또는

(c) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)를 특징으로 하고, 밀도 d (g/cm³)를 갖거나 (여기서, 상기 Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 가교상을 함유하지 않을 경우, 하기 관계식):

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

을 만족하는 것임); 또는

(d) TREF를 사용하여 분별할 경우 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체를 기준으로 함)을 가짐)을 특징으로 하는 것인 조성물.

#### 청구항 4

A) 0.94 g/cm³ 이상의 밀도를 갖는 고밀도 폴리에틸렌, 및

B) 전체 조성물을 기준으로 1 내지 25 중량%의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하며,

상기 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는

(a) 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 융점  $T_m$  (°C) 및 밀도 d (g/cm³)를 갖거나 (여기서, 상기  $T_m$  및 d의 수치는 하기 관계식):

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

에 상응하는 것임); 또는

(b) 1.7 내지 3.5의 Mw/Mn을 갖고, 용융열  $\Delta H$  (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크의 온도차로 정의되는 텔타량  $\Delta T$  (°C)를 특징으로 하거나 (여기서, 상기  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 의 수치는 하기 관계식):

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

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

을 갖는 것이고, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정한 것이며, 중합체의 5% 미만이 식별 가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30°C임); 또는

(c) 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)를 특징으로 하고, 밀도 d (g/cm³)를 갖거나 (여기서, 상기 Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 가교상을 함유하지 않을 경우, 하기 관계식):

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

을 만족하는 것임); 또는

(d) TREF를 사용하여 분별할 경우 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 5% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것 (여기서, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체를 기준으로 함)을 가짐)을 특징으로 하는 것인 조성물.

**청구항 5**

- A) 열가소성 중합체 조성물, 및  
B) 충격 조절 양의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하며,  
상기 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는  
(a) TREF를 사용하여 분별할 경우 40°C 내지 130°C에서 용출되는 1종 이상의 문자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 0.5 이상 내지 1 이하의 블록 지수를 갖는 것을 특징으로 하거나; 또는  
(b) 0 초과 내지 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 1.3 초과의 문자량 분포  $M_w/M_n$ 을 갖거나; 또는  
(c) 25°C에서 저장 모듈러스  $G'$  (25°C), 및 100°C에서 저장 모듈러스  $G'$  (100°C)를 가지며,  $G'$  (25°C) 대  $G'$  (100°C)의 비가 1:1 내지 9:1 범위내인 조성물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**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

## 명세서

### 기술분야

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

### 배경기술

[0002] 조성물의 충격 강도를 개선시키거나, 다른 특성들을 개선하는 동안 충격 강도를 유지시키기 위한 시도로, 다수의 여러가지 중합체 및 물질들이 중합체 조성물에 첨가되었다. 예를 들어, 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,118,753호 (히카사 (Hikasa) 등)에는 낮은 경도를 갖고, 우수한 가요성 및 기계적 특성을 갖는, 오일-연장된 올레핀계 공중합체 고무와 올레핀계 플라스틱의 혼합물을 주성분으로 하는 열가소성 엘라스토머 조성물이 개시되어 있다. 올레핀계 플라스틱은 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌과 2개 이상의 탄소 원자의 알파-올레핀의 공중합체이다. 또한, 개시 내용이 본원에 참고로 인용된 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 110-117]에는 충격 조절에 유용한 다양한 열가소성 엘라스토머 (TPE)의 용도가 논의되어 있다. 이것은 탄성 합금 TPE, 엔지니어링 TPE, 올레핀계 TPE (열가소성 올레핀 또는 TPO로도 공지됨), 폴리우레탄 TPE 및 스티레닉 (styrenic) TPE를 포함한다.

[0003] 열가소성 올레핀 (TPO)은 종종 탄성 재료, 예컨대 에틸렌/프로필렌 고무 (EPM) 또는 에틸렌/프로필렌 디엔 단량체 삼원공중합체 (EPDM) 및 1종 이상의 경질 재료, 예컨대 이소택틱 폴리프로필렌의 블렌드로부터 제조된다. 용도에 따라, 오일, 충전제 및 가교 결합제를 비롯한, 다른 재료 또는 성분이 제제에 첨가될 수 있다. TPO는 대개 강성도 (모듈러스)와 저온 충격의 균형, 양호한 내약품성 및 넓은 사용 온도를 특징으로 한다. 이와 같은 특성으로 인하여, TPO는 자동차 계기판 및 와이어 및 케이블 작동, 경질 포장, 성형품, 계기판 등을 비롯한 다수의 용도에 사용되고 있다.

[0004] 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 인크 (Union Carbide Chemicals and Plastics Inc.)는 1990년에 그들이 고가의 EPM 또는 EPDM 고무를 대체할 수 있는 상표명 플렉소머 (Flexomer; 상표명) 폴리올레핀의 신규한 비용 효율적 폴리올레핀 부류를 개발하였다고 발표하였다. 이러한 신규 폴리올레핀은 고무와 폴리에틸렌 사이

의 갭을 가교하며, 2개의 범위 사이에 모듈러스를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나, 고무 및 제제의 모듈러스는 TPO 제제를 평가하는 유일한 기준은 아니다. 때때로 -30°C에서 가드너 (Gardner) 충격에 의해 측정되는 저온 충격 성능 또한 TPO 조성물의 성능에 중요하다. 문헌 ["Flexomer™ Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubbers" by M. R. Rifi, H. K. Ficker and M. A. Corwin]의 도 4에 포함된 데이터에 따르면, 표준 EPM 고무와 동일한 수준의 저온 가드너 충격 성능에 도달하기 위해서는 더 많은 플렉소머 (상표명) 폴리올레핀이 첨가될 필요가 있기 때문에, 저 비용의 EPM/EPDM 대체물의 이점은 다소 상쇄된다. 예를 들어, 리피 (Rifi) 등의 문헌의 도 4의 데이터를 사용하면, 폴리프로필렌 중 약 20 중량%의 EPM이 -30°C에서 약 22 J.의 가드너 충격을 제공하는 반면, 동일한 양의 플렉소머 (상표명) 폴리올레핀은 약 13 J.의 -30°C 가드너 충격을 제공한다.

[0005] 미국 텍사스주 휴스턴에서 1991 스페셜티 폴리올레핀즈 컨퍼런스 (SPO '91)에서 1991년 9월 24일에 제출된 논문 (43 내지 55 페이지)에서, 마이클 피. 제프리즈 (Michael P. Jeffries) (엑손 케미칼 컴파니의 엑스폴 에틸렌 폴리머즈 벤처 매니저; Exxpol Ethylene Polymers Venture Manager of Exxon Chemical Company)는 또한 엑손의 이그잭트 (Exact; 상표명) 중합체 및 플라스토머가 충격 조절을 위해 폴리프로필렌에 블렌딩될 수 있다고 보고하였다. 또한, 폴리올레핀즈 VII 인터네셔널 컨퍼런스의 예고 (preprint) (45 내지 66 페이지, 1991년 2월 24 일-27일)에서 엑손 케미칼 컴파니는 그들의 엑스폴 (EXXPOL; 상표명) 기술에 의해 제조된 좁은 분자량 분포 (NMWD)의 수지가 동일한 용융 지수의 통상적인 지글러 (Ziegler) 수지보다 높은 용융 점도 및 낮은 용융 강도를 갖는다고 개시하였다. 또 다른 최근 간행물에서, 엑손 케미칼 컴파니는 또한 단일 부위 촉매를 사용하여 제조된 NMWD 중합체가 용융 파괴의 가능성을 생성한다고 교시하였다 (1991년 9월에 텍사스주 달拉斯에서 열린 IEEE 회의에서 제출된 문헌 ["New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables," by Monica Hendewerk and Lawrence Spenade1]) 참조).

[0006] 좁은 분자량 분포 선형 중합체가 단점으로서, 이러한 중합체의 압출성을 제한하는 낮은 전단 민감성 또는 낮은  $I_{10}/I_2$  값을 갖는다는 것은 널리 공지되어 있다. 또한, 이러한 중합체는 필름 형성 공정 또는 블로우 성형 공정과 같은 용융 제조에서 문제 (예를 들어, 발포 필름 공정에서 기포의 지속 생성, 또는 블로우 성형 공정에서 침하 등)를 야기시키는 낮은 용융 탄성을 가졌다. 마지막으로, 이러한 수지는 또한 비교적 낮은 압출 속도에서 표면 용융 파괴 특성을 겪어서 마음에 들지 않게 가공되고, 완성품에서 표면 불규칙을 야기시켰다.

[0007] 따라서, 유니온 카바이드에 의한 플렉소머 (상표명) 폴리올레핀 또는 엑손에 의한 이그잭트 (상표명) 중합체와 같은 신규 저 모듈러스 중합체의 개발은 TPO 시장에 도움이 되었지만, 실온 이하에서 모듈러스 및/또는 충격 성능을 개선 또는 유지시키기 위해, 열가소성 수지 (예를 들어, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌 또는 HDPE)와 배합하기 위한 다른 보다 진보된 비용-효율적 중합체에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

[0008] 본 발명에 이르러, 이러한 조합을 갖는 양호한 저온 충격 성능 및 모듈러스의 제형 조성물이 발견되었다. 상기 조성물은 A) 열가소성 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드, 스티레닉, 엔지니어링 열가소성 수지 및 폴리올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 열가소성 수지, 및 B) 충격 조절 양의 1종 이상의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체를 포함한다.

## 발명의 상세한 설명

[0025] 일반적인 정의

[0026] "중합체"는 동일한 유형이든 또는 상이한 유형이든 단량체를 중합하여 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 일반적 용어 "중합체"는, 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체" 및 "혼성중합체"를 포함한다.

[0027] "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 포함한다.

[0028] 용어 "에틸렌/α-올레핀 혼성중합체"는 일반적으로, 에틸렌과 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀을 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 몰분율을 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 α-올레핀인 하나 이상의 다른 공단량체를 포함한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조

성물은 전체 중합체의 약 80 mol% 초과의 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/α-올레핀 혼성중합체는 저수율로 또는 소량으로 또는 화학 공정의 부산물로서 생성된 것을 포함하지 않는다. 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 1종 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 제조된 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하고, 혼하는 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분으로 포함된다.

[0029] 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 α-올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 에틸렌/α-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:

[0030]  $(AB)_n$

[0031] 식 중, n은 1 이상, 바람직하게는 1 초과의 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.

[0032] 또 다른 실시양태에서, 블록 공중합체는 통상적으로 상이한 공단량체(들)를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B는 각각 블록내에 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 실질적으로 상이한 조성을 갖는 텁 세그먼트를 포함하지 않는다.

[0033] 멀티블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 중합체의 중량을 기준으로 약 95 중량% 초과, 바람직하게는 약 98 중량% 초과의 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 즉, 경질 세그먼트 중 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체의 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.

[0034] 연질 세그먼트는 대개 블록 혼성중합체 중에 블록 혼성중합체의 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 블록 혼성중합체의 총 중량의 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 존재할 수 있다. 역으로, 경질 세그먼트가 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량% 및 경질 세그먼트 중량%는 DSC 또는 NMR로부터 얻어진 데이터를 기준으로 계산될 수 있다. 이러한 방법 및 계산은 개시 내용 전문이 본원에 참고로 인용된, 콜린 엘.피. 샨 (Colin L.P. Shan), 로니 하즐릿 (Lonnlie Hazlitt) 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고 이후 글로벌 테크놀로지스 인크.,로 양도된 발명의 명칭 "에틸렌/α-올레핀 블록 혼성중합체 (Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers)"의 동시 출원된 미국 특허 출원 제 -----호 (공지되면 삽입될 것임), 대리인 도켓 번호 제385063-999558호에 개시되어 있다.

[0035] 용어 "결정질"은, 사용되는 경우, 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 1차 전이 온도 또는 결정 융점 ( $T_m$ )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 융점이 없는 중합체를 지칭한다.

[0036] 용어 "멀티블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 구역 또는 세그먼트 ("블록"으로 칭해짐)를 포함하는 중합체, 즉 펜던트 또는 그래프트 방식이라기 보다는 중합된 에틸렌 관능기에 대하여 말단 대 말단 연결된 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 중합체

를 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.

[0037] "에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체의 충격-조절양"은, 특정 중합체 조성물의 실온 이하에서의 노치 아이조드 충격 강도를 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체가 첨가되지 않은 상기 특정 조성물의 동일한 온도에서의 노치 아이조드 충격 강도와 비교하여 증가 또는 유지시키도록, 특정 중합체 조성물에 첨가되는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체의 양이다.

[0038] 하기 기재에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관 없이 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. 구체적으로, 범위내의 하기 수치가 구체적으로 개시되는 것이다:  $R = R^L + k * (R^U - R^L)$  (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.

#### 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체

[0040] 본 발명의 실시양태에 사용되는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 (이하, "본 발명의 혼성중합체 또는 "본 발명의 중합체"로도 불림)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 멀티블록 공중합체를 특징으로 한다. 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 하기 기재된 바와 같은 하나 이상의 특성을 특징으로 한다.

[0041] 일면에서, 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는,  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 하나 이상의 융점 ( $T_m$ ) (접씨 온도) 및 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 이를 변수의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응한다:

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

$$\text{바람직하게는 } T_m \geq -6288.1 + 13141 (d) - 6720.3 (d)^2,$$

$$\text{보다 바람직하게는 } T_m \geq 858.91 - 1825.3 (d) + 1112.8 (d)^2.$$

[0045] 이러한 융점/밀도 관계를 도 1에 나타내었다. 밀도의 감소에 따라 융점이 낮아지는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀의 전형적인 랜덤 공중합체와 달리, 본 발명의 혼성중합체 (다이아몬드로 나타냄)는, 특히 밀도가 약 0.87 g/cc 내지 약 0.95 g/cc일 때 밀도에 대해 실질적으로 독립적인 융점을 나타낸다. 예를 들어, 이러한 중합체의 융점은 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 110°C 내지 약 130°C의 범위이다. 일부 실시양태에서, 이러한 중합체의 융점은 밀도 범위가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc일 때 약 115°C 내지 약 125°C의 범위이다.

[0046] 또 다른 면에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 중합된 형태로 포함하고, 최대 시차 주사 열량 측정법 ("DSC") 피크의 온도 - 최고 결정화 분석 분별 ("CRYSTAF") 피크의 온도로서 정의되는  $\Delta T$  (접씨 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:

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

- [0048] 바람직하게는  $\Delta T \geq -0.1299 (\Delta H) + 64.38$ ,
- [0049] 보다 바람직하게는  $\Delta T \geq -0.1299 (\Delta H) + 65.95$ .
- [0050] 또한,  $\Delta H$ 가 130 J/g을 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°C이고,  $\Delta H$ 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, 수학식  $\Delta T = -0.1299 (\Delta H) + 62.81$ 에 상응한다.
- [0051] 또 다른 면에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, 온도 상승 용출 분별 ("TREF")을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 문자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 공단량체 몰 함량이, 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10% 이상 높고, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록 혼성중합체와 동일한 공단량체 (들)을 함유하고 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 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 경우의 10 중량% 이내이다.
- [0052] 또 다른 면에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름에서 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 (Re) (%)에 의해 특성화되고, 밀도 (d) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 가교상을 실질적으로 포함하지 않을 때 하기 관계식을 만족한다:
- [0053]  $\text{Re} > 1481 - 1629 (\text{d})$ ;
- [0054] 바람직하게는  $\text{Re} \geq 1491 - 1629 (\text{d})$ ;
- [0055] 보다 바람직하게는  $\text{Re} \geq 1501 - 1629 (\text{d})$ ;
- [0056] 더욱 더 바람직하게는  $\text{Re} \geq 1511 - 1629 (\text{d})$ .
- [0057] 도 3은, 본 발명의 특정 혼성중합체 및 통상의 랜덤 공중합체로부터 제조된 비배향 필름의 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 동일한 밀도에서, 본 발명의 혼성중합체는 실질적으로 보다 높은 탄성 회복률을 갖는다.
- [0058] 일부 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 10 MPa 초과의 인장 강도, 바람직하게는 11 MPa 이상의 인장 강도, 보다 바람직하게는 13 MPa 이상의 인장 강도를 갖고/거나, 11 cm<sup>3</sup>/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600 % 이상, 보다 바람직하게는 700% 이상, 매우 바람직하게는 800% 이상, 가장 매우 바람직하게는 900% 이상의 파단 신장을 갖는다.
- [0059] 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, (1) 저장 모듈러스 비율 G' (25°C)/G' (100°C)가 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고/거나; (2) 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 특히 60% 미만, 50% 미만, 또는 40% 미만으로부터 0%까지이다.
- [0060] 또 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 또는 50% 미만이다. 바람직하게는, 혼성중합체의 70°C 압축 영구변형률이 40% 미만, 30% 미만, 20% 미만이고, 약 0%까지 감소할 수 있다.
- [0061] 일부 실시양태에서, 에틸렌/α-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 펠렛 블록화 강도를 갖는다.
- [0062] 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, 50 mol% 이상의 에틸렌을 중합된 형태로 포함하고, 70°C 압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 또는 60% 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50% 미만이며 0%에 가깝게 감소한다.

- [0063] 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 프와송 (Poisson) 분포보다는 슬츠-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.
- [0064] 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 사용하여 중합체를 각각 용출 온도 범위가 10°C 이하인 분획물로 분별한다. 즉, 각각의 용출된 분획물은 10°C 이하의 수집 온도 창을 갖는다. 이러한 기술을 이용함으로써, 상기 블록 혼성중합체는 비교용 혼성중합체의 상응하는 분획물보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 하나 이상의 분획물을 갖는다.
- [0065] 또 다른 면에서, 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°C 내지 130°C에서 용출되는 (개별 분획물을 수집 및/또는 단리하지는 않음) 피크 (분자 분획물만은 아님)를 가지며, 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개시 적외선 분광법에 의해 예측되는 공단량체 함량을 갖고, 평균 공단량체 몰 함량이 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 동일한 용출 온도에서의 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크의 평균 공단량체 몰 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10% 이상 높고, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 갖고 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 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/α-올레핀 공중합체를 사용하여, NMR로부터의 공단량체 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적비를 플로팅함으로써 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.
- [0066] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며, 핵자기공명 (NMR) 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록화된 혼성중합체는 상응하는 비교용 혼성중합체에 비해 보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는다.
- [0067] 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).
- [0068] 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. 수학식  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 선은 점선으로 도시하였다. 또한, 본 발명의 몇 가지 에틸렌/1-옥텐 블록 혼성중합체 (멀티블록 공중합체)의 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 비정질 특성 양쪽 모두를 갖는 중합체 사슬내의 차별화된 블록의 존재에 의한 것으로 여겨진다.
- [0069] 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 3 부분으로 분별하였으며, 각각의 부분은 10°C 미만의 온도 범위에 걸쳐 용출되었다. 실시예 5의 실제 데이터를 삼각형으로 나타내었다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성중합체에 대한 적절한 보정 곡선을 구축할

수 있으며, 동일한 단량체를 갖는 비교용 혼성중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균일한 촉매 조성물을 사용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 획득된 TREF 값에 맞는 선을 비교용으로 사용할 수 있음을 인지할 수 있다. 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.

[0070] 본원에 기재된 상기 면 및 특성들 이외에, 본 발명의 중합체는, 하나 이상의 추가의 특징을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 일면에서, 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 공단량체 몰 함량이, 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높고, 바람직하게는 5% 이상 높고, 보다 바람직하게는 10%, 15%, 20% 또는 25% 이상 높고, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 포함하고, 바람직하게는 동일한 공단량체(들)이고, 블록화된 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록화된 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록화된 혼성중합체의 경우의 10 중량% 이내이다.

[0071] 바람직하게는, 상기 혼성중합체는 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 혼성중합체, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm<sup>3</sup>인 혼성중합체, 보다 특별하게는 약 1 mol% 초파의 공단량체를 갖는 혼성중합체이고, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이 (-0.1356)T + 13.89의 양 이상, 보다 바람직하게는 (-0.1356)T + 14.93의 양 이상, 가장 바람직하게는 (-0.2013)T + 21.07의 양 이상이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 ATREF 용출 온도의 수치임).

[0072] 바람직하게는, 상기 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 혼성중합체, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm<sup>3</sup>인 혼성중합체, 보다 특별하게는 약 1 mol% 초파의 공단량체를 갖는 혼성중합체의 경우, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이 (-0.2013)T + 20.07의 양 이상, 보다 바람직하게는 (-0.2013)T + 21.07의 양 이상이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임).

[0073] 또다른 면에서, 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 초파의 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.

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

[0075] 또다른 면에서, 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.

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

[0077] 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.

- [0078] 용융열 ( $J/g$ )  $\leq (1.1312) (\text{ATREF 용출 온도 (섭씨)}) + 22.97$
- [0079] 적외선 검출기에 의한 ATREF 피크 공단량체 조성 측정
- [0080] TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차르 (Polymer Char, 스페인 발렌시아 소재)로부터 입수 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정할 수 있다 (<http://www.polymerchar.com/>).
- [0081] 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.
- [0082] 검출기는 ATREF 기기와 함께 사용시, TREF 공정 동안 용출된 중합체의 농도 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 ( $\text{CH}_3$ ) 신호 반응 양 쪽 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.
- [0083] 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.
- [0084] 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 인용됨).
- [0085] 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 (ABI), 및 약 1.3 초과의 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 중량 평균이다.

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

- [0086]
- [0087] 식 중,  $BI_i$ 는 제조용 TREF에서 얻어진 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의  $i$ 번째 분획물에 대한 블록 지수이고,  $w_i$ 는  $i$ 번째 분획물의 중량%이다.
- [0088] 각각의 중합체 분획물에 대해, BI는 하기 2개의 수학식 (두 식 모두 동일한 BI값을 제공함) 중 하나로 정의된다.

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

- [0089]
- [0090] 식 중,  $T_x$ 는  $i$ 번째 분획물에 대한 제조용 ATREF 용출 온도 (바람직하게는 켈빈으로 나타냄)이고,  $P_x$ 는 상기와 같

이 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 i번째 분획물에 대한 에틸렌 몰분율이다.  $P_{AB}$ 는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/α-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. 1차 근사 값으로서, "경질 세그먼트"에 대한 실제값을 알고 있지 않은 경우,  $T_A$  및  $P_A$ 값은 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체에 대한 값으로 설정된다. 본원에서 수행된 계산의 경우,  $T_A$ 는 372 °K이고,  $P_A$ 는 1이다.

[0091]  $T_{AB}$ 는, 동일한 조성(에틸렌 몰분율이  $P_{AB}$ 임)의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{AB}$ 는 하기 수학식으로부터 계산할 수 있다.

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

[0093] 식 중,  $\alpha$  및  $\beta$ 는 다수의 공지된 랜덤 에틸렌 공중합체를 사용하여 보정함으로써 결정할 수 있는 2개의 상수이다.  $\alpha$  및  $\beta$ 는 기기에 따라 달라질 수 있음에 주목하여야 한다. 또한, 관심있는 중합체 조성에 의해, 또한 분획물과 유사한 분자량 범위로 그 자신의 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:

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

[0095] 식 중,  $T_{X0}$ 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  $\ln P_{X0} = \alpha / T_X + \beta$ 로부터 계산할 수 있다.

[0096] 각각의 제조용 TREF 분획물에 대한 블록 지수(BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한 중량 평균 블록 지수(AB I)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 범위이다. 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.

[0097] 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의 또 다른 특징은, 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 제조용 TREF에 의해 얻어질 수 있는, 블록 지수가 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하인 1종 이상의 중합체 분획물을 포함하고, 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. 또 다른 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. 또 다른 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.

[0098] 에틸렌과 α-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.

[0099] 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 본원에 개시된 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<sub>3-8</sub> 지방족 α-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.)

[0100] 본 발명의 혼성중합체는, 90°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 뿐만 아니라, 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 뿐만 아니라, 3 kpsi (20 MPa) 이상의 굴곡 모듈러스를 가질 수 있다. 이들은 90 mm<sup>3</sup> 미만의 내마모도 (또는 부피 손실)를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 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.

[0101] 또한, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ )를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 10 g/10분, 0.5 내지 50 g/10분, 1 내지 30 g/10분, 1 내지 6 g/10분, 또는 0.3 내지 10 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ )를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 중합체의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.

[0102] 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/α-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.

[0103] 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 인용됨). 예를 들어, 이러한 한가지 방법은, 에틸렌 및 임의로는 에틸렌 이외의 하나 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합 조건 하에,

[0104] (A) 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,

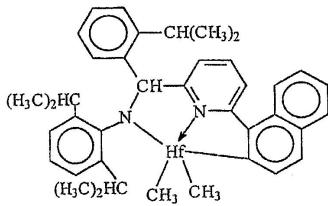
[0105] (B) 촉매 (A)의 공단량체 혼입 지수의 90% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만의 공단량체 혼입 지수를 갖는 제2 올레핀 중합 촉매, 및

[0106] (C) 사슬 이동제를 조합하여 형성된 혼합물 또는 반응 생성물

[0107] 을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

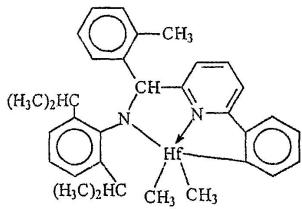
[0108] 대표적 촉매 및 사슬 이동제는 하기와 같다.

[0109] 촉매 (A1)은 WO 03/40195호, 2003US0204017호, USSN 10/429,024호 (2003년 5월 2일 출원) 및 WO 04/24740호의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-페리딘-2-디일)페탄)]하프늄 디메틸이다.



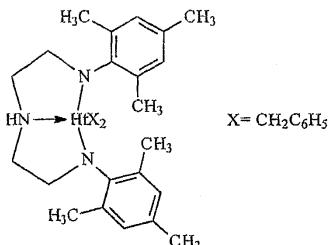
[0110]

[0111] 촉매 (A2)는 WO 03/40195호, 2003US0204017호, USSN 10/429,024호 (2003년 5월 2일 출원), 및 WO 04/24740호의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-페리딘-2-디일)페탄)]하프늄 디메틸이다.



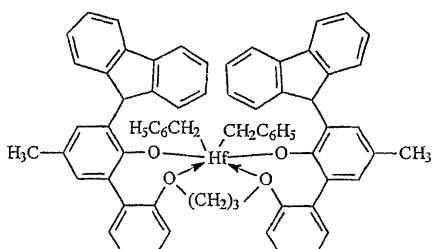
[0112]

[0113] 촉매 (A3)은 비스[N,N'-(2,4,6-트리(메틸페닐)아미도)에틸렌디아민]하프늄 디벤질이다.



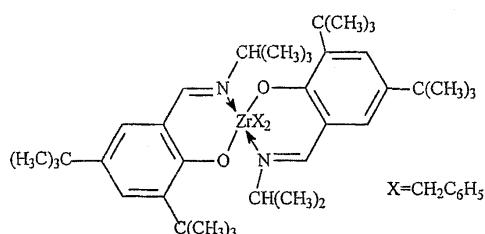
[0114]

[0115] 촉매 (A4)는 실질적으로 US-A-2004/0010103호의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일)지르코늄(IV) 디벤질이다.



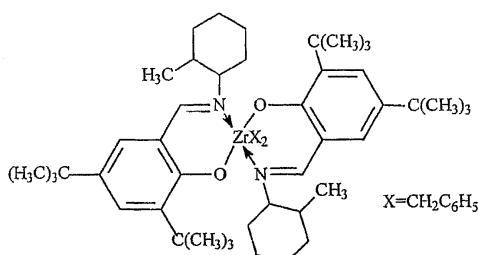
[0116]

[0117] 촉매 (B1)은 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일)지르코늄 디벤질이다.



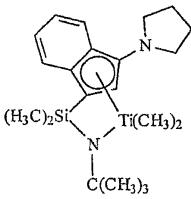
[0118]

[0119] 촉매 (B2)는 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(2-메틸시클로헥실)-이미노)메틸)(2-옥소일)지르코늄 디벤질이다.



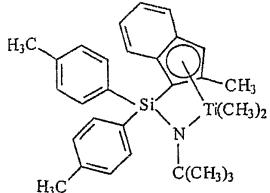
[0120]

[0121] 촉매 (C1)은 실질적으로 미국 특허 제6,268,444호의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디메틸(3-N-페롤릴-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



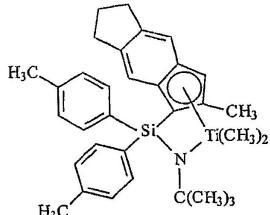
[0122]

[0123] 촉매 (C2)는 실질적으로 US-A-2003/004286호의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a-*n*-인텐-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



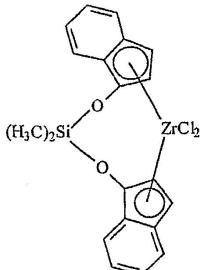
[0124]

[0125] 촉매 (C3)은 실질적으로 US-A-2003/004286호의 교시에 따라 제조된 (*t*-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a-*n*-인다센-1-일)실란티타늄 디메틸이다.



[0126]

[0127] 촉매 (D1)은 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich)로부터 입수 가능한 비스(디메틸디실록산)(인텐-1-일)지르코늄 디클로라이드이다.



[0128]

[0129] **이동제:** 사용된 이동제는 디에틸아연, 디(*i*-부틸)아연, 디(*n*-헥실)아연, 트리에틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리에틸갈륨, *i*-부틸알루미늄 비스(디메틸 (*t*-부틸)실록산), *i*-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), *n*-옥틸알루미늄 디(페리딘-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-아자시클로헵탄아미드), *n*-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드), *n*-옥틸알루미늄 비스(디메틸(*t*-부틸)실록시드, 에틸아연(2,6-디페닐페녹시드) 및 에틸아연(*t*-부톡시드)를 포함한다.

[0130] 바람직하게는 상기 방법은, 상호전환이 불가능한 다수의 촉매를 사용하여, 볼록 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.

- [0131] 본 발명의 혼성중합체는, 종래의 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 블렌드 및 순차적 단량체 침가, 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 (용접에 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.
- [0132] 본 발명의 혼성중합체는 또한, 특이한 결정화 및 분자화 분포 관계를 나타낸다. 즉, 본 발명의 혼성중합체는, 특히 동일한 단량체 및 단량체 농도를 함유하는 랜덤 공중합체 또는 중합체의 물리적 블렌드, 예컨대 동등한 전체 밀도에서의 고밀도 중합체와 저밀도 공중합체의 블렌드에 비해, 용융열의 함수로서의 CRYSTAF 및 DSC를 사용하여 측정한 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 슬츠-플로리형의 분포인 분포를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 혼성중합체는, 중합체 밀도, 모듈러스 및 형상에 대해 실질적으로 독립적인 특이한 피크 용접 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 구과(spherulite) 및 라멜라를 나타낸다.
- [0133] 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, 블록화 정도가 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, 다른 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.
- [0134] 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 문자간 희석 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 차지할 것이다. 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.
- [0135] 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-옥тен, 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 시클로옥тен)이 포함된다.
- [0136] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체를 사용할 수도 있다. 본원

에서 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<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 지방족 및 방향족 화합물, 뿐만 아니라 환식 화합물, 예컨대 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔 및 노르보르넨 (5번 및 6번 위치에서 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌 또는 시클로히드로카르빌기로 치환된 노르보르넨을 포함하나, 이에 제한되지는 않음)이다. 상기 올레핀들의 혼합물 뿐만 아니라 C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> 디올레핀 화합물과 상기 올레핀의 혼합물도 포함된다.

[0137] 올레핀 단량체의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 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, 시클로옥тен, C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> 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<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> α-올레핀 등이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특정 실시양태에서, α-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 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.

[0138] 본원에 기재된 중합 방법은, 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 비롯한 모노비닐리텐 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<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 알파 올레핀을 포함하는, 임의로는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 디엔을 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0139] 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 지환식 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔, 및 다중 고리 지환식 접합 및 다리결합 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.

[0140] 본 발명의 실시양태에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는, 에틸렌, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로는 하나 이상의 디엔 단량체의 엘라스토머 혼성중합체이다. 이러한 본 발명의 실시양태에 사용하기에 바람직한 α-올레핀은 화학식 CH<sub>2</sub>=CHR<sup>\*</sup> (식 중, R<sup>\*</sup>은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기임)로 표시된다. 적합한 α-올레핀의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한 α-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.

[0141] 디엔 함유 중합체는, 보다 많은 또는 적은 양의 디엔 (존재하지 않는 경우 포함) 및 α-올레핀 (존재하지 않는 경우 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 후속적인 중합체 특성의 손실 없이 디엔 및 α-올레핀의 총량이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및 α-올레핀 단량체는 중합체 전반에 걸쳐 균일하게 또는 무작위로 혼입되며 한가지 유형의 중합체 블럭내에 우세하게 혼입되기 때문에, 이들이 보다 효과적으로 사용되고, 이어서 중합체의 가교 밀도가 보다 잘 조절될 수 있다. 이러한 가교가능 엘라스토머 및 경화물을 보

다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복성을 비롯한 유리한 특성을 갖는다.

[0142] 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, 중량 평균 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.

[0143] 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 공단량체(들)의 혼성중합체를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 관능기를 그래프팅하는 수단은, 예를 들어 미국 특히 제4,762,890호, 동 제4,927,888호 및 동 제4,950,541호에 기재되어 있으며, 이를 특히의 개시는 전체가 본원에 참고로 인용된다. 특히 유용한 하나의 관능기는 말레산 무수물이다.

[0144] 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 존재할 것이다.

## 실 시 예

### 테스트 방법

[0146] 하기 실시예에서는, 하기 분석 기술을 이용하였다.

### 샘플 1 내지 4 및 A 내지 C에 대한 GPC 방법

[0148] 160°C로 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 2시간 동안 160°C까지 가열하였다. 이어서, 자동화 액체-취급 로봇 및 160°C로 설정된 가열된 니들을 사용하여 중합체 농축액을 1 mg/mL로 희석하였다.

[0149] 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 페징된 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°C까지 가열하였다. 폴리머 랙스 ELS 1000 검출기 (Polymer Labs ELS 1000 Detector)를 250°C로 설정된 이베퍼레이터 (Evaporator), 165°C로 설정된 네뷸라이저 (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°C까지 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 애포치 (Symyx Epoch, 상표명) 소프트웨어를 사용하여 샘플 데이터를 수집하고 분석하였다. 피크를 수동 적분하고, 분자량 정보는 폴리스티렌 표준 보정 곡선에 대하여 보정되지 않은 상태로 기록하였다.

### 표준 CRYSTAF 방법

[0151] 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재)에서 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 분지화 분포를 측정하였다. 샘플을 160°C에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95°C에서 45분 동안 안정화시켰다. 0.2°C/분의 냉각 속도에서 샘플링 온도는 95 내지 30°C의 범위였다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정하였다. 온도를 감소시키며 중합체를 결정화시

킬 때 누적 가용 농도를 측정하였다. 누적 프로파일의 분석 미분치는 중합체의 단쇄 분지화 분포를 반영한다.

[0152] 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°C로 하여 0.1의 온도 한계 초과 및 0.3의 온도 한계 미만의 파라미터 평탄화를 수행한 것이다.

#### DSC 표준 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)

[0154] 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°C에서 프레스 내에서 용융시킨 후, 실온 (25°C)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°C까지 급속히 가열하고, 3분 동안 등온 유지하여, 이전의 임의의 열적 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C까지 냉각시키고, -40°C에서 3분 동안 유지하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C까지 가열하였다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.

[0155] DSC 용융 피크는, -30°C와 용융 종결점 사이에 나타낸 선형 기준선에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정하였다. 용융열은, 선형 기준선을 사용하여 -30°C와 용융 종결점 사이의 용융 곡선 아래의 면적으로서 측정하였다.

#### GPC 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)

[0157] 겔 투과 크로마토그래피 시스템은, 폴리머 래버리터리즈 (Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 래버리터리즈 모델 PL-220 기기로 구성되었다. 컬럼 및 캐러셀 (carousel) 구획을 140°C에서 작동시켰다. 3개의 중합체 래버리터리즈 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°C에서 2시간 동안 가볍게 교반함으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터였고, 유속은 1.0 mL/분이었다.

[0158] 개별 분자량 사이에서 10개 이상 분리된 6종의 "칵테일 (cocktail)" 혼합물 중에 배열된, 분자량이 580 내지 8,400,000의 범위인 21종의 좁은 분자량 분포의 폴리스티렌 표준물을 의해 GPC 컬럼 세트의 보정을 수행하였다. 표준물은 폴리머 래버리터리즈 (영국 쉬롭사이어 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 진행시키고, 최고 분자량 성분으로부터 감소시키는 순서로 진행하여 열화를 최소화하였다. 수학식:  $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431 (M_{\text{폴리스티렌}})$ 을 이용하여 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 폴리에틸렌 분자량으로 전환하였다 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재됨).

[0159] 비스코텍 트리SEC (Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 폴리에틸렌 등가 분자량을 계산하였다.

#### 압축 영구변형률

[0161] 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.

#### 밀도

[0163] ASTM D 1928에 따라 밀도 측정용 샘플을 제조하였다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간내에 측정하였다.

#### 굴곡/시컨트 모듈러스/저장 모듈러스

[0165] ASTM D 1928을 사용하여 샘플을 압축 성형하였다. ASTM D-790에 따라 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스를 측정하였

다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술에 따라 저장 모듈러스를 측정하였다.

#### [0166] 광학 특성

[0167] 고온 프레스 (카르버 (Carver) 모델 #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 필름을 압축 성형하였다. 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 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.

[0168] ASTM D 1746에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈-가드 (BYK Gardner Haze-gard)를 사용하여 투명도를 측정하였다.

[0169] ASTM D-2457에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 글로스미터 마이크로글로스 (BYK Gardner Glossmeter Microgloss) 45°를 사용하여 45° 광택을 측정하였다.

[0170] ASTM D 1003 절차 A를 기초로 한 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 내부 헤이즈를 측정하였다. 필름 표면에 광유를 도포하여 표면 스크래치를 제거하였다.

#### [0171] 기계적 특성 - 인장, 히스테리시스 (Hysteresis) 및 인열

[0172] 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 신장을 기록하였다.

[0173] 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 언로딩 (unloading)하였다. 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.

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

[0174]

[0175] 식 중,  $\varepsilon_f$ 는 순환 로딩에 대해 얻어진 변형률이고,  $\varepsilon_s$ 는 제1 언로딩 사이클 동안 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률이다.

[0176] 환경 챔버가 장착된 인스트론 (상표명) 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37°C에서 12시간 동안 응력 완화율을 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 합수로서 기록하였다. 하기 수학식을 이용하여 12시간 후 응력 완화율 (%)을 계산하였다.

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

[0177]

[0178] 식 중,  $L_0$ 은 0 시간에서 50% 변형률에서의 로딩이고,  $L_{12}$ 는 12시간 후 50% 변형률에서의 로딩이다.

[0179] 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.

#### [0180] TMA

[0181] 5분 동안 180°C 및 10 MPa 성형 압력에서 형성된 후 공기 켄칭된, 직경 30 mm x 두께 3.3 mm의 압축 성형된 디

스크에서 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.

#### [0182] DMA

[0183] 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.

[0184] 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.

[0185] 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 용접 또는 연화점 초과의 온도에서 온도에 따라 증가하였다. 최대 온도에서, 또는 고정물 사이의 갭이 65 mm에 도달하였을 때 테스트를 중지하였다.

#### [0186] 용융 지수

[0187] 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  $I_{10}$ 를 측정하였다.

#### [0188] ATREF

[0189] 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 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.

#### [0190] $^{13}\text{C}$ NMR 분석

[0191] 대략 3 g의 테트라클로로에탄- $d^2$ /오르쏘디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 10 mm NMR튜브내 0.4 g의 샘플에 첨가함으로써 샘플을 제조하였다.튜브 및 그의 내용물을 150°C까지 가열함으로써 샘플을 용해시키고 균질화하였다. 100.5 MHz의  $^{13}\text{C}$  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 인용된 문헌 [Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)])을 이용하여 공단량체 혼입을 측정하였다.

#### [0192] TREF에 의한 중합체 분별

[0193] 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  $\mu\text{m}$ ) 구형의 공업용 유리비드 (미국 76801 텍사스주 브라운우드 HC 30 박스 20 소재의 포터스 인더스트리즈 (Potters Industries)로부터 입수가능함) 및 직경 0.028" (0.7 mm)의 컷 와이어 쇼트의 스테인레스 스틸 (미국 14120 뉴욕주 노쓰 토나완다 인더스트리얼 드라이브 63 소재의 펠렛츠 인코포레이티드 (Pellets, Inc.)로부터 입수가능함)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°C까

지 냉각시키고, 이어서 0.04°C/분으로 20°C까지 서서히 냉각시키고, 1시간 동안 유지시켰다. 온도를 0.167°C/분으로 증가시키며 새로운 TCB를 약 65 mL/분으로 도입하였다.

[0194] 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, 헹구었다 (최종 헹굼액을 포함하여 대략 300 내지 500 mL의 메탄올). 여과 단계는, 5.0 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅된 여과지 (오스모닉스 인코포레이티드 (Osmonics Inc.)로부터 입수 가능함, 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.

#### [0195] 용융 강도

[0196] 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/<sup>2</sup>의 가속도로 다이 아래 100 mm에 위치한 가속화 닌의 세트로 단축 연신시켰다. 필요한 인장력을 닌 률의 권취 속도의 함수로서 기록하였다. 테스트 동안 달성된 최대 인장력이 용융 강도로서 정의된다. 중합체 용융물이 연신 공명을 나타내는 경우, 연신 공명의 개시 전의 인장력을 용융 강도로서 취하였다. 용융 강도는 센티뉴튼 ("cN")으로 기록하였다.

#### [0197] 촉매

[0198] 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 입수 가능한 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.

[0199] MMAO는 액조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)으로부터 시판되는, 개질된 메틸알루목산, 트리이소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산을 지칭한다.

[0200] 촉매 (B1)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

##### [0201] a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조

[0202] 3,5-디-t-부틸살리실알데하يد (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%).

##### [0203] b) 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질의 제조

[0204] 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<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (500 mg, 1.1 mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 생성된 암황색 용액을 30분 동안 교반하였다. 감압 하에 용매를 제거하여 목적 생성물을 적갈색 고체로서 수득하였다.

[0205] 촉매 (B2)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

##### [0206] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

[0207] 2-메틸시클로헥실아민 (8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올 (90 mL) 중에 용해시키고, 디-t-부틸살리실알데하يد (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. <sup>1</sup>H NMR은 이성질체 혼합물로서의 목적 생성물과 일치하였다.

##### [0208] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조

[0209] 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<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (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.

[0210] **보조촉매 1:** 실질적으로 미국 특허 제5,919,9883호, 실시예 2에 개시된 바와 같이, 장쇄 트리알킬아민 (아르민 (Armeen, 상표명) M2HT, 액조-노벨, 인코포레이티드(Akzo-Nobel, Inc.)로부터 입수 가능함), HCl 및 Li[B(C<sub>8</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]를 반응시켜 제조한, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C<sub>14-18</sub> 알킬)암모늄염 (이하, 아르미늄 보레이트)의 혼합물.

[0211] **보조촉매 2:** 미국 특허 제6,395,671호, 실시예 16에 따라 제조한, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루민)-2-운데실이미다졸리드의 혼합 C<sub>14-18</sub> 알킬디메틸암모늄염.

[0212] **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(페리딘-2-메톡시드) (SA9), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄 (SA10), i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미드) (SA11), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드) (SA12), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드) (SA13), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록시드) (SA14), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드) (SA16), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드) (SA17), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드) (SA18), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) (SA19) 및 에틸아연 (t-부톡시드) (SA20)을 포함한다.

[0213] 실시예 1 내지 4, 비교예 A 내지 C

[0214] 일반적 고처리량 평행 중합 조건

[0215] 시믹스 테크놀로지스, 인코포레이티드 (Symyx Technologies, Inc.)로부터 입수 가능한 고처리량 평행 중합 반응기 (PPR)를 사용하여 중합을 수행하고, 실질적으로 미국 특허 제6,248,540호, 등 제6,030,917호, 등 제6,362,309호, 등 제6,306,658호 및 등 제6,316,663호에 따라 작업하였다. 사용된 전체 촉매를 기준으로 1.2 당량의 보조촉매 1 (MMAO가 존재하는 경우 1.1 당량)을 사용하여 요구되는 에틸렌으로 130°C 및 200 psi (1.4 MPa)에서 에틸렌 공중합을 수행하였다. 예비정량된 유리튜브가 고정되어 있는 6 x 8 정렬의 48개의 개별 반응기 셀이 함유된 평행 압력 반응기 (PPR)에서 일련의 중합을 수행하였다. 각각의 반응기 셀에서의 작업 부피는 6000 μl였다. 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-옥тен 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, 유리튜브를 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.

[0216] 실시예 1 내지 4는, DEZ가 존재하는 경우, 매우 좁은 MWD, 특히 모노모달 (monomodal) 공중합체, 및 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 옥тен을 도입하는 것으로 공지되어 있다는 사실로 인해, 본 발명의 생성된 공중합체의 상이한 블록 또는 세그먼트는 분지화 또는 밀도를 기초로 하여 구별가능하다.

**표 1**

총매(A1) 총매(B1) 보조 총매		MMAO		이동제(μmol)	수득량(g)	Mn	Mw/Mn	핵실 <sup>1</sup>
실시예	(μmol)	(μmol)	(μmol)					
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 <sup>2</sup>
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54

<sup>1</sup> 탄소 1000개 당 C<sub>6</sub> 이상의 사슬 함량<sup>2</sup> 바이모달 분자량 분포

[0217]

[0218] 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.

[0219] 도면을 참조로 하여 표 1의 중합체에 대한 추가의 특성화 데이터를 측정하였다. 보다 구체적으로, DSC 및 ATREF 결과는 하기와 같이 나타났다.

[0220] 실시예 1의 중합체에 대한 DSC 곡선은 158.1 J/g의 용융열과 115.7°C의 융점 ( $T_m$ )을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 34.5°C에서의 최고 피크와 52.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 81.2°C였다.

[0221] 실시예 2의 중합체에 대한 DSC 곡선은 214.0 J/g의 용융열과 109.7°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 46.2°C에서의 최고 피크와 57.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 63.5°C였다.

[0222] 실시예 3의 중합체에 대한 DSC 곡선은 160.1 J/g의 용융열과 120.7°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 66.1°C에서의 최고 피크와 71.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 54.6°C였다.

[0223] 실시예 4의 중합체에 대한 DSC 곡선은 170.7 J/g의 용융열과 104.5°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C에서의 최고 피크와 18.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 74.5°C였다.

[0224] 비교예 A에 대한 DSC 곡선은 86.7 J/g의 용융열과 90.0°C의 융점 ( $T_m$ )을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.5°C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하였다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 41.8°C였다.

[0225] 비교예 B에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용융열과 129.8°C의 융점 ( $T_m$ )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  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 47.4°C였다.

[0226] 비교예 C에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용융열과 125.3°C의 융점 ( $T_m$ )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  $T_m$ 과 Tcrystaf의 차이는 43.5°C였다.

[0227] 실시예 5 내지 19, 비교예 D 내지 F, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0228] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)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

C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> 실시예	용매 kg/시간	H <sub>2</sub> kg/시간	T °C	촉매		촉매 A1		B2		DEZ		보조 촉매		보조 촉매		중합체		고체 %	효율 <sup>7</sup>
				A1 <sup>2</sup> ppm	Flow kg/시간	B2 <sup>3</sup> 유속 ppm	농도 kg/시간	유속 ppm	농도 kg/시간	유속 ppm	농도 kg/시간	유속 ppm	농도 kg/시간	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>4</sup> [DEZ] <sup>4</sup>	속도 <sup>5</sup> kg/시간	전환율 %			
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		

[0229]

\* 비교예 (본 발명의 실시예가 아님)

[0231]

<sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0232]

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

[0233]

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

[0234]

<sup>4</sup> 반응기내 몰비

[0235]

<sup>5</sup> 중합체 생성 속도

[0236]

<sup>6</sup> 반응기에서의 에틸렌 전환율 (%)

[0237]

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

### 표 3

예시적인 중합체의 특성

설시 예	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용융 열 (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

[0238]

[0239] 생성된 중합체를 상기 실시 예에서와 같이 DSC 및 ATREF로 테스트하였다. 결과는 하기와 같다.

[0240] 실시 예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용융열과 119.6°C의 융점 (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.

[0241] 실시 예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용융열과 115.2°C의 융점 (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.

[0242] 실시 예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용융열과 121.3°C의 융점을 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.

[0243] 실시 예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용융열과 123.5°C의 융점 (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.

[0244] 실시 예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 124.6°C의 융점 (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.

[0245] 실시 예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용융열과 115.6°C의 융점 (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.

[0246] 실시 예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용융열과 113.6°C의 융점 (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.

[0247] 실시 예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용융열과 113.2°C의 융점 (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.

[0248] 실시 예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용융열과 114.4°C의 융점 (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.

[0249] 실시 예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용융열과 120.8°C의 융점 (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> 사이

이의 텔타는 47.9°C였다.

[0250] 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용융열과 114.3°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 32.3°C에서의 최고 피크와 9.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 82.0°C였다.

[0251] 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용융열과 116.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.0°C에서의 최고 피크와 65.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 68.6°C였다.

[0252] 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용융열과 116.0°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 43.1°C에서의 최고 피크와 56.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 72.9°C였다.

[0253] 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용융열과 120.5°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 70.0°C에서의 최고 피크와 94.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 50.5°C였다.

[0254] 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용융열과 124.8°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.9°C에서의 최고 피크와 87.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 45.0°C였다.

[0255] 비교예 D의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용융열과 37.3°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하였다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 7.3°C였다.

[0256] 비교예 E의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용융열과 124.0°C의 융점 ( $T_m$ )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  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 44.6°C였다.

[0257] 비교예 F의 중합체에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용융열과 124.8°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 77.6°C에서의 최고 피크와 19.5%의 피크 면적을 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질 및 저결정질 중합체 양쪽 모두의 존재와 일치하였다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 텔타는 47.2°C였다.

#### 물성 테스트

[0259] 중합체 샘플을, TMA 온도 테스트, 펠렛 블록화 강도, 고온 회복률, 고온 압축 영구변형률 및 저장 모듈러스 비율 ( $G'$  (25°C)/ $G'$  (100°C))에 의해 나타나는 고온 내성 등의 물성에 대해 평가하였다. 여러 시판되는 중합체가 테스트에 포함되었다. 비교예 G<sup>\*</sup>는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥тен 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 아피니티 (등록상표))였고, 비교예 H<sup>\*</sup>는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥тен 엘라스토머 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 아피니티 (등록상표) EG8100)였고, 비교예 I는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥тен 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 아피니티 (등록상표) PL1840)였고, 비교예 J는 수소화된 스티렌/부타디엔/스티렌 트리블록 공중합체 (크라톤 폴리머즈 (KRATON Polymers)로부터 입수 가능한 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 블로킹 강도 lb/in <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

[0260]

[0261] 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 초과의 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 있는 특이한 특성의 조합을 가졌다.

[0262] 유사하게, 표 4는, 본 발명의 중합체의 경우 6 이하의 낮은 (우수한) 저장 모듈러스 비율 ( $G'(25°C)/G'(100°C)$ )을 나타내는 반면, 물리적 블렌드 (비교예 F)는 저장 모듈러스 비율이 9이고, 유사한 밀도의 랜덤 에틸렌/옥坦 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.

[0263] 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 응집 또는 점착되어 불량한 취급성을 나타낼 수 있기 때문에 블록화 강도가 중요하다.

[0264] 본 발명의 중합체의 고온 (70°C) 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°C 압축 영구변형률을 가졌다. 우수한 고온 압축 영구변형률 (낮은 수치)은 개스킷, 윈도우 프로파일, o-링 등과 같은 용도에서 특히 필요하다.

## 표 5

주변 온도 기계적 특성

실시 예	굽 꼭 모듈러스 (MPa)	인장 모듈러스 (MPa) <sup>1</sup>	인장 강도 (MPa) <sup>1</sup>	파단 신장률 <sup>1</sup> (%)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률	마모: 부피 손실 (mm <sup>3</sup> )	인장 노치 인열 강도 (mJ)	100 % 변형 회복률 21°C (%)	300 % 변형 회복률 21°C (%)	150 % 변형시 수축 응력 21°C (kPa)	압축 영구변형률 21°C (%)	50 % 변형시 응력 완화율 <sup>2</sup>
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	25	-	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1373	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-

<sup>1</sup>. 51 cm/분으로 시험<sup>2</sup>. 38°C에서 12시간 동안 측정

[0265]

[0266] 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 손실 및 결과적으로 낮은 내마모성을 나타낸다.

[0267]

표 5에 나타낸 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 예 중합체는 일반적으로 750 mJ 이하의 인열 강도를 가졌다.

[0268]

표 5는 또한, 본 발명의 중합체가 일부 비교 예 샘플에 비해 150% 변형률에서의 수축 응력이 보다 우수함 (보다 높은 수축 응력값에 의해 증명됨)을 보여준다. 비교 예 F, G 및 H는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 400 kPa 이하인 반면, 본 발명의 중합체는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 500 kPa (실시 예 11) 내지 약 1100 kPa (실시 예 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 가면트 허리밴드 용품, 예컨대 텁 및 탄성 밴드를 포함한다.

[0269]

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

[0270]

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

[0271]

[0272] 표 6에 기록된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축 성형된 필름을 기초로 한 것이다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동체의 양의 변화에 기인하는 미세결정 크기 변화로 인해 폭넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

[0273] 멀티블록 공중합체의 추출

[0274] 실시예 5, 7 및 비교예 E의 중합체에 대한 추출 연구를 수행하였다. 이 실험에서는, 중합체 샘플을 유리 프릿화 추출 골무내로 침량 첨가하고, 구마가와 (Kumagawa)형 추출기내에 배치하였다. 샘플을 갖는 추출기를 질소 펴징하고, 500 mL 등근 바닥 플라스크를 디에틸 에테르 350 mL로 충전시켰다. 이어서, 플라스크를 추출기에 고정시켰다. 에테르를 교반하여 가열하였다. 에테르가 골무내로 응축되기 시작하는 시간을 기록하고, 추출을 24시간 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 펴징 건조시켰다. 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여 침량된 병으로 옮겼다. 이어서, 합쳐진 헥산 세척액을 추가의 질소 펴징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 하에 건조시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 질소 펴징 건조시켰다.

[0275] 이어서, 헥산 350 mL로 충전된 두번째 투명한 등근 바닥 플라스크를 추출기에 연결시켰다. 헥산을 교반하여 가열하여 환류시키고, 헥산이 먼저 골무내로 응축되는 것이 관찰된 후 24시간 동안 환류 온도에서 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 세척액을 이용하여 침량된 병으로 옮겼다. 플라스크내의 헥산을 질소 펴징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다.

[0276] 추출 후 골무에 남아있는 중합체 샘플을 골무로부터 침량된 병으로 옮기고, 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 결과를 표 7에 기재하였다.

## 표 7

샘플	증량 (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

[0277]

[0278] 추가 중합체 실시예 19A 내지 J, 연속 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0279] 실시예 19A 내지 I

[0280] 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 인코 포레이티드로부터 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 psig 압력에서 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.

[0281] 실시예 19J

[0282] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)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 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 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 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.

[0283] 공정 상세 사항 및 결과를 표 8에 기재하였다. 선택된 중합체 특성을 표 9A 내지 9C에 기재하였다.

[0284] 표 9B에서, 본 발명의 실시예 19F 및 19G는 500% 신장 후에 약 65 내지 70% 변형의 낮은 순간 (immediate) 변형률을 나타내었다.

豆 8

[0285]

[0286] 1. 표준  $\text{cm}^3/\text{분}$

[0287] 2. [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-페리딘-2-디일)메탄] 하프늄  
디메틸

[0288] 3. 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디메틸

[0289] 4. 질량 수지로 계산된 최종 생성물 중 ppm

[0290] 5. 주한체 새션 속도

[0201] 6. 바우고, 존 에티에, 전회우, 조광우

[0202] 7. 8-1. (주제) / M. (주제) M. M. 1. 7)

표 9A

설거예	밀도 (g/cc)	증합체 물성											
		12	110	110/12	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	8-8 열 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm- TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 폐크 면적 (증량 %)
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	44500	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	-	-	-

[0293]

표 9B

약축 성형된 펄트의 중합체 물성								
설비 예	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	용융 지수 (g/10분)	100% 변형 후 순간 변형률 (%)	300% 변형 후 순간 변형률 (%)	500% 변형 후 순간 변형률 (%)	100% 후 회복률 (%)	300% 후 회복률 (%)	500% 후 회복률 (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	87	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	87	-	-

[0294]

표 9c

예시적인 중합체의 평균 블록 지수 <sup>1</sup>			
실제 예	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	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	

[0295]

[0296] <sup>1.</sup> 다양한 중합체에 대한 블록 지수의 계산과 관련된 추가 정보는, 개시 내용의 전문이 본원에 참고로 인용되며, 콜린 엘.피. 산, 로니 하즐럿 등의 명의로 2006년 3월 15일에 출원되고 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.에게 양도된 발명의 명칭 "에틸렌/α-올레핀 블록 혼성중합체 (Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers)"의 미국 특허 출원 제 -----호 (공지되면 삽입될 것임)에 개시되어 있음.

[0297] <sup>2.</sup>  $Zn/C_2*1000 = (Zn \text{ 공급 유속} * Zn \text{ 농도} / 1000000 / Zn \text{의 } M_w) / (\text{총 에틸렌 공급 유속} * (1-\text{분획률의 에틸렌 전환율}) / \text{에틸렌의 } M_w) * 1000$ . "Zn/C<sub>2</sub>\*1000" 중 "Zn"은 중합 공정에 사용된 디에틸 아연 ("DEZ")의 양을 의미하고, "C<sub>2</sub>"는 중합 공정에 사용된 에틸렌의 양을 의미함.

#### [0298] 충격 조절된 조성물

[0299] 충격 조절제로서 사용되는 특정 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 및 그 양은 다른 변수 중에서도, 충격 조절될 중합체, 용도 및 목적하는 특성에 따라 달라질 것이다. 본 발명자들은 저온 충격의 개선이 요망될 경우, 비교적 많은 사슬 이동제를 사용하여 제조된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체가 보다 유용할 수 있다는 것을 발견하였다. 임의의 양의 이동제가 유용할 수 있지만, 종종 약 50 내지 약 300 ppm의 사슬 이동제를 사용하여 혼성중합체를 제조하는 것이 바람직하다. 임의의 특정 이론에 얹매이는 것을 바라지는 않지만, 이것은 종종 예를 들어, 2004년 3월 17일에 출원된 미국 가출원 제60/553,906호에 대해 우선권을 주장하는 PCT 출원 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원)에 기재된 바와 같은 유리한 멀티-코어 엘 형태를 생성하는 것으로 생각된다. 미국 특허 실무의 목적 상, 상기 가출원 및 PCT 출원의 내용은 그의 전문이 본원에 참고로 인용된다.

- [0300] 또한, 본 발명자들은 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체의 밀도가 감소될 때 장인성 효율 (충격 조절제의 최소 양으로부터 예상되는 개선 정도)이 개선되는 특정 범위를 발견하였다. 이러한 이유로, 종종 약 0.85 내지 약 0.93 g/cc의 밀도를 갖는 혼성중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0301] 사용되는 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체의 양은 다른 변수들 중에서도, 충격 조절될 중합체, 용도 및 목적하는 특성에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 충격-조절 양은 20°C에서 노치 아이조드 충격 강도를 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체가 없는 유사 조성물보다 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가 또는 유지시키는 데 사용되는 양이다. 또한, 저온 충격 특성을 요망할 경우, -20°C에서 노치 아이조드 충격 강도를 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체가 없는 유사 조성물보다 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가 또는 유지시키기에 충분한 양을 사용할 수 있다. 이 양은 20°C에서 노치 아이조드 충격 강도를 증가 또는 유지시키는데 사용되는 양과 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0302] 사용된 성분의 양은 특히 목적하는 특성 및 용도에 따라 달라질 것이다. 종종, 멀티-공중합체 대 폴리올레핀의 중량비는 약 49:51 내지 약 5:95, 보다 바람직하게는 35:65 내지 약 10:90일 수 있다. 바람직하게는, 약 1 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 20 중량% 이상의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 또는 블렌드를 충격 조절제로서 사용하는 것이 바람직하다. 유사하게, 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 약 35 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 이하의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 또는 블렌드를 충격 조절제로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0303] **충격 조절될 수 있는 중합체 조성물**
- [0304] 상기 논의된 1종 이상의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 첨가하여 대부분의 임의의 열가소성 중합체 조성물을 유리하게 충격 조절시킬 수 있다. 이러한 중합체 조성물은 열가소성 폴리우레탄 (예를 들어, 더 다우 케미칼 컴파니에 의해 제조된 펠라탄 (상표명) 또는 이소플라스틱 (상표명)), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 스티레닉, 폴리올레핀 (예를 들어, 에틸렌 일산화탄소 공중합체 (ECO) 또는 선형 교호 ECO 공중합체, 예컨대 개시 내용이 본원에 참고로 인용된 존 지. 헤프너 (John G. Hefner) 및 브라이언 더블유. 에스. 콜타머 (Brian W. S. Kolthammer) 명의로 1993년 1월 22일에 출원된 발명의 명칭 "선형 일산화탄소/알파 올레핀 공중합체의 제조를 위한 개선된 촉매 (Improved Catalysts For The Preparation of Linear Carbon Monoxide/Alpha Olefin Copolymers)"의 미국 출원 제08/009,198호 (현재 포기됨)에 개시된 것, 및 에틸렌/프로필렌 일산화탄소 중합체 (EPCO) 포함), 각종 엔지니어링 열가소성 수지 (예를 들어, 폴리카르보네이트, 열가소성 폴리에스테르, 폴리아미드 (예를 들어, 나일론), 폴리아세탈, 또는 폴리술폰), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 가장 빈번하게 사용될 수 있는 폴리올레핀 중합체는 폴리에틸렌 (예를 들어, 슬러리 또는 기체상 중합 공정에 의해 제조되는 것과 같은 고밀도 폴리에틸렌) 또는 폴리프로필렌 또는 프로필렌 기재 중합체이다.
- [0305] 본 발명에 유용한 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 특성은 목적하는 용도에 따라 달라진다. 전형적으로, 유용한 HDPE는 0.94 g/cm<sup>3</sup> 초과의 밀도를 갖는다. 바람직하게는, 밀도는 0.95 g/cm<sup>3</sup> 초과 내지 약 0.97 g/cm<sup>3</sup> 미만이다. HDPE는 Cr 및 지글러-나타 촉매 공정을 비롯한 임의의 공정에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 사용되는 HDPE의 분자량은 용도에 따라 달라지지만, 통상적으로 각각 I<sub>2</sub> 및 I<sub>5</sub>로 공지된 ASTM D-1238-03 조건 190°C/2.16 kg 및 조건 190°C/5.0 kg에 따른 용융 유동 측정을 사용하여 나타내질 수 있다. 또한, 용융 유동 측정은 훨씬 더 높은 중량의 경우, 예컨대 각각 I<sub>10</sub> 및 I<sub>21</sub>로 공지된 ASTM D-1238, 조건 190°C/10.0 kg 및 조건 190°C/21.6 kg에 따라 수행될 수 있다. 용융 유속은 프로필렌 기재 중합체를 위해 사용되며, 중합체의 분자량에 반비례한다. 용융 유속 (MFR)은 ASTM D 1238, 조건 230C/2.16 kg (공식적으로 조건 L)에 따라 테스트된다. 따라서, 분자량이 클수록, 용융 유속이 작지만, 이러한 관계는 선형이 아니다. 본원에 유용한 HDPE의 용융 지수 (I<sub>2</sub>)에 대한 하한은 용도, 예를 들어 블로우 성형 또는 사출 성형 등에 따라 광범위하게 달라지지만, 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분) 이상, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 이상, 특히 약 1 g/10분 이상이며, 용융 지수 상한은 약 80 g/10분, 바람직하게는 약 25 g/10분, 특히 약 20 g/10분이다. 본 발명, 특히 파이프 용도에 사용하기 위한 HDPE의 분자량은 용도에 따라 달라지며, 또한 ASTM D-1238, 조건 190C/5 kg (I<sub>5</sub>로도 공지됨)에 따른 용융 유동 측정을 사용하여 나타내질 수 있다. 본원에 유용한 HDPE의 용융 지수 (I<sub>5</sub>)의 하한은 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분), 바람직하게는 약 0.2 g/10분이며, 용융 지수 상한은 약 0.6 g/10분이다. 선택된 HDPE의 분자량 분포 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)는 좁거나 넓을 수 있으며, 예를 들어 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>은 약 2 내지 약 40이다.
- [0306] 폴리프로필렌은 일반적으로 단독중합체 폴리프로필렌의 이소택틱 형태이지만, 폴리프로필렌의 다른 형태 (예를

들어, 신디오택틱 또는 아탁틱) 역시 사용될 수 있다. 그러나, 폴리프로필렌 충격 공중합체 (예를 들어, 에틸렌과 프로필렌을 반응시키는 2차 공중합 단계가 사용되는 것) 및 랜덤 공중합체 (또한 반응기 조절되고, 보통 프로필렌과 공중합된 1.5 내지 7% 에틸렌을 함유함) 또한 본원에 개시된 TPO 제제에 사용될 수 있다. 다양한 폴리프로필렌 중합체에 대한 완전한 논의가 개시 내용 전문이 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 86-92]에 포함되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 폴리프로필렌의 분자량 및 따라서 용융 유속은 용도에 따라 달라진다. 본원에 유용한 폴리프로필렌의 용융 유속은 일반적으로 약 0.1 그램/10분 (g/10분) 내지 약 100 g/10분, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 내지 약 80 g/10분, 특히 약 4 g/10분 내지 약 70 g/10분이다. 프로필렌 중합체는 폴리프로필렌 단독중합체이거나, 랜덤 공중합체 또는 심지어 충격 공중합체 (이미 고무 상을 함유함)일 수 있다. 이러한 프로필렌 중합체의 예에는 비스타맥스 (VISTAMAX) (엑손 모바일에 의해 제조됨), 베르시피 (VERSIFY) 및 인스파레 (INSPIRE) (더 다우 케미칼 컴파니에 의해 제조됨)가 포함된다.

#### [0307] 블렌딩된 조성물의 제조 방법

[0308] 본 발명의 블렌딩된 조성물은, 개별 성분들의 건식 블렌딩 후, 완성품 (예를 들어, 자동차 부품)을 제조하는데 사용되는 압출기에서 직접적으로 용융 혼합하거나, 별도의 압출기 (예를 들어, 밴버리 혼합기)에서의 예비 혼합을 비롯한 임의의 통상적인 방법에 의해 제조된다. 전형적으로, 각각의 성분들을 성분 중 하나 또는 둘다의 용점 근처 또는 용점 초과의 온도에서 혼합 또는 혼련함으로써 블렌드를 제조한다. 대부분의 멀티블록 공중합체의 경우, 이러한 온도는 130°C 초과, 가장 일반적으로는 145°C 초과, 가장 바람직하게는 150°C 초과일 수 있다. 목적하는 온도에 도달할 수 있고, 중합체를 용융 가소화할 수 있는 전형적인 중합체 혼합 또는 혼련 장비가 사용될 수 있다. 이러한 것으로는 밀, 혼련기, 압출기 (단일 나사형 및 쌍-나사형 둘다), 밴버리 혼합기, 캘린더 등을 들 수 있다. 혼합의 순서 및 방법은 최종 조성물에 따라 달라질 수 있다. 밴버리 배치 혼합기 및 연속식 혼합기의 조합이 또한 사용될 수 있으며, 예를 들어 밴버리 혼합기 후 밀 혼합기 후 압출기가 사용될 수 있다.

#### [0309] 성형법

[0310] 다양한 사출 성형 공정 (예를 들어, 개시 내용이 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" and on pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics"]에 기재된 것) 및 블로우 성형 공정 (예를 들어, 개시 내용이 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding"]에 기재된 것) 및 프로파일 압출을 비롯하여, 본원에 개시된 TPO 제제로부터 유용한 제품 또는 부품을 형성하기 위해 사용될 수 있는 다수의 유형의 성형법이 존재한다. 몇 가지 제품으로는 연료 탱크, 옥외 가구, 파이프, 자동차 컨테이너 용품, 자동차 범퍼, 계기판, 휠 커버 및 그릴 뿐만 아니라, 예를 들어 냉동기를 비롯한 다른 가정용 및 개인용 물품을 들 수 있다. 물론, 당업자는 굴절률을 유리하게 사용하여 냉동기와 같은 최종 사용 물품의 투명도를 개선 또는 유지하기 위해, 중합체를 조합할 수 있다.

#### [0311] 첨가제

[0312] 또한 산화방지제 (예를 들어, 헌더드 (hindered) 페놀 (예를 들어, 이르가녹스 (상표명) 1010), 포스파이트 (예를 들어, 이르가포스 (상표명) 168)), 접착 첨가제 (예를 들어, PIB), 블로킹방지 첨가제, 안료, 충전제 (예를 들어, 활석, 규조토, 나노-충전제, 점토, 금속 입자, 유리 섬유 또는 입자, 카본 블랙, 다른 강화 섬유 등) 등과 같은 첨가제가 출원인에 의해 발견된 개선된 제제 특성을 손상시키지 않는 양으로 TPO 제제에 포함될 수 있다.

#### [0313] 개선된 충격 강도

[0314] 본 발명의 조성물은 개선된 충격 강도를 갖는다. 충격 강도는, 예를 들어 노치 아이조드 충격 테스트를 사용하여 측정할 수 있다. 노치 아이조드 충격은 흔들리는 진자로부터의 충격에 대한 물질의 저항성을 측정하는 단일 점 테스트이다. 아이조드 충격은 파괴되기 시작하여 시험편이 부숴질 때까지 계속 파괴되는데 필요한 운동에너지로 정의된다. 아이조드 시험편은 노치시켜 충격시 시험편이 변형되는 것을 방지한다. 테스트는 ASTM D56에 따라 수행된다. 전형적으로, 본 발명의 조성물은 20°C에서 노치 아이조드 충격 강도가 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 함유하지 않는 유사 조성물에 비해 약 5% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가 또는 유지된다. 또한, 본 발명의 조성물은 종종 -20°C에서 노치 아이조드 충격 강도가 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 함유하지 않는 유사 조성물에 비해 약 5% 이상, 바람직하게는 약

10% 이상, 보다 바람직하게는 약 15% 이상 증가 또는 유지된다. 또한, 이러한 신규 충격 조성물은 개선된 연성-취화 전이 온도를 가지며, 즉 연성에서 취화로의 전이 실패가 충격 조절된 중합체보다 낮은 온도 및 충격 조절제로서 랜덤 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 (멀티블록과 대략 동일한 밀도 및 용융 지수)를 사용하여 충격 조절된 조성물보다 낮은 온도, 전형적으로 약 5°C 이상, 바람직하게는 10°C 이상, 보다 바람직하게는 15°C 이상 낮은 온도에서 일어난다.

#### [0315] 본 발명의 실시예 및 비교예

#### [0316] 블렌드 제조

[0317] 다양한 농도의 2종의 성분을 용융 블렌딩함으로써 고밀도 폴리에틸렌 (성분 1) + 충격 조절 중합체 (성분 2) 블렌드의 시리즈를 제조하였다. 블렌드를 가공하기 전에, 밀봉된 백내의 2종의 성분의 물리적 혼합물에 분말화된 산화방지제 패키지를 첨가하였다. 상기 패키지는 200 ppm IRGNOX 1010 및 400 ppm IRGAFOS 168으로 구성되었다. 물리적 중합체 블렌드를 텁블링시켜 수지 샘플 전체에 걸쳐 산화방지제를 분산시켰다. 각각의 물리적 블렌드를 질소로 펴징하여 백으로부터 임의의 잔류 산소를 제거하도록 보조하였다.

[0318] 물리적 중합체 블렌드 + 첨가제 패키지 조합을 레이스트리츠 (Leistritz) 18 mm 쌍-나사 압출기 (L/D = 30), 긴 피치의 분말 나사가 장착된 K-TRON K2VT20 쌍-나사 오거 공급기, 2개의 냉각수 순환조 켄치 탱크 및 베를린 (Berlyn) PELL-2 4 블레이드 스트랜드 초퍼가 제공된 하케 (Haake) 시스템 상에서 가공하였다. 물 순환기를 압출기의 공급목의 재킷에 부착하고 20°C로 설정하여 중합체가 용융되어 공급목을 가교시키는 것을 방지하였다. 압출기 온도 구역은 150, 180, 200, 215 및 215°C로 설정하였다. 압출기 다이는 215°C로 설정하였다. 압출 전에, 질소 라인에 공급된 뚜껑을 공급 호퍼의 상부에 배치하였다. 공급기 배출부에서 압출기 공급목 콘까지의 전이 영역을 중량 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 압출기를 예비가열하고, 보정하고, 시스템 전체에 걸쳐 유동하는 질소로 펴징하여 산소를 제거하였다.

[0319] 물리적 중합체/산화방지제 블렌드를 질소 공급 뚜껑이 적소에 있는 압출기 공급 호퍼에 넣었다. 물리적 블렌드를 압출기로 공급하고, 용융 블렌드하고, 압출시켰다. 압출물을 2개의 켄치 탱크를 통해 통과시켜 용융물을 중합체 스트랜드로 고화시켰다. 상기 스트랜드를 공기 나이프를 통해 통과시켜 물을 제거한 후, 베를린 스트랜드 초퍼에 의해 펠렛으로 절단하였다. 배출 슈트로부터 표지된 백으로 펠렛을 수집하였다.

#### [0320] 테스트 방법

#### [0321] 밀도

[0322] 이소프로판을 중에서 아르키메데스 변위법 (Archimedes displacement method), 즉 ASTM D 792-03, 방법 B에 의해 수지 밀도를 측정하였다. 측정 전에, 23°C의 이소프로판을 조에서 8분 동안 컨디셔닝하여 열적 평형에 도달한 후, 성형 1시간내에 시험편을 측정하였다. 약 190°C에서 5분의 초기 가열 과정 및 과정 C에 따른 15°C/분의 냉각 속도를 이용하여 ASTM D-4703-00 부록 A에 따라 시험편을 압축 성형하였다. 시험편을 프레스에서 45°C로 냉각시키고, "접촉가능하게 냉각 (cool to the touch)"될 때까지 계속 냉각시켰다.

#### [0323] 압출 플라스토머에 의한 용융 유속

[0324] 각각 I<sub>2</sub> 및 I<sub>5</sub>로 공지된 ASTM D-1238-03, 조건 190°C/2.16 kg 및 조건 190°C/5.0 kg에 따라 용융 유속 측정을 수행하였다. 용융 유속은 중합체의 분자량에 반비례하였다. 따라서, 분자량이 클수록, 용융 유속은 작았지만, 이러한 관계는 선형은 아니었다. 또한, 용융 유속 측정은 훨씬 더 높은 중량의 경우, 예를 들어 각각 I<sub>10</sub> 및 I<sub>21</sub>에 따라 공지된 ASTM D-1238, 조건 190°C/10.0 kg 및 조건 190°C/21.6 kg에 따라 수행할 수 있다. 유속비 (FRR)는 달리 특정되지 않는 한, 용융 유속 (I<sub>2</sub>)에 대한 용융 유속 (I<sub>21</sub>)의 비이다. 예를 들어, 일부 경우에, FRR은 특히 고분자량 중합체에 대해 I<sub>21</sub>/I<sub>5</sub>로 표현될 수 있다.

#### [0325] 시차 주사 열량법 (DSC)

[0326] 본원에 기록된 모든 결과는 RCS (냉동 냉각 시스템) 냉각 부속품 및 오토 샘플러가 장착된 TA 인스트루먼츠 모델 Q1000 DSC를 통해 생성되었다. 기기 전체에 걸쳐 50 mJ/분의 질소 펴징 기체 유동이 사용되었다. 175°C 및 1500 psi (10.3 MPa) 최대 압력의 프레스를 약 15초 동안 사용하여 샘플을 박막으로 압축한 후, 대기압에서 실온으로 공냉시켰다. 이어서, 물질 약 3 내지 10 mg을 페이퍼 중공 펀치를 사용하여 직경 6 mm의 디스크로 절단하였으며, 이것을 거의 0.001 mg으로 칭량하고, 경량 알루미늄 웬 (약 50 mg)에 넣은 후, 크림핑 차단시켰다.

샘플의 열적 거동을 다음의 온도 프로파일을 이용하여 조사하였다: 샘플을 180°C로 급속히 가열하고, 3분 동안 같은 유지하여, 이전의 임의의 열적 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C로 냉각 시키고, -40°C에서 30분 동안 유지시켰다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C로 가열시켰다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.

#### [0327] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)

[0328] 다음의 절차를 사용하여 다양한 중합체 조성물의 분자 구조를 측정하였다. 크로마토그래피 시스템은 프레시션 디텍터즈 (Precision Detectors) (마이애미주 소재 암해르스트) 2-각 레이저 광 산란 검출기 모델 2040이 장착된 워터스 (Waters) (마이애미주 소재 밀포드) 150°C 고온 겔 투과 크로마토그래프로 구성되었다. 15° 각의 광 산란 검출기를 계산 목적으로 사용하였다. 데이터 수집은 비스코텍 (Viscotek) TriSEC 소프트웨어 버전 3 및 4-채널 비스코텍 데이터 매니저 (Viscotek Data Manager) DM400을 사용하여 수행하였다. 시스템에는 폴리머 래버리티리즈 (Polymer Laboratories)로부터의 온라인 용매 탈가스 장치가 장착되었다.

[0329] 캐러셀 (carousel) 구획을 140°C에서 작동시키고, 컬럼 구획을 150°C에서 작동시켰다. 사용된 컬럼은 4개의 쇼덱스 (Shodex) HT 806M 300 mm, 13 μm 컬럼 및 1개의 쇼덱스 HT803M 150 mm, 12 μm 컬럼이었다. 사용된 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 용매 50 ml 중 중합체 0.1 g의 농도로 샘플을 제조하였다. 크로마토그래프 용매 및 샘플 제조 용매는 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 200 μg/g을 함유하였다. 두 용매 공급원 모두 질소 살포하였다. 폴리에틸렌 샘플을 160°C에서 4시간 동안 서서히 교반하였다. 사용된 주입 부피는 200 μl이고, 유속은 0.67 μl/분이었다.

[0330] 개별 분자량 사이에 10개 이상의 분리를 갖는 6종의 "칵테일" 혼합물 중에 배열된 580 내지 8,400,00 g/mol 범위의 분자량을 갖는 21종의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물을 사용하여 GPC 컬럼 세트의 보정을 수행하였다. 표준물은 폴리머 래버리티리즈 (영국 쉬롭사이어 소재)로부터 구입하였다. 폴리스티렌 표준물은 분자량 1,000,000 g/mol 이상의 경우 용매 50 ml 중 0.025 g, 및 분자량 1,000,000 g/mol 미만의 경우 용매 50 ml 중 0.05 g으로 제조하였다. 폴리스티렌 표준물을 80°C에서 30분 동안 서서히 교반하면서 용해시켰다. 좁은 표준물 혼합물을 먼저, 그리고 열화를 최소화하기 위하여 최고 분자량 성분으로부터 감소시키는 순서로 진행하였다. 폴리스티렌 표준물 피크 분자량은 수학식 8 (문헌 [Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같음)을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 환산하였다:

### 수학식 1

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

[0332] 식 중, M은 분자량이고, A는 0.41의 값이고, B는 1.0이다.

[0333] 멀티-검출기 오프셋의 측정을 위한 계통 접근법을 발개, 모우리 (Balke, Mourey) 등에 의해 발표된 방법 (문헌 [Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) and Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)])과 동일한 방법으로 수행하였으며, 이것은 사내 소프트웨어를 사용하여 좁은 표준물 보정 곡선으로부터의 좁은 표준물 컬럼 보정 결과에 대해 다우의 넓은 폴리스티렌 1683으로부터의 이중 검출기 로그 결과를 최적화하였다. 오프셋 결정을 위한 분자량 데이터는 짐 (Zimm) (문헌 [Zimm, B.H., J.Chem. Phys., 16, 1099 (1948)]) 및 크라토크빌 (Kratochvil) (문헌 [Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)])에 의해 발표된 것과 동일한 방법으로 수득하였다. 분자량 측정에 사용된 전체적인 주입 농도는 샘플의 굴절률 면적, 및 NIST 폴리에틸렌 단독중합체 표준물 1475을 기준으로 측정된 분자량 115,000 g/mol의 선형 폴리에틸렌 단독중합체로부터의 굴절률 검출기 보정으로부터 수득하였다. 크로마토그래프 농도는 제2 비리얼 (Virial) 계수 효과 (분자량에 대한 농도 효과)를 제거하기에 충분히 낮은 것으로 가정하였다.

[0334] 분자량 계산은 사내 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 수-평균 분자량, 중량-평균 분자량 및 z-평균 분자량의 계산은 굴절계 신호가 중량 분획물에 정비례한다고 가정하여 다음의 수학식에 따라 수행하였다. 기준선을 뺀 굴절계 신호를 하기 식 중 중량 분획물로 직접 치환할 수 있다. 분자량은 통상적인 보정 곡선, 또는 광 산란으로부터의 절대 분자량 대 굴절계의 비로부터 얻어질 수 있다는 것을 주의한다. z-평균 분자량, 즉 기준선을 뺀 광 산란 신호의 개선된 평가는 하기 수학식 2에서 중량 평균 분자량과 중량 분획물의 곱으로 대체될 수 있다.

## 수학식 2

$$\text{a) } \bar{M}_n = \frac{\sum_i^I w_{f_i}}{\sum_i^I (w_{f_i} / M_i)}$$

$$\text{b) } \bar{M}_w = \frac{\sum_i^I (w_{f_i} * M_i)}{\sum_i^I w_{f_i}}$$

$$\text{c) } \bar{M}_z = \frac{\sum_i^I (w_{f_i} * M_i^2)}{\sum_i^I (w_{f_i} * M_i)}$$

[0335]

[0336] 본원에 사용된 용어 "바이모달"이란 GPC 곡선 중 MWD가 2 성분 중합체 (여기서, 한 성분 중합체는 다른 성분 중합체의 MWD에 대해 후, 어깨 또는 꼬리로 존재할 수 있음)를 나타낸다는 것을 의미한다. 바이모달 MWD는 2가지 성분, 즉 LMW 성분 및 HMW 성분으로 분리될 수 있다. 분리 후, 각각의 성분의 반치피크폭 (WAHM) 및 평균 분자량 ( $M_w$ )이 얻어질 수 있다. 이어서, 2 성분 사이의 분리 정도 (DOS)를 하기 수학식 3에 의해 계산할 수 있다.

## 수학식 3

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L}$$

[0337]

[0338] 식 중,  $M_w^H$  및  $M_w^L$ 은 각각 HMW 성분 및 LMW 성분의 중량 평균 분자량이고;  $WAHM^H$  및  $WAHM^L$ 은 각각 HMW 성분 및 LMW 성분의 분리된 분자량 분포 곡선의 반치피크폭이다. 신규 조성물의 DOS는 약 0.01 이상이다. 일부 실시양태에서, DOS는 약 0.05, 0.1, 0.5 또는 0.8 초과이다. 바람직하게는, 바이모달 성분의 DOS는 약 1 이상이다. 예를 들어, DOS는 약 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 또는 5.0 이상이다. 일부 실시양태에서, DOS는 약 5.0 내지 약 100, 약 100 내지 500 또는 약 500 내지 1,000이다. DOS는 상기 범위내의 임의의 수일 수 있다는 것을 주의해야 한다. 다른 실시양태에서, DOS는 1,000을 초과한다.

## ATREF

[0340] 일부 실시양태에서, 분포의 바이모달성은 예를 들어, 모두 개시 내용이 본원에 참고로 인용되는 문헌 [Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)], US 4,798,081호 (하즐릿 Hazlitt 등) 또는 US 5,089,321호 (츄姆 Chum 등)에 기재된 바와 같이, 온도 상승 용출 분별 (전형적으로 "TREF"로 약칭됨) 데이터 중 최고 온도 피크의 중량 분획물에 의해 특성화되었다. 최고 온도 피크에 상응하는 중량 분획물은 단쇄 분자화를 거의 또는 전혀 함유하지 않기 때문에 고밀도 분획물로 칭해진다. 따라서, 나머지 분획물은 중합체에 대해 고유한 거의 모든 단쇄 분자화를 함유하는 분획물을 함유하는 분획물을 나타내기 때문에 단쇄 분자화 (SCB) 분획물로서 칭해진다. 또한, 이러한 분획물은 저밀도 분획물이다.

[0341] 분석용 온도 상승 용출 분별 분석 (US 4,798,081호에 기재된 바와 같고, 본원에서 "ATREF"로 약칭됨)에서, 분석될 조성물을 적합한 고온 용매 (예를 들어, 1,2,4-트리클로로벤젠)에 용해시키고, 온도를 서서히 감소시킴으로써 불활성 지지체 (예를 들어, 스테인레스 강 쇼트)를 함유하는 컬럼에서 결정화시켰다. 컬럼에는 적외선 검출기 및 시차 점도계 (DV) 검출기가 둘다 장착되었다. 이어서, 용출 용매 (1,2,4-트리클로로벤젠)의 온도를 서서히 상승시킴으로써 컬럼으로부터 결정화된 중합체 샘플을 용출시켜 ATREF-DV 크로마토그램 곡선을 생성하였다. ATREF-DV 방법에 대해서는 개시 내용이 본원에 참고로 인용된 WO 99/14271호에 더 상세하게 기재되어 있다. 또한, WO 99/14271호에는 다성분 중합체 블렌드 조성물에 적합한 분리 기술이 기재되어 있다. 또한, ATREF 곡선은, 용출 온도가 감소할수록 공단량체 함량이 증가한다는 점에 있어서, 공단량체 (예를 들어, 헥센)가 샘플을 통해 얼마나 고르게 분포되는 가를 지시하기 때문에, 종종 단쇄 분자화 분포 (SCBD)로 칭해진다. 굴절률 검출기는 단쇄 분포 정보를 제공하며, 시차 점도계 검출기는 점도 평균 분자량의 평가를 제공하였다. 절차에 관한 논의는 본원에 참고로 인용된 문헌 [L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990)]에서 알 수 있다.

## 팽윤성

[0342] 압출된 중합체 스트랜드가 230 mm의 소정의 거리를 이동하는데 필요한 시간을 측정하는 것으로 구성된 다우 랩스웰 방법 (Dow Lab Swell method)에 의해 수지 팽윤성을 측정하였다. 12 mm의 배럴을 갖고, 10 L/D 모세관다이가 장착된 괴트페르트 레오그래프 (Goettfert Rheograph) 2003을 측정에 사용하였다. 측정은 190°C에서, 각각  $300\text{ s}^{-1}$  및  $1,000\text{ s}^{-1}$ 의 2개의 고정된 전단 속도로 수행하였다. 수지가 더 팽윤될수록, 자유 스트랜드 말단은 더 느리게 이동하고, 230 mm를 커버하는데 더 오래 걸렸다. 팽윤성은  $t_{300}$  및  $t_{1000}$  (s) 값으로 보고되었다.

[0344] **레올로지**

[0345] 레올로지 측정을 위하여 샘플을 디스크로 압축 성형하였다. 디스크는, 샘플을 0.071" (1.8 mm) 두께 플라크로 압축함으로써 제조되었으며, 그 후 (25.4 mm) 디스크로 1개로 절단되었다. 압축 성형 과정은 다음과 같다: 365 °F (185°C), 100 psi (689 kPa)에서 5분 동안; 365°F (185°C), 1500 psi (10.3 MPa)에서 3분 동안; 27°F (15°C)/분으로 주위 온도 (약 23°C)로 냉각.

[0346] 수지 레올로지는 ARES I (어드밴스드 레오메트릭 익스팬션 시스템; Advanced Rheometric Expansion System) 레오미터 상에서 측정하였다. ARES는 변형 제어된 레오미터이다. 회전 작동기 (서보모터)를 샘플에 대한 변형 형태의 전단 변형에 적용하였다. 반응으로, 샘플은 토크를 생성하였으며, 이것은 변화기에 의해 측정되었다. 변형 및 토크를 사용하여 모듈러스 및 점도와 같은 동적 기계적 특성을 계산하였다. 평행판 설정을 사용하여 일정한 변형 (5%) 및 온도 (190°C)에서 다양한 주파수 (0.01 내지 500 s<sup>-1</sup>)의 함수로서 샘플의 점탄성 특성을 용융물로 측정하였다. 레오메트릭스 오르케스트레이터 소프트웨어 (Rheometrics Orchestrator software) (v. 6.5.8)를 사용하여 수지의 저장 모듈러스 ( $G'$ ), 손실 모듈러스 ( $G''$ ), 탄젠트 델타, 및 복합 점도 ( $\eta_{\alpha}$ )를 측정하였다.

[0347] 저 전단 레올로지 특성을 25 mm 평행판 고정물을 사용하여 응력 제어된 모드의 레오메트릭스 SR5000 상에서 측정하였다. 이러한 유형의 형상은 샘플 로딩 동안 단지 최소한의 압착 유동이 필요하여 잔류 응력을 감소시키기 때문에, 콘 및 판보다 바람직하다.

[0348] **굴곡 및 시컨트 모듈러스 특성**

[0349] ASTM D 790-99 방법 B에 따라 0.5 인치/분 (13 mm/분)의 테스트 속도로 5% 변형에서의 굴곡 모듈러스 및 1% 및 2% 변형에서의 시컨트 모듈러스를 측정함으로써 수지 강성도를 특성화하였다. 절차 C에 따라 약 190°C에서 5분의 초기 가열 과정 및 15°C/분의 냉각 속도를 이용하여 ASTM D-4703-00 부록 1에 따라 시험편을 압축 성형하였다. 시험편을 프레스에서 45°C로 냉각시키고, "접촉가능하게 냉각"될 때까지 계속 냉각시켰다.

[0350] **인장 특성**

[0351] 항복점 인장 강도 및 파단점 신장률을 ASTM D-638-03에 따라 측정하였다. 두 측정 모두 절차 C에 따라 약 190°C에서 5분의 초기 가열 과정 및 15°C/분의 냉각 속도를 이용하여 ASTM D 4703-00 부록 A-1에 따라 압축 성형된 경질 유형 IV 시험편에 대해 23°C에서 수행하였다. 시험편을 프레스에서 45°C로 냉각시키고, "접촉가능하게 냉각"될 때까지 계속 냉각시켰다.

[0352] **환경 응력 내균열성 (ESCR)**

[0353] 수지의 환경 응력 내균열성 (ESCR)을 ASTM-D 1693-01 방법 B에 따라 측정하였다. 절차 C에 따라 약 190°C에서 5분의 초기 가열 과정 및 15°C/분의 냉각 속도를 이용하여 ASTM D 4703-00 부록 A에 따라 시험편을 성형하였다. 시험편을 프레스에서 45°C로 냉각시키고, "접촉가능하게 냉각"될 때까지 계속 냉각시켰다.

[0354] 이 테스트에서, 수지의 균열에 의한 기계적 파괴성을 일정한 변형 조건 및 비누, 습윤제 등과 같은 균열 촉진제의 존재하에 측정하였다. 측정은 50°C에서 유지된 100 부피% 이게팔 CO-630 (판매자 론-포울렉 (Rhone-Poulec), 뉴저지주 소재) 수용액 중 노치된 시험편에 대해 수행하였다. 측정 당 10개의 시험편을 평가하였다. 수지의 ESCR 값을  $F_{50}$ , 즉 확률 그래프로부터의 50% 파괴 시간 계산치로서 기록하였다.

[0355] **충격 강도**

[0356] 200 인치-파운드 용량 진자를 갖는 티니우스 올센 이조드 매뉴얼 충격 (Tinius Olsen Izod Manual Impact) 장치를 사용하여 23°C 및 -40°C에서 ASTM D 256-03 방법 A에 따라 노치 압축 성형된 플라크에 대해 아이조드 충격 강도 (ft.lb/in)를 측정하였다.

[0357] 절차 C에 따라 약 190°C에서 5분의 초기 가열 과정 및 15°C/분의 냉각 속도를 이용하여 ASTM D 4703-00 부록 A에 따라 이조드 압축 성형된 플라크를 제조하였다. 시험편을 프레스에서 45°C로 냉각시키고, "접촉가능하게 냉각"될 때까지 계속 냉각시켰다.

[0358] **HDPE 충격 특성 조절**

[0359] 충격 조절된 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 블렌드를 제조하기 위해 사용된 성분들을 표 A에 열거하였다.

**표 A**

블렌드 성분

물질	설명	공급원	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	용융 지수 I <sub>2,16</sub> (dg/ 분 )	유동 지수 I <sub>2,16</sub> (dg/ 분 )
유니발* DMDA 6230	고 밀도 폴리에틸렌	디 다우 케미칼 컴파니(TDCC)로부터의 시판용 중합체	0.949	0.3	25
유니발* DMDH 6400	고 밀도 폴리에틸렌	디 다우 케미칼 컴파니(TDCC)로부터의 시판용 중합체	0.961	0.8	57
실시 예 A	충격 조절 멀티 블록 중합체	TDCC	0.930	0.5	--
실시 예 B	충격 조절 멀티 블록 중합체	TDCC	0.909	0.5	--
실시 예 C	충격 조절 중합체	TDCC	0.922	0.5	--
실시 예 D	충격 조절 중합체	TDCC	0.913	0.5	--
이르가노스 1010	중합체 안정화 첨가제	시바	--	--	--
이르가노스 168	중합체 안정화 첨가제	시바	--	--	--

[0360]

중합 조건

[0361] 본 발명 및 비교예의 샘플을 제조하기 위해 사용된 중합 공정 조건을 하기에 기재하였다.

[0363] 실시 예 A: 멀티블록 중합체 제조 조건

[0364] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)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 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 취하여 촉매 및 보조촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이를 유동을 마이크로-모션 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 스트립을 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 스트립을 열 교환기로 통과시켜 가열한 후, 탈휘발화시켰다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 웰렛화기를 사용하여 압출에 의해 중합체 생성물을 회수하였다. 공정 상세 사항 및 결과를 표 B에 기재하였다.

실시 예 B: 멀티블록 중합체 제조 조건

[0366] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 이소파르 (상표명) E), 5.96 lb/시간 (2.7 kg/시간)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 5.0 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. 이를 유동을 마이크로-모션 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 스트립을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 반응기에서 격렬히 교반하며 406 psig (2.8 MPa)에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 단열시

겼다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열하고, 직렬의 2개의 탈휘발화기를 통과시킨 후, 수 냉각시켰다. 공정 상세 사항 및 결과를 표 B에 기재하였다.

## 표 B

멀티블록 중합체 샘플 제조 조건

공정 조건	단위	멀티블록 중합체 실시예 A	멀티블록 중합체 실시예 B
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	kg/h (lb/h)	1.85 (4.08)	2.75
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	kg/h (lb/h)	0.43 (0.95)	1.65
Solv.	kg/h (lb/h)	15.87 (34.99)	23
H <sub>2</sub>	sccm	11.4	2
T	°C	135.1	125
촉매 A <sub>1</sub> <sup>2</sup> 농도	ppm	95.2	115.9
촉매 A <sub>1</sub> 유속	kg/h (lb/h)	0.075 (0.165)	0.245
촉매 B <sub>2</sub> <sup>3</sup> 농도	ppm	41.8	59.2
촉매 B <sub>2</sub> 유속	kg/h (lb/h)	0.145 (0.319)	0.21
DEZ 농도	ppm	4055	5000
DEZ 유속	kg/h (lb/h)	0.149 (0.328)	0.272
보조 촉매 농도	ppm	1215.5	1665.6
보조 촉매 유속	kg/h (lb/h)	0.112 (0.248)	0.16

[0367]

공정 조건	단위	멀티블록 중합체 실시예 A	멀티블록 중합체 실시예 B
중합체 중 Zn <sup>4</sup>	ppm	347.1	802.6
중합체 속도 <sup>5</sup>	kg/h (lb/h)	1.736 (3.827)	3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 전환율 <sup>6</sup>	%	90	90
고체	%	9.564	11.538
효율 <sup>7</sup>		132	73

[0368]

1. 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0369] 2. [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-피리딘-2-디일)메탄)]하프늄 디메틸

[0370] 3. 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 자르코늄 디메틸

[0371] 4. 질량 수지에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm

[0372] 5. 중합체 생성 속도

[0373] 6. 반응기 중 에틸렌 전환율 중량%

[0374] 7. 효율, kg (중합체)/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

[0375] 실시예 C 및 실시예 D를, 물론 분자량 및 밀도에 대해 조정된, USP 5,272,236호 및 USP 5,278,272호에 따라 제조하였다.

### 블렌드 제조

[0376] 다양한 농도의 2종의 성분을 용용 블렌딩 함으로써 일련의 고밀도 폴리에틸렌 a) DMDF 6230 + 충격 조절 중합체 (본 발명의 또는 비교예의 중합체) 블렌드 및 b) DMDH 6400 + 충격 조절 중합체 (본 발명의 또는 비교예의 중합체) 블렌드를 제조하였다 (표 C). 비교의 목적으로, 충격 조절된 HDPE 블렌드 샘플과 동일한 열 압출 이력을 HDPE 샘플에 수행하였다. 블렌드 중 비교예 중합체의 농도를 조절하여 본 발명의 HDPE 블렌드와 동일한 전체 블렌드 밀도를 생성하였다.

[0377] 블렌드 가공 전에, 밀봉된 백 중 2 성분의 물리적 혼합물에 분말화된 산화방지제 패키지를 첨가하였다. 패키지

는 200 ppm 이르가녹스 1010 및 400 ppm 이르가포스 168로 구성되었다. 물리적 중합체 블렌드를 텁블링시켜 수지 샘플 전체에 걸쳐 산화방지제를 분산시켰다. 각각의 물리적 블렌드를 질소로 퍼징하여 백으로부터의 임의의 잔류 산소의 제거를 보조하였다.

### 표 C

블렌드 조성

샘플	충격 조절 중합체	블렌드 중 DMDH 6400 농도	블렌드 중 충격 조절 중합체 농도	블렌드 밀도 계산치
단위	--	중량%	중량%	g/cm <sup>3</sup>
유니발 DMDA 6230 (HD1)	없음	100	0	--
본 발명의 블렌드 HD1A1 <sub>1</sub> 1	샘플 A	95	5	0.948
본 발명의 블렌드 HD1A2 <sub>1</sub> 1	샘플 A	90	10	0.9471
본 발명의 블렌드 HD1A3 <sub>1</sub> 1	샘플 A	80	20	0.9451
유니발 DMDH 6400H (HD2)	없음	100	0	--
본 발명의 블렌드 HD2A1 <sub>1</sub>	샘플 A	95	5	0.9594
본 발명의 블렌드 HD2A2 <sub>1</sub>	샘플 A	90	10	0.9578
비교예 블렌드 HD2C1c	샘플 C	90	10	0.9575
본 발명의 블렌드 HD2A3 <sub>1</sub>	샘플 A	80	20	0.9546
비교예 블렌드 HD2C2c	샘플 C	84	16	0.9546
비교예 블렌드 HD2C3c	샘플 C	78	22	0.9526
본 발명의 블렌드 HD2B1 <sub>1</sub>	샘플 B	88	12	0.9544
비교예 블렌드 HD2D1c	샘플 D	87	13	0.9545
본 발명의 블렌드 HD2B2 <sub>1</sub>	샘플 B	85	15	0.9528
비교예 블렌드 HD2D2c	샘플 D	83	17	0.9526

[0380]

[0381] 물리적 중합체 블렌드 + 첨가제 패키지 조합을 레이스트리츠 18 mm 쌍-나사 압출기 ( $L/D = 30$ ), 긴 피치의 분말 나사가 장착된 K-TRON K2VT20 쌍-나사 오거 공급기, 2개의 냉각수 순환조 켄치 탱크 및 베를린 (Berlyn) PELL-2 4 블레이드 스트랜드 초퍼가 제공된 하케 시스템 상에서 가공하였다. 물 순환기를 압출기의 공급목의 재킷에 부착하고 20°C로 설정하여 중합체가 용융되어 공급목을 가교시키는 것을 방지하였다. 압출기 온도 구역은 150, 180, 200, 215 및 215°C로 설정하였다. 압출기 다이는 215°C로 설정하였다. 압출 전에, 질소 라인에 공급된 뚜껑을 공급 호퍼의 상부에 배치하였다. 공급기 배출부에서 압출기 공급목 콘까지의 전이 영역을 중량 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 압출기를 예비가열하고, 보정하고, 시스템 전체에 걸쳐 유동하는 질소로 퍼징하여 산소를 제거하였다.

[0382] 물리적 중합체/산화방지제 블렌드를 적소에 질소 공급 뚜껑이 있는 압출기 공급 호퍼에 넣었다. 물리적 블렌드를 압출기로 공급하고, 용융 블렌드하고, 압출시켰다. 압출물을 2개의 켄치 탱크를 통해 통과시켜 용융물을 중합체 스트랜드로 고화시켰다. 상기 스트랜드를 공기 나이프를 통해 통과시켜 물을 제거한 후, 베를린 스트랜드 초퍼에 의해 펠렛으로 절단하였다. 배출 슈트로부터 표지된 백으로 펠렛을 수집하였다.

[0383] 블렌드 밀도를 하기 관계식을 사용하여 계산하였다:

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

[0384] [0385] 식 중,  $\rho_b$ 는 블렌드 밀도이고,  $w_1$ 은 블렌드 성분 1의 중량 분획이고,  $\rho_1$ 은 성분 1의 밀도이고,  $\rho_2$ 는 블렌드 성분 2의 밀도이다.

[0386] HDPE 블렌드 특성

[0387] 순수한 HDPE DMDH 6400 중합체 및 블렌드 샘플을 각종 분석 방법에 의해 특성화하였다.

[0388] HDPE DMDH 6400 및 DMDH 6400 + 본 발명의 충격 조절 멀티블록 중합체 실시예 A, 블렌드의 DSC 오버레이가 도 8에 도시되어 있다. 2종의 성분의 상용성을 나타내는 단일 DSC 피크가 관찰되었다. GPC에 의해 특성화된 분자량 분포가 도 9에 도시되어 있다. 용융 강도 비교는 도 10에 도시되어 있다.

[0389] 측정된 특성이 표 D에 열거되어 있다.

**표 D**

HDPE - 충격 조절 중합체 블렌드 물성

샘플	충격 조절 중합체	블렌드 중 충격 조절 중합체 농도	블렌드 밀도 계산치	밀도	용융 지수 $I_{2.16}$	유동 지수 $I_{21.6}$	용융 유동 비 $I_{21.6}/I_{2.16}$
		중량 %	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	dg/분	dg/분	
유니발 DMDA 6230 (HD1)	없음	0		0.9501	0.26	28.0	108
본 발명의 블렌드 HD1A1 <sub>t</sub>	샘플 A	5	0.948	0.9486	0.24	26.5	109
본 발명의 블렌드 HD1A2 <sub>t</sub>	샘플 A	10	0.9471	0.9474	0.26	25.2	96
본 발명의 블렌드 HD1A3 <sub>t</sub>	샘플 A	20	0.9451	0.9449	0.30	20.0	67
유니발 DMDH 6400H	없음	0	--	0.9617	0.88	67.9	77
본 발명의 블렌드 HD2A1 <sub>t</sub>	샘플 A	5	0.9594	0.9597	0.83	97.1	117
본 발명의 블렌드 HD2A2 <sub>t</sub>	샘플 A	10	0.9578	0.9582	0.77	50.8	66
비교예의 블렌드 HD2C1 <sub>c</sub>	샘플 C	10	0.9575	0.9579	0.78	49.5	63
본 발명의 블렌드 HD2A3 <sub>t</sub>	샘플 A	20	0.9546	0.9545	0.71	37.9	53
비교예의 블렌드 HD2C2 <sub>c</sub>	샘플 C	16	0.9546	0.9536	0.71	40.8	57
비교예의 블렌드 HD2C2 <sub>c</sub>	샘플 C	22	0.9526	0.9521	0.73	35.7	49
본 발명의 블렌드 HD2B1 <sub>t</sub>	샘플 B	12	0.9544	0.9555	0.79	48.5	61
비교예의 블렌드 HD2D1 <sub>c</sub>	샘플 D	13	0.9545	0.9546	0.74	43.8	59
본 발명의 블렌드 HD2B2 <sub>t</sub>	샘플 B	15	0.9528	0.9536	0.73	45	62
비교예의 블렌드 HD2D2 <sub>c</sub>	샘플 D	17	0.9526	0.9518	0.69	40	58

[0390]

[0391] 본 발명 및 비교예 샘플의 DSC 비교가 도 11에 도시되어 있고, ATREF 비교가 도 12에 도시되어 있다.

[0392]

본 발명 및 비교예 블렌드의 기계적 (강성도-강인성) 특성이 표 E에 열거되어 있다.

표 E

HDPE - 충격 조절 종합체 블렌드 기계적 특성											
샘플	충격 조절 종합체	블렌드 중 종합체 조절 충격 조절 농도	밀도	평균 2% 시린트 모듈러스	평균 굽곡 모듈러스	인장 흡복 용력	인장 신장률	파단시 25°C 충격	파단시 25°C 아이조드 (%)	-20°C 아이조드 (%)	
		중량%	g/cm <sup>3</sup>	kpsi(GPa)	kpsi(GPa)	kgf/mm <sup>2</sup>	%	ft/lb/in (N/mm)	ft/lb/in (N/mm)	FSCR 100% 이케팔, 50°C, F50 시간	
유니발 DMDA			0	0.9501	122.8 (0.846)	185.2 (1.276)		2.53 (35)	1.62 (87)	111	
HD230 (HD1)	유니발 블렌드	없음	5	0.9486	123.9 (0.854)	182.7 (1.260)		3.18 (169)	1.97 (105)	207	
HD1A1	본 발명의 블렌드	샘플 A	10	0.9474	118.7 (0.818)	173.7 (1.120)		3.89 (208)	2.28 (121)	368	
HD1A1	본 발명의 블렌드	샘플 A	20	0.9449	112.4 (0.775)	162.4 (1.120)		7.37 (393)	2.86 (153)	> 800	
HD1A3_1	본 발명의 블렌드	샘플 A	0	0.9617	178.3 (1.229)	244.1 (1.683)	--	2.23 (119)	2.19 (117)	17	
DMDH 6400H	유니발 *	없음	5	0.9597	168.4 (1.161)	245.7 (1.694)	--	3.36 (179)	2.49 (133)	24	
HD2A1	본 발명의 블렌드	샘플 A	10	0.9582	163.2 (1.125)	245.1 (1.690)	--	5.17 (276)	2.77 (148)	31	
HD2A2	비교대비 블렌드 HD2C1c	샘플 C	10	0.9579	158.0 (1.089)	241.3 (1.663)	--	4.15 (222)	2.69 (144)	27	
HD2B1	본 발명의 블렌드	샘플 A	20	0.9545	150.4 (1.087)	233.5 (1.610)	4.01 (0.028)	1098	11.8 (631)	5.31 (284)	38
HD2A3_1	본 발명의 블렌드	샘플 C	16	0.9536	154.6 (1.060)	233.6 (1.610)	3.82 (0.026)	837	5.41 (289)	3.07 (164)	51
HD2C2_c	비교대비 블렌드 HD2C2c	샘플 C	22	0.9521	139.1 (0.939)	206.3 (1.422)	--	6.72 (359)	3.44 (184)	107	
HD2C3_c	비교대비 블렌드 HD2C3c	샘플 C	12	0.9555	153.4 (1.057)	234.9 (1.620)	--	10.87 (581)	2.96 (158)	26	
HD2B1	비교대비 블렌드	샘플 D	13	0.9546	150.2 (1.055)	228.7 (1.576)	--	10.46 (559)	3.89 (208)	52	
HD2D1_c	본 발명의 블렌드	샘플 B	15	0.9536	146.4 (1.010)	221.4 (1.527)	3.63 (0.025)	883	13 (694)	4.18 (223)	29
HD2B2_c	비교대비 블렌드	샘플 D	17	0.9518	145.8 (1.005)	216.8 (1.495)	3.62 (0.025)	831	12.1 (646)	4.41 (236)	123
HD2D2_c	비교대비 블렌드	샘플 D									

[0393]

[0394]

블렌드 충격 및 환경 응력 내구열 특성의 점진적 개선에 의해 HD2 블렌드류 중 본 발명의 멀티블록 종합체, 실시예 A의 농도를 0 중량%에서 10 중량%로 증가시켰다 (표 E). 밀도 및 굽곡 모듈러스에 의해 특성화된 블렌드 강성도는 기본적으로 변하지 않았다. 그러나, 실시예 A 종합체 농도를 20%로 증가시키자, 블렌드 (본 발명의 블렌드 HD2A3<sub>1</sub>)의 실온 및 저온 아이조드 충격 성능이 상당히 개선된 것으로 관찰되었다 (표 E). (DMDH 6400 HD2 + 실시예 A) 블렌드의 성능을 (DNDH 6400 HD2 + 실시예 C) 종합체 블렌드의 성능과 비교하였다. 변수를 최소화하기 위하여, 유사한 전체 밀도 및 용융 지수의 블렌드 사이를 비교하였다. DMDH 6400 HD2 + 실시예 A 블렌드는 DMDH 6400 HD2 + 실시예 C 블렌드와 비교하여 강성도와 충격 특성 사이에 우수한 균형을 나타내었다. 또한, 인장 특성이 우수하였다 (표 E). 또한, 본 발명의 제2 블렌드류, (DMDH 6400 HD2 + 실시예 B) 블렌드는 굽곡 모듈러스와 내충격성 사이에 우수한 균형을 나타내었다 (표 E). 이 경우, 성능은 비교예 블렌드의 성능과 유사하였다.

[0395]

TPO 충격 특성 조절

[0396]

배합 샘플의 제조에 사용된 원료가 하기 표 F에 기재되어 있다. ICP 충격 공중합체 폴리프로필렌 샘플을 제외하고는 제공된 상태로 재료를 사용하였다. 이 샘플은 사용전에 분쇄하였다.

**F**

[0397]

원료		
재료	설명	공급원
ICP	충격 공중합체 폴리프로필렌 (35 MFR, 17% EPR)	더 다우 케미칼 컴파니로부터의 시판용 중합체
샘플 E	충격 조절 멀티블록 에틸렌-옥텐 공중합체	더 다우 케미칼 컴파니
샘플 F	충격 조절 멀티블록 에틸렌-부텐 공중합체	더 다우 케미칼 컴파니
아피니티 (등록상표) EG* 8150 (샘플 G)	충격 조절 멀티블록 에틸렌-옥텐 공중합체 (0.868 밀도/ 0.5 MI)	더 다우 케미칼 컴파니로부터의 시판용 중합체
제트필 700C 활석	압축된 활석 (중앙값 입경 1.5 $\mu\text{m}$ )	루제낙
이르가녹스 B225	이르가녹스 1010 + 이르가포스 168 (50:50 비)	시바
칼슘 스테아레이트	이형제 (NF 등급)	위트코

[0398]

중합 조건

[0399]

하기 기재된 방법을 이용하여 멀티블록 옥텐 공중합체 샘플 E를 제조하였다.

[0400]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)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 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 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 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.

[0401]

하기 기재된 방법을 이용하여 멀티블록 부텐 공중합체 샘플 F를 제조하였다.

[0402]

내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 5.96 lb/시간 (2.7 kg/시간)의 에틸렌, 1-부텐 및 수소 (사용된 경우)를 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 5.0 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 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 406 psig (2.8 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 가열하고, 직렬의 2개

의 탈휘발화기를 통과시킨 후, 수 냉각시켰다.

[0403] 배합 조건

[0404] 나사 디자인 ZSK30-0097을 갖는 30-mm W&P 동시 회전 쌍-나사 압출기를 사용하여 모든 샘플을 배합하였다. 압출 동안 진공을 사용하였다 (Hg 18-20 인치). 텀블 블렌딩된 샘플을 압출기의 공급목에 공급하였다. 배합 조건은 표 G에 기재하였다. 약 80% 토크를 유지시키는 속도로 샘플을 공급하는 것이 바람직하였다. 또한, 압출기 조건을 조정하여 스트랜드 강하를 제거하였다.

## 표 G

배합 조건

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

[0405]

[0406] 90톤 토요 성형 기계 (Toyo Molding Machine)에서 샘플을 사출 성형하였다.

[0407] 금형: 1개의 공동 바-배출 ASTM 1/8" T-바 및 1개의 공동 바-배출 ASTM 4" x 1/8" 디스크

[0408] 성형 조건:

[0409] 배럴 온도: 400°F

[0410] 금형 온도: 140°F

[0411] 충전 시간: 1.6초

[0412] 패킹 압력: 700 psi

[0413] 유지 시간: 25초

[0414] 냉각 시간: 25초

[0415] 테스트 방법:

[0416] 이조드 - ASTM D256

[0417] 굴곡 특성 - ASTM D790, 2 mm/분

[0418] 인장 특성 - ASTM D638, 50 mm/분

[0419] 샘플 특성

[0420] 본 발명의 블렌드 샘플 ICP-E<sub>I</sub> 및 ICP-F<sub>I</sub>, 및 비교예 샘플 ICP-G<sub>C</sub>의 노치 아이조드 충격 강도-온도 의존성을 표 H에 기재하고, 도 13에 플롯팅하였다.

## 표 H

노치 이조드 충격 시험 결과

성분	ICP	샘플 G	샘플 E	샘플 F	활석 제트필 700C	노치 아이조드 충격 시험 결과 (ft-lb/in)				
샘플 #						ASTM RT 노치 아이조드	ASTM 14°F 노치 아이조드	ASTM 0°F 노치 아이조드	ASTM -20°F 노치 아이조드	ASTM -20°F 노치 아이조드
제시형										
ICP-G <sub>c</sub> 비교예의 블렌드	63	27	--	--	10	13.84	13.35	10.1	1.753	1.539
ICP-E <sub>t</sub> 본 발명의 블렌드	63	--	27	--	10	13.83	13.78	12	10.288	9.447
ICP-F <sub>t</sub> 본 발명의 블렌드	63	--	--	27	10	12.25	11.91	9.5	6.735	7.561

[0421]

[0422] 본 발명의 실시예는 비교예보다 높은 저온 강인성을 나타내었다.

[0423] 물질의 연성은 종종 물질이 특정 온도 미만에서 취화로 과고되는 특정 온도로 정의되는 취화-연성 전이 온도에 관하여 측정되었다. 이러한 비교를 위하여, 연성-취화 전이 온도를 노치 아이조드 충격 강도가 약 6 ft-lb/in에 도달하는 온도로 정의하였다. 도 13은 본 발명의 실시예 (ICP-F<sub>t</sub>에 대해 -20°F; ICP-E<sub>t</sub>에 대해 -30°F)가 비교예 (ICP-G<sub>c</sub>에 대해 -10°F)보다 낮은 연성-취화 전이 온도를 나타낸다는 것을 예시한다. 3개의 모든 실시예의 모듈러스가 유사할 경우, 더 적은 양의 본 발명의 조절제가 제제에 첨가되어 그의 모듈러스 또는 강성도를 증가시킬 수 있다. 생성된 블렌드는 여전히 비교예와 유사한 저온 강인성을 갖는다. 이러한 데이터는 본 발명의 중합체로 조절된 블렌드가 비교예의 조절제로 조절된 블렌드보다 우수한 강성도-강인성 균형을 가질 것이라는 것을 의미한다.

[0424] OBC77 및 REOC를 사용한 추가의 블렌드

[0425] 다음의 중합체를 다양한 블렌드 조성물에 사용하였다.

[0426] 본 발명의 실시예 OBC77은 77 중량%의 복합물 1-옥텐 함량, 0.854 g/cc의 복합물 밀도, 105°C의 DSC 피크 용점, 6.8 중량%의 DSC 측정시 기준이 되는 경질 세그먼트 농도, 73°C의 ATREF 결정화 온도, 0.915 g/cc의 경질 세그먼트 밀도, 0.851 g/cc의 연질 세그먼트 밀도, 188,254 돌턴의 수 평균 분자량, 329,600 돌턴의 중량 평균 분자량, 190°C, 2.16 Kg에서 1.0 dg/분의 용융 지수 및 190°C, 10 Kg에서 37.0 dg/분의 용융 지수를 갖는 에틸렌/1-옥텐 올레핀 블록 공중합체 (OBC)이었다.

[0427] 비교예 REOC는 0.87 g/cc의 밀도, 38 중량%의 1-옥텐 함량, 59.7°C의 피크 용점, 59,000 돌턴의 수 평균 분자량, 121,300 돌턴의 중량 평균 분자량, 190°C, 2.16 Kg에서 1.0 dg/분의 용융 지수 및 190°C, 10 Kg에서 7.5 dg/분의 용융 지수를 갖는 랜덤 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (REOC)이었다. 제품은 상표명 엔게이지 (ENGAGE; 등록 상표) 8100하에 더 다우 케미칼 컴파니로부터 시판되었다.

[0428] 상기 중합체를 230°C, 2.16 Kg에서 2.0 dg/분의 용융 유동 지수 및 0.9 g/cc의 밀도를 갖는 폴리프로필렌 단독 중합체 (PPH)와 혼합하였다. 제품은 상표명 다우 폴리프로필렌 H110-02N하에 시판되고 있다. 모든 블렌드에 대하여, 열 안정성을 위해, 폐놀 수지/포스파이트 산화방지제의 1:1 블렌드 (상표명 이르가녹스 B215하에 입수 가능함)를 전체 중합체 100부 당 0.2부 첨가하였다. 이 첨가제는 표 I에 A0로 나타내었다.

[0429] 다음의 혼합 절차를 사용하였다. 롤러 블레이드로 고정된 69cc 용량 하케 배치 혼합 볼을 모든 구역에 대해 200°C로 가열하였다. 혼합 볼 회전자 속도를 30 rpm으로 설정하고, PPH로 충전하고, 1분 동안 유동시킨 후, AO로 충전하고, 추가의 2분 동안 유동시켰다. 이어서, 혼합 볼을 본 발명의 실시예 OBC77, 비교예 REOC, 또는 본 발명의 실시예 OBC77과 비교예 REOC의 1:1 블렌드로 충전하였다. 엘라스토머의 첨가 후, 혼합 볼 회전자 속도를 60 rpm으로 증가시키고, 추가의 3분 동안 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 혼합 볼로부터 제거하고, 금속 압반 사이에 개재된 마일러 시트사이에서 압착시키고, 15°C에서의 냉각시키도록 설정된 카르버 압축 성형 기계에서 20 kpsi의 압력으로 압축시켰다. 이어서, 냉각된 혼합물을 190°C, 2 kpsi 압력으로 3분 동안, 190°C, 20

kpsi 압력으로 3분 동안 압축 성형 후, 15°C, 20 kpsi에서 3분 동안 냉각시켜 2 인치 X 2 인치 X 0.06 인치의 플라크로 압축 성형하였다. 상기 기재된 절차하에 제조된 혼합물을 하기 표에 기재하였다.

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

[0430]

[0431] 단편이 코어에 수집될 수 있도록 압축 성형된 플라크를 트리밍하였다. 트리밍된 플라크를, 엘라스토머 상의 오염을 방지하기 위하여 -60°C에서 블록으로부터 단편을 제거함으로써 염색 (staining) 전에 극저온 연마하였다. 극저온 연마된 블록을 실온에서 3시간 동안 2% 사산화루테늄 수용액의 증기 상으로 염색시켰다. 염화루테늄 (III) 수화물 ( $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) 0.2 g을 나사형 뚜껑을 갖는 유리병으로 칭량하고, 5.25% 수성 차아염소산나트륨 10 mL를 병에 첨가함으로써, 염색 용액을 제조하였다. 양면 테이프를 갖는 유리 슬라이드를 사용하여 샘플을 유리병에 넣었다. 슬라이드를 병에 넣어 블록이 염색 용액 약 1 인치 위에서 부유하게 하였다. 주위 온도에서 레이카 (Leica) EM UC6 마이크로톰 상 다이아몬드 나이프를 사용하여 두께 약 100 nm의 단편을 수집하고, 관찰을 위해 400 메쉬 순수 TEM 격자 상에 놓았다.

[0432]

[0432] 밝은 영역 상을 100 kV 가속 전압에서 작동되는 JEOL JEM 1230 상에서 수집하고, 가탄 (Gatan) 791 및 가탄 794 디지털 카메라를 사용하여 수집하였다. 상은 아도베 포토샵 (Adobe Photoshop) 7.0을 사용하여 후 처리하였다.

[0433]

[0433] 도 14, 15 및 16은 각각 상기 혼합물 1, 2 및 혼합물 3의 투과 전자 현미경 사진이다. 어두운 영역은  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  염색된 에틸렌/1-옥텐 중합체이다. 보여지는 바와 같이, 본 발명의 실시예 OBC77을 함유하는 영역은 비교 예 REOC보다 훨씬 작았다. 본 발명의 실시예 OBC77의 영역 크기는 0.1 미만 내지 2  $\mu\text{m}$  범위인 반면, 비교 예 REOC의 영역 크기는 약 0.2 내지 5  $\mu\text{m}$  초과이었다. 혼합물 3은 본 발명의 실시예 OBC77과 비교 예 REOC의 1:1 블렌드를 함유하였다. 혼합물 3의 영역 크기가 혼합물 2의 영역보다 훨씬 작으며, 이것은 본 발명의 실시예 OBC77이 비교 예 REOC의 PPH와의 상용성을 개선시켰다는 것을 의미함을 주의한다.

[0434]

[0434] 혼합물 1, 2 및 3의 상 분석을 5kX TEM 상에 대해 레이카 퀸 프로 (Leica Qwin Pro) V2.4 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 상 분석을 위해 선택된 확대율은 분석될 입자의 수 및 크기에 따라 달랐다. 2 성분 상의 생성을 위하여, TEM 사진으로부터 엘라스토머 입자의 수동 트레이싱을 흑색 샤크피 (Sharpie) 마커를 사용하여 수행하였다. 트레이싱된 TEM 상을 휴렛 팩커드 스캔 제트 (Hewlett Packard Scan Jet) 4c를 사용하여 스캐닝하여 디지털 상을 생성하였다. 디지털 상을 레이카 퀸 프로 V2.4 프로그램에 도입하고, 관심 특징부를 포함하도록 계조 (gray-level) 한계값을 설정하여 2 성분 상으로 전환시켰다.

[0435]

[0435] 2 성분 상이 생성되면, 다른 가공 도구를 사용하여 상을 교정한 후, 상 분석하였다. 이러한 특징부 중 일부는 모서리 특징부의 제거, 특징부의 수용 또는 배제 및 분리될 필요가 있는 특징부의 수동 절단을 포함하였다. 상 중 입자가 측정되면, 치수 데이터를 고무 입자를 위한 빈 (bin) 범위를 생성하는데 사용되는 스프레드시트로 보냈다. 치수 데이터를 적절한 빈 범위에 넣고, 입자 길이 (최대 입자 길이) 대 빈도%의 히스토그램을 생성하였다. 기록된 파라미터는 최소, 최대 평균 입도 및 표준 편차였다. 하기 표는 혼합물 영역 크기의 상 분석의 결과를 나타낸다.

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

[0436]

[0437] 결과로부터 혼합물 1 및 2 둘다가 상당히 낮은 평균 엘라스토머 영역 크기 및 좁은 영역 크기 분포를 나타냄을 명백히 알 수 있다. 본 발명의 실시예 1로부터의 이로운 계면 효과는 혼합물 3 중 비교 예 A와의 1:1 블렌드로서 명백히 알 수 있다. 생성된 영역 평균 입도 및 범위는 엘라스토머 성분으로서 본 발명의 실시예 1만을 함유하는 혼합물 1과 거의 동일하다.

[0438] 본 발명의 실시예 OBC77의 제조 방법

[0439] 상기한 혼합물에 사용된 OBC77의 제조 방법은 다음과 같다: 실험을 위해 단일 1 갤런 오토클레이브 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR)를 사용하였다. 반응기에서 저부로 들어가서 상부로 나오는 공정 흐름으로 약 540 psig에서 액체 충전을 수행하였다. 반응기를 오일 재킷하여 반응열의 일부를 제거하도록 보조하였다. 용매/에틸렌 첨가 라인 상 2개의 열 교환기에 의해 일차 온도 제어를 수행하였다. 제어된 공급 속도로 이소파르 (등록상표) E, 수소, 에틸렌 및 1-옥텐을 반응기로 공급하였다.

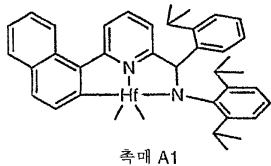
[0440] 촉매 성분을 공기-무함유 글로브 박스에서 희석시켰다. 2종의 촉매를 상이한 보유 탱크로부터 목적하는 비율로 개별적으로 공급하였다. 촉매 공급 라인이 막히는 것을 방지하기 위하여, 촉매 및 보조촉매 라인을 분리시키고, 반응기로 별도로 공급하였다. 보조촉매를 디에틸아연 사슬 이동제와 혼합한 후, 반응기로 도입하였다.

[0441] 몇시간 동안 생성물 샘플이 용융 지수 또는 밀도에 실질적인 변화를 나타내지 않은 후에, 안정한 반응기 조건하에 주요 생성물을 수집하였다. 생성물을 이르가녹스 (등록상표) 1010, 이르가녹스 (등록상표) 1076 및 이르가포스 (등록상표) 176의 혼합물로 안정화시켰다.

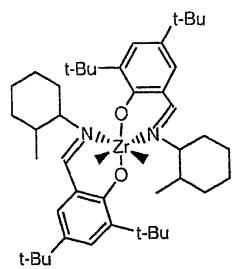
밀도	t <sub>2</sub>	t <sub>10/12</sub>	온도 (°C)	C2 유속 (kg/시간)	C8 유속 (kg/시간)	H2 유속 (scm)
0.8540	1.05	37.90	120.0	0.600	5.374	0.9
C2 전환율 (%)	C8 전환율 (%)	% 고체	증합체 생성 속도 (kg/시간)	촉매 효율 (kg 증합체/ g 총 금속)	A1 촉매 유속 (kg/시간)	A1 촉매 농도 (ppm)
89.9	20.263	10.0	1.63	287	0.043	88.099
A2 촉매 유속 (kg/시간)	A2 촉매 농도 (ppm)	물 % A2	RIBS-2 유속 (kg/시간)	RIBS-2 농도 (ppm)	DEZ 유속 (kg/시간)	DEZ 농도 (ppm Zn)
0.196	9.819	50.039	0.063	1417	0.159	348

## [0442]

[0443] 촉매 A1 및 A2의 구조는 이하에 도시되어 있다:



## [0444]



## [0445]

[0446] 말레산 무수물 개질된 중합체의 실시예

[0447] 먼저, 각각이 본원에 참고로 인용된, 2004년 3월 17일에 출원된 미국 가특허 출원 제60/553,906호에 대해 우선권을 주장하는 2005년 3월 17일에 출원된 PCT 출원 제PCT/US2005/008917호에 기재된 바와 같이 에틸렌-옥тен 멀티블록 혼성중합체 기재 중합체를 제조하였다. 비교예의 기재 중합체는 더 다우 케미칼 컴파니에 의해 상표명 아피니티 (등록상표)하에 시판되는 것과 같은 기하 구속 촉매를 사용하여 제조된 랜덤 에틸렌-옥тен 공중합체이었다.

기재 종합체	밀도 (g/cc)	용-용 지수 ( $I_2$ ) g/10 분	공-종합체 유형	블록 유형
아피니티® KC8852	0.875	3.0 g/10	랜덤	NA
아피니티® EG8200	0.87	5.0 g/10	랜덤	NA
멀티블록 R21	0.877	4.7	블록	장쇄
멀티블록 R22	0.877	4.6	블록	단쇄

NA = 이 용 가능하지 않음

용-용 지수 ( $I_2$ ): 190°C/2.16 kg

[0448]

[0449] 멀티블록 R21 및 멀티블록 R22 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0450] 컴퓨터 조절된 잘 혼합된 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 인코포레이티드로부터 입수가능한 이소파르 (상표명) E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 배합하여 102 L 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 psig 압력에서 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 평평하였다. 공정 조건을 하기 표에 요약하였다.

멀티블록 R21 및 멀티블록 R22에 대한 공정 조건

	멀티블록 R21	멀티블록 R22
$C_2H_4$ (lb/시간)*	55.53	54.83
$C_8H_{16}$ (lb/시간)	30.97	30.58
용-매 (lb/시간)	324.37	326.33
$H_2$ (sccm <sup>1</sup> )	550	60
T (°C)	120	120
촉매 A1 <sup>2</sup> (ppm)	600	600
촉매 A1 유속 (lb/시간)	0.216	0.217
촉매 B2 <sup>3</sup> (ppm)	200	200
촉매 B2 유속 (lb/시간)	0.609	0.632
DEZ 농도 중량%	3.0	3.0
DEZ 유속 (lb/시간)	0.69	1.39
보조 촉매 1농도 (ppm)	4500	4500
보조 촉매 1유속 (lb/시간)	0.61	0.66
보조 촉매 2농도 (ppm)	525	525
보조 촉매 2유속 (lb/시간)	0.33	0.66
중합체 중 [DEZ] <sup>4</sup> (ppm)	246	491
중합 속도 <sup>5</sup> (lb/시간)	84.13	82.56
전환률 <sup>6</sup> (중량%)	88.9	88.1
중합체 (중량%)	17.16	17.07
효율 <sup>7</sup>	293	280

[0451]

[0452] \* 1 lb/시간 = 0.45 kg/시간

[0453] <sup>1.</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0454] <sup>2.</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-아이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-페리딘-2-디일)메탄]하프늄 디메틸

- [0455] 3. 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디벤질
- [0456] 4. 질량 수지에 의해 계산된 최종 생성물 중 ppm
- [0457] 5. 중합체 생성 속도
- [0458] 6. 반응기 중 에틸렌 전환율 중량%
- [0459] 7. 효율, kg (중합체)/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

[0460] 용융 전성 (maleation) - 쌍-나사 압출기에서 MAH의 올레핀 혼성중합체로의 그래프팅

[0461] 쌍-나사 압출기를 사용하여 연속식 반응성 압출 공정으로 MAH-그래프팅된 수지를 제조하였다. 이 공정에 사용된 수지는 상기 기재된 바와 같은 아피니티 (등록상표) KC8852, 아피니티 (등록상표) EG8200, 멀티블록 R21 및 멀티블록 R22이었다. 장치는 길이-대-직경 비가 35.67인 30-mm ZSK-30 압출기이었다. 압출기에서 온도 설정 점은 235°C였다. 나사 회전 속도는 300 RPM이었다. 수지 펠렛을 10 lb/시간의 속도로 압출기에 공급하였다. 과산화물 개시제는 2,5-비스(t-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산이었다. 과산화물 약 1.24 중량%, MAH 49.38 중량% 및 메틸 에틸 케톤 49.38 중량%를 함유하는 용액을 약 6.17 g/분의 속도로 압출기에 공급하였다. 이러한 첨가 속도는 수지의 중량을 기준으로 MAH 4 중량% 및 과산화물 1000 ppm의 첨가에相當하였다. 진공구를 압출기의 말단에 설치하여 메틸 에틸 케톤 및 과량의 비그래프팅된 MAH를 제거하였다. 그래프팅된 수지를 압출기로부터 배출시키고, 펠렛화하고, 수집하였다.

[0462] 각각의 그래프팅된 수지 약 2.5 g을 비등 크실렌 100 ml에 용해시킨 후, 용액을 아세톤 5 부피에 부어 침전시켰다. 고체를 수집하고, 건조시키고, 적정하여 그래프팅된 MAH의 농도를 측정하였다. E0870 수지는 그래프팅된 MAH 1.85 중량%를 함유하였다. E0875 수지는 그래프팅된 MAH 1.85 중량%를 함유하였다. 멀티블록 R21 수지는 그래프팅된 MAH 1.80 중량%를 함유하였다. 멀티블록 R22 수지는 MAH 1.49 중량%를 함유하였다. 그래프팅된 수지를 하기 논의되는 바와 같이 폴리아미드 수지와 블렌드하였다.

[0463] MAH-그래프팅된 수지/폴리아미드 블렌드

[0464] MAH-그래프팅된 수지

[0465] MAH-그래프팅된 수지에 대한 용융 지수 데이터를 하기에 기재하였다.

GPC 및 용융 지수 데이터

수지	중량% 그래프팅된 MAH	I <sub>2</sub> g/10 분
1. MAH-g-아피니티® EG8200*	1.85	0.0912
2. MAH-g-아피니티® KC8852*	1.85	0.049
3. MAH-g-멀티블록 R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-멀티블록 R21	1.80	0.1482

\* 비교에 수지

I<sub>2</sub>: 190C/2.16 kg

[0466]

[0467] 블렌드: 대표적인 과정

[0468] 밀레산 무수물 그래프팅된 수지 (MAH-g-E0870, MAH-g-875, MAH-g-멀티블록 R22 또는 MAH-g-멀티블록 R21) 약 454 g과 폴리아미드 (울트라미드 (등록상표) B-3, 바스프 (BASF)로부터 입수가능) 1816 g을 2724 g/시간의 순간 속도로 25 mm 하게 쌍 나사 압출기로 공급함으로써 펠렛 블렌딩하였다. 압출기 온도 프로파일은 일정한 250°C였다. 이어서 수집된 샘플을 사출 성형하여 이조드 및 굽기 모듈러스 테스트를 위한 ASTM 테스트 바를 생성하였다. 기계적 테스트 데이터를 하기 표에 요약하였다.

## 기계적 테이터

수지	평균 굴곡 강도 psi	평균 굴곡 모듈러스 ksi	1%에서 평균 시컨트 모듈러스 ksi	B-3833에서 평균 아이조드 -RT ft-lbs/in	평균 아이조드 J/m	성형된 플라크의 색
1. MAH-g-, 아피니티 ® EG8200	5873	267	266	7.391	394.6	황갈색
2. MAH-g- 아피니티 ® KC8852	5799	265	265	10.08	537.9	황갈색
3. MAH-g-멀티블록 R22	5864	264	264	8.624	460.4	황갈색
4. MAH-g-멀티블록 R21	5463	246	246	7.346	392.2	황갈색

[0469]

[0470] 저 점도 멀티블록 수지는 고 점도 비교에 수지와 비교하여, 필적할만한 또는 더 우수한 기계적 특성을 가졌다.

[0471] 수지를 사출 성형된 플라크로 만들고, 충격 특성에 대해 테스트하였다. 결과를 하기 표에 나타내었다.

수지	평균 굴곡 모듈러스 (ksi)	충격 시험기 (30°C)	충격 시험기 (실온)	평균 아이조드 충격 (J/m)
1. MAH-g-, 아피니티 ® EG8200	표준 편차 6을 갖는 267	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g- 아피니티 ® KC8852	표준 편차 4를 갖는 265	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-멀티블록 R22	표준 편차 10을 갖는 264	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-멀티블록 R21	표준 편차 9를 갖는 246	63.92	66.25	392.2

[0472]

[0473] 주의: 본 발명의 중합체 (실행 번호 3 및 4)는 비교에 샘플 (실행 번호 1 및 2)에 비해 저온에서 상당히 높은 내충격성을 가졌다. 샘플 번호 3은 높은 모듈러스와 높은 충격성 사이에 우수한 균형을 가졌다. 이러한 개선된 충격성을 실온 및 저온 모두에서 증명되었다. 시험편은 사출 성형된 플라크였고, 테스트는 ASTM D 3763 (사출 성형 과트)에 약술된 바와 같은 절차를 사용하여 수행하였다. 굴곡 모듈러스를 ASTM D-790에 따라 수행하고, 아이조드 충격을 D-256에 따라 수행하였다.

[0474] 본 발명을 제한된 수의 실시양태에 대해 기재하였으나, 일 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. 끝으로, 본원에 개시된 임의의 수치는, 그 수치를 기재하는 데 있어 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 평균 근사치로 해석되어야 한다. 첨부된 청구의 범위는 본 발명의 범위내에 포함되는 모든 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

## 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 종래 랜덤 공중합체 (원으로 나타냄) 및 지글러-나타 공중합체 (삼각형으로 나타냄)와 비교하여 본 발명의 중합체 (다이아몬드로 나타냄)의 용점/밀도 관계를 나타낸다.

[0010] 도 2는 다양한 중합체의 DSC 용융 엔탈피의 함수로서 텔타 DSC-CRYSTAF의 플롯을 나타낸다. 다이아몬드는 랜덤 에틸렌/옥тен 공중합체를 나타내고; 사각형은 중합체 실시예 1 내지 4를 나타내고; 삼각형은 중합체 실시예 5 내지 9를 나타내며; 원은 중합체 실시예 10 내지 19를 나타낸다. 기호 "X"는 중합체 실시예 A\* 내지 F\*를 나타낸다.

[0011] 도 3은 본 발명의 혼성중합체 (사각형 및 원으로 나타냄) 및 종래 공중합체 (다양한 다우 아피니티 (Dow AFFINITY; 등록상표) 중합체이며, 삼각형으로 나타냄)로부터 제조된 비배향된 필름의 탄성 회복에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 사각형은 본 발명의 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내고; 원은 본 발명의 에틸렌/옥тен 공중합체를 나타낸다.

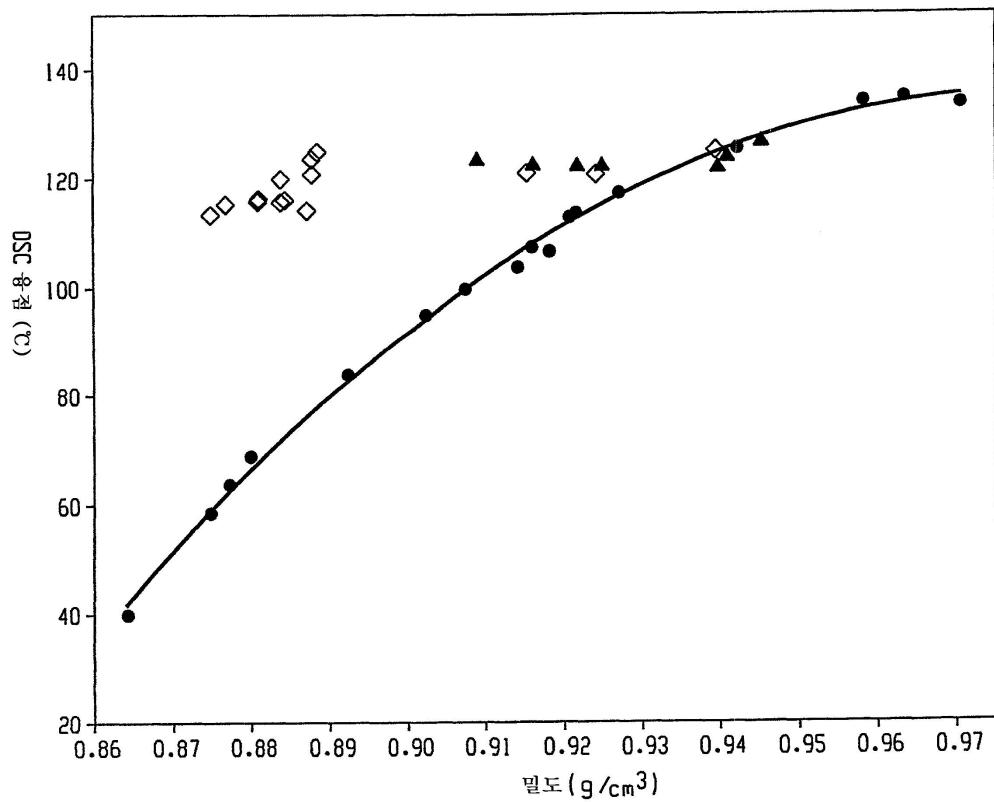
[0012] 도 4는 TREF 분별된 에틸렌/1-옥тен 공중합체 분획물의 옥тен 함량 대 실시예 5의 중합체 (원으로 나타냄) 및 비교예의 중합체 E 및 F (기호 "X"로 나타냄)의 분획물의 TREF 용출 온도의 플롯이다. 다이아몬드는 통상적인 랜

덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

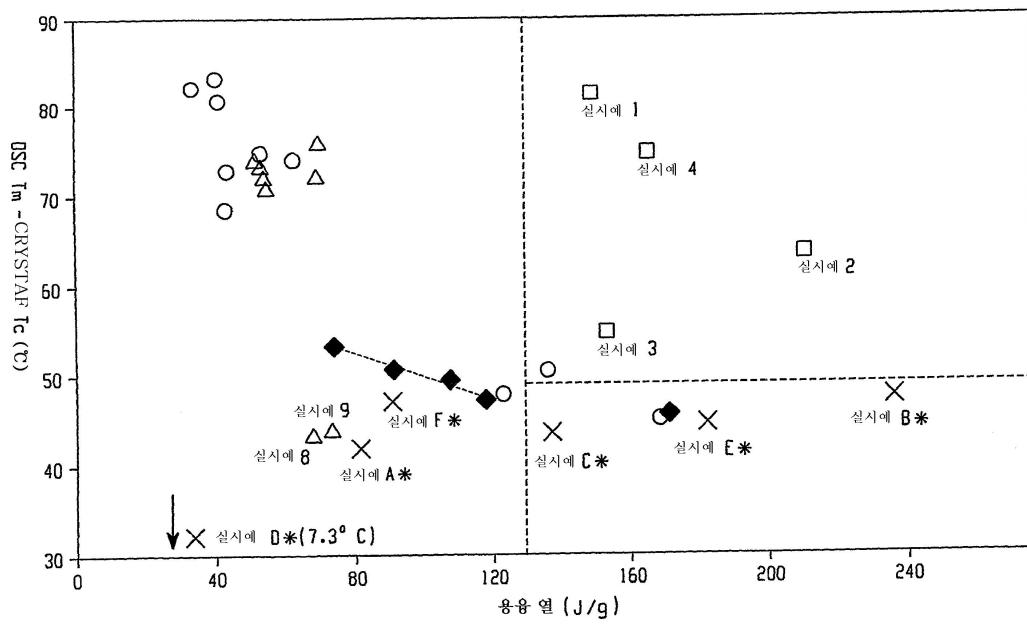
- [0013] 도 5는 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획물의 옥텐 함량 대 실시예 5의 중합체 (곡선 1) 및 비교예 F의 중합체 (곡선 2)의 분획물의 TREF 용출 온도의 플롯이다. 사각형은 실시예 F\*를 나타내고; 삼각형은 실시예 5를 나타낸다.
- [0014] 도 6은 비교예의 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌-공중합체 (곡선 3) 및 상이한 양의 사슬 이동제로 제조된 본 발명의 2종의 에틸렌/1-옥텐 블록 공중합체 (곡선 1)에 대한 온도 함수로서 저장 모듈러스의 로그의 그래프이다.
- [0015] 도 7은 몇가지 공지된 중합체와 비교된, TMA (1 mm) 대 몇가지 본 발명의 중합체 (다이아몬드로 나타냄)의 굴곡 모듈러스의 플롯을 나타낸다. 삼각형은 다우 베르시피 (Dow VERSIFY; 등록상표) 중합체를 나타내고; 원은 다양한 랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체를 나타내고; 사각형은 다우 아피니티 (등록상표) 중합체를 나타낸다.
- [0016] 도 8A 및 8B는 DSC 오버레이를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.
- [0017] 도 9는 GPC 오버레이를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.
- [0018] 도 10은 용융 강도 비교를 나타낸다: HDPE DMDH 6400 + 실시예 A 블렌드.
- [0019] 도 11은 본 발명의 샘플 및 비교예의 샘플의 DSC 곡선을 나타낸다.
- [0020] 도 12는 본 발명의 샘플 및 비교예의 샘플의 ATREF 곡선을 나타낸다.
- [0021] 도 13은 온도에 따른 노치 아이조드 충격을 나타낸다.
- [0022] 도 14는 폴리프로필렌과 에틸렌-옥텐 블록 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.
- [0023] 도 15는 폴리프로필렌과 랜덤 에틸렌-옥텐 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.
- [0024] 도 16은 폴리프로필렌, 에틸렌-옥텐 블록 공중합체 및 랜덤 에틸렌-옥텐 공중합체의 혼합물의 투과 전자 현미경 사진이다.

## 도면

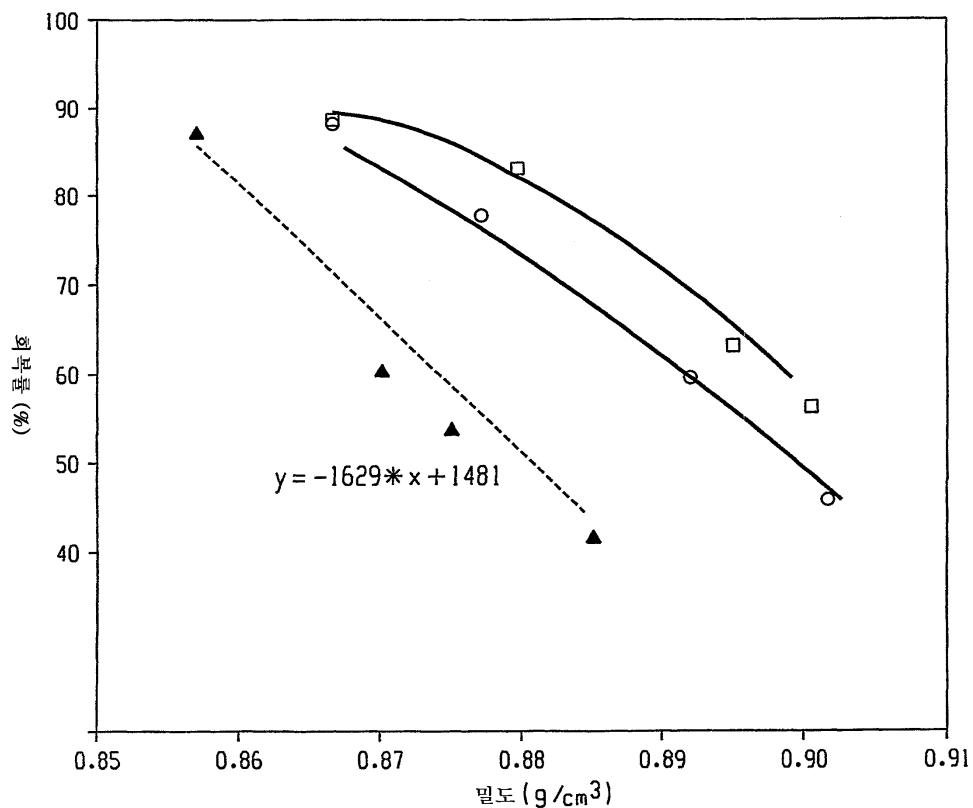
## 도면1



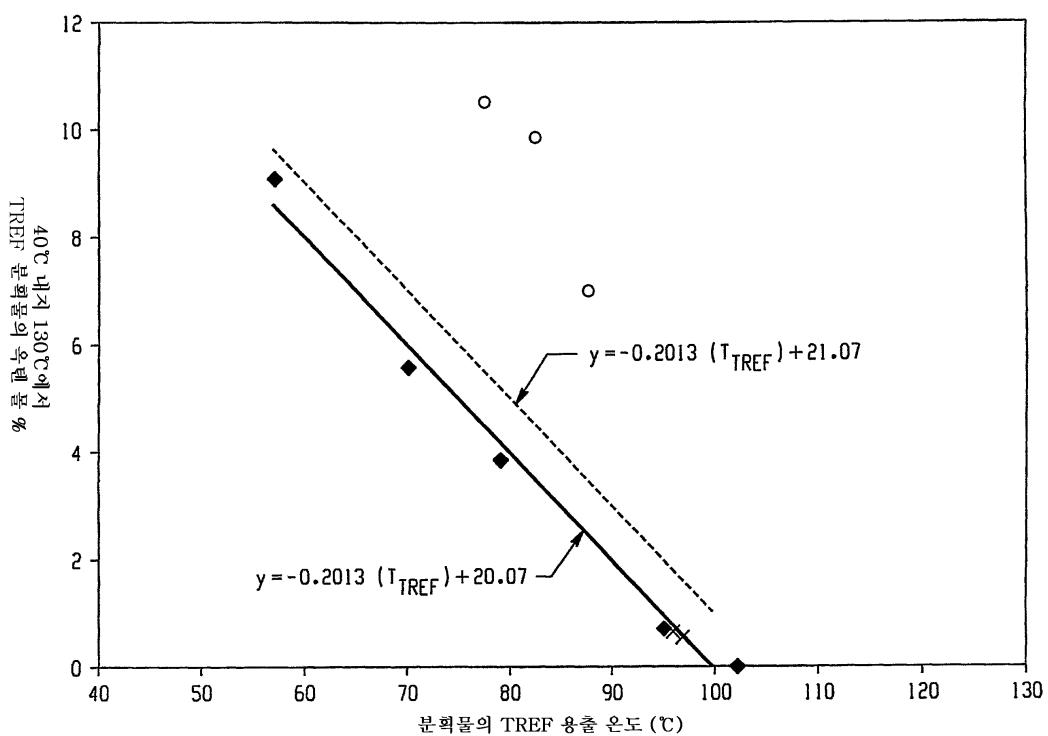
## 도면2



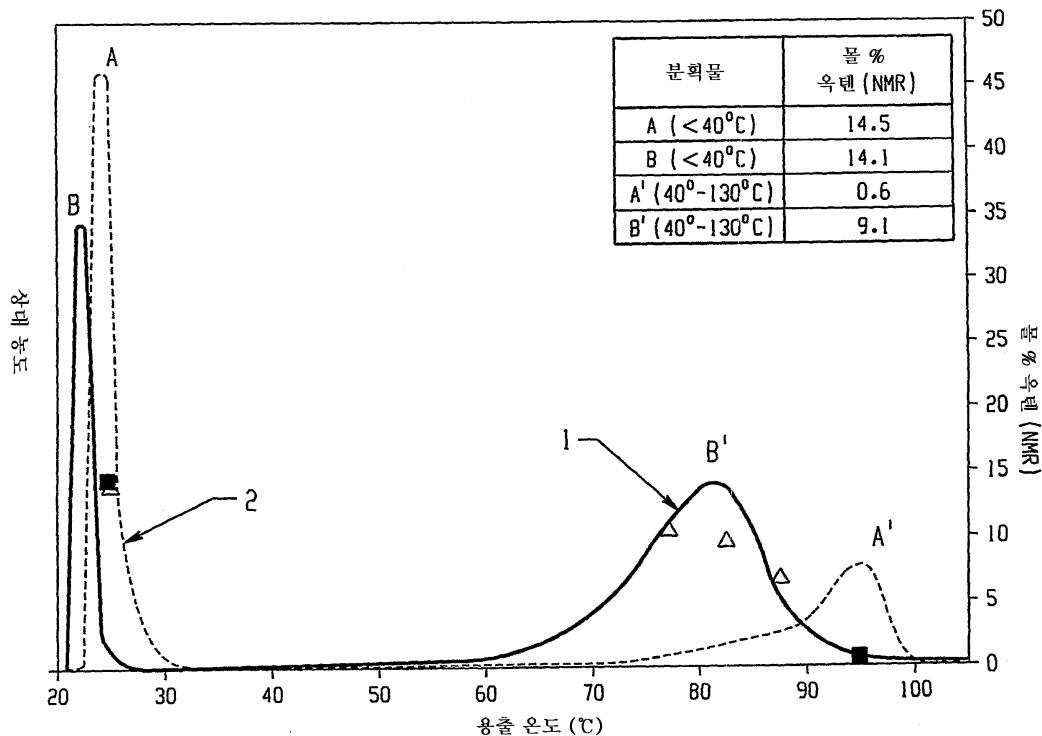
## 도면3



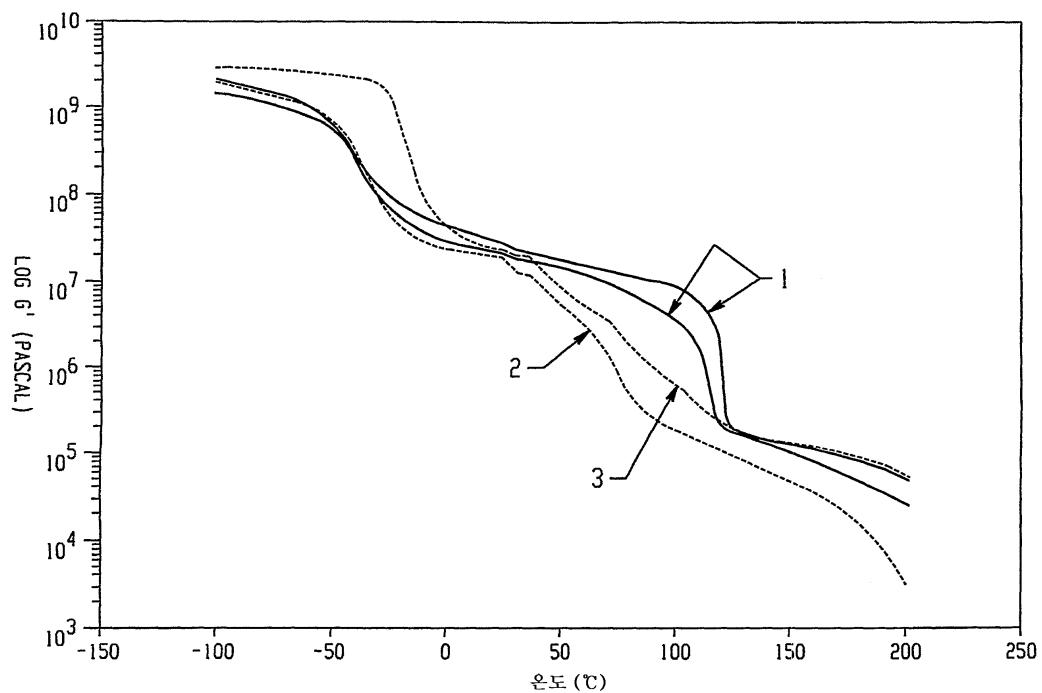
## 도면4



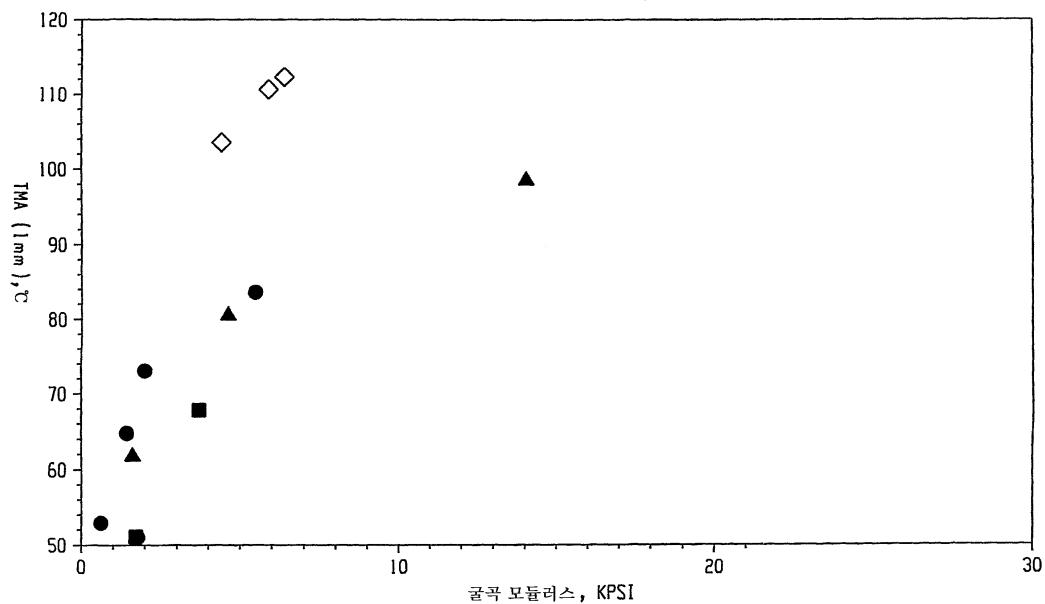
도면5



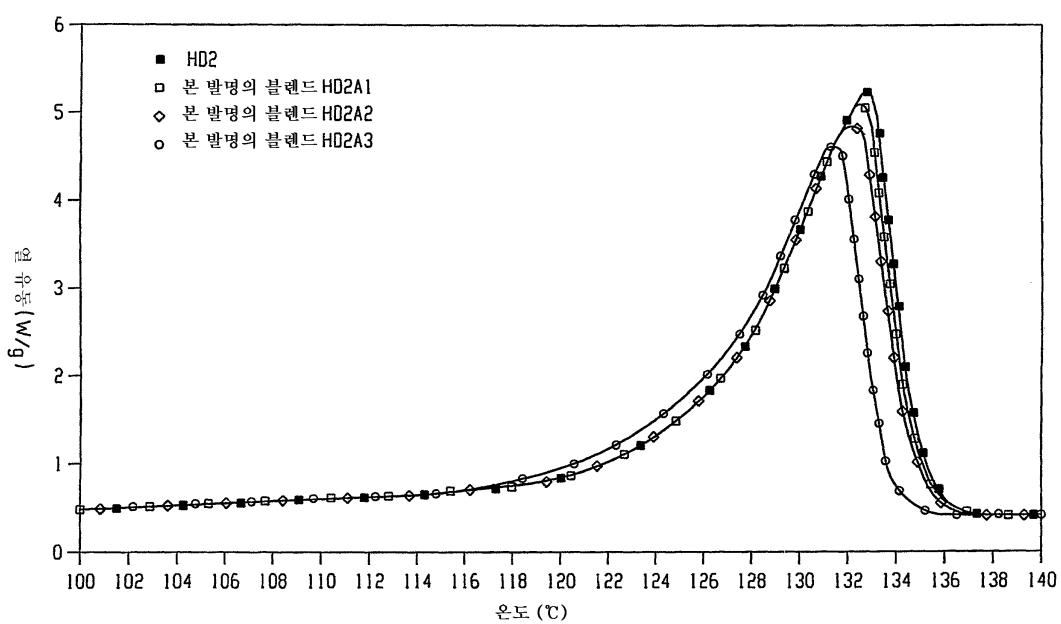
도면6



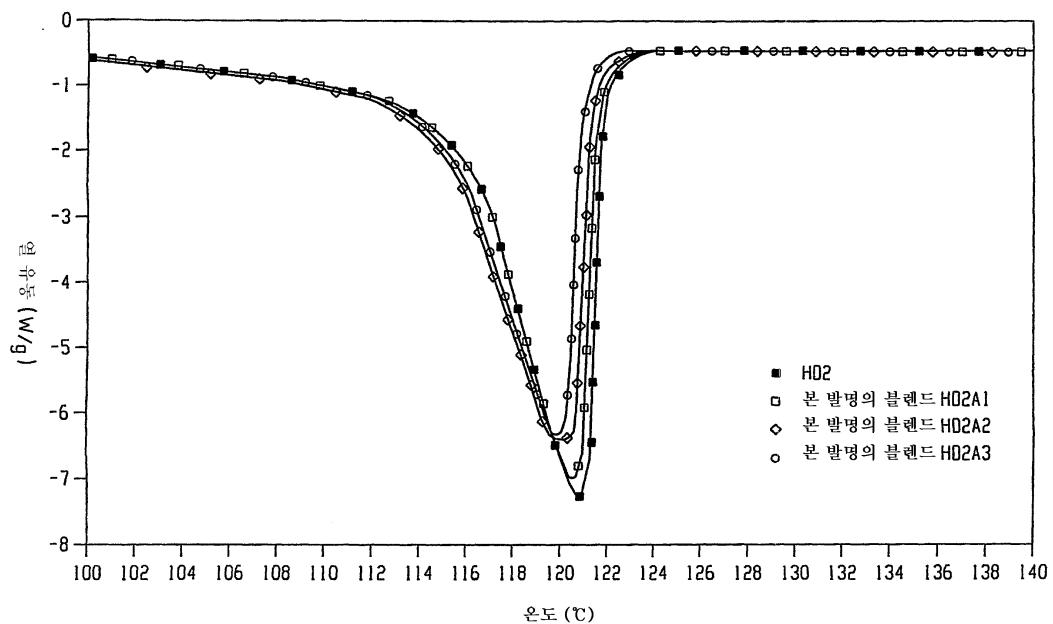
도면7



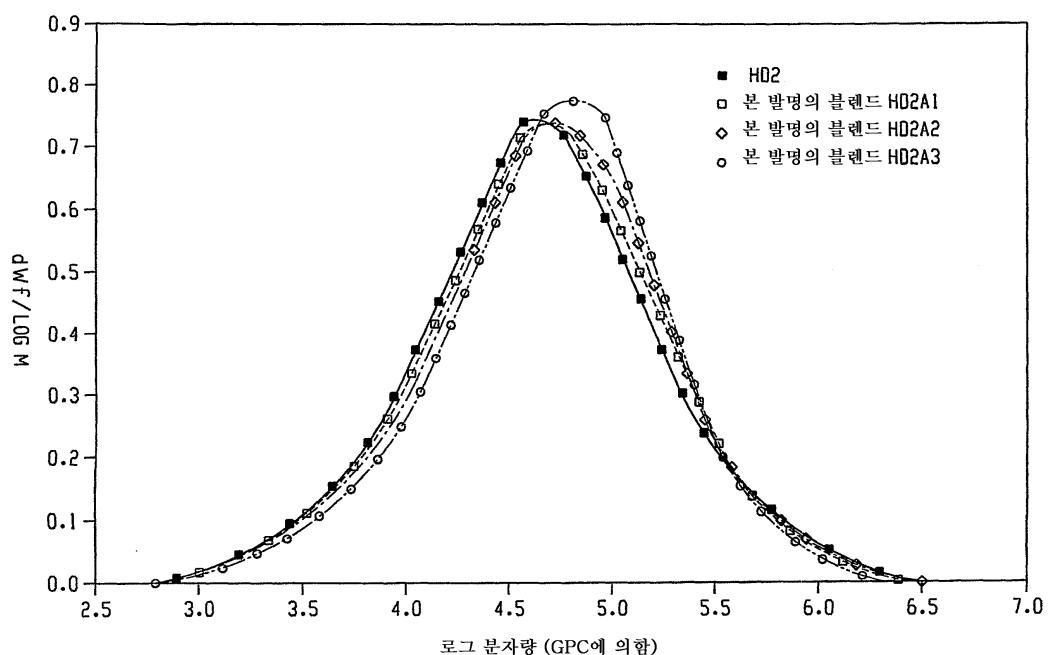
도면8A



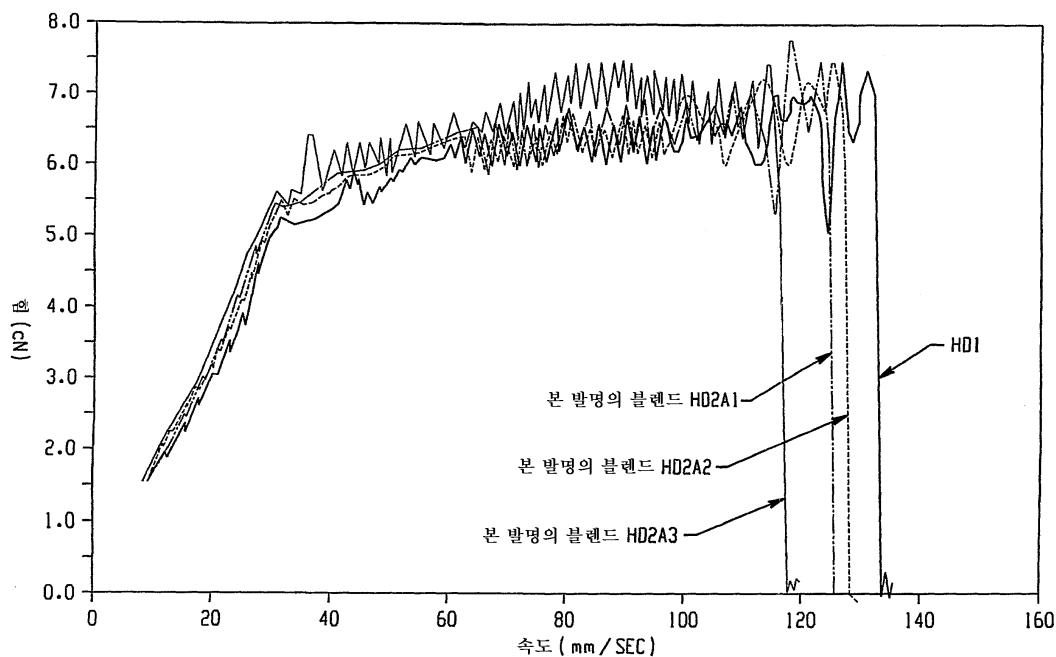
도면8B



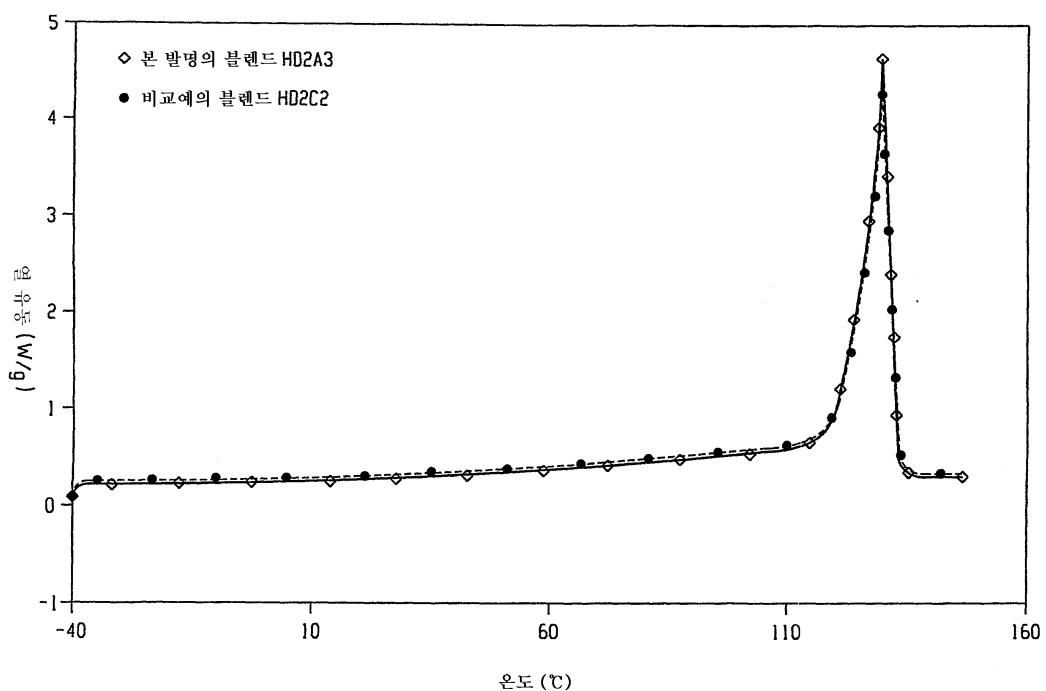
도면9



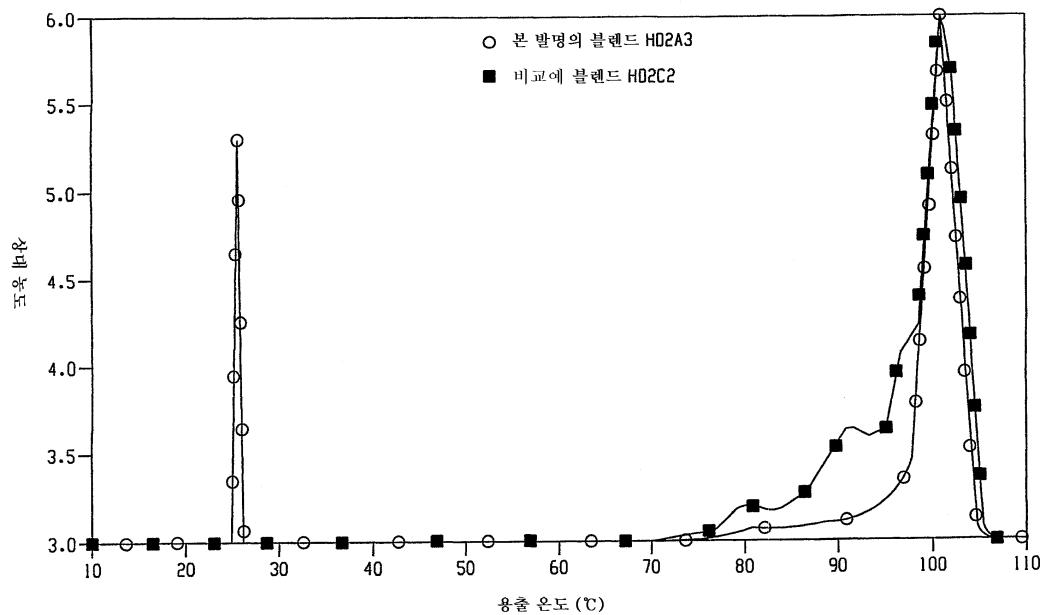
도면10



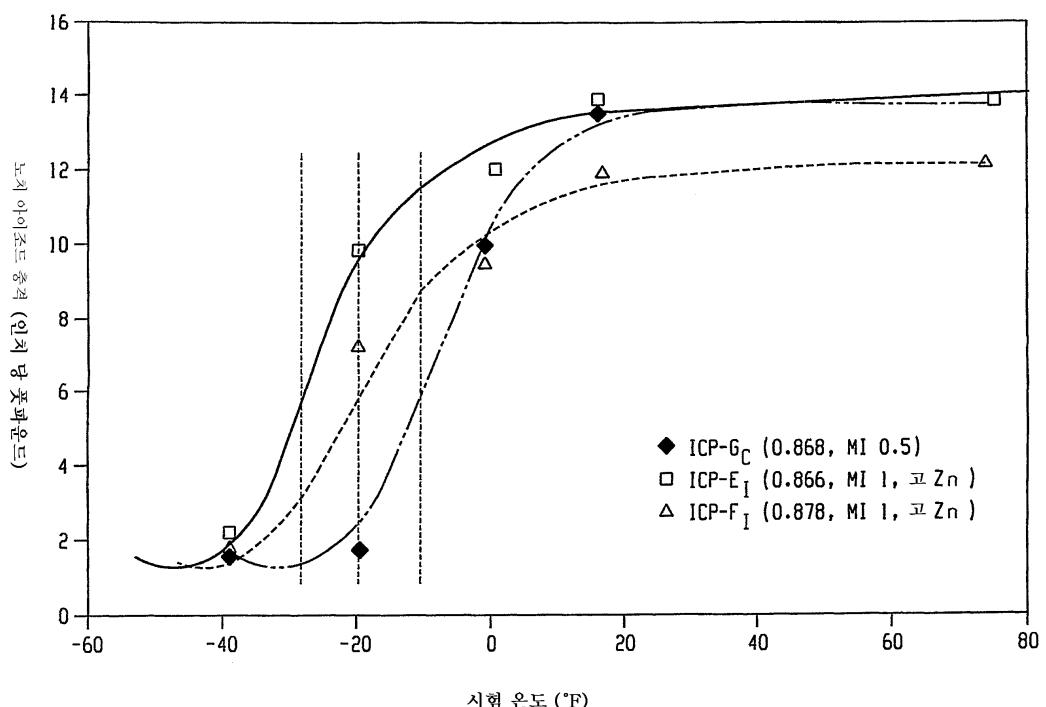
도면11



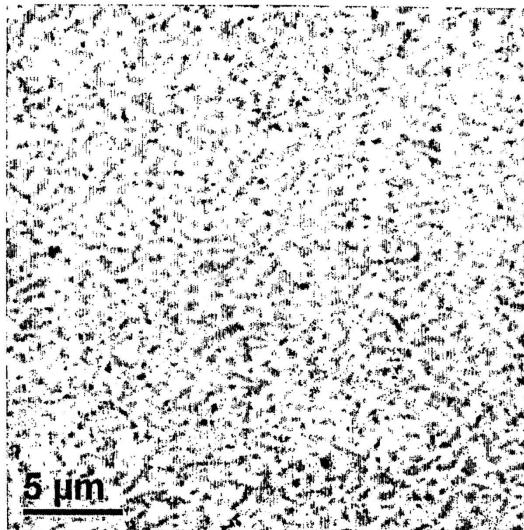
도면12



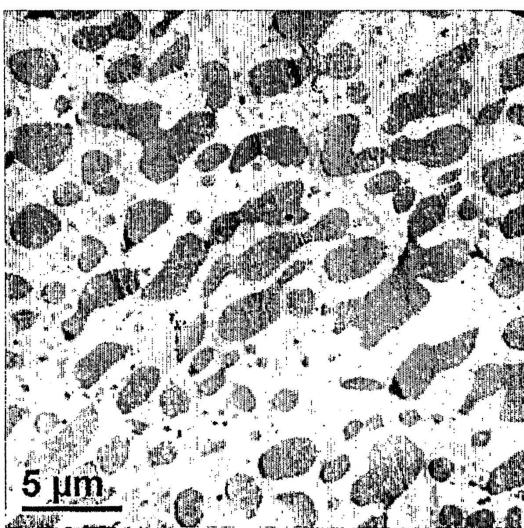
도면13



도면14



도면15



도면16

