



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0086422
(43) 공개일자 2009년08월12일

(51) Int. Cl.

D03D 15/00 (2006.01) D01F 6/30 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01) C08F 295/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7011280

(22) 출원일자 2007년11월30일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년06월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/086105

(87) 국제공개번호 WO 2008/067539
국제공개일자 2008년06월05일(30) 우선권주장
60/868,026 2006년11월30일 미국(US)

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 임크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

하딩, 그레고리, 쥐.
미국 77531 텍사스주 리치우드 와블러 코트 109
챈, 흥규
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 인디언 워리어
트레일 146
(뒷면에 계속)

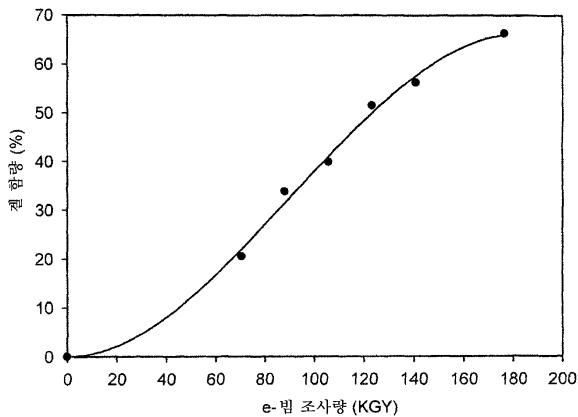
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 고중량 신축성 포를 위한 올레핀 블록 조성물

(57) 요약

본 발명은 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는 고중량 신축성 포에 관한 것이다. 포는 ASTM 3776에 따라 측정된 중량이 종종 약 10 온스/제곱야드 이상이고 ASTM D3107에 따라 측정된 신축률이 10% 이상이다. 이를 포는 우수한 내화학약품성 (예를 들어 내염소성 또는 내부식성) 및 내구성을 나타낸다. 즉, 이들은 스톤 위싱, 염료 발염, PET-염색 등과 같은 가공 조건, 및 산업용 세탁 조건에 반복 노출되었을 때 그의 형상 및 감촉을 유지 한다.

대 표 도 - 도8

(72) 발명자

라미아, 알베르토, 로라

이탈리아 애-43007 테라고나 라 발 데 라라바싸다
치엘레/칼레스 리바 2-1*8*

왕, 제리, 치엔, 텅

대만 타이중 메이-추안 이스트 로드 섹. 4 14에프.
넘버 109

헴즈, 베나드, 시.

미국 77025 텍사스주 휴스턴 그렌노치 레인 3606

레고, 호세, 에메.

미국 77041 텍사스주 휴스턴 두랑고 베이 6102

마르티넬리, 마리아, 피아

스페인 타라고나 애-43003 타라고나 쎄엘레/상트
로렌스 ; 1-2*2*

베르두, 파블로

스페인 캄브릴스 쎄엘레/호안 레볼 베: 42

특허청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 및 1종 이상의 가교제의 반응 생성물을 포함하는 1종 이상의 탄성 섬유를 포함하며,

가교되지 않은 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는

(a) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 융점 T_m ($^{\circ}\text{C}$), 및 밀도 (d) (g/cm^3)를 가지며, 여기에서 T_m 및 d의 수치는 다음 수학식에 해당함:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 또는}$$

(b) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 을 가지며, 용융열 ΔH (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로 정의되는 엘타 값 ΔT ($^{\circ}\text{C}$)를 특징으로 하며, 여기에서 ΔT 와 ΔH 의 수치는 다음 수학식의 관계를 가지며:

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

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

상기 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 이용하여 결정되고, 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우, CRYSTAF 온도는 30°C 임; 또는

(c) 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체로 된 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%), 및 밀도 d (g/cm^3)를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기에서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때에 다음 수학식의 관계를 만족시킴:

$$Re > 1481-1629(d); \text{ 또는}$$

(d) TREF를 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 가짐; 또는

(e) 25°C 에서의 저장 탄성을 $G'(25^{\circ}\text{C})$, 및 100°C 에서의 저장 탄성을 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 을 특징으로 하며, 여기에서 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 대 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 의 비는 약 1:1 내지 약 10:1의 범위임; 또는

(f) 분획이 0.5 이상 내지 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 하나 이상의 분자량 분획; 또는

(g) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 M_w/M_n 의 특성 중 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 하는,

ASTM 3776에 따라 측정된 중량이 약 10 온스/제곱야드 이상이고 ASTM D3107에 따라 측정된 신축률이 약 10% 이상인 고중량 신축성 포.

청구항 2

제1항에 있어서, i) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 10 중량% 하이포아염소산나트륨 용액에의 노출; ii) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 5 중량% 과망간산염 용액에의 노출; iii) 약 65°C 이상의 온도에서의 산업용 세탁 50 사이클; iv) 퍼클로로에틸렌을 사용한 드라이클리닝 20 사이클; 또는 v) 머서 가공으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 처리를 견딜 수 있으며,

견디는 것은 상기 처리 후 포가 ASTM D3107에 따라 측정된 확장률이 20% 미만을 나타내는 것을 의미하는 포.

청구항 3

제2항에 있어서, 처리 후 ASTM D3107에 따라 측정된 확장률이 약 10% 미만을 나타내는 포.

청구항 4

제2항에 있어서, 2개 이상의 처리를 견딜 수 있는 포.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 섬유의 젤 함량이 약 10 중량% 내지 약 75 중량%를 차지하는 포.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체가 포의 약 1 중량% 내지 약 15 중량%를 차지하는 포.

청구항 7

제2항에 있어서, 중량이 약 11 온스/제곱야드 이상인 포.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 신축률이 약 14% 이상인 포.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 셀룰로스, 면화, 아마, 모시, 레이온, 비스코스, 대마, 양모, 비단, 린넨, 대나무, 텐셀, 모헤어, 폴리에스터, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 그의 혼합물을 이루어지는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 다른 물질을 포함하는 포.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 스펜덱스, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 및 그의 혼합물을 포함하는 군 중에서 선택되는 중합체로 이루어지는 탄성 섬유를 포함하는 포.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가 약 0.865 내지 0.885 g/cm³ 범위의 밀도와 가교 전 전체 용융 지수 (I₂) 2.5 g/10분 미만의 폴리올레핀 블렌드를 더 포함하는 것인 포.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가, 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³인 제1 폴리올레핀 및 80°C에서의 잔여 결정화도(residual crystallinity)가 9% 초과인 제2 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 블렌드를 더 포함하는 것인 포.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가, 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³ 또는 80°C에서의 잔여 결정화도가 9% 초과이거나: 또는 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³이고 또한 80°C에서의 잔여 결정화도가 9% 초과인 폴리올레핀 블렌드를 더 포함하는 것인 포.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가, 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³인 제1 폴리올레핀 및 80°C에서의 잔여 결정화도가 9% 초과인 제2 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 블렌드를 더 포함하며, 제1 또는 제2 폴리올레핀이 균질 분지 폴리에틸렌을 포함하는 것인 포.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가 1종 이상의 다른 중합체를 더 포함하는 것인 포.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄성 섬유가 1종 이상의 다른 중합체를 더 포함하고, 다른 중합체가 에틸렌 공중합체, 폴리에틸렌, 프로필렌 공중합체, 폴리프로필렌 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 포.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 확장 대 신축 비율이 약 0.05 내지 약 0.4인 포.

청구항 18

1종 이상의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 및 1종 이상의 가교제의 반응 생성물을 포함하는 탄성 섬유를 포함하며,

가교되지 않은 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는

(a) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n , 하나 이상의 융점 T_m ($^{\circ}$ C), 및 밀도 (d)

(g/cm³)를 가지며, 여기에서 T_m 및 d의 수치는 다음 수학식에 해당함:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2; \text{ 또는}$$

(b) 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 을 가지며, 용융열 ΔH (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로 정의되는 엘타 값 ΔT ($^{\circ}$ C)를 특징으로 하며, 여기에서 ΔT 와 ΔH 의 수치는 다음 수학식의 관계를 가지며:

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

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

상기 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 이용하여 결정되고, 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우, CRYSTAF 온도는 30 $^{\circ}$ C임; 또는

(c) 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체로 된 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%), 및 밀도 d (g/cm³)를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기에서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때에 다음 수학식의 관계를 만족시킴:

$$Re > 1481-1629(d); \text{ 또는}$$

(d) TREF를 이용하여 분별 시 40 $^{\circ}$ C 내지 130 $^{\circ}$ C 사이에서 용리되는 문자량 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 가짐; 또는

(e) 25 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성을 $G'(25^{\circ}\text{C})$, 및 100 $^{\circ}$ C에서의 저장 탄성을 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 을 특징으로 하며, 여기에서 $G'(25^{\circ}\text{C})$ 대 $G'(100^{\circ}\text{C})$ 의 비는 약 1:1 내지 약 10:1의 범위임; 또는

(f) 분획이 0.5 이상 내지 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 문자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 이용하여 분별 시 40 $^{\circ}$ C 내지 130 $^{\circ}$ C 사이에서 용리되는 하나 이상의 문자량 분획; 또는

(g) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 문자량 분포 M_w/M_n 의 특성 중 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 하는,

ASTM 3776에 따라 측정된 중량이 약 10 온스/제곱야드 이상이고 확장 대 신축 비율이 약 0.05 내지 약 0.4인 고 중량 신축성 포.

청구항 19

제18항에 있어서, i) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 10 중량% 하이포아염소산나트륨 용액에의 노출; ii) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 5 중량% 과망간산염 용액에의 노출; iii) 약 65°C 이상의 온도에서의 산업용 세탁 50 사이클; iv) 퍼클로로에틸렌을 사용한 드라이클리닝 20 사이클; 또는 v) 머서 가공으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 처리를 견딜 수 있으며,

견디는 것은 상기 처리 후 포가 ASTM D3107에 따라 측정된 확장률이 20% 미만을 나타내는 것을 의미하는 포.

청구항 20

제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항의 포로 제조된 가먼트.

청구항 21

포가 데님인, 제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항의 포로 제조된 가먼트.

청구항 22

제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항의 포로 제조된, 제복인 가먼트.

청구항 23

제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 스톤 워싱된 포.

청구항 24

제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 2방향-신축성인 포.

청구항 25

제1항, 제2항, 제18항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 2방향-신축성 포이고, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 스펜텍스, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 중합체로 이루어지는 탄성 섬유를 더 포함하는 포.

명세서**<1> 관련 출원의 교차 참조**

<2> 미국 특허 실무의 목적상, 2006년 11월 30일에 출원된 미국 특허 가출원 제60/868,026호, 2005년 3월 17일에 출원된 PCT 출원 번호 PCT/US2005/008917 (Dow 63558D)의 내용, 또한 2006년 5월 24일에 출원된 미국 특허 가출원 제60/553,906호 및 PCT 출원 번호 PCT/US2006/09405에 대한 우선권 주장은 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

기술 분야

<3> 본 발명은 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체 및 그의 블렌드로 제조된 탄성 섬유를 포함하는 고중량 포에 관한 것이다.

배경 기술

<4> 현재의 폴리우레탄 기재 엘라스토머 섬유 (스판덱스)는 일부 적용에서는 용인 가능한 신축성을 제공하지만, 불행하게도 많은 텍스타일 가공 화학물질에 대한 내성이 없고, 산업용 세탁 조건에 잘 견디지 못한다. 이는 또한 데님과 같은 무거운 저부 중량(bottom weight)의 포에 혼입시키기 힘든 경우가 있다.

<5> 내구성 포에 사용되기 위해, 포를 구성하는 섬유는 특히 염색 및 열고정화 공정 동안에 안정해야 한다. 염색 및 열고정화 조건 하에 안정한 탄성 폴리올레 섬유를 위해, 예를 들어 e-빔 또는 UV 조사, 실레인 또는 아자이드 처리, 퍼옥사이드 등의 수많은 상이한 방법들 중 하나 이상에 의해 가교되는 경우가 있으며, 몇몇 방법들은 특정한 조성의 섬유에 대해 다른 것보다 우수하다. 예를 들어, 불활성 분위기에서 조사된 폴리올레핀 섬유는 (공기 중에서의 조사와 대조적으로) 염색 공정 도중에 크게 안정한 경향이 있다 (즉, 섬유가 용융하거나 서로

융합하지 않는다). 장애 폐놀 및 장애 아민 안정화제의 혼합물의 첨가는 보통 열고정화 조건 (200-210°C)에서 상기 섬유를 추가 안정화시킨다.

<6> 이.아이. 듀퐁 드 네무어스 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours Company)가 생산하는 분절된 폴리우레탄 탄성 물질인 라이크라(Lycra[®])가 현재 각종 내구성 신축성 포에 사용되고 있다. 그러나, 라이크라는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 섬유에 사용되는 전형적인 높은 열고정화 온도 (200-210°C)에서 불안정하다. 또한, 그리고 일반적인 가교되지 않은 폴리올레핀-기재 탄성 물질과 유사하게, 라이크라 포는 세척, 건조 및 다림질시에 접하게 되는 바와 같이 서비스 온도가 상승하는 경우 그의 일체성, 형상 및 탄성 특성을 잃는 경향이 있다. 이와 같이, 라이크라는 폴리에스터 섬유와 같은 고온 섬유와 함께 동시-편직 적용에 쉽게 사용될 수 없다.

<7> 따라서, 수많은 텍스타일 가공 화학물질에 내성이 있고, 화학 처리 및 열 처리를 비롯한 산업용 세탁 조건을 견딜 수 있는 고중량 신축성 포에 대한 필요가 계속되고 있다.

본 발명의 개요

<9> 본원은 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체로 이루어진 섬유를 포함하는 고중량 포를 제공한다. 이 포는 수많은 텍스타일 가공 화학물질에 내성이 있고, 화학 처리 및 열 처리를 비롯한 산업용 세탁 조건을 견딜 수 있는 고중량 신축성 포를 포함한다. 포는 다음 특성을 중 하나 이상을 갖는다: 치수 안정성, 신축 대 확장의 개선된 비율, 내화학약품성, 내열성 및 산업용 세탁 내구성. 한 면에서, 포의 중량은 종종 6 온스/제곱야드 이상, 바람직하게는 8 온스/제곱야드 이상, 더욱 바람직하게는 10 온스/제곱야드 이상이고, 신축률은 약 10% 이상이다. 유리하게는, 고중량 포는 2방향-신축성, 즉 2방향, 다시 말해 날실 및 씨실 방향으로 신축가능하도록 제조될 수 있다.

<10> 다른 면에서, 본원에서 제공하는 포는 치수 안정성이 더 양호한 포를 가능케하는 내고온성을 갖는다. 포에 사용되는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체 섬유는 종종 포 피니싱 온도 (50-90°C)에서 더 높은 수축력을 갖는다. 이는 본 발명의 포를 피니싱 단계 동안 더 잘 수축하게 하고, 이에 따라 본 발명의 포는 표준 가교된, 균질 분지 에틸렌 중합체 (예를 들어 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company)가 시판하는 XLATM)로부터 제조된 통상적인 포에 비해 더 높은 신축성 및 더 큰 중량을 가질 수 있다. 또한, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체의 사용은 통상적인 분지 에틸렌 중합체 또는 그의 혼합물을 사용하는 경우에 방적 장치에 퇴적되는 경우가 있는 잔류물이 없다는 점에서 가공을 촉진한다.

<11> 본원에서 제공하는 포는 다음 특성을 중 하나 이상을 갖는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함한다:

<12> (1) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3을 초과하는 분자량 분포 Mw/Mn; 또는

<13> (2) 분획이 0.5 이상 내지 약 1 이하의 블록 지수를 갖는 것을 특징으로 하는, TREF를 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 하나 이상의 분자량 분획; 또는

<14> (3) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 용점 Tm (°C), 및 밀도 (d) (g/cm³)를 가지며, 여기에서 Tm 및 d의 수치는 다음 수학식에 해당함:

<15> $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$; 또는

<16> (4) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn을 가지며, 용융열 ΔH (J/g), 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF 피크 사이의 온도 차로 정의되는 엘타 값 ΔT (°C)를 특징으로 하며, 여기에서 ΔT 와 ΔH 의 수치는 다음 수학식의 관계를 가지며:

<17> $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ (ΔH 가 0 초과 130 J/g 이하일 경우),

<18> $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ (ΔH 가 130 J/g을 초과하는 경우);

<19> 상기 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 이용하여 결정되고, 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우, CRYSTAF 온도는 30°C임; 또는

<20> (5) 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체로 된 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%), 및 밀도 d (g/cm³)를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기에서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때에 다음 수학식의 관계를 만족시킴:

<21> Re > 1481-1629(d); 또는

<22> (6) TREF를 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 가짐; 또는

<23> (7) 25°C에서의 저장 탄성을 G'(25°C), 및 100°C에서의 저장 탄성을 G'(100°C)을 특징으로 하며, 여기에서 G'(25°C) 대 G'(100°C)의 비는 약 1:1 내지 약 9:1의 범위임.

<24> 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체의 상기 특징 (1) 내지 (7)은 임의의 유의미한 가교 이전, 즉 가교 이전의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체에 대해 주어진 것이다. 본 발명에 유용한 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 목적하는 특성에 따라 가교되거나 가교되지 않을 수 있다. 가교 전에 측정된 특성 (1) 내지 (7)의 사용은 혼성 중합체가 가교될 필요가 있다거나 또는 그럴 필요가 없다는 것을 제시하려는 의도가 아니며, 단지 이 특성은 유의미한 가교가 이루어지지 않은 혼성 중합체에 대해 측정된 것임을 의미한다. 가교는 특정한 중합체 및 가교도에 따라 상기 특성을 각각 바꾸거나 바꾸지 않을 수 있다.

<25> ASTM 3776에 따라 측정된 포의 중량은 통상적으로 10 온스/제곱야드 이상이고, ASTM D3107에 따라 측정된 신축률은 10% 이상이다.

<26> 통상적으로, 본원에서 제공하는 포의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 탄성 섬유의 형태이다.

<27> 한 면에서, 본원에서 제공하는 포는 머서 가공, 표백, 주름 방지 및/또는 방염 피니시의 텍스타일 공정을 견딜 수 있다. 다른 면에서, 포는 또한 예를 들어 산업용 세탁에서 종종 접하게 되는 복합 고온 및 높은 pH를 견딜 수 있다.

발명의 상세한 설명

일반 정의

<36> 본원에 사용되는 "탄성" 물질은 바이어스 힘(biasing force)을 가한 후 높은 탄성 회복률 (즉, 낮은 영구변형률)을 갖는다면 탄성 (또는 신축성)을 갖는 것으로 특성화된다. 특정 실시양태에서, 탄성 물질은 3가지 중요한 특성, 즉 (i) 변형시 낮은 응력 또는 하중; (ii) 낮은 %의 응력 또는 하중 완화율; 및 (iii) 낮은 %의 영구변형률을 조합한 것을 특징으로 한다. 다시 말해, (i) 낮은 응력 또는 하중 요건으로 물질을 신축시킬 수 있어야 하고, (ii) 물질이 신축되면, 응력 완화율이 0이거나 낮거나 또는 무부하여야 하고, (iii) 신축, 바이어스 또는 변형이 중지된 후 원래 치수로의 회복률이 완전하거나 높아야 한다.

<38> 포 또는 물품에 대해 사용될 때의 용어 "견디다"와 관련하여, 특정 처리를 "견딘다"는 것은 포가 특정한 처리가 행해진 후에 날실 및 씨실의 두 방향으로 정해진 %보다 적게 확장하는 것을 의미한다. 통상적으로, 정해진 양은 약 25% 미만, 바람직하게는 약 20% 미만, 바람직하게는 약 15% 미만, 바람직하게는 약 10% 미만, 또는 가장 바람직하게는 약 8% 미만이다.

<39> 용어 "확장(률)"은 주어진 기간 동안 하중을 가하고 회복시킨 후 나머지 신장을 또는 포가 늘어난 길이를 말하며, 포의 초기 치수의 %로 표시된다. 확장률은 ASTM D3107을 사용하여 측정할 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 포의 확장률은 약 25% 미만, 바람직하게는 약 20% 미만, 바람직하게는 약 15% 미만, 바람직하게는 약 10% 미만, 또는 가장 바람직하게는 약 8% 미만이다.

<40> 용어 "처리"는 화학 처리 또는 열 처리, 세탁 또는 피니싱 단계와 같은 임의의 공정을 포함한다. 한 면에서, 처리는 a) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 10 중량% 하이포아염소산나트륨 용액에의 노출; b) 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 5 중량% 과망간산염 용액에의 노출; c) 65°C 이상의 온도에서의 산업용 세탁 50 사이클; d) AATCC 시험법 158을 사용한, 퍼클로로에틸렌 사용 드라이클리닝 20 사이클; 또는 e) 약 60°C 이상의 온도에서 부식성 조건 (28-33 Baum 또는 약 20% 이상의 NaOH) 하에 60초 이상의 머서 가공 중 하나 이상을 포함한다. 본 발명의 포는 상기 처리들 중 2개 이상을 견딜 수 있다. 이는 포 조각이 예를 들어 처리 a)를 견딜 수 있고, 같은 포의 다른 조각이 처리 b), c), d) 또는 e)를 견딜 수 있음을 의미한다. 반드시, 포의 같은 조각이 예를 들어 처리 a)가 행해진 후 처리 b)를 행한 후에 견디는 것을 의미하는 것은 아니다. 그러나, 본 발명의 몇몇 포는 그럴 수 있다.

- <41> "중합체"는 같은 종류이건 다른 종류이건, 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체성 화합물을 의미한다. 일반 용어 "중합체"는 "단독중합체", "공중합체", "삼원 공중합체" 뿐만 아니라 "혼성 중합체"의 용어를 포함한다.
- <42> "혼성 중합체"는 2종 이상의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이 일반 용어 "혼성 중합체"는 용어 "공중합체" (2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 가리키는 데 통상적으로 사용됨) 뿐만 아니라 용어 "삼원 공중합체" (3종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 가리키는 데 통상적으로 사용됨)를 포함한다. 이는 4종 또는 그 이상의 종류의 단량체를 중합시켜 제조된 중합체를 또한 포함한다.
- <43> 용어 "에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체"는 에틸렌 및 3 개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀을 포함하는 중합체를 일반적으로 의미한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 몰분율을 차지하며, 즉 에틸렌이 전체 중합체의 약 50 몰% 이상을 차지한다. 더욱 바람직하게는 에틸렌이 약 60 몰% 이상, 약 70 몰% 이상, 또는 약 80 몰% 이상을 차지하고, 전체 중합체의 실질적인 나머지를 바람직하게는 3 개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀인 1종 이상의 다른 공단량체가 차지한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 약 80 몰%를 초과하는 에틸렌 함량 및 전체 중합체의 약 10 내지 약 15 몰%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 몰%의 옥텐 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 낮은 수율로 또는 소량으로 또는 화학적 공정의 부산물로 생성된 것들을 포함하지 않는다. 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 1종 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 생성된 대로의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 실질적으로 순수하며 종종 중합 공정의 반응 생성물의 주성분으로 포함된다.
- <44> 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 α -올레핀 공단량체를 포함한다. 즉, 상기 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 블록 혼성 중합체, 바람직하게는 다-블록 혼성 중합체 또는 공중합체이다. "혼성 중합체" 및 "공중합체"라는 용어는 본원에서 상호교환가능하게 사용된다. 몇 가지 실시양태에서, 상기 다-블록 공중합체는 다음 화학식으로 표시될 수 있다:
- <45> $(AB)_n$
- <46> 식 중, n은 1 이상, 바람직하게는 1 보다 큰 정수, 예를 들면 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그 이상이고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내며, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지되거나 실질적으로 별-모양인 방식과는 대조적으로, 실질적 선형 방식으로 연결되어 있다. 다른 실시양태에서, A 블록과 B 블록은 중합체 사슬을 따라 랜덤하게 분포되어 있다. 달리 말하면, 상기 블록 공중합체는 통상적으로 다음과 같은 구조를 갖지 않는다.
- <47> AAA -- AA - BBB -- BB
- <48> 또 다른 실시양태에서, 상기 블록 공중합체는 통상적으로, 상이한 공단량체(들)를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B 각각은 블록 내에 실질적으로 랜덤하게 분포된 단량체 또는 공단량체를 갖는다. 달리 말하면, 블록 A도 블록 B도, 블록의 나머지와 실질적으로 상이한 조성을 갖는, 텁 세그먼트과 같은, 구별되는 조성의 둘 이상의 하위-세그먼트 (또는 하위-블록)를 포함하지 않는다.
- <49> 상기 다-블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 중합체의 중량을 기준으로 약 95 중량%를 초과하는 양으로, 바람직하게는 약 98 중량%를 초과하는 양으로 존재하는, 중합된 단위체의 블록을 의미한다. 달리 말하면, 경질 세그먼트에서 공단량체 함량(에틸렌 이외 단량체의 함량)은 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 세그먼트는 전부 또는 실질적으로 전부 에틸렌으로 이루어진다. 반면에 "연질" 세그먼트는 공단량체 함량(에틸렌 이외 단량체의 함량)이 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량%를 초과하는, 바람직하게는 약 8 중량%를 초과하는, 약 10 중량%를 초과하는, 또는 약 15 중량%를 초과하는 중합된 단위체의 블록을 의미한다. 일부 실시양태에서, 연질 세그먼트 중 공단량체 함량은 약 20 중량%를 초과, 약 25 중량%를 초과, 약 30 중량%를 초과, 약 35 중량%를 초과, 약 40 중량%를 초과, 약 45 중량%를 초과, 약 50 중량%를 초과하거나, 약 60 중량%를 초과할 수 있다.
- <50> 연질 세그먼트는 종종 블록 혼성 중합체 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 혼성 중합체 총 중량의 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 블록 혼성 중합체에 존재할 수 있다. 반대로, 경질 세그먼트도 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트

중량 백분율 및 경질 세그먼트 중량 백분율은 DSC 또는 NMR로부터 수득된 데이터에 근거하여 계산될 수 있다. 상기 방법 및 계산은 동시에 출원된, 콜린 엘.피. 샨(Colin L.P. Shan), 로니 헤이즐리트(Lonnie Hazlitt) 등의 명의로 2006년 3월 15일자 출원되고 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)에 양도되었으며, 그 개시가 전체로서 본원에 참조로 인용되며, 발명의 명칭이 "에틸렌/α-올레핀 블록 혼성 중합체"인, 미국 특허 출원 일련번호 11/376,835호, 관리 번호 385063-999558에 개시되어 있다.

<51> 사용될 경우 "결정성"이라는 용어는 시차 주사 열량측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정된 1차 전이 또는 결정성 융점 (T_m)을 갖는 중합체를 의미한다. 상기 용어는 "반결정성"이라는 용어와 상호교환가능하게 사용될 수 있다. "비결정성"이라는 용어는 시차 주사 열량측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정된 결정성 융점이 없는 중합체를 의미한다.

<52> "다-블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"라는 용어는 바람직하게는 선형 방식으로 결합된 둘 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 세그먼트("블록"이라고 함)를 포함하는 중합체, 즉, 펜던트 또는 그래프트화 방식 보다는 결합된 에틸렌계 작용기에 대해서 말단-대-말단이 결합된 화학적으로 구별된 단위체를 포함하는 중합체를 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 상기 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 종류, 밀도, 결정화도, 그 조성물의 중합체에 기여하는 결정자 크기, 택틱성(이소택틱 또는 신디오택틱)의 유형 또는 정도, 자리(regio)-규칙성 또는 자리-불규칙성, 장쇄 분지 또는 초-분지(hyper-branching)를 포함하는 분지화도, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성에서 다르다. 상기 다-블록 공중합체는 공중합체를 제조하는 독특한 방법으로 인한 독특한 다분산 지수 (PDI 또는 M_w/M_n), 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 한다. 더욱 구체적으로, 연속 공정으로 제조될 경우, 상기 중합체는 바람직하게는 1.7 내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 갖는다. 배치 또는 반-배치 공정으로 제조될 경우, 상기 중합체는 1.0 내지 2.9, 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 갖는다.

<53> 하기 기재에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 근삿값이다. 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 개시된 것이다. 특히, 상기 범위내의 하기 수치가 구체적으로 개시된다: $R = R^L + k*(R^U - R^L)$ (여기서, k는 1% 충분으로 1%로부터 100%까지 변하는 변수임. 즉, k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%임). 또한, 상기에 정의된 2개의 R 수치로 정의되는 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된 것이다.

에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체

<55> 본 발명의 실시양태에 사용된 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체("본 발명의 혼성 중합체" 또는 "본 발명의 중합체"라고도 함)는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 둘 이상의 중합된 단량체 단위체의 다수 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 (블록 혼성 중합체), 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 α-올레핀 공단량체를 포함하며, 바람직하게는 다-블록 공중합체이다. 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 하기와 같은 면들 중 하나 이상을 특징으로 한다.

<56> 한 면에서, 본 발명의 실시양태에 사용되는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 약 1.7 내지 약 3.5의 M_w/M_n 및 하나 이상의 융점 (T_m)($^{\circ}\text{C}$) 및 밀도 d (g/cm^3)를 가지며, 상기 변수의 수치는 다음 수학식의 관계에 해당한다:

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

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

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

<60> 상기 융점/밀도 관계를 도 1에 나타낸다. 밀도 감소에 따라 융점이 감소하는 종래의 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체와 달리, 본 발명의 혼성 중합체 (마름모로 나타냄)는, 특히 밀도가 약 0.87 g/cc 내지 약 0.95 g/cc 사이인 경우, 밀도와 실질적으로 무관한 융점을 나타낸다. 예를 들면, 밀도가 0.875 g/cc 내지 약 0.945 g/cc의 범위일 경우 상기 중합체의 융점은 약 110°C 내지 약 130°C의 범위이다. 일부 실시양태에서, 밀도가 0.875

g/cc 내지 약 0.945 g/cc의 범위일 경우 상기 중합체의 융점은 약 115°C 내지 약 125°C의 범위이다.

<61> 다른 면에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 종합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 α-올레핀을 포함하고, 최고 시차 주사 열량측정 ("DSC") 피크에 대한 온도에서 최고 결정화 분석 분별("CRYSTAF") 피크에 대한 온도를 뺀 값으로 정의되는 ΔT (°C) 및 용융열 (J/g) ΔH , 및 ΔH 가 130 J/g 이하인 경우 상기 ΔT 및 ΔH 가 하기 수학식의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 한다:

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

$$\text{바람직하게는 } \Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 64.38,$$

$$\text{더욱 바람직하게는 } \Delta T \geq -0.1299(\Delta H) + 65.95.$$

<65> 또한, ΔH 가 130 J/g을 초과할 경우 ΔT 는 48°C 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 이용하여 결정되고 (즉, 상기 피크는 누적 중합체의 적어도 5%를 나타내야 한다), 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 갖는 경우, CRYSTAF 온도는 30°C이고, ΔH 는 J/g으로 나타낸 용융열의 수치이다. 더욱 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 적어도 10%를 함유한다. 도 2는 비교예 뿐만 아니라 본 발명의 중합체에 대한 플롯 데이터를 나타낸다. 적분된 피크 면적 및 피크 온도는 기기 제조업체가 공급한 전산화된 그리기 프로그램에 의해 계산된다. 랜덤 에틸렌 옥тен 비교용 중합체에 대하여 나타낸 대각선은 수학식 $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 에 해당한다.

<66> 또 다른 면에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 온도 상승 용리 분획 ("TREF")을 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 문자량 분획을 가지고, 상기 분획은 동일한 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 분획의 것보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 더욱 바람직하게는 10% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 함유하고, 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성 중합체의 M_w/M_n 또한 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내이고/하거나 상기 비교용 혼성 중합체는 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다.

<67> 또 다른 면에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체로 된 압축-성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 $Re(%)$, 및 밀도 $d(g/cm^3)$ 를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기에서 Re 및 d 의 수치는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체가 가교된 상을 실질적으로 포함하지 않을 때에 다음 수학식의 관계를 만족시킨다:

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

$$\text{바람직하게는 } Re \geq 1491-1629(d);$$

$$\text{더욱 바람직하게는 } Re \geq 1501-1629(d);$$

$$\text{더더욱 바람직하게는 } Re \geq 1511-1629(d).$$

<72> 도 3은 특정한 본 발명의 혼성 중합체 및 종래 랜덤 공중합체로부터 제조된 배향되지 않은 필름에 있어서 탄성 회복률에 미치는 밀도의 영향을 보여준다. 같은 밀도의 경우, 본 발명의 혼성 중합체가 실질적으로 더 높은 탄성 회복률을 갖는다.

<73> 일부 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 10 MPa를 초과하는 인장 강도, 바람직하게는 ≥11 MPa의 인장 강도, 더욱 바람직하게는 ≥13 MPa의 인장 강도, 및/또는 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600% 이상, 더욱 바람직하게는 700% 이상, 매우 바람직하게는 800% 이상, 가장 바람직하게는 900% 이상의 파단시 신장률을 갖는다.

<74> 다른 실시양태에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 (1) 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10의 저장 탄성을 비, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$; 및/또는 (2) 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 특히 60% 미만, 50% 미만, 또는 40% 미만의 70°C 압축 영구변형률, 심지어 0%에 이르는 압축 영구변형률을 갖는다.

<75> 또 다른 실시양태에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 또는 50% 미만의 70°C 압축 영구변형률을 갖는다. 바람직하게는 상기 혼성 중합체의 70°C 압축 영구변형률은 40% 미만, 30% 미만, 20% 미만이고, 약 0%까지 내려갈 수 있다.

- <76> 일부 실시양태에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 85 J/g 미만의 용융열 및/또는 100 파운드/피트² (4800 Pa) 이하, 바람직하게는 50 lb/ft² (2400 Pa) 이하, 특히 5 lb/ft² (240 Pa) 이하, 그리고 0 lb/ft² (0 Pa) 만큼 낮은 펠렛 블로킹 강도(blocking strength)를 갖는다.
- <77> 다른 실시양태에서, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 50 몰% 이상의 에틸렌을 포함된 형태로 포함하고, 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만 또는 60% 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50% 미만, 그리고 0%에 근접하도록 낮은 70°C 압축 영구변형률을 갖는다.
- <78> 일부 실시양태에서, 다-블록 공중합체는 프와송(Poisson) 분포보다는 슐츠-플로리(Schultz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 공중합체는 또한 다분산 블록 분포 및 블록 크기의 다분산 분포를 모두 가지며 블록 길이의 가장 예상되는 분포를 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직한 다-블록 공중합체는 말단 블록을 포함하는 4개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 것들이다. 더욱 바람직하게는, 상기 공중합체는 말단 블록을 포함하여 5개 이상, 10개 이상 또는 20개 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함한다.
- <79> 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정될 수 있으며, 핵 자기 공명("NMR") 분광학에 근거한 기술이 바람직하다. 더욱이, 비교적 넓은 TREF 곡선을 갖는 중합체 또는 중합체 블렌드의 경우, 상기 중합체를 먼저 TREF를 이용하여 각각이 10°C 이하의 용리된 온도 범위를 갖는 분획으로 분별한다. 즉, 각각의 용리된 분획은 10°C 이하의 수집 온도 창을 갖는다. 상기 기술을 이용하여, 상기 블록 혼성 중합체는 비교용 혼성 중합체의 상응하는 분획보다 높은 몰 공단량체 함량을 갖는 하나 이상의 상기 분획을 갖는다.
- <80> 또 하나의 면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록(즉, 2개 이상의 블록) 또는 세그먼트를 특징으로 하는 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성 중합체(블록 혼성 중합체), 가장 바람직하게는 다-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성 중합체는 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 피크(단지 분자량 분획이 아님)를 가지고 (그러나 수집 및/또는 단리 개별 분획을 갖지 않음), 상기 피크는 반치전폭(FWHM) 면적 계산을 이용하여 확대시 적외선 분광학에 의해 추정된 공단량체 함량을 가지고, 같은 용리 온도에서 반치전폭(FWHM) 면적 계산을 이용하여 확대시 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 피크의 것보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 더욱 바람직하게는 10% 이상 더 높은 공단량체 평균 몰 함량을 가지며, 여기에서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 가지며 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도, 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 비교용 혼성 중합체의 Mw/Mn은 또한 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내이고/하거나 상기 비교용 혼성 중합체는 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다. 반치전폭(FWHM) 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터 메틸 대 메틸렌 응답 면적 [CH₃/CH₂]의 비에 근거하며, 여기에서 가장 큰 (최고) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 그 후 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 이용하여 측정된 분포의 경우, FWHM 면적은 T₁과 T₂ 사이의 곡선 아래 면적으로 정의되며, 여기에서 T₁ 및 T₂는 피크 높이를 2로 나눈 다음, 기준선에 수평인 선(ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을 그어, ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다. 공단량체 함량에 대한 보정 곡선은 랜덤 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 이용하여, NMR로부터의 공단량체 함량 대 TREF 피크의 FWHM 면적 비를 플롯하여 만들어진다. 상기 적외선 방법의 경우, 보정 곡선은 관심있는 동일 공단량체 유형에 대하여 생성된다. 본 발명의 중합체의 TREF 피크의 공단량체 함량은 TREF 피크의 FWHM 메틸:메틸렌 면적 비 [CH₃/CH₂]를 이용하는 상기 보정 곡선을 기준으로 결정될 수 있다.
- <81> 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정될 수 있으며, 핵 자기 공명(NMR) 분광학에 근거한 기술이 바람직하다. 상기 기술을 이용하면, 상기 블록 혼성 중합체는 상응하는 비교용 혼성 중합체보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는다.
- <82> 바람직하게는, 에틸렌과 1-옥텐의 혼성 중합체의 경우, 상기 블록 혼성 중합체는 (-0.2013)T + 20.07의 값보다 크거나 같은, 더욱 바람직하게는 (-0.2013)T + 21.07의 값보다 크거나 같은 (식 중, T는 비교할 TREF 분획의 피크 용리 온도의 °C로 측정한 수치임), 40 내지 130°C 사이에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.
- <83> 도 4는 에틸렌과 1-옥텐으로 된 블록 혼성 중합체의 실시양태를 그래프로 나타내며, 여기에서 몇 가지 비교용 에틸렌/1-옥텐 혼성 중합체(랜덤 공중합체)에 대한 공단량체 함량 대 TREF 용리 온도의 플롯은 (-0.2013)T + 20.07을 나타내는 선(실선)과 잘 맞는다. 수학식 (-0.2013)T + 21.07에 대한 선은 점선으로 나타낸다. 본 발명의 몇 가지 블록 에틸렌/1-옥텐 혼성 중합체(다-블록 공중합체)의 분획에 대한 공단량체 함량을 또한 나타낸

다. 모든 블록 혼성 중합체 분획은 동등한 용리 온도에서 어느 하나의 선보다 실질적으로 높은 1-옥텐 함량을 갖는다. 상기 결과는 본 발명의 혼성 중합체의 특징이며, 결정성 및 비결정성 특성을 모두 갖는 중합체 사슬 내 구별된 블록의 존재로 인한 것으로 생각된다.

<84> 도 5는 후술하는 실시예 5 및 비교예 F에 대한 중합체 분획의 TREF 곡선 및 공단량체 함량을 그래프로 나타낸다. 두 중합체 모두의 경우 40 내지 130°C, 바람직하게는 60°C 내지 95°C에서 용리되는 피크는 세 부분으로 분별되며, 각 부분은 10°C 미만의 온도 범위에 걸쳐 용리된다. 실시예 5의 실제 데이터를 삼각형으로 나타낸다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성 중합체에 대하여 적절한 보정 곡선, 및 같은 단량체로 된 비교용 혼성 중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균질 촉매 조성물을 이용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 수득된 TREF 값에 잘 맞는 비교로서 사용되는 선이 구성될 수 있음을 잘 인식할 것이다. 본 발명의 혼성 중합체는 같은 TREF 용리 온도에서 상기 보정 곡선으로부터 결정된 값보다 더 큰, 바람직하게는 5% 이상 더 큰, 더욱 바람직하게는 10% 이상 더 큰 공단량체 몰 함량을 특징으로 한다.

<85> 여기에 기재된 상기 면 및 특성뿐만 아니라, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 추가 특성으로 특징될 수 있다. 하나의 면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성 중합체(블록 혼성 중합체), 가장 바람직하게는 다-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성 중합체는 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며, TREF 증분을 이용하여 분별할 경우, 상기 분획은 같은 온도 사이에서 용리되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체 분획의 것보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 더 높은, 더욱 바람직하게는 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상 또는 25% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 가지며, 여기에서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성 중합체는 동일한 공단량체(들)를 포함하고, 바람직하게는 동일한 공단량체(들)이며, 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량(전체 중합체 기준)을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 비교용 혼성 중합체의 Mw/Mn은 또한 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10% 이내이고/하거나 상기 비교용 혼성 중합체는 상기 블록 혼성 중합체의 것의 10 중량% 이내의 총 공단량체 함량을 갖는다.

<86> 바람직하게는, 상기 혼성 중합체는 에틸렌과 1종 이상의 α-올레핀으로 된 혼성 중합체이고, 특히 이를 혼성 중합체는 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm³의 전체 중합체 밀도를 가지며, 더욱 특별하게 약 1 몰%를 초과하는 공단량체를 갖는 중합체의 경우, 상기 블록 혼성 중합체는 (-0.1356)T + 13.89의 값 이상, 더욱 바람직하게는 (-0.1356)T + 14.93의 값 이상, 가장 바람직하게는 (-0.2013)T + 21.07의 값 (T는 비교되는 TREF 분획의 피크 ATREF 용리 온도의 °C로 측정된 수치임) 이상의 40 내지 130°C 사이에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.

<87> 바람직하게는, 에틸렌과 1종 이상의 α-올레핀으로 된 상기 혼성 중합체, 특히 약 0.855 내지 약 0.935 g/cm³의 전체 중합체 밀도를 갖는 상기 혼성 중합체의 경우, 더욱 특별하게 약 1 몰%를 초과하는 공단량체를 갖는 중합체의 경우, 상기 블록 혼성 중합체는 (-0.2013)T + 20.07의 값 이상, 더욱 바람직하게는 (-0.2013)T + 21.07의 값 (T는 비교되는 TREF 분획의 피크 용리 온도의 °C로 측정된 수치임) 이상의 40 내지 130°C 사이에서 용리되는 TREF 분획의 공단량체 함량을 갖는다.

<88> 또 다른 면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성 중합체(블록 혼성 중합체), 가장 바람직하게는 다-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성 중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며, 약 6 몰% 이상의 공단량체 함량을 갖는 각 분획이 약 100°C를 초과하는 융점을 갖는 것을 특징으로 한다. 약 3 몰% 내지 약 6 몰%의 공단량체 함량을 갖는 이들 분획의 경우, 각 분획은 약 110°C 이상의 DSC 융점을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 1 몰% 이상의 공단량체를 갖는 상기 중합체 분획은 다음 수학식에 해당하는 DSC 융점을 갖는다:

$$T_m \geq (-5.5926)(\text{분획 중 공단량체의 몰\%}) + 135.90.$$

<89> 또 다른 면에서, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 화학적 또는 물리적 특성이 다른 2종 이상의 중합된 단량체 단위체로 된 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는, 중합된 형태로 에틸렌 및 1종 이상의 공중합가능한 공단량체를 포함하는 올레핀 혼성 중합체(블록 혼성 중합체), 가장 바람직하게는 다-블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성 중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며,

약 76°C 이상의 ATREF 용리 온도를 갖는 각 분획이 다음 수학식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피(용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다:

$$<91> \text{용융열 (J/gm)} \leq (3.1718)(\text{ATREF 용리 온도 } (\text{°C})) - 136.58$$

<92> 본 발명의 블록 혼성 중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별 시 40°C 내지 130°C 사이에서 용리되는 분자량 분획을 가지며, 40°C 내지 약 76°C 미만 사이의 ATREF 용리 온도를 갖는 각 분획이 다음 수학식에 해당하는, DSC에 의해 측정된 용융 엔탈피(용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다:

$$<93> \text{용융열 (J/gm)} \leq (1.1312)(\text{ATREF 용리 온도 } (\text{°C})) + 22.97.$$

<94> 적외선 검출기에 의한 ATREF 피크 공단량체 조성의 측정

<95> TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차르社(Polymer Char; 스페인 발렌시아 소재) (<http://www.polymerchar.com/>)로부터 입수 가능한 IR4 적외선 검출기를 이용하여 측정될 수 있다.

<96> 검출기의 "조성물 모드"는 2800 내지 3000 cm^{-1} 의 영역에서 고정된 협대역 적외선 필터인 측정 센서 (CH_2) 및 조성물 센서 (CH_3)가 장착되어 있다. 측정 센서는 중합체 상의 메틸렌 (CH_2) 탄소 (용액 중 중합체 농도에 직접 연관됨)를 검출하는 한편, 상기 조성물 센서는 중합체의 메틸 (CH_3) 기를 검출한다. 조성물 신호 (CH_3)를 측정 신호 (CH_2)로 나눈 수학적 비는 용액 중 측정된 중합체의 공단량체 함량에 민감하며, 그 응답을 공지의 에틸렌 α -올레핀 공중합체 표준으로 보정한다.

<97> ATREF 기기와 함께 사용될 경우, 상기 검출기는 TREF 공정 도중 용리된 중합체의 농도 (CH_2) 및 조성 (CH_3) 신호 응답을 모두 제공한다. 중합체 특이적 보정은 중합체의 경우 CH_3 대 CH_2 의 면적 비를 공지의 공단량체 함량과 함께 측정함으로써 (바람직하게는 NMR로 측정) 이루어질 수 있다. 중합체의 ATREF 피크의 공단량체 함량은 개개의 CH_3 및 CH_2 응답에 대한 면적 비의 기준 보정 (즉 CH_3/CH_2 면적 비 대 공단량체 함량)을 적용하여 추정될 수 있다.

<98> 피크 면적은 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 응답을 적분하기 위한 적절한 기준선을 적용한 후 반치전폭(FWHM) 계산을 이용하여 산출될 수 있다. 상기 반치전폭 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터 메틸 대 메틸렌 응답 면적의 비 [CH_3/CH_2]에 근거하며, 여기에서 기준선으로부터 가장 높은 (최고) 피크가 확인된 후, FWHM 면적 이 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.

<99> 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 그 전문이 본원에 참고로 인용됨).

<100> 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 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 분획의 블록 지수 ("BI")의 중량 평균이다.

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

<102> 식 중, BI_i 는 제조용 TREF에서 얻어진 본 발명의 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 i 번째 분획에 대한 블록 지수이고, w_i 는 i 번째 분획의 중량%이다.

<103> 각각의 중합체 분획에 대해, BI는 하기 2개의 수학식 (두 식 모두 동일한 BI값을 제공함) 중 하나로 정의된다.

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{LnP_X - LnP_{XO}}{LnP_A - LnP_{AB}}$$

<104>

<105> 식 중, T_X 는 i번째 분획에 대한 제조용 ATREF 용리 온도 (바람직하게는 켈빈으로 나타냄)이고, P_X 는 상기와 같이 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 i번째 분획에 대한 에틸렌 몰분율이다. P_{AB} 는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체 (분별 전)의 에틸렌 몰분율이다. T_A 및 P_A 는 순수한 "경질 세그먼트" (혼성 중합체의 결정성 세그먼트를 지칭함)에 대한 ATREF 용리 온도 및 에틸렌 몰분율이다. "경질 세그먼트"에 대한 실측값이 유효하지 않은 경우, 1차 근사값으로서, T_A 및 P_A 값은 고밀도 폴리에틸렌 단독중합체에 대한 값으로 설정된다. 본원에서 수행된 계산에서 T_A 는 372° K이고 P_A 는 1이다.

<106> T_{AB} 는 에틸렌 몰분율이 P_{AB} 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다. T_{AB} 는 하기 수학식을 이용하여 계산할 수 있다.

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

<107>

<108> 식 중, α 및 β 는 다수의 공지된 랜덤 에틸렌 공중합체를 사용하여 보정함으로써 결정할 수 있는 2개의 상수이다. α 및 β 는 기기에 따라 달라질 수 있음에 주목하여야 한다. 또한, 관심 중합체 조성물을 이용하여 분획과 유사한 분자량 범위에서 그 자신의 보정 곡선을 생성할 필요가 있다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 얻어지는 경우, 이러한 효과는 본질적으로 무시할만하다. 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체는 하기 수학식을 만족시킨다.

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

<109>

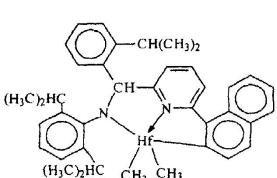
<110> T_{XO} 는 조성이 동일하고 에틸렌 몰분율이 P_X 인 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다. T_{XO} 는 $\ln P_X = \alpha / T_{XO} + \beta$ 로부터 계산할 수 있다. 역으로, P_{XO} 는 조성이 동일하고, ATREF 온도가 T_X 인 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰분율이며, 이는 $\ln P_{XO} = \alpha / T_X + \beta$ 로부터 계산할 수 있다.

<111> 각각의 제조용 TREF 분획에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한 중량 평균 블록 지수 (ABI)를 계산할 수 있다. 일부 실시양태에서, ABI는 0 초과 약 0.3 미만이거나, 또는 약 0.1 내지 약 0.3이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.3 초과 약 1.0 이하이다. 바람직하게는, ABI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위여야 한다. 일부 실시양태에서, ABI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.4의 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.

<112> 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체의 또 다른 특성은, 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 제조용 TREF에 의해 얻어질 수 있는, 블록 지수가 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하인 1종 이상의 중합체 분획을 포함하고, 중합체의 분자량 분포 (M_w/M_n)이 약 1.3 초과라는 것이다. 일부 실시양태에서, 중합체 분획은 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 분획은 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 분획은 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 분획은 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.

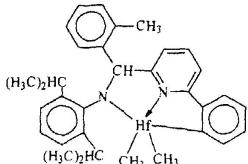
<113> 에틸렌과 α-올레핀의 공중합체에 대하여, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 (1) 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 1.7 이상, 또는 2.0 이상, 가장 바람직하게는 2.6 이상, 최대치 5.0 이하, 보다 바람직하게는 최대치 3.5 이하, 특히 최대치 2.7 이하의 PDI, (2) 80 J/g 이하의 용융열, (3) 50 중량% 이상의 에틸렌 함량, (4) -25°C 미만, 보다 바람직하게는 -30°C 미만의 유리 전이 온도 (T_g), 및/또는 (5) 하나의, 또한 단일의 T_g 을 갖는다.

- <114> 또한, 본 발명의 중합체는 단독으로 또는 본원에 개시된 임의의 다른 특성과 조합되어, 100°C의 온도에서 $\log(G')$ 가 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되는 저장 탄성률 (G')을 가질 수 있다. 더욱이, 본 발명의 중합체는 블록 공중합체의 특징이며, 이제까지 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌과 1종 이상의 C₃₋₈ 지방족 α-올레핀의 공중합체에 대해서는 알려지지 않은, 0 내지 100°C 범위의 온도의 함수로서 비교적 편평한 저장 탄성률을 갖는다 (도 6에 도시됨). (상기 문맥에서 "비교적 편평"하다는 용어는 50 내지 100°C 사이, 바람직하게는 0 내지 100°C 사이에서 로그 G' (파스칼 단위)가 한자릿수 미만만큼 감소함을 의미한다.
- <115> 본 발명의 혼성 중합체는 또한 90°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굴곡 탄성률을 특징으로 할 수 있다. 그렇지 않으면, 본 발명의 혼성 중합체는 104°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 뿐만 아니라 3 kpsi (20 MPa) 이상의 굴곡 탄성률을 가질 수 있다. 이들은 90 mm³ 미만의 내마모성 (또는 부피 손실)을 갖는 것을 특징으로 한다. 도 7은 본 발명의 중합체의 경우의 TMA (1 mm) 대 굴곡 탄성률을 다른 공지 중합체에 비교하여 보여준다. 본 발명의 중합체는 다른 중합체보다 실질적으로 더 좋은 굴곡성-내열성 균형을 갖는다.
- <116> 뿐만 아니라, 상기 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 더욱 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 혼성 중합체는 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.
- <117> 상기 중합체는 1,000 g/몰 내지 5,000,000 g/몰, 바람직하게는 1000 g/몰 내지 1,000,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 10,000 g/몰 내지 500,000 g/몰, 특히 10,000 g/몰 내지 300,000 g/몰의 분자량 M_w 를 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는 0.80 내지 0.99 g/cm³, 바람직하게는 에틸렌 함유 중합체의 경우 0.85 g/cm³ 내지 0.97 g/cm³일 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 중합체의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cm³ 또는 0.867 내지 0.910 g/cm³의 범위이다.
- <118> 상기 중합체의 제조 방법은 다음 특허 출원에 개시되어 있으며, 이들은 모두 그 전문이 본원에 참조로서 인용된다: 2004년 3월 17일자 출원된 미국 특허 가출원 60/553,906호; 2005년 3월 17일자 출원된 미국 특허 가출원 60/662,937호; 2005년 3월 17일자 출원된 미국 가출원 번호 60/662,939호; 2005년 3월 17일자 출원된 미국 가출원 번호 60/662,938호; 2005년 3월 17일자 출원된 PCT 출원 번호 PCT/US2005/008916호; 2005년 3월 17일자 출원된 PCT 출원 번호 PCT/US2005/008915호; 및 2005년 3월 17일자 출원된 PCT 출원 번호 PCT/US2005/008917호. 예를 들면, 상기한 하나의 방법은 에틸렌 및 선택적으로 에틸렌이 아닌 1종 이상의 부가 중합 가능한 단량체를,
- <119> (A) 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,
- <120> (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
- <121> (C) 사슬 이동체를 조합하여 수득되는 혼합물 또는 반응 생성물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하는 부가 중합 조건 하에 접촉시키는 것을 포함한다.
- <122> 대표적인 촉매 및 사슬 이동체는 다음과 같다:
- <123> 촉매 (A1)은 WO 03/40195, 2003US0204017, 2003년 5월 2일자 출원된 USSN 10/429,024, 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-다이(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-아이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-다이일(6-페리딘-2-다이일)메탄)]하프늄 다이메틸이다.



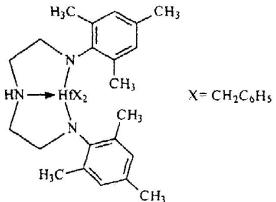
<124>

<125> 촉매 (A2)는 WO 03/40195, 2003US0204017, 2003년 5월 2일자 출원된 USSN 10/429,024, 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-다이(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-페리딘-2-다이일)메탄)]하프늄 다이메틸이다.



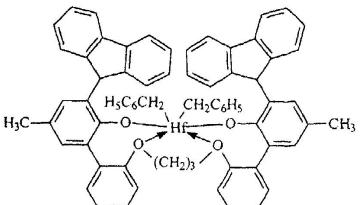
<126>

<127> 촉매 (A3)는 비스[N,N'-(2,4,6-트라이(메틸페닐)아미도)에틸렌다이아민]하프늄 다이벤질이다.



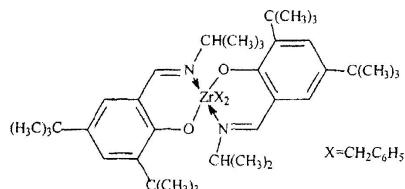
<128>

<129> 촉매 (A4)는 실질적으로 US-A-2004/0010103의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(다이벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸페닐)-2-페녹시메틸)사이클로헥산-1,2-다이일 지르코늄 (IV) 다이벤질이다.



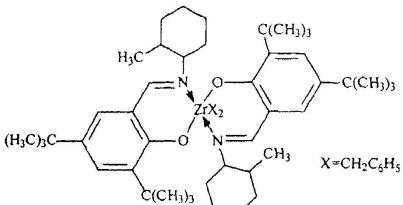
<130>

<131> 촉매 (B1)은 1,2-비스-(3,5-다이-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 다이벤질이다.



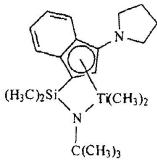
<132>

<133> 촉매 (B2)는 1,2-비스-(3,5-다이-t-부틸페닐렌)(1-(N-(2-메틸사이클로헥실)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 다이벤질이다.



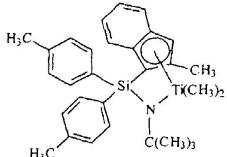
<134>

<135> 촉매 (C1)은 실질적으로 USP 6,268,444의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)다이메틸(3-N-페롤릴-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실레인티타늄 다이메틸이다:



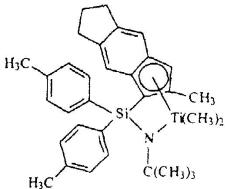
<136>

촉매 (C2)는 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)다이(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실레인티타늄 다이메틸이다:



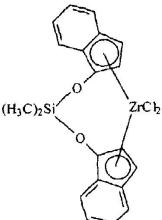
<138>

촉매 (C3)는 실질적으로 US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)다이(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a-η-s-인다센-1-일)실레인티타늄 다이메틸이다:



<140>

촉매 (D1)은 시그마-알드리치社(Sigma-Aldrich)로부터 입수 가능한 비스(다이메틸다이실록산)(인덴-1-일)지르코늄 다이클로라이드이다.



<142>

이동체 사용되는 이동체로는 다이에틸아연, 다이(i-부틸)아연, 다이(n-헥실)아연, 트라이에틸알루미늄, 트라이옥틸알루미늄, 트라이에틸갈륨, i-부틸알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록산), i-부틸알루미늄 비스(다이(트라이메틸실릴)아미드), n-옥틸알루미늄 다이(피리딘-2-메톡사이드), 비스(n-옥타데실)-i-부틸알루미늄, i-부틸알루미늄 비스(다이(n-펜틸)아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-다이-t-부틸페녹사이드), n-옥틸알루미늄 다이(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸다이메틸실록사이드), 에틸알루미늄 다이(비스(트라이메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헵탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헵탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록사이드, 에틸아연 (2,6-다이페닐페녹사이드) 및 에틸아연 (t-부톡사이드)를 들 수 있다.

<144>

바람직하게는, 상기 공정은 상호전환이 불가능한 다수의 촉매를 이용하는, 볼록 공중합체, 특히 다-볼록 공중합체, 바람직하게는 2종 이상의 단량체, 더욱 특별하게는 에틸렌과 C₃₋₂₀ 올레핀 또는 사이클로올레핀, 가장 특별하게는 에틸렌과 C₄₋₂₀ α-올레핀으로 된 선형 다-볼록 공중합체를 형성하기 위한 연속 용액 공정의 형태를 취한다. 즉, 상기 촉매는 화학적으로 구별된다. 연속 용액 중합 조건 하에, 상기 공정은 높은 단량체 전환율로 단량체의 혼합물의 중합에 이상적으로 적합하다. 이러한 중합 조건 하에, 사슬 이동제로부터 촉매로의 왕복이 사슬 성장에 비하여 유리해지고, 다-볼록 공중합체, 특히 선형 다-볼록 공중합체가 높은 효율로 형성된다.

<145>

본 발명의 혼성 중합체는 종래의 랜덤 공중합체, 중합체의 물리적 블렌드, 및 순차적 단량체 침가, 유동성 촉매, 음이온성 또는 양이온성 리빙 중합 기술에 의해 제조된 볼록 공중합체로부터 차별화될 수 있다. 특히, 동등한 결정화도 또는 탄성률에서 동일한 단량체 및 단량체 함량을 갖는 랜덤 공중합체에 비하여, 본 발명의 혼성 중합체는 보다 우수한 (보다 높은) 내열성 (용접에 의해 측정됨), 더 높은 TMA 침투 온도, 더 높은 고온 인

장 강도, 및/또는 높은 고온 비틀림 저장 탄성을 (동적 기계적 분석에 의해 측정됨)을 갖는다. 동일한 단량체 및 단량체 함량을 함유하는 랜덤 공중합체에 비하여, 본 발명의 혼성 중합체는 특히 승온에서 보다 낮은 압축 영구변형률, 보다 낮은 응력 완화율, 보다 높은 내크리프성, 보다 높은 인열 강도, 보다 높은 내블로킹성, 보다 높은 결정화 (고화) 온도로 인한 보다 빠른 셋업, (특히 승온에서) 보다 높은 회복률, 보다 나은 내마모성, 보다 높은 수축력, 및 보다 나은 오일 및 충전제 허용성을 갖는다.

<146> 본 발명의 혼성 중합체는 또한, 독특한 결정화 및 분지 분포 관계를 나타낸다. 즉, 본 발명의 혼성 중합체는, 특히 동일한 단량체 및 단량체 농도를 함유하는 랜덤 공중합체, 또는 중합체의 물리적 블렌드 (예컨대 동등한 전체 밀도에서의 고밀도 중합체와 저밀도 공중합체의 블렌드)에 비해, 용융열의 함수로서의 CRYSTAF 및 DSC를 사용하여 측정한 최고 피크 온도 사이에서 비교적 큰 차이를 갖는다. 이러한 본 발명의 혼성 중합체의 독특한 특징은 중합체 주쇄내의 블록 중의 독특한 공단량체 분포로 인한 것으로 여겨진다. 특히, 본 발명의 혼성 중합체는 상이한 공단량체 함량을 갖는 교호 블록 (단독중합체 블록 포함)을 포함할 수 있다. 본 발명의 혼성 중합체는 밀도 또는 공단량체 함량이 상이한 중합체 블록의 수 및/또는 블록 크기에 있어 숀츠-플로리형 분포인 분포를 포함할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 혼성 중합체는 또한 중합체 밀도, 탄성을 및 모폴로지에 대해 실질적으로 독립적인 독특한 피크 융점 및 결정화 온도를 갖는다. 바람직한 실시양태에서, 중합체의 미세결정성 차수는, 심지어 1.7 미만, 또는 심지어 1.5 미만, 1.3 미만까지 내려가는 PDI 값에서도, 랜덤 또는 블록 공중합체와 구별가능한 특징적 구과(spherulite) 및 라벨라를 나타낸다.

<147> 또한, 본 발명의 혼성 중합체는 블록화도 또는 그 수준에 영향을 주기 위한 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 즉, 촉매 및 이동체의 비율 및 유형뿐만 아니라 중합 온도, 및 다른 중합 변수를 조절함으로써 각각의 중합체 블록 또는 세그먼트의 길이 및 공단량체의 양을 변경할 수 있다. 이러한 현상의 놀라운 이점은 블록화도가 증가함에 따라, 수득되는 중합체의 광학 특성, 인열 강도 및 고온 회복 특성이 개선된다는 사실의 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/α-올레핀 공단량체 혼합물의 중합에서는 존재하더라도 매우 적은 β-수소화물 제거가 나타나고, 수득되는 결정성 블록은 장쇄 분지를 갖지 않거나 거의 갖지 않으며, 매우 또는 실질적으로 완전히 선형이다.

<148> 고도로 결정성인 사슬 말단을 갖는 중합체를, 본 발명의 실시양태에 따라 선택적으로 제조할 수 있다. 엘라스토머 용도에서, 비결정성 블록으로 종결된 중합체의 상대적인 양을 감소시키면 결정성 영역에 미치는 문자간 회석 효과가 감소한다. 이러한 결과는 수소 또는 기타 사슬 종결제에 대해 적절한 응답을 갖는 사슬 이동제 및 촉매를 선택함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로, 고도로 결정성인 중합체를 생성하는 촉매가, (예를 들면 보다 많은 공단량체 혼입, 자리-오류, 또는 아택틱 중합체 형성에 의해) 보다 덜 결정성인 중합체 세그먼트를 생성하는 촉매에 비해, (예를 들면 수소를 이용한) 사슬 종결에 더 민감할 경우, 상기 고도로 결정성인 중합체 세그먼트가 중합체의 말단 부분을 우세하게 차지할 것이다. 생성된 말단 기가 결정성일 뿐 아니라, 종결에 따라, 고도로 결정성인 중합체 형성 촉매 위치가 다시 한번 중합체 형성을 재개하는 데 사용될 수 있다. 그러므로 초기에 형성된 중합체는 고도로 결정성인 또 하나의 중합체 세그먼트이다. 따라서, 다-블록 공중합체의 양 말단은 모두 우세하게 고도로 결정성이다.

<149> 본 발명의 실시양태에 사용되는 에틸렌 α-올레핀 혼성 중합체는 바람직하게는 에틸렌과 1종 이상의 C₃-C₂₀ α-올레핀의 혼성 중합체이다. 에틸렌과 C₃-C₂₀ α-올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 상기 혼성 중합체는 C₄-C₁₈ 다이올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 더 포함할 수 있다. 에틸렌과 중합하기에 유용한 적합한 불포화 공단량체는 예를 들면 에틸렌계 불포화 단량체, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠 등을 포함한다. 그러한 공단량체의 예는 프로필렌, 아이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센 등과 같은 C₃-C₂₀ α-올레핀을 포함한다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적합한 단량체로는 스타이レン, 할로- 또는 알킬-치환된 스타이렌, 비닐벤조사이클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 나프텐계 물질 (예를 들어, 사이클로펜텐, 사이클로헥센 및 사이클로옥тен)을 들 수 있다.

<150> 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체를 사용할 수도 있다. 본 원에 사용되는 올레핀은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소-기재 화합물의 부류를 의미한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀을 본 발명의 실시양태에서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은 비닐계 불포화를 함유하는 C₃-C₂₀ 지방족 및 방향족 화합물, 뿐만 아니라 환식 화합물, 예를 들면 사이클

로부텐, 사이클로펜텐, 다이사이클로펜타디엔, 및 5 및 6 위치에서 C₁-C₂₀ 하이드로카빌 또는 사이클로하이드로카빌 기로 치환된 노보넨을 비제한적으로 포함하는 노보넨이다. 상기 올레핀의 혼합물 뿐만 아니라 상기 올레핀과 C₄-C₄₀ 다이올레핀 화합물과의 혼합물도 포함된다.

<151> 올레핀 단량체의 예는 프로필렌, 아이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 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-다이메틸-1-헵텐, 4-비닐사이클로헥센, 비닐사이클로헥산, 노보나디엔, 에틸렌 노보넨, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 다이사이클로펜타디엔, 사이클로옥тен, 및 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 비제한적으로 포함하는 C₄-C₄₀ 디엔, 기타 C₄-C₄₀ α-올레핀 등을 비제한적으로 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 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 높아지기 때문에 단량체 유용성, 비용 및 생성된 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거하는 능력과 같은 실용적 면에서 더욱 문제가 야기될 수 있다.

<152> 본원에 기재된 중합 공정은 스타이렌, o-메틸 스타이렌, p-메틸 스타이렌, t-부틸스타이렌 등을 포함하는 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 아주 적합하다. 특히, 에틸렌과 스타이렌을 포함하는 혼성 중합체는 본원의 교시에 따라 제조할 수 있다. 임의로, 개선된 특성을 갖는, 에틸렌, 스타이렌 및 임의로 C₄-C₂₀ 디엔을 포함하는 C₃-C₂₀ α-올레핀을 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

<153> 적합한 비공액 디엔 단량체는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 환식 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예는 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔과 같은 직쇄 비환식 디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-다이메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-다이메틸-1,7-옥타디엔 및 다이하이드로미리센 및 다이하이드로오시넨의 혼합 이성체와 같은 분지쇄 비환식 디엔, 1,3-사이클로펜타디엔; 1,4-사이클로헥사디엔; 1,5-사이클로옥타디엔 및 1,5-사이클로도데카디엔과 같은 단일 고리 치환족 디엔, 및 테트라하이드로인덴, 메틸 테트라하이드로인덴, 다이사이클로펜타디엔, 바이사이클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔과 같은 다환 치환족 융합 및 가교된 고리 디엔; 5-메틸렌-2-노보넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노보넨, 5-아이소프로필리덴-2-노보넨, 5-(4-사이클로펜테닐)-2-노보넨, 5-사이클로헥실리덴-2-노보넨, 5-비닐-2-노보넨 및 노보나디엔과 같은 알케닐, 알킬리덴, 사이클로알케닐 및 사이클로알킬리덴 노보넨을 비제한적으로 포함한다. EPDM을 제조하는 데 전형적으로 사용되는 디엔 중에서, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노보넨 (ENB), 5-비닐리덴-2-노보넨 (VNB), 5-메틸리덴-2-노보넨 (MNB), 및 다이사이클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노보넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔(HD)이다.

<154> 본 발명의 실시양태에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는 에틸렌, C₃-C₂₀ α-올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로 1종 이상의 디엔 단량체로 된 엘라스토머 혼성 중합체이다. 본 발명의 이 실시양태에 사용하기 바람직한 α-올레핀은 화학식 CH₂=CHR^{*} (식 중, R^{*}은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기임)로 표시된다. 적합한 α-올레핀의 예는 프로필렌, 아이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐을 비제한적으로 포함한다. 특히 바람직한 α-올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌 기재 중합체는 당업계에서 일반적으로 EP 또는 EPDM 중합체라 한다. 그러한 중합체, 특히 다-블록 EPDM 형 중합체를 제조하는 데 사용하기 적합한 디엔은 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비-공액, 직쇄 또는 분지쇄-, 환식- 또는 다환식-디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노보넨, 다이사이클로펜타디엔, 사이클로헥사디엔, 및 5-부틸리덴-2-노보넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노보넨이다.

<155> 디엔 함유 중합체는 더 많거나 더 적은 양의 디엔 (함유하지 않는 경우도 포함) 및 α-올레핀 (함유하지 않는 경우도 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 후속하는 중합체 특성을 잊지 않고 디엔 및 α-올레핀의 총량이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및 α-올레핀 단량체가, 중합체 전체에 걸쳐 균일하게 또는 랜덤하게 혼입되기보다는 한가지 유형의 중합체 블록내에 우세하게 혼입되기 때문에, 이들은 더 효과적으로 사용되고, 따라서 중합체의 가교 밀도가 더 잘 조절될 수 있다. 상기 가교가능한 엘라스토머 및 경화물은 보다 높은 인장 강도 및 더 나은 탄성 회복률을 포함하는 유리한 특성을 갖는다.

<156> 일부 실시양태에서, 상이한 양의 공단량체가 혼입된 2종의 촉매를 이용하여 제조된 본 발명의 혼성 중합체는, 그에 의해 형성된 블록의 중량비가 95:5 내지 5:95이다. 상기 엘라스토머 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으

로 바람직하게는 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 80%의 α -올레핀 함량을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 상기 다-블록 엘라스토머 중합체는 중합체 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 40%의 α -올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는 중량 평균 분자량 (M_w)이 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 350,000이고, 다분산도가 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3.0 미만이고, 무니(Mooney) 점도(ML (1+4) 125°C)가 1 내지 250인 고분자량 중합체이다. 더욱 바람직하게는, 상기 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량, 및 20 내지 35%의 α -올레핀 함량을 갖는다.

<157> 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 그 중합체 구조내에 1개 이상의 관능기를 혼입함으로써 관능화될 수 있다. 예시적인 관능기는 예를 들면 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카복실산, 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카복실산 무수물, 이들의 염 및 이들의 에스테르를 포함할 수 있다. 상기 관능기는 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체에 그래프트되거나, 에틸렌 및 선택적인 추가의 공단량체와 공중합되어 에틸렌, 상기 관능성 공단량체 및 임의로 다른 공단량체(들)의 혼성 중합체를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 관능기를 그래프트하는 수단은 예를 들면 미국 특허 제 4,762,890호, 4,927,888호 및 4,950,541호에 기재되어 있으며, 이를 특허의 개시는 그 전문이 본원에 참조로서 인용된다. 하나의 특히 유용한 한 관능기는 말산 무수물이다.

<158> 상기 관능성 혼성 중합체에 존재하는 관능기의 양은 변할 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 1.0 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 이상의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성 중합체 중에 존재할 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 40 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성 중합체 중에 존재한다.

고중량 포

<160> 포에 사용되는 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 양은 목적하는 용도 및 특성에 따라 달라진다. 통상적으로, 혼성 중합체가 많이 사용될수록, 포가 갖게 될 신축성은 높아진다. 한 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 포를 통상적으로 약 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 9 중량% 이상, 10 중량% 이상 또는 14 중량% 이상, 약 11 중량% 이하, 12 중량% 이하, 13 중량% 이하, 14 중량% 이하, 15 중량% 이하, 16 중량% 이하 또는 18 중량% 이하로 포함한다. 바람직하게는, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 포를 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 이상 내지 약 3 중량%로 포함한다. 확장은 종종 확장 대 신축 비율이 보통 0.5 미만, 바람직하게는 0.4 미만, 바람직하게는 0.35 미만, 바람직하게는 0.3 미만, 바람직하게는 0.25 미만, 바람직하게는 0.2 미만, 바람직하게는 0.15 미만, 바람직하게는 0.1 미만, 바람직하게는 0.05 미만이 되도록 하여 이루어진다.

<161> 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 대체물로서 (또는 그 이외에), 탄성 섬유는 약 0.865 내지 0.885 g/cm³ 범위의 밀도와 가교 전 전체 용융 지수 (I_2) 2.5 g/10분 미만의 폴리올레핀 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 폴리올레핀 블렌드는 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³인 제1 폴리올레핀 및 80°C에서의 잔여 결정화도(residual crystallinity)가 9% 초과인 제2 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 유사하게, 폴리올레핀 블렌드의 밀도는 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³이고; 80°C에서의 잔여 결정화도가 9% 초과일 수 있거나; 또는 밀도가 약 0.855 내지 약 0.88 g/cm³이고 또한 80°C에서의 잔여 결정화도가 9% 초과일 수 있다. 따라서, 본질적으로, 포는 균질 분지 폴리에틸렌을 포함하는 제1, 제2, 또는 제1 및 제2 폴리올레핀으로 구성된다. 그러나, 섬유가 적어도 몇 가지 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 포함하지 않는 경우에는 때때로 방적 장치상의 퇴적물과 같이 몇몇 가공 장애가 발생할 수 있다는 것이 발견되었다.

<162> 고중량 포의 중량은 목적하는 최종 용도 및/또는 목적하는 특성에 따라 달라질 것이다. 본원에서 제공하는 고중량 포의 중량 (ASTM D3776에 따라 측정)은 통상적으로 약 10 온스/제곱야드 이상이다. 특정 실시양태에서, 본원에서 제공하는 고중량 포의 중량 (ASTM D3776에 따라 측정)은 약 10 온스/제곱야드 이상, 10.5 온스/제곱야드 이상, 11 온스/제곱야드 이상, 11.5 온스/제곱야드 이상, 12 온스/제곱야드 이상, 12.5 온스/제곱야드 이상, 13 온스/제곱야드 이상 또는 심지어 15 온스/제곱야드 이상으로 크다. 임의의 특정한 이론에 구애됨 없이, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 포함하는 포는 용접과 같은 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 독특한 특성으로 인해, XLA (등록상표)와 같은 다른 수많은 포와 비교했을 때, 더 춤촘한 구성으로 제작할 수 있다고 여겨진다. 따라서, 얻어지는 포는 더 무거운 중량으로 제조될 수 있다. 본 발명의 포는 종종 우수한 내화학약품성 (예를

들어 내염소성 또는 내부식성) 및 내구성을 나타낸다. 즉, 본 발명의 포는 스톤 워싱(stone washing), 염료 발염, PET-염색 등과 같은 가공 조건, 및 세척, 건조 등과 같은 서비스 조건에 반복 노출시 그의 형상 및 감촉을 유지한다.

탄성 섬유를 포함하는 고중량 또는 목적하는 정도의 신축성을 나타내도록 제조할 수 있다. 이는 용도에 따라 달라질 수 있지만, 종종 약 5% 이상, 바람직하게는 약 8% 이상, 바람직하게는 약 9% 이상, 바람직하게는 약 10% 이상, 바람직하게는 약 11% 이상, 바람직하게는 약 12% 이상, 바람직하게는 약 13% 이상, 바람직하게는 약 14% 이상, 바람직하게는 약 18% 이상, 바람직하게는 약 20% 이상, 25% 이상으로 를 수 있다. 유리하게는, 또는 영구변형률이 우수하여, ASTM D3107에 따라 신축력을 제거한 후 그의 원래 치수에 가까운 값으로 되돌아 갈 수 있다.

본원에서 제공하는 고중량 포는 종종 화학 처리 및/또는 열 처리를 포함하는 산업용 세탁 조건을 견딜 수 있다. 특정 실시양태에서, 화학 처리 및/또는 열 처리는 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 10 중량% 하이포아염소산나트륨 용액에의 노출; 140°F 이상의 온도에서 90분 이상의 기간 동안 5 중량% 과망간산염 용액에의 노출; 약 65°C 이상의 온도에서 산업용 세탁 50 사이클; 퍼클로로에틸렌을 사용한 드라이클리닝 20 사이클; 또는 머서 가공을 포함한다. 상술한 능력으로 인해, 본원에서 제공하는 몇 가지 고중량 포는 유의미한 확장 없이 머서 가공, 푸백, 및/또는 주름 벙지 및 벙鳏 피니시와 같은 텍스타일 공정이 행해질 수 있다.

특정 실시양태에서, 본원에 유용한 섬유는 가교된 탄성 섬유를 더 포함한다. 특정 실시양태에서, 가교된 탄성 섬유는 이 섬유가 전체 용융 지수 (I_2)가 2.5 g/10분 이하이고 ASTM D-792에 따라 측정된 전체 밀도가 0.865 내지 0.885 g/cm³인 폴리올레핀 블렌드를 포함하는 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 한다.

특정 실시양태에서, 본원에 사용되는 섬유는 다른 중합체, 예를 들어, 랜덤 에틸렌 공중합체, 예컨대 어피니티[®] 또는 인게이지(ENGAGE[®]), 통상적인 폴리에틸렌, 예컨대 HDPE, LLDPE, ULDPE, LDPE 및 프로필렌-기재 중합체, 예컨대 단독중합체 PP, 랜덤 공중합체 PP 또는 PP-기재 플라스토머/엘라스토머, 완전히 수소화된 스타이렌 블록 공중합체 (촉매 개질된 중합체라고도 알려져 있음) 또는 이들의 조합을 더 포함한다. 에틸렌 중합체는 균질 분지 및 실질적 선형 균질 분지 에틸렌 중합체뿐만 아니라 에틸렌-스타이렌 혼성 중합체를 포함한다. 상기 다른 중합체의 양은 목적하는 탄성 및 사용되는 특정한 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체와의 상용성에 따라 달라진다.

본원에서 제공하는 고중량 포는 종종 임의의 공지된 천연 섬유 및 합성 섬유, 특히 비탄성 섬유를 비롯한 섬유를 포함하는 또 다른 물질을 종종 추가로 포함한다. 상기 다른 섬유의 전형은 셀룰로스, 면화, 아마, 모시, 레이온, 나일론, 비스코스, 대마, 양모, 비단, 린넨, 대나무, 텐셀, 모헤어, 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 다른 셀룰로스계 물질, 단백질 또는 합성물뿐만 아니라 그의 혼합물이다. 보통 다른 섬유는 본원에서 제공하는 고중량 포의 약 1 내지 약 99%를 차지한다. 한 실시양태에서, 다른 물질 또는 섬유는 포의 약 99% 미만, 98% 미만, 97% 미만, 96% 미만, 95% 미만, 94% 미만, 93% 미만, 92% 미만, 90% 미만, 88% 미만, 85% 미만을 차지한다. 다른 실시양태에서, 다른 물질 또는 섬유는 포의 약 95%, 92% 또는 90%를 차지한다.

필요하다면 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 이외에 추가 신축성 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 섬유는 날실 방향 또는 씨실 방향으로 사용하면서 제2 신축성 물질은 나머지 다른 방향으로 사용한다. 적합한 추가 신축성 물질은 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 스펜덱스, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 또는 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 중합체로 이루어지는 탄성 섬유를 포함할 수 있다. 이러한 혼합물로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)의 이성분 섬유, 예를 들어 T-400TM 섬유를 들 수 있다. 탄성 및 물성을 포의 재료 및 구성에 따라 달라지지만, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체 섬유는 날실 방향으로, 추가 신축성 물질은 씨실 방향으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 겔 함량이 약 10% 내지 약 75% (중량 기준)인 섬유의 형태이다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 겔 함량이 약 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 또는 약 75% (중량 기준)인 섬유의 형태이다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체는 겔 함량이 약 10% (중량 기준) 이상인 섬유의 형태이다. 이들 섬유는, 얀에서 홀로 또는 다른 물질과 함께 사용되던지 관계없이, 단독으로 또는 다른 얀과 함께 사용되어 본원에서 제공되는 고중량 포를 제조할 수 있다. 본원에서 제공하는 포는 제직 (탄성 섬유가 날설 방향, 씨설 방향 또는 두 방향 모두인 경우) 또는 편직과 같은 공

지된 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

<170> 섬유는 목적하는 용도에 따라 임의의 바람직한 크기 및 단면 형상으로 제조될 수 있다. 수많은 용도에 있어서, 대략 원형인 단면이 마찰이 적어지기 때문에 바람직하다. 그러나, 3엽 형상, 또는 편평한 (즉, "리본" 유사) 형상과 같은 다른 형상을 사용할 수도 있다. 데니어는 섬유 길이 9000 미터 당 섬유의 그램으로 정의되는 텍스 타일 용어이다. 바람직한 크기로는 약 1 데니어 이상, 바람직하게는 약 20 데니어 이상, 바람직하게는 약 50 데니어 이상, 내지 약 180 데니어 이하, 바람직하게는 약 150 데니어 이하, 바람직하게는 약 100 데니어 이하, 바람직하게는 약 80 데니어 이하를 들 수 있다.

<171> 섬유는 보통 탄성이고 보통 가교된다. 섬유는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체와 임의의 적합한 가교제의 반응 생성물, 즉 가교된 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함한다. 본원에 사용되는 "가교제"는 하나 이상의, 바람직하게는 대부분의 섬유를 가교시키는 임의의 수단이다. 따라서, 가교제는 화학적 화합물일 수도 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다. 본원에 사용되는 가교제는 전자-빔 조사, 베타선 조사, 감마선 조사, 코로나 조사, 실레인, 퍼옥시드, 알릴 화합물 및 가교 촉매의 존재 또는 부재 하의 UV 방사를 또한 포함한다. 미국 특허 6,803,014 및 6,667,351은 본 발명의 실시양태에 사용될 수 있는 전자-빔 조사 방법을 개시한다. 일부 실시양태에서, 가교된 중합체의 백분율은 형성된 겔의 중량%로 측정할 때, 10 중량% 이상, 바람직하게는 약 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25 중량%, 약 75 중량% 이하, 바람직하게는 약 50 중량% 이하이다.

<172> 용도에 따라, 섬유는 스테이플 섬유 또는 결합제 섬유를 비롯하여 임의의 적합한 형태를 가질 수 있다. 전형적인 예는 연속 필라멘트, 호모필라멘트 섬유 또는 이성분 섬유를 포함할 수 있다. 이성분 섬유의 경우, 이는 시쓰(sheath)-코어 구조; 해-도(sea-island) 구조; 사이드-바이-사이드(side-by-side) 구조; 매트릭스-피브릴 구조; 또는 조각난 파이모양 구조를 가질 수 있다. 유리하게는, 종래의 섬유 형성 공정이 상기 언급된 섬유를 제조하는 데 사용될 수 있다. 그러한 공정은 예를 들면 미국 특허 4,340,563; 4,663,220; 4,668,566; 4,322,027; 및 4,413,110에 기재된 것들을 포함한다.

<173> 본 발명의 섬유는 여러 면에서 가공을 촉진한다. 먼저, 본 발명의 섬유는 종래의 섬유에 비하여 실패로부터 더 잘 풀린다. 통상의 섬유는 원형 단면일 경우, 그의 기재 중합체의 과다한 응력 완화율로 인하여 종종 풀림 성능이 만족스럽지 못하다. 상기 응력 완화율은 실패의 수명에 비례하고 실패의 바로 표면에 위치한 필라멘트가 표면 상에서 그립을 상실하게 하여, 필라멘트 스트랜드를 헐렁하게 만든다. 그 후, 종래의 섬유를 함유하는 상기 실패가 포지티브(positive) 공급기, 즉 메밍거(Memmingen)-IRO의 를 위에 위치할 경우, 공업적 속도, 즉 100 내지 300 회전/분으로 회전하기 시작하고, 상기 헐렁한 섬유는 실패 표면의 측으로 내던져져 결국 실패의 연부를 벗어난다. 이러한 문제는 종래의 섬유가 포장의 견부 또는 연부를 미끄러져나가는 경향을 나타내는 탈선으로 알려져 있으며, 이는 푸는 공정을 방해하여 결국 기계를 정지시킨다. 본 발명의 섬유는 탈선이 유의한 정도에 크게 미치지 못하여, 더 많은 양을 처리할 수 있다.

<174> 본 발명의 바람직한 포는 데님-유사 포인데, 데님을 처리하는 현재의 수많은 공정들, 예를 들어 스톤 위싱 또는 표백은 현재의 탄성 포에는 지나치게 가혹하다.

예시적 고중량 포의 제조

<175> 본원에서 제공하는 포에 사용되는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는 탄성 섬유는 당업계에 알려진 수많은 공정에 의해 형성될 수 있다. 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체 섬유는 제조된 후에 약 10% 내지 75%의 겔로 가교된다.

<176> 이어서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 코어로서, 셀룰로스, 아라미드, 파라-아라미드, 폴리에스터, 양모, 비단 등 및 그의 블렌드를 포함할 수 있는 다른 스테이플 또는 필라멘트 섬유를 피복 물질로서 포함하도록 코어 스펀 양을 제조한다. 통상적으로 (그러나 필수는 아님), 양의 각 말단은 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함할 수 있는 1종 이상의 탄성 섬유를 포함한다. 코어 스펀 양의 크기 범위는 통상적으로 2 내지 50 Ne이다. 한 실시양태에서, 코어 스펀 양의 크기 범위는 2 내지 45 Ne, 바람직하게는 5 내지 40 Ne, 바람직하게는 6 내지 40 Ne, 바람직하게는 7 내지 40 Ne, 바람직하게는 10 내지 40 Ne, 바람직하게는 20 내지 40 Ne, 바람직하게는 2 내지 30 Ne, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 Ne이다. 한 실시양태에서, 코어 스펀 양은 씨실 방향으로 사용된다. 한 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는, 번수(番手) 범위 6 내지 40 Ne의 코어 스펀 양을 날실 양에 사용하여 2방향-신축성 포를 제조할 수도 있다.

<177> 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는 코어 양은 당업계에 알려진 임의의 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 코어 부속품을 사용하는 링 방적, 사이로(siro) 방적, 에어-제트 방적, 드레프(dref) 방적 및 로터 방

적을 비제한적으로 포함하는 몇 가지 방법에 의해 스테이플 섬유로 피복할 수 있다. 또한, 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는 얀은 단일, 이중 피복 또는 에어-제트 피복에 의해 필라멘트 얀으로 피복될 수 있다. 한 면에서, 합사 공정 또는 플라잉(plying) 공정을 통해 2종 이상의 코어 얀을 합한다. 2종 이상의 얀을 합하는 경우, 하나는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체 코어를 포함하고, 다른 하나는 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체, 및 전체 밀도로 전체 용융 지수 (I_2) 약 2.5 g/10분 이하의 폴리올레핀 블렌드를 포함할 수 있다. 코어 얀은 본원에서 논의된 다른 중합체를 더 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 코어 방적 또는 사이로 방적으로 섬유를 제조한다. 한 면에서, 씨실 얀의 얀 번수 범위는 약 7 내지 약 15 Ne 또는 약 5 내지 약 40 Ne이다.

<179> 한 실시양태에서, 본원에서 제공하는 포의 구성은 2 대 1, 3 대 1 트월, 또는 평직이다. 다른 면에서, 바스켓 (basket), 도비, 자카드, 옥스포드, 새틴, 캔버스와 같은 제직 패턴을 사용할 수도 있다. 포는 통상적으로 엘라스토머 코어를 함유하는 모든 씨실 얀으로 제작될 것이나, 엘라스토머 코어를 함유하는 다른 모든 얀 및 엘라스토머 코어를 함유하지 않는 다른 것으로 제작될 수도 있다. 특정 실시양태에서, 포는 크기가 같은 모든 날실 얀으로 제조되지만, 또한 날실은 얀 크기가 다른 얀을 함유할 수도 있다.

<180> 한 실시양태에서, 1인치 당 씨실의 개수는 20개 내지 70개, 바람직하게는 30개 내지 60개 또는 더욱 바람직하게는 40개 내지 50개이다. 한 바람직한 실시양태에서, 1인치 당 씨실의 개수는 40개 내지 50개이다.

<181> 포 피니싱 단계는 종종 추가 단계를 포함할 수 있다. 통상적인 피니싱 단계의 예는 다음 단계들을 하나 이상 포함한다: 텔태우기(singeing), 누임, 건조, 유연화, 샌퍼라이징, 머서 가공, 가먼트 세척 (스톤 워싱, 표백, 탈색, 중화 또는 수세, 효소 표백, 마블 화이트(marble white) 피니싱, 열룩 방출성, 비-철 처리, 주름 방지 피니시, 방염 피니시 등). 바람직하게는, 포 피니싱은 텔태우기, 세척, 건조 및 샌퍼라이징을 포함한다. 포 수축 (및 따라서 신축)을 발현시키는 데 필요한 임계 온도가 세척 단계에서 달성되며, 때때로 40 내지 140°C 또는 60 내지 125°C 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 바람직한 피니싱 단계는 텔태우기, 세척, 유연화, 건조 및 샌퍼라이징, 컴팩팅, 오염물 방출성의 적용, 주름 방지, 또는 방염 피니시를 포함한다. 특정 실시양태에서, 포를 가먼트로 바느질한 후 가먼트 세척을 사용할 수도 있다.

<182> 한 면에서, 본원에서 제공하는 포는 데님이다. 데님은 통상적으로 씨실을 종종 2종 (2의- "이중") 또는 그 초과의 날실 섬유 아래로 통과시켜 포의 배면에 어느정도 다이애거널 리브(diagonal rib)가 생성된, 종종 면화로 이루어지는 텍스타일이다. 데님을 처리하는 현재의 수많은 공정들은 현재의 탄성 포에게는 지나치게 가혹하다. 따라서, 본원에서 제공하는 탄성 포로 만든 데님은 현재의 처리법을 견딜 수 있을 것이다. 한 실시양태에서, 본원에서 제공하는 포는 가먼트 및/또는 실내 장식용품을 제조하는 데 사용될 수 있다. 포로 만들 수 있는 가먼트의 예는 산업용 세탁이 행해지는 제복, 특히 대여용 제복을 포함한다.

시험 방법

<184> 이하의 실시예에서, 다음의 분석 기술이 사용된다:

샘플 1-4 및 A-C에 대한 GPC 방법

<186> 160°C로 설정된 가열된 니들이 장착된 자동화 액체-취급 로봇을 사용하여, 300 ppm 이오놀(Ionol)로 안정화된 충분한 1,2,4-트라이클로로벤젠을 각각의 건조된 중합체 샘플에 첨가하여 30 mg/mL의 최종 농도를 얻는다. 소형 유리 교반 막대를 각 관 내에 두고, 250 rpm으로 회전하는 가열된 회전식 진탕기 위에서 샘플을 2시간 동안 160°C까지 가열한다. 이어서, 자동화 액체-취급 로봇 및 160°C로 설정된 가열된 니들을 사용하여 중합체 농축액을 1 mg/mL로 희석한다.

<187> 시믹스 래피드 GPC 시스템(Symyx Rapid GPC system)을 사용하여 각 샘플에 대한 분자량 데이터를 측정한다. 2.0 mL/분의 유속으로 설정된 길슨(Gilson) 350 펌프를 사용하여 300 ppm의 이오놀로 안정화된 헬륨-페징된 1,2-다이클로로벤젠을, 직렬로 배치된 3개의 플겔(Plgel) 10 마이크로미터 (μm) 혼합 B 300 mm x 7.5 mm 컬럼을 통해 이동상으로서 펌핑하고, 160°C로 가열한다. 폴리머 랩스(Polymer Labs) ELS 1000 검출기를 250°C로 설정된 증발기, 165°C로 설정된 분무기, 및 60-80 psi (400-600 kPa)의 N_2 압력에서 1.8 SLM으로 설정된 질소 유속과 함께 사용한다. 중합체 샘플을 160°C로 가열하고, 상기 액체-취급 로봇 및 가열된 니들을 사용하여 각 샘플을 250 μl 루프 내로 주입한다. 스위칭된 2개의 루프를 사용한 일련의 중합체 샘플 분석 및 중복 주입을 사용한다. 시믹스 에포크(Symyx Epoch™) 소프트웨어를 사용하여 샘플 데이터를 수집하고 분석한다. 피크를 수작업으로 적분하고, 분자량 정보는 폴리스타이렌 표준 보정 곡선에 대하여 보정되지 않은 채 기록한다.

표준 CRYSTAF 방법

- <189> 폴리머 차르社 (스페인 발렌시아 소재)에서 시판하는 CRYSTAF 200 장치를 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTA F)에 의해 분지 분포를 측정한다. 샘플을 160°C에서 1시간 동안 1,2,4-트라이클로로벤젠에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95°C에서 45분 동안 안정화시킨다. 0.2°C/분의 냉각 속도에서 샘플링 온도는 95°C 내지 30°C의 범위이다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정한다. 온도를 내리면서 중합체를 결정화시킬 때 누적 가용 농도를 측정한다. 누적 프로파일의 분석 미분치는 중합체의 단쇄 분지 분포를 반영한다.
- <190> CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어(버전 2001.b, 폴리머 차르社 (스페인 발렌시아 소재))에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인한다. CRYSTAF 피크 확인 루틴에 의해 dW/dT 곡선에서 최대값으로서의 피크 온도, 및 상기 미분 곡선에서 확인된 피크의 어느 한 측에서 가장 큰 양의 굴곡부 사이의 면적을 확인한다. 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 수행한다.
- <191> DSC 표준 방법 (샘플 1-4 및 A-C 제외)
- <192> 시차 주사 열량 측정법의 결과는, RCS 냉각 액세서리 및 자동 샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 이용하여 측정된다. 50 mL/분의 질소 퍼징 기체 유동을 사용한다. 샘플을 박막으로 가압하고 약 175°C에서 프레스내에서 용융시킨 다음 실온(25°C)까지 공냉한다. 그 후 3 내지 10 mg의 물질을 6 mm 직경의 디스크로 절단하고, 정확하게 청량하고, 경량 알루미늄 팬(약 50 mg)에 넣은 후, 크리핑 차단한다. 하기 온도 프로파일로 샘플의 열적 거동을 조사한다. 샘플을 180°C로 신속히 가열하고 3분 동안 등온 유지하여 임의의 종전 열 이력을 제거한다. 그 후 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C까지 냉각시키고 -40°C에서 3분 동안 유지시킨다. 다음, 상기 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C까지 가열한다. 상기 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록한다.
- <193> DSC 용융 피크는, -30°C와 용융 종결점 사이를 그은 선형 기준선에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정한다. 용융열은, 선형 기준선을 사용하여 -30°C와 용융 종결점 사이의 용융 곡선 아래의 면적으로서 측정한다.
- <194> GPC 방법 (샘플 1-4 및 A-C 제외)
- <195> 젤 투과 크로마토그래피 시스템은 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 래보러토리즈 모델 PL-220 기기로 이루어진다. 컬럼 및 카루셀(carousel) 구획은 140°C에서 작동된다. 3 개의 폴리머 래보러토리즈 10-마이크로미터 혼합-B 컬럼을 사용한다. 용매는 1,2,4-트라이클로로벤젠이다. 샘플은 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT) 200 ppm을 함유하는 용매 50 밀리리터 중의 중합체 0.1 그램의 농도로 제조한다. 160°C에서 2시간 동안 가볍게 교반하여 샘플을 제조한다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터이고 유속은 1.0 mL/분이다.
- <196> 개별 분자량 사이에서 10개 이상 분리된 6종의 "칵테일(cocktail)" 혼합물 중에 배열된, 분자량이 580 내지 8,400,000의 범위인 21종의 좁은 분자량 분포의 폴리스타이렌 표준물에 의해 GPC 컬럼 세트의 보정을 수행한다. 상기 표준물은 폴리머 래보러토리즈 (영국 쉬롭샤이어 소재)로부터 구입한다. 상기 폴리스타이렌 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 제조한다. 폴리스타이렌 표준물을 80°C에서 30분 동안 온화하게 교반하면서 용해시킨다. 좁은 표준 혼합물을 먼저, 그리고 분해를 최소화하기 위해 최고 분자량 성분으로부터 감소시키는 순서로 진행시킨다. 폴리스타이렌 표준 피크 분자량을 다음 수학식을 이용하여 폴리에틸렌 분자량으로 환산한다 (문헌 [Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)]에 기재된 바와 같음): $M_{\text{폴리에틸렌}} = 0.431(M_{\text{폴리스타이렌}})$.
- <197> 비스코텍 트리섹 (Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 폴리에틸렌 등가 분자량을 계산한다.
- <198> 압축 영구변형률(compression set)
- <199> 압축 영구변형률은 ASTM D 395에 준하여 측정된다. 두께가 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm인 직경 25.4 mm의 원형 디스크를 총 두께 12.7 mm에 도달할 때까지 적층시킴으로써 샘플을 제조한다. 상기 디스크는 다음 조건 하에 고온 프레스로 성형된 12.7 cm x 12.7 cm의 압축 성형된 플라크로부터 절단된다: 190°C에서 3분 동안 압력 0, 그 후 190°C에서 2분 동안 86 MPa, 그 후 86 MPa에서 냉각수를 흘려 프레스내에서 냉각시킨다.
- <200> 밀도
- <201> ASTM D 1928에 따라 밀도 측정용 샘플을 제조한다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 가압 1시간내에 측정한다.

<202> 굴곡/할선 탄성률/저장 탄성률

<203> ASTM D 1928을 이용하여 샘플을 압축 성형한다. ASTM D-790에 준하여 굴곡 및 2% 할선 탄성률을 측정한다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술에 준하여 저장 탄성률을 측정한다.

<204> 광학 특성

<205> 고온 프레스 (카르버(Carver) 모델 #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 필름을 압축 성형한다. 폴리테트라플루오로에틸렌 시트들 사이에 펠렛을 넣고, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안, 그 후 1.3 MPa에서 3분 동안, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 190°C에서 가열한다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 냉각수가 흐르는 프레스내에서 냉각시킨다. 상기 압축 성형된 필름을 광학적 측정, 인장 거동, 회복률 및 응력 완화율에 사용한다.

<206> ASTM D 1746에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈-가드(BYK Gardner Haze-gard)를 사용하여 투명도를 측정한다.

<207> ASTM D-2457에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 글로스미터 마이크로글로스(BYK Gardner Glossmeter Microgloss) 45°를 사용하여 45° 광택을 측정한다.

<208> ASTM D 1003 절차 A에 기초하여 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 내부 헤이즈를 측정한다. 필름 표면에 광유를 도포하여 표면 스크래치를 제거한다.

<209> 기계적 특성 - 인장, 이력 및 인열

<210> ASTM D 1708 마이크로인장 시험편을 이용하여 단축 인장에서의 응력-변형률을 거동을 측정한다. 샘플은 21°C에서 500%/분으로 인스트론(Instron)을 이용하여 신축시킨다. 5개의 시험편의 평균으로부터 인장 강도 및 파단 신장률을 기록한다.

<211> 인스트론™ 기기에 의해 ASTM D 1708 마이크로인장 시험편을 사용하여 100% 및 300% 변형률에 대한 순환 부하로부터 100% 및 300% 이력을 측정한다. 샘플은 21°C에서 3 사이클 동안 267%/분으로 부하 및 탈부하된다. 환경 챔버를 사용하여 300% 및 80°C에서의 순환 실험을 수행한다. 80°C 실험에서, 샘플을 시험하기 전에 시험온도에서 45분 동안 평형화한다. 21°C, 300% 변형률 순환 실험에서는, 상기 첫 번째 탈부하 사이클로부터 150% 변형률에서의 수축 응력을 기록한다. 모든 실험의 경우 % 회복률은 상기 부하가 기준선으로 되돌아올 때의 변형을 이용하여 상기 첫 번째 탈부하 사이클로부터 계산한다. 상기 % 회복률은 다음 수학식으로 정의된다:

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

<212>

<213> 식 중, ε_f 는 순환 부하에 대해 얻어진 변형률이고 ε_s 는 첫 번째 탈부하 사이클 동안 하중이 기준선으로 되돌아왔을 때의 변형률이다.

<214> 환경 챔버가 장착된 인스트론™ 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37°C에서 12시간 동안 응력 완화율을 측정한다. 게이지 기하구조는 76 mm x 25 mm x 0.4 mm이다. 상기 환경 챔버 중 37°C에서 45분 동안 평형화한 후, 샘플을 333%/분으로 50% 변형률까지 신장시킨다. 응력을 12시간 동안 시간의 함수로 기록한다. 12시간 후 % 응력 완화율은 다음 수학식을 이용하여 계산한다:

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

<215>

<216> 식 중, L_0 는 시간 0에서 50% 변형률에서의 부하이고, L_{12} 는 12시간 후 50% 변형률에서의 부하이다.

<217> 인장 노치 인열 실험은 인스트론™ 기기를 이용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플에 대하여 수행된다. 그 기하구조는 시험편 길이의 반에서 샘플내로 2 mm 노치 컷을 갖는 76 mm × 13 mm × 0.4 mm의 게이지 영역으로 이루어진다. 상기 샘플이 파단될 때까지 21°C에서 508 mm/분으로 신장시킨다. 인열 에너지는 최대 부하에서의 변형률까지, 응력-신장 곡선 아래의 면적으로 계산한다. 3개 이상의 시험편의 평균을 기록한다.

<218>

TMA

<219> 180°C 및 10 MPa의 성형 압력에서 5분 동안 형성된 후 공기 챔칭된, 30 mm 직경 x 3.3 mm 두께의 압축 성형된 디스크에서 열 기계적 분석(침투 온도)을 수행한다. 사용된 기기는 퍼킨-엘머社(Perkin-Elmer)로부터 입수가능한 상표인 TMA 7이다. 상기 시험에서 1.5 mm 반경의 팁을 갖는 프로브(P/N N519-0416)를 1N 힘으로 상기 샘플 디스크의 표면에 적용한다. 온도를 25°C부터 5°C/분의 속도로 상승시킨다. 상기 프로브 침투 거리를 온도의 함수로 측정한다. 상기 프로브가 샘플 내로 1 mm 침투하였을 때 실험을 종료한다.

<220> DMA

<221> 180°C 및 10 MPa 압력에서 5분 동안 고온 프레스내에서 형성되고, 이어서 프레스내에서 90°C/분으로 수냉각시킨, 압축 성형된 디스크에서 동적 기계 분석(DMA)을 수행한다. 비틀림 시험을 위해 이중 캔틸레버 고정물이 장착된 ARES 조절된 변형률 레오미터(TA 기기)를 이용하여 시험을 수행한다.

<222> 1.5 mm 플라크를 가압하고 32 × 12 mm 치수의 막대로 절단한다. 샘플을 10 mm 간격 (그립 간격 (ΔL))의 고정물 사이에서 양단 클램핑하고, -100°C에서 200°C까지의 후속 온도 단계 (단계 당 5°C)를 수행한다. 각각의 온도에서, 10 rad/s의 각 주파수로 비틀림 탄성률 (G')을 측정하고, 토크가 충분하고 측정치가 선형 방식으로 유지되는 것을 보장하도록 변형률 진폭을 0.1% 내지 4%로 유지시킨다.

<223> 10 g의 초기 정적 힘을 유지하여 (자동-인장 모드) 열 팽창이 일어날 때 샘플의 처짐을 방지한다. 결과적으로, 그립 간격 ΔL 은, 특히 중합체 샘플의 용점 또는 연화점 초과의 온도에서 온도에 따라 증가한다. 최대 온도에서, 또는 상기 고정물 사이의 간격이 65 mm에 도달할 때 시험을 중지한다.

<224> 용융 지수

<225> ASTM D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 용융 지수 또는 I_2 를 측정한다. 또한, ASTM D 1238, 조건 190°C/10 kg에 따라 용융 지수 또는 I_{10} 를 측정한다.

<226> ATREF

<227> 그 전문이 본원에 참조로서 인용되는 미국 특허 4,798,081 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.,; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 준하여 분석적 온도 상승 용리 분별(ATREF) 분석을 수행한다. 분석될 조성물을 트라이클로로벤젠에 용해시키고, 0.1°C/분의 냉각 속도로 온도를 20°C까지 서서히 낮춤으로써 비활성 지지체 (스텐레스 스틸 샷)를 함유하는 컬럼에서 결정화시킨다. 컬럼은 적외선 검출기를 구비하고 있다. 그 후, 용리 용매(트라이클로로벤젠)의 온도를 1.5°C/분의 속도로 20°C에서 120°C까지 서서히 증가시킴으로써, 결정화된 중합체 샘플을 상기 컬럼으로부터 용리시켜 ATREF 크로마토그램 곡선을 얻는다.

<228> ^{13}C NMR 분석

<229> 10 mm NMR 관에서 0.4 g의 샘플에 대략 3 g의 테트라클로로에탄-d²/오르토다이클로로벤젠의 50/50 혼합물을 가하여 샘플을 제조한다. 샘플을 용해시키고 상기 관 및 그 내용물을 150°C로 가열함으로써 균질화한다. 100.5 MHz의 ^{13}C 공명 주파수에 해당하는, 제일 이클립스(JEOL Eclipse™) 400 MHz 분광계 또는 배리언 유니티 플러스 (Varian Unity Plus™) 400 MHz 분광계를 이용하여 데이터를 수집한다. 상기 데이터는 6초 펄스 반복 지연으로 데이터 파일 당 4000 과도전류를 이용하여 획득된다. 정량 분석을 위한 최소의 신호-대-노이즈를 수득하기 위해, 다수의 데이터 파일을 한데 가한다. 스펙트럼 폭은 32K 데이터 포인트의 최소 파일 크기를 가지고 25,000 Hz이다. 샘플을 10 mm 광대역 프로브에서 130°C에서 분석한다. 공단량체 혼입은 그 전문이 본원에 참조로서 인용되는 랜德尔 트라이어드 방법(Randall, J.C.,; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989))을 이용하여 측정한다.

<230> TREF에 의한 중합체 분별

<231> 중합체 15 내지 20 g을 160°C에서 4시간 동안 교반하여 1,2,4-트리클로로벤젠 (TCB) 2 리터 중에 용해시킴으로써 대규모 TREF 분별을 수행한다. 중합체 용액을, 30 내지 40 메쉬 (600 내지 425 μm) 구형의 공업용 유리 비드 (미국 76801 텍사스주 브라운우드 HC 30 박스 20 소재의 포터스 인더스트리즈社(Potters Industries)로부터 입수가능함) 및 직경 0.028" (0.7 mm)의 컷 와이어 샷의 스테인레스 스틸 (미국 14120 뉴욕주 노쓰 토나완다 인더스트리얼 드라이브 63 소재의 펠렛츠 인크.(Pellets, Inc.)로부터 입수가능함)의 60:40 (v:v) 혼합물로 패킹된 3 인치 × 4 피트 (7.6 cm × 12 cm) 스틸 컬럼 상으로 15 psig (100 kPa)의 질소에 의해 가한다. 컬럼을

열적으로 조절된 오일 재킷내에 침지시키고, 초기 160°C로 설정한다. 먼저 컬럼을 급속히 125°C까지 냉각시키고, 이어서 0.04°C/분으로 20°C까지 서서히 냉각시키고, 1시간 동안 유지시킨다. 온도를 0.167°C/분으로 증가시키며 새로운 TCB를 약 65 mL/분으로 도입한다.

<232> 제조용 TREF 컬럼으로부터 대략 2000 mL 부분의 용리액을 16 구역의 가열된 분획 수집기에서 수집한다. 중합체를 약 50 내지 100 mL의 중합체 용액이 남아있을 때까지 회전 증발기를 사용하여 각각의 분획내에서 농축시킨다. 농축된 용액을 밤새 방치한 후 과량의 메탄올을 첨가하고, 여과하고, 수세한다 (최종 수세를 포함하여 약 300 내지 500 mL의 메탄올). 여과 단계는 5.0 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌 코팅된 여과지(오스모닉스 인크.(Osmonics Inc.)로부터 입수가능, Cat# Z50WP04750)를 사용하여 3-위치 진공 보조 여과 구역에서 수행된다. 상기 여액 분획을 60°C의 진공 오븐에서 밤새 건조시키고, 분석용 저울에서 청량한 후, 추가로 시험한다.

용융 강도

<234> 직경 2.1 mm, 입구 각도가 대략 45도인 20:1 다이가 고정된 모세관 레오미터를 사용하여 용융 강도 (MS)를 측정 한다. 190°C에서 10분 동안 샘플을 평형시킨 후, 피스톤을 1 인치/분(2.54 cm/분)의 속도로 작동시킨다. 표준 시험 온도는 190°C이다. 샘플을 2.4 mm/초²의 가속도로 다이 아래 100 mm에 위치한 한 세트의 가속화 닦으로 단축 연신시킨다. 필요한 인장력을 닦 롤의 권취 속도의 함수로 기록한다. 시험 도중 달성된 최대 인장력을 용융 강도로 정의한다. 중합체 용융물이 연신 공명을 나타내는 경우, 연신 공명의 개시 전의 인장력이 용융 강도로서 취해진다. 용융 강도는 센티뉴턴 ("cN")으로 기록한다.

촉매

<236> 용어 "밤새"가 사용된 경우, 이는 대략 16 내지 18시간의 기간을 의미하고, "실온"이라는 용어는 20 내지 25°C의 온도를 의미하며, "혼합 알칸"이라는 용어는 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 상표명 이소파(Isopar) E[®]로 입수가능한 C₆₋₉ 지방족 탄화수소의 시판되는 혼합물을 의미한다. 본원에서 화합물 명칭이 그의 구조식과 맞지 않는 경우, 구조식을 통제할 것이다. 모든 금속 착체의 합성 및 모든 스크리닝 실험의 준비는 건조 박스 기술을 이용하여 건조 질소 분위기에서 수행한다. 사용된 모든 용매는 HPLC 등급이었고, 이들을 건조시킨 후 사용한다.

<237> MMAO는 악조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)이 시판하는, 개질된 메틸알루목산, 트라이아이소부틸알루미늄 개질된 메틸알루목산을 의미한다.

<238> 촉매 (B1)의 제조는 다음과 같이 수행된다.

a) (1-메틸에틸)(2-하이드록시-3,5-다이(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조

<240> 3,5-다이-t-부틸살리실알데하이드(3.00 g)를 10 mL의 아이소프로필아민에 가한다. 상기 용액은 즉시 담황색으로 변한다. 주변 온도에서 3시간 동안 교반한 후, 휘발성 물질을 진공 하에 제거하여 담황색의 결정성 고체(97 % 수율)를 수득한다.

b) 1,2-비스-(3,5-다이-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일)지르코늄 다이벤질의 제조

<242> (1-메틸에틸)(2-하이드록시-3,5-다이(t-부틸)페닐)이민(605 mg, 2.2 mmol)의 5 mL 톨루엔 중 용액을 Zr(CH₂Ph)₄(500 mg, 1.1 mmol)의 50 mL 톨루엔 중 용액에 서서히 가한다. 얻어지는 암황색 용액을 30분 동안 교반한다. 용매를 감압 하에 제거하여 목적 생성물을 적갈색 고체로 수득한다.

<243> 촉매 (B2)의 제조는 다음과 같이 수행된다.

a) (1-(2-메틸사이클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-다이(t-부틸)페닐)이민의 제조

<245> 2-메틸사이클로헥실아민(8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올(90 mL)에 용해시키고, 다이-t-부틸살리실알데하이드(10.00 g, 42.67 mmol)를 가한다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 다음 -25°C로 12시간 동안 냉각시킨다. 얻어지는 황색 고체 침전물을 여과에 의해 수집하고 저온 메탄올(2 x 15 mL)로 세척한 다음, 감압 하에 건조시킨다. 수율은 11.17 g의 황색 고체이다. ¹H NMR은 목적 생성물의 이성체 혼합물과 일치한다.

b) 비스-(1-(2-메틸사이클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-다이(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 다이벤질의 제조

<247> (1-(2-메틸사이클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-다이(t-부틸)페닐)이민(7.63 g, 23.2 mmol)의 200 mL 톨루엔 중 용액을 Zr(CH₂Ph)₄(5.28 g, 11.6 mmol)의 600 mL 톨루엔 중 용액에 서서히 가한다. 얻어지는 암황색 용액을 25 °C에서 1시간 동안 교반한다. 용액을 680 mL의 톨루엔으로 더 희석하여 0.00783 M의 농도를 갖는 용액을 수득한다.

<248> 보조 촉매 1: 실질적으로 USP 5,919,9883, 실시예 2에 개시된 장쇄 트라이알킬아민(악조-노블, 인크.(Akzo-Nobel, Inc.)로부터 입수가능한 아르민(Armeen™) M2HT), HCl 및 Li[B(C₆F₅)₄]의 반응에 의해 제조된, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트(이후 아르미늄 보레이트라 함)의 메틸다이(C₁₄₋₁₈알킬)암모늄 염의 혼합물.

<249> 보조 촉매 2: USP 6,395,671, 실시예 16에 따라 제조된, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루만)-2-운데실이미다졸라이드의 혼합된 C₁₄₋₁₈ 알킬다이메틸암모늄 염.

<250> 이동제: 사용되는 이동제는 다이에틸아연 (DEZ, SA1), 다이(i-부틸)아연 (SA2), 다이(n-헥실)아연 (SA3), 트라이에틸알루미늄 (TEA, SA4), 트라이옥틸알루미늄 (SA5), 트라이에틸갈륨 (SA6), i-부틸알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록산) (SA7), i-부틸알루미늄 비스(다이(트라이메틸실릴)아미드) (SA8), n-옥틸알루미늄 다이(피리딘-2-메톡사이드) (SA9), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄 (SA10), i-부틸알루미늄 비스(다이(n-펜틸)아미드) (SA11), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-다이-t-부틸페녹사이드) (SA12), n-옥틸알루미늄 다이(에틸(1-나프틸)아미드) (SA13), 에틸알루미늄 비스(t-부틸다이메틸실록사이드) (SA14), 에틸알루미늄 다이(비스(트라이메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헵탄아미드) (SA16), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헵탄아미드) (SA17), n-옥틸알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록사이드) (SA18), 에틸아연 (2,6-다이페닐페녹사이드) (SA19), 및 에틸아연 (t-부톡사이드)(SA20)를 포함한다.

실시예

<251> 실시예 1-4, 비교예 A-C

<252> 일반적 고처리량 병렬 중합 조건

<253> 중합은 시믹스 테크놀로지스, 인크.(Symyx Technologies, Inc.)로부터 입수가능한 고처리량, 병렬 중합 반응기(PPR)를 이용하여 수행되며, 실질적으로 미국 특허 6,248,540, 6,030,917, 6,362,309, 6,306,658 및 6,316,663에 따라 수행하였다. 에틸렌 공중합은, 필요에 따라, 사용된 총 촉매 기준으로 1.2 당량의 보조 촉매 1을 사용하여 (MMAO가 존재할 경우 1.1 당량), 130°C 및 200 psi(1.4 MPa)에서 에틸렌을 이용하여 수행하였다. 예비칭량된 유리 관이 장착된 6 x 8 배열인 48개의 개별 반응기 셀이 담긴 병렬 압력 반응기(PPR)에서 일련의 중합을 수행하였다. 각 반응기 셀의 작업 부피는 6000 μl였다. 각 셀은 개개의 교반 패들에 의해 제공되는 교반과 함께 온도 및 압력 조절되었다. 단량체 기체 및 켄칭 기체를 PPR 장치 내로 직접 배관하고 자동 밸브로 조절하였다. 액체 시약은 각 반응기 셀에 주사기에 의해 로봇식으로 첨가되고, 저장용기의 용매는 혼합 알칸이었다. 첨가 순서는 혼합 알칸 용매 (4 ml), 에틸렌, 1-옥텐 공단량체 (1 ml), 보조 촉매 1 또는 보조 촉매 1/MMAO 혼합물, 이동제, 및 촉매 또는 촉매 혼합물이었다. 보조 촉매 1과 MMAO의 혼합물 또는 두 촉매의 혼합물이 사용되는 경우, 상기 시약들은 반응기에 첨가되기 직전 작은 바이얼 내에서 미리 혼합되었다. 실험에서 시약을 생략할 경우, 상기 첨가 순서는 그 외에는 유지하였다. 중합은 소정의 에틸렌 소모에 도달할 때까지 대략 1 내지 2분 동안 수행하였다. CO로 켄칭한 후, 반응기를 냉각시키고 유리 관을 탈부하하였다. 상기 관을 원심분리/진공 건조 장치로 읊기고, 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체가 담긴 관을 칭량하고, 그 중량과 빈 용기 중량 사이의 차이를 중합체의 알짜 수율로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1, 및 본 명세서의 다른 곳에서, 비교용 화합물은 별표(*)로 표시한다.

<254> 실시예 1-4는 매우 좁은 MWD의, DEZ가 존재할 경우 근본적으로 모노모달 공중합체 및 DEZ 부재 시 바이모달의 넓은 분자량 분포 생성물 (별도로 제조된 중합체의 혼합물)의 형성으로 입증되는 바와 같이 본 발명에 의한 선형 블록 공중합체 (다-블록)의 합성을 나타낸다. 촉매(A1)가 촉매(B1)보다 더 많은 옥텐을 혼입한다는 사실이 알려져 있으므로, 얻어지는 본 발명의 공중합체의 상이한 블록 또는 세그먼트는 분지화 또는 밀도에 근거하여 분별가능하다.

표 1

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

¹ 단소 1000개 뒤 C₆이상 사슬의 합량² 바이모달 분자량 분포

<255> 본 발명에 따라 제조된 중합체는, 이동제의 부재 하에 제조된 중합체에 비하여 비교적 좁은 다분산도(Mw/Mn) 및 보다 큰 블록-공중합체 함량(삼량체, 사량체 또는 그 이상)을 가짐을 알 수 있다.

<257> 표 1의 중합체에 대한 추가의 특성화 데이터는 도면을 참고하여 결정된다. 더욱 구체적으로 DSC 및 ATREF 결과는 다음을 나타낸다:

<258> 설시예 1의 중합체에 대한 DSC 곡선은 158.1 J/g의 용융열과 함께 115.7°C의 융점(T_m)을 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 52.9%의 피크 면적과 함께 34.5°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 81.2°C였다.

<259> 설시예 2의 중합체에 대한 DSC 곡선은 214.0 J/g의 용융열과 함께 109.7°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 57.0%의 피크 면적과 함께 46.2°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 63.5°C였다.

<260> 설시예 3의 중합체에 대한 DSC 곡선은 160.1 J/g의 용융열과 함께 120.7°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 71.8%의 피크 면적과 함께 66.1°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 54.6°C였다.

<261> 설시예 4의 중합체에 대한 DSC 곡선은 170.7 J/g의 용융열과 함께 104.5°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 18.2%의 피크 면적과 함께 30°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 74.5°C였다.

<262> 비교예 A에 대한 DSC 곡선은 86.7 J/g의 용융열과 함께 90.0°C의 융점(T_m)을 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 29.4%의 피크 면적과 함께 48.5°C에서 최고 피크를 나타냈다. 상기 값은 둘 다 저밀도 수지와 일치한다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 41.8°C였다.

<263> 비교예 B에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용융열과 함께 129.8°C의 융점(T_m)을 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 83.7%의 피크 면적과 함께 82.4°C에서 최고 피크를 나타냈다. 상기 값은 둘 다 밀도가 높은 수지와 일치한다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 47.4°C였다.

<264> 비교예 C에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용융열과 함께 125.3°C의 융점(T_m)을 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 34.7%의 피크 면적과 함께 81.8°C에서 최고 피크, 뿐만 아니라 52.4°C에서 보다 낮은 결정성 피크를 나타냈다. 두 피크 사이의 간격은 높은 결정성 및 낮은 결정성 중합체의 존재와 일치하였다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 차는 43.5°C였다.

설시예 5-19, 비교예 D-F, 연속 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

<266> 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(액손모빌 케미칼 컴퍼니로부터 입수 가능한 이소파™ E), 2.70 lb/hr (1.22 kg/hr)의 에틸렌, 1-옥тен, 및 수소(사용되는 경우)를 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 L 들이 반응기에 공급하였다. 상기 반응기에 공급된 용매를 질량-유량 조절기로 측정하였다. 속도 변동 가능한 격막 펌프로 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프의 배출구에서, 측류를 취하여 촉매 및 보조 촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 플러쉬 유동을 제공하였다. 상기 유동은 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유량계로 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절하였다. 남은 용매를 1-옥тен, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급하였다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급하였다. 용매/단량체 용액의 온도는 반응기로 들어가기 전 열 교환기를 사용하여 조절하였다. 상기 스트림을 반응기의 바닥으로 도입하였다. 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 바닥으로 도입하였다. 반응기에서 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 액체 충전을

수행하였다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼냈다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 수증기 트레이싱하고 단열하였다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 다음, 생성물 스트림을 열 교환기에 통과시켜 가열한 후, 탈취발화 암출기 및 수냉각된 펠렛화기를 사용하여 중합체 생성물을 암출에 의해 회수하였다. 공정 명세 및 결과를 표 2에 나타낸다. 선택된 중합체 특성을 표 3에 나타낸다.

표 2

예시적 중합체의 제조에 대한 공정 명세												중합, 보조 중합, 보조 축매			고형분		
	C ₄ H ₁₀ kg/hr	용매 kg/hr	H ₂ scm ³ / ccm	T °C	A1 ² ppm	B2 ¹ ppm	DEZ kg/hr	DEZ ppm	보조 A1 kg/hr	보조 B2 kg/hr	보조 축매 kg/hr	[C ₄ H ₁₀] (DEZ)*	속도 %	전환율 %	고형분 %	초음 ⁷	
E*	1.63	1.27	29.90	120	142.2	0.14	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
D*	1.63	9.5	5.00	-	-	1.09	0.10	0.19	-	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8	
F*	1.13	251.6	-	71.7	0.06	30.8	0.06	-	-	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7		
5	-	-	-	0.14	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	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	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	0.06	30.8	0.06	0.17	0.25	-	0.10	1778	1.62	90.0	10.8	261.1	
9	-	78.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4596	1.63	90.2	10.8	267.9	
10	-	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.14	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	-	0.14	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		

* 비교 예(본 발명의 실사 예가 아님)

1 표준 kg/hr 2 [N-(2,6)-다이-(1-메틸에틸)페닐]아리도(2-아이소프로필페닐)(a-나프탈렌-2-다이일

3-(6-파리딘-2-다이일)페닐]하프늄-다이에틸

4 반응기 내 물비(1-2-비페닐사이클로헥실)페닐(2-옥소아이-(1-부틸)페닐)아이소(1-부틸)페닐)아이소(1-부틸)페닐

5 중합체 성장 속도

6 반응기 예에서의 에틸렌 전환율(%)

7 표율, kg 중합체/gM (여기서 gM = gHf + gZr)

표 3

예시적 중합체의 특성													
실시예	밀도 (g/cm ³)	I _w	I _{w/I_n}	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _{w/M_n}	용융열 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 피크 면적	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*	0.9178	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	59
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	0.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8790	2.1	6.4	10.1,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91	57
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	72,900	37,900	1.9	135	120	106	70	50	94
19	0.9144	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

<268>

연어지는 중합체를 앞의 실시예에서와 같이 DSC 및 ATREF로 시험하였다. 결과는 다음과 같다:

<269>

실시예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용융열과 함께 119.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 59.5%의 피크 면적과 함께 47.6°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 72.0°C였다.

<270>

실시예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용융열과 함께 115.2°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 62.7%의 피크 면적과 함께 44.2°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 71.0°C였다.

<271>

실시예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용융열과 함께 121.3°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 29.4%의 피크 면적과 함께 49.2°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 72.1°C였다.

<272>

실시예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용융열과 함께 123.5°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 12.7%의 피크 면적과 함께 80.1°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 43.4°C였다.

<273>

실시예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 함께 124.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 16.0%의 피크 면적과 함께 80.8°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 43.8°C였다.

<274>

실시예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용융열과 함께 115.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 52.4%의 피크 면적과 함께 40.9°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 43.4°C였다.

<275>

실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 함께 124.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 16.0%의 피크 면적과 함께 80.8°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m과 TCRYSTAF 사이의 렐타는 43.8°C였다.

이의 렘타는 74.7°C였다.

<276> 실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용융열과 함께 113.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 25.2%의 피크 면적과 함께 39.6°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 74.1°C였다.

<277> 실시예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용융열과 함께 113.2°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크가 나타나지 않았다. (따라서 추가의 계산을 위한 TCRYSTAF는 30°C로 설정되었다.) DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 83.2°C였다.

<278> 실시예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용융열과 함께 114.4°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 7.7%의 피크 면적과 함께 33.8°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 84.4°C였다.

<279> 실시예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용융열과 함께 120.8°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 92.2%의 피크 면적과 함께 72.9°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 47.9°C였다.

<280> 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용융열과 함께 114.3°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 9.8%의 피크 면적과 함께 32.3°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 82.0°C였다.

<281> 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용융열과 함께 116.6°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 65.0%의 피크 면적과 함께 48.0°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 68.6°C였다.

<282> 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용융열과 함께 116.0°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 56.8%의 피크 면적과 함께 43.1°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 72.9°C였다.

<283> 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용융열과 함께 120.5°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 94.0%의 피크 면적과 함께 70.0°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 50.5°C였다.

<284> 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용융열과 함께 124.8°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 87.9%의 피크 면적과 함께 79.9°C에서 최고 피크를 나타냈다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 45.0°C였다.

<285> 비교예 D의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용융열과 함께 37.3°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크가 나타나지 않았다. 이들 값은 둘 다 저밀도 수지와 일치하였다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 7.3°C였다.

<286> 비교예 E의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용융열과 함께 124.0°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 94.6%의 피크 면적과 함께 79.3°C에서 최고 피크를 나타냈다. 이들 값은 둘 다 밀도가 높은 수지와 일치한다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 44.6°C였다.

<287> 비교예 F의 중합체에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용융열과 함께 124.8°C의 융점(T_m)을 갖는 피크를 나타냈다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 19.5%의 피크 면적과 함께 77.6°C에서 최고 피크를 나타냈다. 두 피크 사이의 간격은 높은 결정성 및 낮은 결정성 중합체 양자의 존재와 일치하였다. DSC T_m 과 TCRYSTAF 사이의 렘타는 47.2°C였다.

물성 시험

<289> 중합체 샘플을 TMA 온도 시험에 의해 입증되는 바와 같은 내고온성, 펠렛 블로킹 강도, 고온 회복률, 고온 압축 영구변형률 및 저장 탄성을 비($G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$)와 같은 물성에 대하여 평가하였다. 몇 가지 시판되는 중합체가 시험에 포함되었다: 비교예 G^{*}는 실질적 선형 에틸렌/1-옥тен 공중합체(어피니티[®]), 더 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가능)이고, 비교예 H^{*}는 엘라스토머, 실질적 선형 에틸렌/1-옥тен 공중합체(어피니티[®] EG8100, 더 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가능)이며, 비교예 I는 실질적 선형 에틸렌/1-옥тен 공중합체(어피니티[®] PL1840, 더

다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가능)이고, 비교예 J는 수소화 스타이렌/부타디엔/스타이렌 3블록 공중합체(크라톤(KRATON™) G1652, 크라톤 폴리머즈社(KRATON Polymers)로부터 입수가능)이고, 비교예 K는 열가소성 가황물(TPV, 그 안에 분산되어 있는 가교된 엘라스토머를 함유하는 폴리올레핀 블렌드)였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

고온 기계적 특성

실시예	침투 (°C)	펠렛 블로킹 강도 lb/in ² (kPa)	G'(25°C)/ G'(100°C)	300% 변형 회복률 (80°C) (%)		압축 영구 변形률 (70°C) (%)
				실패	-	
D*	51	-	9	-	-	-
E*	130	-	18	-	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	실패	100	-
S	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	-

<290> 표 4에서, 비교예 F(촉매 A1 및 B1을 사용하는 동시 중합으로부터 수득된 2종의 중합체의 물리적 블렌드임)는 약 70°C의 1 mm 침투 온도를 갖는 한편, 실시예 5 내지 9는 100°C 이상의 1 mm 침투 온도를 가졌다. 또한, 실시예 10 내지 19는 모두 85°C를 초과하는 1 mm 침투 온도를 가지며, 대부분이 90°C를 초과하거나 심지어 100°C를 초과하는 1 mm TMA 온도를 가졌다. 이는 상기 신규의 중합체들이 물리적 블렌드에 비하여 더 높은 온도에서 보다 나은 치수 안정성을 가짐을 보여준다. 비교예 J(시판 SEBS)는 약 107°C의 양호한 1 mm TMA 온도를 갖지만, 이는 약 100%의 매우 조악한 (고온 70°C) 압축 영구변형률을 가지며 또한 고온 (80°C) 300% 변형률 회복 도중 회복하는 데 실패하였다 (샘플 파단). 따라서, 예시된 중합체는 일부 시판되는 고성능 열가소성 엘라스토머에서도 얻을 수 없는 독특한 특성의 조합을 가졌다.

<292> 유사하게, 표 4는 본 발명의 중합체의 경우 6 이하의 낮은 (양호한) 저장 탄성을 비 G'(25°C)/G'(100°C)를 나타내는 한편, 물리적 블렌드(비교예 F)는 저장 탄성을 비가 9이고, 비슷한 밀도의 웨덤 에틸렌/옥텐 공중합체(비교예 G)는 한 자릿수 더 큰 저장 탄성을 비(89)를 가졌다. 중합체의 저장 탄성을 비는 가능하면 1에 가까운 것이 바람직하다. 그러한 중합체는 온도에 의해 비교적 영향을 받지 않을 것이며, 그러한 중합체로부터 제작된 물품은 넓은 온도 범위에 걸쳐 유용하게 사용될 수 있다. 낮은 저장 탄성을 비 및 온도 무관성의 이러한 특성은 감압 접착제 조성물과 같은 엘라스토머 적용에 특히 유용하다.

<293> 표 4의 데이터는 또한 본 발명의 중합체가 개선된 펠렛 블로킹 강도를 가짐을 보여준다. 특히, 실시예 5는 0 MPa의 펠렛 블로킹 강도를 가지며, 이는 상당한 점착을 보이는 비교예 F 및 G에 비하여, 시험 조건 하에 자유로이 유동함을 의미한다. 블로킹 강도는, 큰 블로킹 강도를 갖는 중합체의 대량 선적이 보관 또는 선적 도중 제품이 한데 뭉치거나 블로킹되는 결과를 초래하여 조악한 취급 특성의 결과를 가져올 수 있으므로 중요하다.

<294> 본 발명의 중합체의 경우 고온 (70°C) 압축 영구변형률은 일반적으로 양호하며, 이는 일반적으로 약 80% 미만, 바람직하게는 약 70% 미만, 특히 약 60% 미만을 의미한다. 반대로, 비교예 F, G, H 및 J는 모두 100%의 70°C 압축 영구변형률(가능한 최대값, 회복이 없음을 의미)을 가졌다. 양호한 고온 압축 영구변형률(낮은 수치)은 개스킷, 윈도우 프로파일, o-링 등과 같은 적용품을 위해 특히 필요하다.

표 5

주변 온도 기계적 특성												
실험에 관련한 설명	인장 강도 (MPa)	인장 강도 신장률 (%)	파단시 인장 강도 신장률 (%)	파단시 인장 강도 신장률 (%)	마모 부피 손실 (mm ³)	인장 노치 변形 률 21°C (%)	100% 변형 률 21°C (%)	300% 변형 률 21°C (%)	150% 변형 률 21°C (%)	인장 강도 변形 시 수축 응력 (kPa)	인장 강도 변형 률 21°C (%)	50% 변형 시 수축 응력 (kPa)
D*	12 ¹	-	-	10 ²	1074	-	-	-	-	-	-	-
E*	893 ¹	5 ²	589 ¹	-	31 ²	1029	-	-	-	-	-	-
F*	57 ¹	46 ²	-	12 ²	824 ¹	93 ²	339 ²	78 ²	65 ²	400 ²	42 ²	-
G*	30 ¹	24 ²	14 ¹	951 ²	16 ²	1116 ²	48 ²	-	87 ²	74 ²	14 ²	33 ²
H*	6 ¹	33 ²	29 ¹	-	14 ²	918 ²	-	-	75 ²	861 ²	13 ²	-
I*	7 ¹	44 ²	37 ¹	15 ²	846 ²	14 ²	854 ²	39 ²	-	82 ²	73 ²	20 ²
J*	8 ¹	41 ²	35 ¹	13 ²	785 ²	14 ²	810 ²	45 ²	-	461 ²	82 ²	22 ²
K*	9 ¹	43 ²	38 ¹	-	12 ²	823 ²	-	-	-	-	25 ²	-
L*	10 ¹	23 ²	-	14 ²	902 ²	-	-	-	-	-	-	-
M*	11 ¹	30 ²	26 ¹	-	16 ²	1090 ²	-	-	976 ²	89 ²	66 ²	510 ²
N*	12 ¹	20 ²	17 ¹	12 ²	961 ²	13 ²	931 ²	-	1247 ²	91 ²	75 ²	700 ²
O*	13 ¹	16 ²	14 ¹	-	13 ²	814 ²	-	-	691 ²	-	-	21 ²
P*	14 ¹	212 ²	160 ¹	-	29 ²	837 ²	-	-	-	-	-	-
Q*	15 ¹	18 ²	14 ¹	12 ²	1127 ²	10 ²	1573 ²	-	2074 ²	89 ²	83 ²	770 ²
R*	16 ¹	23 ²	20 ¹	-	12 ²	968 ²	-	-	88 ²	83 ²	14 ²	-
S*	17 ¹	20 ²	18 ¹	-	13 ²	1252 ²	-	-	1274 ²	13 ²	83 ²	920 ²
T*	18 ¹	323 ²	239 ¹	-	30 ²	808 ²	-	-	-	-	-	4 ²
U*	19 ¹	706 ²	483 ¹	-	36 ²	871 ²	-	-	-	-	-	-
V*	20 ¹	15 ²	-	17 ²	1060 ²	-	-	246 ²	86 ²	53 ²	110 ²	27 ²
W*	21 ¹	15 ²	-	15 ²	829 ²	-	-	569 ²	87 ²	60 ²	380 ²	23 ²
X*	22 ¹	147 ²	-	29 ²	697 ²	-	-	-	-	-	-	-
Y*	23 ¹	-	-	32 ²	669 ²	-	-	93 ²	96 ²	1900 ²	25 ²	-
Z*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30 ²	-

1. 51 cm²/분·에서 시험
2. 38°C, 12시간 축정

<295>

<296> 표 5는 주변 온도에서 신규 종합체 뿐만 아니라 다양한 비교용 종합체에 대한 기계적 특성에 대한 결과를 보여 준다. 본 발명의 종합체는 ISO 4649에 준하여 시험할 때 일반적으로 약 90 mm³ 미만, 바람직하게는 약 80 mm³ 미만, 특히 약 50 mm³ 미만의 부피 손실을 나타내는 매우 양호한 내마모성을 갖는 것을 알 수 있다. 상기 시험에서, 높은 숫자는 높은 부피 손실을 나타내고 결과적으로 내마모성이 낫다.

<297> 본 발명의 종합체의 인장 노치 인열 강도로 측정된 인열 강도는 표 5에 나타난 바와 같이 일반적으로 1000 mJ 이상이었다. 본 발명의 종합체의 인열 강도는 3000 mJ로 높거나, 심지어는 5000 mJ만큼 높을 수 있다. 비교용 종합체는 일반적으로 750 mJ를 넘지 않는 인열 강도를 가졌다.

<298> 표 5는 또한 본 발명의 종합체가 몇 가지 비교용 샘플보다 나은 150% 변형 시 수축 응력(보다 높은 수축 응력 값으로 나타남)을 가짐을 보여준다. 비교예 F, G 및 H는 400 kPa 이하의 150% 변형 시 수축 응력 값을 갖는 한편, 본 발명의 종합체는 500 kPa(실험에 11) 내지 약 1100 kPa(실험에 17)만큼 높은 150% 변형 시 수축 응력 값을 가졌다. 150%를 초과하는 수축 응력 값을 갖는 종합체는 탄성 섬유 및 포, 특히 부직포와 같은 탄성 적용품에 매우 유용할 것이다. 다른 적용품은 기저귀, 위생 및 의료용 가먼트, 끈 및 탄성 밴드와 같은 허리밴드 적용품을 포함하였다.

<299> 표 5는 또한 응력 완화율(50% 변형률에서)도 예를 들면 비교예 G에 비하여 본 발명의 종합체의 경우 개선됨(더 낫음)을 보여준다. 더 낫은 응력 완화율은 종합체가 체온에서 장시간에 걸쳐 탄성을 유지하는 것이 요구되는 기저귀 및 다른 가먼트 등의 적용품에서 그 힘을 더 잘 유지함을 의미한다.

<300>

광학적 시험

표 6

중합체 광학 특성

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

<301>

<302>

표 6에 보고된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축 성형된 필름에 근거한다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동제의 양의 변동에 의한 결정자 크기의 변동으로 인하여 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

<303>

다-블록 공중합체의 추출

<304>

실시예 5, 7 및 비교예 E의 중합체의 추출 시험을 수행하였다. 실험에서, 중합체 샘플을 유리 프릿 추출 통(thimble)에 청량 첨가하고, 구마가와(Kumagawa) 형 추출기 내에 배치하였다. 샘플이 들은 추출기를 질소 퍼징하고, 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 350 mL의 다이에틸 에테르를 넣었다. 다음, 상기 플라스크를 추출기에 장착하였다. 에테르를 교반하면서 가열하였다. 에테르가 상기 추출 통 안에서 응축되기 시작하는 시간을 기록하고, 질소 하에 24시간 동안 추출을 진행시켰다. 이 때, 가열을 중지하고, 용액을 냉각시켰다. 상기 추출기 안에 남아있는 임의의 에테르를 다시 플라스크로 옮겼다. 플라스크 내 에테르를 진공 하에 주변 온도에서 증발시키고, 얻어지는 고체를 질소 퍼징 건조시켰다. 임의의 잔류물을 연속적인 헥산 세척을 이용하여 청량한 병으로 옮겼다. 합친 헥산 세척액을 그 후 또 다른 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 진공 하에 40°C에서 밤새 건조시켰다. 추출기 내 임의의 남아있는 에테르를 질소 퍼징 건조시켰다.

<305>

이어서, 헥산 350 mL로 충전된 제2의 투명한 둥근 바닥 플라스크를 추출기에 연결시켰다. 헥산을 교반하면서 환류로 가열하고, 헥산이 상기 추출 통 안에 응축되는 것이 처음 관찰된 후 24시간 동안 환류를 유지시켰다. 다음, 가열을 중지하고 플라스크를 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 헥산을 다시 플라스크로 옮겼다. 진공 하에 증발시켜 주변 온도에서 헥산을 제거하고, 플라스크에 남아있는 임의의 잔류물을 연속적인 헥산 세척을 이용하여 청량한 병으로 옮겼다. 플라스크 내 헥산을 질소 퍼징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다.

<306>

추출 후 상기 추출 통에 남아있는 중합체 샘플을 그 통으로부터 청량한 병으로 옮기고 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

샘플	중량(g)	에테르 가용성(g)	에테르 가용성(%)	C ₈ 몰 % ¹	헥산 가용성(g)	헥산 가용성(%)	C ₈ 몰 % ¹	잔류물 C ₈ 몰 % ¹
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

<307>

¹¹³C NMR로 측정

<308>

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

<309>

실시예 19A-I의 경우

<310> 컴퓨터 제어된 잘-혼합되는 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(액손 모빌 인크.로부터 입수가능한 이소파™ E), 에틸렌, 1-옥텐 및 수소(사용될 경우)를 함하여 27 갤런 들이 반응기에 공 하였다. 반응기에 대한 공급물은 질량-유량 조절기에 의해 계량되었다. 공급물 스트림의 온도를 글리콜 냉각된 열 교환기를 사용하여 조절한 후 반응기에 도입하였다. 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하였다. 반응기는 대략 550 psig의 압력에서 완전 액체 충전 상태로 운전하였다. 반응기를 빠져나오면, 물과 첨가제를 중합체 용액에 주입한다. 물은 촉매를 가수분해시켜 중합 반응을 종결시켰다. 이어서, 2단계 탈휘발화의 준비를 위해 반응기에서 나온 용액을 가열하였다. 탈휘발화 공정 동안 용매 및 미반응 단량체를 제거하였다. 중합체 용융물을 수중 펠렛 절단을 위한 다이로 펌핑하였다.

<311> 실시예 19J의 경우

<312> 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 제어되는 오토클레이브 반응기에서 연속 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매(액손모빌 캐미칼 컴퍼니로부터 입수가능한 이소파™ E), 2.70 lb/hr (1.22 kg/hr)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소(사용될 경우)를, 온도 조절용 재킷 및 내부 열전쌍이 장착된 3.8 L 들이 반응기에 공급하였다. 상기 반응기에 공급된 용매는 질량-유량 조절기에 의해 계량되었다. 속도 변동가능한 격막 펌프로 용매 유량 및 반응기에 대한 압력을 조절하였다. 펌프의 배출구에서, 측류를 취하여 촉매 및 보조 촉매 주입 라인 및 반응기 교반기를 위해 플러싱 유동을 제공하였다. 상기 유동은 마이크로-모션 질량 유량계로 측정되고 조절 밸브 또는 니들 밸브의 수동 조절에 의해 조절되었다. 남은 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소(사용될 경우)와 합하여 반응기에 공급하였다. 질량 유량 조절기를 사용하여 필요에 따라 반응기에 수소를 공급하였다. 용매/단량체 용액의 온도를 열 교환기를 사용하여 조절한 후 반응기로 도입하였다. 상기 스트림을 반응기의 바닥으로 도입하였다. 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고 촉매 플러싱 용매와 조합하여 반응기의 바닥으로 도입하였다. 반응기를 격렬하게 교반하면서 500 psig(3.45 MPa)에서 완전 액체 충전으로 운전하였다. 반응기의 상단에 있는 출구 라인을 통해 생성물을 꺼냈다. 반응기로부터의 모든 출구 라인은 수증기 트레이싱되고 단열되었다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 상기 출구 라인 내로 소량의 물을 첨가하고 그 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 다음, 생성물 스트림을 열 교환기에 통과시켜 가열한 후 탈휘발화하였다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 펠렛화기를 사용하여 중합체 생성물을 압출에 의해 회수하였다.

<313> 공정 명세 및 결과를 표 8에 나타낸다. 선택된 중합체 특성을 표 9A-C에 나타낸다.

<314> 표 9B에서, 본 발명의 실시예 19F 및 19G는 500% 신장 후 대략 65 내지 70% 변형의 낮은 순간 변형률을 나타낸다.

五 8

* 난봉기 내 에틸렌 산화율(중량%)

표 9A

설사 예	밀도 (g/cc)	12		110		110/12		Mn (g/mol)	Mw/Mn	용융 열 (kJ/g)	Tm (°C)	Te (°C)	TCRISTAF (°C)	Tm TCRISTAF (°C)	CRYSTAF 피크 단위 (중량%)
		I2	I10	Mn (g/mol)	Mw/Mn	110/12	Mn (g/mol)								
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	36	119	97	46	73	-	40	76
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	48300	3.0	52	122	100	30	92	-	8	-
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	-	5	-
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	-	12	-
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	36	118	88	-	-	-	-	-
19I	0.8774	11.7	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	-	13	-
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	125500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-	-	-

증합체 물성

표 9B

실시 예	압축 성형된 필름의 종합적 물성							
	밀도 (g/cm ³)	용융 지수 (g/10 분)	100% 변형 후 순간 변 형률 (%)	300% 변형 후 순간 변 형률 (%)	500% 변형 후 순간 변 형률 (%)	100% 후 변형률 (%)	300% 후 변형률 (%)	500% 후 변형률 (%)
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	-	-	-	-

표 9c

예시적 중합체의 평균 블록 지수 ¹		
실시 예	Zn/C ₂ ²	평균 BI
중합체 F	0	0
중합체 8	0.56	0.59
중합체 19a	1.3	0.62
중합체 5	2.4	0.52
중합체 19b	0.56	0.54
중합체 19h	3.15	0.59

1. 각종 중합체의 블록 지수의 계산에 관한 추가 정보는 글린 엘 피. 산. 모니 헤이슬리트 등의 명의로 2006년 3월 15일 출원되고, 다음 글로벌 베크홀트 기스판에 양도되었으며, 그 계산기 전제로서 본원에 참조로 인용되며, 발명의 명칭이 “에틸렌/α-올레핀 블록 혼성 중합체”인 미국 특허 기출원 11,336,635호에 제시되어 있다.
 2. Zn/C₂²*1000 = (Zn 공급율 량*^aZn의 M_w)/1000000/Zn의 M_w*1000.
 “Zn/C₂²*1000”은 중합 공정에 사용된 디아이에틸 아연 (DEZ)의 이연량을 말하며, “C₂”는 중합 공정에 사용된 에틸렌량을 말한다.

<318>

<319>

실시예 20 및 21

<320>

실시예 20, 21 및 21A의 에틸렌/α-올레핀 공중합체는 하기 표 11에 나타낸 중합 조건을 가지고 상기 실시예 19A-I와 실질적으로 유사한 방식으로 제조되었다. 상기 중합체는 표 10 및 10A에 나타낸 특성을 나타냈다. 표 10 및 10A는 또한 중합체에 대한 임의의 첨가제를 보여준다.

표 10

실시예 20-21의 특성 및 첨가제

밀도 (g/cc)	실시예 20	실시예 21
	0.8800	0.8800
MI	1.3	1.3
첨가제	탈이온수 100 어가포스 168 1000 어가녹스 1076 250 어가녹스 1010 200 키마소브 2020 100	탈이온수 75 어가포스 168 1000 어가녹스 1076 250 어가녹스 1010 200 키마소브 2020 80
경질 세그먼트 분할 (증량%)	35%	35%

<321>

五 10A

실시예 21A의 특성 및 첨가제

		실시 예 21A
밀도 (g/cc)	0.88	
MI	1.3	
첨가제 (ppm)	탈이온수 어가포스168 오가녹스1076 오가녹스1010 키마소브 2020	100 1000 250 200 100
경질 세그먼트 분할 (증량 %)		35%

어가녹스(Irganox) 1010은 테트라키스메틸렌(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)메탄이다. 어가녹스 1076은 옥타데실-3-(3',5'-다이-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트이다. 어가포스(Irgafos) 168은 트리스(2,4-다이-t-부틸페닐)포스파이트이다. 키마소브(CHIMASORB) 2020은 1,6-헥산다이아민, 2,3,6-트라이클로로로-1,3,5-트리아진을 갖는 N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리디닐)중합체, N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딘아민과의 반응 생성물이다.

五 11

실시예 22-탄성 에틸렌 / α -올레핀 혼성 중합체의 성유

실시예 20의 탄성 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 사용하여 섬유를 제조하였다. 섬유를 제조하기 전에, 다음의 첨가제들을 중합체에 첨가하였다: 7000 ppm PDMSO(폴리다이메틸 실록산), 3000 ppm 시아녹스(CYANOX) 1790

(1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 및 3000 ppm 키마소브 944 폴리-[[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-다이일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]] 및 0.5 중량%의 탈크. 섬유는 5:1의 폭 대 높이 비의 직사각형, 270°C의 방적 온도, 500 m/분의 와인더 속도, 1%의 방적 피니시, 2%의 저온 연신, 및 300 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다.

<327> 섬유를 용융 방적하는 동안, 각각 길이가 대략 2000 mm인 2개의 켄칭 공기 대역이 있는 특정한 켄칭 공기 시스템 디자인을 사용하였다. 켄칭 공기 유속은 챔버를 가로질러 또한 챔버 위아래로 통상적으로 0.25 m/s ± 10%로 조절되었다. 두 대역에서의 켄칭 공기 온도는 16°C 내지 18°C로 유지되었다. 상부 대역에서의 켄칭 공기 유동 방향은 왼쪽에서 오른쪽이며, 하부 대역에서의 켄칭 공기 유동 방향은 오른쪽에서 왼쪽이었다. 이 켄칭 공기 유동 배열은 각 켄칭 챔버내의 12개의 개별 섬유에 작용하는 물리적 힘의 균형을 더 양호하게 함으로써 켄칭 챔버내의 모노필라멘트 섬유의 만곡선의 양, 또는 변형을 최소화하였다. 그 후, 실패의 온도를 약 30°C 미만으로 유지하면서 가교제로서 166.4 kGy 조사를 사용하여 섬유를 가교하였다.

실시예 23-탄성 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체의 섬유

<329> 실시예 20의 탄성 에틸렌/ α -올레핀 혼성 중합체를 사용하여 섬유를 제조하였다. 섬유를 제조하기 전에, 다음의 첨가제들을 중합체에 첨가하였다: 7000 ppm PDMSO(폴리다이메틸 실록산), 3000 ppm 시아녹스 1790 (1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 및 3000 ppm 키마소브 944 폴리-[[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-다이일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]] 및 0.5 중량%의 탈크. 섬유는 3:1의 폭 대 높이 비의 직사각형, 270°C의 방적 온도, 500 m/분의 와인더 속도, 1%의 방적 피니시, 2%의 저온 연신, 및 300 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다. 그 후, 실패의 온도를 약 30°C 미만으로 유지하면서 가교제로서 166.4 kGy 조사를 사용하여 섬유를 가교하였다.

실시예 24-섬유의 블렌드

<331> 63.83 중량% 인게이지 ENR7467.01 (더 이후 케미컬 컴퍼니가 시판하며, 용융 지수 (190°C, 2.16 kg)가 1.2 g/10분이고 밀도가 0.862 g/cc인 에틸렌-부텐 공중합체이며, 어가녹스 1076 100 ppm 및 탈크 3000 ppm을 함유함)을 어피니티 PL1880 (더 이후 케미컬 컴퍼니가 시판하며, 용융 지수 (190°C, 2.16 kg)가 1.0 g/10분이고 밀도가 0.902 g/cc인 에틸렌-옥텐 공중합체이며, 어가포스 168 1000 ppm, 어가녹스 1010 200 ppm 및 어가녹스 1076 250 ppm을 함유함) 34.37 중량%, PDMSO 0.7 중량%, 시아녹스 1790 0.3 중량%, CH944 0.3 중량% 및 탈크 0.5 중량%와 블렌딩하였다.

<332> 섬유는 5:1의 폭 대 높이 비의 직사각형, 299°C의 방적 온도, 325 m/분의 와인더 속도, 1%의 방적 피니시, 5%의 저온 연신, 및 300 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다. 그 후, 실패의 온도를 약 30°C 미만으로 유지하면서 가교제로서 166.4 kGy 조사를 사용하여 섬유를 가교하였다.

실시예 25-랜덤 에틸렌 공중합체의 섬유

<334> 일반명 어피니티™ KC8852G (더 이후 케미컬 컴퍼니 시판)의 랜덤 공중합체를 사용하여 대략 직사각형의 단면을 갖는 140 테니어의 모노필라멘트 섬유를 제조하였다. 어피니티™ KC8852G는 3 g/10분의 용융 지수, 0.875 g/cm³의 밀도 및 실시예 21과 유사한 첨가제를 갖는 것을 특징으로 한다. 섬유를 제조하기 전에, 다음의 첨가제들을 중합체에 첨가하였다: 7000 ppm PDMSO(폴리다이메틸 실록산), 3000 ppm 시아녹스 1790 (1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 및 3000 ppm 키마소브 944 폴리-[[6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-다이일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]], 0.5 중량%의 탈크 및 0.2 중량%의 TiO₂. 섬유는 3:1의 폭 대 높이 비의 직사각형, 295°C의 방적 온도, 500 m/분의 와인더 속도, 1%의 방적 피니시, 18%의 저온 연신, 및 300 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다. 그 후, 실패의 온도를 약 30°C 미만으로 유지하면서 가교제로서 176.4 kGy 조사를 사용하여 섬유를 가교하였다.

실시예 26-통상적인 고중량 포

<336> 실시예 22, 23, 24 및 25의 섬유를 사용하여, 각각 다음의 구조를 갖는 4개의 상이한 시험용 포를 제조하였다:

날설 양 번수	9 Ne, 100% 면화
씨실 양 번수	8.9 Ne
직기 위의 날설 밀도 :	25
직기 위의 씨실 밀도 :	18
리드 폭 (cm) :	178 cm
최대 세척 온도	95°C
건조 온도	115°C
텔 태우기	있음 @ 18 mBar / 90 m/ 분 / T 포 최대 = 83°C
유연화+건조	있음
센퍼라이징	있음

<337>

<338> 하기 표에 나타낸 시험을 4개의 포에 대해 행하였다. 3회의 가정내 세탁 후의 데이터를 사용하여, 통상적인 상업용 세탁으로서 가먼트 세척을 시뮬레이션하였다. 3회의 가정내 세탁의 세척 조건은 AATCC 방법 135-1999에 따르고, 세척 조건의 옵션 V를 사용하였다.

<339>

포함된 포 시험법

<340>

% 신축, 확장 및 회복률은 ASTM D3107에 준하여 측정하였고,

<341>

포 인열 강도는 ASTM D1424에 준하여 측정하였고,

<342>

포 인장 강도, 또는 그랩 강도(grab strength)는 ASTM D5034에 준하여 측정하였다.

<343>

치수 안정성은 65°C의 세척 온도로 AATCC 135에 준하여 측정하였다.

<344>

포 중량은 시험법 ASTM 3776에 의해 측정하였다.

스타일	섬유 유형	가정 내 3회 세탁 후 중량 oz/yd ²	폭 수축 %	가정내 3회 세탁 후 신축	확장	확장 : 신축비
시험용 포 1	실시예 22	~13	2.4	14	4	0.3
시험용 포 2	실시예 23	~13	2.6	12.4	3	0.2
시험용 포 3	실시예 24	~13	3.8	14	3	0.21
시험용 포 4	실시예 25	~13	1	8	2.8	0.4

<345>

<346> 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 포함하는 포 (시험용 포 1 및 시험용 포 2)는 포가 포 피니싱 온도 (50-90°C)에서 치수 안정성, 높은 수축력을 갖도록 하여, 피니싱 단계 동안 포를 더 수축시킴으로써, XLA™과 같은 표준 가교된, 균질 분지 에틸렌 중합체로 제조된 포와 비교했을 때 더 크게 신축할 수 있도록 내고온성을 갖는다. 포는 예를 들어 온도 200°C까지 우수한 내화학약품성 및 안정성을 갖는다.

<347>

실시예 27-섬유 가교량의 변화

<348>

실시예 20의 탄성 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 사용하여 대략 원형인 단면을 갖는 40 테니어의 모노필라멘트 섬유를 제조하였다. 섬유를 제조하기 전에, 다음의 첨가제들을 중합체에 첨가하였다: 7000 ppm PDMSO(폴리다이메틸 실록산), 3000 ppm 시아녹스 1790 (1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 및 3000 ppm 키마소브 944 폴리-[[(6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-다이일][2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜]아미노]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)아미노]] 및 0.5 중량%의 TiO₂. 섬유는 직경 0.8 mm의 원형, 299°C의 방적 온도, 650 m/분의 와인더 속도, 2%의 방적 피니시, 6%의 저온 연신, 및 150 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다. 그 후, 가교제로서 e-빔 조사의 양을 변화시키면서 섬유를 가교하였다.

<349>

겔 함량 대 조사량을 도 8에 나타낸다. 겔 함량은 대략 25 mg 섬유 샘플을 4 유효 숫자 정확도로 칭량하여 측정하였다. 그 후, 샘플을 캡핑된 2-dram 바이얼 내에서 7 ml 자일렌과 배합하였다. 바이얼을 15분마다 역전 혼합 (즉 바이얼을 위아래로 뒤집으면서)으로 125°C 내지 135°C에서 90분간 가열하여 본질적으로 모든 가교되지 않은 중합체를 추출하였다. 바이얼이 대략 25°C로 냉각되면, 자일렌을 겔에서 경사분리하였다. 겔을 바이얼내에서 소량의 신선한 자일렌으로 수세하였다. 수세한 겔을 무게를 달아 둔 알루미늄 칭량 팬으로 옮겼다. 겔이

든, 무게를 달아 둔 그릇을 125°C에서 30분 동안 진공 건조시켜 자일렌을 증발 제거하였다. 건조된 젤이 든 팬을 분석용 저울 위에서 청량하였다. 추출된 젤 중량 및 원래 섬유 중량에 기초하여 젤 함량을 계산하였다. 도 8은 e-빔 조사량이 커질수록 가교량 (젤 함량)이 늘어남을 나타낸다. 당업자는 가교량과 e-빔 조사량 사이의 정확한 관계는 주어진 중합체의 특성, 예를 들어 분자량 또는 용융 지수에 의해 영향을 받을 수 있음을 이해할 것이다.

실시예 28-실시예 21A의 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체의 섬유

실시예 21A의 탄성 에틸렌/α-올레핀 혼성 중합체를 사용하여 섬유를 제조하였다. 섬유를 제조하기 전에, 다음의 첨가제들을 중합체에 첨가하였다: 7000 ppm PDMSO (폴리다이메틸 실록산), 3000 ppm 시아노스 1790 (1,3,5-트리스-(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 및 3000 ppm 키마소브 944

폴리-[[(6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-다이일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노]. 섬유는 0.8 mm의 직경, 280°C의 방적 온도, 930 m/분의 와인더 속도, 1%의 방적 피니시, 및 365 g의 실패 중량을 갖는 다이 프로파일을 이용하여 제조되었다. 그 후, 실패의 온도를 약 30°C 미만으로 유지하면서 가교제로서 117.6 kGy 조사를 사용하여 섬유를 가교하였다.

실시예 29-2방향-신축성 데님 포

날실이 100% 링 코어-스펀 얀인 트월 3/1 2방향-신축성 데님 포를 제조하였다. 날실 방향의 얀 번수는 9 Ne였다. 링 코어-스펀 얀은 경질 섬유 시쓰로서 100% 면화 및 코어에 실시예 28의 섬유를 가졌다. 날실 탄성 코어 섬유에 대한 번수는 75 데니어였다. 씨실 얀은 100% 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT)의 원형, 브릴리언트 및 텍스쳐드 섬유, 트레비리社(Trevira)에 의한 유형 527W로 구성되었다. 씨실 얀의 번수는 얀당 128개의 개별 필라멘트를 갖는 600 dTex였다. 직기 위의 날실 밀도는 24.8 엔드/cm였고, 씨실을 16.3 씨실/cm로 배열하였다. 포의 폭은 직기 위에서 179 cm, 생지 상태에서 171 cm였다. 염색 및 피니싱 후, 포는 아래 특성을 나타냈다:

날실 밀도 (ASTM D3775-03): 30.8 엔드/cm

씨실 밀도 (ASTM D3775-03): 18.1 씨실/cm

폭 (ASTM D3774-96 옵션 b): 145 cm

중량 (ASTM D3776-96 옵션 c): 390 gr/sq.m

피니싱된 포를 표준 ISO 6330:2000 절차 5A-건조에 따라 텁블 건조기(tumble dryer)에서 3회 세척 및 건조하였다. 3회 세탁 사이클 후, 포는 아래 특성을 나타냈다:

날실 밀도 (ASTM D3775-03): 33.1 엔드/cm

씨실 밀도 (ASTM D3775-03): 20.2 씨실/cm

폭 (ASTM D3774-96 옵션 b): 136 cm

중량 (ASTM D3776-96 옵션 c): 450 gr/sq.m

날실 신축률 (ASTM D3107): 18%

날실 확장률 (ASTM D3107): 0.5%

씨실 신축률 (ASTM D3107): 14%

씨실 확장률 (ASTM D3107): 3.9%.

실시예 30-2방향-신축성 데님 포

날실 및 씨실이 100% 링 코어-스펀 얀인 트월 3/1 2방향-신축성 데님 포를 제조하였다. 날실 얀 번수는 9 Ne였다. 씨실 얀 번수는 10 Ne였다. 링 코어-스펀 얀은 경질 섬유 시쓰로서 100% 면화 및 코어에 실시예 28의 섬유를 가졌다. 날실 및 씨실 중 탄성 코어 섬유에 대한 번수는 75 데니어였다. 직기 위의 날실 밀도는 24.8 엔드/cm였고, 씨실을 17 씨실/cm로 배열하였다. 포의 폭은 직기 위에서 180 cm, 생지 상태에서 173 cm였다. 염색 및 피니싱 후, 포는 아래 특성을 나타냈다:

날실 밀도 (ASTM D3775-03): 28 엔드/cm

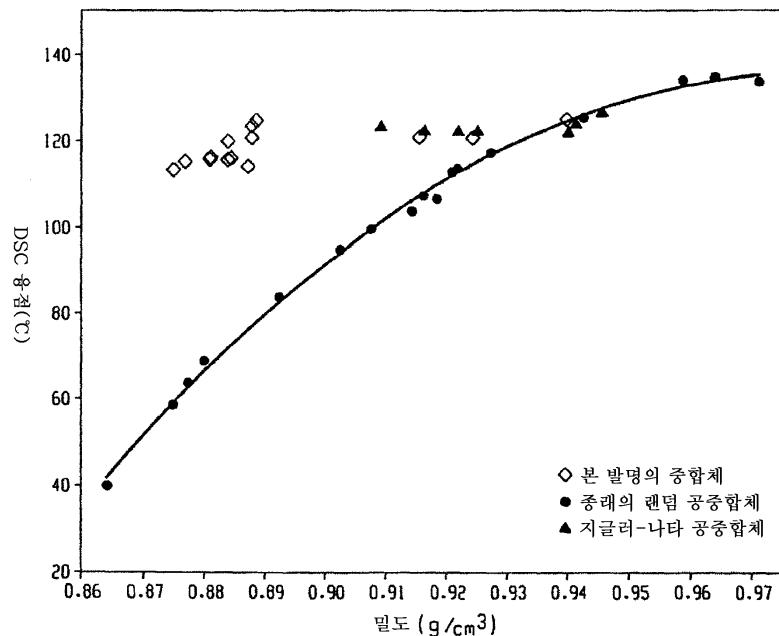
- <370> 씨실 밀도 (ASTM D3775-03): 17.9 씨실/cm³
- <371> 폭 (ASTM D3774-96 옵션 b): 154 cm
- <372> 중량 (ASTM D3776-96 옵션 c): 303.3 gr/sq.m
- <373> 피니싱된 포를 표준 ISO 6330:2000 절차 2A, 건조에 따라 텁블 건조기에서 3회 세척 및 건조하였다. 3회 세탁 사이클 후, 포는 아래 특성을 나타냈다:
- <374> 날실 밀도 (ASTM D3775-03): 30 엔드/cm³
- <375> 씨실 밀도 (ASTM D3775-03): 19.8 씨실/cm³
- <376> 폭 (ASTM D3774-96 옵션 b): 143.2 cm
- <377> 중량 (ASTM D3776-96 옵션 c): 399.7 gr/sq.m
- <378> 날실 신축률 (ASTM D3107): 16.2%
- <379> 날실 확장률 (ASTM D3107): 8.2%
- <380> 씨실 신축률 (ASTM D3107): 18%
- <381> 씨실 확장률 (ASTM D3107): 8.2%.

도면의 간단한 설명

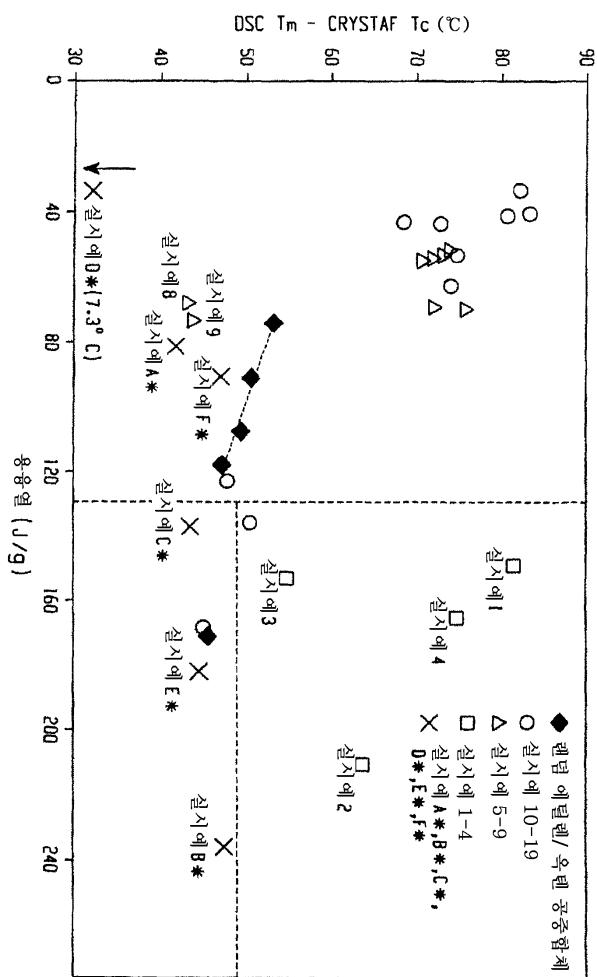
- <28> 도 1은 본 발명의 중합체 (마름모로 나타냄)의 융점/밀도 관계를, 종래의 랜덤 공중합체 (원으로 나타냄) 및 지글러-나타 공중합체 (삼각형으로 나타냄)에 비교하여 나타낸다.
- <29> 도 2는 다양한 중합체에 대해 텔타 DSC-CRYSTAF를 DSC 용융 엔탈피의 함수로 나타낸 그래프를 보여준다. 마름모는 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타내고; 정사각형은 중합체 실시예 1 내지 4를 나타내며; 삼각형은 중합체 실시예 5 내지 9를 나타내고; 원은 중합체 실시예 10 내지 19를 나타낸다. 기호 "X"는 중합체 실시예 A^{*} 내지 F^{*}를 나타낸다.
- <30> 도 3은 본 발명의 혼성 중합체 (정사각형 및 원으로 나타냄) 및 종래의 공중합체 (각종 다우 어피니티(Dow AFFINITY[®]) 중합체이며 삼각형으로 나타냄)로부터 제조된 배향되지 않은 필름에 있어서 밀도가 탄성 회복률에 미치는 영향을 보여준다. 정사각형은 본 발명의 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내고, 원은 본 발명의 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.
- <31> 도 4는 실시예 5 (원으로 나타냄) 및 비교 중합체 E 및 F (기호 "X"로 나타냄)의 중합체의 경우, TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획의 옥텐 함량 대 상기 분획의 TREF 용리 온도의 그래프이다. 마름모는 종래의 랜덤 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.
- <32> 도 5는 실시예 5 (곡선 1) 및 비교예 F (곡선 2)의 중합체의 경우, TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획의 옥텐 함량 대 상기 분획의 TREF 용리 온도의 그래프이다. 정사각형은 실시예 F^{*}를 나타내고; 삼각형은 실시예 5를 나타낸다.
- <33> 도 6은 비교용 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌-공중합체 (곡선 3) 및 상이한 양의 사슬 이동제를 이용하여 제조된 본 발명의 2 가지 에틸렌/1-옥텐 블록 공중합체 (곡선 1)의 경우, 저장 탄성률의 로그를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다.
- <34> 도 7은 몇 가지 공지된 중합체에 비교하여, 몇 가지 본 발명의 중합체 (마름모로 나타냄)의 경우 TMA (1 mm) 대 굴곡 탄성률의 그래프를 보여준다. 삼각형은 각종 다우 베시파이(Dow VERSIFY[®]) 중합체를 나타내고; 원은 각종 랜덤 에틸렌/스타이렌 공중합체를 나타내며; 정사각형은 각종 다우 어피니티 중합체를 나타낸다.
- <35> 도 8은 올레핀 블록 공중합체의 e-빔 방사선 대 가교%를 보여준다.

도면

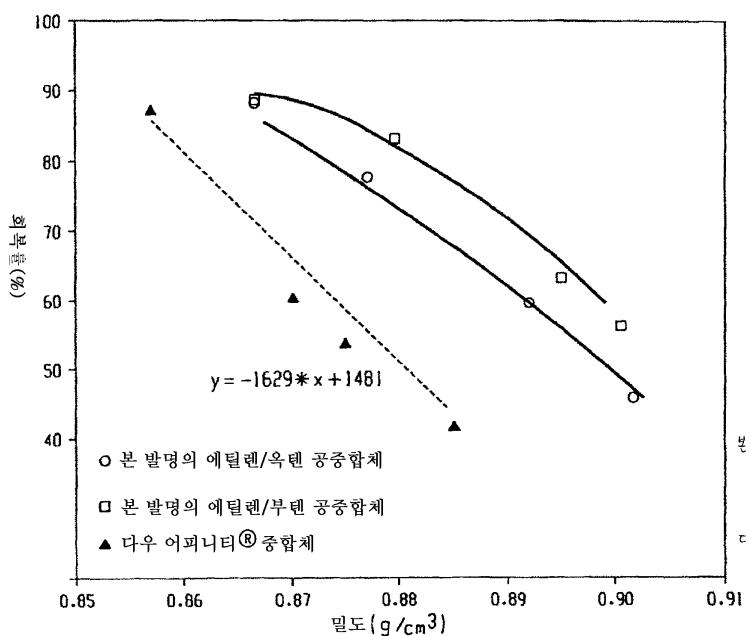
도면1



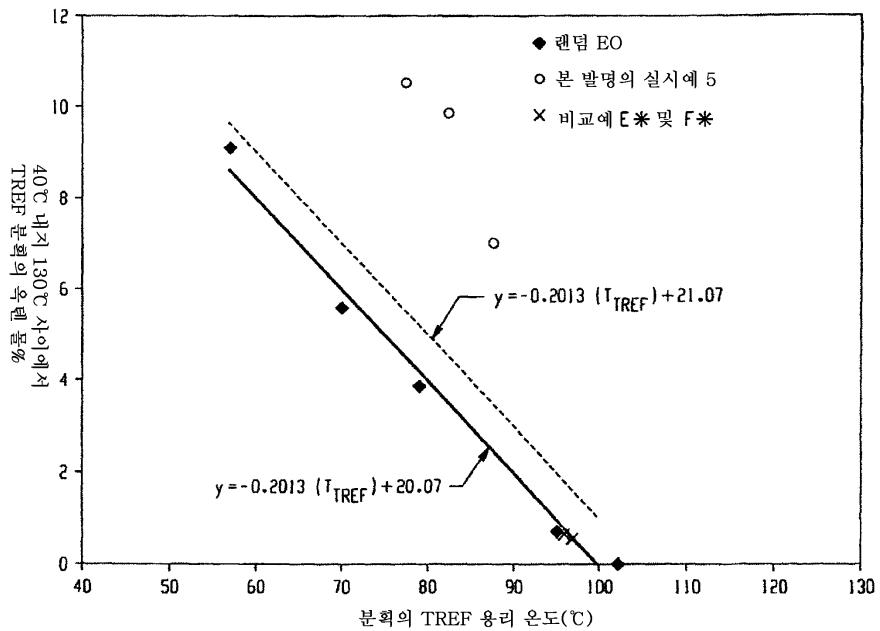
도면2



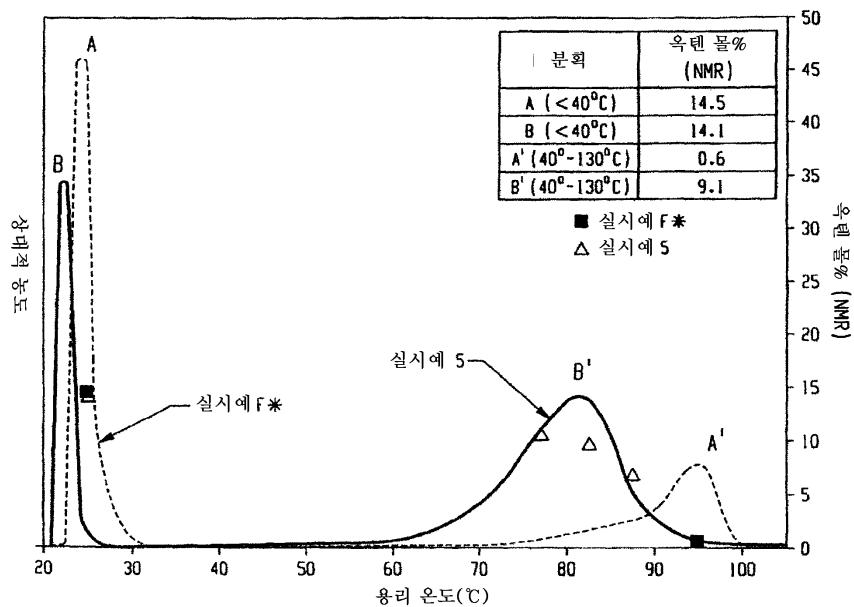
도면3



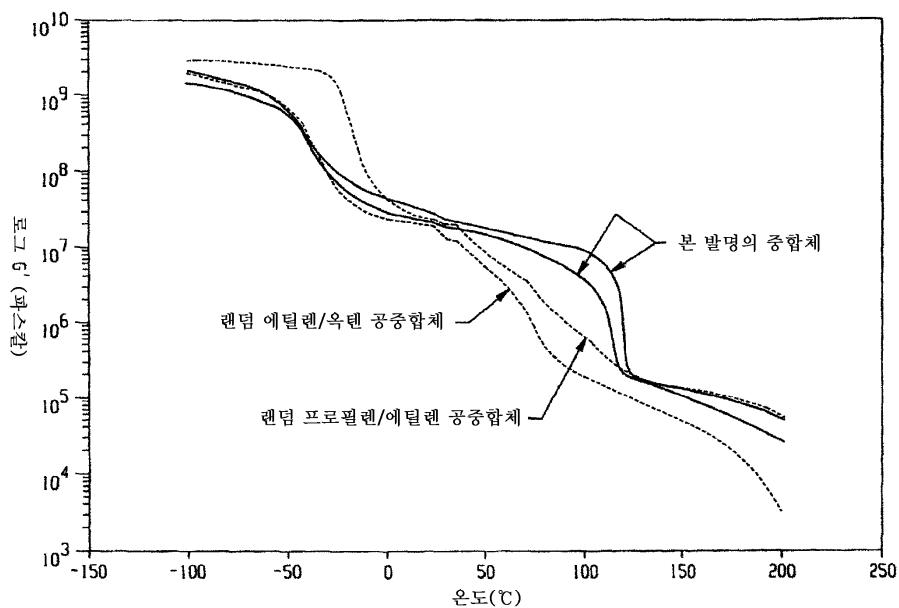
도면4



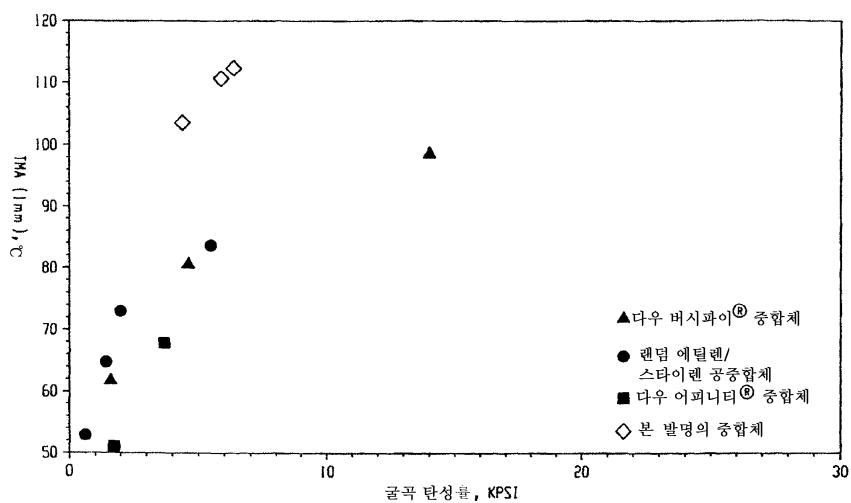
도면5



도면6



도면7



도면8

