



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월26일  
(11) 등록번호 10-1237574  
(24) 등록일자 2013년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08F 297/08* (2006.01)  
*C08F 2/38* (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7021193  
(22) 출원일자(국제) 2006년03월15일  
심사청구일자 2011년03월15일  
(85) 번역문제출일자 2007년09월14일  
(65) 공개번호 10-2007-0112192  
(43) 공개일자 2007년11월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/009408  
(87) 국제공개번호 WO 2006/101930  
국제공개일자 2006년09월28일

(30) 우선권주장  
60/718,198 2005년09월16일 미국(US)  
PCT/US2005/008917 2005년03월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현  
US19874668752 A1  
US6388040 B1

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 하승규

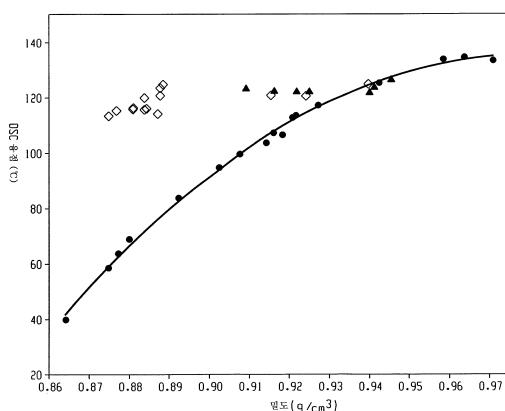
(54) 발명의 명칭 필름에 적합한 에틸렌 /  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체의조성물

**(57) 요약**

본 발명은,  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 하나 이상의 용점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도) 및 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가질 수 있으며, 여기서  $T_m$  및 d의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응하는 1종 이상의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체를 포함하는, 필름에 적합한 조성물에 관한 것이다.

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

**대 표 도 - 도1**



(72) 발명자

데미로어스, 메렛

미국 77584 텍사스주 피어랜드 벤딩 스프링 드라이  
브2319

참, 박-맹

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 주니퍼 315

청, 윤와, 월슨

미국 14534 뉴욕주 피츠포드 코르비 코트 3

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

1종 이상의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하며, 여기서 상기 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체는,

(a)  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 용점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도) 및 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 여기서  $T_m$  및 d의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응하거나:

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

(b)  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 용융열  $\Delta H$  (J/g), 및 최대 DSC 피크의 온도와 최고 CRYSTAF 피크의 온도 차로서 정의되는 델타량  $\Delta T$  (섭씨 온도)를 특징으로 하고, 여기서  $\Delta T$  및  $\Delta H$ 의 수치는 하기와 같은 관계식을 갖거나:

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

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

(여기서, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정하고, 중합체의 5% 미만이 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는  $30^\circ\text{C}$ 이다); 또는

(c) 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름으로 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 (Re) (%)을 특징으로 하고 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 가교상을 실질적으로 포함하지 않을 때 하기 관계식을 만족하거나:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ 또는}$$

(d)  $40^\circ\text{C}$  내지  $130^\circ\text{C}$ 에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량을  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상으로 갖는 (여기서, T는  $^\circ\text{C}$ 로 측정되는, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임) 필름.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 제2 중합체를 추가로 포함하는 필름.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 제2 중합체가 불균일 분지화된 폴리에틸렌을 포함하는 것인 필름.

### 청구항 4

1종 이상의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 공중합체 20 중량% 이상을 포함하고,

- 약 0.89 g/cc 내지 약 0.95 g/cc의 밀도;
- 약 0.1 내지 약 1.5 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ );
- 약 7 내지 약 11의 용융 유동 비 ( $I_{10}/I_2$ );
- 약 110 내지  $140^\circ\text{C}$ 의 최대 DSC 피크;
- 약 55 내지  $95^\circ\text{C}$ 의 최고 Crystaf 피크; 및
- 약 1 내지 약 4.5의 다분산도 ( $M_w/M_n$ )를 특징으로 하는, 필름에 적합한 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서, TREF를 이용하여 분별시 약  $60^\circ\text{C}$  내지 약  $130^\circ\text{C}$ 에서 용출되는 중합체 분획물을 포함하고 약  $40^\circ\text{C}$  내지 약  $50^\circ\text{C}$ 에서 실질적인 중합체 분획물이 용출되지 않는 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 조성물 및 그로부터 제조된 필름에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 가금류, 채소, 신선한 적색 육류 및 치즈와 같은 식료품 뿐만 아니라 비-식용 산업 및 소매 제품은 수축, 표면, 신장 및/또는 진공 랩(wrap) 방법에 의해 포장된다. 수축 포장 방법은 열-수축가능한 필름재로부터 제작된 백 속에 물품(들)을 넣고, 백을 밀폐하거나 또는 열 밀봉한 후, 백을 수축시키고 백과 물품을 밀착시키기에 충분한 열에 백을 노출시키는 것을 포함한다. 열은 통상적인 열원, 예컨대 가열된 공기, 적외선, 고온의 물, 연소 화염 등에 의해 제공될 수 있다. 식료품의 수축 랩핑은 신선도의 보존에 도움이 되고, 외관상 보기 좋고 위생적이며, 포장된 식품의 질을 보다 정밀하게 검열할 수 있게 한다. 당업계 및 본원에서 산업용 및 소매용 번들링(bundling)이라고 달리 지칭되는 산업 및 소매 제품의 수축 랩핑은 생산품의 청결함을 보존하며, 또한 계산에도 편리한 일괄판매 수단이다.

[0003] 표면 포장 방법은 전형적으로 접착성 프라이머로 코팅된 다공성 또는 천공 보드지 위에 생산품을 포장되어지게

놓은 다음, 적재된 보드를 표면 포장 기기의 압반에 이동시키는 것을 포함하며, 여기서 표면 포장 필름이 연화되어 들어질 때까지 필름을 가열하고, 이완하고, 적재된 보드 위에 한 번 더 들어지게 한다. 이어서 진공에 의해 생산품 둘레에 필름을 아래로 당겨 "표면" 타이트 포장을 제공한다. 표면 포장은 소비자 소매 및 운송 시장 둘 다에 사용된다. 운송 시장에서, 표면 포장은 수송 및 배달 동안 산업 제품을 보호한다. 소매 시장에서, 표면 포장은 손상 및 도난에 대해 소비자 제품을 보호할 뿐만 아니라, 포장된 제품의 구매 가능성을 최대화하는 "흥미를 끄는 진열"을 제공한다. 전부는 아닐지라도 대부분의 비-식용 표면 포장 필름이 단일층인 반면, 다층 표면 포장 필름은 진공 포장, 특히 진공 표면 포장에 의해 식품을 보호하는데 유용하다.

[0004] 식료품은 또한, 식품으로 채워진 종이 페퍼 또는 밸포 폴리스티렌 쟁반 위에서 필름을 손으로 잡아당긴 다음 (또는 쟁반을 자동으로 위로 밀어 필름을 신장시킨 다음) 일반적으로 쟁반의 아래면에서 신장된 필름의 가장자리를 열 밀봉하고, 이의 탄성으로 인해 필름을 팽팽한 채로 유지시키는 것을 포함하는 신장 랩핑 방법으로 포장된다. 비-식용 신장 랩핑의 경우, 신장 랩 필름은 생산품의 위 및/또는 둘레에서 손으로 또는 자동으로 잡아당겨져 신장된 후에, (열 밀봉보다는) 일반적으로 생산품 또는 제품이 랩핑되어질 방향으로 압력을 적용함으로써 필름의 고정되지 않은 말단을 생산품 그 자체에 또는 생산품에 이미 랩핑된 또다른 필름의 부분에 접착 또는 점착시킨다. 신선한 식품의 신장 랩 포장은 소비자 소매 시장에 한정되며, 이는 신선한 적색 육류가 목적하는 선홍색을 띠게 할 뿐만 아니라 일부 채소가 적절하게 숨을 쉴 수 있게 한다. 비-식료품의 신장 랩핑은 운송 시장에 부합하며, 배달 동안 산성비, 도로 침, 파편, 파괴 등으로 인한 손상으로부터 외부의 마무리 페인트를 보호하기 위한 제품의 팔레트 랩핑 및 신규 차량의 랩핑을 포함한다.

[0005] 신장 랩 포장은 전형적으로 차단 필름층을 포함하지 않고 식료품 및 비-식료품 둘 다에 유용한 반면, 진공 포장은 기체 또는 산소 차단 필름층을 포함하고 일반적으로 적색 육류, 가공된 육류 및 치즈용으로 준비되지만, 냄새에 민감하거나 또는 냄새를 발생시키는 비-식료품, 예컨대 삼나무 목재 칩을 포장하는데 또한 사용된다. 당업계에서 진공 형태 포장이라고도 지칭되는 진공 표면 포장을 비롯한 진공 포장의 여러 방법 또는 변형법이 있다. 한 방법은 예를 들어, 열-연화된 상부 및 하부 필름 웹(web) 모두를 웹들 사이에 생산품을 적재하여 챔버 안에서 진공 하에 두고, 그 후, 웹들의 가장자리를 함께 열 밀봉한 다음, 생산품이 담긴 공간을 배출하거나 또는 기체 풀러싱하는 것을 포함한다. 진공 포장에서, 전형적으로 하부 웹이 포장될 식료품의 형태로 된다.

[0006] 수축 랩핑 방법은 선택되는 필름재의 열-수축 특성에 근거하는 반면, 신장 오버랩핑(overwrapping)은 필름재의 탄성에 근거한다. 반대로, 성공적인 표면 포장은 준비된 보드에 대한 필름재의 접착성 및 필름을 두 번 들어지게 하는데 요구되는 시간량 (사이클 타임)에 근거한다. 표면 포장과 유사하게, 성공적인 진공 포장은 포장될 생산품 주위에 필름을 진공에 의해 당기기 전에 (또는 공기압에 의해 밀기 전에) 필름 웹을 충분히 연화시키는데 요구되는 시간에 좌우된다. 문헌 [Plastics Design and Processing, November 1980, page 4]의 교시에 따라, 보다 많은 적외선 열 흡수 밴드 및/또는 보다 낮은 비캐트(Vicat) 연화점을 갖는 필름재는 빨리 가열되고 연화되기 쉬우며, 이에 의해 표면 및 진공 포장의 사이클 타임이 더 빨라지게 될 것이다. 일반적으로, 예를 들어 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체, 에틸렌 아크릴산 (EAA) 공중합체 및 이오노머와 같은 극성 중합체는 본 발명의 실질적인 선형 에틸렌 중합체 또는 불균질 LLDPE와 같은 무극성 중합체보다 더 많은 적외선 열 밴드를 가질 것이다. 추가로, 이오노머는 그 자체의 이오노머화에 의해 각각의 베이스 공중합체보다 더 많은 적외선 열 밴드를 나타낸다.

[0007] 모든 4개 방법에 대한 성공적 포장 또는 랩핑은 포장된 생산품이 배달, 취급 및/또는 진열 동안 온전한 상태로 유지되도록 하는 필름재 자체의 인성 및 손실방지성 또는 내파열성 특성에 따라 달라진다. 그러나, 인성 및 손실방지성은, 열-수축 또는 진공-형성 조작 동안 또는 후속적인 포장재 취급 및 배달 동안 필름 웹 또는 제작된 백을 편평할 수 있는 깊은 구멍 및 날카로운 노출된 뼈 및 노출된 가장자리를 가진 육류 및 다른 식품 토막의 포장을 종종 포함하는 식품 수축 랩핑 및 진공 포장에 특히 중요하다. 너무 일찍 편평되는 것을 피하기 위해, 필름 생산자는 더 두꺼운 필름 및 백의 사용, 미국 특허 제4,755,403호에 페르구손(Ferguson)에 의해 기재된 패치-유사 방식으로 백의 임계 접촉점에서의 추가 필름층의 사용, 또는 교차-방식 또는 비-평행층 구조물의 사용과 같은 고가의 방법으로 포장을 강하게 한다. 유사하게, 공지된 필름재의 편평 및 다른 손실방지성 또는 내파열성 특성을 "인위적으로" 증진시키기 위해, 식품 포장업자는 통상적으로 노출된 뼈 가장자리를 직물, 성형된 플라스틱 물품 또는 기타 물질로 둘러싸거나 또는 뚜껑을 씌운다.

[0008] 특히 미세품, 또는 부서지거나 휘어지기 쉬운 품목, 예컨대 종이 제품에 대해 중요한 수축 번들링 및 표면 포장 특성은 인장력, 또는 필름이 포장된 물품 및/또는 판지 상에 가하는 힘이다. 이러한 특성은 당업계에 수축 인장으로 알려져 있으며, 너무 큰 수축 인장을 갖는 필름은 예외없이 보기 흥하게 구부러지거나 판지가 비틀린 수축 또는 표면 포장 제품을 초래하여, 심한 경우에 포장 제품이 의도된 목적에 사용할 수 없는 상태로 될 수 있

다. 미적으로 보기 흉한 것 이외에도, 구부리지거나 또는 뒤틀린 제품은 진열 선반에 균일하게 쌓아 올리기 어렵다.

[0009] 필름 광학 특성은 소매 "구입시점(point-of-purchase)"의 수축, 표면, 신장 및 진공 랩 포장에 대해 종종 중요하다. 몇몇 경우, 접촉 및/또는 비치는 투명도가 우수할수록, 내부 필름 헤이즈가 낮을수록, 필름 광택 또는 광채가 높을수록 포장 제품은 보다 정밀하게 살펴볼 수 있어 잠재적 구매자의 주의를 더 끌 것이다. 추가로, 일부 소비자들은 일반적으로 주로 포장 필름의 광학 특성에 근거하는 포장 제품의 미감을 구입될 물품의 질과 직접적으로 관련지어 생각한다.

[0010] 신장 랩핑에 한정된 다른 중요한 소매 "구입시점"의 요구조건은 예상 구매자에 의한 검열로부터 남겨진 자국 및 흔적을 그대로 남기기보다는 변형시에 "스냅 백(snap back)"하는 필름의 능력이다. 이러한 특성은 필름재의 탄성 회복률에 근거하며, 탄성 회복률이 충분히 높은 경우, 이후의 예상 구매자는 마치 반복적으로 손을 대었고 거절된 것처럼 보이는 포장으로 인한 불필요한 편견을 가지지 않는다.

[0011] 모든 4개의 포장 및 랩핑 방법의 종합적 성공에 영향을 미칠 수 있는 이외의 다른 중요한 필름재 특성은 익히 공지된 베를, 캐스트 또는 시트 압출 방법에 의한 필름 제작 동안의 필름 수지의 압출 가공성이다. 우수한 가공성은 비교적 낮은 압출 에너지 소비량, 매끄러운 필름면, 및 보다 높은 블로우-업(blow-up) 비, 연신을 및/또는 필름 두께에서 조차 안정한 베를 또는 웹으로서 나타내어진다. 보다 매끄럽고 보다 안정한 필름-제조 작업이 갖는 다수의 장점이 있는데, 필름 폭 및 두께가 일반적으로 더 균일하고, 가장자리 정돈에 대한 필요성이 감소되고 (쓰레기 감소), 감거나 푸는 작업이 전형적으로 더 매끄럽고, 필름 주름이 거의 없고, 최종 포장 질 또는 외관이 개선된다.

[0012] 고압 중합된 에틸렌 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 및 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체는 일반적으로 비교적 높은 정도의 장쇄 분지도를 갖는 결과로서 압출 동안 우수한 가공성을 나타내는 반면, 선형 올레핀 중합체, 예컨대 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 및 당업계에 극저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)으로서 달리 알려진 초저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE)은 배리어 스크류(barrier screw)와 같은 상당히 복잡한 압출 스크류 디자인, 매독(Maddock) 혼합 섹션을 갖는 스크류, 및 다른 유사 변형 스크류를 사용하는 경우에도 중합체 용융 스트림을 보다 우수하게 균질화하거나 안정화시키고, 보다 낮은 에너지 소비량 및 보다 매끄러운 중합체면을 가능하게 하는 최저한(fair-to-marginal)의 가공성을 보여준다. 추가로, 공지된 EVA, ULDPE 및 LLDPE 물질의 인성 특성을 최대화하기 위한 시도에서, 극고분자량 등급, 예컨대 0.5 g/10분 이하의 용융 지수 (ASTM D-1238 (190°C./2.16 kg)에 따라 측정된  $I_2$ )를 사용하는 것이 통상적 실시이며, 이는 불가피하게 가공성 난점을 증가시킨다.

[0013] 4개의 포장 및 랩핑 방법 모두에 관련된 다양한 성능 요구조건을 충족하기 위해, 다양한 필름재들이 단일층 및 다층 포장 둘 다를 위해 단일 성분 및 블렌딩된 조합물로서 사용되고 있다. 예를 들어, 스미스(Smith)는 미국 특허 제5,032,463호에 에틸렌/1-부텐 초저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌/1-헥센 초저밀도 폴리에틸렌의 블렌드를 포함하는 이축 신장된 단일층 및 다층 필름을 개시하였다.

[0014] 다른 예로서, 루스티그(Lustig) 등은 미국 특허 제5,059,481호에 차단 코어층, 에틸렌/비닐 아세테이트 중간층 및 외부층으로서 ULDPE/EVA 블렌드를 함유하는 이축 배향된 초저밀도 폴리에틸렌 단일층 및 다층 포장 필름을 기재하였다. 미국 특허 제4,863,769호에 루스티그 등은 냉동 가금류를 포장하는 백으로서의 이들 이축 배향된 초저밀도 필름의 용도를 개시하였고, 미국 특허 제4,976,898호에 루스티그 등은 "이중 베를" 방법이 이축 배향된 초저밀도 폴리에틸렌 필름을 제조하는데 사용될 수 있다고 개시하였다.

[0015] 다른 예에서, 보토(Botto) 등은 유럽 특허 출원 0 243 510 및 미국 특허 제4,963,427호에 식품의 진공 표면 포장에 특히 유용한, 이오노머, EVA 및 HDPE로 구성된 다층 표면 포장 필름을 기재하였다.

[0016] 종래 기술의 필름재가 다양한 범위의 인성, 내파열성, 저온 수축 특성 및 백 제조 열 밀봉 성능을 가지는 반면, 환경 공급원의 감소 목적, 비용-효율성 또는 기타 고려사항을 위해 필름 두께를 하향-조절하는 경우, 감소된 백 편침 또는 편침 저항 수준의 유지를 위한 수축, 표면 및 진공 포장에 훨씬 강인한 필름재가 요망된다. 또한, 에틸렌의 자유 라디칼 고압 중합을 통해 생성된 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)이 산업 (운송)에서 수축 및 표면 포장 용도를 만족스럽게 수행하는 반면, LDPE의 광학 특성은 소비자 소매 포장 용도에 일반적으로 만족스럽지 못하며, 소매 표면 포장의 경우에는 포장자는 목적하는 광학 매력을 위해 값비싼 필름재, 예컨대 이. 아이 듀퐁 (E. I Dupont)에 의해 공급되는 살린(Surlyn, 상표명) 이오노머에 의지하게 된다. 그러나, 이 고가의 이오노머 제품도 다중 품목이 하나의 종이보드 상에 포장되는 경우, 미적으로 맘에 들지 않는 용기 및/또는 교량을 야기

할 수 있는 표면 포장 결합, 예컨대 불량한 이축 내인열성/내절단성 및 불충분한 인장도를 나타낸다.

[0017] 이오노머가 종방향 및 횡방향 둘 다에서 불량한 내인열성/내절단성을 가진다는 것은 분명히 단점이지만, 봉인 품질을 유지하는 한편 포장의 손쉬운 개봉을 용이하게 하기 위해, 한 방향 또는 다른 방향에서는 감소된 내인열성/내절단성이 유리하다.

[0018] 식품용 신장 랩용으로 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 필름의 대체재에 대한 연구는 포장업자가 값비싼 필름재에 의존하고 있는 또다른 예이다. 그러한 재재는 전형적으로 올레핀 다층 필름이다. 그러나, PVC가 바람직하지 않은 가소제 이동 경향을 가질뿐만 아니라 일반적으로 염소화된 중합체에 대한 점점 증가하는 환경적 우려가 있기 때문에 이 연구는 중요하다. PVC와 유사한 스냅-백 또는 탄성 회복률을 갖는 다양한 다층 필름이 (예를 들어, 미국 특허 제5,112,674호 및 제5,006,398호, 및 EPO 0 243 965, EPO 0 333 508 및 EPO 0 404 969에) 개시되어 있지만, 이를 해결책 다수는 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA) 및 에틸렌 아크릴산 (EAA) 공중합체와 같은 에틸렌 공중합체와의 공합성을 포함한다. 이들 극성 공중합체의 사용은 열 안정성과 재순환/트림 부적합성을 비롯한 가공 한계를 나타낸다.

[0019] 공지된 올레핀 중합체에 대한 다른 요망되는 개선점은 EPO 0 404 368에 개시되어 있으며, 단순한 팽창 필름 압출을 통해 가공되는 경우, (특히 교차 방향에서) 필름재에 적합한 수축 특성을 제공하기 위해 지글러 촉매된 에틸렌.알파.-올레핀 공중합체, 예컨대 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센 및 에틸렌/1-옥тен 공중합체가 LDPE와의 블렌딩을 필요로 하는 것으로 제시된다.

[0020] 개선된 인성 및 손실방지성 또는 내파열성 특성을 갖는 수축 포장용 필름재를 제공하는데 있어, 종방향 및 횡방향 둘 다에서 우수한 저온 열-수축 성능이 또한 제공되어야 한다. 또한, 과도한 컬 또는 뒤틀림이 없는 수축 및 표면 포장을 위해서는 수축 인장은 낮은 수준으로 유지되어야 하며, 목적하는 자유 수축 특성을 달성하기 위해 필름재는 형상을 보유해야 하고, 본원에 이의 기재내용이 참고로 도입된 팔케(Pahlke)에 의해 미국 특허 제3,555,604호에 기재된 단순한 베를 압출 공정, 또는 이중 베를 공정과 같은 보다 정밀한 공정으로의 필름 제작 동안 발생하는 물리적 이축 신장을 견뎌내기에 충분히 강해야 한다. 개선된 필름재는 또한 공지된 필름재, 특히, 루스티그 등에 의해 미국 특허 제5,059,481호; 동 제4,863,769호; 및 동 제4,976,898호에 개시된 극저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE) 물질 및 필름에 비해 우수한 가공성 및 광학 특성을 나타내어야 한다.

[0021] 미쓰이 페트로케미칼(Mitsui Petrochemical)은 "타프메르(Tafmer, 상표명)"로 시판중인 에틸렌과 보다 고급  $\alpha$ -올레핀을 중합함으로써 제조된, 매우 낮은 모듈러스 VLDPE 물질군으로 여겨지는 생산품을 10년 이상 판매하고 있다. 일부 타프메르 (상표명) 등급은 다층 필름 포장 구조물에 사용하기 위해 판매되고 있다. 예를 들어, 본원에 이의 기재내용이 참고로 도입된, 미쓰이 페트로케미칼 인터스트리즈(Mitsui Petrochemical Industries)에 양도된 미국 특허 제4,429,079호 (시바타(Shibata) 등)는 성분 (A)로서 표지된 랜덤 에틸렌 공중합체 (1개, 2개 또는 그 이상의 115°C 내지 130°C의 융점을 갖는 통상적인 LLDPE)가 성분 (B)로서 표지된 다른 랜덤 에틸렌 공중합체 (1개의 40°C 내지 100°C의 융점을 갖는 것)와 성분 (B)가 총 조성물의 60 중량%를 초과하지 않는 조성물을 제공하도록 블렌딩되어, 취급 동안에 펀홀 형성을 방지하기 위한 개선된 특성, 특히 개선된 저온 열 밀봉성 및 굴곡 인성을 갖는 조성물을 개시한다. 그러나, 개선된 열 밀봉성 및 가요성을 가짐에도 불구하고, 타프메르 (상표명) 생산품은 탁월한 손실방지 특성 및 수축 특성을 가지는 것으로서 일반적으로 인식되거나 또는 거래되지 않는다. 1개의 융점을 가지는 타프메르 (상표명) 생산품은 엘스톤(Elston)에 의해 미국 특허 제3,645,992호에 이전에 기재된 균일 분지화된 선형 폴리에틸렌이며, 바나듐 촉매를 사용한 관련 종합 공정에 의해 제조된다.

[0022] 엑손 케미칼 컴파니(Exxon Chemical Company)는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 (예컨대, 1-부텐 n)-헥센)을 단일 위치 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합시켜 제조한, 미쓰이 페트로케미칼의 타프메르 (상표명) 생산품과 유사한 생산품을 최근에 소개하였다. 텍사스주 달라스에서 1991년 9월 22-27일에 개최된 1991년 IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference에 제출된 문헌 (184-190쪽의 절차에서 인쇄된 "New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables")에서, 엑손 케미칼 컴파니의 모니카 헨데베르크(Monica Hendewerk) 및 로렌스 스페나델(Lawrence Spenadel)은 단일 위치 메탈로센 촉매 기법을 사용하여 제조되는 것으로 보고된 엑손의 이그젝트(Exact, 상표명) 폴리올레핀 중합체가 와이어 및 케이블 코팅 용도에 유용하다고 보고하였다. 또한, 1991 Polymers, Laminations & Coatings Conference Proceedings, pp. 289-296 (디르크 쥐. 에프. 반 데르 산덴(Dirk G. F. Van der Sanden) 및 리차드 더블유. 할레(Richard W. Halle)에 의한 "A New Family of Linear Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance" (또한 TAPPI 저널에 1992년 2월에 공개됨) 및 ANTEC '92 Proceedings, pp. 154-158 (디. 반 데르 산덴 및 알. 더블유. 할레에 의한 "Exact

™ Linear Ethylene Polymers for Enhanced Sealing Performance")에서, 엑손 케미칼은 단일 위치 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 신규한 좁은 분자량 분포 중합체를 "관능적 또는 장쇄 분자를 함유하지 않는 선형 주쇄 수지"로서 기재하였다. 엑손에 의해 제조된 중합체로부터 제조된 필름은 또한 핫-택(hot-tack) 및 열-밀봉 곡선에 의해 측정된 바와 같이 밀봉 특성에서 이점을 가지는 것으로 보고되었으나, 이 공개물에서 수축 특성은 논의되지 않았다. 신규 엑손 중합체는 선형이고 좁은 분자량 분포를 가지는 것으로 보고되었으며, 좁은 분자량 분포 때문에 "용융 파쇄에 대한 가능성"을 또한 가지는 것으로 보고되었다. 엑손 케미칼은 "좁은 MWD 중합체가 가공하기에 다소 더 어렵다는 것이 익히 공지되어 있음"을 인정하였다.

[0023] 따라서, 많은 물질이 가요성 포장 또는 랩핑과 같은 필름 용도의 목적에 사용되지만, 루스티그 등에 의해 미국 특허 제4,863,769호; 동 제4,976,898호; 및 동 제5,059,481호에 기재된 것과 같은 선형 주쇄를 갖는 VLDPE 올레핀 중합체에 비해 예를 들어 회복률, 수축 특성, 진공 연신능, 손실방지성 또는 내파열성 및 가공성에서 요구되는 특정한 개선점을 가진, 포장 필름 및 이로부터 제작된 백 또는 랩에 적합한 조성물이 여전히 요구되고 있다.

[0024] 본 발명은 필름 구조물에 적합한 다수의 조성물에 관한 것이다. 조성물은 1종 이상의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함한다. 조성물은 1종 이상의 다른 중합체뿐만 아니라 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 필름 구조물은 단일층 및 다층 필름 둘 다를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

#### 일반적 정의

[0032] [0033] "중합체"는 동일한 유형이든 또는 상이한 유형이든 단량체를 중합하여 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 일반적 용어 "중합체"는, 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원공중합체" 및 "혼성중합체"를 포함한다.

[0034] "혼성중합체"는 2종 이상의 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 의미한다. 일반적 용어 "혼성중합체"는 용어 "공중합체" (2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨) 및 용어 "삼원공중합체" (3종의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통용됨)를 포함한다. 혼성중합체는 또한, 4종 이상의 단량체를 중합하여 제조된 중합체를 포함한다.

[0035] 용어 "에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체"는 일반적으로, 에틸렌과 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 에틸렌은 전체 중합체의 대부분의 몰분율을 차지하며, 즉 에틸렌은 전체 중합체의 약 50 mol% 이상으로 포함된다. 보다 바람직하게는, 에틸렌은 약 60 mol% 이상, 약 70 mol% 이상, 또는 약 80 mol% 이상으로 포함되며, 전체 중합체의 실질적인 나머지는 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는  $\alpha$ -올레핀인 1종 이상의 다른 공단량체를 포함한다. 다수의 에틸렌/옥텐 공중합체의 경우, 바람직한 조성물은 전체 중합체의 약 80 mol% 초과의 에틸렌 함량 및 전체 중합체의 약 10 내지 약 15 mol%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 mol%의 옥텐 함량을 포함한다. 일부 실시양태에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 저수율로 또는 소량으로 또는 화학 공정의 부산물로서 생성된 것을 포함하지 않는다. 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 1종 이상의 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 제조된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 실질적으로 순수하고, 흔히는 중합 공정의 반응 생성물의 주요 성분으로 포함된다.

[0036] 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 즉, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 블록 혼성중합체, 바람직하게는 멀티블록 혼성중합체 또는 공중합체이다. 용어 "혼성중합체" 및 "공중합체"는 본원에서 상호교환적으로 사용된다. 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.

[0037]  $(AB)_n$

[0038] 식 중, n은 1 이상, 바람직하게는 1 초과의 정수, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 또는 그 이상을 나타내고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내며, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적인 분지형 또는 실질적인 별형 방식이 아니라 실질적인 선형 방식으로 연결된다. 다른 실시양태에서, A 블록 및 B 블록은 중합체 사슬을 따라 무작위로 분포된다. 즉, 블록 공중합체는 통상적으로 AAA-AA-BBB-BB와 같은 구조를 갖지 않는다.

[0039] 다른 실시양태에서, 블록 공중합체는 통상적으로 상이한 공단량체(들)을 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B는 각각 블록내에 실질적으로 무작위로 분포되어 있는 단량체 또는

공단량체를 갖는다. 즉, 블록 A 및 블록 B는 모두 상이한 조성을 갖는 2종 이상의 서브-세그먼트 (또는 하위-블록), 예컨대 나머지 블록과 실질적으로 상이한 조성을 갖는 텁 세그먼트를 포함하지 않는다.

[0040] 멀티블록 중합체는 전형적으로 다양한 양의 "경질" 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 중합체의 중량을 기준으로 약 95 중량% 초과, 바람직하게는 약 98 중량% 초과의 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록을 지칭한다. 즉, 경질 세그먼트 중 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체의 함량)은 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 2 중량% 미만이다. 일부 실시양태에서, 경질 세그먼트는 모두 또는 실질적으로 모두 에틸렌으로 구성된다. 반면에, "연질" 세그먼트는 공단량체 함량 (에틸렌 이외의 단량체의 함량)이 중합체의 중량을 기준으로 약 5 중량% 초과, 바람직하게는 약 8 중량% 초과, 약 10 중량% 초과 또는 약 15 중량% 초과인 중합된 단위의 블록을 나타낸다. 일부 실시양태에서, 연질 세그먼트 중 공단량체 함량은 약 20 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 약 30 중량% 초과, 약 35 중량% 초과, 약 40 중량% 초과, 약 45 중량% 초과, 약 50 중량% 초과 또는 약 60 중량% 초과일 수 있다.

[0041] 연질 세그먼트는 흔히 블록 혼성중합체 내에 블록 혼성중합체의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 85 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 존재할 수 있다. 반대로, 경질 세그먼트가 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량% 및 경질 세그먼트 중량%는 DSC 또는 NMR로부터 획득된 데이터를 기초로 하여 계산될 수 있다. 그러한 방법 및 계산은 전체가 본원에 참고로 도입된, 콜린 엘.피. 샨, 로니 하즐리트(Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt) 등의 명칭으로 2006년 3월 15일에 출원되고 이후 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)에 양도된 동시에 출원된 표제 "Ethylene/  $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers"의 미국 특허 출원 제\_\_\_\_호 (공지될 때 삽입): 변호사 사건 번호 385063-999558에 개시되어 있다.

[0042] 용어 "결정질"은, 사용되는 경우, 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 1차 전이 온도 또는 결정 융점 ( $T_m$ )을 갖는 중합체를 나타낸다. 이 용어는 용어 "반결정질"과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "비정질"은 시차 주사 열량 측정법 (DSC) 또는 동등한 기술에 의해 측정되는 결정 융점이 없는 중합체를 지칭한다.

[0043] 용어 "멀티블록 공중합체" 또는 "세그먼트화 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 구역 또는 세그먼트를 포함하는 중합체, 즉 웨던트 또는 그래프트 방식이라기 보다는 중합된 에틸렌 관능기에 대하여 말단 대 말단 연결된 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 블록은 그 안에 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정화의 양, 이러한 조성의 중합체에 기인하는 미세결정 크기, 입체 규칙성(tacticity)의 유형 또는 정도 (이소택틱 또는 신디오택틱), 자리 (regio)-규칙성 또는 자리-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 초-분지화(hyper-branching)를 비롯한 분지화의 양, 균질성, 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성이 상이하다. 멀티블록 공중합체는 특이한 공중합체 제조 방법으로 인한 특이한 다분산 지수 (PDI 또는  $M_w/M_n$ )의 분포, 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 한다. 보다 구체적으로는, 연속식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.7 내지 2.9, 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.1의 PDI를 바람직하게 갖는다. 배치식 방법 또는 반-배치식 방법으로 제조되는 경우, 중합체는 1.0 내지 2.9, 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 보다 바람직하게는 1.4 내지 2.0, 가장 바람직하게는 1.4 내지 1.8의 PDI를 갖는다.

[0044] 하기 기재에서, 본원에 개시된 모든 수치는, 그와 관련하여 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 근사치이다. 이들은 1%, 2%, 5%, 또는 때로는 10 내지 20%만큼 다를 수 있다. 하한 ( $R^L$ ) 및 상한 ( $R^U$ )을 갖는 수치 범위가 개시되어 있는 경우, 상기 범위내에 포함되는 임의의 수치가 구체적으로 개시되는 것이다. 구체적으로, 범위내의 하기 수치가 구체적으로 개시되는 것이다:  $R = R^L + k*(R^U - R^L)$  (여기서, k는 1% 증분의 1% 내지 100% 범위의 변수이다. 즉, k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%임). 또한, 상기에 정의된 바와 같이 2개의 R 수치로 정의되는 임의의 수치 범위 역시 구체적으로 개시되는 것이다.

#### 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 혼성중합체

[0046] 본 발명의 실시양태에 사용되는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체 (또한 "본 발명의 혼성중합체" 또는 "본 발명의 중합체"라고 지칭됨)는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위의 다중 블록 또는 세

그먼트 (블록 혼성중합체), 바람직하게는 멀티블록 공중합체로 특징지어지는, 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함한다. 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 하기와 같이 기재되는 국면 중 하나 이상으로 특징지어진다.

[0047] 일면에서, 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는,  $M_w/M_n$ 이 약 1.7 내지 약 3.5이고, 하나 이상의 융점 ( $T_m$ ) (섭씨 온도) 및 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 이를 변수의 수치는 하기와 같은 관계식에 상응한다.

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

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

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

[0051] 이러한 융점/밀도 관계를 도 1에 나타내었다. 밀도의 감소에 따라 융점이 낮아지는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀의 전형적인 랜덤 공중합체와 달리, 본 발명의 혼성중합체 (다이아몬드로 나타냄)는, 특히 밀도가 약 0.87  $g/cc$  내지 약 0.95  $g/cc$ 일 때 밀도에 대해 실질적으로 독립적인 융점을 나타낸다. 예를 들어, 이러한 중합체의 융점은 밀도가 0.875  $g/cc$  내지 약 0.945  $g/cc$ 일 때 약 110°C 내지 약 130°C의 범위이다. 일부 실시양태에서, 이러한 중합체의 융점은 밀도 범위가 0.875  $g/cc$  내지 약 0.945  $g/cc$ 일 때 약 115°C 내지 약 125°C의 범위이다.

[0052] 또 다른 면에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 에틸렌 및 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀을 중합된 형태로 포함하고, 최대 시차 주사 열량 측정법 ("DSC") 피크의 온도 - 최고 결정화 분석 분별 ("CRYSTAF") 피크의 온도로서 정의되는 텔타량  $\Delta T$  (섭씨 온도), 및 용융열  $\Delta H$  ( $J/g$ )을 특징으로 하며,  $\Delta T$ 와  $\Delta H$ 는 130  $J/g$  이하의  $\Delta H$ 에 대해 하기와 같은 관계식을 만족한다.

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

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

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

[0056] 또한,  $\Delta H$ 가 130  $J/g$ 를 초과하는 경우,  $\Delta T$ 는 48°C 이상이다. CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정하고 (즉, 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 나타내어야 함), 중합체의 5% 미만이 식별가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30°C이고,  $\Delta H$ 는 용융열 ( $J/g$ )의 수치이다. 보다 바람직하게는, 최고 CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 10% 이상을 함유한다. 도 2는 본 발명의 중합체 뿐만 아니라 비교예에 대해 플롯팅한 데이터를 나타낸다. 적분 피크 면적 및 피크 온도는 기기 제작사에 의해 제공된 컴퓨터화 도면 프로그램으로 계산한다. 랜덤 에틸렌 옥텐 비교 중합체에 대해 나타낸 대각선은, 수학식  $\Delta T = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 에 상응한다.

[0057] 또 다른 면에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 온도 상승 용출 분별 ("TREF")을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 문자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 높은, 보다 바람직하게는 10% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 갖고 블록 혼성중합체의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 경우의 10 중량% 이내이다.

[0058] 또 다른 면에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 압축 성형된 필름에서 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 (Re) (%)에 의해 특성화되고, 밀도 (d) ( $g/cm^3$ )를 가지며, 여기서 Re 및 d의 수치는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체가 가교상을 실질적으로 포함하지 않을 때 하기 관계식을 만족한다.

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

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

- [0061] 보다 바람직하게는  $Re \geq 1501 - 1629(d)$ ;
- [0062] 더욱 더 바람직하게는  $Re \geq 1511 - 1629(d)$ .
- [0063] 도 3은, 본 발명의 특정 혼성중합체 및 통상의 랜덤 공중합체로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 동일한 밀도에서, 본 발명의 혼성중합체는 실질적으로 보다 높은 탄성 회복률을 갖는다.
- [0064] 일부 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 10 MPa 초과의 인장 강도, 바람직하게는 11 MPa 이상의 인장 강도, 보다 바람직하게는 13 MPa 이상의 인장 강도를 갖고/거나, 11 cm/분의 크로스헤드 분리 속도에서 600 % 이상, 보다 바람직하게는 700% 이상, 매우 바람직하게는 800% 이상, 가장 매우 바람직하게는 900% 이상의 과단 신장률을 갖는다.
- [0065] 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, (1) 저장 모듈러스 비율  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ 가 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10이고/거나; (2)  $70^\circ\text{C}$  압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 특히 60% 미만, 50% 미만, 또는 40% 미만이며, 0%까지이다.
- [0066] 또 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는  $70^\circ\text{C}$  압축 영구변형률이 80% 미만, 70% 미만, 60% 미만, 또는 50% 미만이다. 바람직하게는, 혼성중합체의  $70^\circ\text{C}$  압축 영구변형률이 40% 미만, 30% 미만, 20% 미만이고, 약 0%까지 감소할 수 있다.
- [0067] 일부 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 85 J/g 미만의 용융열을 갖고/거나,  $100 \text{ lb}/\text{ft}^2$  (4800 Pa) 이하, 바람직하게는  $50 \text{ lb}/\text{ft}^2$  (2400 Pa) 이하, 특히  $5 \text{ lb}/\text{ft}^2$  (240 Pa) 이하, 또한  $0 \text{ lb}/\text{ft}^2$  (0 Pa) 만큼 낮은 펠렛 블록화 강도를 갖는다.
- [0068] 다른 실시양태에서, 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, 50 mol% 이상의 에틸렌을 중합된 형태로 포함하고,  $70^\circ\text{C}$  압축 영구변형률이 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 또는 60% 미만, 가장 바람직하게는 40 내지 50% 미만이며 0%에 가깝게 감소한다.
- [0069] 일부 실시양태에서, 멀티블록 공중합체는 프와송(Poisson) 분포보다는 슐츠-플로리(Schultz-Flory) 분포에 맞는 PDI를 갖는다. 공중합체는 다분산 블록 분포 및 다분산 블록 크기 분포 양쪽 모두를 가지며, 가장 가능한 블록 길이 분포를 갖는 것을 또한 특징으로 한다. 바람직한 멀티블록 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 4개 이상의 블록 또는 세그먼트를 함유하는 공중합체이다. 보다 바람직하게는, 공중합체는 말단 블록을 비롯하여 5개, 10개 또는 20개 이상의 블록 또는 세그먼트를 포함한다.
- [0070] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며, 핵자기공명 ("NMR") 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 또한, 비교적 넓은 TREF 곡선을 갖는 중합체 또는 중합체의 블렌드의 경우에는, 바람직하게는 먼저 TREF를 사용하여 중합체를 각각 용출 온도 범위가  $10^\circ\text{C}$  이하인 분획물로 분별한다. 즉, 각각의 용출된 분획물은  $10^\circ\text{C}$  이하의 수집 온도 창을 갖는다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록 혼성중합체는 비교용 혼성 중합체의 상응하는 분획물보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 하나 이상의 분획물을 갖는다.
- [0071] 또 다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 (즉, 2개 이상의 블록) 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는  $40^\circ\text{C}$  내지  $130^\circ\text{C}$ 에서 용출되는 (개별 분획물을 수집 및/또는 단리 하지는 않음) 피크 (분자 분획물만은 아님)를 가지며, 상기 피크는 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개시 적외선 분광법에 의해 예측되는 공단량체 함량을 갖고, 반치전폭 (FWHM) 면적 계산을 이용하여 전개된 동일한 용출 온도에서의 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 피크의 평균 공단량체 몰 함량보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 높은, 보다 바람직하게는 10% 이상 높은 평균 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 갖고 블록 혼성중합체의 10 중량% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성 중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록화된 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록 혼성중합체의 경우의 10% 이내이다. 반치전폭 (FWHM) 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율  $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ 을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은  $T_1$ 과  $T_2$  사이의 곡선 아래의

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

[0072] 공단량체 함량은 임의의 적합한 기술을 이용하여 측정할 수 있으며, 핵자기공명 (NMR) 분광법을 기초로 한 기술이 바람직하다. 이러한 기술을 이용한 바, 상기 블록화된 혼성중합체는 상응하는 비교용 혼성중합체에 비해 보다 높은 공단량체 몰 함량을 갖는다.

[0073] 바람직하게는, 에틸렌과 1-옥텐의 혼성중합체에서, 블록 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이  $(-0.2013)T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상이다 (여기서, T는 °C로 측정되는, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임).

[0074] 도 4는, 에틸렌과 1-옥텐의 블록 혼성중합체의 실시양태를 도표로 도시한 것이며, 여러 비교용 에틸렌/1-옥텐 혼성중합체 (랜덤 공중합체)에 대한 공단량체 함량 대 TREF 용출 온도의 플롯을  $(-0.2013)T + 20.07$ 을 나타내는 선 (실선)에 맞추었다. 수학식  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 선은 점선으로 도시하였다. 또한, 본 발명의 에틸렌/1-옥텐 다수 블록 혼성중합체 (멀티블록 공중합체)의 분획물에 대한 공단량체 함량을 도시하였다. 모든 블록 혼성중합체 분획물이 동등한 용출 온도에서의 선에 비해 현저히 높은 1-옥텐 함량을 가졌다. 이러한 결과는 본 발명의 혼성중합체의 특징이며, 이는 결정질 및 비정질 특성 양쪽 모두를 갖는 중합체 사슬내의 차별화된 블록의 존재에 의한 것으로 여겨진다.

[0075] 도 5는, 하기에서 논의되는 실시예 5 및 비교예 F의 중합체 분획물에 대한 TREF 곡선 및 공단량체 함량을 도표로 나타낸 것이다. 두 중합체에 대해 40°C 내지 130°C, 바람직하게는 60°C 내지 95°C에서 용출되는 피크를, 각각 10°C 미만의 온도 범위 동안 용출되는 3개의 부분으로 분별하였다. 실시예 5에 대한 실제 데이터를 삼각형으로 나타내었다. 당업자는 상이한 공단량체를 함유하는 혼성중합체에 대한 적절한 보정 곡선을 구축할 수 있고, 동일한 단량체를 갖는 비교용 혼성중합체, 바람직하게는 메탈로센 또는 다른 균일한 촉매 조성물을 사용하여 제조된 랜덤 공중합체로부터 획득된 TREF 값에 맞는 선을 비교용으로 사용할 수 있음을 인지할 수 있다. 본 발명의 혼성중합체는 동일한 TREF 용출 온도에서 보정 곡선으로부터 측정된 값보다 큰, 바람직하게는 5% 이상 큰, 보다 바람직하게는 10% 이상 큰 공단량체 몰 함량을 특징으로 한다.

[0076] 본원에 기재된 상기한 면 및 특성을 이외에, 본 발명의 중합체는, 하나 이상의 추가의 특징을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 일면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 상기 분획물은 동일한 온도 범위에서 용출되는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획물의 공단량체 몰 함량 보다 높은, 바람직하게는 5% 이상 높은, 보다 바람직하게는 10%, 15%, 20% 또는 25% 이상 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 블록화된 혼성중합체와 동일한 공단량체(들)을 갖고, 바람직하게는 동일한 공단량체(들)이고, 블록화된 혼성중합체의 10% 이내의 용융지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 갖는다. 바람직하게는, 비교용 혼성중합체의  $M_w/M_n$  또한 블록화된 혼성중합체의  $M_w/M_n$ 의 10% 이내이고/거나, 비교용 혼성중합체의 총 공단량체 함량이 블록화된 혼성중합체의 경우의 10% 중량% 이내이다.

[0077] 바람직하게는, 상기 혼성중합체는, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약  $0.935 \text{ g/cm}^3$ 이고, 보다 특별하게는 중합체가 약 1 mol% 초과의 공단량체를 갖고, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이  $(-0.1356)T + 13.89$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.1356)T + 14.93$ 의 양 이상, 가장 바람직하게는  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상인, 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 혼성중합체이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 ATREF 용출 온도의 수치임).

[0078] 바람직하게는, 에틸렌과 1종 이상의  $\alpha$ -올레핀의 상기 혼성중합체의 경우, 특히 전체 중합체 밀도가 약 0.855 내지 약  $0.935 \text{ g/cm}^3$ 인 혼성중합체, 보다 특별하게는 중합체가 약 1 mol% 초과의 공단량체를 갖는 중합체의 경

우, 블록화된 혼성중합체는 40°C 내지 130°C에서 용출되는 TREF 분획물의 공단량체 함량이  $(-0.2013)T + 20.07$ 의 양 이상, 보다 바람직하게는  $(-0.2013)T + 21.07$ 의 양 이상이다 (여기서, T는 °C로 측정된, 비교되는 TREF 분획물의 피크 용출 온도의 수치임).

[0079] 또 다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 공단량체 함량이 약 6 mol% 이상인 모든 분획물이 약 100°C 초과의 용점을 갖는 것을 특징으로 한다. 공단량체 함량이 약 3 mol% 내지 약 6 mol%인 분획물에 대하여, 모든 분획물은 약 110°C 이상의 DSC 용점을 갖는다. 보다 바람직하게는, 1 mol% 이상의 공단량체를 갖는 상기 중합체 분획물은 하기 수학식에 상응하는 DSC 용점을 갖는다.

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

[0080] 또 다른 면에서, 본 발명의 중합체는, 바람직하게는 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 공단량체를 중합된 형태로 포함하며, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위를 갖는 다수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 하는 올레핀 혼성중합체 (블록화된 혼성중합체), 가장 바람직하게는 멀티블록 공중합체이며, 상기 블록 혼성중합체는 TREF 증분을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, ATREF 용출 온도가 약 76°C 이상인 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.

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

[0081] 본 발명의 블록 혼성중합체는, TREF 증분을 이용하여 분별시 40°C 내지 130°C에서 용출되는 분자 분획물을 가지며, 40°C 내지 약 76°C 미만의 ATREF 용출 온도를 갖는 모든 분획물이 DSC에 의해 측정시 하기 수학식에 상응하는 용융 엔탈피 (용융열)를 갖는 것을 특징으로 한다.

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

#### 적외선 검출기에 의해 측정된 ATREF 피크 공단량체 조성

[0082] TREF 피크의 공단량체 조성은 폴리머 차르(Polymer Char, 스페인 빌렌시아 소재)로부터 입수 가능한 IR4 적외선 검출기를 사용하여 측정할 수 있다 (<http://www.polymerchar.com/>).

[0083] 검출기의 "조성 모드"에는 측정 센서 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 센서 ( $\text{CH}_3$ ) (2800 내지 3000  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역내의 고정된 좁은 밴드 적외선 필터)가 장착되어 있다. 측정 센서는 중합체 상의 메틸렌 ( $\text{CH}_2$ ) 탄소 (이는 용액 중의 중합체 농도와 직접 관련됨)를 검출하며, 조성 센서는 중합체의 메틸 ( $\text{CH}_3$ )기를 검출한다. 조성 신호 ( $\text{CH}_3$ )를 측정 신호 ( $\text{CH}_2$ )로 나눈 것의 수학적 비율은 측정된 용액 중 중합체의 공단량체 함량에 민감하고, 그의 반응은 공지된 에틸렌 알파-올레핀 공중합체 표준물에 의해 보정된다.

[0084] 검출기는 ATREF 기기와 함께 사용시, TREF 공정 동안 용출된 중합체의 농도 ( $\text{CH}_2$ ) 및 조성 ( $\text{CH}_3$ ) 신호 반응 양 쪽 모두를 제공한다. 중합체 특이적 보정은, 공지된 공단량체 함량 (바람직하게는 NMR에 의해 측정됨)에 의해 중합체에 대한  $\text{CH}_3$  대  $\text{CH}_2$ 의 면적비를 측정함으로써 얻을 수 있다. 중합체의 ATREF 피크의 공단량체 함량은, 개별  $\text{CH}_3$  및  $\text{CH}_2$  반응에 대한 면적비의 기준 보정 (즉, 면적비  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  대 공단량체 함량)을 적용함으로써 예측할 수 있다.

[0085] 피크의 면적은, 적절한 기준선을 적용하여 TREF 크로마토그램으로부터의 개별 신호 반응을 적분한 후 반치전폭 (FWHM) 계산치를 사용하여 계산할 수 있다. 반치전폭 계산은 ATREF 적외선 검출기로부터의 메틸 대 메틸렌 반응 면적의 비율 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ]을 기초로 하며, 여기서 최고 (최대) 피크가 기준선으로부터 확인되고, 따라서 FWHM 면적이 결정된다. ATREF 피크를 사용하여 측정된 분포에서, FWHM 면적은  $T_1$ 과  $T_2$  사이의 곡선 아래의 면적으로서 정의되고, 여기서  $T_1$  및  $T_2$ 는 ATREF 피크 높이를 2로 나눈 후 기준선에 수평인 선 (ATREF 곡선의 좌측부와 우측부를 가로지름)을 그음으로써 ATREF 피크의 좌측 및 우측에 대해 정해지는 포인트이다.

[0086] 이러한 ATREF-적외선 방법에서 중합체의 공단량체 함량을 측정하기 위해 적외선 분광법을 적용하는 것은, 하기

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

[0091] 다른 실시양태에서, 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 (ABI), 및 약 1.3 초과의 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )를 특징으로 한다. 평균 블록 지수 (ABI)는 5°C 증분으로 20°C 내지 110°C에서 제조용 TREF에서 얻어진 각각의 중합체 분획물의 블록 지수 ("BI")의 중량평균이다.

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

[0092] 식 중,  $BI_i$ 는 제조용 TREF에서 얻어진 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체의  $i$ 번째 분획물에 대한 블록 지수이고,  $w_i$ 는  $i$ 번째 분획물의 중량%이다.

[0094] 각각의 중합체 분획물에 대해, BI는 하기 2개의 수학식 (두 식 모두 동일한 BI값을 제공함) 중 하나로 정의된다.

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 또는 } BI = -\frac{LnP_x - LnP_{x0}}{LnP_A - LnP_{AB}}$$

[0095]

식 중,  $T_x$ 는  $i$ 번째 분획물에 대한 제조용 ATREF 용출 온도 (바람직하게는 켈빈으로 나타냄)이고,  $P_x$ 는 상기와 같이 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는  $i$ 번째 분획물에 대한 에틸렌 몰분율이다.  $P_{AB}$ 는, 또한 NMR 또는 IR에 의해 측정할 수 있는 전체 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체 (분별전)의 에틸렌 몰분율이다.  $T_A$  및  $P_A$ 는 순수한 "경질 세그먼트" (혼성중합체의 결정질 세그먼트를 지칭함)에 대한 ATREF 용출 온도 및 에틸렌 몰분율이다. "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.

[0097]  $T_{AB}$ 는 에틸렌 몰분율이  $P_{AB}$ 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{AB}$ 는 하기 수학식으로부터 계산할 수 있다.

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

[0099] 식 중,  $\alpha$  및  $\beta$ 는 다수의 공지된 랜덤 에틸렌 공중합체를 사용하여 보정함으로써 결정할 수 있는 2개의 상수이다.  $\alpha$  및  $\beta$ 는 기기에 따라 달라질 수 있음에 주목하여야 한다. 또한, 관심있는 중합체 조성 및 또한 분획물과 유사한 분자량 범위로 이들의 보정 곡선을 얻을 필요가 있다. 약간의 분자량 효과가 존재한다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 얻어지는 경우, 이러한 효과는 본질적으로 무시할만하다. 일부 실시양태에서, 랜덤 에틸렌 공중합체는 하기 관계식을 만족한다.

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

[0101]  $T_{x0}$ 는 에틸렌 몰분율이  $P_x$ 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 ATREF 온도이다.  $T_{x0}$ 는,  $LnP_x = \alpha / T_{x0} + \beta$ 로부터 계산할 수 있다. 역으로,  $P_{x0}$ 는 ATREF 온도가  $T_x$ 인 동일한 조성의 랜덤 공중합체에 대한 에틸렌 몰분율이며, 이는  $Ln P_{x0} = \alpha / T_x + \beta$ 로부터 계산할 수 있다.

[0102] 각각의 제조용 TREF 분획물에 대한 블록 지수 (BI)가 얻어지면, 전체 중합체에 대한 중량평균 블록 지수 (ABI)를 계산할 수 있다. 일부 실시양태에서, ABI는 0 초과 약 0.3 미만이거나, 또는 약 0.1 내지 약 0.3이다. 다른 실시양태에서, ABI는 약 0.3 초과 약 1.0 이하이다. 바람직하게는, ABI는 약 0.4 내지 약 0.7, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위여야 한다. 일부 실시양태에서, ABI는 약 0.3 내지 약 0.9, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7, 약 0.3 내지 약 0.6, 약 0.3 내지 약 0.5, 또는 약 0.3 내지 약 0.4의 범위

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

[0103] 본 발명의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체의 또 다른 특징은, 본 발명의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 제조용 TREF에 의해 얻어질 수 있는, 블록 지수가 약 0.1 초과 내지 약 1.0 이하인 1종 이상의 중합체 분획물을 포함하고, 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )이 약 1.3 초과라는 것이다. 일부 실시양태에서, 중합체 분획물은 약 0.6 초과 약 1.0 이하, 약 0.7 초과 약 1.0 이하, 약 0.8 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.9 초과 약 1.0 이하의 블록 지수를 갖는다. 다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 1.0 이하, 약 0.2 초과 약 1.0 이하, 약 0.3 초과 약 1.0 이하, 약 0.4 초과 약 1.0 이하, 또는 약 0.4 초과 약 1.0 이하이다. 또 다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.1 초과 약 0.5 이하, 약 0.2 초과 약 0.5 이하, 약 0.3 초과 약 0.5 이하, 또는 약 0.4 초과 약 0.5 이하이다. 또 다른 실시양태에서, 중합체 분획물은 블록 지수가 약 0.2 초과 약 0.9 이하, 약 0.3 초과 약 0.8 이하, 약 0.4 초과 약 0.7 이하, 또는 약 0.5 초과 약 0.6 이하이다.

[0104] 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체에 대하여, 본 발명의 중합체는 바람직하게는 (1) 1.3 이상, 보다 바람직하게는 1.5 이상, 1.7 이상, 또는 2.0 이상, 가장 바람직하게는 2.6 이상, 최대치 5.0 이하, 보다 바람직하게는 최대치 3.5 이하, 특히 최대치 2.7 이하의 PDI; (2) 80 J/g 이하의 용융열; (3) 50 중량% 이상의 에틸렌 함량; (4) -25°C 미만, 보다 바람직하게는 -30°C 미만의 유리 전이 온도 ( $T_g$ ), 및/또는 (5) 하나의, 또한 단일의  $T_m$ 을 갖는다.

[0105] 또한, 본 발명의 중합체는, 100°C의 온도에서  $\log (G')$ 가 400 kPa 이상, 바람직하게는 1.0 MPa 이상이 되는 저장 모듈러스 ( $G'$ )를, 단독으로 또는 다른 임의의 특성과 조합하여 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 0 내지 100°C 범위에서 온도의 함수로서의 비교적 균일한 저장 모듈러스를 가지며 (도 6에 나타냄), 이는 블록 공중합체의 특성으로, 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌과 1종 이상의  $C_{3-8}$  지방족  $\alpha$ -올레핀의 공중합체에 대해 지금 까지는 알려지지 않았던 것이다. (이러한 맥락에서, 용어 "비교적 균일한"은  $\log G'$  (Pa)가 50 내지 100°C, 바람직하게는 0 내지 100°C에서 한 자리 범위 미만으로 감소함을 의미한다.)

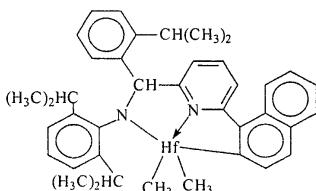
[0106] 본 발명의 혼성중합체는, 90°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 내지 13 kpsi (90 MPa)의 굴곡 모듈러스를 추가의 특징으로 할 수 있다. 별법으로, 본 발명의 혼성중합체는, 104°C 이상의 온도에서 1 mm의 열기계 분석 침투 깊이 및 3 kpsi (20 MPa) 이상의 굴곡 모듈러스를 가질 수 있다. 이들은 90 mm<sup>3</sup> 미만의 내마모도 (부피 손실)를 갖는 것을 특징으로 한다. 도 7은, 다른 공지된 중합체와 비교된 본 발명의 중합체의 굴곡 모듈러스에 대한 TMA (1 mm)를 나타낸다. 본 발명의 중합체는 다른 중합체에 비해 현저히 우수한 가요성-내열성 균형을 갖는다.

[0107] 또한, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 2000 g/10분, 바람직하게는 0.01 내지 1000 g/10분, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 g/10분, 특히 0.01 내지 100 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ )를 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 0.01 내지 10 g/10분, 0.5 내지 50 g/10분, 1 내지 30 g/10분, 1 내지 6 g/10분, 또는 0.3 내지 10 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ )를 갖는다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 중합체의 용융 지수는 1 g/10분, 3 g/10분 또는 5 g/10분이다.

[0108] 중합체는 1,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 1000 g/mol 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 특히 10,000 g/mol 내지 300,000 g/mol의 분자량 ( $M_w$ )을 가질 수 있다. 본 발명의 중합체의 밀도는, 0.80 내지 0.99 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 에틸렌 함유 중합체에 대해 0.85 g/cm<sup>3</sup> 내지 0.97 g/cm<sup>3</sup>일 수 있다. 특정 실시양태에서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 중합체의 밀도는 0.860 내지 0.925 g/cm<sup>3</sup> 또는 0.867 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 범위이다.

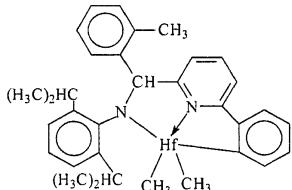
[0109] 중합체의 제조 방법은 하기 특허 출원에 개시되어 있다: 미국 출원 제60/553,906호 (2004년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,937호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/662,939호 (2005년 3월 17일 출원됨); 동 제60/5662938호 (2005년 3월 17일 출원됨); PCT 출원 제PCT/US2005/008916호 (2005년 3월 17일 출원됨); PCT 출원 제PCT/US2005/008915호 (2005년 3월 17일 출원됨); 및 동 제PCT/US2005/008917호 (2005년 3월 17일 출원됨) (이들 모두 전체가 본원에 참고로 도입됨). 예를 들어, 이러한 한가지 방법은, 에틸렌 및 임의로는 에틸렌 이외의 1종 이상의 부가 중합성 단량체를 부가 중합 조건 하에,

- [0110] (A) 높은 공단량체 혼입 지수를 갖는 제1 올레핀 중합 촉매,
- [0111] (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
- [0112] (C) 사슬 이동제를 조합하여 형성된 혼합물 또는 반응 생성물
- [0113] 을 포함하는 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.
- [0114] 대표적 촉매 및 사슬 이동제는 하기와 같다.
- [0115] **촉매 (A1):** 2003년 5월 2일에 출원된 WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024, 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-이소프로필페닐)( $\alpha$ -나프탈렌-2-디일(6-페리딘-2-디일)메탄]하프늄 디메틸.



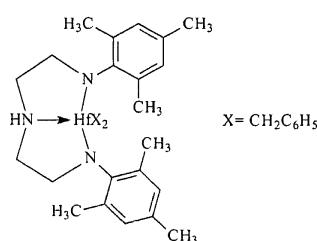
[0116]

- [0117] **촉매 (A2):** 2003년 5월 2일에 출원된 WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024, 및 WO 04/24740의 교시에 따라 제조된 [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도)(2-메틸페닐)(1,2-페닐렌-(6-페리딘-2-디일)메탄]하프늄 디메틸.



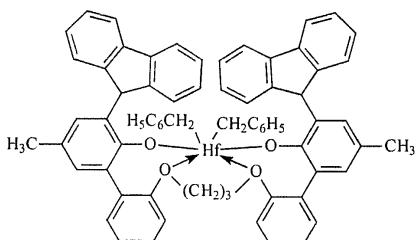
[0118]

- [0119] **촉매 (A3):** 비스[N,N'-(2,4,6-트리(메틸페닐)아미도)에틸렌디아민]하프늄 디벤질.



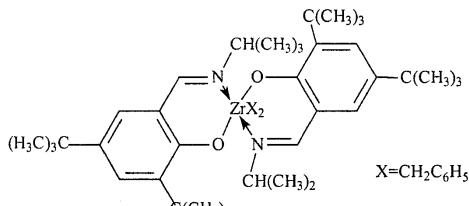
[0120]

- [0121] **촉매 (A4):** US-A-2004/0010103의 교시에 따라 제조된 비스((2-옥소일-3-(디벤조-1H-페롤-1-일)-5-(메틸)페닐)-2-페녹시메틸)시클로헥산-1,2-디일 지르코늄 (IV) 디벤질.



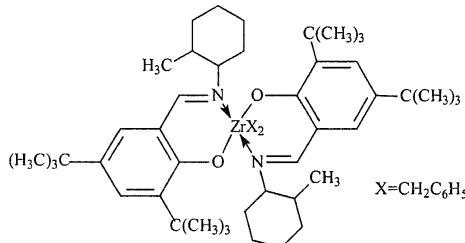
[0122]

[0123] 촉매 (B1): 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)아미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



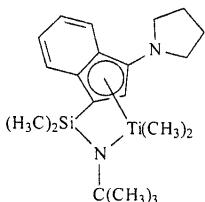
[0124]

[0125] 촉매 (B2): 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(2-메틸시클로헥실)-아미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질.



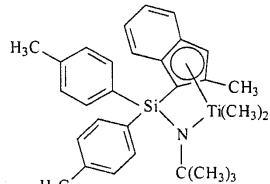
[0126]

[0127] 촉매 (C1): USP6,268,444의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디메틸(3-N-페롤릴-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실란티타늄 디메틸.



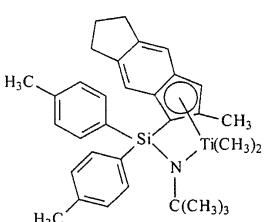
[0128]

[0129] 촉매 (C2): US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,7a-η-인덴-1-일)실란티타늄 디메틸.



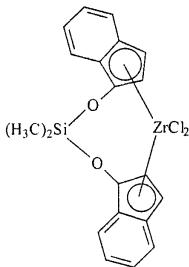
[0130]

[0131] 촉매 (C3): US-A-2003/004286의 교시에 따라 제조된 (t-부틸아미도)디(4-메틸페닐)(2-메틸-1,2,3,3a,8a-η-인디센-1-일)실란티타늄 디메틸.



[0132]

[0133] 촉매 (D1): 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수 가능한 비스(디메틸디실록산)(인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드.



[0134]

**[0135] 이동제:** 사용된 이동제는 디에틸아연, 디(i-부틸)아연, 디(n-헥실)아연, 트리에틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리에틸갈륨, i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록산), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드), n-옥틸알루미늄 디(파리딘-2-메톡시드), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄, i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록시드), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) 및 에틸아연 (t-부톡시드)를 포함한다.

[0136]

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

[0137]

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

[0138]

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

[0139]

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

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

[0140] 고도의 결정질 사슬 말단을 갖는 중합체를, 본 발명의 실시양태에 따라 선택적으로 제조할 수 있다. 엘라스토머 용도에서, 비정질 블록에 의해 종결된 중합체의 상대적 양을 감소시키면 결정질 영역에 대한 분자간 희석 효과가 감소한다. 이러한 결과는 수소 또는 다른 사슬 종결제에 대해 적절한 반응을 갖는 사슬 이동제 및 촉매를 선택함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로, 고도의 결정질 중합체를 생성시키는 촉매가, (예컨대 많은 공단량체 혼입, 자리-오류 또는 아택틱 중합체 형성에 의해) 보다 덜 결정질인 중합체 세그먼트를 생성시키는 촉매에 비해, (예컨대 수소의 사용에 의한) 사슬 종결에 대해 보다 영향받기 쉬운 경우, 고도의 결정질 중합체 세그먼트가 중합체의 말단 부분을 우세하게 차지한다. 생성된 말단기가 결정질일 뿐만 아니라, 종결에 따라 고도로 결정질인 중합체 형성 촉매 위치가 다시 한번 중합체 형성의 재개시를 위해 사용가능하다. 따라서, 초기에 형성된 중합체는 고도로 결정질인 또다른 중합체 세그먼트이다. 따라서, 생성된 멀티블록 공중합체의 양단 모두가 우세하게 고도로 결정질이다.

[0141] 본 발명의 실시양태에서 사용되는 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체는, 바람직하게는 에틸렌과 1종 이상의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀의 혼성중합체이다. 에틸렌과 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀의 공중합체가 특히 바람직하다. 혼성중합체는 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 디올레핀 및/또는 알케닐벤젠을 추가로 포함할 수 있다. 에틸렌과 중합하기에 유용한 적합한 불포화 공단량체로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체, 공액 또는 비공액 디엔, 폴리엔, 알케닐벤젠 등이 포함된다. 이러한 공단량체의 예로는, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀, 예컨대 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등이 포함된다. 1-부텐 및 1-옥텐이 특히 바람직하다. 다른 적합한 단량체로는, 스티렌, 할로- 또는 알킬-치환된 스티렌, 비닐벤조시클로부탄, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 나프텐계 성분 (예를 들어, 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로옥тен)이 포함된다.

[0142] 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체가 바람직한 중합체이지만, 다른 에틸렌/올레핀 중합체를 사용할 수도 있다. 본원에서 사용된 올레핀은, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소계 화합물의 군을 지칭한다. 촉매의 선택에 따라, 임의의 올레핀을 본 발명의 실시양태에서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 적합한 올레핀은, 비닐계 불포화기를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 지방족 및 방향족 화합물, 및 환식 화합물, 예컨대 시클로부텐, 시클로펜텐, 디시클로펜타디엔 및 노르보르넨 (5번 및 6번 위치에서 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 힉드로카르빌 또는 시클로히드로카르빌기로 치환된 노르보르넨을 포함하나, 이에 제한되지는 않음)이다. 상기 올레핀들의 혼합물 뿐만 아니라 C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> 디올레핀 화합물과 상기 올레핀의 혼합물도 포함된다.

[0143] 올레핀 단량체의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 및 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐시클로헥산, 노르보르나디엔, 에틸리덴 노르보르넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥тен, C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> 디엔 (1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔을 포함하나, 이에 제한되지는 않음), 기타 C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> α-올레핀 등이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특정 실시양태에서, α-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 조합이다. 비닐기를 함유하는 임의의 탄화수소를 본 발명의 실시양태에 사용할 수 있으나, 단량체의 분자량이 너무 높아짐에 따라 단량체 유용성, 비용 및 생성된 중합체로부터 미반응 단량체를 편리하게 제거하는 능력과 같은 실용적 문제가 더욱 문제가 될 수 있다.

[0144] 본원에 기재된 중합 방법은, 스티렌, o-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, t-부틸스티렌 등을 비롯한 모노비닐리덴 방향족 단량체를 포함하는 올레핀 중합체의 제조에 아주 적합하다. 특히, 에틸렌 및 스티렌을 포함하는 혼성중합체는 본원의 교시에 따라 제조할 수 있다. 임의로는, 개선된 특성을 갖는 에틸렌, 스티렌 및 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 알파 올레핀을 포함하는, 임의로는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 디엔을 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0145] 적합한 비공액 디엔 단량체는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 환식 탄화수소 디엔일 수 있다. 적합한 비공액 디엔의 예로는, 직쇄 비환식 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 분지쇄 비환식 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔 및 디히드로미리센과 디히드로옥시넨의 혼합 이성질체, 단일 고리 지환식 디엔, 예컨대 1,3-시클로펜타디엔; 1,4-시클로헥사디엔; 1,5-시클로옥타디엔 및 1,5-시클로도데카디엔, 및 다중 고리 지환식 접합 및 다리결

합 고리 디엔, 예컨대 테트라히드로인덴, 메틸 테트라히드로인덴, 디시클로펜타디엔, 비시클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리덴, 시클로알케닐 및 시클로알킬리덴 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB); 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 5-(4-시클로펜테닐)-2-노르보르넨, 5-시클로헥실리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨 및 노르보르나디엔이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. EPDM 제조에 전형적으로 사용되는 디엔 중, 특히 바람직한 디엔은 1,4-헥사디엔 (HD), 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB), 5-비닐리덴-2-노르보르넨 (VNB), 5-메틸렌-2-노르보르넨 (MNB) 및 디시클로펜타디엔 (DCPD)이다. 특히 바람직한 디엔은, 5-에틸리덴-2-노르보르넨 (ENB) 및 1,4-헥사디엔 (HD)이다.

[0146] 본 발명에 따라 제조될 수 있는 바람직한 중합체의 한 부류는, 에틸렌,  $C_3$ - $C_{20}$   $\alpha$ -올레핀, 특히 프로필렌, 및 임의로는 하나 이상의 디엔 단량체의 엘라스토머 혼성중합체이다. 이러한 본 발명의 실시양태에 사용하기에 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 화학식  $CH_2=CHR^*$  (식 중,  $R^*$ 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기임)로 표시된다. 적합한  $\alpha$ -올레핀의 예로는, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 특히 바람직한  $\alpha$ -올레핀은 프로필렌이다. 프로필렌 기재의 중합체는 일반적으로 당업계에서 EP 또는 EPDM 중합체로서 지칭된다. 이러한 중합체, 특히 멀티블록 EPDM형 중합체를 제조하는 데 사용하기에 적합한 디엔은, 4 내지 20개의 탄소를 포함하는 공액 또는 비공액, 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 다환식 디엔을 포함한다. 바람직한 디엔은, 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔 및 5-부틸리덴-2-노르보르넨을 포함한다. 특히 바람직한 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보르넨이다.

[0147] 디엔 함유 중합체는, 보다 많은 또는 적은 양의 디엔 (존재하지 않는 경우 포함) 및  $\alpha$ -올레핀 (존재하지 않는 경우 포함)을 함유하는 교호 세그먼트 또는 블록을 포함하기 때문에, 후속적인 중합체 특성의 손실 없이 디엔 및  $\alpha$ -올레핀의 총량이 감소할 수 있다. 즉, 디엔 및  $\alpha$ -올레핀 단량체는 중합체 전반에 걸쳐 균일하게 또는 무작위로 혼입되기보다는 한가지 유형의 중합체 블럭내에 우세하게 혼입되기 때문에, 이들이 보다 효과적으로 사용되고, 이어서 중합체의 가교 밀도가 보다 잘 조절될 수 있다. 이러한 가교가능 엘라스토머 및 경화물은 보다 높은 인장 강도 및 보다 우수한 탄성 회복성을 비롯한 유리한 특성을 갖는다.

[0148] 일부 실시양태에서, 상이한 양의 공단량체가 혼입된 2종의 촉매에 의해 제조된 본 발명의 혼성중합체는, 그에 의해 형성된 블록의 중량비가 95:5 내지 5:95이다. 엘라스토머 중합체는 바람직하게는, 중합체의 총 중량을 기준으로 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 80%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다. 보다 바람직하게는, 멀티블록 엘라스토머 중합체는 중합체의 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량 및 10 내지 40%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는, 중량평균 분자량 ( $M_w$ )가 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 20,000 내지 350,000이고, 다분산도가 3.5 미만, 보다 바람직하게는 3.0 미만이고, 무니(Mooney) 점도 (ML (1+4) 125°C)가 1 내지 250인 고분자량 중합체이다. 보다 바람직하게는, 이러한 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량 및 20 내지 35%의  $\alpha$ -올레핀 함량을 갖는다.

[0149] 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체는 그의 중합체 구조내에 1개 이상의 관능기가 혼입됨으로써 관능화될 수 있다. 관능기의 예로는, 예를 들어 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산, 에틸렌계 불포화 일관능성 및 이관능성 카르복실산 무수물, 이들의 염 및 이들의 에스테르가 포함될 수 있다. 이러한 관능기는 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 혼성중합체에 그래프팅될 수 있거나, 또는 에틸렌 및 임의의 추가의 공단량체와 공중합되어 에틸렌, 관능성 공단량체 및 임의로는 다른 공단량체(들)의 혼성중합체를 형성할 수 있다. 폴리에틸렌 상에 관능기를 그래프팅하는 수단은, 예를 들어 미국 특허 제4,762,890호, 동 제4,927,888호 및 동 제4,950,541호에 기재되어 있으며, 이들 특히의 개시는 전체가 본원에 참고로 도입된다. 특히 유용한 하나의 관능기는 말레산 무수물이다.

[0150] 관능성 혼성중합체 중에 존재하는 관능기의 양은 달라질 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 1.0 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7 중량% 이상의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재할 수 있다. 관능기는 전형적으로, 약 40 중량% 미만, 바람직하게는 약 30 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 25 중량% 미만의 양으로 공중합체형 관능화된 혼성중합체 중에 존재한다.

#### 0151 테스트 방법

[0152] 하기 실시예에서는, 하기 분석 기술을 이용하였다.

[0153] 샘플 1 내지 4 및 A 내지 C에 대한 GPC 방법

- [0154] 160°C로 설정된 가열된 니들이 장착된 자동화 액체-취급 로봇을 사용하여, 300 ppm 이오놀(Iono1)에 의해 안정화된 충분한 1,2,4-트리클로로벤젠을 각각의 건조된 중합체 샘플에 첨가하여 30 mg/mL의 최종 농도를 얻었다. 작은 유리 교반 막대를 각각의 튜브내에 배치하고, 샘플을 250 rpm으로 회전하는 가열된 회전식 진탕기에서 3시간 동안 160°C까지 가열하였다. 이어서, 자동화 액체-취급 로봇 및 160°C로 설정된 가열된 니들을 사용하여 중합체 농축액을 1 mg/mL로 회석하였다.

[0155] 시믹스 래피드 GPC 시스템(Symyx Rapid GPC system)을 사용하여 각각의 샘플에 대한 분자량 데이터를 측정하였다. 2.0 mL/분의 유속으로 설정된 길슨(Gilson) 350 펌프를 사용하여, 300 ppm 이오놀에 의해 안정화된 헬륨 페징된 1,2-디클로로벤젠을, 직렬로 배치된 3개의 P1ge1 10 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ ) 혼합-B 300 mm x 7.5 mm 컬럼을 통해 이동상으로서 펌핑하고, 160°C까지 가열하였다. 폴리머 랩스 ELS 1000 검출기(Polymer Labs ELS 1000 Detector)를 250°C로 설정된 이베퍼레이터(Evaporator), 165°C로 설정된 네뷸라이저(Nebulizer), 및 60 내지 80 psi (400 내지 600 kPa)  $\text{N}_2$ 의 압력에서 1.8 SLM으로 설정된 질소 유속과 함께 사용하였다. 중합체 샘플을 160°C까지 가열하고, 액체-취급 로봇 및 가열된 니들을 사용하여 각각의 샘플을 250  $\mu\text{l}$ 의 루프에 주입하였다. 스위칭된 2개의 루프를 사용한 일련의 중합체 샘플 분석 및 중복 주입을 사용하였다. 시믹스 에포치(Symyx Epoch, 상표명) 소프트웨어를 사용하여 샘플 데이터를 수집하고 분석하였다. 피크를 수동 적분하고, 분자량 정보는 폴리스티렌 표준 보정 곡선에 대하여 보정되지 않은 상태로 기록하였다.

[0156] 표준 CRYSTAF 방법

[0157] 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재)에서 시판되는 CRYSTAF 200 유닛을 사용하여 결정화 분석 분별 (CRYSTAF)에 의해 분자화 분포를 측정하였다. 샘플을 160°C에서 1시간 동안 1,2,4-트리클로로벤젠 중에 용해시키고 (0.66 mg/mL), 95°C에서 45분 동안 안정화시켰다. 0.2°C/분의 냉각 속도에서 샘플링 온도는 95 내지 30°C의 범위였다. 적외선 검출기를 사용하여 중합체 용액 농도를 측정하였다. 온도를 감소시키며 중합체를 결정화시킬 때 누적 가용 농도를 측정하였다. 누적 프로파일의 분석 미분치는 중합체의 단쇄 분자화 분포를 반영한다.

[0158] CRYSTAF 피크 온도 및 면적은 CRYSTAF 소프트웨어 (버전 2001.b, 폴리머 차르 (스페인 발렌시아 소재))에 포함된 피크 분석 모듈에 의해 확인하였다. CRYSTAF 피크 확인 루틴에 의해  $dW/dT$  곡선에서 최대치로서의 피크 온도, 및 미분 곡선에서 확인된 피크의 각 측면 상의 최대의 양의 굴곡부 사이의 면적을 확인하였다. CRYSTAF 곡선을 계산하기 위해, 바람직한 가공 파라미터는 온도 한계를 70°C로 하여 0.1의 온도 초과 및 0.3의 온도 한계 미만의 파라미터 평탄화를 수행한 것이다.

[0159] DSC 표준 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)

[0160] 시차 주사 열량 측정법의 결과는, RCS 냉각 부속품 및 오토샘플러가 장착된 TAI 모델 Q1000 DSC를 사용하여 측정하였다. 50 mL/분의 질소 페징 기체 유동을 사용하였다. 샘플을 박막내에 압착시키고, 약 175°C에서 프레스 내에서 용융시킨 후, 실온 (25°C)까지 공냉시켰다. 이어서, 3 내지 10 mg의 물질을 6 mm 직경의 디스크로 절단하고, 정확히 청량하고, 경량 알루미늄 팬 (약 50 mg)에 넣은 후, 크립핑 차단하였다. 하기 온도 프로파일로 샘플의 열적 거동을 조사하였다. 샘플을 180°C까지 급속히 가열하고, 3분 동안 등온 유지하여, 이전의 임의의 열적 이력을 제거하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 냉각 속도로 -40°C까지 냉각시키고, -40°C에서 3분 동안 유지하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 가열 속도로 150°C까지 가열하였다. 냉각 및 제2 가열 곡선을 기록하였다.

[0161] DSC 용융 피크는, -30°C와 용융 종결점 사이에 나타낸 선형 기준선에 대하여 열 유량 (W/g)의 최대치로서 측정하였다. 용융열은, 선형 기준선을 사용하여 -30°C와 용융 종결점 사이의 용융 곡선 아래의 면적으로서 측정하였다.

[0162] GPC 방법 (샘플 1 내지 4 및 A 내지 C 제외)

[0163] 겔 투과 크로마토그래피 시스템은, 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories) 모델 PL-210 또는 폴리머 라보라토리즈 모델 PL-220 기기로 구성되었다. 컬럼 및 카루셀(carousel) 구획을 140°C에서 작동시켰다. 3개의 중합체 라보라토리즈 10-마이크로미터 혼합-B 컬럼을 사용하였다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이었다. 샘플을, 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 200 ppm을 함유하는 용매 50 밀리리터 중의 중합체 0.1 그램의 농도로 제조하였다. 160°C에서 2시간 동안 가볍게 교반함으로써 샘플을 제조하였다. 사용된 주입 부피는 100 마이크로리터였고, 유속은 1.0 mL/분이었다.

[0164] 개별 분자량 사이에서 10개 이상 분리된 6종의 "칵테일(cocktail)" 혼합물 중에 배열된, 분자량이 580 내지

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

[0165] 비스코텍 트리SEC(Viscotek TriSEC) 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 폴리에틸렌 등가 분자량을 계산하였다.

#### 압축 영구변형률

[0167] ASTM D 395에 따라 압축 영구변형률을 측정하였다. 두께가 3.2 mm, 2.0 mm 및 0.25 mm인 직경 25.4 mm의 원형 디스크를 총 두께가 12.7 mm에 도달할 때까지 적층시킴으로써 샘플을 제조하였다. 디스크를 하기 조건 하에 고온 프레스로 성형된 12.7 cm x 12.7 cm 압축 성형된 플라크로부터 절단하였다. 190°C에서 3분 동안 압력 0, 그 후 190°C에서 2분 동안 86 MPa, 그 후 86 MPa에서 냉각수를 흘려 프레스내에서 냉각시켰다.

#### 밀도

[0169] ASTM D 1928에 따라 밀도 측정용 샘플을 제조하였다. ASTM D792, 방법 B를 사용하여 샘플 압축 1시간내에 측정하였다.

#### 굴곡/시컨트 모듈러스/저장 모듈러스

[0171] ASTM D 1928을 사용하여 샘플을 압축 성형하였다. ASTM D-790에 따라 굴곡 및 2% 시컨트 모듈러스를 측정하였다. ASTM D 5026-01 또는 동등한 기술에 따라 저장 모듈러스를 측정하였다.

#### 광학 특성

[0173] 고온 프레스 (카르버(Carver) 모델 #4095-4PR1001R)를 사용하여 0.4 mm 두께의 필름을 압축 성형하였다. 펠렛을 폴리테트라플루오로에틸렌 시트 사이에 배치하고, 55 psi (380 kPa)에서 3분 동안, 그 후 1.3 MPa에서 3분 동안, 이어서 2.6 MPa에서 3분 동안 190°C에서 가열하였다. 이어서, 필름을 1.3 MPa에서 1분 동안 냉각수가 흐르는 프레스내에서 냉각시켰다. 압축 성형된 필름을 광학 측정, 인장 거동, 회복률 및 응력 완화율에 사용하였다.

[0174] ASTM D 1746에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 헤이즈-가드(BYK Gardner Haze-gard)를 사용하여 투명도를 측정하였다.

[0175] ASTM D-2457에 명시된 바와 같이 BYK 가드너 글로스미터 마이크로글로스(BYK Gardner Glossmeter Microgloss) 45° 를 사용하여 45° 광택을 측정하였다.

[0176] ASTM D 1003 절차 A를 기초로 한 BYK 가드너 헤이즈-가드를 사용하여 내부 헤이즈를 측정하였다. 필름 표면에 광유를 도포하여 표면 스크래치를 제거하였다.

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

[0178] ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 단축 장력에서의 응력-변형률을 거동을 측정하였다. 샘플을 21°C에서 500%/분으로 인스트론(Instron)에 의해 신장시켰다. 5개의 시험편의 평균으로부터 인장 강도 및 파단 신장률을 기록하였다.

[0179] 인스트론 (상표명) 기기에 의해 ASTM D 1708 미세인장 시험편을 사용하여 100% 및 300% 변형률에 대한 순환로딩으로부터 100% 및 300% 히스테리시스를 측정하였다. 샘플을 21°C에서 3 사이클 동안 267%/분으로 로딩 및 언로딩하였다. 환경 챔버를 사용하여 300% 및 80°C에서의 순환 실험을 수행하였다. 80°C 실험에서, 샘플을 테스트하기 전에 테스트 온도에서 45분 동안 평형화하였다. 21°C, 300% 변형률 순환 실험에서, 제1 언로딩 사이클로부터 150% 변형률에서의 수축 응력을 기록하였다. 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률을 이용하여 제1 언로딩 사이클로부터 모든 실험에서의 회복률 (%)을 계산하였다. 회복률 (%)은 하기와 같이 정의된다.

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

[0180]

[0181] 식 중,  $\varepsilon_f$ 는 순환 로딩에 대해 얻어진 변형률이고,  $\varepsilon_s$ 는 제1 언로딩 사이클 동안 로딩이 기준선으로 되돌아가는 변형률이다.

[0182] 환경 챔버가 장착된 인스트론 (상표명) 기기를 사용하여 50% 변형률 및 37°C에서 12시간 동안 응력 완화율을 측정하였다. 게이지 기하구조는 76 mm x 25 mm x 0.4 mm였다. 환경 챔버내에서 37°C에서 45분 동안 평형화한 후, 샘플을 333%/분으로 50% 변형률까지 신장시켰다. 응력을 12시간 동안 시간의 함수로서 기록하였다. 하기 수학식을 이용하여 12시간 후 응력 완화율 (%)을 계산하였다.

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

[0183]

[0184] 식 중,  $L_0$ 은 0 시간에서 50% 변형률에서의 로딩이고,  $L_{12}$ 는 12시간 후 50% 변형률에서의 로딩이다.

[0185] 인스트론 (상표명) 기기를 사용하여 0.88 g/cc 이하의 밀도를 갖는 샘플로 인장 노칭된 인열 실험을 수행하였다. 기하구조는, 시험편 길이의 절반에서 샘플내로 2 mm 노치 컷을 갖는 76 mm x 13 mm x 0.4 mm의 게이지 영역으로 구성되었다. 샘플이 파단될 때까지 21°C에서 508 mm/분으로 신장시켰다. 인열 에너지를, 최대 로딩에서의 변형률까지의 응력-신장 곡선 아래의 면적으로서 계산하였다. 3개 이상의 시험편의 평균을 기록하였다.

[0186]

### TMA

[0187] 5분 동안 180°C 및 10 MPa 성형 압력에서 형성된 후 공기 켄칭된, 직경 30 mm x 두께 3.3 mm의 압축 성형된 디스크에서 열기계 분석 (침투 온도)을 수행하였다. 사용된 기기는 TMA 7 (퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)로부터 입수 가능한 상표)이었다. 테스트에서는, 반경 1.5 mm의 팁을 갖는 프로브 (P/N N519-0416)를 1 N의 힘으로 샘플 디스크의 표면에 적용하였다. 온도를 25°C로부터 5°C/분으로 상승시켰다. 프로브 침투 거리를 온도의 함수로서 측정하였다. 프로브가 샘플내로 1 mm 침투되었을 때 실험을 종결하였다.

[0188]

### DMA

[0189] 180°C 및 10 MPa 압력에서 5분 동안 고온 프레스내에서 형성되고, 이어서 프레스내에서 90°C/분으로 수냉각시킨, 압축 성형된 디스크에서 동적 기계적 분석 (DMA)을 수행하였다. 비틀림 테스트를 위해 이중 캔틸레버 고정물이 장착된 ARES 조절된 변형률 레오미터 (TA 기기)를 사용하여 테스트를 수행하였다.

[0190]

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

[0191]

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

[0192]

### 용융 지수

[0193] ASTM D 1238, 조건 190°C/2.16 kg에 따라 용융 지수 또는  $I_2$ 를 측정하였다. 또한, ASTM D 1238, 조건 190°C/10 kg에 따라 용융 지수 또는  $I_{10}$ 를 측정하였다.

[0194]

### ATREF

[0195] 전체가 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,798,081호 및 문헌 [Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982)]에 기재된 방법에 따라, 분석용 온도 상승 용출 분별 (ATREF) 분석을 수행하였다. 분석되는 조성물을 트리클로로벤젠 중에 용해시키고, 0.1°C/분의 냉각 속도로 온도를 20°C까지 서서히

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

### [0196] $^{13}\text{C}$ NMR 분석

대략 3 g의 테트라클로로에탄- $d^2$ /오르쏘디클로로벤젠의 50/50 혼합물을 10 mm NMR튜브내 0.4 g의 샘플에 첨가함으로써 샘플을 제조하였다. 튜브 및 그의 내용물을 150°C까지 가열함으로써 샘플을 용해시키고 균질화하였다. 100.5 MHz의  $^{13}\text{C}$  공명 주파수에 해당하는, JEOL 이클립스(JEOL Eclipse, 상표명) 400MHz 분광계 또는 배리언 유니티 플러스(Varian Unity Plus, 상표명) 400MHz 분광계를 사용하여, 데이터를 수집하였다. 6초 펄스 반복 지연하며 데이터 파일 당 4000 트랜지언트(transient)를 사용하여 데이터를 얻었다. 정량 분석을 위해 최소의 신호 대 잡음을 얻기 위해, 다수의 데이터 파일을 함께 추가시켰다. 32K 데이터 포인트의 최소 파일 크기에서 분광폭은 25,000 Hz였다. 샘플을 10 mm 광폭 밴드 프로브에서 130°C에서 분석하였다. 랜달(Randal 1)의 3원 방법(Randall's triad method) (전체가 본원에 참고로 도입된 문헌 [Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)])을 이용하여 공단량체 혼입을 측정하였다.

### [0198] TREF에 의한 중합체 분별

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

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

### [0201] 용융 강도

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

### [0203] 촉매

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

[0205] MMAO는 액조-노블 코포레이션(Akzo-Noble Corporation)으로부터 시판되는, 개질된 메틸알루목산, 트리이소부틸

알루미늄 개질된 메틸알루목산을 지칭한다.

[0206] 촉매 (B1)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

[0207] a) (1-메틸에틸)(2-히드록시-3,5-디(t-부틸)페닐)메틸이민의 제조

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

[0209] b) 1,2-비스-(3,5-디-t-부틸페닐렌)(1-(N-(1-메틸에틸)이미노)메틸)(2-옥소일) 지르코늄 디벤질의 제조

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

[0211] 촉매 (B2)의 제조는 하기와 같이 수행하였다.

[0212] a) (1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이민의 제조

2-메틸시클로헥실아민 (8.44 mL, 64.0 mmol)을 메탄올 (90 mL) 중에 용해시키고, 디-t-부틸살리실알데히드 (10.00 g, 42.67 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한 후, 12시간 동안 -25°C까지 냉각시켰다. 생성된 황색 고체 침전물을 여과 수집하고, 저온 메탄올 (2 x 15 mL)로 세척한 후, 감압 하에 건조시켰다.

황색 고체 11.17 g을 수득하였다.  $^1H$  NMR은 이성질체 혼합물로서의 목적 생성물과 일치하였다.

[0214] b) 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)이미노)지르코늄 디벤질의 제조

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

[0216] **보조촉매 1:** 실질적으로 미국 특허 제5,919,983호, 실시예 2에 개시된 바와 같이, 장쇄 트리알킬아민 (아르민 (Armeen, 상표명) M2HT, 액조-노벨, 인코포레이티드(Akzo-Nobel, Inc.)로부터 입수가능함), HCl 및  $Li[B(C_6F_5)_4]$ 를 반응시켜 제조한, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디( $C_{14-18}$  알킬)암모늄염 (이하, 아르미늄 보레이트)의 혼합물.

[0217] **보조촉매 2:** 미국 특허 제6,395,671, 실시예 16에 따라 제조한, 비스(트리스(펜타플루오로페닐)-알루만)-2-운데실이미다졸리드의 혼합  $C_{14-18}$  알킬디메틸암모늄염.

**이동제:** 사용된 이동제는 디에틸아연 (DEZ, SA1), 디(i-부틸)아연 (SA2), 디(n-헥실)아연 (SA3), 트리에틸알루미늄 (TEA, SA4), 트리옥틸알루미늄 (SA5), 트리에틸갈륨 (SA6), i-부틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록산) (SA7), i-부틸알루미늄 비스(디(트리메틸실릴)아미드) (SA8), n-옥틸알루미늄 디(피리딘-2-메톡시드) (SA9), 비스(n-옥타데실)i-부틸알루미늄 (SA10), i-부틸알루미늄 비스(디(n-펜틸)아미드) (SA11), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-디-t-부틸페녹시드) (SA12), n-옥틸알루미늄 디(에틸(1-나프틸)아미드) (SA13), 에틸알루미늄 비스(t-부틸디메틸실록시드) (SA14), 에틸알루미늄 디(비스(트리메틸실릴)아미드) (SA15), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드) (SA16), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-디벤조-1-아자시클로헵탄아미드) (SA17), n-옥틸알루미늄 비스(디메틸(t-부틸)실록시드) (SA18), 에틸아연 (2,6-디페닐페녹시드) (SA19) 및 에틸아연 (t-부톡시드) (SA20)을 포함한다.

[0219] 실시예 1 내지 4, 비교예 A 내지 C

[0220] 일반적 고처리량 평행 중합 조건

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

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

[0222]

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

### 표 1

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

[0223]

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

[0224]

<sup>2</sup> 바이모달 분자량 분포

[0225]

본 발명에 따라 제조된 중합체는, 이동제의 부재 하에 제조된 중합체에 비해 비교적 좁은 다분산도 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) 및 보다 많은 블록-공중합체 함량 (삼량체, 사량체 또는 그 이상)을 가짐을 알 수 있다.

[0226]

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

[0227]

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

[0228]

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

[0229]

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

[0230]

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

[0231]

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

일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 Tcrystaf의 차이는 41.8°C였다.

[0233] 비교예 B에 대한 DSC 곡선은 237.0 J/g의 용융열과 129.8°C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 82.4°C에서의 최고 피크와 83.7%의 피크 면적을 나타내었다. 이를 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 Tcrystaf의 차이는 47.4°C였다.

[0234] 비교예 C에 대한 DSC 곡선은 143.0 J/g의 용융열과 125.3°C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 81.8°C에서의 최고 피크와 34.7%의 피크 면적 뿐만 아니라 52.4°C에서의 보다 낮은 결정 피크를 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질 및 저결정질 중합체의 존재와 일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 Tcrystaf의 차이는 43.5°C였다.

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

[0235] 내부 교반기가 장착된 컴퓨터 조절된 오토클레이브 반응기에서 연속식 용액 중합을 수행하였다. 정제된 혼합 알칸 용매 (액손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수 가능한 이소파르 (상표명) E), 2.70 lb/시간 (1.22 kg/시간)의 에틸렌, 1-옥텐 및 수소 (사용된 경우)를 내부 열전쌍 및 온도 조절용 재킷이 장착된 3.8 L 반응기에 공급하였다. 반응기로의 용매 공급을 질량 유동 조절기에 의해 측정하였다. 가변 속도 격막 펌프로 반응기로의 용매 유속 및 압력을 조절하였다. 펌프 배출시, 측류를 취하여 촉매 및 보조촉매 1 주입 라인 및 반응기 교반기를 위한 플러쉬 유동을 제공하였다. 이를 유동을 마이크로-모션(Micro-Motion) 질량 유동계에 의해 측정하고, 조절 밸브에 의해 또는 나들 밸브의 수동 조정에 의해 조절하였다. 남아있는 용매를 1-옥텐, 에틸렌 및 수소 (사용된 경우)와 배합하여 반응기에 공급하였다. 필요한 경우 질량 유동 조절기를 사용하여 수소를 반응기로 전달하였다. 열 교환기를 사용하여 용매/단량체 용액의 온도를 조절한 후, 반응기에 도입하였다. 상기 스트림을 반응기 저부에 도입하였다. 펌프 및 질량 유동계를 사용하여 촉매 성분 용액을 계량하고, 촉매 플러쉬 용매와 배합하고, 반응기의 저부내로 도입하였다. 격렬히 교반하면서 500 psig (3.45 MPa)에서 만액 상태로 반응기를 가동하였다. 반응기 상부에서 출구 라인을 통해 생성물을 제거하였다. 반응기로부터의 모든 출구 라인을 증기 트레이싱하고 단열시켰다. 임의의 안정화제 또는 다른 첨가제와 함께 출구 라인내에 소량의 물을 첨가하고, 혼합물을 정적 혼합기로 통과시킴으로써 중합을 중지시켰다. 이어서, 생성물 스트림을 열 교환기로 통과시켜 가열한 후, 탈휘발화시켰다. 탈휘발화 압출기 및 수 냉각된 펠렛화기를 사용하여 압출에 의해 중합체 생성물을 회수하였다. 공정 상세 사항 및 결과를 표 2에 기재하였다. 선택된 중합체 특성을 표 3에 기재하였다.

#### 표 2

예시적인 중합체 제조에 대한 공정 상세 사항

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

[0237]

[0238]

\* 비교예 (본 발명의 실시예가 아님)

[0239]

<sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분

[0240]

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

[0241]

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

[0242]

<sup>4</sup> 반응기내 몰비

[0243] <sup>5</sup> 중합체 생성 속도[0244] <sup>6</sup> 반응기에서의 에틸렌 전환율 (%)[0245] <sup>7</sup> 효율, kg 중합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Zr)

표 3

예시적인 중합체의 특성											
실험 예	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	$I_2$	$I_{10}$	$I_{10}/I_2$	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	용융열 (J/g)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80
9	0.88336	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80
											45
											88

[0246]

[0247] 생성된 중합체를 상기 실시예에서와 같이 DSC 및 ATREF로 테스트하였다. 결과는 하기와 같다.

[0248] 실시예 5의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.0 J/g의 용융열과 119.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 47.6°C에서의 최고 피크와 59.5%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 델타는 72.0°C였다.

[0249]

실시예 6의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.4 J/g의 용융열과 115.2°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 44.2°C에서의 최고 피크와 62.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 델타는 71.0°C였다.

[0250]

실시예 7의 중합체에 대한 DSC 곡선은 69.1 J/g의 용융열과 121.3°C의 융점을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 49.2°C에서의 최고 피크와 29.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 델타는 72.1°C였다.

- [0251] 실시예 8의 중합체에 대한 DSC 곡선은 67.9 J/g의 용융열과 123.5°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.1°C에서의 최고 피크와 12.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 43.4°C였다.
- [0252] 실시예 9의 중합체에 대한 DSC 곡선은 73.5 J/g의 용융열과 124.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 80.8°C에서의 최고 피크와 16.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 43.8°C였다.
- [0253] 실시예 10의 중합체에 대한 DSC 곡선은 60.7 J/g의 용융열과 115.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 40.9°C에서의 최고 피크와 52.4%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 74.7°C였다.
- [0254] 실시예 11의 중합체에 대한 DSC 곡선은 70.4 J/g의 용융열과 113.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 39.6°C에서의 최고 피크와 25.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 74.1°C였다.
- [0255] 실시예 12의 중합체에 대한 DSC 곡선은 48.9 J/g의 용융열과 113.2°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. (따라서, 추가의 계산을 위해 Tcrystaf를 30°C로 설정하였다.) DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 83.2°C였다.
- [0256] 실시예 13의 중합체에 대한 DSC 곡선은 49.4 J/g의 용융열과 114.4°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 33.8°C에서의 최고 피크와 7.7%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 84.4°C였다.
- [0257] 실시예 14의 중합체에 대한 DSC 곡선은 127.9 J/g의 용융열과 120.8°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 72.9°C에서의 최고 피크와 92.2%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 47.9°C였다.
- [0258] 실시예 15의 중합체에 대한 DSC 곡선은 36.2 J/g의 용융열과 114.3°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 32.3°C에서의 최고 피크와 9.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 82.0°C였다.
- [0259] 실시예 16의 중합체에 대한 DSC 곡선은 44.9 J/g의 용융열과 116.6°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 48.0°C에서의 최고 피크와 65.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 68.6°C였다.
- [0260] 실시예 17의 중합체에 대한 DSC 곡선은 47.0 J/g의 용융열과 116.0°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 43.1°C에서의 최고 피크와 56.8%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 72.9°C였다.
- [0261] 실시예 18의 중합체에 대한 DSC 곡선은 141.8 J/g의 용융열과 120.5°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 70.0°C에서의 최고 피크와 94.0%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 50.5°C였다.
- [0262] 실시예 19의 중합체에 대한 DSC 곡선은 174.8 J/g의 용융열과 124.8°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.9°C에서의 최고 피크와 87.9%의 피크 면적을 나타내었다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 45.0°C였다.
- [0263] 비교예 D의 중합체에 대한 DSC 곡선은 31.6 J/g의 용융열과 37.3°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 30°C 이상에서 피크를 나타내지 않았다. 이들 두 값 모두 밀도가 낮은 수지와 일치하였다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 7.3°C였다.
- [0264] 비교예 E의 중합체에 대한 DSC 곡선은 179.3 J/g의 용융열과 124.0°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 79.3°C에서의 최고 피크와 94.6%의 피크 면적을 나타내었다. 이들 두 값 모두 밀도가 높은 수지와 일치하였다. DSC  $T_m$ 과 Tcrystaf 사이의 렘타는 44.6°C였다.
- [0265] 비교예 F에 대한 DSC 곡선은 90.4 J/g의 용융열과 124.8°C의 융점 ( $T_m$ )을 갖는 피크를 나타내었다. 상응하는 CRYSTAF 곡선은 77.6°C에서의 최고 피크와 19.5%의 피크 면적을 나타내었다. 두 피크 사이의 간격은 고결정질

및 저결정질 중합체 양쪽 모두의 존재와 일치하였다. DSC T<sub>m</sub>과 T<sub>crystaf</sub> 사이의 델타는 47.2°C였다.

#### [0266] 물성 테스트

[0267] 중합체 샘플을, TMA 온도 테스트, 펠렛 블록화 강도, 고온 회복률, 고온 압축 영구변형률 및 저장 모듈러스 비율 ( $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ )에 의해 나타나는 고온 내성 등의 물성에 대해 평가하였다. 여러 시판되는 중합체가 테스트에 포함되었다. 비교예 G\*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 어피니티 (등록상표))였고, 비교예 H\*는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 엘라스토머 (등록상표) EG8100)였고, 비교예 I는 실질적으로 선형인 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (더 다우 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 어피니티 (등록상표) PL1840)였고, 비교예 J는 수소화된 스티렌/부타디엔/스티렌 트리블록 공중합체 (크라톤 폴리머즈(KRATON Polymers)로부터 입수가능한 크라톤(KRATON, 상표명) G1652)였고, 비교예 K는 열가소성 가황물 (TPV, 가교된 엘라스토머가 분산되어 있는 폴리올레핀 블렌드)이었다. 결과를 표 4에 기재하였다.

**표 4**

고온 기계적 특성

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

[0268]

[0269] 표 4에서, 비교예 F (이는 촉매 A1 및 B1을 사용한 동시 중합으로부터 생성된 2종의 중합체의 물리적 블렌드임)는 약 70°C의 1 mm 침투 온도를 갖는 반면, 실시예 5 내지 9는 100°C 이상의 1 mm 침투 온도를 가졌다. 또한, 실시예 10 내지 19는 모두 85°C 초과의 1 mm 침투 온도를 가졌으며, 대부분 90°C 초과 또는 100°C를 훨씬 초과하는 1 mm TMA 온도를 가졌다. 이는 신규한 중합체가 물리적 블렌드에 비해 보다 고온에서 보다 우수한 치수 안정성을 갖는다는 것을 보여준다. 비교예 J (시판되는 SEBS)는 약 107°C의 우수한 1 mm TMA 온도를 가졌으나, 약 100%의 매우 불량한 (고온 70°C) 압축 영구변형률을 가졌고, 이는 또한 고온 (80°C) 300% 변형 회복 동안 회복에 실패하였다 (샘플 파단). 따라서, 예시된 중합체는 일부 시판되는 고성능 열가소성 엘라스토머에서도 얻을 수 없는 특이한 특성의 조합을 가졌다.

[0270]

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

[0271]

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

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

[0272]

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

표 5

주변 온도 기계적 특성														
실험례	굴곡 모듈러스 (MPa)	인장 모듈러스 (MPa) <sup>1</sup>	인장 강도 (N/mm) <sup>1</sup>	파단 신장률 (%)	인장 강도 (MPa)	파단 신장률 (%)	파모: 부피 손실 (mm <sup>3</sup> )	인장 노法律规定: 일별 강도 (mJ)	100% 변형 회복률 21°C (%)	300% 변형 회복률 21°C (%)	150% 변형률 예상의 수축 용역 (kPa)	압축 변형률 21°C (%)	50% 변형률 예상의 용역 용역 (kPa)	영구변형률 용역 (%)
D*	12	5	-	-	10	1074	-	91	83	750	-	-	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33	-
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	25	-	-	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50	-
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	93	96	1900	25	-	-	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-

[0273]

[0274]

<sup>1</sup>. 51 cm/분으로 테스트함.

[0275]

<sup>2</sup>. 38°C에서 12시간 동안 측정함.

[0276]

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

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

[0277] 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 중합체의 인장 노치 인열 강도에 의해 측정된 인열 강도는 일반적으로 1000 mJ 이상이었다. 본 발명의 중합체의 인열 강도는 3000 mJ만큼, 심지어 5000 mJ만큼 높을 수 있다. 비교 중합체는 일반적으로 750 mJ 이하의 인열 강도를 가졌다.

[0278] 표 5는 또한, 본 발명에 따른 중합체는 일부 비교에 샘플에 비해 150% 변형률에서의 수축 응력이 보다 우수함 (보다 높은 수축 응력값에 의해 나타남)을 보여준다. 비교에 F, G 및 H는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 400 kPa 이하인 반면, 본 발명의 중합체는 150% 변형률에서의 수축 응력값이 500 kPa (실시예 11) 내지 약 1100 kPa (실시예 17)이었다. 보다 높은 150% 수축 응력값을 갖는 중합체는 탄성 섬유 및 직물, 특히 부직물과 같은 탄성 용도에 매우 유용하다. 다른 용도는, 기저귀, 위생용품 및 의료용 가면트 허리밴드 용품, 예컨대 텨 및 탄성 밴드를 포함한다.

[0279] 표 5는 또한, 본 발명의 중합체는 예를 들어 비교에 G에 비해 (50% 변형률에서의) 응력 완화율이 향상됨 (낮음)을 보여준다. 낮은 응력 완화율은, 중합체가 체온에서 장시간에 걸친 탄성의 유지가 요망되는 기저귀 및 기타 가면트와 같은 용도에서 보다 우수한 효력을 가짐을 의미한다.

[0280] 광학 테스트

## 표 6

중합체 광학 특성

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

[0281]

[0282] 표 6에 기록된 광학 특성은 실질적으로 배향되지 않은 압축 성형된 필름을 기초로 한 것이다. 중합체의 광학 특성은, 중합에 사용된 사슬 이동체의 양의 변화에 기인하는 미세결정 크기 변화로 인해 폭넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다.

## 멀티블록 공중합체의 추출

[0284] 실시예 5, 7 및 비교예 E의 중합체에 대한 추출 연구를 수행하였다. 이 실험에서는, 중합체 샘플을 유리 프릿화 추출 골무내로 청량 첨가하고, 구마가와(Kumagawa)형 추출기내에 배치하였다. 샘플을 갖는 추출기를 질소 펴징하고, 500 mL 둑근 바닥 플라스크를 디에틸 에테르 350 mL로 충전시켰다. 이어서, 플라스크를 추출기에 고정시켰다. 에테르를 교반하며 가열하였다. 에테르가 골무내로 응축되기 시작하는 시간을 기록하고, 추출을 24시간 동안 질소 하에 진행시켰다. 이 때, 가열을 중지하고, 용액을 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 다시 플라스크로 복귀시켰다. 플라스크내의 에테르를 주변 온도에서 진공 하에 증발시키고, 생성된 고체를 질소 펴징 건조시켰다. 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여 청량된 병으로 옮겼다. 이어서, 합쳐진 헥산 세척액을 추가의 질소 펴징에 의해 증발시키고, 잔류물을 40°C에서 밤새 진공 하에 건조시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 에테르를 질소 펴징 건조시켰다.

[0285] 이어서, 헥산 350 mL로 충전된 두번쩨 투명한 둑근 바닥 플라스크를 추출기에 연결시켰다. 헥산을 교반하며 환류로 가열하고, 헥산이 먼저 골무내로 응축되는 것이 관찰된 후 24시간 동안 환류에서 유지하였다. 이어서, 가열을 중지하고, 플라스크를 냉각시켰다. 추출기에 남아있는 임의의 헥산을 다시 플라스크로 옮겼다. 주변 온도에서 진공 하에 증발시켜 헥산을 제거하고, 플라스크에 남아있는 임의의 잔류물을 헥산 연속 세척을 이용하여

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

[0286] 추출 후 골무에 남아있는 중합체 샘플을 골무로부터 청량된 병으로 옮기고, 40°C에서 밤새 진공 건조시켰다. 결과를 표 7에 기재하였다.

표 7

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

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

[0287]

추가의 중합체 실시예 19A 내지 J, 연속식 용액 중합, 촉매 A1/B2 + DEZ

[0289]

실시예 19A 내지 I

[0290]

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

[0291]

실시예 19J

[0292]

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

[0293]

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

[0294]

표 9B에서, 본 발명의 실시예 19F 및 19G는 500%의 신장 후 대략 65-70%의 낮은 순간변형률을 보여준다.

표 8

실험 번호	증합 조건												보조 속도 1 ppm	보조 속도 2 ppm	보조 속도 3 ppm	보조 속도 4 ppm	전환율 %			
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	온도 °C	H <sub>2</sub>	T	DkZ	DkZ	온도 °C	H <sub>2</sub>	T	DkZ	온도 °C	H <sub>2</sub>	T	DkZ	온도 °C	H <sub>2</sub>	T		
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.12	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	6	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	320.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	

[0295]

[0296] <sup>1</sup> 표준  $\text{cm}^3/\text{분}$ [0297] <sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-메틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-파리딘-2-디일)메탄)]하프늄  
디메틸[0298] <sup>3</sup> 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)아미노) 지르코늄 디메틸[0299] <sup>4</sup> 질량 평형에 의해 계산된 최종 생성물 중의 ppm[0300] <sup>5</sup> 증합체 생성 속도[0301] <sup>6</sup> 반응기에서의 에틸렌 전환율 (%)[0302] <sup>7</sup> 효율, kg 증합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

표 9A

설시 예	밀도 (g/cc)	중합체 물성											
		I2	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	용융 열 (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm- TCRYSTAF (°C)	CRYSTAF 피크 면적 (증량%)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

[0303]

표 9B

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

[0304]

표 9C

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

1. 다양한 중합체의 블록 지수의 계산에 대해 추가 정보는 전체가 본원에 참고로 도입된, 플런 엔.피.샨, 놀니 하즐리트(Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt) 등의 명칭으로 2006년 3월 15일에 출원되고 나우 글로벌 테크놀로지스 인크.(Dow Global Technologies Inc.)에 상도된 표제 "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers"의 미국 특허 출원 제\_\_호 (공개일 때 삽입)에 게시됨.

2. Zn/C<sub>2</sub><sup>2</sup>\*1000 = (Zn 끓도 \* Zn 끓도/1000000/Zn의 Mw)/(총 에틸렌 끓도 \* (1- 분수 에틸렌 전환율)/에틸렌의 Mw)\*1000. \*Zn/C<sub>2</sub><sup>2</sup>\*1000\*에서 "Zn"은 중합 공정에 사용된 디에틸 아연 ("DEZ") 중 아연의 양을 나타내고, "C<sub>2</sub>"는 중합 공정에 사용된 에틸렌의 양을 나타낸다 주목함.

[0305]

### 필름 조성물에 특히 유용한 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 성분(들)

[0306]

일부 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체는 필름에 적합한 조성물에 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 특히 유용한 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체는 (ASTM D-792에 따라 측정되었을 때) 밀도가 일반적으로 약 0.89 g/cc 초과, 특히 약 0.89 g/cc 내지 약 0.94 g/cc, 보다 바람직하게는 약 0.91 g/cc 내지 약 0.93 g/cc인 것이다. 이러한 밀도의 혼성중합체를 단독으로 또는 다른 중합체와 혼합하여 사용하여 유리한 특성을 가진 필름에 적합한 조성물을 제조할 수 있다.

[0307]

유사하게, 상기 언급된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체의 분자량은 일반적으로 제공된 필름 용도에 대해 상기 혼성중합체를 선택할 때 고려되어야 한다. 혼성중합체의 분자량은 ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg (o)

전에는 "조건 E"로서 공지되고, 또한  $I_2$ 로서 공지됨)에 따른 용융 지수 측정을 사용하여 편리하게 제시된다. 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 이를 관계가 선형은 아니지만, 분자량이 커질수록 용융 지수는 작아진다. 필름 조성물에 특히 유용할 수 있는 상기 혼성중합체에 대한 용융 지수는 일반적으로 약 0.1 g/10분 내지 약 1.0 g/10분, 바람직하게는 약 0.2 g/10분 내지 약 0.8 g/10분, 특히 약 0.3 g/10분 내지 약 0.6 g/10분이다. 이러한 용융 지수의 혼성중합체를 단독으로 또는 다른 중합체와 혼합하여 사용하여 유리한 특성을 가진 필름에 적합한 조성물을 제조할 수 있다.

[0309] 유리한 혼성중합체의 분자량을 특성화하는 유용한 다른 측정법은 예컨대, 통상적인 예로 ASTM D-1238, 조건 190 °C/10 kg (이전에는 "조건 N"으로서 공지되고, 또한  $I_{10}$ 으로서 공지됨)와 같은 보다 높은 중량에서의 용융 지수 측정을 포함한다. 고 중량 용융 지수 측정 대 저 중량 측정의 비는 용융 유동 비로서 공지되고, 측정된  $I_{10}$  및  $I_2$  용융 지수 값에 있어 용융 유동 비는 편리하게  $I_{10}/I_2$ 로서 표시된다. 본 발명에 특히 유용한 혼성중합체의 경우, 용융 유동 비는 흔히 약 4 이상, 바람직하게는 약 4 내지 약 10, 보다 바람직하게는 약 6 내지 약 8이다. 이러한 용융 유동 비의 혼성중합체를 단독으로 또는 다른 중합체와 혼합하여 사용하여 유리한 특성을 가진 필름에 적합한 조성물을 제조할 수 있다.

#### [0310] 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체 성분(들)을 포함하는 조성물

[0311] 제공된 필름에 대해 선택되는 특정 조성물은 필름의 유형, 층의 개수, 그의 목적하는 용도 및 목적하는 특성에 따라 달라질 것이다. 그러한 특성에는 예를 들어, 가공, 강도, 열 밀봉 또는 접착 특징이 포함된다. 적절한 블렌드를 사용함으로써, 필름의 목적하는 특성의 증진된 성능 또는 개선된 조합이 획득될 수 있다.

[0312] 한 실시양태에서, 1종의 상기 기재된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하는 조성물이 사용될 수 있다. 별법으로, 2종 이상의 상기 기재된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체 (각각은 하나 이상의 상이한 특성을 가짐)를 포함하는 조성물이 사용될 수 있다. 이외의 다른 대안은 1종 이상의 상기 기재된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 1종 이상의 다른 중합체, 예컨대 실질적인 선형 에틸렌 혼성중합체 또는 단독중합체 (SLEP), 고압 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 (EVA), 에틸렌/카르복실산 공중합체 및 이의 이오노머, 폴리부틸렌 (PB), 및  $\alpha$ -올레핀 중합체, 예컨대 고밀도 폴리에틸렌, 중간 밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 혼성중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 및 초저밀도 폴리에틸렌뿐만 아니라 그래프트-개질된 중합체, 및 이들의 조합물 (예를 들어 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,032,463호에 스미스에 의해 개시된 것과 같은 밀도, MWD 및/또는 공단량체 조합을 포함)과 블렌딩하여 포함하는 조성물의 사용을 포함한다. 다층 필름에 있어, 일부 경우, 외부 필름층 (달리 당업계에서 "표면층" 또는 "외면층"이라고 지칭됨) 및/또는 밀봉제 층이 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체, 실질적인 선형 에틸렌 혼성중합체 및/또는 단독중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0313] 바람직한 필름용 조성물은 목적하는 특성에 따라 흔히 달라지지만, 종종 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 50 중량% 이상으로 포함된다. 흔히는, 지글러 촉매, 구속된 기하구조 촉매, 또는 이들의 조합물에 의해 제조된 제2 중합체 또는 중합체 블렌드를 포함하는 것이 바람직하다. 특히 유용한 제2 중합체는 예를 들어 미국 특허 제5,844,045호; 동 제5,847,053호; 및 동 제6,111,023호에 기재된 것과 같은 SLEP, LLDPE, LDPE, 및 이들의 블렌드를 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들어 다우 케미칼 컴파니 및 엑손에 의해 상품명 어피니티 (등록 상표), 엘리테(Elite, 상표명), 다우렉스(Dowlex, 상표명) 및 이그잭트 (상표명) 하에 시판되고 있다.

[0314] 상기 조성물은 임의의 통상적 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 블렌드는 성분들 중 하나 이상의 용접 온도 근처 또는 초과의 온도에서 각각의 성분들을 혼합 또는 혼련함으로써 제조할 수 있다. 대부분의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체 조성물의 경우, 그러한 온도는 130°C 초과, 가장 일반적으로는 145°C 초과, 가장 바람직하게는 150°C 초과일 수 있다. 목적하는 온도에 도달하여 혼합물을 용융 가소화시킬 수 있는 통상의 중합체 혼합 또는 혼련 장치가 사용될 수 있다. 이는 밀, 혼련기, 압출기 (일축 및 이축 둘 다), 밴버리 (Banbury) 혼합기, 캘린더 등을 포함한다. 혼합 순서 및 방법은 최종 조성물에 따라 달라질 수 있다. 밴버리 혼합기, 그 후 밀 혼합기, 그 후 압출기와 같이, 밴버리 배치식 혼합기와 연속식 혼합기의 조합을 사용할 수도 있다.

[0315] 상기 조성물을 형성하는 다른 방법은 본원에 전체가 참고로 도입된 브라이언 더블유. 에스. 콜타머(Brian W. S. Kolthammer) 및 로버트 에스. 카드웰(Robert S. Cardwell)의 명칭으로의 미국 특허 제5,844,045호에 개시된 바와 같은 동일계 중합을 포함한다. 미국 특허 제5,844,045호는 특히, 하나 이상의 반응기내 1종 이상의 균질 촉

매 및 하나 이상의 다른 반응기내 1종 이상의 불균질 촉매를 사용한 에틸렌과  $C_3-C_{20}$   $\alpha$ -올레핀의 혼성중합을 기재한다. 다수의 반응기를 연속식으로 또는 평행하게, 또는 이들의 임의의 조합으로 작업할 수 있으며, 하나 이상의 반응기를 사용해 상기 기재된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 제조한다. 이 방식에서, 블렌드는 구속된 기하구조 촉매, 지글러 촉매, 및 이들의 조합을 포함하는 용액 공정으로 제조될 수 있다. 그러한 블렌드는 예를 들어 (상기 및 2004년 3월 17일에 출원된 PCT/US2005/008917에 기재된 바와 같은) 1종 이상의 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체, 1종 이상의 넓은 분자량 분포의 중합체 (예컨대, 미국 특허 제5,847,053호에 기재된 불균일 분지화된 에틸렌 중합체), 및/또는 1종 이상의 좁은 분자량 분포의 중합체 (예컨대, 미국 특허 제3,645,992호 (엘스톤) 또는 미국 특허 제5,272,236호에 기재된 균일 중합체)를 포함한다.

[0316] 연속의 용액 중합 반응기를 사용한 동일계 중합은 지글러 촉매로 제조된 넓은 분자량 분포의 고분자량 중합체 1종 이상 및 좁은 분자량 분포의 중합체 1종 이상을 포함하는 블렌드를 제조하는 경우에 특히 바람직할 수 있다. 이는 지글러 촉매의 사용이 흔히 균일 촉매보다 높은 온도를 필요로 하는 한편, 고분자량 중합체를 제조하기 위해서는 실질적인 용매를 종종 필요로 하기 때문이다. 따라서, 후속 반응기에서 지글러 촉매와 함께 보다 높은 온도의 사용은 과량의 용매 증발을 촉진시킬 것이다. 또한, 본 발명의 생성물을 제조하기 위한 연속 용액 반응기 사용의 또 다른 이점은, 극고분자량 생성물 (예컨대, 0.05 g/10분 이하의  $I_2$ )이 흔히 물리적으로 단리될 수 없을지라도, 이변적인 반응기 부착물 없이 극고분자량 생성물이 제조되어 최종 생성물에 혼입될 수 있다는 것이다. 따라서, 극고분자량 성분이 혼입된 상기 "블렌드"에 있어서는, 제1 성분이 단리될 수 없기 때문에, 개별의 또는 물리적인 블렌드는 흔히 가능하지조차 않다.

[0317] 다른 중합체와 임의로 블렌딩된 상기 언급된 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하는 일부 조성물은 필름에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체는 단독으로 사용될 수 있거나, 다른 에틸렌/  $\alpha$ -올레핀 멀티블록 혼성중합체와 블렌딩될 수 있거나, 또는 몇몇 다른 중합체와 블렌딩될 수 있지만, 흔히는 전체 조성물이 특정 특성을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 특히 유용한 조성물은 (ASTM D-792에 따라 측정되었을 때) 전체 밀도가 일반적으로 약 0.89 g/cc 초과, 특히 약 0.89 g/cc 내지 약 0.95 g/cc, 보다 바람직하게는 약 0.91 g/cc 내지 약 0.93 g/cc, 훨씬 보다 바람직하게는 약 0.915 g/cc 내지 약 0.927 g/cc인 것이다.

[0318] 유사하게, 전체 조성물의 분자량이 보통 고려되어야 한다. 전체 조성물의 분자량은 ASTM D-1238, 조건 190°C /2.16 kg (이전에는 "조건 E"로서 공지되고, 또한  $I_2$ 로서 공지됨)에 따른 용융 지수 측정을 사용하여 편리하게 제시된다. 용융 지수는 중합체의 분자량에 반비례한다. 따라서, 이들 관계가 선형은 아니지만, 분자량이 커질수록 용융 지수는 작아진다. 필름 조성물에 특히 유용할 수 있는 조성물에 대한 용융 지수는 일반적으로 약 0.1 g/10분 내지 약 1.5 g/10분, 바람직하게는 약 0.2 g/10분 내지 약 1.2 g/10분, 특히 약 0.4 g/10분 내지 약 1.1 g/10분이다.

[0319] 유리한 조성물의 분자량을 특성화하는 유용한 다른 측정법은 예컨대, 통상적인 예로 ASTM D-1238, 조건 190°C /10 kg (이전에는 "조건 N"으로서 공지되고, 또한  $I_{10}$ 으로서 공지됨)와 같은 보다 높은 중량에서의 용융 지수 측정을 포함한다. 고 중량 용융 지수 측정 대 저 중량 측정의 비는 용융 유동 비로서 공지되고, 측정된  $I_{10}$  및  $I_2$  용융 지수 값에 있어 용융 유동 비는 편리하게  $I_{10}/I_2$ 로서 표시된다. 본 발명에 특히 유용한 조성물의 경우, 용융 유동 비는 흔히 약 4 이상, 바람직하게는 약 5 내지 약 11, 보다 바람직하게는 약 6 내지 약 10이다.

[0320] 필름에 특히 바람직한 조성물은 흔히 약 110 내지 약 140°C, 보다 바람직하게는 약 115 내지 약 130°C, 가장 바람직하게는 약 119 내지 약 126°C의 최대 DSC 피크를 나타낸다. 이들 바람직한 조성물은 또한 종종 약 55 내지 약 95°C, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 90°C, 가장 바람직하게는 약 65 내지 약 85°C의 최고 Crystaf 피크를 나타낸다. 또한, 필름용 조성물의 다분산도는 약 1 내지 약 4.5, 보다 바람직하게는 약 1.25 내지 약 4.25, 가장 바람직하게는 약 1.5 내지 약 3.75인 것이 유리하다고 밝혀졌다.

[0321] 본 발명의 조성물로부터 제조된 필름은 흔히 MD (종 방향)에서 약 185 이상, 바람직하게는 약 250 이상, 보다 바람직하게는 약 400 이상, 훨씬 보다 바람직하게는 약 450 g/mil 이상의 평균 엘멘도르프 인열(Elmendorf Tear) (ASTM 1922)을 나타낸다. 본 발명의 조성물로부터 제조된 필름은 또한 흔히 약 40 이상, 바람직하게는 약 150 이상, 보다 바람직하게는 약 200 이상, 보다 바람직하게는 약 250 이상, 보다 바람직하게는 약 300 이상, 보다 바람직하게는 약 400 g/mil 이상의 표준 DART (ASTM D1709) 충격을 나타낸다. 본 발명의 조성물로부터 제조된 필름의 투명도 (ASTM D1746)는 약 5 내지 약 40, 보다 바람직하게는 10 내지 약 30의 범위인 반면,

헤이즈 (ASTM D1003)는 약 5 내지 약 40, 보다 바람직하게는 10 내지 약 35의 범위일 수 있다.

[0322] 본 발명의 조성물은, 생성된 필름이 하나 이상의 목적하는 특성을 가지도록 최적화될 수 있다. 우수한 인성, 예컨대 인열성을 가지는 필름이 필요한 경우, 특히 바람직한 조성물은 TREF를 이용하여 분별시 약 60°C 초과에서 용출되는 중합체 분획물을 포함하고/거나, TREF를 이용하여 분별시 약 30°C 내지 약 55°C, 바람직하게는 약 40°C 내지 약 50°C에서 용출되는 실질적인 중합체 분획물을 포함하지 않는 것으로 밝혀졌다. 임의의 특정 이론에 얹매이지 않으면서, 약 30°C 내지 약 55°C에서 용출되는 중합체 분획물을 기여하지 않으며, 이는 사실상 필름의 매트릭스를 약화시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 상기 언급된 TREF 특성을 가지는 조성물이 본 명세서의 이점을 얻도록 통상적 실험을 사용하여 당업자에 의해 제조 및 선택될 수 있다.

[0323] 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 제조하기 위해 사용되는 사슬 이동체의 양 및 유형에 따라, 본 발명의 조성물은 사용된 사슬 이동체(들)의 잔류물을 추가로 포함할 수 있다. 잔류물은 분석적으로 검출가능한 양의 원래의 사슬 이동체 또는 이의 유도체, 예컨대 아연 또는 알루미늄 화합물을 의미한다.

[0324] 본 발명의 멀티블록 조성물 (블렌드 및 순수 중합체 모두)은 밀도가 약 0.915 내지 약 0.922 g/cc의 범위이고, 상기 기술된 바와 같은 ATREF 기법을 사용하여 30°C 내지 85°C에서 용출되는 CDBI (이 용어는 둘 다 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,844,045호 및 1993년 3월 4일에 공개된 WO 93/04486에서 사용됨)가 약 95% 미만, 혼히는 약 48% 미만, 바람직하게는 약 46% 미만, 보다 바람직하게는 약 45% 미만, 보다 바람직하게는 약 38% 미만, 보다 바람직하게는 약 30% 미만, 보다 바람직하게는 약 25% 미만, 보다 바람직하게는 약 18% 미만, 보다 바람직하게는 약 13% 미만, 보다 바람직하게는 약 8% 미만이되, 약 7% 이상 (30°C 초과에서 용출되는 총 조성물의)인 조성물을 포함한다.

[0325] 본 발명의 조성물 (블렌드 및 순수 중합체 둘 다)은 또한 밀도가 약 0.922 내지 약 0.927 g/cc의 범위이고, 상기 기술된 바와 같은 ATREF 기법을 사용하여 30°C 내지 85°C에서 용출되는 CDBI (이 용어는 둘 다 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,844,045호 및 1993년 3월 4일에 공개된 WO 93/04486에서 사용됨)가 약 95% 미만, 혼히는 약 33% 미만, 바람직하게는 약 28% 미만, 보다 바람직하게는 약 24% 미만, 보다 바람직하게는 약 20% 미만, 보다 바람직하게는 약 14% 미만, 보다 바람직하게는 약 11% 미만, 보다 바람직하게는 약 10% 미만이되, 약 9% 이상 (30°C 초과에서 용출되는 총 조성물의)인 것으로 밝혀졌다.

## 유용한 첨가제

[0327] 산화방지제 [예컨대, 힌더드 페놀 (예컨대 시바 가이기(Ciba Geigy)의 상표명 이르가녹스(Irganox).RTM. 1010 또는 이르가녹스.RTM. 1076), 포스파이트 (예컨대, 시바 가이기의 상표명 이르가포스(Irgafos).RTM. 168)], 점착 첨가제 (예컨대, PIB), PEPQ (상표명) (산도즈 케미칼(Sandoz Chemical)의 상표명, 이의 주요 성분은 비페닐 포스포나이트인 것으로 여겨짐), 안료, 착색제, 충전제 등과 같은 첨가제가 목적하는 특성에 지장을 주지 않는 정도로 혼성중합체 및 공중합체에 또한 포함될 수 있다. 제조된 필름은 비-처리 및 처리된 이산화규소, 활석, 탄산칼슘 및 점토뿐만 아니라 1급 및 2급 지방산 아미드, 실리콘 코팅제 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는, 블록킹 방지 및 마찰 계수 특성을 증진시키기 위한 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 예를 들어 이의 기재내용이 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,486,552호 (니만(Niemann))에 기재된 바와 같은 필름의 대전방지 특성을 증진시키기 위한 다른 첨가제가 또한 첨가될 수 있다. 필름의 대전방지 특성을 증진시키고 전자 감지 제품의 포장에 사용할 수 있게 하기 위해, 이외의 다른 첨가제, 예컨대 4급 암모늄 화합물을 단독으로, 또는 EAA 또는 다른 기능성 중합체와 조합하여 또한 첨가될 수 있다.

## 적합한 필름 구조물

[0329] 본 발명의 조성물로부터 제조된 필름 구조물은 통상적인 단순 베블 또는 캐스트 압출 기법을 사용할 뿐만 아니라 보다 정교한 기법, 예컨대 "텐터 프레이밍(tenter framing)" 또는 "이중 베블" 또는 "트래핑된 베블" 방법을 사용함으로써 제조될 수 있다.

[0330] "신장된" 및 "배향된"은 당업계 및 본원에서 상호교환적으로 사용되지만, 실제로 배향은 예를 들어 튜브에 내부 공기를 밀어넣거나 또는 필름의 가장자리 상에서 텘터 프레임을 당김으로써 필름이 신장된 결과이다.

[0331] 단순 블로운 베블 필름 방법은 예를 들어, 본원에 참고로 도입된 문헌 [The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192]에 기재되어 있다. 이축 배향된 필름의 제조 방법, 예컨대 "이중 베블" 방법은 미국 특허 제3,456,044호 (팔케)에 기재되어 있으며, 이축 신장 또는 배향된 필름을 제조하기 위한 다른 적합한 방법은 각각이 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제4,865,902호 (골리케(Golike) 등), 미국 특허 제4,352,849호 (뮬러

(Mueller)), 미국 특허 제4,820,557호 (워렌(Warren)), 미국 특허 제4,927,708호 (헤란(Herran) 등), 미국 특허 제4,963,419호 (루스티크 등) 및 미국 특허 제4,952,451호 (뮬러)에 기재되어 있다. 필름 구조물은 또한 배향된 폴리프로필렌에 대해 사용되는 것과 같은 텐터 프레임 기법으로 제조할 수 있다.

[0332] 식품 포장 용도용 다른 다층 필름 제조 기법은 본원에 참고로 도입된 문헌 [Packaging Foods With Plastics, by Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pp. 19-27] 및 ["Coextrusion Basics" by Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties pp. 31-80 (published by TAPPI Press (1992))]에 기재되어 있다.

[0333] 단순 베블 방법과 비교하여, 팔케에 의해 미국 특허 제3,456,044호에 개시된 "이중 베블" 또는 "트래핑된 베블" 필름 공정은 종방향 및 횡방향 둘 다에서 필름의 배향을 상당히 증가시킬 수 있다. 증가된 배향은 필름이 후속적으로 가열되는 경우에 보다 높은 자유 수축값을 야기한다. 또한, 팔케는 미국 특허 제3,456,044호에, 루스티그 등은 미국 특허 제5,059,481호 (본원에 참고로 도입됨)에 저밀도 폴리에틸렌 및 초저밀도 폴리에틸렌 물질이 각각, 단순 베블 방법에 의해 제조될 때 불량한 종방향 및 횡방향 수축 특성, 예컨대, 두 방향에서 약 3%의 자유 수축을 나타낸다고 개시하였다. 그러나, 공지된 필름재와 대조적으로, 특히 루스티그 등에 의해 미국 특허 제5,059,481호; 동 제4,976,898호; 및 동 제4,863,769호에 개시된 것, 및 스미스에 의해 미국 특허 제5,032,463호 (모두 본원에 참고로 도입됨)에 개시된 것과 대조적으로, 본 발명의 특수한 혼성중합체 조성물은 종방향 및 횡방향 둘 다에서 상당히 개선된 단순 베블 수축 특성을 보여줄 수 있다. 또한, 특수한 혼성중합체가 높은 블로우-업 비, 예컨대 2.5:1 이상의 단순 베블 방법에 의해, 또는 보다 바람직하게는, 팔케에 의해 미국 특허 제3,456,044호에 및 루스티그 등에 의해 미국 특허 제4,976,898호에 개시된 "이중 베블" 방법에 의해 제조될 수 있는 경우, 양호한 종방향 및 횡방향 수축 특성을 달성할 수 있어 생성된 필름은 수축 랩 포장 목적에 적합할 수 있다. 본원에서 약어로 "BUR"로 쓰인 블로우-업 비는 하기 식으로 계산된다.

[0334] BUR = 베블 직경/다이 직경

[0335] 본 발명의 조성물로부터 제조된 올레핀 포장 및 랩핑 필름은 단일층 또는 다층 필름일 수 있다. 신규 조성물로부터 제조된 필름은 또한 다른 층(들)과 공압출될 수 있거나, 또는 필름은 본원에 참고로 도입된 문헌 [Packaging Foods With Plastics, by Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991)] 또는 ["Coextrusion For Barrier Packaging" by W. J. Schrenk and C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Jun. 15-17 (1981), pp. 211-229]에 기재된 것과 같은 2차 조작으로 또다른 층(들) 상에 라미네이팅될 수 있다. 단일층 필름이 본원에 참고로 도입된 문헌 [K. R. Osborn and W. A. Jenkins in "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992))]에 기재된 바와 같은 관형 필름 (즉, 블로운 필름 기법), 또는 플랫 다이 (즉, 캐스트 필름)를 통해 생성되는 경우, 필름은 다른 포장 물질 층에의 접착 또는 압출 라미네이션의 추가 압출후 단계를 거쳐야만 다층 구조를 형성할 수 있다. 필름이 2개 이상의 층들의 공압출인 경우 (또한 오스본(Osborn) 및 젠킨스(Jenkins)에 의해 기재됨), 필름은 최종 필름의 다른 물리적 요구조건에 따라 포장 물질의 추가의 층에 여전히 라미네이팅될 수 있다. 본원에 참고로 도입된 문헌 ["Laminations Vs. Coextrusion" by D. Dumbleton (Converting Magazine (September 1992))]에서 또한 라미네이션 대 공압출이 논의된다. 단일층 및 공압출된 필름은 또한 다른 압출후 기법, 예컨대 이축 배향 방법을 행할 수 있다.

[0336] 압출 코팅은 본원에 기재된 신규 조성물을 사용하여 다층 필름 구조물을 제조하기 위한 또다른 기법이다. 신규 조성물은 필름 구조물 중 하나 이상의 층을 구성한다. 캐스트 필름과 유사하게, 압출 코팅은 플랫 다이 기법이다. 밀봉제는 단일층 또는 공압출된 압출물 형태로 기재 상에 압출 코팅될 수 있다.

[0337] 일반적으로 다층 필름 구조물의 경우, 본원에 기재된 신규 조성물은 총 다층 필름 구조물의 하나 이상의 층을 구성한다. 다층 구조물의 다른 층들은 차단층 및/또는 접합층 및/또는 구조층을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 다양한 물질이 이러한 층들에 대해 사용될 수 있으며, 이를 중 일부는 상기 필름 구조물에서 하나 이상의 층으로서 사용될 수 있다. 이들 물질 몇몇은 호일, 나일론, 에틸렌/비닐 알코올 (EVOH) 공중합체, 폴리비닐리덴 클로라이드 (PVDC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 배향된 폴리프로필렌 (OPP), 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체, 에틸렌/아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌/메타크릴산 (EMAA) 공중합체, LLDPE, HDPE, LDPE, 나일론, 그래프트 접착 중합체 (예컨대, 말레산 무수물 그래프트된 폴리에틸렌) 및 종이를 포함한다. 일반적으로, 다층 필름 구조물은 2 내지 약 7개 층을 포함한다.

[0338] 필름의 층을 제조하기 위해 사용되는 특정 조성물은, 필름에서 요망되는 특성뿐만 아니라 공정의 고려사항에 따라 달라질 것이다. 이의 다양한 특성에 따라, 단일층이 4개의 다양한 포장 방법 중 어느 하나에 사용될 수 있

으나, 현실적 문제로서, 단일층 필름은 산소 투과가 중요할 수 있는 신장 오버랩 및 표면 포장 방법에서 사용하기에 가장 적합하다. 산소 투과는 적색 육류의 각각의 토막 (즉, 식료품업자/정육점업자가 실제로 개별적 판매를 위해 원래의 육류를 더 작은 토막으로 자른 "저장용으로" 랩핑된 육류)의 신장 랩 포장에 특히 유리하며, 이 때 산소 침투성은 신선한 적색 육류가 목적하는 선홍색으로 "성숙"되게 한다. 적색 육류의 각각의 토막을 포장하는데 유용한 필름은 일반적으로 최소 수축성 및 양호한 신장가능성을 가질 것이다. 필름은 바람직하게는 산소 침투가능하고, 필름을 영구변형시켜 불품없게 만들지 않으면서 소비자가 육류를 검사할 수 있게 하기 위한 양호한 탄성 회복률을 가진다. 적색 육류의 각각의 부분을 포장하는데 사용되는 필름은 또한 열-수축가능한 필름으로서 제조될 수 있지만, 현행 기술로는 수축 특성을 활용하지 못한다. 다른 필름 용도는 예컨대 신장 랩핑하거나 또는 필름으로 제품을 둘러싼 다음 필름을 다시 수축시키는 것과 같은 신장 후더(hoolder) 용도를 포함한다. 이러한 필름은 또한 무거운 짐 선적 차량 용도, 소비 및 산업 제품 라이너, 시트 및 튜브, 지오멤브레인 라이닝, 농업 필름, 그린하우스 필름, 건축 필름에 유용할 수 있다.

[0339] 특히 바람직할 수 있는, 신장 오버랩 방법에 유용한 한 단일층은 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 및 에틸렌/α, β-불포화 카르보닐 공중합체, 예컨대 EVA, EAA, 에틸렌/메타크릴산 (EMAA), 및 이의 알칼리 금속 염 (이오노머), 에스테르 및 다른 유도체의 블렌드이다.

[0340] 공압출 또는 라미네이팅된 다층 필름 구조물 (예컨대, 3 및 5-층 필름 구조물)의 경우, 본원에 기재된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 조성물이 구조물의 코어층, 외부 표면층, 중간층 및/또는 내부 밀봉제 층으로서 사용될 수 있다. 일반적으로 다층 필름 구조물의 경우, 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체는 총 다층 필름 구조물의 10% 이상으로 포함된다. 다층 구조물의 다른 층들은 차단층 및/또는 접합층 및/또는 구조층을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 다양한 물질이 이러한 층들에 대해 사용될 수 있으며, 이들 중 일부는 상기 필름 구조물에서 하나 이상의 층으로서 사용될 수 있다. 이들 물질 몇몇은 호일, 나일론, 에틸렌/비닐 알코올 (EVOH) 공중합체, 폴리비닐리덴 클로라이드 (PVDC), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 배향된 폴리프로필렌 (OPP), 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA) 공중합체, 에틸렌/아크릴산 (EAA) 공중합체, 에틸렌/메타크릴산 (EMAA) 공중합체, ULDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, LMDPE, LDPE, 이오노머, 그래프트-개질된 중합체 (예컨대, 말레산 무수 물 그래프트된 폴리에틸렌) 및 종이를 포함한다. 일반적으로, 다층 필름 구조물은 2 내지 약 7개 층을 포함한다.

[0341] 본원에 개시된 한 실시양태에서, 각각의 외부층이 1층 이상의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하고, 하나 이상의 코어층 또는 숨은층이 고압 분지된 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)인 3개 이상의 층을 포함하는 다층 필름 구조물 (예컨대, "A/B/A" 구조)이다. 이러한 다층 필름 구조물은 흔히 양호한 전체 필름 강도 특성을 유지하면서 매우 양호한 광학 특성을 가질 수 있다. 일반적으로, 필름 구조물 층들의 비율은 전체 구조 중 이의 백분율로 환산하였을 때 코어층이 필름 구조물의 대부분을 차지한다. 코어층은 총 필름 구조물의 약 33% 이상이어야 한다 (즉, 3개의 층의 필름 구조물에서, 각각의 "A" 외부층은 총 필름 구조물의 33 중량%를 차지하고, LDPE 코어층 ("B" 층)은 총 필름 구조물의 33 중량%를 차지함). 3층 필름 구조물에서, 바람직하게는, LDPE 코어층은 총 필름 구조물의 약 70% 이상을 차지한다. 추가의 숨은층은 또한 광학 특성의 실질적인 손상 없이 필름 구조물에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 아크릴산 공중합체 또는 그래프트-개질된 무수 폴리에틸렌을 포함하는 접합층 또는 중간층이 사용될 수 있거나, 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 클로라이드 공중합체 또는 에틸렌 비닐 알코올 공중합체를 포함하는 차단층이 사용될 수 있다. 보다 바람직한 3층 필름 구조물에서, 1층 이상의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체의 각각의 "A" 외부층은 총 필름 구조물의 15 중량%를 차지하고, LDPE의 "B" 코어층은 총 필름 구조물의 70 중량%를 차지한다. 다층 필름 구조물은 (임의의 순서로) 배향되고/거나 조사되어, 제어된 선형 인열능을 갖는 다층 수축 필름 구조물 또는 표면 포장재를 제공할 수 있다. 개선된 광학 투명도를 갖는 본원에 개시된 다층 필름 구조물에 있어, LDPE는 일반적으로 약 0.915 g/cc 내지 약 0.935 g/cc의 밀도, 약 0.1 g/10분 내지 약 10 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ ), 및 약 1 g 이상의 용융 인장을 가진다. 개선된 광학 투명도를 위해, 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체는 일반적으로 약 0.85 g/cc 내지 약 0.96 g/cc, 바람직하게는 약 0.9 g/cc 내지 약 0.92 g/cc의 밀도; 약 0.2 g/10분 내지 약 10 g/10분, 바람직하게는 약 0.5 g/10분 내지 약 2 g/10분의 용융 지수 ( $I_2$ ); 약 3을 넘지 않는 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ ); 및 DSC를 사용하여 측정시에 실질적으로 단일 용융 피크를 가진다.

[0342] 다층 필름 구조물은 또한 필름에 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 단독으로, 또는 예를 들어 에틸렌/비닐 아세테이트 (EVA) 및/또는 에틸렌/아크릴산 (EAA)과 같은 다른 산소 침투가능한 필름층과 조합하여 사용함으로써 산소 침투가능할 수 있다. 특히, 예를 들어, PVC를 대체할 수 있고, 다양한 신선한 식품, 예컨대 소매용-

절편 적색 육류, 생선, 가금류, 채소, 과일, 치즈, 및 소매 진열을 위한 다른 식료품, 및 주위 산소에의 접근에 유리하거나 또는 적절하게 숨을 쉬어야만 하는 것을 신장 오버랩핑하기에 충분히 적합할 수 있는 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체/EAA/에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 및 LLDPE/에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체/LLDPE 필름 구조물이 흥미롭다. 이러한 필름은 바람직하게는 양호한 산소 침투가능성, 신장가능성, 탄성 회복률 및 열 밀봉 특성을 가진 비수축 필름 (예컨대, 이중 베블 방법으로 유도된 이축 배향 없음)으로서 제조되며, 스톡 롤(stock roll)과 같은 임의의 통상적 형태로 도매업자 및 소매업자가 입수가능하게 제조될 수 있을 뿐만 아니라 통상적인 포장 장치에 사용될 수 있다.

[0343] 다른 면에서, 다층 필름 구조물은 산소 차단 필름 (예컨대, 다우 케미칼 컴파니에 의해 제조된 폴리비닐리텐 클로라이드 중합체로부터 제조된 필름인 사란(SARAN, 상표명), 또는 쿠라레이 리미티드(Kuraray Ltd.)에 전체 소유된 부회사인 쿠라레이 오브 아메리카, 인크.(Kuraray of America, Inc.)에서 분할된 에발 컴파니 오브 아메리카(Eval Company of America)에 의해 제조된 에틸렌/비닐 알코올 공중합체인 에발(EVAL, 상표명) 수지)을 포함할 수 있다. 산소 차단 특성은 육류의 주요 토막 (즉, 특정 소비자 소비용 추가 커팅을 위해 특정 상점에 수송되는 육류의 큰 토막) 포장과 같은 필름 용도에 중요하다. 데이비스(Davis) 등에 의해 미국 특허 제4,886,690호에 기재된 바와 같이, 산소 차단층은 또한 "박리가능한" 것으로서 고안되어 포장된 주요 토막이 정육점업자/식료품업자에게 도착하고나서 제거될 수 있도록 하며, 박리가능한 구조물 또는 디자인은 개별적 부분의 "케이스-레디(case-ready)" 진공 표면 포장재에 특히 유용하고, 선홍색으로 성숙시키기 위한 산소 침투가능한 포장재로의 재포장에 대한 필요성을 제거한다.

[0344] 본원에 기재된 혼성중합체 둘 다로 제조된 필름 구조물은 또한 포장되어질 생산품의 형상 및 윤곽에 대해 예를 들어 압출 열성형과 같은 임의의 공지된 방법으로 예비성형될 수 있다. 예비성형된 필름 구조물을 사용하는 이점은 증가된 연신능, 제공된 연신 조건에 대한 감소된 필름 두께, 감소된 점점 뜨거워지는 시간 및 사이클 시간 등과 같은 제공된 특정한 포장 조작을 보충하거나 또는 피할 수 있게 할 것이다.

[0345] 단일층 또는 다층 필름 구조물의 두께는 달라질 수 있다. 그러나, 본원에 기재된 단일층 및 다층 필름 구조물 둘 다에 대해, 두께는 전형적으로 약 0.1 mil (2.5 마이크로미터) 내지 약 50 mil (1270 마이크로미터), 바람직하게는 약 0.4 mil (10 마이크로미터) 내지 약 15 mil (381 마이크로미터), 특히 약 0.6 mil (15 마이크로미터) 내지 약 4 mil (102 마이크로미터)이다.

[0346] 본원에 기재된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 둘 다로부터 제조된 필름 구조물은 비교용 통상적인 지글러 중합된 선형 에틸렌/α-올레핀 중합체와 비교하여 놀랍게도 보다 효율적인 조사 가교를 보여준다. 본 발명의 일면에 따라, 상기 독특한 중합체의 효율적인 조사를 이용함으로써 차별적으로 또는 선택적으로 가교된 필름 층을 가진 필름 구조물의 제조가 가능하게 된다. 이러한 발견을 추가로 이용하기 위해, 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체를 포함하는 특정 필름층 물질이 위렌에 의해 미국 특허 제4,957,790호에 기재된 트리알릴 시아누레이트와 같은 프로-래드제(pro-rad agent), 및/또는 에버트(Evert) 등에 의해 미국 특허 제5,055,328호에 기재된 부틸화 히드록시톨루엔과 같은 산화방지 가교 억제제와 배합될 수 있다.

[0347] 조사 가교는 또한 필름 구조물에 대한 수축 온도 범위 및 열 밀봉 범위를 증가시키는데 유용하다. 예를 들어, 본원에 참고로 도입된 미국 특허 제5,089,321호는 양호한 조사 가교 성능을 갖는, 하나 이상의 열 밀봉가능한 외부층 및 하나 이상의 코어층을 포함하는 다층 필름 구조물을 개시한다. 조사 가교 기법 중에서, 전자빔 공급 원에 의한 베타선 조사, 및 코발트 60과 같은 방사성 원소에 의한 감마선 조사가 가교 필름재의 가장 통상적인 방법이다.

[0348] 조사 가교 방법에서, 열가소성 필름을 블로운 필름 공정에 의해 제조한 다음, 20 Mrad 이하의 조사 선량의 조사원 (베타 또는 감마)에 노출시켜 중합 필름을 가교시킨다. 그러나, 조사 가교는 배향된 필름이 예컨대 수축 및 표면 포장에 필요하다면 언제든지 최종 필름 배향 전후에 유도될 수 있고, 바람직하게는, 조사 가교는 최종 배향 전에 유도된다. 펠렛 또는 필름 조사가 최종 필름 배향 전에 일어나는 공정에 의해 열-수축가능 및 표면 포장 필름이 제조되는 경우, 필름은 항상 보다 높은 수축 인장을 나타내고, 보다 높은 포장재 뒤틀림 및 보드 컬을 야기하기 쉬울 것이며, 반대로, 배향이 조사 전에 일어나는 경우, 생성된 필름은 보다 낮은 수축 인장을 나타낼 것이다. 수축 인장과 달리, 본 발명의 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체의 자유 수축 특성은 조사가 최종 필름 배향 전에 일어나든지 후에 일어나든지에 본질적으로 영향을 받지 않는 것으로 여겨진다.

[0349] 본원에 기재된 필름 구조물을 처리하는데 유용한 조사 기법은 당업자에 공지된 기법을 포함한다. 바람직하게는, 조사는 약 0.5 메가래드 (Mrad) 내지 약 20 Mrad 선량으로 전자빔 (베타) 조사 장치를 사용함으로써 달성된다. 본원에 기재된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체로부터 제조된 수축 필름 구조물은 또한

조사 처리의 결과로서 발생하는 사슬 절단의 보다 낮은 정도 때문에 개선된 물리적 특성을 나타내는 것으로 예상된다.

[0350] 본 발명의 혼성중합체, 블렌드 및 필름, 및 이의 제조 방법은 하기 실시예에 보다 완전히 기재된다. 일반적으로, 신규 제조된 에틸렌/α-올레핀 멀티블록 혼성중합체 조성물로부터 제조된 필름은 종종 양호한 충격 및 인장 특성, 특히 양호한 인장, 수율 및 인성의 조합 (예컨대, 인성 및 dart 충격)을 나타낸다. 추가로, 필름은 종종 dart 충격, MD 인장, CD 인장, MD 인성, CD 인성, MD ppt 인열, CD ppt 인열, CD 엘멘도르프 인열 B, 천공 및 상당히 낮은 블록과 같은 다수의 주요 특성에서 다른 수지로부터 제조된 필름과 유사하거나 또는 이보다 개선된 특성을 나타낸다.

### 본 발명의 실시예

[0352] 하기 실시예는 필름을 제조하는데 사용되는 조성물의 파라미터를 변경함으로써 획득가능한 특성의 범위를 입증한다. 하기 기재된 실시예에 사용된 시험 방법은 다음과 같다:

[0353] 밀도 -- ASTM D-792

[0354] 분자량 -- ASTM D-1238, 조건 190°C/2.16 kg (이전에는 "조건 E"로서 공지되고, 또한 I<sub>2</sub>로서 공지됨)

[0355] ASTM D-1238, 조건 190°C/10 kg (이전에는 "조건 N"으로서 공지되고, 또한 I<sub>10</sub>으로서 공지됨)

[0356] 표 A는 본 발명의 다양한 실시예 및 비교예의 조성물의 특성 데이터를 기재한다. 일반적으로, 조성물은 "제1 %"로 제시되는 제1 혼성중합체를 100% 이하로 함유하고, "제2 %"로 제시되는 제2 중합체를 63% 이하로 함유한다. I<sub>2</sub> (g/10분), I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> 및 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)를 적용가능한 경우, 전체 조성물, 제1 혼성중합체 및 제2 중합체에 대해 구하여 제공되었다. 조성물은 용액 중합을 사용하여 제조하였다. 각각의 반응기에서 사용되는 촉매를 기재하였다.

**표 A**

실시예 조성물의 특성 데이터

실시예	전체 I <sub>2</sub>	전체 I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	전체 밀도	제1 촉매	제1 I <sub>1</sub>	제1 I <sub>10</sub> /I <sub>1</sub>	제1 밀도	제1 전체 촉매		제2 I <sub>1</sub>	제2 I <sub>10</sub> /I <sub>1</sub>	제2 밀도	제2 전체 촉매		제2 %	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> -T <sub>c</sub>	Mw/Mn	
								제1 %	제1 %				제2 I <sub>1</sub>	제2 I <sub>10</sub> /I <sub>1</sub>	제2 밀도	제2 %	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)		
1	1.03	7.50	0.915	OB <sup>C*</sup>	0.3	0.894	39.0%	ZN	2.29	0.927	61.0%	122.4	80.0	42.4	3.0					
2	0.92	7.90	0.915	OB <sup>C*</sup>	0.3	0.894	39.0%	ZN	2.29	0.927	61.0%	122.3	81.3	41.0	3.8					
3	0.90	8.04	0.916	OB <sup>C*</sup>	0.3	0.894	39.0%	ZN	2.29	0.927	61.0%	122.3	81.2	41.1	3.5					
4	0.79	7.48	0.919	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	37.0%	ZN	1.28	7.87	0.929	63.0%	121.5	79.5	42.0	3.4			
5	0.84	7.42	0.919	OB <sup>C*</sup>	0.48	6.69	0.902	37.0%	ZN	1.28	7.87	0.929	63.0%	120.6	79.4	41.2	3.1			
6	0.76	7.30	0.927	OB <sup>C*</sup>	0.50	6.72	0.912	47.0%	ZN	1.24	7.93	0.940	53.0%	123.9	81.0	42.9	2.9			
7	0.78	7.34	0.926	OB <sup>C*</sup>	0.48	7.13	0.910	47.0%	ZN	1.24	7.93	0.940	53.0%	123.9	80.3	43.6	3.0			
8	0.50	6.83	0.920	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	39.1%	OB <sup>C*</sup>	0.54	6.81	0.929	60.9%	123.6	80.0	43.6	2.0			
9	0.54	6.78	0.929	OB <sup>C*</sup>	0.54	6.78	0.929	100.0%	무					124.6	80.6	44.0	1.9			
10	0.43	6.67	0.902	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	100.0%	무					119.9	67.1	52.8	2.0			
11	0.50	6.74	0.912	OB <sup>C*</sup>	0.50	6.74	0.912	100.0%	무					120.6	72.2	48.4	1.9			
12	0.70	6.84	0.920	OB <sup>C*</sup>	0.48	6.69	0.902	60.0%	ZN	1.35	7.12	0.949	40.0%	125.4	82.0	43.4	2.5			
13	0.75	7.00	0.926	OB <sup>C*</sup>	0.48	7.13	0.910	57.0%	ZN	1.35	7.12	0.949	43.0%	126.4	83.3	43.1	2.7			
14	0.76	7.30	0.918	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	44.7%	ZN	1.28	7.87	0.929	55.3%	121.4	78.6	42.8	2.8			
15	0.59	6.88	0.918	OB <sup>C*</sup>	0.59	6.88	0.918	100.0%	무					120.3	69.0	51.3	1.9			
16	0.48	6.97	0.921	OB <sup>C*</sup>	0.48	6.97	0.921	100.0%	무					122.1	75.1	47.0	2.1			
17	0.60	6.94	0.919	OB <sup>C*</sup>	0.60	6.94	0.919	100.0%	무					120.3	72.8	47.5	2.1			
18	0.58	6.77	0.921	OB <sup>C*</sup>	0.58	6.77	0.921	100.0%	무					121.9	76.4	45.5	1.9			
19	0.53	6.95	0.921	OB <sup>C*</sup>	0.53	6.95	0.921	100.0%	무					122.9	77.9	45.0	2.1			
20	0.58	7.21	0.930	OB <sup>C*</sup>	0.58	7.21	0.930	100.0%	무					123.7	79.5	44.2	2.1			
21	0.53	6.37	0.931	OB <sup>C*</sup>	0.53	6.37	0.931	100.0%	무					125.7	80.7	45.0	2.1			
22	0.68	6.94	0.921	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	60.0%	ZN	1.35	7.12	0.949	40.0%	125.5	81.3	44.2	2.6			
23	0.76	6.93	0.927	OB <sup>C*</sup>	0.43	6.67	0.902	48.0%	ZN	1.35	7.12	0.949	52.0%	128.4	82.5	45.9	2.6			

OB<sup>C\*</sup> = [N-(2,6-디(1-에틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(α-나프탈렌-2-디일(6-페리딘-2-디일)에탄]하프늄 디에틸 및 비스-(1-(2-메틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(t-부틸)페닐)아미노)지르코늄 디에틸의 혼합물

ZN = 키글리-나트

실시예 1-3은 미국 특허 제5,844,045호에 기재된 것과 유사한 기법에 따라 동일계에서 제조되고, 실시예 4-23은 동상적 용융 블렌딩 기법을 사용하여 제조된 물리적 블렌드임.

[0357]

## 필름 성능

실시 예	평균 엘렌도르프				투명도, % ASTM D1746	해이즈, % ASTM D1003	평균 45도 광택, % ASTM D2457
	두께 mil. ASTM D374	표준 Dart (g/mil) ASTM D1709	인인, g/mil. ASTM 1922	엘렌도르프 인인, g/mil, CD, ASTM 1922			
1	1.15	353	413	763		5.7	76.6
2	1.16	417	335	775		5.5	77.1
3	1.17	358	271	724		5.3	77.1
4	1.57	209	417	606	15.4	30.5	33.9
5	1.63	182	260	540	9.6	28.8	26.4
6	1.66	42	321	616	13.7	35.2	26.8
7	1.63	123	334	569	9.1	34.3	24.5
8	1.44	176	376	645	10.3	12.0	65.5
9	1.69	93	290	633	25.6	13.3	59.7
10	2.21	482	341	492	6.9	8.9	51.2
11	1.77	372	358	566	3.6	11.0	65.6
12	1.75	193	469	775	18.8	17.6	43.0
13	2.09	95	421	838	29.0	17.1	26.6
14	1.86	207	355	559	19.4	11.9	54.7
15	1.9	235	305	599	15.0	12.4	57.4
16	1.63	255	311	712	14.2	18.9	49.5
17	1.73	182	350	459	15.5	20.1	41.9
18	1.79	221	448	682	9.1	15.4	55.4
19	1.94	189	467	774	12.6	16.4	59.8
20	2.02	88	282	626	36.7	8.5	52.2
21	1.96	47	187	494	23.7	8.4	68.2
22	1.95	181	527	910	10.7	46.5	23.9
23	1.87	103	418	879	14.5	49.7	20.0

[0358]

## 상기 열거된 실시예에 사용된 OBC 성분에 대한 공정 조건

실시 예	축매 A1 <sup>1</sup>		축매 A1 <sup>2</sup>		축매 B2 <sup>1</sup>		DEZ <sup>3</sup>		보조 축매 <sup>4</sup>		보조 축매 <sup>5</sup>		증합체 <sup>6</sup>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/시간	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> kg/시간	용매 kg/시간	H <sub>2</sub> sccm <sup>7</sup>	T °C	ppm	유동 kg/시간	B2 <sup>1</sup> ppm	유동 kg/시간	농도 %	유동 kg/시간	농도 ppm	유동 kg/시간	농도 ppm	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  / [DEZ]	속도 <sup>8</sup> kg/시간	전환율 <sup>9</sup> %	고체 %
4.8.10.14.22.23	2.58	2.30	21	2	125	115.9	0.24	59.2	0.13	0.5	0.22	1665.6	0.14	855	3	90	12.5	84.5
5.12	2.62	1.52	22	8	125	115.9	0.27	59.2	0.09	0.5	0.21	1665.6	0.14	847	3	90	12.0	83.5
6.11	2.75	1.65	23	2	125	115.9	0.25	59.2	0.21	0.5	0.27	1665.6	0.16	803	3	90	11.5	73.5
7.13	2.75	1.26	23	3.5	125	115.9	0.20	59.2	0.12	0.5	0.16	1665.6	0.16	803	3	90	11.5	98.7
8.9	1.85	0.43	16	11	135	95.2	0.07	41.8	0.14	0.4	0.15	1215.5	0.11	347	1.7	91	9.6	131.6
18	2.91	1.16	25	2	130	115.9	0.17	59.2	0.22	0.5	0.24	1665.6	0.19	734	3	90	10.7	93.7
19	2.91	1.16	25	15	130	115.9	0.13	59.2	0.17	0.5	0.19	1665.6	0.09	1469	3	90	10.7	118.8
15	2.91	0.87	25	4.5	130	115.9	0.17	59.2	0.14	0.5	0.19	1665.6	0.19	734	3	90	10.7	106.1
16	3.92	1.40	32	2	130	115.9	0.22	59.2	0.33	0.5	0.33	1665.6	0.23	779	4	90	11.3	90.1
17	3.92	1.11	32	10	130	115.9	0.26	59.2	0.15	0.5	0.24	1665.6	0.24	779	4	90	11.1	104.1
20	3.09	0.49	23	2	135	115.9	0.21	59.2	0.21	0.5	0.25	1665.6	0.17	833	3	90	11.8	81.6
21	3.09	1.18	25	2	135	115.9	0.10	59.2	0.37	0.5	0.28	1665.6	0.15	962	3	90	10.7	89.4

[0359]

## 반응기 1 (OBC 성분)

실시 예	축매 A1 <sup>1</sup>		축매 A1 <sup>2</sup>		축매 B2 <sup>1</sup>		DEZ <sup>3</sup>		보조 축매 <sup>4</sup>		보조 축매 <sup>5</sup>		증합체 <sup>6</sup>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>				
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/시간	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> kg/시간	용매 kg/시간	H <sub>2</sub> sccm <sup>7</sup>	T °C	ppm	유동 kg/시간	B2 <sup>1</sup> ppm	유동 kg/시간	농도 %	유동 kg/시간	농도 ppm	유동 kg/시간	농도 ppm	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  / [DEZ]	속도 <sup>8</sup> kg/시간	전환율 <sup>9</sup> %	고체 %	효율 <sup>10</sup>
1	12.7	4.8	90.7	151.4	129.4	384.0	0.23	99.98	0.13	1.50	0.14	4249.9	0.15	371.1	0.11	138.6	15.81	88.0	155.5
2	12.7	4.8	90.7	317.7	129.2	384.0	0.22	99.98	0.12	1.50	0.05	4249.9	0.07	371.1	0.04	49.4	15.59	88.0	12.9160.0
3	12.7	4.8	90.7	417.1	129.2	384.0	0.22	99.98	0.11	1.50	0.02	4249.9	0.06	371.1	0.03	24.3	15.44	88.0	12.7163.1

<sup>1</sup> 표준 cm<sup>3</sup>/분<sup>2</sup> [N-(2,6-디(1-에틸에틸)페닐)아미도](2-이소프로필페닐)(a-나프탈렌-2-디일-(6-페리딘-2-디일)에반) 1-하프늄 디에틸<sup>3</sup> 비스(-(1-(2-에틸시클로헥실)에틸)(2-옥소일-3,5-디(1-부틸)페닐)이미노) 지르코늄 디에틸<sup>4</sup> 질량 평형에 의해 계산된 최종 생성물 중의 ppm<sup>5</sup> 증합체 생성 속도<sup>6</sup> 반응기에서의 에틸렌 전환율 (증량 %)<sup>7</sup> 효율, kg 증합체/g M (여기서, g M = g Hf + g Z)

[0360]

## 반응기 2 (ZN 성분)

실시 예	축매		축매 보조		축매 보조		축매		증합체		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/시간	C <sub>3</sub> H <sub>16</sub> kg/시간	용매 kg/시간	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	농도 ppm	유동 kg/시간	B2 <sup>2</sup> ppm	유동 kg/시간	농도 %	유동 kg/시간	농도 ppm	전환율 %	고체 %
1	23.6	0.02	33.1	294.3	187.4	273.8	0.23	5093.6	0.22	24.73	87.9	21.4	325.7	
2	23.6	0.03	33.1	328.8	187.4	273.8	0.12	5093.6	0.21	24.39	88.2	21.5	629.7	
3	23.6	0.02	33.1	347.2	187.1	273.8	0.09	5093.6	0.20	24.15	87.6	21.5	843.2	

[0361]

[0362]

3개의 데이비스-스탠다드(Davis-Standard) 모델 DS075HM인 24:1의 L/D 비를 갖는 0.75 인치 직경의 압출기가 장착되고 0.033 인치의 다이 캡을 갖는 2 인치 직경의 블로운 필름 다이를 공급하는 미니블로운 압출 라인이 실시예 4-23에 대한 필름을 제조하기 위해 사용되었다. 라인은 350°F에서 7 lb/시간을 생성하는 능력을 갖는다. 압출기 "A"는 내부 버블충을 공급하고 0.0224 lb/시간/rpm의 효율을 가지고, 압출기 "B"는 코어충을 공급하고 0.0272 lb/시간/rpm의 효율을 가지고, 압출기 "C"는 외부 버블충을 공급하고 0.020 lb/시간/rpm의 효율을 갖는다.

다.

실시예 4-23에 대한 압출기 프로파일

배출 속도 (lb/hr)	2.8-3.3
용융 온도 (°F)	390-
다이 캡 (mil)	413
블로우 업 비, BUR	33
프로스트 선 높이 (in)	1.6
편중 (in)	3
	5

[0363]

보다 큰 필름 라인을, 실시예 1-3에 대한 필름을 제조하기 위해 사용했다. 압출기 프로파일은 하기에 첨부된다:

배출 속도 (lb/hr)	188.4
용융 온도 (°F)	457
다이 캡 (mil)	110
블로우 업 비, BUR	2.2
프로스트 선 높이 (in)	28
편중 (in)	20.8

[0365]

본 발명을 제한된 수의 실시양태에 대해 기재하였으나, 일 실시양태의 특정한 특징을 본 발명의 다른 실시양태에 또한 적용시켜서는 안된다. 본 발명의 모든 면의 대표가 되는 단일 실시양태는 없다. 일부 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에서 언급되지 않은 많은 화합물 또는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 조성물 또는 방법은 본원에 열거되지 않은 임의의 화합물 또는 단계를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는다. 기재된 실시양태로부터의 변화 및 변형이 존재한다. 끝으로, 본원에 개시된 임의의 수치는, 그 수치를 기재하는 데 있어 용어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지 여부에 상관없이 근사치를 의미하는 것으로 의도되어야 한다. 첨부된 청구의 범위는 본 발명의 범위 내에 포함되는 모든 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

### 도면의 간단한 설명

[0025]

도 1은, 통상의 랜덤 공중합체 (원으로 나타냄) 및 지글러-나타 공중합체 (삼각형으로 나타냄)와 비교된 본 발명의 중합체 (다이아몬드로 나타냄)의 융점/밀도 관계를 나타낸다.

[0026]

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

[0027]

도 3은, 본 발명의 혼성중합체 (사각형 및 원으로 나타냄) 및 통상의 공중합체 (다양한 다우 어피니티(Dow AFFINITY, 등록상표) 중합체)이며, 삼각형으로 나타냄)로부터 제조된 비배향 필름에 대한 탄성 회복률에 대한 밀도의 효과를 나타낸다. 사각형은 본 발명의 에틸렌/부텐 공중합체를 나타내며, 원은 본 발명의 에틸렌/옥텐 공중합체를 나타낸다.

[0028]

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

[0029]

도 5는, 실시예 5 (곡선 1)의 중합체 분획률 및 비교 E (곡선 2)의 중합체 분획률의 TREF 용출 온도에 대한 TREF 분별된 에틸렌/1-옥텐 공중합체 분획률의 옥텐 함량의 플롯이다. 사각형은 실시예 F<sup>\*</sup>을, 삼각형은 실시예 5를 나타낸다.

[0030]

도 6은, 비교에 에틸렌/1-옥텐 공중합체 (곡선 2) 및 프로필렌/에틸렌 공중합체 (곡선 3) 및 상이한 양의 사슬 이동제(chain shuttling agent)를 사용하여 제조된 본 발명의 2종의 에틸렌/1-옥텐 블록 공중합체 (곡선 1)에 대한 온도의 함수로서의 로그 저장 모듈러스의 그래프이다.

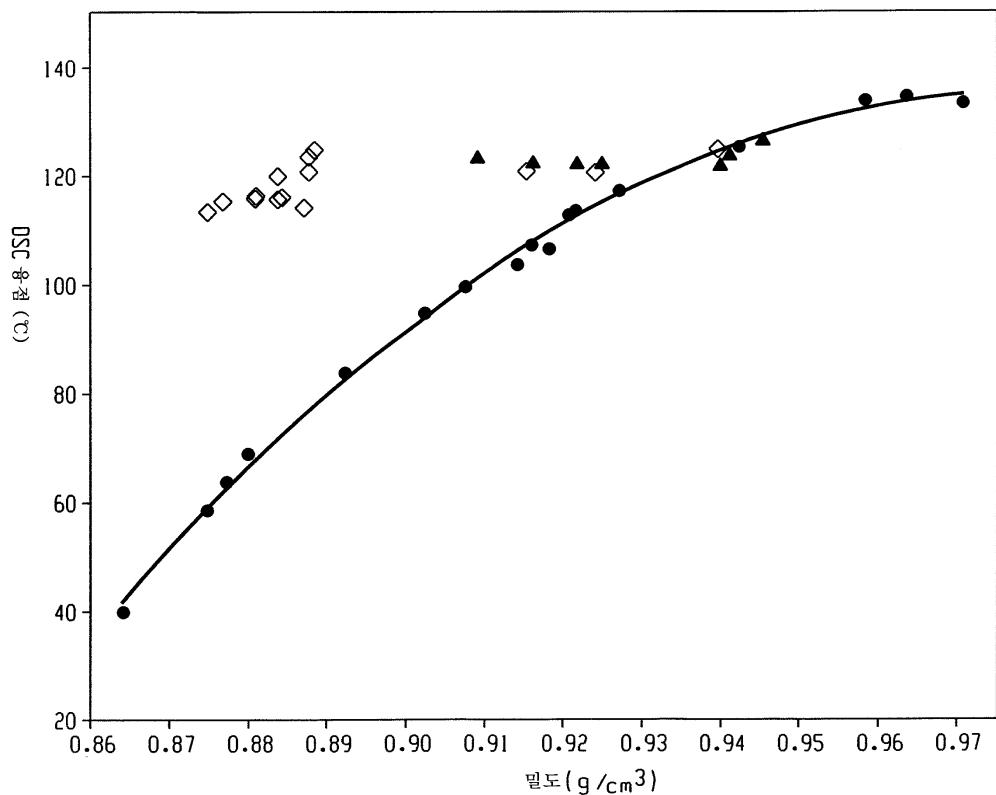
[0031]

도 7은, 일부 공지된 중합체와 비교된 본 발명의 일부 중합체 (다이아몬드로 나타냄)에 대한, 굴곡 모듈러스에 대한 TMA (1 mm)의 플롯을 나타낸다. 삼각형은 다양한 다우 버시파이(Dow VERSIFY, 등록상표) 중합체를, 원은

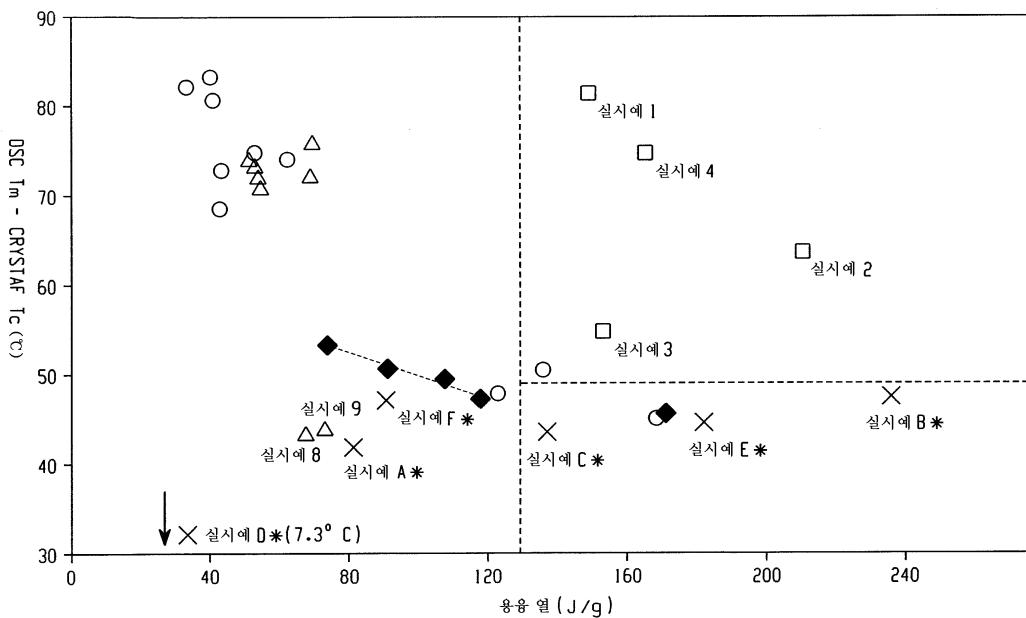
다양한 랜덤 에틸렌/스티렌 공중합체를, 사각형은 다양한 다우 어피니티 (등록상표) 중합체를 나타낸다.

## 도면

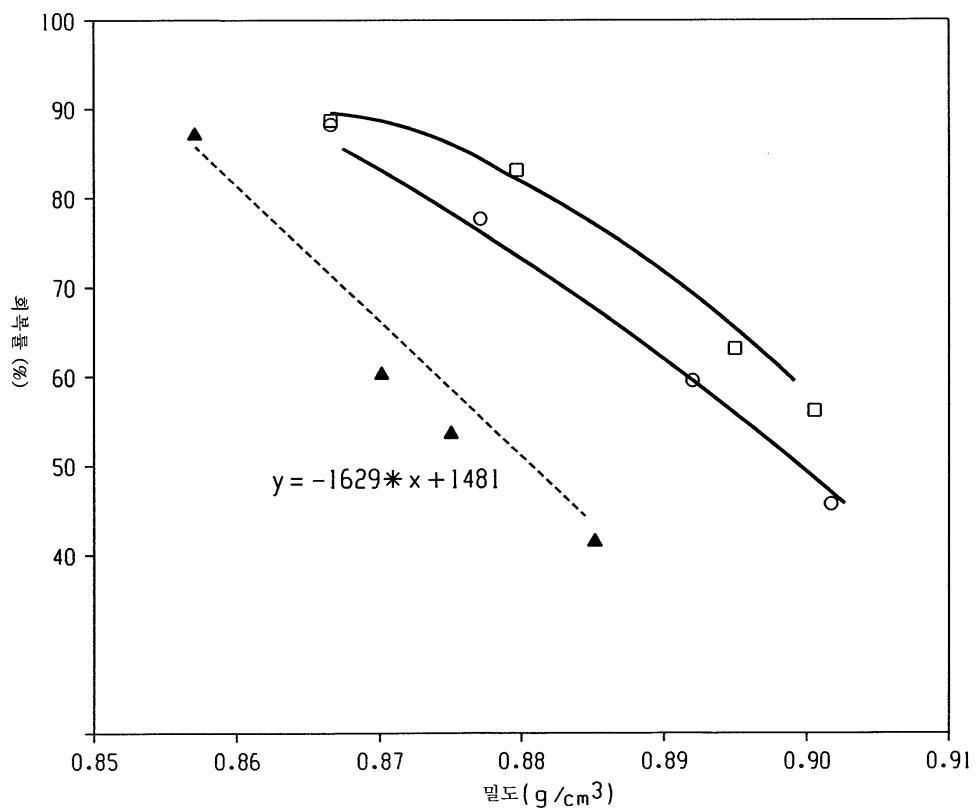
### 도면1



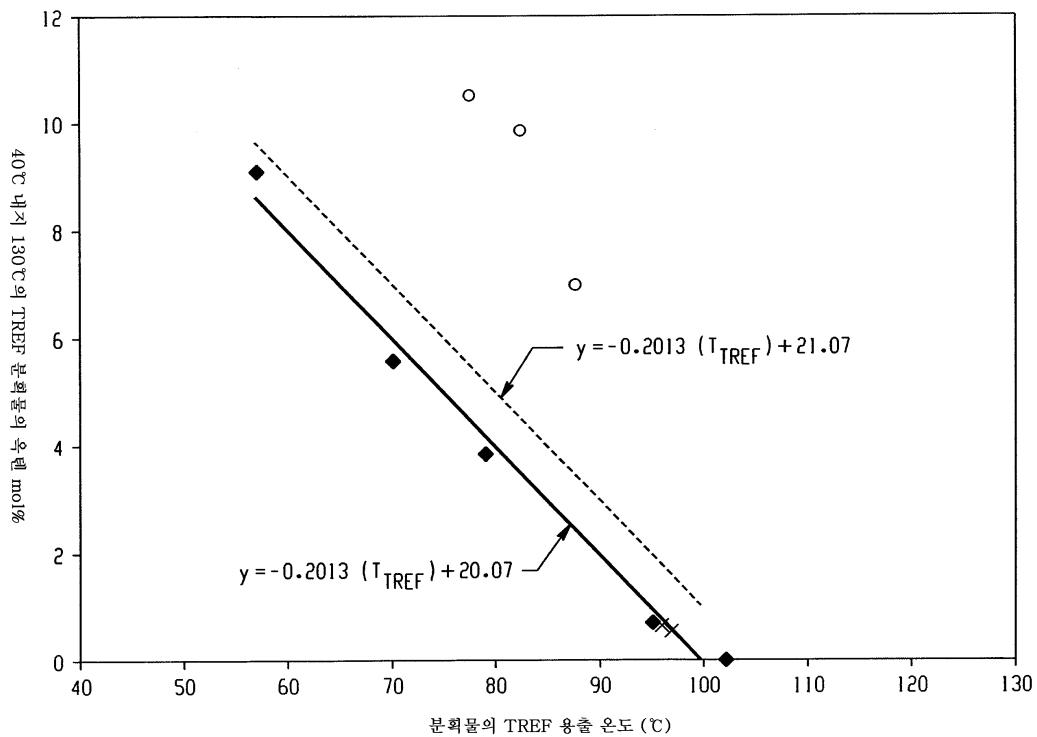
## 도면2



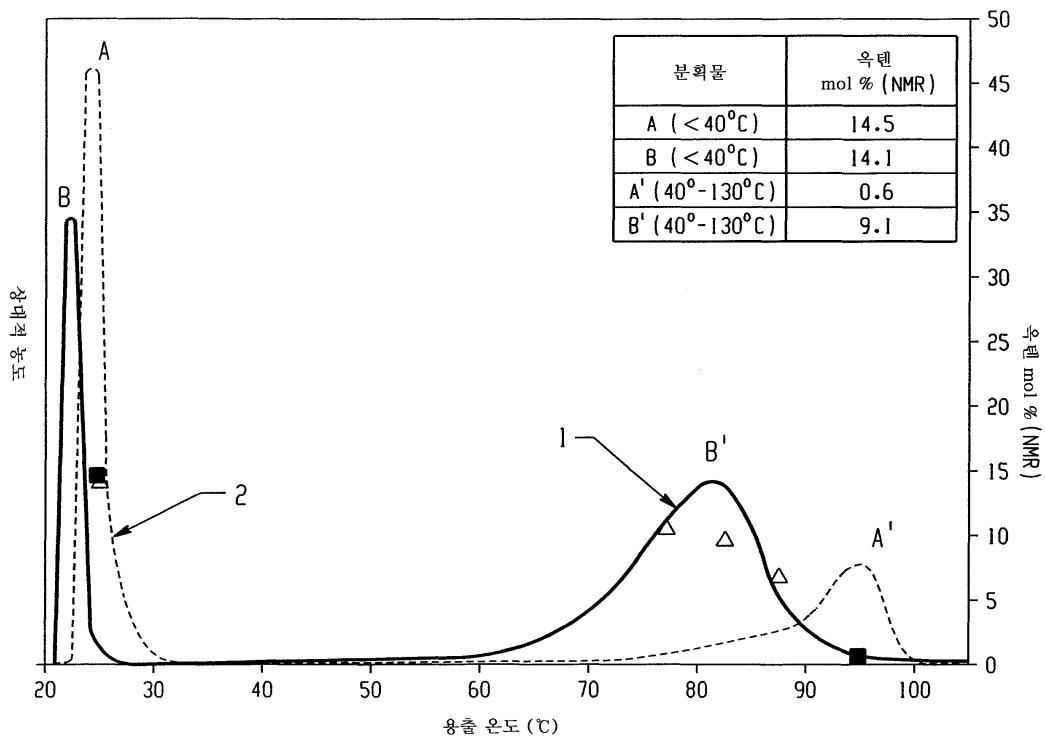
## 도면3



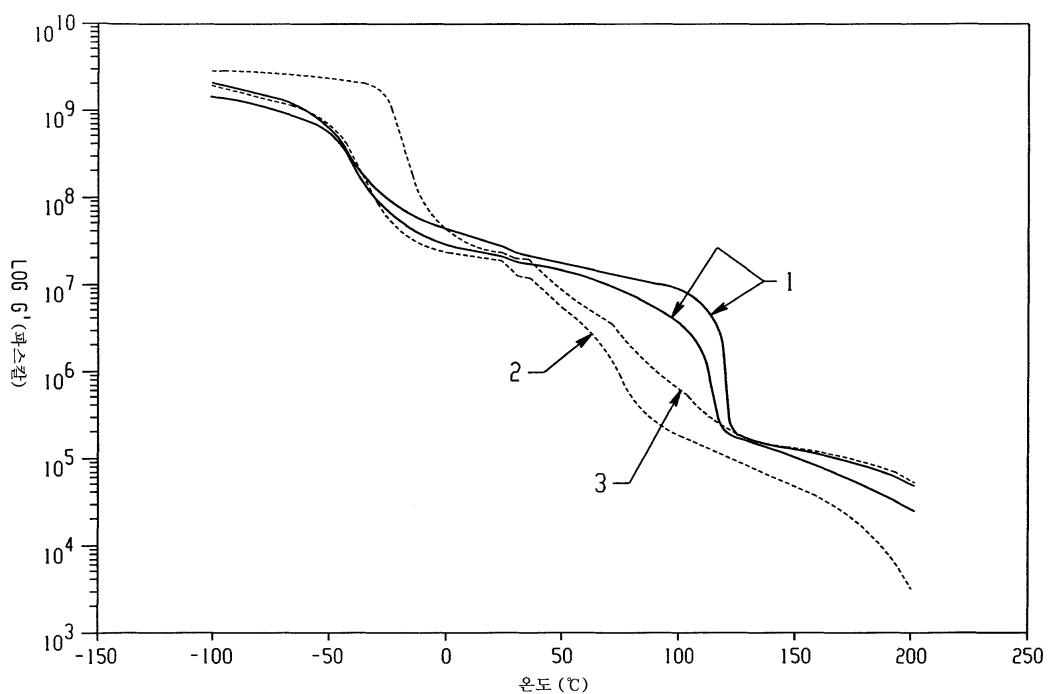
도면4



도면5



도면6



도면7

