

【명세서】

【발명의 명칭】

올레핀 블록 공중합체

【기술분야】

5 본 기재는 올레핀 블록 공중합체에 관한 것이다.

【배경기술】

블록 공중합체는 복수의 반복단위 블록 또는 세그먼트를 갖는 공중합체를 지칭하는 것으로서, 통상의 랜덤 공중합체나 블렌드에 비해 우수한 특성을 갖는 경우가 많다. 예를 들어, 블록 공중합체는 소프트세그먼트로 지칭되는 연질의 탄성 블록과, 하드세그먼트로 지칭되는 경질의 결정성 블록을 함께 포함할 수 있으며, 이로 인해, 우수한 탄성과 내열성 등의 물성을 함께 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 블록 공중합체는 소프트세그먼트의 유리 전이 온도 이상에서는 상기 블록 공중합체가 탄성을 나타낼 수 있으며, 용융 온도보다 높은 온도에 이르러서 열가소성 거동을 나타내기 때문에 비교적 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.

상술한 블록 공중합체의 구체적인 일 예로서, 스티렌과 부타디엔의 삼블록 공중합체(SBS)나 이의 수소화된 형태(SEBS) 등은 내열성과 탄성 등이 뛰어나 다양한 분야에 유용성을 갖는 것으로 알려져 있다.

한편, 최근 들어 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 공중합체의 일종인 올레핀계 엘라스토머의 사용이 검토되고 있다. 보다 구체적으로, 이러한 올레핀계 엘라스토머를 다양한 분야, 예를 들어, 고무계 재료를 대체하기 위한 다양한 용도에 적용하려는 시도가 검토되고 있다. 또한, 올레핀계 엘라스토머의 내열성 등을 보다 향상시키기 위해, 이전에 사용되던 랜덤 공중합체, 예를 들어, 에틸렌- α -올레핀 랜덤 공중합체 형태의 올레핀계 엘라스토머가 아닌 블록 공중합체 형태의 엘라스토머를 적용하려는 시도가 이루어진 바 있다.

그러나, 이러한 시도에도 불구하고, 내열성이 향상된 올레핀계 엘라스토머를 상용화하고자 하는 연구는 한계에 부딪히고 있다. 또한, 이전에 알려진 블록 공중합체 형태의 올레핀계 엘라스토머 역시 용융 가공시 가공성이 떨어지는 등 한계에 부딪히고 있다. 따라서, 보다 향상된 내열성 및

가공성 등을 갖는 올레핀계 엘라스토머가 계속적으로 요구되고 있는 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

- 5 본 기재는 우수한 탄성, 내열성 및 가공성을 나타내는 올레핀 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

- 본 기재의 일 구현예에 따르면, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 비율로 포함한 복수의 블록 또는 세그먼트를 포함하는 올레핀 블록 공중합체로서, 탄소수 1000개당 20 내지 100개의 분지쇄(short chain branching; SCB)를 포함한 고분자쇄들을 포함하고, 각 고분자쇄의 탄소수 1000개당 분지쇄의 개수 Y를 각 고분자쇄의 분자량 X에 대해 1차 미분 값이 0으로 되는 지점이 분자량 X의 최소값과 최대값 사이, 예를 들어, 상기 분자량 X의 하위 약 10% 이상 90% 이하, 10
15 혹은 약 20% 이상 70% 이하, 혹은 약 25% 이상 60% 이하에 존재하는 올레핀 블록 공중합체가 제공된다. 이때, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점은 상기 블록 공중합체의 최대 피크 분자량(M_p) 미만인 영역 내에 존재할 수 있다.

- 또, 일 구현예의 블록 공중합체는, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 분자량 X가 작은 영역에서는 상기 1차 미분 값이 양수로 되는 특성을 나타낼 수 있고, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 분자량 X가 큰 영역에서는 상기 1차 미분 값이 음수로 되는 특성을 나타낼 수 있다. 20

그리고, 상기 올레핀 블록 공중합체는 약 95 내지 120°C의 결정화 온도(T_c)를 가질 수 있고, 110 내지 135°C의 용점(T_m)을 가질 수 있다.

- 25 또한, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 복수의 블록 또는 세그먼트로서, 제 1 몰 비율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 하드세그먼트와, 제 1 몰분율 보다 높은 제 2 몰분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함할 수 있다. 이때, 전체 블록 공중합체에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 비율은 제 1 몰 비율과, 제 2 몰 비율의 사이 값을 가
30 질 수 있다.

또, 상기 올레핀 블록 공중합체는 하드세그먼트의 20 내지 95 몰%와, 소프트세그먼트의 5 내지 80 몰%를 포함할 수 있고, 하드세그먼트는 결정화도, 밀도 및 용점의 특성 값 중 하나 이상이 소프트세그먼트보다 높게 될 수 있다.

5 상술한 올레핀 블록 공중합체는 전체적으로, 약 80 내지 98 몰%의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, 잔량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함할 수 있으며, 밀도가 약 0.85g/cm^3 내지 0.92g/cm^3 로 될 수 있다. 또한, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 중량 평균 분자량이 약 5,000 내지 3,000,000이고, 분자량 분포가 약 2.5 이상 6 이하로 될 수 있다.

10 또한, 상기 올레핀 블록 공중합체에서, 상기 α -올레핀계 반복 단위는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-아이토센으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 α -올레핀에서 유래한 반복 단위로 될 수 있다.

【발명의 효과】

15 본 기재에 따르면, 우수한 내열성 및 탄성과 함께 보다 향상된 가공성 등을 나타내는 올레핀 블록 공중합체가 제공될 수 있다. 특히, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 단순화된 촉매계를 사용하는 간단한 공정 단계를 통해 제조될 수 있다.

20 따라서, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 내열성 및 제반 물성이 우수한 올레핀계 엘라스토머의 상용화에 크게 기여할 수 있고, 이러한 올레핀계 엘라스토머를 고무계 재료를 대체하는 다양한 분야에 적절히 사용할 수 있게 된다.

【도면의 간단한 설명】

25 도 1 및 2는 실시예 6 및 13의 올레핀 블록 공중합체의 분자량 분포 곡선 및 탄소수 1000개 당 분지쇄(short chain branching; SCB)의 개수 분포를 함께 도시한 도면이고,

도 3은 비교예 2의 블록 공중합체의 분자량 분포 곡선 및 탄소수 1000개 당 분지쇄(short chain branching; SCB)의 개수 분포를 함께 도시한 도면이다.

30 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 기재의 구현예에 따른 올레핀 블록 공중합체 및 이의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 권리범위가 한정되는 것은 아니며, 위 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

5 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 몇 가지 용어는 다음과 같이 정의될 수 있다.

본 명세서 전체에서 “(올레핀) 블록 공중합체”는 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀이 공중합된 고분자로서, 물리적 또는 화학적 특성, 예를 들어, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀에서 각각 유래한 반복 단위들의 함량 (몰 분율), 결정화도, 밀도, 또는 용점 등의 특성 중 하나 이상의 특
10 성 값이 서로 상이하어, 고분자 내에서 서로 구분될 수 있는 복수의 반복 단위 블록 또는 세그먼트를 포함하는 공중합체를 지칭할 수 있다.

이러한 복수의 블록 또는 세그먼트는, 예를 들어, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 포함하되, 이들 각 반복
15 단위를 서로 다른 함량(몰 분율)으로 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 복수의 블록 또는 세그먼트는 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트와, 상기 제 1 몰 분율보다 높은 제 2 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트를 포함할 수 있다. 이때, 제 1 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대
20 해 산출된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비해 낮은 몰 분율로 될 수 있고, 제 2 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 산출된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비해 높은 몰 분율로 될 수 있다.

또한, 상기 복수의 블록 또는 세그먼트는 결정화도, 밀도 또는 용점 등의 다른 특성들 중 하나 이상에 의해서도 서로 구분될 수 있다. 예를 들
25 어, 상술한 경질 결정성 블록인 하드세그먼트는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트와 비교하여, 결정화도, 밀도 및 용점의 특성 중 하나 또는 둘 이상의 특성 값이 보다 높은 값을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 “(올레핀) 블록 공중합체”에 포함된 “고분자쇄(들)”라 함은, 상기 블록 공중합체를 중합 및 제조하였을 때, 형성되는
30 다수의 고분자 사슬들을 지칭할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 또는

프로필렌과, α -올레핀을 중합하여 상기 블록 공중합체를 제조하면, 각각이 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 포함하면서 다양한 분자량을 갖는 고분자 사슬들이 형성되며, 이러한 고분자 사슬들이 블록 공중합체를 이룰 수 있다. 이러한 고분자 사슬들의 분자량 등은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용한 분자량 분포곡선을 통하여 확인될 수 있다. 또한, 상기 고분자 사슬 내의 α -올레핀계 반복 단위 또는 이에서 유래한 분지쇄의 분포는 FT-IR로 블록 공중합체를 분석함으로써 확인할 수 있다. 그리고, 상기 고분자 사슬 또는 블록 공중합체 내의 α -올레핀계 반복 단위의 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용한 분석을 통해서 확인할 수 있다. 이러한 고분자 사슬들을 상기 “(올레핀) 블록 공중합체”에 포함된 “고분자 쇠(들)”로 정의할 수 있다.

또한, 상기 “(올레핀) 블록 공중합체”의 “최대 피크 분자량(M_p)”이라 함은 이러한 블록 공중합체에 포함된 “고분자 쇠(들)”을 분자량 크기 순서로 나열하였을 때, 상기 블록 공중합체에 가장 큰 함량으로 포함되는 고분자 쇠들의 분자량을 지칭할 수 있다. 이러한 “최대 피크 분자량(M_p)”은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용해 블록 공중합체의 분자량 분포 곡선을 도출함으로써 확인될 수 있다. 예를 들어, 이러한 분자량 분포 곡선은 x축을 각 고분자 쇠의 분자량 또는 이의 $\log$ 값으로 하고, y축을 고분자 쇠의 함량으로 하는 함수로 정의될 수 있는데, 이러한 분포 곡선의 y 값이 최대가 되는 지점에서의 분자량 x 값(즉, 상기 분포 곡선의 꼭지점에서의 분자량 x 값)을 “최대 피크 분자량(M_p)”으로 지칭할 수 있다.

또한, 상기 “고분자 쇠(들)”의 분자량이 “하위 A% 이하(혹은 이상, 미만 또는 초과)”로 된다고 함은, 상기 블록 공중합체에 포함된 “고분자 쇠(들)”을 분자량 크기 순서로 나열하였을 때, 가장 작은 분자량을 갖는 고분자 쇠부터 시작하여 분자량 크기 순서가 A%로 되는 고분자 쇠(예를 들어, A% = 40%라고 가정하면, 고분자 쇠 10개가 있는 경우, 4 번째로 작은 분자량을 갖는 고분자 쇠)의 분자량을 기준으로, 이러한 분자량 이하(혹은 이상, 미만 또는 초과)로 됨을 지칭할 수 있다. 그리고, 상기 “고분자 쇠(들)”의 분자량이 “상위 A% 이하(혹은 이상, 미만 또는 초과)”로

된다고 함은, 가장 큰 분자량을 갖는 고분자 쇠부터 시작하여 분자량 크기 순서가 40%로 되는 고분자 쇠의 분자량을 기준으로, 이러한 분자량 이하(혹은 이상, 미만 또는 초과)로 됨을 지칭할 수 있다.

그리고, 상기 “(올레핀) 블록 공중합체”에서, “분지쇄(short chain branching; SCB)”라고 함은 상술한 각각의 고분자 쇠(들)에서, 가장 긴 주쇄에 가지와 같은 형태로 분지 결합된 쇠(chain)를 지칭할 수 있다. 이러한 분지 쇠의 개수는 상기 블록 공중합체를 FT-IR 분석함으로써 산출될 수 있으며, 상기 블록 공중합체나 고분자 쇠(들)에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비례할 수 있다.

10

한편, 본 기재의 일 구현예에 따르면, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 분율로 포함한 복수의 블록 또는 세그먼트를 포함하는 올레핀 블록 공중합체로서, 탄소수 1000개 당 20 내지 100개의 분지쇄(short chain branching; SCB)를 포함한 고분자 쇠들을 포함하고, 각 고분자 쇠의 탄소수 1000개당 분지쇄의 개수 Y 를 각 고분자 쇠의 분자량 X 에 대해 1차 미분한 값이 0으로 되는 지점이 분자량 X 의 최소값과 최대값 사이에 존재하는 올레핀 블록 공중합체가 제공된다. 이러한 올레핀 블록 공중합체에서, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점은, 예를 들어, 상기 분자량 X 의 하위 약 10% 이상 90% 이하, 혹은 약 20% 이상 70% 이하, 혹은 약 25% 이상 60% 이하에 존재할 수 있으며, 일 구체예에서, 상기 블록 공중합체의 최대 피크 분자량(M_p) 미만인 영역 내에 존재할 수 있다.

이러한 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀이 공중합되어 이들로부터 유래한 반복 단위를 포함하는 것으로서, α -올레핀에서 유래한 α -올레핀계 반복 단위로 인해 우수한 탄성을 나타낼 수 있다.

또한, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 후술하는 촉매 시스템을 이용하여 제조됨에 따라, 이에 포함된 고분자 쇠들의 분자량에 따라 소정의 분지쇄 분포 특성을 나타냄이 확인되었다. 보다 구체적으로, 상기 블록 공중합체에 포함된 각각의 고분자 쇠는 탄소수 1000개 당 약 20 내지 100개,

혹은 약 25 내지 95개, 혹은 약 25 내지 90개, 혹은 약 25 내지 85개의 분지쇄를 포함할 수 있다. 또한, 이하에 더욱 상세히 설명하겠지만, 상기 블록 공중합체는 이에 포함된 고분자 쇄들의 분자량이 증가함에 따라 각 고분자 쇄에 포함된 분지쇄의 개수가 증가하였다가, 일정 지점, 예를 들어,

5 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점을 지나 이보다 고분자 쇄의 분자량이 커지게 되면, 상기 고분자 쇄들의 분자량 증가에 따라 분지쇄의 개수가 감소하는 분지쇄의 분포 경향을 나타낼 수 있다. 이러한 분지쇄의 분포 특성은 상기 블록 공중합체에 포함된 고분자 쇄들이 α -올레핀계 반복 단위를 보다 높은 함량으로 포함하는 블록 또는 세그먼트를 포함함을

10 반영할 수 있다.

이러한 블록 공중합체의 특성은 후술하는 특정한 촉매 시스템을 이용해 제조됨에 따라, 상기 블록 공중합체가 물리적 또는 화학적 특성이 서로 다른 복수의 블록 또는 세그먼트를 포함하여 블록화된 형태를 갖기

15 때문으로 보인다. 즉, 후술하는 특정 촉매 시스템을 이용해 제조된 일 구현예의 블록 공중합체는, 보다 높은 함량의 에틸렌 또는 프로필렌을 포함하는 단량체끼리 중합 및 결합되어 하나의 블록 또는 세그먼트를 이룰 수 있으며, 반대로 α -올레핀이 보다 높은 함량으로 포함된 단량체끼리 중합 및 결합되어 다른 블록 또는 세그먼트를 이룰 수 있다. 이로 인해, 일

20 구현예의 블록 공중합체는 보다 높은 결정화도를 나타낼 수 있고, 상술한 분지쇄의 분포 특성을 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로, 이러한 블록 공중합체는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율이 서로 상이한 복수의 블록 또는 세그먼트, 예를 들어, 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트와, 상기 제 1 몰 분율보다 높은

25 제 2 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트를 포함할 수 있다. 이때, 전체 블록 공중합체에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율이 제 1 몰 분율과, 제 2 몰 분율의 사이 값을 갖게 될 수 있다. 다시 말해서, 제 1 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 산출된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비해 낮은 몰 분율로 될

30 수 있고, 제 2 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 산출된 α -올레핀계

- 반복 단위의 물 분용에 비해 높은 물 분용으로 될 수 있다.
- 이와 같이, 원 구형예의 블록 공중합체가 상충한 분지쇄 분포 특성으로부터 확인되는 블록화된 형태를 가지며, 예를 들어, 에틸렌계 또는 포로폴렌계 반복 단위의 물 분용이 보다 높은 경질 결정성 블록인 하드세그먼트를 포함함에 따라, 이러한 블록 공중합체는 약 110 내지 135°C, 약 115 내지 130°C, 혹은 약 115 내지 125°C에 이르는 높은 용점을 나타낼 수 있다.
- 이는 이전에 알려진 용레핀계 엘라스토머에 비해, 높은 용점에 해당하는 것 이다. 따라서, 원 구형예의 블록 공중합체는 이전에 알려진 에틸렌-α-올레핀 랜덤 공중합체 등의 용레핀계 엘라스토머에 비해 향상된 내열성을 나타 낼 수 있고, 보다 높은 온도에서도 엘라스토머로서의 우수한 탄성 등을 나 타낼 수 있다.
- 또한, 원 구형예의 블록 공중합체는 이에 포함된 각 고분자 쇄의 탄 소수 1000개당 분지쇄의 개수 Y를 각 고분자 쇄의 분자량 X에 대해 1차 미 분한 값이 0으로 되는 지점이 분자량 X의 최소값과 최대값 사이에 존재하는 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 용레핀 블록 공중합체에서, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점은, 예를 들어, 상기 분자량 X의 하위 약 10% 이상 90% 이하, 혹은 약 20% 이상 70% 이하, 혹은 약 25% 이상 60% 이하에 존재 할 수 있으며, 원 구형예에서, 상기 블록 공중합체의 최대 피크 분자량(Mp) 미만인 영역 내에 존재할 수 있다.
- 이러한 분포 특성은 블록 공중합체를 겔 크로마토그래피(GPC)로 분석하 여 이에 포함된 고분자 쇄들의 분자량 분포 곡선을 도출하는 한편, FT-IR 분석을 통해 상기 고분자 쇄들의 분자량에 따른 탄소수 1000개 당 분지쇄의 개수를 분석하고, 이들의 관계를 분포 곡선으로 도출함으로써 확인할 수 있 다. 이러한 분포 곡선의 일례는 도 1 및 도 2에 적색 곡선으로 나타나 있다. 이러한 분포 곡선의 일례에서도 확인되는 바와 같이, 원 구형예의 블 록 공중합체는 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점이 상기 블록 공중합체 에 포함된 고분자 쇄들의 분자량의 최소값과 최대값 사이의 일정 영역 내에 존재하고 있다(예를 들어, 도 1 및 2의 적색 곡선의 꼭지점의 존재). 또, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 고분자 쇄의 분자량이 작은 영역 에서는, 상기 고분자 쇄의 분자량이 증가함에 따라 각 고분자 쇄에 포함된

분지쇄의 개수가 증가하여 상기 1차 미분 값이 양수로 될 수 있다. 반대로, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 고분자 쇄의 분자량이 큰 영역에 서는, 상기 고분자 쇄의 분자량이 증가함에 따라 각 고분자 쇄에 포함된 분 지쇄의 개수가 감소하여 상기 1차 미분 값이 음수로 될 수 있다. 다시 말해

5 서, 일 구현예의 블록 공중합체는 다양한 분자량을 갖는 고분자 쇄들을 포 함하는데, 비교적 작은 분자량을 갖는 고분자 쇄들의 경우 분자량의 증가에 따라 보다 많은 개수의 분지쇄 및 보다 높은 함량의 α -올레핀계 반복 단위 를 포함하는 특성을 나타낼 수 있고, 상대적으로 큰 분자량을 갖는 고분자 쇄들의 경우 분자량의 증가에도 불구하고 보다 감소된 개수의 분지쇄 및 보

10 다 낮은 함량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함할 수 있다. 그리고, 이들 각 특성을 나타내는 영역 사이에, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점이 존재 할 수 있다.

이러한 분포 특성은 일 구현예의 블록 공중합체가 갖는 특유의 결정 특성 및 블록화된 특성을 반영할 수 있으며, 이에 따라, 상기 블록 공중합

15 체는 약 95 내지 120°C, 혹은 약 100 내지 115°C, 혹은 약 102 내지 110°C 의 높은 결정화 온도(T_c)를 가질 수 있다. 이러한 특유의 결정 특성 및 비 교적 높은 결정화 온도 등을 가짐에 따라, 상기 블록 공중합체는 용융 가공 시, 용융 후에 보다 빠른 결정화가 이루어져 빠른 속도의 성형이 가능해 진 다. 따라서, 상기 일 구현예의 블록 공중합체는 우수한 가공성 및 제품 성

20 형성을 나타낼 수 있다. 특히, 상술한 분지쇄의 분포 특성 등은 본 기재에 서 새로이 밝혀진 블록 공중합체의 신규한 특성에 해당한다. 이러한 신규 결정 특성을 나타내는 일 구현예의 블록 공중합체는 용융 후의 결정화 및 가공이 더욱 빨라져 뛰어난 제품 성형성을 나타냄이 후술하는 실시예 등을 통해 확인되었다.

25 한편, 일 구현예의 블록 공중합체에 포함된 복수의 블록 또는 세그먼 트, 예를 들어 하드세그먼트 및 소프트세그먼트는 결정화도, 밀도 또는 용 점 등의 다른 특성들 중 하나 이상의 특성 값에 의해서도 서로 구분될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 보다 높은 몰 분 율로 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트는 상대적으로 α -올레핀계

30 반복 단위를 높은 몰 분율로 포함하는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트와

비교하여, 결정화도, 밀도 및 용점의 특성 중 하나 이상의 특성 값이 보다 높은 값을 나타낼 수 있다. 이는 상기 하드세그먼트의 보다 높은 결정성 등에 기인할 수 있다. 이러한 각 블록 또는 세그먼트의 특성 값은 각각의 블록 또는 세그먼트에 대응하는 (공)중합체를 얻고, 이에 대한 특성 값을 측정하는 등의 방법으로 결정 및/또는 구분될 수 있다.

이와 같이, 일 구현예의 블록 공중합체가 서로 다른 특성을 갖는 복수의 블록 또는 세그먼트를 포함함에 따라, 이러한 블록 공중합체는 뛰어난 탄성과 함께 우수한 내열성을 나타낼 수 있게 된다. 예를 들어, 블록 공중합체는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트를 포함하여 우수한 탄성을 나타내는 동시에, 보다 높은 용점 등을 갖는 결정성 블록인 하드세그먼트를 포함하기 때문에, 이러한 높은 용점에 이르기 까지 우수한 탄성 등의 물성을 유지할 수 있다. 따라서, 상기 블록 공중합체는 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.

또한, 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 약 80 내지 98 몰%, 혹은 약 80 내지 93 몰%, 혹은 약 85 내지 95 몰%의 함량(몰 분율)으로 포함할 수 있다. 또, 상기 블록 공중합체는 이러한 몰 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와 함께, 나머지 몰 분율, 예를 들어, 2 내지 20 몰%, 혹은 약 7 내지 20 몰%, 혹은 약 5 내지 15 몰%의 α -올레핀계 반복 단위를 포함할 수 있다. 이때, 블록 공중합체에 포함된 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위의 함량은 중합시 사용된 단량체 중 에틸렌 또는 프로필렌의 함량을 고려하여 결정하거나, 블록 공중합체를 $^1\text{H-NMR}$ 또는 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 분석함으로써 산출할 수 있다.

일 구현예의 블록 공중합체가 이러한 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함함에 따라 엘라스토머로서의 우수한 탄성을 가질 수 있으며, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 또한 최적화되어 높은 용점 및 뛰어난 내열성을 나타낼 수 있다.

또한, 일 구현예의 블록 공중합체는 약 20 내지 95몰%, 혹은 약 25 내지 90몰%, 혹은 약 20 내지 85 몰%의 하드세그먼트를 포함할 수 있고, 나머지 몰 분율, 예를 들어, 5 내지 80 몰%, 혹은 약 10 내지 75 몰%, 혹은 약 15 내지 80 몰%의 소프트세그먼트를 포함할 수 있다.

이때, 하드세그먼트의 몰 분율은 상용화된 Time Domain NMR(TD NMR) 장치를 이용하여 산출할 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 TD NMR 장치를 사용하여 블록 공중합체의 시료에 대한 Free Induction Decay(FID)를 측정할 수 있는데, 이러한 FID는 시간과 Intensity의 함수로 나타낼 수 있다. 그리고, 하기 식 1에서 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 의 4개의 상수 값을 변화시켜가며 위 FID 함수의 그래프와 가장 가까운 함수식을 도출할 수 있으며, 이를 통해 상기 시료의 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 값을 결정할 수 있다. 참고로, 하드세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation이 빠르게 나타나고, 소프트세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation이 느리게 나타난다. 따라서, 위에서 결정된 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 값 중에서 작은 T_2 값을 하드세그먼트의 T_2 값, 즉, T_{2fast} 값으로 결정할 수 있고, 보다 큰 T_2 값을 소프트세그먼트의 T_2 값, 즉, T_{2slow} 값으로 결정할 수 있다. 이를 통해, A 및 B의 상수와 함께 하드세그먼트의 함량(몰%)을 산출할 수 있다.

[식 1]

$$Intensity = A \times \exp(-Time / T_{2fast}) + B \times \exp(-Time / T_{2slow})$$

Fitting을 통해 A, B, T_{2fast} , T_{2slow} 값 결정

$$Hard\ segment\ (mol\%) = A / (A+B) \times 100$$

상기 식 1에서, Intensity와 Time은 FID 분석 결과로부터 산출되는 값이며, T_{2fast} 는 하드세그먼트에 대한 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation 값이고, T_{2slow} 는 소프트세그먼트에 대한 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation 값이다. 또, A 및 B는 fitting에 의해 결정되는 상수로서 각각 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 상대적 비율로서 각 세그먼트의 함량에 비례하는 값을 갖는다.

이미 상술한 바와 같이, 하드세그먼트는 블록 공중합체에 포함된 복수의 블록 또는 세그먼트 중에서, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 보다 높은 몰 분율로 포함하는 경질 결정성 세그먼트를 의미할 수 있고, 소프트세그먼트는 α -올레핀계 반복 단위를 보다 높은 몰 분율로 포함하는

연질 탄성 세그먼트를 의미할 수 있다. 일 구현예의 블록 공중합체가 이러한 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 일정한 몰 비율로 포함함에 따라, 소프트세그먼트에 따른 우수한 탄성과 함께, 하드세그먼트에 따른 높은 융점 및 보다 향상된 내열성을 나타낼 수 있다.

5 그리고, 일 구현예의 블록 공중합체는 밀도가 약 0.85g/cm^3 내지 0.92g/cm^3 , 혹은 약 0.86g/cm^3 내지 0.90g/cm^3 , 혹은 약 0.86g/cm^3 내지 0.91g/cm^3 로 될 수 있고, 중량 평균 분자량이 약 5,000 내지 3,000,000, 혹은 약 10,000 내지 1,000,000, 혹은 약 50,000 내지 200,000으로 될 수 있다. 또한, 상기 블록 공중합체는 분자량 분포(MWD; M_w/M_n)가 약 2.5 내지 6, 혹은 약 2.6 내지 5 혹은 약 2.5 내지 3.5로 될 수 있다. 일 구현예의 블록 공중합체가 이러한 밀도 및 분자량 등의 특성을 가짐에 따라, 올레핀계 엘라스토머로서의 적절한 특성, 우수한 기계적 물성 및 가공성 등을 나타낼 수 있다. 특히, 일 구현예의 블록 공중합체는 2.5 이상의 비교적 높은 분자량 분포를 가짐에 따라, 우수한 가공성 등을 나타낼 수 15 있다.

또한, 상기 블록 공중합체는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와 함께 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는데, 이러한 α -올레핀계 반복 단위는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 또는 1-아이토센 등의 α -올레핀에서 유래한 반복 단위로 될 수 있으며, 이들 중에 선택된 2종 이상에서 유래한 반복 단위들로 될 수도 있다. 20

상술한 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 α -올레핀계 반복 단위의 포함에 따른 우수한 탄성을 나타내면서, 블록화된 특성 및 높은 결정화도 등에 기인한 우수한 내열성을 나타낼 수 있다. 또한, 일 구현예의 블록 공중합체는 상술한 분자량 분포 특성 등으로부터 확인되는 결정 특성 및 보다 높은 결정화 온도를 나타낼 수 있다. 이러한 결정 특성 등에 기인하여, 일 구현예의 블록 공중합체는 용융 가공시 보다 빠른 결정화를 일으킬 수 있으므로, 용융 가공 속도가 보다 빠르고 가공성이나 제품 25 성형성이 보다 우수하게 될 수 있다. 따라서, 일 구현예의 블록 공중합체는 올레핀계 엘라스토머의 적용 분야에 관한 한계를 극복하고, 내열성이 30

요구되는 보다 다양한 분야에 적용될 수 있다.

이러한 일 구현예의 블록 공중합체는 이전부터 엘라스토머가 적용되던 실질적으로 모든 용도에 적용될 수 있다. 더 나아가, 일 구현예의 블록 공중합체는 이전의 올레핀계 엘라스토머가 낮은 내열성으로 인해
5 실질적으로 적용하지 못하고 고무계 재료 등이 적용되었던 보다 넓은 용도에 적용될 수도 있다. 예를 들어, 일 구현예의 블록 공중합체는 범퍼 또는 트림 부품과 같은 자동차용 부품 또는 내장재; 패키징 재료, 각종 전기적 절연재료; 신발 밑창, 칫솔 손잡이, 바닥재 또는 장치 손잡이 등의 각종 생활용품; 감압성 접착제 또는 고온 용융 접착제 등의 각종 접착제;
10 호스; 또는 배관 등의 매우 다양한 제품을 형성하기 위한 용도로 사용될 수 있으며, 기타 여러 가지 분야 및 용도에 적용될 수 있음은 물론이다.

또한, 일 구현예의 블록 중합체는 단독으로 사용될 수도 있지만, 다른 중합체, 수지 또는 각종 첨가제와 블렌딩되어 사용될 수도 있으며, 필름, 성형품 또는 섬유 등 임의의 형태로 사용될 수 있다.

한편, 상술한 올레핀 블록 공중합체는 특정한 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀을 공중합함으로써 제조될 수 있다. 이러한 올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은 4족 전이금속 및 루이스 염기성 작용기를 갖는 메탈로센 촉매와, 루이스 산성 원소 및 유기 작용기를 갖는 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 또는 프로필렌과,
20 α -올레핀을 약 70 내지 150°C에서 공중합하는 것을 포함할 수 있다. 특히, 이러한 제조 방법에서, 메탈로센 촉매와, 조촉매는 상기 공중합 온도 하에서, 상기 메탈로센 촉매의 루이스 염기성 작용기 및 상기 조촉매의 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하고 있는 제 1 상태를 취할 수 있으며, 이러한 제 1 상태에서는 메탈로센 촉매의 중심 금속인 4족 전이금속과, 상
25 기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매(예를 들어, 이의 유기 작용기)가 추가적으로 상호작용할 수 있다. 또한, 상기 메탈로센 촉매와, 조촉매는 상기 제 1 상태 및 이와 다른 제 2 상태를 교번적으로 취할 수 있는데, 제 2 상태에서는 상기 4족 전이금속과 조촉매가 상호작용을 하지 않을 수 있다.

이러한 특성을 갖는 메탈로센 촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성
30 물의 존재 하에, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 단량체를 공중합 하

는 경우, 이하의 기술적 원리로 일 구현예의 블록 공중합체가 제조되는 것으로 예측될 수 있다.

상기 메탈로센 촉매는 4족 전이금속을 중심 금속 원소로 포함하면서, 비공유 전자쌍을 갖는 루이스 염기성 작용기, 예를 들어, 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 포함하며, 이와 함께 사용되는 조촉매는 비공유 전자쌍과 결합 가능한 루이스 산성 원소, 예를 들어, 알루미늄 또는 보론 등의 원소와 함께, 유기 작용기를 포함하는 것이다. 이러한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 중합계에서 함께 사용하는 경우, 이들 촉매 및 조촉매는 중합 온도 하에서 메탈로센 촉매의 루이스 염기성 작용기와 조촉매의 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하면서, 메탈로센 촉매의 중심금속이 상기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매와 상호작용하고 있는 제 1 상태를 취할 수 있다. 또한, 이들 촉매 및 조촉매는 선택 가능한 다른 상태로서, 예를 들어, 메탈로센 촉매의 루이스 염기성 작용기와 조촉매의 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하고 있기는 하지만, 메탈로센 촉매의 중심금속과, 상기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매 간의 상호작용이 일어나지 않는 제 2 상태를 취할 수 있다. 특히, 상기 촉매 및 조촉매는 중합 온도 하에서 이들 제 1 및 제 2 상태를 오가면서 교번적으로 취할 수 있다. 이들 촉매 및 조촉매가 상기 제 1 및 제 2 상태를 오가면서 교번적으로 이들 상태를 취할 수 있는 것은, 제 1 및 제 2 상태 간의 에너지 차이가, 예를 들어, 약 10kcal/mol 이하, 혹은 약 5kcal/mol 이하로 작아서, 중합 온도 하에서 이러한 에너지 문턱을 쉽게 오갈 수 있기 때문으로 예측된다.

이때의 에너지 차이는 Gaussian program 등을 이용하여 계산 화학적으로 당업자에게 자명하게 측정될 수 있다. 또, 제 1 상태에서 루이스 산-염기 결합된 상태라 함은, 상기 루이스 염기성 작용기와, 루이스 산성 원소가 공유 결합 또는 배위 결합 등으로 연결되어 있는 경우뿐 아니라, 반데르발스의 힘 또는 이에 준하는 시그마트로픽 결합 등에 의해 상호작용하고 있는 경우까지 포괄하여 지칭할 수 있다. 또한, 중심금속(4족 전이금속)과 상기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매(예를 들어, 이의 유기 작용기)가 상호작용하고 있다고 함은, 이들이 반데르 발스의 힘 또는 이에 준하는 시그마트로픽 결합 등에 의해 상호작용하고 있는 경우를 지칭할 수 있다. 그

리고, 제 2 상태에서, 메탈로센 촉매와 조촉매 간에 상호작용이 일어나지 않고 있다고 함은, 상기 중심금속(4족 전이금속)과, 상기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매(예를 들어, 이의 유기 작용기)가 상호작용하고 있지 않은 경우를 지칭할 수 있다.

- 5 그런데, 상기 메탈로센 촉매 및 조촉매가 제 1 상태를 취하는 경우, 루이스 산-염기 결합과, 메탈로센 촉매의 중심 금속 및 상기 루이스 산-염기 결합하고 있는 조촉매 간의 상호작용의 영향으로 메탈로센 촉매의 중심 금속 원소 주위의 공간이 좁아질 수 있다. 이 때문에, 제 1 상태에서는 상대적으로 큰 단량체인 α -올레핀보다는 에틸렌 또는 프로필렌이 촉매에 쉽게 접근하여 중합될 수 있다. 이에 비해, 메탈로센 촉매 및 조촉매가 제 2
- 10 상태를 취하는 경우, 메탈로센 촉매의 중심 금속 원소 주위의 공간이 상대적으로 넓어지기 때문에, 상대적으로 큰 단량체인 α -올레핀이 보다 용이하게 접근할 수 있고, 그 결과 높은 함량의 α -올레핀이 중합될 수 있다.

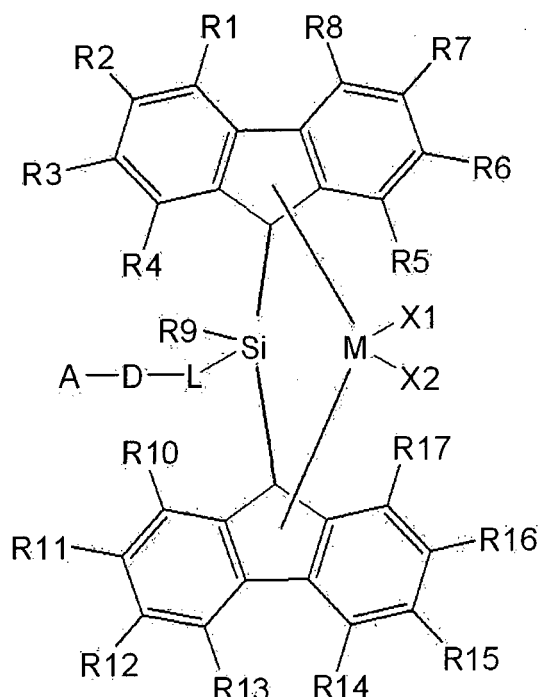
- 이와 같이, 상기 특정한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 사용하여, 보다
- 15 높은 함량의 에틸렌 또는 프로필렌이 중합되는 제 1 상태와, 보다 높은 함량의 α -올레핀이 중합되는 제 2 상태를 오가면서 교번적으로 취하게 할 수 있다. 그 결과, 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 올레핀 블록 공중합체는 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위를 보다 높은 몰 분율로 포함하는 하드세그먼트와, α -올레핀계 반복 단위를 보다 높은 몰 분율로 포함하는 소프트
- 20 세그먼트를 포함하여 제조될 수 있다. 특히, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 2종의 전이금속 촉매 등을 포함하는 복잡한 촉매계를 적용할 필요 없이, 보다 단순화된 촉매계를 적용해 용이하게 제조될 수 있으며, 이미 상술한 바와 같은 우수한 결정화도 및 신규한 분지쇄 분포 특성 등을 나타낼 수 있다.

- 25 한편, 이러한 올레핀 블록 공중합체의 제조 방법에서, 중합 온도는 약 70 내지 150℃, 혹은 약 80 내지 120℃, 혹은 약 90 내지 110℃, 혹은 약 90 내지 100℃로 될 수 있다. 이러한 중합 온도 하에서, 상기 제 1 및 제 2 상태 간의 에너지 문턱을 쉽게 넘을 수 있으면서도, 각 단량체의 중합 반응이 효율적으로 일어날 수 있다. 따라서, 이러한 중합 온도 하에서, 우수한 결정화도 등을 갖는 올레핀 블록 공중합체가 높은 수율로 보다 용이하
- 30 수한 결정화도 등을 갖는 올레핀 블록 공중합체가 높은 수율로 보다 용이하

게 얻어질 수 있다.

또, 상술한 제조 방법에서는, 4족 전이금속을 중심 금속 원소로 포함하면서, 루이스 염기성 작용기, 예를 들어, 비공유 전자쌍을 갖는 산소, 질소 또는 황을 포함하는 작용기를 갖는 메탈로센 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 메탈로센 촉매의 종류는 특히 한정되지는 않지만, 상술한 제 1 및 제 2 상태를 적절히 교번적으로 취할 수 있는 특성과, 각 상태에 있어서의 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀에 대한 중합 활성 등을 고려하여, 이러한 메탈로센 촉매로는, 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 사용할 수 있다:

10 [화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1 내지 R17은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, $C_1 - C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 - C_{20}$ 의 알케닐기, $C_6 - C_{20}$ 의 아릴기, $C_7 - C_{20}$ 의 알킬아릴기, 또는 $C_7 - C_{20}$ 의 아릴알킬기이고, L은 $C_1 - C_{10}$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이며, D는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R)-$ 이고, 여기서 R은 수소, 할로젠, $C_1 - C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 - C_{20}$ 의 알케닐기, 또는 $C_6 - C_{20}$ 의 아릴기이며, A는 수소, 할로젠, $C_1 - C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 - C_{20}$ 의 알케닐기, $C_6 - C_{20}$ 의 아릴기, $C_7 - C_{20}$ 의 알킬아릴기, $C_7 - C_{20}$ 의 아릴알킬기; $C_2 - C_{20}$ 의 알콕시알킬기, $C_2 - C_{20}$ 의 헤테로시클로알킬기, 또는 $C_5 - C_{20}$ 의 헤테로

아릴기이고, 상기 D가 -N(R)-일 때 R은 A와 결합하여 질소를 포함하는 헤테로고리, 예를 들어, 피페리디닐 또는 페롤리디닐과 같은 5 내지 8각환의 헤테로고리를 이룰 수 있으며, M은 4족 전이금속이며, X1 및 X2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C₁ - C₂₀의 알킬기, C₂ - C₂₀의 알케닐기, C₆ - C₂₀의 아릴기, 니트로기, 아미도기, C₁ - C₂₀의 알킬실릴기, C₁ - C₂₀의 알콕시기, 또는 C₀ - C₂₀의 술폰네이트기이다.

이러한 메탈로센 촉매는 비공유 전자쌍을 갖는 산소, 황 또는 질소의 D에, A가 결합된 "A-D-"의 작용기를 포함하면서, 4족 전이금속 M을 중심 금속 원소로 포함하는 것이다. 따라서, 상기 "A-D-"의 작용기에 포함된 비공유 전자쌍이 루이스 염기로 작용하여 조촉매의 루이스 산성 원소와 산-염기 결합할 수 있고, 4족 전이금속 M이 조촉매와 상호작용 할 수 있다. 그 결과 메탈로센 촉매와 조촉매가 상술한 제 1 및 제 2 상태를 교번적으로 취하면서 에틸렌 또는 프로필렌과, α-올레핀의 공중합이 진행되게 할 수 있다.

이러한 화학식 1의 메탈로센 화합물에서 각 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

상기 C₁ - C₂₀의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C₂ - C₂₀의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 또는 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C₆ - C₂₀의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 또는 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 C₅ - C₂₀의 헤테로아릴기로는 단환 또는 축합환의 헤테로아릴기를 포함하고, 카바졸릴기, 피리딜기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아진기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로퓨라닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정

되는 것은 아니다.

상기 $C_1 - C_{20}$ 의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 또는 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 4족 전이금속으로는 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄 등을 들 수
5 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

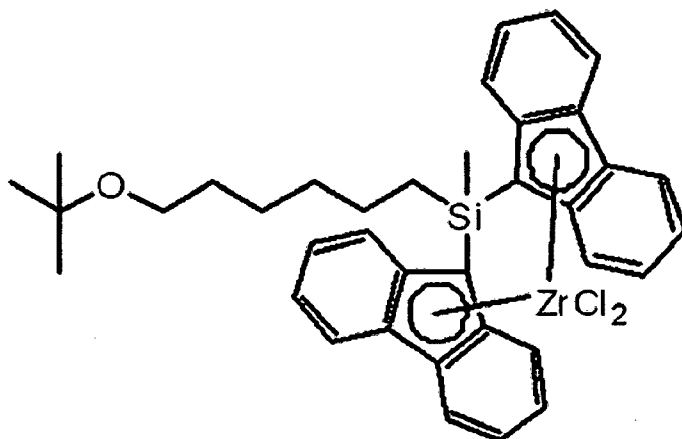
또한, 상기 화학식 1의 메탈로센 화합물의 적절한 활성 및 특성 등의 측면에서, 상기 화학식 1의 R1 내지 R17은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 또는 페닐기로 될 수 있으며, 이외에도 다양한 치환기로
10 될 수 있다.

그리고, 상기 메탈로센 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 L은 $C_4 - C_8$ 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기로 될 수 있다. 또한, 상기 알킬렌기는 $C_1 - C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 - C_{20}$ 의 알케닐기, 또는 $C_6 - C_{20}$ 의 아릴기로 치환 또는 비
치환될 수 있다.

또, 상기 메탈로센 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 A는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기, 테트라
15 하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로푸라닐기 등으로 될 수 있고, 기타 다양한 치환기로 될 수도 있다.

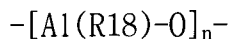
그리고, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것
20 은 아니다.

[화학식 2]



한편, 상술한 제조 방법에서는, 상술한 메탈로센 촉매와 함께, 루이스 산성 원소, 예를 들어, 알루미늄 또는 보론 등의 원소와, 유기 작용기를 갖는 조촉매를 사용할 수 있다. 이러한 조촉매의 종류는 특히 한정되지는 않지만, 이러한 조촉매의 대표적인 예로는, 하기 화학식 3으로 표시되는 조촉매 화합물을 들 수 있다:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R18은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이고; n은 2 이상의 정수, 예를 들어, 2 내지 6의 정수이다.

이러한 조촉매는 루이스 산성 원소로서 알루미늄을 포함하고, R18의 유기 작용기를 포함하는 것으로서, 상술한 화학식 1 등의 메탈로센 촉매와 함께 적절히 루이스 산-염기 결합하는 한편, 메탈로센 촉매의 4족 전이금속과 상호작용할 수 있다. 또한, 화학식 1 등의 메탈로센 촉매를 사용하였을 때, 상술한 제 1 상태 및 제 2 상태 간의 에너지 차이가 크지 않아, 상술한 공중합 온도 하에서 메탈로센 촉매와 조촉매가 제 1 및 제 2 상태를 교번적으로 취하면서 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 공중합이 진행되게 할 수 있다. 또한, 이러한 조촉매는, 예를 들어, 상술한 화학식 1 등의 메탈로센 촉매와 함께 사용되어 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀에 대해 적절한 중합 활성을 나타낼 수 있으므로, 이를 적절한 메탈로센 촉매와 함께 사

용하여, 높은 결정화도 등을 나타내는 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체가 보다 용이하게 얻어질 수 있다.

이러한 화학식 3의 조촉매 화합물의 예로는, 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 또는 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 이 중에서도 메틸알루미늄옥산 등을 대표적으로 사용할 수 있다.

상술한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물은, 메탈로센 촉매에 조촉매를 접촉시키는 등의 통상적인 방법으로 얻을 수 있다. 또한, 추가적인 조촉매를 사용하는 경우, 메탈로센 촉매에 모든 조촉매를 동시에 접촉시키거나, 순차적으로 접촉시킬 수도 있다. 이때, 루이스 산성 원소를 갖는 화학식 3 등의 조촉매를 다른 조촉매보다 먼저 메탈로센 촉매와 접촉시키는 편이 메탈로센 촉매와 조촉매의 상호작용 측면에서 보다 유리할 수 있다.

또, 상기 메탈로센 촉매와, 조촉매의 몰 비율은 약 1/5,000 내지 1/2, 혹은 약 1/1,000 내지 1/10, 혹은 약 1/500 내지 1/20로 될 수 있다. 이러한 몰 비율로 사용하여, 메탈로센 촉매와 조촉매의 상호작용을 적절히 일으킬 수 있으면서도, 과량의 조촉매로 인해 메탈로센 촉매의 활성이 저하되거나, 공정 단가가 상승하는 것을 억제할 수 있다.

상기 촉매 조성물의 제조시에는, 용매로서 펜탄, 헥산, 또는 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매, 혹은 벤젠, 또는 톨루엔 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매가 사용될 수 있다. 또한, 메탈로센 촉매나 조촉매는 실리카나 알루미나 등의 담체에 담지된 형태로도 사용될 수 있다.

한편, 상술한 올레핀 블록 공중합체의 제조 방법에서는, 상술한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 단량체를 공중합시키는 단계를 포함하는 방법으로 올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 이때, α -올레핀으로는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

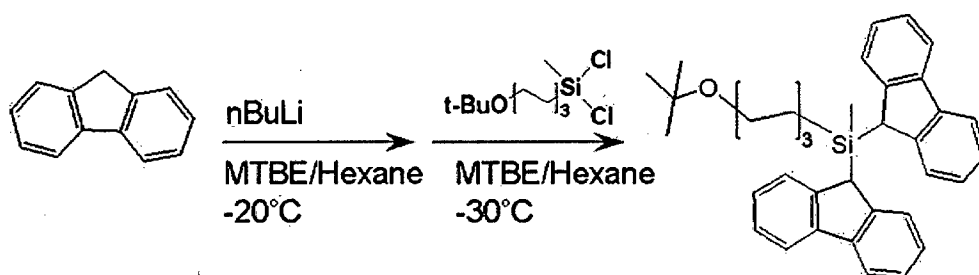
또, 상기 올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은, 상술한 사항을 제외하고는 통상적인 올레핀계 공중합체의 제조 조건에 따라 진행될 수 있다.

이러한 공중합 조건의 구체적 예시는 후술하는 실시예에 기재되어 있다.

이하, 이해를 돕기 위하여 몇 가지 실시예를 제시한다. 그러나, 하기 실시예들은 예시를 위해 제시되는 것으로서, 권리범위가 하기 실시예에 한
5 정되는 것은 아니다.

<제조예 1>

1) 리간드 화합물의 제조



10 THF 용매하에서 tert-Bu-O-(CH₂)₆Cl 화합물과 Mg(0) 간의 반응으로부터 그리냐드(Grignard) 시약인 tert-Bu-O-(CH₂)₆MgCl 용액 1.0mole을 얻었다. 상기 제조된 그리냐드 화합물을 -30℃의 상태의 MeSiCl₃ 화합물(176.1mL, 1.5mol)과 THF(2.0L)가 담겨있는 플라스크에 가하고, 상온에서 8시간 이상 교반시킨 후, 걸러낸 용액을 진공 건조하여 tert-Bu-
15 O-(CH₂)₆SiMeCl₂의 화합물을 얻었다(수율 92%).

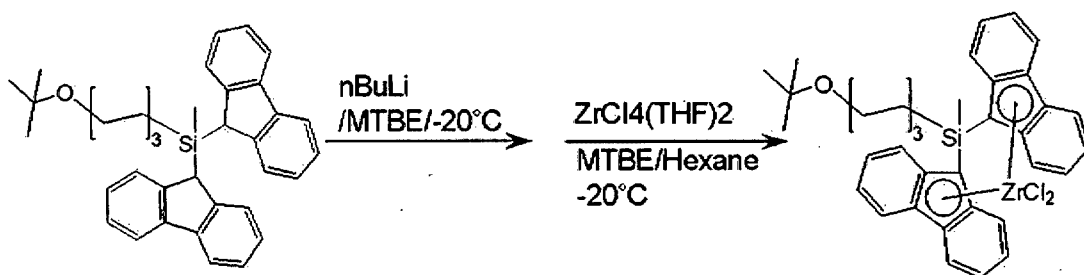
-20℃에서 반응기에 플루오렌(3.33g, 20mmol)과 헥산(100mL)와 MTBE(methyl tert-butyl ether, 1.2mL, 10mmol)를 넣고, 8ml의 n-BuLi(2.5M in Hexane)을 천천히 가하고, 상온에서 6시간 교반시켰다. 교반이 종결된 후, 반응기 온도를 -30℃로 냉각시키고, -30℃에서 헥산(100ml)에 녹아있는
20 tert-Bu-O-(CH₂)₆SiMeCl₂(2.7g, 10mmol) 용액에 상기 제조된 플루오레닐 리튬 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 상온에서 8시간 이상 교반한 후, 물을 첨가하여 추출하고, 건조(evaporation)하여 (tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 화합물을 얻었다(5.3g, 수율 100%). 리간드의 구조는 ¹H-NMR을 통해 확인하였다.

25 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) : -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si-CH₂, 2H,

m), 0.58 (CH₂, 2H, m), 0.95 (CH₂, 4H, m), 1.17(tert-BuO, 9H, s), 1.29(CH₂, 2H, m), 3.21(tert-BuO-CH₂, 2H, t), 4.10(Flu-9H, 2H, s), 7.25(Flu-H, 4H, m), 7.35(Flu-H, 4H, m), 7.40(Flu-H, 4H, m), 7.85(Flu-H, 4H, d).

5

2) 메탈로센 화합물의 제조



-20°C에서

(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂(3.18g,

10 6mmol)/MTBE(20mL) 용액에 4.8ml의 n-BuLi(2.5M in Hexane)을 천천히 가하고 상온으로 올리면서 8시간 이상 반응시킨 후, -20°C에서 상기 제조된 디리튬염(dilithium salts) 슬러리 용액을 ZrCl₄(THF)₂(2.26g, 6mmol)/헥산(20mL)의 슬러리 용액으로 천천히 가하고 상온에서 8시간 동안 더 반응시켰다. 침전물을 여과하고 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체
15 형태의 (tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ZrCl₂ 화합물을 얻었다(4.3g, 수율 94.5%).

¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : 1.15(tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.58 (Si-CH₂, 2H, m), 1.66 (CH₂, 4H, m), 1.91(CH₂, 4H, m), 3.32(tert-BuO-CH₂, 2H, t), 6.86 (Flu-H, 2H, t), 6.90 (Flu-H, 2H, t), 7.15 (Flu-H, 20 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64(Flu-H, 2H, d), 7.77(Flu-H, 2H, d)

<제조예 2>

1) 리간드 화합물의 제조

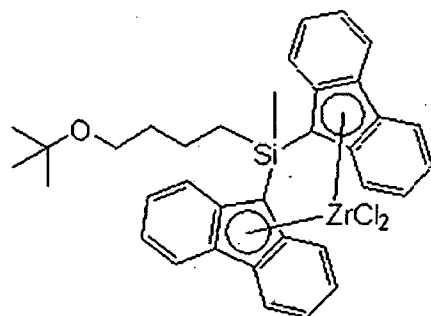
리간드 제조시 tert-Bu-O-(CH₂)₆Cl 화합물 대신 tert-Bu-O-(CH₂)₄Cl
25 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 리간드

화합물을 제조하여 $(\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_4)\text{MeSi}(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 화합물을 상기 제조예 1과 유사한 수율로 획득하였다. 리간드의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}, \text{C}_6\text{D}_6)$: -0.40 (MeSi, 3H, s), 0.30 (CH_2 , 2H, m), 0.71 (CH_2 , 2H, m), 1.05 (tert-BuO, 9H, s), 1.20 (CH_2 , 2H, m), 2.94 (tert-BuO- CH_2 , 2H, t), 4.10 (Flu-9H, 2H, s), 7.16 (Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 2H, d), 7.43 (Flu-H, 2H, d), 7.77 (Flu-H, 4H, d).

2) 메탈로센 화합물의 제조

$(\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_6)\text{MeSi}(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 대신 $(\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_4)\text{MeSi}(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 제조하여 $(\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_4)\text{MeSi}(9\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2 \text{ZrCl}_2$ 화합물을 유사한 수율로 얻었다.



$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}, \text{C}_6\text{D}_6)$: 1.14 (tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.90 (CH_2 , 2H, m), 1.99 (CH_2 , 2H, m), 2.05 (CH_2 , 2H, m), 3.39 (tert-BuO- CH_2 , 2H, t), 6.84 (Flu-H, 2H, m), 6.90 (Flu-H, 2H, m), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 6H, d), 7.80 (Flu-H, 2H, d)

<제조예 3>

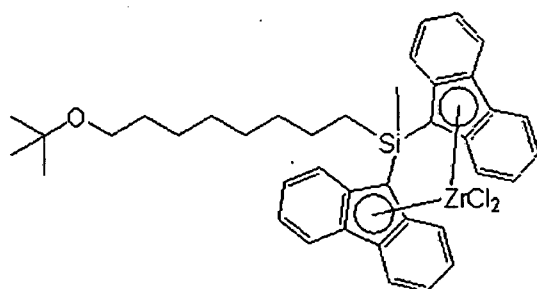
1) 리간드 화합물의 제조

리간드 제조시 $\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$ 화합물 대신 $\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_8\text{Cl}$ 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 리간드 화합물을 제조하여 $(\text{tert-Bu-O}-(\text{CH}_2)_8)\text{MeSi}(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})_2$ 화합물을 상기 제조예 1과 유사한 수율로 획득하였다. 리간드의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : -0.40 (MeSi, 3H, s), 0.29 (CH₂, 2H, m), 0.58 (CH₂, 2H, m), 0.83 (CH₂, 2H, m), 0.95 (CH₂, 2H, m), 1.05 (CH₂, 2H, m), 1.14 (tert-BuO, 9H, s), 1.30 (CH₂, 2H, m), 1.64 (CH₂, 2H, m), 3.27 (tert-BuO-CH₂, 2H, t), 4.13(Flu-9H, 2H, s), 7.17 (Flu-H, 4H, m), 7.26 (Flu-H, 4H, m), 7.37 (Flu-H, 2H, d), 7.43 (Flu-H, 2H, d), 7.78 (Flu-H, 4H, d).

2) 메탈로센 화합물의 제조

(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 대신 (tert-Bu-O-(CH₂)₈)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 제조하여 (tert-Bu-O-(CH₂)₈)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ ZrCl₂ 화합물을 유사한 수율로 얻었다.



¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : 1.17 (tert-BuO, 9H, s), 1.29 (MeSi, 3H, s), 1.41 (CH₂, 4H, m), 1.49 (CH₂, 2H, m), 1.64 (CH₂, 2H, m), 1.89 (CH₂, 4H, m), 1.94 (CH₂, 2H, m), 3.30 (tert-BuO-CH₂, 2H, t), 6.81 (Flu-H, 2H, m), 6.90 (Flu-H, 2H, m), 7.14 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, d), 7.65 (Flu-H, 2H, d), 7.78 (Flu-H, 2H, d)

20 <실시예 1 내지 13>

500ml 유리 반응기에 톨루엔(toluene)을 투입하고, 1-헥센(실시예 2에서는 1-옥텐)을 투입하고, MAO(메틸알루미늄옥산)의 10wt% 톨루엔 용액을 투입하였다. 이어서, 상기 제조예 1에서 제조한 화합물((tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ZrCl₂)의 1mM 톨루엔 용액을 투입한 후 반응기에 에틸렌을 투입하여 중합을 개시하였다. 일정 시간 동안 교반하고, vent

하고, 반응물을 에탄올/염산 용액에 부어주었다. 교반하고, 필터한 후, 에탄올로 씻어준 후 용매를 증발시켜서 올레핀 블록 공중합체를 얻었다.

위 실시예에서 1-헥센(또는 1-옥텐) 및 에틸렌을 포함하는 단량체 전체 함량 중의 1-헥센(또는 1-옥텐)의 함량을 표 1에 기재된 바와 같이
5 다양하게 변화시키면서, 올레핀 블록 공중합체를 제조하였다.

<비교예 1>

LG 화학의 올레핀계 엘라스토머(에틸렌-1-옥텐 랜덤 공중합체)인 제품명 LUCENE™ LC170을 비교예 1로 하였다.

10

<비교예 2>

다우 케미칼의 올레핀계 블록 공중합체(에틸렌-1-옥텐 블록 공중합체; Melt Index (190 °C, 2.16 kg): 5 g/10 min; Density: 0.866 g/cm³)인 제품명 INFUSE™ 9507을 비교예 2로 하였다.

15

실시예 1 내지 13, 비교예 1 및 2에서 얻어진 올레핀-1-헥센 공중합체의 몇 가지 물성을 다음 시험예와 같은 방법으로 측정하였다.

<시험예>

20 1) 고분자 쇠들의 분자량 분포 및 분지쇄 개수 분석

각 공중합체를 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)로 분석하여 상기 공중합체를 이루는 고분자 쇠들의 분자량 분포 곡선을 도출하였다. 또한, 각 공중합체를 FT-IR로 분석하여 상기 고분자 쇠들의 분자량(X축)에 따른 탄소수 1000 개 당 분지쇄의 개수
25 값(오른쪽 Y축)의 분포 곡선을 도출하였다. 실시예 6 및 13과 비교예 2에 대해 도출된 결과는 각각 도 1 내지 3에 도시하였으며, 나머지 공중합체에 대해서도 마찬가지로 결과를 도출하였다.

이러한 도출 결과로부터, 각 공중합체에 대해, 1) 고분자 쇠들에 포함된 탄소수 1000 개당 분지쇄 개수(평균값), 2) 최대 피크 분자량(Mp),
30 및 3) 각 고분자 쇠의 탄소수 1000 개당 분지쇄의 개수 Y 를 각 고분자

쇄의 분자량 X 에 대해 1 차 미분한 값이 0 으로 되는 지점의 존재 여부와 그 지점에서의 분자량 값을 각각 산출하여 하기 표 1 에 나타내었다. 이때, 상기 1) 탄소수 1000 개당 분지쇄 개수는 각 실시예의 공중합체에 포함된 고분자 쇠들의 분지쇄 개수를 전체적으로 측정해 이의 평균 값을 산출한 후,
5 분지쇄 개수 범위와 함께 하기 표 1 에 나타내었다.

2) 밀도(density)

상기 1)의 WAXD 분석을 위해 얻은 rectangular bar(64mm * 12.7mm * 3.2mm) 형태의 샘플을 사용하여, 메틀러(Mettler) 저울에서 밀도를
10 측정하였다. 이렇게 측정된 밀도를 하기 표 2 에 정리하였다.

3) 용점(T_m) 및 결정화 온도(T_c)

온도를 30 °C 에서 equilibration 을 유지한 상태에서 20 °C/min 으로 200 °C 까지 승온한 후, 그 온도에서 5 분간 유지시켜 공중합체 샘플의
15 thermal history 를 제거하였다. 다시 10 °C 까지 10 °C/min 로 온도를 감소시켜가며 결정화 온도에 대응하는 발열 피크를 확인하였다. 10 °C 에서 1 분간 유지한 후, 10 °C/min 로 온도를 200 °C 까지 증가시킨 후, 1 분 동안 그 온도에서 유지하고, 다시 30 °C 까지 내려 실험을 종료하였다.

DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA instruments 사 제조,
20 DSC2920 model) 측정 결과에 따라, 온도에 따른 heat flow 곡선의 10 °C/min 감소 구간의 꼭대기를 결정화 온도(T_c)으로 하였고, 10 °C/min 증가 구간에서의 피크 중 면적이 큰 피크를 제 1 피크, 면적이 작은 피크를 제 2 피크로 하였다. 이 때, 온도의 상승과 내림의 속도는 10 °C/min 였으며, 용점(T_m)은 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다.
25 이렇게 측정된 용점 및 결정화도를 하기 표 2 에 정리하였다.

4) 하드세그먼트의 함량 분석

실시예 및 비교예의 하드세그먼트의 함량(몰 분율)은 상용화된 Time Domain NMR(TD NMR; Bruker Optics 사제 상품명 Minspec)을 사용하여
30 산출하였다. 먼저, 이러한 TD NMR 장치를 사용하여 실시예 및 비교예의

시료에 대한 Free Induction Decay(FID)를 측정하였다. 이렇게 측정된 FID 는 시간과 Intensity 의 함수로 나타난다. 그리고, 하기 식 1 에서 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 의 4 개의 상수 값을 변화시켜가며 FID 함수의 그래프와 가장 가까운 함수식을 도출하였으며, 이를 통해 각 시료의 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 값을 결정하였다.

하드세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation이 빠르게 나타나고, 소프트세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation이 느리게 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, 위에서 결정된 A, B, T_{2fast} 및 T_{2slow} 값 중에서 작은 T_2 값을 하드세그먼트의 T_2 값, 즉, T_{2fast} 값으로 결정하였고, 보다 큰 T_2 값을 소프트세그먼트의 T_2 값, 즉, T_{2slow} 값으로 결정하였다. 이를 통해, A 및 B의 상수와 함께 하드세그먼트의 함량(몰%)을 산출하였다. 실시예 및 비교예에 대하여, 위와 같이 산출된 하드세그먼트의 함량을 표 1에 정리하였다:

[식 1]

$$Intensity = A \times \exp(-Time / T_{2fast}) + B \times \exp(-Time / T_{2slow})$$

Fitting을 통해 A, B, T_{2fast} , T_{2slow} 값 결정

$$Hard\ segment\ (mol\%) = A / (A+B) \times 100$$

상기 식 1 에서, Intensity 와 Time 은 FID 분석 결과로부터 산출되는 값이며, T_{2fast} 는 하드세그먼트에 대한 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation 값이고, T_{2slow} 는 소프트세그먼트에 대한 T_2 (spin-spin relaxation time) relaxation 값이다. 또, A 및 B 는 fitting 에 의해 결정되는 상수로서 각각 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 상대적 비율로서 각 세그먼트의 함량에 비례하는 값을 갖는다.

5) 분자량 및 분자량 분포(Polydispersity index: PDI)

겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w)을 측정한 후,

중량평균분자량을 수평균분자량으로 나누어 분자량 분포를 산출하였다. 이러한 중량평균분자량 및 분자량 분포의 산출값을 하기 표 2에 정리하였다.

- 5 상술한 방법을 산출된 각 물성치를 하기 표 1 및 2에 정리하여 나타내었다.

10 [표 1]

시료	1-헥센 (또는 1- 옥텐)의 함량 (몰%)	탄소수 1000개 당 분지쇄 개 수의 평균 값(개수 범위)	1차 미분 값 = 0의 존재 여 부	1차 미분 값 = 0의 위치(분자 량)	Mp
실시예 1	6.6	30(20~39)	0	25300	85800
실시예 2	9.9(0c)	44(23~55)	0	27200	93800
실시예 3	10.6	46(22~59)	0	24600	87900
실시예 4	11.4	49(25~61)	0	21800	75300
실시예 5	11.8	51(31~62)	0	22600	73100
실시예 6	11.8	51(30~63)	0	19100	65500
실시예 7	12.7	54(35~69)	0	23700	71800

실시예 8	12.5	53(32~70)	0	19500	69800
실시예 9	13.0	54(32~71)	0	23200	72500
실시예 10	12.9	53(31~70)	0	20000	71500
실시예 11	14.1	59(36~74)	0	19700	65700
실시예 12	15.0	62(25~76)	0	22600	68700
실시예 13	17.9	72(20~82)	0	17900	53700
비교예 2	16.3(0c)	53(5~59)	0	200000	62700

* 0c는 α -올레핀으로서 1-헥센 대신 1-옥텐을 사용하였음을 나타냄;

[표 2]

시료	밀도 (g/cm ³)	하드세그 먼트 함 량(몰%)	T _m (℃)	T _c (℃)	M _w	분자량 분포
실시예 1	0.898	측정값 없음	121	107.2	119200	2.89
실시예 2	0.886	50.8	118	103.5	138000	3.10
실시예 3	0.885	47.5	120	104.3	129400	2.98
실시예 4	0.883	측정값 없음	122	105.4	107700	2.87
실시예 5	0.880	측정값 없음	122	105.3	101500	2.73

실시예 6	0.876	측정값 없음	121	104.6	96400	2.52
실시예 7	0.876	39.9	120	105.0	99800	3.20
실시예 8	0.875	측정값 없음	122	104.0	102600	2.60
실시예 9	0.875	측정값 없음	120	105.2	102200	2.74
실시예 10	0.873	측정값 없음	120	104.9	96800	2.70
실시예 11	0.869	측정값 없음	121	106.5	96700	2.82
실시예 12	0.868	30.9	119	105.1	98200	2.68
실시예 13	0.865	26.6	118	104.3	75200	3.20
비교예 1	0.873	-	56	59.0	99700	2.49
비교예 2	0.866	30.8	124	91.0	73000	2.62

* 실시예 1, 4 내지 6, 8 내지 11에 대해서는, 하드세그먼트의 함량에 대한 측정 결과 없음;

* 비교예 1의 경우, 복수의 블록 또는 세그먼트가 정의될 수 없는 랜덤 공중합체로서, 하드세그먼트의 함량 측정 결과가 도출될 수 없었음.

5

상기 표 1, 도 1 및 2를 참조하면, 실시예의 블록 공중합체는 이에 포함된 고분자 쇠들이 전체 분자량 영역에서 탄소수 1000개당 약 20 내지 100개의 분지쇄를 포함함이 확인되었다. 또, 상기 고분자 쇠들의 분자량이 증가함에 따라, 탄소수 1000개당 분지쇄의 개수 값이 증가하였다가(다시 말해서, 1차 미분 값이 양수로 되었다가), 이러한 1차 미분 값 = 0인

10

지점을 지나, 탄소수 1000개당 분지쇄의 개수 값이 감소하는 (다시 말해서, 1차 미분 값이 음수로 되는) 분포 경향을 나타냄이 확인되었다. 또, 상기 1차 미분 값 = 0인 지점은 고분자 쇄들의 분자량 중 하위 10% 이상 90% 이하에 해당하는 영역, 더욱 구체적으로는 최대 피크 분자량(M_p)보다 작은
 5 영역에 존재함이 확인되었다.

이에 비해, 표 1, 2 및 도 3을 참조하면, 비교예의 공중합체는 이러한 실시예의 분포 특성을 충족하지 못하거나, 실시예와는 다른 형태의 공중합체임이 확인되었다. 보다 구체적으로, 비교예 1은 랜덤 공중합체의 형태를 갖는 것으로서, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트와 같은 복수의 블록 또는 세그먼트 자체가 정의될 수 없어 실시예의 블록 공중합체와는 전혀 다른 형태를 가짐이 확인되었다. 또, 비교예 2의 올레핀 블록 공중합체는 탄소수 1000 개 당 분지쇄의 개수가 20개 미만인 영역이 존재할 뿐 아니라, 분지쇄의 개수의 분포 경향도 도 1 및 2와는 상이하여 실시예의 분포 특성을 충족하지 못함이 확인되었다(특히, 1차 미분 값 = 0 이 되는 지점이 최대 피크 분자량보다 훨씬 큰 영역에 존재하여 실시예와는 분지쇄 분포 특성이 상이함이 확인되었다.).
 10
 15

또한, 상기 표 2를 참고하면, 표 1의 분포 특성을 나타내는 실시예의 블록 공중합체는 비교예 1 보다 훨씬 높고 비교예 2에 상응하는 높은 용점 및 우수한 내열성을 나타냄이 확인되었다. 또한, 실시예의 블록 공중합체는 비교예 1 및 2에 비해 높은 결정화 온도 등을 나타냄이 확인되었다. 이로부터, 실시예의 블록 공중합체는 용융 가공시 빠른 결정화 속도를 나타내어 비교예 1 및 2에 비해 우수한 가공성 및 제품 성형성을 나타내는 것으로 확인되었다.
 20

또한, 실시예의 블록 공중합체는 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 정의되어 각 세그먼트를 일정 함량으로 포함하며, 소정 함량의 α -올레핀이 블록 공중합되어 일정 수준의 밀도를 갖는 것으로서, 엘라스토머로서의 우수한 탄성을 나타낼 것으로 확인되었다.
 25

【특허청구범위】

【청구항 1】

에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 물 분율로 포함한 복수의 블록 또는 세그먼트를 포함하는 올레핀
5 블록 공중합체로서,

탄소수 1000개당 20 내지 100개의 분지쇄(short chain branching; SCB)를 포함한 고분자 쇄들을 포함하고, 각 고분자 쇄의 탄소수 1000개당 분지쇄의 개수 Y를 각 고분자 쇄의 분자량 X에 대해 1차 미분한 값이 0으로 되는 지점이 분자량 X의 최소값과 최대값 사이에 존재하는 올레핀 블록 공
10 중합체.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점은 상기 블록 공중합체의 최대 피크 분자량(M_p) 미만인 영역 내에 존재하는 올레핀 블록
15 공중합체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 분자량 X가 작은 영역에서는 상기 1차 미분 값이 양수로 되는 올레핀 블록 공중합
20 체.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 1차 미분 값이 0으로 되는 지점보다 분자량 X가 큰 영역에서는 상기 1차 미분 값이 음수로 되는 올레핀 블록 공중합체.
25

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 95 내지 120℃의 결정화 온도(T_c)를 갖는 올레핀 블록 공중합체.

30 【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 110 내지 135℃의 용점(T_m)을 갖는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 7】

- 5 제 1 항에 있어서, 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 하드세그먼트와, 제 1 몰분율 보다 높은 제 2 몰분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함하는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 8】

- 10 제 7 항에 있어서, 전체 블록 공중합체에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율은 제 1 몰 분율과, 제 2 몰 분율의 사이 값을 갖는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 9】

- 15 제 7 항에 있어서, 하드세그먼트의 20 내지 95 몰%와, 소프트세그먼트의 5 내지 80 몰%를 포함하는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 10】

- 20 제 7 항에 있어서, 하드세그먼트는 결정화도, 밀도 및 용점의 특성 값 중 하나 이상이 소프트세그먼트보다 높은 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 11】

- 25 제 1 항에 있어서, 80 내지 98 몰%의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, 잔량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 12】

- 제 1 항에 있어서, 밀도가 0.85g/cm^3 내지 0.92g/cm^3 인 올레핀 블록 공중합체.

30 **【청구항 13】**

제 1 항에 있어서, 중량 평균 분자량이 5,000 내지 3,000,000이고, 분자량 분포가 2.5 이상 6 이하인 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 14】

- 5 제 1 항에 있어서, α -올레핀계 반복 단위는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-아이토센으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 α -올레핀에서 유래한 반복 단위인 올레핀 블록 공중합체.