

【명세서】

【발명의 명칭】

올레핀 블록 공중합체

【기술분야】

5 본 기재는 올레핀 블록 공중합체에 관한 것이다.

【배경기술】

블록 공중합체는 서로 다른 특성을 갖는 복수의 반복단위 블록 또는
세그먼트를 갖는 공중합체를 지칭하는 것으로서, 통상의 랜덤 공중합체나 블
렌드에 비해 우수한 특성을 갖는 경우가 많다. 예를 들어, 블록 공중합체는
10 소프트세그먼트로 지칭되는 연질의 탄성 블록과, 하드세그먼트로 지칭되는
경질의 결정성 블록을 함께 포함할 수 있으며, 이로 인해, 우수한 탄성과 내
열성 등의 물성을 함께 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 블록 공중
합체는 소프트세그먼트의 유리 전이 온도 이상에서는 상기 블록 공중합체가
탄성을 나타낼 수 있으며, 용융 온도보다 높은 온도에 이르러서 열가소성 거
15 동을 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 등
이 뛰어나 다양한 분야에 유용성을 갖는 것으로 알려져 있다.

한편, 최근 들어 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 공중합체의 일
20 종인 올레핀계 엘라스토머의 사용이 검토되고 있다. 보다 구체적으로, 이러
한 올레핀계 엘라스토머를 다양한 분야, 예를 들어, 고무계 재료를 대체하기
위한 다양한 용도에 적용하려는 시도가 검토되고 있다. 또한, 올레핀계 엘라
스토머의 내열성 등을 보다 향상시키기 위해, 이전에 사용되던 랜덤 공중합
체, 예를 들어, 에틸렌- α -올레핀 랜덤 공중합체 형태의 올레핀계 엘라스토머
25 가 아닌 블록 공중합체 형태의 엘라스토머를 적용하려는 시도가 이루어진
바 있다. 더 나아가, 가공성이 뛰어난 블록 공중합체 형태의 올레핀계 엘라
스토머를 단순한 공정으로 제조하기 위한 다양한 시도가 검토되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

30 본 기재는 우수한 탄성 및 내열성과 함께 향상된 가공성을 갖는 올레

핀 블록 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 기재의 일 구현예에 따르면, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 분율로 포함한 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함하고, TEM (transmission electron microscope) 이미지에서, 제 1 세그먼트 상에 제 2 세그먼트가 폐곡선 형태의 분산상으로서 분산된 형태를 띠고 있는 올레핀 블록 공중합체가 제공된다.

이러한 올레핀 블록 공중합체의 TEM 이미지에서, 제 2 세그먼트의 폐곡선 형태의 분산상은 약 0.3 내지 2.0 μm , 예를 들어, 약 0.3 내지 1.9 μm , 혹은 약 0.4 내지 1.8 μm , 혹은 약 0.5 내지 1.5 μm , 혹은 약 0.5 내지 1.3 μm 의 직경을 가질 수 있다.

또한, 올레핀 블록 공중합체에서, 제 1 세그먼트는 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 하드세그먼트로 될 수 있고, 제 2 세그먼트는 제 1 몰분율 보다 높은 제 2 몰분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 소프트세그먼트로 될 수 있다. 이때, 전체 블록 공중합체에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율은 제 1 몰 분율과, 제 2 몰 분율의 사이 값을 가질 수 있다.

그리고, 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체에서, 전체 블록 공중합체에 포함된 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)와, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)는 하기 식 1의 관계를 충족할 수 있다. 일 예에 따르면, 상기 블록 공중합체는 약 80 내지 98 몰%의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, 잔량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함할 수 있고, 이러한 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 전체 함량 범위에서 식 1의 관계를 충족할 수 있다:

25 [식 1]

$$(Y - 100) \geq 6(X - 100)$$

또한, 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.

- 또, 용매편 블록 공중합체는 약 95 내지 120°C의 결정화 온도(T_c)와, 약 110 내지 135°C의 용점(T_m)을 가질 수 있다.
- 그리고, 린 구현예의 용매편 블록 공중합체는 밀도가 약 0.85g/cm³ 내지 0.92g/cm³로 될 수 있다. 또한, 이러한 용매편 블록 공중합체는 중량 평균 분자량이 약 5,000 내지 3,000,000이고, 분자량 분포가 약 2.5 이상 6 이하로 될 수 있다.
- 또한, 상기 용매편 블록 공중합체에서, 상기 α -용매편계 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-아이트세노로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상 10 종의 α -용매편에서 유래한 반복 단위로 될 수 있다.
- 한편, 본 기재의 다른 구현예에 따르면, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를, α -용매편계 반복 단위를 서로 다른 분율로 포함한 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함하고, 제 1 세그먼트는 제 2 세그먼트보다 높은 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 포함하고, 전체 블록 공중합체에 포함된 제 1 세그먼트의 분 분율 Y(%)와, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 분 분율 X(%)가 하기 식 1의 관계를 충족하는 용매편 블록 공중합체가 제공된다:
- [식 1]
- $$(Y - 100) \geq 6(X - 100)$$
- 20 린 예에 따르면, 이러한 블록 공중합체는 약 80 내지 98 %의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를, 잔량의 α -용매편계 반복 단위를 포함할 수 있고, 이러한 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 전체 함량 범위에서 식 1의 관계를 충족할 수 있다.
- 25 **【발명의 효과】**
- 본 기재에 따르면, 뛰어난 내열성 및 탄성과 함께 우수한 가공성을 나타내는 용매편 블록 공중합체가 제공될 수 있다. 특히, 이러한 용매편 블록 공중합체는 단순화된 촉매계를 사용하는 간단한 공정 단계로 용해 제조될 수 있다.
- 30 따라서, 이러한 용매편 블록 공중합체는 내열성 및 제반 물성이 우수

한 올레핀계 엘라스토머의 상용화에 크게 기여할 수 있고, 이러한 올레핀계 엘라스토머를 고무계 재료를 대체하는 다양한 분야에 적절히 사용할 수 있게 된다.

【도면의 간단한 설명】

5 도 1은 실시예 1의 올레핀 블록 공중합체의 TEM 사진을 나타내는 것으로, 하부 사진은 상부 사진의 폐곡선 형태의 분산상을 확대하여 나타낸 것이다.

 도 2는 비교예 1의 공중합체의 TEM 사진을 나타내는 것으로, 하부 사진은 상부 사진을 확대하여 나타낸 것이다.

10 도 3은 시험예에서 올레핀 블록 공중합체 중의 하드세그먼트 몰 분율 (몰%)을 측정하기 위해 도출한 Free Induction Decay의 일례를 나타내는 도면이다.

 도 4는 시험예에서 실시예의 올레핀 블록 공중합체 중에 포함된 하드 세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)과, 에틸렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)의 관계를 비교예의 공중합체와 비교하여 나타낸 선형 회귀 그래프이다.

【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
20 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

 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,
25 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀에서 각각 유래한 반복 단위들의 함량 (몰 분율), 결정화도, 밀도, 또는 용점 등의 특성 중 하나 이상의 특성 값이 서로 상이하여, 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 프로
30 필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 포함하되, 이들 각 반복 단위

를 서로 다른 함량(몰 분율)으로 포함하는 제 1 및 제 2 세그먼트로 될 수 있다. 일 예로서, 상기 제 1 세그먼트는 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트로 될 수 있고, 상기 제 2 세그먼트는 상기 제 1 몰 분율보다 높은 제 2 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트로 될 수 있다. 이러한 α -올레핀계 반복 단위의 함량에 따라, 하드세그먼트로 되는 제 1 세그먼트는 소프트세그먼트로 되는 제 2 세그먼트보다 높은 몰 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 포함할 수 있다. 또, 제 1 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 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.

그리고, 상기 복수의 블록 또는 세그먼트는 결정화도, 밀도 또는 용점 등의 다른 특성들 중 하나 이상에 의해서도 서로 구분될 수 있다. 예를 들어, 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, 본 기재에 개시된 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는, 이를 이루는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율, 결정화도, 밀도 또는 용점 등의 특성에 더하여, 이하에서 상세히 설명할, 일정한 TEM 이미지에 의해 확인되는 세그먼트의 분산 특성 등에 의해서도 정의될 수 있다.

이러한 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 분율로 포함한 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함할 수 있다. 또, 이러한 올레핀 블록 공중합체는 TEM (transmission electron microscope) 이미지에서, 제 1 세그먼트 상에 제 2 세그먼트가 폐곡선 형태의 분산상으로서 분산된 형태를 띠고 있는 것일 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, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율이 서로 상이한 복수의 블록 또는 세그먼트, 예를 들어, 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체의 형태를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 제 1 세그먼트는 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트로 될 수 있으며, 제 2 세그먼트는 상기 제 1 몰 분율보다 높은 제 2 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 연질 탄성 블록인 소프트세그먼트로 될 수 있다. 각각의 제 1 및 제 2 세그먼트는 상기 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율을 제외한 나머지 몰 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 포함할 수 있는데, 이에 따라, 하드세그먼트로 되는 제 1 세그먼트는 소프트세그먼트로 되는 제 2 세그먼트보다 높은 몰 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 포함할 수 있다. 또, 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 세그먼트에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 제 1 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 산출된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비해 낮은 몰 분율로 될 수 있고, 제 2 세그먼트에 포함된 α -올레핀계 반복 단위의 제 2 몰 분율은 블록 공중합체 전체에 대해 산출된 α -올레핀계 반복 단위의 몰 분율에 비해 높은 몰 분율로 될 수 있다.

이와 같이, 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체가 복수의 블록 또는 세그먼트가 포함된 블록화된 형태를 가지며, 예를 들어, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율이 보다 높은 경질 결정성 블록인 제 1 세그먼트(하드세그먼트)를 포함함에 따라, 일 구현예의 블록 공중합체는 약 110 내지 135°C, 약 115 내지 130°C, 혹은 약 115 내지 125°C에 이르는 높은 융점을 나타낼 수 있다. 이는 이전에 알려진 랜덤 공중합체 형태의 올레핀계 엘라스토머 등에 비해, 높은 융점에 해당하는 것이다. 따라서, 일 구현예의 블록 공중합체는 이전에 알려진 에틸렌- α -올레핀 랜덤 공중합체 등의 올레핀계 엘라스토머에 비해 향상된 내열성을 나타낼 수 있고, 보다 높은 온도에서

도 엘라스토머로서의 우수한 탄성 등을 나타낼 수 있다.

일 구현예의 블록 공중합체에 포함된 복수의 블록 또는 세그먼트, 예를 들어, 제 1 및 제 2 세그먼트 (하드세그먼트 및 소프트세그먼트)는 결정화도, 밀도 또는 용점 등의 다른 특성들 중 하나 이상의 특성 값에 의해서도 서로 구분될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 보다 높은 몰 비율로 포함하는 경질 결정성 블록인 하드세그먼트는 상대적으로 α -올레핀계 반복 단위를 높은 몰 비율로 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.

한편, 상술한 일 구현예의 블록 공중합체는 일정한 TEM 이미지에 의해 확인되는 세그먼트의 분산 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 블록 공중합체를 TEM으로 관찰하여 이미지로 나타내면, 하드세그먼트인 제 1 세그먼트가 매트릭스 상을 이루고, 이러한 제 1 세그먼트 상에 소프트세그먼트인 제 2 세그먼트가 폐곡선 형태의 분산상으로서 분산되어 있는 형태를 띌 수 있다. 이러한 분산 특성을 나타내는 TEM 이미지의 일 예는 도 1에 도시되어 있다. 이러한 도 1을 참조하면, 보다 밝은 색으로 표시된 제 1 세그먼트의 매트릭스 상에, 검은색으로 표시된 제 2 세그먼트의 분산상이 폐곡선 형태로 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 이때, 상기 폐곡선 형태라 함은, 상기 제 2 세그먼트의 분산상이 선형 또는 복수의 선형으로 이루어진 방사형 등의 도형이 아닌, 일정한 면적을 곡선이 둘러싸고 있는 원형,

타원형 또는 이와 유사한 형태를 띠고 있음을 의미할 수 있다.

이러한 분산상의 크기는, TEM 이미지 상에서 주위의 매트릭스상과 명도상 확연히 구분되는 폐곡선 형태의 크기(예를 들어, 도 1의 적색 원형 표시 부분의 크기)로 정의될 수 있고, 예를 들어, 이러한 폐곡선 형태의 최외
 5 각에 있는 임의의 두 점을 잇는 직선 중 가장 긴 직선의 길이로 정의되는 “직경” (예를 들어, 도 1의 점선 원형 표시 부분의 임의의 두 점을 잇는 직선 중 가장 긴 직선의 길이)에 의해 정해질 수 있다. 상기 일 구현예의 블록 공중합체에서, 상기 폐곡선 형태의 분산상은 약 0.3 내지 2.0 μm , 혹은 약 0.3 내지 1.9 μm , 혹은 약 0.4 내지 1.8 μm , 혹은 약 0.5 내지 1.5 μm , 혹은 약 0.5
 10 내지 1.3 μm 의 직경을 가질 수 있다. 이러한 폐곡선 형태의 분산상의 직경은, 예를 들어, 바(bar) 형태, 시트상 또는 필름상의 블록 공중합체 시편을 TEM 으로 관찰하여 이미지로 나타낸 후, 이러한 TEM 이미지 상에서 배율을 고려하여 육안 측정하거나 TEM으로부터 자동 산출할 수 있다. 이때, 직경 측정 결과의 정확성을 위하여, 상기 폐곡선 분산상의 직경 측정 값은 TEM 이미지
 15 상에서 나타나는 약 X개, 예를 들어, 약 5~30개의 폐곡선 분산상을 임의로 취하여 각 분산상의 직경을 측정한 후 이의 평균 값을 상기 분산상의 직경 측정 값으로 취할 수 있다. 또한, TEM의 관찰을 위해 상기 블록 공중합체 시편을 적절히 화학적 처리할 수 있다. 예를 들어, 상기 시편을 Microscopy and Microanalysis 14, 126-137, 2008을 참조하여 1몰 농도의 황산마그네슘 수용액으
 20 로 1시간 동안 vapor staining 하고 TEM 관찰하거나, 상기 시편을 TEM 내에서 녹여 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 후 TEM 관찰할 수 있다.

상술한 TEM 이미지 상의 분산 특성은 일 구현예의 블록 공중합체가 나타내는 높은 블록화도 및/또는 특유의 결정 특성을 반영할 수 있다. 이러한 분산 특성에서 확인되는 바와 같이, 상기 블록 공중합체에서 하드세그먼트
 25 트 및 소프트세그먼트가 명확히 구분되고 매트릭스상인 하드세그먼트가 상당한 함량으로 포함됨에 따라, 일 구현예의 블록 공중합체는 높은 블록화도 및 이에 따른 높은 융점과 우수한 내열성을 나타낼 수 있다. 또, 상기 소프트세그먼트 분산상이 폐곡선 형태로 하드세그먼트 상에 균일하게 분산된 것은, 블록 공중합체 특유의 결정 특성을 반영할 수 있다. 이에 따라, 일 구현
 30 예의 블록 공중합체는 일정 범위의 결정화 온도(T_c), 예를 들어, 약 95 내지

120℃, 혹은 약 100 내지 115℃, 혹은 약 102 내지 110℃의 높은 결정화 온도(Tc)를 가질 수 있다.

일 구현예의 블록 공중합체가 이러한 특유의 결정 특성 및 높은 결정화 온도 등을 가짐에 따라, 블록 공중합체의 용융 가공시, 용융 후에 보다 빠른 결정화가 이루어져 빠른 속도의 성형이 가능해 진다. 따라서, 일 구현예의 블록 공중합체는 우수한 가공성 및 제품 성형성을 나타낼 수 있다. 특히, 상술한 TEM 이미지 상의 분산 특성 및 이에 따른 결정 특성은 분 기재에서 새로이 밝혀진 블록 공중합체의 신규한 특성에 해당한다. 이러한 신규 분산 특성 등을 나타내는 일 구현예의 블록 공중합체는 용융 후의 결정화 및 가공이 더욱 빨라져 뛰어난 제품 성형성을 나타냄이 후술하는 실시예 등을 통해 확인되었다.

한편, 상술한 일 구현예의 블록 공중합체는, 전체 블록 공중합체에 포함된 하드세그먼트(제 1 세그먼트)의 몰 분율 Y(몰%)와, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)가 하기 식 1의 관계를 충족할 수 있다:

15 [식 1]

$$(Y-100) \geq 6(X-100)$$

예를 들어, 상기 블록 공중합체는 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)와, 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)가 하기 식 1a의 관계를 충족할 수 있으며, 이러한 블록 공중합체의 일 구체예는 $Y=3.7435X-283.37(R^2 = 0.8176)$ 의 관계를 충족할 수 있음이 확인되었다(이하의 실시예

참조):

[식 1a]

$$3(X-100) \geq (Y-100) \geq 6(X-100)$$

25 이러한 특성은 동일한 함량의 에틸렌 또는 프로필렌이 공중합되더라도, 상기 블록 공중합체 중의 하드세그먼트 함량이 보다 높게 됨을 의미할 수 있다. 이는 상대적으로 많은 함량의 에틸렌 또는 프로필렌이 포함된 단량체끼리 중합 및 결합되어 하드세그먼트(제 1 세그먼트)를 이루고, 반대로 상대적으로 많은 함량의 α -올레핀이 포함된 단량체끼리 중합 및

30 결합되어 소프트세그먼트(제 2 세그먼트)를 이룸에 따라, 이전에 알려진

올레핀계 엘라스토머 등에 비해 블록화된 정도가 높게 됨을 나타낼 수 있다. 이와 같이, 일 구현예의 블록 공중합체가 보다 높은 블록화도를 나타냄에 따라, 이러한 블록 공중합체는 보다 향상된 내열성 등을 나타낼 수 있다.

이러한 식 1의 관계에서, 하드세그먼트의 몰 분율 $Y(\text{몰}\%)$ 와, 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 $X(\text{몰}\%)$ 은 각각 이하의 방법으로 측정될 수 있으며, 이의 결과를 선형 회귀하여, 상기 식 1에 대응하는 특성을 도출할 수 있다.

먼저, 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 2에서 A , B , $T2_{\text{fast}}$ 및 $T2_{\text{slow}}$ 의 4개의 상수 값을 변화시켜가며 위 FID 함수의 그래프와 가장 가까운 함수식을 도출할 수 있으며, 이를 통해 상기 시료의 A , B , $T2_{\text{fast}}$ 및 $T2_{\text{slow}}$ 값을 결정할 수 있다.

참고로, 하드세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 $T2(\text{spin-spin relaxation time})$ relaxation이 빠르게 나타나고, 소프트세그먼트의 경우 이로부터 산출되는 $T2(\text{spin-spin relaxation time})$ relaxation이 느리게 나타난다. 따라서, 위에서 결정된 A , B , $T2_{\text{fast}}$ 및 $T2_{\text{slow}}$ 값 중에서 작은 $T2$ 값을 하드세그먼트의 $T2$ 값, 즉, $T2_{\text{fast}}$ 값으로 결정할 수 있고, 보다 큰 $T2$ 값을 소프트세그먼트의 $T2$ 값, 즉, $T2_{\text{slow}}$ 값으로 결정할 수 있다. 이를 통해, A 및 B 의 상수와 함께 하드세그먼트의 몰 분율(몰%)을 산출할 수 있다.

[식 2]

$$\text{Intensity} = A \times \text{EXP}(-\text{Time} / T2_{\text{fast}}) + B \times \text{EXP}(-\text{Time} / T2_{\text{slow}})$$

Fitting을 통해 A , B , $T2_{\text{fast}}$, $T2_{\text{slow}}$ 값 결정

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

상기 식 2에서, Intensity와 Time은 FID 분석 결과로부터 산출되는 값이며, $T2_{\text{fast}}$ 는 하드세그먼트에 대한 $T2(\text{spin-spin relaxation time})$ relaxation 값이고, $T2_{\text{slow}}$ 는 소프트세그먼트에 대한 $T2(\text{spin-spin relaxation time})$ relaxation 값이

다. 또, A 및 B는 fitting에 의해 결정되는 상수로서 각각 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 상대적 비율로서 각 세그먼트의 함량에 비례하는 값을 갖는다.

또한, 블록 공중합체에 포함된 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위의
 5 물 분율 (몰%)은 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. 예를 들어, 에틸렌계 반복 단위의 물 분율은
 블록 공중합체를 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여 약 0.9ppm 근방에서 나타나는
 메틸기를 정량하여 산출하거나 블록 공중합체를 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 분석하여
 10 산출할 수 있고, 프로필렌계 반복 단위의 물 분율은 블록 공중합체를 $^{13}\text{C-NMR}$
 분석하여 산출할 수 있다. 이때, 블록 공중합체를 $^{13}\text{C-NMR}$ 로
 분석하여 각 반복 단위의 물 분율을 분석 및 산출함에 있어서는, 예를 들어,
 에틸렌계 반복 단위 또는 프로필렌계 반복 단위와, 1-헥센 등의 α -올레핀계
 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체를 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 분석하여 메틸 분지
 15 또는 부틸 분지 (branch)의 terminal carbon peak 또는 tertiary carbon(methine
 carbon) peak를 정량함으로써, 상기 에틸렌계 반복 단위 또는 프로필렌계
 반복 단위의 물 분율을 산출하거나, 상기 α -올레핀계 반복 단위의 물분율을
 산출할 수도 있다.

한편, 다양한 함량의 에틸렌 또는 프로필렌을 단량체로서 사용하여
 20 동일 중합 조건 하에서 몇 가지 블록 공중합체를 얻은 후, 이들 블록
 공중합체에 대해 상술한 방법으로 각각 측정된 하드세그먼트의 물 분율
 Y(몰%)와, 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위의 물 분율 X(몰%)의 관계를
 도출할 수 있다. 이렇게 도출된 일례는 도 4에 도시되어 있다. 이렇게
 도출된 X 및 Y의 관계를 선형 회귀하여, 상기 식 1에 대응하는 관계식을
 25 도출할 수 있으며, 공중합체가 식 1을 충족하는지 여부를 결정할 수 있다.

보다 구체적인 일례에서, 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 에틸
 렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 약 80 내지 98 몰%, 혹은 약 80 내지 93
 몰%, 혹은 약 85 내지 95 몰%의 함량(물 분율)으로 포함할 수 있다. 또, 상
 기 블록 공중합체는 이러한 물 분율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위
 30 와 함께, 나머지 물 분율, 예를 들어, 2 내지 20 몰%, 혹은 약 7 내지 20 몰%,

5 혹은 약 5 내지 15 몰%의 α -올레핀계 반복 단위를 포함할 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 융점 및 뛰어난 내열성을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 일 구현예의 블록 공중합체는 상술한 각 반복 단위의 전체 함량 범위에서 항상 상기 식 1의 관계를 충족할 수 있다. 따라서, 상기 블록 공중합체가 실질적으로 엘라스토머로서의 특성을 나타내는 전체 범위에서 식 1의 특성을 충족하여, 엘라스토머로서의 보다 우수한 블록화도 및 이에
10 따른 내열성 등을 나타낼 수 있다.

그리고, 상기 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.

15 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
20 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 일정한 몰 분율로 포함함에 따라, 소프트세그먼트에 따른 우수한 탄성과 함께, 하드세그먼트에 따른 높은 융점 및 보다 향상된 내열성을 나타낼 수 있다.

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
25 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,
30 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 있다.

또한, 상기 블록 공중합체는 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와 함께 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는데, 이러한 α -올레핀계 반복 단위는

5 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.

상술한 일 구현예의 올레핀 블록 공중합체는 α -올레핀계 반복

10 단위의 포함에 따른 우수한 탄성을 나타내면서, 높은 블록화도 등에 기인한 우수한 내열성을 나타낼 수 있다. 또한, 일 구현예의 블록 공중합체는 TEM 이미지 등에서 확인되는 신규한 분산 특성, 결정 특성 및 보다 높은 결정화 온도 등을 나타낼 수 있다. 이러한 특성에 기인하여, 일 구현예의 블록 공중합체는 용융 가공시 보다 빠른 결정화를 일으킬 수 있으므로, 용융 가공

15 속도가 보다 빠르고 가공성이나 제품 성형성이 보다 우수하게 될 수 있다. 따라서, 일 구현예의 블록 공중합체는 올레핀계 엘라스토머의 적용 분야에 관한 한계를 극복하고, 내열성이 요구되는 보다 다양한 분야에 적용될 수 있다.

이러한 일 구현예의 블록 공중합체는 이전부터 엘라스토머가

20 적용되던 실질적으로 모든 용도에 적용될 수 있다. 더 나아가, 일 구현예의 블록 공중합체는 이전의 올레핀계 엘라스토머가 낮은 내열성으로 인해 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

25 전기적 절연재료; 신발 밑창, 칫솔 손잡이, 바닥재 또는 장치 손잡이 등의 각종 생활용품; 감압성 접착제 또는 고온 용융 접착제 등의 각종 접착제; 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

30 중합체, 수지 또는 각종 첨가제와 블렌딩되어 사용될 수도 있으며, 필름,

성형품 또는 섬유 등 임의의 형태로 사용될 수 있다.

한편, 상술한 올레핀 블록 공중합체는 소정의 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, α -올레핀을 약 70 내지 150°C에서 공중합하는 것을 포함할 수 있다. 특히, 이러한 제조 방법에서, 메탈로센 촉매와, 조촉매는 상기 공중합 온도 하에서, 루이스 염기성 작용기 및 루이스 산성 원소가 산-염기 결합을 하고 있는 제 1 상태와, 상기 메탈로센 촉매와 조촉매 간에 상호 작용이 일어나지 않는 제 2 상태를 교번적으로 취하는 특성을 가질 수 있다. 또, 상기 제 1 상태에서는, 메탈로센 촉매의 4족 전이금속과 조촉매의 유기 작용기가 상호 작용하고 있는 상태를 취할 수 있다.

이러한 특성을 갖는 메탈로센 촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 단량체를 공중합 하는 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 2종의 메탈로센 촉매 및 조촉매를 중합계에서 함께 사용하는 경우, 이들 촉매 및 조촉매는 중합 온도 하에서 상기 루이스 염기성 작용기 및 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하면서, 4족 전이금속과 조촉매의 유기 작용기가 상호 작용하고 있는 제 1 상태를 취할 수 있다. 또한, 이들 촉매 및 조촉매는 선택 가능한 다른 상태로서, 상기 메탈로센 촉매와 조촉매 간에 상호 작용이 일어나지 않는 제 2 상태, 예를 들어, 상기 루이스 염기성 작용기 및 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하지 않거나, 상기 4족 전이금속과 유기 작용기가 상호 작용하지 않고 있는 제 2 상태를 취할 수 있다. 특히, 상기 촉매 및 조촉매

는 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, 반데르 발스의 힘 또는 이에 준하는 시그마트로픽 결합 등에 의해 상호 작용하고 있는 경우까지 포괄하여 지칭할 수 있다. 또한, 4족 전이금속과 조촉매의 유기 작용기가 상호 작용하고 있다고 함은, 이들이 반데르 발스의 힘 또는 이에 준하는 시그마트로픽 결합 등에 의해 상호 작용하고 있는 경우를 지칭할 수 있다. 그리고, 제 2 상태에서, 메탈로센 촉매와 조촉매 간에 상호 작용이 일어나지 않고 있다고 함은, 상기 촉매와, 조촉매 간에, 루이스 염기성 작용기 및 루이스 산성 원소가 루이스 산-염기 결합하지 않거나, 상기 4족 전이금속과 유기 작용기가 상호 작용하지 않고 있는 경우를 지칭할 수 있다.

그런데, 상기 메탈로센 촉매 및 조촉매가 제 1 상태를 취하는 경우, 루이스 산-염기 결합과, 4족 전이금속 및 유기 작용기의 상호 작용의 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 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.

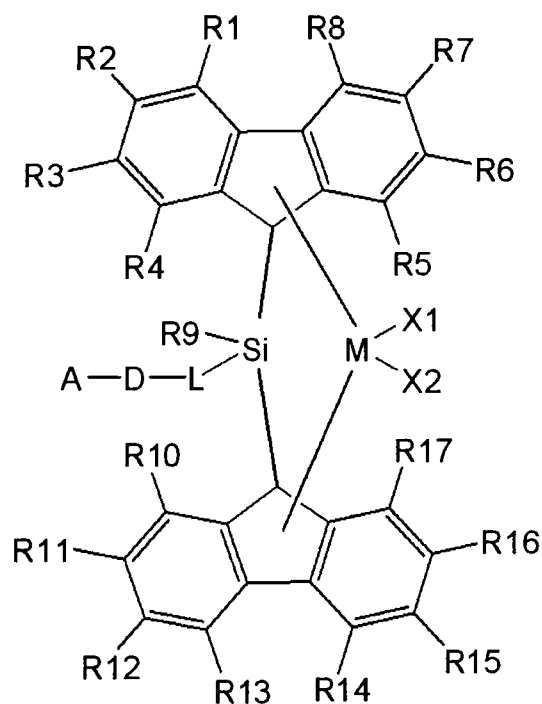
이와 같이, 상기 특정한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 사용하여, 보다 높은 함량의 에틸렌 또는 프로필렌이 중합되는 제 1 상태와, 보다 높은 함량의 α -올레핀이 중합되는 제 2 상태를 오가면서 교번적으로 취하게 할 수 있다. 그 결과, 상술한 촉매 조성물을 적용한 중합으로 얻어지는 올레핀 블록

공중합체는 에틸렌 또는 프로필렌계 반복 단위를 보다 높은 몰 비율로 포함하는 하드세그먼트와, α -올레핀계 반복 단위를 보다 높은 몰 비율로 포함하는 소프트세그먼트를 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 블록화도, 분산 특성 및 결정 특성 등을 나타낼 수 있다.

한편, 이러한 다른 구현예의 제조 방법에서, 중합 온도는 약 70 내지 150°C, 혹은 약 80 내지 120°C, 혹은 약 90 내지 110°C, 혹은 약 90 내지 100°C로 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 블록화도 및 결정 특성을 갖는 올레핀 블록 공중합체가 높은 수율로 보다 용이하게 얻어질 수 있다.

또, 다른 구현예의 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:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1 내지 R17은 서로 동일하거나 상이하고, 각각
 독립적으로 수소, 할로젠, C₁ - C₂₀의 알킬기, C₂ - C₂₀의 알케닐기, C₆ - C₂₀의 아
 5 릴기, C₇ - C₂₀의 알킬아릴기, 또는 C₇ - C₂₀의 아릴알킬기이고, L은 C₁ - C₁₀의 직
 쇠 또는 분지쇄 알킬렌기이며, D는 -O-, -S- 또는 -N(R)-이고, 여기서 R은 수
 소, 할로젠, C₁ - C₂₀의 알킬기, C₂ - C₂₀의 알케닐기, 또는 C₆ - C₂₀의 아릴기이며,
 A는 수소, 할로젠, C₁ - C₂₀의 알킬기, C₂ - C₂₀의 알케닐기, C₆ - C₂₀의 아릴기, C₇
 - C₂₀의 알킬아릴기, C₇ - C₂₀의 아릴알킬기, C₂ - C₂₀의 알콕시알킬기, C₂ - C₂₀의
 헤테로시클로알킬기, 또는 C₅ - C₂₀의 헤테로아릴기이고, 상기 D가 -N(R)-일
 10 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, 아
 미도기, C₁ - C₂₀의 알킬실릴기, C₁ - C₂₀의 알콕시기, 또는 C₀ - C₂₀의 술포네이트
 15 기이다.

이러한 메탈로센 촉매는 비공유 전자쌍을 갖는 산소, 황 또는 질소의
 D에, A가 결합된 "A-D-"의 작용기를 포함하면서, 4족 전이금속 M을 중심 금
 속 원소로 포함하는 것이다. 따라서, 상기 "A-D-"의 작용기에 포함된 비공유
 전자쌍이 루이스 염기로 작용하여 조촉매의 루이스 산성 원소와 산-염기 결

합할 수 있고, 4족 전이금속 M이 조촉매의 유기 작용기와 상호 작용 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.

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

상기 $C_1 - C_{20}$ 의 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 $C_2 - C_{20}$ 의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 또는 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 $C_6 - C_{20}$ 의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 또는 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

상기 $C_5 - C_{20}$ 의 헤테로아릴기로는 단환 또는 축합환의 헤테로아릴기를 포함하고, 카바졸릴기, 피리딜기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기, 티오펜릴기, 퓨라닐기, 이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아진기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로퓨라닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 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 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 될 수 있다.

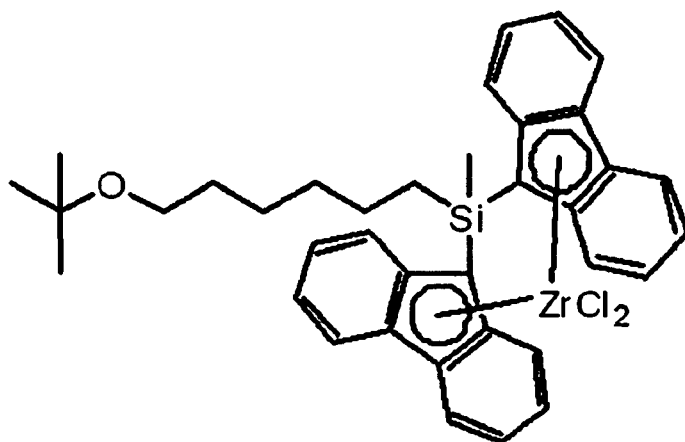
그리고, 상기 메탈로센 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 L은 $C_4 - C_8$

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 비치환될 수 있다.

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

그리고, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물의 구체적인 예로
10 는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[화학식 2]



한편, 다른 구현예의 제조 방법에서는, 상술한 메탈로센 촉매와 함께,
15 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]

20 $-[Al(R18)-O]_n-$

상기 화학식 3에서, R18은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소; 또는 할로겐으로 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 상호 작용할 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 사용하여, 높은 결정화도 및 블록화도 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 상호 작용 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 알루미늄 등의 담체에 담지된 형태로도 사용될 수 있다.

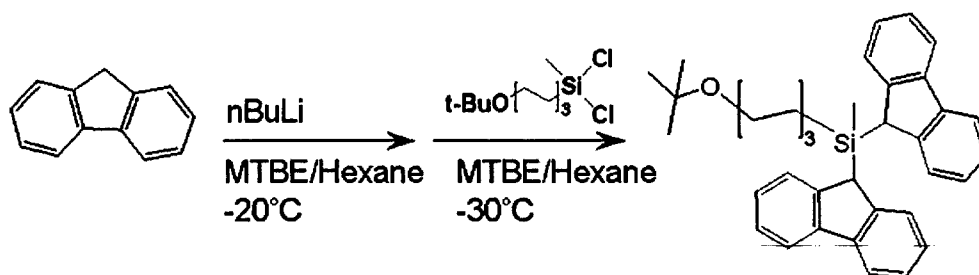
한편, 일 구현예의 블록 공중합체를 제조함에 있어서는, 상술한 메탈로센 촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서, 에틸렌 또는 프로필렌과, α -올레핀의 단량체를 공중합시키는 단계를 포함하는 방법으로 올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 이때, α -올레핀으로는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

또, 다른 구현예에 따른 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 한정되는 것은 아니다.

<제조예 1>

1) 리간드 화합물의 제조



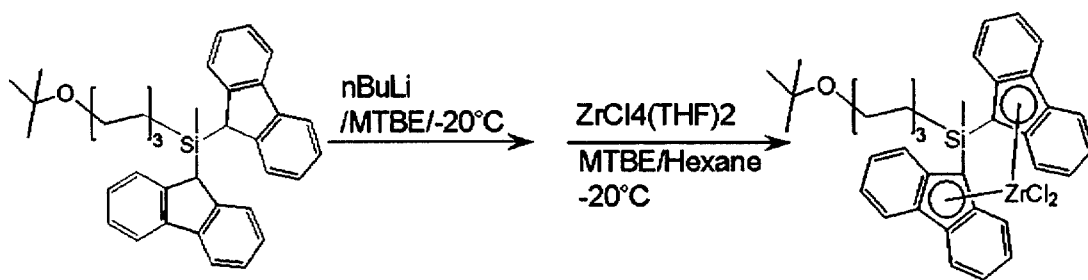
THF 용매하에서 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{Cl}$ 화합물과 Mg(0) 간의 반응으로부터 그리냐드(Grignard) 시약인 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{MgCl}$ 용액 1.0mole을 얻었다. 상기 제조된 그리냐드 화합물을 -30°C 의 상태의 MeSiCl_3 화합물(176.1mL, 1.5mol)과 THF(2.0L)가 담겨있는 플라스크에 가하고,

상온에서 8시간 이상 교반시킨 후, 걸러낸 용액을 진공 건조하여 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{SiMeCl}_2$ 의 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 $\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{SiMeCl}_2$ (2.7g, 10mmol) 용액에 상기 제조된 플루오레닐 리튬 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 가하였다. 상온에서 8시간 이상 교반한 후, 물을 첨가하여 추출하고, 건조(evaporation)하여 $\text{(tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2}$ 화합물을 얻었다(5.3g, 수율 100%). 리간드의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si- CH_2 , 2H, m), 0.58 (CH_2 , 2H, m), 0.95 (CH_2 , 4H, m), 1.17(tert-BuO , 9H, s), 1.29(CH_2 , 2H, m), 3.21(tert-BuO-CH_2 , 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).

2) 메탈로센 화합물의 제조



-20℃에서 $\text{(tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2}$ (3.18g, 6mmol)/MTBE(20mL) 용액에 4.8ml의 n-BuLi (2.5M in Hexane)을 천천히 가하고 상온으로 올리면서 8시간 이상 반응시킨 후, -20℃에서 상기 제조된 디리튬염(dilithium salts) 슬러리 용액을 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (2.26g, 6mmol)/헥산(20mL)의 슬러리 용액으로 천천히 가하고 상온에서 8시간 동안 더 반응시켰다. 침전물을 여과하고 여러 번 헥산으로 씻어내어 붉은색 고체 형태의 $\text{(tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10})_2\text{ZrCl}_2$ 를 얻었다.

$C_{13}H_9)_2ZrCl_2$ 화합물을 얻었다(4.3g, 수율 94.5%).

1H NMR(500MHz, C_6D_6) : 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, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64(Flu-H, 2H, d), 7.77(Flu-H, 2H, d)

<제조예 2>

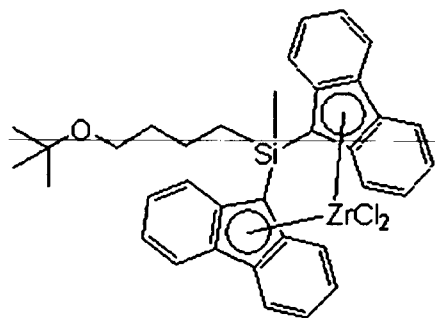
1) 리간드 화합물의 제조

리간드 제조시 tert-Bu-O-(CH₂)₆Cl 화합물 대신 tert-Bu-O-(CH₂)₄Cl 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 리간드 화합물을 제조하여 (tert-Bu-O-(CH₂)₄)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 화합물을 상기 제조예 1과 유사한 수율로 획득하였다. 리간드의 구조는 1H -NMR을 통해 확인하였다.

1H NMR(500MHz, C_6D_6) : -0.40 (MeSi, 3H, s), 0.30 (CH₂, 2H, m), 0.71 (CH₂, 2H, m), 1.05 (tert-BuO, 9H, s), 1.20(CH₂, 2H, m), 2.94 (tert-BuO-CH₂, 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

(tert-Bu-O-(CH₂)₆)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 대신 (tert-Bu-O-(CH₂)₄)MeSi(9-C₁₃H₁₀)₂ 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 제조하여 (tert-Bu-O-(CH₂)₄)MeSi(9-C₁₃H₉)₂ ZrCl₂ 화합물을 유사한 수율로 얻었다.



1H NMR(500MHz, C_6D_6) : 1.14 (tert-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.90 (CH₂, 2H, m), 1.99 (CH₂, 2H, m), 2.05 (CH₂, 2H, m), 3.39 (tert-BuO-CH₂, 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>

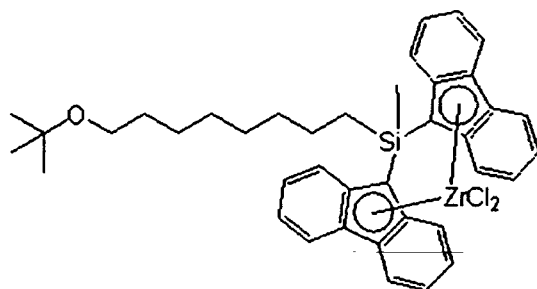
5 1) 리간드 화합물의 제조

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

10 $^1\text{H NMR(500MHz, C}_6\text{D}_6\text{)} : -0.40 (\text{MeSi, 3H, s}), 0.29 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 0.58 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 0.83 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 0.95 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 1.05 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 1.14 (\text{tert-BuO, 9H, s}), 1.30 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 1.64 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 3.27 (\text{tert-BuO-CH}_2, 2\text{H, t}), 4.13 (\text{Flu-9H, 2H, s}), 7.17 (\text{Flu-H, 4H, m}), 7.26 (\text{Flu-H, 4H, m}), 7.37 (\text{Flu-H, 2H, d}), 7.43 (\text{Flu-H, 2H, d}),$

15 2) 메탈로센 화합물의 제조

$(\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_6\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10}\text{)}_2$ 대신 $(\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_8\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_{10}\text{)}_2$ 화합물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 제조하여 $(\text{tert-Bu-O-(CH}_2\text{)}_8\text{)MeSi(9-C}_{13}\text{H}_9\text{)}_2 \text{ZrCl}_2$ 화합물을 유사한 수율로 얻었다.



25 $^1\text{H NMR(500MHz, C}_6\text{D}_6\text{)} : 1.17 (\text{tert-BuO, 9H, s}), 1.29 (\text{MeSi, 3H, s}), 1.41 (\text{CH}_2, 4\text{H, m}), 1.49 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 1.64 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 1.89 (\text{CH}_2, 4\text{H, m}), 1.94 (\text{CH}_2, 2\text{H, m}), 3.30 (\text{tert-BuO-CH}_2, 2\text{H, t}), 6.81 (\text{Flu-H, 2H, m}), 6.90 (\text{Flu-H, 2H, m}), 7.14 (\text{Flu-H, 4H, m}), 7.60 (\text{Flu-H, 4H, d}), 7.65 (\text{Flu-H, 2H, d}), 7.78 (\text{Flu-H, 2H, d})$

<비교 제조예 1>

1) 리간드 화합물의 제조

1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(1,2,3,4-tetrahydroquinoline, 957mg, 7.185mmol)을 THF(10ml)에 녹인 후 -78℃에서 30분간 교반한 후, nBuLi(2.87ml, 7.185mmol) 을 질소 분위기에서 실린지로 투입하였다. 상온으로 승온하여 3시간 동안 충분히 교반한 후에 다시 -78℃로 온도를 내린 후에 CO₂ 가스를 투입하여 반응시켰다. 상온으로 승온 후, 교반하여 남아있는 CO₂ 가스를 제거하였다. -20℃에서 tert-부틸리튬(BuLi) (5.07 ml, 8.622 mmol) 을 넣고, -20℃를 계속 유지하면서 2시간 동안 충분히 교반한 후에 THF 에 녹아있는 0.33M CeCl₃·2LiCl 용액 (26.1ml, 8.622mmol)과 테트라메틸 시클로펜테논(tetramethyl cyclopentenone, 1.182g, 8.622mmol)를 질소 상태에서 투입하였다. 온도를 상온으로 천천히 올리면서 벤팅(venting)을 해준 후에 용매를 제거하고, 물과 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 분리하여 용매를 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피로 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-사이클로펜타다이에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린을 얻었다(41%).

¹H NMR(500MHz, C₆D₆) : δ 1.00 (br d, 3H, Cp-CH₃), 1.63 - 1.73 (m, 2H, quin-CH₂), 1.80 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.81 (s, 3H, Cp-CH₃), 1.85 (s, 3H, Cp-CH₃), 2.64 (t, J = 6.0 Hz, 2H, quin-CH₂), 2.84 - 2.90 (br, 2H, quin-CH₂), 3.06 (br s, 1H, Cp-H), 3.76 (br s, 1H, N-H), 6.77 (t, J = 7.2 Hz, 1H, quin-CH), 6.92 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH), 6.94 (d, J = 2.4 Hz, 1H, quin-CH) ppm.

2) 메탈로센 화합물의 제조

상기에서 제조한 8-(2,3,4,5-테트라메틸-1,3-시클로펜타다이에닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린(1g, 3.95mmol)을 톨루엔에 녹여 -20℃로 온도를 낮춘 후, n-부틸리튬 용액(3.2mL, 헥산 중 2.5M 용액)을 천천히 넣었다. 상온으로 승온한 후, 3시간 이상 교반하였다. 다시 온도를 -20℃로 낮춘 후, 슬러리 상태의 (다이메톡시에탄)타이타늄(IV) 테트라클로라이드(1.10g, 3.95mmol) 톨루엔 용액을 넣었다. 상온으로 승온한 후 12시간 이상 교반하여 반응시켰다. 감압 하에서 용매를 제거하고 헥산을 넣어 교반한 뒤

여과하였다. 걸러진 고체 화합물을 헥산으로 씻어낸 후, 감압 하에서 건조하여 [에타5, 에타1:1-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)-2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타다이에닐]티타늄(IV) 다이클로라이드 화합물을 얻었다.

- 5 ^1H NMR(500MHz, C_6D_6) : δ 1.40 (m, 2H, quin-CH₂), 1.78(s, 6H, Cp-CH₃), 2.03 (s, 6H, Cp-CH₃), 2.15 (t, 2H, quin-CH₂), 4.50 (m, 2H, quin-CH₂), 6.80 (d, 1H, quin-CH), 6.91 (t, 1H, quin-CH), 6.97 (d, 1H, quin-CH) ppm.

<실시예 1 내지 8>

- 10 500ml 유리 반응기에 톨루엔(toluene)을 투입하고, 1-헥센 또는 1-옥텐을 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
- 15 에탄올/염산 용액에 부어주었다. 교반하고, 필터한 후, 에탄올로 씻어준 후 용매를 증발시켜서 올레핀 블록 공중합체를 얻었다.

위 실시예에서 1-헥센 또는 1-옥텐과 에틸렌을 포함하는 단량체 전체 함량 중의 1-헥센 또는 1-옥텐의 함량을 변화시키면서, 올레핀 블록 공중합체를 제조하였다.

20

<비교예 1>

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

- 25 <비교예 2~16>

- 500ml 유리 반응기에 톨루엔(toluene)을 투입하고, 1-옥텐을 투입하고, MAO(메틸알루미늄옥산)의 10wt% 톨루엔 용액을 투입하였다. 이어서, 상기 비교 제조예 1에서 제조한 화합물((1-(1,2,3,4-tetrahydroquinolin-8-yl)-2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl)Ti(IV)Cl₂)의 1mM 톨루엔 용액을 투입한 후
- 30 반응기에 에틸렌을 투입하여 중합을 개시하였다. 일정 시간 동안 교반하고,

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

위 비교예에서 1-옥텐 및 에틸렌을 포함하는 단량체 전체 함량 중의 1-옥텐의 함량을 변화시키면서, 비교예 2 내지 16의 공중합체를 제조하였다.

5

실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 16에서 얻어진 에틸렌- α -올레핀(1-헥센 또는 1-옥텐) 공중합체의 몇 가지 물성을 다음 시험예와 같은 방법으로 측정하였다.

10 <시험예>

1) TEM 이미지 분석

실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 16에서 얻은 공중합체를 미니 사출기(Micro Injection Molding System, 모델명: Haake Minijet II, 제작사: Thermo Electron)를 이용하여 220℃에서 3분간 용융시키고, 40℃의 rectangular bar type의 몰드에서 400bar로 사출해 30초간 유지시킨 후, 250bar에서 60초간 aging하여 rectangular bar(64mm * 12.7mm * 3.2mm) 형태의 샘플을 얻었다. 이러한 샘플을 cryo-microtome 후 Microscopy and Microanalysis 14, 126-137, 2008을 참조하여 1몰 농도의 황산마그네슘 수용액으로 1시간 동안 vapor staining 하여 TEM 실험에 사용하였다.

20 실시예 3 및 비교예 1의 공중합체의 TEM 사진을 각각 도 1 및 2에 도시하였다. 또한, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 16의 TEM 이미지를 분석하여, 폐곡선 분산상의 존재 여부 및 이의 직경을 측정한 후, 하기 표 1에 정리하여 나타내었다. 폐곡선 분산상의 직경 측정 값은 TEM 사진에서 나타나는 대략 10개의 폐곡선 분산상을 임의로 취하여 각 분산상의 직경을
25 ~~측정한 후, 이의 평균 값을 구하여 이러한 평균 값을 상기 분산상의 직경~~
~~측정 값으로 취하였다.~~

2) 에틸렌계 반복 단위 함량 분석

실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 16의 공중합체의 에틸렌 반복
30 단위의 함량을 ¹H-NMR을 이용해 분석하였다. 보다 구체적으로, 약 0.9ppm

근방에서 나타나는 메틸기를 정량하여 산출하였다.

3) 하드세그먼트의 함량 분석

실시에 1 내지 8 및 비교예 2 내지 16 의 하드세그먼트의 함량(물 분율)은 상용화된 Time Domain NMR(TD NMR; Bruker Optics 사제 상품명 Minspec)을 사용하여 산출하였다. 먼저, 이러한 TD NMR 장치를 사용하여 실시예 및 비교예의 시료에 대한 Free Induction Decay(FID)를 측정하였으며, 그 측정 결과는, 예를 들어, 도 3 에 도시된 바와 같았다. 도 3 에 도시된 바와 같이, 측정된 FID 는 시간과 Intensity 의 함수로 나타난다. 그리고, 하기 식 2 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 1 내지 8 및 비교예 2 내지 16 에 대하여, 위와 같이 산출된 하드세그먼트의 함량을 표 1에 정리하였다:

[식 2]

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

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

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

상기 식 2 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 4) 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)과, 에틸렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)의 관계식 도출

상술한 방법으로, 공중합체 중의 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)과, 에틸렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)를 각각 산출한 후, 에틸렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%) 에 따른 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)를
10 도시하고, 이들 데이터를 선형 회귀 함으로서, 이들의 관계식을 1차 함수의 형태로 얻었다. 이러한 1차 함수는 실시예 1 내지 8 및 비교예 2 내지 16에 대해 각각 $Y=3.7435X-283.37(R^2 = 0.8176)$ 및 $Y=6.1357X-528.35(R^2 = 0.9457)$ 의 식으로 도출되었으며, 이러한 도출 결과를 도 4에 도시하였다.

이를 통해, 상기 실시예의 블록 공중합체는 에틸렌계 반복 단위의
15 함량이 약 98몰% 이하로서 상기 블록 공중합체가 올레핀계 엘라스토머로 될 수 있는 영역에서, 상기 1차 함수의 값은 $(Y - 100) \geq 6(X - 100)$ 의 식 1의 관계를 충족함이 확인되었다. 이에 비해, 비교예 2 내지 16의 공중합체의 경우, 상기 식 1의 관계를 충족하지 못함이 확인되었다. 또, 실시예의 공중합체는 에틸렌계 반복 단위의 함량이 동일하더라도, 하드세그먼트의 함량이 현저
20 히 높아 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 블록화된 정도가 매우 높음이 확인되었다.

5) 밀도(density)

상기 1)의 TEM 분석을 위해 얻은 rectangular bar(64mm * 12.7mm *
25 3.2mm) 형태의 샘플을 사용하여, 메틀러(Mettler) 저울에서 밀도를 측정하였다. 이렇게 측정된 밀도를 하기 표 1에 정리하였다.

6) 용점(Tm) 및 결정화 온도(Tc)

온도를 30°C 에서 equilibration 을 유지한 상태에서 20°C/min 으로
30 200°C 까지 승온한 후, 그 온도에서 5 분간 유지시켜 공중합체 샘플의

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°C까지 증가시킨 후, 1 분 동안 그 온도에서 유지하고, 다시 30°C까지 내려 실험을 종료하였다.

- 5 DSC(Differential Scanning Calorimeter, TA instruments 사 제조, 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
10 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 사용하였다. 이렇게 측정된 용점 및 결정화 온도를 하기 표 2 에 정리하였다.

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

- 젤 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를
15 이용하여 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w)을 측정한 후, 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나누어 분자량 분포를 산출하였다. 이러한 중량평균분자량 및 분자량 분포의 산출값을 하기 표 2 에 정리하였다.

- 20 상술한 방법으로 산출된 각 물성치를 하기 표 1 및 2 에 정리하여 나타내었다.

[표 1]

시료	TEM 상 폐곡선 분산상 존재 여부	폐곡선 분산상 직경 (평균 값; μm)	공중합에 사용한 α - 올레핀	공중합체 중 에틸렌계 반복단위 몰분율(몰%)	하드세그먼트 함량(몰%)	밀도(g/cm^3)
실시예 1	0	0.63	1-Hexene	82.1	26.6	0.865

실시예 2	0	0.68	1-Hexene	85.0	30.9	0.868
실시예 3	0	0.58	1-Hexene	87.3	39.9	0.876
실시예 4	0	0.62	1-Octene	89.1	49.5	측정값 없음
실시예 5	0	0.64	1-Hexene	89.4	47.5	0.885
실시예 6	0	0.52	1-Octene	89.9	51.2	측정값 없음
실시예 7	0	0.55	1-Hexene	90.1	50.8	0.886
실시예 8	0	0.47	1-Hexene	90.6	66.5	0.892
비교예 1	X	해당없음	1-Octene	88.0	측정값 없음	0.873
비교예 2	X	해당없음	1-Octene	89.3	14.8	0.869
비교예 3	X	해당없음	1-Octene	89.9	25.8	측정값 없음
비교예 4	X	해당없음	1-Octene	89.9	22.9	측정값 없음
비교예 5	X	해당없음	1-Octene	90.7	26.9	0.873
비교예 6	X	해당없음	1-Octene	90.7	28.1	측정값 없음
비교예 7	X	해당없음	1-Octene	90.7	31.2	측정값 없음
비교예 8	X	해당없음	1-Octene	91.5	37.1	측정값 없음

비교예 9	X	해당없음	1-Octene	91.5	32.6	측정값 없음
비교예 10	X	해당없음	1-Octene	91.5	34.5	측정값 없음
비교예 11	X	해당없음	1-Octene	91.8	34.1	측정값 없음
비교예 12	X	해당없음	1-Octene	92.5	37.4	0.875
비교예 13	X	해당없음	1-Octene	92.8	40.6	측정값 없음
비교예 14	X	해당없음	1-Octene	93.2	44.2	0.882
비교예 15	X	해당없음	1-Octene	93.8	44.2	0.889
비교예 16	X	해당없음	1-Octene	94.9	54.5	0.895

* 비교예 1에 대해서는, 하드세그먼트의 몰 분율 측정하지 않음; 또한, 일부 실시예 및 비교예에 대해 밀도 측정하지 않음.

[표 2]

시료	T _m (℃)	T _c (℃)	M _w	분자량 분포
실시예 1	118	104.3	75200	3.2
실시예 2	119	105.1	98200	2.7
실시예 3	120	105.0	99800	3.2
실시예 4	118	105.1	99800	3.5
실시예 5	120	104.3	129400	3.0
실시예 6	119	104.9	98300	3.7
실시예 7	118	103.5	138000	3.1
실시예 8	123	107.2	측정값 없음	측정값 없음
비교예 1	56.0	59.0	99700	2.5

비교예 2	62.3	64.6	77300	2.5
비교예 5	65.1	68.0	80500	2.6
비교예 12	67.3	69.9	84600	2.7
비교예 14	70.4	72.6	88800	2.7
비교예 15	72.1	76.2	89400	2.7
비교예 16	75.7	79.0	98400	2.8

* 실시예 8에 대해서는, 중량 평균 분자량 및 분자량 분포 측정하지 않음.

상기 표 1 및 도 1을 참조하면, 실시예의 블록 공중합체는, 황산마그네슘으로 염색되어 검은색으로 표시된 소프트세그먼트가 밝은 색으로 표시된 하드세그먼트 상에 균일하게 분산되어 있음이 확인되며, 도 1의 하부 사진을 참고하면, 상기 소프트세그먼트의 분산상이 타원형과 유사한 폐곡선 형태를 띄고 있음이 확인된다. 또, 상기 폐곡선 형태의 분산상은 약 0.3~2.0 μ m의 직경을 갖고 있음이 확인된다.

이에 비해, 도 2에 나타난 TEM 사진을 참고하면, 비교예의 공중합체는 이러한 실시예의 분산 특성을 나타내지 못하고, TEM 사진 상에서 구분 가능한 폐곡선 형태의 분산상이나 복수의 세그먼트의 존재가 관찰되지 않음이 확인된다.

또한, 상기 표 1 및 도 4를 참고하면, 실시예의 블록 공중합체는 비교예의 공중합체에 비해 동등한 에틸렌 반복 단위의 몰 분율 및 밀도 수준을 갖더라도 보다 높은 하드세그먼트의 몰 분율을 가짐에 따라, 보다 블록화된 형태를 띄고 있음이 확인되었다.

상술한 신규 특성을 나타내는 실시예의 블록 공중합체는 비교예에 비해 높은 용점 및 우수한 내열성을 나타냄이 확인되었다. 또한, 실시예의 블록 공중합체는 비교예에 비해 높은 결정화 온도 등을 가짐이 확인되었다. 이로부터, 실시예의 블록 공중합체는 용융 가공시 빠른 결정화 속도를 나타내어 비교예에 비해 우수한 가공성 및 제품 성형성을 나타내는 것으로 확인되었다.

또한, 실시예의 블록 공중합체는 소정 함량의 α -올레핀이 블록 공중합되어 일정 수준의 밀도를 갖는 것으로서, 엘라스토머로서의 우수한

탄성을 나타낼 것으로 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 분율로 포함한 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함하고,

- 5 TEM (transmission electron microscope) 이미지에서, 제 1 세그먼트 상에 제 2 세그먼트가 폐곡선 형태의 분산상으로서 분산된 형태를 띠고 있는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 2】

- 10 제 1 항에 있어서, 제 2 세그먼트의 폐곡선 형태의 분산상은 0.3 내지 $2.0\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 3】

- 15 제 1 항에 있어서, 제 1 세그먼트는 제 1 몰 분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 하드세그먼트이고, 제 2 세그먼트는 제 1 몰분율 보다 높은 제 2 몰분율의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하는 소프트세그먼트인 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 4】

- 20 제 3 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 5】

- 25 제 3 항에 있어서, 전체 블록 공중합체에 포함된 하드세그먼트의 몰 분율 Y(몰%)와, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 분율 X(몰%)가 하기 식 1의 관계를 충족하는 올레핀 블록 공중합체:

[식 1]

$$(Y - 100) \geq 6(X - 100)$$

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 80 내지 98 몰%의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, 잔량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하고, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 전체 함량 범위에서 상기 식 1의 관계를 충족하는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 7】

제 3 항에 있어서, 하드세그먼트의 20 내지 95 몰%와, 소프트세그먼트의 5 내지 80 몰%를 포함하는 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 8】

제 3 항에 있어서, 하드세그먼트는 결정화도, 밀도 및 용점의 특성 값 중 하나 이상이 소프트세그먼트보다 높은 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 9】

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

【청구항 10】

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

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 밀도가 0.85g/cm³ 내지 0.92g/cm³인 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 12】

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

【청구항 13】

- 제 1 항에 있어서, 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 그룹에서 선택된 1종 이상의 α -올레핀에서 유래한 반복 단위인 올레핀 블록 공중합체.

【청구항 14】

에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, α -올레핀계 반복 단위를 서로 다른 몰 비율로 포함한 제 1 및 제 2 세그먼트를 포함하고,

- 10 제 1 세그먼트는 제 2 세그먼트보다 높은 몰 비율의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위를 포함하고,
전체 블록 공중합체에 포함된 제 1 세그먼트의 몰 비율 $Y(\text{몰}\%)$ 와, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 몰 비율 $X(\text{몰}\%)$ 가 하기 식 1의 관계를 충족하는 올레핀 블록 공중합체:

15 [식 1]

$$(Y - 100) \geq 6(X - 100)$$

【청구항 15】

- 제 14 항에 있어서, 80 내지 98 몰%의 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위와, 잔량의 α -올레핀계 반복 단위를 포함하고, 에틸렌계 또는 프로필렌계 반복 단위의 전체 함량 범위에서 상기 식 1의 관계를 충족하는 올레핀 블록 공중합체.

25