

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 10/06

(45) 공고일자 2003년01월24일

(11) 등록번호 10-0353463

(24) 등록일자 2002년09월09일

(21) 출원번호	10-1995-0704627	(65) 공개번호	특1996-0701943
(22) 출원일자	1995년10월23일	(43) 공개일자	1996년03월28일
번역문제출일자	1995년10월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1995/00708	(87) 국제공개번호	WO 1995/27741
(86) 국제출원일자	1995년04월11일	(87) 국제공개일자	1995년10월19일
(81) 지정국	국내특허 : 중국 캐나다 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권주장 94-72297 1994년04월11일 일본(JP)
94-72308 1994년04월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5

(72) 발명자 우에다타카시

일본국야마구찌켄구가군와끼쵸오와끼6쵸오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오
가부시키키가이샤내
하시모토미끼오

일본국야마구찌켄구가군와끼쵸오와끼6쵸오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오
가부시키키가이샤내
카와사끼마사아끼

일본국야마구찌켄구가군와끼쵸오와끼6쵸오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오
가부시키키가이샤내
후쿠오카다이수께

일본국야마구찌켄구가군와끼쵸오와끼6쵸오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오
가부시키키가이샤내
이무타준이찌

일본국야마구찌켄구가군와끼쵸오와끼6쵸오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오
가부시키키가이샤내

(74) 대리인 문기상, 조기호, 문두현

심사관 : 김장강

(54) 프로필렌중합체조성물의제조방법및프로필렌중합체조성물

명세서

발명의 상세한 설명

<1> 기술분야

<2> 본 발명은 프로필렌중합체조성물의 제조방법과 그 방법에 의해 제조된 프로필렌중합체조성물에 관한 것으로 특히, 다단중합을 이용하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법 및 그 방법으로 제조된 프로필렌중합체조성물에 관한 것이다.

<3> 배경기술

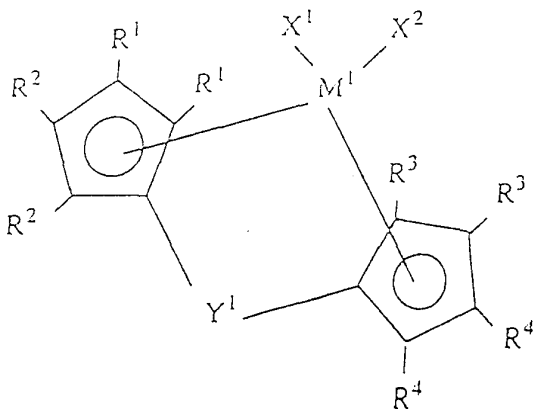
<4> 프로필렌중합체는 강성, 내열성, 내충격성 등이 우수하기 때문에 각종 성형체용등으로 여러분야에서 사용되고 있다.

<5> 프로필렌중합체의 내충격성을 더 개량하기 위해서 처음에 프로핀렌을 단독중합하고, 그 다음에 프로필렌과 에틸렌을 공중합하여 블록공중합체를 제조하는 방법이 알려져 있다.

<6> 예를들어 일본국 특허공개공보 특개평4-337308호에는 실리렌기로 가교된 시클로펜타디에닐을 배위자로써 갖는 천연금속화합물과, 유기알루미늄화합물의 존재하에 먼저 프로필렌단독중합체 또는 에틸렌을 6중량% 이하로 함유하는 프로필렌공중합체를, 최종적으로 얻어지는 전중합체의 40 ~ 95중량%가 될때까지 프로필렌을 단독중합 또는 에틸렌과 공중합하고, 다음에 상기와 같은 천연금속화합물과 유기 알루미늄의 존재하에 에틸렌과 프로필렌을 10/90~95/5의 중량비로 최종적으로 얻어지는 전중합체의 60~5중량%가 되도록 프로필렌과 에틸렌을 공중합하는 블록공중합체의 제조방법이 개시되어 있다. 또 이 공보에는

상기 방법으로 얻은 블록공중합체는 내충격성과 강성이 잘 균형잡힌 물성을 갖는 다고 기재되어 있다.

- <7> 도 일본국 특허공개공보 특개평5-20215 2호에는 (1) 프로필렌단위의 함유량이 95중량%이상인 결정질중합체가 20 ~ 99중량%, (2) 에틸렌단위의 함유량이 20~90중량%인 비결정질 에틸렌-프로필렌공중합체가 1~80중량%로된 폴리프로필렌성형재료를, 천이금속화합물과 유기알루미늄화합물로된 촉매의 존재하에, 제조함에 있어서, 비결정질 에틸렌-프로필렌공중합체를 제조하기 위한 중합을 특성의 가교형 메탈로센화합물과 알루미늄산을 사용하여 실시하는 것을 특징으로하는 폴리프로필렌 성형재료의 제조방법이 개시되어 있다. 그리고 이 공보에는 이 방법에 의해 얻은 폴리프로필렌 성형재료는 특히 저온충격강도가 우수한 물성을 갖는 다고 기재되어 있다.
- <8> 그러나, 최근에 폴리프로필렌조성물에 대한 물성의 요구가 엄격해지고 있다. 또, 강성, 내열성, 내충격성간의 물성이 잘 균형잡혀 있는 프로필렌중합체조성물과, 이러한 조성물을 제조할 수 있는 제조방법이 요구되고 있다.
- <9> 발명의 개시
- <10> 본 발명에 의한 제1프로필렌중합체조성물의 제조방법은 (A) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물과
- <11> (B) 상기 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물의 존재하에서 하기 공정(a)와 (b)및 (c)를 포함하는 다단중합을 임의의 순서에 따라 행하고, 2번째 단계이후의 중합공정은 전단계까지의 중합공정에 의해서 얻은 중합체의 존재하에 행하여 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)를 20~90중량% 함유하고, 공정(b)에서 얻은 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 5~75중량%함유하고, 공정(c)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 5~75중량%함유하고, 온도 230℃, 하중 2.16kg 하에서 측정된 멜트플로우레이트가 0.01~500g/10분인 프로필렌중합체조성물을 제조한다 ;
- <12> 공정(a) :
- <13> (i) 프로필렌을 단독중합시키거나 또는 (ii) 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레인을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성 단위를 80몰%이상 함유하는 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 상기 프로필렌(공)중합체(a)는 시차주사열량계로 측정하여, 용점이 100℃이상이고, 2.16kg 하중하의 230℃에서 측정된 멜트플로우레이트가 0.01~1000g/10분 범위이다.
- <14> 공정(b) :
- <15> 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레인을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50몰%이상 함유하는 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하고, 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 135℃의 데칼린중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1 ~ 20dl/g범위이다.
- <16> 공정(c) :
- <17> 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레인을 공중합시켜 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 50몰%이상 함유하는 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조하고 상기 에틸렌/올레핀공중합체(c)는 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g 범위이다.
- <18> 본 발명에 의하면, 상기 다단중합을 공정(a), 공정(b), 공정(c) 순서로 행하는 것이 바람직하다.
- <19> 또, 공정(a)에서는 프로필렌을 단독중합하고, 공정(b)에서는 프로필렌을 에틸렌 또는 1-부텐과 공중합하고, 공정(c)에서는 에틸렌을 올레핀과 공중합하는 것이 바람직하다.
- <20> 본 발명에서는 상기 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물로서 바람직하게는 다음식(II)으로 표시되는 화합물, 더 바람직하게는 다음식(III)으로 표시되는 화합물이 사용된다.

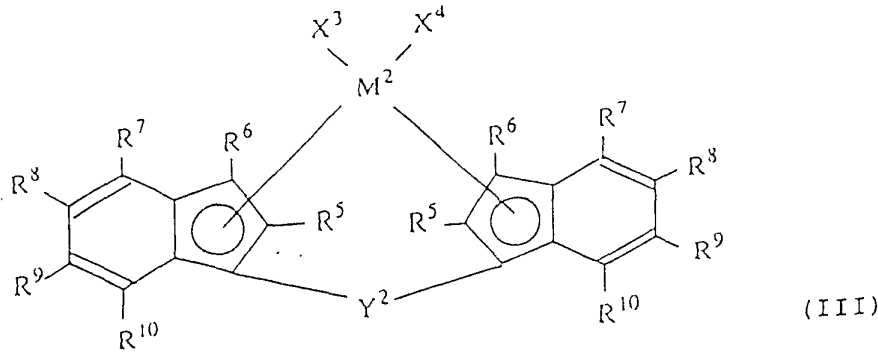


- <22> (여기서 M'은 주기율표 제IV~VIB족의 천이금속원자를 나타내고,
- <23> R¹, R², R³및 R⁴는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 실리컨함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기를 나타내고, 인접하는 R¹, R³, R³, R⁴의 일부가 결합하여, 이들 기가 결합된 탄소원자와 함께 환을 형성해도 좋다. 여기서 R¹ ~ R⁴는 2개소에 표시되어 있으나, 예를들어 R¹과 R¹은 동일기 또는 다른기이어도 좋고, 동일한 서픽스

(Suffix)를 갖는 R은 결합하여 환을 형성하기 위한 바람직한 조합을 나타낸다.

<24> Y^1 은 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화 탄화수소기, 2가 실리콘함유기, 또는 2가 게르마늄함유기를 나타내고,

<25> X^1 과 X^2 는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 산소 함유기 또는 황함유기를 나타낸다.)



<27> (여기서 M^2 는 주기율표 제IV ~ VIB족의 전이금속원자이고,

<28> R^5 , R^6 과 $R^8 \sim R^{10}$ 은 동일 또는 다를 수 있고 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기이고,

<29> R^7 은 탄소원자수 6~16의 아릴기이고,

<30> Y^2 은 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화 탄화수소기, 2가 실리콘함유기 또는 2가 게르마늄함유기 이고,

<31> X^3 과 X^4 는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소함유기 또는 황함유기이다.)

<32> 본 발명에서 상기 전이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물(B)은 예를 들어

<33> (B-1) 유기알루미늄화합물

<34> (B-2) 유기알루미늄 옥시-화합물 및

<35> (B-3) 상기 전이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

<36> 로 구성되는 군으로부터 선택한 적어도 하나의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<37> 본 발명의 제조방법에 의하면, 강성, 내열성, 내충격성간의 물성이 잘 균형잡힌 프로필렌중합체 조성물을 얻을 수 있다.

<38> 본 발명에 의한 제2 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법은

<39> (A) 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함하는 전이금속화합물과

<40> (B) 전이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물의 존재하에 다음 공정 (a), (b), (d) 및 (e)를 포함하는 다단중합을 임의의 순서로 행하여, 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)를 20~85중량% 비율로 함유하고, 공정 (b)에서 얻은 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 5~75중량% 비율로 함유하고, 공정 (d)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 5~75중량% 비율로 함유하고, 공정 (e)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 5~30중량% 비율로 함유하고, 230°C 하중 2.16kg에서 측정된 멜트플로우레이트가 0.01~500g/10분 범위인 프로필렌중합체조성물을 제조한다.

<41> 공정(a) :

<42> (i) 프로필렌을 단독중합시키거나 또는 (ii) 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 80몰%이상 함유하는 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 상기 프로필렌(공)중합체(a)는 시차주사열량계로 측정하여, 융점이 100°C이상이고 2.16kg 하중하의 230°C에서 측정된 멜트플로우레이트가 0.01~1000g/10분 범위이다.

<43> 공정(b) :

<44> 프로필렌에 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50몰%이상 함유하는 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하고, 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 135°C의 데칼린중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1 ~ 20dl/g범위이다.

<45> 공정(d) :

<46> 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위를 50몰%이상, 90몰%미만의 비율로 함유하는 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 제조하고, 여기서 상기 에틸렌/올레핀공중합체(d)는 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1 ~

20dl/g범위이다.

<47> 공정(e) :

<48> 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레인을 공중합시켜 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위를 90몰%이상 비율로 함유하는 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 제조하고, 여기서 상기 에틸렌/올레핀공중합체(e)는 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1 ~ 20dl/g의 범위이다.

<49> 본 발명에서는 상기 다단중합은 공정 (a), 공정(b), 공정(d) 및 공정(e)의 순서로 행하는 것이 좋다.

<50> 또 공정(a)에서는 프로필렌을 단독중합하고, 공정(b)에서는 프로필렌을 에틸렌 또는 1-부텐과 공중합하고, 공정(d)에서는 에틸렌을 프로필렌과 공중합하고, 공정(e)에서는 에틸렌을 1-부텐과 공중합함이 바람직하다.

<51> 본 발명에서는 상기 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물로서, 예를 들어 상기식(II)로 표시되는 화합물, 바람직하게는 상기식 (III)으로 표시되는 화합물이 사용된다.

<52> 본 발명에서는 상기 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물(B)로서 예를들어, 상기 성분 (B-1)~(B-3)으로부터 선택한 적어도 하나의 화합물이 사용된다.

<53> 본 발명의 제조방법에 의하면, 강성, 내열성 및 내충격성간의 물성이 잘 균형잡힌 프로필렌중합체조성물을 얻을 수 있다.

<54> 본 발명에 의한 제1프로필렌중합체조성물은 상기 제1 프로필렌중합체조성물의 제조방법에 의해서 제조되는 프로필렌중합체조성물이다.

<55> 본 발명에 의한 제2프로필렌중합체조성물은 상기 제2 프로필렌중합체조성물의 제조방법에 의해서 제조되는 프로필렌중합체조성물이다.

<56> 본 발명의 프로필렌중합체조성물은 강성, 내열성 및 내충격성 간의 물성이 잘 균형잡혀 있다.

도면의 간단한 설명

<57> 제1도는 본 발명의 제1프로필렌중합체조성물의 제조방법에서 사용되는 올레핀중합촉매의 제조공정을 나타낸 설명도이다.

<58> 제2도는 본 발명의 제2프로필렌중합체조성물의 제조방법에서 사용되는 올레핀중합촉매의 제조공정을 나타낸 설명도이다.

<59> 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

<60> 이하 본 발명에 의한 프로필렌중합체조성물의 제조방법 및 그 조성물에 대하여 구체적으로 설명 하겠다.

<61> 또, 여기서 사용된 용어인 "중합"은 "단독중합"과 "공중합" 양자를 의미하고 또, "중합체"는 "단독중합체" 및 "공중합체"를 의미한다.

<62> 본 발명에 의한 제1프로필렌중합체조성물 제조방법은,

<63> (A) 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물과

<64> (B) 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물의 존재하에서 프로필렌(공)중합체(a)와 프로필렌/올레핀공중합체 (b) 및 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조한다.

<65> 본 발명에 의한 제2프로필렌중합체조성물 제조방법은,

<66> (A) 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물과

<67> (B) 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물의 존재하에서 프로필렌(공)중합체(a)와 프로필렌/올레핀공중합체(b)와 에틸렌/올레핀공중합체(d) 및 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 제조한다.

<68> 우선, 본 발명에서 사용되는 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물(A)과 천이금속화합물을 활성화시키는 화합물(B)을 설명하겠다.

<69> (A) 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물은 구체적으로 다음식 (I) 로 표시되는 천이금속화합물이다.

<70>
$$ML_x \cdot \cdot \cdot (I)$$

<71> 여기서 M은 주기율표 제IV~ VIB족의 천이금속이고, 예를들어 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)이고, x는 천이금속원자 개이고,

<72> L은 천이금속에 배위하는 배위자이고, 적어도 1개의 L은 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자이고, 적어도 2개의 L이 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자인 것이 바람직하다.

<73> 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자는 벤젠환, 나프탈렌환, 아세나프렌환, 인덴환등과 축환하여도 좋다.

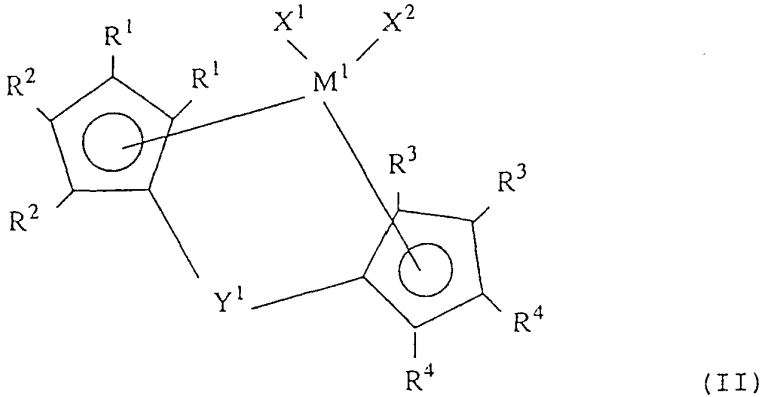
<74> 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자로서는 시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 4,5,6,7-테트라히드로인데닐기, 4,5,6,6a-테트라히드로펜타레닐기, 7,8-디히드로-3H, 6H-as-인다세닐기 및 플루오레닐기 등

을 들 수 있다. 이들 기들은 할로겐, 탄화수소기, 할로겐화탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기 등으로 치환되어 있어도 좋다.

<75> 상기식(I)의 천이금속화합물이 시클로펜타디에닐골격을 갖는 2개이상의 기를 포함하는 경우에는 이들중 2개의 시클로펜타디에닐골격을 갖는 기끼리는 탄화수소기, 할로겐화탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기 등을 거쳐서 결합되어 있는 것이 바람직하다.

<76> 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자 이외의 L은 수소, 할로겐, 탄화수소기, 할로겐화탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기등이다.

<77> 본 발명에서 사용되는 천이금속화합물(A)은 다음식(II)으로 표시되는 화합물이 바람직하고, 다음 식(III)으로 표시되는 화합물이 더 바람직하다.



<79> 이 식에서 M'은 상기식(I)에서 M과 동일한 천이금속이고, 티타늄, 지르코늄, 또는 hafnium이 바람직하다.

<80> R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기를 나타내고, 인접하는 기 R¹, R², R³, R⁴의 일부가 결합하여, 이들 기가 결합된 탄소원자와 함께 환을 형성해도 좋다. 여기서 R¹ ~ R⁴는 각각 2개소에 표시되어 있으나, 예를들어 R¹과 R¹은 동일기 또는 다른기이어도 좋고, 동일한 서픽스를 갖는 R은 결합하여 환을 형성하기 위한 바람직한 조합을 나타낸다.

<81> 할로겐의 예로는 플루오르, 염소, 브롬, 요오드등을 들 수 있다.

<82> 탄소원자수 1~20의 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 시클로헥실, 옥틸, 노닐, 도데실, 에이코실, 노르보르닐, 아다만틸 등의 알킬기와, 비닐, 프로페닐, 시클로헥세닐 등의 알케닐기와, 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필등의 아릴알킬기와, 페닐, 톨일, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 에틸페닐, 프로필페닐, 비페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 안트라세닐, 페난트릴등의 아릴기등을 들 수 있다.

<83> 이들 탄화수소기가 결합하여 형성된 환의 예로는 벤젠환, 나프탈렌환, 아세나프텐환, 인덴환등의 축환기와, 상기 축환기상의 하나이상의 수소원자가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸등의 알킬기로 치환된 축환기를 들 수 있다.

<84> 할로겐화 탄화수소기의 예로는 상기한 탄화수소기가 할로겐에 의해 치환된 할로겐화 탄화수소기를 들 수 있다.

<85> 실리콘함유기의 예로는 메틸실릴과 페닐실릴등의 모노탄화수소치환실릴과, 디메틸실릴과 디페닐실릴 등의 디탄화수소치환실릴과, 트리메틸실릴, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리시클로헥실실릴, 트리페닐실릴, 디메틸페닐실릴, 메틸디페닐실릴, 트리톨일실릴, 트리나프틸실릴등의 트리탄화수소치환실릴과,

<86> 트리메틸실릴에테르등의 탄화수소치환실릴의 실릴에테르와,

<87> 트리메틸실릴메틸등의 실리콘치환알킬기와, 트리메틸페닐등의 실리콘 치환아릴기등을 들 수 있다.

<88> 산소함유기의 예로는 히드록실기와, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시등의 알콕시기와, 페녹시, 메틸페녹시, 디메틸페녹시, 나프톡시 등의 아릴옥시기와, 페닐메톡시, 페닐에톡시등의 아릴알콕시기등을 들 수 있다.

<89> 황함유기의 예로는, 상기한 산소 함유기 내의 산소가 황으로 치환된 것을 들 수 있다.

<90> 질소함유기의 예로는 이미노기와, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노, 디시클로헥실아미노등의 알킬아미노기와 페닐아미노, 디페닐아미노, 디톨일아미노, 디나프틸아미노, 메틸페닐아미노등의 알릴아미노기 및 알킬아릴아미노기등을 들 수 있다.

<91> 인함유기의 예로는 디메틸포스피노, 디페닐포스피노등의 포스피노 (Phosphino)기등을 들 수 있다.

<92> 이들중, 탄화수소기가 바람직하다. 특히 메틸, 에틸, 프로필, 부틸등의 탄소원자수 1~4의 탄화수소기와, 탄화수소기가 결합하여 형성된 벤젠환과, 탄화수소기가 결합하여 형성된 벤젠환상의 하나이상의 수소원자가 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, iso-부틸, tert-부틸 등의 알킬기로 치환된

기등인 것이 바람직하다.

<93> Y^1 은 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화탄화수소기, 2가 실리콘함유기 또는 2가 게르마늄함유기를 나타낸다.

<94> 더 구체적으로는 메틸렌, 디메틸메틸렌, 1,2-에틸렌, 디메틸-1,2-에틸렌, 1,3-트리메틸렌, 1,4-테트라메틸렌, 1,2-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥실렌등의 알킬렌기, 디페닐메틸렌 및 디페닐-1,2-에틸렌등의 아릴알킬렌기 등의 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기와,

<95> 클로로메틸렌등의 상기 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기를 할로겐화한 2가할로겐화탄화수소기와,

<96> 메틸실리렌, 디메틸실리렌, 디에틸실리렌, 디(*n*-프로필)실리렌, 디(*i*-프로필)실리렌, 디(시클로헥실)실리렌, 메틸페닐실리렌, 디페닐실리렌, 디(*P*-톨일)실리렌 및 디(*P*-클로로페닐)실리렌등의 알킬실리렌기, 알킬아릴실리렌기, 아릴실리렌기와, 테트라메틸-1,2-디실리렌, 테트라페닐-1,2-디실리렌등의 알킬디실리렌기, 알킬아릴디실리렌기, 아릴디실리렌기등의 2가 실리콘함유기와,

<97> 상기 2가 실리콘함유기의 실리콘을 게르마늄으로 치환한 2가 게르마늄함유기등이다.

<98> 이들중에서 디메틸실리렌, 디페닐실리렌, 메틸페닐실리렌등의 치환실리렌기가 바람직하다.

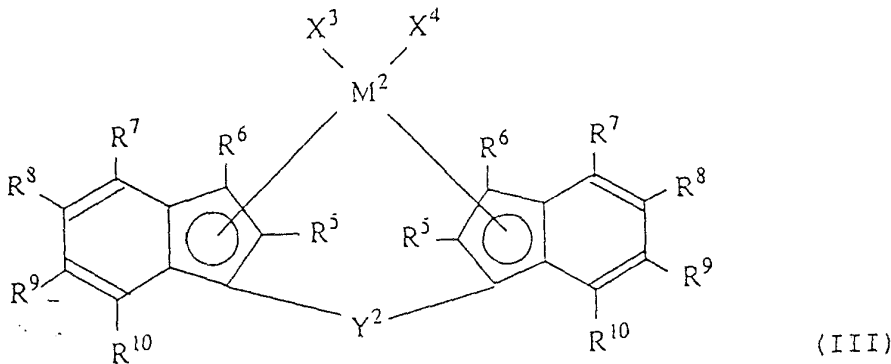
<99> X^1 과 X^2 는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 산소함유기 또는 황함유기를 나타낸다.

<100> 구체적으로는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 와 동일한 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 산소함유기를 들 수 있다.

<101> 황함유기의 예로는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 와 동일한 황함유기와, 메틸설포네이도, 트리플루오로메탄설포네이도, 페닐설포네이도, 벤질설포네이도, *P*-톨루엔설포네이도, 트리메틸벤젠설포네이도, 트리아소부틸벤젠설포네이도, *P*-클로로벤젠설포네이도, 펜타플루오로벤젠설포네이도등의 설포네이도기와, 메틸설피네이도, 페닐설피네이도, 벤젠설피네이도, *P*-톨루엔설피네이도, 트리메틸벤젠설피네이도, 펜타플루오로벤젠설피네이도등의 설피네이도기등을 들 수 있다.

<102> 이들중 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기와 설포네이도기인 것이 바람직하다.

<103> 본 발명에서 천이금속화합물(A)로서 특히 바람직하게 사용되는 천이금속화합물은 다음 식(III)으로 표시되는 화합물이다.



<105> 식중 M^2 는 상기식(1)의 M에 대해서 기술한 바와 같은 천이금속원자이고, 바람직하게는 티타늄, 지르코늄, 또는 하프늄, 특히 바람직하게는 지르코늄이다.

<106> R^5 , R^6 및 $R^8 \sim R^{10}$ 은 각각 동일하거나 다르더라도 좋고 식(II)에서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 와 동일한 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기, 또는 인함유기를 나타낸다.

<107> R^7 은 탄소원자수 6~16의 아릴기이고 예를들어, 페닐, α -나프틸, β -나프틸, 안트라세닐, 페난트릴, 피레닐, 아세나프틸, 페날레닐 또는 아세안트리레닐등을 들 수 있다. 이들중에서 페닐, 나프틸 또는 페난트릴이 바람직하다. 이들의 아릴기는 상기식(II)에서의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 와 동일한 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기로 치환되어 있어도 좋다.

<108> Y^2 은 상기식(II)에서의 Y^1 과 동일한 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화탄화수소기, 2가의 실리콘함유기 또는 2가 게르마늄함유기를 나타낸다.

<109> X^3 과 X^4 는 상기식(II)에서의 X^1 과 X^2 와 동일한 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 산소함유기 또는 황함유기를 나타낸다.

<110> 이와 같은 본 발명에서 사용되는 시클로펜타디에닐골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물(A)의 예는 다음과 같다.

<111> 비스 (시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,

- <112> 비스 (인데닐)지르코늄디클로리드.
- <113> 비스 (플루오레닐)지르코늄디클로리드,
- <114> 비스 (n-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,
- <115> 비스 (t-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,
- <116> 비스 (트리메틸실릴시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,
- <117> 비스 (네오펜틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,
- <118> rac-에틸렌-비스 (1-인데닐)지르코늄디클로리드,
- <119> rac-에틸렌-비스 (1-인데닐)지르코늄디브로미드,
- <120> rac-에틸렌-비스 (1-인데닐)디메틸지르코늄,
- <121> rac-에틸렌-비스(1-인데닐)디페닐지르코늄,
- <122> rac-에틸렌-비스(1-인데닐)메틸지르코늄모노클로리드.
- <123> rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄비스(메탄설폰네이트),
- <124> rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄비스(P-톨루엔설폰네이트),
- <125> rac-에틸렌-비스 (1-인데닐)지르코늄비스(트리플루오로메탄설폰네이트),
- <126> rac-에틸렌-비스{1-(4,5,6,7-테트라히드로인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <127> 이소프로필리덴{1-시클로펜타디에닐-1-(3-메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄디클로리드,
- <128> 이소프로필리덴{1-(3-t-부틸시클로펜타디에닐)-1(3-t-부틸인데닐)}지르코늄디클로리드.
- <129> 이소프로필리덴(1-시클로펜타디에닐-9-플루오레닐)지르코늄디클로리드,
- <130> 이소프로필리덴{1-시클로펜타디에닐-9-(2,7-디(t-부틸)플루오레닐)}지르코늄디클로리드.
- <131> 이소프로필리덴{1-(3-메틸시클로펜타디에닐)-9-플루오레닐}지르코늄디클로리드.
- <132> rac-디메틸살리렌-비스(1-시클로펜타디에닐)지르코늄디클로리드,
- <133> rac-디메틸살리렌-비스{1-(3-메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄디클로리드,
- <134> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄디클로리드,
- <135> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄디클로리드,
- <136> rac-디메틸살리렌-비스(1-인데닐)지르코늄디클로리드,
- <137> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <138> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <139> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <140> rac-디페닐살리렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <141> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4,6-디-i-프로필)인데닐}지르코늄디클로리드,
- <142> 디메틸살리렌-비스(1-시클로펜타디에닐-1-인데닐)지르코늄디클로리드,
- <143> rac-디메틸살리렌-비스{1,2-디히드로아세나프틸로[4,5-b]시클로펜타디에닐}지르코늄디클로리드,
- <144> rac-디메틸살리렌-비스(벤조[e]인데닐)지르코늄디클로리드,
- <145> rac-디메틸살리렌-비스{1-(4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <146> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <147> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <148> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드.
- <149> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(1-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <150> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(2-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <151> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <152> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <153> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-플루오로페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <154> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(펜타플루오로페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <155> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-클로로페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
- <156> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(m-클로로페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,

- <157> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(o-클로로페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <158> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(o,p-디클로로페닐)페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <159> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-4-(p-브로모페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <160> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-톨일)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <161> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(m-톨일)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <162> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(o-톨일)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <163> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(o,o'-디메틸페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <164> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-에틸페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <165> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-i-프로필페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <166> rac-디메틸살리렌-비스{1-메틸-4-(p-벤질페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <167> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-비페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <168> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(m-비페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <169> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(p-트리메틸실릴페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <170> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-(m-트리메틸실릴페닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <171> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <172> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <173> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <174> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(1-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <175> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(2-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <176> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <177> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <178> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-(9-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <179> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <180> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <181> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <182> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <183> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(1-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <184> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(2-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <185> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <186> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(9-페날트릴)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <187> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-페닐인데)}지르코늄디클로리드,
 <188> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <189> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <190> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(1-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <191> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(2-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <192> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <193> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <194> rac-디메틸살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <195> rac-디-(i-프로필)살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <196> rac-디-(n-부틸)살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <197> rac-디시클로헥실살리덴-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <198> rac-메틸페닐살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <199> rac-디페닐살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <200> rac-디(p-톨일)살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <201> rac-디(p-클로로페닐)살리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,

- <202> rac-메틸렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <203> rac-에틸렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <204> rac-디메틸게르미렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디클로리드,
 <205> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디브로미드,
 <206> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디메틸,
 <207> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄메틸클로리드,
 <208> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄클로리드SO₂Me,
 <209> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄클로리드OSO₂Me,
 <210> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}티타늄디클로리드 및
 <211> rac-디메틸실리렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}hafnium디클로리드등을 들 수 있다.
 <212> 또한 상기한 화합물에 있어서 지르코늄속, 티타늄속, hafnium속을 바나듐속, 니오븀속, 탄탈륨속, 크롬속, 몰리브덴속, 텅스텐속으로 치환한 전이금속화합물을 들 수 있다.
 <213> 본 발명에 의한 프로필렌중합체조성물의 제조에 사용되는 상기 전이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물(B)(이하 "활성화화합물"이라 함)로는

(B-1) 유기알루미늄화합물[성분(B-1)],

(B-2) 유기알루미늄 옥사화합물[성분(B-2)],

(B-3) 상기 전이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물[성분 (B-3)]

로 구성된 군으로부터 선택한 화합물을 들 수 있다.

활성화 화합물(B)로서는 성분(B-1)~(B-3)로부터 선택한 2종이상의 성분을 조합하여 사용할 수 있고, 성분(B-1)과 성분(B-2)를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

전이금속화합물(A)과 함께 프로필렌중합체조성물을 제조하는데 사용되는 유기 알루미늄화합물(B-1)로는 예를들어 다음식(IV)으로 표시되는 유기 알루미늄화합물을 예시할 수 있다.



(여기서 R^a는 탄소원자수 1~12의 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐원자 또는 수소원자를 나타내고, n은 1~3에다.)

상기식(IV)에 있어서, R^a는 탄소원자수 1~12의 탄화수소기이고, 예를들어 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기이나 구체적으로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸 시클로펜틸 시클로헥사, 페닐, 톨일기등이다.

이러한 유기알루미늄화합물(B-1)로는 구체적으로는 하기와 같은 화합물을 들 수 있다.

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리(2-에틸헥실)알루미늄 및 트리데실알루미늄등의 트리알킬알루미늄과,

이소프레닐알루미늄등의 알케닐알루미늄과,

디메틸알루미늄클로리드, 디에틸알루미늄클로리드, 디이소프로필알루미늄클로리드, 디이소부틸알루미늄클로리드 및 디메틸알루미늄브로미드등의 디알킬알루미늄할라이드와,

메틸알루미늄세스키클로리드, 에틸알루미늄세스키클로리드, 이소프로필알루미늄세스키클로리드, 부틸알루미늄세스키클로리드 및 에틸 알루미늄세스키브로미드등의 알킬알루미늄세스키할라이드와,

메틸알루미늄디클로리드, 에틸알루미늄디클로리드, 이소프로필알루미늄디클로리드 및 에틸알루미늄디브로미드등의 알킬알루미늄디할라이드와,

디에틸알루미늄히드ريد 및 디이소부틸알루미늄히드ريد등의 알칼알루미늄히드ريد등을 들 수 있다.

또, 유기 알루미늄화합물(B-1)로는 다음식(V)으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



(여기서 R^a는 상기와 동일하고, Y는 -OR^b기, -OSiR^c3기, -OAlR^d2기, -NR^e2기, -SiR^f3기 또는 -N(R^g)AlR^h2기를 나타내고, n은 1~2이고, R^b, R^c, R^d및 R^h는 각각 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소부틸, 시클로헥실, 페닐기등이고, R^e는 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 페닐, 트리메틸실릴기등이고, R^f, R^g는 각각 메틸, 에틸기등이다.)

이와 같은 유기 알루미늄화합물의 예로는

(1) 식 R^anAl(OR^b)_{3-n}으로 표시되는 화합물, 예를들어 디메틸알루미늄메톡시드, 디에틸알루미늄에

톡시드 및 디이소부틸알루미늄톡시드와,

- <235> (2) 식 $R^a_nAl(OSiR^c_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들어 $Et_2Al(OSiMe_3)_2$, $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 및 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ 와,
- <236> (3) 식 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들어 $Et_2AlOAlEt_2$ 및 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ 와
- <237> (4) 식 $R^a_nAl(NRe_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들어 Me_2AlNEt_2 , $Et_2AlNHMe$, $Me_2AlNHEt$, $Et_2AlN(SiMe_3)_2$, 및, $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$ 와
- <238> (5) 식 $R^a_nAl(SiR^f_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들어 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ 와
- <239> (6) 식 $R^a_nAl(N(R^g)AlR^h_2)_{3-n}$ 로 표시되는 화합물, 예를들어 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 및 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 등을 들 수 있다.
- <240> 상기식(IV) 또는 (V)로 표시되는 유기 알루미늄화합물중에서 식 R^a_3Al 로 표시되는 화합물이 바람직하고, 특히 R^b 이 이소알킬기인 화합물이 바람직하다.
- <241> 이와 같은 유기알루미늄화합물(B-1)은 단독 또는 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <242> 천이금속화합물(A)과 함께 프로필레중합체조성물의 제조에 사용되는 유기알루미늄옥시-화합물(B-2)은 종래 공지의 알루미늄산화물도 좋고, 또는 일본국특허공개공보 특개평2-78687호에 예시되어 있는 벤젠 불용성 유기 알루미늄옥시-화합물이어도 좋다.
- <243> 종래 공지의 알루미늄산화물은 예를들어 하기와 같은 방법에 따라 제조할 수 있다.
- <244> (1) 흡착수를 함유하는 화합물 또는 결정수를 함유하는 염류 예를들어, 염화마그네슘수화물, 황산동수화물, 황산 알루미늄수화물, 황산니켈수화물, 염화 제1셀리움수화물등의 탄화수소매체현탁액에 트리알킬알루미늄등의 유기알루미늄화합물을 첨가하여, 상기 유기알루미늄화합물을 흡착수 또는 결정수와 반응시키는 방법
- <245> (2) 벤젠, 톨루엔, 에틸 에테르 또는 테트라히드로퓨란등의 매체중에서 트리알킬알루미늄등의 유기알루미늄화합물에 직접 물이나 얼음 또는 증기를 작용시키는 방법.
- <246> (3) 데칸, 벤젠 또는 톨루엔등의 매체중에서 트리알킬 알루미늄등의 유기알루미늄화합물에 산화디메틸주석, 산화디부틸주석등의 산화유기주석을 반응시키는 방법.
- <247> 또, 상기 알루미늄산화물은 소량의 유기금속성분을 함유해도 좋다. 또 회수된 상기 알루미늄산화물용액으로부터 용매 또는 미반응 유기알루미늄화합물을 증류하여, 제거한 후 잔유물을 용매에 재차 용해하거나 알루미늄산화물의 반응매에 현탁해도 좋다.
- <248> 알루미늄산화물을 제조하는데 사용되는 유기 알루미늄화합물의 예로는
- <249> 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄, 트리-tert-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄등의 트리알킬알루미늄과, 트리시클로헥실알루미늄, 트리시클로옥틸알루미늄등의 트리시클로알킬알루미늄과, 디메틸알루미늄클로리드, 디에틸알루미늄클로리드, 디에틸알루미늄브로마이드, 디이소부틸알루미늄클로리드등의 디알킬알루미늄할라이드와, 디에틸알루미늄히드라이드, 디이소부틸알루미늄히드라이드등의 디알킬알루미늄히드라이드와,
- <250> 디메틸알루미늄톡시드, 디에틸알루미늄톡시드등의 디알킬알루미늄알콕시드와,
- <251> 디에틸알루미늄페녹시드등의 디알킬알루미늄아릴옥시드등을 들 수 있다.
- <252> 이들중에서 트리알킬알루미늄과 트리시클로알킬알루미늄이 바람직하고 트리메틸알루미늄이 특히 바람직하다.
- <253> 또 알루미늄산화물을 제조하는데 사용되는 유기 알루미늄화합물은 다음식(VI)으로 표시되는 이소프레닐알루미늄을 들 수 있다.
- $$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z \cdot \cdot \cdot \quad (VI)$$
- <255> (식중에서 x,y,z는 각각 정수이고, $z \geq 2x$ 이다)
- <256> 상기한 유기알루미늄화합물은 단독 또는 조합하여 사용된다.
- <257> 알루미늄산화물을 제조하는데 사용되는 용매의 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 시멘등의 방향족 탄화수소와, 펜타, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸등의 지방족탄화수소와, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 및 메틸시클로펜탄등의 지환족탄화수소와, 가솔린, 등유, 경유등의 석유류 분과, 상기 방향족탄화수소, 지방족탄화수소, 지환족탄화수소의 할로겐화물, 특히 염소화물과 브롬화물등의 용매를 들 수 있다.
- <258> 그밖에 에틸에테르나 테트라히드로퓨란등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들 용매중 방향족탄화수소와 지방족탄화수소가 바람직하다.

- <259> 이와같은 상기한 유기 알루미늄옥시화합물(B-2)은 단독 또는 2종류이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <260> 천이금속화합물(A)과 함께 프로필렌중합체조성물을 제조하는데 사용되는 상기 천이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)로는 국제특허출원공개공보 특표평1-501950호, 특표평1-502036호, 일본특허공개공보 특개평3-179005호, 특개평3-179006호, 특개평3-207703호 및 특개평3-207704호, 미국특허 제547718호 공보등에 기재된 루이스산(Lewis acid), 이온성화합물 및 카보란화합물을 들 수 있다.
- <261> 상기 루이스산으로서는 마그네슘함유루이스산, 알루미늄함유루이스산, 붕소함유루이스산등을 들 수 있다. 이들중 붕소함유루이스산이 바람직하다.
- <262> 붕소원자를 함유하는 루이스산은 예를들어 다음식(VII)으로 표시되는 화합물이다.



- <264> (여기서, R^i , R^j 및 R^k 는 각각 독립적으로 플루오르, 메틸, 트리플루오로메틸등의 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐기, 또는 플루오르원자를 나타낸다.)
- <265> 상기식(VII)으로 표시되는 화합물의 예로는 트리플루오로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨일)보론, 트리스(o-톨일)보론 및 트리스(3,5-디메틸페닐)보론 등을 들 수 있다. 이들중 트리스(펜타플루오로페닐)보론이 특히 바람직하다.
- <266> 본 발명에서 사용되는 이온성화합물은 카티온성(cationic)화합물과 아니온성(anionic)화합물로 된 염이다. 상기 아니온은 상기 천이금속화합물(A)과 반응하여 상기 천이금속화합물(A)을 카티온화하여 이온쌍을 형성함으로써 천이금속카티온종을 안정화시킨다. 이러한 아니온의 예로는 유기붕소화합물아니온, 유기비소화합물아니온 및 유기알루미늄화합물아니온등을 들 수 있다. 이들은 비교적 부피가 크고 천이금속카티온종을 안정화시키는 것이 바람직하다. 카티온의 예로는 금속카티온, 유기금속카티온, 카르보늄카티온, 트리플카티온, 옥소늄카티온, 설포늄카티온, 포스포늄카티온, 암모늄카티온등을 들 수 있다.
- <267> 더 구체적으로는 트리페닐카르메늄카티온, 트리부틸 암모늄카티온, N,N-디메틸암모늄카티온, 페로세늄카티온등을 들 수 있다.
- <268> 이들중, 아니온화합물로서는 붕소화합물을 함유하는 이온성화합물이 바람직하고 이들의 예로는
- <269> 트리에틸암모늄테트라(페닐)보론, 트리프로필암모늄테트라(페닐)보론, 트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)보론, 트리에틸암모늄테트라(p-톨일)보론, 트리에틸암모늄테트라(o-톨일)보론,
- <270> 트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론,
- <271> 트리프로필암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,
- <272> 트리부틸암모늄테트라(m,m-디메틸페닐)보론,
- <273> 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,
- <274> 트리(n-부틸)암모늄테트라(o-톨일)보론 및 트리(n-부틸)암모늄테트라(4-플루오로페닐)보론등의 트리알킬치환암모늄염과,
- <275> N,N-디메틸아닐늄테트라(페닐)보론, N,N-디메틸아닐늄테트라(페닐)보론 및 N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라(페닐)보론등의 N,N-디알킬아닐리늄염과,
- <276> 디(n-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론과 디시클로헥실암모늄테트라(페닐)보론등의 디알킬암모늄염과,
- <277> 트리페닐포스포늄테트라(페닐)보론과 트리(메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)보론과 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)보론등의 트리아릴포스포늄염등을 들 수 있다.
- <278> 또 보존원자를 함유하는 이온성화합물로서는 트리페닐칼베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트도 사용할 수 있다.
- <279> 또한 하기와 같은 화합물을 사용할 수 있다(이하에 열거하는 이온성화합물에서 대향이온은 트리(n-부틸)암모늄이나 이것에 한정되지는 않는다.)
- <280> 아니온의 염의 예로는 비스[트리(n-부틸)암모늄]도나보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]운데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]데카클로로데카보레이트, 비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카클로로도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-카르바도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄-1-트리메틸실릴-1-카르바데카보레이트 및 트리(n-부틸) 암모늄브로모-1-카르바도데카보레이트등을 들 수 있다.
- <281> 또, 보란화합물과 카보란화합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 루이스산 또는 이온성화합물로서 사용된다.
- <282> 보란과 카보란화합물의 예로는 데카보란(14), 7,8-디카르바운데카보란(13), 2,7-디카르바운데카보란(13), 운데카하이드리드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보란, 도데카하이드리드-11-메틸-2,7-디카르바운데카보란, 트리(n-부틸)암모늄-6-카르바데카보레이트(14), 트리(n-부틸)암모늄-6-카르바데카보레이트

(12), 트리(n-부틸)암모늄-7-카르바운데카보레이트(13), 트리(n-부틸)암모늄-7,8-디카르바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-2,9-디카르바운데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄도데카히드ريد-8-메틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카히드ريد-8-메틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄데카히드ريد-8-부틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카히드ريد-8-알릴-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카히드ريد-9-트리메틸실릴-7,8-디카르바운데카보레이트 및 트리(n-부틸)암모늄운데카히드ريد-4,6-디브로모-7-카르바운데카보레이트등의 보란과 카보란의 착화합물 및 카보란 아니온의 염을 들 수 있고,

<283> 4-카르바노나보란(14), 1,3-디카르바노나보란(13), 6,9-디카르바데카보란(14), 도데카히드ريد-1-페닐-1,3-디카르바노나보란, 도데카히드ريد-1-메틸-1,3-디카르바노나보란, 운데카히드ريد-1,3-디메틸-1,3-디카르바노나보란등의 카보란및 카보란의 염을 들 수 있다.

<284> 또, 하기와 같은 화합물을 사용할 수도 있다.(또, 이하에 열거하는 이온성화합물에서, 대항이온은 트리(n-부틸)암모늄이나 이것에 한정되지는 않는다.)

<285> 금속카보란의 염 및 금속보란아니온은 예를들어 트리(n-부틸)암모늄비스(노나히드ريد-1,3-디카르바노나보레이트)코발테이트(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)페레이트(철산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)코발테이트(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)니켈레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)큐프레이트(동산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)아우레이트(금산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나히드ريد-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)페레이트(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나히드ريد-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)크로메이트(크롬산염)(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(트리브로모옥타히드ريد-7,8-디카르바운데카보레이트)코발테이트(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(도데카히드라드디카르바도데카보레이트)코발테이트(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(도데카히드ريد도데카보레이트)-니켈레이트(III), 트리스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카히드ريد-7-카르바운데카보레이트)크로메이트(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카히드ريد-7-카르바운데카보레이트)망가네이트(IV), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카히드ريد-7-카르바운데카보레이트)코발테이트(III) 및 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카히드ريد-7-카르바운데카보레이트)니켈레이트(IV)등을 들 수 있다.

<286> 이와같은 상기 천이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3)은 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

<287> 본 발명에서는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)중 적어도 하나를 미립자상 담체에 담지시켜 사용할 수 있다.

<288> 이와 같은 미립자상담체는 무기 또는 유기화합물이고, 입경이 10~300 μ m, 바람직하게는 20~200 μ m인 미립자상 또는 과립상고체이다.

<289> 상기 무기담체로서는 다공질산화물이 바람직하고, 그의 구체적으로는 SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, 및 이들의 혼합물로 예를들어, SiO₂-MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr₂O₃ 와 SiO₂-TiO₂-MgO등의 혼합물을 들 수 있다. 이들중에서 SiO₂, Al₂O₃로 된 군으로부터 선택한 적어도 1종의 성분을 주성분으로서 함유하는 담체인 것이 바람직하다.

<290> 상기 무기산화물에는 소량의 Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O등씩 탄산염, 황산염, 질산염, 산화물성분을 함유할 수도 있다.

<291> 상기 미립자상담체는 그 종류와 그의 제조방법에 의해서 성상이 달라지나 본 발명에서 사용되는 미립자상담체는 비표면적이 50~1000m²/g, 바람직하게는 100~700m²/g이고 세공용적이 0.3~2.5cm²/g인 것이 바람직하다. 상기 미립자상담체는 필요에 따라서, 100~1000 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 150~700 $^{\circ}$ C온도에서 소성한후에 사용한다.

<292> 또 본 발명에서 사용가능한 미립자상담체로서는 입경이 10~300 μ m인 유기화합물의 과립자상 또는 미립자상고체를 들 수 있다. 이러한 유기화합물의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐등의 탄소원자수 2-14의 α -올레핀을 주성분으로하여 생성된 (공)중합체화, 비닐시클로hex산 또는 스티렌을 주성분으로 하여 생성된 (공)중합체등을 들 수 있다.

<293> 상기 미립자상담체는 표면히드록실기 및/또는 물을 함유해도 좋다.

<294> 본 발명에서 사용되는 올레핀중합용속매는 미립자상담체에 담지된 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)로 된 촉매이어도 좋고, 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)이 미립자상담체에 담지된 고체촉매이어도 좋고, 또는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B) 및 미립자상담체의 존재하에 올레핀을 예비중합함으로써 얻은 예비중합촉매이어도 좋다.

<295> 상기 고체촉매는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B) 및 미립자상담체를 불활성탄화수소매체 또는 올레핀매체중에서 혼합점촉시킴으로서 제조할 수 있다.

<296> 올레핀중합촉매를 제조하기 위해 사용되는 불활성탄화수소매체의 예로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유등의 지방족탄화수소와,

<297> 시클로펜탄, 시클로hex산, 메틸시클로펜탄등의 지환족탄화수소와,

<298> 벤젠, 톨루엔, 크실렌등의 방향족탄화수소와, 에틸렌클로리드, 클로로벤젠, 디클로로메탄등의 할로겐화탄화수소와,

- <299> 이들 탄화수소의 혼합물등을 들 수 있다.
- <300> 상기 성분들을 혼합, 접촉시키기 위한 순서는 임의로 선택되나 바람직하게는
- <301> 미립자상 담체와 활성화화합물(B)을 먼저 혼합, 접촉시키고 다음에 천이금속화합물(A)을 혼합, 접촉시키거나,
- <302> 활성화 화합물(B)과 천이금속화합물(A)의 혼합물과 미립자상담체를 혼합, 접촉시키거나 또는,
- <303> 미립자상 담체와 활성화화합물(B)과 물을 먼저 혼합, 접촉시키고 다음에 천이금속화합물(A)을 혼합접촉시킨다.
- <304> 상기 천이금속화합물(A)을 미립자상 담체에 담지하는 방법으로서는 통상, 탄화수소 매체중에서 천이금속화합물(A)과 미립자상담체를 혼합, 접촉시키는 방법이 사용된다.
- <305> 보다 구체적인 방법으로는 다음 방법을 들 수 있다.
- <306> (1) 탄화수소매체중에 현탁시킨 미립자상 담체에 활성화화합물(B)을 첨가하여 혼합한 후에 매체를 여과에 의해서 제거하고, 얻어진 고체성분에 탄화수소매체에 현탁 또는 용해시킨 천이금속화합물(A)을 접촉시키는 방법.
- <307> (2) 방향족탄화수소 매체중에 현탁시킨 미립자상 담체에 활성화화합물(B)을 첨가하여, 혼합한 후에, 지방족탄화수소매체를 첨가하고 감압하에서 방향족탄화수소를 제거하여 미립자상 담체상에 유기알루미늄옥시화합물을 석출시킨다음에 지방족탄화수소 매체를 여과에 의해서 제거한 후에, 얻어진 고체성분과 탄화수소매체에 현탁 또는 용해된 천이금속화합물(A)과 혼합접촉시키는 방법.
- <308> (3) 탄화수소 매체중에 현탁시킨 미립자상 담체에 활성화화합물(B)과 천이금속화합물(A)을 첨가, 혼합한 후 상기 매체를 여과 또는 증발에 의해 제거하는 방법.
- <309> 상기 성분들을 혼합시에 천이금속화합물(A)은 미립자상 담체 1g당 통상 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ 몰 바람직하게는 $3 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$ 몰량으로 사용되고 천이금속화합물(A)의 농도는 약 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ 몰/l, 바람직하게는 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 몰/l의 범위이다. 활성화화합물(B)으로써 성분(B-1)을 사용할 경우에, 성분(B-1)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중 천이금속의 원자비(Al/천이금속)는 통상 10~3000, 바람직하게는 20~2000범위이다. 성분(B-2)을 사용할 경우에는 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(Al/천이금속)는 통상 10~3000, 바람직하게는 20~2000범위이다. 성분(B-3)을 사용할 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5범위이다.
- <310> 상기 성분들을 혼합할때에 혼합온도는 통상 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 바람직하게는 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 이고, 접촉시간은 1~1000분, 바람직하게는 5~600분의 범위이다. 또, 혼합접촉시에는 혼합온도를 변화시킬 수도 있다.
- <311> 천이금속화합물(A)을 미립자상 담체에 담지할때에는 제오라이트 또는 유기아민의 존재하에서 행할 수 있다.
- <312> 여기서 사용되는 제오라이트는 예를들어 다음의 일반식으로 표시되는 화합물이다.
- $$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$
- <314> (여기서 M은 Na, K, Ca 또는 Ba이고, n은 M의 원자가이고, x는 2~10이고, y는 2~7이다) 몰레클라 시브™가 바람직하다.
- <315> 유기아민의 예로는 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, t-부틸아민 등의 모노알킬아민과,
- <316> 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민 및 디-t-부틸아민 등의 디알킬아민과,
- <317> 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민등의 트리알킬아민등을 들 수 있다.
- <318> 제오라이트는 미립자상 담체 1g당 통상 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^2$ g, 바람직하게는 $1 \times 10^{-1} \sim 10$ g량으로 사용한다. 유기아민은 미립자상 담체 1g당 통상 $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-2}$ 몰, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰량으로 사용한다.
- <319> 고체촉매를 제조할때에 제오라이트 또는 유기아민을 사용하면 높은 담지율로 천이금속화합물(A)이 담지된 고체 촉매를 제조할 수 있다.
- <320> 상기한 바와 같은 방법으로 얻은 고체촉매에서는 미립자상 담체 1g당 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ g · 원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ g · 원자의 천이금속원자가 담지되고, 상기 성분(B-1)[또는 성분(B-2)]로부터 유래된 알루미늄원자가 미립자상담체 1g당 약 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ g · 원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ g · 원자가 담지되어 있는 것이 바람직하고 또 성분(B-3)은 미립자상담체 1g당 성분(B-3)으로부터 유래된 붕소원자가 $10^{-7} \sim 0.1$ g · 원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-2}$ g · 원자 담지되어 있는 것이 바람직하다.
- <321> 예비중합촉매는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B) 및 미립자상담체의 존재하에 불활성탄화수소매체 또는 올레핀매체중에서 소량의 올레핀을 예비중합시켜 제조할 수 있다. 상기 천이금속화합물(A), 활성화화합물(B)과 미립자상 담체는 상기한 고체촉매를 형성하고 있는 것이 바람직하다.

- <322> 예비중합촉매를 제조하기 위해서 상기한 불활성 탄화수소용매를 사용할 수도 있다.
- <323> 예비중합촉매의 제조에 있어서 천이금속화합물(A)은 미립자상 담체 1g당 통상 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ 몰, 바람직하게는 $3 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ 몰량으로 사용되고, 천이금속화합물(A)의 농도는 약 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ 몰/ℓ-매체, 바람직하게는 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 몰/ℓ-매체의 범위이다. 활성화화합물(B)로서 상기 성분(B-1)을 사용할 경우에 성분(B-1)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 10~3000, 바람직하게는 20~2000범위이다. 성분(B-2)을 사용할 경우에는 상기 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 10~3000, 바람직하게는 20~2000범위이다. 상기 성분(B-3)을 사용할 경우에 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5범위이다.
- <324> 예비중합온도는 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 이고, 예비중합시간은 0.5~100시간, 바람직하게는 약 1~50시간정도이다.
- <325> 예비중합에 사용되는 올레핀은 중합에 사용되는 올레핀중에서 선택된 임의의 하나이나, 바람직하게는 중합에 사용되는 것과 동일한 단량체 또는 중합에 사용되는 것과 동일한 단량체와 올레핀의 혼합물이 좋다.
- <326> 상기한 바와 같이 얻은 예비중합촉매는 미립자상 담체 1g당 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ g·원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ g·원자의 양으로 천이금속원자가 담지되고, 성분(B-1) 또는 성분(B-2)로부터 유래하는 알루미늄이 미립자상 담체 1g당 약 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ ·원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ g·원자량으로 담지되어 있는 것이 바람직하다. 또 성분(B-3)은 성분(B-3)으로부터 유래하는 붕소원자로서 미립자상 담체 1g당 $10^{-7} \sim 0.1$ g·원자, 바람직하게는 $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-2}$ g·원자의 양으로 함지되어 있는 것이 바람직하다. 예비중합에 의해 생성하는 중합체량은 미립자상 담체 1g당 약 0.1~500g, 바람직하게는 0.3~300g, 특히 바람직하게는 1~100g의 범위 인 것이 바람직하다.
- <327> 본 발명의 제1프로필렌중합체조성물 제조방법에 의하면 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)을 포함하는 올레핀중합촉매의 존재하에, 더 구체적으로 후술하는 공정(a), (b) 및 (c)를 포함하는 다단계 중합을 행하여, 프로필렌중합체조성물을 제조한다. 이때 각 중합공정은 임의의 순서에 따라 행하고 2번째 단계의 중합공정은 첫번째 단계의 중합공정에서 제조한 중합체의 존재하에 행한다.
- <328> 공정 (a)에서는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)을 포함하는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, (i) 프로필렌을 단독중합하거나 또는 (ii) 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 1종의 올레핀을 공중합시켜, 프로필렌(공)중합체(a)를 제조한다.
- <329> 여기서 사용되는 탄소원자수 4~20의 올레핀의 예로는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센등을 들 수 있다.
- <330> 프로필렌의 공중합에 사용되는 올레핀은 에틸렌 또는 1-부텐이 바람직하다. 에틸렌 또는 1-부텐을 사용하면, 얻어진 프로필렌(공)중합체(a)의 글라스전이온도가 낮아져 얻어진 중합체조성물의 내충격성이 향상한다.
- <331> 공정(a)에서 중합은 현탁중합등의 액상중합 또는 기상중합으로 행할 수 있다.
- <332> 액상중합에서는, 상술한 촉매의 제조시에 사용된 것과 동일한 불활성탄화수소를 매체로 사용할 수 있고, 또, 올레핀 자신을 매체로서 사용할 수도 있다.
- <333> 상기 공정(a)에서 중합을 행할때, 천이금속화합물(A)은 중합계내의 천이금속화합물(A)로부터 유래하는 천이금속원자의 농도로서 통상 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ g·원자/ℓ 바람직하게는 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ g·원자/ℓ의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 활성화화합물(B)로서 상기 성분(B-1)을 사용하는 경우에, 상기 성분(B-1)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 상기 성분(B-2)을 사용할 경우에는 성분(B-3)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 상기 성분(B-3)을 사용할 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.5~5범위이다.
- <334> 고체 촉매 또는 예비중합촉매를 사용할 경우에는 미립자상담체에 담지되어 있는 활성화화합물(B)에 더하여 담지되어 있지 않은 성분(B-1), 성분(B-2), 성분(B-3)으로되는 군으로부터 선택된 화합물을 사용할 수 있다.
- <335> 중합온도는 슬러리중합법의 경우에는, 통상 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 범위인 것이 좋고, 액상중합법의 경우에는 통상 $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이다. 기상중합의 경우에는 통상 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 범위인 것이 좋다. 중합압력은 통상 상압~ $100\text{kg}/\text{cm}^2$, 바람직하게는 상압~ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 범위이다.
- <336> 얻어진 프로필렌(공)중합체(a)의 분자량은 중합계내에 수소를 존재시키거나, 또는 중합온도를 변화시켜 조절할 수 있다.
- <337> 공정(a)는 통상 1단계로 행하나 중합조작을 복수단계로 나누어서 분자량이 서로 크게 다른 2성분 이상 함유하는 중합체를 얻을 수 있다. 예를들어 공정(a)는 전단계에서 얻은 중합체의 멜트플로우레이트와 후단계에서 얻은 중합체의 멜트플로우레이트의 비가 20이상, 극단적인 경우에는 30 이상으로도 행한다.
- <338> 이 공정(a)에서 제조된 프로필렌(공)중합체(a)는 프로필렌으로부터 유도된 구성 단위를 80몰%이

상, 바람직하게는 90몰%이상, 더 바람직하게는 95몰%이상의 비율로 함유하는 프로필렌공중합체이고 특히 바람직하게는 프로필렌단독중합체이다. 이 프로필렌(공)중합체(a)는 시차주사열량계도 측정하여 융점이 100℃ ~ 167℃이상, 바람직하게는 110℃ ~ 167℃, 보다 바람직하게는 120℃ ~ 167℃이상, 특히 바람직하게는 130~167℃ 범위인 것이 좋다.

- <339> 융점이 100℃ 미만인 경우에는 프로필렌(공)중합체의 내열성이 저하하고, 프로필렌중합체에 요구되는 특징이 상실될 수도 있다. 상기 프로필렌(공)중합체는 230℃, 하중 2.16kg에서 측정한 멜트플로우레이트는 0.01~1000g/10분, 바람직하게는 0.1~500g/10분 범위이다. 멜트플로우레이트가 0.01g/10분 미만이면 얻어진 중합체조성물의 성형성이 저하한다. 멜트플로우레이트가 1000g/10분을 초과하면 얻어진 중합체조성물의 기계적강도가 역시 감소된다. 또, 프로필렌(공)중합체(a)는 그 굽힘탄성률(FM)이 5000kg/cm² 이상인것이 바람직하다.
- <340> 또, 융점은 시마즈제이사쿠쇼사제의 DSC-50을 사용하여 샘플을 일단 용융, 냉각한 후 10℃/분의 가열속도로 가열하여 측정한다. 멜트플로우레이트는 ASTM 1238-T65에 준하여 230℃, 하중 2.16kg의 조건 하에서 측정한다.
- <341> 공정(b)에서는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)을 포함하는 올레핀중합촉매의 존재하에 프로필렌을 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택된 적어도 1종의 올레핀과 공중합시켜 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조한다.
- <342> 여기서 탄소원자수 4~20의 올레핀으로서는 상기한 탄소원자수 4~20의 올레핀을 들 수 있다.
- <343> 프로필렌의 공중합에 사용되는 올레핀으로서는 에틸렌 또는 1-부텐이 바람직하다. 1-부텐 또는 에틸렌을 사용하면 생성된 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 글라스전이온도가 낮아져 얻어진 중합체조성물의 내충격성이 향상된다. 또 공정(a)에서 제조된 프로필렌(공)중합체(a) 및 공정(c)에서 제조된 에틸렌/올레핀공중합체(c)와의 상용성이 향상되어 중합체조성물의 내충격성이 향상된다.
- <344> 공정(b)에서는 중합은 현탁중합등의 액상중합법 및 기상중합법으로 행할 수 있다.
- <345> 액상중합법에서는 매체로서 상술한 촉매제조시에 사용한 불활성탄화수소와 동일한 것을 사용할 수 있고, 올레핀 자체를 매체로서 사용할 수도 있다.
- <346> 공정(b)에서의 중합을 행할때는, 천이금속화합물(A)은 중합계내의 천이금속화합물(A)에 유래하는 천이금속원자의 농도로서 통상 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{원자}/\text{l}$, 바람직하게는 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{원자}/\text{l}$ 의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 활성화화합물(B)로서 성분(B-1)을 사용한 경우에, 성분(B-1)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 성분(B-2)을 사용하는 경우에는 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 성분(B-3)을 사용하는 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.5~5범위이다.
- <347> 또 고체촉매 또는 예비중합촉매를 사용하는 경우에는 미립자상당체에 담지되어있는 활성화화합물(B)에 더하여, 미립자상당체에 담지되지 않는 성분(B-1), 성분(B-2), 성분(B-3)으로되는 군으로부터 선택한 화합물을 사용할 수 있다.
- <348> 중합온도는 슬러리중합의 경우에는 -50~100℃, 바람직하게는 0~90℃범위인 것이 바람직하고, 액상중합의 경우에는 통상 0~250℃, 바람직하게는 20~200℃범위인 것이 바람직하다. 또, 기상중합의 경우에는 중합온도가 통상 0~120℃, 바람직하게는 20~100℃의 범위인 것이 바람직하다. 중합압력은 통상 상압 ~100kg/cm², 바람직하게는 상압 ~ 50kg/cm²이다.
- <349> 얻어진 프로필렌/올레핀공중합체의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나 중합온도를 변화시킴으로서 조절할 수 있다.
- <350> 이 공정(b)에서 제조되는 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 프로필렌으로부터 유도되는 구성단위를 50몰%이상, 바람직하게는 50몰%이상 75몰%이하, 더 바람직하게는 50몰%이상, 65몰%이하의 비율로 함유한다. 프로필렌함량이 50몰%이하이면, 공정(c)에서 얻어지는 에틸렌/올레핀공중합체와 프로필렌(공)중합체의 상용성이 저하되고 얻어지는 중합체조성물의 내충격성이 열화되고, 75몰%이상이어도 동일하게 얻어지는 중합체조성물의 내충격성이 열화된다.
- <351> 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 135℃ 데칼린중에서 측정하여 극한점도[η]가 0.1~20dl/g, 바람직하게는 1~10dl/g, 더 바람직하게는 3~10dl/g의 범위이다. 극한점도[η]가 0.1dl/g미만이면 얻어지는 중합체조성물의 내충격성이 열화될 수도 있다. 또 극한점도[η]가 20dl/g을 초과하면, 얻어지는 중합체조성물의 성형성이 저하된다. 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 그 글라스전이온도가 -70℃이상, -10℃이하인 것이 바람직하다.
- <352> 공정(c)에서는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)을 포함하는 올레핀중합용촉매의 존재하에 에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 공중합시켜 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조한다.
- <353> 탄소원자수 3~20의 올레핀으로서는 프로필렌과 상기한 탄소원자수 4~20의 올레핀을 사용할 수 있다.
- <354> 에틸렌의 공중합에 사용하는 올레핀은 프로필렌 또는 1-부텐, 더 바람직하게는 1-부텐이 좋다. 1-부텐을 사용하면, 에틸렌/올레핀공중합체(c)는 글라스전이온도가 낮아지게 되고 이렇게하여 얻은 중합체조성물은 내충격성이 향상된다.
- <355> 공정(c)에서 상기 중합은 현탁중합법등의 액상중합과 기상중합법중 어느 방법으로 행할 수 있다.

- <356> 액상중합법에서는 상기한 촉매의 제조시에 사용한 불활성 탄화수소와 동일한 것을 사용할 수도 있고 또는 올레핀촉매자체를 매체로서 사용할 수도 있다.
- <357> 공정(c)의 중합에서는 천이금속화합물(A)은 중합계내의 천이금속화합물(A)로부터 유래하는 천이금속원자의 농도로서 통상 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{원자} / \ell$, 바람직하게는 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{원자} / \ell$ 인 것이 바람직하다. 활성화화합물(B)로서 성분(B-1)을 사용할 경우에, 성분(B-1)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000의 범위이다. 성분(B-2)을 사용할 경우에는 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속과의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000 범위이다. 성분(B-3)을 사용하는 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비는(천이금속화합물(A)/성분(B-3)), 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.5~5 범위이다.
- <358> 고체촉매 또는 예비중합촉매를 사용할 경우에, 미립자상 담체에 담지되어 있는 활성화화합물(B)에 더하여 미립자상 담체에 담지되지 않는 성분(B-1), 성분(B-2), 성분(B-3)으로되는 군으로부터 선택되는 화합물을 사용할 수 있다.
- <359> 상기 중합온도는 슬러리중합법의 경우에 통상 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 액상중합법의 경우에는 통상 $0 \sim 250^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 또 기상중합법의 경우에는 통상 $0 \sim 120^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 범위인 것이 바람직하다. 중합압력은 통상 상압~ 100 kg/cm^2 , 바람직하게는 상압 ~ 50 kg/cm^2 이다.
- <360> 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(c)의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나 중합온도를 변화시켜 조절할 수 있다.
- <361> 상기 공정(c)에서 제조된 에틸렌/올레핀공중합체(c)는 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위를 50몰%이상, 바람직하게는 55~90몰%, 더 바람직하게는 70~85몰% 비율로 함유하고 있다. 에틸렌함량이 50몰% 이하이면, 상기에서 얻은 중합체조성물의 충격강도가 열화한다. 에틸렌/올레핀공중합체(c)는 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 $0.1 \sim 20 \text{ dl/g}$, 바람직하게는 $1 \sim 10 \text{ dl/g}$, 더 바람직하게는 $2 \sim 5 \text{ dl/g}$ 범위이다. 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1 dl/g 미만이면, 상기에서 얻은 중합체조성물의 내충격성 또한 열화한다. 극한점도 $[\eta]$ 가 20 dl/g 를 초과하면, 상기에서 얻은 중합체조성물의 성형성이 저하한다. 에틸렌/올레핀공중합체(c)는 글라스전이온도가 -80°C 를 초과하고 -10 이하인 것이 바람직하다.
- <362> 본 발명에 의하면 상기 공정(a), (b), (c)를 포함하는 다단중합은 임의의 순서로 행할 수 있고, 두번째 이후의 각 단계의 중합은 전단계에서 얻은 중합체의 존재하에 행하여, 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <363> 더 구체적으로 다단중합을 하기와 같이 행한다.
- <364> (1) 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)의 존재하에 우선 공정(a)를 행하여 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 이어서 상기 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)과 프로필렌(공)중합체(a)의 존재하에 상기 공정(b)를 행하여, 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하고,
- <365> 또, 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)과 상기 프로필렌(공)중합체(a) 및 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)의 존재하에 공정(c)를 행하여 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <366> (2) 상기 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)의 존재하에 우선 공정(a)를 행하여 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 이어서 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)과 프로필렌(공)중합체(a)의 존재하에 공정(c)를 행하여 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조하고,
- <367> 또 천이금속화합물(A), 활성화화합물(B)과 상기 프로필렌(공)중합체(a) 및 상기 에틸렌/올레핀공중합체(c)의 존재하에 공정(b)를 행하여 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <368> 본 발명에서는 우선 공정(a)를 행하고, 다음에 공정(b) 및 공정(c)를 임의의 순서로 행하면 좋고, 공정(a), 공정(b), 공정(c)의 순서로 행하면 더 바람직하다 이 순서에 따라 중합을 행하면, 생성되는 중합체의 입자성상이 우수하므로 중합체입자끼리의 응집이나 반응기 벽으로의 부착이 적어지게 되어 안전하게 프로필렌중합체조성물을 제조할 수 있다.
- <369> 각 공정은 얻어진 프로필렌중합체조성물이 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)를 20~90중량%, 바람직하게는 30~80중량% 비율로 함유하고 공정(b)에서 얻은 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 5~75중량%, 바람직하게는 5~50중량% 비율로 함유하고, 공정(c)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 5~75중량%, 바람직하게는 10~50중량%비율로 함유하도록 행한다. 프로필렌(공)중합체(a)의 비율이 20중량%미만이면, 내열성이 열화하고, 함량비율이 90중량%를 초과하면, 내충격성이 열화한다. 프로필렌/올레핀공중합체(b)의 함량비율이 5중량%미만이면, 에틸렌/올레핀공중합체(c)와 프로필렌(공)중합체(a)의 상용성이 저하하기 때문에 내충격성이 열화하고, 함량비율이 75중량%를 초과하면, 내열성이 열화한다. 에틸렌/올레핀공중합체(c)의 함량비율이 5중량%미만이면, 내충격성이 열화하고 75중량% 초과하면 내열성이 열화한다. 또 상기에서 얻은 프로필렌중합체조성물은 230°C , 하중 2.16 kg 에서 측정된 멜트플로우레이트가 $0.01 \sim 500 \text{ g}/10 \text{ 분}$, 바람직하게는 $0.1 \sim 200 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 범위이다. 멜트플로우레이트가 $0.01 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 미만이면, 성형성이 열화한다. 상기 멜트플로우레이트가 $500 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 을 초과하면 중합체조성물의 기계적 강도가 저하한다.
- <370> 다음에, 본 발명에 의한 제1프로필렌중합체조성물의 제조방법으로서 특히 바람직한 예를 하기 기술하겠다.
- <371> (1) 상기 식(II)으로 표시되는 천이금속화합물(A) 및 유기알루미늄옥시화합물(B-2), 필요에 따라서 유기 알루미늄화합물(B-1)로된 올레핀중합용 촉매의 존재하에 공정(a)를 행하여, 프로필렌단독중합체를 제조하고, 이어서 상기 올레핀 중합용 촉매 및 상기 프로필렌 단독 중합체의 존재하에 공정(b)를 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰%비율로 함유하는 프로필렌/에틸렌공중합체를 제조하고,

또 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌/에틸렌공중합체의 존재하에 공정(c)을 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~90몰%비율로 함유하는 에틸렌올레핀공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.

<372> (2) 상기 식(11)로 표시되는 천이금속화합물(A)가 유기알루미늄옥시화합물(B-2), 필요에 따라서 유기알루미늄 화합물(B-1)로된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기 올레핀 중합용 촉매 및 상기 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여, 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰% 비율로 함유하는 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하고,

<373> 상기 올레핀중합체촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌/1-부텐공중합체의 존재하에, 공정(c)을 더행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~90몰%의 비율로 함유하는 에틸렌/올레핀공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.

<374> (3) 상기 식(111)으로 표시되는 천이금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물(B-2). 필요에 따라서는 유기알루미늄화합물(B-1)로 되는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기 올레핀중합용 촉매와 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성 단위를 50~75몰% 비율로 함유하는 프로필렌/에틸렌공중합체를 제조하고, 상기한 올레핀중합용 촉매와 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌/에틸렌공중합체의 존재하에 공정(c)을 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~90몰% 비율로 함유하는 에틸렌/올레핀공중합체를 제조하여 프로필렌중합체 조성물을 제조하는 방법.

<375> (4) 상기 식(111)으로 표시되는 천이금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물(B-2), 필요에 따라서는 유기 알루미늄화합물(B-1)로 되는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기한 올레핀중합용촉매와 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰% 함유하는 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하고, 상기한 올레핀중합용 촉매와, 프로필렌단독중합체, 프로필렌-1-부텐공중합체의 존재하에 공정(c)을 더 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~90몰% 함유하는 에틸렌-올레핀공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.

<376> 다음에, 본 발명에 의 한 제2프로필렌중합체조성물의 제조방법에 대해 설명하겠다.

<377> 본 발명에 의한 제2프로필렌중합체조성물의 제조방법에서는 상기한 바와같은 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)로된 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 다음 공정(a),(b),(d) 및 (e)를 포함하는 다단계 중합을 행하여 프로필렌중합체조성물을 제조한다. 각 중합공정을 임의의 순서로 행하고, 2단계 이후의 중합공정은 전단계에서 각각 제조된 중합체의 존재하에 행한다.

<378> 공정(a)와 공정(b)는 본 발명의 제1제조방법과 각각 동일하다.

<379> 또, 공정(b)에서 프로필렌의 공중합에 사용되는 올레핀은 에틸렌 또는 1-부텐이 바람직하다. 에틸렌 또는 1-부텐을 사용할 경우에, 생성된 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 글라스전이온도가 저하하고, 얻은 중합체조성물은 내충격성이 향상한다. 또 상기 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)와 상기 공정(d)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(d)와의 상용성이 향상되어 중합체조성물의 내충격성도 향상된다.

<380> 상기 공정(b)에서 제조된 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50몰%를 초과하는 비율, 바람직하게는 50몰%이상 75몰%이하, 더 바람직하게는 50몰%이상 65몰%이하로 함유한다. 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 프로필렌과 공중합되는 탄소원자수 4~20의 올레핀중 적어도 1종을 에틸렌으로하는 것이 바람직하고, 프로필렌/에틸렌공중합체가 적합하다. 프로필렌함량이 50몰%미만 이면, 에틸렌/올레핀공중합체(d)와 프로필렌(공)중합체(a)의 상용성이 저하하고, 내충격성이 열화한다. 프로필렌함량이 75몰%이상인 공중합체(b)는 내충격성이 저하되는 결과를 초래한다. 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 램덤공중합체인 것이 바람직하고, 135℃ 데칼린중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g 바람직하게는 1~10dl/g, 더 바람직하게는 3~10dl/g 범위이다. 상기 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1dl/g 미만이면 얻어지는 중합체조성물은 내충격성이 열화한다. 상기 극한점도 $[\eta]$ 가 20dl/g를 초과하면 얻어지는 중합체조성물의 성형성이 열화한다. 프로필렌/올레핀공중합체(b)는 글라스전이온도가 -70℃이상, -10℃ 이하가 바람직하다.

<381> 공정(d)에서는 천이금속화합물(A)가 활성화화합물(B)로되는 올레핀중합촉매의 존재하에 에틸렌과 탄소원자수3~20의 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 공중합체시켜 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 제조한다.

<382> 탄소원자수 3~20의 올레핀으로서는 프로필렌과 상기한 탄소원자수 4~20의 올레핀을 사용할 수 있다.

<383> 에틸렌의 공중합에 사용되는 올레핀은 프로필렌 또는 1-부텐이 바람직하다. 프로필렌 또는 1-부텐을 사용할 경우에는 생성된 프로필렌/올레핀공중합체(d)는 글라스전이온도가 낮아지고, 그 결과 얻어진 중합체조성물의 내충격성이 향상한다.

<384> 공정(d)에서 중합은 현탁중합등의 액상중합법과, 기상중합으로 행한다.

<385> 액상중합법에서는 상술한 촉매제조에 사용된 것과 동일한 불활성탄화수소 또는 올레핀 그 자체가 매체로 사용된다. 상기 공정(d)에서 중합을 행할때, 천이금속화합물(A)는 중합계내의 천이금속화합물(A)에 유래하는 천이금속원자의 농도로서 통상 $10^{-8} \sim 10^{-3} \cdot \text{원자}/\ell$, 바람직하게는 $10^{-7} \sim 10^{-4} \cdot \text{원자}/\ell$ 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 활성화화합물(B)로서 성분(B-1)을 사용할 경우에, 성분(B-1)중의 알루미늄과, 천이금속화합물(A)중의 천이금속과의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000 범위이다. 성분(B-2)를 사용하는 경우에는 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속과의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 상기 성분(B-3)을 사용하는 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 통상 0.01~10, 바

람직하게는 0.5~5범위이다.

- <386> 고체촉매 또는 예비중합촉매를 사용하는 경우에는 미립자상담체에 담지되어 있는 활성화화합물(B)에 더하여, 담지되어 있지 않는 성분(B-1), 성분(B-3), 성분(B-3)으로 되는 군으로부터 선택한 화합물을 사용할 수 있다.
- <387> 상기 중합온도는 슬러리중합법의 경우에 통상 -50~100℃, 바람직하게는 0~90℃의 범위인 것이 바람직하고, 액상중합법의 경우에는 통상 0~250℃, 바람직하게는 20~200℃의 범위인 것이 바람직하고, 또 기상중합법의 경우에는 통상 0~120℃, 바람직하게는 20~100℃ 범위인 것이 바람직하다. 중합압력은 통상 상압~100kg/cm², 바람직하게는 상압~50kg/cm²이다.
- <388> 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(d)의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나 중합온도를 변화시켜 조절할 수 있다.
- <389> 상기 공정(d)에서 제조된 에틸렌/올레핀공중합체(d)는 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위를 50몰%를 초과, 90몰%이하, 바람직하게는 55~85몰%, 더 바람직하게는 70~85몰% 비율로 함유하고 있다. 상기 에틸렌함량이 50몰% 이하 또는 90몰%이상이면, 얻은 중합체조성물의 충격강도가 열화한다. 에틸렌/올레핀공중합체(d)는 135℃ 데칼린중에서 측정된 극한점도[η]가 0.1~20dl/g, 바람직하게는 1~10dl/g, 더 바람직하게는 2~5dl/g범위이다. 극한점도[η]가 0.1dl/g미만이면, 얻은 중합체조성물의 내충격성 또한 열화한다. 에틸렌/올레핀공중합체(d)는 글라스전이온도가 -80℃를 초과하고 -10이하인 것이 바람직하다.
- <390> 공정(e)에서는 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)로되는 올레핀중합촉매의 존재하에 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 에틸렌과 공중합체시켜 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 제조한다.
- <391> 탄소원자수 3~20의 올레핀으로는 프로필렌과 상기 한 탄소원자수 4~20의 올레핀을 사용할 수 있다.
- <392> 에틸렌의 공중합에 사용되는 올레핀은 1-부덴이 바람직하다. 1-부덴은 사용할 경우에는 생성된 에틸렌/올레핀 공중합체(e)는 글라스전이온도가 낮아지고, 그 결과 얻어진 중합체조성물의 내충격성이 향상한다.
- <393> 공정(e)에서 중합은 현탁중합등의 액상중합법과, 기상 중합법으로 행할 수 있다.
- <394> 액상중합법에서는 상술한 촉매제조에 사용된 것과 동일한 불활성탄화수소 또는 올레핀 그 자체를 매체로 사용할 수 있다.
- <395> 상기 공정(e)에서 중합을 행할때, 천이금속화합물(A)는 중합계내의 천이금속화합물(A)에 유래하는 천이금속원자의 농도로서 통상 10⁻⁸~10⁻³ g · 원자/l, 바람직하게는 10⁻⁷~10⁻⁴ g · 원자/l 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 활성화화합물(B)로서 성분(B-1)을 사용할 경우에, 성분(B-1)중의 알루미늄과, 천이금속화합물(A)중의 천이금속과 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000 범위이다. 성분(B-2)를 사용하는 경우에는 성분(B-2)중의 알루미늄과 천이금속화합물(A)중의 천이금속과 의 원자비(AI/천이금속)는 통상 5~10000, 바람직하게는 10~5000범위이다. 상기 성분(B-3)을 사용하는 경우에는 천이금속화합물(A)과 성분(B-3)의 몰비(천이금속화합물(A)/성분(B-3))는 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.5~5범위이다.
- <396> 고체촉매 또는 예비중합촉매를 사용하는 경우에는 미립자상담체에 담지되어 있는 활성화화합물(B)에 더하여, 담지되어 있지 않는 성분(B-1), 성분(B-2), 성분(B-3)으로되는 군으로부터 선택한 화합물을 사용할 수 있다.
- <397> 상기 중합온도는 슬러리중합법의 경우에 통상 -50~100℃, 바람직하게는 0~90℃의 범위인 것이 바람직하고, 액상중합법의 경우에는 통상 0~250℃, 바람직하게는 20~200℃의 범위인 것이 바람직하고, 또 기상중합법의 경우에는 통상 0~120℃, 바람직하게는 20~100℃ 범위인 것이 바람직하다. 중합압력은 통상 상압~100kg/cm², 바람직하게는 상압 ~50kg/cm²이다.
- <398> 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(e)의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나 중합온도를 변화시켜 조절할 수 있다.
- <399> 상기 공정(e)에서, 제조된 에틸렌/올레핀공중합체(e)는 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위를 90몰%이상, 바람직하게는 90~98몰%, 더 바람직하게는 90~95몰% 비율로 함유하고 있다. 상기 에틸렌함량이 90몰% 미만이면, 얻은 중합체조성물의 충격강도가 열화한다. 에틸렌/올레핀 공중합체(e)는 135℃ 데칼린중에서 측정된 극한점도[η]가 0.1~20dl/g, 바람직하게는 1~10dl/g, 더 바람직하게는 2~5dl/g범위이다. 극한점도[η]가 0.1dl/g미만이면, 얻은 중합체조성물의 내충격성 또한 열화한다. 극한점도[η]가 20dl/g을 초과하면, 얻은 중합체조성물의 성형성이 저하한다. 또 상기 에틸렌/올레핀공중합체(e)는 X선회절법으로 측정된 결정화도가 10~70%, 바람직하게는 20~70%인 것에 바람직하다.
- <400> 본 발명에 의하면 상기 공정(a), (b), (d), (e)를 포함하는 다단중합은 임의의 순서로 행할 수 있고, 두번째 이후의 각 단계의 중합은 전단계에서 얻은 중합체의 존재하에 행하여, 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <401> 더 구체적으로 다단중합을 다음과 같이 행한다.
- <402> (1) 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)의 존재하에 우선 공정(a)를 행하여 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고 이어서 상기 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)과 프로필렌(공)중합체(a)의 존재하에 상기 공정(b)를 행하여, 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하고,
- <403> 또, 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)과 상기 프로필렌(공)중합체(a) 및 상기 프로필렌/올레

핀공중합체(b)의 존재하에 공정(d)을 행하여 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 제조하고,

- <404> 마지막으로 천이금속화합물(A), 활성화화합물(B), 상기 프로필렌(공)중합체(a), 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b) 및 상기 에틸렌/올레핀공중합체(d)의 존재하에 공정(e)을 행하여, 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <405> (2) 상기 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B)의 존재하에 먼저 공정(a)을 행하여, 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 이어서 천이금속화합물(A)과 활성화화합물(B) 및 프로필렌(공)중합체(a)의 존재하에 공정(d)을 행하여 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 제조하고,
- <406> 천이금속화합물(A), 활성화화합물(B)과 상기 프로필렌(공)중합체(a) 및 상기 에틸렌/올레핀공중합체(d)의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌중합체조성물을 제조하고, 최후로, 천이금속화합물(A), 활성화화합물(B), 상기 프로필렌(공)중합체(a), 상기 프로필렌/올레핀공중합체(b) 및 상기 에틸렌/올레핀공중합체(d)의 존재하에 공정(e)을 행하여 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조한다.
- <407> 본 발명에서는 우선 공정(a)을 행하고, 다음에 공정(b), (d)및 공정(e)을 임의의 순서로 행하면 좋고, 공정(a), 공정(b), 공정(d), 공정(e)의 순서로 행하면 더 바람직하다. 공정(a)을 최초로 행하면 입자성상이 우수한 프로필렌중합체조성물을 제조할 수 있다.
- <408> 또 공정(a), (b), (d), (e)의 순서로 행하면 생성되는 중합체입자성상이 우수하여 중합체 입자끼리 응집이나 반응기벽으로의 부착을 회피할 수 있어, 안정된 조작하에서 프로필렌중합체조성물을 제조할 수 있다.
- <409> 각 공정은 얻어진 프로필렌중합체조성물이 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)를 20~85중량%, 바람직하게는 30~80중량% 비율로 함유하고 공정(b)에서 얻은 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 5~75중량%, 바람직하게는 5~50중량% 비율로 함유하고, 공정(d)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(d)를 5~75중량%, 바람직하게는 10~50중량%비율로 함유하고, 공정(e)에서 얻은 에틸렌/올레핀공중합체(e)를 5~30중량%, 바람직하게는 5~20중량%비율로 함유하도록 행한다. 프로필렌(공)중합체(a)의 비율이 20중량%미만이면, 내열성이 열화하고, 함량비율이 85중량%를 초과하면, 내충격성이 열화한다. 프로필렌/올레핀공중합체(b)의 함량비율이 5중량%미만이면, 에틸렌/올레핀공중합체(d)와 프로필렌(공)중합체(a)의 상용성이 저하하기 때문에 내충격성이 열화하고, 함량비율이 75중량%를 초과하면, 내열성이 열화한다. 에틸렌/올레핀공중합체(d)의 함량비율이 5중량%미만이면, 내충격성이 열화하고 75중량%를 초과하면 내열성이 열화한다. 또 에틸렌/올레핀공중합체(e)의 비율이 5중량%미만이면 내충격성과 강성의 균형이 열화하고, 함량비율이 30중량%이상이면, 내충격성이 열화한다. 또 얻은 프로필렌중합체조성물은 230℃, 하중2.16kg에서 측정 한 멜트플로우레이트가 0.01~500g/10분, 바람직하게는 0.1~200g/10분 범위이다. 멜트플로우레이트가 0.01g/10분 미만이면, 성형성이 열화한다. 상기 멜트플로우레이트가 500g/10분을 초과하면 중합체조성물의 기계적 강도가 저하한다.
- <410> 다음에, 본 발명에 의한 제3프로필렌중합체조성물의 제조방법으로서 특히 바람직한 예를 다음에 기술하겠다.
- <411> (1) 상기 식(II)으로 표시되는 천이금속화합물(A) 및 유기알루미늄옥시화합물(B-2). 필요에 따라서 유기알루미늄화합물(B-1)로된 올레핀중합용 촉매의 존재하에서 공정(a)을 행하여, 프로필렌단독중합체를 제조하고, 이어서 상기 올레핀 중합용 촉매 및 상기 프로필렌 단독 중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰%비율로 함유하는 프로필렌/에틸렌공중합체를 제조하고, 또 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌/에틸렌공중합체의 존재하에 공정(d)을 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 50~85몰%비율로 함유하는 에틸렌/프로필렌공중합체를 제조하고, 마지막으로 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독 중합체, 상기 프로필렌/에틸렌공중합체 및 상기 에틸렌/프로필렌공중합체의 존재하에 공정(e)을 행하여 에틸렌-1-부텐공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.
- <412> (2) 상기 식(II)로 표시되는 천이금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물 (B-2). 필요에 따라서, 유기알루미늄 화합물(B-1)로된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기 올레핀 중합용 촉매 및 상기 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여, 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰% 비율로 함유하는 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하고,
- <413> 상기 올레핀중합체촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌/1-부텐공중합체의 존재하에, 공정(d)을 더행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~85몰%의 비율로 함유하는 에틸렌/프로필렌 공중합체를 제조하고, 마지막으로, 상기 올레핀중합용촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌-1-부텐공중합체 및 상기 에틸렌/프로필렌공중합체의 존재하에 공정(e)을 행하여 에틸렌-1-부텐공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.
- <414> (3) 상기 식(III)으로 표시되는 천이금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물(B-2). 필요에 따라서는 유기알루미늄화합물(B-1)로 되는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기 올레핀중합용 촉매와 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰% 비율로 함유하는 프로필렌-에틸렌-1-부텐3원공중합체를 제조하고, 상기한 올레핀중합용 촉매와 프로필렌 단독중합체, 상기 프로필렌-에틸렌-1-부텐공중합체의 존재하에 공정(d)을 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~85몰% 비율로 함유하는 에틸렌-프로필렌공중합체를 제조하고, 마지막으로, 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌-에틸렌-1-부텐3원 중합체 에틸렌-프로필렌공중합체의 존재하에, 공정(e)을 행하여 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.
- <415> (4) 상기 식(III)으로 표시되는 천이금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물(B-2), 필요에 따라서는 유기 알루미늄화합물(B-1)로 되는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중

합체를 제조하고, 이어서 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰%비율로 함유하는 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하고, 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 프로필렌-1-부텐공중합체 존재하에 공정(d)을 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~85몰%비율로 함유하는 에틸렌-프로필렌공중합체를 제조하고, 마지막으로, 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌-1-부텐공중합체 및 상기 에틸렌-프로필렌공중합체의 존재하에, 공정(e)을 행하여 프로필렌-1-부텐공중합체를 제조하여 프로필렌중합 제조성물을 제조하는 방법.

- <416> (5) 상기 식(111)으로 표시되는 천연금속화합물(A)과 유기알루미늄옥시화합물(B-2), 필요에 따라서는 유기 알루미늄화합물(B-1)로 되는 올레핀중합용 촉매의 존재하에, 공정(a)을 행하여 프로필렌단독중합체를 제조하고, 다음에 상기 올레핀중합용 촉매와 프로필렌단독중합체의 존재하에 공정(b)을 행하여 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50~75몰% 함유하는 프로필렌-에틸렌공중합체를 제조하고, 상기한 올레핀중합용 촉매와, 프로필렌단독중합체, 프로필렌-에틸렌공중합체의 존재하에 공정(d)을 더 행하여 에틸렌으로부터 유도된 구성단위를 55~85몰% 비율로 함유하는 에틸렌-1-부텐공중합체를 제조하고, 마지막으로 상기 올레핀중합용 촉매, 상기 프로필렌단독중합체, 상기 프로필렌-에틸렌공중합체 및 상기 에틸렌-1-부텐공중합체의 존재하에, 공정(e)을 행하여 에틸렌-1-부텐공중합체를 제조하여 프로필렌중합체조성물을 제조하는 방법.
- <417> 본 발명의 제2제조방법에 의해서 얻은 프로필렌중합체 조성물은 강성, 내열성, 내충격성 간의 균형이 잘 잡혀있다.
- <418> 이러한 프로필렌중합체조성물은 각종 성형체용 필름, 시트등 다양한 분야에 바람직하게 사용된다.
- <419> 발명의 효과
- <420> 본 발명에 의한 프로필렌중합체조성물 제조방법으로 강성, 내열성, 내충격성 간의 물성이 잘 균형을 이루는 프로필렌중합체조성물을 제조할 수 있다.
- <421> 또, 본 발명에 의한 프로필렌중합체조성물은 강성, 내열성, 내충격성 간의 물성이 잘 균형을 이루고 있다.
- <422> 실시예
- <423> 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더 구체적으로 설명하겠으나 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또 본 실시예에 있어서, 프로필렌중합체조성물의 물성은 다음 방법으로 측정했다.
- <424> 굴곡탄성률(FM)
- <425> ASTM D790에 준거하여 측정했다.
- <426> 시 험 편 : 12.7mm(폭)x 6.4mm(두께)x127mm(길이)
- <427> 스 팬 : 100mm
- <428> 굴곡속도 : 2mm/분
- <429> 아이쵸드 충격강도(IZ)
- <430> ASTM D256에 준거하여 측정했다.
- <431> 온 도 : -30℃, 23℃
- <432> 시험편 : 12.7mm(폭)x6.4mm(두께)x64mm(길이),
- <433> 노치는 기계가공
- <434> 인장파단신도(EL)
- <435> ASTM D638에 준거하여 측정했다.
- <436> 온 도 : 23℃
- <437> 열변형온도(HDT)
- <438> ASTM D648에 준거하여 측정했다.
- <439> 시험편 : 12.7mm(폭)x6.4mm(두께)x 127mm(길이)
- <440> 헤이즈(Haze)
- <441> ASTM D1003-61에 준거하여 측정했다.
- <442> 제조예 1
- <443> rac-디메틸실릴-비스{1-(2-n-프로필-4(9-페난트릴)인데닐)지르코늄디클로리드}의 합성
- <444> [3-(2-브로모페닐)-2-n-프로필프로피온산의 합성]
- <445> 1ℓ의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기, 덤로쓰용촉기, 적하깔때기, 온도계 부착)에 칼륨-t-부톡시드 37g(330mmol), N-에틸피리딘 32ml(334mmol), 톨루엔 400ml를 충전하였다. 그후 상기 플라스크를 빙욕중에 정치하고, n-프로필마론산디에틸 60.7g(300mmol)을 톨루엔 50ml에 용해하여 얻은 용액을 교반하면서 적하 첨가했다(적하시간 : 30분, 반응온도 : 5~10℃). 적하종료후에 상기 혼합물을 45℃에서 30분간 교반한 후 65℃에서 1시간동안 더 교반했다. 가열개시후 곧바로 반응용액이 크림색의 불균질 상태

로 되었다.

<446> 다음에 빙욕중에서 2-브로모벤질브로미드 75g(300mmol)을 50ml의 톨루엔에 용해한 용액을 적하 첨가했다(적하시간 30분, 반응온도 5~15°C), 적하 종료후에 65°C에서 30분간 반응시킨후에 1시간동안 환류하에 가열했다.

<447> 반응혼합물의 색은 점차로 회색으로 변화되었다. 상기 반응 혼합물을 방냉한 후에 물 500ml에 부어넣고 10%황산 수용액을 첨가하여 pH=1로 조절했다. 유기상을 분리하고 수상은 톨루엔 100ml로 5회 추출하였다. 유기상을 합쳐 포화석염수 200ml로 4회 세정하고, 무수 MgSO₄로 건조하고 용매를 증류제거하여 브라운색 액체농축물 114g을 얻었다.

<448> 2l의 4개의 목을 갖는 둥근 플라스크(교반기, 덤로쓰용축기, 적하깔대기, 온도계부착)에 상기 농축물과 메탄올 200ml를 충전하고 교반했다. 상기 플라스크에 수산화칼륨 237g(수산화칼륨함유율 : 85%, 3.59mol)을 메탄올 520ml와 물 180ml에 용해하여 얻은 용액을 첨가했다. 다음에, 이 플라스크를 90°C의 유욕에 정치하고 상기 혼합물을 5시간동안 환류시킨 후에, 중발기로 대부분의 메탄올을 증류제거하고 물 500ml를 첨가하여 균질용액으로 했다. 빙냉하에서 10%황산수용액을 첨가하여 pH=1로 조절하고 석출된 백색고체를 여과하여 분리하였다. 그후, 상기 유기상을 여과액으로부터 분리하고, 수상을 에테르 200ml로 6회 추출하였다. 상기 유기상을 합하여 무수 MgSO₄로 건조하고, 용매를 증류제거하여 황백색의 반고체 94g을 얻었다.

<449> 다음에 1l의 둥근 플라스크에 상기 반고체를 도입하고 180°C (유욕온도)에서 10분동안 가열한 후 냉각하여 목적물을 브라운색 투명액체로서 78.0g을 얻었다(수율 96%). 이렇게 얻어진 생성물의 물성은 다음에 나타났다.

FD-MS : 270 (M⁺), 272 (M⁺+2)

NMR (CDCl₃, 90MHz) .

δ = 0.95 (t, J = 7.0Hz, 3H, CH₃)

1.10 - 2.00 (m, 4H) ;

2.60 - 3.25 (m, 3H) ;

6.90 - 7.80 (m, 4H)

<451> [3-(브로모페닐)-2-n-프로필프로피오닐 클로리드의 합성]

<452> 500ml의 3개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기 팁, 덤로쓰용축기, 온도계, NaOH 트랩 부착)에 3-(2-브로모페닐)-2-n-프로필프로피오산 277mmol과 염화티오닐 200ml를 충전하고 2시간동안 환류하에서 가열했다. 다음에 단일증류에 의해서 염화티오닐을 증류하여 제거하고 감압증류를 행하여, 비등점이 130~135°C/1mmHg인 밝은 브라운색 투명액체로서 거친 생성물 77.4g을 얻었다. 이 산클로리드는 더 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

<453> [4-브로모-2-n-프로필-1-인단논의 합성]

<454> 1l의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기팁, 덤로쓰용축기, 적하깔때기, 온도계, NaOH 트랩)에 무수염화알루미늄 74.5g(559mmol)과 이황화탄소 400ml를 충전했다. 빙냉하에서 상기에서 얻은 산클로리드를 2황화탄소 100ml에 용해한 용액을 서서히 적하 첨가했다. 적하 완료후에 빙냉하에서 3시간동안 더 반응시켰다. 다음에 반응용액을 빙수 600ml에 부어넣고 유기상을 분리하고, 수상을 에테르 200ml로 4회 추출하였다. 유기상을 합하여 포화 탄산수소나트륨 300ml로 4회 세정한 후 무수 MgSO₄로 건조하고 용매를 증류제거하여 66.7g의 갈색 액체를 얻었다. 이 케톤을 더 이상의 정제 없이, 다음 반응에 사용하였다.

<455> [4-브로모-2-n-프로필-1-트리메틸실릴옥시인단의 합성]

<456> 1l의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기팁, 덤로쓰용축기, 적하깔때기, 온도계부착)에 수소화붕소나트륨 4.96g(131mmol)과 에탄올 300ml를 충전했다. 빙냉하에서, 상기에서 얻은 4-브로모-2-n-프로필-1-인단논을 200ml 에탄올에 용해하여 얻은 용액을 적하 첨가하였다. 적하 완료후에 상기 혼합물을 실온에서 3시간 더 반응시켰다. 반응후에 빙수 200ml에 부어넣고, 대부분의 메탄올을 중발기로 증류 제거했다. 잔류물을 에테르 300ml를 사용하여 분액깔대기로 옮겨 유기상을 분리하고, 수상을 에테르 200ml로 3회 추출하였다. 상기 유기상을 합쳐서 무수 MgSO₄로 건조한 후에 용매를 증류제거하여, 황백색 분말 66.50g을 얻었다.

<457> 다음에 1l의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크에 상기에서 얻은 황백색 분말과 에테르 200ml, 트리 에틸아민 47ml(337mmol)을 충전했다. 빙냉하에서 트리메틸실릴 클로리드 39ml(307mmol)을 에테르 50ml에 용해시켜 얻은 용액을 서서히 적하 첨가하였다. 7시간 반응후에 상기 반응혼합물을 포화탄산수소나트륨용액 400ml에 부어 넣어, 유기상을 분리하고, 수상을 에테르 200ml로 3회 추출하였다. 상기 유기상을 합쳐

포화식염수 400ml로 세정하고 무수 MgSO₄로 건조한 후에 용매를 증류제거하여, 황갈색의 액체를 얻었다. 이것을 감압증류하여 비등점이 120~125°C/2mmHg인 목적물을 맑은 황백색 투명 액체로서 76.00g 얻었다. 3-(2-브로모페닐)-2-n-프로필프로피온산으로부터의 수율은 81%였다.

<458> [2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인덴]의 합성

<459> 300ml의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기 팁, 적하깔대기, 온도계부착)에 상기에서 얻은 4-브로모-2-n-프로필-1-트리메틸실릴옥시인단 10g(30.5mmol)과 무수에테르 50ml, PdCl₂ (dppf) 112mg (0.153mmol)을 충전했다. 실온에서 교반하면서, 상기 플라스크에 1.45M농도의 9-페난트릴 마그네슘 브로미드의 에테르/벤젠용액 43ml(61mmol)을 서서히 적하 첨가했다. 그후 내부온도를 42°C로 승온하고 상기 반응혼합물을 10시간동안 환류시킨후 염화암모늄 포화수용액 300ml를 부어 넣고 에테르 200ml로 4회 추출했다. 상기 유기상을 합쳐서 포화식염수로 세정하고 무수 MgSO₄로 건조하고, 용매를 증류제거하여 브라운색 액체 20.32g을 얻었다.

<460> 300ml의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크에 상기에서 얻은 브라운색 액체와 에테르 50ml를 충전하고, 5N 염산수용액 60ml를 실온에서 적하 첨가한 후 격렬하게 교반했다. 6.5시간후 분액깔대기로 옮겨서 에테르 50ml로 4회 추출하고 상기 유기상을 합쳐 포화탄산수소나트륨 용액 100ml로 2회 세정하고 무수 MgSO₄로 건조했다. 상기 용매를 증류제거하여 브라운색 반고체를 얻었고, 이렇게 얻은 브라운색 반고체를 실리카겔 크로마토 그래피로 정제하여 황색 분말 10.75g을 얻었다.

<461> 다음에, 200ml의 4개의 목을 갖는 둥근 플라스크에 상기에서 얻은 황색 분말과, 무수염화메틸렌 80ml, 트리에틸아민 12.8ml(92.0mmol), 4-디메틸아미노피리딘 187ml(1.53mmol)을 충전했다. 빙냉하에서, 메탄설폰닐클로라이드 4.72ml(61.0mmol)을 무수염화메틸렌 20ml에 용해하여 얻은 용액을 서서히 적하 첨가했다. 적하완료후에, 상기 혼합물의 온도를 실온으로 상승시킨후 반응을 4시간동안 수행했다. 상기 반응혼합물을 빙수 100ml에 부어넣고 염화메틸렌 100ml로 3회 추출했다. 상기 유기상을 합쳐서 포화탄산수소나트륨용액 100ml로 3회 세척하고 무수 MgSO₄로 건조했다. 그후 용매를 증류제거하여 레드브라운색 반고체를 얻고, 이 레드브라운색 반고체를 실리카겔크로마토그래피로 정제하여 목적물을 황백색분말로 7.20g 얻었다(수율 : 71%). 이렇게 얻은 상기 생성물의 특성을 다음에 나타낸다.

NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = 0.92 (t, J = 7.0Hz, 3H, CH₃) ,

1.50 (m, 2H) ,

2.36 (t, J = 7.0Hz, 2H) ;

3.02 (bd, 2H) ,

6.60 (S, 1H) ;

7.05-9.00 (m, 12H)

<463> [디메틸실리렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인덴)}]의 합성

<464> 300ml의 4개의 목을 갖는 둥근플라스크(교반기팁, 담로쓰음촉기, 적하깔대기, 온도계부착)에 상기에서 얻은 2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인덴 6.20g(18.5mmol)과 무수에테르 120ml, 시안화동 50mg을 충전했다. 빙냉하에서 1.63M농도의 n-부틸리튬의 헥산용액 12.5ml(20.4mmol)을 적하 첨가했다. 적하완료후에 1.5시간동안 환류했다. 다음에 빙냉하에서 디메틸디클로로실란 1.34ml(11.1mmol)을 무수에테르 10ml에 용해한 용액을 서서히 적하 첨가했다. 적하완료후에 실온에서 하룻밤 반응을 행한 후에 상기 반응혼합물을 포화 염화암모늄수용액 200ml에 부어넣었다. 여과후에 상기 여과액을 에테르 100ml로 3회 추출하고 유기상을 포화 식염수 200ml로 세정하고 무수 MgSO₄로 건조했다. 용매를 증류제거하여 얻은 황백색 분말을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 목적물을 황백색분말로 3.80g 얻었다(수율 : 54%). 얻어진 생성물의 물성을 다음에 나타냈다.

NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = -0.17 , -0.15(각각 s, 합쳐서 6H, Si-CH₃);

0.65 ~ 2.75 (m, 14H) ,

3.86 ~ 4.25 (m, 2H, -CH-Si)

6.25, 6.34 (각 d, 2H)

7.05 ~ 9.05 (m, 24)

<466> [rac-디메틸실릴-비스{1-(2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인덴일)}지르코늄디클로리드]의 합성

<467> 200ml의 4개의 목을 갖는 둥근 플라스크(교반기 튜브, 비드응축기, 적하깔대기, 온도계부착)에 디메틸실릴-비스(1-(2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인덴일)} 2.9g (4.00mmol)과 무수에테르 60ml를 충전했다. 빙냉하에서 1.63M농도의 n-부틸리튬의 헥산용액 5.15ml(8.40mmol)를 서서히 적하 첨가했다. 적하 완료후에, 실온에서 하룻밤 교반하고 ZrCl₄ 1.00g(4.29mmol)을 -78℃에서 서서히 첨가했다. 첨가완료후에 상기 혼합물을 하룻밤 정치하여 온도를 상승시켰다.

<468> 생성된 오렌지색 반응 슬러리를 여과하고, 여과물을 무수염화메틸렌 100ml로 세정하고, 상기 여과액을 농축하여 건조시켰다. 상기 생성물을 무수염화메틸렌 100ml에 재용해시키고, 다음에 무수에테르 15ml로 세정하고 감압하에서 건조하여 목적물을 황색분말로서 0.10g 얻었다(수율 2.8%). 이렇게 얻은 생성물의 물성을 다음에 나타냈다.

·NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = 0.80 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH₃) ;

1.39 (s 6H, Si-CH₃) ;

1.10 - 3.00 (m, 8H) ;

6.61 (s, 2H, 3-H-Ind) ;

7.00 - 9.10 (m, 24 H)

<470> 실시예 1

<471> [고체알루미늄옥산 성분 (a)의 제조]

<472> 300ml 감압 가능한 교반기부착반응기에 100ml의 알루미늄원자에 상당하는 메틸알루미늄옥산을 함유하는 67ml의 톨루엔용액(쉐링사제의 메틸 알루미늄옥산)을 충전한 후에 실온에서 교반하면서 정제된 n-데칸 100ml를 약0.5시간에 걸쳐서 첨가하여 메틸알루미늄옥산을 석출시켰다. 그 다음 진공펌프를 사용하여 반응기 내압을 4Torr로 감압하면서 반응기내의 온도를 약3시간에 걸쳐서 35℃로 승온하여 반응기로부터 톨루엔을 제거하고, 메틸알루미늄옥산을 더 석출시켰다. 상기 반응용액을 여과하여 액상을 제거하고 고체를 n-데칸에 재현탁하여 0.18mmol-Al/ml 함유하는 알루미늄옥산 현탁액[고체 알루미늄옥산 성분(a)]을 얻었다.

<473> [고체촉매성분(b-1)의 제조]

<474> 충분히 질소로 치환된 400ml의 반응기에 n-헥산 100ml를 충전하고 상기에서 얻은 고체알루미늄옥산 성분(a) 10.5mmol(Al원자로 환산하여)과 rac-디메틸실릴-비스 {1-(2-n-프로필 -4-(9-페난트릴)인덴일)}지르코늄디클로리드 0.07mmol(Zr원자로 환산하여)첨가하고 20분간 교반했다. n-헥산 100ml와 트리이소부틸알루미늄 0.9.mmol을 첨가한후 10분간 교반했다. 다음에 프로필렌가스를 2.2 l/hr 속도로 20℃에서 4시간 동안 통과시켜 프로필렌을 예비중합시켰다. 상등액을 따라내어 제거하고 상기 잔류물을 데칸 150ml로 3회 세정했다. 그 결과 고체촉매 1g당 각각 Zr과 Al이 0.010mmol과 4.3mmol량으로 담지되어 있는 고체촉매성분(b-1)을 얻었다.

<475> [중합]

<476> 2 l 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5 l 를 충전하고, 온도를 40 °C까지 상승시킨후 트리이소부틸 알루미늄 0.5mmol, 상기에서 얻은 고체촉매성분(b-1) 0.004mmol (Zr 원자로 환산하여)을 첨가하여 50°C에서 25분간 프로필렌을 중합했다.

<477> 다음에, 내부압력을 대기압이 되도록 탈압하고 질소를 약10분간 계내를 통과시켜 상기계를 세정했다. 이러한 공정동안에 특별하게 고안된 채취기로 계내에 생성된 중합체 5.1g을 채취했다.

<478> 다음에, 수소를 120ml, 에틸렌/프로필렌 혼합가스(에틸렌 : 24몰%, 프로필렌 : 76몰%)를 상기계에 공급하여 전압이 7kg/cm²이 되게 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써, 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50°C에서 10분간 중합을 행했다.

<479> 상기와 동일한 방법으로 내부압력을 탈압하고, 질소로 상기계를 세정하면서 생성된 중합체 4.7g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸알루미늄을 상기계에서 첨가 하고, 수소 60ml와 에틸렌/프로필렌 혼합가스(에틸렌 : 45몰%, 프로필렌 55몰%)를 계에 첨가하여 전압이 7kg/cm²이 되게 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써, 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50°C에서 10분간 중합을 행했다. 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되도록 탈압하여 백색분말중합체 149g을 얻었다. 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체는 용점이 161°C, MFR이 13.5g/10분이었다. 두번째 단계에서 얻은 에틸렌-에틸렌공중합체는 프로필렌 함유량이 59몰%, 극한점도[η]는 3.1dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-프로필렌공중합체는 에틸렌함유량이 80몰%이고, 극한점도[η]가 2.5dl/g이었다. 생성된 프로필렌중합체조성물은 프로필렌 단독중합체를 77.8중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 9.6중량%, 에틸렌-프로필렌공중합체를 12.6중량% 비율로 함유하고, 상기 조성물의 MFR은 10g/10분, IZ는 23°C에서 40kg · cm/cm이고, -30°C에서는 4.6kg · cm/cm이고 FM은 12700kg/cm²이고, EL은 560%이고, HDT는 100°C였다.

<480> 각 단계에서 얻은 중합체의 양과 조성은 다음방법으로 결정했다. 먼저 첫번째단계에서 얻은 프로필렌단독중합체(P-1)의 용점과 MFR은 첫 번째 단계 중합종료후에 채취한 중합체(A-1)에 대해서 측정했다. 또 두번째 단계의 중합종료후에 채취한 중합체(A-2)에 대해서 비등 n-데칸 200ml중에 5시간 침지하여 중합체를 용해한 후 실온으로 냉각하여, 고체를 석출하고 글라스필터를 통과시켜 여과하고, 그후에 건조하여 그 중량을 측정했다. 이렇게 건조된 고체를 NMR로 분석한 결과, 에틸렌함유량이 검출하한 이하였다.

<481> 따라서 중합체(A-2)중량에 대한 건조고체의 중량비율(예를들어, 실온 n-데칸-불용부비율)을 프로필렌단독중합체(P-1)의 중량%로서 취했다. 또 중합체(A-1)에서 n-데칸-가용부 비율은 0.1중량%이하였다. 한편 상기 중합체(A-2)의 여과로 얻은 여액을 대량의 메탄올에 첨가하여 고체를 석출하고 메탄올로 세정한 후, 건조시켜 얻은 n-데칸-가용부를 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)로 했다. 이 고체의 극한점도 및 조성을 통상의 NMR법으로 측정했다. 또 세번째 단계의 반응완료후 채취된 중합체(A-3)에 대하여 상기 중합체(A-2)에 기술한 분별조작을 행했다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-프로필렌공중합체(P-3)의 비율은 상기 중합체(A-3)의 n-데칸-가용부의 중량%로부터 프로필렌단독중합체(P-1)와 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)의 중량%값을 감한 것이다. 에틸렌-프로필렌공중합체(P-3) 조성과 극한점도는 중합체(A-3)의 n-데칸-가용부와 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)의 분석치를 대비하여 산출한다. 다음 실시예 2내지 4에서도 상기와 동일하게 각 단계에서 제조된 중합체의 물성, 조성등을 측정했다.

<482> 실시예 2

<483> [중합]

<484> 2 l 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5 l 를 충전하고 40°C까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예1에서 제조된 고체 촉매성분(b-1) 0.004mmol (Zr 원자로 환산)을 첨가하고 50°C에서 25분간 중합을 행했다.

<485> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 4.5g 채취했다.

<486> 다음에 수소120ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기계에 공급하여 전압을 7kg/cm²으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50°C에서 10분간 중합을 행했다.

<487> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 5.0g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기계에 첨가하고, 수소를 100ml, 에틸렌/1-부텐 혼합가스(에틸렌 : 35몰%, 1-부텐 : 65몰%)를 상기계에 공급하여 전압이 7kg/cm²이 되게 했다. 상기 혼합가스를 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50°C에서 10분간 중합을 행했다. 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 156g의 백색분말중합체를 얻었다.

<488> 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 용점은 161°C이고, MFR은 13.5g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 59몰%이고, 극한점도[η]는 3.0dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체는 에틸렌함유량이 81몰%이고 극한점도는 2.3dl/g이었다.

<489> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 78.3중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 11.6중량%, 에틸렌-1-부텐공중합체를 10.1중량% 비율로 함유하고, MFR은 13g/10분, IZ는 23°C에서 55kg · cm/cm, IZ는 -30°C에서 6kg · cm/cm, FM은 12300kg/cm²이고 EL은 600%이고, HDT는 100°C였다.

<490> 실시예 3

<491> [중합]

- <492> 2 l 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5 l 를 충전하고 40℃까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예1에서 제조된 고체 촉매성분(b-1) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50℃에서 25분간 중합을 행했다.
- <493> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 4.8g 채취했다.
- <494> 다음에 수소 120ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기계에 공급하여 전압을 7 kg/cm²으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50℃에서 10분간 중합을 행했다.
- <495> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 4.4g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기계에 첨가하고, 수소를 60ml, 1-옥텐 70ml를 충전하고 전압이 8kg/cm²이 되게 에틸렌을 충전했다. 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써 전압을 8kg/cm²으로 유지하면서 80℃에서 30분간 중합을 행했다. 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 150g의 백색분말중합체를 얻었다.
- <496> 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 융점은 161℃이고, MFR은 13.5g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 59몰%이고, 극한점도[η]는 3.0dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-옥텐공중합체는 에틸렌함유량이 82몰%이고 극한점도는 2.4dl/g이었다.
- <497> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 78.7중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 12.1 중량%, 에틸렌-1-옥텐공중합체를 9.2중량% 비율로 함유하고, MFR은 12g/10분, IZ는 23℃에서 62kg · cm/cm, IZ는 -30℃에서 6.8kg · cm/cm, FM은 12000kg/cm²이고, EL은 800%이고, HDT는 100℃ 였다.
- <498> 실시예 4
- <499> [고체촉매성분(b-2)의 제조]
- <500> 충분히 질소로 세정된 400ml의 반응기에 n-헥산 100ml를 충전하고, 실시예1에서 얻은 고체알루미늄 산 성분(a)을 10.5mmol(AI 원자로 환산), rac-디메틸실릴-비스{1-(2-메틸-4-(페닐)인덴닐)}지르코늄디클로리드 0.07mmol(Zr 원자로 환산)을 첨가하고 20분간 교반했다. 이어서, n-헥산 100ml와 트리이소부틸알루미늄 0.9mmol을 첨가한 후 10분간 교반했다. 다음에 프로필렌가스를 2.2 l/hr 속도로 4시간, 20℃에서 통과시켜 프로필렌의 예비중합을 행했다. 상등액을 따라내어 제거하고 잔류물을 150ml 데칸으로 3회 세정했다. 그 결과 고체촉매성분 1g당 Zr이 0.010mmol, Al이 4.3mmol량으로 각각 담지된 고체촉매성분(b-2)을 얻었다.
- <501> [중합]
- <502> 2 l 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 0.8 l 를 충전하고 40℃까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 상기에서 얻은 고체촉매성분(b-2) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50℃에서 25분간 중합을 행했다.
- <503> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 4.7g 채취했다.
- <504> 다음에 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기계에 공급하여 전압을 7kg/cm²으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50℃에서 10분간 중합을 행했다.
- <505> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 4.2g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol과 1-부텐60ml를 상기계에 첨가하고, 에틸렌을 상기계에 공급하여 전압이 8kg/cm²이 되게 했다. 상기 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써 전압을 8kg/cm²으로 유지하면서 80℃에서 60분간 중합을 행했다. 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 158g의 백색분말중합체를 얻었다.
- <506> 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 융점은 156℃이고, MFR은 6.0g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 58몰%이고, 극한점도[η]는 2.1dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체는 에틸렌함유량이 82몰%이고 극한점도는 2.7dl/g이었다.
- <507> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 76.0중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 13.3 중량%, 에틸렌-1-부텐공중합체를 10.7중량% 비율로 함유하고, MFR은 3.4g/10분, IZ는 23℃에서 35kg · cm/cm, IZ는 -30℃에서 4.2kg · cm/cm, FM은 12300kg/cm²이고 EL은 520%이고, HDT는 100℃ 였다.
- <508> 실시예 5
- <509> [중합]
- <510> 2 l 의 스테레스스틸 오토폴레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5 l 를 충전하고 40℃까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예1에서 제조된 고체 촉매성분(b-1) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50℃에서 25분간 중합을 행했다.
- <511> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 5.1g 채취했다.
- <512> 다음에 수소 120ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기계에 공

급하여 전압을 7 kg/cm^2 으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면서 50°C 에서 10분간 중합을 행했다.

- <513> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 4.7g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기계에 첨가하고, 수소를 60ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 45몰%, 프로필렌 : 55몰%)를 상기계에 공급하여 전압이 7 kg/cm^2 이 되게 했다. 상기 혼합가스를 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면서 50°C 에서 10분간 중합을 행했다.
- <514> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 5.3g을 상기계에서 채취했다. 다음에 수소를 300ml 에틸렌/1-부텐 혼합가스(에틸렌 : 75몰%, 1-부텐 : 25몰%)를 상기계에 공급하여 전압이 7 kg/cm^2 이 되게 했다. 상기 혼합가스를 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면서 50°C 에서 7분간 중합을 행했다.
- <515> 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 175g의 백색분말중합체를 얻었다.
- <516> 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 용점은 161°C 이고, MFR은 13.5g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 40몰%이고, 극한점도 $[\eta]$ 는 4.0dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-프로필렌공중합체는 에틸렌함유량이 78몰%이고 극한점도는 2.7dl/g이었다. 4번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체의 에틸렌함유량은 95몰%이고 극한점도 $[\eta]$ 는 1.5dl/g이었다.
- <517> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 71.2중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 7.5중량%, 에틸렌-프로필렌공중합체를 12.0중량%, 에틸렌-1-부텐공중합체를 9.3중량% 비율로 함유하고, MFR은 10g/10분, IZ는 23°C 에서 $38 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$, IZ는 -30°C 에서 $4.8 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$, FM은 13500 kg/cm^2 이고, EL은 360%이고, HDT는 105°C 였다.
- <518> 각 단계에서 얻은 중합체의 량과 조성등은 다음과 같은 방법으로 결정했다. 먼저 첫번째단계에서 얻은 프로필렌단독중합체(P-1)의 용점과 MFR은 첫번째 단계의 중합종료후에 채취한 중합체(A-1)에 대해서 측정했다. 또 두번째 단계의 중합종료후에 채취한 중합체(A-2)에 대해서 비등 n-데칸 200ml중에 5시간 침지하여 용해한 후에, 실온으로 냉각하여 고체를 석출하고, 석출한 고체를 글라스필터를 통과시켜 여과한 후 건조하고 그 중량을 측정했다. 이렇게 건조된 것을 NMR로 분석하여 에틸렌함유량이 검출한 이하인 것을 알았다. 따라서 중합체(A-2) 중량에 대한 건조된 고체의 중량%(즉 실온 n-데칸 불용부)를 프로필렌 프로필렌단독중합체(P-1)의 중량%로서 취했다. 여기서 n-데칸 가용부의 비율이 0.1중량%이하였다. 한편 상기 중합체(A-2)의 여과에 의해 얻은 여액을 대량의 메탄올에 첨가하여 고체를 석출하고 석출한 고체를 메탄올로 세정하고 건조하여 얻은 n-데칸 가용부를 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)로 했다. 이 고체에 대해서 극한점도 및 조성을 통상의 NMR법에 따라 측정했다. 또 세번째 단계의 중합종료후에, 채취한 중합체(A-3)에 대해서도 상기 중합체(A-2)와 동일한 분별조작을 행했다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-프로필렌공중합체(P-3)의 비율은 중합체(A-3)의 n-데칸 가용부의 중량%에서 프로필렌단독중합체(P-1)와 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)의 중량%를 감하여 결정했다. 에틸렌-프로필렌공중합체(P-3)의 극한점도와 조성은 중합체(A-3)의 n-데칸 가용부와 프로필렌-에틸렌공중합체(P-2)의 분석치의 대비에 의해서 산출한다. 또 4번째 단계의 중합종료후에 채취한 중합체(A-4)에 대해서도 상기 중합체(A-2), 중합체(A-3)와 동일한 분별조작을 행했다. 중합체(A-4)의 n-데칸-가용부의 에틸렌함유량과 극한점도는 중합체(A-3)의 에틸렌함유량과 극한점도가 동일하다는 사실로부터 4번째 단계의 중합에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체(P-4)가 전량 중합체(A-4)의 n-데칸 불용부에 포함됨을 알 수 있다. 상기 n-데칸-불용부의 중량, 극한점도, 에틸렌함유량을 측정하고 프로필렌 단독중합체(P-1)의 중량, 극한점도, 에틸렌함유량과 대비하여 에틸렌-1-부텐공중합체(P-4)의 중량%, 극한점도 및 에틸렌 함유량을 산출했다.
- <519> 실시예 6~8에 대해서도, 상기와 동일하게 해서 각 단계에서 제조한 중합체의 물성, 조성등을 측정했다.
- <520> 실시예 6
- <521> [중합]
- <522> 2 l의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5 l를 충전하고 40°C 까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예1에서 제조된 고체 촉매성분(b-1) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50°C 에서 25분간 중합을 행했다.
- <523> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 5.8g 채취했다.
- <524> 다음에 수소 120ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기계에 공급하여 전압을 7 kg/cm^2 으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면서 50°C 에서 10분간 중합을 행했다.
- <525> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 5.0g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기계에 첨가하고, 수소를 60ml, 에틸렌/1-부텐 혼합가스(에틸렌 : 34몰%, 1-부텐 : 66몰%)를 상기계에 공급하여 전압이 7 kg/cm^2 이 되게 했다. 상기 혼합가스를 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면서 50°C 에서 10분간 중합을 행했다.
- <526> 다음에 상기와 동일하게 계내를 탈압하고 질소로 세정하면서, 중합체 5.3g을 채취했다. 다음에 수소 300ml를 충전한 후에, 에틸렌/1-부텐혼합가스(에틸렌 : 7몰%, 1-부텐 : 27몰%)를 상기계에 공급하여 전압을 7 kg/cm^2 으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7 kg/cm^2 으로 유지하면

서 50℃에서 7분간 중합을 행했다.

- <527> 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 155g의 백색분말중합체를 얻었다.
- <528> 첫 번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 용점은 161℃이고, MFR은 13.5g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 59몰%이고, 극한점도 $[\eta]$ 는 3.8dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체는 에틸렌함유량이 79몰%이고 극한점도 $[\eta]$ 는 2.1dl/g였다. 상기 4번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체의 에틸렌함유량은 93몰%, 극한점도 $[\eta]$ 는 1.6dl/g였다.
- <529> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 71.2중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 7.5중량%, 상기 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체를 13.2중량%, 4번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체를 8.1중량% 비율로 함유하고, MFR은 15g/10분, IZ는 23℃에서 40kg·cm/cm, IZ는 -30℃에서 5.8kg·cm/cm, FM은 14500 kg/cm² 이고 EL은 420%이고, HDT는 105℃였다.
- <530> 실시예 7
- <531> [중합]
- <532> 2ℓ 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 4.5ℓ 를 충전하고 40℃까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예1에서 제조된 고체 촉매성분(b-1) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50℃에서 25분간 중합을 행했다.
- <533> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 4.6g 채취했다.
- <534> 다음에 수소 120ml, 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기에 공급하여 전압을 7kg/cm²으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50℃에서 10분간 중합을 행했다.
- <535> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 4.7g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기에 첨가하고, 다음에 수소를 60ml, 1-옥텐을 75ml 공급한후, 에틸렌을 더 공급하여 전압이 8kg/cm²이 되게 했다. 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써 전압을 8kg/cm²으로 유지하면서 80℃에서 30분간 중합을 행했다.
- <536> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 5.3g을 상기계에서 채취했다. 다음에 수소를 300ml, 에틸렌/1-부텐혼합가스(에틸렌 : 73몰%, 1-부텐 : 27몰%)를 상기에 공급하여 전압이 7kg/cm²이 되게 했다. 상기 혼합가스를 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50℃에서 7분간 중합을 행했다. 반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 148g의 백색분말중합체를 얻었다.
- <537> 첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 용점은 161℃이고, MFR은 13.5g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 59몰%이고, 극한점도 $[\eta]$ 는 3.8dl/g였다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-옥텐공중합체는 에틸렌함유량이 80몰%이고 극한점도 $[\eta]$ 는 2.3dl/g이었다. 네번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체의 에틸렌 함유량은 93몰%이고, 극한점도 $[\eta]$ 는 1.7/dl/g이었다.
- <538> 얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 71.1중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 7.6중량%, 에틸렌-1-옥텐공중합체를 13.1중량%, 에틸렌-1-부텐공중합체를 8.2중량% 비율로 함유하고, MFR은 12g/10분, IZ는 23℃에서 45kg·cm/cm, IZ는 -30℃에서 5.5kg cm/cm, FM은 14000kg/cm²이고, EL은 550%이고, HDT는 105℃였다.
- <539> 실시예 8
- <540> [중합]
- <541> 2ℓ 의 스테레스스틸오토클레이브에 실온에서 프로필렌 500g과 수소 0.8ℓ 를 충전하고 40℃까지 상승시켰다. 그후 트리이소부틸알루미늄 0.5mmol과 실시예4에서 제조된 고체 촉매성분(b-2) 0.004mmol(지르코늄 원자로 환산)을 첨가하고 50℃에서 25분간 중합을 행했다.
- <542> 다음에 내부압력을 대기압이되도록 탈압하고 질소를 약10분간 상기계를 통과시켜 세정했다. 이때 특별히 고안된 채취기로 상기계내의 중합체 4.3g 채취했다.
- <543> 다음에 에틸렌/프로필렌혼합가스(에틸렌 : 20몰%, 프로필렌 : 80몰%)를 상기에 공급하여 전압을 7kg/cm²으로 했다. 상기 혼합가스를 계내에 연속적으로 공급함으로써 전압을 7kg/cm²으로 유지하면서 50℃에서 10분간 중합을 행했다.
- <544> 상기와 동일한 방법으로 계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서 생성된 중합체 4.8g을 상기계에서 채취했다. 다음에 트리이소부틸 알루미늄 0.25mmol을 상기에 첨가하고, 1-옥텐 140ml를 상기에 첨가하고 에틸렌을 더 공급하여 전압이 7kg/cm²으로 되게 했다. 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써 전압을 8kg/cm²으로 유지하면서 80℃에서 30분간 중합을 행했다.
- <545> 상기와 동일한 방법으로 상기계의 내부압력을 탈압하고, 질소로 세정하면서, 생성된 중합체 5.1g을 채취했다. 그 후 1-부텐 30ml를 공급하고 에틸렌을 더 공급하여 전압이 8kg/cm²이 되게 했다. 에틸렌을 연속적으로 공급함으로써 전압을 8kg/cm²으로 유지하면서 80℃에서 15분간 중합을 행했다.

<546>

반응종료후에 상기 압력을 대기압이 되게 탈압하고 161g의 백색분말중합체를 얻었다.

<547>

첫번째 단계에서 얻은 프로필렌단독중합체의 용점은 156℃이고, MFR은 6.0g/10분이고, 두번째 단계에서 얻은 프로필렌-에틸렌공중합체의 프로필렌함유량은 59몰%이고, 극한점도 $[\eta]$ 는 2.0dl/g이었다. 세번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-옥텐공중합체는 에틸렌함유량이 83몰%이고 극한점도는 2.8dl/g였다. 4번째 단계에서 얻은 에틸렌-1-부텐공중합체는 에틸렌함유량이 92몰%이고 극한점도는 3.0dl/g였다.

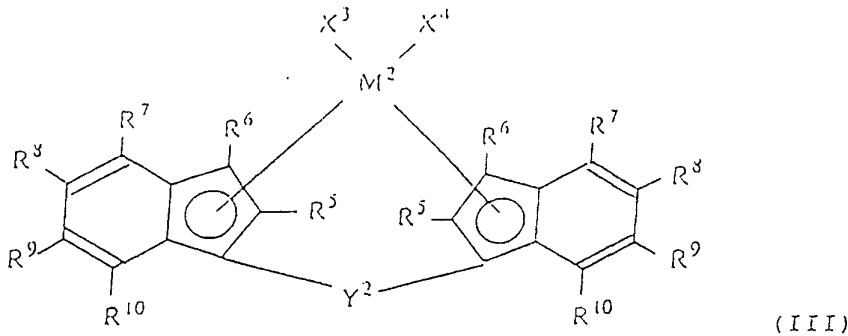
<548>

얻은 프로필렌중합체조성물은 프로필렌단독중합체를 73중량%, 프로필렌-에틸렌공중합체를 12중량%, 에틸렌-1-옥텐공중합체를 7중량%, 에틸렌-1-부텐공중합체를 8중량% 비율로 함유하고, MFR은 38g/10분, IZ는 23℃에서 35kg · cm/cm, IZ는 -30℃에서 4.2kg · cm/cm, FM은 12800 kg/cm²이고, EL은 320%이고, HDT는 102℃였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 다음식 (III)으로 표시되는 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유하는 천이금속화합물과



(여기서 M^2 은 주기율표 제IV~VIB족의 천이금속 원자이고,

R^5 , R^6 와 R^8 ~ R^{10} 는 동일 또는 다를 수 있고, 각각 수소, 할로겐, 탄소-원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기이고,

R^7 은 탄소원자수 6~16의 아릴기이고,

Y^2 은 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화 탄화수소기, 2가 실리콘함유기 또는 2가 게르마늄함유기이고,

X^3 과 X^4 는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소함유기 또는 황함유기이다.)

(B) 상기 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물

의 존재하에서 하기 공정 (a)와 (b) 및 (c)를 포함하는 다단중합을 임의의 순서에 따라 행하고, 2번째 단계 이후의 각 중합공정은 전 단계까지의 중합공정에 의해서 얻은 중합체의 존재하에 행하고, 공정(a)에서 얻은 프로필렌(공)중합체(a)를 20~90중량%, 공정(b)에서 얻은 프로필렌/올레핀 공중합체(b)를 5~75중량% 및 공정(c)에서 얻은 에틸렌/올레핀 중합체(c)를 5~75중량% 함유하며, 230℃, 하중 2.16kg 하에서 측정된 멜트 플로우 레이트가 0.01~500g/10분인 프로필렌 중합체 조성물을 제조하는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

공정(a) :

(i) 프로필렌을 단독중합 시키거나 또는 (ii) 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀 으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 80몰%이상 함유하는 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하고, 상기 프로필렌(공)중합체 (a)는 시차주사 열량계로 측정된 용점이 100℃이상이고, 2.16kg 하중하의 230℃에서 측정된 멜트 플로 우레이트가 0.01~1000g/10분이다.

공정(b)

프로필렌과, 에틸렌 및 탄소원자수 1~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50몰%이상 함유하는 프로필렌/올레핀 공중합체(b)를 제조하고, 상기 프로필렌/올레핀 공중합체(b)는 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g이다.

공정(c) :

에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 에틸렌 으로부터 유도되는 구성단위를 50몰%이상 함유하는 에틸렌/올레핀 공중합체(c)를 제조하고, 상기 에틸렌/올레핀 공중합체(c)는 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다단중합을 공정 (a), 공정(b), 공정(c)의 순서로 행하는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공정(a)에서 프로필렌을 단독중합시키고, 상기 공정(b)에서 프로필렌을 에틸렌과 공중합시키고, 공정(c)에서, 에틸렌을 올레핀과 공중합시키는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 공정(a)에서 프로필렌을 단독중합시키고, 상기 공정(b)에서 프로필렌을 1-부텐과 공중합시키고, 공정(c)에서 에틸렌을 올레핀과 공중합시키는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물(B)이 (B-1) 유기알루미늄화합물,

(B-2) 유기알루미늄옥시화합물

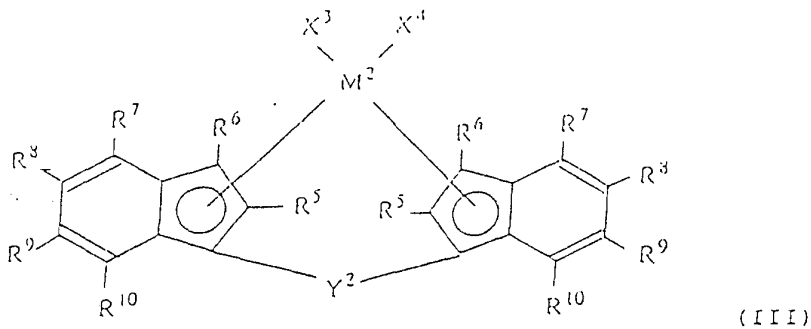
(B-3) 상기 천이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로된 군으로부터 선택한 적어도 하나의 화합물인 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 6

청구범위 제1항 기재의 방법에 의해서 제조된 것이 특징인 프로필렌중합체 조성물.

청구항 7

(A) 다음식 (III)으로 표시되는 시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 함유하는 천이금속화합물과,



(여기서 M^2 은 주기율표 제IV~VIB족의 천이금속 원자이고,

R^5 , R^6 와 R^3 ~ R^{10} 는 동일 또는 다를 수 있고 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 또는 인함유기이고,

R^7 은 탄소원자수 6~16의 아릴기이고,

Y^2 는 탄소원자수 1~20의 2가 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 2가 할로겐화 탄화수소기, 2가 실리콘함유기 또는 2가 게르마늄함유기이고,

X^3 과 X^4 는 각각 수소, 할로겐, 탄소원자수 1~20의 탄화수소기, 탄소원자수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소함유기 또는 황함유기이다.)

(B) 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물

의 존재하에서 다음 공정 (a), (b), (d) 및 (e)를 포함하는 다단중합을 임의의 순서에 따라 행하고, 2번째 단계 이후의 각 중합공정은 전 단계까지의 중합공정에 의하여 얻은 중합체의 존재하에 행하고, 공정(a)에서 얻은 프로필렌 (공)중합체(a)를 20~85중량%, 공정(b)에서 얻은 프로필렌/올레핀 공중합체(b)를 5~75중량%, 공정(d)에서 얻은 에틸렌/올레핀 중합체(d)를 5~75중량%, 및 공정(e)에서 얻은 에틸렌/올레핀 공중합체(e)를 5~30중량% 함유하고, 230°C, 하중 2.16kg에서 측정된 멜트 플로 우레이트가 0.01~500g/10분인 프로필렌 중합체 조성물을 제조하는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

공정(a) :

(i) 프로필렌을 단독중합시키거나 또는 (ii) 프로필렌과 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 80몰%이상 함유

하는 프로필렌 (공)중합체(a)를 제조하고, 상기 프로필렌 (공)중합체(a)는 시차주사 열량계로 측정된, 용점이 100℃이상이고, 2.16kg 하중하의 230℃에서 측정된 멜트 플로우 레이트가 0.01~1000g/10분이다.

공정(b) :

프로필렌과, 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 프로필렌으로부터 유도된 구성단위를 50 몰%이상 함유하는 프로필렌/올레핀 공중합체(b)를 제조하고, 상기 프로필렌/올레핀 공중합체(b)는 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g이다.

공정(d) :

에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위 50몰%이상, 90몰%미만 함유하는 에틸렌/올레핀 공중합체(d)를 제조하고, 상기 에틸렌/올레핀공중합체(d)는 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g이다.

공정(e) :

에틸렌과 탄소원자수 3~20의 올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀을 공중합시켜 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위 90몰%을 함유하는 에틸렌/올레핀 공중합체(e)를 제조하고, 상기 에틸렌/올레핀 공중합체(e)는 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~20dl/g이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 다단중합을 공정 (a), 공정(b), 공정(d) 및 공정(e)의 순서로 행하는 것이 특징인 프로필렌 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 공정(a)에서 프로필렌을 단독중합시키고, 상기 공정(b)에서 프로필렌을 1-부텐과 공중합시키고, 상기 공정(d)에서 에틸렌을 프로필렌과 공중합시키고, 상기 공정(e)에서 에틸렌을 1-부텐과 공중합시키는 것이 특징인 프로필렌중합체 조성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 공정(a)에서 프로필렌을 단독중합시키고, 상기 공정(b)에서 프로필렌을 에틸렌과 공중합시키고, 상기 공정(d)에서 에틸렌을 프로필렌과 공중합시키고, 상기 공정(e)에서 에틸렌을 1-부텐과 공중합시키는 것이 특징인 프로필렌중합체 조성물의 제조방법.

청구항 11

제7항 제8항에 있어서,

천이금속화합물(A)을 활성화시키는 화합물(B)이

(B-1) 유기알루미늄화합물,

(B-2) 유기알루미늄옥시화합물 및

(B-3) 상기 천이금속화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로 된 군으로부터 선택한 적어도 하나의 화합물인 것이 특징인 프로필렌중합체 조성물의 제조방법.

청구항 12

청구범위 제7항 기재의 방법에 의해서, 제조된 것이 특징인 프로필렌중합체 조성물.

요약

시클로펜타디에닐 골격을 갖는 배위자를 포함하는 천이금속화합물(A)과 상기 천이금속화합물(A)을 활성화시키는 활성화화합물(B)의 존재하에, 프로필렌(공)중합체(a)를 제조하는 공정(a)과, 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 제조하는 공정(b) 및 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 제조하는 공정(c)을 포함하는 다단중합을 임의의 순서에 따라 행하고, 또 2번째 단계이후의 중합공정은 전단계까지의 중합공정에서 얻은 중합체의 존재하에 행하고, 프로필렌(공)중합체(a)를 20~90중량% 비율로 함유하고, 프로필렌/올레핀공중합체(b)를 5~75중량%의 비율로 함유하고, 에틸렌/올레핀공중합체(c)를 5~75중량% 비율로 함유하고, 230℃, 하중 2.16 kg에서 측정된 멜트플로우레이트가 0.01~500g/10분인 프로필렌중합체조성물을 제조하는 프로필렌중합체조성물의 제조방법 및 이 제조방법에 의해서 제조된 프로필렌중합체조성물에 관한 것이다.

본 발명에 의한 프로필렌중합체조성물의 제조방법으로 강성, 내열성 및 내충격성간의 균형이 잘 잡힌 프로필렌중합체조성물을 제조할 수 있다.

도면

도면1

(A) 권이 금속 성분

시클로헥사디엔, 골격을 갖는
배위자를 포함하는
전이금속화합물

(B) 유기금속성분

유기알루미늄-아미노화합물

유기알루미늄-옥시-화합물

전이금속-아민-리간드 배위
착합물을 함유하는 화합물

(C) 제3성분
(머플러상 담체)

- (a) 프로펠렌, 단독공합 또는 프로펠렌과 올레핀의 공공합
- (b) 프로펠렌과 올레핀의 공공합
- (c) 에틸렌과 올레핀의 공공합

공정 (a), (b)와 공정 (c)를 임의의 순서에 따라
행할 수 있다.

도면2

(A) 권이 금속 성분

서플로멘타리제인 권적을 갖는
에라자를 포함하는
권이 금속 복합물

(B) 유기금속 성분

유기알루미늄 복합물

유기알루미늄 옥시-콤플렉스

권이 금속 복합물과 반응하여
이온쌍을 형성하는 복합물

(C) 제3 성분
(이들각각 담체)

- (a) 프로필렌의 단독중합 또는 프로필렌과 올레핀의 공중합
- (b) 프로필렌과 올레핀의 공중합
- (d) 에틸렌과 올레핀의 공중합 (에틸렌: 50 - 90 몰%)
- (e) 에틸렌과 올레핀의 공중합 (에틸렌: 90몰%이상)

공정 (a), (b), (d)와 공정 (e)를 임의의 순서에 따라
행할 수 있다.