



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0108586
 (43) 공개일자 2016년09월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/10 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) *C08F 255/02* (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01) *C08F 4/642* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 23/10 (2013.01)
C08F 10/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7024288
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월09일
 심사청구일자 2016년09월02일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/084496
- (87) 국제공개번호 WO 2016/093266
 국제공개일자 2016년06월16일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-249270 2014년12월09일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시십바시 1초메 5반 2고
- (72) 발명자
이타쿠라 게이타
 일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 가부시끼가이샤 프라임 폴리머 내
오다와라 아키코
 일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 가부시끼가이샤 프라임 폴리머 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **프로필렌계 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 강성, 내충격성의 밸런스가 우수한 성형체가 얻어지는 프로필렌계 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제는, 에틸렌 중합체를 측쇄에 갖는 그래프트형 에틸렌계 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 올레핀계 수지를 포함한 프로필렌계 수지 조성물에 의해 해결할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)
C08F 255/02 (2013.01)
C08F 4/64003 (2013.01)
C08F 4/6428 (2013.01)
C08F 4/6592 (2013.01)
C08L 23/08 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08F 2500/17 (2013.01)
C08L 2314/06 (2013.01)

(72) 발명자

기노우치 사토루

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 가부시키가이샤 프라임 폴리머 내

다카시마 다테오

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 가부시키가이샤 프라임 폴리머 내

츠노리 료이치

일본 5928501 오사카후 다카이시시 다카사고 1-6
가부시키가이샤 프라임 폴리머 내

마츠기 도모아키

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

야나기모토 야스시

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

나카무라 다츠야

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

ASTM D1238E에 준거하여 얻어진 230℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 플로우레이트(MFR)가 0.1 내지 500g/10min인 프로필렌계 중합체 (α) 1중량부 이상 99중량부 이하, 및 하기 요건 (I) 내지 (V)를 충족하는 올레핀계 수지 (β) 1중량부 이상 99중량부 이하((α)와 (β)의 합계는 100중량부임)를 함유하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

(I) 올레핀계 수지 (β)는, 에틸렌·α-올레핀 공중합체를 포함하는 주쇄, 및 에틸렌 중합체를 포함하는 측쇄를 갖는 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]을 포함한다.

(II) 올레핀계 수지 (β)는, 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의한 측정에 있어서 60℃ 내지 130℃의 범위에 용해 피크를 나타내고, 해당 용해 피크에서의 용해 열량 ΔH가 5 내지 100J/g의 범위에 있다.

(III) 크로스 분별 크로마토그래프(CFC)에 의해 측정된 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율 E가 45wt% 이하이다.

(IV) 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의해 측정된 유리 전이 온도 Tg가 -80 내지 -30℃의 범위에 있다.

(V) 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 [η]가 0.1 내지 12dl/g의 범위에 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 중량 평균 분자량이 500 내지 10000의 범위에 있는, 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄에 포함되는 탄소 원자 1000개당, 측쇄가 0.3 내지 20의 평균 빈도로 존재하는, 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀계 수지 (β)가 하기 요건 (VI)을 더 충족하는, 프로필렌계 수지 조성물.

(VI) ASTM D1238E에 준거하여 얻어진 190℃, 2.16kg 하중에서의 올레핀계 수지 (β)의 MFR을 Mg/10min이라고 하고, 135℃의 데칼린 중에서 측정된 올레핀계 수지 (β)의 극한 점도 [η]를 Hg/dl이라고 했을 때, 하기 관계식 (Eq-1)로 표시되는 값 A가 30 내지 280의 범위에 있다.

$$A=M/\exp(-3.3H) \quad (\text{Eq-1})$$

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀계 수지 (β)가 하기 요건 (VII)을 더 충족하는, 프로필렌계 수지 조성물.

(VII) 200℃에서의 펄스 핵자기 공명 측정(펄스 NMR)에 있어서, Carr Purcell Meiboom Gill법으로 얻어진 자유 유도 감쇠 곡선을, 로렌츠 함수로 4성분 근사한 경우의 가장 운동성이 높은 성분의 스핀 스핀 완화 시간(T2)이 150 내지 500ms의 범위에 있고, 해당 성분의 존재비가 15 내지 50%의 범위에 있다.

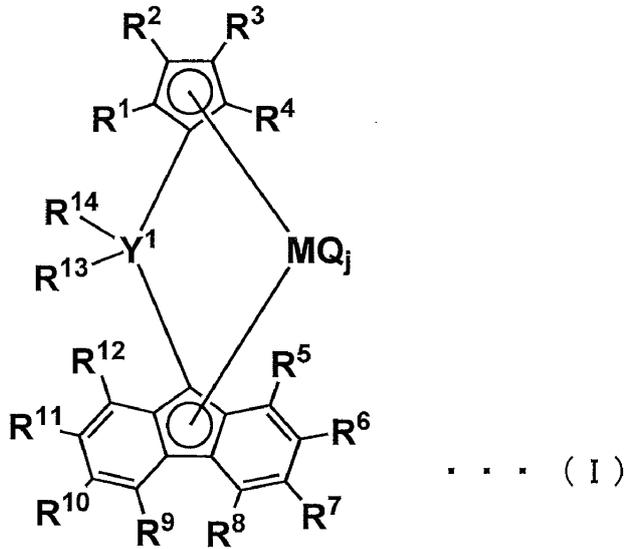
청구항 6

하기 (A) 내지 (C)의 성분을 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하, 에틸렌과, 탄소 원자수 3 내지 20의 α-올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α-올레핀을 공중합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법.

(A) 하기 화학식 (I)로 표시되는 가교 메탈로센 화합물

(B) 하기 화학식 [B]로 표시되는 전이 금속 화합물

(C) (C-1) 유기 금속 화합물, (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물, 및 (C-3) 가교 메탈로센 화합물 (A) 또는 전이 금속 화합물 (B)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물



(식 (I) 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^8, R^9$ 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 또는 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, R^1 내지 R^4 중 인접하는 2개의 기끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨.

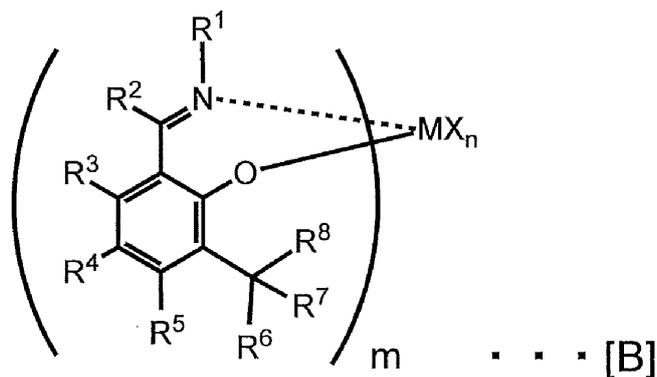
R^6 및 R^{11} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, R^7 및 R^{10} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, R^6 및 R^7 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며; 단, R^6, R^7, R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소 원자인 경우는 없음.

R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 아릴기를 나타냄.

M은 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 hafnium 원자를 나타냄.

Y^1 은 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타냄.

Q는 할로젠 원자, 탄화수소기, 할로젠화 탄화수소기, 탄소수 4 내지 10의 중성의 공액 혹은 비공액 디엔, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자를 나타내고, j는 1 내지 4의 정수를 나타내고, j가 2 이상의 정수인 경우에는 복수 있는 Q는 각각 동일해도 되고 상이해도 됨)



(화학식 [B] 중, M은 주기율표 제4 또는 5족의 전이 금속 원자를 나타냄.

m은 1 내지 4의 정수를 나타냄.

R¹은 화학식 C_nH_{2n'+1}(n'는 1 내지 8의 정수임)로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타냄.

R² 내지 R⁵는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, 이들 중 2개 이상이 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 됨.

R⁶ 내지 R⁸은 탄화수소기이며, 그 중 적어도 하나는 방향족 탄화수소기이고, 또한 m이 2 이상의 정수인 경우에는, 식 [B]의 구조 단위 상호간에 있어서 R² 내지 R⁸로 표시되는 기 중 2개의 기가 연결되어 있어도 됨.

n은 M의 가수를 충족하는 수이고, X는 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로겐 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, n이 2 이상의 정수인 경우에는, 복수의 X는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 또한 X로 표시되는 복수의 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 됨)

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 공중합하는 공정이, 80 내지 300°C의 온도 범위에서의 용액 중합법에 의해 공중합하는 공정이, 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로필렌계 수지 조성물 및 해당 조성물을 포함하는 성형체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 강성, 내충격성의 밸런스가 우수한 성형체가 얻어지는 프로필렌계 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리프로필렌 수지는, 일용 잡화, 부엌 용품, 포장용 필름, 가전 제품, 기계 부품, 전기 부품, 자동차 부품 등, 여러가지 분야에서 이용되고 있으며, 요구되는 성능에 따라 여러가지 개질제나 첨가제가 배합된 프로필렌계 수지 조성물이 사용되고 있다. 또한, 순환형 사회를 형성하기 위한 3R(Reduce, Reuse, Recycle)에의 대처로서, 최근 각 산업 분야에서 박육 성형품에 의한 경량화가 시도되고 있다. 성형품을 경량화 또는 박육화해도 충분한 강성과 내충격성이 얻어지도록 프로필렌계 수지 조성물의 개량이 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로, 폴리프로필렌 수지의 개질제로서, 에틸렌·α-올레핀계 공중합체로 이루어지는 연질 올레핀계 수지가 배합된다. 한층 더한 성능 향상을 위해, 결정성의 폴리에틸렌 세그먼트와 비결정성 혹은 저결정성의 에틸렌·α-올레핀계 공중합체 세그먼트가 화학적으로 결합한, 올레핀계 블록 중합체의 개질제로서의 응용에 기대가 모아지고 있다.

[0004] 이러한 올레핀계 블록 중합체에 관한 기술로서는, 특허문헌 1에 개시된 리빙 중합 촉매를 사용하여 얻어지는 폴리에틸렌 세그먼트와 에틸렌·α-올레핀계 공중합체 세그먼트를 포함하는 직쇄상 블록 중합체에 관한 기술이나, 특허문헌 2에 개시된 2종의 촉매간의 가역적인 연쇄 이동 반응을 이용한 멀티블록 구조의 중합체의 제조에 관한 기술을 들 수 있다.

[0005] 이러한 직쇄상의 블록 중합체와는 별도로, 특허문헌 3 내지 8에는, 주쇄 및 측쇄를 포함하고, 그 한쪽이 연질 세그먼트, 다른 쪽이 경질 세그먼트인 이중 조성 세그먼트를 포함하는 그래프트형 공중합체를 얻는 방법이 제안되어 있다. 이들 개시는, 대체로, 말단에 비닐기를 갖는 폴리에틸렌 등의 경질 세그먼트를 합성하고, 그 합성에 이어서, 혹은 그 합성과 동시에, 이 폴리에틸렌 등 경질 세그먼트를, 에틸렌이나 탄소수 3 이상의 α-올레핀과 공중합시킴으로써 주쇄인 연질 세그먼트에 도입하는 기술이 베이스로 되어 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 3이나 특허문헌 4에는, 특정한 메탈로센 촉매를 사용하여 생성된 말단 비닐폴리에틸렌을 에틸렌과 공중합시켜 그래프트형 올레핀 중합체를 얻는 방법이 개시되어 있다. 본 개시 기술에서는, 말단에 비닐기를 갖는 폴리에틸렌이 얻어지기는 하지만, 말단 비닐 생성 효율이 낮아, 그로 인해 측쇄로서 도입되지 않은

폴리에틸렌이 다량으로 남게 된다. 이 그래프트 중합체를 폴리프로필렌 수지에 배합했을 때에는, 다량으로 포함되는 미반응 폴리에틸렌이 내충격성 등의 기계 물성을 악화시키므로, 이 그래프트 중합체의 개질 수지로서의 성능에는 개선의 여지가 있고, 이 그래프트 중합체를 사용해도 원하는 물성을 발현하는 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻지는 못하였다.

[0007] 한편, 특허문헌 5 내지 7에서는, 특정한 비메탈로센계 착체 촉매를 사용함으로써 높은 생성물로 측쇄용의 말단 비닐폴리에틸렌을 합성하는 기술이 개시되어 있다. 본 발명자들은, 이들 특허문헌 5 또는 7의 실시예에 개시된 주쇄 생성용의 촉매를 사용하여 추가 시험을 행해 본 바, 일정량의 말단 비닐폴리에틸렌이 주쇄 중에 공중합되기는 하지만, 말단 비닐폴리에틸렌을 고효율로 도입하는 고온 조건에서의 생산성이 낮음을 확인하였다. 이와 같이 하여 얻어지는 블록 중합체에서는 측쇄 도입량도 한정되므로, 이 블록 중합체를 폴리프로필렌의 개질 수지로서 활용하려고 해도 그 개질 성능은 불충분하다.

[0008] 특허문헌 8에는, 공단지 촉매계에 의해, 고효율로 측쇄를 도입하는 방법이 개시되어 있지만, 주쇄가 결정성의 중합체에 한정되어, 프로필렌계 수지의 개질용에 적합한 비결정 또는 저결정 영역의 중합체를 제조하는 것은 곤란하였다.

[0009] 이와 같이, 공지 기술에 개시된, 이중 중합체가 화학적으로 연결된 블록 중합체나 그래프트 중합체를 폴리프로필렌 수지의 개질제로서 적용해도, 고도로 고강성과 고내충격성이 양립된 프로필렌계 수지 조성물을 얻지는 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-84806호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-237013호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제1996-502303호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2001-527589호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2002-105132호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2007-39540호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2007-39541호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2009-144148호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 강성과 내충격성의 밸런스가 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

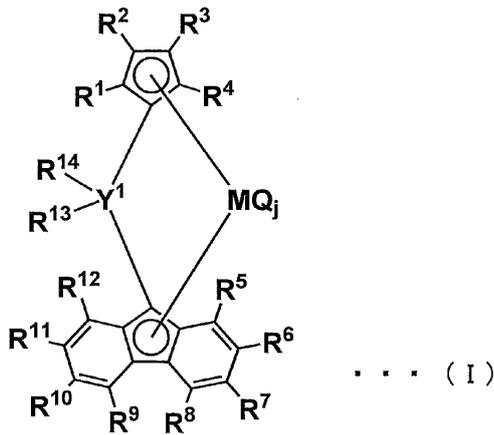
[0012] 본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 에틸렌 중합체를 측쇄에 갖는 그래프트형 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 상당량 함유하는 올레핀계 수지를 포함한 프로필렌계 수지 조성물이, 강성과 내충격성의 밸런스가 우수하다는 것을 알아냈다.

[0013] 상기 올레핀계 수지에 함유되는 그래프트형 에틸렌· α -올레핀계 공중합체는, 유리 전이 온도 Tg가 낮은 주쇄와 특정한 분자 구조의 결정성 폴리에틸렌을 측쇄에 갖는다. 그로 인해, 상기 올레핀계 수지를 폴리프로필렌에 첨가했을 때, 저Tg를 갖는 주쇄에 의해 저온 충격성이 발현됨과 동시에, 물리화 가교점으로서 작용하는 측쇄 폴리에틸렌 성분에 의해 강성이나 경도가 양호하게 발현된 결과, 프로필렌계 수지 조성물의 강성, 경도와 내충격성의 밸런스가 현저하게 향상된 것이라고 추찰된다.

[0014] 이와 같이, 본 발명자는 에틸렌 중합체를 측쇄에 갖는 그래프트형 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 함유하는 것

을 특징으로 하는 올레핀계 수지를 포함한 프로필렌계 수지 조성물에 의해, 강성, 경도 및 내충격성의 모든 요건을 고도의 수준으로 실현할 수 있었다는 점에서, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

- [0015] 즉, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은, 이하의 [1] 내지 [7]에 관한 것이다.
- [0016] [1] ASTM D1238E에 준거하여 얻어진 230℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 플로우레이트(MFR)가 0.1 내지 500g/10min 인 프로필렌계 중합체 (α) 1중량부 이상 99중량부 이하, 및 하기 요건 (I) 내지 (V)를 충족하는 올레핀계 수지 (β) 1중량부 이상 99중량부 이하((α)와 (β)의 합계는 100중량부임)를 함유하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.
- [0017] (I) 올레핀계 수지 (β)는, 에틸렌·α-올레핀 공중합체를 포함하는 주쇄, 및 에틸렌 중합체를 포함하는 측쇄를 갖는 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]을 포함한다.
- [0018] (II) 올레핀계 수지 (β)는, 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의한 측정에 있어서 60℃ 내지 130℃의 범위에 용해 피크를 나타내고, 해당 용해 피크에서의 용해 열량 ΔH가 5 내지 100J/g의 범위에 있다.
- [0019] (III) 크로스 분별 크로마토그래프(CFC)에 의해 측정된 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율 E가 45wt% 이하이다.
- [0020] (IV) 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의해 측정된 유리 전이 온도 Tg가 -80 내지 -30℃의 범위에 있다.
- [0021] (V) 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 [η]가 0.1 내지 12dl/g의 범위에 있다.
- [0022] [2] 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 중량 평균 분자량이 500 내지 10000의 범위에 있는 [1]에 기재된 프로필렌계 수지 조성물.
- [0023] [3] 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄에 포함되는 탄소 원자 1000개당, 측쇄가 0.5 내지 20의 평균 빈도로 존재하는 [1] 또는 [2]에 기재된 프로필렌계 수지 조성물.
- [0024] [4] 올레핀계 수지 (β)가 하기 요건 (VI)을 더 충족하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 수지 조성물.
- [0025] (VI) ASTM D1238E에 준거하여 얻어진 190℃, 2.16kg 하중에서의 올레핀계 수지 (β)의 MFR을 Mg/10min이라고 하고, 135℃의 데칼린 중에서 측정된 올레핀계 수지 (β)의 극한 점도 [η]를 Hg/dl이라고 했을 때, 하기 관계식 (Eq-1)로 표시되는 값 A가 30 내지 280의 범위에 있다.
- [0026] $A=M/\exp(-3.3H)$ (Eq-1)
- [0027] [5] 올레핀계 수지 (β)가 하기 요건 (VII)을 더 충족하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 프로필렌계 수지 조성물.
- [0028] (VII) 200℃에서의 펄스 핵자기 공명 측정(펄스 NMR)에 있어서, Carr Purcell Meiboom Gill법으로 얻어진 자유 유도 감쇠 곡선을, 로렌츠 함수로 4성분 근사시킨 경우의 가장 운동성이 높은 성분의 스핀 스핀 완화 시간(T2)이 150 내지 500ms의 범위에 있고, 해당 성분의 존재비가 15 내지 50%의 범위에 있다.
- [0029] [6] 하기 (A) 내지 (C)의 성분을 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하, 에틸렌과, 탄소 원자수 3 내지 20의 α-올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α-올레핀을 공중합하는 공정을 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법.
- [0030] (A) 하기 화학식 (I)로 표시되는 가교 메탈로센 화합물
- [0031] (B) 하기 화학식 [B]로 표시되는 전이 금속 화합물
- [0032] (C) (C-1) 유기 금속 화합물, (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물, 및 (C-3) 가교 메탈로센 화합물 (A) 또는 전이 금속 화합물 (B)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물



[0033]

[0034]

(식 (I) 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^8, R^9$ 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 또는 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, R^1 내지 R^4 중 인접하는 2개의 기끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨.

[0035]

R^6 및 R^{11} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, R^7 및 R^{10} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, R^6 및 R^7 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며; 단, R^6, R^7, R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소 원자인 경우는 없음.

[0036]

R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 아틸기를 나타냄.

[0037]

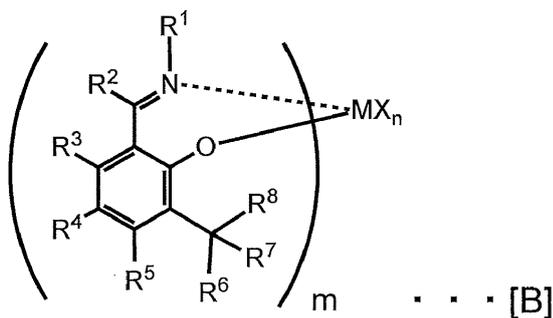
M은 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 hafnium 원자를 나타냄.

[0038]

Y^1 은 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타냄.

[0039]

Q는 할로젠 원자, 탄화수소기, 할로젠화 탄화수소기, 탄소수 4 내지 10의 중성의 공액 혹은 비공액 디엔, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자를 나타내고, j는 1 내지 4의 정수를 나타내고, j가 2 이상의 정수인 경우에는 복수 있는 Q는 각각 동일해도 되고 상이해도 됨)



[0040]

(화학식 [B] 중, M은 주기율표 제4 또는 5족의 전이 금속 원자를 나타냄.

[0042]

m은 1 내지 4의 정수를 나타냄.

[0043]

R^1 은 화학식 C_nH_{2n+1} (n'는 1 내지 8의 정수임)로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타냄.

[0044]

R^2 내지 R^5 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 케르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, 이들 중 2개 이상이 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 됨.

- [0045] R^6 내지 R^8 은 탄화수소기이며, 그 중 적어도 하나는 방향족 탄화수소기이고, 또한 m 이 2 이상의 정수인 경우에는, 식 [B]의 구조 단위 상호간에 있어서 R^2 내지 R^8 로 표시되는 기 중 2개의 기가 연결되어 있어도 됨.
- [0046] n 은 M 의 가수를 충족하는 수이고, X 는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로젠 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, n 이 2 이상의 정수인 경우에는, 복수의 X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 또한 X 로 표시되는 복수의 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 됨)
- [0047] [7] 상기 공중합하는 공정이, 80 내지 300℃의 온도 범위에서의 용액 중합법에 의해 공중합하는 공정인, [6]에 기재된 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 따른 프로필렌계 수지 조성물은 고강성과 고내충격성의 밸런스가 우수하다는 점에서, 자동차 부품, 식품 용기, 의료 용기 등의 각종 제품에 적절하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물에 함유되는 프로필렌계 중합체 (α) 및 올레핀계 수지 (β)에 대하여 설명한다.

프로필렌계 중합체 (α)

- [0051] 프로필렌계 중합체 (α)는, 프로필렌의 단독중합체, 프로필렌과 에틸렌 및 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종과의 공중합체, 또는 프로필렌과 에틸렌 및 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종과의 블록 공중합체이다. 전술한 α -올레핀의 구체예로서는, 1-부텐, 2-메틸-1-프로펜, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 2-에틸-1-부텐, 2,3-디메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 3,3-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 메틸-1-헥센, 디메틸-1-펜텐, 에틸-1-펜텐, 트리메틸-1-부텐, 메틸에틸-1-부텐, 1-옥텐, 메틸-1-펜텐, 에틸-1-헥센, 디메틸-1-헥센, 프로필-1-헵텐, 메틸에틸-1-헵텐, 트리메틸-1-펜텐, 프로필-1-펜텐, 디에틸-1-부텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등을 들 수 있다. 이 중에서도 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐의 α -올레핀을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0052] 프로필렌계 중합체 (α)의 ASTM D1238에 준거하여 얻어진 230℃, 하중 2.16kg에서의 멜트 플로우레이트(MFR)는 0.1 내지 500g/10분, 바람직하게는 0.2 내지 400g/10분, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 300g/10분이다. 프로필렌계 중합체 (α)의 MFR이 상기 범위보다 낮은 경우, 프로필렌계 수지 조성물 중의 프로필렌계 중합체 (α)와 올레핀계 수지 (β)의 분산성이 악화되고, 기계 강도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 프로필렌계 중합체 (α)의 MFR이 상기 범위보다 높은 경우, 프로필렌계 중합체 (α) 자체의 강도가 저하되고, 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 기계적 강도가 낮아지는 경우가 있다.

올레핀계 수지 (β)

- [0054] 올레핀계 수지 (β)는, 올레핀계 중합체 1종만으로 구성되어 있어도 되고, 2종 이상의 올레핀계 중합체로 구성되어 있어도 되지만, 반드시 하기 요건 (I) 내지 (V)를 모두 충족하는 것을 특징으로 하고 있다.

- [0055] (I) 올레핀계 수지 (β)는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 주쇄, 및 에틸렌 중합체를 포함하는 측쇄를 갖는 그래프트형 올레핀계 중합체 [R1]을 포함한다.

- [0056] (II) 올레핀계 수지 (β)는, 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의한 측정에 있어서 60℃ 내지 130℃의 범위에 용해 피크를 나타내고, 해당 용해 피크에서의 용해 열량 ΔH 가 5 내지 100J/g의 범위에 있다.

- [0057] (III) 크로스 분별 크로마토그래프(CFC)에 의해 측정된 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율 E(wt%)가 45wt% 이하이다.

- [0058] (IV) 시차 주사 열량 분석(DSC)에 의해 측정된 유리 전이 온도 T_g 가 -80 내지 -30℃의 범위에 있다.

- [0059] (V) 135℃의 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ 가 0.1 내지 12dl/g의 범위에 있다.

- [0060] 이하, 이들 요건 (I) 내지 (V)에 대하여 구체적으로 설명한다.

- [0061] [요건 (I)]
- [0062] 올레핀계 수지 (β)는, 예를 들어 후술하는 중합 방법에 의해 제조됨으로써, 올레핀계 중합체 [R1]을 필수적인 구성 성분으로 한다. 해당 올레핀계 중합체 [R1]은, 주쇄 및 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체이다.
- [0063] 또한, 본 발명에 있어서 「그래프트 공중합체」라고 하는 단어는, 주쇄에 대하여 측쇄가 하나 이상 결합한 T형 중합체 혹은 빗형 중합체이다. 단, 측쇄에는 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 에틸렌 이외의 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0064] 이와 같이, 올레핀계 중합체 [R1]은 주쇄 구조가 비결정성 또는 저결정성의 에틸렌계 공중합체임에도 불구하고, 결정성 측쇄 구조를 갖는다는 점에서, 본 발명의 올레핀계 수지 (β)는, 일반적인 에틸렌계 엘라스토머, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체나 에틸렌/옥텐 공중합체 등에 비해, 끈적임이 적고, 제품 펠렛의 핸들링성이 양호하다.
- [0065] 본 발명의 올레핀계 중합체 [R1]은, 상술한 바와 같이 주쇄 및 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체이다. 본 발명에 있어서, 올레핀계 중합체 [R1]은, 주쇄 및 측쇄에 관하여, 하기 (i) 내지 (v)의 요건을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0066] (i) 주쇄가, 에틸렌과, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 α -올레핀과의 공중합체를 포함하고, 상기 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 60 내지 97mol%, α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위를 3 내지 40mol% 포함한다.
- [0067] (ii) 주쇄 부위의 중량 평균 분자량이 20000 내지 400000이다.
- [0068] (iii) 측쇄가 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위로 이루어진다.
- [0069] (iv) 측쇄의 중량 평균 분자량이 500 내지 10000의 범위에 있다.
- [0070] (v) 주쇄에 포함되는 탄소 원자 1000개당, 측쇄가 0.3 내지 20의 평균 빈도로 존재한다.
- [0071] 이하, 이들 요건 (i) 내지 (v)에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0072] [요건 (i)]
- [0073] 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하고, 유연성이나 개질재로서의 저온 특성 등의 특성을 담당하는 부위로 된다. 그로 인해, 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄는, 에틸렌과, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] 여기서 에틸렌과 공중합하는 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀의 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 2-메틸-1-프로펜, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 2-에틸-1-부텐, 2,3-디메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 3,3-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 메틸-1-헥센, 디메틸-1-펜텐, 에틸-1-펜텐, 트리메틸-1-부텐, 메틸에틸-1-부텐, 1-옥텐, 메틸-1-펜텐, 에틸-1-헥센, 디메틸-1-헥센, 프로필-1-헵텐, 메틸에틸-1-헵텐, 트리메틸-1-펜텐, 프로필-1-펜텐, 디에틸-1-부텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등을 들 수 있다.
- [0075] 보다 바람직하게는, 탄소 원자수 3 내지 10의 α -올레핀이며, 새로 더 바람직하게는 탄소 원자수 3 내지 8의 α -올레핀이다. 구체적으로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등의 직쇄상 올레핀이나, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-부텐 등의 분지상 올레핀을 들 수 있고, 그 중에서도 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다.
- [0076] 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄 중의 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위의 전체 반복 단위에 대한 몰비는, 바람직하게는 60 내지 97mol%, 보다 바람직하게는 60 내지 95mol%, 더욱 바람직하게는 65 내지 90mol%, 특히 바람직하게는 65 내지 85mol%의 범위이다. 또한, α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위의 전체 반복 단위에 대한 몰비는, 바람직하게는 3 내지 40mol%, 보다 바람직하게는 5 내지 40mol%, 더욱 바람직하게는 10 내지 35mol%, 특히 바람직하게는 15 내지 35mol%의 범위이다.
- [0077] 주쇄 중의 에틸렌 및 α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위의 몰비가 상기 범위에 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)는 유연성이 풍부하고, 저온 특성이 우수한 성질로 되기 때문에, 올레핀계 수지 (β)를 포함하는 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 저온 내충격성이 우수하다. 한편, α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위가 상기 범

위를 하회하면, 얻어지는 올레핀계 수지가 유연성이나 저온 특성이 떨어지는 수지로 되므로, 해당 수지를 포함하는 프로필렌계 수지 조성물은 저온 내충격성이 떨어지는 경향이 있다. 또한, α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위의 물비가 상기 범위를 상회하면, 후술하는 측쇄를 형성하는 매크로 단량체를 공중합하는 측면에서 불리하게 작용하므로, 후술하는 그래프트 중합체에 의한 효과가 발휘되지 않고, 내충격성, 강성의 물성 밸런스가 떨어지는 프로필렌계 수지 조성물로 되는 경향이 있다.

- [0078] 상기 주쇄 중의 에틸렌 및 α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위의 물비는, 주쇄를 제조하는 공정에서 중합 반응계 중에 존재시키는 에틸렌의 농도와 α -올레핀의 농도의 비율을 제어함으로써 조절할 수 있다.
- [0079] 또한, 주쇄의 α -올레핀으로부터 유도되는 단위의 물비(mol%), 즉 주쇄 중의 α -올레핀 조성 비율은, 이하의 방법 (1) 또는 (2)에 의해 산출 또는 정의할 수 있다.
- [0080] (1) 올레핀계 수지 (β)의 제조 과정에 있어서 부생되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체만을 포함하는 성분의 α -올레핀 조성을 주쇄의 α -올레핀으로부터 유도되는 단위라고 정의한다. 부생되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 올레핀계 수지 (β)를 오르토디클로로벤젠 중에 장입했을 때의, 20℃ 이하의 온도에서의 용출 성분에 상당하므로, 당해 용출 성분 중의 α -올레핀 조성을, 탄소 핵자기 공명 분석($^{13}\text{C-NMR}$)을 사용한 공지된 방법에 의해 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0081] (2) 올레핀계 수지 (β)의 제조 조건에 비추어 합리적인 조건에서 주쇄 부위만으로 되는 중합체를 별도로 합성하고, 얻어진 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 α -올레핀 조성을 분석함으로써, 간접적으로 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 α -올레핀 조성이라고 정의한다. 합리적인 조건이란, 중합계 중의 에틸렌 및 α -올레핀의 농도, 에틸렌과 수소의 분자 존재비 등, 원리적으로 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄 부위와 동등한 중합체가 생성되는 조건이다. 특히 올레핀계 수지 (β)를 제조하는 방법으로서, 미리 측쇄에 상당하는 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)를 합성하고, 해당 매크로 단량체와 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하여 제조하는 방법을 채용하는 경우에는, 매크로 단량체를 첨가하지 않는 것 이외는 동일한 조건으로 한 중합을 별도로 실시하고, 얻어진 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 α -올레핀 조성을 분석 함으로써, 간접적으로 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 α -올레핀 조성이라고 정의한다.
- [0082] [요건 (ii)]
- [0083] 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 중량 평균 분자량은 20000 내지 400000이며, 보다 바람직하게는 30000 내지 300000, 더욱 바람직하게는 50000 내지 200000이다.
- [0084] 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)를 포함하는 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은, 내충격성, 강성, 인성의 밸런스를 양호하게 발휘한다. 한편, 상기 범위를 하회하면 내충격성이나 인성이 저하되고, 상기 범위를 상회하면 프로필렌계 수지에의 분산 불량이 일어나, 원하는 물성 밸런스를 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있다.
- [0085] 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 중량 평균 분자량은, 후술하는 제조 공정에 있어서, 중합계 중의 에틸렌 농도를 제어함으로써 조절할 수 있다. 에틸렌 농도의 제어 방법으로서, 에틸렌 분압 조정이나 중합 온도의 조절을 들 수 있다. 주쇄의 중량 평균 분자량의 조정은 중합계 중에 수소를 공급함으로써도 가능하다.
- [0086] 또한, 주쇄의 중량 평균 분자량은, 상술한 「요건 (i)」에 있어서 기재한 α -올레핀으로부터 유도되는 단위의 물비(mol%)를 산출 또는 정의하는 방법에 따라 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 얻고, 당해 중합체의 중량 평균 분자량을 통상의 방법으로 측정함으로써 구할 수 있다. 예를 들어, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 폴리에틸렌 환산의 중량 평균 분자량으로부터 주쇄의 중량 평균 분자량을 구할 수 있다.
- [0087] [요건 (iii)]
- [0088] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄는, 실질 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 에틸렌 중합체 부위이며, 결정성의 에틸렌 중합체쇄를 포함한다.
- [0089] 실질 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 에틸렌 중합체란, 에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위의 물비가, 해당 에틸렌 중합체에 포함되는 전체 반복 단위에 대하여 바람직하게는 95.0 내지 100mol%, 보다 바람직하게는 98.0 내지 100mol%, 더욱 바람직하게는 99.5 내지 100mol%로 이루어지는 중합체를 나타낸다. 즉, 그 역할과 특징을 손상시키지 않는 범위에서 에틸렌 이외의 α -올레핀을 포함하고 있어도 된다.
- [0090] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄는, 올레핀계 수지 (β)에 있어서 물리화 가교점으로서 작용하고, 프로필렌계 수지

조성물에 있어서, 표면 경도 향상이나 고강성화의 역할을 담당한다.

- [0091] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄가, 결정성의 에틸렌 중합체체인 것은, 본 발명에 따른 올레핀계 수지 (β)의 시차 주사 열량 분석(DSC)에 있어서 60°C 내지 130°C의 범위에 용해 피크가 관측되는 것, 즉 60°C 내지 130°C의 범위에 용해 온도(T_m)를 가짐으로써 확인할 수 있다.
- [0092] [요건 (iv)]
- [0093] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 중량 평균 분자량은, 500 내지 15000의 범위이고, 바람직하게는 500 내지 10000의 범위이고, 더욱 바람직하게는 500 내지 5000의 범위이고, 특히 바람직하게는 500 내지 3000의 범위이다.
- [0094] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 고강성이고 높은 표면 경도이면서, 고내충격성을 발현할 수 있다.
- [0095] 측쇄의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 하회하면, 측쇄 성분의 물리화 가교점으로서의 역할이 저하되고, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 표면 경도 및 강성이 저하되는 경향이 있다.
- [0096] 한편, 측쇄의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 상회하면, 주쇄에 대한 측쇄 개수의 저하에 의해, 프로필렌계 수지 조성물의 강성이나 표면 경도, 인성 등의 기계 물성이 저하되거나, 혹은 에틸렌· α -올레핀 공중합체 부위의 상대량이 저하되므로, 내충격성이 저하될 우려가 있다.
- [0097] 올레핀계 중합체 [R1]은, 에틸렌 중합체체인 매크로 단량체와 에틸렌 및 α -올레핀을 공중합함으로써 얻을 수 있다. 즉, 매크로 단량체의 중량 평균 분자량이, 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 중량 평균 분자량에 상당한다. 따라서, 측쇄의 중량 평균 분자량은, 올레핀계 수지 (β)의 GPC 측정에 의해 저분자량측의 용출 성분으로서 분리되는 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)의 분자량을 해석하거나, 또는 미리 합성된 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)의 GPC 측정을 행함으로써 산출할 수 있다.
- [0098] 측쇄의 중량 평균 분자량의 조정 방법으로서, 후술하는 비닐 말단 매크로 단량체 생성용 촉매로서 사용하는 전이 금속 화합물의 종류를 변경하는 방법이나, 중합 조건을 조정하는 방법을 들 수 있다.
- [0099] [요건 (v)]
- [0100] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄는, 주쇄 중합체 분자쇄 중의 탄소 원자 1000개당 0.3 내지 20의 평균 빈도로 존재하고, 바람직하게는 0.5 내지 15의 평균 빈도, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10의 평균 빈도로 존재한다.
- [0101] 측쇄가 상기 범위의 평균 빈도로 주쇄에 도입되어 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 표면 경도가 높고, 또한 강성을 유지하면서 고내충격성을 발현할 수 있다.
- [0102] 한편, 측쇄가 상기 범위를 하회하는 평균 빈도로 주쇄에 도입되어 있는 경우, 측쇄에 의한 물리화 가교점의 효과가 적어지므로, 해당 수지를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 강성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 측쇄가 상기 범위를 상회하는 평균 빈도로 주쇄가 도입되어 있는 경우, 에틸렌 중합체 부위를 포함하는 결정 성분의 상대량이 커지기 때문에, 해당 수지를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 내충격성이 저하되는 경우가 있다.
- [0103] 상기 측쇄의 평균 빈도를 산출하는 방법은, 예를 들어 [a] 후술하는 동위체 탄소 핵자기 공명 스펙트럼(^{13}C -NMR)을 사용하는 방법, 혹은 [b] 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의한 방법을 사용할 수 있다.
- [0104] 이하, [a], [b]에 대하여 설명한다.
- [0105] [a] 올레핀계 중합체 [R1]은, 주쇄가 에틸렌 및 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하고, 동위체 탄소 핵자기 공명 스펙트럼(^{13}C -NMR)에 의한 측정에 있어서, 37.8 내지 38.1ppm의 범위에 상기 α -올레핀으로부터 유래하는 메틴 탄소와는 별도로, 측쇄와 주쇄의 접합 부분의 메틴 탄소에 귀속할 수 있는 시그널이 관측되는 것이 바람직하다.
- [0106] 해당 시그널이 관측되는 경우, 다음 식으로 측쇄 평균 빈도를 구할 수 있다.
- [0107] [측쇄 평균 빈도]= $1000 \times [I_{\text{PE-methine}}] / \{ [I_{\text{all-C}}] \times (100 - [R2'] - [M]) / 100 \}$;
- [0108] [$I_{\text{PE-methine}}$]: 측쇄와 주쇄의 접합 부분의 메틴 탄소의 적분값
- [0109] [$I_{\text{all-C}}$]: 전체 탄소 적분값

- [0110] [R2']: [R1] 제조시에 부생되는 중합체 이외의 [R2]의 올레핀계 수지 (β)에서 차지하는 중량비(wt%)
- [0111] [M]: [R1] 제조시에 첨가 혹은 생성되는 매크로 단량체의 올레핀계 수지 (β)에서 차지하는 중량량비(wt%)
- [0112] [b] 전술한 바와 같이, 올레핀계 수지 (β)를 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 분석한 경우에 얻어지는 저분자량측의 피크는, 공중합 반응시에 공중합하지 않고 잔존한 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)로부터 유래한다. 따라서, 그 면적비로부터 올레핀계 수지 (β) 중에 포함되는 잔존한 매크로 단량체의 중량비를 구할 수 있다. [R1] 제조시에 첨가 혹은 생성되는 매크로 단량체의 중량 조성이 명확한 경우, 그 중량 조성과 잔존한 매크로 단량체의 중량비의 차로부터 측쇄 평균 빈도를 구할 수 있다. 구체적으로는 다음 식으로 구할 수 있다.
- [0113] [측쇄 평균 빈도] $=([M]-[M'])/(100-[M']) \times (1/[M_{n-M}]) \times 14 / \{1 - ([M]-[M'])/(100-[M'])\} \times (1/1000)$;
- [0114] [M]: [R1] 제조시에 첨가 혹은 생성되는 매크로 단량체의 [R1] 제조시에 얻어지는 수지 전량 [R']에서 차지하는 중량비(wt%)
- [0115] [M']: GPC로부터 구해지는 잔존한 매크로 단량체의 [R1] 제조시에 얻어지는 수지 전량 [R']에서 차지하는 중량량비(wt%)
- [0116] $[M_{n-M}]$: 매크로 단량체의 수 평균 분자량
- [0117] 또한, 상기 방법 [a], [b]에 의해 구해지는 평균 빈도는, 부생되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 존재하는 경우, 해당 중합체를 측쇄 개수 0개로서 카운트했을 때의 값이다.
- [0118] 측쇄의 개수는 중합체 중의 매크로 단량체의 몰 농도를 제어함으로써 조정 가능하다. 예를 들어, 일정한 중합 조건하에서, 측쇄 분자량을 일정하게 한 경우, 매크로 단량체의 투입 질량 혹은 생성 질량을 많게 하면, 매크로 단량체의 몰 농도가 높아지고, 생성되는 그래프트 중합체의 측쇄 개수가 많아진다. 또한, 매크로 단량체의 투입 질량 혹은 생성 질량을 일정하게 한 경우, 측쇄 분자량을 작게 하거나 함으로써, 매크로 단량체의 몰 농도가 높아지고, 생성되는 그래프트 중합체의 측쇄 개수를 많게 할 수 있다.
- [0119] 또한, 후술하는 전이 금속 화합물 (A)의 종류를 선택함으로써, 측쇄의 개수를 조절할 수 있고, 예를 들어 고온에서 고공중합성을 나타내고, 고분량의 중합체를 생성하는 전이 금속 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 선택함으로써, 측쇄 개수를 많게 할 수 있다.
- [0120] 올레핀계 수지 (β)에 포함되는 올레핀계 중합체 [R1]은, 상술한 (i) 내지 (v)의 요건을 충족함으로써, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물이 강성, 경도, 내충격성의 모든 요건을 고도의 수준으로 충족한다고 하는 특징을 보다 현저하게 발현시킬 수 있다. 올레핀계 중합체 [R1]은, 보다 바람직하게는 하기 (vi)의 요건을 더 충족한다.
- [0121] [요건 (vi)]
- [0122] 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄의 메틸 분지수는, 측쇄에 포함되는 탄소 1000개당 0.1 미만이다.
- [0123] 측쇄의 메틸 분지수가 상기 범위에 있음으로써, 측쇄의 에틸렌 중합체 부위의 결정성이 보다 높아지고, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 표면 경도나 강성이 높아진다.
- [0124] 또한, 메틸 분지수는 상술한 「요건 (iii)」에 있어서 기재한 방법에 의해 GPC에서의 저분자량측의 용출 성분으로서 분리된 측쇄에 상당하는 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체), 또는 미리 합성된, 측쇄에 상당하는 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)에 대하여, 동위체 탄소 핵자기 공명 분석($^{13}\text{C-NMR}$)을 사용한 공지된 방법, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-233207호 공보에 공개되어 있는 방법에 의해 측정할 수 있다. 상기 요건을 충족하는 측쇄 에틸렌계 중합체 부위는, 후술하는 비닐 말단 매크로 단량체 생성용 촉매에 사용하는 전이 금속 화합물의 종류를 특정한 것으로 함으로써 얻을 수 있다.
- [0125] [요건 (II)]
- [0126] 올레핀계 수지 (β)는, 시차 주사 열량 분석(DSC)의 승온 측정시에 흡열 피크 즉 용해 피크를 나타내고, 그 용해 온도 T_m 이 60 내지 130 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 내지 125 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 90 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 존재한다.
- [0127] 또한, 상기 용해 피크 면적으로부터 산출되는 용해 열량 ΔH 는 5 내지 100J/g, 바람직하게는 5 내지 80J/g, 보

다 바람직하게는 5 내지 70J/g, 보다 더 바람직하게는 8 내지 60J/g의 범위에 있다.

- [0128] T_m 및 ΔH는, DSC에 의해 한번 승온 공정을 거쳐 시료가 용해된 후, 30℃까지의 냉각 공정에 의해 결정화시켜, 2번째 승온 공정(승온 속도 10℃/분)에서 나타나는 흡열 피크를 해석한 것이다.
- [0129] 상기 범위에 관측되는 용해 온도 T_m 및 용해 열량 ΔH는 주로 올레핀계 수지 (β)를 구성하는 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄 에틸렌 중합체로부터 유래하고, 용해 온도 T_m 및 용해 열량 ΔH가 상기 범위에 있음으로써, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물의 강성, 내열성, 인성의 밸런스가 양호해진다. 한편, 용해 온도 T_m 또는 용해 열량 ΔH가 당해 범위를 하회하는 경우, 프로필렌계 수지 조성물의 강성, 내열성, 인성이 저하된다. 또한, 용해 열량 ΔH가 당해 범위를 상회하는 경우, 프로필렌계 수지 조성물의 내충격성이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0130] 상기 범위의 용해 온도 T_m으로 조정하는 방법으로서, 후술하는 비닐 말단 매크로 단량체 생성용 촉매에 사용하는 전이 금속 화합물의 종류를 적절하게 선택하는 방법을 들 수 있다.
- [0131] 또한, 상기 범위의 용해 열량 ΔH로 조정하는 방법으로서, 후술하는 제조 공정에 있어서 비닐 말단 매크로 단량체의 존재비를 제어하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는 비닐 말단 매크로 단량체 피드의 피드량을 제어하거나, 혹은 후술하는 전이 금속 화합물 (A) 및 전이 금속 화합물 (B)의 피드비를 제어하는 방법이다.
- [0132] [요건 (III)]
- [0133] 올레핀계 수지 (β)는, 크로스 분별 크로마토그래프(CFC)에 의해 측정된 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용성분의 비율(E값)이 45wt% 이하이고, 바람직하게는 35% 이하이고, 더욱 바람직하게는 30% 이하이다.
- [0134] 통상, 시판 중인 에틸렌·α-올레핀 공중합체, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체는, 프로필렌, 1-부텐 또는 1-옥텐 등의 α-올레핀의 조성이 10 내지 50mol% 정도로 되도록 조정된 중합체이며, 비결정성 혹은 저결정성을 나타내고, 실온 이하의 온도에서도 특정한 유기 용제에 대하여 양호하게 용해된다. 예를 들어, 시판 중인 에틸렌/부텐 공중합체 수지, 예를 들어 타프머 A-5055S는, 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠에 대하여 대부분이 가용이며, E값은 통상 93% 이상의 값이다.
- [0135] 한편, 본 발명에 따른 올레핀계 수지 (β)를 구성하는 올레핀계 중합체 [R1]은, 주쇄가 상술한 바와 같은 에틸렌·α-올레핀 공중합체이면서, 측쇄가 결정성 에틸렌 중합체이기 때문에, 실온 이하의 오르토디클로로벤젠에 대하여 난용으로 된다. 그로 인해 올레핀계 수지 (β)는 E값이 작다고 하는 특징을 갖는다.
- [0136] 올레핀계 수지 (β)가 작은 E값을 갖는 것은, 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄 구조와 측쇄 구조가 화학적으로 결합하고 있는 것의 간접적인 증거이며, 또한 올레핀계 수지 (β)에 올레핀계 중합체 [R1]이 상당량 포함되어 있음을 나타낸다.
- [0137] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물에 있어서, 올레핀계 수지 (β)는, 일반적으로 개질제로서 사용되고 있는 시판 중인 에틸렌·α-올레핀 공중합체 수지와 마찬가지로, 폴리프로필렌 수지 중에 분산되어, 내충격성의 향상을 부여하는 역할을 담당한다. 여기서 시판 중인 에틸렌·α-올레핀 공중합체 수지를 사용한 경우, 첨가량에 따라 내충격성이 향상되는 반면, 폴리프로필렌 본래의 강성이나 기계 강도가 저하된다. 한편, 본 발명에 따른 올레핀계 수지 (β)를 사용한 경우, 에틸렌·α-올레핀 공중합이 형성하는 도메인 중에서 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄인 폴리에틸렌 부위가 물리 가교점을 형성하고, 해당 도메인 자신에 높은 강성, 경도, 기계 강도가 생겨나, 그 결과로서, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 표면 경도가 우수하고, 강성과 내충격성의 밸런스가 현저하게 향상되었다고 추찰된다. 따라서, 올레핀계 수지 (β)에 올레핀계 중합체 [R1]이 상당량 포함되어 있는 것은, 본 발명의 폴리프로필렌 조성물의 양호한 물성 밸런스를 발현하는 측면에서 중요한 요소로 된다.
- [0138] 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물의 내충격성과 강성의 밸런스를 양호하게 유지하기 위해서는, 올레핀계 수지 (β)의 ΔH와 E값이 이하의 a), b), c)의 어느 하나의 관계를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0139] a) ΔH가 5J/g 이상, 15J/g 미만인 경우, E가 45wt% 이하이고, 바람직하게는 40wt% 이하, 더욱 바람직하게는 10 내지 35wt%의 범위이다.
- [0140] b) ΔH가 15J/g 이상, 30J/g 미만인 경우, E가 40wt% 이하이고, 바람직하게는 35wt% 이하, 더욱 바람직하게는 5 내지 30wt%의 범위이다.
- [0141] c) ΔH가 30J/g 이상인 경우, E가 30wt% 이하이고, 바람직하게는 25wt% 이하이다.
- [0142] 상기에 나타난 관계가 충족되는 것은, 본 발명에 따른 올레핀계 수지 (β)에 포함되는 올레핀계 중합체 [R1]의

양이, 강성과 내충격성의 밸런스가 더 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 얻는 측면에서, 충분히 많음을 나타낸다.

- [0143] 상기의 관계가 충족되지 않는 경우, 즉 E값이 커지면, 그래프트형 중합체의 함량이 충분하지 않고, 에틸렌· α -올레핀 공중합체와 에틸렌계 중합체의 중합체 블렌드와 같은 성질로 되어, 상기에서 설명한 양호한 물성 밸런스를 발현하기 어려워진다.
- [0144] 예를 들어, ΔH 가 5J/g 이상, 15J/g 미만인 경우와 같이, 에틸렌 중합체 성분량이 적은 경우이고, E값이 45wt%를 상회하면, 기존의 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 사용한 경우의 성능에 가까워져, 내충격성은 향상되지만 강성이 우수하지 않은 프로필렌계 수지 조성물로 될 가능성이 있다. 또한, ΔH 가 30J/g 이상인 경우와 같이, 에틸렌 중합체 성분량이 비교적 많은 경우이고, E값이 30wt%를 상회하면, 주쇄에 묶이지 않은 에틸렌 중합체 단독의 성분이 많아져, 내충격성에 대한 개질 효과가 떨어질 뿐만 아니라, 강성의 현저한 저하도 초래할 우려가 있다.
- [0145] 이미 설명한 바와 같이, 올레핀계 수지 (β)는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 결정성의 에틸렌 중합체 부위가 화학적으로 결합하고 있는 성분을 상당량 포함하고 있고, 그로 인해 상술한 요건 (II)와 요건 (III)을 동시에 충족할 수 있다. 이러한 수지를 얻기 위해서는, 에틸렌과 α -올레핀 및 말단 비닐에틸렌 중합체를 공중합시키는 공정에서 사용하는 촉매의 선택이 중요하며, 후술하는 전이 금속 화합물 (A)를 사용함으로써 달성할 수 있다.
- [0146] [요건 (IV)]
- [0147] 올레핀계 수지 (β)는, 시사 열량 분석(DSC)에 의해 측정된 유리 전이 온도 Tg가 -80℃ 내지 -30℃의 범위이고, 바람직하게는 -80℃ 내지 -40℃, 보다 바람직하게는 -80℃ 내지 -50℃에 있다.
- [0148] 이 유리 전이 온도 Tg는, 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄의 에틸렌· α -올레핀 공중합체로부터 유래한다. 유리 전이 온도 Tg가 -80℃ 내지 -30℃의 범위에 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 내충격성을 양호하게 발현한다.
- [0149] 상기 범위의 유리 전이 온도 Tg는, 공단량체인 α -올레핀의 종류나 조성을 제어함으로써 얻을 수 있다.
- [0150] [요건 (V)]
- [0151] 올레핀계 수지 (β)는, 135℃의 테칼린 중에서 측정된 극한 점도 [η]가 0.1 내지 12dl/g의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 10dl/g, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5dl/g이다. 상기 범위에 있음으로써 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 내충격성 외에 양호한 강성이나 기계 강도를 나타내고, 또한 양호한 성형 가공성도 양립된다.
- [0152] 올레핀계 수지 (β)는, 상기 요건 (I) 내지 (V) 외에, 하기 (VI)의 요건을 충족하고 있는 것이 바람직하다.
- [0153] [요건 (VI)]
- [0154] 올레핀계 수지 (β)의 ASTM D1238E에 준거하여 얻어진 190℃, 2.16kg 하중에서의 멜트 플로우레이트(MFR)를 Mg/10min이라고 하고, 135℃의 테칼린 중에서 측정된 극한 점도 [η]를 Hg/dl이라고 했을 때, 하기 관계식 (Eq-1)로 표시되는 값 A가 30 내지 280의 범위, 바람직하게는 60 내지 250의 범위, 보다 바람직하게는 70 내지 200의 범위에 있다.
- [0155] $A=M/\exp(-3.3H)$ (Eq-1)
- [0156] 올레핀계 수지 (β)가 이러한 범위의 A값을 갖는다고 하는 것은, 매크로 단량체 도입률이 높음을 나타내며, 요건 (VI)을 충족하는 올레핀계 수지 (β)는, 프로필렌계 수지의 개질용으로 응용한 경우라도, 잔존하는 매크로 단량체나 비그래프트형 중합체가 원인으로 되는 강성 등의 물성 저하를 일으키는 일이 없으므로 바람직하다.
- [0157] 올레핀계 수지 (β)는, 상기 요건 (I) 내지 (V) 외에, 하기 (VII)의 요건을 충족하고 있는 것이 바람직하다.
- [0158] [요건 (VII)]
- [0159] 올레핀계 수지 (β)는, 200℃에서의 펄스 핵자기 공명 측정(펄스 NMR)에 있어서, Carr Purcell Meiboom Gill(CPMG)법으로 얻어진 자유 유도 감쇠 곡선을, 로렌츠 함수로 4성분 근사한 경우의 가장 운동성이 높은 성분의 스핀 스핀 완화 시간(T2)이 150 내지 500ms의 범위에 있고, 해당 성분의 존재비가 15 내지 50%의 범위에 있

다.

- [0160] 펄스 NMR은, 중합체 분자쇄의 운동성이나 다른 성분간의 상호 작용 상태를 평가하는 방법으로서 일반적으로 행해지고 있는 분석이며, 수지를 구성하는 전체 성분의 ^1H 회전 완화 시간을 측정함으로써 평가한다. 중합체쇄의 운동성이 낮을수록 완화 시간은 짧아지므로, 시그널 강도의 감쇠는 빨라져, 초기 시그널 강도를 100%라고 했을 때의 상대 시그널 강도는 짧은 시간 내에 저하된다. 또한, 중합체쇄의 운동성이 높을수록 완화 시간은 길어지므로, 시그널 강도의 감쇠는 느려져, 초기 시그널 강도를 100%라고 했을 때의 상대 시그널 강도는 장시간에 걸쳐 완만하게 저하된다.
- [0161] CPMG법에 의해, 측정 온도 200℃, 관측 펄스폭 2.0 μsec, 반복 시간 4sec로 행하는 펄스 NMR 측정에 있어서, 구해지는 ^1H 핵의 자유 유도 감쇠 곡선(FID)을 로렌츠 함수로 4성분 근사한 경우, 가장 T2가 긴 성분이 가장 중합체의 운동성이 높은 성분으로부터 유래한다고 생각할 수 있고, 특히 T2가 150 내지 500ms인 경우에는, 중합체쇄의 자유 말단의 운동성에 유래한다고 할 수 있다.
- [0162] 본 발명의 올레핀계 수지 (β)는, 비결정 또는 저결정 성분인 에틸렌·α-올레핀 공중합체 주쇄와, 결정성인 에틸렌 중합체 측쇄의 그래프트 중합체를 포함하는 올레핀계 중합체 [R1]을 포함하기 때문에, 비그래프트형의 중합체와 비교하여, 많은 말단 구조를 갖고 있다.
- [0163] 그로 인해 올레핀계 수지 (β)는, 200℃에서의 펄스 핵자기 공명 측정(펄스 NMR)에 있어서, Carr Purcell Meiboom Gill(CPMG)법으로 얻어진 자유 유도 감쇠 곡선을, 로렌츠 함수로 4성분 근사한 경우의 가장 운동성이 높은 성분의 존재비가 바람직하게는 15 내지 50%의 범위이고, 보다 바람직하게는 15 내지 40%의 범위에 있다.
- [0164] 이와 같이 에틸렌 중합체 측쇄의 자유 말단의 함유량에 대응하는 해당 성분 존재비가 상기 범위에 있음으로써, 전술한 에틸렌 중합체 측쇄에 의한 물리 가교점이 용이하게 형성되고, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은, 강성을 유지한 채 내충격성을 현저하게 양호하게 발현하고, 또한 표면 경도도 매우 우수하다.
- [0165] [올레핀계 수지 (β)의 그 밖의 물성]
- [0166] · 탄성률
- [0167] 올레핀계 수지 (β)는, 탄성률이 2 내지 120MPa의 범위에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 100MPa, 더욱 바람직하게는 5 내지 90MPa이다. 탄성률이 상기 범위에 있음으로써 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 강성과 내충격성의 밸런스가 보다 우수하다.
- [0168] 올레핀계 수지 (β)는, 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄 구조가 에틸렌·α-올레핀 공중합체로 구성되므로 유연성이 풍부하다. 즉, 올레핀계 수지 (β)를 포함한 프로필렌계 수지 조성물은, 내충격성을 양호하게 발현한다.
- [0169] 또한, 상기 탄성률은 ASTM D638에 준거한 인장 탄성률인 것이 바람직하다.
- [0170] · 상 분리 구조
- [0171] 올레핀계 수지 (β)는, 투과형 전자 현미경으로 관측되는 결정성 성분을 나타내는 상이 마이크로미터 오더의 비연속상인 것이 바람직하다. 또한, 전술한 상 구조를 갖고 있는지 여부의 관찰은, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시한다.
- [0172] 우선, 프로필렌계 수지 조성물을, 170℃로 설정한 유압식 열 프레스 성형기를 사용하여, 5분간 여열 후, 10MPa 가압하, 1분간 성형한 후, 20℃에서 10MPa의 가압하에서 3분간 냉각함으로써 소정 두께의 시트를 제작함으로써 시험편을 얻는다.
- [0173] 상기 프레스 시트인 시험편을 한 변이 0.5mm인 사각형의 소편으로 하고, 루테튬산(RuO₄)에 의해 염색한다. 또한, 다이아몬드 나이프를 구비한 울트라 마이크로톰으로, 얻어진 소편을 약 100nm의 막 두께의 초박 절편으로 한다. 이 초박 절편에 카본을 증착시켜 투과형 전자 현미경(가속 전압 100kV)으로 관찰한다.
- [0174] 이 관찰 방법에 따르면, 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄 에틸렌 중합체 성분은, 해당 성분이 형성하는 라멜라 구조의 결정간 비결정 부위가 선택적으로 오스늄산으로 염색되므로, 보다 높은 콘트라스트로서 관찰된다.
- [0175] 올레핀계 수지 (β)는, 이와 같이 하여 관찰되는 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄 에틸렌 중합체를 포함하는 결정성 성분을 나타내는 상이 마이크로미터 오더의 비연속상인 것이 바람직하다.
- [0176] 전술한 바와 같이 올레핀계 수지 (β)는, 비결정성 또는 저결정성의 주쇄와 결정성 측쇄가 공유 결합으로 연결

된 올레핀계 중합체 [R1]을 주성분으로 하므로, 비결정 성분과 결정 성분의 상용 효과가 크고, 이로 인해 상기와 같은 마이크로 상 분리 구조가 형성된다고 생각된다.

[0177] 올레핀계 수지 (β)에 있어서 관측되는 상기 비연속상은 측쇄 에틸렌 중합체를 포함하는 물리 가교점이며, 올레핀계 수지 (β)를 사용한 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물 내에 형성되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체 도메인에 있어서도 해당 물리 가교점이 형성되어 있는 것이라고 생각된다. 그로 인해, 전술한 바와 같이 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 강성과 내충격성의 밸런스가 우수하다고 생각된다.

[0178] 한편, 에틸렌· α -올레핀 공중합체와 에틸렌 중합체의 중합체 블렌드를 사용한 경우, 상기와 같은 마이크로 상 분리 구조는 형성되지 않고, 조대한 결정상이 관측된다. 그로 인해, 해당 중합체 블렌드를 사용한 프로필렌계 수지 조성물에 있어서는, 올레핀 공중합체 도메인에 있어서 물리 가교점은 형성되지 않고, 양호한 물성 밸런스를 나타내는 프로필렌계 수지 조성물은 얻을 수 없다.

[0179] 전술한 바와 같이, 올레핀계 수지 (β)를 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 분석한 경우에 얻어지는 저분자량측의 피크는, 공중합 반응시에 공중합하지 않고 잔존한 에틸렌계 중합체 부위(매크로 단량체)로부터 유래하고, 전체 피크 면적에 대한 그 저분자량측의 피크의 면적비로부터 올레핀계 수지 (β) 중에 포함되는 잔존한 매크로 단량체의 중량비를 구할 수 있다. 이와 같이 하여 산출한 잔존한 매크로 단량체의 중량비는 0 내지 30wt%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 내지 25wt%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20wt%, 보다 더 바람직하게는 2 내지 15wt%이다. 잔존한 매크로 단량체의 중량비가 상기 범위에 있는 것은, 주쇄에 묶이지 않은 에틸렌 중합체 단독의 성분이 충분히 적음을 의미하며, 그에 의해 올레핀계 수지 (β)는 효과적으로 개질 성능을 발휘할 수 있다. 한편, 잔존한 매크로 단량체의 중량비가 30wt%를 상회하면, 내충격성에 대한 개질 효과가 떨어질 뿐만 아니라, 강성의 현저한 저하도 초래할 우려가 있다.

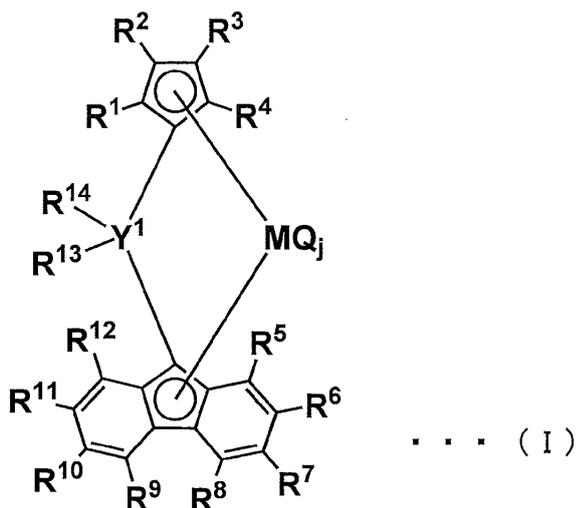
[0180] <올레핀계 수지 (β)의 제조 방법>

[0181] 본 발명의 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법으로서, 하기 (A) 내지 (C)를 조합하여 사용되는 올레핀 중합용 촉매의 존재하, 특정한 올레핀을 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0182] 이하, (A) 내지 (C)의 각 성분에 대하여 설명한 후, 구체적인 제조 방법, 제조 조건 등에 대하여 설명한다.

[0183] [가교 메탈로센 화합물 (A)]

[0184] 본 발명에서 사용되는 가교 메탈로센 화합물 (A)는, 하기 화학식 (I)로 표시되고, 후술하는 화합물 (C)의 존재 하에서 올레핀 중합용 촉매로서 기능한다.



[0185]

[0186] (식 (I) 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^8, R^9$ 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 또는 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, R^1 내지 R^4 중 인접하는 2개의 기끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨.

[0187] R^6 및 R^{11} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동

일한 원자 또는 동일한 기이고, R^7 및 R^{10} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, R^6 및 R^7 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며; 단, R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소 원자인 경우는 없음.

- [0188] R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 아릴기를 나타냄.
- [0189] M은 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자를 나타냄.
- [0190] Y^1 은 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타냄.
- [0191] Q는 할로젠 원자, 탄화수소기, 할로젠화 탄화수소기, 탄소수 4 내지 10의 중성의 공액 혹은 비공액 디엔, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자를 나타내고, j는 1 내지 4의 정수를 나타내고, j가 2 이상의 정수인 경우에는 복수 있는 Q는 각각 동일해도 되고 상이해도 됨)
- [0192] 가교 메탈로센 화합물 (A)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 에틸렌과, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀과, 또한 후술하는 (B) 및 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매에 의해 합성되는 비닐 말단 매크로 단량체를 공중합하여, 올레핀계 중합체 [R1]의 주쇄를 이루는 부위를 생성하는 역할을 한다.
- [0193] 즉, 가교 메탈로센 화합물 (A)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 에틸렌과 α -올레핀과 비닐 말단 매크로 단량체를 공중합할 수 있고, 특히 α -올레핀 및 비닐 말단 매크로 단량체에 대하여 높은 공중합성을 나타내는 특징을 갖는다. 또한, 전이 금속 화합물 (A)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 에틸렌 중합체체인 매크로 단량체가 용해하는 비교적 고온 조건하에 있어서도 충분히 높은 올레핀 중합 활성을 나타내고, 실용상 충분히 높은 분자량의 중합체를 생성하는 특징을 갖는다.
- [0194] 가교 메탈로센 화합물 (A)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매가, 상기 특징을 갖고 있음으로써, 올레핀계 수지 (β)는, 올레핀계 중합체 [R1]을 많이 함유하고, 전술한 요건 (I) 내지 (V)를 충족할 수 있다. 이에 의해 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 표면 경도가 높고, 내충격성과 강성의 물성 밸런스가 우수한 것으로 된다.
- [0195] 이하, 본 발명에서 사용되는 가교 메탈로센 화합물 (A)의 화학 구조상의 특징에 대하여 설명한다.
- [0196] 가교 메탈로센 화합물 (A)는, 구조상, 다음 특징 [m1] 내지 [m3]을 구비한다.
- [0197] [m1] 2개의 배위자 중, 하나는 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기이고, 다른 하나는 치환기를 갖는 플루오레닐기(이하 「치환 플루오레닐기」라고도 함)이다.
- [0198] [m2] 2개의 배위자가, 아릴(aryl)기를 갖는 탄소 원자 또는 규소 원자를 포함하는 아릴기 함유 공유 결합 가교부(이하 「가교부」라고도 함)에 의해 결합되어 있다.
- [0199] [m3] 메탈로센 화합물을 구성하는 전이 금속(M)이 주기율표 제4족의 원자, 구체적으로는 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자이다.
- [0200] 이하, 가교 메탈로센 화합물 (A)가 갖는, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기, 치환 플루오레닐기, 가교부 및 그 밖의 특징에 대하여, 순차적으로 설명한다.
- [0201] (치환기를 갖고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기)
- [0202] 식 (I) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 또는 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기를 나타내며, 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기가 바람직하고, 인접하는 2개의 기끼리는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0203] 예를 들어, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 모두 수소 원자이거나, 또는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어느 하나 이상이 탄화수소기(이하 「탄화수소기 (f1)」로서 참조하는 경우가 있음), 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 규소 함유기(이하 「규소 함유기 (f2)」로서 참조하는 경우가 있음), 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 규소 함유기이다. 그 밖에, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 로서는, 할로젠화 탄화수소기, 산소 함유기, 질소 함유기 등의 헤테로 원자 함유기(규소 함유기 (f2)를 제외함)를 들 수도 있다.

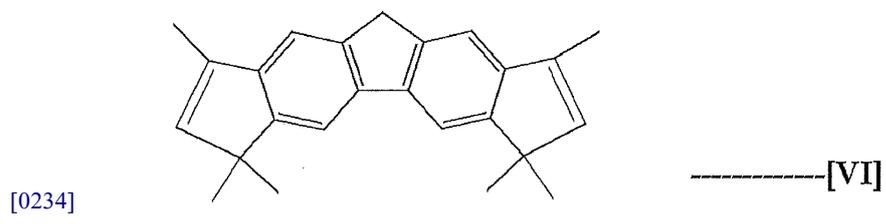
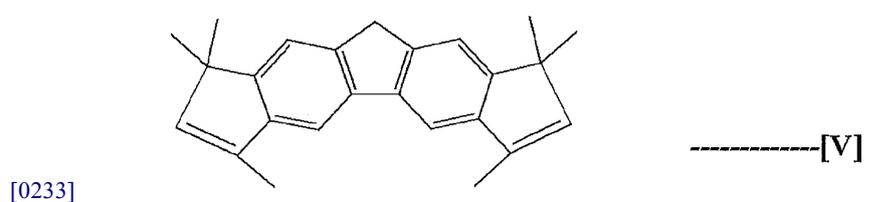
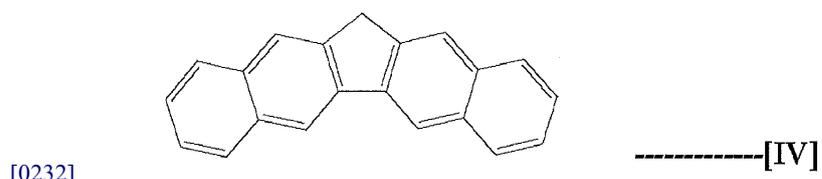
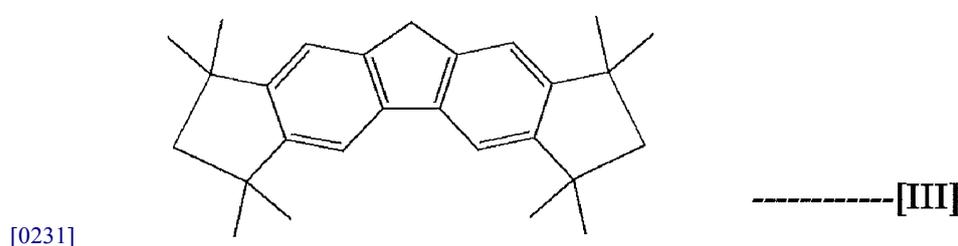
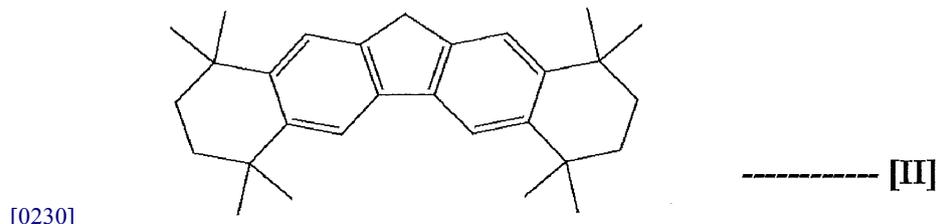
- [0204] 탄화수소기 (f1)로서는, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기이며, 예를 들어 직쇄상 또는 분지상의 탄화수소기, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등, 환상 포화 탄화수소기, 예를 들어 시클로알킬기 등, 환상 불포화 탄화수소기, 예를 들어 아릴기 등을 들 수 있다. 탄화수소기 (f1)은, 상기 예시된 기 중 서로 인접하는 탄소 원자에 결합한 임의의 2개의 수소 원자가 동시에 치환되어 지환 또는 방향환을 형성하고 있는 기도 포함한다.
- [0205] 탄화수소기 (f1)로서는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카닐기, 알릴(allyl)기 등의 직쇄상 탄화수소기; 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 아밀기, 3-메틸펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 1-메틸-1-프로필부틸기, 1,1-프로필부틸기, 1,1-디메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-이소프로필-2-메틸프로필기 등의 분지상 탄화수소기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 환상 포화 탄화수소기; 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 환상 불포화 탄화수소기 및 이들의 핵 알킬 치환체; 벤질기, 쿠밀기 등의, 포화 탄화수소기가 갖는 적어도 하나의 수소 원자가 아릴기로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0206] 규소 함유기 (f2)로서는, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 20의 규소 함유기이며, 예를 들어 시클로펜타디에닐기의 환 탄소에 규소 원자가 직접 공유 결합하고 있는 기를 들 수 있고, 구체적으로는 알킬실릴기, 예를 들어 트리메틸실릴기 등, 아릴실릴기, 예를 들어 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.
- [0207] 헤테로 원자 함유기(규소 함유기 (f2)를 제외함)로서는, 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기 N-메틸아미노기, 트리플루오로메틸기, 트리브로모메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로페닐기를 들 수 있다.
- [0208] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 수소 원자 이외의 치환기인 경우에는, 상기 치환기는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며; R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 인접하는 2개의 기끼리는 서로 결합하여 지환 또는 방향환을 형성하고 있어도 된다.
- [0209] (치환 플루오레닐기)
- [0210] 식 (I) 중, R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 또는 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기를 나타내고, 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기가 바람직하다. R^6 및 R^{11} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기가 바람직하고; R^7 및 R^{10} 은 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유기 및 규소 함유기 이외의 헤테로 원자 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이고, 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기가 바람직하고; R^6 및 R^7 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되며; 단, R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소 원자인 경우는 없다.
- [0211] 중합 활성의 시점에서는, R^6 및 R^{11} 이 모두 수소 원자가 아닌 것이 바람직하고; R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소 원자가 아닌 것이 더욱 바람직하고; R^6 및 R^{11} 이 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되는 동일한 기이고, 또한 R^7 과 R^{10} 이 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되는 동일한 기인 것이 특히 바람직하다. 또한, R^6 및 R^7 이 서로 결합하여 지환 또는 방향환을 형성하고, R^{10} 및 R^{11} 이 서로 결합하여 지환 또는 방향환을 형성하고 있는 것도 바람직하다.
- [0212] R^5 내지 R^{12} 에서의 탄화수소기의 예시 및 바람직한 기로서는, 상기 치환 시클로펜타디에닐기의 부분에서 정의한 탄화수소기 (f1)을 들 수 있다. R^5 내지 R^{12} 에서의 규소 함유기의 예시 및 바람직한 기로서는, 상기 치환 시클로펜타디에닐기의 부분에서 정의한 규소 함유기 (f2)를 들 수 있다. R^5 내지 R^{12} 에서의 헤테로 원자 함유기로서는, 상기 치환 시클로펜타디에닐기의 부분에서 예시한 기를 들 수 있다.
- [0213] R^6 및 R^7 과, R^{10} 및 R^{11} 이 서로 결합하여 지환 또는 방향환을 형성한 경우의 치환 플루오레닐기로서는, 후술하는 화학식 [II] 내지 [VI]으로 표시되는 화합물로부터 유래하는 기를 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0214] (가교부)

- [0215] 식 (I) 중, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 아틸기를 나타내고, Y^1 은 탄소 원자 또는 규소 원자를 나타낸다. 올레핀 중합체의 제조 방법에 있어서 중요한 점은, 가교부의 가교 원자 Y^1 에, 서로 동일해도 되고 상이해도 되는 아틸(aryl)기인 R^{13} 및 R^{14} 를 갖는 것이다. 제조상의 용이성으로부터, R^{13} 및 R^{14} 는 서로 동일한 것이 바람직하다.
- [0216] 아틸기로서는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 이들이 갖는 방향족 수소(sp²형 수소) 중 하나 이상을 치환기로 치환된 기를 들 수 있다. 치환기로서는, 상기 치환 시클로펜타디에닐기의 부분에서 정의한 탄화수소기 (f1) 및 규소 함유기 (f2)나, 할로젠 원자 및 할로젠화 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0217] 아틸기의 구체예로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 비페닐기 등의 탄소 원자수 6 내지 14, 바람직하게는 6 내지 10의 비치환 아틸기; 톨릴기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, t-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬기 치환 아틸기; 시클로헥실페닐기 등의 시클로알킬기 치환 아틸기; 클로로페닐기, 브로모페닐기, 디클로로페닐기, 디브로모페닐기 등의 할로젠화 아틸기; (트리플루오로메틸)페닐기, 비스(트리플루오로메틸)페닐기 등의 할로젠화 알킬기 치환 아틸기를 들 수 있다. 치환기의 위치는, 메타 위치 및/또는 파라 위치가 바람직하다. 이들 중에서도, 치환기가 메타 위치 및/또는 파라 위치에 위치하는 치환 페닐기가 더욱 바람직하다.
- [0218] (가교 메탈로센 화합물 (A)의 그 밖의 특징)
- [0219] 식 (I) 중, Q는 할로젠 원자, 탄화수소기, 할로젠화 탄화수소기, 탄소 원자수 4 내지 10의 중성의 공액 혹은 비공액 디엔, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자를 나타내고, j는 1 내지 4의 정수를 나타내고, j가 2 이상의 정수인 경우에는 복수 있는 Q는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0220] 할로젠의 구체예로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드이고, 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 내지 10의 지환족 탄화수소기를 들 수 있다. 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 2-메틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1,1-디에틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1,2,2-테트라메틸프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,1,3-트리메틸부틸기, 네오펜틸기를 들 수 있다. 지환족 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 1-메틸-1-시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0221] Q에서의 할로젠화 탄화수소기로서는, Q에서의 상기 탄화수소기가 갖는 적어도 하나의 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0222] 탄소 원자수 4 내지 10의 중성의 공액 또는 비공액 디엔의 구체예로서는, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디페닐-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -3-메틸-1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디벤질-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -2,4-헥사디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0223] 음이온 배위자의 구체예로서는, 메톡시, tert-부톡시, 페녹시 등의 알콕시기, 아세테이트, 벤조에이트 등의 카르복실레이트기, 메실레이트, 토실레이트 등의 술포네이트기 등을 들 수 있다.
- [0224] 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자의 구체예로서는, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀 등의 유기 인 화합물, 또는 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류를 들 수 있다.
- [0225] 식 (I) 중, M은 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 hafnium 원자를 나타내고, hafnium 원자가 매크로 단량체를 고효율로 공중합하고, 또한 고분자량으로 제어할 수 있는 점에서도 바람직하다.
- [0226] 특히, 높은 생산성을 확보하기 위해 고압 고온의 조건하에서 중합이 실시되는 공업 프로세스에 있어서는, 상기와 같은 특성으로부터 M이 hafnium 원자인 것이 바람직하다. 이것은, 고압 조건하에 있어서는 에틸렌 및 α -올레핀의 존재비가 매크로 단량체에 대하여 높아지고, 고온 조건하에서는 일반적으로 분자량의 저하가 일어나므로, 상기와 같이 매크로 단량체를 효율적으로 공중합하고, 중합체를 높은 분자량으로 제어할 수 있는 성능을 갖춘 촉매를 사용하는 것이 중요하게 되기 때문이다.
- [0227] 이러한 M이 hafnium 원자인 것에 의한 특성은, (1) 지르코늄 원자나 티타늄 원자와 비교하여, hafnium 원자의 루이스 산성도가 작고, 반응성이 낮은 것, 및 (2) 지르코늄 원자나 티타늄 원자와 비교하여, hafnium 원자-탄소 원자간의 결합 에너지가 큰 것이, 분자량 결정 인자 중 하나인 생성 중합체쇄와 결합하고 있는 중합 활성종의 β -

수소 이탈 반응을 포함시킨 연쇄 이동 반응을 억제하고 있는 것에 기인하고 있다고 생각된다.

[0228] (바람직한 가교 메탈로센 화합물 (A)의 예시)

[0229] 이하 식 [II] 내지 [VI]에 가교 메탈로센 화합물 (A)의 구체예를 나타낸다. 또한, 예시 화합물 중, 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐이란 식 [II]로 표시되는 구조의 화합물로부터 유래하는 기를 가리키고, 옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐이란 식 [III]으로 표시되는 구조의 화합물로부터 유래하는 기를 가리키고, 디벤조플루오레닐이란 식 [IV]로 표시되는 구조의 화합물로부터 유래하는 기를 가리키고, 1,1',3,6,8,8'-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐이란 식 [V]로 표시되는 구조의 화합물로부터 유래하는 기를 가리키고, 1,3,3',6,6',8-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐이란 식 [VI]으로 표시되는 구조의 화합물로부터 유래하는 기를 가리킨다.



[0235] 가교 메탈로센 화합물 (A)로서는, 예를 들어

[0236] 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(1,1',3,6,8,8'-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(1,3,3',6,6',8-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐메틸렌

(p-이소프로필페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디(p-이소프로필페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디(p-이소프로필페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

[0250] 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(1,1',3,6,8,8'-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(1,3,3',6,6',8-헥사메틸-2,7-디히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드를 들 수 있다.

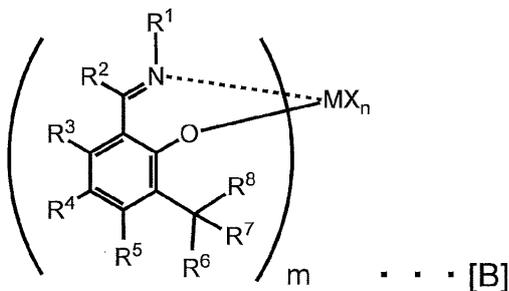
[0251] 가교 메탈로센 화합물 (A)로서는, 상기 예시된 화합물 「지르코늄」을 「하프늄」 또는 「티타늄」으로 바꾼 화합물, 「디클로라이드」를 「디플루오라이드」, 「디브로마이드」, 「디요오다이드」, 「디메틸」, 「메틸에틸」 또는 「디벤질」 등으로 바꾼 화합물, 「시클로펜타디에닐」을 「3-tert-부틸-5-메틸-시클로펜타디에닐」, 「3,5-디메틸-시클로펜타디에닐」, 「3-tert-부틸-시클로펜타디에닐」 또는 「3-메틸-시클로펜타디에닐」 등으로 바꾼 화합물을 들 수도 있다.

[0252] 이상의 메탈로센 화합물은 공지된 방법에 의해 제조 가능하며, 특히 제조 방법이 한정되는 것은 아니다. 공지된 방법으로서, 예를 들어 본 출원인에 의한 국제 공개 제01/27124호 팜플렛, 국제 공개 제04/029062호 팜플렛에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0253] 이상과 같은 가교 메탈로센 화합물 (A)는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0254] [전이 금속 화합물 (B)]

[0255] 본 발명에서 사용되는 전이 금속 화합물 (B)는 하기 화학식 [B]로 표시되는 구조를 갖는 특정한 화합물이며, 후술하는 화합물 (C)의 존재하에서 올레핀 중합용 촉매로서 기능한다.



[0256] (화학식 [B] 중, M은 주기율표 제4 또는 5족의 전이 금속 원자를 나타냄.

[0258] m은 1 내지 4의 정수를 나타냄.

[0259] R¹은, 화학식 C_nH_{2n+1}(n'는 1 내지 8의 정수임)로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타냄.

[0260] R² 내지 R⁵는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, 이들 중 2개 이상이 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 됨.

[0261] R⁶ 내지 R⁸은 탄화수소기이며, 그 중 적어도 하나는 방향족 탄화수소기이고, 또한 m이 2 이상인 경우에는, 식 [B]의 구조 단위 상호간에 있어서 R² 내지 R⁸로 표시되는 기 중 2개의 기가 연결되어 있어도 됨.

[0262] n은 M의 가수를 충족하는 수이고, X는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함

유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로젠 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, n 이 2 이상의 정수인 경우에는, 복수의 X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 또한 X 로 표시되는 복수의 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 됨)

- [0263] 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 에틸렌 중합체인 비닐 말단 매크로 단량체를 생성하고, 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄를 이루는 부위를 생성하는 역할을 한다.
- [0264] 즉, 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 주로 에틸렌을 중합하고, 고선택물로 편말단 비닐기로 되는 에틸렌 중합체를 생성하는 특징을 갖는다. 또한, 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 비교적 저분자량의 에틸렌 중합체(중량 평균 분자량으로 200 내지 10000의 범위)를 생성하는 특징을 갖고 있다. 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매가, 상기 특징을 갖고 있음으로써, 올레핀계 중합체 [R1]에는 측쇄가 효율적으로 도입되며, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 표면 경도가 높고, 내충격성과 강성의 물성 밸런스가 우수한 것으로 된다.
- [0265] 또한, 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 에틸렌이 α -올레핀이나 비닐 말단 매크로 단량체와 공존하는 조건하에 있어서도 에틸렌을 고선택적으로 중합하는 특징을 갖고 있으며, 해당 특징에 의해 올레핀계 중합체 [R1]의 측쇄는 에틸렌 중합체로서의 기계적 특성, 열적 특성을 양호하게 유지하고, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 표면 경도가 높고, 내충격성과 강성의 물성 밸런스가 우수한 것으로 된다. 또한, 상기 특징은 후술하는 제조 방법 중 중합 방법 [b]를 채용하는 측면에서도 바람직한 특징이다.
- [0266] 또한, 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 중합체쇄 내부에 올레핀 구조, 소위 내부 올레핀을 실질적으로 생성하지 않는 성능을 갖는 것이 내광성이나 내착색성 등의 관점에서 바람직하다.
- [0267] 이하, 본 발명에서 사용되는 전이 금속 화합물 (B)의 화학 구조상의 특징에 대하여 설명한다.
- [0268] 화학식 [B] 중, $N \cdots M$ 은 일반적으로는 배위되어 있는 것을 나타내지만, 본 발명에 있어서는 배위되어 있어도 되고, 배위되어 있지 않아도 된다.
- [0269] 화학식 [B]에 있어서, M 은 주기율표 제4 또는 5족의 전이 금속 원자를 나타내며, 구체적으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 등이고, 바람직하게는 주기율표 제4족의 금속 원자이며, 구체적으로는 티타늄, 지르코늄, 하프늄이고, 보다 바람직하게는 지르코늄이다.
- [0270] m 은 1 내지 4의 정수를 나타내며, 바람직하게는 1 내지 2이고, 특히 바람직하게는 2이다.
- [0271] R^1 은, 화학식 C_nH_{2n+1} (n '는 1 내지 8의 정수임)로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n -프로필기, n -부틸기, iso-프로필기, iso-부틸기, tert-부틸기, 네오펜틸기, n -헥실기 등의 비환식 탄화수소기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 환식 탄화수소기를 들 수 있다. 바람직하게는 직쇄 탄화수소기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n -프로필기, n -부틸기이다. 이들 중에서는 메틸기, 에틸기, n -프로필기가 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기이다. 상기 탄화수소기를 선택함으로써, 비교적 저분자량, 예를 들어 중량 평균 분자량으로 200 내지 10000의 범위의 에틸렌 중합체를 생성할 수 있고, 전술한 바와 같이, 물성 밸런스가 우수한 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물을 얻는 것이 용이해진다.
- [0272] R^2 내지 R^5 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄화수소기, 헤테로환식 화합물 잔기, 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 황 함유기, 인 함유기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타내고, 이들 중 2개 이상이 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0273] m 이 2 이상인 경우에는, 식 [B]의 구조 단위 상호간에 있어서 R^2 내지 R^8 로 표시되는 기 중 2개의 기가 연결되어 있어도 된다.
- [0274] 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.
- [0275] 탄화수소기로서, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 네오펜틸기, n -헥실기 등의 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기; 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기 등의 탄소 원자수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기; 에티닐기, 프로파르길기 등 탄소 원자수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알키닐기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수

3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 환상 포화 탄화수소기; 시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 플루오레닐기 등의 탄소 원자수 5 내지 30의 환상 불포화 탄화수소기; 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 탄소 원자수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기; 톨릴기, 이소프로필페닐기, t-부틸페닐기, 디메틸페닐기, 디-t-부틸페닐기 등의 알킬 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

[0276] 상기 탄화수소기는, 수소 원자가 할로젠으로 치환되어 있어도 되며, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로페닐기, 클로로페닐기 등의 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 할로젠화 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기는, 다른 탄화수소기로 치환되어 있어도 되며, 예를 들어 벤질기, 쿠밀기 등의 아릴기 치환 알킬기 등을 들 수 있다.

[0277] 또한, 상기 탄화수소기는, 헤테로환식 화합물 잔기; 알코시키키기, 아릴옥시키키기, 에스테르기, 에테르기, 아실기, 카르복실기, 카르보나토기, 히드록시키키기, 피옥시키키기, 카르복실산 무수물기 등의 산소 함유기; 아미노기, 이미노기, 아미드기, 이미드기, 히드라지노기, 히드라조노기, 니트로기, 니트로소기, 시아노기, 이소시아노기, 시안산 에스테르기, 아미디노기, 디아조기, 아미노기가 암모늄염으로 된 것 등의 질소 함유기; 보란디일기, 보란트리일기, 디보란닐기 등의 붕소 함유기; 머캡토기, 티오에스테르기, 디티오에스테르기, 알킬티오기, 아릴티오기, 티오아실기, 티오에테르기, 티오시아나산에스테르기, 이소티아나산에스테르기, 술폰에스테르기, 술폰아미드기, 티오카르복실기, 디티오카르복실기, 술폰기, 술폰닐기, 술폰피닐기, 술폰페닐기 등의 황 함유기; 포스피드기, 포스포릴기, 티오포스포릴기, 포스파트기 등의 인 함유기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 가져도 된다.

[0278] 이들 중, 특히 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등의 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 직쇄상 및 분지상의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 탄소 원자수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기; 이들 아릴기에, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소 원자수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기 및 아릴옥시키키기 등의 치환기가 1 내지 5개 치환된 치환 아릴기 등이 바람직하다.

[0279] 산소 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 황 함유기, 인 함유기로서는, 상기 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 헤테로환식 화합물 잔기로서는, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린, 트리아진 등의 질소 함유 화합물, 푸란, 피란 등의 산소 함유 화합물, 티오펜 등의 황 함유 화합물 등의 잔기, 및 이들 헤테로환식 화합물 잔기에, 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 알킬기, 알콕시기 등의 치환기가 더 치환된 기 등을 들 수 있다.

[0280] 규소 함유기로서는, 실릴기, 실록시키키기, 탄화수소 치환 실릴기, 탄화수소 치환 실록시키키기 등, 구체적으로는 메틸실릴기, 디메틸실릴기, 트리메틸실릴기, 에틸실릴기, 디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디페닐메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기, 디메틸-t-부틸실릴기, 디메틸(펜타플루오로페닐)실릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸실릴기, 디메틸실릴기, 트리메틸실릴기, 에틸실릴기, 디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸페닐실릴기, 트리페닐실릴기 등이 바람직하다. 특히 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기가 바람직하다. 탄화수소 치환 실록시키키기로서, 구체적으로는 트리메틸실록시키키기 등을 들 수 있다.

[0281] 게르마늄 함유기 및 주석 함유기로서는, 상기 규소 함유기의 규소를 게르마늄 및 주석으로 치환한 것을 들 수 있다. 다음에 상기에서 설명한 R² 내지 R⁶의 예에 대하여, 보다 구체적으로 설명한다. 알콕시키키기로서, 구체적으로는 메톡시키키기, 에톡시키키기, n-프로폭시키키기, 이소프로폭시키키기, n-부톡시키키기, 이소부톡시키키기, t-부톡시키키기 등을 들 수 있다.

[0282] 알킬티오기로서, 구체적으로는 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다. 아릴옥시키키기로서, 구체적으로는 페녹시키키기, 2,6-디메틸페녹시키키기, 2,4,6-트리메틸페녹시키키기 등을 들 수 있다. 아릴티오기로서, 구체적으로는 페닐티오기, 메틸페닐티오기, 나프틸티오기 등을 들 수 있다.

[0283] 아실기로서, 구체적으로는 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기, p-클로로벤조일기, p-메톡시벤조일기 등을 들 수 있다. 에스테르기로서, 구체적으로는 아세틸옥시키키기, 벤조일옥시키키기, 메톡시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, p-클로로페녹시카르보닐기 등을 들 수 있다.

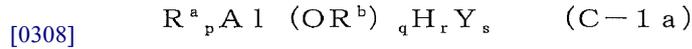
[0284] 티오에스테르기로서, 구체적으로는 아세틸티오기, 벤조일티오기, 메틸티오카르보닐기, 페닐티오카르보닐기 등을 들 수 있다. 아미드기로서, 구체적으로는 아세트아미드기, N-메틸아세트아미드기, N-메틸벤즈아미드기 등을 들 수 있다. 이미드기로서, 구체적으로는 아세트이미드기, 벤즈이미드기 등을 들 수 있다. 아미노기로서, 구체적

으로는 디메틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 디페닐아미노기 등을 들 수 있다.

- [0285] 이미노기로서, 구체적으로는 메틸이미노기, 에틸이미노기, 프로필이미노기, 부틸이미노기, 페닐이미노기 등을 들 수 있다. 술폰에스테르기로서, 구체적으로는 술폰산메틸기, 술폰산에틸기, 술폰산페닐기 등을 들 수 있다. 술폰아미드기로서, 구체적으로는 페닐술폰아미드기, N-메틸술폰아미드기, N-메틸-p-톨루엔술폰아미드기 등을 들 수 있다.
- [0286] R^2 내지 R^5 는, 이들 중 2개 이상의 기, 바람직하게는 인접하는 기가 서로 연결하여 지방환, 방향환, 또는 질소 원자 등의 다른 원자를 포함하는 탄화수소환을 형성하고 있어도 되며, 이들 환은 치환기를 더 가져도 된다.
- [0287] n은 M의 가수를 충족하는 수이고, 구체적으로는 0 내지 5, 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다. X는 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 질소 함유기, 붕소 함유기, 알루미늄 함유기, 인 함유기, 할로겐 함유기, 헤테로환식 화합물 잔기, 규소 함유기, 게르마늄 함유기 또는 주석 함유기를 나타낸다. 또한, n이 2 이상인 경우에는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0288] 할로겐 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다. 탄화수소기로서는, 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 도데실기, 아이코실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수 3 내지 30의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 시클로헥세닐기 등의 알케닐기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아릴알킬기; 페닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등의 아릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 탄화수소기에는 할로겐화 탄화수소, 구체적으로는 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기 중 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 기도 포함된다.
- [0289] 이들 중, 탄소 원자수가 1 내지 20인 것이 바람직하다. 헤테로환식 화합물 잔기로서는, 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 산소 함유기로서는, 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 히드록시기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알코시키키; 페녹시기, 메틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 나프톡시기 등의 아릴옥시기; 페닐메톡시기, 페닐에톡시기 등의 아릴알콕시기; 아세톡시기; 카르보닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0290] 황 함유기로서는, 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 메틸술폰네이트기, 트리플루오로메탄술폰네이트기, 페닐술폰네이트기, 벤질술폰네이트기, p-톨루엔술폰네이트기, 트리메틸벤젠술폰네이트기, 트리아소부틸벤젠술폰네이트기, p-클로로벤젠술폰네이트기, 펜타플루오로벤젠술폰네이트기 등의 술폰네이트기; 메틸술폰피네이트기, 페닐술폰피네이트기, 벤질술폰피네이트기, p-톨루엔술폰피네이트기, 트리메틸벤젠술폰피네이트기, 펜타플루오로벤젠술폰피네이트기 등의 술폰피네이트기; 알킬티오기; 아릴티오기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0291] 질소 함유기로서, 구체적으로는 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 아미노기; 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디시클로헥실아미노기 등의 알킬아미노기; 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, 디나프틸아미노기, 메틸페닐아미노기 등의 아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0292] 붕소 함유기로서, 구체적으로는 BR_4 (R은 수소, 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 할로겐 원자 등을 나타냄)를 들 수 있다. 인 함유기로서, 구체적으로는 트리메틸포스핀기, 트리부틸포스핀기, 트리시클로헥실포스핀기 등의 트리아릴포스핀기; 트리페닐포스핀기, 트리톨릴포스핀기 등의 트리아릴포스핀기; 메틸포스파이트기, 에틸포스파이트기, 페닐포스파이트기 등의 포스파이트기(포스피드기); 포스폰산기; 포스핀산기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0293] 규소 함유기로서, 구체적으로는 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 페닐실릴기, 디페닐실릴기, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리시클로헥실실릴기, 트리페닐실릴기, 메틸디페닐실릴기, 트리톨릴실릴기, 트리나프틸실릴기 등의 탄화수소 치환 실릴기; 트리메틸실릴에테르기 등의 탄화수소 치환 실릴에테르기; 트리메틸실릴메틸기 등의 규소 치환 알킬기; 트리메틸실릴페닐기 등의 규소 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

- [0294] 게르마늄 함유기로서, 구체적으로는 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 상기 규소 함유기의 규소를 게르마늄으로 치환한 기를 들 수 있다. 주석 함유기로서, 구체적으로는 상기 R^2 내지 R^5 에서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는, 상기 규소 함유기의 규소를 주석으로 치환한 기를 들 수 있다.
- [0295] 할로젠 함유기로서, 구체적으로는 PF_6 , BF_4 등의 불소 함유기, ClO_4 , $SbCl_6$ 등의 염소 함유기, IO_4 등의 요오드 함유기를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 알루미늄 함유기로서, 구체적으로는 AlR_4 (R은 수소, 알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 할로젠 원자 등을 나타냄)를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0296] R^6 내지 R^8 은 탄화수소기이며, 그 중 적어도 하나는 방향족 탄화수소기이다.
- [0297] 상기 탄화수소기로서, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등의 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기; 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기 등의 탄소 원자수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20의 직쇄상 및 분지상의 알케닐기; 에틸닐기, 프로파르길기 등 탄소 원자수 2 내지 30, 바람직하게는 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬닐기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소 원자수 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 환상 포화 탄화수소기; 시클로펜타디에닐기, 인데닐기, 플루오레닐기 등의 탄소 원자수 5 내지 30의 환상 불포화 탄화수소기; 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 탄소 원자수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기; 톨릴기, 이소프로필페닐기, t-부틸페닐기, 디메틸페닐기, 디-t-부틸페닐기 등의 알킬 치환 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0298] 상기 탄화수소기는, 수소 원자가 할로젠으로 치환되어 있어도 되며, 그러한 탄화수소기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로페닐기, 클로로페닐기 등의 탄소 원자수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 할로젠화 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기는, 다른 탄화수소기로 치환되어 있어도 되며, 예를 들어 벤질기, 쿠밀기 등의 아릴기 치환 알킬기 등을 들 수 있다.
- [0299] 상기 방향족 탄화수소기로서, 구체적으로는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 탄소 원자수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기; 톨릴기, 이소프로필페닐기, t-부틸페닐기, 디메틸페닐기, 디-t-부틸페닐기 등의 알킬 치환 아릴기 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소기는, 수소 원자가 할로젠으로 치환되어 있어도 되고, 다른 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다.
- [0300] R^6 내지 R^8 의 탄화수소기 중 적어도 하나는 방향족 탄화수소기임으로써, 전이 금속 화합물 (B)를 포함하는 중합용 촉매는, 고온의 중합 조건하에서도 양호한 활성을 제공하므로, 본 발명에 따른 올레핀계 수치 (β)의 제조에 적합하며, 본 발명의 프로필렌계 수치 조성물은 양호한 성능을 발휘한다.
- [0301] m이 2 이상인 경우에는, 식 [B]의 구조 단위 상호간에 있어서 R^2 내지 R^8 로 표시되는 기 중 2개의 기가 연결되어 있어도 된다. 또한, m이 2 이상인 경우에는 R^1 끼리, R^2 끼리, R^3 끼리, R^4 끼리, R^5 끼리, R^6 끼리, R^7 끼리, R^8 끼리는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0302] 또한, n이 2 이상의 정수인 경우에는, X로 표시되는 복수의 기는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 또한 X로 표시되는 복수의 기는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0303] 또한, 이상과 같은, 상기 화학식 [B]로 표시되는 전이 금속 화합물 (B)는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0304] [화합물 (C)]
- [0305] 본 발명에서 사용되는 화합물 (C)는, 화합물 (A) 및 (B)와 반응하여 올레핀 중합용 촉매로서 기능하는 것이며, 구체적으로는 (C-1) 유기 금속 화합물, (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물, 및 (C-3) 가교 메탈로센 화합물 (A) 또는 전이 금속 화합물 (B)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로부터 선택되는 것이다. 이하, (C-1) 내지 (C-3)의 화합물에 대하여 순차적으로 설명한다.
- [0306] ((C-1) 유기 금속 화합물)
- [0307] 본 발명에서 사용되는 (C-1) 유기 금속 화합물로서, 구체적으로는 하기 화학식 (C-1a)로 표시되는 유기 알루미늄

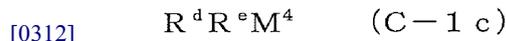
늄 화합물, 화학식 (C-1b)로 표시되는 주기율표 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물, 및 화학식 (C-1c)로 표시되는 주기율표 제2족 또는 제12족 금속의 디알킬 화합물을 들 수 있다. 또한, (C-1) 유기 금속 화합물에는, 후술하는 (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물은 포함하지 않기로 한다.



[0309] 상기 화학식 (C-1a) 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타내고, p는 $0 < p \leq 3$, q는 $0 \leq q < 3$, r은 $0 \leq r < 3$, s는 $0 \leq s < 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+p+q=3$ 이다.

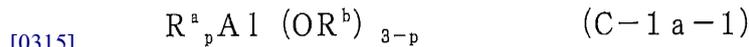


[0311] 상기 화학식 (C-1b) 중, M^3 은 Li, Na 또는 K를 나타내고, R^c 는 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타낸다.

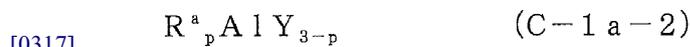


[0313] 상기 화학식 (C-1c) 중, R^d 및 R^e 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, M^4 는 Mg, Zn 또는 Cd이다.

[0314] 상기 화학식 (C-1a)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물로서는, 다음과 같은 화학식 (C-1a-1) 내지 (C-1a-4)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물을 예시할 수 있다.



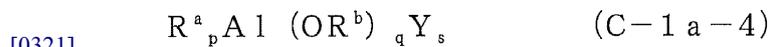
[0316] (식 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, p는 바람직하게는 $1.5 \leq p \leq 3$ 의 수임)



[0318] (식 중, R^a 는 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타내고, p는 바람직하게는 $0 < p < 3$ 의 수임)



[0320] (식 중, R^a 는 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, p는 바람직하게는 $2 \leq p < 3$ 의 수임)



[0322] (식 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타내고, p는 $0 < p < 3$, q는 $0 \leq q < 3$, s는 $0 \leq s < 3$ 의 수이며, 또한 $p+q+s=3$ 임)

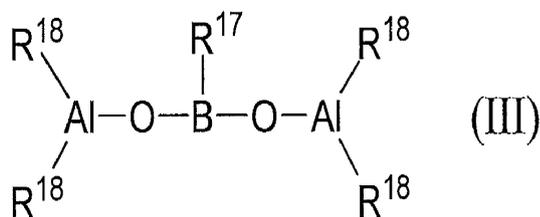
[0323] 화학식 (C-1a)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서, 보다 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리n-부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오ctyl알루미늄, 트리데실알루미늄 등의 트리n-알킬알루미늄;

[0324] 트리아이소프로필알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리sec-부틸알루미늄, 트리tert-부틸알루미늄, 트리2-메틸부틸알루미늄, 트리3-메틸부틸알루미늄, 트리2-메틸펜틸알루미늄, 트리3-메틸펜틸알루미늄, 트리4-메틸펜틸알루미늄, 트리2-메틸헥실알루미늄, 트리3-메틸헥실알루미늄, 트리2-에틸헥실알루미늄 등의 트리 분지쇄 알킬알루미늄;

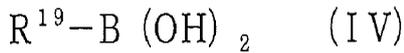
[0325] 트리스클로헥실알루미늄, 트리스클로옥틸알루미늄 등의 트리스클로알킬알루미늄;

- [0326] 트리페닐알루미늄, 트리톨릴알루미늄 등의 트리아릴알루미늄;
- [0327] 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드;
- [0328] $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (식 중, x, y, z는 정의 수이며, $z \geq 2x$ 임) 등으로 표시되는 트리아이소프레닐알루미늄 등의 트리알케닐알루미늄;
- [0329] 이소부틸알루미늄메톡시드, 이소부틸알루미늄에톡시드, 이소부틸알루미늄이소프로폭시드 등의 알킬알루미늄알콕시드;
- [0330] 디메틸알루미늄메톡시드, 디에틸알루미늄에톡시드, 디부틸알루미늄부톡시드 등의 디알킬알루미늄알콕시드;
- [0331] 에틸알루미늄세스퀴에톡시드, 부틸알루미늄세스퀴부톡시드 등의 알킬알루미늄세스퀴알콕시드;
- [0332] $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ 로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄(식 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소 원자수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타냄);
- [0333] 디에틸알루미늄페녹시드, 디에틸알루미늄(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시드), 에틸알루미늄비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시드), 디이소부틸알루미늄(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시드), 이소부틸알루미늄비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시드) 등의 디알킬알루미늄아릴옥시드;
- [0334] 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디부틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄브로마이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄할라이드;
- [0335] 에틸알루미늄세스퀴클로라이드, 부틸알루미늄세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄세스퀴할라이드;
- [0336] 에틸알루미늄디클로라이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디브로마이드 등의 알킬알루미늄디할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄;
- [0337] 디에틸알루미늄히드라이드, 디부틸알루미늄히드라이드 등의 디알킬알루미늄히드라이드;
- [0338] 에틸알루미늄디히드라이드, 프로필알루미늄디히드라이드 등의 알킬알루미늄디히드라이드 등 그 밖의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄;
- [0339] 에틸알루미늄에톡시클로라이드, 부틸알루미늄부톡시클로라이드, 에틸알루미늄에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0340] 또한 (C-1a)에 유사한 화합물도 본 발명에 사용할 수 있으며, 그러한 화합물로서, 예를 들어 질소 원자를 통하여 2 이상의 알루미늄 화합물이 결합된 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물로서, 구체적으로는 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 등을 들 수 있다.
- [0341] 상기 화학식 (C-1b)에 속하는 화합물로서는, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 들 수 있다.
- [0342] 상기 화학식 (C-1c)에 속하는 화합물로서는, 디메틸마그네슘, 디에틸마그네슘, 디부틸마그네슘, 부틸에틸마그네슘, 디메틸아연, 디에틸아연, 디페닐아연, 디-n-프로필아연, 디이소프로필아연, 디-n-부틸아연, 디이소부틸아연, 비스(펜타플루오로페닐)아연, 디메틸카드뮴, 디에틸카드뮴 등을 들 수 있다.
- [0343] 또한, 그 밖에도 (C-1) 유기 금속 화합물로서는, 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 부틸리튬, 메틸마그네슘브로마이드, 메틸마그네슘클로라이드, 에틸마그네슘브로마이드, 에틸마그네슘클로라이드, 프로필마그네슘브로마이드, 프로필마그네슘클로라이드, 부틸마그네슘브로마이드, 부틸마그네슘클로라이드 등을 사용할 수도 있다.
- [0344] 또한, 중합계 내에서 상기 유기 알루미늄 화합물이 형성되는 화합물, 예를 들어 할로겐화알루미늄과 알킬리튬의 조합, 또는 할로겐화알루미늄과 알킬마그네슘의 조합 등을, 상기 (C-1) 유기 금속 화합물로서 사용할 수도 있다.
- [0345] 상기와 같은 (C-1) 유기 금속 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0346] ((C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물)

- [0347] 본 발명에서 사용되는 (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물은, 종래 공지된 알루미늄산이어도 되고, 또한 일본 특허 공개 평2-78687호 공보에 예시되어 있는 벤젠 불용성의 유기 알루미늄옥시 화합물이어도 된다. (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물로서는, 구체적으로는 메틸알루미늄옥시, 에틸알루미늄옥시, 이소부틸알루미늄옥시 등을 들 수 있다.
- [0348] 종래 공지된 알루미늄산은, 예를 들어 하기와 같은 방법에 의해 제조할 수 있으며, 통상 탄화수소 용매의 용액으로서 얻어진다.
- [0349] (1) 흡착수를 함유하는 화합물 또는 결정수를 함유하는 염류, 예를 들어 염화마그네슘 수화물, 황산구리 수화물, 황산알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물, 염화제1세륨 수화물 등의 탄화수소 매체 현탁액에, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여, 흡착수 또는 결정수와 유기 알루미늄 화합물을 반응시키는 방법.
- [0350] (2) 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 매체 중에서, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 직접 물, 얼음 또는 수증기를 작용시키는 방법.
- [0351] (3) 데칸, 벤젠, 톨루엔 등의 매체 중에서 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에, 디메틸주석옥시드, 디부틸주석옥시드 등의 유기 주석 산화물을 반응시키는 방법.
- [0352] 또한, 상기 알루미늄산은, 소량의 유기 금속 성분을 함유해도 된다. 또한 회수된 상기 알루미늄산의 용액으로부터 용매 또는 미반응 유기 알루미늄 화합물을 증류하여 제거한 후, 얻어진 알루미늄산을 용매에 재용해 또는 알루미늄산의 빈용매에 현탁시켜도 된다.
- [0353] 알루미늄산을 조제할 때 사용되는 유기 알루미늄 화합물로서, 구체적으로는 상기 화학식 (C-1a)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서 예시한 것과 마찬가지로의 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.
- [0354] 이들 중, 트리알킬알루미늄, 트리시클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트리메틸알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0355] 상기와 같은 유기 알루미늄 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0356] 알루미늄산의 조제에 사용되는 용매로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 시멘 등의 방향족 탄화수소, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소, 가솔린, 등유, 경유 등의 석유 증류분 또는 상기 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소의 할로겐화물, 특히 염소화물, 브롬화물 등의 탄화수소 용매를 들 수 있다. 또한, 에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들 용매 중 특히 방향족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소가 바람직하다.
- [0357] 또한, 본 발명에서 사용되는 벤젠 불용성의 유기 알루미늄옥시 화합물은, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하인 것, 즉 벤젠에 대하여 불용성 또는 난용성인 것이 바람직하다.
- [0358] 본 발명에서 사용되는 (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물로서는, 하기 화학식 (III)으로 표시되는 붕소를 포함한 유기 알루미늄옥시 화합물을 들 수도 있다.



- [0359]
- [0360] (화학식 (III) 중, R¹⁷은 탄소 원자수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 4개의 R¹⁸은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타냄)
- [0361] 상기 화학식 (III)으로 표시되는 붕소를 포함한 유기 알루미늄옥시 화합물은, 하기 화학식 (IV)로 표시되는 알킬붕소산과, 유기 알루미늄 화합물을, 불활성 가스 분위기하에 불활성 용매 중에서, -80℃ 내지 실온의 온도에서 1분 내지 24시간 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



[0362]

[0363] (화학식 (IV) 중, R¹⁹는 상기 화학식 (III)에서의 R¹⁷과 동일한 기를 나타냄)

[0364] 상기 화학식 (IV)로 표시되는 알킬붕소산의 구체적인 예로서는, 메틸붕소산, 에틸붕소산, 이소프로필붕소산, n-프로필붕소산, n-부틸붕소산, 이소부틸붕소산, n-헥실붕소산, 시클로헥실붕소산, 페닐붕소산, 3,5-디플루오로붕소산, 펜타플루오로페닐붕소산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐붕소산 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸붕소산, n-부틸붕소산, 이소부틸붕소산, 3,5-디플루오로페닐붕소산, 펜타플루오로페닐붕소산이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0365] 이러한 알킬붕소산과 반응시키는 유기 알루미늄 화합물로서, 구체적으로는 상기 화학식 (C-1a)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서 예시한 것과 마찬가지로의 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.

[0366] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는, 트리알킬알루미늄, 트리시클로알킬알루미늄이 바람직하고, 특히 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

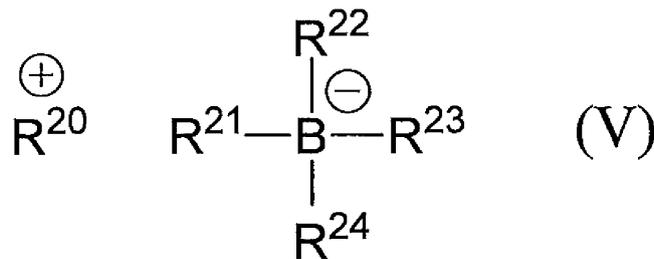
[0367] 상기와 같은 (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0368] ((C-3) 가교 메탈로센 화합물 (A) 또는 전이 금속 화합물 (B)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물)

[0369] 본 발명에서 사용되는, 가교 메탈로센 화합물 (A) 또는 전이 금속 화합물 (B)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물 (C-3)(이하, 「이온화 이온성 화합물」이라고도 함)으로서, 일본 특허 공개 평1-501950호 공보, 일본 특허 공개 평1-502036호 공보, 일본 특허 공개 평3-179005호 공보, 일본 특허 공개 평3-179006호 공보, 일본 특허 공개 평3-207703호 공보, 일본 특허 공개 평3-207704호 공보, USP-5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보란 화합물 및 카르보란 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로폴리 화합물 및 이소폴리 화합물도 들 수 있다.

[0370] 구체적으로는, 상기 루이스산으로서, BR₃(R은 불소, 메틸기, 트리플루오로메틸기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기 또는 불소임)으로 표시되는 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 트리플루오로붕소, 트리페닐붕소, 트리스(4-플루오로페닐)붕소, 트리스(3,5-디플루오로페닐)붕소, 트리스(4-플루오로메틸페닐)붕소, 트리스(펜타플루오로페닐)붕소, 트리스(p-톨릴)붕소, 트리스(o-톨릴)붕소, 트리스(3,5-디메틸페닐) 붕소 등이다.

[0371] 상기 이온화 이온성 화합물로서는, 예를 들어 하기 화학식 (V)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0372]

[0373] (화학식 (V) 중, R²⁰은 H⁺, 카르보늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헥틸트리에닐 양이온 또는 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온이고, R²¹ 내지 R²⁴는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 유기기, 바람직하게는 아릴기 또는 치환 아릴기임)

[0374] 상기 카르보늄 양이온으로서, 구체적으로는 트리페닐카르보늄 양이온, 트리(메틸페닐)카르보늄 양이온, 트리(디메틸페닐)카르보늄 양이온 등의 3치환 카르보늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0375] 상기 암모늄 양이온으로서, 구체적으로는 트리메틸암모늄 양이온, 트리에틸암모늄 양이온, 트리프로필암모늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온, 트리(n-부틸)암모늄 양이온 등의 트리알킬암모늄 양이온; N,N-디메틸아닐리늄 양이온, N,N-디에틸아닐리늄 양이온, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 양이온 등의 N,N-디알킬아닐리늄 양이온; 디(이소프로필)암모늄 양이온, 디시클로헥실암모늄 양이온 등의 디알킬암모늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0376] 상기 포스포늄 양이온으로서, 구체적으로는 트리페닐포스포늄 양이온, 트리(메틸페닐)포스포늄 양이온, 트리(디

메틸페닐)포스포늄 양이온 등의 트리아릴포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0377] R¹⁵로서는 카르보늄 양이온 및 암모늄 양이온이 바람직하고, 특히 트리페닐카르보늄 양이온, N,N-디메틸아닐리늄 양이온, N,N-디에틸아닐리늄 양이온이 바람직하다.

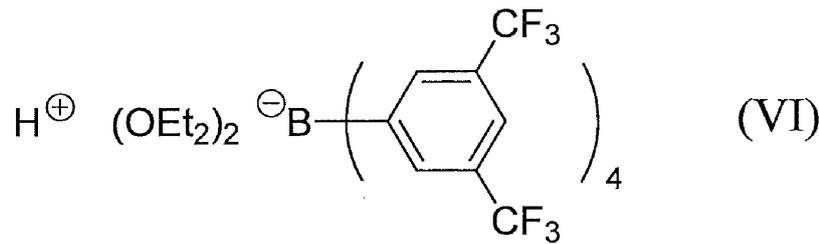
[0378] 또한, 이온성 화합물로서, 트리알킬 치환 암모늄염, N,N-디알킬아닐리늄염, 디알킬암모늄염, 트리아릴포스포늄 염 등을 들 수도 있다.

[0379] 상기 트리알킬 치환 암모늄염으로서, 구체적으로는 예를 들어 트리에틸암모늄테트라(페닐)붕소, 트리프로필암모늄테트라(페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)붕소, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)붕소, 트리메틸암모늄테트라(o-톨릴)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 트리프로필암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(m,m-디메틸페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(3,5-디트리플루오로메틸페닐)붕소, 트리(n-부틸)암모늄테트라(o-톨릴)붕소 등을 들 수 있다.

[0380] 상기 N,N-디알킬아닐리늄염으로서, 구체적으로는 예를 들어 N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)붕소, N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)붕소, N,N,2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라(페닐)붕소 등을 들 수 있다.

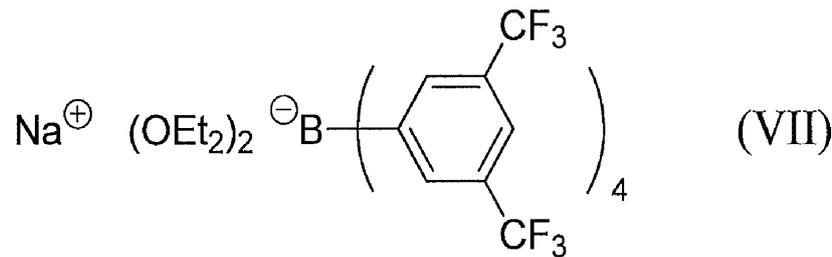
[0381] 상기 디알킬암모늄염으로서, 구체적으로는 예를 들어 디(1-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)붕소, 디시클로헥실암모늄테트라(페닐)붕소 등을 들 수 있다.

[0382] 또한, 이온화 이온성 화합물로서, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄펜타페닐시클로펜타디에닐 착체, N,N-디에틸아닐리늄펜타페닐시클로펜타디에닐 착체, 하기 식 (VI) 또는 (VII)로 표시되는 붕소 화합물 등을 들 수도 있다.



[0383]

[0384] (식 (VI) 중, Et는 에틸기를 나타냄)



[0385]

[0386] (식 (VII) 중, Et는 에틸기를 나타냄)

[0387] 이온화 이온성 화합물(화합물 (C-3))의 예인 보란 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어 데카보란;

[0388] 비스[트리(n-부틸)암모늄]노나보레이트, 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 등의 음이온의 염;

[0389] 트리(n-부틸)암모늄비스(도데카하이드라이드도데카보레이트)코발트산염(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(도데카하이드라이드도데카보레이트)니켈산염(III) 등의 금속 보란 음이온의 염 등을 들 수 있다.

[0390] 이온화 이온성 화합물의 예인 카르보란 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어 4-카르바노나보란, 1,3-디카르바노나보란, 6,9-디카르바데카보란, 도데카하이드라이드-1-페닐-1,3-디카르바노나보란, 도데카하이드라이드-1-메틸-1,3-디카르바노나보란, 운데카하이드라이드-1,3-디메틸-1,3-디카르바노나보란, 7,8-디카르바운데카보란,

2,7-디카르바운데카보란, 운데카하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보란, 도데카하이드라이드-11-메틸-2,7-디카르바운데카보란, 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, 트리(n-부틸)암모늄 브로모-1-카르바도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 6-카르바데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 6-카르바도데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 7-카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 7,8-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 2,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 도데카하이드라이드-8-메틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-8-에틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-8-부틸-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-8-알릴-7,9-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-9-트리메틸실릴-7,8-디카르바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 운데카하이드라이드-4,6-디브로모-7-카르바운데카보레이트 등의 음이온의 염; 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-1,3-디카르바노나보레이트)코발트산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)철산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)코발트산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)니켈산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)구리산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)금산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)철산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드라이드-7,8-디메틸-7,8-디카르바운데카보레이트)크롬산염(III), 트리(n-부틸)암모늄비스(트리브로모옥타하이드라이드-7,8-디카르바운데카보레이트)코발트산염(III), 트리스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)크롬산염(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)망간산염(IV), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)코발트산염(III), 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(운데카하이드라이드-7-카르바운데카보레이트)니켈산염(IV) 등의 금속 카르보란 음이온의 염 등을 들 수 있다.

- [0391] 이온화 이온성 화합물의 예인 헤테로폴리 화합물은, 규소, 인, 티타늄, 게르마늄, 비소 및 주석으로부터 선택되는 원자와, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원자를 포함하는 화합물이다. 구체적으로는, 인바나듐산, 게르마노바나듐산, 비소바나듐산, 인니오븀산, 게르마노니오븀산, 실리코노몰리브덴산, 인몰리브덴산, 티타늄몰리브덴산, 게르마노몰리브덴산, 비소몰리브덴산, 주석몰리브덴산, 인텅스텐산, 게르마노텅스텐산, 주석텅스텐산, 인몰리브도바나듐산, 인텅스토바나듐산, 게르마노텅스토바나듐산, 인몰리브도텅스토바나듐산, 게르마노몰리브도텅스토바나듐산, 인몰리브도텅스텐산, 인몰리브도니오븀산 및 이들 산의 염을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 염으로서, 상기 산의, 예를 들어 주기율표 제1족 또는 제2족의 금속, 구체적으로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 염, 트리페닐에틸염 등의 유기염을 들 수 있다.
- [0392] 이온화 이온성 화합물의 예인 이소폴리 화합물은, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택되는 1종의 원자의 금속 이온으로 구성되는 화합물이며, 금속 산화물의 분자형 이온종이라고 간주할 수 있다. 구체적으로는, 바나듐산, 니오븀산, 몰리브덴산, 텅스텐산 및 이들 산의 염을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 염으로서, 상기 산의 예를 들어 주기율표 제1족 또는 제2족의 금속, 구체적으로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등과의 염, 트리페닐에틸염 등의 유기염을 들 수 있다.
- [0393] 상기와 같은 이온화 이온성 화합물(화합물 (C-3))은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0394] 가교 메탈로센 화합물 (A) 외에, 조촉매 성분으로서의 메틸알루미늄옥산 등의 (C-2) 유기 알루미늄옥시 화합물을 병용하면, 올레핀 화합물에 대하여 매우 높은 중합 활성을 나타낸다.
- [0395] 상기와 같은 이온화 이온성 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0396] 이하, 상술한 화합물 (A), (B), (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 올레핀을 중합하고, 올레핀계 수지 (β)를 제조 방법하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0397] 중합은 용액 중합법, 괴상 중합법, 현탁 중합 등의 액상 중합법, 기상 중합법의 어느 것에 있어서도 실시할 수 있지만, 후술하는 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]는 액상 중합법에 의해 실시된다.
- [0398] 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서, 구체적으로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족

탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로메탄 등의 할로젠화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.

- [0399] 올레핀계 수지 (β)의 제조시, 상술한 올레핀 중합용 촉매를 사용하는 경우, 가교 메탈로센 화합물 (A)는, 반응 용적 1리터당, 통상 10^{-8} 내지 1몰, 바람직하게는 10^{-7} 내지 0.5몰로 되는 양으로 사용되고, 전이 금속 화합물 (B)는, 반응 용적 1리터당, 통상 10^{-12} 내지 10^{-2} 몰, 바람직하게는 10^{-10} 내지 10^{-3} 몰로 되는 양으로 사용된다. 또한, 가교 메탈로센 화합물 (A) 및 전이 금속 화합물 (B)는, 전이 금속 화합물 (B)와 가교 메탈로센 화합물 (A)의 몰비(B/A)가, 통상 0.00001 내지 100, 바람직하게는 0.00005 내지 10, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 5로 되는 양으로 사용된다.
- [0400] 유기 금속 화합물 (C-1)은, 유기 금속 화합물 (C-1)과, 가교 메탈로센 화합물 (A) 및 전이 금속 화합물 (B) 중의 전이 금속 원자 (M)(가교 메탈로센 화합물 (A)에 있어서는 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자)과의 몰비(C-1/M)가, 통상 0.01 내지 100000, 바람직하게는 0.05 내지 50000으로 되는 양으로 사용된다.
- [0401] 유기 알루미늄옥시 화합물 (C-2)는, 유기 알루미늄옥시 화합물 (C-2) 중의 알루미늄 원자의, 가교 메탈로센 화합물 (A) 및 전이 금속 화합물 (B) 중의 전이 금속 원자 (M)(가교 메탈로센 화합물 (A)에 있어서는 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자)에 대한 몰비(C-2/M)가, 통상 10 내지 500000, 바람직하게는 20 내지 100000으로 되는 양으로 사용된다.
- [0402] 이온화 이온성 화합물 (C-3)은, 이온화 이온성 화합물 (C-3)의, 가교 메탈로센 화합물 (A) 및 전이 금속 화합물 (B) 중의 전이 금속 원자 (M)(가교 메탈로센 화합물 (A)에 있어서는 티타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자)에 대한 몰비(C-3/M)가, 통상 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5로 되는 양으로 사용된다.
- [0403] 또한, 이러한 올레핀 중합용 촉매를 사용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 -50 내지 $+300^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 0 내지 170°C 의 범위이다. 중합 압력은, 통상 상압 내지 $9.8\text{MPa}(100\text{kg}/\text{cm}^2)$, 바람직하게는 상압 내지 $4.9\text{MPa}(50\text{kg}/\text{cm}^2)$ 의 조건하이며, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다.
- [0404] 얻어지는 올레핀 중합체의 분자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 또한, 사용하는 화합물 (A), (B) 및 (C) 중 어느 하나의 화합물의 선택, 혹은 조합의 선택에 의해 조절할 수도 있다.
- [0405] 중합에 사용되는 올레핀으로서는, 에틸렌 및 상술한 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀을 들 수 있다. 이들 올레핀은, 에틸렌을 필수로 단량체로 하고, 그 밖의 단량체를 1종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0406] 본 발명에 있어서, 올레핀계 수지 (β)는, 다음의 중합 방법 [a] 혹은 중합 방법 [b]의 어느 하나의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0407] · 중합 방법 [a]
- [0408] 전이 금속 화합물 (B)와 화합물 (C)의 존재하에서 에틸렌을 중합하여 비닐 말단 매크로 단량체를 얻는 전공정 [a-1]과, 계속해서 전공정 [a-1]의 반응 생성물의 존재하, 가교 메탈로센 화합물 (A)와 화합물 (C)의 존재하에서, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀을 공중합하는 후속 공정 [a-2]를 포함하는 방법.
- [0409] · 중합 방법 [b]
- [0410] 가교 메탈로센 화합물 (A), 전이 금속 화합물 (B), 화합물 (C)의 존재하에서 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀을 공중합하는 방법.
- [0411] 이하, 중합 방법 [a] 및 중합 방법 [b]에 대하여, 바람직한 형태를 설명한다.
- [0412] · 중합 방법 [a]
- [0413] 전공정 [a-1]
- [0414] 전이 금속 화합물 (B) 및 화합물 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매에 의해, 주로 에틸렌을 중합하고, 실질적으로 에틸렌 중합체인 비닐 말단 매크로 단량체를 얻는 공정이며, 중합 방법은 전술한 범위에서 특별히 제한은 없다. 액상 중합의 경우, 얻어지는 반응액을 그대로 후속 공정에 도입해도 되고, 비닐 말단 매크로 단량체를 취출한 후, 해당 비닐 말단 매크로 단량체를 덩어리인 채 혹은 분체로 후속 공정에 도입해도 되고, 슬러리나 제

용해하여 후속 공정에 도입해도 된다.

- [0415] 후속 공정 [a-2]
- [0416] 가교 메탈로센 화합물 (A) 및 화합물 (C)의 존재하에서, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀과 전공정 [a-1]에서 얻은 비닐 말단 매크로 단량체를 공중합하는 후속 공정을 포함하는 방법이다. 중합 방법은 전술한 범위에서 특별히 제한은 없지만, 비결정 또는 저결정성의 에틸렌· α -올레핀 공중합체 부위를 생성시키는 공정이라는 점에서, 액상 중합법이 바람직하고, 특히 각 단량체 농도를 제어하여 원하는 구조의 올레핀계 수지 (β)를 얻는 측면에서는, 용액 중합이 바람직하다.
- [0417] 중합 반응은, 전공정 [a-1]을 회분식으로 행하고 후속 공정 [a-2]도 회분식으로 행해도 되며, 전공정 [a-1]을 회분식으로 행하고, 추출한 비닐 말단 매크로 단량체를 도입함으로써 후속 공정 [a-2]를 연속식으로 행해도 된다. 또한, 전공정 [a-1]을 연속식으로 행하고, 생성물을 그대로 도입함으로써 후속 공정 [a-2]도 연속적으로 행할 수도 있다. 또한, 전공정 [a-1]을 연속적으로 행하고, 후속 공정 [a-2]도 회분식으로 행할 수도 있다.
- [0418] · 중합 방법 [b]
- [0419] 가교 메탈로센 화합물 (A), 전이 금속 화합물 (B), 화합물 (C)의 존재하에서, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 적어도 1종의 α -올레핀을 단단(單段)으로 중합하는 방법이며, 하나의 중합기에서 행할 수 있다. 전이 금속 화합물 (B), 화합물 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 중합계 중에 에틸렌 이외의 α -올레핀이 존재하고 있어도, 에틸렌을 고선택적으로 중합하는 경향이 있다. 또한, 당해 촉매는 비교적 분자량이 작은 중합체를 제조하는 경향이 있으며, 얻어지는 중합체는 비닐 말단을 갖는다. 따라서, 전이 금속 화합물 (B), 화합물 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는 실질 에틸렌 중합체인 비닐 말단 매크로 단량체를 생성할 수 있다.
- [0420] 한편, 가교 메탈로센 화합물 (A), 화합물 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매는, 분자량이 큰 중합체를 제조할 수 있고, 에틸렌, α -올레핀, 또한 전이 금속 화합물 (B), 화합물 (C)를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 얻어진 비닐 말단 매크로 단량체를 공중합할 수 있다. 이와 같이 하여, 하나의 중합 반응 조건하에서, 올레핀계 수지 (β) 중에 올레핀계 중합체 [R1]을 포함시킬 수 있다.
- [0421] 올레핀계 수지 (β)의 제조 방법에 있어서, 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]의 중합 공정은, 80 내지 300℃의 온도 범위에 있어서 용액 중합법에 의해 실시되는 것이 바람직하다.
- [0422] 상기 「용액 중합」이란, 후술하는 불활성 탄화수소를 중합 용매로 하고, 중합체가 용해된 상태에서 중합을 행하는 방법의 총칭이다. 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]의 중합 공정에서 사용하는 중합 용매로서는, 예를 들어 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소를 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 중, 공업적 관점에서는 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소가 바람직하고, 또한 올레핀계 수지 (β)와의 분리, 정제의 관점에서 헥산이 바람직하다.
- [0423] 또한, 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]의 중합 공정의 중합 온도는, 80℃ 내지 200℃의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90℃ 내지 200℃의 범위이다. 이러한 온도가 바람직한 것은, 상술한 중합 용매로서 공업적으로 바람직하게 사용되는 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 중에서, 비닐 말단 매크로 단량체가 양호하게 용해되는 온도가 90℃ 이상이기 때문이다. 중합 온도는 보다 고온인 것이 폴리에틸렌 측쇄의 도입 효율을 향상시키는 측면에서 바람직하다. 또한, 생산성 향상의 관점에서도 보다 고온인 것이 바람직하다.
- [0424] 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]의 중합 공정의 중합 압력은, 통상 상압 내지 10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압 내지 5MPa 게이지압, 보다 바람직하게 상압 내지 3MPa 게이지압의 조건하이며, 또한 생산성 향상의 관점에서는 0.5 내지 3MPa 게이지압인 것이 바람직하다.
- [0425] 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또한, 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 본 발명에서는, 이 중 단량체를 연속하여 반응기에 공급하여 공중합을 행하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0426] 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]의 중합 공정의 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우에는 평균 체류 시간)은, 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라라도 상이하지만, 통상 0.5분 내지 5시간,

바람직하게는 5분 내지 3시간이다.

- [0427] 중합 방법 [a]의 후속 공정 [a-2] 및 중합 방법 [b]에서의, 중합체 농도는, 정상 운전시는 통상 5 내지 50wt% 이고, 바람직하게는 10 내지 40wt%이다. 중합 능력에서의 점도 제한, 후처리 공정(탈용매) 부하 및 생산성의 관점에서, 중합체 농도는 15 내지 35wt%인 것이 바람직하다.
- [0428] 얻어지는 올레핀 중합체의 분자량은, 범위 내에 있어서, 중합체 중의 수소 농도나 중합 온도를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 또한, 사용하는 화합물 (C)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 생성되는 올레핀 중합체 1kg당 0.001 내지 5,000NL 정도가 적당하다.
- [0429] 또한, 올레핀계 수지 (β)에는, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 수지, 고무, 무기 충전제 등을 배합할 수 있고, 또한 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립 방지제, 안티 블로킹제, 흐림 방지제, 활제, 안료, 염료, 가스제, 노화 방지제, 염산 흡수제, 산화 방지제 등, 결정 핵제 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 본 발명에 따른 올레핀계 수지에 있어서는, 상기 다른 수지, 다른 고무, 무기 충전제, 첨가제 등의 첨가량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 올레핀계 수지 (β)가 전체 중 5 내지 100중량%, 바람직하게는 25중량% 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 100중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 100중량%로 되도록 포함되어 있는 형태를 예시할 수 있다.
- [0430] 프로필렌계 수지 조성물
- [0431] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물에 있어서, (α)와 (β)의 합계를 100중량부라고 하면, 프로필렌계 중합체 (α)는 1중량부 이상, 99중량부 이하, 바람직하게는 3중량부 이상, 97 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5중량부 이상, 95중량부 이하이며, 올레핀계 수지 (β)는 1중량부 이상, 99중량부 이하, 바람직하게는 3중량부 이상, 97 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5중량부 이상, 95 중량부 이하이다. 프로필렌계 중합체 (α)와 올레핀계 수지 (β)가 상기 범위 내의 양이면, 프로필렌계 수지 조성물의 내충격성과 강성의 밸런스가 양호해져, 각종 성형품에 적절하게 사용할 수 있다.
- [0432] 또한, 본 발명에 따른 프로필렌계 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 수지, 고무, 무기 충전제, 유기 충전제 등을 배합할 수 있고, 또한 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립 방지제, 안티 블로킹제, 흐림 방지제, 활제, 안료, 염료, 가스제, 노화 방지제, 염산 흡수제, 산화 방지제 등, 결정 핵제 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 본 발명에 따른 프로필렌계 수지 조성물에 있어서는, 상기 다른 수지, 다른 고무, 무기 충전제, 첨가제 등의 첨가량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0433] 본 발명에서의 프로필렌계 수지 조성물의 조제 방법은, 용융법, 용액법 등 특별히 한정되지 않지만, 실용적으로는 용융 혼련 방법이 바람직하다. 용융 혼련 방법으로는, 열가소성 수지에 대하여 일반적으로 실용되고 있는 용융 혼련 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 분말형 또는 입자형의 각 성분을, 필요하면 부가적 성분의 향에 기재된 첨가물 등과 함께, 웬셀 믹서, 리본 블렌더, V형 블렌더 등에 의해 균일하게 혼합한 후, 1축 또는 다축 혼련 압출기, 혼련 롤, 배치 혼련기, 니더, 밴버리 믹서 등으로 혼련함으로써 조제할 수 있다.
- [0434] 각 성분의 용융 혼련 온도(예를 들어, 압출기라면 실린더 온도)는, 통상 170 내지 250℃, 바람직하게는 180 내지 230℃이다. 또한, 각 성분의 혼련 순서 및 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0435] 성형체
- [0436] 본 발명에 따른 프로필렌계 수지 조성물은, 강성을 유지한 채 내충격성의 향상을 도모할 수 있고, 강성과 내충격성의 밸런스가 우수하다는 점에서, 사출 성형, 압출 성형, 인플레이션 성형, 블로우 성형, 압출 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 캘린더 성형, 발포 성형 등의 공지된 성형 방법에 의해 각종 성형체로 성형할 수 있고, 자동차 부품, 식품 용도나 의료 용도 등의 용기, 식품 용도나 전자 재료 용도의 포장재 등 공지된 다양한 용도에 적용할 수 있다.
- [0437] 본 발명에 따른 프로필렌계 수지 조성물을 포함하는 성형체는, 강성과 내충격성의 밸런스가 우수하고, 또한 표면 경도가 높고, 내약품성도 우수하다는 점에서, 각종 자동차 부품에 사용할 수 있다. 예를 들어, 범퍼, 사이드 몰, 공력 언더 커버 등의 자동차 외장 부품, 인스트루먼트 패널, 내장 트림 등의 자동차 내장 부품, 펜더, 도어 패널, 스텝 등의 외판 부품, 엔진 커버, 팬, 팬 슈라우드 등의 엔진 주위 부품 등에 사용할 수 있다.
- [0438] 식품 용도나 의료 용도 등의 용기로서는, 예를 들어 식기, 레토르트 용기, 냉동 보존 용기, 레토르트 파우치, 전자레인지 내열 용기, 냉동 식품 용기, 빙과 컵, 컵, 음료 보틀 등의 식품 용기, 레토르트 용기, 보틀 용기 등

이나, 수혈 세트, 의료용 보틀, 의료용 용기, 의료용 증공 병, 의료 백, 수액 백, 혈액 보존 백, 수액 보틀 약품 용기, 세제 용기, 화장품 용기, 향수 용기, 토너 용기 등을 들 수 있다.

[0439] 포장재로서는, 예를 들어 식품 포장재, 식육 포장재, 가공어 포장재, 야채 포장재, 과일 포장재, 발효 식품 포장재, 과자 포장재, 산소 흡수제 포장재, 레토르트 식품용 포장재, 신선도 유지 필름, 의약 포장재, 세포 배양 백, 세포 검사 필름, 구근 포장재, 종자 포장재, 야채·버섯 재배용 필름, 내열 진공 성형 용기, 반찬 용기, 반찬용 덮개재, 업무용 랩 필름, 가정용 랩 필름, 베이킹 카톤 등을 들 수 있다.

[0440] 필름·시트·테이프로서는, 예를 들어 편광판용 보호 필름, 액정 패널용 보호 필름, 광학 부품용 보호 필름, 렌즈용 보호 필름, 전기 부품·전기 제품용 보호 필름, 휴대 전화용 보호 필름, 퍼스널 컴퓨터용 보호 필름, 마스크 필름, 콘덴서용 필름, 반사 필름, 적층체(유리를 포함함), 내방사선 필름, 내 γ 선 필름, 다공 필름 등의 보호 필름 등을 들 수 있다.

[0441] 그 밖의 용도로서는, 예를 들어 가전 제품의 하우징, 호스, 튜브, 전선 피복 재, 고압 전선용 애자, 화장품·향수 스프레이용 튜브, 의료용 튜브, 수액 튜브, 파이프, 와이어 하니스, 오토바이·철도 차량·항공기·선박 등의 내장재, 인스트루먼트 패널 표피, 도어 트림 표피, 리어 패키지 트림 표피, 천장 표피, 리어 필러 표피, 시트 백 가니쉬, 콘솔 박스, 암 레스트, 에어 백 케이스 리드, 시프트 노브, 어시스트 그립, 사이드 스텝 매트, 리클라이닝 커버, 트렁크 내 시트, 시트 벨트 버클, 이너·아웃터 몰, 루프 몰, 벨트 몰 등의 몰재, 도어 시일, 바디 시일 등의 자동차용 시일재, 글래스 런 채널, 흡반이, 키킹 플레이트, 스텝 매트, 넘버 플레이트 하우징, 자동차용 호스 부재, 에어 덕트 호스, 에어 덕트 커버, 에어 인테이크 파이프, 에어 댐 스커트, 타이밍 벨트 커버 시일, 보닛 쿠션, 도어 쿠션 등의 자동차 내외장재, 제진 타이어, 정동 타이어, 카 레이스 타이어, 라디오 컨트롤 타이어 등의 특수 타이어, 패키징, 자동차 더스트 커버, 램프 시일, 자동차용 부츠재, 랙 앤드 피니언 부츠, 타이밍 벨트, 와이어 하니스, 그로밋, 엠블럼, 에어 필터 패키징, 가구·신발·의료·주머니·건축재 등의 표피재, 건축용 시일재, 방수 시트, 건축재 시트, 건축재 가스킷, 건축재용 윈도우 필름, 철심 보호 부재, 가스킷, 도어, 도어 프레임, 창틀, 코니스, 걸레받이, 개구 프레임 등, 바닥재, 천장재, 벽지, 건강 용품(예: 미끄럼 방지 매트·시트, 전도 방지 필름·매트·시트), 건강 기구 부재, 충격 흡수 패드, 프로텍터·보호구(예: 헬멧, 가드), 스포츠 용품(예: 스포츠용 그립, 프로텍터), 스포츠용 호구, 라켓, 마우스가드, 볼, 골프 볼, 운반 용구(예: 운반용 충격 흡수 그립, 충격 흡수 시트), 제진 팔레트, 충격 흡수 댄퍼, 인슐레이터, 신발용 충격 흡수재, 충격 흡수 발포체, 충격 흡수 필름 등의 충격 흡수재, 그립재, 잡화, 완구, 신발창, 신발 밑창, 신발 중창·신발 안창, 깔창, 샌들, 흡반, 칫솔, 바닥재, 체조용 매트, 전동 공구 부재, 농기구 부재, 방열재, 투명 기관, 방음재, 쿠션재, 전선 케이블, 형상 기억 재료, 의료용 가스킷, 의료용 캡, 약 뚜껑, 가스킷, 베이비 푸드·낙농 제품·의약품·멸균수 등을 병에 충전한 후, 자비(boiling) 처리, 고압 증기 멸균 등 고온 처리되는 용도의 패키징재, 공업용 시일재, 공업용 미싱 테이블, 넘버 플레이트 하우징, 펠트 보틀 캡 라이너 등의 캡 라이너, 문방구, 오피스 용품, OA 프린터 다리, FAX 다리, 재봉틀 다리, 모터 지지 매트, 오디오 방진재 등의 정밀 기기·OA 기기 지지 부재, OA용 내열 패키징, 애니멀 케이지, 비이커, 메스실린더 등의 이화학 실험 기기, 광학 측정용 셀, 의상 케이스, 클리어 케이스, 클리어 파일, 클리어 시트, 데스크 매트, 섬유로서의 용도로서, 예를 들어 부직포, 신축성 부직포, 섬유, 방수천, 통기성 직물이나 천, 종이 기저귀, 생리용품, 위생 용품, 필터, 백 필터, 집진용 필터, 에어 클리너, 중공사 필터, 정수 필터, 가스 분리막 등을 들 수 있다.

[0442] 이 중에서도, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물로부터 얻어지는 성형체는, 강성을 유지한 채 내충격성의 향상이 도모될 수 있고, 강성과 내충격성의 밸런스가 우수하다는 점에서, 특히 범퍼, 인스트루먼트 패널 등의 자동차 내외장재, 외판재, 식품 용기, 음료 용기에 적절하게 이용할 수 있다.

[0443] <실시예>

[0444] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이들 실시예에 제약되는 것은 아니다.

[0445] 이하의 실시예에 있어서, 올레핀계 수지 (β), 프로필렌계 중합체 (α), 프로필렌계 수지 조성물의 물성은, 하기 방법에 의해 측정하였다.

[0446] <<올레핀계 수지 (β)의 물성 측정 방법>>

[0447] 올레핀계 수지 (β)의 물성 측정 방법을 이하에 나타낸다.

- [0448] (1) 용해 온도(Tm) 및 용해 열량 ΔH의 측정
- [0449] 용해 피크(Tm) 및 용해 열량 ΔH의 측정은, 이하의 조건에서 DSC 측정을 행하여 구하였다.
- [0450] 시차 주사 열량계(SII사 RDC220)를 사용하여, 약 10mg의 시료를 질소 분위기하에서 30℃부터 승온 속도 50℃/min으로 200℃까지 승온하고, 그 온도에서 10분간 유지하였다. 또한, 강온 속도 10℃/min으로 30℃까지 냉각하고, 그 온도에서 5분간 유지한 후, 승온 속도 10℃/min으로 200℃까지 승온하였다. 이 2번째 승온시에 관측되는 흡열 피크를 용해해 피크라고 하고, 그 온도를 용해 온도(Tm)라고 하여 구하였다. 또한, 용해 열량 ΔH는 상기 용해 피크의 면적을 산출하여 구하였다. 또한, 용해 피크가 다봉성인 경우에는, 전체 용해 피크의 면적을 산출하여 구하였다.
- [0451] (2) 유리 전이 온도 Tg의 측정
- [0452] 유리 전이 온도 Tg의 측정은, 이하의 조건에서 DSC 측정을 행하여 구하였다.
- [0453] 시차 주사 열량계(SII사 RDC220)를 사용하여, 약 10mg의 시료를 질소 분위기하에서 30℃부터 승온 속도 50℃/min으로 200℃까지 승온하고, 그 온도에서 10분간 유지하였다. 또한, 강온 속도 10℃/min으로 -100℃까지 냉각하고, 그 온도에서 5분간 유지한 후, 승온 속도 10℃/min으로 200℃까지 승온하였다. 유리 전이 온도 Tg는, 2번째 승온시에, 비열의 변화에 의해 DSC 곡선이 굴곡되고, 베이스 라인이 평행 이동하는 형태로 감지된다. 이 굴곡으로부터 저온의 베이스 라인의 접선과, 굴곡된 부분에서 기울기가 최대로 되는 점의 접선과의 교점의 온도를 유리 전이 온도 Tg라고 하였다.
- [0454] (3) 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 측정
- [0455] 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율 E(wt%)는 다음 조건에서 CFC 측정을 행하여 구하였다.
- [0456] 장치: 크로스 분별 크로마토그래프 CFC2(Polymer ChAR)
- [0457] 검출기(내장): 적외 분광 광도계 IR⁴(Polymer ChAR)
- [0458] 검출 파장: 3.42μm(2,920cm⁻¹); 고정
- [0459] 시료 농도: 120mg/30mL
- [0460] 주입량: 0.5mL
- [0461] 강온 시간: 1.0℃/min
- [0462] 용출 구분: 4.0℃ 간격(-20℃ 내지 140℃)
- [0463] GPC 칼럼: Shodex HT-806M×3개(쇼와 덴코사)
- [0464] GPC 칼럼 온도: 140℃
- [0465] GPC 칼럼 교정: 단분산 폴리스티렌(도소사)
- [0466] 분자량 교정법: 범용 교정법(폴리스티렌 환산)
- [0467] 이동상: o-디클로로벤젠(BHT 첨가)
- [0468] 유량: 1.0mL/min
- [0469] (4) 펄스 NMR 측정
- [0470] 펄스 NMR 측정은 다음 조건에서 행하였다.
- [0471] 장치: JEOL제 JNM-MU25
- [0472] 측정 방법: Carr Purecell Meiboom Gill법(CPMG법)
- [0473] 펄스폭: 90℃ pluse, 2.0 μs
- [0474] 반복 시간: 4sec
- [0475] 적산 횟수: 8회

- [0476] 측정 온도: 200℃
- [0477] (5) 탄성률 측정(인장 시험)
- [0478] 탄성률은, 올레핀계 수지 (β)를 200℃에서 5분간 프레스 성형하여 얻어진 시험편을, ASTM D638에 준거하여 측정하였다.
- [0479] (6) ^{13}C -NMR 측정
- [0480] 중합체의 α -올레핀의 조성 분석, 매크로 단량체의 메틸 분지수 및 그래프트 구조를 확인하는 것을 목적으로 하여, 다음 조건에서 ^{13}C -NMR 측정을 실시하였다.
- [0481] 장치: 브루커 바이오스핀사제 AVANCE III 500 CryoProbe Prodigy형 핵자기 공명 장치
- [0482] 측정 핵: ^{13}C (125MHz)
- [0483] 측정 모드: 싱글 펄스 프로톤 브로드 밴드 디커플링
- [0484] 펄스폭: 45° (5.00 μ 초)
- [0485] 포인트수: 64k
- [0486] 측정 범위: 250ppm(-55 내지 195ppm)
- [0487] 반복 시간: 5.5초
- [0488] 적산 횟수: 512회
- [0489] 측정 용매: 오르토디클로로벤젠/벤젠- d_6 (4/1 v/v),
- [0490] 시료 농도: ca. 60mg/0.6mL
- [0491] 측정 온도: 120℃
- [0492] 윈도우 함수: exponential(BF: 1.0Hz)
- [0493] 케미컬 시프트 기준: 벤젠- d_6 (128.0ppm)
- [0494] (7) GPC 분석
- [0495] 중합체의 분자량 분석 및 잔존 매크로 단량체량의 건적을 행하기 위해, 다음 조건에서 GPC 분석을 실시하였다.
- [0496] 장치: Waters사제 Alliance GPC 2000형
- [0497] 칼럼: TSK gel GMH6-HT 2개, TSK gel GMH6-HTL 2개(모두 도소사제, 내경 7.5mm, 길이 30cm)
- [0498] 칼럼 온도: 140℃
- [0499] 이동상: 오르토디클로로벤젠(0.025% 디부틸히드록시톨루엔 함유)
- [0500] 검출기: 시차 굴절계
- [0501] 유량: 1.0mL/min
- [0502] 시료 농도: 0.15%(w/v)
- [0503] 주입량: 0.5mL
- [0504] 샘플링 시간 간격: 1초
- [0505] 칼럼 교정: 단분산 폴리스티렌(도소사제)
- [0506] (8) 극한 점도($[\eta]$ [dl/g]) 측정
- [0507] 극한 점도는, 데칼린 용매를 사용하여 135℃에서 측정하였다.
- [0508] (9) 멜트 플로우레이트(MFR[g/10min])

- [0509] 멜트 플로우레이트는, ASTM D1238E에 준거하여 2.16kg 하중에서 측정하였다. 측정 온도는 190℃로 하였다.
- [0510] (10) 올레핀계 중합체 [R1]의 조성비(wt%)는, GPC 분석으로부터 산출되는 잔존한 매크로 단량체 조성 비율(wt%)과, 20℃ 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율로부터 계산되는 측쇄를 갖지 않는 에틸렌· α 올레핀 공중합체의 조성 비율(wt%)을, 전량 100wt%에서 차감함으로써 계산하였다.
- [0511] <<프로필렌계 중합체 (α) 및 프로필렌계 수지 조성물의 물성 측정 방법>>
- [0512] 프로필렌계 중합체 (α) 및 프로필렌계 수지 조성물의 물성 측정 방법을 이하에 나타낸다. 또한, 극한 점도는, 상기 (8)의 방법으로 측정하였다.
- [0513] (11) 멜트 플로우레이트(MFR[g/10min])
- [0514] 멜트 플로우레이트는, ASTM D1238E에 준거하여 2.16kg 하중에서 측정하였다. 측정 온도는 230℃로 하였다.
- [0515] (12) 23℃에서의 n-데칸 가용(불용) 성분량, n-데칸 불용 성분량([wt%])
- [0516] 유리체의 측정 용기에 프로필렌계 중합체 (α) 약 3g, 데칸 500ml, 및 데칸에 가용인 내열 안정제를 소량 장입하고, 질소 분위기하, 교반기로 교반하면서 2시간만에 150℃로 승온하여 프로필렌계 중합체 (α)를 용해시키고, 150℃에서 2시간 유지한 후, 8시간에 걸쳐 23℃까지 서냉하였다. 얻어진 프로필렌계 블록 공중합체의 석출물을 포함하는 액을, 이와따 가라스사제 25G-4 규격의 글래스 필터로 감압 여과하였다. 여과액의 100ml를 채취하고, 이것을 감압 건조하여 데칸 가용 성분의 일부를 얻었다. 이 조작 후, 데칸 가용 성분(Dsol)량 및 불용 성분(Dinsol)량을 하기 식에 의해 결정하였다. 또한, 상기 프로필렌계 중합체 (α)는 10^{-4} g의 단위까지 측정하고, 이 중량을 하기 식에 있어서 b(g)로 나타냈다. 또한, 상기 데칸 가용 성분의 일부 중량을 10^{-4} g의 단위까지 측정하고, 이 중량을 하기 식에 있어서 a(g)로 나타냈다.
- [0517] 23℃에서의 n-데칸 가용 성분(Dsol) 함유율= $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$
- [0518] 23℃에서의 n-데칸 불용 성분(Dinsol) 함유율= $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$
- [0519] (13) 펜타드 분율 mmmm 측정
- [0520] 중합체의 입체 규칙성의 지표 중 하나이며, 그 마이크로 입체 규칙성을 조사한 펜타드 분율 mmmm[%]은, 프로필렌계 중합체 (α)에 있어서 Macromolecules 8,687(1975)에 기초하여 귀속된 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 피크 강도비로부터 산출하였다. ^{13}C -NMR 스펙트럼은, 니혼 덴시제 EX-400의 장치를 사용하고, TMS를 기준으로 하여, 온도 130℃, o-디클로로벤젠 용매를 사용하여 측정하였다.
- [0521] (14) 프로필렌 및 에틸렌으로부터 유래하는 골격의 함량 측정
- [0522] Dsol 중의 에틸렌으로부터 유래하는 골격 농도를 측정하기 위해, 샘플 20 내지 30mg을 1,2,4-트리클로로벤젠/중벤젠(질량비: 2/1) 용액 0.6ml에 용해한 후, 탄소 핵자기 공명 분석(^{13}C -NMR)을 행하였다. 프로필렌, 에틸렌의 정량은 다이애드 연쇄 분포로부터 구하였다. 프로필렌-에틸렌 공중합체의 경우, $PP = S_{\alpha} \alpha$, $EP = S_{\alpha} \gamma + S_{\alpha} \beta$, $EE = 1/2(S_{\beta} \delta + S_{\delta} \delta) + 1/4 S_{\gamma} \delta$ 를 사용하여, 이하의 계산식에 의해 구하였다.
- [0523] 프로필렌(mol%) = $(PP + 1/2EP) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)]$
- [0524] 에틸렌(mol%) = $(1/2EP + EE) \times 100 / [(PP + 1/2EP) + (1/2EP + EE)]$
- [0525] (15) 굽힘 탄성률 측정
- [0526] 굽힘 탄성률 FM[MPa]은, JIS K7171에 따라, 하기 조건에서 측정하였다.
- [0527] <측정 조건>
- [0528] 시험편: 10mm(폭)×4mm(두께)×80mm(길이)
- [0529] 굽힘 속도: 2mm/분
- [0530] 굽힘 스팬: 64mm
- [0531] (16) 샤르피 충격 시험

[0532] 샤르피 충격값[kJ/m²]은, JIS K7111에 따라, 하기 조건에서 측정하였다.

[0533] <시험 조건>

[0534] 온도: -30℃

[0535] 시험편: 10mm(폭)×80mm(길이)×4mm(두께)

[0536] 노치는 기계 가공이다.

[0537] (17) 로크웰 경도 측정

[0538] 로크웰 경도(R 스케일)는, JIS K7202에 따라, 하기 조건에서 측정하였다.

[0539] <측정 조건>

[0540] 시험편: 30mm(폭)×30mm(길이)×2mm(두께)

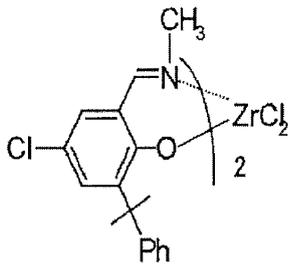
[0541] 시험편을 2매 겹쳐 측정하였다.

[0542] 이하, 올레핀계 수지 (β)의 제조예에 대하여 설명한다. 또한, 평가에 필요한 샘플량을 확보하기 위해, 복수회 실시하는 경우가 있다.

[0543] [제조예 1] 올레핀계 수지 (β-1)의 제조

[0544] <매크로 단량체 (P-1)의 합성(전공정 [a-1])>

[0545] 촉매로서 사용한 하기 식 (1)로 표시되는 화합물 (1)은 국제 특허 공보 W02006/057229호의 [합성예 3]에 따라 합성하고, 매크로 단량체 (P-1)은 동 공보 [실시예 1]에 따라 합성하였다. 생성물은 폴리에틸렌 환산으로 Mw가 1550, Mw/Mn이 2.32, ¹H-NMR로 측정된 편말단 불포화율이 99.0mol%였다.



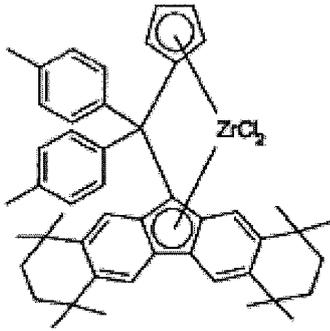
(1)

[0546]

[0547] <그래프트 공중합(후속 공정 [b-1])>

[0548] 촉매로서 사용한 하기 식 (2)로 표시되는 화합물 (2)는 공지된 방법에 의해 합성하였다.

[0549] 충분히 질소 치환한 내용적 1L의 유리제 반응기에, 매크로 단량체 (P-1) 2.2g과 크실렌 500ml를 장입한 후, 90℃로 승온하여 매크로 단량체를 용해시켰다. 여기에 에틸렌 120리터/hr 및 1-부텐 31리터/hr를 연속적으로 공급하여 액상 및 기상을 포화시켰다. 계속해서 에틸렌 및 1-부텐을 연속적으로 공급한 상태에서, 트리이소부틸알루미늄(iBu₃Al이라고도 기재함)의 데칸 용액(1.0mol/L)을 1.5mL (1.5mmol), 상기 화합물 (2)의 톨루엔 용액(0.0020mol/L)을 1.5mL(0.0030mmol), 계속해서 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(Ph₃CB(C₆F₅)₄라고도 기재함)의 톨루엔 용액(4.0mmol/L)을 1.9mL(0.0076mmol) 첨가하고, 상압하, 90℃에서 15분간 중합을 행하였다. 중합의 정지는 소량의 이소부탄올을 첨가함으로써 행하였다. 얻어진 중합 반응액을 소량의 염산을 포함하는 1.5리터의 메탄올 중에 첨가하여 중합체를 석출시켰다. 석출물을 메탄올로 세정한 후, 80℃에서 10시간 감압 건조하여, 올레핀계 수지 (β-1) 24.4g을 얻었다. 얻어진 올레핀계 수지 (β-1)의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.



[0550]

[0551]

[0552]

[0553]

[0554]

[0555]

[0556]

[0557]

[제조예 2] 올레핀계 수지 (β -2)의 제조

제조예 1의 후속 공정의 공정에 있어서, 매크로 단량체 (P-1)의 투입량을 5.0g으로 변경하고, 가스 단량체의 공급량을 에틸렌 110리터/hr, 1-부텐 44리터/hr로 변경하고, 중합 시간을 18분간으로 변경한 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 실시하여, 올레핀계 수지 (β -2)를 제조하였다. 얻어진 올레핀계 수지 (β -2)는 27.3g이었다. 얻어진 올레핀계 수지 (β -2)의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

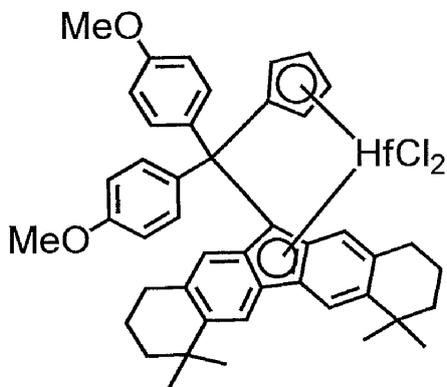
[제조예 3] 올레핀계 수지 (β '-1)의 제조

제조예 1의 후속 공정에 있어서, 1-부텐의 공급량을 32리터/hr, 중합 온도를 93°C로 변경하고, 매크로 단량체 (P-1)을 첨가하지 않고 중합한 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 실시하여, 올레핀계 수지 (β '-1)을 제조하였다. 얻어진 올레핀계 수지 (β '-1)은 22.3g이었다. 얻어진 올레핀계 수지 (β '-1)의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[제조예 4] 올레핀계 수지 (β -3)의 제조

촉매로서 사용한 하기 식 (4)로 표시되는 화합물 (4)는 공지된 방법에 의해 합성하였다.

압력 제어 밸브를 구비한 내용적 1L의 스테인리스제 오토클레이브에, 헵탄을 1079mL/hr, 옥텐을 181mL/hr, 화합물 (4)와 화합물 (1)과 수식 메틸알루미늄옥산(MMAO라고도 기재함)을 혼합한 톨루엔 용액(화합물 (4): 0.10mmol/L, 화합물 (1): 0.30mmol/L, MMAO: 15.0mmol/L(알루미늄 원자 농도로서))을 28mL/hr, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트($\text{Ph}_3\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 라고도 기재함)의 톨루엔 용액(0.4mmol/L)을 112mL/hr, 에틸렌을 300g/L, 수소를 2.7mL/h(92초 간격의 간헐 장입)로 각각 연속적으로 장입하고, 압력 제어 밸브는 0.74MPa로 설정하고, 중합기 내의 액량이 700mL로 유지되도록 연속적으로 중합 반응액을 뽑아냈다. 상기 모든 용매, 단량체 및 촉매 등의 장입을 개시하고 나서 2시간 후, 중합 반응액을 30분간 채취하였다. 얻어진 중합 반응액을 소량의 염산을 포함하는 1.5리터의 메탄올(750mL)과 아세톤(750mL)의 혼합액 중에 첨가하고, 중합체를 석출시켰다. 석출물을 메탄올로 세정한 후, 80°C에서 10시간 감압 건조하여 올레핀계 수지 92.3g을 얻었다. 얻어진 올레핀계 수지의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.



(4)

[0558]

[0559]

[0560]

[제조예 5] 올레핀계 수지 (β '-2)의 제조

제조예 5에 있어서, 화합물 (4)와 화합물 (1)과 MMAO를 혼합한 톨루엔 용액 대신에, 화합물 (4)와 MMAO를 혼합한 톨루엔 용액(화합물 (4): 0.10mmol/L, MMAO: 15.0mmol/L(알루미늄 원자 농도로서))을 사용한 것 이외에는 제조예 5와 마찬가지로 실시하여, 올레핀계 수지 (β '-2)를 제조하였다. 얻어진 올레핀계 수지 (β '-2)는

93.4g이었다. 얻어진 올레핀계 수지 (β '-2)의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0561] [제조예 6] 올레핀계 수지 (β -4)의 제조

[0562] 촉매로서 사용한 하기 식 (5)로 표시되는 화합물 (5)는 공지된 방법에 의해 합성하였다.

[0563] 교반 날개를 구비한 내용적 100L의 스테인리스제 중합기(교반 회전수=250rpm)에, 탈수 생성한 헥산을 23L/hr, 화합물 (4)를 0.0095mmol/hr, 화합물 (5)를 0.0029mmol/hr, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 0.045mmol/hr, 트리이소부틸알루미늄을 5.0mmol/hr의 속도로 연속적으로 공급하고, 기상 중합기 내의 가스 조성이, 부텐/에틸렌으로서 0.34(몰비), 수소/에틸렌으로서 0.058(몰비)로 되도록 프로필렌, 에틸렌, 수소를 연속적으로 공급하고, 생성되는 중합액을 중합기 측벽부에 형성된 배출구를 통하여, 중합기 내 용액량 28L를 유지하도록 액면 제어 밸브의 개방도를 조절하면서 연속적으로 배출하였다. 얻어진 중합 용액을 가열기로 유도하여 180℃로 승온하고, 촉매 실험계로서, 매시, 메탄올을80mL로 첨가하여 중합을 정지시키고, 감압한 탈휘 공정에 연속적으로 이송하여 건조함으로써, 올레핀계 수지 (β -4)를 4.2kg/hr의 생산 속도로 얻었다. 얻어진 올레핀계 수지 (β -4)의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0564]

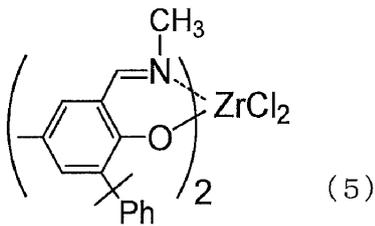


표 1

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	
올레핀계 수지의 기호		$\beta-1$	$\beta-2$	$\beta'-1$	$\beta-3$	$\beta'-2$	$\beta-4$	
60°C 이상의 용해 피크가 나타나는 온도 Tm (°C)		89.0	93.8	관측되지 않음	96.2	관측되지 않음	98.8	
용해 열량 ΔH (J/g)		9.0	28.0	관측되지 않음	59.5	관측되지 않음	34.6	
20°C 이하의 오르토디클로로벤젠 가용 성분의 비율 (wt%)		25.0	13.7	93.0	10.1	95.0	18.2	
유리 전이 온도 Tg (°C)		-67.4	-70.3	-67.3	-68.2	-67	-70.6	
극한 점도 [η] (dl/g)		2.05	1.69	n.d.	1.28	1.93	1.35	
MFR (g/10min)		0.25	0.18	n.d.		0.75	1.08	
A 값		226	49	n.d.	n.d.	n.d.	95	
펄스 NMR 제 4 성분		완화 시간 T2 (ms)	220	243	n.d.	360	n.d.	
		존재비 (%)	16.2	18.9	n.d.	42.0	n.d.	
탄성률 (MPa)		n.d.	14.5	n.d.	53.46	2.25	20.5	
주쇄: 에틸렌· α-올레핀 공중합체 유닛		α-올레핀 종류	1-부텐	1-부텐	1-부텐	1-옥텐	1-부텐	
		α-올레핀 조성 (mol%)	19	24	19	21	21	24
		중량 평균 분자량	113000	99000	91000	167000	167000	75000
		중량 평균 분자량	1600	1600	측쇄 없음	1600	측쇄 없음	2800
측쇄: 에틸렌 중합체 유닛		그레프트 개수 (/1000C)	1.5	3.2	측쇄 없음	3.2	측쇄 없음	
		메틸 분기 (/1000C)	<0.05	<0.05	측쇄 없음	<0.05	측쇄 없음	<0.05
간존한 메크로 단량체 조성비 (wt%)		2.2	5.5	0	22	0	12	
올레핀계 중합체 [R1]의 조성 비율 (wt%)		> 65.0	> 79.5	0	> 70	0	>66	

[0565]

[0566] [제조예 7]

[0567] (1) 고체형 티타늄 촉매 성분의 조제

[0568] 무수 염화마그네슘 95.2g, 테칸 442ml 및 2-에틸헥실알코올 390.6g을 130°C에서 2시간 가열 반응을 행하여 균일 용액으로 한 후, 이 용액 중에 무수 프탈산 21.3g을 첨가하고, 또한 130°C에서 1시간 교반 혼합을 행하여 무수 프탈산을 용해시켰다.

[0569] 이와 같이 하여 얻어진 균일 용액을 실온으로 냉각한 후, -20°C로 유지한 사염화티타늄 200ml 중에, 이 균일 용액의 75ml를 1시간에 걸쳐 적하 장입하였다. 장입 종료 후, 이 혼합액의 온도를 4시간에 걸쳐 110°C로 승온하고, 110°C에 도달한 시점에서 프탈산 디이소부틸(DIBP) 5.22g을 첨가하고, 이로부터 2시간 동일 온도에서 교반 유지하였다.

[0570] 2시간의 반응 종료 후, 열 여과로 고체부를 채취하고, 이 고체부를 275ml의 사염화티타늄에 재현탁시킨 후, 다시 110°C에서 2시간 가열하였다. 반응 종료 후, 다시 열 여과로 고체부를 채취하고, 110°C의 테칸 및 헥산으로

용액 중에 유리된 티타늄 화합물이 검출되지 않게 될 때까지 충분히 세정하였다.

[0571] 여기서, 이 유리 티타늄 화합물의 검출은 다음의 방법으로 확인하였다. 미리 질소 치환한 100ml의 가지 달린 쉬링크에 상기 고체 촉매 성분의 상청액 10ml를 주사기로 채취하여 장입하였다. 이어서, 질소 기류에서 용매 헥산을 건조하고, 또한 30분간 진공 건조하였다. 여기에, 이온 교환수 40ml, (1+1) 황산 10ml를 장입하여 30분간 교반하였다. 이 수용액을 여과지를 통하여 100ml 메스플라스크로 옮기고, 계속해서 철(II) 이온의 마스크제로서 농인산 수용액 1ml와 티타늄의 발색 시약으로서 3% 과산화수소수 5ml를 첨가하고, 또한 이온 교환수로 100ml로 메스 업한 이 메스플라스크를 흔들어 섞고, 20분 후에 UV를 사용하여 420nm의 흡광도를 관측하고, 이 흡수가 관측되지 않게 될 때까지 유리 티타늄의 세정 제거를 행하였다.

[0572] 상기와 같이 조제된 고체형 티타늄 촉매 성분 (A)는, 데칸 슬러리로서 보존했지만, 이 중의 일부를, 촉매 조성을 조사할 목적으로 건조하였다. 이와 같이 하여 얻어진 고체형 티타늄 촉매 성분 (A)의 조성은, 티타늄 2.3중량%, 염소 61중량%, 마그네슘 19중량%, DIBP 12.5중량%였다.

[0573] (2) 전중합 촉매의 제조

[0574] 고체 촉매 성분 100g, 트리에틸알루미늄 39.3mL, 헵탄 100L를 내용량 200L의 교반기를 구비한 오토클레이브에 삽입하고, 내온 15 내지 20℃로 유지하여 프로필렌을 600g 삽입하고, 60분간 교반하면서 반응시켜 촉매 슬러리를 얻었다.

[0575] (3) 본중합

[0576] 내용량 58L의 재킷 부착 순환식 관형 중합기에 프로필렌을 43kg/시간, 수소를 177NL/시간, (2)에서 제조한 촉매 슬러리를 고체 촉매 성분으로서 0.58g/시간, 트리에틸알루미늄 3.1ml/시간, 디시클로펜틸디메톡시실란 3.3ml/시간을 연속적으로 공급하고, 기상이 존재하지 않는 만액의 상태에서 중합하였다. 관형 중합기의 온도는 70℃이고, 압력은 3.53MPa/G였다.

[0577] 얻어진 슬러리는 내용량 100L의 교반기를 구비한 베셀 중합기로 보내고, 더 중합을 행하였다. 중합기에는, 프로필렌을 45kg/시간, 수소를 기상부의 수소 농도가 3.2mol%로 되도록 공급하였다. 중합 온도 70℃, 압력 3.28MPa/G에서 중합을 행하였다.

[0578] 얻어진 프로필렌계 단독중합체 (α -h-1)은, 80℃에서 진공 건조를 행하였다. 프로필렌계 단독중합체 (α -h-1)의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 2

	제조예 7
중합체	α -h-1
MFR (g/10min)	30
mmmm (%)	97.8

[0579]

[0580] [제조예 8]

[0581] (1) 마그네슘 화합물의 조제

[0582] 교반기를 구비한 반응조(내용적 500리터)를 질소 가스로 충분히 치환하고, 에탄올 97.2kg, 요오드 640g 및 금속 마그네슘 6.4kg을 투입하고, 교반하면서 환류 조건하에서 계 내로부터 수소 가스의 발생이 없어질 때까지 반응시켜 고체형 반응 생성물을 얻었다. 이 고체형 반응 생성물을 포함하는 반응액을 감압 건조시킴으로써 목적의 마그네슘 화합물(고체 촉매의 담체)을 얻었다.

[0583] (2) 고체 촉매 성분의 조제

[0584] 질소 가스로 충분히 치환한 교반기를 구비한 반응조(내용적 500리터)에, 상기 마그네슘 화합물(분쇄되어 있지 않은 것) 30kg, 정제 헵탄(n-헵탄) 150리터, 사염화규소 4.5리터, 및 프탈산 디-n-부틸 5.4리터를 첨가하였다.

계 내를 90℃로 유지하여 교반하면서 사업화티타늄 144리터를 투입하여 110℃에서 2시간 반응시킨 후, 고체 성분을 분리하여 80℃의 정제 헵탄으로 세정하였다. 또한, 사업화티타늄 228리터를 첨가하고, 110℃에서 2시간 반응시킨 후, 정제 헵탄으로 충분히 세정하여 고체 촉매 성분을 얻었다.

[0585] (3) 전처리

[0586] 내용적 500리터의 교반기를 구비한 반응조에 정제 헵탄 230리터를 투입하고, 상기 고체 촉매 성분을 25kg, 트리에틸알루미늄을 고체 촉매 성분 중의 티타늄 원자에 대하여 1.0mol/mol, 디시클로펜틸디메톡시실란을 1.8mol/mol의 비율로 공급하였다. 그 후, 프로필렌을 프로필렌 분압으로 0.03MPa-G로 될 때까지 도입하고, 25℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 고체 촉매 성분을 정제 헵탄으로 수회 세정하고, 또한 이산화탄소를 공급하여 24시간 교반하였다.

[0587] (4) 중합

[0588] 내용량 200리터의 교반기를 구비한 중합 장치에 상기 처리가 끝난 고체 촉매 성분을 성분 중의 티타늄 원자 환산으로 3mmol/hr로 트리에틸알루미늄을 2.5mmol/kg-PP로, 디시클로펜틸디메톡시실란을 0.25mmol/kg-PP로 각각 공급하였다. 그리고, 중합 온도 82℃, 중합 압력 2.8MPa-G에서 프로필렌, 에틸렌, 1-부텐을 각각 46.0kg/hr, 2.0kg/hr, 2.4kg/hr로 연속적으로 공급하여 반응시켰다. 이때, 중합 내의 에틸렌 농도는 2.4mol%, 1-부텐 농도는 1.8mol%, 수소 농도는 8.2mol%였다.

[0589] 그 결과, 에틸렌 함유량 3.6wt%, 1-부텐 함량 2.4wt%, MFR 7.0g/10min의 프로필렌계 랜덤 공중합체 (α -r-1)을 얻었다. 프로필렌계 랜덤 공중합체 (α -r-1)의 물성을 표 3에 나타낸다.

표 3

	제조예8
중합체	α -r-1
MFR (g/10min)	7
에틸렌량 (wt%)	3.6
부텐량 (wt%)	2.4
Tm (°C)	138

[0590] [제조예 9]

[0591] (1) 고체형 티타늄 촉매 성분의 조제

[0592] 제조예 7에 기재된 것과 마찬가지로 방법으로 고체형 티타늄 촉매 성분을 얻었다.

[0593] (2) 전중합 촉매의 제조

[0594] 제조예 7에 기재된 것과 마찬가지로 방법으로 전중합 촉매 성분을 포함하는 촉매 슬러리를 얻었다.

[0595] (3) 본중합

[0596] 내용량 58L의 재킷 부착 순환식 관형 중합기에 프로필렌을 43kg/시간, 수소를 300NL/시간, (2)에서 제조한 촉매 슬러리를 고체 촉매 성분으로서 0.55g/시간, 트리에틸알루미늄 2.9ml/시간, 디시클로펜틸디메톡시실란 3.1ml/시간을 연속적으로 공급하고, 기상이 존재하지 않는 만액의 상태에서 중합하였다. 관형 중합기의 온도는 70℃이고, 압력은 3.74MPa/G였다.

[0597] 얻어진 슬러리는 내용량 100L의 교반기를 구비한 베셀 중합기로 보내고, 더 중합을 행하였다. 중합기에는, 프로필렌을 45kg/시간, 수소를 기상부의 수소 농도가 8.7mol%로 되도록 공급하였다. 중합 온도 70℃, 압력 3.49MPa/G에서 중합을 행하였다.

[0598] 얻어진 슬러리를 내용량 2.4L의 이액관에 이송하고, 당해 슬러리를 가스화시켜 기체·고체 분리를 행한 후, 내용량 480L의 기상 중합기에 폴리프로필렌 단독중합체 파우더를 보내 에틸렌/프로필렌 블록 공중합을 행하였다. 또한, 해당 파우더의 일부를 공중합 전에 샘플링하여 MFR과 mmmm의 측정을 행하였다. 기상 중합기 내의 가스

조성이, 에틸렌/(에틸렌+프로필렌)으로서 0.23(몰비), 수소/에틸렌으로서 0.031(몰비)로 되도록 프로필렌, 에틸렌, 수소를 연속적으로 공급하였다. 중합 온도 70℃, 압력 1.0MPa/G에서 중합을 행하였다.

[0600] 얻어진 프로필렌계 블록 공중합체 (α -b-1)은, 80℃에서 진공 건조를 행하였다. 얻어진 프로필렌계 블록 공중합체 (α -b-1)의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0601] [제조예 10]

[0602] (1) 고체형 티타늄 촉매 성분의 조제

[0603] 제조예 7에 기재된 것과 마찬가지로 고체형 티타늄 촉매 성분을 얻었다.

[0604] (2) 전중합 촉매의 제조

[0605] 고체 촉매 성분 100g, 트리에틸알루미늄 131mL, 디에틸아미노트리에톡시실란 37.3mL, 헵탄 14.3L를 내용량 20L의 교반기를 구비한 오토클레이브에 삽입하고, 내온 15 내지 20℃로 유지하여 프로필렌을 1000g 삽입하고, 120분간 교반하면서 반응시켰다. 중합 종료 후, 고체 성분을 침강시켜, 상청액의 제거 및 헵탄에 의한 세정을 2회 행하였다. 얻어진 전중합 촉매를 정제 헵탄에 재현탁하여, 고체 촉매 성분 농도로 1.0g/L로 되도록 헵탄에 의해 조정을 행하여 촉매 슬러리를 얻었다.

[0606] (3) 본중합

[0607] 내용량 58L의 재킷 부착 순환식 관형 중합기에 프로필렌을 43kg/시간, 수소를 256NL/시간, (2)에서 제조한 촉매 슬러리를 고체 촉매 성분으로서 0.49g/시간, 트리에틸알루미늄을 4.5ml/시간, 디에틸아미노트리에톡시실란을 1.8ml/시간으로 연속적으로 공급하고, 기상이 존재하지 않는 만액의 상태에서 중합하였다. 관형 중합기의 온도는 70℃이고, 압력은 3.57MPa/G였다.

[0608] 얻어진 슬러리는 내용량 100L의 교반기를 구비한 베셀 중합기로 보내고, 더욱 중합을 행하였다. 중합기에는, 프로필렌을 45kg/시간, 수소를 기상부의 수소 농도가 8.8mol%로 되도록 공급하였다. 중합 온도 68℃, 압력 3.36MPa/G에서 중합을 행하였다.

[0609] 얻어진 슬러리를 내용량 2.4L의 이액관에 이송하고, 당해 슬러리를 가스화시켜 기체·고체 분리를 행한 후, 내용량 480L의 기상 중합기에 폴리프로필렌 단독중합체 파우더를 보내 에틸렌/프로필렌 블록 공중합을 행하였다. 또한, 해당 파우더의 일부를 공중합 전에 샘플링하여 MFR과 mmmm의 측정을 행하였다. 기상 중합기 내의 가스 조성은, 에틸렌/(에틸렌+프로필렌)으로서 0.20(몰비), 수소/에틸렌으로서 0.0063(몰비)으로 되도록 프로필렌, 에틸렌, 수소를 연속적으로 공급하였다. 중합 온도 70℃, 압력 1.40MPa/G에서 중합을 행하였다.

[0610] 얻어진 프로필렌계 블록 공중합체는, 80℃에서 진공 건조를 행하였다. 얻어진 프로필렌계 블록 공중합체 (α -b-2)의 물성을 표 4에 나타낸다.

표 4

		제조예 9	제조예 10
중합체		α -b-1	α -b-2
호모 PP 부	MFR (g/10min)	70	270
	mmmm (%)	97.7	97.8
Dsol.	양 (wt%)	12.0	9.0
	에틸렌량 (mol%)	42	40
	[η]	3.4	7.5
MFR (g/10min)		30	85

[0611]

[0612] [실시예 1]

- [0613] 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부, 제조예 7에서 제조된 프로필렌계 단독중합체 (α -h-1) 75중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 2축 압출기로 하기 조건에서 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 하기 조건에서 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0614] <용융 혼련 조건>
- [0615] 동일 방향 2축 혼련기: 품번 KZW-15, (주)테크노벨사제
- [0616] 혼련 온도: 190℃
- [0617] 스크루 회전수: 500rpm
- [0618] 피더 회전수: 40rpm
- [0619] <JIS 소형 시험편/사출 성형 조건>
- [0620] 사출 성형기: 품번 EC40, 도시바 기카이(주)제
- [0621] 실린더 온도: 190℃
- [0622] 금형 온도: 40℃
- [0623] 사출 시간-압력 유지 시간: 13초(1차 충전 시간: 1초)
- [0624] 냉각 시간: 15초
- [0625] [실시예 2]
- [0626] 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부, 제조예 8에서 제조된 프로필렌계 랜덤 공중합체 (α -r-1) 75중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 실시예 1과 마찬가지로 2축 압출기로 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0627] [실시예 3]
- [0628] 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부, 제조예 9에서 제조된 프로필렌계 블록 공중합체 (α -b-1) 75중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 실시예 1과 마찬가지로 2축 압출기로 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0629] [비교예 1]
- [0630] 실시예 1에 있어서, 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부 대신에, 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β '-1) 25중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0631] [비교예 2]
- [0632] 실시예 2에 있어서, 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부 대신에, 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β '-1) 25중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 행하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0633] [비교예 3]
- [0634] 실시예 3에 있어서, 제조예 1에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 25중량부 대신에, 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β '-1) 25중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.
- [0635] [비교예 4]

[0636] 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β -1) 15중량부, 제조예 1의 전공정 [a-1]에서 합성된 매크로 단량체 (P-1) 10중량부, 제조예 7에서 제조된 프로필렌계 단독중합체 (α -h-1) 75중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 실시예 1과 마찬가지로 2축 압출기로 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 5에 나타낸다.

표 5

기 계 물 성	조 성 (중량부)				실 시 예						
	올레핀계 수지 (β -1)	매크로 단량체 (P-1)	프로필렌계 단독중합체 (α -h-1)	프로필렌계 랜덤 중합체 (α -r-1)	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
MFR (g/10min)	25		75		14	5	12	19	6	17	36
FM (MPa)				75	1080	650	740	1110	620	780	1190
샤르피 충격값 (-30°C) (kJ/m ²)					3.2	6.0	10.0	2.6	2.4	8.5	1.3
로크웰 경도(R 스케일)					70	40	34	54	14	11	59

[0637]

[0638] [실시예 4]

[0639] 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 20중량부, 제조예 10에서 제조된 프로필렌계 단독중합체 (α -b-2) 60중량부, 탈크(JM-209(상표), 아사다 세이분(주)제) 20중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 가이기(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 2축 압출기로 하기 조건에서 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 하기 조건에서 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.

[0640] <용융 혼련 조건>

[0641] 동일 방향 2축 혼련기: 품번 KZW-15, (주)테크노벨사제

- [0642] 혼련 온도: 190℃
- [0643] 스크루 회전수: 500rpm
- [0644] 피더 회전수: 40rpm
- [0645] <JIS 소형 시험편/사출 성형 조건>
- [0646] 사출 성형기: 품번 EC40, 도시바 기카이(주)제
- [0647] 실린더 온도: 190℃
- [0648] 금형 온도: 40℃
- [0649] 사출 시간-압력 유지 시간: 13초(1차 충전 시간: 1초)
- [0650] 냉각 시간: 15초
- [0651] [실시에 5]
- [0652] 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 23중량부, 제조예 10에서 제조된 프로필렌계 단독중합체 (α -b-2) 57중량부, 탈크(JM-209(상표), 아사다 세이분(주)제) 20중량부, 내열 안정제 IRGANOX 1010(시바 기카이(주) 상표) 0.1중량부, 내열 안정제 IRGAFOS 168(시바 기카이(주) 상표) 0.1중량부, 스테아르산칼슘 0.1중량부를 텀블러에서 혼합한 후, 실시예 4와 마찬가지로 2축 압출기로 용융 혼련하여 펠릿형의 프로필렌계 수지 조성물을 조제하고, 사출 성형기로 시험편을 작성하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0653] [실시에 6]
- [0654] 실시예 4에 있어서, 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 20중량부 대신에, 제조예 6에서 제조된 올레핀계 수지 (β -4) 20중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 행하였다. 얻어진 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0655] [비교예 5]
- [0656] 실시예 4에 있어서, 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 20중량부 대신에, 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β '-1) 20중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 행하였다. 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0657] [비교예 6]
- [0658] 실시예 5에 있어서, 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 23중량부 대신에, 제조예 3에서 제조된 올레핀계 수지 (β '-1) 23중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하였다. 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0659] [비교예 7]
- [0660] 실시예 4에 있어서, 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 20중량부 대신에, 올레핀계 수지(직쇄상 올레핀계 블록 중합체인 XLT8677(상표) 다우·케미컬(주)제) (β '-3) 20중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 행하였다. 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.
- [0661] [비교예 8]
- [0662] 실시예 5에 있어서, 제조예 2에서 제조된 올레핀계 수지 (β -2) 23중량부 대신에, 올레핀계 수지(직쇄상 올레핀계 블록 중합체인 XLT8677(상표) 다우·케미컬(주)제) (β '-3) 23중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 행하였다. 프로필렌계 수지 조성물의 물성을 표 6에 나타낸다.

표 6

구성 (중량부)	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
	올레핀계 수지 (β -2)	20	23				
올레핀계 수지 (β -4)			20				
올레핀계 수지 (β '-1)				20	23		
올레핀계 수지 (β '-3)						20	23
프로필렌계 블록 공중합체(α -b-2)	60	57	60	60	57	60	57
탈크	20	20	20	20	20	20	20
MFR (g/10min)	31	29	32	38	34	33	27
FM (Mpa)	2130	1960	2090	2040	1940	2010	1820
샤르피 충격값 (-30°C) (kJ/m ²)	5.2	6.5	4.9	4.3	5.0	4.9	5.8
로크웰 경도(R 스케일)	66	59	65	58	51	59	48

기계 물성