

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08L 23/12	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특 1999-0072412 1999년 09월 27일
(21) 출원번호	10-1999-0003680	
(22) 출원일자	1999년 02월 04일	
(30) 우선권주장	98-28986 1998년 02월 10일 일본(JP)	
(71) 출원인	미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 나카니시 히로유키 일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5	
(72) 발명자	다나카야스오 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나가와노리히코 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 야사카나오토 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤	
(74) 대리인	문기상, 문두현, 조기호	

심사청구 : 없음

(54) 폴리프로필렌수지 조성물 및 그 비연신 필름

요약

본 발명은 투명성, 내충격성, 저온 열봉합성 및 열봉합 강도가 우수한 비연신 필름을 제조할 수 있는 폴리프로필렌 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물은 (A) 폴리프로필렌 수지, (B) 특정 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 (C) 특정 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체로 되어 있다.

색인어

폴리프로필렌 수지 조성물, 저온 열봉합성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리프로필렌 수지 조성물 및 그 수지 조성물로 제조한 비연신 필름에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는 본 발명은 폴리프로필렌 수지, 특정 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 특정 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체로 된 폴리프로필렌 수지 조성물과 그 수지 조성물로 제조한 비연신 필름에 관한 것이다.

폴리프로필렌 수지의 필름은 인장강도, 강성 등의 기계적 특성과 광택, 투명성 등의 광학특성 및 비독성 무취특성 등에 의한 위생성이 우수하므로, 식료품을 포장하는 재료로서 식료품 포장 분야에 널리 사용하고 있다.

폴리프로필렌 수지만으로 제조한 필름은 내충격성이 열악하고 또 고온에서만 열봉합이 가능하므로, 그 수지내에 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/부텐 공중합체 등의 고무성분을 첨가하여 사용하여 왔다.

고무성분을 첨가하면 내충격성이 향상되고 열봉합 온도가 낮아질 수는 있지만, 생성 필름의 투명성이 떨어지고, 열봉합 강도가 저하하는 단점이 수반된다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 투명성, 내충격성, 저온 열봉합성 및 열봉합 강도가 우수한 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 투명성, 내충격성, 저온 열봉합성 및 열봉합 강도가 우수한 비연신 필름을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기의 비연신 필름 및 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것이다.

(1) 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물은,

(A) 폴리프로필렌 수지 50~95 중량부,

(B) 적어도 탄소수 3의 α -올레핀을 갖고, 에틸렌 구조단위의 함량 60~95 몰%, 밀도 0.900 g/cm³ 이하, MFR(멜트플로우레이트, 190°C, 하중 2.16kg 하에서 ASTM D1238에 따라 측정) 0.1~50 g/10분, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구한 Mw/Mn으로 표시되는 분자량분포 3이하를 갖는 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 3~40 중량부, 및

(C) 하기의 3개 조건 1), 2), 3)을 만족하는 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체 2~20 중량부로 되어 있으며,

여기서 (A), (B) 및 (C)의 합계량은 100 중량부이고, 상기 랜덤 공중합체(C)는 하기 조건, 즉

조건 1) 프로필렌 단위 50~88 몰%, 에틸렌 단위 2~30 몰% 및 1-부텐 단위 10~40 몰%로 되어 있고, 1-부텐 단위의 함량은 에틸렌 단위 함량보다 많고;

조건 2) 230°C, 하중 2.16 kg 하에서 ASTM D-1238에 따라 측정한 MFR이 0.1~50 g/10분이고; 및

조건 3) 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구한 Mw/Mn으로 표시되는 분자량분포가 3이하를 만족한다.

(2) 상기 (1)의 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물에 있어서, 상기 폴리프로필렌 수지(A)는 프로필렌 단독 중합체, 프로필렌 이외의 α -올레핀 함량이 10 몰% 이하인 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 n-데칸 추출부 함량이 10 중량% 이하인 프로필렌/ α -올레핀 블록 공중합체로 구성된 군으로부터 선택한 적어도 하나로 되어 있다.

(3) 상기 (1) 또는 (2)의 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물에서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)는 에틸렌 단위함량 60~95 몰% 및 1-부텐 단위함량 5~40 몰%로 된 에틸렌/부텐 랜덤 공중합체이다.

(4) 비연신 필름은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 폴리프로필렌 수지 조성물로 제조한다.

발명의 상세한 설명

하기에, 본 발명에 의한 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물 및 비연신 필름을 상세히 설명한다.

본 발명에 의한 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리프로필렌 수지(A), 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)로 되어 있다.

본 발명에 의한 비연신 필름은 상기 폴리프로필렌 수지 조성물로 제조한다.

우선, 폴리프로필렌 수지 조성물을 구성하는 상기 폴리프로필렌 수지(A)에 대하여 설명한다.

본 발명에 의하면, 공지의 폴리프로필렌 수지 중 임의 것을 상기 폴리프로필렌 수지(A)로 선택할 수 있다. 상기 폴리프로필렌 수지(A)는 예를들어 프로필렌 단독 중합체와, 프로필렌 이외의 α -올레핀을 갖는 프로필렌/ α -올레핀의 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체를 들 수 있다. 상기 폴리프로필렌 수지(A)는 무수 말레인산 등의 극성기를 갖는 단량체로 변성되어도 좋다.

폴리프로필렌 수지(A)는 프로필렌 단독 중합체, 다른 α -올레핀 단위를 최대 10몰% 바람직하게는 8몰% 이하 함유하는 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 n-데칸으로 추출되는 부분 즉 n-데칸 추출부의 함량이 10 중량% 이하, 특히 8 중량% 이하인 프로필렌/ α -올레핀 블록 공중합체로 구성된 군으로부터 선택한 적어도 1개로 되어있는 것이 좋다.

본 명세서에서는, ' α -올레핀 단위'는 중합체내에서 α -올레핀으로부터 유도되는 구조단위를 나타낸다. 또한 '에틸렌 단위', '프로필렌 단위' 및 '1-부텐 단위'도 동일하게 적용한다. 본 발명에서 α -올레핀은 에틸렌을 포함한다.

상기 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 또는 프로필렌/ α -올레핀 블록 공중합체를 구성하는 α -올레핀으로는 프로필렌 이외의 탄소수 2~20의 α -올레핀이 바람직한다. 그 구체적인 예로는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 및 4-메틸-1-펜텐을 들 수 있다. 이 α -올레핀은 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용해도 좋다.

본 발명에 사용되는 폴리프로필렌 수지(A)는 공지의 고체상 티탄 촉매 또는 공지의 메탈로센 촉매를 사용하여 제조할 수 있다.

상기의 폴리프로필렌 수지(A)는 X-선 회절법으로 구한 결정화도가 적어도 40%, 특히 적어도 50% 및 DSC 법으로 구한 용점(Tm)이 100~165 범위를 갖는 것이 좋다. 상기의 폴리프로필렌 수지(A)는 상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)의 용점 및 상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 용점보다 더 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다.

폴리프로필렌 수지(A)는 230°C, 하중 2.16kg하에서 ASTM D 1238에 따라 구한 멜트플로우레이트(MFR)가 통상 0.1~300 g/10분, 바람직하게는 1~50 g/10분을 갖는 것이 좋다.

상기 폴리프로필렌 수지(A)는 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용해도 좋다.

다음은 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 설명한다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)는

- 1) 에틸렌 단위의 함량 60~95 몰%, 바람직하게는 70~90 몰%,
- 2) 밀도 0.900 g/cm³ 이하, 바람직하게는 0.850~0.880 g/cm³,
- 3) MFR(멜트플로우레이트, 190°C, 하중 2.16kg 하에서 ASTM D1238에 따라 구함) 0.1~50 g/10분, 바람직하게는 0.2~30 g/10분, 특히 바람직하게는 0.5~10 g/10분, 및
- 4) 용출액으로 *o*-디클로로벤젠과, 표준시료로 단분산 폴리스티렌을 사용한 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구한 Mw/Mn으로 표시되는 분자량분포 3이하

의 특징을 갖는다.

에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)중에서 α -올레핀은 탄소수 3이상, 바람직하게는 탄소수 3~20, 특히 바람직하게는 탄소수 3~8이 좋다.

α -올레핀의 구체적인 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 9-메틸-1-데센, 11-메틸-1-도데센, 12-메틸-1-테트라데센을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용해도 좋다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체를 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C) 및 폴리프로필렌 수지(A)와 함께 배합함으로써 저온 내충격성, 저온 열융합성 및 투명성이 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)는 X-선 회절법으로 구한 결정화도가 바람직하게는 40% 미만, 더 바람직하게는 30%이하를 갖는 것이 좋다. 결정화도 40% 미만의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용함으로써, 저온 열융합성 및 내충격성(우수한 필름 충격강도 특성)이 우수한 필름을 얻을 수 있다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)는 ¹³C-NMR로 구한, 공중합체 내에서의 단량체 쇠 분포의 랜덤도에 대한 지수(B값)가 1.0~1.4를 갖는 것이 바람직하다. B값은 공중합체 분자쇄내에서 구성단위 조성분포의 상태를 나타내는 지수이며 하기식에 따라 계산할 수 있다(1).

$$B = POE / (2 \cdot PO \cdot PE) \quad \text{--- (1)}$$

상기 식에서, PE 와 PO는 상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체내에서 에틸렌 단위와 α -올레핀 단위의 물분율을 각각 나타내며, POE는 다이어드(dyad) 쇠 총수에 대한 에틸렌/ α -올레핀 교호쇄(alternating chain) 수의 비율이다.

PE, PO 및 POE의 값은 하기와 같이 실질적으로 계산할 수 있다:

ϕ 10mm 시험관 내에서 핵사클로로부타디엔 1ml내에 상기 랜덤 공중합체 200mg을 균일하게 용해시켜서 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 시료를 제조하고, 그 후 이 시료의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 하기 조건하에서 측정한다:

시험 온도: 120°C

시험 주파수: 20.05 MHz

분광 라인의 폭: 1500 Hz

필터 폭: 1500 Hz

펄스반복 간격: 4.2 sec

펄스 폭: 7 μ sec

적분수: 2,000~5,000

PE, PO 및 POE의 값은 상기와 같이 ¹³C-NMR 스펙트럼 측정을 기초로 한, 예를들어 G.J.Ray{'Macromolecules', 10, 773(1977)}, J.C.Randall{'Macromolecules', 15, 353(1982)}, 및 K.Kimura{'Polymer', 25, 4418(1984)}가 보고한 방법에 따라 구할 수 있다.

에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체내에서 양 공단량체 단위가 이상적으로 교호이면 B값은 20이며, 양 공단량체 단위가 완전히 분리하여 중합함으로써 공중합체내에 이상적인 블록 공중합체로 존재하면 B값은 0이다.

B값이 1.0~1.4인 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용하면, 내열성이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)의 135°C 데카린(데카하이드로나프탈렌) 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 는 0.5~5.0 dl/g이다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 중에서, 하기식(11)으로 정의되는 g_n * 값이 0.2~0.95 인 분기쇄 공중합체 또는 g_n * 값이 0.95 이상인 직쇄 공중합체가 바람직하다.

$$g_n^* = [\eta]/[\eta]_{\text{blank}} \quad \text{-----} \quad (11)$$

상기식(11)에서, $[\eta]$ 는 상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)의 135°C 데카린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 이고, $[\eta]_{\text{blank}}$ 는 표준시료로서 사용하는, 에틸렌 함량 70 몰%이고 상기의 극한점도 $[\eta]$ 를 갖는 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체의 중량평균 분자량(광산란법에 의한)과 동일한 중량평균 분자량을 갖는 직쇄 에틸렌/프로필렌 공중합체의 극한점도를 나타낸다.

상기 g_n^* 값이 0.2~0.95인 분기 장쇄형 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 중에서, 후술할 식(2)로 표시되는 메탈로센으로 된 메탈로센 촉매를 사용하여 제조한 것이 바람직하다.

상기 g_n^* 값이 0.95 이상인 직쇄형 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 중에서, 후술할 식(1)로 표시되는 메탈로센으로 된 메탈로센 촉매 또는 식(2)로 표시되는 메탈로센으로 된 메탈로센 촉매(여기서 R⁴¹~R⁴⁴는 서로 인접한 각 기의 일부가 그들이 결합된 탄소원자와 함께 결합하여 환을 형성해도 좋음)를 사용하여 제조한 것이 바람직하다.

상기 특성을 지닌 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용할 경우, 기계적강도, 내후성, 내오존성, 저온 유연성 및 내열성이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다. 특히 g_n^* 값이 0.2~0.95인 분기 장쇄형 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용하는 경우에 특히 성형성이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있으며, 또한 g_n^* 값이 0.95 이상인 직쇄형 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용하는 경우에 필름 내충격성이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다. 탄소수 6~10의 α -올레핀을 갖는 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)를 사용하는 경우에 기계적 강도, 저온 유연성 및 내열성이 우수한 폴리프로필렌 수지 조성물을 얻을 수 있다.

상기의 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)는 바나듐 또는 티탄 촉매 존재하에서 에틸렌과 α -올레핀을 공중합하여 얻을 수 있지만, 후술할 메탈로센 촉매를 사용하여 제조하는 것이 바람직하다.

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 제조용으로 사용하는 바나듐계 촉매로는 가용성 바나듐 화합물과 알킬알루미늄 할라이드로 구성된 것이 바람직하다.

상기 바나듐계 촉매용 가용성 바나듐 화합물로는 구체적으로 바나듐 테트라클로라이드, 바나듐옥시 트리클로라이드, 모노에톡시바나듐 디클로라이드, 트리아세틸아세토나토 바나듐 및 트리아세틸아세토나토-옥시바나듐을 들 수 있다.

상기 바나듐계 촉매용 알킬알루미늄 할라이드로는 구체적으로 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 모노클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디에틸알루미늄 모노브로마이드, 디이소부틸알루미늄 모노클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드 및 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드를 들 수 있다.

에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B) 제조용 상기 티탄계 촉매로는 고체상 티탄촉매성분, 유기금속화합물 촉매성분 및 필요에 따라 사용하는 전자공여체로부터 제조한 올레핀 중합용 촉매가 바람직하다.

상기 올레핀 중합용 고체상 티탄 촉매성분으로는 예를들어, 티탄 트리클로라이드 또는 티탄 트리클로라이드를 함유한 화합물을 비표면적 100㎡/g 이상의 담체에 담지한 것, 또는 마그네슘, 할로겐, 전자공여체(방향족 카복실산 에스테르 또는 알킬기함유 에테르가 바람직함) 및 티탄을 필수성분으로 하여 비표면적 100㎡/g 이상의 담체에 담지한 것을 들 수 있다. 이 중에서 후자의 고체상 티탄촉매성분이 바람직하다.

상기 올레핀 중합용 촉매의 유기금속 화합물 촉매성분으로는 유기알루미늄 화합물이 바람직하다. 구체적으로 예를들면, 트리아릴알루미늄, 디알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 세스퀴할라이드 및 알킬알루미늄 디할라이드를 들 수 있다. 이들 유기알루미늄 화합물은 사용되는 특정 고체상 티탄촉매성분에 따라 적당하게 선택해도 좋다.

상기 올레핀 중합용 촉매의 전자 공여체로는 질소원자, 인원자, 황원자, 실리콘원자 또는 붕소원자를 함유하는 각종 유기 화합물을 들 수 있지만, 바람직하게는 상기 원자를 함유하는 에스테르 및 에테르를 사용하는 것이 좋다.

상기 올레핀 중합용 촉매는 예를들어 공분쇄하여 활성화한 후 올레핀 예비중합에 사용해도 좋다.

이제부터 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)를 설명한다.

상기에서 이미 설명한 바와같이, 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 상기의 3개 조건 1) 내지 3)을 충족하여야 한다. 이들 조건을 하기에 차례로 설명한다.

조건 1)에서, 상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 화학적 조성이 특정된다.

결과, 상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 프로필렌 단위 50~88 몰%, 에틸렌 단위 2~30 몰% 및 1-부텐 단위 10~40 몰%로 되어 있어야 하며, 상기에서 프로필렌 단위 60~85 몰%, 에틸렌 단위 3~20 몰% 및 1-부텐 단위 10~30 몰%로 된 것이 바람직하고, 프로필렌 단위 60~85 몰%, 에틸렌 단위 3~20 몰% 및 1-부텐 단위 12~30 몰%로 된 것이 특히 바람직하다. 여기서 1-부텐단위 함량은 에틸렌보다 많아야 한다.

상기 비율로 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 화학적 조성을 조정함으로써, 상기 공중합체(C)는 한편으로는 단성특성과, 또 다른 한편으로는 공중합체(C)와 폴리프로필렌 수지(A) 및 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)와의 상용성과 사이의 밸런스가 양호하다.

상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 상기 장점을 손상하지 않는 범위로 상기의 프로필렌

단위, 1-부텐 단위 및 에틸렌 단위 이외의 α -올레핀을 소량 예를들면 10 몰% 이하 더 함유해도 좋다.

상기 조건 2) 와 3)은 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 분자량 지수로서 멜트플로우레이트(MFR)와 분자량 분포(Mw/Mn)를 각각 나타낸다.

230℃, 하중 2.16 kg 하에서 ASTM D-1238에 따라 측정된 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 MFR은 0.1~50 g/10분, 바람직하게는 0.2~30 g/10분, 특히 바람직하게는 0.1~10 g/10분 이어야 한다.

상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 Mw/Mn 비는 3이하이어야 한다. 이 Mw/Mn 비는 폴리 스티렌계 값으로 변환한 값이며, 용출용매로서 *o*-클로로벤젠을 사용하고 표준시료로서 폴리스티렌 단분 산 분산제를 사용한 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구할 수 있다.

Mw/Mn으로 표시되는 분자량 분포는 GPC 기기, 예를들면 GPC-150C(Firm Water Co, 제)를 사용해서 하기의 방법에 의해 구할 수 있다. 분리 컬럼으로 TSK GNH TH(상표, TOSO 제, 컬럼 크기: 직경 7.8mm, 길이 600mm)를 사용하고, 컬럼온도 140℃에서 이동상으로 *o*-디클로로벤젠과 산화방지제로서 BHT 0.025 중량% 를 사용하고, 검출기로서 시차 굴절계를 사용하고, 시료 충전량 500 μ l 로 시료농도 0.1 중량%와 공급속도 1.0ml/분으로 하여 겔투과 크로마토그래피를 행한다. 또한 분리 컬럼으로는 TSK GMH-HT 또는 TSK GMH-HTL(상표명)(TOSO K.K 제)을 사용해도 좋다. 표준시료 폴리스티렌 단분산 분산제로서, firm Toso 제를 사용할 있다.

프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)가 상기 범위의 MFR 및 분자량 분포를 갖을 경우, 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 상기 폴리프로필렌 수지(A)와 상용성이 우수하며, 그 랜덤 공중합체(C)를 함유한 수지 조성물은 성형시에 가공성이 우수하며, 생성되는 성형품은 표면 끈적거림이 거의 없고 투명성이 우수하다.

본 발명에 의한 상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 특정 미세구조를 갖는 것이 바람직하다.

그러므로, 상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 i) 머리-꼬리 결합의 프로필렌 단위로만 구성된 3개쇄 구조 또는 ii) 머리-꼬리 결합의 프로필렌 단위와 1-부텐 단위로 구성된 3개쇄 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 3개쇄 구조 i) 또는 ii)를 갖는 상기 랜덤 공중합체(C) 중에서, 3개쇄 구조 i) 또는 ii)내의 두번째 프로필렌 단위의 측쇄 메틸기에 대한 ¹³C-NMR 측정(테트라메틸실란을 기초로 하여, 헥사클로로부타디엔 용액내에서 측정)을 하였을 때, 19.7~21.7 ppm 범위내에서 나타나는 전체 피크의 적분면적을 100%로 가정하였을 때의 21.2~21.7 ppm 범위내에서 나타나는 피크에 대한 적분면적이 적어도 90%, 바람직하게는 92% 이상인 것이 바람직하다.

상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)에서, ¹³C-NMR 로 측정하였을 때에, 프로필렌 단량체의 2,1-삽입에 의한 위치 불규칙 단위(site-irregular unit)의 비율이 전체 프로필렌 단위의 적어도 0.05%, 바람직하게는 0.05~0.4%, 더욱 바람직하게는 0.05~0.3% 인 것이 좋다.

상기 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)에서, 프로필렌 단량체의 1,3-삽입에 의한 위치 불규칙 단위의 비율이 전체 프로필렌 단위의 적어도 0.05% 이하인 것이 좋다. 중합시에 프로필렌 단량체는 주로 1,2-삽입(메틸렌부는 후술할 측쇄와 결합함)하여 합체되고, 가끔 2,1-삽입 또는 1,3-삽입하여 합체된다. 2,1-삽입 또는 1,3-삽입하여 합체된 상기 프로필렌 단량체는 상기 중합체 쇠내에서 위치 불규칙 단위를 구성한다.

상기 전체 프로필렌에 대한 2,1-삽입된 프로필렌 단량체의 비율은 'Polymer', 30, (1989) 1350에 개시된 방법에 따라 ¹³C-NMR을 사용하여 하기 수식식(III)로 부터 구할 수 있다:

[2,1-삽입에 의한 위치 불규칙 단위의 비율]

$$= \frac{[0.25 \cdot I_{\alpha\beta} \cdot \{\text{Struct.}(i)\} + 0.5 \cdot I_{\alpha\beta} \cdot \{\text{Struct.}(ii)\}] \times 100}{[I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta} \cdot \{\text{Struct.}(ii)\} + 0.5 \cdot \{I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta} \cdot \{\text{Struct.}(i)\} + I_{\alpha\delta}]}$$

(III)

여기서, 상기 피크의 명명은 Carman et al 법: 'Rubber Chem. Technol', 44, (1971), 781에 따른다. 표시 $I_{\alpha\beta}$ 등은 $\alpha\beta$ 피크 등에 대한 적분 면적을 나타낸다. 피크의 적분 면적을 오버래핑등의 이유로 스펙트럼 차트로 부터 직접 측정하기 어려울 때에는 카본 피크의 대응면적으로 그것을 대체해도 좋다.

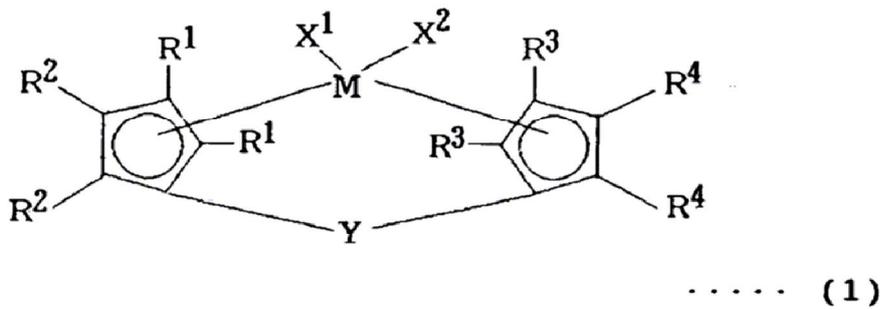
프로필렌의 1,3-삽입에 의한 3개쇄 구조의 백분율은 $\beta\gamma$ 피크(27.4 ppm주위에서 공명함) 적분 면적의 1/2을 메틸기 전체 피크의 적분 면적과 $\beta\gamma$ 피크의 적분 면적의 합으로 나눈 후 상수 100을 곱하여 계산할 수 있다.

본 발명에 의한 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 메탈로센 촉매를 사용하여 제조하는 것이 바람직하다.

상기 메탈로센 촉매로서,

1) (a) 하기식(1)로 표시되는 브릿지 타입의 천이금속 화합물(하기에서, 간단히 '천이금속 화합물'로 중

중 표시함):



(식(1)에서, M은 주기율표 IV~VIB족의 천이금속원자를 나타내며; R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 동일 또는 상이해도 좋고, 각각 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 하이드로카빌, 탄소수 1~20의 할로겐화 하이드로 카빌, 실리콘-함유기, 산소-함유기, 황-함유기, 질소-함유기 또는 인-함유기이며, 서로 인접한 각 기의 일부는 그들이 결합된 탄소원자와 함께 결합하여 환을 형성해도 좋으며; X¹ 과 X²는 각각 동일 또는 상이해도 좋고, 각각 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 하이드로카빌, 탄소수 1~20의 할로겐화 하이드로카빌 또는 산소- 또는 황- 함유기이고; Y는 탄소수 1~20의 2가 하이드로카빌, 탄소수 1~20의 2가 할로겐화 하이드로카빌, 2가 실리콘- 또는 게르마늄-함유기 또는, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR⁵-, -P(R⁵)-, -P(=O)(R⁵)-, -BR⁵- 또는 -AlR⁵(R⁵는 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 하이드로카빌 또는 탄소수 1~20의 할로겐화 하이드로카빌 임))

- II) 상기 브릿지 타입의 천이금속 화합물(a)을 활성화 할 수 있는 화합물 즉
 - (b) 유기알루미늄 화합물
 - (c) 유기알루미늄 옥시 화합물 및
 - (d) 상기 식(1)으로 표시되는 천이금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성할 수 있는 이온화이온성 화합물
- 로 구성된 군으로부터 선택한 최소한 1개의 화합물;
로 된 메탈로센계 촉매가 바람직하다.

식(1)에서, M은 주기율표 IV~VIB 족의 천이금속 구체적으로 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄타륨, 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐을 나타내며, 티탄, 지르코늄 및 하프늄이 바람직하며, 특히 바람직한 것은 지르코늄이다.

식(1)에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 동일 또는 상이해도 좋고, 각각 수소원자, 할로겐 원자, 할로겐으로 치환되어도 좋은 탄화수소기, 실리콘-, 산소-, 황-, 질소- 또는 인- 함유기이고, 서로 인접한 각 기의 일부는 그들이 결합된 탄소원자와 함께 결합하여 환을 형성해도 좋다. 식(1)에서, 각각 쌍으로 표시된 R¹-R⁴의 기가 환을 형성하는 경우, 동일 표시의 2개의 기가 함께 결합하는 것이 바람직하다. 그러므로 예를들어 2개의 R¹기가 함께 결합하여 환을 형성하는 것이 바람직하다.

식(1)에서 R¹-R⁴로 나타내는 할로겐 원자로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다. 식(1)의 R¹-R⁴로 나타내는 탄소수 1~20의 하이드로카빌로서는, 예를들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 옥탈, 노닐, 도데실, 에이코실, 노르보르닐 및 아다만틸 등의 알킬기; 비닐, 프로페닐 및 시클로헥세닐 등의 알케닐기; 벤질, 페닐에틸 및 페닐프로필 등의 아릴알킬기; 및 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 에틸페닐, 프로필페닐, 비페닐, α- 및 β- 나프틸, 메틸나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 벤질페닐, 피레닐, 아세나프틸, 펜날레닐, 아세안트릴레닐, 테트라하이드로나프틸, 인단닐 및 비페닐릴 등의 아릴기를 들 수 있다.

이들 하이드로카빌기와 결합하여 형성되는 환으로는, 예를들면 벤젠환, 나프탈렌환, 아세나프탈렌환 및 인덴환 등의 축합환; 및 상기 축합환의 수소원자를 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 등의 알킬기로 치환한 환기를 들 수 있다. 이들 하이드로카빌기는 할로겐으로 치환되어도 좋다.

식(1)의 R¹-R⁴로 나타내는 실리콘-함유기로는 메틸실릴 또는 페닐실릴 등의 하이드로카빌-모노치환 실릴; 디메틸실릴 또는 디페닐실릴 등의 하이드로카빌-디치환 실릴; 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리프로필실릴, 트리시클로헥실실릴, 트리페닐실릴, 디메틸페닐실릴, 메틸디페닐실릴, 트리톨릴실릴 또는 트리나프틸실릴 등의 하이드로카빌-트리치환 실릴; 트리메틸실릴 에테르 등의 하이드로카빌-치환 실릴의 실릴 에테르; 및 트리메틸실릴페닐 등의 실리콘-치환 아릴을 들 수 있다.

식(1)의 R¹-R⁴로 나타내는 산소-함유기로는 예를들어 수산기; 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 등의 알콕시기; 페녹시, 메틸페녹시, 디메틸페녹시 및 나프톡시 등의 아릴옥시기; 및 페닐메톡시 및 페닐에톡시 등의 아릴알콕시기를 들 수 있다.

식(1)의 R¹-R⁴로 나타내는 황-함유기로는 예를들어, 상기 산소-함유기의 산소원자를 황으로 치환한 기; 메틸설포네이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 페닐설포네이트, 벤질설포네이트, p-톨루엔 설포네이트,

트리메틸벤젠 설포네이트, 트리아소부틸벤젠 설포네이트, p-클로로벤젠 설포네이트 및 펜타플루오로벤젠 설포네이트 등의 설포네이트기; 및 메틸설피네이트, 페닐설피네이트, 벤젠설피네이트, p-톨루엔 설피네이트, 트리메틸벤젠 설피네이트 및 펜타플루오로벤젠 설피네이트 등의 설피네이트기를 들 수 있다.

식(1)의 R¹⁻⁴로 나타내는 질소-함유기로는 예를들면 아미노기; 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노 및 디시클로헥실아미노 등의 알킬아미노기; 페닐아미노, 디페닐아미노, 디톨릴아미노, 디나프틸아미노 및 메틸페닐아미노 등의 아릴아미노 및 알킬아릴아미노기를 들 수 있다.

식(1)의 R¹⁻⁴로 나타내는 인-함유기로는 디메틸포스피노 및 디페닐포스피노를 들 수 있다.

식(1)에서, X¹ 과 X²는 서로 동일 또는 상이해도 좋으며, 각각 수소원자, 할로겐원자, 할로겐으로 치환되어도 좋은 탄소수 1~20의 하이드로카빌 또는 산소- 또는 황-함유기이다. 이들의 원자 또는 기로는 구체적으로 R¹⁻⁴의 원자 또는 기로 나타낸 것을 들 수 있다.

식(1)에서, Y는 할로겐으로 치환되어도 좋은 탄소수 1~20의 2가 하이드로카빌기, 2가 실리콘 함유기, 2가 게르마늄-함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR⁵-, -P(R⁵)-, -P(=O)(R⁵)-, -BR⁵- 또는 -AlR⁵(여기서, R⁵는 수소원자, 할로겐원자, 할로겐으로 치환되어도 좋은 탄소수 1~20의 하이드로카빌)를 나타낸다.

식(1)의 Y로 나타내는, 할로겐으로 치환되어도 좋은 탄소수 1~20의 하이드로카빌으로는 메틸렌, 디메틸메틸렌, 1,2-에틸렌, 디메틸-1,2-에틸렌, 1,3-트리메틸렌, 1,4-테트라메틸렌, 1,2-시클로헥실렌 및 1,4-시클로헥실렌 등의 알킬렌기; 디페닐메틸렌 및 디페닐-1,2-에틸렌 등의 아릴알킬렌기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 1~20의 2가 하이드로카빌을 할로겐화 한 것등의 할로겐화 하이드로카빌을 더 들 수 있다.

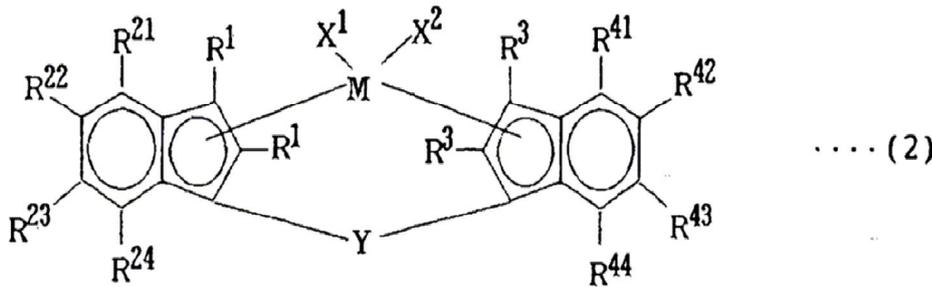
식(1)의 Y로 나타내는 2가-실리콘 함유기로는 메틸실릴렌, 디메틸실릴렌, 디에틸실릴렌, 디(n-프로필)실릴렌, 디(iso-프로필)실릴렌, 디(시클로헥실)실릴렌, 메틸페닐실릴렌, 디페닐실릴렌, 디(p-톨릴)실릴렌 및 디(p-클로로페닐)실릴렌 등의 알킬실릴렌; 알킬아릴실릴렌; 아릴실릴렌; 테트라메틸-1,2-디실릴 및 테트라페닐-1,2-디실릴 등의 알킬디실릴; 알킬아릴디실릴 및 아릴디실릴을 들 수 있다.

식(1)의 Y로 나타내는 2가-게르마늄 함유기로는 상기 실리콘-함유기의 실리콘 원자를 게르마늄 원자로 치환한 것을 들 수 있다.

식(1)으로 나타내는 브릿지 타입의 천이금속 화합물(a)의 구체적인 예는 하기와 같다:

비스(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(n-프로필시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(tert-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(트리메틸실릴시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(네오펜틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실릴렌-비스(1-시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실릴렌-비스{1-(3-메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,4-디메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄 디클로라이드, rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)}지르코늄 디클로라이드 등.

본 발명에 의하면, 식(1)로 나타내는 천이금속 화합물(a) 중에서, 하기 식(2)로 나타내는 브릿지 타입의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



(식(2)에서, M, R¹, R², R³, X¹, X² 및 Y는 식(1)에서와 동일하며, R²¹⁻²⁴ 및 R⁴¹⁻⁴⁴는 각각 수소원자, 할로겐 원자, 알킬기 또는 아릴기이며, 상기 알킬기 와 아릴기는 할로겐 원자 또는 유기실릴기로 치환되어도 좋다. 또한 기 R⁴¹⁻⁴⁴는 서로 인접한 각기의 일부와 그들이 결합된 탄소원자와 함께 결합하여 환을 형성해도 좋다.)

식(2)로 표시되는 브릿지 타입의 천이금속화합물의 예로는 구체적으로는 다음과 같은 것을 들 수 있다:

- rac-디메틸실릴렌-비스[1-{2-n-프로필-4-(9-페난트릴)인데닐}]지르코늄 디클로라이드,
- rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄 디브로마이드,
- rac-에틸렌-비스(1-인데닐)디메틸지르코늄,
- rac-에틸렌-비스(1-인데닐)디페닐지르코늄,

rac-에틸렌-비스(1-인데닐)메틸지르코늄 모노클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄-비스(메탄설포네이트),
 rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄-비스(p-톨루엔설포네이트),
 rac-에틸렌-비스(1-인데닐)지르코늄-비스(트리플루오로메탄설포네이트),
 rac-에틸렌-비스{1-(1,4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-인데닐)지르코늄디클로라이드,
 rac-이소프로필리덴-비스(1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-에틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-n-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-n-부틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-sec-부틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-t-부틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-n-펜틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-n-헥실인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-시클로헥실인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-메틸시클로헥실인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-페닐에틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-페닐디클로로메틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-클로로메틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-트리메틸실릴렌메틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-트리메틸실록시메틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디(i-프로필)실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디(n-부틸)실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디(시클로헥실)실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-t-부틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-t-부틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,

 rac-디페닐실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-에틸인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디(p-톨릴)실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디(p-클로로페닐)실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-i-프로필-7-에틸인데닐)}지르코늄 디브로마이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필-1-인데닐)}지르코늄디메틸,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필-1-인데닐)}지르코늄메틸클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필-1-인데닐)}지르코늄-비스{1-트리플루오로메탄설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2,7-디메틸-4-i-프로필-1-인데닐)}지르코늄-비스{1-(p-페닐설피네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-페닐-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1,2-디하이드로아세나프틸로(4,5-b)시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(벤조(e)인데닐)지르코늄 디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스{1-(4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(1-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(2-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(9-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-플루오로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(펜타플루오로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(m-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(o-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(o,p-디클로로페닐)페닐-1-인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-브로모페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-톨릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(m-톨릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(o-톨릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(o,o'-디메틸페닐)-1-인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-에틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-i-프로필페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-벤질페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-비페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(m-비페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(p-트리메틸실릴렌)페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-메틸-4-(m-트리메틸실릴렌)페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-페닐-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄디메틸,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄메틸 클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 클로라이드 SO₂Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 클로라이드 OSO₂Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 모노클로라이드 모노(트리플루오로메탄설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디(트리플루오로메탄설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디(p-톨루엔설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디(메틸설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디(트리플루오로메탄 설포네이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디(트리플루오로아세테이트),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 모노클로라이드 (n-부톡사이드),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디-(부톡사이드),
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 모노클로라이드 (페녹사이드),
 rac-메틸렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,

rac-디-(i-프로필)실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디-(n-부틸)실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디시클로헥실실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디-(p-톨릴)실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디-(p-클로로페닐)실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-메틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(β -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(5-아세나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(9-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(o-메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(m-메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(p-메틸페닐)인데닐레닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,3-디메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,4-디메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,5-디메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,4,6-트리메틸페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(o-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(m-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(p-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,3-디클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2,6-디클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(3,5-클로로페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(2-브로모페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(3-브로모페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(4-브로모페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(4-비페닐릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-에틸-4-(4-트리메틸실릴렌페닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-프로필-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(α -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(β -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(2-메틸-1-나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(5-아세나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(9-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4(9-페난트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-프로필-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4(α -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4(β -나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4-(5-아세나프틸)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4-(9-안트라세닐)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-i-프로필-4-(9-페난트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(8-메틸-9-나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-s-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-펜틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-펜틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(β -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-i-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-네오펜틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-네오펜틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-네오펜틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-네오펜틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-헥실-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스{1-(2-n-헥실-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-에틸-4-(9-안트라세닐)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸페닐실릴렌-비스{1-(2-에틸-4-(4-비페닐)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-메틸렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,

rac-에틸렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스{1-(2-n-프로필-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀렌-비스{1-(2-n-프로필-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스{1-(2-에틸-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스{1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스{1-(2-n-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐)}지르코늄 디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스{1-(2-n-프로필-4-페닐인데닐)}지르코늄 디클로라이드 등.

또한 상기 천이금속 화합물에서 지르코늄 원자를 티탄원자, 하프늄 원자, 바나듐원자, 니오븀원자, 탄탈륨원자, 크롬원자, 몰리브덴원자 또는 텅스텐원자로 치환한 천이금속 화합물을 더 들 수 있다.

통상, 천이금속 화합물(a)은 라세믹체의 형태로 올레핀 중합용 촉매 성분으로 사용되나, 또한 R-타입 또는 S-타입 화합물(a)도 사용해도 좋다. 본 발명에 의하면 상기의 천이금속 화합물(a)을 복수 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 의하면, 상기 천이금속 화합물(a)을 활성화 할 수 있는 활성화제로서 (b)유기알루미늄 화합물, (c)유기알루미늄 옥시 화합물 및 (d)이온화이온성 화합물로 구성된 군으로부터 선택한 최소한 1개의 화합물을 사용할 수 있다.

유기알루미늄 화합물(b)은 예를들어 하기식(3)으로 표시된다:



(식 중, R^1 은 탄소수 1~12의 탄화수소기, X는 할로겐원자 또는 수소원자이며, n은 1~3의 정수임)

식(3)에서, R^1 은 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 등의 탄소수 1~12의 탄화수소기이며, 구체적으로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐 또는 톨릴을 들 수 있다.

상기 유기알루미늄 화합물(b)의 구체적인 예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄 및 트리-2-에틸-헥실알루미늄 등의 트리알킬알루미늄; 이소프레닐 알루미늄 등의 알케닐알루미늄; 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드 및 디메틸알루미늄 브로마이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드; 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소프로필알루미늄 세스퀴클로라이드, 부틸알루미늄 세스퀴 클로라이드 및 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴 할라이드; 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드 및 에틸알루미늄 디브로마이드 등의 알킬알루미늄 디할라이드; 및 디에틸알루미늄 하이드라이드 및 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 등의 알킬알루미늄 하이드라이드를 들 수 있다.

또한 유기알루미늄 화합물(b)로서 하기식(4)로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다:



(식 중, R^1 은 식(3)에서의 R^1 과 동일하며, Y는 $-OR^2$, $-OSi(R^3)_3$, $-OAl(R^4)_2$, $-N(R^5)_2$, $-Si(R^6)_3$ 또는 $-N(R^7)Al(R^8)_2$ (여기서 R^2 , R^3 , R^4 및 R^8 은 각각 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소부틸, 시클로헥실 또는 페닐을 나타내며, R^5 는 수소원자, 메틸, 에틸, 이소프로필, 페닐 또는 트리메틸실릴을 나타내며, R^6 및 R^7 은 메틸, 에틸 등을 나타냄)이며, n은 1~2의 정수임)

구체적으로 하기의 화합물을 들 수 있다:

1) $(R^1)_nAl(OR^2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 디메틸알루미늄 메톡사이드, 디에틸알루미늄 메톡사이드 및 디이소부틸알루미늄 메톡사이드,

2) $(R^1)_nAl\{OSi(R^3)_3\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 $Et_2Al(OSiMe_3)$, $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$, 및 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$,

3) $(R^1)_nAl\{OAl(R^4)_2\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 $Et_2AlOAlEt_2$, 및 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$,

4) $(R^1)_nAl\{N(R^5)_2\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 Me_2AlNEt_2 , $Et_2AlNHMe$, $Me_2AlNHet$, $Et_2AlN(SiMe_3)_2$

및 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$,

5) $(\text{R}^1)_n\text{Al}\{\text{Si}(\text{R}^6)_3\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$, 등,

6) $(\text{R}^1)_n\text{Al}\{\text{N}(\text{R}^7)\text{Al}(\text{R}^8)_2\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를들면 $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me})\text{AlEt}_2$ 및 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{iso-Bu})_2$,

(상기에서 Me는 메틸기, Et는 에틸기, Bu는 부틸기를 나타냄.)

이들 중에서, $(\text{R}^1)_3\text{Al}$, $(\text{R}^1)_n\text{Al}(\text{OR}^2)_{3-n}$, 및 $(\text{R}^1)_n\text{Al}\{\text{OAl}(\text{R}^4)_2\}_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물이 바람직하며, 특히 바람직한 것은 R0이 iso-알킬이고 n이 2인 상기 화합물이다. 이들은 조합하여 사용할 수 있다.

상기 유기알루미늄 화합물(C)은 특개평2-276807A에 개시된 공지의 벤젠 가용성 알루미늄산 또는 벤젠 불용성 유기알루미늄 옥시 화합물이어도 좋다.

상기 알루미늄산은 예를들어 하기의 방법으로 제조할 수 있다:

(1) 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물을 탄화수소 용매내에서, 염화마그네슘, 황산구리, 황산알루미늄, 황산니켈 또는 염화제1세륨의 수화염 등의 흡착수 또는 결정수를 함유하는 염의 현탁액에 첨가하여 반응시키는 방법.

(2) 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물을 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르 또는 테트라하이드로퓨란 등의 매체내에서 물, 얼음 또는 수증기와 직접 반응시키는 방법.

(3) 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물을 데칸, 벤젠 또는 톨루엔 등의 매체내에서 디메틸주석 산화물 또는 디부틸주석 산화물 등의 유기주석 산화물과 반응시키는 방법.

이들 알루미늄산은 유기금속 성분을 소량 함유해도 좋다. 회수된 알루미늄산용액으로부터 증류하여 반응 용매 또는 미반응 유기알루미늄 화합물을 제거한 후에, 이들 알루미늄산을 용매에 재용해하여도 좋다.

알루미늄산 제조용 유기알루미늄 화합물로서는 구체적으로 상기의 유기알루미늄 화합물(b)로 예시한 것을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 바람직한 것은 트리알킬알루미늄 및 트리시클로알킬알루미늄이다.

알루미늄산 제조용으로 사용하는 용매로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘 및 시멘 등의 방향족 탄화수소; 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸 및 옥타데칸 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 및 메틸시클로펜탄 등의 지방족 탄화수소; 가솔린, 케로센 및 가스유 등의 석유 증류분; 및 할로겐화 탄화수소 특히 상기 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소의 염소화 또는 브롬화 생성물을 들 수 있다. 또한 기타 용매 예를들어 에틸에테르 및 테트라하이드로퓨란 등의 에테르도 사용할 수 있다. 이들 용매중에서 방향족 탄화수소가 특히 바람직하다. 본 발명에 사용되는 상기 유기알루미늄 옥시화합물은 60°C 벤젠에서 Al 가용성분이 알루미늄 원자로 환산하여 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하인 벤젠 불용성 또는 난용성이다.

유기알루미늄 화합물의 용해도는, 벤젠 100ml에 알루미늄 원자 100mg에 상응하는 양의 유기알루미늄 화합물을 현탁하고, 이어서 생성 현탁액을 60°C에서 6시간 동안 교반한 다음, 그 현탁액을 G-5 유리필터를 통해서 60°C에서 열여과하고 동시에 유리필터에 남아있는 고체상의 잔사를 60°C 벤젠 50ml로 4번 세척한 후 전체 여액내에서 알루미늄 원자의 양을 구하여 측정했다(X mmol은 X%에 상응함).

이온화 이온성 화합물(d)은 식(1)의 천이금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성한다. 이온화 이온성 화합물(d)로는 특개평1-501950, 특개평1-502036, 특개평3-179005, 특개평3-179006, 특개평3-207703, 특개평3-207704 및 미국특허 5,321,106 에 개시되어 있는 루이스산, 이온성 화합물 및 카보란을 들 수 있다.

루이스산으로는, 예를들면 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론, 트리스(o-톨릴)보론, 트리스(3,5-디-메틸페닐)보론, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, MgCl_2 , Al_2O_3 및 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 들 수 있다.

이온성 화합물로서는 예를들면 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리-n-부틸암모니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸암모니움 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 페로세늄 테트라스(펜타플루오로페닐)보론을 들 수 있다.

카보란으로는, 예를들면 도데카보란, 1-카바운데카보란, 비스-n-부틸암모니움(1-카베도데카)보레이트, 트리-n-부틸암모니움-(7,8-디카바운데카)보레이트 및 트리-n-부틸암모니움-(트리데카하이드리도-7-카바운데카)보레이트 등을 들 수 있다.

이들 이온화 이온성 화합물(d)은 단독으로 또는 2종이상 조합하여 사용해도 좋다. 상기 천이금속 화합물(a)을 활성화하는 활성화제로써, 상기 성분 (b),(c) 및 (d)를 조합하여 사용할 수 있다.

상기 메탈로센 촉매는 불활성 탄화수소 용매 또는 올레핀 용매 중에서, 천이 금속화합물(a)과 상기 화합물 (b)~(d)로 구성된 군으로부터 선택한 최소한 1개의 활성화제를 혼합하여 제조할 수 있다.

메탈로센계 촉매 제조시에 사용되는 불활성 탄화수소 용매로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸 및 헥사데칸 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 및 시클로옥탄 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 및 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소; 가솔린, 케로센 및 가스유 등의 석유 증류분; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

이들 성분으로부터 메탈로센을 제조하는 경우, 천이금속 화합물은 통상 약 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ 몰/리터(중합체적), 바람직하게는 $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ 몰/리터 사용하는 것이 좋다.

성분(b) 및/또는 (c)를 활성화제 성분으로 사용하는 경우, 성분(b) 및/또는 (c)는 천이금속 화합물(a)의 천이금속에 대한 알루미늄의 비(즉 Al/천이금속)로 통상 10~10,000, 바람직하게는 20~5,000로 사용하는 것이 좋다. 유기알루미늄 화합물(b)과 유기알루미늄 옥시화합물(c)을 동시에 사용하는 경우, 성분(c) 내의 알루미늄원자(AI-2)에 대한 성분(b)내의 알루미늄원자(AI-1)의 원자비[(AI-1)/(AI-2)]가 0.02~3, 바람직하게는 0.05~1.5이 되도록 사용하는 것이 좋다.

이온화 이온성 화합물(d)을 사용하는 경우, 성분(d)에 대한 천이금속(a)의 몰비 즉 (a)/(d)가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5양으로 사용하는 것이 좋다.

이들 촉매성분은 중합조에서 혼합해도 좋으며, 또는 미리 혼합하여 중합조에 첨가하여도 좋다. 이들 성분을 미리 혼합할 경우, 이 성분을 -50~150°C, 바람직하게는 -20~120°C의 온도에서 1분~50 시간, 바람직하게는 5분~25시간 접촉시키는 것이 좋다. 혼합 접촉의 경우, 혼합온도를 변경해도 좋다.

상기 메탈로센 촉매는 상기 성분 (a)~(d) 중의 어느 하나 또는 모두를 입자상 또는 미립자상 고체물질(담체)에 담지한 고체상 촉매이어도 좋다.

담체는 유기 또는 무기물질이다. 무기담체로는 SiO₂ 및 Al₂O₃ 등의 다공성 산화물이 바람직하다. 유기담체로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 또는 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2~14의 α-올레핀을 주성분으로 한 단독 중합체 또는 공중합체 및 비닐시클로hex산 및/또는 스티렌을 주성분으로 한 단독 및 공중합체 수지 등의 중합체를 사용해도 좋다.

상기 메탈로센 촉매는 촉매성분의 각각을 올레핀의 예비중합시에 첨가하여 예비중합체 촉매를 형성하여 사용해도 좋다.

상기 예비중합에 사용되는 α-올레핀으로는 예를들어 프로필렌, 에틸렌 및 1-부텐을 들 수 있으며, 이들은 다른 올레핀과 조합하여 사용해도 좋다.

메탈로센계 촉매를 제조할 때, 상기 촉매성분 이외의 다른 올레핀 중합용 성분 예를들면 물을 촉매성분으로 사용할 수 있다.

상기 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B)와 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)는 상기 메탈로센 촉매 존재하에서, 각각 에틸렌을 α-올레핀과 공중합하거나 프로필렌을 1-부텐 및 에틸렌과 공중합함으로써 제조할 수 있다.

중합은 현탁중합과 용액중합 등의 액상 중합 또는 기상 중합으로 행할 수 있다. 액상 중합에서는 촉매 제조에 사용된 것과 같은 불활성 용매를 사용할 수 있으며, 또한 프로필렌 등의 α-올레핀을 사용해도 좋다.

중합을 현탁중합으로 행할 경우에는 중합온도는 -50~100°C 바람직하게는 0~90°C 에서 행하는 것이 좋고, 중합을 용액중합으로 행할 경우는 중합온도는 0~250°C 바람직하게는 20~200°C 에서 행하는 것이 좋다. 기상중합을 채용하는 경우에는 상압~9.8MPa(100 kg/cm² 게이지압) 바람직하게는 상압~4.9MPa(50 kg/cm² 게이지압)의 압력하에서 0~120°C 바람직하게는 20~100°C의 온도로 행하는 것이 좋다.

상기 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식 중 임의 방법으로 행할 수 있으며, 또한 반응조건이 다른 2 이상의 단계로 행할 수 있다. 생성 공중합체의 분자량은 예를들어 수소가스를 투입하거나 온도나 압력을 변경함으로써 조절할 수 있다.

본 발명에 의한 상기 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리프로필렌 수지(A) 50~95 중량부, 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B) 3~40 중량부 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체 2~20 중량부, 바람직하게는 폴리프로필렌 수지(A) 60~92 중량부, 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B) 5~30 중량부 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체 3~10 중량부(여기서 (A), (B) 및 (C) 3개성분의 합계량은 100 중량부)로 되어 있다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물은 폴리프로필렌 수지(A), 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B) 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C) 이외에 첨가제 및 다른 중합체 등의 다른 성분을 본 발명에 의한 수지 조성물의 발명적 장점을 해하지 않는 범위내로 함유하여도 좋다.

첨가제로서, 내후성 향상제, 열 안정제, 방부제, 안티블록킹제, 슬리핑제, 윤활제, 대전방지제, 난연제, 안료, 염료 및 충전제를 사용해도 좋다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물은 공지방법 예를들면 폴리프로필렌 수지(A), 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B) 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C) 뿐 아니라 필요에 따라 다른 성분을 용융 혼련하여 제조할 수 있다.

예를들어, 본 발명에 의한 프로필렌수지 조성물은 상기 성분 및 다른 첨가제를 헥셀 믹서, V형 믹서, 아령형 믹서 또는 리본 믹서 등의 적당한 혼합기내에 한번에 또는 차례로 투입한 후 이들을 혼합하고, 이어서 생성 혼합물을 단축 또는 다축 압출기, 니더, 밤바리 믹서로 용융혼련하여 제조할 수 있다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물은 230°C, 하중 2.16kg 하에서 ASTM D1238에 따라 측정된 MFR01 1~100 g/10분, 특히 1~50 g/10분 인 것이 좋다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물의 용점(DSC법에 의하여 측정)은 100~167°C, 특히 120~167°C 인 것이 좋다.

상기 폴리프로필렌 수지 조성물을 공지의 압출성형으로 비연신 필름을 제조할 수 있다. 압출성형 제조한 비연신 필름은 투명성, 내충격성, 저온 열융합성 및 열융합 강도가 우수하므로, 단층 비연신 필름으로 사용하기에 적합하다.

본 발명의 비연신 필름은 상기 폴리프로필렌 수지 조성물을 압출성형하여 필름성형함으로써 제조할 수 있다.

본 발명에 의한 비연신 필름의 두께는 그것의 용도에 따라 다르지만, 통상 10~100 μm , 바람직하게는 20~80 μm 이다. 본 발명에 의한 비연신 필름은 예를들면 채소 및 생선 등의 부식할 수 있는 포장 식료품; 스낵 및 건조 곡수 등의 건조 식료품; 및 수우프 및 피클 등의 젓은 식료품 등을 포함하는 포장 식료품; 타블렛, 분말, 용액 등의 약제 및 의료 기구 등을 포함하는 포장 의약품; 기기부, 카세트 등 전기전자 제품 포장용 등의 포장분야에 사용할 수 있다.

상기의 성형은 폴리프로필렌 수지 또는 폴리프로필렌 수지 조성물 성형용 공지의 기기를 사용하여 공지의 조건을 선택하여 행할 수 있다.

실시에

하기에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예의 측정값은 하기 방법으로 구했다.

(1) 열융합 강도

열융합 강도(박리강도)를 하기 조건하에서 JIS Z 1707의 기재방법에 따라 측정했다:

융합 압력 : 0.2 MPa
 융합 시간 : 1 초
 박리 속도 : 300 mm/분

(2) 내충격성

내충격성 지표로서의 필름충격 강도를 JIS P 8134의 기재방법에 따라 측정했다. 테스트 기기는 용량 30kg/cm \cdot cm, 충격헤드 ϕ 1/2 인치 이다.

(3) 투명성

투명성의 지표로서의 흐림성(haze)을 ASTM D 1003의 기재방법에 따라 측정했다.

(4) 광택

광택은 ASTM D 523의 기재방법에 따라 측정했다.

제조예 1

<에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)의 제조>

에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체를 메탈로센 촉매를 사용하여 제조하였다. 질소로 충분히 치환한 2리터 오토글레이브에 핵산 950ml와 1-부텐 50g을 투입하고, 여기에 트리이소부틸알루미늄 1 밀리몰 첨가하였다. 이 오토글레이브를 70 $^{\circ}$ C로 승온하고, 그 후 에틸렌을 공급하여 전체압력이 0.7MPa(7kg/cm 2 게이지압)에 도달하였을 때에 메틸알루미늄옥산 0.30 밀리몰 및 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4-(9-펜안트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드를 Zr 환산 0.001 밀리몰을 첨가하고, 에틸렌을 계속적으로 공급하여 전체압력을 0.7MPa(7kg/cm 2 게이지압)로 유지하면서 30분 동안 중합을 행하였다.

중합후, 내부가스를 배출하고, 생성 중합체를 다량의 메탄올을 사용하여 회수하고, 상기 중합체를 110 $^{\circ}$ C 감압하에서 12시간 건조하였다. 생성 중합체{분기된 장쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-1)}의 양은 28.0 g이었으며, 중합 활성도는 시간당 Zr의 밀리몰당 중합체 56kg으로 계산되었다.

이 중합체의 화학조성 및 특성은 하기와 같다:

(1) 화학조성

에틸렌 단위 함량 = 89.0 몰%
 1-부텐 단위 함량 = 11.0 몰%

(2) MFR(ASTM D-1238, 190 $^{\circ}$ C, 하중 2.16kg) = 3.6 g/10분

(3) GPC에 의한 분자량 분포(Mw/Mn) = 2.0

(4) 밀도 = 0.885 g/cm 3

(5) B값 = 1.1

(6) 극한점도[η] = 1.48 dl/g

(7) $g_n^* = 0.89$

제조예 2

rac-디메틸실릴렌-비스(1-{1-n-프로필-4-(9-펜안트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드 대신에 비스(1,3-

디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 행하여, 직쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-2)를 얻었다.

이 중합체의 화학조성 및 특성은 하기와 같다:

(1) 화학조성

에틸렌 단위 함량 = 89.2 몰%

1-부텐 단위 함량 = 10.8 몰%

(2) MFR(ASTM D-1238, 190°C, 하중 2.16kg) = 3.4 g/10분

(3) GPC에 의한 분자량 분포(Mw/Mn) = 2.0

(4) 밀도 = 0.884 g/cm³

(5) B값 = 1.0

(6) 극한점도[η] = 1.49 dl/g

(7) g_n* = 1.00

제조예 3

<프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)의 제조>

프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체를 메탈로센 촉매를 사용하여 제조하였다. 질소로 충분히 치환한 2리터 오토클레이브에 헥산 950ml 및 1-부텐 75g 을 투입하고, 여기에 트리이소부틸알루미늄 1 밀리몰 첨가하였다. 이 오토클레이브를 70°C로 승온하고, 그 후 프로필렌 및 에틸렌을 공급하여 전체압력이 0.7MPa(7kg/cm² 게이지압)에 도달하였을 때에 메틸알루미늄옥산 0.30 밀리몰 및 rac-디메틸실릴렌-비스(1-{2-n-프로필-4-(9-펜안트릴)인데닐})지르코늄 디클로라이드를 Zr 원자 환산량 0.001 밀리몰을 첨가하고, 에틸렌 공급량에 대한 프로필렌 공급량의 몰비(프로필렌/에틸렌)가 95/5로 되도록 프로필렌 및 에틸렌을 계속적으로 공급하여 전체압력을 0.7MPa(7kg/cm² 게이지압)로 유지하면서 30분 동안 중합을 행하였다.

중합후, 내부가스를 배출하고, 생성 중합체를 다량의 메탄올을 사용하여 회수하고, 상기 중합체를 110°C 감압하에서 12시간 건조하였다. 생성 중합체(프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체)의 양은 28.0 g이었으며, 중합 활성도는 시간당 Zr의 밀리몰당 중합체 56kg으로 계산되었다.

이 중합체의 화학조성 및 특성은 하기와 같다:

(1) 화학조성

프로필렌 단위 함량 = 68.5 몰%

에틸렌 단위 함량 = 10.2 몰%

1-부텐 단위 함량 = 21.3 몰%

(2) MFR(ASTM D-1238, 190°C, 하중 2.16kg) = 4.4 g/10분

(3) GPC에 의한 분자량 분포(Mw/Mn) = 2.3

(4) 머리-꼬리 결합 프로필렌 단위로 구성된 3개쇄 구조: 유(有)

(5) 2번째 위치에 프로필렌 단위를 함유하는 머리-꼬리 결합 프로필렌 단위 및 1-부텐단위로 구성된 3개쇄 구조: 유(有)

실시에 1

프로필렌 단위 96.8 몰% 및 에틸렌 단위 3.2 몰%를 함유하며 또한 MFR(ASTM D-1238, 230°C, 하중 2.16kg)이 6.9 g/10분인 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체(A), 제조예 1에서 얻은 분기된 장쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-1) 및 제조예 2에서 얻은 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)를 혼합기내에서 표 1의 비율로 배합한 후, 생성 혼합물을 210°C에서 압출기로 용융 혼련하여, 이 혼련물을 스트랜드 형태로 압출하였다. 스트랜드 형태로 압출된 생성 폴리프로필렌 수지조성물을 수성 매체 내에서 절단하여 각 수지 조성물의 펠렛트를 제조하였다.

이 펠렛트를 압출기(단축, 40mm φ, L/D=26, 실린더 온도= 210°C)로 얇은 슬리트를 갖는 다이로 통해서 두께 50μm의 단층 비연신 필름을 제조하였다. 상기 단층 비연신 필름의 평가 결과를 표 1에 기재하였다.

실시에 2~3

표 1에 기재한 폴리프로필렌 수지 조성물을 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과를 표 1에 기재하였다.

실시에 4

제조예 1에서 얻은 분기된 장쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-1) 대신에 제조예 2에서 얻은 분기된 장쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 단층 비연신 필름을 제조하였다. 상기 단층 비연신 필름의 평가 결과를 표 1에 기재하였다.

비교예 1

프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)를 사용하지 않고 또한 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-1)의 배합량을 20 중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하여 두께 50 μm의 단층 비연신 필름을 제조하였다. 상기 단층 비연신 필름의 평가 결과를 표1에 기재하였다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
비율(Phr ¹⁾)					
(A) 랜덤 PP ²⁾	80	80	85	80	80
(B-1) PBR ³⁾	15	10	7.5	-	20
(B-2) EBR ⁴⁾					
(C) PBER ⁵⁾	-	-	-	15	-
	5	10	7.5	5	-
물질 특성					
흐림성(Haze) (%)	1.5	1.6	1.3	1.7	2.3
광택 (%)	117	118	119	115	105
필름 충격 (KJ/m)					
5 °C	38	29	22	40	32
-10 °C	19	12	8	20	14
열 봉합성 (N/15mm)					
130 °C	0.2	1.1	0.5	0.2	0.5
140 °C	1.4	3.5	2.0	1.4	1.4
150 °C	8.6	12.3	7.5	8.8	7.2
160 °C	22.4	24.2	19.3	21.2	12.4
170 °C	24.4	25.5	26.4	23.5	19.9
180 °C	25.0	-	-	25.2	21.4
190 °C	25.4	-	-	25.5	20.7
200 °C	26.4	-	-	25.8	22.1
1) 백분율 중량부 2) 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체 수지(A) 3) 제조에 1의 분기된 장쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-1) 4) 제조에 2의 직쇄 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(B-2) 5) 제조에 3의 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)					

발명의 효과

상기와 같이, 본 발명에 의한 폴리프로필렌 수지 조성물은 특정 성분 즉 폴리프로필렌 수지(A), 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체(B) 및 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(C)을 특정비율 함유하므로 투명성, 내충격성, 저온 열봉합성 및 열 봉합강도가 우수한 비연신 필름을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 폴리프로필렌 수지 50~95 중량부,

(B) 적어도 탄소수 3의 α-올레핀을 갖고, 에틸렌 구조단위의 함량 60~95 몰%, 밀도 0.900 g/cm³ 이하, MFR(멜트플로우레이트, 190°C, 하중 2.16kg 하에서 ASTM D1238에 따라 측정) 0.1~50 g/10분, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구한 Mw/Mn으로 표시되는 분자량분포 30이하를 갖는 에틸렌/α-올레핀 랜덤 공중합체 3~40 중량부, 및

(C) 하기의 3개 조건 1), 2), 3)을 만족하는 프로필렌/에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체 2~20 중량부
로 된 것을 특징으로 하는 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물.

(여기서 (A), (B) 및 (C)의 합계량은 100 중량부임)

상기 랜덤 공중합체(C)는 하기 조건, 즉

조건 1) 프로필렌 단위 50~88 몰%, 에틸렌 단위 2~30 몰% 및 1-부텐 단위 10~40 몰%로 되어 있고, 1-부텐 단위의 함량은 에틸렌 단위 함량보다 많고;

조건 2) 230℃, 하중 2.16 kg 하에서 ASTM D-1238에 따라 측정된 MFRI 0.1~50 g/10분이고; 및

조건 3) 겔투과크로마토그래피(GPC)로 구한 Mw/Mn으로 표시되는 분자량분포가 3이하를 만족함.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 수지(A)가 프로필렌 단독 중합체, 프로필렌 이외의 α -올레핀 함량이 10 몰% 이하인 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 n-데칸 추출부 함량이 10 중량% 이하인 프로필렌/ α -올레핀 블록 공중합체로 구성된 군으로부터 선택한 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체(B)가 에틸렌 단위함량 60~95 몰% 및 1-부텐 단위함량 5~40 몰%로 된 에틸렌/부텐 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 비연신 필름용 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항 기재의 폴리프로필렌 수지 조성물로 제조된 비연신 필름.