(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 10/06

(45) 공고일자 2001년09월17일
(11) 등록번호 10-0293579
(24) 등록일자 2001년04월04일

(21) 출원번호 10-1993-0031558
(22) 출원일자 1993년12월30일

(65) 공개번호 특1994-0014464
(43) 공개일자 1994년07월18일

(30) 우선권주장 MI 92A 002989 1992년12월30일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자
바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
간디 지오프레이 에이치.
네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자
루이기레스코니
이탈리아공화국44100페르라라비아멘테시43
엔리코알비자티
이탈리아공화국28041아로나(노)비아로마64

(74) 대리인
박해선
이준구

심사관 : 김장강

# (54) 불규칙배열의폴리프로필렌

요약

본 발명은 하기의 특징을 가지는 무정형의 프로필렌 중합체에 대해 기재되어 있다.

(a) 고유 점성도 [η] > 1 dl/g ;

(b) (r) % - (m) % > 0 [여기서 (r) %는 규칙성 배열 디아드의 퍼센트 (%) 이고, (m) % 는 동일배열디아드의 퍼센트 (%) 임] ;

(c) $(CH_2)$n서열 (여기서 n≥2임)내의 $CH_2$기는 2 %미만 ;

(d) 베르누이 지수 (B) = 1±0.2.

이 이외에도 상기 프로필렌 중합체는 분자량 분포의 폭이 협소하며, 프로필렌의 중합 반응으로부터 유일한 생성물로서 직접 얻을 수 있고, 따라서 분리할 필요가 없다.

# 명세서

## [발명의 명칭]

불규칙 배열의 폴리 프로필렌

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 본질적으로 불규칙 배열구조이면서 분자량이 큰 프로필렌의 무정형 중합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

공지된 바와 같이, 프로필렌 동종 중합반응의 생성물은 결정형 또는 무정형이 될 수 있다. 동일 배열 또는 규칙 배열 구조를 하는 폴리프로필렌이 결정형인 반면, 본질적으로 불규칙배열 구조를 하는 폴리프로필렌은 무정형인 것으로 보인다. "M. Farina, Topics Stereochem., 17, 1987, 1-111" 에 기재된 바와 같이 피셔식으로 나타낸 불규칙 배열의 폴리프로필렌에는 중합체 사슬의 한쪽면 또는 다른쪽 면에서 간혹 배열된 메틸기가 있다. 상기 문헌에 기재된 바와 같이 구조에 관한 유용한 정보는 NMR 분석을 통해 얻을 수 있다.

시판중인 무정형의 폴리프로필렌은 주로 접착 조성물에서 및 역청의 첨가물로서 사용된다. 통상. 그것은 지글러-나타형 촉매 존재하에 수득한 동일배열 폴리프로필렌의 부산물이다. 그러나, 잔류 생성물로 부터 무정형의 폴리프로필렌중 작은 부분을 분리하는 것은 용매로 처리하는 분리공정을 수행해야 하는 불편함을 수반한다.

메탈로센 (metallocene) 형 촉매를 사용함으로서, 통상 결정도가 높은 폴리프로필렌을 수득한다. 그러나, 일부 메탈로센 촉매계는 프로필렌 무정형 폴리프로필렌으로 중합시킬 수 있다. 이런 중합체의 결점은 이들이 저분자량이라는 점이다.

미국 특허 제 4,542,199 호에는 비스 (시클로펜타디에닐) 지르코늄 화합물과 알루목산을 함유하는 올레핀의 중합에 관한 촉매계가 기재되어 있다. 이런 촉매의 존재하에 수행된 프로필렌의 중합 반응으로 부터 저분자량의 불규칙배열을 하는 폴리프로필렌을 수득한다.

유럽 특허출원 제 283,739 호에는 부분적으로 치환된 비스 (시클로펜타디에닐) 지르코늄 화합물과 알루목산을 함유하는 올레핀의 중합에 관한 촉매계가 기재되어 있다. 이런 촉매의 존재하에 수행된 프로필렌의 중합반응으로 부터 저분자량의 불규칙 배열을 하는 폴리프로필렌을 수득한다.

미국 특허 제 4,931,417 호에는 2 개의 시클로펜타디에닐 고리가 규소 또는 게르마늄 원자를 함유하는 라디칼을 통해 상호 결합된 메탈로센 화합물을 함유하는 올레핀의 중합에 관한 촉매들이 기재되어 있다. 시클로펜타디에닐 고리상에 일부가 치환된 상기 화합물 존재하에 수행된 프로필렌의 중합반응은 동일배열의 폴리프로필렌을 생성하는 반면, 디메틸실란디일비스 (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드를 함유할 경우에는 저분자량의 불규칙배열을 하는 폴리프로필렌을 생성한다.

마지막으로, 유럽 특허출원 제 399,347 호에는, 이소프로필리덴 (9-플루오르에닐) (3-메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드와 같은 시클로펜타디에닐 고리 및 플루오르에닐 고리를 함유하는 가교 메탈로센을 함유하는 촉매 존재하에서 프로필렌의 중합 방법이 기재되어 있다. 무정형 폴리프로필렌을 수득하는 경우에, 그 구조는 그러나 불규칙 배열이 아니라 규칙성 동일 블록 (syn-dioisoblocks) 이다. 즉, 규칙성 배열과 동일 배열 서열이 교대로 있는 구조를 하고 있다.

따라서, 프로필렌의 중합 반응에 의해 직접 수득할 수 있는 고분자량의 무정형 폴리프로필렌을 유일한 생성물로서 수득하는 것은 중합 반응의 생성물에 존재하는 다른 폴리프로필렌 성분으로 부터 값비싼 분리공정을 피하게 되므로 매우 유용한 일이라 하겠다.

그러므로, 본 발명의 목적은 프로필렌의 중합반응으로 부터 직접 수득가능하고, 하기와 특징을 가지는 무정형 프로필렌 중합체이다 :

(a) 고유 점성도 [η] > 1 dl/g ;

(b) (r) % - (m) % > 0 [여기서 (r) %는 규칙성 배열 디아드의 퍼센트 (%) 이고, (m) % 는 동일배열디아드의 퍼센트 (%) 임] ;

(c) $(CH_2)$n서열 (여기서 n≥2임)내의 $CH_2$기는 2 %미만 ;

(d) 베르누이 지수 (Bernoullianity index) (B) = 1±0.2.

본 발명에 의한 프로필렌 중합체는 본래 결정성이 없다. 용융 엔탈피 값은 보통 20 J/℃ 보다 작으며, 바람직하게는 10 J/℃ 이다. 대부분의 경우에 본 발명의 중합체는 용융 에탈피 값이 0 J/℃이다.

바람직하게는 본 발명의 중합체는 고유 점성도 값이 1.5 dl/g보다 높으며, 보다 바람직하게는 2 dl/g 보다 높다.

본 발명의 폴리프로필렌상에서 수행된$^{13}$C-NMR 분석을 통해 중합체 사슬의 배열성, 즉 삼차 탄소원자의 배열 분포에 관한 정보를 얻는다.

본 발명의 중합체 구조는 본래 불규칙 배열을 한다. 그럼에도 불구하고, 규칙성 배열 디아드 (r) 가 동일 배열 디아드 (m) 보다 더 많은 것 같음을 관찰할 수 있다. 즉, (r) % - (m) % > 0이고, 바람직하게는 (r) % - (m) % > 5 이다.

하기와 같이 정의한 베르누이 지수 (B)

$$B = 4 [mm] [rr] / [mr^2]$$

의 값은 1 근처이며, 통상 0.8 ~ 1.2 범위, 바람직하게는 0.9 1.1 의 범위에 있다.

본 발명에 의한 폴리프로필렌의 구조는 매우 등축부 (regioregular) 인 것 같다. 사실 $^{13}$C-NMR 분석으로 부터 $(CH_2)$n 배열 (여기서 n≥2) 에 관한 신호는 관찰할 수가 없다. 통상 $CH_2$기의 2 %미만, 바람직하게는 1 % 미만이 배열 $(CH_2)$n (여기서 n≥2) 에 함유되어 있다.

본 발명의 폴리프로필렌은 클로로포름, 헵탄, 디에틸에테르, 톨루엔과 같이 통상 사용되는 용매에서 용해된다.

본 발명에 의한 프로필렌 중합체에는 흥미있는 탄성중합체의 특성이 있다.

본 발명의 중합체의 분자량은 크다는 것 이외에도 충분히 한정된 범위내에서 분포되어 있다 분자량 분포지수는 비율 Mw/Mn으로 표시한다.

따라서 본 발명의 또 다른 목적은 하기 특성을 가지는 프로필렌 무정형 중합체이다.

(a) [η] > 1 dl/g ;

(b) (r) % - (m) % > 0 ;

(c) $(CH_2)n$ 배열 (여기서, $n \geq 2$임)에 있는 $CH_2$ 기는 2 %미만 ;

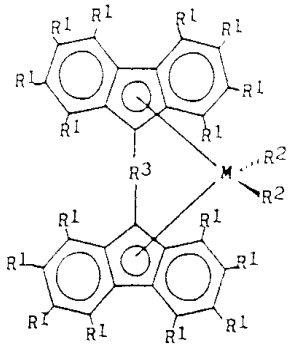
(d) $B = 1 \pm 0.2$;

(e) $Mw/Mn < 5$.

본 발명의 중합체들은 바람직하게는 $Mw/Mn < 4$이며, 보다 바람직하게는 $Mw/Mn < 3$ 이다.

본 발명에 의한 프로필렌 중합체의 제조방법은 본 발명의 또 다른 목적이기도 하며, 이는 하기 화합물 (A)와 (B)간의 반응 생성물을 함유하는 촉매존재하에 프로필렌의 중합반응을 수행한다 :

(A) 식 (1)의 화합물 .



(I)

[여기서 치환체 $R^1$은 상호 동일 또는 상이하며, 수소원자, $C_{1\sim20}$ 알킬라디칼, $C_{3\sim20}$ 시클로알킬라디칼, $C_{2\sim20}$ 알케닐 라디칼, $C_{6\sim20}$ 아릴라디칼, $C_{7\sim20}$ 알킬아릴라디칼 또는 $C_{7\sim20}$ 아릴알킬라디칼이고, 상호 인접한 2개의 치환체 $R^1$은 탄소원자가 5 8개인 고리를 형성할 수 있으며, 나아가 치환체 $R^1$은 Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있고 ;

M 은 Ti, Zr 또는 Hf 이며 ;

치환체 $R^2$는 상호 동일 또는 상이하고, 할로겐 원자 -OH, -SH, $-R^1$, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1_2$ 또는 $PR^1_2$ (여기서, $R^1$은 상기 정의와 동일함) 이고 ;

$R^3$기는 > CR12, > SiR12, > GeR12> NR1또는 > PR1(여기서 R1은 상기 정의와 동일함)으로 부터 선택되고, R3가 > CR12, > SiR12, 또는 > GeR12일때, 2 개의 치환체 R1은 3 8개의 원자를 함유하는 고리를 형성할 수 있고 ;

임의의 반응 생성물로서 일반식 $AlR^4_3$ 또는 $Al_2R^4_6$ (여기서 치환체 $R^4$는 상호 동일 또는 상이하고, $R^1$ 또는 할로겐임)의 알루미늄 유기금속 화합물을 가지며]; 및

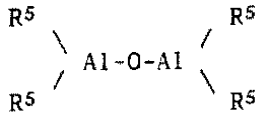
(B) 일반식 $AlR^3$ 또는 $Al_2R^4_3$ (여기서 치환체 $R^4$는 상호 동일 또는 상이하고, 상기 정의와 동일함) 의 알루미늄 유기금속 화합물과 임의로 혼합된 알루목산 또는 메탈로센 알킬 양이온을 제공할 수 있는 화합물 1 이상.

성분 (B)로서 사용된 알루목산은, 하나 이상의 $R^4$가 할로겐과 다르다는 조건하에, 물과 일반식 $AlR^4_3$ 또는 $Al_2R^4_6$ (여기서 치환체 $R^4$는 상호 동일 또는 상이하며, 상기 정의와 동일함) 의 알루미늄 유기 금속 화합물간의 반응에 의해 수득할 수 있다. 이와 같은 경우에, 이들은 몰비 Al/물 가 대략 1:1과 100:1 사이에서 반응한다.

알루미늄과 메탈로센 화합물중 금속간의 몰비는 대략 10:1 과 대략 5000:1사이이며, 바람직하게는 대략 100:1 과 4000:1 사이이다.

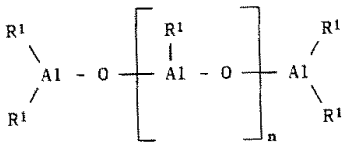
특히 상기식 (I)의 적절한 메탈로센 화합물 (여기서 M = Zr, 치환체 $R^1$은 수소원자, 치환체 $R^2$는 염소 또는 메틸기이고 및 $R^3$기는 라디칼 > Si(CH3)2임) 은, 예컨대 디메틸실란디일비스 (플루오르에닐) 지르코늄 디클로라이드 같은 것들이다.

본 발명에 의한 촉매에서 사용한 알루목산은 최소한 하나 이상의 하기 형태를 포함하는 직쇄, 측쇄 또는 고리형 화합물이다.



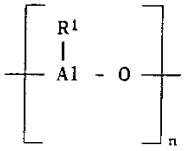
[여기서 치환체 $R^5$는 상호 동일 또는 상이하고, $R^1$또는 $-O-Al(R^5)_2$기 이며, 임의의 일부 $R^5$는 할로겐 또는 수소원자이다.]

특히 직쇄형 화합물의 경우에는 하기 식의 알루목산 사용이 가능하고,



(여기서 n 은 0 또는 1 과 40 사이의 정수임)

고리형 화합물의 경우에는 하기식의 알루목산 사용이 가능하나.



{여기서 n 은 2 와 40 사이의 정수이다)

라디칼 $R^1$은 바람직하게는 메틸, 에릴 또는 이소부틸이다. 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 알루목산의 예를들면, 메틸알루목산(MAO)및 이소부틸알루목산 (TIBAO) 이다.

식 $AlR_3$ 또는 $Al_2R^4_6$의 알루미늄 화합물의 비제한적인 예를 들면 하기와 같다 :

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$,

$AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$,

$Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$,

$AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$,

$Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$, $Al_2(Et)_3Cl_3$

(여기서 Me =메틸, Et =에틸, iBu =이소부틸, iHex =이소헥실이다)

상술한 알루미늄 화합물 중에서, 트리메틸 알루미늄 및 트리이소부틸 알루미늄이 바람직하다.

메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적인 예는 식 $Y^+Z^-$ [여기서, $Y^+$는 양성자를 줄 수 있고, 식 (I)의 메탈로센중 치환체$R^2$와 비가역적으로 반응할 수 있는 브뢴스테드산이며, $Z^-$는 배위결합을 하지 않고, 두가지 화합물의 반응으로부터 유래하는 활성 촉매 물질을 안정화시킬 수 있고, 올레핀계 기질로 부터 제거될 수 있을 정도로 충분히 불안정한, 혼화 가능한 음이온 임]의 화합물이다. 바람직하게는 음이온 $Z^-$는 하나 이상의 붕소 원자를 함유하고 있다. 보다 바람직하게는 음이온 $Z^-$는 식 $BAr^{(-)}_4$[여기서 치환체 Ar 은 상호 동일 또는 상이하고, 페닐, 펜타플루오로페닐, 비스 (트리플루오로메틸) 페닐과 같은 아릴 라디칼임] 의 음이온이다. 특히 바람직하게는 테트라키스 - 펜타플루오로페닐 붕산염이다. 더군다나 식 $BAr_3$화합물을 적절하게 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 또한 불활성 담체상에서 사용될 수 있다. 이는 불활성 담체, 예컨대 실리카, 알루미나, 스티렌 - 디비닐벤젠 공중합체 또는 폴리에틸렌 상에서 메탈로센 (A) 를 담지시키거나, 성분 (A) 와 성분 (B)의 반응 생성물을 담지시키거나 또는 성분 (B)를 담지시킨 후 메탈로센 (A) 를 담지시킴으로서 수득된다.

상기의 수득된 고체 화합물은 알킬 알루미늄 화합물 그 자체 또는 물과 미리 반응시킨 이 화합물을 부가하여 결합된 것으로, 필요에 따라 기상 중합 반응에서 유용하게 사용된다.

상술한 촉매 존재하에 프로필렌 중합반응 공정은, 지방족 또는 헥산이나 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소 용매 존재 여부에 관계 없이 액상에서 또는 기 상에서 수행될 수 있다.

중합반응의 온도는 통상 0℃와 250℃사이이고, 특히 20℃와 150℃ 사이이며, 보다 특히는 40℃ 와 90℃ 사이이다.

중합체의 분자량은 단지 중합 온도, 촉매성분의 형태 또는 농도를 변화시키거나 또는 예컨대 수소 같은 분자량 조절인자를 사용함으로서 다양해질 수 있다.

분자량 분포는 서로 상이한 메탈로센 화합물들의 혼합물을 사용하거나 또는 중합 온도 및/또는 분자량 조절인자 농도가 상이한 몇 단계에서 중합 반응을 수행함으로서 다양해질 수 있다.

중합 반응 수율은 촉매중 메탈로센 성분의 순도에 의존한다. 따라서 메탈로센 화합물은 그 자체로 사용되거나 정화 처리를 할 수 있다.

촉매의 성분들은 중합 반응을 하기 이전에 상호간에 접촉이 이루어질 수 있다. 접촉시간은 통상 1 ~ 60분이며, 바람직하게는 5 20분이다.

하기에 실시예들이 서술되어 있으며, 이는 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

[특색]

고유 점성도 [η]을 135℃에서 테트라히드로나프탈렌에서 측정하였다. 분자량 분포는 135℃에서 오르토디클로로벤젠에서 WATERS 150장치를 가지고 행한 GPC 분석을 통해 결절하였다.

시차 주사 열량계 (DSC) 측정은 하기 공정에 따라 Perkin-Elmer 주식회사의 DSC-7 장치에서 행하였다. 약 10 mg의 시료를 20℃/분의 주사 속도 (scanning speed)로 200℃에서 가열하고 ; 이 시료를 200℃에서 5분간 유지시킨 후 20℃/분의 주사 속도로 냉각시켰다. 그후 20℃/분의 두 번째 주사를 첫번째와 동일한 양상으로 수행하였다. 보고치는 두번째 주사에서 얻은 값이다.

중합체의 $^{13}$C-NMR 분석은 120℃에서 용매로서 $C_2D_2Cl_4$ (용매 2.5 ml에 대략 300 mg의 중합체가 용해되어 있음)을 사용하고 50,323 MHz에서 Bruker AC 200 장치를 이용하여 수행하였다.

물리-기계적 특성에 관한 자료 결정은 하기의 방법에 따라 행하였다.

- 장력 세트 ASTM-D4l2

- 장력 계수 ASTM-D4065

- 수율에서의 장력 강도 DIN-53455-S3A

- 수율에서의 신장율 DIN-53455-S3A

- 파괴시 장력강도 DIN-53455-S3A

- 파괴시 신장율 DIN-53455-S3A

- 경도 쇼아 A ASTM-D2240

-탁도 ASTM-D1003

[실시예 1 - 촉매의 합성]

(A) 디메틸비스 (9-플루오르에닐) 실란 - $(CH_3)_2Si(Flu)_2$의 합성

350 ml의 테트라히드로푸란 (THF)에 50 g (300 mmol)의 플루오렌을 용해시켜 수득한 용액에, 0℃ 온도로 계속 교반하면서 n-부틸리튬의 2.5M 헥산 용액 120 ml을 적가하고, 그러면서도 계속 0℃ 온도를 유지하였다. 적가가 끝난후, 용액을 실온으로 따뜻하게 하고, 가스 발생이 멈춘 후 5시간동안 계속 교반하였다.

그후 생성한 용액을 100 ml의 THF에서 19,4 g (0.15 몰)의 디메틸디클로로실란을 용해시켜서 수득한 교반용액에 적가하고, 적가하는 동안 온도를 0℃로 유지하였다. 적가가 끝난후, 용액을 실온으로 따뜻하게 하고, 14시간 동안 계속 교반하였다.

반응을 물 및 수집한 유기상으로 급냉시키고 $MgSO_4$상에서 건조시켰다. 진공상태에서 용매를 제거하고, 수집한 고체를 헥산으로부터 재결정하여 디메틸비스 (9-플루오르에닐) 실란 37 g (63 %)을 산출하였다.

(B) 디메틸실란디일비스 (9-플푸오르에닐) 지르코늄 디클로라이드 -

$Me_2SiFlu_2ZrCl_2$의 합성

150 ml의 디에틸에테르 ($Et_2O$)에서 상기 (A)에서 수득한 8.5 g (21.9 mmol)의 $(CH_3)_2Si(Flu)_2$을 용해시켜 제조한 용액에, 0℃의 온도로 계속 급속 교반을 하면서, $Et_2O$에서 1.4M의 메틸리튬 용액 32.5 ml을 부가하였다. 부가가 끝난후, 혼합물을 실온으로 따뜻하게 하고 가스 발생이 멈춘후 교반을 5시간동안 계속하였다 생성한 현탁액을 -78℃로 냉각시킨 후, 150 ml의 펜탄에서 급속하게 교반하는 반죽물 $ZrCl_4$ 5.1 g (21.9 mmol)에 첨가하고, 온도는 -78℃로 계속 유지하였다. 첨가가 끝난후, 반응 혼합물을 천천히 실온으로 따뜻하게 하고 17시간 동안 계속 교반하였다. 그후 여과작용에 의해 용매를 제거하고, 얻은 고체물을 $Et_2O$으로 세척하고 계속해서 펜탄으로 세척하였다. 선명한 적색의 복합체를 실온에서 진공상태하에 자유유동 분말상태로 건조시켜서 13.1 g의 $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$을 산출하였다.

(C) 메틸 알루목산 (MAO)

상업용 (Witco 분자량 1400) MAO 의 30 % 톨루엔 용액을 진공상태에서 건조시켜 고체의 유리질 물질을 수득하였으며, 이 물질을 미세하게 분쇄시키고, 모든 휘발성 물질들을 제거할 때 까지 진공상태에서 계속처리하여 (4 6시간, 0. 1 mmHg, 40 50℃)백색의 자유 유동 분말을 수득하였다.

[실시예 2 - 프로필렌의 중합화]

쟈켓, 스크류 교반기 및 열 저항 장치가 있고, 온도 조절을 위한 온도 조절장치가 부착되어 있으며, A1iBu $_3$의 헥산용액으로 탈가스시키고, 질소기류하에 진공상태에서 건조시킨 1 ℓ 유리 뷔키(Büchi) 오토클레이브속에 0.4 ℓ의 n - 헥산 (알루미나 컬럼상에 통과시켜 정제한 것) 을 공급하고, 온도를 50℃ 로 조정하였다.

촉매 용액은 하기와 같이 제조한다 : 실시예 1(B)에서 제조한 15.8 mg의 메탈로센과 229.3 mg의 MAO을 10 ml의 톨루엔에서 용해시켰다. 이 용액 3.8 ml 을 1.043 mg의 MAO을 함유하는 20 ml톨루엔에 이동시키고, 이 용액을 프로필렌 기류하에 오토클레이브속에 주입하였다. 오토클레이브의 압력을 프로필렌으로 4 바아로 하고, 90 분 동안 중합 반응을 수행하였다.

메탄올에서 응결 및 건조 작용을 수행한 후에, 고유 점성도가 1.41 dl/g 이며 고체이면서 투명한 폴리프로필렌 49 g을 분리하였다. GPC분석을 행하여 하기 값을 얻었다 : Mw = 200,000 ; Mw/Mn = 3.5. 메틸기 신호의 $^{13}$C-NMR분석을 통해 하기의 트리아드 조성물을 수득하였다 : %mm = 16.9 : %mr = 48.5, %rr = 34.6 ; %r-%m = 17.7 ; B = 0.99. (CH $_2$)n서열 (여기서 n ≥2 임) 에 관한 신호는 관찰하지 못하였다. 시차 주사 열량계 (DSC) 측정을 통해서는 용융 엔탈피(△$H_f$)에 기인하는 어떠한 탐지가능한 피크도 관찰할 수 없었다. 물리 - 기계적 특성에 관한 자료는 표 1에 기재되어 있다.

[실시예 3 - 프로필렌의 중합]

자기 유도 교반기, 35 - mL 스테인레스강 유리병 및 열저항 장치가 있고, 온도 조절을 위한 온도 조절 장치가 부착되어 있으며, 미리 프로필렌 기류에서 70℃ 에서 건조시킨 1.4-L 쟈켓 스테인레스강 오토클레이브속에 480 g 의 프로필렌을 충진시켰다. 그후 오토클레이브를 40℃ 로 조정하였다.

실시예 1(B)에 기재된 대로 제조한 $Me_2SiFlu_2ZrC1_2$ 1.5 mg 및 실시예 1(C) 의 MAO 326 mg 을 함유하는 11.5 mL 의 톨루엔 용액을 실온에서 5 분간 교반한 후, 이 용액을 스테인레스강 유리병을 통하는 프로필렌 압력을 이용하여 오토클레이브속에 주입시키고 온도를 50℃로 급격히 상승시켰으며, 일정 온도에서 1 시간 동안 중합 작용을 수행하였다.

고체이고 투명한 무정형의 폴리프로필렌 21 g을 수득하였다. 이 생성물의 고유 점성도는 2.28 dL/g이며, 따뜻한 $CHC1_3$에서 완전히 용해되었다. GPC 분석을 통해 하기 치를 얻었다 : Mw = 377,000 및 Mw/Mn = 2.64. 메탈 신호의 $^{13}$C-NMR 분석을 통해 하기의 트리아드 조성물을 얻었다 : %mm = 19.4 ; %mr = 48.6 ; %rr = 32.0 ; %r-%m = 12.6 ; B=1.05. (CH $_2$)n 서열 (여기서 n≥2 임) 에 관한 신호는 관찰하지 못하였다. 시차 주사 열량계 (DSC) 측정을 통해서는 용융엔탈피 (△$H_f$)에 기인하는 어떠한 탐지가능한 피크도 관찰할 수 없었다.

[표 1]

| 실시예 | 장력세트 | | 장력계수 (MPa) | 수율에서의 장력강도 (MPa) | 수율에서의 신장율 (%) | 파괴시 장력강도 (MPa) | 파괴시 신장율 (%) | 경 도 (° 쇼아) A | 탁도 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50% | 100% | | | | | | | |
| 2 | 20 | 44 | 7.8 | 0.89 | 160 | >0.6 | >1000 | 50 | 69.6 |

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

프로필렌 중합 반응으로 부터 직접 수득할 수 있으며 하기의 특징을 가지는 프로필렌 무정형 중합체 :

(a) 고유 점성도 [η] > 1 dl/g ;

(b) (r) % - (m) % > 0 [여기서 (r) %는 규칙성 배열 디아드의 퍼센트 (%) 이고, (m) % 는 동일배열디아드의 퍼센트 (%) 임] ;

(c) $(CH_2)n$서열 (여기서 n≥2임)내의 $CH_2$ 기는 2 %미만 ;

(d) 베르누이 지수 (B) = 1±0.2;

(e) Mw/Mn < 5; 그리고

(f) 시차 주사 열량계 (DSC) 측정을 통해서는 용융 엔탈피 ($\triangle H_f$)에 기인하는 검출가능한 어떠한 피크도 관찰할 수 없음.

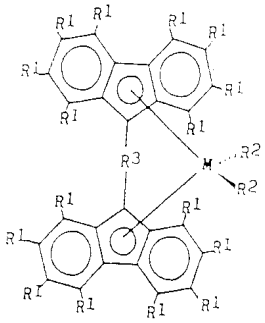
### 청구항 2.

제 1항에 있어서, 고유 점성도 [η] > 1.5 dl/g인 프로필렌 무정형 중합체.

### 청구항 3.

하기 화합물 (A) 와 (B) 사이의 반응 생성물을 함유하는 촉매 존재하에 프로필렌의 중합 반응을 수행함을 특징으로 하는 제 1 항에 따른 프로필렌 무정형 중합체의 제조방법 :

(A) 하기식 (I) 의 화합물



(I)

[여기서 치환체 $R^1$은 상호 동일 또는 상이하며, 수소된자, $C_1$ $_{20}$ 알킬라디칼, $C_3$ $C_{20}$ 시클로알킬라디칼, $C_2$ $C_2$ $_0$ 알케닐 라디칼, $C_6$ $C_{20}$ 아릴라디칼, $C_7$ $C_{20}$ 알킬아릴라디칼 또는 $C_7$ $C_{20}$ 아릴알킬라디칼이고, 상호 인접한 2 개의 치환체 $R^1$ 은 탄소원자가 5 8 개인 고리를 형성할 수 있으며, 나아가 치환체 $R^1$ 은 Si 또는 Ge 원자를 함유할 수 있고;

M 은 Ti, Zr 또는 Hf 이며 ;

치환체 $R^2$ 는 상호 동일 또는 상이하고, 할로겐 원자, -OH, -SH, $-R^1$, $-OR^1$, $-SR^1$, $-NR^1{}_2$ 또는 $-PR^1{}_2$ (여기서, $R^1$ 은 상기 정의와 동일함) 이고 ;

R3기는 > CR12, > SiR12, > GeR12, > NR1 또는 > PR1(여기서, R1은 상기 정의와 동일 함) 으로 부터 선택되고, R3가 > CR12, > SiR12, 또는 > GeR12일 때, 2개의 치환체 R1은 3 8 개의 원자를 함유하는 고리를 형성할 수 있다] :

(B) 알루목산 또는 메탈로센 알킬 양이온을 생성할 수 있는 화합물 1 이상.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 식 (I) 의 화합물을 일반식 $AlR^4_3$ 또는 $Al_2R^4_6$

(여기서, 치환체 $R^4$는 서로 동일하거나 상이하며, R'또는 할로겐임) 의 알루미늄 유기 금속 화합물과 미리 반응시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 알루목산을 일반식 $AlR^3$ 또는 $Al_2R^4_3$ (여기서 치환체 $R^4$는 서로 동일하거나 상이하며, 상기 정의한 바와 동일함)의 알루미늄 유기 금속 화합물과 혼합시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서, 메탈로센 알킬 양이온을 생성할 수 있는 화합물이 일반식 $Y^+Z^-$ [여기서, $Y^+$는 양성자를 줄 수 있고, 일반식 (I)의 메탈로센의 치환체 $R^2$와 비가역적으로 반응할 수 있는 브뢴스테드산이고, $Z^-$는 배위 결합을 하지 않고, 두 가지 화합물의 반응으로부터 유래하는 활성 촉매 물질을 안정화시킬 수 있으며 또한 올레핀계 기질로 부터 제거될 수 있을 정도로 충분히 불안정한, 혼화 가능한 음이온이다]인 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 음이온 $Z^-$가 하나 이상의 붕소 원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8.

제 3 항에 있어서, 촉매가 디메틸실란디일비스 (플루오르에닐) 지르코늄 디클로라이드와, 메틸알루목산 및 이소부틸알루목산으로부터 선택한 화합물 사이의 반응 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.