



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0123062
(43) 공개일자 2022년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 77/00 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01) C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 8/10 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 77/00 (2013.01)
C08F 2/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7026127
(22) 출원일자(국제) 2021년01월26일
심사청구일자 2022년07월27일
(85) 번역문제출일자 2022년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/002544
(87) 국제공개번호 WO 2021/153532
국제공개일자 2021년08월05일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-013670 2020년01월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자
요시다 유토
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

야마구치 도모히로
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

가미야 노조미
일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아마이드 조성물**

(57) 요약

본 발명의 목적은, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물을 제공하는 것에 있고, 본 발명은, 폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%, 하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및, 하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C) 0.1~20.0질량% [단, (A)+(B)+(C)=100질량%로 한다.] 를 포함하는 폴리아마이드 조성물에 관한 것이다. (b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다. (b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_B 가 0.01~10질량%이다. (b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다). (c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다. (c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_C 가 0.1~20질량%이다. (c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다). (c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 융점이 관측되지 않는다. (c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000~50,000의 범위에 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 210/16 (2013.01)

C08F 4/65927 (2013.01)

C08F 8/10 (2013.01)

C08L 23/08 (2013.01)

C08L 23/0815 (2013.01)

C08L 23/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%,

하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및,

하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C) 0.1~20.0질량% [단, (A)+(B)+(C)=100질량%로 한다.] 를 포함하는 폴리아마이드 조성물.

(b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다.

(b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_b 가 0.01~10질량%이다.

(b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

(c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다.

(c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 0.1~20질량%이다.

(c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

(c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.

(c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000~50,000의 범위에 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 갖고 또한 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물로부터 선택되는 1종 이상에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체인, 폴리아마이드 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가 추가로 하기 요건(c-6)을 만족시키는, 폴리아마이드 조성물.

(c-6) 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 JIS K2249에 준거하여 측정된 밀도 D_c 가 820~910kg/m³이며, 또한, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도 D_b 와의 차 $|D_b - D_c|$ 가 50kg/m³ 이하이다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(b-2)에 있어서의 극성기가 카복실기 또는 카복실산 무수물인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 불포화 카복실산 및 불포화 카복실산 유도체로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체이며, 또한 상기 공중합체(C)가 이하 요건(c-7)을 만족시키는, 폴리아마이드 조성물.

(c-7) 산가가 0.1~200mgKOH/g이다.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(b-2)에 있어서의, 극성기를 갖는 바이닐 화합물이, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상인, 폴리아마이드 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체인, 폴리아마이드 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 5질량% 초과, 또한 20질량% 이하인, 폴리아마이드 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 요건(c-5)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 25,000 초과, 또한 50,000 이하의 범위에 있는, 폴리아마이드 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물과, 해당 폴리아마이드 조성물 100질량부에 대해서 1~100질량부의 무기 필러를 포함하는 필러 함유 폴리아마이드 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물 또는 제 10 항에 기재된 필러 함유 폴리아마이드 조성물로 이루어지는 성형체.

청구항 12

폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%,

하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및,

하기 방법(a)에 의해 제조되고, 또한, 하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C')를, 해당 공중합체(C')의 함유량이 0.1~20.0질량%가 되도록 혼합하는 공정을 포함하는, 폴리아마이드 조성물의 제조 방법.

(b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다.

(b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_b 가 0.01~10질량%이다.

(b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포

함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

(c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다.

(c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 Mc가 0.1~20질량%이다.

(c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

(c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.

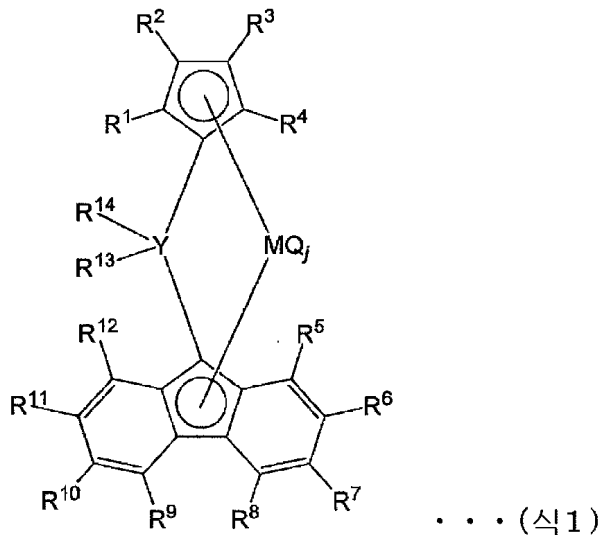
(c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~50,000의 범위에 있다.

방법(a): 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(a), 및,

유기 알루미늄 옥시 화합물(b1), 및, 상기 가교 메탈로센 화합물(a)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물(b)

를 포함하는 촉매계의 존재하에서, 에틸렌과 α -올레핀을 용액 중합하는 공정을 포함하는 방법.

[화학식 1]



[식 1에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고, 인접하는 복수의 기는, 서로 연결되어 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

R^6 및 R^{11} 은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

R^7 및 R^{10} 은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

R^6 및 R^7 은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

R^{10} 및 R^{11} 은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은, 동시에 수소 원자는 아니고;

Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;

R^{13} 및 R^{14} 는 어느 한쪽 또는 양쪽이, 각각 독립적으로, 아릴기이고;

M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;

Q는 독립적으로, 할로젠 원자, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고; j는, 1~4의 정수이다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정의 요건을 만족시키는 변성 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 폴리아마이드 조성물 및 이것으로부터 얻어지는 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리아마이드(나일론)는, 그 우수한 물성에 의해 엔지니어링 플라스틱으로서 큰 수요가 기대되고 있다. 그러나, 폴리아마이드는, 일반적으로 내충격성이나 강성 등의 기계 강도와, 성형 시의 유동성의 균형이 아직 충분하다고는 말할 수 없어, 개량이 여러 가지 검토되고 있다.

[0003] 폴리아마이드의 내충격성을 개량하는 방법으로서, 예를 들어 α, β -불포화 카복실산을 그래프트한 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 폴리아마이드에 배합하는 방법이 특허문헌 1에 제안되어 있다. 그러나, 제안되어 있는 폴리아마이드 조성물에서는, 내충격성을 향상시키려고 하면, 강성이나 유동성이 저하되는 경향이 인정되고 있다.

[0004] 폴리아마이드의 유동성을 개선하는 방법으로서, 예를 들어, 분자량이 낮은 폴리아마이드를 이용하거나, 유동성 개질제(가소제나 왁스류)를 이용하는 방법이 있다. 그러나, 충격 강도의 저하나 성형 시의 가스나 실버 스트릭, 편축 발생의 문제가 있어, 이 방법의 적용에는 제한이 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 액상 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체를 이용하여 유동성을 개선한 폴리아마이드 조성물의 개시가 있지만, 충격 강도가 불충분한 경향이 인정되었다. 또한, 상기와 같은 저분자량 성분이나 액상 성분을 첨가하는 경우, 성형 후의 성형체로부터의 블리드아웃이 문제가 되는 경우가 있지만, 이 점에 대해 더 한층의 검토가 크게 요망되어 왔다.

[0005] 더욱이, 폴리아마이드를 구성하는 다이아민 성분으로서 특정의 다이아민을 이용하는 것에 의해, 기계적 강도, 성형성, 표면 외관이 우수한 폴리아마이드 조성물이 얻어짐이 특허문헌 3 및 4에 개시되어 있지만, 그 효과도 아직 충분하다고는 말할 수 없다. 또한, 폴리아마이드에 호모폴리프로필렌이나 특정의 산 변성 폴리올레핀을 배합하는 것에 의해 내충격성과 내열성의 균형이 우수한 폴리아마이드 조성물이 얻어짐이 특허문헌 5에 개시되어 있지만, 여기에서는 유연성이나 성형성(사출 성형 시의 스파이럴 플로성)에 관해서는 충분히 검토되어 있지 않다. 또한, 특허문헌 5와 같이 폴리머끼리를 혼합할 때 용융 시의 점도차가 크면, 분배·분산이 잘 행해지지 않아, 이물이 생겨 표면 외관을 해치는 경우도 있지만, 이 점에 대해서도 더한 개량이 기대되고 있다.

[0006] 따라서, 폴리아마이드가 고유하게 구비하는 기계적 강도(강성)를 가능한 한 해치지 않고 유지하고, 더욱이 성형 시의 유동성(사출 성형 시의 스파이럴 플로성), 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성이 우수한 폴리아마이드 수지 조성물의 창출이 요망되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평9-087475호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평4-239566호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2008-095066호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2011-148267호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2015-010100호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 상기의 각 문제점을 해결하는 것, 즉 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 과제의 해결을 향해, 예의 검토한 결과, 특정의 변성 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 및 (C)를 이용하는 것에 의해, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물이 얻어짐을 발견했다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하의 [1] ~ [12] 와 관계된다.

[0011] [1]

[0012] 폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%,

[0013] 하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및,

[0014] 하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C) 0.1~20.0질량% [단, (A)+(B)+(C)=100질량%로 한다.] 를 포함하는 폴리아마이드 조성물.

[0015] (b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다.

[0016] (b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_b 가 0.01~10질량%이다.

[0017] (b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

[0018] (c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다.

[0019] (c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 0.1~20질량%이다.

[0020] (c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

[0021] (c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.

[0022] (c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000~50,000의 범위에 있다.

[0023] [2]

[0024] 상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 갖고 또한 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물로부터 선택되는 1종 이상에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체인, 항 [1] 에 기재된 폴리아마이드 조성물.

[0025] [3]

[0026] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가 추가로 하기 요건(c-6)을 만족시키는, 항 [1] 또는 [2] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.

[0027] (c-6) 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 JIS K2249에 준거하여 측정된 밀도 D_c 가 820~910kg/m³이며, 또한, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도 D_b 와의 차 $|D_b - D_c|$ 가 50kg/m³ 이하이다.

[0028] [4]

[0029] 상기 요건(b-2)에 있어서의 극성기가 카복실기 또는 카복실산 무수물인 것을 특징으로 하는 항 [1] ~ [3] 중

어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.

- [0030] [5]
- [0031] 상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 불포화 카복실산 및 불포화 카복실산 유도체로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체이며, 또한 상기 공중합체(C)가 이하 요건(c-7)을 만족시키는, 항 [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.
- [0032] (c-7) 산가가 0.1~200mgKOH/g이다.
- [0033] [6]
- [0034] 상기 요건(b-2)에 있어서의, 극성기를 갖는 바이닐 화합물이, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상인, 항 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.
- [0035] [7]
- [0036] 상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체인, 항 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.
- [0037] [8]
- [0038] 상기 요건(c-2)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 말레산 및 무수 말레산으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 5질량% 초과, 또한 20질량% 이하인, 항 [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.
- [0039] [9]
- [0040] 상기 요건(c-5)에 있어서, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 25,000 초과, 또한 50,000 이하의 범위에 있는, 항 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물.
- [0041] [10]
- [0042] 항 [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 수지 조성물과, 해당 폴리아마이드 조성물 100질량부에 대해서 1~100질량부의 무기 필러를 포함하는 필러 함유 폴리아마이드 조성물.
- [0043] [11]
- [0044] 항 [1] ~ [9] 중 어느 한 항에 기재된 폴리아마이드 조성물 또는 항 [10] 에 기재된 필러 함유 폴리아마이드 조성물로 이루어지는 성형체.
- [0045] [12]
- [0046] 폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%,
- [0047] 하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및,
- [0048] 하기 방법(α)에 의해 제조되고, 또한, 하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C')를, 해당 공중합체(C')의 함유량이 0.1~20.0질량%가 되도록 혼합하는 공정을 포함하는, 폴리아마이드 조성물의 제조 방법.
- [0049] (b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다.
- [0050] (b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_b 가 0.01~10질량%이다.
- [0051] (b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).
- [0052] (c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다.
- [0053] (c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 0.1~20질량%이다.

[0054] (c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).

[0055] (c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.

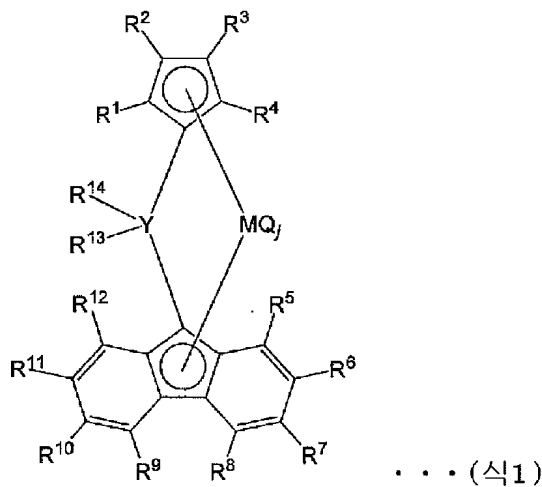
[0056] (c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~50,000의 범위에 있다.

[0057] 방법(a): 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(a), 및,

[0058] 유기 알루미늄 옥시 화합물(b1), 및, 상기 가교 메탈로센 화합물(a)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물(b)

[0059] 를 포함하는 촉매계의 존재하에서, 에틸렌과 α -올레핀을 용액 중합하는 공정을 포함하는 방법.

[0060] [화학식 1]



[0061]

[0062] [식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고, 인접하는 복수의 기는, 서로 연결되어 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0063] R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

[0064] R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

[0065] R⁶ 및 R⁷은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0066] R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0067] R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은, 동시에 수소 원자는 아니고;

[0068] Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;

[0069] R¹³ 및 R¹⁴는 어느 한쪽 또는 양쪽이, 각각 독립적으로, 아틸기이고;

[0070] M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0071] Q는 독립적으로, 할로젠 원자, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;

[0072] j는, 1~4의 정수이다.]

발명의 효과

[0073] 본 발명에 의하면, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게

우수한 폴리아마이드 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] [폴리아마이드(A)]
- [0075] 본 발명에 이용하는 폴리아마이드(A)는 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에 있어서 종래 알려진 각종의 폴리아마이드(나일론이라고도 호칭된다)를 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 락탐, 혹은 다이아민과 다이카복실산의 중축합 반응에 의해 얻어지는 용융 성형 가능한 폴리아마이드를 사용할 수 있다. 폴리아마이드(A)의 구체예로서는, 이하의 중합체를 들 수 있다.
- [0076] (1) 탄소 원자수 4~12의 유기 다이카복실산과 탄소 원자수 2~13의 유기 다이아민의 중축합물, 예를 들어 헥사메틸렌다이아민과 아디프산의 중축합물인 폴리헥사메틸렌아디프아미드 [6,6 나일론], 헥사메틸렌다이아민과 아젤라산의 중축합물인 폴리헥사메틸렌아젤라미드 [6,9 나일론], 헥사메틸렌다이아민과 세바스산의 중축합물인 폴리헥사메틸렌세바카미드 [6,10 나일론], 헥사메틸렌다이아민과 도데케인다이오산의 중축합물인 폴리헥사메틸렌도데카노아미드 [6,12 나일론], 방향족 다이카복실산과 지방족 다이아민의 중축합물인 반방향족 폴리아마이드(PA6T, PA9T, PA10T, PA11T), 비스-p-아미노사이클로헥실메테인과 도데케인다이오산의 중축합물인 폴리비스(4-아미노사이클로헥실)메테인도데케인 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 유기 다이카복실산으로서, 예를 들어 아디프산, 피멜산, 수베르산, 프탈산, 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 페닐렌다이옥시다이아세트산, 옥시다이벤조산, 다이페닐메테인다이카복실산, 다이페닐설폰다이카복실산, 바이페닐다이카복실산, 세바스산, 도데케인산 등을 들 수 있다. 상기 유기 다이아민으로서, 예를 들어 헥사메틸렌다이아민, 옥타메틸렌다이아민, 노네인다이아민, 옥테인다이아민, 데케인다이아민, 운데카다이아민, 운데케인다이아민, 도데케인다이아민 등을 들 수 있다.
- [0078] (2) ω-아미노산의 중축합물, 예를 들어 ω-아미노운데칸산의 중축합물인 폴리운데칸아미드 [11 나일론].
- [0079] (3) 락탐의 개환 중합물, 예를 들어 ε-카프로락탐의 개환 중합물인 폴리카프라미드 [6 나일론], ω-라우로락탐의 개환 중합물 폴리라우린락탐 [12 나일론].
- [0080] 이상에 예시한 폴리아마이드(A) 중에서도, 폴리헥사메틸렌아디프아미드 [6,6 나일론], 폴리헥사메틸렌아젤라미드 [6,9 나일론], 폴리카프라미드 [6 나일론], 폴리라우린락탐 [12 나일론] 이 바람직하다.
- [0081] 폴리아마이드(A)의 용점은 바람직하게는 150℃~260℃, 보다 바람직하게는 150~250℃이다. 용점이 상기 상한치 이하인 것은, 성형 시에 에틸렌·α-올레핀 공중합체(C)의 분해나 휘발이 억제되는 점에 있어서 바람직하다. 또한, 용점이 상기 하한치 이상인 것은, 얻어지는 조성물의 충격 강도의 점에 있어서 바람직하다.
- [0082] 또한 본 발명에서는, 폴리아마이드(A)로서, 예를 들어 아디프산과 아이소프탈산과 헥사메틸렌다이아민으로부터 제조되는 폴리아마이드 등도 사용할 수 있고, 더욱이 6 나일론과 6,6 나일론의 혼합물과 같이 2종 이상의 폴리아마이드를 배합한 블렌드물도 사용할 수 있다.
- [0083] [에틸렌·α-올레핀 공중합체(B)]
- [0084] 본 발명에 이용하는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B)는, 하기의 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0085] (b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.01~200g/10min이다.
- [0086] 상기 멜트 플로 레이트(MFR)는, 바람직하게는 0.1~100g/10min, 보다 바람직하게는 0.1~10g/10min이다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B)의 MFR을 이 범위 내로 제어하는 것에 의해, 내충격성과 성형시 유동성의 균형이 우수한 폴리아마이드 조성물이 얻어진다.
- [0087] (b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_B(이후, 간단히 변성량 M_B라고도 한다)가 0.1~10.0질량%이다.
- [0088] 변성량 M_B는, 바람직하게는 0.2~3.0질량%, 보다 바람직하게는 0.3~1.5질량%이다. 변성량 M_B가 지나치게 적으면 성형체의 내충격성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 변성량 M_B가 지나치게 많으면, 통상의 변성 방법에서는 변성 시의 극성 모노머나 유기 과산화물의 투입량을 증가시킬 필요가 생기지만, 이와 같은 변성 방법에서는, 변성 폴리올레핀인 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B) 중에 질 등의 이물이 혼입되는 경우가 있다. 변성량 M_B는 후술

하는 바와 같이 FT-IR에서 카보닐기에 귀속되는 파수 1780cm^{-1} 피크 강도에 기초하여, 별도 작성한 검량선으로부터 구해진다.

- [0089] 극성기는 카복실기가 바람직하고, 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위로서는 말레산 또는 그 무수물에서 유래하는 골격 단위인 것이 바람직하다.
- [0090] (b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).
- [0091] 상기에 있어서 에틸렌 유래의 골격 단위는 바람직하게는 60~92mol%, 보다 바람직하게는 70~90mol%, 더 바람직하게는 75~88mol%, 특히 바람직하게는 80~88mol%이다. 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위는 바람직하게는 8~40mol%, 보다 바람직하게는 10~30mol%, 더 바람직하게는 12~25mol%, 특히 바람직하게는 12~20mol%이다. 각각의 골격 단위가 이와 같은 범위에 있으면, 공중합체(B)의 유연성이 양호하여 취급이 용이하고, 또한 내저온 충격성 및 유연성이 우수한 성형체를 제공할 수 있는 폴리아마이드 조성물을 얻을 수 있다.
- [0092] 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀으로서, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 3-에틸-1-펜텐, 4,4-다이메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 1-옥텐, 4,4-다이메틸-1-헥센, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센 및 이들의 조합을 들 수 있다. 그 중에서도 프로필렌, 1-부텐, 1-옥텐이 특히 바람직하다.
- [0093] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)는, 에틸렌 유래의 골격 단위 및 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 외에, 그 외의 구성 성분에서 유래하는 골격 단위를 포함하고 있어도 된다. 그 외의 구성 성분에서 유래하는 골격 단위의 함유량으로서, 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면 되지만, 예를 들어 공중합체(B) 전체의 10mol% 이하, 보다 바람직하게는 5mol% 이하이다.
- [0094] 그 외의 구성 성분으로서 구체적으로는, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트라이데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등의 탄소수 9 이상의 α -올레핀, 사이클로펜텐, 사이클로헵텐, 노보넨, 5-메틸-2-노보넨, 테트라사이클로도데센 등의 탄소수 3~30, 바람직하게는 3~20의 환상 올레핀, 1,4-헥사다이엔, 1,6-옥타다이엔, 2-메틸-1,5-헥사다이엔, 6-메틸-1,5-헵타다이엔, 7-메틸-1,6-옥타다이엔 등의 쇄상 비공액 다이엔, 1,4-사이클로헥사다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 메틸테트라하이드로인덴, 5-바이닐노보넨, 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸리덴-2-노보넨, 5-아이소프로필리덴-2-노보넨, 6-클로로메틸-5-아이소프로펜일-2-노보넨 등의 환상 비공액 다이엔, 2,3-다이아이소프로필리덴-5-노보넨, 2-에틸리덴-3-아이소프로필리덴-5-노보넨, 2-프로펜일-2,2-노보나다이엔, 1,3,7-옥타트라이엔, 1,4,9-데카트라이엔 등의 비공액 다이엔 혹은 트라이엔, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산 등의 α, β -불포화 카복실산류, 및 이들의 나트륨염 등의 금속염류, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸 등의 α, β -불포화 카복실산 에스터류, 아세트산 바이닐, 프로피온산 바이닐 등의 바이닐 에스터류, 아크릴산 글라이시딜, 메타크릴산 글라이시딜 등 불포화 글라이시딜류 등의 극성기 함유 모노머, 스타이렌, o-메틸스타이렌, m-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, o,p-다이메틸스타이렌, 메톡시스타이렌, 바이닐벤조산, 바이닐벤조산 메틸, 바이닐벤질 아세테이트, 하이드록시스타이렌, p-클로로스타이렌, 다이바이닐벤젠, α -메틸스타이렌, 알릴벤젠 등의 방향족 바이닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0095] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)는, 상기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키지만, 바람직하게는 추가로 하기 요건(b-4)를 만족시킨다.
- [0096] (b-4) 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도 D_B 가 $820\sim 900\text{kg/m}^3$ 이다.
- [0097] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 밀도 D_B 는, 바람직하게는 $830\sim 890\text{kg/m}^3$, 보다 바람직하게는 $850\sim 890\text{kg/m}^3$, 특히 바람직하게는 $850\sim 880\text{kg/m}^3$ 이다. 밀도 D_B 가 이와 같은 범위에 있으면, 공중합체(B)의 유연성이 양호하여, 내저온 충격성 및 유연성이 우수한 성형체를 제공할 수 있는 폴리아마이드 조성물을 얻기 쉬워 바람직하다.
- [0098] [에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 제조 방법]
- [0099] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)을 말레산 또는 그 무수물 등의 극성기를 갖는 바이닐 화합물에 의해 그래프트 변성하는 것에 의해 얻을 수 있다.

- [0100] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)은, 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%(에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다)를 포함한다.
- [0101] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)은, 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 MFR이 0.01~200g/10min, 바람직하게는 0.1g~100g, 보다 바람직하게는 0.1~10g/10min이다. MFR이 이와 같은 범위에 있으면, 얻어지는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)와 폴리아마이드(A)의 블렌드성이 양호해진다. 게다가, 이 조건을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)을 이용하면, 성형성이 우수한 폴리아마이드 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0102] 상기와 같은 특성을 갖는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)은, 가용성 바나듐 화합물과 알킬알루미늄 할라이드 화합물로 이루어지는 바나듐계 촉매, 또는 지르코늄의 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄 옥시 화합물로 이루어지는 메탈로센계 촉매(예를 들어 국제 공개 제97/10295호에 기재되어 있는 메탈로센계 촉매) 등을 이용하는 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0103] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)는, 먼저 설명한 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)에, 필요에 따라서 후술하는 첨가제를 가하고, 말레산 또는 그 무수물 등의 극성기를 갖는 바이닐 화합물을 바람직하게는 라디칼 개시제의 존재하에서 그래프트 중합시켜 얻어진다.
- [0104] 말레산 또는 그 무수물의 투입량은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r) 100질량부에 대해서, 통상 0.010~15질량부, 바람직하게는 0.010~5.0질량부이다. 라디칼 개시제의 사용량은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r) 100질량부에 대해서, 통상 0.0010~1.0질량부, 바람직하게는 0.0010~0.30질량부이다.
- [0105] 라디칼 개시제로서는, 예를 들어, 유기 과산화물, 아조 화합물 또는 금속 수소화물 등을 이용할 수 있다. 유기 과산화물로서는, 벤조일 퍼옥사이드, 다이클로로벤조일 퍼옥사이드, 다이큐밀 퍼옥사이드 등을 들 수 있고, 상기 아조 화합물로서는, 아조비스아이소부틸나이트릴, 다이메틸아조아이소부티레이트 등을 들 수 있다.
- [0106] 라디칼 개시제는, 말레산 또는 그 무수물, 및 변성 전의 폴리올레핀이나 다른 성분과 그대로 혼합해도 사용할 수 있지만, 소량의 유기 용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기 용매로서는, 라디칼 개시제를 용해할 수 있는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0107] 말레산 또는 그 무수물에 의한 그래프트 변성은, 종래 공지된 방법으로 행할 수 있다.
- [0108] 예를 들어, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)을 유기 용매에 용해하고, 그 다음에 말레산 또는 그 무수물 및 라디칼 개시제 등을 용액에 가하고, 70~200℃, 바람직하게는 80~190℃의 온도에서, 0.5~15시간, 바람직하게는 1~10시간 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0109] 또한, 압출기 등을 이용하여, 무용매로, 라디칼 개시제 존재하, 말레산 또는 그 무수물과 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)을 반응시켜 변성체를 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상은 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)의 용점 이상의 온도에서, 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다.
- [0110] 변성에 이용되는 극성기를 갖는 바이닐 화합물로서는, 산, 산 무수물, 에스터, 알코올, 에폭시, 에터 등의 산소 함유기를 갖는 바이닐 화합물, 아이소시아네이트, 아마이드 등의 질소 함유기를 갖는 바이닐 화합물, 바이닐 실레인 등의 규소 함유기를 갖는 바이닐 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0111] 이 중에서도, 산소 함유기를 갖는 바이닐 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 불포화 에폭시 단량체, 불포화 카복실산 및 그의 유도체 등이 바람직하다. 불포화 에폭시 단량체로서는, 불포화 글라이시딜 에터, 불포화 글라이시딜 에스터(예를 들어, 글라이시딜 메타크릴레이트) 등이 있다. 상기 불포화 카복실산으로서, 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라하이드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 나딕산(엔도시스-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2,3-다이카복실산) 등이 있다.
- [0112] 또한, 상기 불포화 카복실산의 유도체로서는, 상기 불포화 카복실산의 산 할라이드 화합물, 아마이드 화합물, 이미드 화합물, 산 무수물, 및 에스터 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 염화 말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산 모노메틸, 말레산 다이메틸, 글라이시딜 말레에이트 등이 있다.
- [0113] 이들 중에서는, 불포화 다이카복실산 및 그의 산 무수물이 보다 바람직하고, 특히 말레산, 나딕산 및 이들의 산 무수물이 특히 바람직하게 이용된다.
- [0114] 한편, 상기의 극성기를 갖는 바이닐 화합물 또는 그의 유도체가, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(r)에 그래프트하는 위치는 특별히 제한되지 않고, 변성에 의해 얻어진 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 임의의 탄소 원자에 불

포화 카복실산 또는 그의 유도체가 결합하고 있으면 된다.

- [0115] [에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)]
- [0116] 본 발명에 이용하는 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)는, 하기의 요건(c-1)~(c-3)을 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0117] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)는 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0118] (c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa · s이다.
- [0119] 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)의 150℃에서의 BF 점도는 1~5000mPa · s의 범위에 있고, 바람직하게는 5~2500mPa · s의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 10~1000mPa · s의 범위에 있다. 에틸렌 · α-올레핀 공중합체의 150℃에 있어서의 BF 점도가 상기 하한치보다 낮으면, 내블리드아웃성, 충격 강도 및 강성이 저하되는 경우가 있고, 한편, 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)의 150℃에 있어서의 BF 점도가 상기 상한치보다 높아지면, 점도가 지나치게 높아져 성형 시의 유동성이 저하되거나 표면 외관이 악화되는 경우가 있다. 바꾸어 말하면, 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)의 150℃에서의 BF 점도가 상기 수치 범위 내에 있으면, 표면 외관, 내블리드아웃성, 충격 강도, 강성, 성형 시의 유동성이 균형 좋게 우수한 조성물을 제공할 수 있다.
- [0120] (c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c가 0.1~20질량%이다.
- [0121] 본 발명에 이용하는 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(C)는, 에틸렌 · α-올레핀 공중합체(s)에 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 부여한 변성 공중합체이고, 바람직하게는, 공중합체(s)를, 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 갖고 또한 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의해 변성한 변성 공중합체이며, 보다 바람직하게는, 공중합체(s)를, 불포화 카복실산 및 그의 유도체로부터 선택되는 1종 이상에 의해 변성한 변성 공중합체이다.
- [0122] 한편, 치환기의 그래프트 위치는 특별히 제한되지 않는다.
- [0123] 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 갖고 또한 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 의한 변성을 행하는 경우, 포화 탄화수소기 이외의 치환기로서는, 예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환, 피리딘환, 싸이오펜환 등의 방향환 및/또는 헥테로방향환을 갖는 치환기, 카복시기, 산 무수물기, 에터 결합, 에스터 결합, 하이드록시기, 에폭시기 등의 산소 함유기, 아마이드기, 이미드 결합, 아미노기, 나이트릴기, 아이소사이아네이트기 등의 질소 함유기, 설펜일기, 설파일기, 설펜일기 등의 황 함유기, 트라이알킬실릴기, 트라이알콕실릴기 등 규소 함유기를 들 수 있다.
- [0124] 본 발명에 따른 포화 탄화수소기 이외의 치환기를 갖고 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 스타이렌, 알릴벤젠 등의 방향환을 갖는 화합물, 산, 산 무수물, 에스터, 아마이드, 이미드 등의 산 또는 산 유도기를 갖는 화합물, 알코올, 에폭시, 에터 등의 산소 함유기를 갖는 화합물, 아민, 나이트릴, 아이소사이아네이트 등의 질소 함유기를 갖는 화합물, 설파이드, 설파사이드, 설펜, 설펜 아마이드 등 황 함유기를 갖는 화합물, 바이닐 실레인 등의 규소 함유기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 방향환을 갖는 화합물, 산 또는 산 유도기를 갖는 화합물, 산소 함유기를 갖는 화합물이 바람직하고, 산 또는 산 유도기를 갖는 화합물, 산소 함유기를 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 불포화 카복실산 및 그의 유도체가 더 바람직하다.
- [0125] 불포화 카복실산으로서, (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라하이드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 나딕산(엔도시스-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2,3-다이카복실산) 등을 들 수 있다.
- [0126] 불포화 카복실산의 유도체로서는, 상기 불포화 카복실산의 산 무수물, 에스터, 아마이드 및 이미드 등을 들 수 있다.
- [0127] 불포화 카복실산의 에스터로서는, 예를 들어, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, 말레산 모노에틸 에스터, 말레산 다이에틸 에스터, 푸마르산 모노메틸 에스터, 푸마르산 다이메틸 에스터, 이타콘산 모노메틸 에스터, 이타콘산 다이에틸 에스터 등의 에스터 및 하프 에스터를 들 수 있다.
- [0128] 불포화 카복실산의 아마이드로서는, 예를 들어, (메트)아크릴아마이드, 말레산 모노아마이드, 말레산 다이아마이드, 말레산-N-모노에틸아마이드, 말레산-N,N-다이에틸아마이드, 말레산-N-모노부틸아마이드, 말레산-N,N-다이부틸아마이드, 푸마르산 모노아마이드, 푸마르산 다이아마이드, 푸마르산-N-모노부틸아마이드, 푸마르산-N,N-다

이뷰틸아마이드를 들 수 있다.

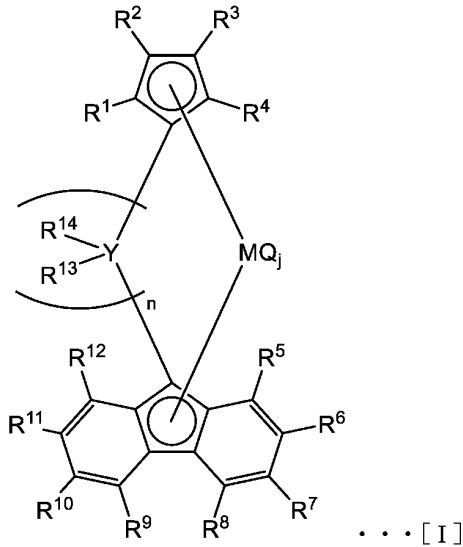
- [0129] 불포화 카복실산의 이미드로서는, 예를 들어, 말레이미드, N-뷰틸말레이미드, N-페닐말레이미드를 들 수 있다.
- [0130] 불포화 카복실산 및 그의 유도체 중에서는, 불포화 다이카복실산 및 그의 유도체가 보다 바람직하고, 특히, 변성 공중합체를 제조하는 반응에 있어서 호모폴리머 등의 부산물이 생기기 어려운 등의 점에서, 말레산 및 무수 말레산이 특히 바람직하다.
- [0131] 또한, 변성의 방법으로서, 상기 외에, 반응성의 기체나 액체와 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0132] 상기 반응성의 기체나 액체로서는, 공기, 산소, 오존, 염소, 브로민, 이산화 황, 염화 설퓨릴 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 이들 중에서는, 공기 및/또는 산소를 이용하는 산화 반응이나, 염소를 이용하는 염소화, 염화 설퓨릴, 염소와 이산화 황, 염소와 염화 설퓨릴, 염소와 이산화 황과 염화 설퓨릴을 이용하는 클로로설폰화 반응이 바람직하다. 또한 본 법에서 이용하는 기체는, 질소, 아르곤, 이산화 탄소 등 불활성 가스를 이용하여 임의의 농도로 희석하여 사용해도 된다.
- [0133] 변성량 M_c 는 0.1~20질량%, 바람직하게는 0.5~15질량%이다. 변성량 M_c 가 상기 범위에 있으면, 폴리아마이드(A) 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)에 대해서 적절한 상용성이 되어, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물을 제공할 수 있다.
- [0134] (c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).
- [0135] 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀으로서, 전형예로서, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트라이데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등을 예시할 수 있다. 이들 α -올레핀은 1종 단독으로 이용해도 되고, 혹은, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0136] 이들 α -올레핀 중에서는, 그 입수 용이성의 점에서, 탄소수 3~10의 α -올레핀이 바람직하고, 특히 프로필렌이 바람직하다.
- [0137] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)는, 에틸렌 유래의 골격 단위가 바람직하게는 40~75mol%, 보다 바람직하게는 40~60mol%이며, α -올레핀 유래의 골격 단위가 바람직하게는 25~60mol%, 보다 바람직하게는 40~60mol%이다. 에틸렌 함량이 지나치게 많거나, 또는 지나치게 적으면 결정성이 높아져 폴리아마이드(A)와의 혼합이 하기 어려워져, 유동성이 저하되는 경우가 있다.
- [0138] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 에틸렌 함량은, ^{13}C -NMR법으로 측정할 수 있고, 예를 들어 후술하는 방법 및 「고분자 분석 핸드북」(아사쿠라 서점 발행 P163~170)에 기재된 방법에 따라 피크의 동정과 정량을 행할 수 있다.
- [0139] (c-4) $-100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.
- [0140] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)는, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는 것이 바람직하다. 여기에서, 용점(T_m)이 관측되지 않는다면, 시차 주사형 열량 측정(DSC)으로 측정되는 용해열량(ΔH)(단위: J/g)이 실질적으로 계측되지 않는 것을 말한다. 용해열량(ΔH)이 실질적으로 계측되지 않는다면, 시차 주사 열량계(DSC) 측정에 있어서 피크가 관측되지 않거나, 혹은 관측된 용해열량이 1J/g 이하인 것이다. 에틸렌· α -올레핀 중합체의 용점(T_m) 및 용해열량(ΔH)은, 시차 주사 열량계(DSC) 측정을 행하여, -100°C 까지 냉각하고 나서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 150°C 까지 승온했을 때에 DSC 곡선을 JIS K7121을 참고로 해석하여 구했다. 용점이 관측되지 않으면, 폴리아마이드(A)와의 혼합이 용이하게 되는 점에서 바람직하다.
- [0141] (c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000~50,000의 범위에 있다.
- [0142] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 M_w 는, 1,000~50,000이고, 바람직하게는 1,000~40,000이며, 보다 바람직하게는 1,500~30,000이다. M_w 가 상기 하한 이하이면, 내블리드아웃성이나 내충격성, 강성이 악화되는 경우가 있고, 또한 M_w 가 상기 상한 이상이면, 표면 외관이나 성형 시의 유동성이 악화되는 경우가 있다. 즉, M_w 가 상기 범위에 있음으로써, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성,

강성이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물을 제공할 수 있다.

- [0143] 또한, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 분자량 분포(Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않지만, 통상 3 이하이며, 바람직하게는 2.7 이하, 더 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [0144] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 Mw 및 Mw/Mn는, 분자량 기지의 표준 물질(단분산 폴리스타이렌)을 이용하여 교정된 GPC에 의해 측정할 수 있고, 구체적으로는, 하기 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0145] 본 발명에 이용하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)는, 상기 요건(c-1)~(c-5)에 더하여, 하기 요건(c-6)을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0146] (c-6) 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 JIS K2249에 준거하여 측정된 밀도 D_c 가 820~910kg/m³이며, 또한, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 ASTM D1505에 준거하여 측정된 밀도 D_B 와의 차 $|D_B - D_c|$ 가 50kg/m³ 이하이다.
- [0147] 밀도 D_c 는 820~910kg/m³, 바람직하게는 830~900kg/m³이다.
- [0148] 또한, 밀도 D_c 와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 밀도 D_B 의 차 $|D_B - D_c|$ 는, 바람직하게는 50kg/m³ 이하, 보다 바람직하게는 40kg/m³ 이하이다. 본 발명의 폴리아마이드 조성물 및 그로부터 얻어지는 성형체에 있어서, 폴리아마이드(A) 중에 공중합체(B)가 분산상을 형성하는 것이 생각된다. 밀도 D_c 와 밀도 D_B 의 차가 상기의 범위에 있음으로써, 공중합체(B)와 공중합체(C)가 상용하기 쉬워지기 때문에, 용융 혼련 시에, 공중합체(C)에 의한 공중합체(B)의 유동성 향상의 효과가 발휘되어 공중합체(B)의 분산성이 향상된다고 생각된다. 결과로서 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성의 균형을 달성하기 쉽다고 생각된다.
- [0149] 더욱이, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)는, 상기 요건(c-1)~(c-5) 및, (c-6)에 더하여, 하기 요건(c-7)을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0150] (c-7) 산가가 0.1~200mgKOH/g이다.
- [0151] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 산가는, 0.1~200mgKOH/g, 바람직하게는 1~180mgKOH/g, 보다 바람직하게는 5~150mgKOH/g, 더 바람직하게는 10~120mgKOH/g이다.
- [0152] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)가 산 또는 산 유도기를 갖는 화합물에 의해 변성된 변성체인 경우, 산가는 그래프트량의 지표로서 이용된다. 산가가 상기 범위에 있는 변성 공중합체는, 적절한 변성도 M_c 를 갖고 있어, 폴리아마이드(A) 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)에 대해서 적절한 상용성이 되어, 성형 시의 유동성과, 성형품의 표면 외관, 내블리드아웃성, 내충격성, 강성 등이 균형 좋게 우수한 폴리아마이드 조성물을 제공할 수 있다.
- [0153] 변성체의 산가는, 변성체 1g 중에 포함되는 산을 중화시키는 데 요하는 수산화 칼륨의 밀리그램수를 나타내고, JIS K2501:2003에 준거한 방법으로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 실시예에 기재된 바와 같다.
- [0154] [에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 제조 방법]
- [0155] 본 발명에 이용하는 공중합체(C)는 변성체이며, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)를 변성함으로써 얻을 수 있다.
- [0156] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 바나듐, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄 등의 전이 금속 포함하는 화합물과, 유기 알루미늄 화합물(유기 알루미늄 옥시 화합물을 포함한다) 및/또는 이온화 이온성 화합물로 이루어지는 촉매의 존재하에, 에틸렌과 α -올레핀을 공중합시키는 방법을 들 수 있다. 이와 같은 방법으로서, 예를 들어, 국제 공개 제2000/34420호, 일본 특허공개 소62-121710호 공보, 국제 공개 제2004/29062호, 일본 특허공개 2004-175707호 공보, 국제 공개 제2001/27124호 등에 기재된 방법을 들 수 있다. 이 중, 지르코노센 등 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄 옥시 화합물(알루미늄옥세인)을 포함하는 촉매계를 이용하는 방법 등은, 높은 중합 활성으로 공중합체를 제조할 수 있는 데다가, 얻어지는 공중합체의 염소 함량, 및 α -올레핀 모노머의 1,1' 또는 2,2'-결합량(인버전)을 저감할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0157] 특히 이하와 같은 방법을 이용하는 것에 의해, 분자량 제어, 분자량 분포, 비정성 등의 점에 있어서 양호한 성능 균형을 갖는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)가 얻어진다.

[0158] 본 발명의 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)는, 하기 일반식 [I] 로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(P), 및, 유기 금속 화합물(Q-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2) 및 상기 가교 메탈로센 화합물(P)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(Q-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(Q)를 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 에틸렌과 탄소수가 3~20인 α -올레핀을 공중합하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0159] [화학식 2]



[0160]

[0161] [가교 메탈로센 화합물(P)]

[0162] 가교 메탈로센 화합물(P)는, 상기 식 [I] 로 표시된다. 식 [I] 중의 Y, M, $R^1 \sim R^{14}$, Q, n 및 j를 이하에 설명한다.

[0163] (Y, M, $R^1 \sim R^{14}$, Q, n 및 j)

[0164] Y는, 제14족 원자이고, 예를 들어, 탄소 원자, 규소 원자, 저마늄 원자 및 주석 원자를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소 원자 또는 규소 원자이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자이다.

[0165] M은, 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 hafnium 원자이고, 바람직하게는 지르코늄 원자이다.

[0166] $R^1 \sim R^{12}$ 는, 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 된다. 또한, R^1 로부터 R^{12} 까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 서로 결합하고 있지 않아도 된다.

[0167] 여기에서, 탄소수 1~20의 탄화수소기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~20의 환상 포화 탄화수소기, 탄소수 2~20의 쇄상 불포화 탄화수소기, 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기, 탄소수 1~20의 알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌 기 등이 예시된다.

[0168] 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 직쇄상 포화 탄화수소기인 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 알릴(allyl)기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데칸일기 등, 분기상 포화 탄화수소기인 아이소프로필기, 아이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, t-아밀기, 네오펜틸기, 3-메틸펜틸기, 1,1-다이에틸프로필기, 1,1-다이메틸부틸기, 1-메틸-1-프로필부틸기, 1,1-프로필부틸기, 1,1-다이메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-아이소프로필-2-메틸프로필기, 사이클로프로필메틸기 등이 예시된다. 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1~6이다.

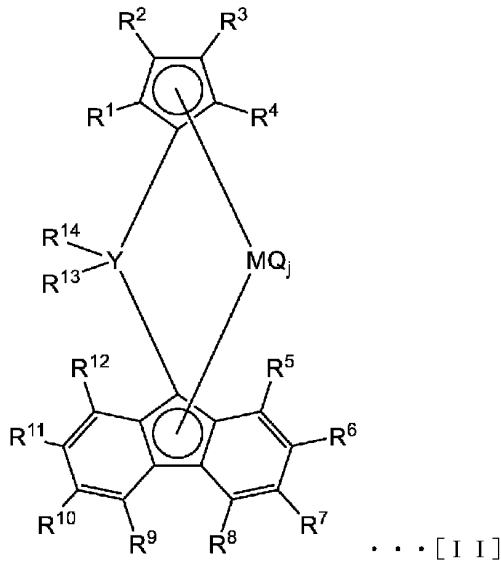
[0169] 탄소수 3~20의 환상 포화 탄화수소기로서는, 환상 포화 탄화수소기인 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 노보넨일기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등, 환상 포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 1~17의 탄화수소기로 치환된 기인 3-메틸사이클로펜틸기, 3-메틸사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 4-사이클로헥실사이클로헥실기, 4-페닐사이클로헥실기 등이 예시된다. 환상 포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 5~11이다.

- [0170] 탄소수 2~20의 쇠상 불포화 탄화수소기로서는, 알켄일기인 에텐일기(바이닐기), 1-프로펜일기, 2-프로펜일기(알릴기), 1-메틸에텐일기(아이소프로펜일기) 등, 알킨일기인 에틴일기, 1-프로핀일기, 2-프로핀일기(프로파길기) 등이 예시된다. 쇠상 불포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 2~4이다.
- [0171] 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기로서는, 환상 불포화 탄화수소기인 사이클로펜타다이엔일기, 노보닐기, 페닐기, 나프틸기, 인텐일기, 아줄렌일기, 페난트릴기, 안트라센일기 등, 환상 불포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 1~15의 탄화수소기로 치환된 기인 3-메틸페닐기(m-톨릴기), 4-메틸페닐기(p-톨릴기), 4-에틸페닐기, 4-t-뷰틸페닐기, 4-사이클로헥실페닐기, 바이페닐릴기, 3,4-다이메틸페닐기, 3,5-다이메틸페닐기, 2,4,6-트라이메틸페닐기(메시틸기) 등, 직쇄상 탄화수소기 또는 분기상 포화 탄화수소기의 수소 원자가 탄소수 3~19의 환상 포화 탄화수소기 또는 환상 불포화 탄화수소기로 치환된 기인 벤질기, 큐밀기 등이 예시된다. 환상 불포화 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 6~10이다.
- [0172] 탄소수 1~20의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 다이메틸메틸렌기(아이소프로필렌기), 에틸메틸렌기, 메틸에틸렌기, n-프로필렌기 등이 예시된다. 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1~6이다.
- [0173] 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기, 4,4'-바이페닐릴렌기 등이 예시된다. 아릴렌기의 탄소수는 바람직하게는 6~12이다.
- [0174] 규소 함유기로서는, 탄소수 1~20의 탄화수소기에 있어서, 탄소 원자가 규소 원자로 치환된 기인 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기, 트라이아이소프로필실릴기 등의 알킬실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 메틸다이페닐실릴기, t-뷰틸다이페닐실릴기 등의 아릴실릴기, 펜타메틸다이실란일기, 트라이메틸실릴메틸기 등이 예시된다. 알킬실릴기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 아릴실릴기의 탄소수는 6~18이 바람직하다.
- [0175] 질소 함유기로서는, 아미노기나, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 규소 함유기에 있어서, =CH- 구조 단위가 질소 원자로 치환된 기, -CH₂- 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합한 질소 원자로 치환된 기, 또는 -CH₃ 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합한 질소 원자 또는 나이트릴기로 치환된 기인 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, N-모폴린일기, 다이메틸아미노메틸기, 사이아노기, 피롤리딘일기, 피페리딘일기, 피리딘일기 등, N-모폴린일기 및 나이트로기 등이 예시된다. 질소 함유기로서는, 다이메틸아미노기, N-모폴린일기가 바람직하다.
- [0176] 산소 함유기로서는, 수산기나, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기 또는 질소 함유기에 있어서, -CH₂- 구조 단위가 산소 원자 또는 카보닐기로 치환된 기, 또는 -CH₃ 구조 단위가 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합한 산소 원자로 치환된 기인 메톡시기, 에톡시기, t-뷰톡시기, 페녹시기, 트라이메틸실록시기, 메톡시에톡시기, 하이드록시메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, t-뷰톡시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, n-2-옥사뷰틸렌기, n-2-옥사펜틸렌기, n-3-옥사펜틸렌기, 알데하이드기, 아세틸기, 프로피온일기, 벤조일기, 트라이메틸실릴카보닐기, 카바모일기, 메틸아미노카보닐기, 카복시기, 메톡시카보닐기, 카복시메틸기, 에토카복시메틸기, 카바모일메틸기, 퓨란일기, 피란일기 등이 예시된다. 산소 함유기로서는, 메톡시기가 바람직하다.
- [0177] 할로젠 원자로서는, 제17족 원소인 불소, 염소, 브로민, 아이오딘 등이 예시된다.
- [0178] 할로젠 함유기로서는, 전술한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기 또는 산소 함유기에 있어서, 수소 원자가 할로젠 원자에 의해 치환된 기인 트라이플루오로메틸기, 트라이브로모메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로페닐기 등이 예시된다.
- [0179] Q는, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터, 동일한 또는 상이한 조합으로 선택된다.
- [0180] 할로젠 원자 및 탄소수 1~20의 탄화수소기의 상제는, 전술한 바와 같다. Q가 할로젠 원자인 경우는, 염소 원자가 바람직하다. Q가 탄소수 1~20의 탄화수소기인 경우는, 해당 탄화수소기의 탄소수는 1~7인 것이 바람직하다.
- [0181] 음이온 배위자로서는, 메톡시기, t-뷰톡시기, 페녹시기 등의 알콕시기, 아세테이트, 벤조에이트 등의 카복실레이트기, 메실레이트, 토실레이트 등의 설포네이트기 등을 예시할 수 있다.
- [0182] 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로서는, 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이페닐포스핀, 다이페닐메틸포스핀 등의 유기 인 화합물, 테트라하이드로퓨란, 다이에틸 에터, 다이옥세인, 1,2-다이메톡시에테

인 등의 에터 화합물 등을 예시할 수 있다.

- [0183] j는 1~4의 정수이고, 바람직하게는 2이다.
- [0184] n은 1~4의 정수이고, 바람직하게는 1 또는 2이고, 더 바람직하게는 1이다.
- [0185] R¹³ 및 R¹⁴는 수소 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 치환 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원자 또는 치환기이며, 각각 동일해도 상이해도 된다. 또한, R¹³ 및 R¹⁴는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 서로 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0186] 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기의 상세에 대해서는, 전술한 바와 같다.
- [0187] 아릴기로서는, 전술한 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기의 예와 일부 중복되지만, 방향족 화합물로부터 유도된 치환기인 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 안트라센일기, 페난트렌일기, 테트라센일기, 크라이센일기, 피렌일기, 인덴일기, 아줄렌일기, 피롤릴기, 피리딜기, 퓨란일기, 싸이오펜일기 등이 예시된다. 아릴기로서는, 페닐기 또는 2-나프틸기가 바람직하다.
- [0188] 상기 방향족 화합물로서는, 방향족 탄화수소 및 헤테로환식 방향족 화합물인 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 크라이센, 피렌, 인덴, 아줄렌, 피롤, 피리딘, 퓨란, 싸이오펜 등이 예시된다.
- [0189] 치환 아릴기로서는, 전술한 탄소수 3~20의 환상 불포화 탄화수소기의 예와 일부 중복되지만, 상기 아릴기가 갖는 1 이상의 수소 원자가 탄소수 1~20의 탄화수소기, 아릴기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기에 의해 치환되는 기를 들 수 있고, 구체적으로는 3-메틸페닐기(m-톨릴기), 4-메틸페닐기(p-톨릴기), 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, 3,4-다이메틸페닐기, 3,5-다이메틸페닐기, 바이페닐릴기, 4-(트라이메틸실릴)페닐기, 4-아미노페닐기, 4-(다이메틸아미노)페닐기, 4-(다이에틸아미노)페닐기, 4-모폴린일페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-페녹시페닐기, 3,4-다이메톡시페닐기, 3,5-다이메톡시페닐기, 3-메틸-4-메톡시페닐기, 3,5-다이메틸-4-메톡시페닐기, 3-(트라이플루오로메틸)페닐기, 4-(트라이플루오로메틸)페닐기, 3-클로로페닐기, 4-클로로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 5-메틸나프틸기, 2-(6-메틸)피리딜기 등이 예시된다.
- [0190] 그 중에서도, R¹³ 및 R¹⁴의 어느 한쪽 또는 양쪽이, 각각 독립적으로 아릴기인 가교 메탈로센 화합물(P)가 바람직하고, 양쪽이 독립적으로 아릴기인 가교 메탈로센 화합물(P)가 보다 바람직하다.
- [0191] 특히, R¹³ 및 R¹⁴의 양쪽이 독립적으로 아릴기인 가교 메탈로센 화합물(P)는, 에틸렌과 α-올레핀의 공중합에 대한 중합 활성이 높고, 이 가교 메탈로센 화합물(P)를 이용함으로써 분자 말단으로의 수소 도입에 의해 중합이 선택적으로 정지되기 때문에, 얻어지는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(s)의 불포화 결합이 적게 된다. 이 때문에, 보다 간편한 수소 첨가 조작을 행하는 것만으로, 또는 수소 첨가 조작을 행하지 않아도, 포화도가 높아 내열성이 우수한 에틸렌·α-올레핀 공중합체(s)를 얻을 수 있어, 비용의 면에서도 우수하다. 또한, 해당 화합물(P)로부터 얻어지는 에틸렌·α-올레핀 공중합체(s)는, 랜덤 공중합성이 높기 때문에, 제어된 분자량 분포를 갖는다.
- [0192] 상기 식 [I] 로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(P)에 있어서, n은 1인 것이 바람직하다. 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(이하 「가교 메탈로센 화합물(P-1)」이라고도 한다.)은, 하기 일반식 [II] 로 표시된다.

[0193] [화학식 3]



[0194]

[0195] 식 [II] 에 있어서, Y, M, R¹~R¹⁴, Q 및 j의 정의 등은, 전술한 바와 같다.

[0196] 가교 메탈로센 화합물(P-1)은, 상기 식 [I] 에 있어서의 n이 2~4의 정수인 화합물에 비해, 제조 공정이 간소화 되어, 제조 비용이 저감되고, 나아가서는 이 가교 메탈로센 화합물(P-1)을 이용함으로써 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 제조 비용이 저감된다고 하는 이점이 얻어진다.

[0197] 상기 일반식 [I] 로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(P), 상기 일반식 [II] 로 표시되는 가교 메탈로센 화합물 (P-1)에 있어서, M은 지르코늄 원자인 것이 더 바람직하다. M이 지르코늄 원자인 상기 가교 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합 촉매의 존재하에서 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀으로부터 선택되는 1종 이상의 모 노머를 공중합하는 경우, M이 타이타늄 원자 또는 하프늄 원자인 경우에 비해 중합 활성이 높고, 에틸렌· α -올 레핀 공중합체(s)의 제조 비용이 저감된다고 하는 이점이 얻어진다.

[0198] 이와 같은 가교 메탈로센 화합물(P)로서는,

[0199] [다이메틸메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -3,6-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이메틸메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드,

[0200] [사이클로헥실리텐(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [사이클로헥실리텐 (n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [사이클로헥실리텐(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -3,6-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [사이클로헥실리텐(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [사이클로헥 실리텐(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드,

[0201] [다이페닐메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이페닐메틸렌(n^5 -2-메틸-4-t-부틸사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이페닐 메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -3,6-다이-t-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, [다이페닐메틸

(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)] (다이벤조플루오렌일)지르코늄
 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)] (옥타하이드로다이벤조플
 루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5
 $-(2,7$ -다이페닐-3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-
 뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(2,7-다이메틸-3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라
 이드,

[0216] 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (n^5 -플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이
 (p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다
 이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸플루오
 렌일)] 지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (옥타메틸옥타
 하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이
 엔일)] (벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔
 일)] (다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔
 일)] (옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클
 로펜타다이엔일)] [n^5 -(2,7-다이페닐-3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드,
 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-tert-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(2,7-다이메틸-3,6-다이-tert-뷰틸플루
 렌일)] 지르코늄 다이클로라이드,

[0217] 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (n^5 -플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-
 톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로
 라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] [n^5 -(2,7-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지
 르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (옥타메틸옥타하이드로다이
 벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (벤조플루
 오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (다이벤조플루오렌
 일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (옥타하이드로다이벤조
 플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이엔일)] (2,7-다이페닐
 -3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌 [n^5 -(3-n-뷰틸사이클로펜타다이
 엔일)] [n^5 -(2,7-다이메틸-3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드 등을 들 수 있다.

[0218] 가교 메탈로센 화합물(P)로서는, 추가로, 상기 화합물의 지르코늄 원자를 하프늄 원자나 타이타늄 원자로 치환
 한 화합물, 클로로 배위자를 메틸기로 치환한 화합물 등이 예시된다. 한편, 예시한 가교 메탈로센 화합물(P)의
 구성 부분인 n^5 -테트라메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일은 4,4,7,7-테트라메틸-(5a,5b,11a,12,12a- n^5)-
 1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로다이벤조 [b,H] 플루오렌일기, n^5 -옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일은
 1,1,4,4,7,7,10,10-옥타메틸-(5a,5b,11a,12,12a- n^5)-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로다이벤조 [b,H] 플루오렌
 일기를 각각 나타낸다.

[0219] 상기 가교 메탈로센 화합물(P)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0220] [화합물(Q)]

[0221] 본 발명에 따른 화합물(Q)는, 유기 금속 화합물(Q-1), 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2) 및 상기 가교 메탈로센
 화합물(P)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(Q-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합
 물이다.

[0222] 유기 금속 화합물(Q-1)로서, 구체적으로는 하기와 같은 주기율표 제1, 2족 및 제12, 13족의 유기 금속 화합물(Q-1a), (Q-1b), (Q-1c)가 이용된다.

[0223] (Q-1a) 일반식 $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$ 로 표시되는 유기 알루미늄 화합물.

[0224] (식 중, R^a 및 R^b 는, 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타내고, m은 $0 < m \leq 3$, n은 $0 \leq n < 3$, p는 $0 \leq p < 3$, q는 $0 \leq q < 3$ 의 수이고, 또한 $m+n+p+q=3$ 이다)

[0225] 이와 같은 화합물로서, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이-n-뷰틸알루미늄, 트라이-n-헥실알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄 등의 트라이-n-알킬알루미늄, 트라이아이소프로필알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄, 트라이sec-뷰틸알루미늄, 트라이-t-뷰틸알루미늄, 트라이-2-메틸뷰틸알루미늄, 트라이-3-메틸헥실알루미늄, 트라이-2-에틸헥실알루미늄 등의 트라이 분기상 알킬알루미늄, 트라이사이클로헥실알루미늄, 트라이사이클로옥틸알루미늄 등의 트라이사이클로알킬알루미늄, 트라이페닐알루미늄, 트라이(4-메틸페닐)알루미늄 등의 트리아릴알루미늄, 다이아이소프로필알루미늄 하이드라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드, 일반식 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_6H_{10})_z$ (식 중, x, y, z는 양의 수이고, $z \leq 2x$ 이다.)로 표시되는 아이소프렌일알루미늄 등의 알켄일알루미늄, 아이소뷰틸알루미늄 메톡사이드, 아이소뷰틸알루미늄 에톡사이드 등의 알킬알루미늄 알콕사이드, 다이메틸알루미늄 메톡사이드, 다이에틸알루미늄 에톡사이드, 다이뷰틸알루미늄 뷰톡사이드 등의 다이알킬알루미늄 알콕사이드, 에틸알루미늄 세스퀴에톡사이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴뷰톡사이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴알콕사이드, 일반식 $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ 등으로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄, 다이에틸알루미늄 페녹사이드, 다이에틸알루미늄(2,6-다이-t-뷰틸-4-메틸페녹사이드) 등의 알킬알루미늄 아릴옥사이드, 다이메틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이뷰틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 브로마이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 클로라이드 등의 다이알킬알루미늄 할라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴 브로마이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴할라이드, 에틸알루미늄 다이클로라이드 등의 알킬알루미늄 다이할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄, 다이에틸알루미늄 하이드라이드, 다이뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드, 에틸알루미늄 다이하이드라이드, 프로필알루미늄 다이하이드라이드 등의 알킬알루미늄 다이하이드라이드 및 그 외의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄, 에틸알루미늄 에톡시클로라이드, 뷰틸알루미늄 뷰톡시클로라이드, 에틸알루미늄 에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 일반식 $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$ 로 표시되는 화합물과 유사한 화합물도 사용할 수 있고, 예를 들어 질소 원자를 개재시켜 2 이상의 알루미늄 화합물이 결합한 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 화합물로서, 구체적으로는, $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 등을 들 수 있다.

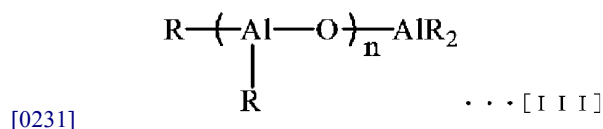
[0226] (Q-1b) 일반식 $M^2AlR^a_4$ 로 표시되는 주기율표 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물. (식 중, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내고, R^a 는 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타낸다.)

[0227] 이와 같은 화합물로서, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 예시할 수 있다.

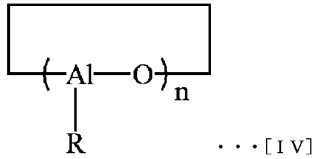
[0228] (Q-1c) 일반식 $R^aR^bM^3$ 으로 표시되는 주기율표 제2족 또는 제12족 금속의 다이알킬 화합물. (식 중, R^a 및 R^b 는, 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~15, 바람직하게는 1~4의 탄화수소기를 나타내고, M^3 은 Mg, Zn 또는 Cd이다.)

[0229] 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2)로서는, 종래 공지된 알루미늄세인을 그대로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 하기 일반식 [III] 으로 표시되는 화합물 및 하기 일반식 [IV] 로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0230] [화학식 4]



[0232] [화학식 5]



[0233]

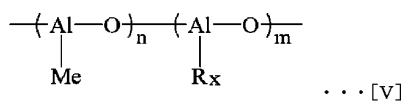
[0234] 식 [III] 및 [IV] 중, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0235] 특히 R이 메틸기인 메틸알루미늄옥세인으로서 n이 3 이상, 바람직하게는 10 이상인 것이 이용된다. 이들 알루미늄옥세인류에 약간의 유기 알루미늄 화합물이 혼입되어 있어도 지장은 없다.

[0236] 본 발명에 있어서 에틸렌과 탄소수가 3 이상인 α-올레핀의 공중합을 고온에서 행하는 경우에는, 일본 특허공개 평2-78687호 공보에 예시되어 있는 바와 같은 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물도 적용할 수 있다. 또한, 일본 특허공개 평2-167305호 공보에 기재되어 있는 유기 알루미늄 옥시 화합물, 일본 특허공개 평2-24701호 공보, 일본 특허공개 평3-103407호 공보에 기재되어 있는 2종류 이상의 알킬기를 갖는 알루미늄옥세인 등도 호적하게 이용할 수 있다. 한편, 본 발명에서 이용되는 경우가 있는 「벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물」이란, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 벤젠에 대해서 불용성 또는 난용성인 화합물이다.

[0237] 또한, 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2)로서는, 하기 일반식 [V] 로 표시되는 것과 같은 수식 메틸알루미늄옥세인 등도 들 수 있다.

[0238] [화학식 6]



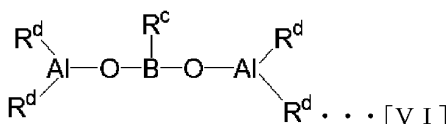
[0239]

[0240] 식 [V] 중, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, m 및 n은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0241] 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2)의 일례인 메틸알루미늄옥세인은, 용이하게 입수 가능하고, 또한 높은 중합 활성을 가지므로, 폴리올레핀 중합에 있어서의 활성제로서 일반적으로 사용되고 있다. 그렇지만, 메틸알루미늄옥세인은, 포화 탄화수소에 용해시키기 어렵기 때문에, 환경적으로 바람직하지 않은 톨루엔 또는 벤젠과 같은 방향족 탄화수소의 용액으로서 사용되어 왔다. 이 때문에, 근년, 포화 탄화수소에 용해시킨 알루미늄옥세인으로서 식 4로 표시되는 메틸알루미늄옥세인의 가요성체(flexible body)가 개발되어 사용되고 있다. 식 [V] 로 표시되는 이 수식 메틸알루미늄옥세인은, 예를 들어, 미국 특허 제4960878호 명세서, 미국 특허 제5041584호 명세서에 나타나는 바와 같이, 트라이메틸알루미늄 및 트라이메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 이용하여 조제되고, 예를 들어, 트라이메틸알루미늄 및 트라이아이소부틸알루미늄을 이용하여 조제된다. R_x가 아이소부틸기인 알루미늄옥세인은, 포화 탄화수소 용액의 형태로 MMAO, TMAO의 상품명으로 시판되고 있다(Tosoh Finechem Corporation, Tosoh Research&Technology Review, Vol 47, 55(2003)를 참조).

[0242] 더욱이, 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2)로서, 하기 일반식 [VI] 으로 표시되는 붕소를 포함하는 유기 알루미늄 옥시 화합물도 들 수 있다.

[0243] [화학식 7]



[0244]

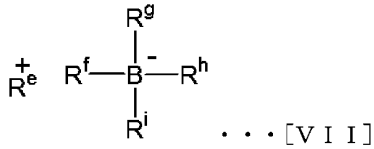
[0245] 식 [VI] 중, R^c는 탄소수 1~10의 탄화수소기를 나타낸다. R^d는, 서로 동일해도 상이해도 되고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기를 나타낸다.

[0246] 가교 메탈로센 화합물(P)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(Q-3)(이하, 「이온화 이온성 화합물」 또는 간단히 「이온성 화합물」이라고 약칭하는 경우가 있다.)으로서, 일본 특허공개 평1-501950호 공보, 일본 특허

공개 평1-502036호 공보, 일본 특허공개 평3-179005호 공보, 일본 특허공개 평3-179006호 공보, 일본 특허공개 평3-207703호 공보, 일본 특허공개 평3-207704호 공보, 미국 특허 5321106호 공보 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보레인 화합물 및 카보레인 화합물 등을 들 수 있다. 더욱이, 헤테로폴리 화합물 및 아이소폴리 화합물도 들 수 있다.

[0247] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물은, 하기 일반식 [VII] 로 표시되는 붕소 화합물이다.

[0248] [화학식 8]



[0249]

[0250] 식 [VII] 중, R^{e+} 로서는, H^+ , 카베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 사이클로헥틸트라이엔일 양이온, 전이 금속을 갖는 페로세늄 양이온 등을 들 수 있다. $R^f \sim R^i$ 는, 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 규소 함유기, 질소 함유기, 산소 함유기, 할로젠 원자 및 할로젠 함유기로부터 선택되는 치환기이며, 바람직하게는 치환 아틸기이다.

[0251] 상기 카베늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이페닐카베늄 양이온, 트리스(4-메틸페닐)카베늄 양이온, 트리스(3,5-다이메틸페닐)카베늄 양이온 등의 3치환 카베늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0252] 상기 암모늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이메틸암모늄 양이온, 트라이에틸암모늄 양이온, 트라이(n-프로필)암모늄 양이온, 트라이아이소프로필암모늄 양이온, 트라이(n-뷰틸)암모늄 양이온, 트라이아이소뷰틸암모늄 양이온 등의 트라이알킬 치환 암모늄 양이온, N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온, N,N-2,4,6-헵타메틸아닐리늄 양이온 등의 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온, 다이아이소프로필암모늄 양이온, 다이사이클로헥실암모늄 양이온 등의 다이알킬암모늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0253] 상기 포스포늄 양이온으로서 구체적으로는, 트라이페닐포스포늄 양이온, 트리스(4-메틸페닐)포스포늄 양이온, 트리스(3,5-다이메틸페닐)포스포늄 양이온 등의 트리아릴포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0254] R^{e+} 로서는, 상기 구체예 중, 카베늄 양이온, 암모늄 양이온 등이 바람직하고, 특히 트라이페닐카베늄 양이온, N,N-다이메틸아닐리늄 양이온, N,N-다이에틸아닐리늄 양이온이 바람직하다.

[0255] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 카베늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 트라이페닐카베늄 테트라페닐보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카베늄 테트라키스{3,5-다이-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 트리스(4-메틸페닐)카베늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 트리스(3,5-다이메틸페닐)카베늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0256] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 트라이알킬 치환 암모늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 트라이에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 트라이메틸암모늄 테트라키스(2-메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 트라이에틸암모늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 트라이프로필암모늄 테트라키스(2,4-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(3,5-다이메틸페닐)보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스{4-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 트라이(n-뷰틸)암모늄 테트라키스(2-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라페닐보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스(4-메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스(헵타플루오로페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스(2,4-다이메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스(3,5-다이메틸페닐)보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스{4-(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 테트라키스{3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐}보레이트, 다이옥타데실메틸암모늄 등을 예시할 수 있다.

[0257] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, N,N-다이알킬아닐리늄 양이온을 포함하는 화

합물로서, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(3,5-다이(트라이플루오로메틸)페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0258] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 이온화 이온성 화합물 중, 다이알킬 암모늄 양이온을 포함하는 화합물로서, 다이-n-프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 다이사이클로헥실암모늄 테트라페닐보레이트 등을 예시할 수 있다.

[0259] 그 외, 일본 특허공개 2004-51676호 공보에 의해 예시되어 있는 이온성 화합물도 제한 없이 사용이 가능하다.

[0260] 상기의 이온성 화합물(Q-3)은, 1종 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0261] 상기 촉매계의 구성예로서는, 예를 들어, 이하의 [1] ~ [4] 를 들 수 있다.

[0262] [1] 가교 메탈로센 화합물(P) 및 화합물(Q-2)를 포함한다

[0263] [2] 가교 메탈로센 화합물(P), 화합물(Q-1) 및 화합물(Q-2)를 포함한다

[0264] [3] 가교 메탈로센 화합물(P), 화합물(Q-1) 및 화합물(Q-3)을 포함한다

[0265] [4] 가교 메탈로센 화합물(P), 화합물(Q-2) 및 화합물(Q-3)을 포함한다

[0266] 가교 메탈로센 화합물(P), 화합물(Q-1)~(Q-3)은, 임의의 순서로 반응계에 도입하면 된다.

[0267] [담체(R)]

[0268] 본 발명에서는, 올레핀 중합 촉매의 구성 성분으로서, 필요에 따라서 담체(R)을 이용해도 된다.

[0269] 본 발명에서 이용해도 되는 담체(R)은, 무기 또는 유기 화합물이며, 과립상 내지는 미립자상의 고체이다. 이 중 무기 화합물로서는, 다공질 산화물, 무기 염화물, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물이 바람직하다.

[0270] 다공질 산화물로서, 구체적으로는 SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ 등, 또는 이들을 포함하는 복합물 또는 혼합물, 예를 들어 천연 또는 합성 제올라이트, SiO₂-MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO 등을 사용할 수 있다. 이들 중, SiO₂ 및/또는 Al₂O₃을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 다공질 산화물은, 종류 및 제법에 따라 그 성상은 상이하지만, 본 발명에 바람직하게 이용되는 담체는, 입경이 0.5~300 μm, 바람직하게는 1.0~200 μm이며, 비표면적이 50~1000m²/g, 바람직하게는 100~700m²/g의 범위에 있고, 세공 용적이 0.3~3.0cm³/g의 범위에 있다. 이와 같은 담체는, 필요에 따라서 100~1000℃, 바람직하게는 150~700℃에서 소성하고 나서 사용된다.

[0271] 무기 염화물로서는, MgCl₂, MgBr₂, MnCl₂, MnBr₂ 등이 이용된다. 무기 염화물은, 그대로 이용해도 되고, 불 밀, 진동 밀에 의해 분쇄한 후에 이용해도 된다. 또한, 알코올 등의 용매에 무기 염화물을 용해시킨 후, 석출제에 의해 미립자상으로 석출시킨 것을 이용해도 된다.

[0272] 점토는, 통상 점토 광물을 주성분으로 하여 구성된다. 또한, 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 결합 등에 의해, 구성되는 면이 서로 약한 결합력으로 평행으로 중중이 쌓인 결정 구조를 갖는 화합물이며, 포함되는 이온이 교환 가능한 것이다. 대부분의 점토 광물은 이온 교환성 층상 화합물이다. 또한, 이들 점토, 점토 광물, 이온 교환성 층상 화합물로서는, 천연산의 것에 한정하지 않고, 인공 합성물을 사용할 수도 있다. 또한, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물로서, 점토, 점토 광물, 또한, 육방 세밀 패킹형, 안티모니형, CdCl₂형, CdI₂형 등의 층상의 결정 구조를 갖는 이온 결정성 화합물 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 점토, 점토 광물로서는, 카올린, 벤토나이트, 목질 점토, 가이로메 점토, 알로페인, 히신겔석, 파이로필라이트, 운모군, 몬모릴로나이트군, 버미클라이트, 녹니석군, 팔리고르스카이트, 카올리나이트, 나크라이트, 디카이트, 할로이사이트 등을 들 수 있고, 이온 교환성 층상 화합물로서는, α-Zr(HAsO₄)₂·H₂O, α-Zr(HPO₄)₂, α-Zr(KPO₄)₂·3H₂O, α-Ti(HPO₄)₂, α-Ti(HAsO₄)₂·H₂O, α-Sn(HPO₄)₂·H₂O, γ-Zr(HPO₄)₂, γ-Ti(HPO₄)₂, γ-Ti(NH₄PO₄)₂·H₂O 등의 다 금속의 결정성 산염염 등을 들 수 있다. 본 발명에서 이용되는 점토, 점토 광물에는, 화학 처리를 실시하는

것도 바람직하다. 화학 처리로서는, 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하는 표면 처리, 점토의 결정 구조에 영향을 주는 처리 등, 어느 것도 사용할 수 있다. 화학 처리로서, 구체적으로는, 산 처리, 알칼리 처리, 염류 처리, 유기물 처리 등을 들 수 있다.

[0273] 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 교환성을 이용하여, 층간의 교환성 이온을 별도의 큰 벌키(bulky)한 이온과 교환하는 것에 의해, 층간이 확대된 상태의 층상 화합물이어도 된다. 이와 같은 벌키한 이온은, 층상 구조를 지지하는 지주적인 역할을 담당하고 있고, 통상, 필라(pillar)로 불린다. 또한, 이와 같이 층상 화합물의 층간에 별도의 물질(게스트 화합물)을 도입하는 것을 인터칼레이션이라고 한다. 게스트 화합물로서는, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ 등의 양이온성 무기 화합물, $Ti(OR)_4$, $Zr(OR)_4$, $PO(OR)_3$, $B(OR)_3$ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등), $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$, $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 등의 금속 수산화물 이온 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용된다. 또한, 이들 화합물을 인터칼레이션할 때에, $Si(OR)_4$, $Al(OR)_3$, $Ge(OR)_4$ 등의 금속 알콕사이드(R은 탄화수소기 등) 등을 가수분해 중축합하여 얻은 중합물, SiO_2 등의 콜로이드 상 무기 화합물 등을 공존시킬 수도 있다. 또한, 필라로서는, 상기 금속 수산화물 이온을 층간에 인터칼레이션 한 후에 가열 탈수하는 것에 의해 생성되는 산화물 등을 들 수 있다.

[0274] 이들 중, 바람직한 것은 점토 또는 점토 광물이며, 특히 바람직한 것은 몬모리로나이트, 버미클라이트, 펙톨라이트, 테니올라이트 및 합성 운모이다.

[0275] 담체(R)로서의 유기 화합물로서는, 입경이 $0.5\sim 300\mu m$ 의 범위에 있는 과립상 내지는 미립자상 고체를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소 원자수가 2~14인 α -올레핀을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체 또는 바이닐사이클로헥세인, 스타이렌을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체, 및 그들의 변성체를 예시할 수 있다.

[0276] 중합 촉매의 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택된다. 또한, 촉매 중의 각 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.

[0277] 가교 메탈로센 화합물(P)(이하 「성분(P)」라고도 한다.)는, 반응 용적 1리터당, 통상 $10^{-9}\sim 10^{-1}mol$, 바람직하게는 $10^{-8}\sim 10^{-2}mol$ 이 되는 양으로 이용된다.

[0278] 유기 금속 화합물(Q-1)(이하 「성분(b-1)」이라고도 한다.)은, 성분(Q-1)과, 성분(P) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(Q-1)/M] 가, 통상 0.01~50,000, 바람직하게는 0.05~10,000이 되는 양으로 이용된다.

[0279] 유기 알루미늄 옥시 화합물(Q-2)(이하 「성분(Q-2)」라고도 한다.)는, 성분(Q-2) 중의 알루미늄 원자와, 성분(P) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(Q-2)/M] 가, 통상 10~5,000, 바람직하게는 20~2,000이 되는 양으로 이용된다.

[0280] 이온성 화합물(Q-3)(이하 「성분(Q-3)」이라고도 한다.)은, 성분(Q-3)과, 성분(P) 중의 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(Q-3)/M] 가, 통상 1~10,000, 바람직하게는 1~5,000이 되는 양으로 이용된다.

[0281] 중합 온도는, 통상 $-50^{\circ}C\sim 300^{\circ}C$ 이며, 바람직하게는 $30\sim 250^{\circ}C$, 보다 바람직하게는 $100^{\circ}C\sim 250^{\circ}C$, 더 바람직하게는 $130^{\circ}C\sim 200^{\circ}C$ 이다. 상기 범위의 중합 온도 영역에서는 온도가 높아짐에 따라, 중합 시의 용액 점도가 저하되고, 중합열의 제열도 용이해진다. 중합 압력은, 통상, 상압~10MPa 게이지압(MPa-G), 바람직하게는 상압~8MPa-G이다.

[0282] 중합 반응은, 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 더욱이, 중합을 반응 조건이 상이한 2개 이상의 중합기로 연속적으로 행하는 것도 가능하다.

[0283] 얻어지는 공중합체의 분자량은, 중합계 중의 수소 농도나 중합 온도를 변화시키는 것에 의해 조절할 수 있다. 더욱이, 사용하는 성분(Q)의 양에 의해 조절할 수 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 생성되는 공중합체 1kg당 0.001~5,000NL 정도가 적당하다.

[0284] 액상 중합법에 있어서 이용되는 중합 용매는, 통상, 불활성 탄화수소 용매이며, 바람직하게는 상압하에 있어서의 비점이 $50^{\circ}C\sim 200^{\circ}C$ 인 포화 탄화수소이다. 중합 용매로서는, 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸 사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소를 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 사

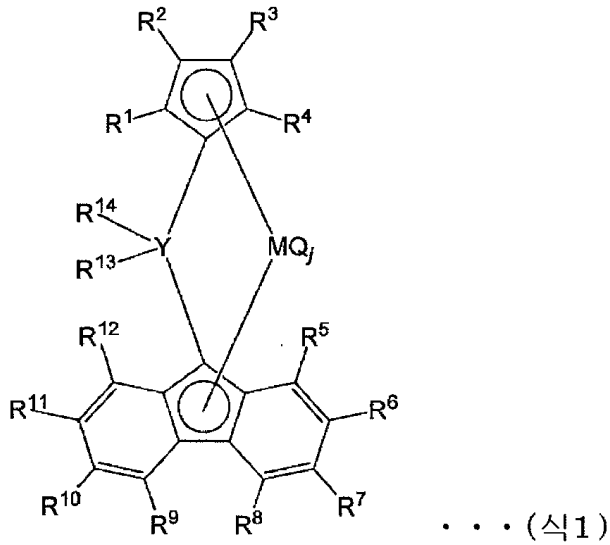
이클로헥세인을 들 수 있다. 중합 대상인 α -올레핀 자신을 중합 용매로서 이용할 수도 있다. 한편, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류나 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소도 중합 용매로서 사용할 수 있지만, 환경에 대한 부하 경감의 시점 및 인체 건강에 대한 영향의 최소화의 시점에서는, 이들의 사용은 바람직하지 않다.

- [0285] 올레핀 중합체의 100℃에 있어서의 동점도는 중합체의 분자량에 의존한다. 즉 고분자량이면 고점도가 되고, 저분자량이면 저점도가 되기 때문에, 전술한 분자량 조절에 의해 100℃에 있어서의 동점도를 조정한다. 또한, 감압 증류와 같은 종래 공지된 방법에 의해 얻어진 중합체의 저분자량 성분을 제거함으로써, 얻어지는 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)를 조절할 수 있다. 더욱이 얻어진 중합체에 대해, 종래 공지된 방법에 의해 수소 첨가(이하 수첨이라고도 한다.)를 행해도 된다. 수첨에 의해 얻어진 중합체의 2중 결합이 저감되면, 산화 안정성 및 내열성이 향상된다.
- [0286] 얻어진 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 또한, 상이한 분자량의 것이나 상이한 모노머 조성의 것을 2종류 이상 조합해도 된다.
- [0287] 본 발명에 이용하는 공중합체(C)는, 종래 공지된 여러 가지 방법, 예를 들어, 하기 (1)이나 (2)의 방법에 의해, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(s)를 변성함으로써 제조할 수 있다.
- [0288] (1) 공중합체(s)를 압출기, 배치식 반응기 등에 장입하고, 거기에, 반응시키는 바이닐 화합물이나 반응성의 기체·액체를 첨가하여 변성하는 방법.
- [0289] (2) 공중합체(s)를 용매에 용해시키고, 바이닐 화합물이나 반응성의 기체·액체를 첨가하여 변성하는 방법.
- [0290] 상기 어느 방법에서도, 바이닐 화합물 및/또는 반응성의 기체·액체를 효율 좋게 그래프트하기 위해서, 1종 또는 2종 이상의 라디칼 개시제 등의 존재하에서 그래프트 공중합을 행하는 것이 바람직하다.
- [0291] 라디칼 개시제로서는, 예를 들어, 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물을 들 수 있다.
- [0292] 유기 퍼옥사이드로서는, 벤조일 퍼옥사이드, 다이클로로벤조일 퍼옥사이드, 다이큐밀 퍼옥사이드, 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)-3-핵신, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)핵세인, 1,4-비스(tert-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠 등을 들 수 있고, 해당 아조 화합물로서는, 아조비스아이소부티로나이트릴, 다이메틸아조아이소부티레이트 등을 들 수 있다.
- [0293] 이들 중에서도, 특히, 다이큐밀 퍼옥사이드, 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)-3-핵신, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)핵세인, 1,4-비스(tert-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠 등의 다이알킬 퍼옥사이드가 바람직하게 이용된다.
- [0294] 라디칼 개시제의 사용량은, 변성 전의 공중합체(s) 100질량부에 대해서, 통상은 0.001~5질량부, 바람직하게는 0.01~4질량부, 더 바람직하게는 0.05~3질량부이다.
- [0295] 그 중에서도, 공기 및/또는 산소를 이용한 산화 반응에 의해 변성하는 경우, 반응을 촉진하기 위해서, 상기 라디칼 개시제 외에, 금속 또는 금속염, 무기산, 유기산 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 존재하에서 반응시켜도 된다.
- [0296] 금속 또는 금속염으로서, 아세트산 망가니즈나 아세트산 코발트, 염화 망가니즈, 산화 니켈, 구리 등을 들 수 있고, 해당 무기산으로서, 염산이나 질산 등을 들 수 있고, 해당 유기산으로서, 폼산이나 아세트산, 옥살산, 말론산, 말레산, 타르타르산, 말산, 아디프산, 시트르산 등을 들 수 있다.
- [0297] 상기 변성 반응에 있어서의 반응 온도는, 통상 20~350℃, 바람직하게는 60~300℃이다. 또한, 반응성의 기체를 이용하여 변성하는 경우, 반응 압력은, 상압~5MPa가 바람직하다.
- [0298] [폴리아마이드 조성물]
- [0299] 본 발명의 폴리아마이드 조성물은, 폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)를 0.1~20.0질량% [단, (A)+(B)+(C)=100질량%로 한다.]를 포함한다. 바람직하게는 폴리아마이드(A) 59.9~97.0질량%와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 2.0~40.0질량%, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)를 0.1~20.0질량%의 비율로 포함한다. 보다 바람직하게는, 폴리아마이드(A) 70.0~95.0질량%와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 3.0~20.0질량%, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)를 0.5~10.0질량%의 비율로 포함한다. 특히 바람직하게는 폴리아마이드(A) 75.0~90.0질량%와 에틸렌· α -올레핀 공중

합체(B) 4.0~15.0질량%, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)를 2.0~10.0질량%의 비율로 포함한다. 가장 바람직하게는 폴리아마이드(A) 79.0~92.0질량%와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 4.0~13.0질량%, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)를 4.0~8.0질량%의 비율로 포함한다. 이와 같은 비율로 조성하는 것에 의해, 표면 외관과 내블리드아웃성, 내충격성, 성형시 유동성의 균형이 우수한 성형체가 제공된다.

- [0300] 본 발명의 폴리아마이드 조성물은, 예를 들어, 폴리아마이드(A)와, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)와, 및 필요에 따라서 배합되는 첨가제를 여러 가지 종래 공지된 방법으로 용융 혼합하는 것에 의해 조제된다. 구체적으로는, 상기 각 성분을 동시에 또는 축차적으로, 예를 들어 헨셀 믹서, V형 블렌더, 텀블러 믹서, 리본 블렌더 등에 장입하고 혼합한 후, 단축 압출기, 다축 압출기, 니더, 밴버리 믹서 등으로 용융 혼련하는 것에 의해 얻어진다. 특히, 다축 압출기, 니더, 밴버리 믹서 등의 혼련 성능이 우수한 장치를 사용하면, 각 성분이 보다 균일하게 분산된 고품질의 폴리아마이드 조성물이 얻어진다. 또한, 이들 임의의 단계에서 필요에 따라서 그 외의 첨가제, 예를 들어 산화 방지제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0301] [폴리아마이드 조성물의 제조 방법]
- [0302] 본 발명의 폴리아마이드 조성물은, 이하의 제조 방법으로도 제조할 수 있다.
- [0303] 폴리아마이드(A) 40.0~98.9질량%,
- [0304] 하기 요건(b-1)~(b-3)을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 1.0~40.0질량%, 및,
- [0305] 하기 방법(a)에 의해 제조되고, 또한, 하기 요건(c-1)~(c-5)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C')를, 해당 공중합체(C')의 함유량이 0.1~20.0질량%가 되도록 혼합하는 공정을 포함하는, 폴리아마이드 조성물의 제조 방법.
- [0306] (b-1) 230℃, 2.16kg 하중에서 측정되는 멜트 플로 레이트(MFR)가 0.1~200g/10min이다.
- [0307] (b-2) 극성기를 갖는 바이닐 화합물 유래의 골격 단위의 함유량 M_b 가 0.01~10질량%이다.
- [0308] (b-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 50~95mol%와, 탄소 원자수 3~8의 α -올레핀 유래의 골격 단위 5~50mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).
- [0309] (c-1) 150℃에 있어서의 브룩필드 점도(BF 점도)가 1~5000mPa·s이다.
- [0310] (c-2) 포화 탄화수소 이외의 치환기가 부여된 변성 공중합체이며, 부여된 치환기의 함유량 M_c 가 0.1~20질량%이다.
- [0311] (c-3) 에틸렌 유래의 골격 단위 30~80mol%와, 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위 20~70mol%를 포함한다(단, 에틸렌 유래의 골격 단위와 탄소 원자수 3~20의 α -올레핀 유래의 골격 단위의 합계량을 100mol%로 한다).
- [0312] (c-4) -100℃~150℃의 온도 범위에 있어서, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정되는 용점이 관측되지 않는다.
- [0313] (c-5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000~50,000의 범위에 있다.
- [0314] 방법(a): 식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(a), 및,
- [0315] 유기 알루미늄 옥시 화합물(b1), 및, 상기 가교 메탈로센 화합물(a)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물(b)
- [0316] 를 포함하는 촉매계의 존재하에서, 에틸렌과 α -올레핀을 용액 중합하는 공정을 포함하는 방법.

[0317] [화학식 9]



[0318]

[0319] [식 1에 있어서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고, 인접하는 복수의 기는, 서로 연결되어 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0320] R⁶ 및 R¹¹은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

[0321] R⁷ 및 R¹⁰은, 서로 동일한 기이며, 수소 원자, 탄화수소기 또는 규소 함유 탄화수소기이고,

[0322] R⁶ 및 R⁷은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0323] R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 2~3의 탄화수소와 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0324] R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹은, 동시에 수소 원자는 아니고;

[0325] Y는, 탄소 원자 또는 규소 원자이고;

[0326] R¹³ 및 R¹⁴는 어느 한쪽 또는 양쪽이, 각각 독립적으로, 아릴기이고;

[0327] M은, Ti, Zr 또는 Hf이고;

[0328] Q는 독립적으로, 할로젠 원자, 탄화수소기, 음이온성 배위자 또는 고립 전자쌍에 배위 가능한 중성 배위자이고;

[0329] j는, 1~4의 정수이다.]

[0330] [첨가제]

[0331] 본 발명의 폴리아마이드 조성물에는, 폴리아마이드(A), 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C) 외에, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 다른 합성 수지, 다른 고무, 산화 방지제, 내열 안정제, 내후 안정제, 슬립제, 안티블로킹제, 결정핵제, 안료, 염산 흡수제, 동해 방지제 등의 첨가물을, 폴리아마이드 조성물 100질량부당, 통상 0.01~10질량부, 바람직하게는 0.1~5질량부 포함하고 있어도 된다. 이들 첨가제는, 폴리아마이드 조성물의 조제 단계에서 첨가해도 되고, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B) 또는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 조제 전, 조제 중, 또는 조제 후에 첨가해도 된다.

[0332] [필러]

[0333] 또한, 상기 폴리아마이드 조성물 100질량부에 대해서, 필러를 통상 1~100질량부, 바람직하게는 5~80질량부, 보다 바람직하게는 10~70질량부를 추가로 포함하는 필러 함유 폴리아마이드 조성물로 해도 된다. 이와 같은 필러 함유 폴리아마이드 조성물은, 성형체의 기계적 강도를 더 향상시키고 싶은 경우, 혹은 조정된 선팽창률(성형 수축률)을 갖는 성형체가 필요한 용도에 유용하다.

[0334] 필러로서는, 예를 들어, 섬유상 충전제, 입상 충전제, 판상 충전제 등의 충전제를 들 수 있다. 섬유상 충전제

의 구체예로서는, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등을 들 수 있고, 유리 섬유의 호적한 예로서는, 평균 섬유 직경이 6~14 μ m인 촘드 스트랜드 등을 들 수 있다. 입상 또는 판상 충전제의 구체예로서는, 탄산 칼슘, 마이카, 유리 플레이크, 유리 벌룬, 탄산 마그네슘, 실리카, 텔크, 점토, 탄소 섬유나 아라미드 섬유의 분쇄물 등을 들 수 있다. 한편, 이들 필러는 상기의 첨가제에는 포함되지 않는다.

[0335] [성형체]

[0336] 본 발명의 폴리아마이드 조성물 및 필러 함유 폴리아마이드 조성물은, 사출 성형, 압출 성형, 인플레이션 성형, 블로 성형, 압출 블로 성형, 사출 블로 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 캘린더 성형, 발포 성형 등의 공지된 성형 방법에 의해, 각종 성형체로 성형할 수 있고, 공지된 다양한 용도에 적용할 수 있다.

[0337] 실시예

[0338] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예에서 이용한 원료 성분은 이하와 같다.

[0339] [폴리아마이드(A)]

[0340] 나일론 12(A-1): 우베 고산 주식회사제, UBESTA3014U, 용융 온도 179 $^{\circ}$ C, 밀도(측정법 ISO 1183-3) 1020kg/m³.

[0341] [에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)]

[0342] 실시예 및 비교예에서 이용한 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B-1)의 물성 측정 방법 및 결과를 하기한다.

[0343] <MFR>

[0344] 230 $^{\circ}$ C, 2.16kg 하중의 조건에서 멜트 플로 레이트(MFR)를 측정한 결과는, 2.3g/10min이었다.

[0345] <변성량 M_b>

[0346] 변성량 M_b(무수 말레산 함량)는 1.0질량%였다. 한편, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 변성량 M_b는, FT-IR에서 카보닐기에 귀속되는 파수 1780cm⁻¹ 피크 강도에 기초하여, 별도 작성한 검량선으로부터 구했다.

[0347] <밀도>

[0348] ASTM D1505에 준거하여 측정한 밀도 D_b는 866kg/m³였다.

[0349] [제조예 1] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B)의 제조

[0350] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B-1)의 제조 방법을 이하에 나타낸다.

[0351] 다음에 나타내는 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(EBR)(r-1)을 이용했다.

[0352] 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(r-1): 밀도(ATSM D1505) 861kg/m³, MFR(ASTM D1238, 230 $^{\circ}$ C, 2.16kg 하중) 0.9g/10min, 에틸렌에서 유래하는 골격 함유량 81mol%, 1-뷰텐에서 유래하는 골격 함유량 19mol%.

[0353] 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(EBR)(r-1) 10kg과, 무수 말레산(MAH) 60g 및 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-뷰틸퍼옥시)-3-헥신(상품명 퍼헥사 25B) 15g을 아세톤에 용해한 용액을 블렌드했다. 그 다음에, 얻어진 블렌드물, 스크루 직경 30mm, L/D 40의 축 압출기의 호퍼로부터 투입하고, 수지 온도 200 $^{\circ}$ C, 스크루 회전수 240rpm, 토출량 12kg/hr로 스트랜드상으로 압출했다. 얻어진 스트랜드를 충분히 냉각한 후, 조립(造粒)함으로써, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B-1)을 얻었다.

[0354] [에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)]

[0355] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 각종 물성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0356] <150 $^{\circ}$ C에 있어서의 브룩필드(BF) 점도(mPa·s)>

[0357] 150 $^{\circ}$ C에 있어서의 겔보기 점도(브룩필드 점도)는, JIS K7117-1에 기재된 방법에 의해 측정했다.

[0358] <변성량 M_c>

- [0359] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 변성량 M_c 는, 니혼 전자(주)제 ECX400P형핵자기 공명 장치를 이용하고, 용매로서 1,1,2,2-테트라클로로에테인-d₂, 시료 농도로서 20mg/0.6mL, 측정 온도로서 120℃ 실온, 관측 핵으로서 ¹H(400MHz), 시퀀스로서 싱글 펄스, 펄스 폭으로서 6.5 μ /s(45° 펄스), 반복 시간으로서 7.0초, 적산 횟수로서는 512회, 케미컬 시프트의 기준치로서 1,1,2,2-테트라클로로에테인-d₂ 중의 CHCl₂CHCl₂에 기초하는 피크의 5.91ppm을 이용하여 측정했다.
- [0360] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 변성량 M_c 는, 상기와 같이 하여 측정된 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터, 에틸렌· α -올레핀에서 유래하는 구조(폴리머 주쇄)에 대응하는 피크와 무수 말레산에서 유래하는 구조에 대응하는 피크의 면적비로부터 산출했다.
- [0361] <에틸렌 함유량(mol%)>
- [0362] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 에틸렌 함량은, 니혼 전자(주)제 ECP500형핵자기 공명 장치를 이용하고, 용매로서 오쏘다이클로로벤젠/중벤젠(80/20용량%) 혼합 용매, 시료 농도로서 55mg/0.6mL, 측정 온도로서 120℃, 관측 핵으로서 ¹³C(125MHz), 시퀀스로서 싱글 펄스 프로톤 디커플링, 펄스 폭으로서 4.7 μ /s(45° 펄스), 반복 시간으로서 5.5초, 적산 횟수로서는 1만회 이상, 케미컬 시프트의 기준치로서 27.50ppm을 이용하여 측정했다.
- [0363] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 에틸렌 함량은, 상기와 같이 하여 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼으로부터, 「고분자 분석 핸드북」(아사쿠라 서점 발행 P163~170), G. J. Ray(Macromolecules, 10, 773(1977)), J. C. Randall(Macro-molecules, 15, 353(1982)), K. Kimura(Polymer, 25, 4418(1984)) 등의 보고에 기초하여 구했다.
- [0364] <용점>
- [0365] 용해 피크의 측정은, 모두 세이코 인스트루먼트사제 X-DSC-7000을 이용하여 측정했다. 간이 밀폐할 수 있는 알루미늄 샘플 팬에 약 8mg의 샘플을 넣고 DSC 셀에 배치하고, DSC 셀을 질소 분위기하에서 실온으로부터, 150℃까지 10℃/min으로 승온하고, 그 다음에, 150℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/min으로 강온하여, DSC 셀을 -100℃까지 냉각했다(강온 과정). 그 다음에, -100℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/min으로 15℃까지 승온하여, 승온 과정에서 얻어지는 엔탈피 곡선이 극대치를 나타내는 온도를 용점(T_m)으로 하고, 용해에 수반하는 흡열량의 총합을 용해열량(ΔH)으로 했다. 피크가 관측되지 않거나, 용해열량(ΔH)의 값이 1J/g 이하인 경우, 용해 피크는 관측되지 않는다고 간주했다. 용점(T_m), 및 용해열량(ΔH)의 구하는 방법은 JIS K7121에 기초하여 행했다.
- [0366] <중량 평균 분자량(M_w)>
- [0367] 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 분자량(M_w)은, 하기의 고속 GPC 측정 장치에 의해 결정했다.
- [0368] 고속 GPC 측정 장치: 도소사제 HLC8320GPC
- [0369] 이동상: THF(와코 준야쿠 공업사제, 안정제 불함유, 액체 크로마토그래피용 그레이드)
- [0370] 컬럼: 도소사제 TSKgel Super MultiporeHZ-M 2개를 직렬 연결
- [0371] 샘플 농도: 5mg/mL
- [0372] 이동상 유속: 0.35mL/min
- [0373] 측정 온도: 40℃
- [0374] 검량선용 표준 샘플: 도소사제 PStQuick MP-M
- [0375] <밀도>
- [0376] 밀도는 JIS K 2249에 준거하여 측정했다.
- [0377] [에틸렌· α -올레핀 공중합체(C)의 조제]
- [0378] 실시예에서 이용한 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C-1)~(C-4)의 조제 방법을 이하에 나타낸다.
- [0379] [합성에 1] [에틸렌(η^5 -사이클로펜타다이엔일)(η^5 -2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드의 합성

- [0380] [에틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드는, 일본 특허 제4367687호 공보에 기재된 방법으로 합성했다.
- [0381] [합성에 2] [메틸페닐메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드의 합성
- [0382] [메틸페닐메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드는, 일본 특허 제6496533호에 기재된 방법으로 합성했다.
- [0383] [제조예 2] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-1)의 제조
- [0384] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에, 헵테인 760mL 및 프로필렌 120g을 장입하고, 계내의 온도를 150℃로 승온한 후, 수소 0.85MPa, 에틸렌 0.19MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에, 트리아이소부틸알루미늄 0.4mmol, [메틸페닐메틸렌(n^5 -사이클로펜타다이엔일)(n^5 -2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드 0.0002mmol, 및, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.002mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 함으로써 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌만을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 150℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계내에 첨가함으로써 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 중합 용액을, 0.2mol/L의 염산 1000mL로 3회, 그 다음에 증류수 1000mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거하고, 감압하 80℃에서 하룻밤 건조함으로써, 조(粗) 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻었다.
- [0385] 내용적 1L의 스테인리스제 오토클레이브에, 0.5질량%의 Pd/알루미나 촉매의 헥세인 용액 100mL, 및, 얻어진 조 에틸렌·프로필렌 공중합체의 30질량% 헥세인 용액 500mL를 가하고, 오토클레이브를 밀폐한 후, 질소 치환을 행했다. 그 다음에, 교반하면서 140℃까지 승온하고, 계내를 수소 치환한 후, 수소로 1.5MPa까지 승압하고 15분간 수침 반응을 행함으로써, 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻었다. 이 에틸렌·프로필렌 공중합체의 Mw는 5200g/mol이었다.
- [0386] 계속해서, 질소 취입관, 수랭 컨덴서, 온도계 및 적하 깔때기 2개를 장착한 교반기 부가 유리제 200mL 반응기에, 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체 100g을 투입하고, 승온 후 120℃에서 질소 버블링을 개시하고 계내를 160℃로 보온했다. 그 후, 2개의 적하 깔때기에 각각 미리 투입해 둔 무수 말레산 6.6g(70℃ 전후로 가온하여 액상으로 해 둔다) 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드 1.3g을 5시간에 걸쳐 공급하고, 공급 완료 후 1시간에 걸쳐 반응시켰다. 다음에, 추가로 175℃로 승온하고, 계내 탈압 후, 진공 펌프로 서서히 질소를 통기하면서 1시간 감압하여 불순물(미반응의 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 분해물)을 제거했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-1)을 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-1)의 150℃ BF 점도는 70mPa·s, Mc는 5질량%, 에틸렌 함유량은 49mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 5600g/mol, 밀도 Dc는 874kg/m³, 산가는 60mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌· α -올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_b의 차 |D_b-D_c|는 8kg/m³였다.
- [0387] [제조예 3] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-2)의 제조
- [0388] 충분히 질소 치환한 용량 2L의 교반 날개 부가 연속 중합 반응기에, 탈수 정제한 헥세인 1L를 넣고, 거기에, 96mmol/L로 조정된 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(Al(C₂H₅)_{1.5}·Cl_{1.5})의 헥세인 용액을 500mL/h의 양으로 연속적으로 1시간 공급한 후, 추가로 촉매로서 16mmol/L로 조정된 VO(OC₂H₅)Cl₂의 헥세인 용액을 500mL/h의 양, 헥세인을 500mL/h의 양으로 연속적으로 공급했다. 한편, 반응기 상부로부터, 반응기 내의 중합액이 항상 1L가 되도록 중합액을 연속적으로 배출했다.
- [0389] 다음에 버블링관을 이용하여, 에틸렌 가스를 36L/h의 양, 프로필렌 가스를 36L/h의 양, 수소 가스를 30L/h의 양으로 공급했다. 공중합 반응은, 반응기 외부에 장착된 재킷에 냉매를 순환시키는 것에 의해, 35℃에서 행했다. 이것에 의해, 에틸렌·프로필렌 공중합체를 포함하는 중합 용액이 얻어졌다.
- [0390] 얻어진 중합 용액을, 해당 중합 용액 1L에 대해서, 0.2mol/L의 염산 500mL로 3회, 그 다음에, 해당 중합 용액 1L에 대해서 증류수 500mL로 3회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거했다. 얻어진 점

조성 액체를, 감압하 130℃에서 24시간 건조함으로써, 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻었다. 이 에틸렌·프로필렌 공중합체의 Mw는 8600g/mol이었다.

[0391] 계속해서, 질소 취입관, 수랭 컨덴서, 온도계 및 적하 깔때기 2개를 장착한 교반기 부가 유리제 200mL 반응기에, 공중합체 100g을 투입하고, 승온 후 120℃에서 질소 버블링을 개시하고 계 내를 160℃로 보온했다. 그 후, 2개의 적하 깔때기에 각각 미리 투입해 둔 무수 말레산 2.8g(70℃ 전후로 가온하여 액상으로 해 둔다) 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드 0.6g을 2시간에 걸쳐 공급하고, 공급 완료 후 1시간에 걸쳐 반응시켰다. 다음에, 추가로 175℃로 승온하고, 계 내 탈압 후, 진공 펌프로 서서히 질소를 통기하면서 1시간 감압하여 불순물(미반응의 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 분해물)을 제거했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-2)를 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-2)의 150℃ BF 점도는 160mPa/s, Mc는 2질량%, 에틸렌 함유량은 53mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 10300g/mol, 밀도 Dc는 860kg/m³, 산가는 25mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_C|는 6kg/m³였다.

[0392] [제조예 4] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-3)의 제조

[0393] 제조예 3에 있어서, 에틸렌 가스의 공급량, 프로필렌 가스의 공급량, 수소 가스의 공급량을 적절히 조정하는 것에 의해, Mw가 12900g/mol인 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻은 후, 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 양을 각각 3.8g 및 0.8g으로 변경하고, 3시간에 걸쳐 첨가한 것 이외에는, 제조예 3과 마찬가지로 반응을 행하고, 마찬가지로 불순물의 제거를 행했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-3)을 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-3)의 150℃ BF 점도는 680mPa·s, Mc는 3질량%, 에틸렌 함유량은 53mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 17200g/mol, 밀도 Dc는 870kg/m³, 산가는 35mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_C|는 4kg/m³였다.

[0394] [제조예 5] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-4)의 제조

[0395] 제조예 3에 있어서, 에틸렌 가스의 공급량, 프로필렌 가스의 공급량, 수소 가스의 공급량을 적절히 조정하는 것에 의해, Mw가 1900g/mol인 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻은 후, 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 양을 각각 13g 및 2.6g으로 변경하고, 8시간에 걸쳐 첨가한 것 이외에는, 제조예 3과 마찬가지로 반응을 행하고, 마찬가지로 불순물의 제거를 행했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-4)를 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-4)의 150℃ BF 점도는 26mPa·s, Mc는 10질량%, 에틸렌 함유량은 48mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 2900g/mol, 밀도 Dc는 898kg/m³, 산가는 120mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_C|는 26kg/m³였다.

[0396] [제조예 6] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-5)의 제조

[0397] 제조예 2에 있어서, Mw 5200의 에틸렌·프로필렌 공중합체에 대한 변성 조작 중, 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 양을 각각 14.1g 및 2.8g으로 변경한 것 이외에는, 제조예 2와 마찬가지로 반응을 행하고, 마찬가지로 불순물의 제거를 행했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-5)를 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-5)의 150℃ BF 점도는 300mPa·s, Mc는 10질량%, 에틸렌 함유량은 49mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 7300g/mol, 밀도 Dc는 900kg/m³, 산가는 120mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_C|는 40kg/m³였다.

[0398] [제조예 7] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-6)의 제조

[0399] 충분히 질소 치환한 내용적 2L의 스테인리스제 오토클레이브에, 헵테인 910mL 및 프로필렌 45g을 장입하고, 계 내의 온도를 130℃로 승온한 후, 수소 2.24MPa, 에틸렌 0.09MPa를 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 했다. 다음에, 트리아이소부틸알루미늄 0.4mmol, [다이페닐메틸렌(η⁵-3-n-부틸사이클로펜타다이엔일)(η⁵-2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)] 지르코늄 다이클로라이드 0.0006mmol, 및, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루

오로페닐)보레이트 0.006mmol을 질소로 압입하고, 교반 회전수를 400rpm으로 함으로써 중합을 개시했다. 그 후, 에틸렌만을 연속적으로 공급하는 것에 의해 전체압을 3MPaG로 유지하고, 130℃에서 5분간 중합을 행했다. 소량의 에탄올을 계 내에 첨가함으로써 중합을 정지한 후, 미반응의 에틸렌, 프로필렌, 수소를 퍼지했다. 얻어진 중합 용액을, 0.2mol/L의 염산 1000mL로 3회, 그 다음에 증류수 1000mL로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 감압 증류제거하여, 조 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻었다.

[0400] 내용적 1L의 스테인리스제 오토클레이브에, 0.5질량%의 Pd/알루미나 촉매의 헥세인 용액 100mL, 및, 얻어진 조 에틸렌·프로필렌 공중합체의 30질량% 헥세인 용액 500mL를 가하고, 오토클레이브를 밀폐한 후, 질소 치환을 행했다. 그 다음에, 교반하면서 140℃까지 승온하고, 계 내를 수소 치환한 후, 수소로 1.5MPa까지 승압하고 15분간 수소 첨가 반응을 행했다. 반응액을 여과에 의해 수침 촉매를 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류제거하고, 감압하 80℃에서 24시간 건조했다. 추가로, 신코 판테크제 2-03형 박막 증류 장치를 이용하고, 감압도를 400Pa로 유지하고, 설정 온도 180℃, 유량 3.1ml/min으로 박막 증류를 행하여, 에틸렌·프로필렌 공중합체를 얻었다. 이 에틸렌·프로필렌 공중합체의 Mw는 2,700이었다.

[0401] 계속해서, 질소 취입관, 수랭 컨덴서, 온도계 및 적하 깔때기 2개를 장착한 교반기 부가 유리제 200mL 반응기에, 제조예 1에서 얻어진 공중합체(A-1) 100g을 투입하고, 승온 후 120℃에서 질소 버블링을 개시하고 계 내를 160℃로 보온했다. 그 후, 2개의 적하 깔때기에 각각 미리 투입해 둔 무수 말레산 14.1g(70℃ 전후로 가온하여 액상으로 해 둔다) 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드 2.8g을 5시간에 걸쳐 공급하고, 공급 완료 후 1시간에 걸쳐 반응시켰다. 다음에, 추가로 175℃로 승온하고, 계 내 탈압 후, 진공 펌프로 서서히 질소를 통기하면서 1시간 감압하여 불순물(미반응의 무수 말레산 및 다이-tert-부틸 퍼옥사이드의 분해물)을 제거했다. 이상의 조작에 의해 변성된 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-6)을 얻었다. 얻어진 에틸렌·프로필렌 공중합체(C-6)의 150℃ BF 점도는 55mPa·s, Mc는 10질량%, 에틸렌 함유량은 52mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 3600g/mol, 밀도 Dc는 900kg/m³, 산가는 120mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_C|는 40kg/m³였다.

[0402] [제조예 8] 에틸렌·프로필렌 공중합체(C'-1)의 제조

[0403] 제조예 3에 있어서, 에틸렌 가스의 공급량, 프로필렌 가스의 공급량, 수소 가스의 공급량을 적절히 조정하는 것에 의해, 에틸렌·프로필렌 공중합체(C'-1)을 얻었다. 그 후의 변성은 행하지 않았다. 이 변성되어 있지 않은 에틸렌·프로필렌 공중합체(C'-1)의 150℃ BF 점도는 10mPa·s, Mc는 0질량%, 에틸렌 함유량은 53mol%, 용점(용해 피크)은 관측되지 않고, Mw는 2700g/mol, 밀도는 838kg/m³, 산가는 <0.01mgKOH/g였다. 즉, 밀도 Dc'와 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1)의 밀도 D_B의 차 |D_B-D_{C'}|는 28kg/m³였다.

[0404] [실시에 1~8, 비교예 1, 2 및 참고예 1]

[0405] 나일론 12(A-1), 에틸렌·α-올레핀 공중합체(B-1), 에틸렌·α-올레핀 공중합체(C-1)~(C-6), (C'-1)을, 표 1의 배합의 난에 기재된 배합비로 헨셀 믹서를 이용하여 혼합하여 드라이 블렌드물을 조제했다. 그 다음에, 이 드라이 블렌드물을 245℃로 설정한 2축 압출기(L/D=40, 30mm φ)에 공급하여, 폴리아마이드 조성물의 펠릿을 조제했다. 얻어진 폴리아마이드 조성물의 펠릿을 80℃에서 1주야 건조한 후, 하기 조건에서 사출 성형을 행하여, 물성 시험용 시험편을 제작했다.

[0406] (사출 성형 조건)

[0407] 실린더 온도: 245℃

[0408] 사출 압력: 400kg/cm²

[0409] 금형 온도: 80℃

[0410] 계속해서, 하기의 방법에 의해, 폴리아마이드 수지 조성물의 물성 평가를 행했다.

[0411] (1) 표면 외관

[0412] 두께 1/8인치의 시험편의 표면 외관을 관찰하여, 이하의 기준으로 평가했다.

- [0413] (평가 기준)
- [0414] ○: 육안 또는 광학 현미경에 의한 관찰로 이물이 확인되지 않는다.
- [0415] ×: 육안 또는 광학 현미경에 의한 관찰로 이물이 확인된다.
- [0416] (2) 내블리드아웃성
- [0417] 두께 1/8인치의 시험편의 표면을 관찰 및 손가락으로 덧그리고, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0418] (평가 기준)
- [0419] ○: 액상 성분의 블리드아웃이 확인되지 않는다.
- [0420] ×: 액상 성분의 블리드아웃이 확인된다.
- [0421] (3) 굽힘 시험
- [0422] 두께 1/8인치의 시험편을 이용하여, ASTM D790에 따라, 5mm/min의 속도로 시험하여, 굽힘 탄성률(FM; kg/cm²)을 측정했다. 한편, 시험편의 상태 조제는, 건조 상태로 23℃의 온도에서 2일 행했다.
- [0423] (4) 아이조드 충격 시험
- [0424] 두께 1/8인치의 시험편을 이용하여, ASTM D256에 따라, -40℃에서 노치부(付) 아이조드 충격 강도를 측정했다. 한편, 시험편 상태 조제는, 건조 상태로 23℃의 온도에서 2일 행했다.
- [0425] (5) 유동성(스파이럴 플로)
- [0426] 실린더 온도 280℃, 사출 압력 100MPa, 금형 온도 80℃로 한 50t 형체력의 사출 성형기로, 3.8mmφ 반원의 스파이럴상의 홈을 가진 금형에 사출 성형하고, 유동 거리를 측정했다.
- [0427] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

			실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	비교예 1	비교예 2	실시에 7	실시에 8	참고예 1
배합	A-1	질량%	85	85	85	85	85	85	100	85	85	85	85
	B-1	질량%	10	10	10	10	10	10		15	12	7	10
	C-1	질량%	5										
	C-2	질량%		5									
	C-3	질량%			5						3	8	
	C-4	질량%				5							
	C-5	질량%					5						
	C-6	질량%						5					
C-1	질량%											5	
평가	표면 외관	-	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	내블리드아웃성	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	굽힘 탄성률	kg/cm ²	990	1020	1050	960	1030	1000	1250	930	1040	1030	1020
	Izod (-40℃)	J/m	134	135	138	132	133	133	73.3	138	137	135	136
	스파이럴 플로	cm	44.7	45.4	45.5	43.3	43.9	44.3	51.4	41.6	43.4	47.4	45.3

[0428]