



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월29일
(11) 등록번호 10-1044214
(24) 등록일자 2011년06월17일

(51) Int. Cl.
C08F 4/642 (2006.01) C08F 210/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7009097(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년05월18일
심사청구일자 2010년04월26일
(85) 번역문제출일자 2010년04월26일
(65) 공개번호 10-2010-0053698
(43) 공개일자 2010년05월20일
(62) 원출원 특허 10-2007-7029432
원출원일자(국제출원일자) 2006년05월18일
심사청구일자 2007년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/309972
(87) 국제공개번호 WO 2006/123759
국제공개일자 2006년11월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-144873 2005년05월18일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US06693153 B2*
Chemical Reviews 100, 1205(2000)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시카가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
도히 야스시
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰
이 가가쿠 가부시카가이샤 내
오카모토 마사히코
일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰
이 가가쿠 가부시카가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일광장특허법인

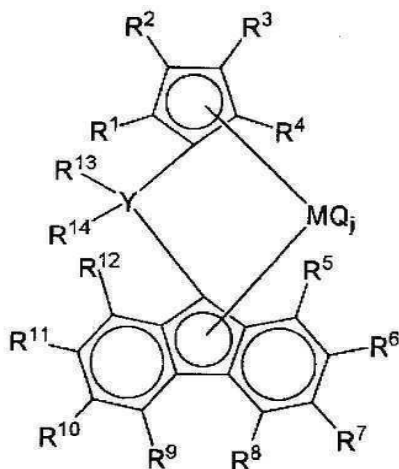
전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 이병진

(54) 올레핀 중합용 촉매, 올레핀 중합체의 제조방법, 프로필렌계 공중합체의 제조방법, 프로필렌 중합체, 프로필렌계 중합체 조성물 및 이들의 용도

(57) 요약

(A-1) 하기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고 (b) (b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물, 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매 ;

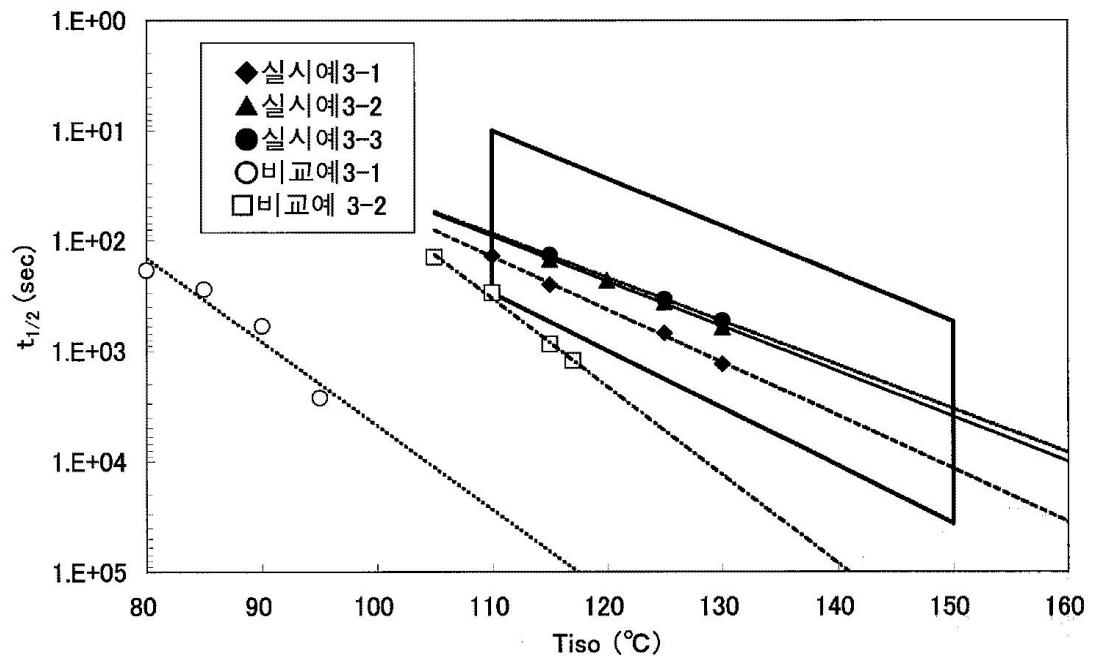


... [1-1]

(식 [1-1] 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹, R¹²는 수소, 탄화수소기, 규소 함유기로부터 선택되고, R⁶, R⁷, R¹⁰, R¹¹의 4개의 기는 수소원자는 아니고, 탄화수소기 또는 규소 함유기로부터 선택되고, R¹³ 및 R¹⁴는 수소원자, 메틸

기를 제외한 탄화수소기 등이며, M은 Ti, Zr 등이며, Y는 탄소 등이며, Q는 할로겐 등이며, j는 1~4의 정수이다).

대표도



(72) 발명자

모리 료지

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

나카무라 다츠야

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

유키타 다카시

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

나카가와 다카시

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

콘노 미유키

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

야마무라 유이치

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

이케나가 시게노부

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

히와라 마유미

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

히로타 나리토시

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

마루바야시 히로마사

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

나가하시 교우지

일본 야마구치켄 구가군 와키쵸 와키 6쵸메 1-2 미
쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

오츠즈키 시로

일본 야마구치켄 구가군 와키쵸 와키 6쵸메 1-2 미
쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

야마구치 도모히로

일본 야마구치켄 구가군 와키쵸 와키 6쵸메 1-2 미
쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

히구치 마사시

일본 오사카후 다카이시시 다카사고 1쵸메 6 프라
임 폴리머 가부시키키가이샤 내

이치키 야스오

일본 오사카후 다카이시시 다카사고 1쵸메 6 프라
임 폴리머 가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2005-214685	2005년07월25일	일본(JP)
JP-P-2005-324814	2005년11월09일	일본(JP)
JP-P-2006-012494	2006년01월20일	일본(JP)
JP-P-2006-012970	2006년01월20일	일본(JP)
JP-P-2006-012971	2006년01월20일	일본(JP)
JP-P-2006-047857	2006년02월24일	일본(JP)
JP-P-2006-111398	2006년04월13일	일본(JP)
JP-P-2006-111399	2006년04월13일	일본(JP)
JP-P-2006-116963	2006년04월20일	일본(JP)
JP-P-2006-127890	2006년05월01일	일본(JP)
JP-P-2006-127891	2006년05월01일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(a-2) 하기 화학식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물과,

(b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,

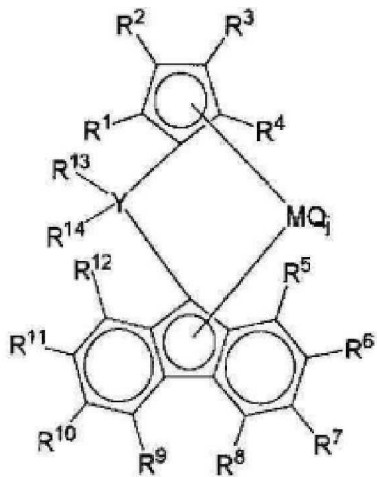
(b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(b-3) 유기 알루미늄 화합물

에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물

로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매(2)의 존재하에, 프로필렌과 프로필렌을 제외한 α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는, 프로필렌 함량이 90~55몰%인 프로필렌계 공중합체 (B1)의 제조방법 ;

화학식 [1-2]



(화학식 [1-2] 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소원자이며,

R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 원자 또는 기이며, 각각이 동일하거나 상이해도 되며,

R^6 과 R^{11} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기이며,

R^7 과 R^{10} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기이며,

$R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 기끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고,

M은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

Y는 탄소 또는 규소이며,

Q는 할로젠, 탄화수소기, 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일한 또는 다른 조합으로 선택되고,

j는 1~4의 정수이다).

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

R^{13} 및 R^{14} 가, 치환기가 메타위치 및/또는 파라위치에 위치하는 치환 페닐기인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명(1)은, 특정 구조를 가지는 가교 메탈로센 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매, 및 그 올레핀 중합용 촉매를 사용한 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명(2)는, 프로필렌계 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0003] 본 발명(3)은, 프로필렌 중합체, 및 그 중합체로부터 얻을 수 있는 성형체에 관한 것으로, 보다 자세하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체, 및 그 중합체로부터 얻을 수 있는 성형체에 관한 것이다.
- [0004] 본 발명(4)는, 프로필렌계 중합체 조성물, 그 조성물로 이루어지는 성형체, 프로필렌계 중합체 조성물로 이루어지는 펠릿, 그 펠릿으로 이루어지는 열가소성 중합체용 개질제, 열가소성 수지 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0005] 본 발명(5)는, 프로필렌계 중합체 조성물, 그 조성물로 이루어지는 성형체에 관한 것이다.
- [0006] 본 발명(6)은, 프로필렌계 중합체 조성물, 및 그 조성물을 사용한 성형체에 관한 것이다.

배경기술

- [0007] 올레핀 중합용의 균일계 촉매로는, 이른바 메탈로센 화합물이 잘 알려져 있다. 메탈로센 화합물을 사용하여 올레핀을 중합하는 방법, 특히 α -올레핀을 입체규칙적으로 중합하는 방법은, W. Kaminsky 등에 의해 아이소택틱

중합이 보고된 이래, 중합 활성의 한층 더한 향상이나 입체규칙성 개선의 시점으로부터 많은 개량 연구가 행해지고 있다(비특허 문헌 1).

[0008] 이러한 연구의 일환으로서 시클로펜타디에닐과 플루오레닐을 이소프로필리텐으로 가교한 배위자로부터 합성된 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐)(9-플루오렌)을 배위자로 하는 천이금속촉매인 메탈로센 화합물과 알루미늄산으로 이루어지는 촉매의 존재하에 프로필렌 중합한 결과, 신디오택틱 펜타드 분율이 0.7을 넘는 것 같은 tacticity가 높은 폴리프로필렌을 얻을 수 있는 것이 J. A. Ewen에 의해 보고되어 있다(비특허 문헌 2).

[0009] 이 메탈로센의 개량으로서, 플루오닐을 2,7-디-tert-부틸플루오레닐기로 함으로써, 입체규칙성을 향상시키는 시도가 행해지고 있다(특허 문헌 1).

[0010] 그 외, 플루오닐을 3,6-디-tert-부틸플루오레닐기로 하는 것에 의한 입체규칙성 향상의 시도(특허 문헌 2)나, 시클로펜타디에닐과 플루오레닐을 결합하고 있는 가교부를 변환하는 시도가 보고되어 있다(특허 문헌 3, 4). 또, 디메틸메틸렌(3-tert-부틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로리드보다는, 시클로펜타디에닐환의 5위치에도 메틸기를 도입한 디메틸메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로리드가 고분자량의 이소택틱 폴리프로필렌을 얻을 수 있다(특허 문헌 5).

[0011] 그러나, 이들의 메탈로센 화합물의 중합 성능은 충분하지 않다. 또, 종래의 촉매에서는, 입체규칙성의 지표인 융점이 어느 정도 높은 α -올레핀 중합체를 얻을 수 없는 것은 아니지만, 높은 분자량인 것은 얻을 수 없었다. 그 때문에 융점이 어느 정도 높고, 분자량이 높은 폴리머의 제조가 요망되어 왔다. 또 종래보다 높은 융점의 중합체를 얻는 것도 요망되고 있었다. 또한 공업화를 가능하게 하기 위해서는, 상온 이상의 온도, 바람직하게는 상온을 넘는 높은 온도에서 상기 특징을 가지는 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있는 것이 요망되지만, 그러한 것이 가능한 촉매는 지금까지는 존재하지 않았다.

[0012] 또, 종래 특정한 α -올레핀 중합성능을 개량한 촉매라 해도, 다른 α -올레핀, 예를 들어 에틸렌 중합에는 반드시 적합하다고는 할 수 없으며, 제조해야 할 중합체의 종류가 다를 때마다 촉매를 변경해야만 하여, 제조할 때 매우 불편했다.

[0013] 본 발명자들은, 이러한 상황을 감안하여 예의연구한 결과, 특정 천이금속촉매를 포함하는 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 예를 들어 프로필렌 등의 α -올레핀을 중합한 경우에는, 상온뿐만 아니라 공업화 가능한 고온에서의 중합에 있어서도 융점이 높은 α -올레핀 중합체를 얻을 수 있는 것을 알아내고, 게다가 고온 중합 조건으로 에틸렌을 주성분으로 하는 α -올레핀을 중합한 경우에도, 양호한 활성으로, 게다가 높은 분자량의 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있는, 즉 폭넓은 중합에 대해 높은 성능을 나타내는 것을 알아내어, 본 발명(1)을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 한편 프로필렌계 공중합체는, 열가소성 수지 재료 혹은 열가소성 수지의 개질제로서 여러 가지 용도로 사용되고 있다. 프로필렌계 공중합체가 제조될 때에 사용되는 중합 촉매로는 티탄계 촉매, 메탈로센계 촉매가 알려져 있다. 그러나 티탄계 촉매를 사용하는 경우는, 제조할 수 있는 프로필렌의 조성이 한정되어 있거나, 분자량 분포가 넓기 때문에 상용성이 균일하지 않거나 하는 문제점이 있었다. 또 메탈로센계 촉매는, α -올레핀과의 공중합성이 우수하고, 폭넓은 조성으로 중합 가능하지만, 한편으로 고온에서 중합했을 때 분자량이 늘어나지 않거나, 중합 활성이 낮기 때문에 저비용화를 실현할 수 없거나 하는 문제가 있었다.

[0015] 한편, J. A. Ewen 등에 의해, 시클로펜타디에닐과 플루오렌을 이소프로필리텐으로 가교한 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐)(9-플루오렌)을 배위자로 하는 천이금속촉매와 알루미늄산으로 이루어지는 촉매를 사용하면, 신디오택틱 펜타드 분율이 0.7을 넘는 것 같은 tacticity가 높은 폴리프로필렌을 얻을 수 있는 것이 발견되어 있다(비특허 문헌 2).

[0016] 또, 상기 신디오택틱 폴리프로필렌 활성을 나타내는 천이금속촉매와 유사한 촉매를 사용하여 분자량이 높은 프로필렌과 에틸렌의 공중합체를 얻을 수 있는 것이 보고되어 있다(특허 문헌 6). 그러나 이 천이금속촉매는 고온에서의 중합 성능이 낮고, 특히 분자량에 있어서 더욱 개선될 여지가 있었다.

[0017] 본 발명자들은, 특정 천이금속촉매를 사용함으로써 분자량이 높은 프로필렌계 공중합체를 얻을 수 있는 것을 보고하고 있다(특허 문헌 7). 그러나, 더욱 고온의 조건하에서 고분자량의 중합체의 제조가 가능해지는 것이 요망되고 있다.

[0018] 그래서, 본 발명자들은 이러한 상황을 감안하여 예의연구한 결과, 특정 천이금속촉매를 사용함으로써, 얻어진 프로필렌계 공중합체는 분자량이 높고 고온에서의 중합 제조가 가능한 것을 알아내어, 본 발명(2)을 완성하기에

이르렀다.

- [0019] 한편, 폴리프로필렌에는 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌 등이 있으며, 이 중 아이소택틱 폴리프로필렌은, 저렴하고, 강성, 내열성 및 표면광택성이 우수하기 때문에 각종 용도로 널리 사용되고 있다.
- [0020] 그에 반해 신디오택틱 폴리프로필렌은, 바나듐 화합물과 에테르 및 유기 알루미늄으로 이루어지는 촉매의 존재 하에 저온 중합에 의해 얻을 수 있는 것이 알려져 있다. 이 방법으로 얻을 수 있는 폴리머는 그 신디오택티시티가 낮아, 본래의 신디오택틱인 성질을 나타내고 있다고는 하기 어려웠다.
- [0021] 최근, J. A. Ewen 등에 의해 비대칭인 배위자를 가지는 천이금속촉매와 알루미늄산으로 이루어지는 촉매에 의해, 신디오택틱 펜타드 분율이 0.7을 넘는 것 같은 택티시티가 높은 폴리프로필렌을 얻을 수 있는 것이 처음으로 발견(J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256(비특허 문헌 2))된 이래, 신디오택틱 폴리프로필렌에 관한 많은 성과가 공개되어 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 평8-67713호(특허 문헌 8)에는, 티탄, 지르코늄, 하프늄 및 바나듐의 rac-2,2-디메틸프로필리덴(1- η^5 -시클로펜타디에닐)(1- η^5 -플루오레닐)디클로로메탈로센 및 조촉매로 이루어지는 촉매를 사용하는 신디오택틱 폴리프로필렌의 제조방법이 개시되어 있다. 또, 본원 출원인에 의해, 특정 성상을 만족하는 신디오택틱 폴리프로필렌이 1,4-시클로헥사다이리덴비스[(시클로펜타디에닐-9-플루오레닐)지르코늄디클로리드]로 이루어지는 중합 촉매를 사용하여 제조되는 것이 개시되어 있다. (일본 공개특허공보 평4-802147호(특허 문헌 9))
- [0022] 신디오택틱 폴리프로필렌은, 종래의 아이소택틱 폴리프로필렌에 비해 투명성 및 표면 광택이 매우 높고, 또 유연성도 우수하기 때문에, 종래의 아이소택틱 폴리프로필렌의 용도로서 알려져 있는 필름, 시트, 섬유, 사출성형체 및 블로우 성형체 등의 용도 외에, 지금까지 아이소택틱 폴리프로필렌에서는 적용할 수 없었던 새로운 용도가 기대되고 있다. 그러나, 상기한 공개 공보에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있는 신디오택틱 폴리프로필렌은, 아이소택틱 폴리프로필렌에 비해 결정화 속도가 느리고, 결정화 온도가 낮기 때문에, 성형 가공성이 떨어진다는 문제가 있었다. 예를 들어, 신디오택틱 폴리프로필렌은 연속운전 중의 펠릿화 단계에서도 결정화되기 어렵고, 또 결정화 온도가 낮은 점도 더해져, 사출성형품 또는 압출 가공 필름 혹은 시트를 냉각하기 위해 요구되는 시간은 아이소택틱 폴리프로필렌에 비해 훨씬 더 길다. 이 성질이 성형체의 생산 속도를 지연시키고, 결과적으로 에너지 코스트의 증대를 가져오고 있었던 것이다. 또, 성형성 뿐만 아니라 성형체로서의 내열성, 투명성, 강성과 강도 등의 균형면에서 더욱 개량의 여지가 있었다.
- [0023] 본원 출원인은 먼저 이하와 같은 제안을 하고 있다.
- [0024] 일본 공개특허공보 평 3-12439호(특허 문헌 10)에 있어서, ^{13}C -NMR로 측정되는 메틸기의 스펙트럼의 신디오택틱 펜타드 결합의 피크 강도가 전체 메틸기의 피크 강도의 0.7 이상인 실질적으로 프로필렌 단독 중합체와 에틸렌과 프로필렌의 공중합체로 이루어지는 신디오택틱 폴리프로필렌 수지 조성물에 대해 제안하고 있다. 그 조성물은 높은 신디오택티시티를 가지며, 내충격성, 투명성이 우수한 것이었다.
- [0025] 또, 일본 공개특허공보 평 7-247387호(특허 문헌 11)에 있어서, 신디오택틱 폴리프로필렌 50~99중량부 및 아이소택틱 폴리프로필렌 1~50중량부로 이루어지는 수지 성분 50~99.9중량부 및 가소제 0.1~50중량부로 이루어지는 신디오택틱 폴리프로필렌계 수지 조성물에 대해 제안하고 있다. 그 조성물은 우수한 성형 가공성으로 투명성, 유연성이 우수한 성형체를 얻을 수 있으며, 결정화 속도가 빠르고, 성형 가공성이 우수한 것이었다.
- [0026] 또, 일본 공개특허공보 평 8-59916호(특허 문헌 12)에 있어서, ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율이 0.7 이상인 신디오택틱 폴리프로필렌 97~99.99중량% 및 폴리에틸렌 0.01~3중량%로 이루어지는 신디오택틱 폴리프로필렌 수지 조성물에 대해 제안하고 있다. 그 조성물은 결정화 속도가 빠르고, 성형 가공성이 우수한 것이었다.
- [0027] 일본 공개특허공보 2000-191852호(특허 문헌 13)에 있어서, 신디오택틱 폴리프로필렌과 비정성 프로필렌· α -올레핀계 공중합체로 이루어지는 연질 투명성 신디오택틱 폴리프로필렌 조성물에 대해 제안하고 있다. 그 조성물은 투명성, 유연성, 내손상성, 내열성이 우수한 것이었다.
- [0028] 또 일본 공개특허공보 2000-191858호(특허 문헌 14)에 있어서, 신디오택틱 폴리프로필렌과 실질적으로 신디오택틱 구조인, 프로필렌·에틸렌 공중합체를 포함하는 연질 투명성 신디오택틱 폴리프로필렌 조성물이 개시되어 있다. 그 조성물은, 투명성, 유연성, 내손상성, 내열성이 우수한 것이 기재되어 있다.
- [0029] 그러나 이들 상기한 어떤 공보에 기재된 조성물에 있어서도, 성형성, 내열성, 투명성, 내충격성, 유연성과 내손

상성 등의 균형면에서 더욱 개량의 여지가 있었다.

[0030] 또, 이들 상기한 어떤 공보에 기재된 조성물에 있어서도, 성형성, 내열성, 투명성, 저온내충격성과 유연성 등의 균형면에서 더욱 개량의 여지가 있었다.

[0031] 또한 이들 상기한 어떤 공보에 기재된 조성물에 있어서도, 성형성, 내열성, 유연성, 내손상성, 내마모성과 제진성 등의 균형면에서 더욱 개량의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0032] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평4-69394호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-212194호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-189666호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2004-189667호
(특허문헌 0005) 일본 특허공표공보 2001-526730호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평2-274703호
(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2004-161957호
(특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 평8-67713호
(특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 평4-802147호
(특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 평3-12439호
(특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 평7-247387호
(특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 평8-59916호
(특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 2000-191852호
(특허문헌 0014) 일본 공개특허공보 2000-191858호

비특허문헌

[0033] (비특허문헌 0001) Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)
(비특허문헌 0002) J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256

발명의 내용

해결하려는 과제

[0034] 본 발명(1)이 해결하고자 하는 과제는, 프로필렌 등의 α -올레핀을 중합한 경우에는, 상온뿐만 아니라 고온 조건하에서도 용점이 높고, 충분한 분자량을 가지는 α -올레핀 중합체를 얻을 수 있으며, 게다가 고온 조건하에서 에틸렌을 주성분으로 하는 α -올레핀을 중합한 경우에도, 양호한 활성으로, 게다가 높은 분자량의 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있는, 즉 광범위에 걸친 올레핀 중합체의 제조에 대해 높은 성능을 나타내는 올레핀 중합용 촉매를 제공하는 것이다. 또, 그러한 올레핀 중합용 촉매를 사용한 올레핀 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0035] 본 발명(2)가 해결하고자 하는 과제는, 프로필렌계 공중합체의 제조방법에 관하여, 중합 활성이 우수하고, 분자량이 높은 프로필렌계 공중합체를 얻을 수 있으며, 고온에서의 중합이 가능한 것을 특징으로 하는 프로필렌계 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0036] 본 발명(3)이 해결하고자 하는 과제는, 상기와 같은 문제점을 개선한 신디오택틱 프로필렌 공중합체, 및 이로부터 얻을 수 있는 성형체를 제공하는 것이다. 구체적으로는, 결정화 속도 및 결정화 온도를 향상시키는 것에 의해 성형성이 우수한 신디오택틱 프로필렌 중합체의 제공이며, 또, 내열성, 투명성, 강성, 인장파단강도가 우수한 성형체를 제공하는 것이다.

[0037] 또 본 발명(3)이 해결하고자 하는 과제는, 성형성, 내열성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것이다.

[0038] 본 발명(4)가 해결하고자 하는 과제는, 상기와 같은 점을 해결하는 것이며, 성형성, 내열성이 우수하고, 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 조성물, 그 조성물로 이루어지는 성형체를 제공하는 것에 있다. 또 본 발명(4)가 해결하고자 하는 과제는, 이것을 이용하여 성형성, 내열성이 우수하고, 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있는, 프로필렌계 중합체 조성물로 이루어지는 펠릿, 그 펠릿으로 이루어지는 열가소성 중합체용 개질제, 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

[0039] 본 발명(5)가 해결하고자 하는 과제는, 상기와 같은 점을 해결하는 것으로, 성형성, 내열성이 우수하고, 또한 유연성, 투명성, 저온 내충격성이 우수한 조성물, 그 조성물로 이루어지는 성형체를 제공하는 것에 있다.

[0040] 본 발명(6)이 해결하고자 하는 과제는, 상기와 같은 점을 해결하는 것으로, 성형성, 내열성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것, 성형성, 내열성, 내손상성, 내마모성, 제진성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것, 그리고 성형성, 내열성, 내손상성, 내마모성, 제진성에 더하여 유연성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것, 또한 성형성, 내열성에 더하여 내손상성, 내마모성, 유연성, 저온 내충격성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0041] 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)은,

[0042] (a-1) 하기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고

[0043] (b) (b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,

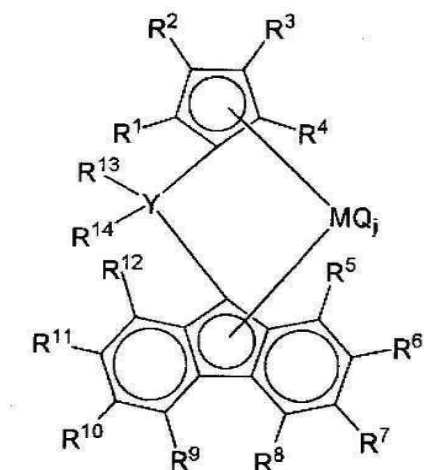
[0044] (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

[0045] (b-3) 유기 알루미늄 화합물

[0046] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물

[0047] 로 이루어진다 ;

화학식 1

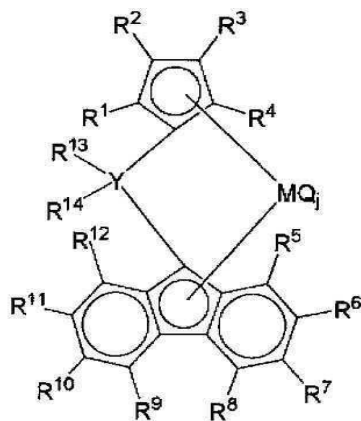


... [1-1]

[0048]

- [0049] (식 [1-1] 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는 수소, 탄화수소기, 규소 함유기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,
- [0050] R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 의 4개의 기는 수소원자가 아니고, 탄화수소기 또는 규소 함유기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,
- [0051] R^2 와 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,
- [0052] R^5 와 R^6 , R^7 와 R^8 , R^8 와 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{11} 과 R^{12} 에서 선택되는 1개 이상의 인접기 조합에 있어서 그 인접기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0053] R^{13} 및 R^{14} 는, 수소원자, 메틸기를 제외한 탄화수소기 및 규소 원자 함유기로 이루어지는 군에서 선택되는 원자 또는 치환기이고, 서로 동일하거나 상이해도 되며, 그 치환기는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0054] M은 Ti, Zr 또는 Hf이며,
- [0055] Y는 탄소 또는 규소이며,
- [0056] Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,
- [0057] j는 1~4의 정수이다).
- [0058] 또, 상기 일반식 [1-1]에서의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 수소인 것이 바람직하다. 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)은, 추가로 담체(c)를 포함하는 것도 바람직하다.
- [0059] 본 발명(1)의 올레핀 중합체의 제조방법은, 상기 올레핀 중합용 촉매(1)의 존재하에, 탄소수 2 이상의 α -올레핀에서 선택되는 1종 이상의 모노머를 중합하는 것이다.
- [0060] 본 발명(2)는,
- [0061] (a-2) 하기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물과,
- [0062] (b) (b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,
- [0063] (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및
- [0064] (b-3) 유기 알루미늄 화합물
- [0065] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,
- [0066] 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매(2)의 존재하에, 프로필렌과, 프로필렌을 제외한 α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법이다. 이하, 본 발명(2)에 있어서 간단히 α -올레핀이라고 할 때는 이 α -올레핀에 프로필렌은 포함되지 않는다.

화학식 2



... [1-2]

[0067]

[0068] (식 [1-2] 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 원자 또는 기이고, 각각이 동일하거나 상이해도 되며,

[0069] R^6 과 R^{11} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[0070] R^7 과 R^{10} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[0071] R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 의 전부가 동시에 수소원자인 경우는 없고,

[0072] R^2 와 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0073] $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 기끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0074] R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 1~40의 알킬기, 탄소수 6~40의 알킬아릴기, 탄소수 6~20의 플루오로아릴기, 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기 및 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,

[0075] R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고,

[0076] M은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

[0077] Y는 탄소 또는 규소이며,

[0078] Q는 할로젠, 탄화수소기, 탄소수가 10 이하의 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일한 또는 다른 조합으로 선택되고,

[0079] j는 1~4의 정수이다)

[0080] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 상기 식 [1-2]에 있어서, R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 11~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 된다.

[0081] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 상기 식 [1-2]에 있어서, R^6 과 R^{11} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기이며, 또한 R^7 과 R^{10} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기이며, R^6 과 R^7 은 서로

로 결합하여 환을 형성해도 되고, R^{10} 과 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

- [0082] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 상기 식 [1-2]에서의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소이다.
- [0083] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 제조되는 프로필렌계 공중합체(B1)은, 프로필렌 성분을 95~51몰%의 양 함유하고, α -올레핀 성분이 에틸렌, 1-부텐, 4-메틸펜텐-1,1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 중에서 선택되는 적어도 1종이며, 이것을 5~49몰%의 양 함유하고, 폴리엔 성분이 공액, 비공액 디엔 및 비공액 트리엔 중에서 선택되는 적어도 1종이며, 이것을 0~20몰%의 양 함유한다(단, α -올레핀 성분과 폴리엔 성분은 합계로 5~49몰%).
- [0084] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 제조되는 프로필렌계 공중합체(B1)은, 프로필렌 성분을 95~51몰%의 양 함유하고, α -올레핀 성분이 에틸렌, 1-부텐, 1-옥텐 중에서 선택되는 적어도 1종이며, 이것을 5~49몰%의 양 함유하고, 폴리엔 성분이 노르보르넨 골격을 가지는 디엔 및 4,8-디메틸-1,4,8-데카트리엔, 4-에틸리텐-8-메틸-1,7-노나디엔(EMND)에서 선택되는 적어도 1종이며, 이것을 0~20몰%의 양 함유한다(단, α -올레핀 성분과 폴리엔 성분은 합계로 5~49몰%).
- [0085] 상기 제조방법에 있어서, 제조되는 프로필렌계 공중합체(B1)의, 에틸렌 유래의 구성단위의 몰분율을 P_E , 탄소수 4 이상의 α -올레핀의 몰분율을 P_{HAO} 로 한 경우에서의 P_E/P_{HAO} 의 값은 0~0.80인 것이 바람직하다.
- [0086] 본 발명(2)의 바람직한 태양에 있어서는, 중합 온도가 40℃~200℃, 중합 압력이 0.5Mpa~10Mpa인 조건으로 상기 프로필렌계 공중합체(B1)을 제조한다.
- [0087] 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90mol%(단, 상기 중합체(A) 중의 구성단위의 전체량을 100mol%로 한다)를 넘는 양으로 함유하는 프로필렌 중합체(단, 구성단위의 합계량은 100mol%이다)이고, 하기 요건 [1] 및 [2-1]을 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체이며, 바람직하게는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90mol% 초과 100mol% 이하의 양과, 에틸렌 및 탄소원자수 4~20의 α -올레핀에서 선택되는 1종 이상에서 유도되는 구성단위를 0mol% 이상 10mol% 미만의 양 함유하며(단, 구성단위의 합계량은 100mol%이다), 하기 요건 [1], [2-2] 및 [3]을 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체이다.(이하의 설명에서 "프로필렌 중합체"란 프로필렌 단독 중합체뿐만 아니라 상기한 α -올레핀과의 공중합체도 포함하는 용어로서 사용하는 경우가 있다. 또, 본 발명의 프로필렌계 중합체를 "신디오택틱 프로필렌 중합체(A)"라 하기도 한다)
- [0088] [1] ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이다.
- [0089] [2-1] 시차주사열량계(DSC)로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이다.
- [0090] [2-2] 시차주사열량계(이하 DSC라 한다)로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 또한 용해열량(ΔH)이 40mJ/mg 이상이다.
- [0091] [3] 시차주사형 열량계로 구한 등온결정화 온도를 T_{iso} , 등온결정화 온도 T_{iso} 에서의 반결정화 시간을 $t_{1/2}$ 로 한 경우, $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (℃)의 범위에 있어서 하기 식(Eq-1)을 만족한다.

수학식 1

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-1)}$$

- [0092]
- [0093] 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는 상기 요건에 더하여 하기 요건 [4]를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0094] [4] n-데칸 가용부량이 1중량%(wt%) 이하이다.
- [0095] 또한 이하의 설명에서는, 요건 [1]~[3]에 더하여 요건 [4]도 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를, 특히 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')라 하기도 한다.
- [0096] 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 상기 요건 [1]~[4]에 더하여, 하기 요건 [a]~[d]를 동시에 만족하는 것이 바람직하다.
- [0097] [a] 인장탄성률이 500~2000MPa의 범위에 있다.

- [0098] [b] 인장파단강도가 20MPa 이상이다.
- [0099] [c] 두께 1mm인 프레스시트의 내부 헤이즈값이 50% 이하이다.
- [0100] [d] 바늘침입온도가 145℃ 이상이다.
- [0101] 또한 이하의 설명에서는, 요건 [1]~[4]에 더하여 요건 [α]~[δ]도 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체를 특히 신디오택틱 프로필렌 중합체(A'')라 하기도 한다.
- [0102] 그리고 본 발명(3)은, 상기한 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), (A') 및 (A'')로부터 얻을 수 있는 성형체도 포함한다.
- [0103] 또 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물은, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 함유한다. 본 발명(3)의 성형체는, 상기 조성물로부터 얻을 수 있다.
- [0104] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)은,
- [0105] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 10~95중량부와,
- [0106] 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2) 90~5중량부(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다),
- [0107] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA)가 하기 요건 (a)를, 상기 공중합체(B2)가 하기 요건 (b)를 각각 충족하는 프로필렌계 중합체 조성물 (X1) ;
- [0108] (a) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다,
- [0109] (b) : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족하는 프로필렌·α-올레핀 공중합체 ;
- [0110] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정한 신디오택틱 트리아드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,
- [0111] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [0112] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0113] 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)의 바람직한 태양으로는,
- [0114] (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체 50중량부 이상 95중량부 이하와,
- [0115] (B2) 프로필렌·α-올레핀 공중합체 5중량부 이상 50중량부 이하(여기에서 (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다)를 함유하여 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물(이후, 이 조성물을 "조성물 (X1i)"라 하기도 한다),
- [0116] (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체 10중량부 이상 50중량부 미만과,
- [0117] (B2) 프로필렌·α-올레핀 공중합체 50중량부 초과 90중량부 이하(여기에서 (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다),
- [0118] 를 함유하여 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물(이후, 이 조성물을 조성물 (X1ii)라 하기도 한다)이 있다.
- [0119] 상기 조성물 (X1), (X1i) 또는 (X1ii)는, (1) 시차주사형 열량계로 구한 110℃에서의 등온결정화에서의 반결정화 시간($t_{1/2}$)이 1000sec 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0120] 상기 조성물 (X1), (X1i) 또는 (X1ii)는, (2) 바늘침입온도가 145도 이상인 것이 바람직하다.
- [0121] 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1i)은 (2) 바늘침입온도가 145℃ 이상이며, 또한 (3) 0℃의 아이조드 충격강도가 50J/m 이상이며, (4) 인장탄성률이 100MPa~2000MPa의 범위이며, (5) 두께 1mm의 프레스시트의 내부 헤이

즈값이 50% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0122] 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1ii)은, (2) 바늘침입온도가 145℃ 이상이며, 또한 (4) 인장 탄성률이 1MPa~400MPa의 범위에 있고, (5) 두께 1mm의 프레스시트의 내부 헤이즈값이 30% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0123] 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1), 조성물 (X1i), 또는 (X1ii)에 있어서,
- [0124] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도[η]가 0.1~10dL/g의 범위에 있고, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 구한 용해열량(ΔH)이 40mJ/mg 이상인 것이 바람직하다.
- [0125] 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1), 조성물 (X1i) 및 (X1ii)에 있어서, 상기 프로필렌· α -올레핀 중합체(B2)는, GPC에 의해 구한 분자량 분포(M_w/M_n , M_n :수평균 분자량, M_w :중량 평균 분자량)가 3.5 이하인 것이 바람직하다.
- [0126] 본 발명(4)의 다른 태양에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (Y)는,
- [0127] 프로필렌에서 유도되는 구성단위 99.7~70.0몰%, 및
- [0128] 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위 0.3~30.0몰%
- [0129] 를 함유하고(여기에서 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위를 100몰%로 한다),
- [0130] (2) 바늘침입온도가 145℃ 이상,
- [0131] (3) 아이조드 충격강도가 50J/m 이상
- [0132] (4) 인장 탄성률이 100MPa~2000MPa의 범위
- [0133] (5) 두께 1mm 프레스시트의 내부 헤이즈값이 50% 이하이다.
- [0134] 또 본 발명(4)의 또 다른 태양에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (Z)는,
- [0135] 프로필렌에서 유도되는 구성단위 95.0~55.0몰%, 및
- [0136] 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위 5.0~45.0몰%
- [0137] 를 함유하고(여기에서 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위의 합계를 100몰%로 한다),
- [0138] (2) 바늘침입온도가 145℃ 이상,
- [0139] (3) 인장 탄성률이 1MPa~400MPa 이하
- [0140] (5) 두께 1mm 프레스시트의 내부 헤이즈값이 30% 이하이다.
- [0141] 또, 본 발명(4)의 성형체는 상기 프로필렌계 중합체 조성물을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0142] 본 발명(4)의 펠릿은,
- [0143] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA1) 1~65중량부와,
- [0144] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B21) 99~35중량부(단, (AA1)과 (B21)의 합계를 100중량부로 한다)
- [0145] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA1)이 하기 요건 (a1)을, 상기 공중합체(B21)가 하기 요건 (b1)을 각각 충족하는 프로필렌계 중합체 조성물(W)로 이루어지는 펠릿이다;
- [0146] (a1): ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA1) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다.
- [0147] (b1): 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~ α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범

위에 있고, 또한 하기 요건 (b1-1) 또는 (b1-2) 중 어느 하나 이상을 만족한다 ;

[0148] (b1-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이어드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,

[0149] (b1-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

[0151] 본 발명(4)의 열가소성 중합체용 개질제는, 상기 펠릿으로 이루어진다.

[0152] 본 발명(4)의 열가소성 중합체 조성물의 제조방법은, 상기 열가소성 중합체용 개질제와 열가소성 중합체를 혼련하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0153] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)은,

[0154] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 100~25중량부와,

[0155] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2) 0~75중량부(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다)와,

[0156] (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해, 에틸렌 · α -올레핀 공중합체(C0) 1~100중량부

[0157] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA)가 하기 요건 (a)를, 상기 공중합체(B2)가 하기 요건 (b)를, 상기 공중합체(C0)가 하기 요건 (c)를 각각 충족하는 것을 특징으로 한다 ;

[0158] (a) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다,

[0159] (b) : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족한다 ;

[0160] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이어드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,

[0161] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다,

$$1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

[0163] (c) : 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 50~99 몰%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 1~50몰%(단, 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유한다.

[0164] 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물의 바람직한 태양으로는,

[0165] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 98~40중량부와,

[0166] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2) 2~60중량부(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다)와,

[0167] (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해, 에틸렌 · α -올레핀 공중합체(C0) 1~100중량부,

[0168] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA)가 하기 요건 (a)를, 상기 공중합체(B2)가 하기 요건 (b')를, 그 공중합체(C0)가 하기 요건 (c')를 각각 충족하는 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)(이하 이 조성물을 "조성물 (X2i)"라 하기도 한다)를 들 수 있다 ;

[0169] (a) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다,

- [0170] (b') : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 65~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~35몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족한다;
- [0171] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,
- [0172] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [0173] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0174] (c') 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 60~95몰%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 5~40몰%(단, 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유한다.
- [0175] 또 본 발명(5)의 바람직한 태양으로는,
- [0176] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 100중량부와,
- [0177] 에틸렌 · α -올레핀 공중합체(C0) 1~100중량부
- [0178] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA)가 하기 요건 (a)를, 상기 공중합체(C0)가 하기 요건 (c')를 각각 충족하는 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)(이후, 이 조성물을 "조성물 (X2ii)"라 하기도 한다)를 들 수 있다;
- [0179] (a) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다,
- [0180] (c') 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 60~95몰%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 5~40몰%(단, 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유한다.
- [0181] 상기 조성물 (X2), (X2i) 또는 (X2ii)는, 예를 들어 (1) 시차주사형 열량계로 구한 110℃에서의 등온결정화에서의 반결정화 시간($t_{1/2}$)이 1000sec 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0182] 또, 상기 조성물 (X2), (X2i) 또는 (X2ii)는, 예를 들어 (2) 바늘침입온도가 145℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0183] 상기 프로필렌 · α -올레핀 중합체(B2)는, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~10dL/g의 범위에 있고, GPC에 의해 구한 분자량 분포(M_w/M_n , M_n : 수평균 분자량, M_w : 중량 평균 분자량)가 3.5 이하인 것이 바람직하다.
- [0184] 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체(C0)는, JIS K-6721에 준거하여, 190℃에서 2.16kg의 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 밀도가 0.910~0.850(g/cm³)인 것이 바람직하다.
- [0185] 또 본 발명(5)의 성형체는 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)를 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0186] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은
- [0187] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 10~95중량부와,
- [0188] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B3) 90~5중량부(단, (AA)와 (B3)의 합계를 100중량부로 한다)
- [0189] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA)가 하기 요건 (a)를, 상기 공중합체(B3)이 하기 요건 (b)를 각각 충족하는 것을 특징으로 한다,
- [0190] (a) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA) 중의 구성단위의 전체량

을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다,

[0191] (b) : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~70몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족한다 ;

[0192] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정한 신디오택틱 트리아드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,

[0193] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.

$$[0194] \quad 1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$$

[0195] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)(이하, 간단히 "조성물 (X3)")의 바람직한 태양으로는,

[0196] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)와의 합계 100중량부에 대해, 추가로 (C1) 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 0.1~100중량부 함유하는 프로필렌계 중합체 조성물(이하, 이 조성물을 "조성물 (X3i)"라 하기도 한다)을 들 수 있다.

[0197] 상기 조성물 (X3) 및 조성물 (X3i)의 바람직한 형태로는

[0198] 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)이,

[0199] 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양으로 함유하고, 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소원자수 4~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 합계 10~70몰%(여기에서 프로필렌 유래의 구성단위와 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 합계는 100몰%이다)의 양으로 함유하는 프로필렌·에틸렌·탄소수 4~20의 α -올레핀 공중합체이며, 또한

[0200] 에틸렌 유래의 구성단위의 비율을 P_E (몰%), 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 비율을 P_{HAO} (몰%)로 한 경우에, $P_E \leq P_{HAO}$ 인

[0201] 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)을 들 수 있다.

[0202] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)의 바람직한 태양으로는,

[0203] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 합계 100중량부에 대해, 추가로 비가교 또는 부분적으로 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)를 0.1~500중량부 함유하여 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물(이하, 이 조성물을 "조성물 (X3ii)"라 하기도 한다)을 들 수 있다.

[0204] 상기 조성물 (X3)에 있어서, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 가 0.1~10dL/g의 범위에 있고, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 구한 용해열량(ΔH)이 40mJ/mg 이상인 것이 바람직하다.

[0205] 상기 조성물 (X3)에 있어서, 상기 프로필렌· α -올레핀 중합체(B3)의 GPC에 의해 구한 분자량 분포(M_w/M_n , M_n : 수평균 분자량, M_w : 중량 평균 분자량)는 3.5 이하인 것이 바람직하다.

[0206] 본 발명(6)의 성형체는 상기 조성물 (X3)을 사용하여 완성된다.

발명의 효과

[0207] 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)를 사용하여 프로필렌 등의 탄소수 3 이상의 α -올레핀을 중합한 경우에는, 상온 조건하뿐만 아니라 고온 조건하에서도 용점이 높고, 또 충분히 분자량이 높은 α -올레핀 중합체를 양호한 활성으로 얻을 수 있고, 게다가 동일한 촉매를 사용하여 고온 조건하에서 에틸렌을 적어도 일부 포함하는 α -올레핀을 중합한 경우에도, 양호한 활성으로, 게다가 충분히 높은 분자량의 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다, 즉 광범위에 걸친 올레핀 중합체의 제조에 대해 높은 성능을 나타낸다.

[0208] 또, 그러한 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀 중합체를 제조함으로써, 고온 조건하에서도 용점이 높고 또

한 충분히 분자량이 높은 α -올레핀 중합체를 양호한 활성으로 얻을 수 있으며, 게다가 동일한 촉매를 사용하여 고온 조건하에서 에틸렌을 적어도 일부 포함하는 α -올레핀을 중합한 경우에도, 양호한 활성으로, 게다가 충분히 높은 분자량의 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다.

- [0209] 본 발명(2)에 관련된 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법에 의해, 공중합 성능이 우수하고 분자량이 높은 프로필렌계 공중합체(B1)을 얻을 수 있다. 이것에 의해 기존의 용액 중합에서는 달성할 수 없었던 고분자량의 프로필렌계 공중합체를 효율적으로 제조할 수 있다. 게다가 동일 분자량의 프로필렌계 공중합체를 제조할 때에 있어서도, 기존의 올레핀 중합용 촉매보다 더 고온에서의 중합이 가능해지는 것에 의해, 프로필렌계 공중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0210] 본 발명(3)에 의해, 성형성, 내열성이 우수하고, 특히 성형성, 내열성, 투명성, 강성, 인장파단강도가 우수한 신디오택틱 프로필렌 중합체, 상기 중합체를 함유하여 이루어지는 성형체를 제공할 수 있다.
- [0211] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 포함하는 조성물은, 성형성, 내열성이 우수하다. 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 포함하는 조성물로부터 얻을 수 있는 성형체는, 내열성이 우수하다.
- [0212] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물은, 성형성, 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 내손상성도 우수하다.
- [0213] 본 발명(4)의 성형체는, 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 내손상성도 우수하다.
- [0214] 본 발명(4)의 펠릿을 사용하면, 성형성, 내열성이 우수하고, 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다.
- [0215] 본 발명(4)의 열가소성 중합체용 개질제를 사용하면, 성형성, 내열성이 우수하고, 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명(4)의 열가소성 수지 조성물의 제조방법은, 성형성, 내열성이 우수하고 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 열가소성 중합체 조성물을 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0216] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)는, 성형성, 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 저온 내충격성이 우수하다.
- [0217] 본 발명(5)의 성형체는, 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 저온 내충격성이 우수하다.
- [0218] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 성형성, 내열성이 우수하다.
- [0219] 또한 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 에틸렌 유래의 구성단위의 비율을 $P_E(\text{몰}\%)$, 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 비율을 $P_{H40}(\text{몰}\%)$ 로 한 경우에, $P_E \leq P_{H40}$ 를 충족하면, 성형성, 내열성, 내손상성, 내마모성, 제진성이 우수하다.
- [0220] 또 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지가 첨가되어 있는 경우에는, 성형성, 내열성, 내손상성, 내마모성, 제진성, 유연성이 우수하다.
- [0221] 또 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 열가소성 엘라스토머가 첨가되어 있는 경우에는, 성형성, 내열성, 내손상성, 내마모성, 유연성, 저온 내충격성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0222] 도 1은 본 발명(3)의 실시예 및 비교예에 기재된 신디오택틱 프로필렌 중합체에 대하여, 특정 등온결정화 온도(T_{iso})와 그 온도에서의 반결정화 시간($t_{1/2}$)의 관계를 플롯한 도면이다. 굵은 선으로 둘러싸인 부분은 본 발명(3)에 있어서 요건 [3]에서 정의된 파라미터 부등식(Eq-1)로 규정되는 영역을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명(4)~(6)의 실시예 및 비교예에 기재된 신디오택틱 프로필렌 중합체에 대하여, 특정 등온결정화 온도(T_{iso})와 그 온도에서의 반결정화 시간($t_{1/2}$)의 관계를 플롯한 도면이다. 굵은 선으로 둘러싸인 부분은 본 발명(4)~(6)에 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 바람직한 성질인 부등식(Eq-1)로 규정되는 영역을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명(4) 및 (5)에 사용되는 (AA) 성분 또는 (B2) 성분에 해당하는 폴리머와, 아이소택틱 프로필렌계 중합체에 대하여, MFR과 $[\eta]$ 의 관계를 플롯한 도면이다. 굵은 선으로 둘러싸인 부분은, 본 발명(4) 및 (5)에

사용되는 (B2) 성분의 바람직한 성질 중 하나인 요건 (b-2)로 규정되는 영역을 나타내고, 파선은 (b-2)의 바람직한 범위를 나타낸다.

도 4는 본 발명(6)에 사용되는 (AA) 성분 또는 (B3) 성분에 해당하는 폴리머와, 아이소택틱 프로필렌계 중합체에 대하여, MFR과 $[\eta]$ 의 관계를 플롯한 도면이다. 굵은 선으로 둘러싸인 부분은, 본 발명(6)에 사용되는 (B3) 성분의 바람직한 성질 중 하나인 요건 (b-2)로 규정되는 영역을 나타내고, 파선은 (b-2)의 바람직한 범위를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0223] <올레핀 중합용 촉매(1)>

[0224] 먼저, 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)에 대해 상세하게 설명한다.

[0225] 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)는,

[0226] (a-1) 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고

[0227] (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,

[0228] (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

[0229] (b-3) 유기 알루미늄 화합물

[0230] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물

[0231] 로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

[0232] 이하, 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-1), 그 가교 메탈로센 화합물(a-1)을 포함하는 올레핀 중합 촉매(1), 이 올레핀 중합 촉매(1)의 존재하에서 올레핀을 중합하는 방법에 대하여, 발명을 실시하기 위한 최량의 형태를 차례로 설명한다.

[0233] (a-1) 가교 메탈로센 화합물

[0234] 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-1)(본 명세서에 있어서 "성분(a-1)"이라고도 한다)은, 화학 구조상의 다음의 특징, [m1-1]~[m1-2]를 갖는다.

[0235] [m1-1] 2개의 배위자 중, 하나는 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기이며, 다른 하나는 치환기를 가지는 플루오레닐기(이하, "치환 플루오레닐기"라 하기도 한다)이다.

[0236] [m1-2] 메탈로센 화합물을 구성하는 전이금속(M)이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이다.

[0237] 이하, 본 발명(1)에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-1)의 화학 구조상의 특징인 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기, 치환 플루오레닐기, 가교부, 및 그 외의 특징에 대해 차례로 설명한 후에, 이들 특징을 겸비하는 바람직한 가교 메탈로센 화합물 [1-1] 및 그 예시, 그리고 마지막으로 그 가교 메탈로센 화합물(a-1)을 사용하는 본 발명(1)의 중합 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0238] 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기

[0239] 시클로펜타디에닐기는 치환되어 있지 않아도 된다. 치환되어 있지 않은 시클로펜타디에닐기란, 상기 일반식 [1-1]에서의 시클로펜타디에닐기 부분이 보유하는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 모두 수소원자인 시클로펜타디에닐기이며, 치환되어 있는 시클로펜타디에닐기는, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어느 하나 이상이 탄화수소기(f1), 또는 규소 함유기(f2)로 치환된 시클로펜타디에닐기이어도 된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 수소원자 이외의 기인 경우는, 그들의 기는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0240] $R^1 \sim R^4$ 에 사용되는 탄화수소기(f1)로는, 당해 치환기가 다른 치환기와 함께 환을 형성하고 있지 않는 경우에는, 총탄소수가 1~20인 탄화수소기(이하 "탄화수소기(f1')"라고도 한다)를 바람직하게 들 수 있다.

[0241] 또 R^2 와 R^3 이 탄화수소기(f1)인 경우로서, R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 환(이하 "환(f'')")이라고도 한다)을 형성하고 있는 경우도 들 수 있다. 이 경우, $R^1 \sim R^4$ 중에서는 R^2 와 R^3 만이 환을 형성하고 있는 것이, 고입체규칙성의,

예를 들어 신디오택틱 폴리 α -올레핀을 제조할 수 있는 점에서 더욱 바람직하다.

- [0242] 예를 들어 치환기 R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우, 상기 서술한 R^2 , R^3 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계는 바람직하게는 2~40이고, 보다 바람직하게는 3~30이며, 더욱 바람직하게는 4~20이다.
- [0243] 또 치환기 R^2 , R^3 이, 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에도, 당해 치환기의 탄소에 직결된 수소원자의 일부가 할로겐 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이 경우에는 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계에는, 상기 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.
- [0244] 또, 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기($f1'$)란, 탄소 및 수소만으로 구성되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 또는 아릴기이다.
- [0245] 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기($f1'$)에는, 탄소 및 수소만으로 구성되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 이외에, 이들 탄소에 직결된 수소원자의 일부가 할로겐 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환된 형태로 원자 함유 탄화수소기도 포함된다. 이러한 탄화수소기($f1'$)로는,
- [0246] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 알릴(allyl)기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카닐기 등의 직쇄상 탄화수소기 ;
- [0247] 이소프로필기, t-부틸기, 아밀기, 3-메틸펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 1-메틸-1-프로필부틸기, 1,1-프로필부틸기, 1,1-디메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-이소프로필-2-메틸프로필기 등의 분기상 탄화수소기 ;
- [0248] 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 환형 포화 탄화수소기 ;
- [0249] 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 환형 불포화 탄화수소기 및 이들의 핵알킬 치환체 ;
- [0250] 벤질기, 쿠밀기 등의 아릴기가 치환된 포화 탄화수소기 ;
- [0251] 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기, N-메틸아미노기, 트리플루오로메틸기, 트리브로모메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로페닐기, 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 클로로벤질기, 플루오로벤질기, 브로모벤질기, 디클로로벤질기, 디플루오로벤질기, 트리클로로벤질기, 트리플루오로벤질기 등의 헤테로 원자 함유 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0252] 규소 함유기($f2$)란, 시클로펜타디에닐기의 환 탄소와 공유결합하는 규소 원자를 가지는 기이며, 구체적으로는 알킬실릴기나 아릴실릴기이다. 바람직한 규소 함유기($f2$)로는, 당해 치환기가 다른 치환기와 함께 환을 형성하고 있지 않은 경우에는, 총탄소수 1 내지 20인 규소 함유기($f2'$)를 들 수 있고, 예를 들어 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 예시할 수 있다.
- [0253] 이 시클로펜타디에닐기에 있어서는, R^1 과 R^4 가 동일한 원자 또는 동일한 기이며, R^2 와 R^3 이 결합하여 환을 형성하고 있거나 또는 동일한 원자 혹은 동일한 기인 것이 바람직하고, R^1 및 R^4 가 수소원자이면 더욱 바람직하고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 전부가 수소원자이면 특히 바람직하다.
- [0254] 치환 플루오레닐기
- [0255] 본 발명(1)의 중합 방법에서 이용되는, 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 화학구조식에서의 플루오레닐기 부분에 있어서 중요한 제1점은, 상기 일반식 [1-1]에서의 R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 의 4개의 기는 수소원자가 아닌 점이다. R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 은, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되고, 상기 탄화수소기($f1$) 또는 상기 규소 함유기($f2$)여도 된다.
- [0256] 또 플루오레닐기 부분에 있어서 중요한 제2점은, R^6 과 R^7 , 및 R^{10} 과 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하지 않는 점이다. 본 발명(1)에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-1)에 있어서, R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 의 4개의 기는 수소원자가

아니고, 또한 R^6 과 R^7 , 및 R^{10} 과 R^{11} 은 서로 결합하여 환을 형성하지 않는 것에 의해, 기존의 중합에서는 달성할 수 없었던 중합 활성을 달성할 수 있으며, 또 고융점의 탄소수 3 이상의 α -올레핀 중합체, 예를 들어 프로필렌 중합체를 제조할 수 있는 것이 가능해진 것이다.

- [0257] 또, R^5 , R^8 , R^9 , R^{12} 는 수소, 탄화수소기(f1), 규소 함유기(f2)에서 선택되는 각각 동일하거나 상이해도 되는 원자 또는 기이면 되고, R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{11} 과 R^{12} 에서 선택되는 하나 이상의 인접기 조합에 있어서 그 인접기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0258] 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 에 사용되는 탄화수소기(f1)로는, 당해 치환기가 다른 치환기와 함께 환을 형성하고 있지 않은 기인 경우에는, 총탄소수가 1~20인 탄화수소기(탄화수소기(f1'))를 바람직하게 들 수 있다.
- [0259] 또 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 가 탄화수소기(f1)인 경우로는, 당해 치환기가 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 다른 치환기와 상기 인접기 조합의 범위내에서 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우도 들 수 있다. 이 경우, $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 치환기끼리 서로 결합하여 환(환(f'''))을 형성하고 있다.
- [0260] 또 상기 인접기 조합의 범위내에서 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 치환기끼리 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우로는, 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 2개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우가 바람직하다.
- [0261] 예를 들어 인접하는 2개의 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우(R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , R^{11} 과 R^{12} 에서 선택되는 하나 이상의 인접기 조합에 있어서 환을 형성하고 있는 경우), 상기 서술한 $R^5 \sim R^{12}$ 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계가 바람직하게는 2~40, 보다 바람직하게는 3~30이며, 4~20인 것이 더욱 바람직하다.
- [0262] 또 인접한 치환기가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에도, 당해 치환기의 탄소에 직접된 수소원자의 일부가 할로겐 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이 경우에는 환을 형성하고 있는 복수의 치환기의 탄소수의 합계에는, 상기 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.
- [0263] 본 발명(1)에서의 촉매의 합성면의 시점으로부터는, R^6 및 R^{11} 이 동일한 원자 또는 동일한 기이며, R^7 및 R^{10} 이 동일한 원자 또는 동일한 기인 것이 바람직하다. 탄화수소기(f1)로서 바람직한 기는, 상기한 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기(f1'), 환구조(f'')이며, 규소 함유기(f2)의 바람직한 예는, 상기한, 당해 치환기가 다른 치환기와 함께 환을 형성하지 않는 경우에서의 총탄소수 1 내지 20의 규소 함유기(f2')이다.
- [0264] 본 발명(1)에 있어서, 상온에서의 중합 조건하뿐만 아니라 고온 중합 조건하에서도, 융점이 종래와 동등 이상이며 분자량이 높은 탄소수 3 이상의 α -올레핀의 중합체를 얻을 수 있는 점에서, 특히 R^6 및 R^{11} 은
- [0265] 1) 탄화수소기이며, 또한 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 경우에는, 각각 독립하여 탄소수 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 4 이상의 탄화수소기이다.
- [0266] 2) 각각 규소 함유기이다.
- [0267] 중 어느 하나인 것이 특히 바람직하다.
- [0268] 또, 규소 함유기 중에서도, 탄소원자수와 규소 원자수의 합계가 3 이상, 바람직하게는 4 이상의 규소 함유기가 바람직하다. 또, 본 발명(1)의 효과를 더욱 높이기 위해서는, R^6 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소이고, R^7 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소기인 경우에는, R^6 의 탄소수는 R^7 의 탄소수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 규소 함유기이고, R^7 이 규소 함유기인 경우에는, R^6 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수는 R^7 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소기이고, R^7 이 규소 함유기인 경우에는, R^6 의 탄소원자수는 R^7 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 규소 함유기이고, R^7 이 환을 형성하지 않는 탄화수소기인 경우에는, R^6 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수는 R^7 의 탄소원자수와 동일하거나 그 이상인 것

이 바람직하다.

- [0269] R^6 및 R^{11} 로는 아릴기 또는 치환 아릴기가 바람직하고, 구체적으로는 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, t-부틸페닐기, 나프틸기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 비페닐기, o-플루오로페닐기, m-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, o-트리플루오로페닐기, m-트리플루오로페닐기, p-트리플루오로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0270] 치환 플루오레닐기의 R^6 , R^{11} 이, 상기 1) 또는 2) 중 어느 하나인 경우에는, 동일한 중합 조건으로 비교하면 용점이 보다 높고, 분자량이 종래와 동등 이상인 탄소수 3 이상의 α -올레핀의 중합체를 얻을 수 있다, 또는 상온에서의 중합 조건하뿐만 아니라 고온 중합 조건하에서도, 동일한 중합 조건으로 비교하면 용점이 종래와 동등 이상이고 분자량이 높은 탄소수 3 이상의 α -올레핀의 중합체를 얻을 수 있다는 이점도 가지고 있으며, 특히 성능 균형이 우수한 α -올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.
- [0271] 공유결합 가교
- [0272] 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기와 치환 플루오레닐기를 연결하는 결합의 주쇄부는, 탄소원자 또는 규소 원자를 하나 함유하는 2가의 공유결합 가교이다.
- [0273] 본 발명(1)에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-1)의 공유결합 가교부에 있어서 중요한 점은, 상기 일반식 [1-1]에서의 가교 원자 Y가 R^{13} , R^{14} 를 가지는 것이며, 이들은 수소원자, 메틸기를 제외한 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 원자 또는 치환기이고, 서로 동일하거나 상이해도 되며, 그 치환기는 서로 결합하여 환을 형성해도 되는 것이다.
- [0274] Y가 탄소인 경우는, R^{13} , R^{14} 는 각각 메틸기 이외의 탄화수소기 또는 규소 함유기인 것이 바람직하고, Y가 규소인 경우는, R^{13} , R^{14} 는 각각 메틸기 이외의 탄화수소기인 것이 바람직하다.
- [0275] 이 중에서도, Y가 탄소이며, R^{13} , R^{14} 가 탄소수 2~20의 탄화수소기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0276] 이들 공유결합 가교를 상기 치환 플루오레닐기와 조합하는 것에 의해, 기존의 중합에서는 달성할 수 없었던 고온 중합 조건하에서의 고용점 프로필렌 중합체의 제조가 가능해진 것이다.
- [0277] R^{13} 및 R^{14} 에 사용되는 메틸기 이외의 탄화수소기로는, R^{13} 과 R^{14} 가 서로 결합하여 환을 형성하고 있지 않은 경우에는, 총탄소수가 2~20인 탄화수소기(이하 "탄화수소기(f1'')"라고도 한다)를 바람직하게 들 수 있다. 또 R^{13} 과 R^{14} 가 탄화수소기인 경우로는, R^{13} 및 R^{14} 가 서로 결합하여 환(환(f'''))을 형성하고 있는 경우를 들 수 있다.
- [0278] 총탄소수 2~20의 탄화수소기(f1'')란, 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기(f1')로부터 메틸기를 제외한 것이다.
- [0279] R^{13} 과 R^{14} 가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에는, 상기 서술한 R^{13} 과 R^{14} 가 각각 탄소수 2~20이라고 하는 바람직한 범위의 규정에 관계없이, 환구조를 형성하는 R^{13} 및 R^{14} 의 탄소의 총수가 4~40인 것이 바람직하고, 이 환구조도 상기 탄화수소기와 마찬가지로 바람직한 태양의 하나이다.
- [0280] 또 R^{13} 과 R^{14} 가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에도, 당해 R^{13} 또는 R^{14} 의 탄소에 직결된 수소원자의 일부가 할로젠 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이 경우에는 환을 형성하고 있는 복수의 치환기의 탄소수의 합계에는 상기 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.
- [0281] 탄화수소기(f1'')로는, 예를 들어 알킬기, 치환 알킬기(할로젠 치환 알킬기를 포함한다), 시클로알킬기, 치환 시클로알킬기(할로젠 치환 알킬기를 포함한다), 아릴알킬기, 치환 아릴알킬기(할로젠 치환 아릴알킬기, 할로젠화 알킬기 치환 아릴알킬기를 포함한다), 알킬아릴기, 치환 알킬아릴기(할로젠 치환 알킬아릴기, 할로젠화 알킬기 치환 알킬아릴기를 포함한다), 아릴기(방향족기), 2가의 탄화수소기(R^{13} 과 R^{14} 가 결합하여 환을 형성하는 경우의 구조를 의미한다), 치환된 2가의 탄화수소기 등을 바람직하게 들 수 있다. 또 치환 아릴기(할로젠 치환 아릴기, 할로젠화 알킬기 치환 아릴기를 포함한다)도 바람직하게 들 수 있다. 여기서 치환 아릴알킬기, 치환 알킬아릴기에 있어서는, 치환기는 아릴 부위에 결합하고 있어도 되고 알킬 부위에 결합하고 있어도 된다.

- [0282] 규소 함유기(f2)란, 시클로펜타디에닐기의 환 탄소와 공유결합하는 규소 원자를 가지는 기이며, 구체적으로는 알킬실릴기나 아릴실릴기이다. 예를 들어 당해 치환기가 다른 치환기와 함께 환을 형성하지 않는 경우에서의 총 탄소수 1 내지 20의 규소 함유기(f2')로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 예시할 수 있다.
- [0283] R^{13} 및 R^{14} 로는, 이들 중에서도,
- [0284] 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기; 페닐기, 비페닐기, 나프틸기 등의 아릴기; o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기 등의 알킬아릴기;
- [0285] 벤질기, 페닐벤질기 등의 아릴알킬기;
- [0286] m-(트리플루오로메틸)페닐기, p-(트리플루오로메틸)페닐기, 비스(트리플루오로메틸)페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기나 디클로로페닐기 등의 할로젠 원자가 치환기에 도입된 치환 아릴기;
- [0287] m-클로로벤질기, p-클로로벤질기, m-플루오로벤질기, p-플루오로벤질기, m-브로모벤질기, p-브로모벤질기, 디클로로벤질기, 디플루오로벤질기, 트리클로로벤질기, 트리플루오로벤질기 등의 할로젠 원자가 치환기에 도입된 치환 알킬아릴기
- [0288] 가 바람직하고, 아릴기나 아릴알킬기의 방향족에 치환기를 도입하는 경우에는 메타위치 및/또는 파라위치에 위치하는 것이 바람직하다.
- [0289] 이들 중에서도 알킬기, 아릴알킬기, 치환 아릴알킬기(할로젠 치환 아릴알킬기, 할로젠화 알킬기 치환 아릴알킬기를 포함한다), 알킬아릴기가 보다 바람직하다. 특히 이 경우에는, 상기 특징에 더하여, 상온 이상의 온도에서 보다 용점이 높고, 분자량도 많은 α -올레핀 중합체를 제조할 수 있다.
- [0290] 본 발명(1)에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-1)로는, 그 제조상의 용이성에서 R^{13} 과 R^{14} 가 서로 동일한 것이 자주 사용된다.
- [0291] 가교 메탈로센 화합물(a-1)의 그 외의 특징
- [0292] 상기 일반식 [1-1]에 있어서, Q는 할로젠, 탄소수가 1~10인 탄화수소기, 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터, 동일한 또는 다른 조합으로 선택된다. 할로젠의 구체예로는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있고, 탄화수소기의 구체예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1,1,2,2-테트라메틸프로필, sec-부틸, tert-부틸, 1,1-디메틸부틸, 1,1,3-트리메틸부틸, 네오펜틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실, 1-메틸-1-시클로헥실 등을 들 수 있다.
- [0293] 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔의 구체예로는, s-시스-또는 s-트랜스- η^4 -1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디페닐-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -3-메틸-1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디벤질-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -2,4-헥사디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0294] 음이온 배위자의 구체예로는, 메톡시, tert-부톡시, 페녹시 등의 알콕시기, 아세테이트, 벤조에이트 등의 카르복실레이트기, 메실레이트, 토실레이트 등의 술포네이트기 등을 들 수 있다.
- [0295] 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자의 구체예로는, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀 등의 유기인 화합물, 또는 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류를 들 수 있다.
- [0296] j는 1~4의 정수이며, j가 2 이상일 때에는 Q는 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0297] 바람직한 가교 메탈로센 화합물(a-1) 및 그 예시
- [0298] 이하에, 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 제4족 전이금속 화합물의 구체예를 나타내는데, 특별히 이것에 의해 본

클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-브로모벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(3-브로모벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-플루오로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디나프틸-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디{p-톨릴}-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디{o-톨릴}-3,6-디메틸-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-페닐벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디{p-클로로페닐}-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디{p-클로로페닐}-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 등을 예시할 수 있다.

[0308] 그리고 상기 기재 화합물의 "지르코늄"을 "hafnium"이나 "titanium"으로 바꾼 화합물이나, "디클로리드"가 "디플로라이드", "디브로미드", "디아이오다이드"나, "디클로리드"가 "디메틸"이나 "메틸에틸"이 된 메탈로센 화합물 등도 마찬가지로 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)에 관련된 메탈로센 화합물이다. 특히, 상기 촉매 구조 중에서도 Cs 대칭 구조의 메탈로센 화합물을 사용하는 것에 의해, 고유점이고 신디오택틱인 α-올레핀 중합체를 합성할 수 있다.

[0309] 상기 (a-1) 가교 메탈로센 화합물은 공지된 방법에 의해 제조 가능하고, 특별히 제조법이 한정되는 것은 아니다. 공지의 제조방법으로서 예를 들어, 본 출원인에 의한 W02001/27124호 및 W02004/087775호 팜플렛에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

[0310] 상기와 같은 메탈로센 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0311] 올레핀 중합 촉매

[0312] 다음에, 상기한 가교 메탈로센 화합물(a-1)을, 본 발명(1)의 올레핀 중합 방법의 중합 촉매로서 사용할 때의 바람직한 태양에 대하여 설명한다.

[0313] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)을 올레핀 중합 촉매로서 사용하는 경우, 촉매 성분은,

[0314] (a-1) 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고

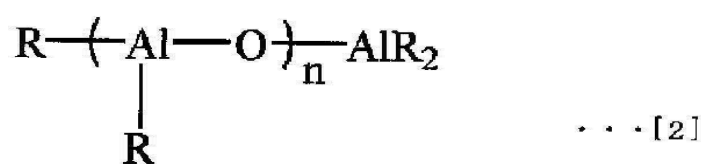
[0315] (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물(본 명세서에 있어서 "성분(b)"이라고도 한다)

[0316] 로 구성되고, 필요에 따라, 추가로 (c) 입자형상 담체로 구성된다. 이하, 각 성분에 대해 구체적으로 설명한다.

[0317] (b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물

[0318] 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1)(본 명세서에 있어서 "성분(b-1)"이라고도 한다)로는, 종래 공지의 알루미늄 옥산을 그대로 사용할 수 있고, 구체적으로는 하기 일반식 [2]

화학식 3

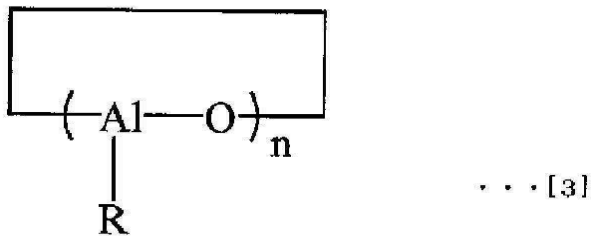


[0319]

[0320] (상기 식 [2]에 있어서, R은 각각 독립하여 탄소수 1~10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다)

[0321] 및/또는 일반식 [3]

화학식 4



[0322]

[0323]

(상기 식 [3]에 있어서, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다)

[0324]

로 대표되는 화합물을 들 수 있고, 특히 R이 메틸기이며, n이 3 이상, 바람직하게는 10 이상인 메틸알루미늄옥산이 사용된다. 이들 알루미늄옥산류에 약간의 유기 알루미늄 화합물이 혼입되어 있어도 지장없다.

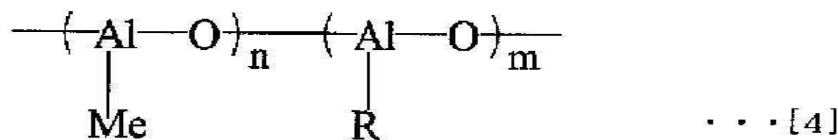
[0325]

본 발명(1)의 고온 용액 중합에 있어서 특징적인 성질은, 일본 공개특허공보 평2-78687호에 예시되어 있는 것 같은 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시 화합물도 적용할 수 있는 것이다. 또, 일본 공개특허공보 평2-167305호에 기재되어 있는 유기 알루미늄 옥시 화합물, 일본 공개특허공보 평2-24701호, 일본 공개특허공보 평3-103407호에 기재되어 있는 2중 이상의 알킬기를 가지는 알루미늄옥산 등도 적합하게 사용할 수 있다. "벤젠 불용성의" 유기 알루미늄 옥시 화합물이란, 60℃의 벤젠에 용해되는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 통상 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하이며, 벤젠에 대해 불용성 또는 난용성인 유기 알루미늄 옥시 화합물을 말한다.

[0326]

또, 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1)로는 하기 식 [4]로 나타나는 것 같은 수식 메틸알루미늄옥산 등도 들 수 있다.

화학식 5



[0327]

[0328]

(식 [4]에 있어서, R은 탄소수 1~10의 탄화수소기, m, n은 각각 독립하여 2 이상의 정수를 나타낸다)

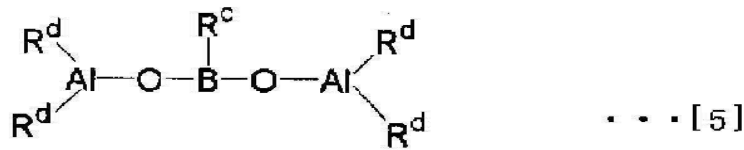
[0329]

이 수식 메틸알루미늄옥산은, 트리메틸알루미늄과 트리메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 사용하여 조제된다. 이러한 수식 메틸알루미늄옥산은 일반적으로 MMAO라 불리고 있다. 이러한 MMAO는 US4960878 및 US5041584에서 들고 있는 방법으로 조제할 수 있다. 또, Tosoh Finechem Corporation 등으로부터도, 트리메틸알루미늄과 트리이소부틸알루미늄을 사용하여 조제한, R이 이소부틸기인 것이 MMAO나 TMAO라는 명칭으로 상업 생산되고 있다. 이러한 MMAO는, 각종 용매에 대한 용해성 및 보존 안정성을 개량한 알루미늄옥산이며, 구체적으로는 상기 식 [2], [3]으로 나타나는 화합물과 같은 벤젠에 대해 불용성 또는 난용성의 알루미늄옥산과는 달리, 지방족 탄화수소나 지환족 탄화수소에 용해된다.

[0330]

그리고 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1)로는, 하기 일반식 [5]로 나타나는 붕소를 포함한 유기 알루미늄 옥시 화합물을 들 수도 있다.

화학식 6



[0331]

[0332]

(식 [5] 중, R^c 는 탄소원자수가 1~10인 탄화수소기를 나타낸다. R^d 는 서로 동일하거나 상이해도 되며, 수소원자, 할로젠 원자 또는 탄소원자수가 1~10인 탄화수소기를 나타낸다)

[0333]

(b-2) 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

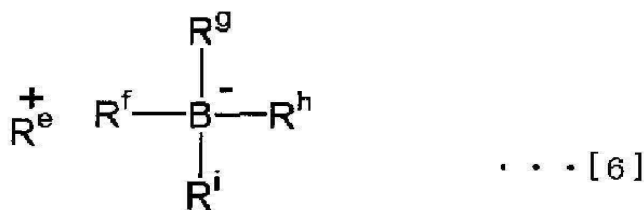
[0334]

가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)(이하, "이온성 화합물(b-2)", 또는 "성분(b-2)"이라 약칭하는 경우가 있다)로는, 일본 공개특허공보 평1-501950호, 일본 공개특허공보 평1-502036호, 일본 공개특허공보 평3-179005호, 일본 공개특허공보 평3-179006호, 일본 공개특허공보 평3-207703호, 일본 공개특허공보 평3-207704호, USP5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보란 화합물 및 카르보란 화합물 등을 들 수 있다. 그리고 헤테로폴리 화합물 및 이소폴리 화합물도 들 수 있다.

[0335]

본 발명에 있어서, 바람직하게 채용되는 이온성 화합물(b-2)는 하기 일반식 [6]으로 나타나는 화합물이다.

화학식 7



[0336]

[0337]

식 [6] 중, R^{ct} 로는, H^+ , 카르베늄 양이온, 옥소늄 양이온, 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 시클로헥틸트리에닐 양이온, 천이금속을 가지는 페로세늄 양이온 등을 들 수 있다. $R^f \sim R^i$ 는 서로 동일하거나 상이해도 되며, 유기기, 바람직하게는 아릴기이다.

[0338]

상기 카르베늄 양이온으로서 구체적으로는, 트리페닐카르베늄 양이온, 트리스(메틸페닐)카르베늄 양이온, 트리스(디메틸페닐)카르베늄 양이온 등의 3 치환 카르베늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0339]

상기 암모늄 양이온으로서 구체적으로는, 트리메틸암모늄 양이온, 트리에틸암모늄 양이온, 트리(n-프로필)암모늄 양이온, 트리이소프로필암모늄 양이온, 트리(n-부틸)암모늄 양이온, 트리이소부틸암모늄 양이온 등의 트리알킬암모늄 양이온, N,N-디메틸아닐리늄 양이온, N,N-디에틸아닐리늄 양이온, N,N-2,4,6-헵타메틸아닐리늄 양이온 등의 N,N-디알킬아닐리늄 양이온, 디이소프로필암모늄 양이온, 디시클로헥실암모늄 양이온 등의 디알킬암모늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0340]

상기 포스포늄 양이온으로서 구체적으로는, 트리페닐포스포늄 양이온, 트리스(메틸페닐)포스포늄 양이온, 트리스(디메틸페닐)포스포늄 양이온 등의 트리아릴포스포늄 양이온 등을 들 수 있다.

[0341]

상기 중, R^{ct} 로는, 카르베늄 양이온, 암모늄 양이온 등이 바람직하고, 특히 트리페닐카르베늄 양이온, N,N-디메틸아닐리늄 양이온, N,N-디에틸아닐리늄 양이온이 바람직하다.

[0342]

카르베늄염으로서 구체적으로는, 트리페닐카르베늄테트라페닐보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르베늄테트라키스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리스(4-메틸페닐)카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리스(3,5-디메틸페닐)카르베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.

- [0343] 암모늄염으로는, 트리알킬 치환 암모늄염, N,N-디알킬아닐리늄염, 디알킬암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0344] 트리알킬 치환 암모늄염으로서 구체적으로는, 예를 들어 트리에틸암모늄테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(p-톨릴)보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(o-톨릴)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(2,4-디메틸페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(3,5-디메틸페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(4-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄테트라키스(o-톨릴)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라페닐보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(p-톨릴)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(o-톨릴)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(2,4-디메틸페닐)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(3,5-디메틸페닐)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(4-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄테트라키스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)보레이트, 디옥타데실메틸암모늄 등을 들 수 있다.
- [0345] N,N-디알킬아닐리늄염으로서 구체적으로는, 예를 들어 N,N-디메틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐리늄테트라키스(3,5-디트리플루오로메틸페닐)보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라페닐보레이트, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등을 들 수 있다.
- [0346] 디알킬암모늄염으로서 구체적으로는, 예를 들어 디(1-프로필)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디시클로헥실암모늄테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.
- [0347] 그 외, 본 출원인에 의해 개시(일본 공개특허공보2004-51676호)되어있는 이온성 화합물도 제한없이 사용이 가능하다.
- [0348] 상기와 같은 이온성 화합물(b-2)는, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0349] (b-3) 유기 알루미늄 화합물
- [0350] 올레핀 중합 촉매를 형성하는 (b-3) 유기 알루미늄 화합물(본 명세서에 있어서 "성분(b-3)"이라고도 한다)로는, 예를 들어 하기 일반식 [7]로 나타나는 유기 알루미늄 화합물, 하기 일반식 [8]로 나타나는 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬화물 등을 들 수 있다.
- [0351] $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q \cdots [7]$
- [0352] (식 [7] 중, R^a 및 R^b 는, 서로 동일하거나 상이해도 되며, 탄소원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐 원자를 나타내고, m은 $0 < m \leq 3$, n은 $0 \leq n < 3$, p는 $0 \leq p < 3$, q는 $0 \leq q < 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+p+q=3$ 이다)
- [0353] 이러한 화합물의 구체예로서, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리n-부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 트리n-알킬알루미늄 ;
- [0354] 트리아이소프로필알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리sec-부틸알루미늄, 트리tert-부틸알루미늄, 트리2-메틸부틸알루미늄, 트리3-메틸헥실알루미늄, 트리2-에틸헥실알루미늄 등의 트리 분기쇄 알킬알루미늄 ;
- [0355] 트리스클로헥실알루미늄, 트리스클로옥틸알루미늄 등의 트리스클로알킬알루미늄 ;
- [0356] 트리페닐알루미늄, 트리톨릴알루미늄 등의 트리아릴알루미늄 ;
- [0357] 디이소프로필알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드 ;
- [0358] 일반식 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_6H_{10})_z$ (식 중, x, y, z는 정의 수이며, $z \leq 2x$ 이다) 등으로 나타나는 이소프레닐알루미늄 등의 알케닐알루미늄 ;
- [0359] 이소부틸알루미늄메톡시드, 이소부틸알루미늄에톡시드 등의 알킬알루미늄알콕시드 ;

- [0360] 디메틸알루미늄메톡시드, 디에틸알루미늄메톡시드, 디부틸알루미늄부톡시드 등의 디알킬알루미늄알콕시드 ;
- [0361] 에틸알루미늄세스퀴에톡시드, 부틸알루미늄세스퀴부톡시드 등의 알킬알루미늄세스퀴알콕시드 ;
- [0362] 일반식 $Ra_{2.5}Al(ORb)_{0.5}$ 등으로 나타나는 평균 조성을 가지는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄 ;
- [0363] 디에틸알루미늄페녹시드, 디에틸알루미늄(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페녹시드) 등의 알킬알루미늄아릴옥시드 ;
- [0364] 디메틸알루미늄클로리드, 디에틸알루미늄클로리드, 디부틸알루미늄클로리드, 디에틸알루미늄브로미드, 디이소부틸알루미늄클로리드 등의 디알킬알루미늄할라이드 ;
- [0365] 에틸알루미늄세스퀴클로리드, 부틸알루미늄세스퀴클로리드, 에틸알루미늄세스퀴브로미드 등의 알킬알루미늄세스퀴할라이드 ;
- [0366] 에틸알루미늄디클로리드 등의 알킬알루미늄디할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄 ;
- [0367] 디에틸알루미늄히드리드, 디부틸알루미늄히드리드 등의 디알킬알루미늄히드리드 ;
- [0368] 에틸알루미늄디히드리드, 프로필알루미늄디히드리드 등의 알킬알루미늄디히드리드 등 그 외의 부분적으로 수소화된 알킬 알루미늄 ;
- [0369] 에틸알루미늄에톡시클로리드, 부틸알루미늄부톡시클로리드, 에틸알루미늄에톡시브로미드 등의 부분적으로알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄
- [0370] 등을 들 수 있다.
- [0371] $M^2AlR^a_4 \cdot \cdot \cdot [8]$
- [0372] (식 [8] 중, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내고, R^a 는 탄소원자수가 1~15, 바람직하게는 1~4인 탄화수소기를 나타낸다)
- [0373] 이러한 화합물로는, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 예시할 수 있다.
- [0374] 또, 상기 일반식 [8]로 나타나는 화합물과 유사한 화합물도 사용할 수 있으며, 예를 들어 질소 원자를 사이에 두고 2 이상의 알루미늄 화합물이 결합된 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물로서 구체적으로는, $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 등을 들 수 있다.
- [0375] 유기 알루미늄 화합물 (b-3)으로는, 입수 용이성의 점에서, 트리메틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄이 자주 사용된다.
- [0376] 또, 본 발명(1)에 관련된 올레핀 중합용 촉매(1)는, 촉매 성분은, (a-1) 상기 일반식 [1-1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고 (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과 함께, 필요에 따라 담체 (c)를 사용할 수도 있다.
- [0377] (c) 담체
- [0378] 상기 담체(c)(본 명세서에 있어서 "성분(c)"이라고도 한다)는, 무기 또는 유기 화합물이며, 과립형상 내지는 미립자형상의 고체이다. 이 중 무기 화합물로는, 다공질 산화물, 무기 염화물, 점토, 점토광물 또는 이온교환성 층상 화합물이 바람직하다.
- [0379] 다공질 산화물로서 구체적으로는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 등, 또는 이들을 포함하는 복합물 또는 혼합물, 예를 들어 천연 또는 합성 제올라이트, SiO_2 - MgO , SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - V_2O_5 , SiO_2 - Cr_2O_3 , SiO_2 - TiO_2 - MgO 등을 사용할 수 있다. 이들 중 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 을 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0380] 상기 무기산화물은, 소량의 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O 등의 탄산염, 황산염, 질산염, 산화물 성분을 함유하고 있어도 지장없다.
- [0381] 이러한 다공질 산화물은, 종류 및 제법에 따라 그 성상은 상이하지만, 상기 담체(c)는, 입경이 3~300 μm , 바람

직하계는 $10\sim 300\mu\text{m}$, 보다 바람직하계는 $20\sim 200\mu\text{m}$ 이고, 비표면적이 $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하계는 $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에 있고, 세공용적이 $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이러한 담체는, 필요에 따라 $100\sim 1000^\circ\text{C}$, 바람직하계는 $150\sim 700^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 사용된다.

- [0382] 무기 할로겐화물로는, MgCl_2 , MgBr_2 , MnCl_2 , MnBr_2 등이 사용된다. 무기 염화물은 그대로 사용해도 되고, 볼 밀, 진동 밀에 의해 분쇄한 후에 사용해도 된다. 또, 알코올 등의 용매에 무기 할로겐화물을 용해시킨 후, 석출제에 의해 미립자형상으로 석출시킨 것을 사용할 수도 있다.
- [0383] 상기 점토는, 통상 점토광물을 주성분으로 하여 구성된다. 또, 상기 이온교환성 층상 화합물은, 이온 결합 등에 의해 구성되는 면이 서로 약한 결합력으로 평행하게 적층된 결정구조를 가지는 화합물이며, 함유하는 이온이 교환 가능한 것이다. 대부분의 점토광물은 이온교환성 층상 화합물이다. 또, 이들의 점토, 점토광물, 이온교환성 층상 화합물로는, 천연산인 것에 한정되지 않고, 인공 합성물을 사용할 수도 있다. 또, 점토, 점토광물 또는 이온교환성 층상 화합물로서 점토, 점토광물, 또, 육방 세밀패킹형, 안티몬형, CdCl_2 형, CdI_2 형 등의 층상의 결정구조를 가지는 이온 결정성 화합물 등을 예시할 수 있다.
- [0384] 이러한 점토, 점토광물로는, 카올린, 벤토나이트, 기부시점토, 가이로메점토, 알로펜, 히싱게라이트, 파이로필라이트, 운모군, 몬모릴로나이트군, 버미큘라이트, 녹니석군, 팔리고스카이트, 고령석, 나크라이트, 디카이트, 할로이사이트 등을 들 수 있고, 이온교환성 층상 화합물로는, $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등의 다가 금속의 결정성 산성염 등을 들 수 있다.
- [0385] 이러한 점토, 점토광물 또는 이온교환성 층상 화합물은, 수은 압입법으로 측정된 반경 $20\text{\AA}$ 이상의 세공용적이 0.1cc/g 이상인 것이 바람직하고, $0.3\sim 5\text{cc/g}$ 인 것이 특히 바람직하다. 여기에서, 세공용적은 수은 포로시미터를 이용한 수은 압입법에 의해 세공 반경 $20\sim 3\times 10^4\text{\AA}$ 의 범위에 대해 측정된다.
- [0386] 반경 $20\text{\AA}$ 이상의 세공용적이 0.1cc/g 보다 작은 것을 담체로서 사용한 경우에는, 높은 중합 활성을 얻기 어려운 경향이 있다.
- [0387] 상기 점토, 점토광물에는 화학 처리를 하는 것도 바람직하다. 화학 처리로는, 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하는 표면 처리, 점토의 결정구조에 영향을 끼치는 처리 등, 어느 것이나 이용할 수 있다. 화학 처리로서 구체적으로는, 산 처리, 알칼리 처리, 염류 처리, 유기물 처리 등을 들 수 있다. 산 처리는, 표면의 불순물을 없애는 것 외에 결정구조 중의 Al, Fe, Mg 등의 양이온을 용출시킴으로써 표면적을 증대시킨다. 알칼리 처리에서는 점토의 결정구조가 파괴되어 점토의 구조의 변화를 가져온다. 또, 염류 처리, 유기물 처리에서는, 이온 복합체, 분자 복합체, 유기 유도체 등을 형성하고, 표면적이나 층간 거리를 바꿀 수 있다.
- [0388] 상기 이온교환성 층상 화합물은, 이온교환성을 이용하고, 층간의 교환성 이온을 다른 큰 부피의 이온과 교환함으로써 층간이 확대된 상태의 층상 화합물이어도 된다. 이러한 부피가 큰 이온은, 층상 구조를 지지하는 지지적인 역할을 하고 있으며, 통상 필라라고 불린다. 또, 이와 같이 층상 화합물의 층간에 다른 물질을 도입하는 것을 인터칼레이션이라고 한다. 인터칼레이션하는 게스트 화합물로는, TiCl_4 , ZrCl_4 등의 양이온성 무기 화합물, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{PO}(\text{OR})_3$, $\text{B}(\text{OR})_3$ 등의 금속알콕시드(R은 탄화수소기 등), $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 등의 금속수산화물 이온 등을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다. 또, 이들의 화합물을 인터칼레이션할 때, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 등의 금속알콕시드(R은 탄화수소기 등) 등을 가수분해하여 얻은 중합물, SiO_2 등의 콜로이드상 무기 화합물 등을 공존시킬 수도 있다. 또, 필라로는, 상기 금속수산화물 이온을 층간에 인터칼레이션한 후에 가열 탈수함으로써 생성하는 산화물 등을 들 수 있다. 이들 중 점토 및 점토광물이 바람직하고, 몬모릴로나이트, 버미큘라이트, 펙톨라이트, 티니오라이트 및 합성 운모가 특히 바람직하다.
- [0389] 점토, 점토광물, 이온교환성 층상 화합물은, 그대로 사용해도 되고, 또한 볼 밀, 체치기 등의 처리를 한 후에 사용해도 된다. 또, 새로 물을 첨가 흡착시키거나 혹은 가열 탈수 처리한 후에 사용해도 된다. 그리고 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0390] 이온교환성 층상 규산염을 사용한 경우는, 담체로서 기능에 더하여, 그 이온교환성의 성질 및 층상 구조를 이용

함으로써, 알킬알루미늄옥산과 같은 유기 알루미늄 옥시 화합물의 사용량을 줄이는 것도 가능하다. 이온교환성 층상 규산염은 천연에서는 주로 점토광물의 주성분으로서 산출되지만, 특별히 천연산인 것에 한정하지 않고, 인공 합성물이어도 된다. 점토, 점토광물, 이온교환성 층상 규산염의 구체예로는, 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 헥 톨라이트, 벤토나이트, 스멕타이트, 버미큘라이트, 티니오라이트, 합성 운모, 합성 헥톨라이트 등을 들 수 있다.

[0391] 또, 유기 화합물로는, 입경이 $3\sim 300\mu\text{m}$, 바람직하게는 $10\sim 300\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 과립형상 내지는 미립자형상 고 체를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2~14의 α -올레핀을 주 성분으로 하여 생성되는 (공)중합체 또는 비닐시클로hex산, 스티렌을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체, 혹 은 공중합체, 또는 이들 중합체에 아크릴산, 아크릴산에스테르, 무수 말레산 등의 극성 모노머를 공중합 또는 그라프트 중합시켜 얻을 수 있는 극성 관능기를 가지는 중합체 또는 변성체를 예시할 수 있다. 이들 입자형상 담체는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0392] 또, 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매는, 촉매 성분은 (a-1) 상기 일반식 [1]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고 (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온 쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물, 필요에 따라 담체 (c)와 함께, 필요에 따라 후술하는 것 같은 특정 유기 화합물 성분(d)를 포함할 수도 있다.

[0393] (d) 유기 화합물 성분

[0394] 본 발명에 있어서, (d) 유기 화합물 성분(본 명세서에 있어서 "성분(d)"라고도 한다)은, 필요에 따라 중합 성능 및 생성 폴리머의 물성을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이러한 유기 화합물 성분(d)로는, 알코올류, 페놀성 화 합물, 카르복시산, 인 화합물 및 설폰산염 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0395] 상기 올레핀 중합 촉매(1)을 사용한, 올레핀의 중합체의 제조방법

[0396] 본 발명(1)에 있어서, 중합할 때에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 중합 방법으로서 이 하와 같은 방법이 예시된다.

[0397] (1) 성분(a-1)을 단독으로 중합기에 첨가하는 방법.

[0398] (2) 성분(a-1) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

[0399] (3) 성분(a-1)을 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

[0400] (4) 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(a-1)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

[0401] (5) 성분(a-1)과 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분을 중합기에 첨가하는 방법.

[0402] 상기 (2)~(5)의 각 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.

[0403] 성분(b)가 담지되어 있는 상기 (4), (5)의 각 방법에 있어서는, 필요에 따라 담지되어 있지 않은 성분(b)를 임 의의 순서로 첨가해도 된다. 이 경우 성분(b)는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0404] 또, 상기의 성분(c)에 성분(a-1)이 담지된 고체 촉매 성분, 성분(c)에 성분(a-1) 및 성분(b)가 담지된 고체 촉 매 성분은, 올레핀이 예비 중합되어 있어도 되고, 예비 중합된 고체 촉매 성분상에 추가로 촉매 성분이 담지되 어 있어도 된다.

[0405] 본 발명(1)에 관련된 올레핀의 중합 방법에서는, 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 올레핀을 중합 또 는 공중합함으로써 올레핀 중합체를 얻는다.

[0406] 본 발명(1)에서는, 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 어느 것으로도 실시할 수 있다. 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵 탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로hex산, 메틸시클로hex탄 등의 지환족 탄 화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로리드, 클로르벤젠, 디클로로메탄 등의 할로젠 화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 중합시키는 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.

[0407] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀의 중합을 할 때, 성분(a-1)은, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9}\sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8}\sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.

- [0408] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과 성분(a-1) 중의 전체천이금속원자(M)과의 몰비[(b-1)/M]가 통상 0.01~5000, 바람직하게는 0.05~2000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)는, 성분(b-2)와 성분(a-1) 중의 천이금속원자(M)과의 몰비[(b-2)/M]가 통상 1~10, 바람직하게는 1~5가 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3) 중의 알루미늄 원자와 성분(a-1) 중의 전체천이금속(M)과의 몰비[(b-3)/M]가 통상 10~5000, 바람직하게는 20~2000이 되는 양으로 사용된다.
- [0409] 성분(d)는, 성분(b)가 성분(b-1)인 경우에는, 몰비[(d)/(b-1)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-2)인 경우는, 몰비[(d)/(b-2)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-3)인 경우에는, 몰비[(d)/(b-3)]가 통상 0.01~2, 바람직하게는 0.005~1이 되는 양으로 사용된다.
- [0410] 또, 이러한 올레핀 중합 촉매를 사용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 -50~+200℃, 바람직하게는 0~170℃, 보다 바람직하게는 25~170℃, 더욱 바람직하게는 40~170℃의 범위이다. 중합 압력은 통상 상압~10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압~5MPa 게이지압의 조건하이며, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또한 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 분자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다. 또한 사용하는 성분(b)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 올레핀 1kg당 0.001~100NL 정도가 적당하다.
- [0411] 본 발명(1)에 있어서, 중합 반응에 공급되는 올레핀은, 탄소수 2 이상의 α-올레핀에서 선택되는 1종 이상의 모노머이다. α-올레핀으로는, 탄소원자수가 2~20인 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등이다.
- [0412] 또 본 발명(1)의 중합 방법에 있어서는, 탄소원자수가 3~30, 바람직하게는 3~20인 환형 올레핀, 예를 들어 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센, 2-메틸1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로나프탈렌 ;
- [0413] 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 무수 말레산, 이타콘산, 무수 이타콘산 및 비시클로(2,2,1)-5-헵텐-2,3-디카르복시산 무수물 등의 α,β-불포화 카르복시산 등의 극성 모노머, 및 이들의 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 아연염, 마그네슘염 및 칼슘염 등의 금속염 ;
- [0414] 아크릴산 메틸, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산 2-n-부틸헥실, 메타크릴산메틸, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸 등의 α,β-불포화 카르복시산에스테르 ;
- [0415] 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 카프로산 비닐, 카프릭산 비닐, 라우르산 비닐, 스테아르산 비닐, 트리플루오로아세트산 비닐 등의 비닐 에스테르류 ;
- [0416] 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, 이타콘산모노글리시딜에스테르 등의 불포화 글리시딜 등을 들 수 있다.
- [0417] 또, 비닐시클로헥산, 디엔 또는 폴리엔 ;
- [0418] 방향족 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-n-부틸스티렌, m-n-부틸스티렌, p-n-부틸스티렌 등의 모노 혹은 폴리알킬스티렌 ;
- [0419] 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐벤질아세테이트, 히드록시스티렌, o-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 디비닐벤젠 등의 관능기 함유 스티렌 유도체 ; 및
- [0420] 3-페닐프로필렌, 4-페닐프로필렌, α-메틸스티렌
- [0421] 등을 반응계에 공존시켜 중합을 진행시킬 수도 있다.
- [0422] 본 발명(1)의 제조방법은, 일례로서 탄소수 3~20의 α-올레핀에서 선택되는 1종의 단량체(예를 들어 프로필렌) 유래의 구성단위를 100~90몰%, 바람직하게는 100~91몰%, 더욱 바람직하게는 100~96몰%, 탄소수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 1종 이상이고 또한 상기 단량체와는 다른 단량체 유래의 구성단위를 10~0몰%, 바람직하게는 9~0몰%, 보다 바람직하게는 4~0몰% 포함하는 중합체의 제조에 사용할 수 있다. 이 예로는 프로필렌 단독 중합체의 제조를 들 수 있다. 또한 이러한 α-올레핀 중합체는 신디오택틱 구조를 가지는

것이 바람직하고, 예를 들어 이하에 기재된 방법으로 측정된 rrrr치가 70% 이상, 바람직하게는 85% 이상인 것이 바람직하다.

[0423] 또 본 발명(1)의 제조방법은, 일례로서 에틸렌 유래의 구성단위 100~50몰%와, 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 선택되는 1종 이상의 단량체 유래의 구성단위 50~0몰%로 이루어지는 중합체의 제조에 이용할 수 있다. 이 예로는 에틸렌 단독 중합체의 제조 등을 들 수 있다.

[0424] 또 본 발명(1)의 제조방법은, 이외의 중합체에 제조에도 물론 이용할 수 있다.

[0425] 다음에, 본 발명(1)의 천연금속 화합물을 포함하는 촉매의 존재하, 올레핀의 중합에 의해 얻을 수 있는 중합체의 물성·성상을 측정하는 방법에 대해 서술한다.

[0426] [극한점도($[\eta]$)]

[0427] 데칼린 용매를 사용하여 135℃에서 측정한다. 즉 조립(造粒) 펠릿 약 20mg을 데칼린 15ml에 용해하고, 135℃의 오일욕 중에서 비점도 η_{sp} 를 측정한다. 이 데칼린 용액에 데칼린 용매를 5ml추가하여 희석한 후, 동일하게 하여 비점도 η_{sp} 를 측정한다. 이 희석 조작을 추가로 2회 반복하고, 농도(C)를 0에 외삽했을 때의 η_{sp}/C 의 값을 극한점도로서 구한다.

[0428] $[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) (C \rightarrow 0)$

[0429] [용점(T_m)]

[0430] 시차주사열량측정(DSC)에 의해, 200℃로부터 10분간 유지한 중합체 샘플을 30℃까지 냉각시켜 5분간 유지한 후에 10℃/분으로 승온시켰을 때의 결정 용융 피크로부터 산출한다. 본원 실시예I에 기재한 프로필렌계 중합체에 있어서, 하나 또는 2 개의 피크가 관측되고, 2개 검출된 경우는 저온측 피크를 T_{m1} , 고온측 피크를 T_{m2} 로 표기하고 있다. 하나인 경우는 T_{m2} 로 표기했다.

[0431] 또, 입체규칙성(rrrr)은 ^{13}C -NMR 스펙트럼 측정으로부터 산출한다. 즉

[0432] rrrr분율은, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Prrrr(프로필렌 단위가 5단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제3단위째 메틸기에서 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체 메틸기에서 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강도로부터 하기 식(1)에 의해 구해진다.

[0433] $\text{rrrr분율}(\%) = 100 \times \text{Prrrr} / \text{Pw} \cdots (1)$

[0434] NMR 측정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 더하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣는다. 그리고 JEOL LTD. 제조 GX-500형 NMR 측정장치를 이용하여 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 한다. 적산 횟수는 10,000회 이상으로 한다.

[0435] <프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법>

[0436] 다음에, 본 발명(2)의, 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0437] 본 발명(2)의 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법은,

[0438] (a-2) 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물과,

[0439] (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,

[0440] (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

[0441] (b-3) 유기 알루미늄 화합물

[0442] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물,

[0443] 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매(2)의 존재하에, 프로필렌과 α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0444] [1](a-2) 가교 메탈로센 화합물

- [0445] 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-2)(본 명세서에 있어서 "성분(a-2)"이라고도 한다)은, 화학 구조상의 다음의 특징, [m2-1]~[m2-3]을 갖는다.
- [0446] [m2-1] 2개의 배위자 중 하나는 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기이며, 다른 하나는 치환기를 가지는 플루오레닐기(이하, "치환 플루오레닐기"라 하기도 한다)이다.
- [0447] [m2-2] 2개의 배위자가, 아릴기 또는 치환 아릴기를 가지는 탄소원자 또는 규소 원자를 포함하는 공유결합 가교(이하, "아릴기 또는 치환 아릴기를 함유하는 공유결합 가교"라 하기도 한다)에 의해 결합되어 있다.
- [0448] [m2-3] 가교 메탈로센 화합물을 구성하는 천이금속(M)이 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이다.
- [0449] 이하, 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 화학 구조상의 특징인 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기, 치환 플루오레닐기, 가교부, 및 그 외 특징에 대해 차례로 설명한 후에, 이들 특징을 겸비하는 바람직한 가교 메탈로센 화합물 및 그 예시, 그리고 마지막으로 그 가교 메탈로센 화합물(a-2)를 사용하는 본 발명(2)의 중합 방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0450] 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기
- [0451] 시클로펜타디에닐기는 치환되어 있지 않아도 된다. 치환되어 있지 않은 시클로펜타디에닐기란, 상기 일반식 [1-2]에서의 시클로펜타디에닐기 부분이 보유하는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 모두 수소원자인 시클로펜타디에닐기이며, 치환되어 있는 시클로펜타디에닐기란, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어느 하나 이상이 탄화수소기(f1), 또는 규소 함유기(f2)로 치환된 시클로펜타디에닐기여도 된다. 또, $R^1 \sim R^4$ 까지의 인접한 치환기는, 어느 하나로 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 수소원자 이외의 치환기인 경우에는, 그들의 치환기는 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0452] 치환기 $R^1 \sim R^4$ 에 사용되는 탄화수소기(f1)로는, 당해 치환기가, 다른 치환기와 함께 환을 형성하고 있지 않은 경우에는, 총탄소수가 1~20인 탄화수소기(이하 "탄화수소기(f1')")라고도 한다)를 바람직하게 들 수 있다.
- [0453] 또 R^2 와 R^3 이 탄화수소기(f1)인 경우로서, R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 환(이하 "환(f'')")이라고도 한다)을 형성하고 있는 경우도 들 수 있다. 치환기 R^2 와 R^3 이서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우로는, $R^1 \sim R^4$ 중에서는 R^2 와 R^3 만이 환을 형성하고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0454] 예를 들어 치환기 R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우, 상기 서술한 R^2 , R^3 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계는 바람직하게는 2~40이고, 보다 바람직하게는 3~30이며, 더욱 바람직하게는 4~20이다.
- [0455] 또 치환기 R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에도, 당해 치환기의 탄소에 직접된 수소원자의 일부가 할로젠 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이 경우에는 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계에는, 상기 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.
- [0456] 또, 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기(f1')는, 탄소 및 수소만으로 구성되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 또는 아릴기이다.
- [0457] 또 총탄소수 1 내지 20의 탄화수소기(f1')에는, 탄소 및 수소만으로 구성되는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 이외에, 이들의 탄소에 직접된 수소원자의 일부가 할로젠 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환된 헤테로 원자 함유 탄화수소기도 포함된다. 이러한 탄화수소기(f1')로는,
- [0458] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 알릴(allyl)기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카닐기 등의 직쇄상 탄화수소기;
- [0459] 이소프로필기, t-부틸기, 아밀기, 3-메틸펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 1-메틸-1-프로필부틸기, 1,1-프로필부틸기, 1,1-디메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-이소프로필-2-메틸프로필기 등의 분기상 탄화수소기;
- [0460] 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 환형 포화 탄화수소

기 ;

[0461] 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기 등의 환형 불포화 탄화수소기 및 이들의 핵알킬 치환체 ;

[0462] 벤질기, 쿠밀기 등의 아릴기가 치환된 포화 탄화수소기 ;

[0463] 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기, N-메틸아미노기, 트리플루오로메틸기, 트리브로모메틸기, 펜타플루오로에틸기, 펜타플루오로페닐기, 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 클로로벤질기, 플루오로벤질기, 브로모벤질기, 디클로로벤질기, 디플루오로벤질기, 트리클로로벤질기, 트리플루오로벤질기 등의 헤테로 원자 함유 탄화수소기

[0464] 를 들 수 있다.

[0465] 규소 함유기(f2)란, 시클로펜타디에닐기의 환 탄소와 공유결합하는 규소 원자를 가지는 기이며, 구체적으로는 알킬실릴기나 아릴실릴기이다. 바람직한 규소 함유기(f2)로는, 당해 치환기가 인접하는 다른 치환기와 환을 형성하지 않는 경우에는, 총탄소수 1 내지 20의 규소 함유기(f2')를 들 수 있고, 예를 들어 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등의 규소 원자가 3개의 탄화수소기로 치환된 기를 예시할 수 있다.

[0466] 이 시클로펜타디에닐기에 있어서는, R^1 과 R^4 가 동일한 원자 또는 동일한 기이며, R^2 와 R^3 이 결합하여 환을 형성하고 있거나 또는 R^2 및 R^3 이 동일한 원자 혹은 동일한 기인 것이 바람직하고, R^1 및 R^4 가 수소원자이면 더욱 바람직하고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 모두가 수소원자이면 특히 바람직하다.

[0467] 치환 플루오레닐기

[0468] 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 화학 구조식에서의 플루오레닐기 부분에 있어서 중요한 점은, R^6 와 R^{11} 은, 수소, 탄화수소기, 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며, R^7 와 R^{10} 은 수소, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며, R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 이 모두 동시에 수소원자가 아닌 점이다. 따라서, R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 은 상기한 탄화수소기(f1), 또는 상기한 규소 함유기(f2)여도 된다.

[0469] 또, R^5 , R^8 , R^9 , R^{12} 은 수소, 탄화수소기(f1), 규소 함유기(f2)에서 선택되는 각각 동일하거나 상이해도 되는 원자 또는 기여도 되고, $R^5 \sim R^{12}$ 까지의 인접한 치환기는, 어느 하나로 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0470] 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 에 사용되는 탄화수소기(f1)로는, 당해 치환기가, 다른 치환기와 함께 환을 형성하고 있지 않은 경우에는, 총탄소수가 1~20인 탄화수소기(탄화수소기(f1'))를 바람직하게 들 수 있다.

[0471] 또 $R^5 \sim R^{12}$ 가 탄화수소기(f1)인 경우로는, 당해 치환기가 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 치환기와 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우도 들 수 있다. 이 경우, $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 치환기끼리 서로 결합하여 환(환(f'))을 형성하고 있다.

[0472] 또 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 치환기끼리 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우(f')로는, $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 2개, 3개 또는 4개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우를 들 수 있고, $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 2개가 환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0473] 예를 들어 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 2개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우(예를 들어 R^6 과 R^7 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우 등), 상기 서술한 $R^5 \sim R^{12}$ 의 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계가 바람직하게는 2~40, 보다 바람직하게는 3~30이며, 4~20인 것이 더욱 바람직하다.

[0474] 또, 예를 들어 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 3개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우(예를 들어 R^5 와 R^6 과 R^7 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우 등), 상기 서술한 $R^5 \sim R^{12}$ 의 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 3개의 치환기의 탄소수의 합계가 바람직하게는 3~60, 보다 바람직하게는 5~

40이며, 7~30인 것이 더욱 바람직하다.

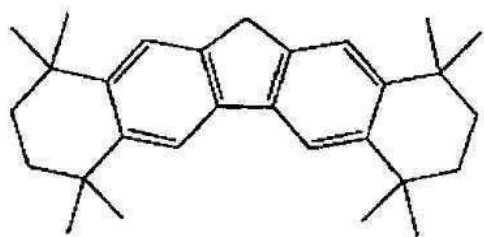
- [0475] 또, 예를 들어 치환기 $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 4개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우(예를 들어 R^5 와 R^6 과 R^7 과 R^8 이 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우 등), 상기 서술한 $R^5 \sim R^{12}$ 의 각각의 바람직한 탄소수가 1~20인 것에 관계없이, 환을 형성하고 있는 2개의 치환기의 탄소수의 합계가 바람직하게는 4~80, 더욱 바람직하게는 7~60이며, 10~40인 것이 더욱 바람직하다.
- [0476] 또 $R^5 \sim R^{12}$ 까지의 인접한 치환기가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우에도, 당해 치환기의 탄소에 직접된 수소원자의 일부가 할로젠 원자, 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기로 치환되어 있어도 되고, 이 경우에는 환을 형성하고 있는 복수의 치환기의 탄소수의 합계에는, 상기 산소 함유기, 질소 함유기, 규소 함유기에 포함되는 탄소의 수도 포함한다.
- [0477] 본 발명(2)의 중합 방법에서의 중합 활성 또는 생성하는 분자량의 고분자량화의 시점에서는, R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 이 모두 수소원자 이외의 기인 것, 즉, R^6 과 R^{11} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기이며, 또한 R^7 과 R^{10} 은 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 기인 것이 바람직하다.
- [0478] 특히 R^6 및 R^{11} 은,
- [0479] 1) 탄화수소기이며, 또한 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 경우에는, 각각 독립하여 탄소수 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 4 이상의 탄화수소기이다.
- [0480] 2) 탄화수소기인 경우에는, R^6 이 R^7 과, R^{11} 이 R^{10} 과 각각 환을 형성하고 있다.
- [0481] 3) 각각 규소 함유기이다.
- [0482] 중 어느 하나인 것이 특히 바람직하다.
- [0483] 또 규소 함유기 중에서도, 탄소원자수와 규소 원자수의 합계가 3 이상, 바람직하게는 4 이상인 규소 함유기가 바람직하다. 또, 본 발명(2)의 효과를 더욱 높이기 위해서는, R^6 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소이고, R^7 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소기인 경우에는, R^6 의 탄소수는 R^7 의 탄소수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 규소 함유기이고, R^7 이 규소 함유기인 경우에는, R^6 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수는 R^7 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 인접하는 기와 환을 형성하지 않는 탄화수소기이고, R^7 이 규소 함유기인 경우에는, R^6 의 탄소원자수는 R^7 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 또 R^6 이 규소 함유기이고, R^7 이 환을 형성하지 않는 탄화수소기인 경우에는, R^6 의 규소 원자와 탄소원자의 합계수는 R^7 의 탄소원자수와 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다.
- [0484] R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 의 탄화수소기, 규소 함유기로는 상기한 것을 들 수 있지만, 바람직하게는 상기한 탄화수소기($f1'$), 환(f'''), 총탄소원자수 1~20의 규소 함유기($f2'$) 등이고, 구체적인 치환기로는 특별히 바람직하게는 tert-부틸기, 메틸시클로헥실기, 메틸아다만틸기, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 또, 상기과 같이 R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 이 각각 단독의 치환기로서 존재하는 것이 아니라 R^6 과 R^7 , 및 R^{10} 과 R^{11} 이 서로 결합하여 환을 형성해도 되며, 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 치환 플루오레닐기의 가장 바람직한 형태의 하나로 들 수 있다.
- [0485] 아릴기 또는 치환 아릴기를 함유하는 공유결합 가교
- [0486] 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로펜타디에닐기와 치환 플루오레닐기를 연결하는 결합의 주쇄부는, 탄소원자 또는 규소 원자를 1개 함유하는 2가의 공유결합 가교이다. 본 발명(2)의 중합 방법에 있어서 중요한 점은, 공유결합 가교부의 가교 원자 Y가, 서로 동일하거나 상이해도 되는 특정 기, 바람직하게는 특정 아릴기 또는 치환 아릴기 [R^{13} 및 R^{14}]를 가지는 것이다. 서로 동일하거나 상이해도 되는 특정 기, 바람직하게는 특정 아릴기 또는 치환 아릴기를 가교 원자(Y)에 도입하는 것에 의해, 본 발명(2)의 중합 방법에 있어서 기존의 중합에서는 달성할 수 없었던 고분자량의 올레핀 중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.

- [0487] 여기에서 R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 1~40의 알킬기, 탄소수 6~40의 알킬아릴기, 탄소수 6~20의 플루오로아릴기, 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며, R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~플루오로알킬아릴기로부터 선택된다.
- [0488] 바람직하게는 R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며, R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기로부터 선택된다.
- [0489] 아릴기 또는 치환 아릴기의 일례로는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기와 같은 탄소수 6~18의 아릴기, 및 이들의 방향족 수소(sp²형 수소)의 하나 이상이 치환기로 치환된 기를 예시할 수 있다.
- [0490] 이들 중에서도 바람직한 것으로는, 페닐기 등의 탄소수 6의 아릴기, 나프틸기 등의 탄소수 10의 아릴기, 비페닐기, 안트릴기, 페난트릴기 등의 탄소수 11~18, 바람직하게는 탄소수 11~14의 아릴기, 클로로페닐기, 디클로로페닐기 등의 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 브로모페닐기나 디브로모페닐기 등의 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 요오드페닐기나 디요오드페닐기 등의 탄소수 6~20의 요오드아릴기, (트리클로로메틸)페닐기, 비스(트리클로로메틸)페닐기 등의 탄소수 7~40, 바람직하게는 탄소수 7~20의 클로로알킬아릴기, (트리브로모메틸)페닐기, 비스(트리브로모메틸)페닐기 등의 탄소수 7~40, 바람직하게는 탄소수 7~20의 브로모알킬아릴기, (트라이요오드메틸)페닐기, 비스(트라이요오드메틸)페닐기 등의 탄소수 7~40, 바람직하게는 탄소수 7~20의 요오드알킬아릴기, (트리플루오로메틸)페닐기, 비스(트리플루오로메틸)페닐기 등의 탄소수 7~40, 바람직하게는 탄소수 7~20의 플루오로알킬아릴기 등이 바람직하고, 이들의 치환기가 메타위치 및/또는 파라위치에 위치하는 치환 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0491] 본 발명(2)에 있어서는, 이 중에서도 특히, 탄소수 11~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되는 것인 것이 바람직하다.
- [0492] 더욱 바람직한 것으로서 구체적으로 들면, m-비페닐기, p-비페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, m-트리플루오로페닐기, p-트리플루오로페닐기, p-클로로페닐기, p-요오드페닐기, 3,5-디트리플루오로페닐기, 5-클로로나프틸기, 6-클로로나프틸기 등이다.
- [0493] 또 본 발명(2)에 있어서는, R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며, R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 11~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되는 것인 것이 바람직하다.
- [0494] 특히 R^{13} 과 R^{14} 는 양쪽이, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되는 것이 바람직하고, R^{13} 과 R^{14} 의 양쪽이, 탄소수 11~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나

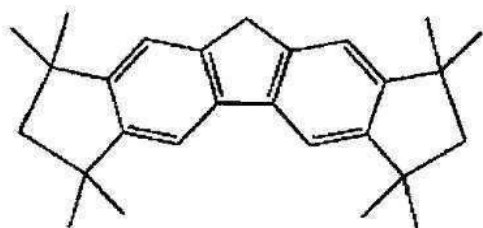
나 상이해도 되는 것이 바람직하다.

- [0495] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)에 있어서는, 그 제조상의 용이성에서 R^{13} 과 R^{14} 가 서로 동일한 것이 자주 사용된다.
- [0496] 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 그 외의 특징
- [0497] 상기 일반식 [1-2]에 있어서, Q는 할로젠, 탄화수소기(바람직하게는 탄소수가 1~10인 탄화수소기), 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터, 동일한 또는 다른 조합으로 선택된다.
- [0498] 할로겐의 구체예로는, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 들 수 있다.
- [0499] 탄화수소기의 구체예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 2-메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1,1,2,2-테트라메틸프로필, sec-부틸, tert-부틸, 1,1-디메틸부틸, 1,1,3-트리메틸부틸, 네오펜틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실, 1-메틸-1-시클로헥실 등을 들 수 있다.
- [0500] 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔의 구체예로는, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디페닐-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -3-메틸-1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디벤질-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -2,4-헥사디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,3-펜타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, s-시스- 또는 s-트랜스- η^4 -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0501] 음이온 배위자의 구체예로는, 메톡시, tert-부톡시, 페녹시 등의 알콕시기; 아세테이트, 벤조에이트 등의 카르복실레이트기; 메실레이트, 토실레이트 등의 술포네이트기 등을 들 수 있다.
- [0502] 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자의 구체예로는, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀 등의 유기인 화합물, 또는 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등의 에테르류를 들 수 있다.
- [0503] j는 1~4의 정수이며, j가 2 이상일 때에는 Q는 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0504] 바람직한 가교 메탈로센 화합물(a-2) 및 그 예시
- [0505] 이하에, 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 구체예를 나타내는데, 특별히 이것에 의해 본 발명(2)의 범위가 한정되는 것은 아니다. 여기에서 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌이란 식[10]으로 나타나는 구조를 가리키고, 옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오렌이란 식 [11]로 나타나는 구조를 가리키고, 디벤조플루오렌이란 식 [12]로 나타나는 구조를 가리킨다.

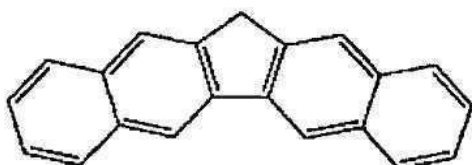
화학식 8



... [1 0]



... [1 1]



... [1 2]

[0506]

[0507]

디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드,

[0508]

디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드,

[0509]

디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-

- [illegible]

플루오레닐)지르코늄디클로리드,

[0533] 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-(디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(4-[p-클로로페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드[이상의 화합물을 모두 "가교 메탈로센 화합물(a-2b)"이라고도 한다.]

[0534] 등이다.

[0535] 그리고 상기 기재 화합물(가교 메탈로센 화합물(a-2a) 및 (a-2b))의 "지르코늄"을 "hafnium"이나 "titanium"으로 바꾼 화합물이나, "디클로리드"가 "디플로라이드", "디브로미드", "디아이오다이드"나, "디클로리드"가 "디메틸"이나 "메틸에틸"이 된 메탈로센 화합물 등도 마찬가지로 일반식 [1-2]로 나타나는 메탈로센 화합물이다.

[0536] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)은 공지된 방법을 참고로 하는 것에 의해 제조 가능하다. 공지의 제조방법으로서, 예를 들어 본 출원인에 의한 W004/029062호 팜플렛에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

[0537] 상기와 같은 메탈로센 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0538] [2]올레핀 중합 촉매(2)

[0539] 다음에 상기한 (a-2) 가교 메탈로센 화합물을, 본 발명(2)의 올레핀 중합 방법의 중합 촉매로서 사용할 때의 바람직한 태양에 대하여 설명한다.

[0540] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)를 올레핀 중합 촉매로서 사용하는 경우, 촉매 성분은,

[0541] (a-2) 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-2), 그리고

[0542] (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물

[0543] 로 구성된다.

[0544] "가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)"는, 상기 "가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)(이온성 화합물(b-2))"과 동일하며, 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1), 상기 이온성 화합물(b-2) 및 상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)의 자세한 것은 상기 서술한 바와 같다.

[0545] 또, 상기 올레핀 중합 촉매(2)는, 촉매 성분으로서 (a-2) 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고 (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과 함께, 필요에 따라 상기 담체(c)를 포함하고 있어도 되며, 상기 각 성분은, 입자형상의 상기 담체(c)에 담지시켜 사용할 수도 있다.

[0546] 또, 상기 올레핀 중합 촉매(2)는, 촉매 성분으로서 필요에 따라 상기 유기 화합물 성분(d)를 포함할 수도 있다.

[0547] 상기 담체(c), 및 상기 유기 화합물 성분(d)의 자세한 것은, 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)의 설명 중에서 이미 서술한 바와 같다.

[0548] 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조방법

[0549] 프로필렌계 공중합체(B1)의 중합시에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.

[0550] (1) 성분(a-2) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

[0551] (2) 성분(a-2) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

- [0552] (3) 성분(a-2)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0553] (4) 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(a-2)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0554] (5) 성분(a-2)와 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분을 중합기에 첨가하는 방법.
- [0555] 상기 (2)~(5) 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.
- [0556] 성분(b)가 담지되어 있는 상기 (4), (5)의 각 방법에 있어서는, 필요에 따라 담지되어 있지 않은 성분(b)를 임의의 순서로 첨가해도 된다. 이 경우 성분(b)는 동일하거나 상이해도 된다.
- [0557] 또, 상기의 성분(c)에 성분(a-2)가 담지된 고체 촉매 성분, 성분(c)에 성분(a-2) 및 성분(b)가 담지된 고체 촉매 성분은, 올레핀이 예비 중합되어 있어도 되고, 예비 중합된 고체 촉매 성분상에 추가로 촉매 성분이 담지되어 있어도 된다.
- [0558] 상기 프로필렌계 공중합체(B1)의 제조에 있어서는, 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 어느 것으로도 실시할 수 있다. 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로리드, 클로르벤젠, 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 중합시키는 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.
- [0559] 상기과 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀의 중합을 할 때, 성분(a-2)는, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.
- [0560] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과 성분(a-2) 중의 전체전이금속원자(M)과의 몰비 [(b-1)/M]가 통상 0.01~5,000, 바람직하게는 0.05~2,000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)는, 성분(b-2) 중의 알루미늄 원자와 성분(a-2) 중의 전체전이금속(M)과의 몰비 [(b-2)/M]가, 통상 1~1,000, 바람직하게는 1~500이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3)과 성분(a-2) 중의 전이금속원자(M)과의 몰비 [(b-3)/M]가, 통상 1~10,000, 바람직하게는 1~5,000이 되는 양으로 사용된다.
- [0561] 본 발명(2)에서는, 상기과 같은 올레핀 중합용 촉매(2)의 존재하에, 프로필렌과 α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 통상 액상으로 공중합시킨다. 이 때, 일반적으로 탄화수소 용매가 사용되지만, α -올레핀을 용매로서 사용해도 된다. 공중합은 배치법 또는 연속법의 어느 방법으로도 행할 수 있다.
- [0562] 중합에 사용할 수 있는 α -올레핀으로는, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. α -올레핀은 1종 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0563] 중합에 사용할 수 있는 폴리엔으로서 구체적으로는,
- [0564] 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 비닐노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔 등의 비공액 디엔 ;
- [0565] 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 ;
- [0566] 6,10-디메틸-1,5,9-운데카트리엔, 4,8-디메틸-1,4,8-데카트리엔, 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔, 6,9-디메틸-1,5,8-데카트리엔, 6,8,9-트리메틸-1,5,8-데카트리엔, 6-에틸-10-메틸-1,5,9-운데카트리엔, 4-에틸리덴-1,6-옥타디엔, 7-메틸-4-에틸리덴-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔(EMND), 7-메틸-4-에틸리덴-1,6-노나디엔, 7-에틸-4-에틸리덴-1,6-노나디엔, 6,7-디메틸-4-에틸리덴-1,6-옥타디엔, 6,7-디메틸-4-에틸리덴-1,6-노나디엔, 4-에틸리덴-1,6-데카디엔, 7-메틸-4-에틸리덴-1,6-데카디엔, 7-메틸-6-프로필-4-에틸리덴-1,6-옥타디엔, 4-에틸리덴-1,7-노나디엔, 8-메틸-4-에틸리덴-1,7-노나디엔, 4-에틸리덴-1,7-운데칸디엔 등의 비공액 트리엔 ;
- [0567] 1,3,5-헥사트리엔 등의 공액 트리엔
- [0568] 을 들 수 있다.
- [0569] 상기과 같은 디엔은, 1종 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있고, 상기과 같은 트리엔은, 1종 단독

으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또, 트리엔과 디엔을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0570] 그리고 상기와 같은 α -올레핀과 폴리엔을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0571] 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 공중합을 배치법으로 실시하는 경우에는, 중합계 내의 메탈로센 화합물의 농도는, 중합 용적 1리터당 통상 0.00005~1밀리몰, 바람직하게는 0.0001~0.50밀리몰의 양으로 사용된다.
- [0572] 또 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우에는 평균체류시간)은, 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라 다르지만, 통상 5분간~3시간, 바람직하게는 10분간~1.5시간이다.
- [0573] 상기 프로필렌과 α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종의 모노머란, 상기 서술한 바와 같은 특정 조성의 프로필렌계 공중합체(B1)을 얻을 수 있는 양으로 각각 중합계에 공급된다.
- [0574] 공중합할 때에는, 수소 등의 분자량 조절제를 사용할 수도 있다.
- [0575] 상기와 같이 하여 프로필렌과, α -올레핀 및 폴리엔에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 공중합시키면, 프로필렌계 공중합체(B1)은 통상 이것을 포함하는 중합 용액으로서 얻을 수 있다. 이 중합 용액은 통상적인 방법에 의해 처리되며, 프로필렌계 공중합체(B1)을 얻을 수 있다.
- [0576] 공중합 반응은, 통상 온도가 40~200℃, 바람직하게는 40℃~180℃, 더욱 바람직하게는 50℃~150℃의 범위에서, 압력이 0 초과~10Mpa, 바람직하게는 0.5~10Mpa, 보다 바람직하게는 0.5~7Mpa의 범위의 조건하에 행해진다.
- [0577] 본 발명(2)에 의하면, 예를 들어 고분자량(구체적으로는 $[\eta] > 2.0$)의 프로필렌계 공중합체
- [0578] 를 중합 온도 65℃ 이상의 조건에서도 얻을 수 있다.
- [0579] [3]프로필렌계 공중합체(B1)
- [0580] 본 발명(2)의 제조방법에 의해 얻을 수 있는 프로필렌계 공중합체(B1)의 극한점도 $[\eta]$ (135℃, 데칼린 중에서 측정)는, 0.1~10dl/g, 바람직하게는 0.3~7dl/g, 보다 바람직하게는 0.5~5dl/g인 것이 바람직하다. 또 프로필렌계 공중합체(B1)의 멜트플로레이트(MFR; ASTM D 1238, 190℃, 하중 2.16kg)는 0.01~200g/10분, 바람직하게는 0.05~100g/10분, 더욱 바람직하게는 0.05~80g/10분, 특히 바람직하게는 0.05~20g/10분인 것이 바람직하다.
- [0581] 본 발명(2)의 제조방법으로부터 얻을 수 있는 프로필렌계 공중합체(B1)의 프로필렌 함량(프로필렌계 공중합체(B1) 중의 프로필렌 유래의 구성단위의 양)은, 95~51몰%, 바람직하게는 90~51몰%, 더욱 바람직하게는 90~55몰%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0582] 상기 프로필렌계 공중합체(B1)의 α -올레핀 성분으로는, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 프로필렌계 공중합체(B1) 중에 α -올레핀 유래의 구성단위가 5~49몰%, 바람직하게는 10~49몰%, 더욱 바람직하게는 10~45몰% 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다. α -올레핀 성분은, 1종 혹은 2종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0583] 프로필렌계 공중합체(B1) 중, 프로필렌 유래의 구성단위의 함량과 α -올레핀 유래의 구성단위의 함량의 합계를 100몰%로 한다.
- [0584] 또 폴리엔은 디엔 또는 트리엔에서 선택되는 것이 바람직하고, 프로필렌계 공중합체(B1) 중에 폴리엔 유래의 구성단위가 0~20몰%의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다. 프로필렌계 공중합체(B1)가 폴리엔 성분을 포함하는 경우, 프로필렌계 공중합체(B1) 중에, 프로필렌과 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)과의 합계 100몰%(프로필렌 유래의 구성단위와 α -올레핀(프로필렌을 제외한다) 유래의 구성단위와의 합계 100몰%)에 대해, 폴리엔 유래의 구성단위가 0몰% 초과 20몰% 이하의 양 포함된다.
- [0585] 디엔으로는, 구체적으로는 상기 서술한 바와 같은 비공액 디엔, 공액 디엔을 들 수 있다. 그 중에서 노르보르넨 골격을 가지는 디엔이 바람직하다.
- [0586] 상기와 같은 디엔에서 유도되는 구성단위는, 1종 혹은 2종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0587] 트리엔으로는, 구체적으로는, 상기 서술한 바와 같은 비공액 트리엔, 공액 트리엔을 들 수 있다. 그 중에서도 4,8-디메틸-1,4,8-데카트리엔, 4-에틸리덴-8-메틸-1,7-노나디엔(EMND)이 바람직하다.
- [0588] 상기와 같은 트리엔에서 유도되는 구성단위는, 1종 혹은 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 또, 트리엔에서 유도되는 구성단위와 디엔에서 유도되는 구성단위가 포함되어 있어도 된다. 이들 폴리엔 성분 중에서는, 특히 노르

보르넨 골격을 가지는 폴리엔에서 유도되는 구성단위가 바람직하다.

[0589] 상기와 같은 폴리엔 성분을 포함하는 프로필렌계 공중합체(B1)의 요오드값은, 통상 1~80, 바람직하게는 5~60이다.

[0590] 본 발명(2)의 제조방법에 의하면, 종래 제조가 곤란했던, 분자량이 많은 탄소수 4 이상의 α -올레핀을 많이 포함하는 프로필렌계 공중합체를 용이하게 제조할 수 있고, 여기에서 얻을 수 있는 상기 프로필렌계 공중합체(B1)에 있어서는, 예를 들어 에틸렌에서 유도되는 구성단위의 몰분율을 P_E 로 하고, 1-부텐 또는 1-옥텐 등의 탄소수 4~20의 α -올레핀에서 선택되는 올레핀에서 유도되는 구성단위의 몰분율을 P_{HAO} 로 한 경우, 그 비율 P_E/P_{HAO} 는 예를 들어 0~0.80이고, 바람직하게는 0~0.60이며, 더욱 바람직하게는 0~0.50이다. 또 에틸렌을 필수로 하는 경우, 그 비율 P_E/P_{HAO} 는 예를 들어 0.05~0.80이고, 바람직하게는 0.06~0.60, 더욱 바람직하게는 0.10~0.50의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또 에틸렌을 포함하지 않는 태양도 바람직하다.

[0591] <신디오택틱 프로필렌 중합체(A)>

[0592] 다음에, 본 발명(3)에 관련된 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)(프로필렌계 중합체(A)) 및 그 프로필렌 중합체로 이루어지는 성형체에 대해, 발명을 실시하기 위한 최량의 형태를 설명한다.

[0593] 구체적으로는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 특징적인 성질, 그 중합체의 대표적인 제조방법, 그 중합체를 성형하는 방법, 및 이들에 대해 구체적인 실시예를 설명한다.

[0594] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)

[0595] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90mol%를 넘는 양으로 함유하는 프로필렌 중합체(단, 구성단위의 합계는 100mol%이다)이다.

[0596] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 상기한, 요건 [1] 및 [2-1], 바람직하게는 요건 [1], [2-2] 및 [3], 보다 바람직하게는 요건 [1]~[4]를 갖춘 프로필렌계 중합체, 더욱 바람직하게는 요건 [1]~[4]에 더하여 요건 [a]~[d]를 만족하는 프로필렌계 중합체인 한, 호모폴리프로필렌이어도 되고, 프로필렌·탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다) 랜덤 공중합체여도 되고, 프로필렌 블록 공중합체여도 되지만, 바람직하게는 호모폴리프로필렌, 혹은 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)과의 랜덤 공중합체이며, 특히 바람직하게는, 호모폴리프로필렌, 프로필렌과 에틸렌 또는 탄소원자수 4~10의 α -올레핀과의 공중합체, 및 프로필렌과 에틸렌과 탄소원자수 4~10의 α -올레핀과의 공중합체이다.

[0597] 여기에서, 프로필렌 이외의 탄소원자수 2~20의 α -올레핀으로는, 에틸렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 또한 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90mol%를 넘게(단, 상기 중합체(A) 중의 구성단위의 전체량을 100mol%로 한다) 함유한다. 통상, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90mol% 초과 100mol% 이하와 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0mol% 이상 10mol% 미만을 포함하는 프로필렌 중합체(단, 구성단위의 합계는 100mol%이다)이며, 바람직하게는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 91mol% 이상 100mol% 이하와 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0mol% 이상 9mol% 이하 포함하는 프로필렌 중합체(단, 구성단위의 합계는 100mol%이다)이고, 더욱 바람직하게는 프로필렌에서 유도되는 구성단위 96mol% 이상 100mol% 이하와 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위 0mol% 이상 4mol% 이하를 포함하는 프로필렌 중합체(단, 구성단위의 합계는 100mol%이다)이다.

[0598] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 프로필렌· α -올레핀 랜덤 공중합체인 경우에는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 94~99.9mol%, 및 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0.1~8mol%의 양으로, 바람직하게는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 93~99.9mol%, 및 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0.1~7mol%, 더욱 바람직하게는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 94~99.9mol%, 및 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0.1~6mol%의 양으로 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0599] 이들 신디오택틱 프로필렌 중합체 중에서도 내열성 등의 점에서, 호모폴리프로필렌이 더욱 바람직하다.

[0600] 또, 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 는, 통상 0.01~10.00dL/g, 바람직하게는 0.10~9.00dL/g, 보다 바람직하게는 0.50~8.00dL/g, 더욱 바람직하게는 0.95~

8.00dL/g, 특히 바람직하게는 1.00~8.00, 보다 더 바람직하게는 1.40~8.00dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하고, 그 중에서 1.40~5.00dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0601] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는 하기 요건 [1] 및 [2-1]을, 바람직하게는 하기 요건 [1], [2-2] 및 [3]을 만족하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0602] [1] ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이다.

[0603] [2-1] 시차주사열량계(DSC)로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이다.

[0604] [2-2] 시차주사열량계(이하 DSC라 한다)로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 또한 용해열량(ΔH)이 40mJ/mg 이상이다.

[0605] [3] 시차주사형 열량계로 구한 등온결정화 온도를 T_{iso} , 등온결정화에서의 반결정화 시간을 $t_{1/2}$ 로 한 경우, $110 \leq T_{iso} \leq 150$ (℃)의 범위에 있어서 하기 식(Eq-1)을 만족한다.

수학식 2

$$[0606] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-1)}$$

[0607] 이러한 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 성형에 응용한 경우, 성형성, 내열성, 투명성, 강성 및 인장과단강도가 우수하다. 이하에, 요건 [1]~[3]에 대해 구체적으로 설명한다.

[0608] 요건 [1]

[0609] 본 발명에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체의, NMR법에 의해 측정한 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율, 펜타드신디오택틱시티)은 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더욱 바람직하게는 94% 이상이며, rrrr분율이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 성형성, 내열성 및 투명성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하고 바람직하다. 또한 rrrr분율의 상한은 특별히 없으나 100% 이하이며, 통상은 예를 들어 99% 이하이다.

[0610] 이 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)은, 이하와 같이 하여 측정된다.

[0611] rrrr분율은, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Prrrr(프로필렌 단위가 5단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제3단위째 메틸기에서 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체 메틸기에서 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강도로부터 하기 식(1)에 의해 구해진다.

$$[0612] \quad \text{rrrr분율(\%)} = 100 \times \text{Prrrr} / \text{Pw} \quad \cdots (1)$$

[0613] NMR 측정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 더하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣는다. 그리고 JEOL LTD. 제조 GX-500 NMR 측정장치를 이용하여 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 한다. 적산 횟수는 10,000회 이상으로 한다.

[0614] rrrr분율이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체는 성형성, 내열성 및 기계 특성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하고 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 것 같은 중합 조건을 설정함으로써, rrrr분율이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체를 제조할 수 있다.

[0615] 요건 [2-1] 및 [2-2]

[0616] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 얻을 수 있는 용점(T_m)은, 145℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 155℃ 이상이며, 특히 바람직하게는 156℃ 이상이며, 또한 동시에 얻을 수 있는 용해열량(ΔH)은 40mJ/mg 이상, 바람직하게는 50mJ/mg 이상, 더욱 바람직하게는 52mJ/mg 이상, 특히 바람직하게는 55mJ/mg 이상인 것이 바람직하다. 또한 T_m 의 상한은 특별히 없으나, 통상은 예를 들어 170℃ 이하이다.

[0617] 시차주사열량측정은 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고,

Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 30℃까지 10℃/min로 강온시키고, 30℃에서 다시 5분간 유지한 후, 이어서 10℃/min로 승온할 때의 흡열곡선에서 용점(T_m)을 구한다. DSC 측정시에 복수의 피크가 검출되는 경우는 가장 고온측에서 검출되는 피크를 용점(T_m)으로 정의한다.

[0618] 용점(T_m)이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 성형성, 내열성 및 기계 특성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 용점(T_m)이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체를 제조할 수 있다.

[0619] 요건 [3]

[0620] 신디오택틱 프로필렌 중합체는 시차주사열량계(DSC) 측정으로 구한 등온결정화 온도를 T_{iso}, 등온결정화 온도 T_{iso}에서의 반결정화 시간을 t_{1/2}로 한 경우, 110≤T_{iso}≤150(℃)의 범위에 있어서 하기 식(Eq-1)을 만족하고,

수학식 3

$$[0621] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-1)}$$

[0622] 바람직하게는, 하기 식(Eq-2)를 만족하고,

수학식 4

$$[0623] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-2)}$$

[0624] 더욱 바람직하게는 하기 식(Eq-3)을 만족한다.

수학식 5

$$[0625] \quad 1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{---- (Eq-3)}$$

[0626] 등온결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간(t_{1/2})은 등온결정화 과정에서의 DSC 열량곡선과 베이스라인 사이의 면적을 전체열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다.[신 고분자실험강좌 8 고분자의 물성(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 참조]

[0627] 반결정화 시간(t_{1/2}) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 그 온도(200℃)로부터 각 등온결정화 온도까지를 320℃/min로 강온시키고, 그 등온결정화 온도로 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서 얻은 것이다. 여기서 반결정화 시간(t_{1/2})은 등온결정화 과정 개시 시간(200℃에서 등온결정화 온도에 도달한 시각) t=0으로 하여 구한다. 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체에 대해서는 상기와 같이 하여 t_{1/2}를 구할 수 있지만, 어떤 등온결정화 온도, 예를 들어 110℃에서 결정화되지 않는 경우는, 편의상 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간(t_{1/2})을 구한다.

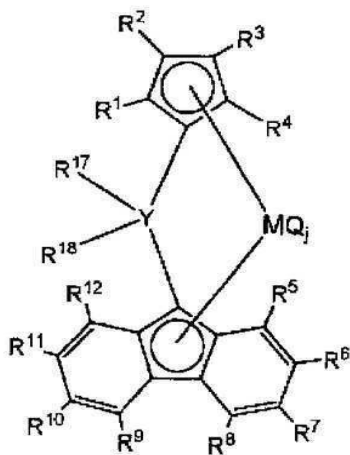
[0628] 요건 [3]을 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 기존의 신디오택틱 프로필렌 중합체에 비해 성형성이 현격하게 우수하다. 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출 또는 프레스 등의 성형하는 경우, 용융 상태에서 고화될 때까지의 시간이 짧은 것을 나타낸다. 또, 이러한 신디오택틱 프로필렌 중합체는 성형 사이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.

- [0629] 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 요건 [3]을 충족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체를 제조할 수 있다.
- [0630] 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 상기 요건 [1]~[3]에 더하여 하기 요건 [4]를 동시에 만족하는 것이 바람직하다.
- [0631] 요건 [4]
- [0632] 신디오택틱 프로필렌 중합체의 n-데칸 가용부량은, 1(wt%) 이하, 바람직하게는 0.8(wt%) 이하, 더욱 바람직하게는 0.6(wt%) 이하인 것이 바람직하다. 이 n-데칸 가용부량은 신디오택틱 프로필렌 중합체 내지 여기에서 얻을 수 있는 성형체의 블로킹 특성에 밀접한 지표이며, 통상 n-데칸 가용부량이 적다고 하는 것은 저결정성 성분량이 적은 것을 의미한다. 즉, 요건 [4]도 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')는, 매우 양호한 내블로킹 특성을 갖는다.
- [0633] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')는 하기 요건 [a]~[d]도 만족하는 것이 바람직하다.
- [0634] [a] 인장 탄성률이 500~2000(MPa)의 범위에 있다.
- [0635] [b] 인장파단강도가 20(MPa) 이상이다.
- [0636] [c] 두께 1mm의 프레스시트의 내부 헤이즈값이 50% 이하이다.
- [0637] [d] 바늘침입온도가 145℃ 이상이다.
- [0638] 이하, 요건 [a]~[d]에 대해 상세하게 설명한다.
- [0639] 요건 [a]
- [0640] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')의 인장 탄성률은 500MPa~2000MPa의 범위이며, 바람직하게는 600MPa~1800MPa, 보다 바람직하게는 600MPa~1500MPa의 범위이다.
- [0641] 구체적으로는, 이 인장 탄성률은 이하의 순서에 의해 측정되는 값이다. 먼저, 1mm 두께의 프레스시트를, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덤벨에 의해 편칭하고, 평가 시료에 제공한다. 측정에는 예를 들어, Instron 사 제조 인장 시험기 Inston1123을 이용하여 스펠간 : 30mm, 인장속도 30mm/min로 23℃에서 인장 탄성률을 측정하고, 3회의 측정의 평균치를 구한다.
- [0642] 인장 탄성률이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 기계 특성 및 강도가 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 인장 탄성률이 이 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0643] 요건 [b]
- [0644] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')의 인장파단강도는 20(MPa) 이상이고, 바람직하게는 22(MPa) 이상이며, 보다 바람직하게는 25(MPa) 이상이며, 더욱 바람직하게는 30(MPa) 이상이다.
- [0645] 구체적으로는, 이 인장파단강도는 이하의 순서에 의해 측정되는 값이다. 먼저, 1mm 두께 프레스시트를, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덤벨에 의해 편칭하고, 평가 시료에 제공한다. 측정에는 예를 들어, Instron 사 제조 인장 시험기 Inston1123을 이용하여 스펠간 : 30mm, 인장속도 30mm/min로 23℃에서 인장파단강도를 측정하고, 3회의 측정의 평균치를 구한다.
- [0646] 인장파단강도가 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 기계 특성 및 강도가 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 인장파단강도가 이 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0647] 요건 [c]
- [0648] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')의 내부 헤이즈는 50% 이하, 바람직하게는 45% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.
- [0649] 이 내부 헤이즈의 값은, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제

조의 디지털 탁도계 "NDH-20D"로 내부 헤이즈를 측정된 경우의, 2회 측정의 평균치이다.

- [0650] 내부 헤이즈가 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 투명성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 내부 헤이즈가 이 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0651] 요건 [d]
- [0652] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A')의 바늘침입온도는, 145℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이다.
- [0653] 바늘침입온도(TMA 측정에 의해 구해지는 연화점이라 하기도 한다)는 이하와 같이 측정할 수 있다.
- [0654] Seiko사 제조 SS-120 또는 TA Instrument사 제조 Q-400을 이용하고, 두께 1mm의 프레스시트 시편편을 이용하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mm ϕ 의 평면압자에 2Kgf/cm²의 압력을 가하고, TMA 곡선에서 바늘침입온도(℃)를 구한다.
- [0655] 바늘침입온도가 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 내열성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하고, 또한 신디오택틱 프로필렌의 특징인 투명성을 해치지 않고 내열성, 강성, 재료 강도 등이 우수하기 때문에 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.
- [0656] 본 발명(3)은, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A'), 더욱 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A'')를 성형하여 얻을 수 있는 성형체에 관한 것이다.
- [0657] 신디오택틱 프로필렌 중합체의 제조방법
- [0658] 본 발명(3)의 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체(A), 및 후술하는 본 발명(4), (5) 및 (6)에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 촉매(3)로는,
- [0659] (a-3) 하기 일반식 [1-3]으로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(본 명세서에 있어서 "성분(a-3)"이라고도 한다), 그리고
- [0660] (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,
- [0661] (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-3)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및
- [0662] (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물
- [0663] 로 이루어지는 중합용 촉매(cat-1), 또는 그 촉매(cat-1)가 입자형상 담체에 담지된 중합용 촉매(cat-2)가 적합하게 사용되지만, 생성되는 중합체가 요건 [1]~[3]을 만족하는 성상을 나타내는 한, 본 발명(3)의 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체(A)의 제조에 사용되는 촉매, 및 후술하는 본 발명(4), (5) 및 (6)에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 촉매는, 이 촉매에 조금도 한정되지 않는다.

화학식 9



• • • [1-3]

[0664]

[0665] 상기 일반식 [1-3]에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되고, R^2 와 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{11} 및 R^{12} 는 수소, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되고, R^7 , R^{10} 의 2개의 기는 수소원자가 아니고, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되며, 각각 동일하거나 상이해도 되며, R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , 및 R^{11} 과 R^{12} 에서 선택되는 하나 이상의 인접기 조합에 있어서 그 인접기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0666] R^{17} 및 R^{18} 은, 수소원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 규소 원자 함유기이며, 서로 동일하거나 상이해도 되며, 치환기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0667] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고, Y는 탄소이며, Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일 또는 다른 조합으로 선택해도 되고, j는 1~4의 정수이다.

[0668] 이하에, 이 정의를 만족하는 성분(가교 메탈로센 화합물)(a-3)의 구체예를 나타낸다 :

[0669] 시클로프로필리덴(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로부틸리덴(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로펜틸리덴(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로헵틸리덴(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(2,4,6-트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(3,5-디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(4-메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디나프틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디n-부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(4-tert-부틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드,

[0670] 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(2,4,6-트리메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(3,5-디메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(4-메틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디이소부틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디(4-tert-부틸페닐)-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드,

르코늄디클로리드,

- [0674] 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-브로모페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-tert-부틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-tert-부틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-n-부틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-n-부틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드,
- [0675] 디(p-비페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-비페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(1-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(1-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(2-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(2-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(나프틸메틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(나프틸메틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-이소프로필페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(p-이소프로필페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(비페닐메틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디(비페닐메틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디페닐실릴렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 등을 예시할 수 있다.
- [0676] 그리고 위에서 예시한 화합물인 "지르코늄"을 "하프늄"이나 "티타늄"으로 바꾼 화합물이나, "디클로리드"가 "디플로라이드", "디브로미드", "디아यो다이드"나, "디클로리드"가 "디메틸"이나 "메틸 에틸"로 된 가교 메탈로센 화합물도 마찬가지로 예시할 수 있다.
- [0677] 상기한 가교 메탈로센 화합물(a-3)은 공지된 방법에 의해 제조 가능하고, 그 제조법은 특별히 한정되지 않는다. 공지의 제조방법으로서 예를 들어, 본출원인에 의한 W02001/27124호 및 W02004/087775호에 기재된 제조방법을 들 수 있다. 또, 이러한 가교 메탈로센 화합물(a-3)은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0678] 상기 화합물(b)는, 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1), 상기 가교 메탈로센 화합물(a-3)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2), 및 상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)에서 선택되는 적어도 1종의 화합물이다.
- [0679] "가교 메탈로센 화합물(a-3)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)"는, 상기 서술한 "가교 메탈로센 화합물(a-1)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2) (이온성 화합물(b-2))"과 동일하며, 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1), 상기 화합물(b-2) 및 상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)의 자세한 것은 상기 서술한 바와 같다.
- [0680] 또, 상기 촉매(3)는, 촉매 성분으로서 (a-3) 상기 일반식 [1-3]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물, 그리고 (b)(b-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (b-2) 상기 가교 메탈로센 화합물(a-3)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (b-3) 유기 알루미늄 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과 함께, 필요에 따라 상기 담체(c)를 포함하고 있어도 되고, 상기 각 성분은 입자형상의 상기 담체(c)에 담지시켜 사용할 수도 있다.

- [0681] 또, 상기 촉매(3)는, 촉매 성분으로서 필요에 따라 상기 유기 화합물 성분(d)를 포함할 수도 있다.
- [0682] 상기 담체(c), 및 상기 유기 화합물 성분(d)의 자세한 것은 상기 서술한 바와 같다.
- [0683] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 제조방법
- [0684] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 중합시에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 중합 방법으로서 이하와 같은 방법이 예시된다.
- [0685] (1) 성분(a-3)을 단독으로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0686] (2) 성분(a-3)을 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0687] (3) 성분(a-3)을 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0688] (4) 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(a-3)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0689] (5) 성분(a-3)과 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분을 중합기에 첨가하는 방법.
- [0690] 상기 (2)~(5) 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.
- [0691] 성분(b)가 담지되어 있는 상기 (4), (5)의 각 방법에 있어서는, 필요에 따라 담지되어 있지 않은 성분(b)를 임의의 순서로 첨가해도 된다. 이 경우 성분(b)는, 동일하거나 상이해도 된다.
- [0692] 또, 상기의 성분(c)에 성분(a-3)이 담지된 고체 촉매 성분, 성분(c)에 성분(a-3) 및 성분(b)가 담지된 고체 촉매 성분은, 올레핀이 예비 중합되어 있어도 되고, 예비 중합된 고체 촉매 성분상에 추가로 촉매 성분이 담지되어 있어도 된다.
- [0693] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 제조에 있어서는, 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 어느 것으로도 실시할 수 있다. 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로리드, 클로르벤젠, 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 중합시키는 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.
- [0694] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀의 중합을 할 때, 성분(a-3)은, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.
- [0695] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과 성분(a-3) 중의 전체천이금속원자(M)과의 몰비[(b-1)/M]가 통상 0.01~5000, 바람직하게는 0.05~2000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)는, 성분(b-2)와 성분(a-3) 중의 천이금속원자(M)과의 몰비[(b-2)/M]가, 통상 1~10, 바람직하게는 1~5가 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3) 중의 알루미늄 원자와 성분(a-3) 중의 전체천이금속(M)과의 몰비[(b-3)/M]가, 통상 10~5000, 바람직하게는 20~2000이 되는 양으로 사용된다.
- [0696] 성분(d)는, 성분(b)가 성분(b-1)인 경우에는, 몰비[(d)/(b-1)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-2)인 경우에는, 몰비[(d)/(b-2)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-3)인 경우에는, 몰비[(d)/(b-3)]가 통상 0.01~2, 바람직하게는 0.005~1이 되는 양으로 사용된다.
- [0697] 또, 이러한 올레핀 중합 촉매를 사용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 중합 압력은, 통상 상압~10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압~5MPa 게이지압의 조건하이며, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또한 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 분자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다. 또한 사용하는 성분(b)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 올레핀 1kg당 0.001~100NL 정도가 적당하다.
- [0698] 상기한 중합 방법에 의해 얻을 수 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 그 일부가 극성 모노머에 의해 그라프트 변성되어 있어도 된다. 이 극성 모노머로는, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복시산 또는 그 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 염화 비닐, 비닐기 함유 유기 규소 화합물, 카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있

다.

- [0699] 극성 모노머로는, 특히 불포화 카르복시산 또는 그 유도체가 특히 바람직하다. 불포화 카르복시산 또는 그 유도체로는, 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물, 카르복시산기를 가지는 화합물과 알킬 알코올과의 에스테르, 무수 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물 등을 들 수 있고, 불포화기로는, 비닐기, 비닐렌기, 불포화 환형 탄화수소기 등을 들 수 있다. 구체적인 화합물로는, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산[상표](엔도시스-비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시산) 등의 불포화 카르복시산; 또는 그 유도체, 예를 들어 산할라이드, 아마이드, 이미드, 무수물, 에스테르 등을 들 수 있다. 이러한 유도체의 구체예로는, 예를 들어 염화 말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 글리시딜말레이트 등을 들 수 있다. 이들 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서는, 불포화 디카르복시산 또는 그 산무수물이 적합하고, 특히 말레산, 나딕산[상표] 또는 이들의 산무수물이 바람직하게 사용된다.
- [0700] 변성 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 상기와 같은 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)에, 극성 모노머를 그래프트 중합시키는 것에 의해 얻을 수 있다. 신디오택틱 프로필렌 중합체에 상기와 같은 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 극성 모노머는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A) 100중량부에 대해 통상 1~100중량부, 바람직하게는 5~80중량부의 양으로 사용된다. 이 그래프트 중합은, 통상 래디칼 개시제의 존재하에 행해진다.
- [0701] 래디칼 개시제로는, 유기 과산화물 혹은 아조 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0702] 래디칼 개시제는, 신디오택틱 프로필렌 중합체 및 극성 모노머와 그대로 혼합하여 사용할 수도 있지만, 소량의 유기용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기용매로는, 래디칼 개시제를 용해할 수 있는 유기용매이면 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다.
- [0703] 또 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)에 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 환원성 물질을 사용해도 된다. 환원성 물질을 사용하면, 극성 모노머의 그래프트량을 향상시킬 수 있다.
- [0704] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)의 극성 모노머에 의한 그래프트 변성은, 종래 공지된 방법으로 행할 수 있으며, 예를 들어 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 유기용매에 용해하고, 이어서 극성 모노머 및 래디칼 개시제 등을 용액에 더하여 70~200℃, 바람직하게는 80~190℃의 온도에서 0.5~15시간, 바람직하게는 1~10시간 반응시키는 것에 의해 행할 수 있다.
- [0705] 또 압출기 등을 이용하여, 무용매로 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)와 극성 모노머를 반응시켜, 변성 신디오택틱 프로필렌 중합체를 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상 에틸렌계 중합체의 용점 이상, 구체적으로는 120~250℃의 온도에서 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다.
- [0706] 이와 같이 하여 얻을 수 있는 변성 신디오택틱 프로필렌 중합체의 변성량(극성 모노머의 그래프트량)은, 통상 0.1~50중량%, 바람직하게는 0.2~30중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~10중량%인 것이 바람직하다.
- [0707] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)에 상기의 변성 신디오택틱 프로필렌 중합체가 포함되면, 다른 수지와의 접착성, 상용성이 우수하고, 또 성형 체표면의 젖음성이 개량되는 경우가 있다.
- [0708] 또 본 발명(3)의 변성 신디오택틱 프로필렌 중합체는, 가교하는 것에 의해, 가교 전선, 가교 파이프에도 적합하게 사용되는 경우가 있다.
- [0709] 또 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)에는, 그 성형성을 더욱 개선시키기 위해, 즉 결정화 온도를 높이고 결정화 속도를 빠르게 하기 위해, 특정 임의 성분인 핵제가 배합되어 있어도 된다. 이 경우, 예를 들어 핵제는 디벤질리덴솔비톨계 핵제, 인산 에스테르염계 핵제, 로진계 핵제, 벤조산 금속염계 핵제, 불소화 폴리에틸렌, 2,2-메틸렌비스(4,6-디tert-부틸페닐)인산나트륨, 피멜산이나 그 염, 2,6-나프탈렌산디카르복시산디시클로헥실아미드 등이며, 배합량은 특별히 제한은 없지만, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A) 100중량부에 대해 0.1~1중량부 정도가 있는 것이 바람직하다. 배합 타이밍에 특별히 제한은 없고, 중합중, 중합후, 혹은 성형 가공시에서의 첨가가 가능하다.
- [0710] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)에는, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후안정제, 내열안정제, 내전방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 발포제, 결정화 조제, 방담제, 투명핵제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화방지제, 염산흡수제, 산화방지제, 이형제, 충격개량제, 항UV제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있

어도 된다.

- [0711] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 각 성분을 상기와 같은 범위에서 여러 가지의 공지된 방법, 예를 들어 슬러리상, 용액상 또는 기상에 의해 연속식 또는 배치식으로 다단 중합하는 방법, 헨셀 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 혹은 혼합후, 1축 압출기, 2축 압출기, 니더, 뱀버리 믹서 등으로 용융혼련 후, 조립 혹은 분쇄하는 방법을 채용하여 제조할 수 있다.
- [0712] 또 본 발명의 프로필렌계 중합체(A)를 포함하는 조성물은, (A)를 포함하고 있는 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0713] 성형 방법 및 해방법에 따라 얻을 수 있는 성형체
- [0714] 상기의 방법으로 얻어진 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 또는 그 변성체는, 성형성, 내열성이 우수하고, 또 성형성, 내열성, 투명성, 강성 및 인장파단강도가 우수한 성형체를 얻을 수 있기 때문에, 종래 신디오택틱 폴리프로필렌을 사용하는 것이 실용상은 어려웠다. 폴리올레핀 용도에 폭넓게 사용할 수 있는데, 특히 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 예를 들어 시트, 미연신 또는 연신 필름, 필라멘트, 다른 여러 가지 형상의 성형체로 성형하여 사용할 수 있다. 또 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 성형체는, 성형체의 일부에 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)가 포함되어 있으면 되고, 즉 성형체의 일부에 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)가 사용되고 있으면 되고, 또 성형체의 전부에 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)가 사용되고 있어도 된다. 성형체의 일부에 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)가 사용되고 있는 예로는 다층 적층체를 들 수 있다. 다층 적층체로서 구체적으로는, 적어도 그 1층이 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 함유하여 이루어지는 층인 적층체이며, 다층 필름 및 시트, 다층 용기, 다층 튜브, 수제 도료의 1 구성 성분으로서 포함되는 다층 도막 적층체 등을 들 수 있다.
- [0715] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는 압출 성형, 사출성형, 인플레이션 성형, 압출 라미 성형, 캐스트 성형, 블로우 성형, 압출 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 캘린더 성형, 발포 성형, 파우더 슬래시 성형 등의 공지의 열성형 방법에 의해 성형할 수 있다. 그리고 섬유, 모노필라멘트, 부직포 등에 사용할 수 있다.
- [0716] 이들 성형체에는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)로 이루어지는 부분과 다른 수지로 이루어지는 부분을 포함하는 성형체(적층체 등)가 포함된다. 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는 성형 과정에서 가공된 것을 사용해도 된다.
- [0717] 성형체로는 구체적으로는, 압출 성형, 사출성형, 인플레이션 성형, 블로우 성형, 압출 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 캘린더 성형, 발포 성형, 파우더 슬래시 성형 등의 공지의 열성형 방법에 의해 얻을 수 있는 성형체를 들 수 있다. 이하에 몇 가지 예를 들어 성형체를 설명한다.
- [0718] 본 발명(3)의 성형체가 예를 들어 압출 성형체인 경우, 그 형상 및 제품 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 시트, 필름(미연신), 파이프, 호스, 전선 피복, 튜브 등을 들 수 있고, 특히 시트(표면재), 필름, 튜브, 카테터, 모노필라멘트(부직포) 등이 바람직하다.
- [0719] 상기의 방법으로 얻어진 신디오택틱 프로필렌 중합체(A), 또는 그 변성체는, 투명성, 내충격성, 내열성, 유연성 또는 강성, 내마모성, 표면 경도, 수축성, 방음성, 제진성, 커트성, 고파괴 전압, 내방사선성, 내디그라성, 균일 발포성, 고무 탄성, 내강크성, 신축성, 크리프 특성, 점착성, 유연 개질성, 투명화 개질성 등이 우수한 점에서 하기 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0720] 용도로서 일반적으로는, 식품 용기, 음료 보틀, 파이프, 식품포장재, 레토르트 용기, 의료 용기, 수액 백, 의상 케이스, 투명 기관, 투명 실린트, 실린트, 자동차 내외장재, 자동차 표피재, 내마모 자동차 내외장재, 물재, 자동차용 셀재, 건재 표피재, 쉬링크 필름, 랩 필름, 다공 필름, 적층체, 방음재, 제진재, 발포체, 발포재, 쿠션재, 마스킹 필름, 콘덴서용 필름, 프로텍트 필름, 반사 필름, 다이싱 필름, 적층체(유리 포함한다), 전선 케이블, 연신 필름, 형상 기억 재료, 합판 유리용 필름, 방탄재, 방탄 유리용 필름, 태양전지 밀봉재, 내방사선 필름, 내γ선 필름, 플로우마크 개질재, 웰드 개질재, 부직포, 신축성 부직포, 개질재, 점착재, 상용화재(그래프트 변성) 등을 들 수 있다.
- [0721] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 압출 성형할 때에는, 종래 공지의 압출 장치 및 성형 조건을 채용할 수 있으며, 예를 들어 단축 스크류 압출기, 혼련압출기, 램 압출기, 기어 압출기 등을 이용하여, 용융한 프로필렌 조성물을 특정 다이스 등으로부터 밀어내는 것에 의해 원하는 형상으로 성형할 수 있다.
- [0722] 연신 필름은, 상기와 같은 압출 시트 또는 압출 필름(미연신)을, 예를 들어 텐터법(중형 연신, 횡중 연신), 동

시 2축 연신법, 1축 연신법 등의 공지의 연신 방법에 의해 연신하여 얻을 수 있다.

- [0723] 시트 또는 미연신 필름을 연신할 때의 연신 배율은, 2축 연신의 경우에는 통상 20~70배 정도, 또 1축 연신의 경우에는 통상 2~10배 정도이다. 연신에 의해, 두께 5~200 μ m 정도의 연신 필름을 얻는 것이 바람직하다.
- [0724] 또, 필름상 성형체로서 인플레이션 필름을 제조할 수도 있다. 인플레이션 성형시에는 드로다운이 생기기 어렵다.
- [0725] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 시트 및 필름 성형체는, 대전하기 어렵고, 기계 특성, 내열성, 신축성, 내충격성, 내노화성, 투명성, 투시성, 광택, 강성, 방습성 및 가스 장벽성이 우수하며, 포장용 필름 등으로 폭넓게 사용할 수 있다.
- [0726] 이 경우, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 시트 및 필름 성형체는 다층 성형체여도 되고, 신디오택틱 프로필렌 중합체를 적어도 1층 함유하고 있는 다층 적층체로서 사용된다.
- [0727] 또, 필라멘트 성형체는, 예를 들어 용융한 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를, 방사 구금을 통해 밀어내는 것에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는 스펠본드법, 멜트블론법이 적합하게 이용된다. 이와 같이 하여 얻어진 필라멘트를 더 연신해도 된다. 이 연신은, 필라멘트의 적어도 1축 방향이 분자 배향할 정도로 행하면 되고, 통상 5~10배 정도의 배율로 행하는 것이 바람직하다. 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)로 이루어지는 필라멘트는 대전하기 어렵고, 또 투명성, 유연성, 내열성 및 내충격성, 신축성이 우수하다.
- [0728] 사출성형체는, 종래 공지의 사출성형장치를 이용해 공지의 조건을 채용하여, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 여러 가지의 형상으로 사출성형해 제조할 수 있다. 상기 프로필렌 조성물을 사용하여 이루어지는 사출성형체는 대전하기 어렵고, 투명성, 강성, 내열성, 내충격성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하며, 자동차 내장용 트림재, 자동차용 외장재, 가전제품의 하우징, 용기 등 폭넓게 사용할 수 있다.
- [0729] 블로우 성형체는, 종래 공지의 블로우 성형장치를 이용해 공지의 조건을 채용하여, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 블로우 성형함으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)로 이루어지는 블로우 성형체는 다층 성형체여도 되고, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 적어도 1층 함유하고 있다.
- [0730] 예를 들어 압출 블로우 성형에서는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 수지 온도 100℃~300℃의 용융 상태로 다이로부터 압출하여 튜브형상 패리슨을 형성하고, 이어서 패리슨을 원하는 형상의 금형 안에 유지한 후 공기를 불어넣고, 수지 온도 130℃~300℃에서 금형에 장착함으로써 중공 성형체를 제조할 수 있다. 연신(블로우) 배율은, 횡방향으로 1.5~5배 정도인 것이 바람직하다.
- [0731] 또, 사출 블로우 성형에서는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 수지 온도 100℃~300℃에서 패리슨 금형에 사출하여 패리슨을 성형하고, 이어서 패리슨을 원하는 형상의 금형 안에 유지한 후 공기를 불어넣고, 수지 온도 120℃~300℃에서 금형에 장착함으로써 중공 성형체를 제조할 수 있다. 연신(블로우) 배율은, 종방향으로 1.1~1.8배, 횡방향으로 1.3~2.5배인 것이 바람직하다.
- [0732] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 블로우 성형체는, 투명성, 강성 또는 유연성, 내열성 및 내충격성이 우수함과 함께 방습성도 우수하다.
- [0733] 프레스 성형체로는 몰드 스탬핑 성형체를 들 수 있고, 예를 들어 기재와 표피재를 동시에 프레스 성형하여 양자를 복합 일체화 성형(몰드 스탬핑 성형)할 때의 기재를 신디오택틱 프로필렌 중합체로 형성할 수 있다.
- [0734] 이러한 몰드 스탬핑 성형체로는, 구체적으로는 도어 트림, 리어패키지 트림, 시트백 가니쉬, 인스트루먼트 패널 등의 자동차용 내장재를 들 수 있다.
- [0735] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 프레스 성형체는 대전하기 어렵고, 강성 또는 유연성, 내열성, 투명성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.
- [0736] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)를 사용하여 이루어지는 발포 성형체는, 고발포 배율로 얻을 수 있고, 또한 양호한 사출성형성을 가지며, 높은 강성과 재료 강도를 가진다.
- [0737] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는 자동차의 인스트루먼트 패널, 도어 트림 등의 내장 표피재 등의 진공 성형체를 제조할 수 있다. 그 성형체는 대전하기 어렵고, 유연성, 내열성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.
- [0738] 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체(A)를 성형하는 것에 의해, 자동차 부품, 가전 부품, 완구, 잡화 등의 파우더

슬래시 성형체를 제조할 수 있다. 그 성형체는 대전하기 어렵고, 유연성, 내열성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.

[0739] 또, 본 발명(3)의 성형체로는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)로 이루어지는 층을 적어도 한 층 가지는 적층체를 들 수 있다.

[0740] 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체는, 특히 압출 성형체(필름, 시트 등), 인플레이션 성형체, 사출성형체, 블로우 성형체, 섬유에 적합하고, 투명성과 내열성의 관점에서 압출 성형체, 인플레이션 성형체, 사출성형체, 블로우 성형체에 특히 적합하다.

[0741] 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체는, 예를 들어 용기 또는 부직포에 적합하다. 상기 용기로는, 예를 들어 냉동보존 용기, 레토르트 파우치 등의 식품 용기, 보틀 용기 등을 들 수 있다. 또 의료 용기, 수액 백 등도 예시할 수 있다.

[0742] 또 본 발명(3)의 프로필렌계 중합체(A)를 포함하는 조성물은 성형성, 내열성이 우수하기 때문에, 상기한 용도(프로필렌계 중합체(A)의 용도)로도 사용하는 것이 가능하다.

[0743] <프로필렌계 중합체 조성물 (X1)>

[0744] 이하, 본 발명(4)에 대해 상세하게 설명한다.

[0745] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)은, 특정 (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체와 특정 (B2) 프로필렌· α -올레핀 공중합체를 함유하여 이루어진다.

[0746] (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체

[0747] 본 발명(4) 및 후술하는 본 발명(5) 및 (6)에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 하기의 특성을 가지고 있다면, 호모 폴리프로필렌이어도 되고, 프로필렌·탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다) 랜덤 공중합체여도 되고, 프로필렌 블록 공중합체여도 되지만, 바람직하게는 호모 폴리프로필렌, 혹은 프로필렌-탄소원자수 2~20의 α -올레핀 랜덤 공중합체이다. 특히 바람직한 것은, 호모 폴리프로필렌, 프로필렌과 에틸렌 또는 탄소원자수 4~10의 α -올레핀과의 공중합체, 프로필렌과 에틸렌과 탄소원자수 4~10의 α -올레핀과의 공중합체이며, 호모 폴리프로필렌이 특히 내열성의 점 등에서 바람직하다.

[0748] 여기서, 프로필렌 이외의 탄소원자수 2~20의 α -올레핀으로는, 에틸렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 또한 통상, 프로필렌에서 유도되는 구성단위는, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위의 합계 100몰%에 대해, 90몰%를 넘는 양, 바람직하게는 91mol% 이상 포함되어 있다. 바꾸어 말하면 본 발명의 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 통상 프로필렌 유래의 구성단위를 90몰% 초과 100몰% 이하의 양으로, 및 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0몰% 이상 10몰% 미만의 양으로 함유하는데(여기서 프로필렌 유래의 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다) 유래의 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다), 특히 프로필렌 유래의 구성단위를 91몰% 이상, 100몰% 이하의 양으로, 및 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0몰% 이상 9몰% 이하의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.

[0749] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 프로필렌· α -올레핀 랜덤 공중합체인 경우에는, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0.3~7몰%의 양으로, 바람직하게는 0.3~6몰%, 더욱 바람직하게는 0.3~5몰%의 양으로 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0750] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율, 펜타드 신디오택티시티)이 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더욱 바람직하게는 94% 이상인 것이고, rrrr분율이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 성형성, 내열성과 투명성이 우수하며, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호한 점에서 바람직하다. 또한 rrrr분율의 상한은 특별히 없으나, 100% 이하이며 통상은 예를 들어 99% 이하이다.

[0751] 이 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)은, 이하와 같이 하여 측정된다.

[0752] rrrr분율은, ¹³C-NMR 스펙트럼에서의 Prrrr(프로필렌 단위가 5단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제3 단위째 메틸기에서 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체메틸기에서 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강

도로부터 하기 식(1)에 의해 구해진다.

[0753] $rrrr\text{분율}(\%)=100\times Prrrr/Pw \cdots(1)$

[0754] NMR 측정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 더하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣는다. 그리고 JEOL LTD. 제조 GX-500형 NMR 측정장치를 이용하여 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 한다. 적산 횟수는 10,000회 이상으로 한다.

[0755] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)를 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 는, 0.1~10dL/g, 바람직하게는 0.5~10dL/g인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.50~8.00dL/g, 더욱 바람직하게는 0.95~8.00dL/g, 특히 바람직하게는 1.00~8.00, 보다 더 바람직하게는 1.40~8.00dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하고, 그 중에서도 1.40~5.00dL/g의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이러한 극한점도 $[\eta]$ 값의 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 양호한 유동성을 나타내고, 다른 성분과 배합하기 쉽고, 또 얻어진 조성물로부터 기계적 강도가 우수한 성형품을 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0756] 또한 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 얻을 수 있는 용점(T_m)은, 145℃ 이상, 바람직하게는 147℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 155℃ 이상이며, 특히 바람직하게는 156℃ 이상이다. 또한 T_m 의 상한은 특별히 없지만, 통상은 예를 들어 170℃ 이하이다. 그리고 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 얻을 수 있는 용해열량(ΔH)은, 40mJ/mg 이상, 바람직하게는 45mJ/mg 이상, 더욱 바람직하게는 50mJ/mg 이상, 더욱 바람직하게는 52mJ/mg 이상, 특히 바람직하게는 55mJ/mg 이상인 것이 바람직하다.

[0757] 시차주사열량계 측정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5.00mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 30℃까지 10℃/min로 강온시키고, 30℃에서 다시 5분간 유지한 후, 이어서 10℃/min로 승온할 때의 흡열곡선에서 용점(T_m) 및 용해열량(ΔH)을 구한다. DSC 측정시에 복수의 피크가 검출되는 경우는 가장 고온측에서 검출되는 피크를 용점(T_m)으로 정의한다.

[0758] 용점(T_m)이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는 성형성, 내열성 및 기계 특성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하고 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 용점(T_m)이 이 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)를 제조할 수 있다.

[0759] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 시차주사열량계(DSC) 측정으로 구한 등온결정화 온도를 T_{iso} , 등온결정화 온도 T_{iso} 에서의 반결정화 시간을 $t_{1/2}$ 로 한 경우, $110 \leq T_{iso} \leq 150(^\circ\text{C})$ 의 범위에 있어서 하기 식(Eq-1)을 만족하고,

수학식 6

[0760] $1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \cdots \cdots (Eq-1)$

[0761] 바람직하게는, 하기 식(Eq-2)를 만족하고,

수학식 7

[0762] $1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 3.71 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \cdots \cdots (Eq-2)$

[0763] 더욱 바람직하게는 하기 식(Eq-3)을 만족한다.

수학식 8

$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 2.23 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso}) \quad \text{--- (Eq-3)}$$

[0764]

[0765]

등온결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정에서의 DSC 열량곡선과 베이스라인 사이의 면적을 전체열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다.[신 고분자실험강좌 8 고분자의 물성(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 참조]

[0766]

반결정화 시간($t_{1/2}$) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 그 온도(200℃)로부터 각 등온결정화 온도까지를 320℃/min로 강온시키고, 그 등온결정화 온도로 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서 얻은 것이다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정 개시 시간(200℃로부터 등온결정화 온도에 도달한 시각) $t=0$ 으로 하여 구한다. 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)에 대해서는 상기와 같이 하여 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 어떤 등온결정화 온도, 예를 들어 110℃에서 결정화되지 않는 경우는, 편의적으로 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구한다.

[0767]

상기 (Eq-1)을 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 기존의 것에 비해 성형성이 현격하게 우수하다. 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출 또는 프레스 등의 성형을 하는 경우, 용융 상태에서 고화될 때까지의 시간이 짧은 것을 나타낸다. 또, 이러한 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는 성형 사 이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.

[0768]

후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 상기 (Eq-1)을 충족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)를 제조할 수 있다.

[0769]

상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 바람직한 태양으로는, 상기 바람직한 태양($\Delta H \geq 40 \text{ mJ/mg}$)을 만족하는 것 및 상기 (Eq-1)을 만족하는 것에 더하여 하기 요건(n-데칸 가용부량)을 동시에 만족하는 태양을 들 수 있다.

[0770]

신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 n-데칸 가용부량이, 1(wt%) 이하, 바람직하게는 0.8(wt%) 이하, 더욱 바람직하게는 0.6(wt%) 이하인 것이 바람직하다. 이 n-데칸 가용부량은 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 내지 여기에서 얻을 수 있는 성형체의 블로킹 특성에 밀접한 지표이며, 통상 n-데칸 가용부량이 적다고 하는 것은 저결정성 성분량이 적은 것을 의미한다. 즉, 본요건 (n-데칸 가용부량)도 만족하는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 매우 양호한 내블로킹 특성을 갖는다.

[0771]

따라서 (AA) 성분의 가장 바람직한 태양의 하나는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%를 넘는 양으로 함유하고, ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 용해열량(ΔH)이 40mJ/mg 이상이며, 또한 상기 (Eq-1)을 만족하고, 또한 n-데칸 가용부량이 1wt% 이하인, 신디오택틱 프로필렌 중합체이다.

[0772]

상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 있어서는,

[0773]

상기 일반식 [1-3]으로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-3)과,

[0774]

상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1),

[0775]

상기 가교 메탈로센 화합물(a-3)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 상기 화합물(b-2), 및

[0776]

상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)

[0777]

에서 선택되는 적어도 1종 이상의 상기 화합물(b),

[0778]

로 이루어지는 상기 중합용 촉매(cat-1), 또는 그 촉매(cat-1)가 입자형상 담체에 담지된 상기 중합용 촉매(cat-2)가 적합하게 사용되지만, 생성하는 중합체가 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)로서의 요건을 만족하는 한, 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 촉매는, 그 촉매에 조금도 한정되지 않는다.

[0779]

상기 성분(a-3), 성분(b-1), 성분(b-2) 및 성분(b-3)의 자세한 것은, 상기 서술한 바와 같다.

- [0780] 상기 성분(a-3), 성분(b-1), 성분(b-2) 및 성분(b-3)은, 필요에 따라 입자형상의 상기 담체(c)에 담지시켜 사용할 수도 있다.
- [0781] 또, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 올레핀 중합용 촉매(3)은, 상기 각 성분과 함께 필요에 따라 상기 유기 화합물 성분(d)를 포함할 수도 있다.
- [0782] 상기 성분(c) 및 성분(d)의 자세한 것은, 상기 서술한 바와 같다.
- [0783] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조방법
- [0784] 중합시에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.
- [0785] (1) 성분(a-3)을 단독으로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0786] (2) 성분(a-3) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0787] (3) 성분(a-3)을 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0788] (4) 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분, 성분(a-3)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0789] (5) 성분(a-3)과 성분(b)를 담체(c)에 담지한 촉매 성분을 중합기에 첨가하는 방법.
- [0790] 상기 (2)~(5)의 각 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.
- [0791] 성분(b)가 담지되어 있는 상기 (4), (5)의 각 방법에 있어서는, 필요에 따라 담지되어 있지 않은 성분(b)를, 임의의 순서로 첨가해도 된다. 이 경우 성분(b)는 동일하거나 상이해도 된다.
- [0792] 또, 상기의 성분(c)에 성분(a-3)이 담지된 고체 촉매 성분, 성분(c)에 성분(a-3) 및 성분(b)가 담지된 고체 촉매 성분은, 올레핀이 예비 중합되어 있어도 되고, 예비 중합된 고체 촉매 성분상에 추가로 촉매 성분이 담지되어 있어도 된다.
- [0793] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)는, 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매의 존재하에, 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 중합 또는 공중합함으로써 얻을 수 있다.
- [0794] 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 어느 것으로도 실시할 수 있다. 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로르벤젠, 디클로로메탄 등의 할로젠화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.
- [0795] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여, 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀과의 중합을 할 때, 성분(a-3)은, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.
- [0796] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과, 성분(a-3) 중의 전체천이금속원자(M)과의 몰비[(b-1)/M]가 통상 0.01~5000, 바람직하게는 0.05~2000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)은, 성분(b-2)과, 성분(a-3) 중의 천이금속원자(M)과의 몰비[(b-2)/M]가 통상 1~10, 바람직하게는 1~5가 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3) 중의 알루미늄 원자와, 성분(a-3) 중의 전체천이금속(M)과의 몰비[(b-3)/M]가 통상 10~5000, 바람직하게는 20~2000이 되는 양으로 사용된다.
- [0797] 성분(d)는, 성분(b)가 성분(b-1)인 경우에는 몰비[(d)/(b-1)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-2)인 경우는 몰비[(d)/(b-2)]가 통상 0.01~10, 바람직하게는 0.1~5가 되는 양으로, 성분(b)가 성분(b-3)인 경우에는 몰비[(d)/(b-3)]가 통상 0.01~2, 바람직하게는 0.005~1이 되는 양으로 사용된다.
- [0798] 또, 이러한 올레핀 중합 촉매를 사용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 중합 압력은, 통상 상압~10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압~5MPa 게이지압의 조건하이며, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 또한 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 얻을 수 있는 올레핀 중합체의 분자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나, 또

는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다. 또한 사용하는 성분(b)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 올레핀 1kg당 0.001~100NL 정도가 적당하다.

[0799] 중합 반응에 공급되는 올레핀은, 프로필렌과, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 1종 이상의 올레핀이다. 탄소원자수 4~20의 α-올레핀으로는, 탄소원자수가 4~20, 바람직하게는 4~10인 직쇄상 또는 분기상의 α-올레핀, 예를 들어 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등이다.

[0800] (B2)프로필렌·α-올레핀 공중합체

[0801] 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2)는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%의 양으로 함유하는 프로필렌·α-올레핀 공중합체이며, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 및(b-2)의 어느 하나 이상을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0802] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정한 신디오택틱 트리아드 분율(rr)이 60% 이상이다.

[0803] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정한 MFR(g/10분)가 하기의 관계식을 만족한다.

[0804] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$

[0805] 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2)는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~95몰%의 양, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%의 양 함유한다.

[0806] 본 발명(4)에 있어서 사용되는 경우에는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해 50중량부 이상인 경우, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양, 바람직하게는 55~85몰%의 양, 보다 바람직하게는 60~85몰%의 양, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%, 바람직하게는 15~45몰%, 보다 바람직하게는 15~40몰%의 양 함유한다.

[0807] 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2)는, 본 발명(4)에 있어서 사용되는 경우에는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해 50중량부 미만인 경우, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양, 바람직하게는 65~85몰%의 양, 보다 바람직하게는 70~85몰%의 양, 그리고 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 적어도 1종 이상을 10~45몰%, 바람직하게는 15~35몰%의 양, 보다 바람직하게는 15~30몰%의 양 함유한다.

[0808] 여기서 프로필렌에서 유도되는 구성단위, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위의 합계는 100몰%이다.

[0809] 또, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)으로는, 에틸렌, 3-메틸-1-부텐, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 특히 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐이 바람직하다.

[0810] 또, 상기와 같은 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2) 중에서도, 프로필렌·에틸렌 공중합체가 바람직한 태양의 하나이다.

[0811] 또, 상기와 같은 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2) 중에서도, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 또는 1-옥텐 중 어느 하나(HAO 코모노머라 하기도 한다)에서 유도되는 구성단위로 이루어지며, 에틸렌에서 유도되는 구성단위의 비율(몰%)이 HAO 코모노머 유래의 구성단위의 비율(몰%)보다 많은 프로필렌·에틸렌·HAO 공중합체가 바람직한 태양의 하나이다.

[0812] 또 이들 바람직한 범위의 폴리머인 프로필렌·에틸렌 공중합체나 프로필렌·에틸렌·HAO 공중합체에 있어서는 상기 (b-1) 및 (b-2) 모두를 만족하는 것이 바람직하다.

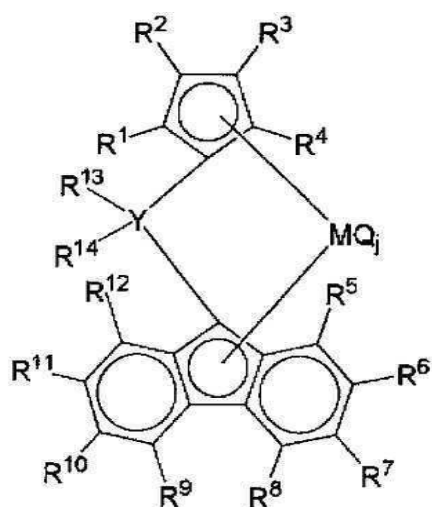
[0813] 상기 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2)는, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.02~100g/10분의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0814] 상기 프로필렌·α-올레핀 공중합체(B2)는, 이하의 (b-1) 및(b-2) 중 적어도 하나를 만족한다.

- [0815] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이아드 분율(rr분율, 트라이아드 신디오택티시티)이 60% 이상이다.
- [0816] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [0817] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0818] 먼저 요건 (b-1)에 대해 설명한다.
- [0819] (b-1) : 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2)의 ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이아드 분율(rr분율, 트라이아드 신디오택티시티)이 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상이며, rr분율이 이 범위에 있는 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2)는, 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 호환성이 양호하여 바람직하다.
- [0820] (b-1)을 만족하는 중합체는, 예를 들어 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조 가능한 촉매의 존재하에서 프로필렌과 α -올레핀을 공중합하여 얻을 수 있고, 또 예를 들어 후술하는 바와 같은 촉매를 사용하여 제조해도 된다.
- [0821] rr분율은, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Prr(프로필렌 단위가 3단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제2단위 메틸기에서 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체 메틸기에서 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강도로부터 하기 식(2)에 의해 구해진다.
- [0822] $\text{rr분율}(\%) = 100 \times \text{Prr} / \text{Pw} \cdots (2)$
- [0823] 여기서, mr유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 중, 적어도 신디오택틱 결합과 아이소택틱 결합의 양쪽 모두로부터 유래하는 흡수, Pmr(흡수 강도)의 결정에 이용한다), rr유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제2단위 메틸기에서 유래하는 흡수, Prr(흡수 강도)의 결정에 이용한다), 또는 mm유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속하여 아이소택틱 결합한 부위에서의 제2단위 메틸기에서 유래하는 흡수, Pmm(흡수 강도)의 결정에 이용한다)와 코모노머에서 유래하는 흡수가 겹치는 경우에는, 코모노머 성분의 기여를 공제하지 않고 그대로 산출한다.
- [0824] 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2002-097325호의 [0018]~[0031]까지 기재된 "신디오택티시티 파라미터(SP치)" 구하는 방법의 기재 중, [0018]~[0023]까지를 행하고, 제1 영역, 제2 영역, 제3 영역 시그널의 적산 강도로부터 상기 식(2)에 의해 계산함으로써 구한다.
- [0825] 또 본 발명(4)에서는, 특히 rr_1 치, 구체적으로는 일본 공개특허공보 2002-097325호의 [0018]~[0031]까지 기재된 "신디오택티시티 파라미터(SP치)" 구하는 방법에 의해 구한 값이 60% 이상, 바람직하게는 65% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상인 것인 것이 보다 바람직하다. rr_1 치는, 바꾸어 말하면 상기 rr치의 계산에 있어서, mr유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 중 적어도 신디오택틱 결합과 아이소택틱 결합의 양쪽 모두로부터 유래하는 흡수, Pmr(흡수 강도)의 결정에 이용한다), rr유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제2단위 메틸기에서 유래하는 흡수, Prr(흡수 강도)의 결정에 이용한다), 또는 mm유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속하여 아이소택틱 결합한 부위에서의 제2단위 메틸기에서 유래하는 흡수, Pmm(흡수 강도)의 결정에 이용하는 강도)와 코모노머에서 유래하는 흡수가 겹치는 경우에는, 코모노머 성분의 기여를 공제한 것이다.
- [0826] rr치 및 rr_1 치의 측정에 있어서, NMR 측정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 더하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣는다. 그리고 JEOL LTD. 제조 GX-400형 NMR 측정장치를 이용하여 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 한다. 적산 횟수는 8,000회 이상으로 한다.
- [0827] 다음에 요건 (b-2)에 대해 설명한다.
- [0828] (b-2) : 상기 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2)는, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR(g/10분)가 하기의 관계식을 만족한다.

- [0829] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0830] 보다 바람직하게는
- [0831] $1.80 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.50 \times \text{MFR}^{(-0.19)}$
- [0832] 이 관계식을 충족하는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 호환성이 양호하여 바람직하다.
- [0833] 상기 식을 만족하는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는, 예를 들어 신디오택틱 폴리프로필렌을 제조 가능한 촉매로 프로필렌과 α -올레핀을 공중합하여 얻을 수 있고, 또 예를 들어 후술하는 바와 같은 촉매를 사용하여 제조해도 된다. 이러한 재료는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 호환성이 양호하여 바람직하다.
- [0834] (b-2)를 만족하는 프로필렌· α -올레핀 공중합체는, 종래의 아이소택틱 프로필렌계 공중합체에 비해 동일 $[\eta]$ 이고 큰 MFR를 나타낸다.
- [0835] 이것은 Macromolecules 31, 1335-1340(1998)에도 기재된 바와 같이 아이소택틱 폴리프로필렌의 얽힘점간 분자량(논문에서는 $\text{Me}=6900(\text{g/mol})$ 이라고 보고되어 있다)과, 신디오택틱 폴리프로필렌의 얽힘점간 분자량(논문에서는 $\text{Me}=2170(\text{g/mol})$ 이라고 보고되어 있다)과의 차이에 기인한다고 생각된다. 즉, 동일 $[\eta]$ 에서는 신디오 구조를 가지는 것에 의해, 아이소 구조를 가지는 재료에 대해 얽힘점이 많아지고, MFR이 커진다고 생각된다.
- [0836] 이상과 같이 (b-1) 및 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족하는 (B2)프로필렌· α -올레핀 공중합체는, 아이소택틱 구조를 가지는 프로필렌· α -올레핀 공중합체와는 상이한 입체규칙성을 가진 폴리머이며, 신디오택틱 구조를 가지는 것으로 생각된다. 이 때문에 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는 (AA) 성분과 상용성이 좋은 것으로 생각된다.
- [0837] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 는 0.1~10dL/g, 바람직하게는 0.5~10dL/g, 보다 바람직하게는 0.5~7.0dL/g인 것이 바람직하다.
- [0838] 이 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는, X선 회절로 측정한 결정화도가 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 0~15%이다.
- [0839] 이 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는, 단일의 유리전이온도를 가지며, 시차주사열량계(DSC) 측정에 의해 얻을 수 있는 유리전이온도(T_g)가, 통상은 0℃ 이하인 것 바람직하다. 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 유리전이온도(T_g)가 상기 범위 내에 있으면, 내한성, 저온 특성이 우수하다.
- [0840] 시차주사열량측정은 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 10.00mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, 세이코 인스트루먼트사 제조 DSCRDC220을 이용하여 30℃에서 200℃까지 200℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 -100℃까지 10℃/min로 강온시키고, -100℃에서 다시 5분간 유지한 후, 이어서 10℃/min로 승온할 때의 흡열곡선에서 상기 유리전이온도(T_g)를 구한다.
- [0841] 또, 이 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 GPC에 의해 측정한 분자량 분포(M_w/M_n , 폴리스티렌 환산, M_w : 중량 평균 분자량, M_n : 수평균 분자량)는, 바람직하게는 3.5 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [0842] 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는,
- [0843] 이하의 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-2)와,
- [0844] 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1),
- [0845] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)와반응하여 이온쌍을 형성하는 상기 화합물(b-2), 및
- [0846] 상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)
- [0847] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 상기 화합물(b),
- [0848] 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에, 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종 올레핀을 중합함으로써 제조할 수 있지만, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)로서의 요건을 만족하는 한, 제조방법은 이것에 한정되지 않는다.

화학식 10



· · · [1-2]

[0849]

[0850] (식 [1-2] 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 원자 또는 기이고, 각각이 동일하거나 상이해도 되며,

[0851] R^6 와 R^{11} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[0852] R^7 와 R^{10} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[0853] R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은 모두가 동시에 수소원자는 아니고,

[0854] R^2 와 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성해도 되고

[0855] $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 기끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0856] R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 1~40의 알킬기, 탄소수 6~40의 알킬아릴기, 탄소수 6~20의 플루오로아릴기, 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,

[0857] R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기로부터 선택되고,

[0858] M은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

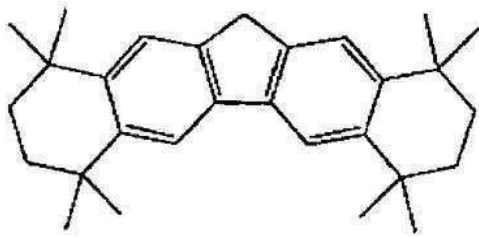
[0859] Y는 탄소 또는 규소이며,

[0860] Q는 할로젠, 탄화수소기, 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일한 또는 다른 조합으로 선택되고,

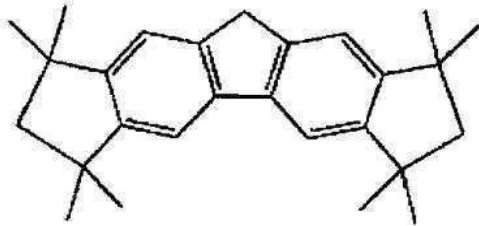
[0861] j는 1~4의 정수이다).

[0862] 이하에, 상기 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물의 구체예를 나타내는데, 특별히 이것에 의해 본 발명(4) 및 후술하는 본 발명(5)의 범위가 한정되는 것은 아니다. 여기에서 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌이란 식[10]으로 나타나는 구조를 가리키고, 옥타메틸테트라히드로디시클로펜타플루오렌이란 식 [11]로 나타나는 구조를 가리키고, 디벤조플루오렌이란 식[12]로 나타나는 구조를 가리킨다.

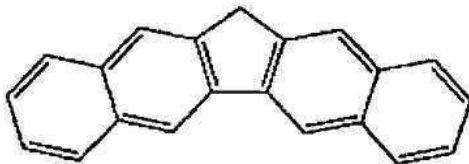
화학식 11



... [1 0]



... [1 1]



... [1 2]

[0863]

[0864]

이 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 구체예로는, 본 발명(2)의 설명 중에서 서술한 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2a)를 들 수 있다.

[0865]

또 상기 기재 화합물의 "지르코늄"을 "하프늄"이나 "티타늄"으로 바꾼 화합물이나, "디클로리드"가 "디플로라이드", "디브로미드", "디아यो다이드"나, "디클로리드"가 "디메틸"이나 "메틸에틸"이 된 메탈로센 화합물 등도 마찬가지로 일반식 [1-2]로 나타나는 메탈로센 화합물이다.

[0866]

상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)는 공지된 방법을 참고로 함으로써 제조 가능하다. 공지된 제조방법으로, 예를 들어 본 출원인에 의한 W004/029062호 팜플렛에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

[0867]

상기와 같은 메탈로센 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0868]

프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 제조에 이용되는 유기 알루미늄옥시 화합물(b-1)로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄옥시 화합물(b-1)과 동일한 것이 사용된다.

[0869]

프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 제조에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는, 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)와 동일한 것이 사용된다.

[0870]

프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(b-3)으로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(b-3)과 동일한 것이 사용된다.

[0871]

상기 성분(a-3), 성분(b-1), 성분(b-2) 및 성분(b-3)은, 필요에 따라 입자형상의 상기 담체(c)에 담지시켜 사용할 수도 있다.

[0872]

프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 제조방법

[0873]

프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 중합시에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.

[0874]

성분(a-2) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

- [0875] 상기의 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.
- [0876] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀을 중합할 때에는, 성분(a-2)는, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.
- [0877] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과 성분(a-2) 중의 전체천이금속원자(M)과의 몰비[(b-1)/M]가 통상 0.01~5,000, 바람직하게는 0.05~2,000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)은, 성분(b-2) 중의 알루미늄 원자와 성분(a-2) 중의 전체천이금속(M)과의 몰비[(b-2)/M]가 통상 1~1,000, 바람직하게는 1~500이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3)과 성분(a-2) 중의 천이금속원자(M)과의 몰비[(b-3)/M]가 통상 1~10,000, 바람직하게는 1~5,000이 되는 양으로 사용된다.
- [0878] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는, 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매의 존재하에, 프로필렌과, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 통상 액상으로 공중합시킨다. 이 때, 일반적으로 탄화수소 용매가 사용되는데, α -올레핀을 용매로서 사용해도 된다. 탄화수소 매체로서 구체적으로는 상기와 동일한 것을 들 수 있다. 공중합은 배치법 또는 연속법 어느 방법에 의해서도 행할 수 있다.
- [0879] 중합에 사용할 수 있는 α -올레핀으로는, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. α -올레핀은 1종 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0880] 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 공중합을 배치법으로 행하는 경우에는, 중합계 내의 메탈로센 화합물의 농도는, 중합 용적 1리터당 통상 0.00005~1 밀리몰, 바람직하게는 0.0001~0.50 밀리몰의 양으로 사용된다.
- [0881] 또 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우에는 평균체류시간)은, 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라 다르지만, 통상 5분간~3시간, 바람직하게는 10분간~1.5시간이다.
- [0882] 상기 프로필렌과, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀은, 상기 서술과 같은 특정 조성의 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)를 얻을 수 있는 양으로 각각 중합계에 공급된다. 또한 공중합할 때에는, 수소 등의 분자량 조절제를 사용할 수도 있다.
- [0883] 상기와 같이 하여 프로필렌과, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 공중합시키면, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)는 통상 이것을 포함하는 중합 용액으로서 얻을 수 있다. 이 중합 용액은 상법에 의해 처리되고, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)를 얻을 수 있다.
- [0884] 공중합 반응은, 통상, 온도가 40~200℃, 바람직하게는 40℃~180℃, 더욱 바람직하게는 50℃~150℃의 범위에서, 압력이 0 초과~10Mpa, 바람직하게는 0.5~10Mpa, 보다 바람직하게는 0.5~7Mpa의 범위의 조건하에서 행해진다.
- [0885] 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)
- [0886] 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)은,
- [0887] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 10~95중량부, 바람직하게는 15~90중량부와,
- [0888] (B2) 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체 90~5중량부, 바람직하게는 85~10중량부를 함유하고 있다(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다).
- [0889] 이 범위에 있으면, 성형성과 내열성이 우수하고 투명성, 유연성, 내손상성도 우수한 프로필렌계 중합체 조성물이 되기 때문에 바람직하다.
- [0890] 또한 내열성이 높고, 강성이 높고, 내충격성이 우수한 재료를 필요로 하는 경우, 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 50중량부 이상 95중량부 이하, 보다 바람직하게는 55중량부 이상 90중량부 이하, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)가 바람직하게는 5중량부 이상 50중량부 이하, 보다 바람직하게는 10중량부 이상 45중량부 이하이다(조성물 (X1i)).
- [0891] 또 유연성과 고무 탄성이 우수한 재료를 필요로 하는 경우, 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 10중량부 이상 50중량부 미만, 보다 바람직하게는 10중량부 이상 49중량부 이하, 보다 더 바람직하게는 15~45중량부, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)가 바람직하게는 50중량부 초과 90중량부 이하, 보다 바람직하게는 51중량부 이상 90중량부 이하, 보다 더 바람직하게는 55~85중량부이다(조성물 (X1ii)).

- [0892] 본 발명(4)의 조성물은, 특히 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 내손상성도 우수하다.
- [0893] 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출 또는 프레스 등의 성형을 행하는 경우, 용융 상태에서부터 고화될 때까지의 시간이 것을 나타낸다. 성형성이 좋은 경우는 성형 사이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.
- [0894] 구체적으로는 고화될 때까지의 시간은 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정으로부터 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)이 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다. 또한 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정으로부터 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 물성(1)이라 하기도 한다. 본 발명(4)의 조성물은 특정한 (AA) (B2) 성분을 포함하는 것에 의해 $t_{1/2}$ 가 종래 기술에 비해 비약적으로 향상되어 있으며, 예를 들어 통상 사용되는 아이소택틱 폴리프로필렌 등과 같은 성형법으로 곤란없이 성형할 수 있다.
- [0895] 등온결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정에서의 DSC 열량곡선과 베이스라인 사이의 면적을 전체열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다. 자세한 것은 신 고분자실험강좌 8 고분자의 물성(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 등의 전문서를 참조하기 바란다. 반결정화 시간($t_{1/2}$) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5.00mg 정도를 전용 알루미늄 펜에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 등온결정화 온도 110℃까지 320℃/min로 강온시키고, 110℃로 온도를 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서 얻은 것이다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 110℃의 등온결정화 과정 개시 시간(200℃에서 110℃에 도달한 시각) $t=0$ 으로 하여 구했다. 본 발명(4)의 조성물은 상기와 같이 하여 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 110℃에서 결정화하지 않는 경우는, 편의적으로 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구했다.
- [0896] 또 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)에 대해 측정된 바늘침입온도(이하 물성(2)라 하기도 한다)는 바람직하게는 145℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 147℃, 특히 바람직하게는 150℃ 이상이다.
- [0897] 바늘침입온도(TMA 측정에 의해 구해지는 연화점이라 하기도 한다)는 이하와 같이 측정할 수 있다.
- [0898] 세이코사 제조 SS-120 또는 TA Instrument사 제조 Q-400을 이용하여, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mm ϕ 의 평면압자에 2Kgf/cm²의 압력을 가하고, TMA 곡선에서 바늘침입온도(℃)를 구했다.
- [0899] 또, 아이조드 충격강도(물성(3)이라 하기도 한다), 인장 탄성률(물성(4)라 하기도 한다), 헤이즈(물성(5)라 하기도 한다)의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0900] 아이조드 충격강도는 3mm 두께 프레스시트로부터 12.7mm(폭)×3.2mm(두께)×64mm(길이)의 시험편을 편칭하고, 기계 가공의 노치를 넣어 0℃에서 측정, 3회의 평균을 값으로 했다.
- [0901] 인장 탄성률은 1mm 두께 프레스시트로부터, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덤벨에 의해 편칭하고, 평가 시료에 제공했다. 측정에는 예를 들어, Instron사 제조 인장 시험기 Instron1123를 이용하여, 스캔간: 30mm, 인장 속도 30mm/min로 23℃에서 측정, 3회의 평균을 값으로 했다.
- [0902] 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제조 디지털탁도계 "NDH-20D"로 내부 헤이즈를 측정, 2회의 평균을 값으로 했다.
- [0903] 또한 상기에 있어서, 각 시험에 있어서는, 프레스 성형기에서 200℃에서 5분~10분 여열한 후, 10MPa 가압하에서 1~2분 성형한 후, 20℃에서 10MPa의 가압하에서 냉각함으로써 소정 두께의 시트를 제작함으로써 시험편을 얻는다.
- [0904] 조성물 (X1i)의 경우, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 탄소수 2~20의 α -올레핀(프로필렌 제외한다)으로는, 에틸렌이거나, 또는 에틸렌과 HAO 코모노머의 조합이 바람직하고, 에틸렌이 특히 바람직하다. 또 α -올레핀에서 유도되는 구성단위는 바람직하게는 15몰%~45몰%인 것이 보다 바람직하고, 15~40몰%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위이면 특히 내열성, 투명성과 내충격성의 균형이 우수한 조성물이 된다.
- [0905] 조성물 (X1i)의 경우, 반결정화 시간(1)은, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이며;

- [0906] 바늘침입온도(2)는, 바람직하게는 145℃ 이상, 보다 바람직하게는 147℃ 이상이며 ;
- [0907] 아이조드 충격강도(3)는 바람직하게는 50J/m 이상, 보다 바람직하게는 100J/m이며 ;
- [0908] 인장 탄성률(4)은 바람직하게는 100MPa~2000MPa의 범위이며, 보다 바람직하게는 200MPa~1500MPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 400MPa~1000MPa의 범위이며 ;
- [0909] 내부 헤이즈(5)는 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하이다.
- [0910] 조성물 (X1i)의 경우, (1)~(5) 중 적어도 하나 이상의 물성이, 바람직한 범위를 만족하는 것이 바람직하고, (1) 또는 (2)를 만족하는 것이 보다 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (2)와 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하거나, (2)와 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것이 더욱 바람직하고, (1)과 (2)와 (3)과 (4)와 (5) 전부를 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0911] 또 조성물 (X1ii)의 경우, 바람직하게는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)가 10중량부 이상 50중량부 미만이며, 보다 바람직하게는 10중량부 이상 49중량부 이하, 보다 바람직하게는 15중량부 이상 45중량부 이하, 프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)가 바람직하게는 50중량% 초과 90중량부 이하, 보다 바람직하게는 51~90중량부, 보다 더 바람직하게는 55~85중량부이다.
- [0912] 이 경우, 프로필렌 · α-올레핀 공중합체(B2)의 탄소수 2~20의 α-올레핀(단 프로필렌 제외한다)으로는, 에틸렌 이거나, 에틸렌과 HAO 코모노머의 조합이 바람직하고, 에틸렌이 특히 바람직하다. 또 α-올레핀에서 유도되는 구성단위는 바람직하게는 10몰%~45몰%인 것이 보다 바람직하고, 15~35몰%인 것이 더 바람직하고, 또한 15~30몰%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위이면 특히 내열성, 투명성, 유연성과 내손상성이 우수한 조성물이 된다.
- [0913] 조성물 (X1ii)의 경우, 반결정화 시간(1)은, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이며 ;
- [0914] 바늘침입온도(2)는, 바람직하게는 145℃ 이상, 보다 바람직하게는 147℃ 이상이며 ;
- [0915] 아이조드 충격강도(3)는 바람직하게는 100J/m 이상, 보다 바람직하게 200J/m이며 ;
- [0916] 인장 탄성률(4)은 바람직하게는 1MPa~400MPa의 범위이며, 보다 바람직하게는 1MPa~200MPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 1MPa~100MPa의 범위이며 ;
- [0917] 내부 헤이즈(5)는 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 25 이하이다.
- [0918] 조성물 (X1ii)의 경우, (1), (2), (4), (5) 중 적어도 하나 이상의 물성이, 바람직한 범위를 만족하는 것이 바람직하고, (1) 또는 (2)가 바람직한 범위를 만족하는 것이 보다 바람직하고, (1)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (2)와 (4)를 동시에 만족하는 것, (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, (1)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하거나, (2)와 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것이 더욱 바람직하고, (1)과 (2)와 (4)와 (5) 모두를 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0919] 또, 조성물 (X1ii)의 경우, 200% 연신 후의 잔류 변형은 바람직하게는 50(%) 이하, 더욱 바람직하게는 40(%) 이하이다. 학진 마모시험 전후의 글로스 변화율은 바람직하게는 40(%) 이하, 더욱 바람직하게는 30(%) 이하이다. 이 범위이면 특히 내열성, 투명성, 유연성, 내손상성 그리고 고무 탄성이 우수한 조성물이 된다.
- [0920] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (Y)는,
- [0921] 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 99.7~70몰%, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 0.3~30몰% 함유하고(여기에서 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위를 100몰%로 한다),
- [0922] (2) 바늘침입온도가 145도 이상, 바람직하게는 147도 이상
- [0923] (3) 아이조드 충격강도가 50J/m 이상, 바람직하게는 100J/m
- [0924] (4) 인장 탄성률이 100MPa~2000MPa의 범위, 바람직하게는 200MPa~1500MPa의 범위
- [0925] (5) 내부 헤이즈값이 50% 이하, 바람직하게는 40% 이하
- [0926] 이다.
- [0927] 이 프로필렌계 중합체 조성물 (Y)에 있어서 "조성물"이란, 적어도 23℃ 데칸 가용부와 23℃ 데칸 불용부가 존재

하고, 23℃ 데칸 가용부가 2중량부 이상 98중량부 이하, 23℃ 데칸 불용부가 2중량부 이상 98중량부 이하 존재하는 것을 말한다.

[0928] 여기서 조성물 (Y)의 경우, 데칸 가용부는 5~55중량부의 범위에 있고, 바람직하게는 5~50중량부의 범위에 있다. 또, 데칸 불가용부의 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(Tm)이 145℃ 이상이다.

[0929] n-데칸 가용 성분량 측정은, 그 조성물 약 3g을 n-데칸 450ml에 더하고 145℃에서 용해한 후 실온까지 냉각하고, 여과에 의해 n-데칸 불용부를 제거하고, 여과액으로부터 n-데칸 가용부를 회수함으로써 행해진다.

[0930] 프로필렌에서 유도되는 구성단위는 99.7~75몰%인 것이 보다 바람직하고, α-올레핀에서 유도되는 구성단위는 0.3~25몰%인 것이 보다 바람직하다.

[0931] α-올레핀으로는 적어도 에틸렌을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 에틸렌만인 것이 더욱 바람직하다.

[0932] 이 조성물은 예를 들어 상기한 프로필렌계 중합체 조성물 (X1) 중, 조성물 (X1i)을 구성할 수 있는 성분끼리를 블렌드함으로써 제조할 수 있다.

[0933] 또 본 발명(4)의 또 다른 프로필렌계 중합체 조성물 (Z)는, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 95~55몰%, 바람직하게는 95~60몰%, 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 5~45몰%, 바람직하게는 5~40몰% 함유하고(여기에서 탄소원자수 2~20의 α-올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위를 100몰%로 한다),

[0934] (2) 바늘침입온도가 145도 이상, 바람직하게는 147도 이상

[0935] (3) 인장 탄성률이 1~400MPa, 바람직하게는 1~200MPa

[0936] (5) 내부 헤이즈값이 40% 이하, 바람직하게는 30% 이하

[0937] 이다. 여기에서 프로필렌계 중합체 조성물 (Z)에 있어서 "조성물"이란, 적어도 23℃ 데칸 가용부와 23℃ 데칸 불용부가 존재하고, 23℃ 데칸 가용부가 2중량부 이상 98중량부 이하, 23℃ 데칸 불용부가 2중량부 이상 98중량부 이하 존재하는 것을 말한다.

[0938] 여기서 조성물 (Z)의 경우, 데칸 가용부는 50~95중량부의 범위에 있고, 바람직하게는 50~90중량부의 범위에 있다. 또, 데칸 불가용부의 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(Tm)이 145℃ 이상이다.

[0939] 이 조성물은 예를 들어 상기한 프로필렌계 중합체 조성물 (X1) 중, 조성물 (X1ii)을 구성할 수 있도록 성분끼리를 블렌드함으로써 제조할 수 있다.

[0940] 그래프트 변성

[0941] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X1), 프로필렌계 중합체 조성물 (Y), 프로필렌계 중합체 조성물 (Z) 및 중 어느 것에 있어서도, 상기와 같은 프로필렌계 중합체 조성물 중 적어도 일부 또는 전부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있어도 된다.

[0942] 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)의 경우에는, 예를 들어 (AA) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (B2) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (AA) 성분, (B2) 성분의 각각에 대하여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 된다.

[0943] 이 극성 모노머로는, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복시산 혹은 그 유도체, 비닐에스테르 화합물, 염화 비닐, 카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다.

[0944] 극성 모노머로는, 특히 불포화 카르복시산 또는 그 유도체가 특히 바람직하다. 불포화 카르복시산 또는 그 유도체로는, 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물, 카르복시산기를 가지는 화합물과 알킬알코올과의 에스테르, 무수 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물 등을 들 수 있고, 불포화기로는, 비닐기, 비닐렌기, 불포화 환형 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0945] 구체적인 화합물로는, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산[상표](엔도시스-비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시산) 등의 불포화 카르

복시산; 또는 그 유도체, 예를 들어 산할라이드, 아마이드, 이미드, 무수물, 에스테르 등을 들 수 있다. 이러한 유도체의 구체예로는, 예를 들어 염화말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 글리시딜말레에이트 등을 들 수 있다.

- [0946] 이들의 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서는, 불포화 디카르복시산 또는 그 산무수물이 적합하고, 특히 말레산, 나딕산 또는 이들의 산무수물이 바람직하게 사용된다.
- [0947] 변성은, 피변성체에 극성 모노머를 그래프트 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 피변성체에 상기와 같은 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 극성 모노머는 피변성체 100중량부에 대해 통상 1~100중량부, 바람직하게는 5~80중량부의 양으로 사용된다. 이 그래프트 중합은, 통상 래디칼 개시제의 존재하에 행해진다.
- [0948] 래디칼 개시제로는, 유기 과산화물 혹은 아조 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0949] 래디칼 개시제는, 피변성체 및 극성 모노머와 그대로 혼합하여 사용할 수도 있지만, 소량의 유기용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기용매로는, 래디칼 개시제를 용해할 수 있는 유기용매라면 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다.
- [0950] 또 피변성체에 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 환원성 물질을 사용해도 된다. 환원성 물질을 사용하면, 극성 모노머의 그래프트량을 향상시킬 수 있다.
- [0951] 피변성체의 극성 모노머에 의한 그래프트 변성은, 종래 공지된 방법으로 행할 수 있고, 예를 들어 피변성체를 유기용매에 용해하고, 이어서 극성 모노머 및 래디칼 개시제 등을 용액에 더하고, 70~200℃, 바람직하게는 80~190℃의 온도로, 0.5~15시간, 바람직하게는 1~10시간 반응시킴으로써 행할 수 있다.
- [0952] 또 압출기 등을 이용하여 피변성체와 극성 모노머를 반응시켜, 변성 프로필렌계 중합체 조성물을 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상 피변성체의 용점 이상, 구체적으로는 (B2) 성분을 변성하는 경우에는 예를 들어 120~300℃, 바람직하게는 120℃~250℃의 온도에서, 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다. 또 (AA) 성분을 포함하는 피변성체를 변성하는 경우에는 예를 들어 160~300℃, 바람직하게는 180℃~250℃의 온도에서, 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다.
- [0953] 이와 같이 하여 얻을 수 있는 변성체의 변성량(극성 모노머의 그래프트량)은, 변성체를 100중량%로 한 경우에 통상 0.1~50중량%, 바람직하게는 0.2~30중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~10중량%인 것이 바람직하다.
- [0954] 본 발명(4)에서는 이들의 변성체를 사용하고, 또한 필요에 따라 (AA) 성분 및 (B2) 성분에서 선택되는 미변성체의 1종 이상과 혼련함으로써 본 발명(4)의 적어도 일부가 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 (X1), 프로필렌계 중합체 조성물 (Y), 프로필렌계 중합체 조성물 (Z)를 얻을 수 있다.
- [0955] 예를 들어, 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (W), 또는 프로필렌계 중합체 조성물 (W)의 펠릿을 변성하고, 이 변성체와, 추가로 필요량의 미변성 중합체((AA) 성분, (B2) 성분에서 선택되는 1종 이상)를 용융혼련하여 프로필렌계 중합체(X1), (Y) 또는 (Z)를 제조해도 된다.
- [0956] 그리고, 프로필렌계 중합체 조성물 (X1), (Y), 및 (Z)의 어느 경우에도, 극성 모노머의, 상기 방법으로 얻을 수 있는 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 100중량%에 대한 함유량은, 통상 0.001~50중량%, 바람직하게는 0.001~10중량%, 보다 바람직하게는 0.001~5중량%이며, 더욱 바람직하게는 0.01~3중량%이다. 극성 모노머의 함유량의 제어는, 예를 들어 그래프트 조건을 적당하게 선택함으로써 용이하게 행할 수 있다.
- [0957] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물의 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있는 경우에는, 다른 수지와와의 접착성, 상용성이 우수하고 또한 프로필렌계 중합체 조성물로부터 얻어진 성형체 표면의 젖음성이 개량되는 경우가 있다.
- [0958] 또, 조성물의 적어도 일부를 그래프트 변성한 것으로 함으로써, 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물이 가지는 투명성, 저온 내충격성, 기계 물성(강성 또는 유연성), 내열성, 등의 성능을 유지하면서, 또한 다른 재료와의 상용성 또는 접착성을 부가할 수 있는 경우도 있다.
- [0959] 또, 극성 모노머, 예를 들어 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체의 함유량이 상기 범위에 있는 것에 의해, 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물은, 극성기 함유 수지(예를 들어 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리아미드, PMMA, 폴리카보네이트 등)에 대해 높은 접착 강도를 나타낸다.

- [0960] 또, 본 발명(4)의 적어도 일부가 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물에는, 그 변성물이 가지는 특성을 해치지 않는 범위에서, 다른 중합체, 예를 들어 열가소성 수지나 엘라스토머 등을 배합할 수 있다. 그들의 배합은, 그래프트 변성 단계에서도 변성 후의 혼합이어도 된다.
- [0961] 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물에는, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후 안정제, 내열 안정제, 내전방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 방담제, 핵제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화방지제, 염산흡수제, 산화방지제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다.
- [0962] 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물에는, 본 발명(4)의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 엘라스토머, 수지 등 다른 중합체가 포함되어 있어도 된다.
- [0963] 또 본 발명(4)에 관련된 프로필렌 중합체 조성물의 성형성을 더욱 개선시키기 위해, 즉 결정화 온도를 높이고 결정화 속도를 빠르게 하기 위해, 특정한 임의 성분인 핵제를 포함해도 된다. 이 경우, 예를 들어 핵제는 디벤질리덴소르비톨계 핵제, 인산에스테르염계 핵제, 로진계 핵제, 벤조산 금속염계 핵제, 불소화 폴리에틸렌, 2,2-메틸렌비스(4,6-디tert-부틸페닐)인산나트륨, 피멜산이나 그 염, 2,6-나프탈렌산디카르복시산디시클로헥실아미드 등이며, 배합량은 특별히 제한은 없지만, 프로필렌계 중합체 조성물에 대해 0.1~1중량부 정도가 있는 것이 바람직하다. 배합 타이밍에 특별히 제한은 없고, 중합중, 중합후, 혹은 성형 가공시에서의 첨가가 가능하다.
- [0964] 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)의 제조방법
- [0965] 상기와 같은 프로필렌계 중합체 조성물은, 각 성분을 상기와 같은 범위에서 여러 가지의 공지된 방법, 예를 들어 슬러리상, 용액상 또는 기상에 의해 연속식 또는 배치식으로 다단 중합하는 방법, 헨셀 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 혹은 혼합후, 1축 압출기, 2축 압출기, 니더, 뱅버리 믹서 등으로 용융혼련 후, 조립 혹은 분쇄하는 방법을 채용하여 제조할 수 있다.
- [0966] 본 발명(4)의 펠릿은,
- [0967] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA1) 1~65중량부와,
- [0968] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B21) 99~35중량부(단, (AA1)과 (B21)의 합계를 100중량부로 한다)
- [0969] 를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA1)이 하기 요건 (a1)을, 상기 공중합체(B21)가 하기 요건 (b1)을 각각 충족하는 프로필렌계 중합체 조성물 (W)로 이루어진다 ;
- [0970] (a1) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145°C 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA1) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다.
- [0971] (b1) : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%(단, 상기 공중합체(B21) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230°C , 2.16kg 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b1-1) 또는 (b1-2) 중 어느 하나 이상을 만족한다 ;
- [0972] (b1-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정한 신디오택틱 트라이어드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,
- [0973] (b1-2) : 135°C 데칼린 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230°C , 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [0974] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0975] 본 발명(4)의 펠릿에 사용되는 (AA1) 신디오택틱 프로필렌 중합체로는, 상기 프로필렌계 중합체 조성물(X1)에서 사용되는 프로필렌계 중합체와 동일한 것을 들 수 있다. 그 결합 양식, 프로필렌에서 유도되는 구성단위 이외의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위의 종류, 존재량, 신디오택틱 펜타드 분율, T_m , ΔH , $[\eta]$ 등의 바람직한 태양, 제조방법 등도 모두 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)에서 이용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 동일하다.
- [0976] 본 발명(4)의 펠릿에 사용되는 (B21)프로필렌 · α -올레핀 공중합체로는, 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)로 사용되는 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B2)와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0977] 본 발명(4)에 있어서는, 공중합체의 구성단위의 종류, 비율, rr 값, $rr1$ 값, $[n]$, 결정화도, T_g , M_w/M_n 등의 바람직한 태양, 제조방법 등도 모두 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)에서 사용되는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)와 동일하다.
- [0978] 본 발명(4)의 펠릿은, (AA1) 성분이 1~65중량부, 바람직하게는 1~40중량부, (B21) 성분이 99~35중량부, 바람직하게는 99~60중량부(여기서 (AA1) 성분과 (B21) 성분의 합계를 100중량부로 한다)인 프로필렌계 중합체 조성물 (W)로 이루어진다.
- [0979] 프로필렌계 중합체 조성물 (W)의 펠릿의 형상으로는 구형상, 원주형상, 렌즈형상, 입방체형상을 예시할 수 있다. 이들은, 기존의 펠릿화의 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어 (AA1) 성분과 (B21) 성분을 균일하게 용융 혼합하여 압출기에서 밀어낸 후, 핫 커트나 스트랜드 커트함으로써 구형상, 원주형상, 렌즈형상의 펠릿을 얻을 수 있다. 이 경우, 커트는 물 속, 공기 등의 기류 속 어디에서 실시해도 된다. 또 스트랜드 외층과 내층을 다른 폴리머로 구성할 수 있는 장치를 가진 압출기를 사용하면, 외층에 (AA1) 성분, 내층에 (B21) 성분을 배치하는 이중구조의 스트랜드를 커트함으로써 상호밀착성을 한층 더 억제할 수 있어 효과적이다. 입방체형상의 펠릿은, 예를 들어 균일 혼합한 후 롤 등으로 시트 형상으로 성형하고, 시트 펠리티라이즈기를 사용하여 얻을 수 있다. 크기로는, 펠릿의 최장 부분의 길이가 3cm 이하인 것이 바람직하다. 이것을 넘는 크기의 펠릿의 경우, 계량 오차가 커지는 경우가 있다.
- [0980] 프로필렌계 중합체 조성물 (W)의 펠릿은, 그 펠릿의 표면에 탄산칼슘, 황산바륨, 실리카, 탈크, 스테아르산 및 폴리올레핀 파우더 중 1종 또는 2종 이상이 뿌려져 있는 것이어도 된다. 이 경우에는, 상호밀착을 더욱 억제하거나 혹은 사일로 등에서 꺼낼 때의 펠릿의 브릿지 현상의 억제의 관점에서 바람직하다. 타분량은 펠릿의 사이즈, 형상에 따라 필요량 첨가하면 되지만 통상 수지 조성물 펠릿에 대해 0.05~3중량부 첨가한다.
- [0981] 본 발명(4)의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열안정제, 대전 방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 방담제, 핵제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화방지제, 염산흡수제, 산화방지제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다. 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물에는, 본 발명(4)의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 다른 중합체 ((AA1)프로필렌계 중합체 및 (B21)프로필렌· α -올레핀 공중합체를 제외한다)
- [0982] 를 포함하고 있어도 된다.
- [0983] 프로필렌계 중합체 조성물 (W) 펠릿을 얻는 바람직한 방법으로서, (AA1) 성분과 (B21) 성분을, (AA1) 성분의 시차주사열량측정법(DSC)에서의 최고 피크 온도(T_m) 이상이며, 또한 예를 들어 280℃ 이하의 온도에 있어서 혼련하는 방법을 들 수 있다.
- [0984] 본 발명(4)의 프로필렌계 중합체 조성물 (W)의 펠릿은, 열가소성 중합체용 개질제, 바람직하게는 폴리올레핀계 중합체용 개질제로서 사용할 수 있다.
- [0985] 개질되는 중합체로는, 특별히 제한은 없지만, 폴리올레핀계 중합체가 바람직하다. 폴리올레핀계 수지로는, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, LLDPE(직쇄상 저밀도 폴리에틸렌), 폴리프로필렌계 중합체, 폴리-4-메틸-펜텐-1 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 폴리프로필렌계 수지이다. 이 경우의 폴리프로필렌계 중합체는, 결정성 폴리프로필렌계 중합체이고, 프로필렌의 단독 중합체 혹은 프로필렌과 소량의 α -올레핀 및/또는 에틸렌과의 랜덤 또는 블록 공중합체이다.
- [0986] 이 경우의 폴리프로필렌계 중합체의, DSC에 의해 측정된 T_m 가 120℃ 이상 170℃ 이하인 것이 바람직하다. 또 폴리프로필렌계 중합체는 상기 (AA) 성분과 동일한 것을 들 수 있다. 그 결합 양식, 프로필렌에서 유도되는 구성단위 이외의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위의 종류, 존재량, 신디오택틱 펜타드 분율, T_m , ΔH , MFR 등의 바람직한 태양, 제조방법 등도 모두 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)에서 사용되는 프로필렌계 중합체(AA)와 동일하다.
- [0987] 본 발명(4)의 펠릿에 포함되는 (AA1) 성분과 개질되는 중합체는 동일한 성질의 것이어도 된다.
- [0988] 개질된 중합체 조성물을 얻으려면, 개질하고자 하는 중합체, 예를 들어 폴리올레핀계 중합체와 본 발명(4)의 폴리올레핀계 개질제와 필요에 따라 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)의 항에서 서술한 바와 같은 첨가제를 혼련하면 된다. 혼련방법으로는 본 발명(4)의 펠릿과 개질하고자 하는 중합체를 용융혼련하는 것이 바람직하다. 개질제의 배합량은 3~95중량%, 바람직하게는 10~80중량%, 보다 바람직하게는 30~70중량%이다. 그 양이 이 범위이면 개질 효과가 충분하고, 유동성도 좋으며, 성형 가공성, 강도도 우수하고, 내열성이 우수한, 개질된 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

- [0989] 본 발명(4)의 펠릿은, 내블로킹성이 우수하기 때문에, 생산성 좋게 다른 중합체를 개질할 수 있지만, 그 뿐만 아니라, 투명성, 저온 내충격성, 기계 물성(유연성 또는 강성 등)이 우수하고, 게다가 내열성이 우수한 중합체 조성물을 얻을 수 있기 때문에 중합체용 개질제로서 유용하다. 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X1)에서 사용되는 (AA)프로필렌계 중합체에 대한 개질 효과가 특히 크다.
- [0990] 따라서 본 발명(4)의 조성물 (X1)을, 본 발명(4)의 펠릿(열가소성 중합체용 개질제)와 필요량의 (AA) 성분 및 필요에 따라 다른 중합체 ((AA)프로필렌계 중합체 및 (B2)프로필렌· α -올레핀 공중합체를 제외한다), 첨가제를 용융혼련함으로써 얻는 것도 가능하다.
- [0991] <프로필렌계 중합체 조성물 (X2)>
- [0992] 이하, 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)를 포함하는 조성물의 바람직한 태양의 하나인 본 발명(5)에 대해 상세하게 설명한다.
- [0993] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)은, 상기 특정의 (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체와 특정의 (B2) 프로필렌· α -올레핀 공중합체와 (C0) 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 함유하여 이루어진다.
- [0994] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 및 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 자세한 것은, 상기 서술한 바와 같다.
- [0995] 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)
- [0996] 본 발명(5)에서 사용되는 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)로는, 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 50~99mol%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 1~50mol%의 양으로 함유하는(에틸렌과 α -올레핀의 합계를 100mol%로 한다) 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 바람직하다.
- [0997] 바람직하게는 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 60~95mol%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 5~40mol%의 양으로 함유하고(에틸렌과 α -올레핀의 합계를 100mol%로 한다), 밀도가 910~850kg/m³이고, JIS K-6721에 준거하여 190℃에서 2.16kg의 하중으로 측정한 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있다.
- [0998] 보다 바람직하게는 에틸렌에서 유도되는 구성단위를 80~95mol%의 양으로 함유하고, 에틸렌 이외의 탄소원자수 3~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 5~20mol%의 양으로 함유하고(에틸렌과 α -올레핀의 합계를 100mol%로 한다), 밀도가 900~860kg/m³이고, JIS K-6721에 준거하여 190℃에서 2.16kg의 하중으로 측정한 MFR이 0.05~50g/10분의 범위에 있다.
- [0999] 에틸렌과 공중합시키는 α -올레핀은, 탄소원자수 3~20의 α -올레핀이며, 구체적으로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-헥사도데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소원자수 3~10의 α -올레핀이 바람직하다. 특히 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다. 이들 α -올레핀은 단독으로 혹은 2종 이상 조합하여 사용된다.
- [1000] 또, 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)는, 이들 단위 외에, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 다른 중합성 모노머에서 유도되는 단위를 함유하고 있어도 된다.
- [1001] 이러한 다른 중합성 모노머로는, 예를 들어 스티렌, 비닐시클로펜텐, 비닐시클로헥산, 비닐노르보르난 등의 비닐 화합물류; 아세트산 비닐 등의 비닐에스테르류; 무수 말레산 등의 불포화 유기산 또는 그 유도체; 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 2,3-디메틸부타디엔 등의 공액 디엔류; 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 디시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 디시클로옥타디엔, 메틸렌노르보르넨, 5-비닐노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-메틸리덴-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 6-클로로메틸-5-이소프로펜-2-노르보르넨, 2,3-디이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-프로페닐-2,2-노르보르나디엔 등의 비공액 폴리엔류 등을 들 수 있다. 또한 비공액 디엔, 비공액 폴리엔은 포함하지 않는 것도 바람직한 태양의 하나이다.
- [1002] 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)는, 이러한 다른 중합성 모노머에서 유도되는 단위를, 10mol% 이하, 바람직하게는 5mol% 이하, 보다 바람직하게는 3mol% 이하의 양으로 함유하고 있어도 된다.
- [1003] 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)로는, 구체적으로는, 에틸렌·프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-부텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·프로필렌·에틸레노르보르넨 랜덤 공중합체,

에틸렌·1-부텐·1-옥텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·4-메틸-1-펜텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-헥센 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 랜덤 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에틸렌·프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-부텐·1-옥텐 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-헥센 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 랜덤 공중합체 등이 특히 바람직하게 사용된다. 이들 공중합체는, 2종 이상 병용해도 된다.

[1004] 또, 본 발명(5)에서 사용되는 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)는, X선 회절법에 의해 측정되는 결정화도가 통상 40% 이하, 바람직하게는 0~39%, 더욱 바람직하게는 0~35%이다. 또 본 발명(5)에서 사용되는 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)는, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 극한점도[η]가 통상 0.1~10dL/g, 보다 바람직하게는 0.5~5dL/g이다.

[1005] 본 발명(5)에 있어서는 (C0) 성분을 사용함으로써, 특히 내충격성과 투명성의 균형이 향상된다.

[1006] 상기와 같은 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체는, 바나듐계 촉매, 티타늄계 촉매 또는 메탈로센계 촉매 등을 사용하는 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체(C0)로서 예를 들어 시판품을 사용해도 되고, 미쓰이화학사 제조의 상품명: "TAFMERTM" 등을 사용해도 된다.

[1007] 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)

[1008] 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)은,

[1009] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 100~25중량부와,

[1010] (B2) 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체 0~75중량부(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다)와 (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해,

[1011] (C0) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 1~100중량부

[1012] 를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[1013] 이 범위에 있으면, 특히 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 저온 내충격성이 우수한 프로필렌계 중합체 조성물이 되기 때문에 바람직하다.

[1014] 또한 유연성이 양호하고 저온 내충격성이 우수한 재료를 필요로 하는 경우,

[1015] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 98~40중량부와,

[1016] (B2) 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체 2~60중량부(단, (AA)와 (B2)의 합계를 100중량부로 한다)와 (AA)와 (B2)의 합계 100중량부에 대해,

[1017] (C0) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 1~100중량부

[1018] 를 함유하여 이루어지는 조성물 (조성물 (X2i)라 하기도 한다)이 바람직하다.

[1019] 내열성이 우수하고, 비교적 강성이 높으며, 저온 내충격성이 양호한 재료를 필요로 하는 경우,

[1020] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 100중량부와,

[1021] (B2) 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체 0중량부와,

[1022] (C0) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 1~100중량부

[1023] 를 함유하여 이루어지는 조성물 (조성물 (X2ii)라 하기도 한다)이 바람직하다.

[1024] 또 본 발명(5)의 조성물은, 성형성, 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성 및 저온 내충격성의 균형이 우수하다. 여기서 저온 내충격성이 우수하다는 것은, 예를 들어 동일한 탄성률의 재료로 비교한 경우에, 저온 충격 강도가 보다 높거나, 또는 예를 들어 동일한 저온 충격 강도의 재료이면 보다 인장 탄성률이 높은 것인 것을 말한다.

[1025] 또 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출 또는 프레스 등의 성형을 행하는 경우, 용융 상태에서부터 고화될 때까지의 시간이 짧은 것이다. 성형성이 좋은 경우는 성형 사이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.

[1026] 구체적으로는 고화될 때까지의 시간은 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정에서 구해지는 반

결정화 시간($t_{1/2}$)이 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다. 또한 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정에서 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 물성(1)이라 하기도 한다. 본 발명(5)의 조성물은 특정한(AA) 성분, (B2) 성분을 포함함으로써 $t_{1/2}$ 가 종래 기술에 비해 비약적으로 향상되고 있으며, 예를 들어 통상 사용되는 아이소택틱 폴리프로필렌 등과 동일한 성형법으로 곤란없이 성형할 수 있다.

[1027] 등온결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정에서의 DSC 열량곡선과 베이스라인 사이의 면적을 전체열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다. 자세하게는 신 고분자실험강좌 8 고분자의 물성(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 등의 전문서를 참조하기 바란다. 반결정화 시간($t_{1/2}$) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5.00mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 등온결정화 온도 110℃까지 320℃/min로 강온시키고, 110℃로 온도를 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서 얻은 것이다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 110℃의 등온결정화 과정 개시 시간(200℃에서 110℃에 도달한 시각) $t=0$ 으로서 구한다. 본 발명(5)의 조성물에 있어서는, 상기와 같이 하여 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 110℃에서 결정화하지 않는 경우는, 편의적으로 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구한다.

[1028] 또 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에 대해 측정한 바늘침입온도(TMA 측정에 의해 구해지는 연화 온도, 이하 물성(2)라 하기도 한다)은 바람직하게는 145℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이다.

[1029] TMA 측정에 의해 구해지는 연화 온도는 이하와 같이 측정할 수 있다.

[1030] 세이코사 제조 SS-120 또는, TA Instrument사 제조 Q-400을 이용하고, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mm ϕ 의 평면압자에 2kgf/cm²의 압력을 가하고, TMA 곡선에서 바늘침입온도(℃)를 구한다.

[1031] 또, 아이조드 충격강도(물성(3)이라 하기도 한다), 인장 탄성률(물성(4)라 하기도 한다), 헤이즈(물성(5)라 하기도 한다)의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[1032] 아이조드 충격강도로는, 3mm 두께 프레스시트로부터 12.7mm(폭)×3.2mm(두께)×64mm(길이)의 시험편을 편칭하고, 기계 가공의 노치를 넣어 0℃에서 측정하여, 3회의 측정의 평균치를 채용한다.

[1033] 인장 탄성률로는, 1mm 두께 프레스시트로부터, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덤벨에 의해 편칭하고, 평가 시료에 제공했다. 측정에는 예를 들어, Instron사 제조 인장 시험기 Inston1123을 이용하여, 스펜간: 30mm, 인장 속도 30mm/min로 23℃에서 측정하여, 3회의 측정의 평균치를 채용한다.

[1034] 헤이즈로는, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제조의 디지털 탁도계 "NDH-20D"로 내부 헤이즈를 측정하여, 2회의 측정의 평균치를 채용한다.

[1035] 또한 상기 각 시험에 있어서는, 프레스 성형기로 200℃에서 5분~10분 여열후, 10MPa 가압하에서 1~2분 성형한 후, 20℃에서 10MPa의 가압하에서 냉각하여 소정 두께의 시트를 제작함으로써 시험편을 얻는다.

[1036] 또 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)은,

[1037] (2) 바늘침입온도가 145도 이상, 바람직하게는 147도 이상

[1038] (3) 아이조드 충격강도가 50J/m 이상, 바람직하게는 100J/m

[1039] (4) 인장 탄성률이 1MPa~2000MPa의 범위, 바람직하게는 1MPa~1500MPa의 범위

[1040] (5) 내부 헤이즈값이 50% 이하, 바람직하게는 40% 이하

[1041] 를 만족하는 것이 바람직하다.

[1042] 조성물 (X2i)의 경우, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)의 α -올레핀으로는, 에틸렌이거나, 에틸렌과 상기한 HA0 모노머의 조합이 바람직하고, 에틸렌이 특히 바람직하다. 또 α -올레핀에서 유도되는 구성단위는 바람직하게는 10몰%~40몰%인 것이 보다 바람직하고, 15~35몰%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위이면 특히 내열성, 투명성, 유연성, 내충격성이 우수한 조성물이 된다.

- [1043] 조성물 (X2i)의 경우, 반결정화 시간(1)은, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이며 ;
- [1044] 바늘침입온도(2)는, 바람직하게는 145℃ 이상, 보다 바람직하게는 147℃ 이상, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이며 ;
- [1045] 아이조드 충격강도(3)는 바람직하게는 50J/m 이상, 보다 바람직하게는 100J/m 이상이며 ;
- [1046] 인장 탄성률(4)은 바람직하게는 1MPa~2000MPa의 범위이며, 보다 바람직하게는 1MPa~1000MPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 1MPa~800MPa의 범위이며 ;
- [1047] 내부 헤이즈(5)는 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하이다.
- [1048] 조성물 (X2i)의 경우, (1)~(5) 중 적어도 하나 이상의 물성이, 바람직한 범위를 만족하는 것이 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (2)와 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하거나, (2)와 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것이 더욱 바람직하고, (1)과 (2)와 (3)과 (4)와 (5)의 모든 것을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [1049] 또 조성물 (X2ii)의 경우, 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C0)의 α -올레핀으로는, 1-부텐, 1-옥텐이 특히 바람직하다. 또 α -올레핀에서 유도되는 구성단위는 바람직하게는 5몰%~40몰%인 것이 보다 바람직하고, 5~30몰%인 것이 더욱 바람직하고, 또한 5~20몰%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위이면 특히 내열성, 투명성, 저온 내충격성, 강성이 우수한 조성물이 된다.
- [1050] 조성물 (X2ii)의 경우, 반결정화 시간(1)은, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이며 ;
- [1051] 바늘침입온도(2)는, 바람직하게는 145℃ 이상, 보다 바람직하게는 147℃ 이상, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이며 ;
- [1052] 아이조드 충격강도(3)는 바람직하게는 100J/m 이상, 보다 바람직하게는 200J/m이며 ;
- [1053] 인장 탄성률(4)은 바람직하게는 100MPa~2000MPa의 범위이고, 보다 바람직하게는 100MPa~1000MPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 100MPa~800MPa의 범위이며 ;
- [1054] 내부 헤이즈(5)는 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하이다.
- [1055] 조성물 (X2ii)의 경우, (1), (2), (3), (4), (5) 중 적어도 하나 이상의 물성이 바람직한 범위를 만족하는 것이 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (2)와 (3)과 (4)를 동시에 만족하는 것, (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, (1)과 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하거나, (2)와 (3)과 (4)와 (5)를 동시에 만족하는 것이 더욱 바람직하고, (1)과 (2)와 (3)과 (4)와 (5)의 모든 것을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [1056] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)은, 그 조성물 중에 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 99.0~35.0 몰%, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위를 1.0~65몰% 함유하는(여기서 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 포함한다)에서 유도되는 구성단위를 100몰%로 한다) 것이 바람직하다. 그리고 탄소수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)으로서 에틸렌을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [1057] 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에는, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후안정제, 내열안정제, 내전방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 방담제, 핵제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화방지제, 염산흡수제, 산화방지제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다.
- [1058] 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에는, 본 발명(5)의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 엘라스토머, 수지 등, 다른 중합체가 포함되어 있어도 된다.
- [1059] 그래프트 변성
- [1060] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2) 중, 적어도 일부 또는 전부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있어도 된다.
- [1061] 예를 들어 (AA) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (B2) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (C0) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (AA) 성분, (B2) 성분의 각각에 대하여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (B2) 성분, (C0) 성분의 각각에 대하여

여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (AA) 성분, (C0) 성분의 각각에 대하여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, 또 (AA) 성분, (B2) 성분, (C0) 성분의 각각에 대하여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 된다.

- [1062] 이 극성 모노머로는, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복시산 혹은 그 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 염화 비닐, 카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [1063] 극성 모노머로는, 특히 불포화 카르복시산 또는 그 유도체가 특히 바람직하다. 불포화 카르복시산 또는 그 유도체로는, 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물, 카르복시산기를 가지는 화합물과 알킬 알코올의 에스테르, 무수 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물 등을 들 수 있고, 불포화기로는, 비닐기, 비닐렌기, 불포화 환형 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [1064] 구체적인 화합물로는, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산[상표](엔도시스-비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시산) 등의 불포화 카르복시산; 또는 그 유도체, 예를 들어 산할라이드, 아마이드, 이미드, 무수물, 에스테르 등을 들 수 있다. 이러한 유도체의 구체예로는, 예를 들어 염화말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 글리시딜말레에이트 등을 들 수 있다.
- [1065] 이들의 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서는, 불포화 디카르복시산 또는 그 산무수물이 적합하고, 특히 말레산, 나딕산 또는 이들의 산무수물이 바람직하게 사용된다.
- [1066] 변성은, 피변성체에, 극성 모노머를 그래프트 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 피변성체에, 상기와 같은 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 극성 모노머는, 피변성체 100중량부에 대해 통상 1~100중량부, 바람직하게는 5~80중량부의 양으로 사용된다. 이 그래프트 중합은, 통상 래디칼 개시제의 존재하에 행해진다.
- [1067] 래디칼 개시제로는, 유기 과산화물 혹은 아조 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [1068] 래디칼 개시제는, 피변성체 및 극성 모노머와 그대로 혼합하여 사용할 수도 있지만, 소량의 유기용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기용매로는, 래디칼 개시제를 용해할 수 있는 유기용매라면 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다.
- [1069] 또 피변성체에 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 환원성 물질을 사용해도 된다. 환원성 물질을 사용하면, 극성 모노머의 그래프트량을 향상시킬 수 있다.
- [1070] 피변성체의 극성 모노머에 의한 그래프트 변성은, 종래 공지된 방법으로 행할 수 있으며, 예를 들어 피변성체를 유기용매에 용해하고, 이어서 극성 모노머 및 래디칼 개시제 등을 용액에 더하고, 70~200℃, 바람직하게는 80~190℃의 온도에서, 0.5~15시간, 바람직하게는 1~10시간 반응시킴으로써 행할 수 있다.
- [1071] 또 압출기 등을 이용하여, 피변성체와 극성 모노머를 반응시켜 변성 프로필렌계 중합체 조성물을 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상 피변성체의 용점 이상, 구체적으로는 (B2) 성분을 변성하는 경우에는 예를 들어 120~300℃, 바람직하게는 120℃~250℃의 온도에서 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다. 또 (AA) 성분을 포함하는 피변성체를 변성하는 경우에는 예를 들어 160~300℃, 바람직하게는 180℃~250℃의 온도에서, 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다.
- [1072] 이와 같이 하여 얻을 수 있는 변성체의 변성량(극성 모노머의 그래프트량)은, 변성체를 100중량%로 한 경우엔 통상 0.1~50중량%, 바람직하게는 0.2~30중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~10중량%인 것이 바람직하다.
- [1073] 본 발명(5)에서는 이들 변성체를 사용하고, 또한 필요에 따라 (AA) 성분, (B2) 성분 및 (C0) 성분에서 선택되는 미변성체의 1종 이상과 혼련함으로써 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)를 얻을 수 있다.
- [1074] 예를 들어, 후술하는 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (V), 또는 프로필렌계 중합체 조성물 (V)의 펠릿을 변성하여 변성체를 조제하고, 이 변성체와 추가로 필요량의 미변성 중합체((AA) 성분, (B2) 성분 또는 (C0) 성분에서 선택되는 1종 이상)를 용융혼련하여 프로필렌계 중합체(X2)를 제조해도 된다.
- [1075] 그리고, 극성 모노머의, 상기 방법으로 얻을 수 있는 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 (X2) 100 중량%에 대한 함유량은, 통상 0.001~50중량%, 바람직하게는 0.001~10중량%, 보다 바람직하게는 0.001~5중량%이며, 더욱 바람직하게는 0.01~3중량%이다. 극성 모노머의 함유량의 제어는,

예를 들어 그래프트 조건을 적당하게 선택함으로써 용이하게 행할 수 있다.

- [1076] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물의 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있는 경우에는, 다른 수지와와의 접착성, 상용성이 우수하고, 또한 프로필렌계 중합체 조성물로부터 얻어진 성형체 표면의 젖음성이 개량되는 경우가 있다.
- [1077] 또, 조성물의 적어도 일부를 그래프트 변성한 것으로 함으로써, 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물이 가지는 투명성, 저온 내충격성, 기계 물성(강성 또는 유연성), 내열성 등의 성능을 유지하면서, 또한 다른 재료와의 상용성 또는 접착성을 부가할 수 있는 경우도 있다.
- [1078] 또, 극성 모노머, 예를 들어 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체의 함유량이 상기 범위에 있는 것에 의해, 본 발명(5)의 폴리올레핀 조성물은, 극성기 함유 수지(예를 들어 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리아미드, PMMA, 폴리카보네이트 등)에 대해 높은 접착 강도를 나타낸다.
- [1079] 또, 본 발명(5)의 적어도 일부가 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물에는, 그 변성물이 가지는 특성을 해치지 않는 범위에서, 다른 중합체, 예를 들어 열가소성 수지나 엘라스토머 등을 배합할 수 있다. 그들의 배합은, 그래프트 변성 단계에서도 되고 변성 후의 혼합이어도 된다.
- [1080] 또 본 발명(5)에 관련된 프로필렌 중합체 조성물의 성형성을 더욱 개선시키기 위해, 즉 결정화 온도를 높이고 결정화 속도를 빠르게 하기 위해, 특정한 임의 성분인 핵제를 포함해도 된다. 이 경우, 예를 들어 핵제는 디벤질리덴소르비톨계 핵제, 인산 에스테르염계 핵제, 로진계 핵제, 벤조산 금속염계 핵제, 불소화 폴리에틸렌, 2,2-메틸테트라하이드로-4,6-디-tert-부틸페닐)인산나트륨, 피멜산이나 그 염, 2,6-나프탈렌산디카르복시산디시클로헥실아미드 등이며, 배합량은 특별히 제한은 없지만, 프로필렌계 중합체 조성물에 대해 0.1~1중량부 정도가 있는 것이 바람직하다. 배합 타이밍에 특별히 제한은 없고, 중합중, 중합후, 혹은 성형 가공에서의 첨가가 가능하다.
- [1081] 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)의 제조방법
- [1082] 상기와 같은 프로필렌계 중합체 조성물은, 각 성분을 상기와 같은 범위에서 여러 가지의 공지된 방법, 예를 들어, 슬러리상, 용액상 또는 기상에 의해 연속식 또는 배치식으로 다단 중합하는 방법, 헨셀 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 혹은 혼합 후, 1축 압출기, 2축 압출기, 니더, 벤버리 믹서 등으로 용융혼련 후, 조립 혹은 분쇄하는 방법을 채용하여 제조할 수 있다.
- [1083] 본 발명(5)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)를 제조할 때에는, 예를 들어 원료로서 이하와 같은 프로필렌계 중합체 조성물 (V)로 이루어지는 펠릿을 사용할 수도 있다. 이 프로필렌계 중합체 조성물 (V)은
- [1084] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA1) 1~65중량부와,
- [1085] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B21) 99~35중량부(단, (AA1)와 (B21)과의 합계를 100중량부로 한다)를 함유하여 이루어지고, 상기 중합체(AA1)가 하기 요건 (a1)을, 상기 공중합체(B21)가 하기 요건 (b')를 각각 충족한다;
- [1086] (a1) : ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr분율)이 85% 이상이고 또한 DSC로 구해지는 용점(T_m)이 145℃ 이상이며, 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 90몰%(단, 상기 중합체(AA1) 중의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)를 넘는 양으로 함유한다.
- [1087] (b1) : 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 55~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~45몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b1-1) 또는 (b1-2)의 어느 하나 이상을 만족한다;
- [1088] (b1-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이어드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,
- [1089] (b1-2) 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [1090] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [1091] 상기 펠릿에 사용되는 (AA1) 신디오택틱 프로필렌 중합체로는, 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에서 사용되

는 프로필렌계 중합체와 동일한 것을 들 수 있다. 그 결합 양식, 프로필렌에서 유도되는 구성단위 이외의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위의 종류, 존재량, 신디오택틱 펜타드 분율, T_m , ΔH , $[\eta]$ 등의 바람직한 태양, 제조방법 등도 모두 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 동일하다.

[1092] 본 발명(5)의 펠릿에 사용되는 (B21)프로필렌· α -올레핀 공중합체로는, 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에서 사용되는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)와 동일한 것을 들 수 있다.

[1093] 본 발명(5)에 있어서는, 공중합체의 구성단위의 종류, 비율, rr 값, $rr1$ 값, $[\eta]$, 결정화도, T_g , M_w/M_n 등의 바람직한 태양, 제조방법 등도 모두 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)에서 사용되는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)와 동일하다.

[1094] 상기 펠릿은, (AA1) 성분이 1~65중량부, 바람직하게는 1~40중량부, (B21) 성분이 99~35중량부, 바람직하게는 99~60중량부(여기서(AA1) 성분과 (B21) 성분의 합계를 100중량부로 한다)인 프로필렌계 중합체 조성물 (V)로 이루어진다.

[1095] 프로필렌계 중합체 조성물 (V)로 이루어지는 펠릿의 형상으로는 구상, 원주상, 렌즈상, 입방체상을 예시할 수 있다. 이들은, 기존의 펠릿화의 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어 (AA1) 성분과 (B21) 성분을 균일하게 용융 혼합하여 압출기에서 밀어낸 후, 핫 커트나 스트랜드 커트함으로써 구상, 원주상, 렌즈상의 펠릿을 얻을 수 있다. 이 경우, 컷은 물 속, 공기 등의 기류 속 어디에서 실시해도 된다. 또 스트랜드 외층과 내층을 다른 폴리머로 구성할 수 있는 장치를 가진 압출기를 사용하면, 외층에 (AA1) 성분, 내층에 (B21) 성분을 배치하는 이중구조의 스트랜드를 커트함으로써, 상호밀착성을 한층 더 억제할 수 있어 효과적이다. 입방체상의 펠릿은 예를 들어, 균일 혼합한 후 롤 등으로 시트 형상으로 성형하고, 시트 펠리타이즈기를 사용하여 얻을 수 있다. 크기로는, 펠릿의 최장 부분의 길이가 3cm 이하가 바람직하다. 이것을 넘는 크기의 펠릿의 경우, 계량 오차가 커지는 경우가 있다.

[1096] 프로필렌계 중합체 조성물 (V)로 이루어지는 펠릿은, 그 펠릿의 표면에 탄산칼슘, 황산바륨, 실리카, 탈크, 스테아르산 및 폴리올레핀 파우더 중 1종 또는 2종 이상이 타분되어 있는 것이어도 된다. 이 경우에는, 상호밀착을 더욱 억제하거나 혹은 사일로 등에서 꺼낼 때의 펠릿의 브릿지 현상의 억제의 관점에서 바람직하다. 타분량은 펠릿의 사이즈, 형상에 따라 필요량 첨가하면 되지만 통상 수지 조성물 펠릿에 대해 0.05~3중량부 첨가한다.

[1097] 또 본 발명(5)의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열안정제, 대전 방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 방담제, 핵제, 활제, 안료, 염료, 가스제, 노화방지제, 염산흡수제, 산화방지제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다. 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (V)에는, 본 발명(5)의 목적을 해치지 않는 범위내에서, 다른 중합체((AA1)프로필렌계 중합체, (B21)프로필렌· α -올레핀 공중합체 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체(C0) 제외한다)를 포함하고 있어도 된다.

[1098] 프로필렌계 중합체 조성물 (V) 펠릿을 얻는 바람직한 방법으로서 (AA1) 성분과 (B21) 성분을, (AA1) 성분의 시차주사열량측정법(DSC)에서의 최고 피크 온도(T_m) 이상이며, 또한 예를 들어 280℃ 이하의 온도에 있어서 혼련하는 방법을 들 수 있다.

[1099] 프로필렌계 중합체 조성물 (V)로부터 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)를 얻으려면, 개질하려고 하는 중합체, 예를 들어 폴리올레핀계 중합체와 본 발명(5)의 폴리올레핀계 개질제와 필요에 따라 프로필렌계 중합체 조성물 (X2)의 항에서 서술한 바와 같은 첨가제를 혼련하면 된다. 혼련방법으로는 본 발명(5)의 펠릿과 개질하고자 하는 중합체를 용융혼련하는 것이 바람직하다. 개질제의 배합량은 3~95중량%, 바람직하게는 10~80중량%, 보다 바람직하게는 30~70중량%이다. 그 양이 이 범위이면 개질 효과가 충분하고, 유동성도 좋으며, 성형 가공성, 강도도 우수하고, 내열성이 우수한, 개질된 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[1100] 상기 펠릿은, 내블로킹성이 우수하기 때문에, 생산성 좋게 다른 중합체를 개질할 수 있다.

[1101] 따라서 본 발명(5)의 조성물 (X2)를, 상기 펠릿과 필요량의 (AA) 성분과 필요량의 (C0) 에틸렌· α -올레핀 공중합체와 또한 필요에 따라 다른 중합체((AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체, (B2)프로필렌·탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다) 공중합체, (C0) 에틸렌·탄소수 3~20의 α -올레핀 공중합체를 제외한다), 그리고 필요에 따라 상기 서술한 첨가제를 배합하여 혼련함으로써 얻는 것도 가능하다.

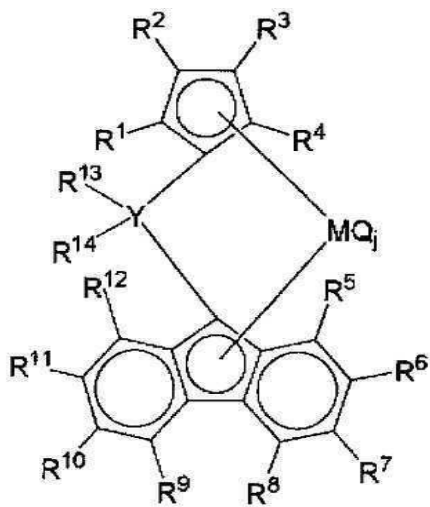
[1102] <프로필렌계 중합체 조성물 (X3)>

- [1103] 이하 본 발명(6)에 대해 상세하게 설명한다.
- [1104] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 특정의 (AA) 신디오택틱 프로필렌 중합체와 특정한 (B3) 프로필렌· α -올레핀 공중합체를 함유하여 이루어진다.
- [1105] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 자세한 것은, 상기 서술한 바와 같다.
- [1106] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)
- [1107] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양으로 함유하고, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀에서 유도되는 구성단위를 10~70몰%(단, 프로필렌에서 유도되는 구성단위와 탄소수 2~20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외한다)에서 유도되는 구성단위와의 합계를 100몰%로 한다)의 양으로 함유하고, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01~100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2)의 어느 하나 이상을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [1108] (b-1) : ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr)이 60% 이상이다,
- [1109] (b-2) : 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kgf 하중으로 측정된 MFR(g/10분)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [1110] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [1111] 본 발명(6)에 있어서는, 여러 물성이 상기 범위내에 있는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)가 특별히 제한없이 사용되지만, 이 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)로는,
- [1112] 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양, 바람직하게는 40~90몰%의 양, 보다 바람직하게는 50~90몰%의 양, 더욱 바람직하게는 51~90몰%의 양으로 함유하고, 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소원자수 4~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 합계 10~70몰%(여기서 프로필렌 유래의 구성단위와 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위와의 합계는 100몰%이다)의 양, 바람직하게는 10~60몰%의 양, 보다 바람직하게는 10~50몰%의 양, 더욱 바람직하게는 10~49몰%의 양으로 함유하는 공중합체(B3)가, 제진성, 내손상성, 내마모성의 점에서 바람직한 태양의 하나이다.
- [1113] 또한 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는, 프로필렌·에틸렌·탄소수 4~20의 α -올레핀 공중합체이며, 또한 에틸렌 유래의 구성단위의 비율을 P_E (몰%), 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 비율을 P_{HAO} 로 한 경우에, $P_E \leq P_{HAO}$ 인 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 보다 자세하게는 P_E/P_{HAO} 가 0.01~1.00이며, 바람직하게는 0.05~0.80이며, 보다 바람직하게는 0.06~0.60이며, 더욱 바람직하게는 0.10~0.50인 것이 바람직하다.
- [1114] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)이, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)와의 합계 100중량부에 대해, 추가로 이하에 나타내는 탄화수소 수지(C1)을 0.1~100중량부 포함하는 조성물 (조성물 (X3i))인 경우에는, 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는,
- [1115] 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양, 바람직하게는 40~90몰%의 양, 보다 바람직하게는 50~90몰%의 양, 더욱 바람직하게는 51~90몰%의 양으로 함유하고,
- [1116] 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소원자수 4~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 합계 10~70몰%(여기서 프로필렌 유래의 구성단위와 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 합계는 100몰%이다)의 양, 바람직하게는 10~60몰%의 양, 보다 바람직하게는 10~50몰%의 양, 더욱 바람직하게는 10~49몰%의 양으로 함유하고, 또한
- [1117] 에틸렌 유래의 구성단위의 비율을 P_E (몰%), 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 비율을 P_{HAO} 로 한 경우에, $P_E \leq P_{HAO}$ 인, 프로필렌·에틸렌·탄소수 4~20의 α -올레핀 공중합체인 것이 바람직하다.
- [1118] 보다 자세하게는, P_E/P_{HAO} 는 0.01~1.00인 것이 바람직하고, 0.05~0.80인 것이 보다 바람직하고, 0.06~0.60인 것이 더욱 바람직하고, 0.10~0.50인 것이 특히 바람직하다.
- [1119] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)이, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)와의 합계 100중량부에 대해, 추가로 비가교 또는 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)를 0.1

~500중량부 포함하는 조성물 ("조성물 (X3ii)")인 경우에는, 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는,

- [1120] 프로필렌에서 유도되는 구성단위를 30~90몰%의 양, 바람직하게는 50~90몰%의 양, 보다 바람직하게는 55~90몰%의 양, 더욱 바람직하게는 60~90몰%의 양으로 함유하고,
- [1121] 에틸렌에서 유도되는 구성단위와 탄소원자수 4~20의 α -올레핀에서 유도되는 구성단위를 함께 10~70몰%(여기서 프로필렌 유래의 구성단위와 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 4~20의 α -올레핀 유래의 구성단위의 합계는 100몰%이다)의 양, 바람직하게는 10~50몰%의 양, 보다 바람직하게는 10~40몰%의 양으로 함유하는 것인 것이 보다 바람직하다.
- [1122] 또, 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)으로는, 에틸렌, 3-메틸-1-부텐, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있고, 특히 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐이 바람직하다.
- [1123] 본 발명(6)에서 사용하는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의, JIS K-6721에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR은, 0.01~100g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [1124] 본 발명(6)에서 사용하는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는, 이하의 (b-1) 및 (b-2) 중 적어도 하나를 만족한다.
- [1125] (b-1) NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr분율, 트리아드 신디오택티시티)이 60% 이상이다.
- [1126] (b-2) 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 하기의 관계식을 만족한다.
- [1127] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [1128] 이 요건 (b-1) 및 (b-2)는, 각각 상기 서술한 본 발명(4) 및 (5)에 사용되는 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)에서의 요건 (b-1) 및 (b-2)와 동일하고, 그 요건의 자세한 것은 상기 서술한 바와 같다.
- [1129] 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)은, 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B2)와 마찬가지로,
- [1130] 이하의 일반식 [1-2]로 나타나는 가교 메탈로센 화합물(a-2)와,
- [1131] 상기 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1),
- [1132] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 상기 화합물(b-2), 및
- [1133] 상기 유기 알루미늄 화합물(b-3)
- [1134] 에서 선택되는 적어도 1종 이상의 상기 화합물(b),
- [1135] 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재하에, 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종 올레핀을 중합함으로써 제조할 수 있지만, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)로서의 요건을 만족하는 한, 제조방법은 이것에 한정되는 것은 아니다.

화학식 12



... [1-2]

[1136]

[1137] (식 [1-2] 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 및 R^{12} 는, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 원자 또는 기이며 각각이 동일하거나 상이해도 되며,

[1138] R^6 과 R^{11} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[1139] R^7 과 R^{10} 은, 수소원자, 탄화수소기 및 규소 함유기에서 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,

[1140] R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은 모든 것이 동시에 수소원자는 아니고,

[1141] R^2 와 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[1142] $R^5 \sim R^{12}$ 중 인접하는 기끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[1143] R^{13} 과 R^{14} 는 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 1~40의 알킬기, 탄소수 6~40의 알킬아릴기, 탄소수 6~20의 플루오로아릴기, 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기에서 선택되고, 각각 동일하거나 상이해도 되며,

[1144] R^{13} 과 R^{14} 중 적어도 한쪽은, 탄소수 7~18의 아릴기, 탄소수 6~20의 클로로아릴기, 탄소수 7~40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6~20의 브로모아릴기, 탄소수 7~40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6~20의 요오드아릴기, 탄소수 7~40의 요오드알킬아릴기 및 탄소수 7~40의 플루오로알킬아릴기로부터 선택되고,

[1145] M은 Ti, Zr 또는 Hf이며,

[1146] Y는 탄소 또는 규소이며,

[1147] Q는 할로젠, 탄화수소기, 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 디엔, 음이온 배위자 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 배위자로부터 동일한 또는 다른 조합으로 선택되고,

[1148] j는 1~4의 정수이다).

[1149] 이 가교 메탈로센 화합물(a-2)의 구체예로는, 본 발명(4)의 설명 중에서 서술한 가교 메탈로센 화합물(a-2a)를 들 수 있다.

[1150] 또한 상기 기재 화합물(가교 메탈로센 화합물(a-2a))의 "지르코늄"을 "하프늄"이나 "티타늄"으로 바꾼 화합물이나, "디클로리드"가 "디플로라이드", "디브로미드", "디아이오다이드"나, "디클로리드"가 "디메틸"이나 "메틸

에틸"로 된 메탈로센 화합물 등도 마찬가지로 일반식 [1-2]로 나타나는 메탈로센 화합물이다.

- [1151] 상기 가교 메탈로센 화합물(a-2)는 공지된 방법을 참고로 하는 것에 의해 제조 가능하다. 공지된 제조방법으로서, 예를 들어 본 출원인에 의한 W004/029062호 팜플렛에 기재된 제조방법을 들 수 있다.
- [1152] 상기와 같은 메탈로센 화합물은, 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [1153] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1)로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 옥시 화합물(b-1)과 동일한 것이 사용된다.
- [1154] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 제조에 사용되는 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는, 가교 메탈로센 화합물(a-2)와 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(b-2)와 동일한 것이 사용된다.
- [1155] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(b-3)으로는, 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)의 제조에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(b-3)과 동일한 것이 사용된다.
- [1156] 상기 각 성분(a-2, b-1, b-2 및 b-3)은, 필요에 따라 입자형상의 상기 담체(c)에 담지시켜 사용할 수도 있다.
- [1157] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 제조방법
- [1158] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 중합시에는, 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.
- [1159] 성분(a-2) 및 성분(b)를 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [1160] 상기의 방법에 있어서는, 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.
- [1161] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 올레핀의 중합을 할 때, 성분(a-2)는, 반응 용적 1리터당 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.
- [1162] 성분(b-1)은, 성분(b-1)과 성분(a-2) 중의 전체천이금속원자(M)과의 몰비[(b-1)/M]가 통상 0.01~5,000, 바람직하게는 0.05~2,000이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-2)은, 성분(b-2) 중의 알루미늄 원자와 성분(a-2) 중의 전체천이금속(M)과의 몰비[(b-2)/M]가, 통상 1~1,000, 바람직하게는 1~500이 되는 양으로 사용된다. 성분(b-3)은, 성분(b-3)과 성분(a-2) 중의 천이금속원자(M)과의 몰비[(b-3)/M]가, 통상 1~10,000, 바람직하게는 1~5,000이 되는 양으로 사용된다.
- [1163] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)는, 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매의 존재하에, 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 통상 액상으로 공중합시킨다. 이 때, 일반적으로 탄화수소 용매가 사용되지만, α -올레핀을 용매로서 사용해도 된다. 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 상기와 동일한 것을 들 수 있다. 공중합은 배치법 또는 연속법의 어느 방법으로도 행할 수 있다.
- [1164] 중합에 사용할 수 있는 α -올레핀으로는, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. α -올레핀은, 1종 단독으로, 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [1165] 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 공중합을 배치법으로 실시하는 경우에는, 중합계내의 메탈로센 화합물의 농도는 중합 용적 1리터당 통상 0.00005~1 밀리몰, 바람직하게는 0.0001~0.50 밀리몰의 양으로 사용된다.
- [1166] 또 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우에는 평균체류시간)은 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라 다르지만, 통상 5분간~3시간, 바람직하게는 10분간~1.5시간이다.
- [1167] 상기 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀이란, 상기 서술과 같은 특정 조성의 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)을 얻을 수 있는 양으로 각각 중합계에 공급된다. 또한 공중합할 때에는, 수소 등의 분자량 조절제를 사용할 수도 있다.
- [1168] 상기와 같이 하여 프로필렌과 탄소원자수 2~20의 α -올레핀(프로필렌을 제외한다)에서 선택되는 적어도 1종의 올레핀을 공중합시키면, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)은 통상 이것을 포함하는 중합 용액으로서 얻을 수 있다. 이 중합 용액은 통상적인 방법에 의해 처리되며, 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)을 얻을 수 있다.
- [1169] 이 공중합 반응은, 통상, 온도가 40~200℃, 바람직하게는 40℃~180℃, 더욱 바람직하게는 50℃~150℃의 범위

에서, 압력이 0 초과~10Mpa, 바람직하게는 0.5~10Mpa, 보다 바람직하게는 0.5~7Mpa의 범위의 조건하에 행해진다.

- [1170] [(C1) 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지]
- [1171] 본 발명(6)에서 사용되는 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지(C1) 중, 로진계 수지로는, 천연 로진, 중합 로진, 말레산, 푸마르산, (메트)아크릴산 등으로 변성한 변성 로진, 로진 유도체를 들 수 있다. 또, 이 로진 유도체로는, 상기의 천연 로진, 중합 로진 또는 변성 로진의 에스테르화물, 페놀 변성물 및 그 에스테르화물 등을 들 수 있다. 그리고 이들의 수소첨가물도 들 수 있다.
- [1172] 또, 테르펜계 수지로는, α -피넨, β -피넨, 리모넨, 디펜텐, 테르펜페놀, 테르펜알콜, 테르펜알데히드 등으로 이루어지는 수지를 들 수 있고, α -피넨, β -피넨, 리모넨, 디펜텐 등에 스티렌 등의 방향족 모노머를 중합시킨 방향족 변성의 테르펜계 수지 등도 들 수 있다. 또, 이들의 수소첨가물도 들 수 있다.
- [1173] 또 석유 수지로는, 예를 들어 타르나프타의 C5 증류분을 주원료로 하는 지방족계 석유 수지, C9 증류분을 주원료로 하는 방향족계 석유 수지 및 그들의 공중합 석유 수지를 들 수 있다. 즉, C5계 석유 수지(나프타 분해유의 C5 증류분을 중합한 수지), C9계 석유 수지(나프타 분해유의 C9 증류분을 중합한 수지), C5C9 공중합 석유 수지(나프타 분해유의 C5 증류분과 C9 증류분을 공중합한 수지)를 들 수 있고, 타르나프타 증류분의 스티렌류, 인텐류, 쿠마론, 그 외 디시클로펜타디엔 등을 함유하고 있는 쿠마론인텐계 수지, p-터셔리부틸페놀과 아세틸렌의 축합물로 대표되는 알킬페놀류 수지, o-자일렌, p-자일렌 또는 m-자일렌을 포르말린과 반응시켜 이루어지는 자일렌계 수지 등도 들 수 있다.
- [1174] 또, 본 발명(6)에서 사용되는 경우가 있는, 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지(C1)는, 내후성 및 내변색성이 우수하기 때문에 수소첨가 유도체가 바람직하다. 상기 수지(C1)의 환구법에 의한 연화점은, 40~180℃의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또, 상기 수지(C1)의 GPC에 의해 측정되는 수평균 분자량(Mn) 분자량은 100~10,000 정도의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [1175] 본 발명(6)에서 사용되는 경우가 있는, 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지(C1)로서 시판품을 사용할 수도 있다.
- [1176] [비가교의, 또는 부분적으로 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)]
- [1177] 이하에, 본 발명(6)에서 사용되는 (C2) 성분에 대해 구체적으로 설명한다.
- [1178] 본 발명(6)에서 사용되는 경우가 있는, 비가교의, 또는 부분가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)는, 폴리프로필렌과 비공액 디엔을 함유한 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체를 함유하고 있는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않고, 예를 들어 폴리프로필렌과 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체를 함유하는, 비가교이거나 또는 부분가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머여도 되고, 상기 α -올레핀으로는 프로필렌, 부텐이 바람직하다.
- [1179] 상기 비가교의 또는 부분가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)의, 230℃, 10kg 하중으로 측정되는 MFR은, 바람직하게는 0.001~100이며, 더욱 바람직하게는 0.01~80이다.
- [1180] 상기 비가교의 또는 부분가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)의, DSC의 흡열곡선에서 구해지는 용점(Tm)은, 바람직하게는 120~165℃이며, 더욱 바람직하게는 130~160℃의 범위이다. 상기 비가교의 또는 부분가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)는, 비가교의 열가소성 엘라스토머 조성물 또는 부분적으로 가교된 열가소성 엘라스토머 조성물이며, 바람직하게는 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)와 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)로 구성되어 이루어진다.
- [1181] [결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)]
- [1182] 본 발명(6)에서 사용되는 경우가 있는 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)는, 고압법 또는 저압법 중 어느 하나에 의한 1종 또는 2종 이상의 모노올레핀을 중합하여 얻을 수 있는 결정성의 고분자량 고체 생성물이다. 이러한 수지로는, 예를 들어 이소택틱 및 신디오택틱의 모노올레핀 중합체 수지를 들 수 있는데, 이들의 대표적인 수지는 상업적으로 입수할 수 있다.
- [1183] 상기 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)의 적당한 원료 올레핀으로는, 구체예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 2-메틸-1-프로펜, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 5-메틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 및 이들의 올레핀을 2종 이상 혼합한 혼합 올레핀을 들 수 있다.

- [1184] 상기 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)로는, 특히 프로필렌 함량이 70몰% 이상, 바람직하게는 프로필렌 함량이 80몰% 이상인 아이소택틱 폴리프로필렌이 적합하게 사용된다.
- [1185] 중합 양식은 랜덤형이든 블록형이든, 수지상물을 얻을 수 있다면 어떠한 중합 양식을 채용하더라도 지장이 없다. 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)의 MFR(A-1STMA-41238-65T, 230℃)은, 통상 0.01~100g/10분, 특히 0.05~50g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [1186] 또 상기 열가소성 엘라스토머(C2)에 사용되는 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)의, DSC의 흡열곡선에서 구해지는 용점(Tm)이 120~165℃인 것이 바람직하고, 130℃~160의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다. 또 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)는, 상기 서술한 신디오택틱 폴리프로필렌(AA)로서 든 폴리프로필렌이어도 되고, 상기 (AA) 이외의 결정성 폴리올레핀이어도 된다.
- [1187] 상기 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)는, 조성물의 유동성 및 내열성을 향상시키는 역할을 가지고 있다. 본 발명(6)에 있어서는, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)는 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α-올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 합계량 100중량부 안에 10~60중량부, 바람직하게는 20~55중량부의 비율로 사용된다.
- [1188] 상기와 같은 비율로 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)를 사용하면, 고무 탄성이 우수함과 함께 성형 가공이 우수한 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있다.
- [1189] [α-올레핀계 공중합체 고무(C2-2)]
- [1190] 본 발명(6)에서 사용되는 α-올레핀계 중합체 고무(C2-2)는, 탄소원자수 2~20, 바람직하게는 탄소원자수 2~12의 α-올레핀과 필요에 따라 비공액 폴리엔, 예를 들어 비공액 디엔을 공중합하여 얻을 수 있는 고무이다.
- [1191] 상기 α-올레핀으로는, 구체적으로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 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-에틸-1-테트라데센 등을 들 수 있다.
- [1192] 본 발명(6)에 있어서는, 상기와 같은 α-올레핀을 1종 단독으로 사용해도 되고, 또 2종 이상의 혼합물로서 사용해도 된다. 4-메틸-1-펜텐과, 다른 α-올레핀을 혼합물로서 사용하는 경우, 4-메틸-1-펜텐과 다른 α-올레핀과의 몰비(다른 α-올레핀/4-메틸-1-펜텐)는 10/90~95/5의 범위내에 있는 것이 바람직하다.
- [1193] 상기 α-올레핀 중 특히 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐이 바람직하게 사용된다.
- [1194] 상기 α-올레핀계 공중합체 고무(C2-2)로는, 예를 들어 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 3 이상의 α-올레핀 유래의 구성단위를 함유하는 공중합체이며, 에틸렌 유래의 구성단위와 탄소수 3이상의 α-올레핀 유래의 구성단위와의 비율인 에틸렌/탄소수 3 이상의 α-올레핀(몰비)이 40/60-95/5인 것을 들 수 있다.
- [1195] 또 본 발명(6)에서 필요에 따라 사용되는 비공액 폴리엔으로는, 구체적으로는 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 시클로옥타디엔, 메틸렌노르보르넨, 에틸리넨노르보르넨 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4-에틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헵타디엔, 5-에틸-1,4-헵타디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 5-에틸-1,5-헵타디엔, 4-메틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,4-옥타디엔, 4-에틸-1,4-옥타디엔, 5-에틸-1,4-옥타디엔, 5-메틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,5-옥타디엔, 5-에틸-1,5-옥타디엔, 6-에틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 6-에틸-1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,4-노나디엔, 4-에틸-1,4-노나디엔, 5-에틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,5-노나디엔, 5-에틸-1,5-노나디엔, 6-에틸-1,5-노나디엔, 6-메틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,6-노나디엔, 6-에틸-1,6-노나디엔, 7-에틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,7-노나디엔, 8-메틸-1,7-노나디엔, 7-에틸-1,7-노나디엔, 5-메틸-1,4-데카디엔, 5-에틸-1,4-데카디엔, 5-메틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,5-데카디엔, 5-에틸-1,5-데카디엔, 6-에틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,6-데카디엔, 6-에틸-1,6-데카디엔, 7-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,7-데카디엔, 7-에틸-1,7-데카디엔, 8-에틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,8-데카디엔, 9-메틸-1,8-데카디엔, 8-에틸-1,8-데카디엔, 9-메틸-1,8-운데카디엔 등을 들 수 있다. 그 중에서도 특히 5-에틸리넨-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 4,8-디메틸-1,4,8-테카트리엔(DMDT), 4-에틸리넨-8-메틸-1,7-노나디엔(EMND)이 바람직하다.
- [1196] 본 발명(6)에 있어서는, 상기와 같은 비공액 폴리엔, 예를 들어 비공액 디엔을 사용하는 경우에는 1종 단독으로 사용해도 되고, 또 2종 이상의 혼합물로서 사용해도 된다. 그리고, 상기와 같은 비공액 폴리엔 외에, 다른 공중합 가능한 모노머를, 본 발명(6)의 목적을 해치지 않는 범위에서 사용해도 된다.
- [1197] 상기 α-올레핀계 중합체 고무(C2-2)에 있어서, 비공액 폴리엔이 공중합되어 있는 경우에는, 공중합체 안의 비

공액 폴리엔에서 유래하는 구성단위의 함유량은, 0.01~30몰%, 바람직하게는 0.1~20몰%, 특히 바람직하게는 0.1~10몰%의 범위내(단, 그 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2) 안의 구성단위의 전체량을 100몰%로 한다)에 있다.

- [1198] 또 상기 α -올레핀계 공중합 고무(C2-2)로는, α -올레핀과 비공액 폴리엔의 공중합체가 바람직하다. 특히 에틸렌·탄소수 3 이상의 α -올레핀·비공액 폴리엔 공중합체이며, 에틸렌과 탄소수 3 이상의 α -올레핀과의 비율인 에틸렌/탄소수 3 이상의 α -올레핀(몰비)이 40/60~95/5이며, 또한 비공액 폴리엔 유래의 구성단위를 0.01~30 몰% 함유하는 것을 바람직하게 들 수 있다.
- [1199] 상기 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 135℃ 데칼린 용매 중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 는 1.0~10.0dl/g, 바람직하게는 1.5~7dl/g의 범위에 있다. 또, 특별히 제한은 없지만, 상기 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 DSC의 흡열곡선에서 구해지는 용점(Tm)은, 존재하지 않거나 또는 120℃ 미만에 존재하는 것이 바람직하다.
- [1200] 본 발명(6)에 있어서는, α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)는, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 합계량 100중량부 안에 90~40중량부, 바람직하게는 80~45중량부의 비율로 사용된다.
- [1201] 상기와 같은 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)는 이하의 방법으로 제조할 수 있다. 상기 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)는, 올레핀 중합용 촉매의 존재하에 탄소원자수 2~20의 α -올레핀과 필요에 따라 비공액 디엔을 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [1202] 상기 비가교의 또는 부분적으로 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물 (C2)에는, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2) 외에, 임의 성분으로서 연화제(C2-3) 및/또는 무기 충전제(C2-4)를 포함할 수 있다.
- [1203] 상기 연화제(C2-3)으로는, 통상 고무에 사용되는 연화제를 사용할 수 있고, 구체적으로는, 프로세스 오일, 윤활유, 파라핀, 유동 파라핀, 석유 아스팔트, 바셀린 등의 석유계 물질; 콜타르, 콜타르피치 등의 콜타르류; 피마자유, 아마니유, 유채씨유, 대두유, 야자유 등의 지방유; 톨유, 밀랍, 카나우바 왁스, 라놀린 등의 왁스류; 리시놀산, 팔미트산, 스테아르산, 스테아르산바륨, 스테아르산칼슘 등의 지방산 또는 그 금속염; 석유 수지, 쿠마론인덴 수지, 어택티폴리프로필렌 등의 합성 고분자 물질; 디옥틸프탈레이트, 디옥틸아디페이트, 디옥틸세바케이트 등의 에스테르계 가소제; 그 외 마이크로 크리스탈린 왁스, 서브(팩티스), 액상 폴리부타디엔, 변성 액상 폴리부타디엔, 액상 티오클 등을 들 수 있다.
- [1204] 본 발명(6)에 있어서는, 연화제(C2-3)은 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 합계량 100중량부에 대해, 통상 200중량부 이하, 바람직하게는 2~100중량부의 비율로 사용된다.
- [1205] 상기 무기 충전제(C2-4)로는, 구체적으로는 탄산칼슘, 규산칼슘, 클레이, 칼리온, 탈크, 실리카, 규조토, 운모 파우더, 석면, 알루미나, 황산바륨, 황산알루미늄, 황산칼슘, 염기성 탄산마그네슘, 2 황화 몰리브덴, 그래파이트, 유리섬유, 유리구, 시라스벌룬 등을 들 수 있다.
- [1206] 본 발명(6)에 있어서는, 무기 충전제(C2-4)는, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 합계량 100중량부에 대해, 통상 100중량부 이하, 바람직하게는 2~50중량부의 비율로 사용된다. 본 발명(6)에 있어서, 무기 충전제(C2-4)의 사용량이 100중량부를 넘으면, 얻을 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물의 고무 탄성, 성형 가공성이 저하하는 경향이 있다.
- [1207] 또, 상기 부분적으로 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물은, 상기 서술한 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)과 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)와 필요에 따라 배합되는 연화제(C2-3) 및/또는 무기 충전제(C2-4)와, 혼합물을, 하기와 같은 유기 과산화물의 존재하에 동적으로 열처리하여 부분적으로 가교하는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [1208] 여기에서 "동적으로 열처리한다"는, 용융 상태로 혼련하는 것을 말한다. 유기 과산화물로는, 구체적으로는 디쿠밀퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디-(tert-부틸퍼옥시)헥신-3,1,3-비스(tert-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, n-부틸-4,4-비스(tert-부틸퍼옥시)발레레이트, 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디아세틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, tert-부틸퀴닐퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [1209] 이러한 유기 과산화물은, 피처리물 전체, 즉 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1) 및 α -올레핀계 공중합체 고무(C2-2)의 합계량 100중량부에 대해 0.02~3중량부, 바람직하게는 0.05~1중량부가 되는 양으로 사용된다. 이 배합량

이 상기 범위보다 적으면 얻을 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물은 가교도가 낮기 때문에, 내열성, 인장 특성, 탄성 회복 및 반발탄성 등이 충분하지 않다. 또, 이 배합량이 상기 범위보다 많으면 얻을 수 있는 열가소성 엘라스토머 조성물은 가교도가 너무 높아져 성형성의 저하를 가져오는 경우가 있다.

- [1210] 본 발명(6)에 있어서는, 상기 유기 과산화물에 의한 부분가교 처리시에, 황, p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논 디옥심, N-메틸-N,N'-m-페닐렌디말레이미드 등의 퍼옥시 가교조제, 혹은 디비닐벤젠, 트리알릴시아누레이드, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 아크릴메타크릴레이트 등의 다관능성 메타크릴레이트 모노머, 비닐부틸레이트 또는 비닐스테아레이트 등의 다관능성 비닐 모노머를 배합해도 된다.
- [1211] 상기와 같은 가교조제 등의 화합물을 사용함으로써, 균일하고 온화한 가교 반응을 기대할 수 있다. 이러한 가교조제 혹은 다관능성 비닐 모노머 등의 화합물은 상기 피처리물 전체 100중량부에 대해 통상 2중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.3~1중량부가 되는 양으로 사용된다.
- [1212] 또 유기 과산화물의 분해를 촉진하기 위해, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 2,4,6-트리(디메틸아미노)페놀 등의 3급 아민이나, 알루미늄, 코발트, 바나듐, 구리, 칼슘, 지르코늄, 망간, 마그네슘, 납, 수은 등의 나프텐산염 등의 분해 촉진제를 사용해도 된다.
- [1213] 본 발명(6)에서의 동적인 열처리는, 비개방형 장치 중에서 행하는 것이 바람직하고, 또 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다. 그 온도는, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)의 용점으로부터 300℃의 범위이며, 통상 150~250℃, 바람직하게는 170~225℃이다. 혼련시간은, 통상 1~20분간, 바람직하게는 1~10분간이다. 또, 더해지는 전단력은, 전단 속도로서 10~100,000sec⁻¹, 바람직하게는 100~50,000sec⁻¹이다.
- [1214] 혼련장치로는, 믹싱 롤, 인텐시브 믹서(예를 들어 뱅버리 믹서, 니더), 1축 또는 2축 압출기 등을 사용할 수 있지만, 비개방형 장치가 바람직하다.
- [1215] 상기 서술한 동적인 열처리에 의해, 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)와 α-올레핀계 공중합체 고무(C2-2)로 이루어지는 또는 부분적으로 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있다.
- [1216] 그리고 본 발명(6)에 있어서, 열가소성 엘라스토머 조성물이 부분적으로 가교되었다는 것은, 하기 방법으로 측정한 겔 함량이 20% 이상, 바람직하게는 20~99.5%, 특히 바람직하게는 45~98%의 범위내에 있는 경우를 말한다. 겔 함량의 측정은, 열가소성 엘라스토머 조성물의 시료를 100mg 칭량하고, 이것을 0.5mm×0.5mm×0.5mm의 작은 조각으로 재단한 것을 밀폐 용기 중에서 30ml의 시클로헥산에 23℃에서 48시간 침지한 후, 시료를 여과지 상에 꺼내고, 실온에서 72시간 이상, 항량(恒量)이 될 때까지 건조시킴으로써 행할 수 있다.
- [1217] 이 건조 잔사의 중량으로부터, 폴리머 성분 이외의 모든 시클로헥산 불용성 성분(섬유형상 필러, 충전제, 안료 등)의 중량, 및 시클로헥산 침지전 시료중의 결정성 폴리올레핀 수지(C2-1)의 중량을 뺀 것을 "보정된 최종 중량 [y]"라고 한다.
- [1218] 한편, 시료 중 α-올레핀계 공중합체(C2-2)의 중량을 "보정된 초기 중량 [x]"라고 한다. 여기서 겔 함량은 다음의 식에서 구해진다.
- [1219] 겔 함량 [wt%]=(보정된 최종 중량 [y]/보정된 초기 중량 [x])×100.
- [1220] 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)
- [1221] 본 발명(6)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은,
- [1222] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 10~95중량부, 바람직하게는 15~90중량부와,
- [1223] (B3) 상기 프로필렌·α-올레핀 공중합체 90~5중량부, 바람직하게는 85~10중량부를 함유하고 있다(단, (AA)와 (B3)의 합계를 100중량부로 한다).
- [1224] 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)와 상기 프로필렌·α-올레핀 공중합체와의 배합 비율이 이 범위에 있는 조성물 (X3)은, 성형성과 내열성이 우수하고, 또 유연성, 내손상성, 내마모성도 우수하기 때문에 바람직하다.
- [1225] 또한 내열성이 높고, 유연성, 내마모성, 내손상성, 제진성, 점착성이 우수한 재료로는,
- [1226] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 10~95중량부, 바람직하게는 15~90중량부와,
- [1227] (B3) 상기 프로필렌·α-올레핀 공중합체 90~5중량부, 바람직하게는 85~10중량부를 함유하고(단, (AA)와 (B

3)의 합계를 100중량부로 한다),

- [1228] 또한 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지(C1)을 합계 0.1~100중량부 함유하여 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)(조성물 (X3i))을 바람직하게 들 수 있다.
- [1229] 로진계 수지, 테르펜계 수지 및 석유 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지(C1)은, 바람직하게는 1~90중량부, 보다 바람직하게는 1~80중량부, 더욱 바람직하게는 2~70중량부의 양 사용된다. (C1)을 상기 범위에서 포함하는 경우, 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은 점착성도 우수하다. 또, 조성물 (X3i)는, 투명성이 우수한 조성물로 하는 것도 가능하다.
- [1230] 또 내열성이 높고, 내마모성, 내손상성, 저온 내충격성이 우수한 재료로는,
- [1231] (AA) 상기 신디오택틱 프로필렌 중합체 10~95중량부, 바람직하게는 15~90중량부와,
- [1232] (B3) 상기 프로필렌· α -올레핀 공중합체 90~5중량부, 바람직하게는 85~10중량부를 함유하고(단, (AA)와 (B3)의 합계를 100중량부로 한다),
- [1233] 또한 비가교의 또는 가교된 올레핀계 열가소성 엘라스토머(C2)를 0.1~500중량부 함유하여 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)(조성물 (X3ii))을 바람직하게 들 수 있다. 상기 엘라스토머(C2)의 함량은, 1~500중량부인 것이 보다 바람직하고, 50~400중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [1234] 본 발명(6)의 조성물은, 특히 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 유연성, 내손상성, 내마모성이 우수한 재료로 할 수도 있다.
- [1235] 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출, 발포 또는 프레스 등의 성형을 하는 경우, 용융 상태에서부터 고화될 때까지의 시간이 것을 나타낸다. 성형성이 좋은 경우는 성형 사이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.
- [1236] 구체적으로는 고화될 때까지의 시간은 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정에서 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)이 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다. 또한 열시차열량계(DSC)에 의한 110℃에서의 등온결정화 측정에서 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 물성(1)이라 하기도 한다. 본 발명(6)의 조성물은 특정의 (AA) 성분 및 (B3) 성분을 포함하는 것에 의해 $t_{1/2}$ 가 종래 기술에 비해 비약적으로 향상하고 있으며, 예를 들어 통상 사용되는 아이소택틱 폴리프로필렌 등과 같은 성형법으로 곤란없이 성형할 수 있다.
- [1237] 등온결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정에서의 DSC 열량곡선과 베이스라인 사이의 면적을 전체열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다. 자세한 것은 신 고분자실험강좌 8 고분자의 물성(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 등의 전문서를 참조하기 바란다.
- [1238] 반결정화 시간($t_{1/2}$) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5.00mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyr1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 등온결정화 온도 110℃까지 320℃/min로 강온시키고, 110℃로 온도를 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서 얻은 것이다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 110℃의 등온결정화 과정 개시 시간(200℃에서 110℃에 도달한 시각) $t=0$ 으로서 구한다. 상기와 같이 하여 본 발명(6)의 조성물의 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 110℃에서 결정화되지 않는 경우는, 편의적으로 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구한다.
- [1239] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 이하의 (1), (2) 중 어느 하나를 만족하는 것이 바람직하고, (1)도 (2)도 각각의 바람직한 범위에 있는 것이 보다 바람직하다;
- [1240] (1) 상기 반결정화 시간($t_{1/2}$)이, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다.
- [1241] (2) TMA법에 의해 측정한 연화 온도가, 바람직하게는 110℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상, 특히 바람직하게는 130℃ 이상이다.
- [1242] 또 본 발명(6)의 바람직한 태양인 조성물 (X3i)은, 바람직하게는 이하의 (i-1)~(i-3) 중 적어도 어느 하나를 만족하고, 보다 바람직하게는 (i-1)과 (i-3)을 만족하거나, (i-2)와 (i-3)을 만족하거나 중 어느 하나이며, 더

옥 바람직하게는 (i-1)~(i-3)을 모두 만족한다.

- [1243] (i-1) 반결정화 시간($t_{1/2}$)이, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다.
- [1244] (i-2) TMA법에 의해 측정된 연화 온도가, 바람직하게는 110℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이며, 특히 바람직하게는 130℃ 이상이다.
- [1245] (i-3) JISK6255에 준거하여 측정된 반발탄성률이, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 35% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이하이다.
- [1246] 상기 조성물 (X3i)는, 보다 바람직하게는, 또한 이하의 (i-7)을 만족한다.
- [1247] (i-7) 내부 헤이즈가, 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.
- [1248] 또 상기 조성물 (X3i)은, 특히 바람직하게는 이하의 (i-6)을 만족한다.
- [1249] (i-6) 인장 탄성률이, 1MPa~1000MPa, 바람직하게는 1~800MPa, 더욱 바람직하게는 10MPa 내지 500MPa의 범위에 있다.
- [1250] 또 본 발명(6)의 바람직한 태양인, 조성물 (X3ii)는, 바람직하게는 이하의 (ii-1), (ii-2), (ii-4), (ii-5) 중 하나 이상을 만족하고, 보다 바람직하게는 (ii-1)과 (ii-5)를 만족하거나, (ii-2)와 (ii-5)를 만족하고, 더욱 바람직하게는 (ii-1)과 (ii-5)와 (ii-4)를 만족하거나, (ii-2)와 (ii-5)와 (ii-4)를 만족하고, 보다 바람직하게는 (ii-1), (ii-2), (ii-4), (ii-5)의 모두를 만족한다.
- [1251] (ii-1) 반결정화 시간($t_{1/2}$)이, 바람직하게는 1000sec 이하, 보다 바람직하게는 500sec 이하이다.
- [1252] (ii-2) TMA법에 의해 측정된 연화 온도가, 바람직하게는 145℃ 이상, 보다 바람직하게는 147℃ 이상이다.
- [1253] (ii-4) 아이조드 충격강도가, 바람직하게는 50J/m 이상, 보다 바람직하게 100J/m이다.
- [1254] (ii-5) 학진 마모시험 전후의 글로스 변화율이, 바람직하게는 40(%) 이하, 더욱 바람직하게는 30(%) 이하이다.
- [1255] 또한 본 발명(6)의 조성물 (X3ii)는, 보다 바람직하게는 이하의 (ii-6)을 만족한다.
- [1256] (ii-6) 인장 탄성률이, 바람직하게는 1MPa~1000MPa의 범위이며, 보다 바람직하게는 1MPa~500MPa의 범위이며, 더욱 바람직하게는 1MPa~200MPa의 범위이다.
- [1257] TMA법에 의해 측정된 연화점(물성(2), 또는 바늘침입온도라 하기도 한다)은 이하와 같이 측정할 수 있다.
- [1258] 세이코사 제조 SS-120 또는 TA Instrument사 제조 Q-400을 이용하고, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mm ϕ 의 평면압자에 2Kgf/cm²의 압력을 가하고, TMA 곡선에서 바늘침입온도(℃)를 구한다.
- [1259] 또, 반발탄성률(물성(3)이라 하기도 한다), 아이조드 충격강도(물성(4)라 하기도 한다), 글로스 변화율(물성(5)라 하기도 한다), 인장 탄성률(물성(6)이라 하기도 한다), 헤이즈(물성(7)라 하기도 한다)의 측정 방법 등을 이하에 나타낸다.
- [1260] (3) 반발탄성률
- [1261] JISK6255에 준거하여 측정된 반발탄성률은, 이 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 35% 이하, 특히 바람직하게는 30% 이하이다.
- [1262] (4) 아이조드 충격강도
- [1263] 3mm 두께 프레스시트로부터 12.7mm(폭)×3.2mm(두께)×64mm(길이)의 시험편을 펀칭하고, 기계 가공의 노치를 넣어 0℃에서 측정하여, 3회 측정의 평균치를 구한다.
- [1264] (5) 글로스 변화율
- [1265] 학진 마모시험 전후의 글로스 변화율은 바람직하게는 40(%) 이하, 더욱 바람직하게는 30(%) 이하이다.
- [1266] (6) 인장 탄성률
- [1267] 1mm 두께 프레스시트로부터, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덱벨에 의해 펀칭하고, 평가 시료에 제공했다. 측정에는 예를 들어 Instron사 제조 인장 시험기 Inston1123을 이용하여, 스팬간: 30mm, 인장 속도 30mm

/min로 23℃에서 측정하여, 3회의 측정의 평균치를 구한다.

- [1268] (7) 헤이즈
- [1269] 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제조의 디지털 탁도계 "NDH-20D"로 내부 헤이즈를 측정하고, 2회 측정한 평균값을 구한다.
- [1270] 또한 상기에 있어서, 각 시험에 있어서는, 프레스 성형기로 200℃에서 5분 ~10분 여열 후, 10MPa 가압하에서 1 ~2분 성형한 후, 20℃에서 10MPa의 가압하에서 냉각함으로써 소정 두께의 시트를 제작함으로써 시험편을 얻는다.
- [1271] 그래프트 변성
- [1272] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3) 중, 적어도 일부 또는 전부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있어도 된다.
- [1273] 예를 들어 (AA) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (B3) 성분의 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 되고, (AA) 성분, (B3) 성분의 각각에 대하여 일부 또는 전부가 그래프트 변성되어 있어도 된다.
- [1274] 이 극성 모노머로는, 수산기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카르복시산 혹은 그 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 염화 비닐, 카르보디이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [1275] 극성 모노머로는, 특히 불포화 카르복시산 또는 그 유도체가 특히 바람직하다. 불포화 카르복시산 또는 그 유도체로는, 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물, 카르복시산기를 가지는 화합물과 알킬 알코올과의 에스테르, 무수 카르복시산기를 1 이상 가지는 불포화 화합물 등을 들 수 있고, 불포화기로는 비닐기, 비닐렌기, 불포화 환형 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [1276] 구체적인 화합물로는, 예를 들어 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산[상표](엔도시스-비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시산) 등의 불포화 카르복시산; 또는 그 유도체, 예를 들어 산할라이드, 아마이드, 이미드, 무수물, 에스테르 등을 들 수 있다. 이러한 유도체의 구체예로는, 예를 들어 염화말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 글리시딜말레이트 등을 들 수 있다.
- [1277] 이들의 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서는, 불포화 디카르복시산 또는 그 산무수물이 적합하고, 특히 말레산, 나딕산 또는 이들의 산무수물이 바람직하게 사용된다.
- [1278] 변성은, 피변성체에 극성 모노머를 그래프트 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 피변성체에 상기와 같은 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 극성 모노머는, 피변성체 100중량부에 대해 통상 1~100중량부, 바람직하게는 5~80중량부의 양으로 사용된다. 이 그래프트 중합은, 통상 래디칼 개시제의 존재하에 행해진다.
- [1279] 래디칼 개시제로는, 유기 과산화물 혹은 아조 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [1280] 래디칼 개시제는, 피변성체 및 극성 모노머와 그대로 혼합하여 사용할 수도 있지만, 소량의 유기용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기용매로는, 래디칼 개시제를 용해할 수 있는 유기용매이면 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다.
- [1281] 또 피변성체에 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 환원성 물질을 사용해도 된다. 환원성 물질을 사용하면, 극성 모노머의 그래프트량을 향상시킬 수 있다.
- [1282] 피변성체의 극성 모노머에 의한 그래프트 변성은, 종래 공지된 방법으로 행할 수 있으며, 예를 들어 피변성체를 유기용매에 용해하고, 이어서 극성 모노머 및 래디칼 개시제 등을 용액에 더하고, 70~200℃, 바람직하게는 80~190℃의 온도에서 0.5~15시간, 바람직하게는 1~10시간 반응시킴으로써 행할 수 있다.
- [1283] 또 압출기 등을 이용하여, 피변성체와 극성 모노머를 반응시켜 변성 프로필렌계 중합체 조성물을 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상 피변성체의 용점 이상, 구체적으로는 (B3) 성분을 변성하는 경우에는 예를 들어 120~300℃, 바람직하게는 120℃~250℃의 온도에서 통상 0.5~10분간 행해지는 것이 바람직하다. 또 (AA) 성분을 포함하는 피변성체를 변성하는 경우에는 예를 들어 160~300℃, 바람직하게는 180℃~250℃의 온도에서 통상 0.5

~10분간 행해지는 것이 바람직하다.

- [1284] 이와 같이 하여 얻을 수 있는 변성체의 변성량(극성 모노머의 그래프트량)은, 변성체를 100중량%로 한 경우에 통상 0.1~50중량%, 바람직하게는 0.2~30중량%, 더욱 바람직하게는 0.2~10중량%인 것이 바람직하다.
- [1285] 본 발명(6)에서는 이들의 변성체를 사용하고, 또한 필요에 따라 (AA) 성분 및(B3) 성분에서 선택되는 미변성체의 1종 이상과 혼련함으로써 본 발명(6)이 적어도 일부가 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)을 얻을 수 있다.
- [1286] 그리고, 극성 모노머의, 상기 방법으로 얻을 수 있는 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3) 100 중량%에 대한 함유량은, 통상 0.001~50중량%, 바람직하게는 0.001~10중량%, 보다 바람직하게는 0.001~5중량% 이며, 더욱 바람직하게는 0.01~3중량%이다. 극성 모노머의 함유량의 제어는, 예를 들어 그래프트 조건을 적당하게 선택함으로써 용이하게 행할 수 있다.
- [1287] 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)이 적어도 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되고 있는 경우에는, 다른 수지와와의 접착성, 상용성이 우수하고 또 프로필렌계 중합체 조성물로부터 얻어진 성형체 표면의 젖음성이 개량되는 경우가 있다.
- [1288] 또, 조성물의 적어도 일부를 그래프트 변성한 것으로 함으로써, 본 발명(6)의 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)이 가지는 저온 내충격성, 기계 물성(강성 또는 유연성), 내열성 등의 성능을 유지하면서, 또다른 재료와의 상용성 또는 접착성을 부가할 수 있는 경우도 있다.
- [1289] 또, 극성 모노머, 예를 들어 불포화 카르복시산 및/또는 그 유도체의 함유량이 상기 범위에 있는 것에 의해, 본 발명(6)의 폴리올레핀 조성물 (X3)은, 극성기 함유 수지(예를 들어 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 에틸렌·비닐알코올 공중합체, 폴리아미드, PMMA, 폴리카보네이트 등)에 대해 높은 접착 강도를 나타낸다.
- [1290] 또, 본 발명(6)의 적어도 일부가 그래프트 변성된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)에는, 그 변성물이 가지는 특성을 해치지 않는 범위에서, 다른 중합체, 예를 들어 열가소성 수지나 엘라스토머 등을 배합할 수 있다. 그들의 배합은, 그래프트 변성 단계여도 되고 변성 후의 혼합이어도 된다.
- [1291] 본 발명(6)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)에는, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 내후안정제, 내열안정제, 내진방지제, 슬립방지제, 안티블로킹제, 방담제, 핵제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화방지제, 염산 흡수제, 산화방지제 등의 첨가제가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다.
- [1292] 본 발명(6)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 폴리에틸렌, 아이소택틱 폴리프로필렌 또는 스티렌계 엘라스토머를 포함해도 되지만, 폴리에틸렌, 아이소택틱 폴리프로필렌 또는 스티렌계 엘라스토머를 포함하지 않는 경우도 하나의 태양이다.
- [1293] 또 본 발명(6)에 관련된 프로필렌 중합체 조성물 (X3)의 성형성을 더욱 개선시키기 위해, 즉 결정화 온도를 높이고 결정화 속도를 빠르게 하기 위해, 특정 임의 성분인 핵제를 포함해도 된다. 이 경우, 예를 들어 핵제는 디벤질리텐소르비톨계 핵제, 인산에스테르염계 핵제, 로진계 핵제, 벤조산 금속염계 핵제, 불소화 폴리에틸렌, 2,2-메틸렌비스(4,6-디tert-부틸페닐)인산나트륨, 피멜산이나 그 염, 2,6-나프탈렌산디카르복시산디시클로헥실아미드 등이며, 배합량은 특별히 제한은 없지만, 프로필렌계 중합체 조성물에 대해 0.1~1중량부 정도가 있는 것이 바람직하다. 배합 타이밍에 특별히 제한은 없고, 중합중, 중합후, 혹은 성형 가공에서의 첨가가 가능하다.
- [1294] 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)의 제조방법
- [1295] 상기와 같은 프로필렌계 중합체 조성물 (X3)은, 각 성분을 상기와 같은 범위에서 여러 가지의 공지된 방법, 예를 들어 슬러리상, 용액상 또는 기상에 의해 연속식 또는 배치식으로 다단 중합하는 방법, 헨셀 믹서, V-블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 혼합하는 방법, 혹은 혼합 후, 1축 압출기, 2축 압출기, 니더, 밴버리 믹서 등으로 용융혼련 후, 조립 혹은 분쇄하는 방법을 채용하여 제조할 수 있다.
- [1296] 본 발명(4), (5) 또는 (6)의 프로필렌계 중합체 조성물을 이용하여 이루어지는 성형체
- [1297] 상기와 같은 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 및 상기와 같은 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물은, 성형성, 내열성이 우수하고 또 유연성, 투명성, 내손상성도 우수한 성형체를 얻을 수 있기 때문에, 한편, 상기와 같은 본 발명(6)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물은, 성형성, 내열성이 우수하고 또 유연성, 내손상성, 제진성, 저온 충격성도 우수한 성형체를 얻을 수 있기 때문에, 각각 종래 신디오택틱 폴리프로

필렌을 사용하는 것이 실용상은 어려웠던, 종래 공지된 폴리올레핀 용도에 널리 사용할 수 있는데, 특히 본 발명(4)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물, 본 발명(5)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 또는 본 발명(6)에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물(이하, 이들을 모두 "프로필렌계 중합체 조성물 (X)"라고도 한다)을 예를 들어 시트, 미연신 또는 연신 필름, 필라멘트, 다른 여러 가지 형상의 성형체로 성형하여 사용할 수 있다. 또 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 성형체는, 성형체의 일부에 프로필렌계 중합체 조성물 (X)이 포함되어 있으면 되고, 즉 성형체의 일부에 프로필렌계 중합체 조성물 (X)이 사용되고 있으면 되고, 또 성형체의 전부에 프로필렌계 중합체 조성물 (X)이 사용되고 있어도 된다. 성형체의 일부에 프로필렌계 중합체 조성물 (X)이 사용되고 있는 예로는, 다층 적층체를 들 수 있다. 다층 적층체로서 구체적으로는, 적어도 그 1층이 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 함유하여 이루어지는 층인 적층체이며, 다층 필름 및 시트, 다층 용기, 다층 튜브, 수계 도료의 1 구성 성분으로서 포함되는 다층 도막 적층체 등을 들 수 있다.

- [1298] 성형체로는, 구체적으로는 압출 성형, 사출성형, 인플레이션 성형, 블로우 성형, 압출 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 프레스 성형, 진공 성형, 캘린더 성형, 발포 성형, 파우더 슬래시 성형 등의 공지된 열성형 방법에 의해 얻을 수 있는 성형체를 들 수 있다. 이하에 여러 예를 들어 성형체를 설명한다.
- [1299] 본 발명에 관련된 성형체가 예를 들어 압출 성형체인 경우, 그 형상 및 제품 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 시트, 필름(미연신), 파이프, 호스, 전선 피복, 튜브 등을 들 수 있고, 특히 시트(표피제), 필름, 튜브, 카테터, 모노필라멘트(부직포) 등이 바람직하다.
- [1300] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 압출 성형할 때에는, 종래 공지된 압출 장치 및 성형 조건을 채용할 수 있으며, 예를 들어 단축 스크류 압출기, 혼련압출기, 램 압출기, 기어 압출기 등을 이용하여, 용융한 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 특징의 다이스 등으로부터 밀어냄으로써 원하는 형상으로 성형할 수 있다.
- [1301] 연신 필름은, 상기와 같은 압출 시트 또는 압출 필름(미연신)을, 예를 들어 텐터법(중형 연신, 횡중 연신), 동시 2축 연신법, 1축 연신법 등의 공지된 연신 방법에 의해 연신해 얻을 수 있다.
- [1302] 시트 또는 미연신 필름을 연신할 때의 연신 배율은, 2축 연신인 경우에는 통상 20~70배 정도, 또 1축 연신인 경우에는 통상 2~10배 정도이다. 연신에 의해, 두께 5~200 μ m 정도의 연신 필름을 얻는 것이 바람직하다.
- [1303] 또, 필름상 성형체로서 인플레이션 필름을 제조할 수도 있다. 인플레이션 성형시에는 드로다운을 잘 발생시키지 않는다.
- [1304] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 시트 및 필름 성형체는, 대전하기 어렵고, 기계 특성, 내열성, 신축성, 내충격성, 내노화성, 투명성, 투시성, 광택, 강성, 방습성 및 가스 장벽성이 우수하며, 포장용 필름 등으로서 폭넓게 사용할 수 있다.
- [1305] 이 경우, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 시트 및 필름 성형체는 다층 성형체여도 되고, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 적어도 1층 함유하고 있는 다층 적층체로서 사용된다.
- [1306] 또, 필라멘트 성형체는, 예를 들어 용융한 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를, 방사 구금을 통해 밀어내는 것에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는 스펀본드법, 멜트블론법이 적합하게 이용된다. 이와 같이 하여 얻어진 필라멘트를 더 연신해도 된다. 이 연신은, 필라멘트의 적어도 1축 방향이 분자 배향할 정도로 행하면 되고, 통상 5~10배 정도의 배율로 행하는 것이 바람직하다. 프로필렌계 중합체 조성물 (X)으로 이루어지는 필라멘트는 대전하기 어렵고, 또 투명성, 유연성, 내열성 및 내충격성, 신축성이 우수하다.
- [1307] 사출성형체는, 종래 공지된 사출성형장치를 이용해 공지의 조건을 채용하여, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 여러 가지의 형상으로 사출성형해 제조할 수 있다. 상기 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 사출성형체는 대전하기 어렵고, 투명성, 강성, 내열성, 내충격성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하며, 자동차 내장용 트림재, 자동차용 외장재, 가전제품의 하우징, 용기 등 폭넓게 사용할 수 있다.
- [1308] 블로우 성형체는, 종래 공지된 블로우 성형장치를 이용해 공지의 조건을 채용하여, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 블로우 성형함으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)로 이루어지는 블로우 성형체는 다층 성형체여도 되고, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 적어도 1층 함유하고 있다.
- [1309] 예를 들어 압출 블로우 성형에서는, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 수지 온도 100℃~300℃의 용융 상태로 다 이로부터 압출하여 튜브형상 패리슨을 형성하고, 이어서 패리슨을 원하는 형상의 금형 안에 유지한 후 공기를 불어넣고, 수지 온도 130℃~300℃에서 금형에 장착함으로써 중공 성형체를 제조할 수 있다. 연신(블로우) 배율

은, 횡방향으로 1.5~5배 정도인 것이 바람직하다.

- [1310] 또, 사출 블로우 성형에서는, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 수지 온도 100℃~300℃에서 패리슨 금형에 사출하여 패리슨을 성형하고, 이어서 패리슨을 원하는 형상의 금형 안에 유지한 후 공기를 불어넣고, 수지 온도 120℃~300℃에서 금형에 장착함으로써 중공 성형체를 제조할 수 있다. 연신(블로우) 배율은, 종방향으로 1.1~1.8배, 횡방향으로 1.3~2.5배인 것이 바람직하다.
- [1311] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 블로우 성형체는, 투명성, 강성 또는 유연성, 내열성 및 내충격성이 우수함과 함께 방습성도 우수하다.
- [1312] 프레스 성형체로는 몰드 스탬핑 성형체를 들 수 있고, 예를 들어 기재와 표피재를 동시에 프레스 성형하여 양자를 복합 일체화 성형(몰드 스탬핑 성형)할 때의 기재를 프로필렌계 중합체 조성물 (X)로 형성할 수 있다.
- [1313] 이러한 몰드 스탬핑 성형체로는, 구체적으로는, 도어 트림, 리어 패키지 트림, 시트백 가니쉬, 인스트루먼트 패널 등의 자동차용 내장재를 들 수 있다.
- [1314] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 프레스 성형체는 대전하기 어렵고, 강성 또는 유연성, 내열성, 투명성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.
- [1315] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)를 사용하여 이루어지는 발포 성형체는, 고발포 배율로 얻을 수 있으며, 또 양호한 사출성형성을 가지며, 높은 강성과 재료 강도를 가진다.
- [1316] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)는 자동차의 인스트루먼트 패널, 도어 트림 등의 내장 표피재 등의 진공 성형체를 제조할 수 있다. 그 성형체는 대전하기 어렵고, 유연성, 내열성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.
- [1317] 프로필렌계 중합체 조성물 (X)는 자동차 부품, 가전 부품, 완구, 잡화 등의 파우더 슬래시 성형체를 제조할 수 있다. 그 성형체는 대전하기 어렵고, 유연성, 내열성, 내충격성, 내노화성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하다.
- [1318] 또, 본 발명에 관련된 성형체로는, 프로필렌계 중합체 조성물 (X)로 이루어지는 층을 적어도 한층 가지는 적층체를 들 수 있다.
- [1319] 본 발명에 관련된 프로필렌계 중합체 조성물 (X)는, 예를 들어 용기 또는 부직포에 적합하다. 상기 용기로는, 예를 들어 냉동 보존 용기, 레토르트 파우치 등의 식품 용기, 보틀 용기 등을 들 수 있다. 또 의료 용기, 수액백 등도 예시할 수 있다.
- [1320] 상기해 온 바와 같이, 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물 (X)는, 예를 들어 수액 백, 의료 용기, 자동차 내외장재, 음료 보틀, 의상 케이스, 식품 포장, 레토르트 용기, PET 대체, 파이프, 투명 기관, 투명 실린트, 다공 필름, 마스킹 필름, 콘덴서용 필름, 적층체(유리 포함한다), 발포체, 반사 필름, 다이싱 필름, 전선 케이블, 방음재, 제진재, 발포재, 건축재, 자동차 표피재, 태양전지 밀봉재, 내방사선 필름, 내 γ 선 필름, 플로우마크 개질재, 부직포, 개질재, 형상 기억 재료, 합판 유리용 필름, 방탄재, 방탄 유리용 필름, 프로텍트 필름, 접착제, 상용화재(예를 들어 그래프트 변성 등 해도 된다), 쉬링크 필름 등의 용도에 폭넓게 사용할 수 있다.
- [1321] 이하, [실시예I]~[실시예VI]에 있어서, 각각 본 발명(1)~(6)을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [1322] [실시예I]
- [1323] 이하, 합성에 및 실시예에 기초하여 본 발명(1)을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디 $tert$ -부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디메틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디 $tert$ -부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드에 대해서는, 이하의 특허 문헌에 기재된 방법으로 합성했다;
- [1324] 일본 공개특허공보 2000-212194 공보,
- [1325] 일본 공개특허공보 2004-168744 공보,

- [1326] 일본 공개특허공보 2004-189666 공보.
- [1327] 합성예에서 얻어진 화합물의 구조는, 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ (JEOL LTD. GSH-270), FD-질량 분석(JEOL LTD. SX-102 A) 등을 이용하여 결정했다.
- [1328] [합성예 1-1]
- [1329] 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1330] (i) 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성
- [1331] 질소 분위기하, 300mL의 3구 플라스크에 Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97 (1986)에 기재된방법에 따라 합성한 3,6-디tert-부틸-플루오렌 15.22g(54.7mmol)과 프로필렌카보네이트 170mL를 더하여 교반했다. 이 용액에 N-브로모숙신산이미드 20.52g(115mmol)을 첨가하고, 80℃에서 5시간 가열 교반했다. 그 후 자연방랭하고, 반응 용액을 물 800mL에 첨가하고, 실온에서 15분간 교반 후, 석출한 고체를 여과분별하였다. 얻어진 고체를 에탄올 10mL로 5회 세정했다. 그 후 이 고체에 n-헥산과 소량의 디클로로메탄의 혼합 용액을 더하고, 60℃로 가열하여 모두 용해후 -20℃에서 하룻밤 정치시켰다. 석출한 결정을 헥산 5mL로 3회 세정하고, 목적물을 얻었다(수득량 21.16g, 수득률 76%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1332] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.60 (s, tBu(Flu), 18H), 3.75 (s, Flu-9H, 2H), 7.73 (s, Flu, 2H), 7.81 (s, Flu, 2H).
- [1333] MS (FD) : M/z 436(M^+).
- [1334] (ii) 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성
- [1335] 질소 분위기하, 300mL의 3구 플라스크에 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌 8.15g(18.7mmol), Pd(PPh₃) 1.08g(0.93mmol)에 탈수 1,2-디메톡시에탄 120mL를 더해 실온에서 20분간 교반했다. 이 용액에 페닐붕산 5.01g(41.1mmol)의 에탄올 20mL 용액을 첨가하고, 실온에서 20분간 교반한 후, 2.0mol/L의 탄산나트륨 수용액을 37.4mL(74.8mmol) 첨가했다. 그 후 18시간 가열 환류하고, 자연방랭 후, 얼음욕하, 희염산으로 쿠엔치하였다. 에테르를 첨가하고 가용부를 추출하고, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 2회 세정 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후 용매를 증류제거하고, 얻어진 고체를 컬럼 크로마토로 분리하여 목적물을 얻었다(수득량 4.36g, 수득률 54%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1336] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.29 (s, tBu(Flu), 18H), 3.78 (s, Flu-9H, 2H), 7.16 (s, Flu, 2H), 7.34 (br, PhFlu, 10H), 7.97 (s, Flu, 2H).
- [1337] MS (FD) : M/z 430(M^+).
- [1338] (iii) 6,6-디벤조플렌의 합성
- [1339] 질소 분위기하에서 500mL의 3구 플라스크에 시클로헥타디엔 8.0g(121mmol), 탈수 테트라히드로푸란 100mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 농도 1.57mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 80mL(125.6mmol)를 더했다. 그 후 실온에서 3시간 교반하고, 얻어진 백색 슬러리를 얼음욕으로 냉각한 후, 1,3-디페닐-2-프로판온 25.0g(118mmol)을 탈수 테트라히드로푸란 50mL에 녹인 용액을 더했다. 그 후 실온에서 12시간 교반하고, 얻어진 황색 용액을 포화 염화 암모늄 수용액으로 쿠엔치했다. n-헥산 100mL를 더해 가용분을 추출하고, 이 유기상을 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 것에 의해 황색 고체의 목적물을 얻었다(수득량 3.7g, 수득률 12%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.
- [1340] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 3.69 (s, PhCH₂, 4H), 6.60-6.72 (m, Cp, 4H), 7.13-7.32 (m, PhCH₂, 10H).
- [1341] (iv) 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

- [1342] 질소 분위기하, 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌 1.60g(3.71mmol)에 탈수 테트라히드로푸란 mL를 더하고 교반을 하였다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.65mL(4.13mmol)를 첨가했다. 실온에서 2시간 교반했다. 얻어진 적색 용액을 드라이아이스-메탄올욕으로 -78℃로 냉각하고, 6,6-디벤조플루벤 1.06g(4.10mmol)의 테트라히드로푸란 20mL 용액을 20분간에 걸쳐 적하하였다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 18시간 교반했다. 얻어진 흑적색 용액에 1N 염산을 60mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 80mL를 첨가해 분액을 하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 백황색 분말의 목적물을 얻었다(수득량 0.59g, 수득률 23%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1343] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.25 (s, tBu(Flu), 18H), 2.66 (br, CpH, 1H), 3.22 (br, CH₂Ph, 4H), 4.41 (br, Flu-9H, 1H), 5.85-6.51 (m, Cp, 4H), 6.82-7.40 (m, Ph(Flu) and CH₂Ph and Flu, 22H), 7.67 (s, Flu, 2H).
- [1344] MS (FD) : M/z 688(M⁺).
- [1345] (V) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1346] 질소 분위기하, 100mL의 슬랭크관에 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.59g(0.855mmol), 탈수 디에틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.21mL(1.88mmol)를 더하고, 서서히 실온까지 승온하면서 45시간 교반했다. 이 적색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.200g(0.858mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 42시간 교반하고, 적등색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통과시켜 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 등색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 디에틸에테르/냉n-펜탄으로 세정하고, 건조시켜 등색 분말로서 목적 생성물을 얻었다(수득량 515mg, 수득률 71%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1347] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.30 (s, tBu(Flu), 18H), 3.82 (d, J=15.5 Hz, CH₂Ph, 2H), 3.93 (d, J=15.5 Hz, CH₂Ph, 2H), 5.80 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.25 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.97-7.34 (m, Ph(Flu) and CH₂Ph, 20H), 7.37 (s, Flu, 2H), 8.32 (s, Flu, 2H).
- [1348] MS (FD) : M/z 848(M⁺).
- [1349] [합성에 1-2]
- [1350] 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1351] (i) 6,6-디(n-부틸)플루벤의 합성
- [1352] 질소 분위기하에서 200mL의 3구 플라스크에 메탄올 15mL, 피롤리딘 11.8mL(146mmol)를 첨가했다. 얼음욕으로 냉각하고, 5-노나논 20.21g(144mmol), 시클로펜타디엔 11.0mL(146mmol)를 더하고 실온에서 22시간 교반했다. 디에틸에테르 100mL, 물 100mL를 더하여 가용분을 추출하고, 이 유기층을 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하여, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 것에 의해 황색 오일로서 목적물을 얻었다(수득량 22.53g, 수득률 82%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR에 의해 행하였다.
- [1353] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 0.93 (t, J=7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃, 6H), 1.38 (sex, J=7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃, 4H), 1.53 (quin, J=7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃, 4H), 2.53 (t, J=7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃, 4H), 6.40-6.57 (m, Cp, 4H).
- [1354] (ii) 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성
- [1355] 질소 분위기하, 합성에 1-1(ii)에서 합성한 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌 1.51g(3.51mmol)에 탈수 테트

라히드로푸란 30mL를 더하고 교반을 하였다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.50mL(3.90mmol)를 첨가했다. 실온에서 2시간 교반했다. 얻어진 진한 적색 용액을 드라이아이스-메탄올욕으로 -78℃로 냉각하고, 6,6-디(n-부틸)폴벤 0.757g(3.98mmol)의 테트라히드로푸란 15mL 용액을 15분간 걸쳐 적하하였다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 18시간 교반했다. 얻어진 적색 용액에 1N 염산을 50mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 100mL를 첨가하여 분액하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 헥산에 의해 재결정하는 것에 의해, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 1.54g, 수득률 70%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1356] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 0.72 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 6H), 0.86-1.24 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8H), 1.26 (s, tBu(Flu), 18H), 1.57-1.72 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 4H), 2.68 (br, CpH, 1H), 3.97 (br, Flu-9H, 1H), 5.70-6.55 (m, Cp, 4H), 6.78 (s, Flu, 2H), 7.15-7.50 (m, Ph(Flu), 10H), 7.81 (s, Flu, 2H).

[1357] MS (FD) : M/z 620(M^+).

[1358] (iii) 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성

[1359] 질소 분위기하, 100mL의 술랭크관에 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.71g(1.15mmol), 탈수 디에틸에테르 30mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.62mL(2.53mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 47시간 교반했다. 이 적등색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.265g(1.14mmol)를 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 42시간 교반하여, 적색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 적색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 디클로로메탄/n-헥산으로 재결정 행하고, 등색 분말의 목적 생성물을 얻었다(수득량 217mg, 수득률 24%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1360] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 0.82 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 6H), 1.12-1.70 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8H), 1.24 (s, tBu(Flu), 18H), 2.30-2.60 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 4H), 5.53 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 6.26 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 7.15-7.40 (m, Ph(Flu) and Flu, 12H), 8.19 (s, Flu, 2H).

[1361] MS (FD) : M/z 780(M^+).

[1362] [합성에 1-3]

[1363] 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성

[1364] (i) 2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성

[1365] 질소 분위기하, 합성에 1-1(i)에서 합성한 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌 5.03g(11.5mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.196g(0.24mmol)에 탈수 tert 부틸메틸에테르 100mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 농도 3mol/L의 메틸마그네슘브로미드의 디에틸에테르 용액 19.2mL(57.6mmol)를 15분 걸쳐 적하하였다. 가열 환류를 5일간 행하였다. 자연방랭한 후, 얼음욕하에서 1N 염산을 적하하고, 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르를 첨가하여 분액하고, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리하고, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 2.07g, 수득률 63%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.

[1366] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.50 (s, tBu(Flu), 18H), 2.60 (s, Me(Flu), 6H), 7.26 (s, Flu, 2H), 7.75 (s, Flu, 2H).

[1367] (ii) 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

[1368] 질소 분위기하, 2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸-플루오렌 0.783g(2.55mmol)에 탈수 테트라히드로푸란을 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.54mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.85mL(2.85mmol)를 첨가했다.

실온에서 2시간 교반했다. 얻어진 등색 용액을 드라이아이스-메탄올욕으로 -78°C 로 냉각하고, 합성에 1-2의 (i)에서 합성한 6,6-디(n-부틸)폴벤 0.571g(3.00mmol)의 탈수 테트라히드로푸란 15mL 용액을 20분간에 걸쳐 적하하고, 2시간 교반했다. 얻어진 등색 용액에 1N 염산을 100mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 100mL를 첨가하여 분액하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 디에틸에테르/메탄올에 의해 재결정하는 것에 의해, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 0.63g, 수득률 50%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1369] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 0.76 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 6H), 0.80-1.90 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 10H), 1.46 (s, tBu(Flu), 18H), 2.50 (s, Me(Flu), 6H), 3.00 (br, CpH, 1H), 4.01 (br, Flu-9H, 1H), 5.85-6.70 (m, Cp, 4H), 6.93 (s, Flu, 2H), 7.60 (s, Flu, 2H).

[1370] MS (FD) : M/z 496(M^+).

[1371] (iii) 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1372] 질소 분위기하, 100mL의 솔렌그란에 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.614g(1.24mmol), 탈수 디에틸에테르 30mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.54mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.78mL(2.74mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 16시간 교반했다. 이 적등색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78°C 로 냉각한 후, 4염화지르코늄 0.239g(1.02mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 22시간 교반하고, 적갈색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 적색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 디클로로메탄/n-헥산으로 재결정하여, 등색 분말의 목적 생성물을 얻었다(수득량 286mg, 수득률 41%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1373] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 0.99 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 6H), 1.30-1.78 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8H), 1.46 (s, tBu(Flu), 18H), 2.53 (s, Me(Flu), 2.60-2.80 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 4H), 5.60 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 6.21 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 7.38 (s, Flu, 2H), 7.95 (s, Flu, 2H).

[1374] MS (FD) : M/z 656(M^+).

[1375] [합성에 1-4]

[1376] 디-(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1377] (i) 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤의 합성

[1378] 적하할때기를 부착한 반응 용기에, 질소 분위기하에서 탈수 테트라히드로푸란 40mL 및 시클로펜타디엔 2.15mL(25.89mmol)를 넣고, 이 용액을 0°C 로 식히면서 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 18mL(28.47mmol)를 천천히 적하하여 교반했다. 그 후 적하할때기에, 4,4'-디클로로벤조페논 5.00g(19.91mmol)을 녹인 테트라히드로푸란 30mL 용액을 넣고 천천히 적하하고, 그대로 실온으로 되돌려 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켜 용매를 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼으로 정제하고, 목적 생성물을 얻었다(수득량 3.37g, 수득률 57%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.

[1379] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 6.21-6.24(m, 2H), 6.60-6.63(m, 2H), 7.23(d, 2H, $J=8.1$ Hz), 7.37(d, 2H, $J=8.6$ Hz).

[1380] (ii) 디-(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

[1381] 질소 분위기하, 200mL의 3구 플라스크에 합성에 1-1(ii)에서 합성한 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌 3.5g(8.1mmol)와 탈수 테트라히드로푸란 100mL를 더하고 교반했다. 이 용액을 드라이아이스-메탄올욕으로 -78°C 로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 5.7mL(8.87mmol)를 적하하였다. 그 후 실온에서 3시간 교반

하고, 얻어진 용액을 다시 -40°C 로 냉각하고, 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤 2.22g(7.39mmol)의 테트라히드로푸란 용액을 적하하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 희염산 수용액으로 쿠엔치했다. 반응액에 n-헥산 100mL를 더해 가용분을 추출하고, 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨액, 물, 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후 용매를 농축 후 n-헥산, 메탄올로 세정함으로써 목적물을 얻었다(수득량 3.2g, 수득률 54%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1382] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.2(s, 18H), 2.9(s, 2H), 5.2(s, 1H), 6.0(d, 1H), 6.2(d, 1H), 6.3(s, 1H), 6.6(s, 2H), 6.9(s, 10H), 7.2-7.4(m+s, 8H), 7.6(s, 2H),

[1383] MS (FD) : M/z 729(M^+)

[1384] (iii) 디-(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-tert 부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1385] 질소 분위기하, 100mL의 술텁크관에 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-tert-부틸-플루오렌) 1.0g(1.4mmol)과 탈수 디에틸에테르 60mL를 더하고 교반했다. 이 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78°C 로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.8mL(2.88mmol)를 적하하고, 실온에서 20시간 교반했다. 그 후 드라이아이스/메탄올욕으로 -60°C 로 냉각 후, 4염화 지르코늄 0.37g(1.59mmol)을 첨가해, 실온에서 20시간 교반했다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 잔사를 n-헥산 및 디클로로메탄으로 추출하고, 각 용액으로부터의 재결정에 의해 목적물을 얻었다(수득량 0.47g, 수득률 38%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1386] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.2(s, 18H), 5.4(m, 2H), 5.8(s, 2H), 6.3(m, 2H), 7-7.2(s+m+m, 6H), 7.5-7.7(m, 12H), 8.3(s, 2H)

[1387] MS (FD) : M/z 888(M^+)

[1388] [합성에 1-5]

[1389] 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-tert-부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1390] (i) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-tert-부틸-플루오렌)의 합성

[1391] 질소 분위기하, 200mL의 3구 플라스크에 합성에 1-3(i)에서 합성한 2,7-디메틸-3,6-디-tert-부틸-플루오렌 2.6g(8.48mmol), 탈수 테트라히드로푸란 100mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 용액을 아이스욕으로 -78°C 로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 5.7mL(8.9mmol)를 적하하고 그 후, 실온에서 3시간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -40°C 로 냉각하고, 합성에 1-4의 (i)에서 합성한 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤 2.78g(9.33mmol)을 용해시킨 테트라히드로푸란 용액 60mL를 적하하였다. 그 후, 서서히 실온까지 승온하면서 1시간 교반했다. 반응 용액에 1N 염산 100mL를 더하고, n-헥산 100mL를 더해 가용분을 추출하고, 이 유기층을 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후 용매를 증류제거하고, 잔류물을 n-헥산으로부터 재결정하는 것에 의해 목적물을 얻었다(수득량 4.4g, 수득률 86%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1392] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.3(s, 18H), 2.3(s, 6H), 3.0(s, 2H), 5.2(s, 2H), 6.1-6.3(s, 4H), 6.7(s, 2H), 7.0(s, 6H), 7.4(s, 2H)

[1393] MS (FD) : M/z 604(M^+)

[1394] (ii) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-tert-부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1395] 질소 분위기하, 100mL의 술텁크관에 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-tert-부틸-플루오렌) 1.0g(1.65mmol), 탈수 디에틸에테르 50mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -40°C 로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.2mL(3.38mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 22시간 교반했다. 이 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78°C 로 냉각 후, 4염화 지르코늄

0.38g(1.65mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 20시간 교반했다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산 약 30mL를 첨가하고, 교반 후, 세라이트 여과로 불용물을 제거했다. 그리고 이 불용물을 디클로로메탄으로 용해하고 세라이트 여과로 불용물을 제거했다. n-헥산으로 추출한 용액을 농축 후, 석출한 고체를 n-헥산, n-펜탄으로 세정하고 목적물을 얻었다(수득량 0.122g, 수득률 10%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1396] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.5(s, 18H), 2.3(s, 6H), 5.6(m, 2H), 6.0(m, 2H), 6.3(m, 2H), 7.3(dd, 2H), 7.4(dd, 2H), 7.7(dd, 2H), 7.8(dd, 2H), 8.1(s, 2H)

[1397] MS (FD) : M/z 764(M^+)

[1398] [합성예 1-6]

[1399] 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1400] (i) 6,6-디(m-트리플루오로메틸페닐)폴벤의 합성

[1401] 질소 분위기하, 탈수 테트라히드로푸란 70mL에 시클로펜타디엔 2.08mL(25.14mmol)를 더하여 교반했다. 이 용액을 0℃로 냉각하고, 농도 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 16.3mL(25.77mmol)를 적하하였다. 실온에서 20시간 교반을 행한 후, 재차 용액을 0℃로 냉각하고, 탈수 테트라히드로푸란 30mL 중의 3,3'-디트리플루오로메틸벤조페논 4.08g(12.6mmol)을 15분에 걸쳐 적하하였다. 실온에서 2.5시간 교반하고, 1N 염산으로 반응을 종료시켰다. 분액을 행하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하고, 앞의 유기층과 합하여 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리함으로써 목적물을 얻었다(수득량 1.2g, 수득률 26%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1402] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 6.17-6.21(m, 2H), 6.64-6.66(m, 2H), 7.44-7.58(m, 6H), 7.68(d, 2H).

[1403] MS (FD) : m/z 366(M^+).

[1404] (ii) 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

[1405] 질소 분위기하에서 300mL의 3구 플라스크에 합성예 1-1(ii)에서 합성한 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸-플루오렌 2.1g(6.85mmol), 탈수 테트라히드로푸란 60mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 0℃로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 4.83mL(7.5mmol)를 더했다. 그 후, 실온에서 2시간 교반했다. 얻어진 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 탈수 테트라히드로푸란 50mL에 용해한 6,6-디(m-트리플루오로메틸페닐)폴벤 2.39g(6.52mmol)을 15분에 걸쳐 적하하였다. 10분간 교반하고, 반응 용액에 1N 염산을 더해 반응을 정지했다. 유수 분리를 하고, 수층을 디에틸에테르 50mL로 2회 추출하고, 앞의 유기층과 합하여 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물 4.8g을 디클로로메탄 15mL에 용해시켜, 메탄올 300mL에 적하하였다. 메탄올 용액을 0℃까지 냉각하고, 얻어진 결정을 여과 분별하여, 목적물을 얻었다(수득량 2.3g, 수득률 50%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1406] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.37 (s, 18H), 2.35 (s, 6H) 3.16 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 6.38-6.52 (m, 2H), 6.86 (m, 2H), 7.06-7.28 (m, 12H).

[1407] MS (FD) : m/z 673 (M^+).

[1408] (iii) 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1409] 질소 분위기하에서 100mL의 술텁크관에 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.672g(1mmol), 탈수 디에틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.3mL(2.05mmol)를 더하고, 백탁 용액

이 등색 투명하게 될 때까지 실온에서 19시간 교반했다. 이 반응액을 다시 드라이아이스/메탄올욕으로 -78°C 로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.23g(1mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 23시간 교반했다. 용매를 감압 증류제거하고, 질소하에서 n-헥산 약 50mL를 첨가하고, 세라이트 여과로 불용물을 제거했다. 얻어진 n-헥산 용액을 약 5mL까지 농축하고 -18°C 에서 24시간 정지했다. 석출한 고체를 여과하고, n-헥산, n-펜탄으로 세정하여 목적물을 등색 분말로서 얻었다.(수득량 0.2g, 수득률 24%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1410] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.44 (s, 18H), 2.20 (s, 6H), 5.59 (d, 2H), 5.80 (m, 2H), 6.31 (m, 2H), 7.19-8.14 (m, 10H).

[1411] MS (FD) : m/z 833 (M^+).

[1412] [합성에 1-7]

[1413] 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1414] (i) 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

[1415] 질소 분위기하, 합성에 1-1(ii)에서 합성한 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸-플루오렌 1.14g(2.65mmol)에 탈수 테트라히드로푸란 30mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.90mL(2.96mmol)를 첨가했다. 실온에서 2시간 교반했다. 얻어진 진한 적색 용액을 드라이아이스-메탄올욕으로 -78°C 로 냉각하고, 일본 공개특허공보 평 2000-26490에 기재된 방법에 따라 합성한 시클로헥실폴벤 0.49g(3.35mmol)의 테트라히드로푸란 20mL 용액에 15분간 걸쳐 적하하였다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 19시간 교반했다. 얻어진 진한 적색 용액에 1N 염산을 30mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 100mL를 첨가하여 분액하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 디에틸에테르와 메탄올로 재결정하는 것에 의해, 얻은 황색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 0.98g, 수득률 64%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1416] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.26 (s, tBu(Flu), 18H), 0.90-1.85 (m, C6, 10H), 2.75 (br, CpH, 1H), 3.79 (br, Flu-9H, 1H), 5.80-6.52 (m, Cp, 4H), 6.73 (s, Flu, 2H), 7.20-7.60 (m, Ph(Flu), 10H), 7.82 (s, Flu, 2H).

[1417] MS (FD) : M/z 577(M^+).

[1418] (ii) 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1419] 질소 분위기하, 100mL의 슬랭크관에 시클로헥실리덴(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.98g(1.70mmol), 탈수 디에틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 0°C 로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.40mL(3.74mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 23시간 교반했다. 이 적색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78°C 로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.391g(1.68mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 22시간 교반하고, 등색 현탁액을 얻었다. 감압에 의해 용매를 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 적색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 냉디에틸에테르/냉n-헥산으로 세정함으로써 등색 고체의 목적 생성물을 얻었다(수득량 0.71g, 수득률 57%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1420] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.25 (s, tBu(Flu), 18H), 1.45-1.90 (m, C6, 6H), 2.10-2.35 (m, C6, 2H), 2.85-3.00 (m, C6, 2H), 5.55 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.29 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 7.15-7.45 (m, Ph(Flu) and Flu, 12H), 8.22 (s, Flu, 2H).

[1421] MS (FD) : M/z 736(M^+).

[1422] [합성에 1-8]

- [1423] 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1424] (i) 2,7-디(2-나프틸)-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성
- [1425] 질소 분위기하, 합성에 1-1(i)에서 합성한 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌 3.02g(6.92mmol), Pd(PPh₃) 0.40g(0.35mmol)에 탈수 1,2-디메톡시에탄 45mL를 더해 실온에서 20분간 교반했다. 이 용액에, 2-나프탈렌붕산 2.62g(15.2mmol)의 에탄올 15mL 용액을 첨가했다. 실온에서 20분간 교반한 후, 2.0mol/L의 탄산나트륨 수용액을 13.8mL(27.7mmol) 첨가했다. 가열 환류를 21시간 행하였다. 자연방냉한 후, 얼음욕하에서 1N 염산으로 반응을 종료시켰다. 디클로로메탄을 첨가하여 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리했다. 얻어진 백황색 분말에 n-헥산과 소량의 디클로로메탄의 혼합 용액을 더해 65℃로 가열하여 모두 용해시켰다. 실온에서 하룻밤 정치한 후, 석출한 결정을 n-헥산 10mL로 3회 세정하여, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 2.71g, 수득률 74%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1426] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.32 (s, tBu(Flu), 18H), 3.81 (s, Flu-9H, 2H), 7.22 (s, Flu, 2H), 7.46-7.52 (m, NapFlu, 6H), 7.77-7.90 (m, NapFlu, 8H), 8.03(s, Flu, 2H).
- [1427] MS (FD) : M/z 530(M⁺).
- [1428] (ii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성
- [1429] 질소 분위기하, 2,7-디(2-나프틸)-3,6-디tert-부틸-플루오렌 0.82g(1.54mmol)에 탈수 tert-부틸메틸에테르 80mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.10mL(1.76mmol)를 첨가했다. 실온에서 22시간 교반했다. 얻어진 황색 현탁액에 합성에 1-1(iii)에서 합성한 6,6-디벤조플렌 0.44g(1.70mmol) 첨가했다. 가열 환류를 19시간 행했다. 얻어진 열은 등갈색 용액에 1N 염산을 30mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 100mL를 첨가하여 분액하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 것에 의해 얻은 황색 고체의 목적물을 얻었다(수득량 0.64g, 수득률 53%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1430] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.28 (s, tBu(Flu), 18H), 2.65 (br, CpH, 1H), 3.28 (br, CH₂Ph, 4H), 4.46 (br, Flu-9H, 1H), 5.85-6.48 (m, Cp, 4H), 6.80-7.92 (m, Nap(Flu) and CH₂Ph and Flu, 26H).
- [1431] MS (FD) : M/z 788(M⁺).
- [1432] (iii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1433] 질소 분위기하, 100mL의 술텁크관에 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.64g(0.811mmol), 탈수 디에틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.14mL(1.82mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 42시간 교반했다. 이 적색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 4염화지르코늄 0.180g(0.772mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 47시간 교반하고, 등색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 적색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 디에틸에테르/n-헥산으로 세정함으로써 적등색 분말의 목적 생성물을 얻었다(수득량 379mg, 수득률 49%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1434] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.35 (s, tBu(Flu), 18H), 3.72-4.00 (m, CH₂Ph, 4H), 5.83 (br, Cp, 2H), 6.52 (br, Cp, 2H), 6.95-7.90 (m, Nap(Flu) and CH₂Ph, 26H), 8.40 (s, Flu, 2H).

- [1435] MS (FD) : M/z 948(M⁺).
- [1436] [합성에 1-9]
- [1437] 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1438] (i) 2,7-디(p-톨릴)-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성
- [1439] 질소 분위기하, 합성에 1-1(i)에서 합성한 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌 8.00g(18.3mmol), Pd(PPh₃) 1.05g(0.909mmol)에 탈수 1,2-디메톡시에탄 120mL를 더해 실온에서 20분간 교반했다. 이 용액에, 4-메틸페닐붕산 5.50g(40.5mmol)의 에탄올 20mL 용액을 첨가했다. 실온에서 20분간 교반한 후, 2.0mol/L의 탄산나트륨 수용액을 36.8mL(73.6mmol) 첨가했다. 가열 환류를 21시간 행했다. 자연방랭한 후, 얼음욕하에서 1N 염산을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디클로로메탄을 첨가하여 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리했다. 얻어진 백황색 분말에 소량의 n-헥산과 에탄올의 혼합 용액을 더하고 65℃에 가열하여 실온에서 1시간 정치한 후, 석출한 결정을 냉에탄올 2mL로 10회, 냉n-헥산 1mL로 20회 세정하여, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 6.95g, 수득률 83%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1440] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.29 (s, tBu(Flu), 18H), 2.41 (s, MePhFlu, 6H), 3.76 (s, Flu-9H, 2H), 7.12-7.26 (m, Flu and MePhFlu 10H), 7.95 (s, Flu, 2H).
- [1441] MS (FD) : M/z 458(M⁺).
- [1442] (ii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성
- [1443] 질소 분위기하, 2,7-디(p-톨릴)-3,6-디tert-부틸-플루오렌 1.30g(2.84mmol)에 탈수 tert-부틸메틸에테르 100mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.10mL(3.36mmol)를 첨가했다. 실온에서 21시간 교반했다. 얻어진 흑황색 현탁액에 합성에 1-1(iii)에서 합성한 6,6-디벤조폴벤 0.808g(3.12mmol) 첨가했다. 가열 환류를 19시간 행했다. 얻어진 적갈색 용액에 1N 염산을 30mL 첨가하여 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르 100mL를 첨가하여 분액하고, 가용분을 추출했다. 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 분리했다. 얻어진 백황색 분말을 냉헥산 10mL로 1회, 냉에탄올 5mL로 3회, 냉헥산 2mL로 3회 세정하여, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 1.04g, 수득률 51%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1444] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.25 (s, tBu(Flu), 18H), 2.38 (s, MePhFlu, 6H), 2.69 (br, CpH, 1H), 3.27 (br, CH₂Ph, 4H), 4.40 (br, Flu-9H, 1H), 5.80-6.48 (m, Cp, 4H), 6.80-7.30 (m, MePh(Flu) and CH₂Ph and Flu, 20H), 7.66 (s, Flu, 2H).
- [1445] MS (FD) : M/z 717(M⁺).
- [1446] (iii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1447] 질소 분위기하, 100mL의 술랭크관에 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌) 1.04g(1.45mmol), 탈수 디에틸에테르 60mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.00mL(3.20mmol)를 더하여 서서히 실온까지 승온하면서 51시간 교반했다. 이 적등색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.363g(1.60mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 43시간 교반하고, 등색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 증류제거한 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 등색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고 디에틸에테르/n-헥산으로 세정함으로써 등색 분말의 목적 생성물을 얻었다(수득량 744mg, 수득률 58%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

- [1448] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.32 (s, tBu(Flu), 18H), 2.37 (s, MePhFlu, 6H), 3.86 (d, $J=15.5$ Hz, CH_2Ph , 2H), 3.94 (d, $J=15.5$ Hz, CH_2Ph , 2H), 5.81 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 6.46 (t, $J=2.6$ Hz, Cp, 2H), 6.90-7.40 (m, MePh(Flu) and CH_2Ph and Flu, 20H), 8.32 (s, Flu, 2H).
- [1449] MS (FD) : M/z 876(M^+).
- [1450] [합성에 1-10]
- [1451] 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1452] (i) 2,7-디(p-톨릴)-3,6-디tert-부틸-플루오렌의 합성
- [1453] 질소 분위기하, 합성에 1-1(i)에서 합성한 2,7-디브로모-3,6-디tert-부틸-플루오렌 3.50g(8.02mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.186g(0.20mmol), $\text{P}(\text{tBu})_3$ 0.115g(0.57mmol), 인산삼칼륨 6.81g(32.1mmol)에 탈수 테트라히드로푸란 50mL를 더해 실온에서 20분간 교반했다. 이 용액에, o-톨릴보론산 2.73g(20.0mmol)의 탈수 테트라히드로푸란 15mL 용액을 첨가했다. 그 후, 가열 환류를 72시간 행했다. 자연방랭한 후, 얼음욕하에서 1N 염산을 더해 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르를 첨가하여 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리하여 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 0.532g, 수득률 14%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.
- [1454] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.27 (s, tBu(Flu), 18H), 2.07 (s, Me(o-tolyl), 6H), 3.79 (s, Flu-9H, 2H), 7.07 (s, Flu, 2H), 7.19-7.25 (m, o-tolylFlu, 10H), 8.00 (s, Flu, 2H).
- [1455] (ii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성
- [1456] 질소 분위기하, 2,7-디(p-톨릴)-3,6-디tert-부틸-플루오렌 0.92g(2.00mmol)에 탈수 tert-부틸메틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 1.52mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.45mL(2.20mmol)를 첨가했다. 실온에서 4시간 교반했다. 얻어진 적색 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 합성에 1-1(iii)에서 합성한 6,6-디벤조폴벤 0.58g(2.24mmol)의 THF 20mL 용액을 25분간 걸쳐 적하하였다. 서서히 실온까지 승온하면서 18시간 교반한 후, 가열 환류를 3시간 행했다. 얻어진 흑적색 용액을 자연방랭한 후, 얼음욕하에서 1N 염산을 더해 반응을 종료시켰다. 디에틸에테르를 첨가하여 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피로 분리하여, 황색 분말을 얻었다. 이 황색 분말에 헥산과 에탄올의 혼합 용매를 더해 60℃로 가열하여 모두 용해시켰다. -20℃에서 하룻밤 정치시켰다. 석출한 결정을 에탄올로 세정하고, 담황색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 0.57g, 수득률 40%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1457] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.21-1.23 (m, tBu(Flu), 18H), 1.96-1.99 (m, $\text{CH}_3(\text{o-tolyl})$, 3H), 2.14-2.19 (m, $\text{CH}_3(\text{o-tolyl})$, 3H), 2.66 (br, CpH, 1H), 3.06-3.34 (br, CH_2Ph , 4H), 4.45 (br, Flu-9H, 1H), 5.80-6.48 (br, Cp, 4H), 6.75-7.20 (m, o-tolyl(Flu) and CH_2Ph and Flu, 20H), 7.64-7.79 (m, Flu, 2H).
- [1458] MS (FD) : M/z 716(M^+).
- [1459] (iii) 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌)지르코늄디클로리드의 합성
- [1460] 질소 분위기하, 50mL의 술폴렌(2)에 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.36g(0.50mmol), 탈수 디에틸에테르 25mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 얼음욕으로 냉각하고, 농도 1.52mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 0.72mL(1.09mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 40시간 교반했다. 이 적색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -78℃로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.251g(1.08mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 17시간 교반하고, 적등색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 건조시킨 후, 질소하에서 n-헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 n-헥산으로 세정하고, n-헥산에 용해되지 않은 등색 분말을 디클로로메탄으로 추출했다. 디클로로메탄 용해부의 용매를 증류제거하고, 디에틸에

테르/냉n-펜탄으로 세정한, 건조시켜 암분홍색 분말로서 목적 생성물을 얻었다(수득량 167mg, 수득률 38%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1461] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.28-1.33 (m, tBu(Flu), 18H), 1.68, 1.87, 2.16(s, s, s, CH_3 (o-tolyl), 6H), 3.34-4.30 (m, CH_2Ph , 4H), 5.73-5.82 (m, Cp, 2H), 6.45-6.48 (m, Cp, 2H), 6.95-7.30 (m, o-tolyl(Flu) and CH_2Ph , 18H), 7.48 (s, Flu, 2H), 8.37-8.41 (m, Flu, 2H).

[1462] MS (FD) : M/z 876(M^+).

[1463] [합성에 1-11]

[1464] 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1465] (i) 비스(4-클로로벤질) 케톤의 합성

[1466] 질소 분위기하, 500mL의 3구 플라스크에 디시클로헥실카르보다이미드 15.12g(73.3mmol) 및 디메틸아미노피리딘 2.24g(18.3mmol)을 넣고, 그것에 무수 디클로로메탄 150mL를 더하고 실온에서 교반했다. 이 용액에 무수 디클로로메탄 120mL에 용해한 4-클로로페닐아세트산 12.50g(73.3mmol)을 적하하였다. 실온에서 3일간 교반 후, 석출한 백색 결정을 기리아마칼때기로 여과분별했다. 여과액을 농축하고, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리하여, 백색 결정/황색 오일의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 에탄올을 더하고 50℃로 가열하여 전부 용해시킨 후, 실온에서 하루밤 정치했다. 석출한 결정을 소량의 에탄올로 세정하고, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 5.52g, 수득률 54%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.

[1467] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 3.69 (s, 4-Cl- PhCH_2 , 4H), 7.05 (d, 4-Cl- PhCH_2 , 4H), 7.28 (d, 4-Cl- PhCH_2 , 4H).

[1468] (ii) 6,6-디(4-클로로벤질)폴벤의 합성

[1469] 질소 분위기하에서 100mL의 3구 플라스크에 리튬시클로펜타디엔 0.66g(9.22mmol), 탈수 THF 10mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 냉각(-78℃)하고, 탈수 THF 15mL에 용해한 비스(4-클로로벤질)케톤 2.50g(8.96mmol)을 적하하였다. 서서히 실온까지 승온하면서 17시간 교반하고, 얻어진 흑갈색 용액에 1N 염산을 더해 반응을 종료시켰다. 핵산을 첨가하여 분액하고, 수층을 핵산으로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 것에 의해 황색 분말의 목적물을 얻었다(수득량 0.65g, 수득률 22%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.

[1470] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 3.65 (s, PhCH_2 , 4H), 6.64 (s, Cp, 4H), 7.02 (d, 4-Cl- PhCH_2 , 4H), 7.23 (d, 4-Cl- PhCH_2 , 4H).

[1471] (iii) 디(4-클로로벤질) 메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌)의 합성

[1472] 질소 기류하, 합성에 1-1(ii)에서 합성한 2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸-플루오렌 0.69g(1.60mmol)에 무수 THF 15mL를 더하여 교반했다. 이 용액을 메탄올/드라이아이스욕으로 냉각(-78℃)하고, 1.52mol/L의 n-부틸리튬의 핵산 용액 1.26mL(1.92mmol)를 첨가했다. 서서히 실온까지 승온하면서 19시간 교반했다. 얻어진 진한 적색 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 냉각(-78℃)하고, THF 10mL에 용해한 6,6-디(4-클로로벤질)폴벤 0.62g(1.88mmol)을 20분간에 걸쳐 적하하였다. 30분간 교반하고, 얻어진 진한 적색 용액에 1N 염산을 더해 반응을 종료시켰다. 핵산을 첨가하여 분액하고, 수층을 핵산으로 2회 추출하여 앞의 유기층과 합했다. 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 1회 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 백황색 분말을 얻었다. 이 백황색 분말을 핵산과 에탄올의 혼합 용매로 세정하고, 백색 분말로서 목적물을 얻었다(수득량 0.80g, 수득률 66%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1473] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS): δ /ppm 1.27 (s, tBu(Flu), 18H), 2.70 (br, CpH, 1H), 3.12 (br, 4-Cl- PhCH_2 , 4H), 4.34 (s, Flu-9H, 1H), 5.87-6.62 (m, Cp, 4H), 6.70-7.30 (m, Ph(Flu) and 4-Cl- PhCH_2 and Flu,

20H), 7.67 (br, Flu, 2H).

[1474] MS (FD) : M/z 756(M⁺).

[1475] (iv) 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1476] 질소 분위기하, 50mL의 술랭크관에 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오렌) 0.79g(1.01mmol), 무수 디에틸에테르 40mL를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 냉각(-78℃)하고, 1.52mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.45mL(2.20mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 18시간 교반했다. 이 적색 반응액을 드라이아이스/메탄올욕으로 냉각(-78℃)한 후, 4염화지르코늄 0.32g(1.37mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 22시간 교반하고, 등색 현탁액을 얻었다. 용매를 감압 건조시킨 후, 질소하에서 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 여과, 소량의 디에틸에테르로 세정하고, 여과액을 농축하여 등색 고체를 얻었다. 디에틸에테르/헥산/펜탄 혼합 용매로 추출하고, 용해부의 용매를 증류제거하고, 건조시켜 압도색 분말로서 목적 생성물을 얻었다(수득량 366mg, 수득률 40%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1477] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 1.32 (s, tBu(Flu), 18H), 3.70 (d, J=15.5 Hz, 4-Cl-PhCH₂, 2H), 3.86 (d, J=15.5 Hz, 4-Cl-PhCH₂, 2H), 5.79 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.48 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.92-7.33 (m, Ph(Flu) and 4-Cl-PhCH₂ and Flu, 20H), 8.35 (s, Flu, 2H).

[1478] MS (FD) : M/z 916(M⁺).

[1479] [실시에 1-1]

[1480] -프로필렌 중합-

[1481] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켰다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(Al=1.53mol/l)을 알루미늄 원자로 환산하여 5.00mmol이 되도록 더하고, 이어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액을 지르코늄 원자로 환산하여 5.0 μmol이 되도록 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하여 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25℃에서 10분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하고 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 넣어 폴리머를 석출시키고, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 6.32g이 얻어졌다. 중합 활성은 7.58kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 [η]은 2.54dl/g, Tm₁=157.0℃, Tm₂=162.0℃이며, rrrr=95.3%였다.

[1482] [실시에 1-2]

[1483] -프로필렌 중합-

[1484] 중합 반응전 및 중합 반응중의 오토클레이브내의 온도를 50℃로 유지하고, 중합 시간을 15분간으로 한 것 외에는, 실시에 1-1과 동일하게 행하였다. 얻어진 폴리머는 12.74g, 중합 활성은 10.19kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 폴리머의 [η]은 1.64dl/g, Tm₁=142.9℃, Tm₂=150.1℃였다.

[1485] [실시에 1-3]

[1486] -프로필렌 중합-

[1487] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(Al=1.53mol/l)를 알루미늄 원자로 환산하여 5.00mmol이 되도록 더하고, 이어서 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액을 지르코늄 원자로 환산하여 5.0 μmol이 되도록 더하고, 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔

유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25℃에서 25분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 7.35g이 얻어졌다. 중합 활성은 3.53kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.43dl/g, T_{m1} =154.9℃, T_{m2} =160.0℃이며, rrrr=95.2%였다.

- [1488] [실시에 1-4]
- [1489] -프로필렌 중합-
- [1490] 중합 반응전 및 중합 반응중의 오토클레이브내의 온도를 50℃로 유지한 것 외에는, 실시에 1-3과 동일하게 행하였다. 얻어진 폴리머는 11.00g, 중합 활성은 5.28kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.54dl/g, T_{m1} =138.6℃, T_{m2} =146.2℃였다.
- [1491] [실시에 1-5]
- [1492] -프로필렌 중합-
- [1493] 실시에 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 40분간으로 변경한 것 외에는 실시에 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 3.31g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.99kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.52dl/g, T_{m1} =142.6℃, T_{m2} =151.8℃였다.
- [1494] [실시에 1-6]
- [1495] -프로필렌 중합-
- [1496] 실시에 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 30분간으로 변경한 것 외에는 실시에 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 8.35g이 얻어졌다. 중합 활성은 3.34kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 5.98dl/g, T_{m2} =153.3℃였다.
- [1497] [실시에 1-7]
- [1498] -프로필렌 중합-
- [1499] 실시에 1-2에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 40분간으로 변경한 것 외에는 실시에 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.90g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.87kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.22dl/g, T_{m1} =139.1℃, T_{m2} =143.8℃였다.
- [1500] [실시에 1-8]
- [1501] -프로필렌 중합-
- [1502] 실시에 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 60분간으로 변경한 것 외에는 실시에 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 7.30g이 얻어졌다. 중합 활성은 1.46kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 5.96dl/g, T_{m1} =142.6℃, T_{m2} =149.0℃였다.
- [1503] [실시에 1-9]
- [1504] -프로필렌 중합-
- [1505] 실시에 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리

드를 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 60분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.90g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.58kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 4.64dl/g, $T_{m1}=135.7^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=141.9^{\circ}\text{C}$ 였다.

[1506] [실시예 1-10]

[1507] -프로필렌 중합-

[1508] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 6.55g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.24kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.17dl/g, $T_{m1}=153.7^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=157.7^{\circ}\text{C}$ 였다.

[1509] [실시예 1-11]

[1510] -프로필렌 중합-

[1511] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 5.64g이 얻어졌다. 중합 활성은 4.51kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.42dl/g, $T_{m1}=136.9^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=145.8^{\circ}\text{C}$ 였다.

[1512] [실시예 1-12]

[1513] -프로필렌 중합-

[1514] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25°C 에서 20분간 유지시켜 두었다. 다음에 트리이소부틸알루미늄의 1.0밀리몰/ml 톨루엔 용액을 알루미늄 원자로 환산하여 2.0밀리몰 더하고, 여기에 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액을 지르코늄 원자로 환산하여 $5.0\mu\text{mol}$ 이 되도록 더하고, 마지막에 N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트의 톨루엔 용액을 0.020밀리몰/리터를 더하여 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25°C 에서 20분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80°C 에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 10.56g이 얻어졌다. 중합 활성은 6.34kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.25dl/g, $T_{m1}=144.9^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=151.8^{\circ}\text{C}$ 였다.

[1515] [비교예 1-1]

[1516] -프로필렌 중합-

[1517] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 8.94g이 얻어졌다. 중합 활성은 7.15kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.12dl/g, $T_{m1}=150.2^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=155.2^{\circ}\text{C}$ 이며, rrrr=94.1%였다.

[1518] [비교예 1-2]

[1519] -프로필렌 중합-

[1520] 실시예 1-2에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로 변경한 것 외에는 실시예 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 8.23g이 얻어졌다. 중합 활성은 6.58kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.23dl/g, $T_{m1}=132.2^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=142.1^{\circ}\text{C}$ 였다.

- [1521] [비교예 1-3]
- [1522] -프로필렌 중합-
- [1523] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 60분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 0.06g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.02kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.61dl/g, T_{m1} =149.1℃, T_{m2} =153.7℃였다.
- [1524] [비교예 1-4]
- [1525] -프로필렌 중합-
- [1526] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디메틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 30분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 1.70g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.68kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머는 T_{m2} =150.1℃였다.
- [1527] [비교예 1-5]
- [1528] -프로필렌 중합-
- [1529] 실시예 1-2에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디메틸메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 60분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.65g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.53kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.22dl/g, T_{m2} =131.0℃였다.
- [1530] [비교예 1-6]
- [1531] -프로필렌 중합-
- [1532] 실시예 1-1에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 45분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-1과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.38g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.63kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.15dl/g, T_{m1} =150.1℃, T_{m2} =155.4℃이며, rrrr=94.2%였다.
- [1533] [비교예 1-7]
- [1534] -프로필렌 중합-
- [1535] 실시예 1-2에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 45분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.14g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.57kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.32dl/g, T_{m1} =125.4℃, T_{m2} =136.1℃였다.
- [1536] [비교예 1-8]
- [1537] -프로필렌 중합-
- [1538] 실시예 1-2에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 60분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-2와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 0.75g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.15kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.85dl/g, T_{m1} =98.0℃, T_{m2} =104.0℃였다.

- [1539] [실시예 1-13]
- [1540] -에틸렌 중합-
- [1541] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 400ml를 넣고, 에틸렌을 100리터/시간의 양으로 유통시켜, 75℃에서 10분간 유지시켜 두었다. 여기에, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.21mol/l$)을 알루미늄 원자로 환산하여 1.3mmol이 되도록 첨가하고, 이어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액을 지르코늄 원자로 환산하여 2.0 μmol 이 되도록 더하고, 중합을 개시했다. 에틸렌 가스를 100리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 75℃에서 6분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 4.59g이 얻어졌다. 중합 활성은 23.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.69dl/g였다.
- [1542] [실시예 1-14]
- [1543] -에틸렌 중합-
- [1544] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 400ml를 넣고, 에틸렌을 100리터/시간의 양으로 유통시켜, 75℃에서 10분간 유지시켜 두었다. 여기에, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.21mol/l$)을 알루미늄 원자로 환산하여 0.52mmol이 되도록 첨가하고, 이어서 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액을 지르코늄 원자로 환산하여 0.8 μmol 이 되도록 더하고, 중합을 개시했다. 에틸렌 가스를 100리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 75℃에서 3분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 2.70g이 얻어졌다. 중합 활성은 67.5kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 4.32dl/g였다.
- [1545] [실시예 1-15]
- [1546] -에틸렌 중합-
- [1547] 실시예 1-14에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로 변경한 것 외에는 실시예 1-14와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 4.72g이 얻어졌다. 중합 활성은 118.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.53dl/g였다.
- [1548] [실시예 1-16]
- [1549] -에틸렌 중합-
- [1550] 실시예 1-14에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로 변경한 것 외에는 실시예 1-14와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 3.68g이 얻어졌다. 중합 활성은 92.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 7.32dl/g였다.
- [1551] [실시예 1-17]
- [1552] -에틸렌 중합-
- [1553] 실시예 1-14에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 2분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-14와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 4.24g이 얻어졌다. 중합 활성은 159.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 7.61dl/g였다.
- [1554] [실시예 1-18]
- [1555] -에틸렌 중합-
- [1556] 실시예 1-13에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 시클로헥실리렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합

시간을 4분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-13과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 4.07g이 얻어졌다. 중합 활성은 30.5kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 4.05dl/g였다.

[1557] [비교예 1-9]

[1558] -에틸렌 중합-

[1559] 실시예 1-13에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 2분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-13과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 1.21g이 얻어졌다. 중합 활성은 18.2kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.23dl/g였다.

[1560] [비교예 1-10]

[1561] -에틸렌 중합-

[1562] 실시예 1-13에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 2.5분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-13과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 1.76g이 얻어졌다. 중합 활성은 21.1kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.62dl/g였다.

[1563] [비교예 1-11]

[1564] -에틸렌 중합-

[1565] 실시예 1-13에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 3분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-13과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 4.15g이 얻어졌다. 중합 활성은 41.5kg-PE/mmol-Zr · hr였다.

[1566] [실시예 1-19]

[1567] -담지 촉매의 조제-

[1568] 충분히 질소 치환한 100ml의 3구 플라스크에 교반봉을 장착하고, 여기에 실리카 담지 메틸알루미늄옥산($Al=16.1wt\%$) 0.501g을 첨가했다. 여기에 실온에서 탈수 톨루엔 15ml를 더하고 교반하면서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 10.2mg의 톨루엔 용액 10ml를 더해 1시간 교반했다. 얻어진 슬러리를 필터 여과하고, 필터상의 분체를 탈수 톨루엔 10ml로 1회, 이어서 탈수 헥산 10ml로 3회 세정했다. 세정 후의 분체를 2시간 감압 건조시켜 0.422g의 분체를 얻었으므로, 이것을 3.80g의 미네랄 오일과 혼합하여 10.0wt% 슬러리로 했다.

[1569] [실시예 1-20]

[1570] -프로필렌 벌크 중합-

[1571] 충분히 질소 치환한 50ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러 칩을 넣고 여기에 상기 실시예 1-19에서 조정한 담지 촉매 슬러리 0.596g과 트리이소부틸알루미늄의 헥산 용액($Al=1.0 M$) 1.0mmol 및 탈수 헥산 5.0ml를 더해 충분히 질소 치환한 내용량 2000ml의 SUS제 오토클레이브에 도입했다. 그 후, 액체 프로필렌 500g을 넣고, 70℃에서 40분간 중합한 후, 오토클레이브를 냉각 및 프로필렌을 퍼지하여 중합을 정지했다. 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌은 38.7g이며, 중합 활성은 45.8kg-PP/mmol-Zr · hr였다. 폴리머 분석 결과, $[\eta]=0.99dl/g$, $M_w=72800$, $M_w/M_n=1.87$, $T_m=135.9^\circ C$, $T_m=145.7^\circ C$ 였다.

[1572] [실시예 1-21]

[1573] -프로필렌 벌크 중합-

[1574] 상기 실시예 1-19에서 조정한 담지 촉매의 슬러리를 0.194g 사용하고, 액체 프로필렌 500g을 넣은 후, 수소 0.3 NL를 더한 것 외에는 상기 실시예 1-20과 동일한 조건으로 중합했다. 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌은 42.2g이며, 중합 활성은 153.5kg-PP/mmol-Zr · hr였다. 폴리머 분석 결과, $[\eta]=1.00dl/g$, $M_w=74200$, $M_w/M_n=1.99$, $T_m=134.6^\circ C$, $T_m=145.8^\circ C$ 였다.

- [1575] [비교예 1-12]
- [1576] -담지 촉매의 조제-
- [1577] 충분히 질소 치환한 100ml의 3구 플라스크에 교반봉을 장착하고, 여기에 실리카 담지 메틸알루미늄옥산($Al=16.1wt\%$) 0.506g을 첨가했다. 여기에 실온에서 탈수 톨루엔 15ml를 더하고 교반하면서 이소프로필리텐(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 10.3mg의 톨루엔 용액 10ml를 더해 1시간 교반했다. 얻어진 슬러리를 필터 여과하고, 필터상의 분체를 탈수 톨루엔 10ml로 1회, 이어서 탈수 헥산 10ml로 3회 세정했다. 세정 후의 분체를 2시간 감압 건조시켜 0.410g의 분체를 얻었으므로, 이것을 3.69g의 미네랄 오일과 혼합하여 10.0wt% 슬러리로 했다.
- [1578] [비교예 1-13]
- [1579] -프로필렌 벌크 중합-
- [1580] 충분히 질소 치환한 50ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러 칩을 넣고 여기에 상기 비교예 1-12에서 조정한 담지 촉매 슬러리 0.205g과 트리아이소부틸알루미늄의 헥산 용액($Al=1.0M$) 1.0mmol 및 탈수 헥산 5.0ml를 더해 충분히 질소 치환한 내용량 2000ml의 SUS제 오토클레이브에 도입했다. 그 후, 액체 프로필렌 500g을 넣고, 70℃에서 40분간 중합한 후, 오토클레이브를 냉각 및 프로필렌을 퍼지하여 중합을 정지했다. 폴리머는 80℃에서 10시간 감압 건조시켰다. 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌은 6.9g이며, 중합 활성은 16.9kg-PP/mmol-Zr · hr였다. 폴리머 분석 결과, $[\eta]=1.15dl/g$, $M_w=88200$, $M_w/M_n=1.76$, $T_{m1}=126.9^\circ C$, $T_{m2}=136.9^\circ C$ 였다.
- [1581] [비교예 1-14]
- [1582] -프로필렌 벌크 중합-
- [1583] 상기 비교예 1-12에서 조정한 담지 촉매의 슬러리를 0.198g 사용하고, 액체 프로필렌 500g을 넣은 후, 수소 0.3NL를 더한 것 외에는 상기 비교예 1-13과 동일한 조건으로 중합했다. 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌은 168.9g이며, 중합 활성은 429.7kg-PP/mmol-Zr · hr였다. 폴리머 분석 결과, $[\eta]=1.07dl/g$, $M_w=84700$, $M_w/M_n=1.96$, $T_{m1}=122.3^\circ C$, $T_{m2}=136.4^\circ C$ 였다.
- [1584] [실시예 1-22]
- [1585] -프로필렌 중합-
- [1586] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 n-헵탄 400ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.53mol/L$)를 5.00mmol, 이어서 디벤질 메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 5.0 μmol을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 n-헵탄에 더하고 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25℃에서 7.5분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 9.00g이 얻어졌다. 중합 활성은 14.40kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 는 2.73dl/g, $T_{m2}=159.0^\circ C$ 였다.
- [1587] [실시예 1-23]
- [1588] -프로필렌 중합-
- [1589] 중합 반응전 및 중합 반응중의 오토클레이브내의 온도를 50℃로 유지하고, 중합 시간을 31분간으로 한 것 외에는, 실시예 1-22와 동일하게 행하였다. 얻어진 폴리머는 19.60g, 중합 활성은 7.59kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 폴리머의 $[\eta]$ 는 1.72dl/g, $T_{m1}=149.9^\circ C$, $T_{m2}=154.8^\circ C$ 였다.
- [1590] [실시예 1-24]
- [1591] -프로필렌 중합-
- [1592] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크

크에 마그네티스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.53mol/L$)을 $5.00mmol$, 이어서 디벤질 메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 $5.0\mu mol$ 을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, $25^{\circ}C$ 에서 15분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, $80^{\circ}C$ 에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 $12.19g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $9.75kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $2.27dl/g$, $Tm_1=156.5^{\circ}C$, $Tm_2=161.0^{\circ}C$ 였다.

[1593] [실시예 1-25]

[1594] -프로필렌 중합-

[1595] 중합 반응전 및 중합 반응중의 오토클레이브내의 온도를 $50^{\circ}C$ 로 유지하고, 중합 시간을 20분간으로 한 것 외에는, 실시예 1-24와 동일하게 행하였다. 얻어진 폴리머는 $12.30g$, 중합 활성은 $7.38kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 폴리머의 $[\eta]$ 은 $1.43dl/g$, $Tm_1=143.0^{\circ}C$, $Tm_2=150.6^{\circ}C$ 였다.

[1596] [실시예 1-26]

[1597] -프로필렌 중합-

[1598] 실시예 1-23에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-23과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 $5.75g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $4.60kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $1.59dl/g$, $Tm_1=147.2^{\circ}C$, $Tm_2=154.1^{\circ}C$ 였다.

[1599] [실시예 1-27]

[1600] -프로필렌 중합-

[1601] 실시예 1-24에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 10분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-24와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 $29.81g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $35.77kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $1.00dl/g$, $Tm_1=155.1^{\circ}C$, $Tm_2=160.0^{\circ}C$ 였다.

[1602] [실시예 1-28]

[1603] -프로필렌 중합-

[1604] 실시예 1-25에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-25와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 $39.08g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $31.26kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $0.71dl/g$, $Tm_1=140.5^{\circ}C$, $Tm_2=148.9^{\circ}C$ 였다.

[1605] [실시예 1-29]

[1606] -프로필렌 중합-

[1607] 실시예 1-23에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-23과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 $7.42g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $5.94kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $1.87dl/g$, $Tm_1=147.2^{\circ}C$, $Tm_2=153.6^{\circ}C$ 였다.

[1608] [실시예 1-30]

[1609] -프로필렌 중합-

- [1610] 실시예 1-24에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 5분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-24와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.24g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.38kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.63dl/g, $T_{m2}=156.0^{\circ}\text{C}$ 였다.
- [1611] [실시예 1-31]
- [1612] -프로필렌 중합-
- [1613] 실시예 1-25에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 8분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-25와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 3.98g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.97kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.46dl/g, $T_{m1}=138.4^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=145.8^{\circ}\text{C}$ 였다.
- [1614] [실시예 1-32]
- [1615] -프로필렌 중합-
- [1616] 실시예 1-22에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 9분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-22와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 3.75g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.00kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.88dl/g, 얻어진 폴리머는 $T_{m2}=156.2^{\circ}\text{C}$ 였다.
- [1617] [실시예 1-33]
- [1618] -프로필렌 중합-
- [1619] 실시예 1-23에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 20분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-23과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 6.66g이 얻어졌다. 중합 활성은 4.00kg-PP/mmol-Zr · hr이고, $T_{m1}=141.9^{\circ}\text{C}$, $T_{m2}=149.0^{\circ}\text{C}$ 였다.
- [1620] [실시예 1-34]
- [1621] -에틸렌 중합-
- [1622] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 400ml를 넣고, 에틸렌을 100리터/시간의 양으로 유통시켜, 75°C 에서 10분간 유지시켜 두었다. 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($\text{Al}=1.21\text{mol/l}$)을 1.3mmol 첨가하고, 이어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 $2.0\mu\text{mol}$ 을 더하고 중합을 개시했다. 에틸렌 가스를 100리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 75°C 에서 4분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고 폴리머를 석출시켜, 80°C 에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 3.76g이 얻어졌다. 중합 활성은 28.2kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.74dl/g였다.
- [1623] [실시예 1-35]
- [1624] -에틸렌 중합-
- [1625] 실시예 1-34에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 5분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-34와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 6.00g이 얻어졌다. 중합 활성은 36.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 4.58dl/g였다.
- [1626] [실시예 1-36]

- [1627] -에틸렌 중합-
- [1628] 실시예 1-34에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 6분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-34와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 4.41g이 얻어졌다. 중합 활성은 22.1kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 6.37dl/g였다.
- [1629] [실시예 1-37]
- [1630] -프로필렌 중합-
- [1631] 실시예 1-24에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로 변경한 것 외에는 실시예 1-24와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 6.54g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.23kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.29dl/g, T_{m1} =157.6℃, T_{m2} =163.0℃였다.
- [1632] [실시예 1-38]
- [1633] -프로필렌 중합-
- [1634] 실시예 1-25에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 15분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-25와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 6.17g이 얻어졌다. 중합 활성은 4.94kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.48dl/g, T_{m1} =146.6℃, T_{m2} =154.1℃였다.
- [1635] [실시예 1-39]
- [1636] -프로필렌 중합-
- [1637] 실시예 1-22에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 8분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-22와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.76g이 얻어졌다. 중합 활성은 4.14kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.68dl/g, T_{m2} =160.5℃였다.
- [1638] [실시예 1-40]
- [1639] -프로필렌 중합-
- [1640] 실시예 1-23에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 10분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-23과 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 1.69g이 얻어졌다. 중합 활성은 2.03kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.55dl/g, T_{m1} =150.2℃, T_{m2} =156.8℃였다.
- [1641] [비교예 1-15]
- [1642] -프로필렌 중합-
- [1643] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 n-헥산 400ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 45℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가시달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.53mol/L$)을 5.00mmol, 이어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 5.0μmol을 더하여 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 45℃에서 30분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12

시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 2.15g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.86kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.31dl/g, T_{m1} =134.1℃, T_{m2} =143.5℃였다.

[1644] [실시예 1-41]

[1645] -에틸렌 중합-

[1646] 실시예 1-34에 있어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드를 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드로, 중합 시간을 6분간으로 변경한 것 외에는 실시예 1-34와 동일한 조작으로 촉매 용액의 조제와 중합했다. 그 결과, 폴리머 2.00g이 얻어졌다. 중합 활성은 10.0kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 3.36dl/g였다.

[1647] [실시예 1-42]

[1648] -에틸렌 중합-

[1649] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 400ml를 넣고, 에틸렌을 100리터/시간의 양으로 유통시켜, 75℃에서 10분간 유지시켜 두었다. 여기에, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.21mol/l$)을 0.52mmol 첨가하고, 이어서 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 0.8μmol을 더하고 중합을 개시했다. 에틸렌 가스를 100리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 75℃에서 6분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 0.42g이 얻어졌다. 중합 활성은 5.3kg-PE/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 8.44dl/g였다.

[1650] 이상의 결과에 대해 프로필렌 중합에 관한 실시예 1-1~12와 비교예 1-1~8의 결과를 표 1a에, 에틸렌 중합에 관한 실시예 1-13~18과 비교예 1-9~11의 결과를 표 1b에, 프로필렌 중합에 관한 실시예 1-22~33, 37~40, 비교예 1-12의 결과를 표 1c에, 에틸렌 중합에 관한 실시예 1-34~36, 41, 42의 결과를 표 1d에 정리했다.

[1651] [표 1a]

전이 금속화합물		중합온도 (°C)	중합시간 (분)	수득량 (g)	중합활성 (Kg-PP/mmol-Zr·hr)	[η] (dl/g)	T _m /T _{m2} (°C)		rrrr (%)
종류	Zr원자 함산량 (μmol)								
실시예1-1	촉매 a	5	25	10	6.32	7.58	2.54	157.0/162.0	95.3
실시예1-2	촉매 a	5	50	15	12.74	10.19	1.64	142.9/150.1	—
실시예1-3	촉매 b	5	25	25	7.35	3.53	2.43	154.9/160.0	95.2
실시예1-4	촉매 b	5	50	25	11.00	5.28	1.54	138.6/146.2	-
실시예1-5	촉매 c	5	25	40	3.31	0.99	2.52	142.6/151.8	—
실시예1-6	촉매 d	5	25	30	8.35	3.34	5.98	—/153.3	—
실시예1-7	촉매 d	5	50	40	2.90	0.87	3.22	139.1/143.8	—
실시예1-8	촉매 e	5	25	60	7.30	1.46	5.96	142.6/149.0	—
실시예1-9	촉매 f	5	25	60	2.90	0.58	4.64	135.7/141.9	—
실시예1-10	촉매 g	5	25	15	6.55	5.24	2.17	153.3/157.7	—
실시예1-11	촉매 g	5	50	15	5.64	4.51	1.42	136.9/145.8	—
실시예1-12	촉매 a	5	25	20	10.56	6.34	1.25	144.9/151.8	—
비교예1-1	촉매 h	5	25	15	8.94	7.15	2.12	150.2/155.2	94.1
비교예1-2	촉매 h	5	50	15	8.23	6.58	1.23	132.2/142.1	—
비교예1-3	촉매 i	5	25	60	0.06	0.02	1.61	149.1/153.7	—
비교예1-4	촉매 j	5	25	30	1.70	0.68	—	—/150.1	—
비교예1-5	촉매 j	5	50	60	2.65	0.53	1.22	—/131.0	—
비교예1-6	촉매 k	5	25	45	2.38	0.63	2.15	150.1/155.4	94.2
비교예1-7	촉매 k	5	50	45	2.14	0.57	1.32	125.4/136.1	—
비교예1-8	촉매 l	5	50	60	0.75	0.15	1.85	98.0/104.0	—

[1652]

[1653] 촉매 a : 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1654] 촉매 b : 디(n-부틸)메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1655] 촉매 c : 디(n-부틸)메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1656] 촉매 d : 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1657] 촉매 e : 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1658] 촉매 f : 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1659] 촉매 g : 시클로헥실리덴(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1660] 촉매 h : 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1661] 촉매 i : 시클로헥실리덴(시클로헥타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1662] 촉매 j : 디메틸메틸렌(시클로헥타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1663] 촉매 k : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1664] 촉매 l : 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1665] [표 1b]

	전이금속화합물		에틸렌유량 (l/hr)	MAO		중합시간 (min)	수득량 (g)	중합활성		[η]
	종류	Zr원자 환산량 (μmol)		Al원자 환산량 (mmol)	(Kg-PE/mmol-Zr·hr)			(dl/g)		
실시예1-13	촉매 a	2.0	100	1.30	6	4.59	23.0	3.69		
실시예1-14	촉매 b	0.8	100	0.52	3	2.7	67.5	4.32		
실시예1-15	촉매 c	0.8	100	0.52	3	4.72	118.0	3.53		
실시예1-16	촉매 e	0.8	100	0.52	3	3.68	92.0	7.32		
실시예1-17	촉매 f	0.8	100	0.52	2	4.24	159.0	7.61		
실시예1-18	촉매 g	2.0	100	1.30	4	4.07	30.5	4.05		
비교예1-9	촉매 i	2.0	100	1.30	2	1.21	18.2	2.23		
비교예1-10	촉매 k	2.0	100	1.30	2.5	1.76	21.1	2.62		
비교예1-11	촉매 l	2.0	100	1.30	3	4.15	41.5			

[1666]

[1667] 촉매 a : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1668] 촉매 b : 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1669] 촉매 c : 디(n-부틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1670] 촉매 e : 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1671] 촉매 f : 디(m-트리플루오로메틸-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1672] 촉매 g : 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1673] 촉매 i : 시클로헥실리텐(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1674] 촉매 k : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1675] 촉매 1 : 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1676] [표 1c]

표 1. 실시예 1-40의 중합									
	전이 금속화합물		중합온도 (°C)	중합시간 (분)	수득량 (g)	중합활성 (Kg-PP/mmol-Zr·hr)	[η]	T _{m1} /T _{m2} (°C)	
	종류	Zr원자 환산량 (μmol)							
실시예1-22	촉매 a	5	25	7.5	9.00	14.40	2.73	-/159.0	
실시예1-23	촉매 a	5	50	31	19.60	7.59	1.72	149.9/154.8	
실시예1-24	촉매 m	5	25	15	12.19	9.75	2.27	156.5/161.0	
실시예1-25	촉매 m	5	50	20	12.30	7.38	1.43	143.0/150.6	
실시예1-26	촉매 m	5	50	15	5.75	4.60	1.59	147.2/154.1	
실시예1-27	촉매 n	5	25	10	29.81	35.77	1.00	155.1/160.0	
실시예1-28	촉매 n	5	50	15	39.08	31.26	0.71	140.5/148.9	
실시예1-29	촉매 n	5	50	15	7.42	5.94	1.87	147.2/153.6	
실시예1-30	촉매 o	5	25	5	2.24	5.38	3.63	-/156.0	
실시예1-31	촉매 o	5	50	8	3.98	5.97	2.46	138.4/145.8	
실시예1-32	촉매 o	5	25	9	3.75	5.00	3.88	-/156.2	
실시예1-33	촉매 o	5	50	20	6.66	4.00	-	141.9/149.0	
실시예1-37	촉매 p	5	25	15	6.54	5.23	2.29	157.6/163.0	
실시예1-38	촉매 p	5	50	15	6.17	4.94	1.48	146.6/154.1	
실시예1-39	촉매 p	5	25	8	2.76	4.14	2.68	-/160.5	
실시예1-40	촉매 p	5	50	10	1.69	2.03	1.55	150.2/156.8	
비교예1-15	촉매 h	5	45	30	2.15	0.86	1.31	134.1/143.5	

[1677]

[1678] 촉매 a : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1679] 촉매 h : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1680] 촉매 m : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1681] 촉매 n : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1682] 촉매 o : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1683] 촉매 p : 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1684] [표 1d]

	전이 금속 화합물		MAO		에틸렌 중합		[η]
	종류	Zr원자 환산량 (μmol)	Al원자 환산량 (mmol)	중합시간 (분)	수득량 (g)	중합활성 ($\text{Kg-PE}/(\text{mmol-Zr}\cdot\text{h})$)	
실시예 1-34	촉매 m	2.0	1.30	4	3.76	28.2	3.74
실시예 1-35	촉매 n	2.0	1.30	5	6.00	36.0	4.58
실시예 1-36	촉매 o	2.0	1.30	6	4.41	22.1	6.37
실시예 1-41	촉매 p	2.0	1.30	6	2.00	10.0	3.36
실시예 1-42	촉매 d	0.8	0.52	6	0.42	5.3	8.44

[1685]

[1686] 촉매 d : 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1687] 촉매 m : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[2-나프틸]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1688] 촉매 n : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[p-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1689] 촉매 o : 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-[o-톨릴]-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1690] 촉매 p : 디(4-클로로벤질)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드

[1691] [실시예 II]

[1692] 이하, 본 발명(2)에 대해 실시예에 기초하여 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 조 금도 한정되는 것은 아니다.

[1693] 메탈로센 화합물 및 그 전구체의 구조는, 270MHz ^1H -NMR(JEOL LTD. GSH-270), FD-질량 분석(JEOL LTD. SX-102A) 등을 이용하여 결정했다.

[1694] 이하, 물성시험 조건 등을 적는다.

[1695] 1. 극한점도[η]135℃, 데칼린 중에서 측정했다.

[1696] 2. 부텐 함량과 에틸렌 함량은 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 의해 결정했다.

- [1697] [공지 메탈로센 화합물의 합성 방법]
- [1698] 비교예에서 사용하고 있는 공지의 메탈로센 화합물인 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로리드는, 일본 공개특허공보 평2-274703호에 기재된 방법으로 합성했다.
- [1699] [합성에 2-1]
- [1700] 디{m-(트리플루오로메틸)페닐}메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1701] (i) 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌의 합성
- [1702] 충분히 질소 치환한 3방 코크 및 적하깔때기, 자기 교반자를 갖춘 500ml의 3구 플라스크에, 플루오렌 9.72g(58.6mmol)과 2,5-디메틸-2,5-헥사디올 19.6g(134mmol)을 실온에서 첨가했다. 탈수 디클로로메탄 85ml를 첨가해 마그네틱스터러로 교반한 후, 아이스욕으로 -8℃로 냉각했다. 여기에, 분쇄한 무수 염화 알루미늄 38.9g(292mmol)을 70분에 걸쳐 첨가한 후, 0℃에서 2시간 교반하고, 다시 아이스욕을 없애고 실온에서 19시간 교반했다. G. C.로 플루오렌의 소실을 확인 후, 흑갈색 용액을 얼음물 150ml 중에 부어 쿠엔치했다. 디에틸에테르 500ml로 가용분을 추출 후, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 중화하고, 수세했다. 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 잔사를 기리아마깔때기상으로 옮겨 헥산 10ml×6회로 세정한 후, 감압 건조시키자 목적물이 얻어졌다(수득량 12.0g, 수득률 53%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1703] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.3(s, 12H), 1.4(s, 12H), 1.7(s, 8H), 3.8(s, 2H), 7.4(s, 2H), 7.6(s, 2H).
- [1704] MS (FD) : M/z 386(M^+).
- [1705] (ii) 6,6-디[m-(트리플루오로메틸)페닐]폴벤의 합성
- [1706] 적하깔때기를 부착한 반응 용기에, 질소 분위기하에서 탈수 테트라히드로푸란 80ml 및 시클로펜타디엔 2.0ml(24.1mmol)를 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 17.0ml(26.5mmol)를 천천히 적하하고 실온에서 하룻밤 교반했다. 그 후 적하깔때기에, 탈수 테트라히드로푸란 50ml에 3,3'-(트리플루오로메틸)벤조페논 8.43g(26.5mmol)을 녹인 용액을 넣고 0℃로 식히면서 천천히 적하하고, 그대로 실온으로 되돌려 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼으로 정제하고, 목적 생성물을 얻었다(수득량 4.14g, 수득률 47%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.
- [1707] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.17-6.21(m, 2H), 6.64-6.66(m, 2H), 7.44-7.58(m, 6H), 7.68(d, 2H, J=7.56 Hz).
- [1708] (iii) 디[m-(트리플루오로메틸)페닐]시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐) 메탄의 합성
- [1709] 적하깔때기를 부착한 반응 용기에, 질소 분위기하에서 탈수 테트라히드로푸란 30ml 및 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 0.82g(2.11mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.50ml(2.32mmol)를 천천히 적하하고 실온에서 하룻밤 교반했다. 그 후 적하깔때기에, 탈수 테트라히드로푸란 20ml에 6,6-디[m-(트리플루오로메틸)페닐]폴벤 1.00g(2.32mmol)을 녹인 용액을 넣고 -78℃로 식히면서 천천히 적하하고, 그대로 천천히 실온으로 되돌리면서 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼으로 정제하고, 목적 생성물을 얻었다(수득 0.74g, 수득률 47%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1710] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.94(b, 5H), 1.14(s, 6H) 1.21(s, 7H), 1.26(s, 7H), 1.62(s, 8H), 3.14(b, 2H), 5.46(s, 1H), 6.48(m, 2H), 7.06-7.28(m, 12H).

- [1711] MS (FD) : m/z 752(M^+).
- [1712] (iv) 디[m-(트리플루오로메틸)페닐]메틸렌(시클로헥타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1713] 질소 분위기하에서 탈수 디에틸에테르 30mL에 디[m-(트리플루오로메틸)페닐]시클로헥타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄 0.79g(1.05mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.39ml(2.20mmol)를 천천히 적하하고 하룻밤 교반했다. 그 후, -78℃로 식히면서 4염화지르코늄·테트라히드로푸란 착물(1:2) 438mg(1.16mmol)을 넣고 하룻밤 교반했다. 이 슬러리의 휘발분을 감압 증류제거한 후, 잔사를 탈수 헥산 40ml로 세정하고, 세정액을 여과분별했다. 여과액의 헥산 용해부를 농축하고, 나온 고체에 탈수 펜탄을 넣어 재결정을 했더니, 목적 생성물을 얻었다(수득량 70mg, 수득률 7%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1714] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.827(s, 6H), 0.93(s, 6H), 1.42(s, 6H), 1.49(s, 6H), 1.60-1.69(m, 8H), 5.52-5.56(m, 2H), 6.042(s, 1H), 6.088(s, 1H), 6.32-6.38(m, 2H), 7.56-7.66(m, 4H), 8.09-8.12(m, 4H), 8.16-8.25(m, 2H).
- [1715] MS (FD) : m/z 912(M^+).
- [1716] [합성에 2-2]
- [1717] 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로헥타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1718] (i) 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤의 합성
- [1719] 적하깔때기를 부착한 반응 용기에, 질소 분위기하에서 탈수 테트라히드로푸란 40ml 및 시클로헥타디엔 2.15ml(25.9mmol)를 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 18.0ml(28.5mmol)를 천천히 적하하여 교반했다. 그 후 적하깔때기에, 탈수 테트라히드로푸란 30ml에 4,4'-디클로로벤조페논 5.00g(19.9mmol)을 녹인 용액을 넣어 0℃로 식히면서 천천히 적하하고, 그대로 실온으로 되돌려 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼으로 정제하고, 목적 생성물을 얻었다(수득량 3.37g, 수득률 57%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.
- [1720] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.21-6.24(m, 2H), 6.60-6.63(m, 2H), 7.23(d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.37(d, 2H, J = 8.6 Hz).
- [1721] (ii) 디(p-클로로페닐)시클로헥타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄의 합성
- [1722] 적하깔때기를 부착한 반응 용기에, 질소 분위기하에서 탈수 테트라히드로푸란 40ml 및 합성에 2-1의 (i)에 기재된 방법으로 합성한 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 2.35g(6.08mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 4.62ml(7.30mmol)를 천천히 적하하여 교반했다. 이 용액에 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 0.86ml(7.90mmol)를 첨가해 30분 교반한 후, 적하깔때기에, 탈수 테트라히드로푸란 30ml에 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤 2.00g(6.68mmol)을 녹인 용액을 넣어, -78℃로 식히면서 천천히 적하하고, 그대로 천천히 실온으로 되돌리면서 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼으로 정제한 후에 톨루엔으로 재결정하여, 목적 생성물을 얻었다(수득량 0.714g, 수득률 17%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1723] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.94(s, 6H), 1.14(s, 6H), 1.27(s, 12H), 1.62(s, 8H), 3.06(b, 2H), 5.30(s, 1H), 6.38-6.50(b, 3H), 7.00-7.29(m, 8H).
- [1724] MS (FD) : m/z 684(M^+).

- [1725] (iii) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1726] 질소 분위기하에서 탈수 디에틸에테르 15ml에 디(p-클로로페닐)시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄 428mg(0.62mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 0.87ml(1.37mmol)를 천천히 적하하고 하룻밤 교반했다. 그 후, -78℃로 식히면서 4염화 지르코늄·테트라히드로푸란 착물(1:2) 224mg(0.59mmol)을 넣어 하룻밤 교반했다. 이 슬러리의 휘발분을 감압 증류제거한 후, 잔사를 탈수 헥산 40ml로 세정하고, 세정액을 여과분별했다. 여과액의 헥산 용해부를 농축하고, 나온 고체에 탈수 헥산을 넣어 재결정을 했더니, 목적 생성물을 얻었다(수득량 90mg, 수득률 18%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1727] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 0.87(s, 6H), 0.99(s, 6H), 1.42(s, 6H), 1.49(s, 6H), 1.64-1.71(m, 8H), 5.51-5.53(m, 2H), 6.17(s, 2H), 6.29-6.31(m, 2H), 7.33(dd, 2H, J =2.16 Hz, 8.37 Hz), 7.46(dd, 2H, J =1.89 Hz, 8.64 Hz), 7.74(dd, 2H, J =2.43 Hz, 8.1 Hz), 7.88(dd, 2H, J =2.16 Hz, 8.37 Hz), 8.08(s, 2H).
- [1728] MS (FD): m/z 844(M⁺).
- [1729] [합성에 2-3]
- [1730] 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1731] (i) 디(m-클로로)벤조페논의 합성
- [1732] 충분히 질소 치환한 적하깔때기, 자기 교반자를 갖춘 500ml 3구 플라스크내에 1-클로로-3-요오드벤젠 7.51g(31.5mmol)과 탈수 디에틸에테르 40ml를 더하고 교반했다. -78℃로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 19.7ml(31.5mmol)를 10분에 걸쳐 첨가했다. 가스 크로마토그래피로 반응 진행을 확인하고, 계속해서 에틸피페리딘-1-카복실레이트 1.98g(12.6mmol)을 30분에 걸쳐 첨가했다. 적하 후 -78℃에서 30분 교반했다. 회염산을 더하고, 반응을 정지시키고, 디에틸에테르 50ml를 첨가하고, 분액깔때기로 유기상을 분취했다. 수상은 디에틸에테르 30ml로 추출했다. 유기상을 모아 물 50ml로 2회, 포화 식염수 50ml로 1회 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적물을 얻었다(수득량 3.70g, 수득률 82%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1733] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 7.4-7.8(m, Ph, 8H).
- [1734] MS (FD): m/z 250(M⁺).
- [1735] (ii) 6,6-디(m-클로로)페닐폴벤의 합성
- [1736] 충분히 질소 치환한 적하깔때기, 자기 교반자를 갖춘 500ml 3구 플라스크내에 디(m-클로로)벤조페논 3.80g(15.0mmol)과 탈수 테트라히드로푸란 20ml를 넣고 교반했다. 이 용액에 2.0mol/L-나트륨시클로펜타디에니드의 테트라히드로푸란 용액 11.25ml(22.5mmol)를 적하깔때기로 적하하고, 적하 후 0℃에서 30분 교반했다. 포화 염화 암모늄 수용액 50ml, 에테르 50ml를 첨가하고, 분액깔때기로 유기상을 분취했다. 수상은 에테르 30ml로 추출했다. 유기상을 모아 물 50ml로 2회, 포화 식염수 50ml로 1회 세정하고, 분취한 유기상을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적물을 얻었다(수득량 3.70g, 수득률 82%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1737] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 6.2(m Cp 2H), 6.6(m, Cp, 2H), 7.1-7.4(m, Ph, 10H).
- [1738] MS (FD): m/z 299(M⁺).
- [1739] (iii) 디(m-클로로)페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)의 합성

- [1740] 충분히 질소 치환한 3방 코크 및 적하칼때기, 자기 교반자를 갖춘 200ml의 3구 플라스크에, 합성에 2-1의 (i)에 기재된 방법으로 합성한 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 2.13g(5.50mmol)과 탈수 테트라히드로푸란 80ml를 첨가해 마그네틱스터러로 교반한 후, 0℃로 냉각했다. 여기에, 1.54mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 3.90ml(6.01mmol)를 첨가한 후, 아이스욕을 없애고 실온에서 4시간 교반했다. 이 슬러리를 -78℃로 냉각한 후, 6,6-디(m-클로로)페닐폴벤 1.50g(5.00mmol)을 탈수 테트라히드로푸란 10ml에 녹인 용액을 15분에 걸쳐 첨가했다. 이 혼합물을 -78℃에서 2시간 교반했다. 이 용액을 1N 염산으로 쿠엔치하고, 디에틸에테르 50ml로 가용분을 추출했다. 분취한 유기상을 포화 식염수 100ml로 세정 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 얻어진 결점 정제물을 디클로로메탄/메탄올로 재결정하고, 목적물을 얻었다(3.40g, 수득률 91%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1741] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : δ/ppm 0.9-1.5(m, 24H), 1.6(s+s, 8H), 3.0(br, 2H), 5.4(s+s, 1H), 6.2-6.5(m(br), 3H), 7.0-7.4(br+s, 12H).
- [1742] MS (FD) : M/z 684(M⁺).
- [1743] (iv) 디(m-클로로)페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1744] 충분히 질소 치환한 적하칼때기와 자기 교반자를 갖춘 30ml의 슬랭크에, 디(m-클로로)페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐) 1.37g(2.00mmol)과 탈수 디에틸에테르 15ml를 첨가해 마그네틱스터러로 교반한 후, -78℃로 냉각했다. 여기에, 1.54mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.90ml(4.47mmol)를 첨가한 후, 서서히 온도를 올려 실온에서 22시간 교반했다. 이 슬러리를 다시 -78℃로 냉각한 후, 4염화 지르코늄·테트라히드로푸란 착물(1 : 2) 0.73g(1.94mmol)을 첨가하고, 실온에서 19시간 교반했다. 이 슬러리의 휘발분을 감압 증류제거한후, 잔사를 탈수 헥산 40ml로 세정하고, 불용물을 여과분별했다. 여과로 얻어진 용액으로부터 펜탄을 사용해 재결정하여, 목적물을 얻었다(0.40g, 수득률 24%). 목적물의 동정은 FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1745] MS (FD) : M/z 845(M⁺).
- [1746] [합성에 2-4]
- [1747] 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1748] (i) 2,7-디-브로모-3,6-디-t-부틸-플루오렌의 합성
- [1749] 질소 기류하, 300ml의 3구 플라스크에 3,6-디-t-부틸-플루오렌 15.2g(54.7mmol)과 프로필렌카보네이트 170ml를 더하여 교반했다. 이 용액에 N-브로모숙신이미드 20.5g(115mmol)을 첨가하고, 80℃에서 5시간 가열 교반했다. 그 후 자연방랭하고, 반응 용액을 물 800ml에 첨가하고, 실온에서 15분간 교반 후, 석출한 고체를 여과분별했다. 얻어진 고체를 에탄올 10ml로 5회 세정했다. 그 후 이 고체에 헥산과 소량의 디클로로메탄의 혼합 용액을 더하고 60℃로 가열하여 모두 용해 후 -20℃에서 하룻밤 정치시켰다. 석출한 결정을 헥산 5ml로 3회 세정하고, 목적물을 얻었다(수득량 21.2g, 수득률 76%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1750] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : δ/ppm 1.5(s, 18H), 3.7(s, 2H), 7.7(s, 2H), 7.8(s, 2H).
- [1751] MS (FD) : M/z 436(M⁺).
- [1752] (ii) 2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오렌의 합성
- [1753] 질소 기류하, 300mL의 3구 플라스크에 2,7-디브로모-3,6-디-t-부틸-플루오렌 8.15g(18.7mmol), Pd(PPh₃) 1.08g(0.93mmol)에 1,2-디메톡시에탄 120ml를 더하여 실온에서 20분간 교반했다. 이 용액에 페닐붕산 5.01g(41.1mmol)의 에탄올 20ml 용액을 첨가하고, 실온에서 20분간 교반한 후, 2.0mol/L의 탄산나트륨 수용액을 37.4ml(74.8mmol) 첨가했다. 그 후 18시간 가열 환류하고, 자연방랭후, 얼음욕하, 회염산으로 쿠엔치했다. 에테르를 첨가하여 가용부를 추출하고, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 2회 세정 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이

터로 감압 증류제거했다. 얻어진 고체를 컬럼 크로마토로 정제하여 목적물을 얻었다(수득량 4.36g, 수득률 54%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1754] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.3(s, 18H), 3.8(s, 2H), 7.1(s, 2H), 7.3(s, 10H), 7.9(s, 2H).

[1755] MS (FD) : M/z 430(M^+).

[1756] (iii) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오레닐)의 합성

[1757] 질소 분위기하, 200ml의 3구 플라스크에 2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오렌 3.50g(8.14mmol)과 탈수 테트라히드로푸란 100ml를 더하고 교반했다. 이 용액을 아이스욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 5.70ml(8.89mmol)를 적하하였다. 그 후 실온에서 3시간 교반하고, 얻어진 용액을 다시 -40°C 로 냉각하고, 합성에 2-2의 (i)의 처방으로 합성한 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤 2.22g(7.39mmol)의 탈수 테트라히드로푸란 용액을 적하하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 희염산 수용액으로 쿼엔치했다. 반응액에 헥산 100ml를 더하고, 가용분을 추출하고, 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨액, 물, 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 그 후 헥산, 메탄올로 세정함으로써 목적물을 얻었다(수득량 3.20g, 수득률 54%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다. 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1758] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.2(s, 18H), 2.9(s, 2H), 5.2(s, 1H), 6.0(d, 1H), 6.2(d, 1H), 6.3(s, 1H), 6.6(s, 2H), 6.9(s, 10H), 7.2-7.4(m+s, 8H), 7.6(s, 2H).

[1759] MS (FD) : M/z 729(M^+).

[1760] (iv) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1761] 질소 분위기하, 100ml의 숄랭크관에 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸-플루오레닐) 1.00g(1.37mmol)과 탈수 디에틸에테르 60ml를 더하고 교반했다. 이 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.80ml(2.81mmol)를 적하하고, 실온에서 20시간 교반했다. 그 후 드라이아이스/메탄올욕으로 -60°C 로 냉각 후, 4염화 지르코늄 0.37g(1.59mmol)을 첨가하고, 실온에서 20시간 교반했다. 이 용액의 유기용매를 감압 증류제거한 후, 잔사를 탈수 헥산 및 탈수 디클로로메탄으로 추출하고, 각 용액으로부터의 재결정에 의해 목적물을 얻었다(수득량 0.47g, 수득률 38%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.

[1762] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.2(s, 18H), 5.4(m, 2H), 5.8(s, 2H), 6.3(m, 2H), 7-7.2(s+m+m, 6H), 7.5-7.7(m, 12H), 8.3(s, 2H).

[1763] [합성에 2-5]

[1764] 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1765] (i) 2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸-플루오렌의 합성

[1766] 질소 기류하, 300ml의 3구 플라스크에 합성에 2-4의 (i)의 처방으로 합성한 2,7-디브로모-3,6-디-t-부틸-플루오렌 5.03g(11.5mmol)과 $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.196g(0.24mmol)에 탈수 t-부틸메틸에테르 100mL를 더하고 실온에서 20분 교반했다. 이 용액을 아이스욕으로 냉각하고, 3.0mol/L의 브롬화 메틸마그네슘의 에테르 용액 19.2mL(57.6mmol)를 15분에 걸쳐 적하하였다. 그 후 5일간 가열 환류하여 얻어진 슬러리 용액을 자연방랭한 후, 아이스욕으로 냉각한 1N 염산으로 쿼엔치했다. 그 후 에테르를 더하여 가용분을 추출하고, 이 유기층을 포화 탄산수소나트륨수, 물, 포화 식염수로 세정후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적물을 얻었다(수득량 2.07g, 수득률 63%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

- [1767] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.5(s, 18H), 2.5(s, 6H), 3.7(s, 2H), 7.2(d, 2H), 7.7(s, 2H).
- [1768] MS (FD) : M/z 306(M^+).
- [1769] (ii) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸플루오레닐)의 합성
- [1770] 질소 분위기하, 200ml의 3구 플라스크에 2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸-플루오렌 2.60g(8.49mmol), 탈수 테트라히드로푸란 100ml를 더하여 교반했다. 이 혼합 용액을 아이스욕으로 냉각하고, 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 5.70ml(8.89mmol)를 적하하고 그 후, 실온에서 3시간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -40°C 로 냉각하고, 합성에 2-2의 (i)의 처방으로 합성한 6,6-디(p-클로로페닐)폴벤 2.78g(9.33mmol)의 테트라히드로푸란 용액 60ml를 적하하였다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 1시간 교반했다. 반응 용액에 1N 염산 100ml를 더하고, 헥산 100ml를 더하여 가용분을 추출하고, 이 유기층을 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 잔류물을 헥산으로부터 재결정하는 것에 의해 목적물을 얻었다(수득량 4.40g, 수득률 86%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1771] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.3(s, 18H), 2.3(s, 6H), 3.0(s, 2H), 5.2(s, 2H), 6.1-6.3(s, 4H), 6.7(s, 2H), 7.0(s, 6H), 7.4(s, 2H).
- [1772] MS (FD) : M/z 604(M^+).
- [1773] (iii) 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸-플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1774] 질소 분위기하, 100ml의 슬랭크관에 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸플루오레닐) 1.00g(1.65mmol), 탈수 디에틸에테르 50ml를 더하여 교반했다. 이 혼합 슬러리 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 -40°C 로 냉각하고, 농도 1.56mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.20ml(3.43mmol)를 더해 서서히 실온까지 승온하면서 22시간 교반했다. 이 반응액을 드라이아이스/메탄올 버스로 냉각 후, 4염화 지르코늄 0.38g(1.65mmol)을 더했다. 그 후 서서히 실온까지 승온하면서 20시간 교반했다.
- [1775] 용매를 감압 증류제거한 후, 탈수 헥산 약 30ml를 첨가하고, 교반 후, 여과분별로 불용물을 제거했다. 다시 이 불용물을 탈수 염화 메틸렌으로 용해하고, 여과분별로 불용물을 제거했다. 여과로 얻어진 헥산 용액 및 염화 메틸렌 용액을 합하여 농축한 후, 탈수 헥산으로 석출한 분말을 여과분별했다. 마지막에 탈수 헥산, 탈수 펜탄으로 세정하고 목적물을 얻었다(수득량 0.122g, 수득률 10%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1776] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.5(s, 18H), 2.3(s, 6H), 5.6(m, 2H), 6.0(m, 2H), 6.3(m, 2H), 7.3(dd, 2H), 7.4(dd, 2H), 7.7(dd, 2H), 7.8(dd, 2H), 8.1(s, 2H)
- [1777] MS (FD) : M/z 764(M^+).
- [1778] [합성에 2-6]
- [1779] (m-클로로페닐)(페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1780] (i) 6,6-(m-클로로페닐)(페닐)폴벤의 합성
- [1781] 충분히 질소 치환한 적하깔때기, 자기 교반자를 갖춘 500ml 3구 플라스크내에 (m-클로로페닐)(페닐)케톤 6.48g(29.9mmol)와 탈수 테트라히드로푸란 100ml를 넣어 교반했다. 이 용액에 2.0M-나트륨시클로펜타디에니드의 테트라히드로푸란 용액 22.5ml(45mmol)를 적하깔때기로 적하하고, 0°C 하, 4시간 교반했다. 희염산으로 반응을 종료시키고, 디에틸에테르 50ml를 첨가하고, 분액깔때기로 유기상을 분취했다. 수상은 디에틸에테르 30ml로 추출했다. 유기상을 모아 포화 탄산수소나트륨 수용액 50ml로 2회, 포화 식염수 50ml로 1회 세정했다. 황산마그네슘으로 건조시키고, 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적물을 얻었다(수득량 4.85g, 수득률 61%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS

스펙트럼에 의해 행하였다.

[1782] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.2(m Cp 2H), 6.6(m, Cp, 2H), 7.1-7.4(m, Ph, 9H).

[1783] MS (FD) : M/z 264(M^+).

[1784] (ii)(m-클로로페닐)(페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)의 합성

[1785] 충분히 질소 치환한 3방 코크 및 적하깔때기, 자기 교반자를 갖춘 500ml의 3구 플라스크에, 합성에 2-1의 (i)에 기재된 방법으로 합성한 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 6.73g(17.4mmol)과 탈수 테트라히드로푸란 150ml를 첨가하고, 교반했다. 0°C로 냉각하고, 1.60mol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 12.6ml(20.1mmol)를 첨가한 후, 실온에서 4시간 교반했다. 반응액을 -78°C로 냉각한 후, 6,6-(m-클로로페닐)(페닐)폴벤 4.85g(18.4mmol)을 탈수 테트라히드로푸란 30ml에 녹인 용액을 15분에 걸쳐 첨가했다. 이 혼합물을 -78°C에서 2시간 교반했다. 이 용액을 회염산수로 쿼엔치하고, 디에틸에테르 50ml로 가용분을 추출했다. 유기상을 모아 포화 탄산수소나트륨 수용액 50ml로 2회, 포화 식염수 50ml로 1회 세정했다. 황산마그네슘을 여과분별하고, 여과액의 용매를 로터리 이베포레이터로 감압 증류제거했다. 컬럼 크로마토그래피로 목적물을 얻었다(수득량 3.10g, 수득률 26%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1786] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.9-1.5(m, 24H), 1.6(s+s, 8H), 3.0(br, 2H), 5.4(s+s, 1H), 6.2-6.5(m(br), 3H), 7.0-7.4(br+s, 13H)

[1787] MS (FD) : M/z 650(M^+).

[1788] (iii)(m-클로로페닐)(페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1789] 충분히 질소 치환한 적하깔때기와 자기 교반자를 갖춘 30ml의 슬랭크에, 디(m-클로로)페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐) 1.31g(2.02mmol)와 탈수 디에틸에테르 30ml를 첨가하여 마그네틱스터러로 교반한 후, -78°C로 냉각했다. 여기에, 1.60mmol/L의 n-부틸리튬의 헥산 용액 2.60ml(4.20mmol)를 첨가한 후, 서서히 온도를 올려 실온에서 22시간 교반했다. 이 슬러리를 다시 -78°C로 냉각한 후, 4염화 지르코늄 0.45g(1.90mmol)을 첨가하고, 실온에서 19시간 교반했다. 이 슬러리의 휘발분을 감압 증류제거한 후, 잔사를 탈수 헥산 40ml로 세정하고, 불용물을 여과분별했다. 여과로 얻어진 용액으로부터 재결정하여 목적물을 얻었다(0.12g, 수득률 7%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1790] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.8(s, 6H), 0.9(s, 6H), 1.4(s, 6H), 1.5(s, 6H), 1.6-1.7(m, 8H), 5.6(dd, 2H), 6.2(s, 2H), 6.3(dd, 2H), 7.2-7.5(m, 5H), 7.9(d, 2H), 8.0(d, 2H), 8.1(s, 2H).

[1791] MS (FD) : M/z 811(M^+).

[1792] [합성에 2-7]

[1793] 디(2-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1794] (i) 6,6-디-2-나프틸폴벤의 합성

[1795] 자기 교반자 및 3방 코크를 갖춘 200ml 2구 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, Heterocycles, vol.40, No.1, 79-83(1995)에 기재된 방법으로 제조한 디-2-나프틸케톤 1.55g(5.48mmol)을 넣고, 테트라히드로푸란 40ml를 더했다. 얼음물욕으로 식히면서, 2.0mol/l의 시클로펜타디에닐나트륨/테트라히드로푸란 용액 5.50ml(11.0mmol)를 서서히 더한 후, 질소 분위기하 실온에서 65시간 교반했다. 계속해서 3N 염산 100ml 및 디에틸에테르 100ml를 서서히 더하고, 얻어진 2층의 용액을 300ml 분액깔때기로 옮겨 몇 차례 흔든 후, 수층을 제거했다. 이 수층을 디에틸에테르 30ml로 1회 추출하고, 앞서 얻어진 유기층과 합했다. 다음에, 얻어진 유기층을 물 100ml로 3회, 포화 식염수 100ml로 1회 씻고, 무수 황산 마그네슘으로 2시간 건조시켰다. 고체를 여과분별하고, 용매를 증류 제거하여 고체를 얻었다. 실리카 겔 크로마토그래프에 의한 분리로 정제하여 목적물을 얻었다(수득량 1.21g, 수득률 67%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에 의해 행하였다.

- [1796] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.3-6.5(m, Cp, 2H), 6.6-6.7(m, Cp, 2H), 7.3-7.5(m, Ar, 2H), 7.5-7.6(m, Ar, 4H), 7.7-7.9(m, Ar, 8H).
- [1797] (ii) 디-2-나프틸(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄의 합성
- [1798] 자기 교반자, 3방 코크 및 100ml 적하깔때기를 갖춘 200ml 2구 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 1.35g(3.48mmol)을 넣고 테트라히드로푸란 40ml를 더했다. 얼음물욕으로 식히면서, 1.58mol/l의 n-부틸리튬/헥산 용액 2.30ml(3.60mmol)를 서서히 더한 후, 질소 분위기하 실온에서 20시간 교반했다. 메탄올/드라이아이스욕으로 식히면서, 미리 테트라히드로푸란 30ml에 용해시킨 6,6-디-2-나프틸폴벤 1.18g(3.57mmol)을 30분간에 걸쳐 서서히 더했다. 그 후 실온까지 서서히 승온시키고, 질소 분위기하 실온에서 20시간 교반했다. 1N 염산 100ml를 서서히 더하고, 계속해서 디에틸에테르 100ml를 더했다. 얻어진 2층의 용액을 300ml분액깔때기로 옮겨 몇 차례 흔든 후, 수층을 제거했다. 계속해서, 얻어진 유기층을 물 100ml로 2회, 포화 식염수 100ml로 1회 씻고, 무수 황산 마그네슘으로 3시간 건조시켰다. 고체를 여과분별하고, 용매를 증류제거한 후, 실리카 겔 크로마토그래프에 의한 분리로 정제하여 목적물을 얻었다(수득량 1.28g, 수득률 51%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1799] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 1.1-1.3(m, $\text{Me}(\text{OMOHDBFlu})$, 24H), 1.4-1.7(br, $\text{CH}_2(\text{OMOHDBFlu})$, 8H), 2.8-3.2(br, $\text{CH}_2(\text{Cp})$, 1H), 5.56(s, $\text{CH}(\text{OMOHDBFlu})$, 1H), 6.1-6.5(br, Cp, 4H), 7.1-8.0(br, Ar(OMOHDBFlu) & Ar(Nap), 18H)
- [1800] MS (FD) : M/z 716(M^+).
- [1801] (iii) 디(2-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1802] 자기 교반자를 갖춘 100ml 겔달 플라스크를 충분히 질소 치환한 후, 디(2-나프틸)(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄 0.50g(0.70mmol)을 넣고 디에틸에테르 40ml를 더했다. 얼음물욕으로 식히면서, 1.58mol/l의 n-부틸리튬/헥산 용액 0.92ml(1.5mmol)를 서서히 더한 후, 질소 분위기하 실온에서 24시간 교반했다. 메탄올/드라이아이스욕으로 식히면서 4염화 지르코늄·테트라히드로푸란 착물(1:2) 0.25g(0.67mmol)을 더한 후, 실온까지 서서히 승온시키고, 질소 분위기하 실온에서 24시간 교반했다. 감압하에서 용매를 증류제거하여 얻어진 고체를 질소 분위기하에서 펜탄으로 추출하고, -18°C 에서 다시 1일간 방치했다. 석출한 백색 고체를 여과분별하고, -18°C 에서 다시 1일간 방치했다. 석출한 백색 고체를 다시 여과분별하고, 얻어진 여과액의 용매를 감압하에서 증류제거하고, 적분홍색 고체로서 목적물을 얻었다(수득량 0.35g, 수득률 58%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.
- [1803] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.6-1.8(m, $\text{Me}(\text{OMOHDBFlu})$ & $\text{CH}_2(\text{OMOHDBFlu})$, 32H), 5.5-6.4(m, Cp, 4H), 7.3-8.6(m, Ar, 18H).
- [1804] MS (FD) : M/z 876(M^+).
- [1805] [합성에 2-8]
- [1806] 비스(4-비페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1807] (i) 6,6-비스(4-비페닐)폴벤의 합성
- [1808] 충분히 질소 치환한 반응 용기에, 테트라히드로푸란(60ml) 및 시클로펜타디엔 2.47ml(29.9mmol)를 넣고, 이 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 식히면서 1.57mol/l의 n-부틸리튬/헥산 용액 19.6ml(30.8mmol)를 더해 실온까지 서서히 승온하면서 하루밤 교반했다. 테트라히드로푸란(50ml)에 4,4'-디페닐벤조페논 10g(29.9mmol)을 녹인 용액을, 반응 용액을 0°C 로 식히면서, 적하깔때기를 이용하여 천천히 적하하고, 그 후 실온에서 3일간 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 포화 염화 암모늄 수용액, 물 및 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켜 용매를 감압 증류제거했다. 실리카 겔 크로마토그래프에 의한 분리로 정제하여 목적 생성물을 얻었다(수득량 0.80g, 수득률 7%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 행하였다.
- [1809] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.3-6.4(m, 2H, Cp), 6.6-6.7(m, 2H, Cp), 7.3-7.5(m, 10H, Ar), 7.6-

7.7(m, 8H, Ar).

[1810] (ii) 비스(4-비페닐)시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄의 합성

[1811] 반응 용기에, 질소 분위기하에서 t-부틸메틸에테르(60ml) 및 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 2.09g(5.41mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/l의 n-부틸리튬/헥산 용액 3.90ml(6.14mmol)를 천천히 적하하여 교반했다. 이 용액을 -78℃로 식히면서, 고체의 6,6-비스(4-비페닐)폴렌 1.38g(3.61mmol)을 더하여, 그대로 천천히 실온으로 되돌리면서 하루 교반했다. 이 반응액을 디에틸에테르로 추출하고, 유기층을 1N 염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 포화 식염수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켜 용매를 감압 증류제거했다. 실리카 겔 컬럼에 의한 분리로 정제하고, 다시 n-헥산을 사용하여 재결정하여, 목적 생성물을 얻었다(수득량 1.15g, 수득률 41%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1812] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 0.93(b, 6H), 1.12(b, 6H), 1.24(s, 6H), 1.26(s, 6H), 1.61(b, 8H), 2.93-3.05(b, 2H), 5.44(s, 1H), 6.34(b, 3H), 7.30-7.64(m, 22H).

[1813] MS (FD): M/z 768(M⁺).

[1814] (iii) 비스(4-비페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1815] 질소 분위기하에서 디에틸에테르 용매중(20ml)에 비스(4-비페닐)시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄 0.50g(0.65mmol)을 넣고, 이 용액을 0℃로 식히면서 1.58mol/l의 n-부틸리튬/헥산 용액 0.91ml(1.43mmol)를 천천히 적하하고 하룻밤 교반했다. 그 후, -78℃로 식히면서 4염화 지르코늄·테트라히드로푸란 착물(1:2) 0.23g(0.62mmol)을 넣어 하룻밤 교반했다. 감압하에서 용매를 증류제거하여 얻어진 고체를, 질소 분위기하에서 헥산에 용해시키고, 세라이트를 채운 글래스필터를 통해 헥산으로 세정하고, 헥산에 용해되지 않은 것을 디클로로메탄으로 씻어내었다. 디클로로메탄 용해부를 농축하여 디에틸에테르 및 헥산으로 세정하고, 건조시켜 목적 생성물을 얻었다(수득량 0.14g, 수득률 24%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1816] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 0.84(s, 6H), 0.97(s, 6H), 1.43(s, 6H), 1.50(s, 6H), 1.60-1.71(m, 8H), 5.62-5.64(m, 2H), 6.27(s, 2H), 6.31-6.33(m, 2H), 7.26-7.47(m, 6H), 7.56-7.61(m, 6H), 7.71(dd, 2H, J = 1.89 Hz, 7.83 Hz), 7.97(dd, 2H, J = 2.16 Hz, 8.1 Hz), 8.05-8.09(m, 4H).

[1817] MS (FD): M/z 928(M⁺).

[1818] [합성에 2-9]

[1819] 비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1820] (i) 6,6-비스(4-브로모)폴렌

[1821] 질소 기류하, 4,4'-디브로모벤조페논 5.50g(16.2mmol)에 무수 THF 80ml를 더하고 교반했다. -78℃ 하, 2.0mol/l의 시클로펜타디에닐나트륨/테트라히드로푸란 용액 9.70ml(19.4mmol)를 서서히 적하하였다. -10℃까지 승온시키고 3시간 교반했다. 반응 종료를 확인하고, 1N 염산으로 반응을 종료시켰다. 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출했다. 앞의 유기층과 합하여, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 식염수로 세정 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리하고, 목적물을 얻었다(수득량 5.20g, 수득률 83%). 목적물의 동정은 ¹H-NMR, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1822] ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS): δ/ppm 6.22(d, 2H), 6.63(d, 2H), 7.14(d, 4H), 7.54(d, 4H).

[1823] MS (FD): M/z 386(M⁺).

[1824] (ii) 6,6-비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)폴렌의 합성

[1825] 질소 기류하, 6,6-비스(4-브로모)폴렌 1.28g(3.30mmol)에 메탄올 100ml를 더하여 교반했다. 4-(트리플루오로메

틸)페닐붕소산 1.68g(8.80mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.21g(0.165mmol), 탄산나트륨 2.09g(1.98mmol)을 첨가하고, 65℃, 2시간 교반했다. 물, 디클로로메탄으로 분액하고, 수층을 디클로로메탄으로 2회 추출했다. 포화 식염수로 세정 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리하여, 목적물을 얻었다(수득량 1.38g, 수득률 81%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1826] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 6.34(d, 2H), 6.65(d, 2H), 7.46(d, 4H), 7.66.(d, 4H), 7.75(t, 8H).

[1827] MS (FD) : M/z 518(M^+).

[1828] (iii) 비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄의 합성

[1829] 질소 분위기하, 옥타메틸옥타히드로디벤조플루오렌 0.81g(2.20mmol), 탈수 tert-부틸메틸에테르 100ml를 더하고 교반했다. 이 용액을 0℃로 냉각하고, 1.52mol/l의 n-부틸리튬의 헥산 용액 1.59ml(2.42mmol)를 더했다. 그 후, 실온에서 24시간 교반했다. 얻어진 용액을 -78℃로 냉각하고, 6,6-비스(4-(p-트리플루오로메틸페닐)-페닐)폴벤 1.04g(2mmol)을 넣었다. 실온에서 3시간 교반하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 1N 염산을 더했다. 분액하고, 수층을 디에틸에테르로 2회 추출하고, 앞의 유기층과 합해 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 식염수로 세정 후에 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류제거하고, 실리카 겔 크로마토그래피에 의해 분리하여, 목적물을 얻었다(수득량 0.92g, 수득률 47%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1830] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.8-1.7(m, 24H), 2.1-2.4(br, 8H), 2.7-3.1(br, 1H), 5.2-5.4(m, 1H), 5.8-6.5(br, 4H), 6.7-7.5(br, 8H), 7.29(s, 2H).

[1831] MS (FD) : M/z 904 (M^+).

[1832] (iv) 비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성

[1833] 질소 분위기하, 디에틸에테르 30ml에 비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)시클로펜타디에닐(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)메탄 456mg(0.50mmol)을 넣고, 이 용액을 -78℃로 냉각했다. 1.52mol/l의 n-부틸리튬의 헥산 용액 0.69ml(1.05mmol)를 천천히 적하하고 서서히 실온까지 올리면서, 19시간 교반했다. 그 후, -78℃로 다시 냉각하고, 4염화 지르코늄 0.12g(0.50mmol)을 넣어 서서히 실온까지 올리면서 19시간 교반했다. 이 반응 용액을 농축하고, 질소 기류하, 헥산 30ml로 용해시켰다. 헥산 가용부를 농축하고, 펜탄 10ml로 재결정했다. 불순물을 제거하고, 목적물을 얻었다(수득량 0.08g, 수득률 15%). 목적물의 동정은 $^1\text{H-NMR}$, FD-MS 스펙트럼에 의해 행하였다.

[1834] $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) : δ /ppm 0.84(s, 6H), 0.97(s, 6H), 1.43(s, 6H), 1.50(s, 6H), 1.60-1.71(m, 8H), 5.62-5.64(m, 2H), 6.27(s, 2H), 6.31-6.33(m, 2H), 7.26-7.47(m, 6H), 7.56-7.61(m, 4H), 7.71(dd, 2H), 7.97(dd, 2H), 8.05-8.09(m, 4H).

[1835] MS (FD) : M/z 1062(M^+).

[1836] [실시예 2-1]

[1837] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1838] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-1에서 합성한 디[m-(트리플루오로메틸)페닐]메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다.

다. 얻어진 폴리머는 54.0g이며, 중합 활성은 108.0kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 55.0mol%, 에틸렌 함량이 6.5mol%, 1-부텐 함량이 38.5mol% 이며, 극한점도[η]가 2.79dl/g였다.

[1839]

[실시예 2-2]

[1840]

(신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1841]

감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-2에서 합성한 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 72.8g이며, 중합 활성은 109.1kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 53.0mol%, 에틸렌 함량이 10.0mol%, 1-부텐 함량이 37.0mol% 이며, 극한점도[η]가 2.35dl/g였다.

[1842]

[실시예 2-3]

[1843]

(신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1844]

감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-3에서 합성한 디(m-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.004mmol과 알루미늄 환산으로 1.2mmol의 메틸알루미늄산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 35분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 65.4g이며, 중합 활성은 28.0kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 51.0mol%, 에틸렌 함량이 17.0mol%, 1-부텐 함량이 32.0mol% 이며, 극한점도[η]가 2.48dl/g였다.

[1845]

[실시예 2-4]

[1846]

(신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1847]

감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-4에서 합성한 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-t-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 60분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 8.1g이며, 중합 활성은 4.1kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 61.0mol%, 에틸렌 함량이 2.0mol%, 1-부텐 함량이 37.0mol% 이며, 극한점도[η]가 2.42dl/g였다.

[1848]

[실시예 2-5]

[1849]

(신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1850]

감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-5에서 합성한 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디메틸-3,6-디-t-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 60분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 22.6g이며, 중합 활성은 11.3kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 51.0mol%,

에틸렌 함량이 8.0mol%, 1-부텐 함량이 41.0mol% 이며, 극한점도[η]가 2.10dl/g였다.

[1851] [실시예 2-6]

[1852] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1853] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-6에서 합성한(m-클로로페닐)(페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 30.4g이며, 중합 활성은 26.1kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 58.0mol%, 에틸렌 함량이 5.0mol%, 1-부텐 함량이 37.0mol% 이며, 극한점도[η]가 2.29dl/g였다.

[1854] [실시예 2-7]

[1855] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1856] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-7에서 합성한 디(2-나프틸)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 12분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 25.8g이며, 중합 활성은 64.6kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 56.5mol%, 에틸렌 함량이 7.0mol%, 1-부텐 함량이 36.5mol% 이며, 극한점도[η]가 2.73dl/g였다.

[1857] [실시예 2-8]

[1858] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1859] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 700ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-8에서 합성한 비스(4-비페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 30분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 40.1g이며, 중합 활성은 40.1kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 54.5mol%, 에틸렌 함량이 13.0mol%, 1-부텐 함량이 32.5mol% 이며, 극한점도[η]가 2.44dl/g였다.

[1860] [실시예 2-9]

[1861] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1862] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 1500ml의 중합 장치에, 525ml의 건조 헥산, 1-부텐 90g과트리아소부틸알루미늄(0.75mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.1kg/cm²G로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cm²G로 가압했다. 그 후, 합성에 2-9에서 합성한 비스(4-[p-트리플루오로메틸페닐]-페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.0015mmol과 알루미늄 환산으로 0.45mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cm²G를 유지하면서 30분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 16.9g이며, 중합 활성은 22.5kg-polymer/mmol-cat · hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 56.5mol%, 에틸렌 함량이 9.0mol%, 1-부텐 함량이 34.5mol% 이며, 극한점도[η]가

2.48dl/g였다.

[1863] [비교예 2-1]

[1864] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1865] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 100ml의 건조 헥산, 1-부텐 480g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 35℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.0kg/cmG로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cmG로 가압했다. 그 후, 디페닐메틸렌(시클로헥타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.005mmol과 알루미늄 환산으로 1.5mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 35℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cmG를 유지하면서 5분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 36.1g이며, 중합 활성은 86.7kg-polymer/mmol-cat·hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 58.2mol%, 에틸렌 함량이 4.1mol%, 1-부텐 함량이 37.7mol% 이며, 극한점도[η]가 2.69dl/g였다.

[1866] [비교예 2-2]

[1867] (신디오택틱 프로필렌-부텐-에틸렌계 공중합체의 합성)

[1868] 감압 건조 및 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 100ml의 건조 헥산, 1-부텐 240g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 6.0kg/cmG로 가압하고, 이어서 에틸렌으로 6.2kg/cmG로 가압했다. 그 후, 디페닐메틸렌(시클로헥타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.004mmol과 알루미늄 환산으로 1.2mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 65℃, 에틸렌압으로 6.2kg/cmG를 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 82.6g이며, 중합 활성은 82.6kg-polymer/mmol-cat·hr였다. 또, 폴리머의 조성은, 프로필렌 함량이 51.0mol%, 에틸렌 함량이 14.0mol%, 1-부텐 함량이 34.0mol% 이며, 극한점도[η]가 1.60dl/g였다.

[1869] [실시예III]

[1870] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명(3)을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서 각 물성은 이하와 같이 측정했다.

[1871] 극한점도[η]

[1872] 데칼린 용매를 사용하여, 135℃에서 측정한 값이다. 즉 중합 파우더, 펠릿 또는 수지덩어리 약 20mg을 데칼린 15ml에 용해하고, 135℃의 오일욕 중에서 비점도 η_{sp} 를 측정한다. 이 데칼린 용액에 데칼린 용매를 5ml 추가하여 희석 후, 마찬가지로 비점도 η_{sp} 를 측정한다. 이 희석 조작을 다시 2회 반복하고, 농도(C)를 0으로 외삽했을 때의 η_{sp}/C 의 값을 극한점도로서 구했다(하기식 참조).

[1873] $[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C)(C \rightarrow 0)$

[1874] n-데칸 가용부량

[1875] 신디오택틱 프로필렌 중합체의 샘플 5g에 n-데칸 200ml를 더하고, 그 중합체를 145℃에서 30분간 가열 용해했다. 얻어진 용액을 약 3시간에 걸쳐 20℃까지 냉각시키고, 30분간 방치했다. 그 후, 석출물(n-데칸 불용부)을 여과분별했다. 여과액을 약 3 배량의 아세톤 속에 넣고, n-데칸 중에 용해되어 있던 성분을 석출시켰다. 석출물을 아세톤으로부터 여과분별하고, 그 후 건조시켰다. 또한, 여과액층을 농축 건조해도 잔사는 인정되지 않았다. n-데칸 가용부량은, 이하의 식에 의해 구했다.

[1876] $n\text{-데칸 가용부량(wt\%)} = [\text{석출물 중량}/\text{샘플 중량}] \times 100$

[1877] 분자량 분포(Mw/Mn)

[1878] 분자량 분포(Mw/Mn)는, Waters사 제조 겔 침투 크로마토그래프 AllianceGPC-2000형을 이용하여 이하와 같이 하여 측정했다. 분리 컬럼은, TSKgelGNH6-HT 2개 및 TSKgelGNH6-HTL 2개이며, 컬럼 사이즈는 모두 직경 7.5mm, 길이 300mm이며, 컬럼 온도는 140℃로 하고, 이동상에는 o-디클로로벤젠(와코순야쿠공업) 및 산화방지제로서

BHT(다케다약품) 0.025중량%를 사용하여 1.0ml/분으로 이동시키고, 시료 농도는 15mg/10mL로 하고, 시료 주입량은 500마이크로리터로 하고, 검출기로서 시차굴절계를 이용했다. 표준 폴리스티렌은, 분자량이 $M_w < 1000$ 및 $M_w > 4 \times 10^6$ 에 대해서는 Tosoh Finechem Corporation 제조를 이용하고, $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 에 대해서는 프레셔케미컬사 제조를 이용했다.

[1879] 폴리머 중의 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량

[1880] 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량의 정량화는 JEOL LTD. 제조 JNMGX-500형 NMR 측정장치를 이용하여 하기와 같이 측정했다. 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화벤젠 0.5ml를 더하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣어 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 행한다. 적산 횟수는 10,000회 이상으로 한다. 얻어진 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 의해, 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀의 조성을 정량화했다.

[1881] 융점(T_m), 융해열량(ΔH)

[1882] Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 질소 분위기하(20ml/min), 약 5mg의 시료를 200℃까지 승온, 10분간 유지한 후, 10℃/분으로 30℃까지 냉각했다. 30℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 200℃까지 승온시켰을 때의 결정 용융 피크의 피크 정점에서 융점을, 피크의 적산치로부터 융해열량을 산출했다.

[1883] 본원 실시예에 기재한 프로필렌계 중합체에 있어서, 2개의 피크가 관측된 경우, 저온측 피크를 T_{m1} , 고온측 피크를 T_{m2} 로 한 경우에, T_{m2} 를, 요건들 [2-1] 및 [2-2]에서 정의하는 T_m 이라고 한다.

[1884] 반등온결정화 시간($t_{1/2}$)

[1885] 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, Perkin Elmer Inc. 제조 DSCPyris1 또는 DSC7을 이용하여 30℃에서 200℃까지 320℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃에서 등온결정화 온도 110℃까지 320℃/min로 강온시키고, 각 등온결정화 온도로 유지하여 얻어진 DSC 곡선에서, 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 얻었다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온결정화 과정 개시 시간(200℃에서 등온결정화 온도에 도달한 시각) $t=0$ 으로서 구했다. 본 발명의 조성물은 상기와 같이 하여 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 예를 들어, 어느 등온결정화 온도, 예를 들어 110℃에서 결정화하지 않는 경우는, 편의적으로 110℃ 이하의 등온결정화 온도에서 측정을 몇 점 실시하고, 그 외삽치로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구했다.

[1886] MFR

[1887] JIS K-6721 에 준거하여, 230℃에서 2.16kgf의 하중으로 측정했다.

[1888] 각종 측정용 프레스시트의 제작법

[1889] 200℃로 설정한 Shinto Metal Industries, Ltd. 제조 유압식 열프레스기를 이용하여, 10MPa의 압력 시트 성형했다. 0.5~3mm 두께의 시트(스페이서 형상 240×240×2mm 두께의 판에 80×80×0.5~3mm, 4개 수득)인 경우, 여열을 5~7분 정도 하고, 10MPa로 1~2분간 가압한 후, 20℃로 설정한 다른 Shinto Metal Industries, Ltd. 제조 유압식 열프레스기를 이용하여 10MPa로 압축하고, 5분 정도 냉각하여 측정용 시료를 작성했다. 열판으로서 5mm 두께의 낫쇠판을 이용했다. 상기 방법에 의해 제작한 샘플을 이용하여 각종 물성 평가 시료에 제공했다.

[1890] 인장 탄성률

[1891] 1mm 두께 프레스시트로부터, JIS K6301에 준거하여 JIS3호 덤벨용 오덤벨에 의해 편칭하고, 평가 시료에 제공했다. 시료는 스펠간: 30mm, 인장 속도 30mm/min로 23℃에서 측정했다.

[1892] Izod 충격 강도

[1893] ASTM D-256에 준거하여, 3mm 두께 프레스시트로부터 12.7mm(폭)×3.2mm(두께)×64mm(길이)의 시험편을 편칭하고, 기계 가공의 노치를 넣어 0℃에서 측정했다.

[1894] TMA 측정에 의한 연화 온도

[1895] JIS K7196에 준거하여, 두께 1mm의 시험편을 이용해 승온 속도 5℃/min로 1.8mm ϕ 의 평면압자에 2Kgf/cm²의 압력

을 가해 TMA 곡선에서 연화 온도(℃)를 구했다.

[1896] 내부 헤이즈용 측정 샘플의 제작 방법

[1897] 1mmt 프레스시트의 경우, 상기한 각종 측정용 프레스시트의 제작법에 따라 시험용 샘플을 제작했다. 또, 2mmt 사출편의 경우, 도시바(주)사 제조 사출성형기 IS-55를 이용하여, 수지 온도 200℃, 사출압 1000kgf/cm², 금형 온도 40℃의 조건하에서 성형했다. 두께 2mm×세로 120mm×가로 130mm의 각판의 시험편을 제작했다.

[1898] 내부 헤이즈(%)

[1899] 두께 1mm 프레스시트를 시험편으로서 이용하여 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제조의 디지털 탁도계 "NDH-20D"로 측정했다.

[1900] 사출성형성 평가

[1901] 도시바사 제조 55톤 사출성형기를 이용하여 수지 온도 200℃, 금형 온도 40℃, 냉각시간 20초(조건 1) 및 1초(조건 1)의 2 조건으로 실시했다. 성형성은 5회 사출성형을 하고, 찌름 판에 의한 금형으로부터의 박리가 있고 연속운전 가능한 경우 ; ○, 금형으로부터의 박리가 한 번도 없었던 경우 ; △, 금형으로부터의 박리가 없고 연속 운전 불가능한 경우 ; ×로 하여 평점을 붙였다.

[1902] [축매 합성에]

[1903] 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드는, 일본 공개특허공보 2004-189668호의 합성에 3에 기재된 방법으로 제조했다.

[1904] 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드는, 합성에 [1-1]과 동일하게 하여 제조했다.

[1905] [중합예 3-1]

[1906] (신디오택틱 프로필렌 중합체(A-1)의 합성)

[1907] 충분히 질소 치환한 내용량 3m³의 반응조에 n-헵탄 1000L를 넣고, 상온에서 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(AI=1.53mol/l)을 610mL(0.93mol) 적하하였다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 5L의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(AI=1.53mol/l)를 610mL(0.93mol), 이어서 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 1.30g(1.86mmol)의 톨루엔 용액을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을 반응조에 넣고, 그 후 수소 3200NL를 19Nm³/h로 10분간에 걸쳐 공급했다. 그 후 프로필렌을 65kg/h, 수소는 반응조내의 기상 농도가 53mol%가 되도록 공급하면서 중합을 개시했다. 수소의 반응조내의 기상 농도 53mol%를 유지하면서, 프로필렌을 65kg/h의 양으로 연속적으로 공급하고, 25도에서 4시간 중합한 후, 소량의 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르를 첨가하여 중합을 정지했다. 얻어진 폴리머를 헵탄 1.8 m³로 세정하고, 80℃에서 15시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 100kg이 얻어졌다. 중합 활성은 13.4kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.90dl/g, Tm₁=152℃, Tm₂=158℃이며, rrrr분율=94%였다.

[1908] [중합예 3-2]

[1909] (신디오택틱 프로필렌 중합체(A-2)의 합성)

[1910] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(AI=1.53mol/l)을 5.00mmol, 이어서 디벤질메틸렌(시클로헥타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 5.0 μmol을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25℃에서 10분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 6.95g이 얻어졌다. 중합 활성은 7.58kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.90dl/g, Tm₁=157℃, Tm₂=162℃이며, rrrr분율=95%였다.

[1911] [중합예 3-3]

[1912] (신디오택틱 프로필렌 중합체(A-3)의 합성)

- [1913] 충분히 건조시키고 질소 치환한, 내용량 2.0L의 SUS제 오토클레이브에 헵탄 1.0L를 넣고, 계속해서 교반하면서 프로필렌 가스를 0.3MPaG까지 도입하고 퍼지했다. 이것을 3회 반복했다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 50ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.53mol/l$)을 1.80mmol, 이어서 디벤질메틸렌(시클로헥타디엔)(2,7-디페닐-3,6-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 1.8 μ mol을 더해 15분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 SUS제 오토클레이브의 헵탄 속에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 내압 0.2MPaG가 되도록 연속적으로 공급하고, 25℃에서 60분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 헵탄 슬러리로부터, 여과 조작에 의해 폴리머를 회수하고, 80℃에서 6시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 75.4g이 얻어졌다. 중합 활성은 42.0kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 2.4dl/g, $T_m=161^\circ C$ 이며, rrrr분율=97%였다.
- [1914] [실시예 3-1]
- [1915] 중합예 3-1에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite를 0.1중량부, 내열안정제로서의 Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]methyl]-1,3-propanediyl ester를 0.1중량부, 중화제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여, 설정 온도 200℃에서 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 3b에 나타낸다. 그리고 그 중합체에 대하여 상기 첨가제를 동량 배합하고, 프라보사 제조 2축 압출기 BT-30(30mm ϕ , L/D=46, 동방향 회전, 니딩 존 4곳)을 이용하여, 설정 온도 230℃에서, 수지 압출량 50g/min, 200rpm으로 조립하여 사출성형 평가 테스트에 이용했다. 결과를 표 3c에 나타낸다. 비교예에 비해 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 기계 특성과 강도의 균형이 우수하다.
- [1916] [실시예 3-2]
- [1917] 중합예 3-2에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체 100중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용된 첨가제를 동량 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 3b에 나타낸다. 비교예에 비해 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 기계 특성과 강도의 균형이 우수하다.
- [1918] [실시예 3-3]
- [1919] 중합예 3-3에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌 중합체(A-3) 100중량부에 대하여, 실시예 3-1에서 사용된 첨가제를 동량 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 3b에 나타낸다. 비교예에 비해 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 기계 특성과 강도의 균형이 우수하다.
- [1920] [비교예 3-1]
- [1921] TOTAL사 제조 폴리프로필렌 1471펠릿을 이용해 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 3b에 나타낸다. 그 펠릿을 사출성형 평가 테스트에 이용했다. 결과를 표 3c에 나타낸다. 실시예에 비해 성형성과 내열성이 뒤떨어지고, 기계 특성과 강도의 균형도 뒤떨어진다.
- [1922] [비교예 3-2]
- [1923] (주)프라임폴리머사 제조 폴리프로필렌 F327펠릿을 이용해 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 3b에 나타낸다. 그 펠릿을 사출성형 평가 테스트에 이용했다. 결과를 표 3c에 나타낸다. 실시예에 비해 내열성이 뒤떨어지고, 투명성, 기계 특성과 강도의 밸런스도 뒤떨어진다.

[1924] [표 3a]

		실시예			비교예	
		3-1	3-2	3-3	3-1	3-2
용점 (Tm)	(°C)	152/158	157/162	161	113/125	137/145
결정화온도 (Tc)	(°C)	104	110	111	66	99
ΔH	(mJ/mg)	60	59	68	33	66
$t_{1/2}$ (110°C)	(sec)	138	98	86	22730	299
r_{rrr}	(%)	94	95	97	69	-
데칸가용부량	(%)	<0.5	<0.5	<0.5	25	<0.5
[η]	(dL/g)	1.9	2.9	2.4	1.6	2.2
밀도	(g/cm ³)	0.882	0.883	0.881	0.877	0.898
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0	-

[1925]

[1926] [표 3b]

		실시예			비교예	
		3-1	3-2	3-3	3-1	3-2
인장탄성률	(MPa)	827	858	822	558	814
인장파단강도	(MPa)	36	39	36	18	25
신장	(%)	577	592	512	535	1092
바늘침입온도	(°C)	155	158	162	121	137
내부 Haze,1mmt	(%)	24	20	20	23	71

[1927]

[1928] [표 3c]

	이형성 시험	
	조건 1	조건 2
실시예 3-1	○	○
실시예 3-2	-	-
비교예 3-1	×	×
비교예 3-2	○	○

[1929]

[1930] [실시예IV]

[1931] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명(4)를 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서 각 물성은 이하와 같이 측정했다.

[1932] 물성 측정법

[1933] [극한점도[η]]

[1934] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.

- [1935] [n-데칸 가용부량]
- [1936] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1937] [분자량 분포(Mw/Mn)]
- [1938] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1939] [폴리머 중의 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량]
- [1940] 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량의 정량화는 JEOL LTD. 제조 JNMGX-400형 NMR 측정장치를 이용하여 하기와 같이 측정했다. 시료 0.35g을 헥사클로로부타디엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스필터(G2)로 여과한 후, 중수소화벤젠 0.5ml를 더하고 내경 10mm의 NMR 튜브에 넣어, 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 한다. 적산 횟수는 8,000회 이상으로 한다. 얻어진 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 의해 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀의 조성을 정량화했다.
- [1941] [(AA) 성분의 용점(T_m), 용해열량(ΔH)]
- [1942] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1943] [반등온결정화 시간($t_{1/2}$)]
- [1944] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1945] [(B2) 성분의 유리전이점(T_g), 용점(T_m)]
- [1946] 세이코 인스트루먼트사 제조 DSC를 이용하여 측정용 알루미늄 팬에 약 5mg의 시료를 채워 100℃/min로 200℃까지 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/min로 -150℃까지 강온시키고, 이어서 10℃/min로 200℃까지 승온시킨 흡열곡선에서 구했다.
- [1947] [MFR]
- [1948] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 및 프로필렌· α -올레핀 공중합체(B3)의 MFR은, JIS K-6721에 준거하여 230℃에서 2.16kg의 하중으로 측정했다.
- [1949] 에틸렌·부텐 공중합체(C0)는 JIS K-6721에 준거하여 190℃에서 2.16kg의 하중으로 측정했다.
- [1950] [각종 측정용 프레스시트의 제작법]
- [1951] 실시예III과 동일한 방법으로 작성했다.
- [1952] [인장 탄성률]
- [1953] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1954] [Izod 충격 강도]
- [1955] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1956] [TMA 측정에 의한 연화 온도]
- [1957] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [1958] [내부 헤이즈(%)]
- [1959] 두께 1mm의 시험편을 이용하여 Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. 제조 디지털 탁도계 "NDH-20D"로 측정했다.
- [1960] [확진 마모 후의 글로스 변화율(%)]
- [1961] 도요세이키 제조, 확진 마모시험기를 이용하고, 두께 2mm의 시험편을 이용하여 45R, SUS제의 마모압자 470g의 선단을 면범포 #10로 가리고, 이것을 23℃, 왕복 횟수 100회, 왕복 속도 33회/min, 스트로크 100mm로 시료를 마모시키고, 그 전후의 글로스 변화율 Δ Gloss를 이하와 같이 하여 구했다.
- [1962] $\Delta\text{Gloss}=(\text{마모 전의 Gloss}-\text{마모 후의 Gloss})/\text{마모 전의 Gloss}\times 100$
- [1963] [200% 연신 후의 잔류 변형(%)]

- [1964] 길이 50mm(L₀), 표선 간의 길이 15mm, 폭이 5mm인 형상을 가지는 두께 1mmt의 덤벨편을 체크 간30mm의 지그에 장착하고, 인장 속도 30mm/min로 200%(체크 간을 90mm까지) 변형을 주고, 그 후 인장 속도로 변형을 제거하는 과정에서 응력이 0이 되는 길이(L)를 측정. 잔류 변형(%)=L/L₀×100
- [1965] [필름 성형성 평가]
- [1966] 조성물의 조립 펠릿을 시료로 하여, 20mmφ·L/D=28의 단축 압출기, 25mmφ의 다이, 립폭 250mm, 가공 온도=210℃ 조건하, 롤 온도 40℃, 권취 속도 0.63m/min로 두께=250μm의 필름을 압출 성형했다. 성형성은 물에 감기지 않고 1시간 연속운전 가능;○, 물에 다소 감기지만 운전 가능;△, 물에 감겨서 연속운전 불가;×로 하여 평점을 붙였다. 결과를 표 4b에 나타낸다.
- [1967] 촉매 합성에
- [1968] [합성에 4-1]
- [1969] 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드는, 일본 공개특허공보 2004-189666호의 합성에 3에 기재된 방법으로 제조했다.
- [1970] [합성에 4-2]
- [1971] 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드는, [합성에 1-1]과 동일한 방법으로 제조했다.
- [1972] [합성에 4-3]
- [1973] 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드는, 합성에 [2-2]와 동일한 방법으로 제조했다.
- [1974] [합성에 4-4]
- [1975] 디페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1976] (i) 1-에틸-3-tert-부틸시클로펜타디엔의 합성
- [1977] 질소 분위기하, 자기 교반자 및 3방 코크를 갖춘 300ml 3구 플라스크에 탈수 디에틸에테르 200ml, 3.0M에틸마그네슘브로마이드의 디에틸에테르 용액 52ml(154mmol)를 넣었다. 얼음물욕하, 3-tert-부틸시클로펜테논 17.8g(129mmol)을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 실온에서 20시간 교반한 후, 반응 용액을 2N 염산 100ml에 부었다. 유기층을 분리하고, 수층을 에테르 50ml로 2회 추출했다. 얻어진 유기층을 합쳐 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 2회 세정했다. 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 증류제거했다. 그 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 담황색 투명 액체를 20.2g(GC순도 75%) 얻었다. 수득률은 78%였다. 동정은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그 측정결과를 나타낸다.
- [1978] ¹H-NMR 스펙트럼(270MHz, CDCl₃, TMS 기준): δ /ppm 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m, 2H), 2.91+2.85(m+m, 2H), 2.48-2.27(m, 2H), 1.15"1.08(s+s+m, 12H)
- [1979] (ii) 3-tert-부틸-1-에틸-6,6-디페닐 폴벤의 합성
- [1980] 질소 분위기하, 자기 교반자 및 3방 코크를 갖춘 300ml 3구 플라스크에 1-에틸-3-tert-부틸시클로펜타디엔 5.11g(23.9mmol)(GC순도 75%), THF150ml를 넣었다. 트라이아이스/메탄올욕하에서, 1.56Mn-부틸리튬헥산 용액 16ml(25.2mmol)를 천천히 적하하고, 그 후 20시간 실온에서 교반했다. 얻어진 반응액에 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 3.1ml(28.8mmol) 첨가하고, 계속해서 벤조페논 5.3g(28.8mmol)을 넣고, 환류하에서 48시간 교반했다. 반응 용액을 2N 염산 100ml에 부었다. 유기층을 분리하고, 수층을 헥산 50ml로 2회 추출했다. 앞의 유기층과 합하여 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 염화나트륨 수용액으로 세정했다. 황산마그네슘으로 건조 후, 용매를 증류제거했다. 그 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 등색 고체 4.2g을 얻었다. 수득률은 56%였다. 동정은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그 측정결과를 나타낸다.
- [1981] ¹H-NMR 스펙트럼(270 MHz, CDCl₃, TMS 기준): δ /ppm 7.2-7.4(m, 10H), 6.3(m, 1H), 5.7(m, 1H), 1.70+1.85(q, 2H), 1.15(s, 9H), 0.85(t, 3H)

- [1982] (iii)디페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)의 합성
- [1983] 자기 교반자 및 3방 코크를 갖춘 200ml의 3구 플라스크를 충분히 질소 치환하고, 질소 분위기하에서 3.8g의 2,7-디-tert-부틸플루오렌(13.7mmol)을 80ml의 탈수 디에틸에테르에 용해했다. 얼음물욕하, 이 용액에 9.2ml의 n-부틸리튬/헥산 용액(1.56M: 14.3mmol)을 서서히 적하한 후, 실온에서 100시간 교반했다. 이 반응 용액에 4.5g의 3-tert-부틸-1-에틸-6,6-디페닐폴벤(14.3mmol)을 더하고, 환류하에서 30시간 교반했다. 반응 용액을 2N 염산 수용액 100ml에 얼음욕 중에서 부은 후, 디에틸에테르를 더하여 유기층을 분리고, 수층을 디에틸에테르 50ml로 2회 추출했다. 앞의 유기층과 합하여 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 염화나트륨 수용액으로 세정했다. 황산마그네슘으로 건조 후, 용매를 증류제거했다. 그 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 백색 고체 4.2g을 얻었다. 수득률은 53%였다. 동정은 FD-질량 분석 스펙트럼(FD-MS)으로 행했다. 이하에 그 측정결과를 나타낸다.
- [1984] FD-MS: $m/z=592(M^+)$
- [1985] (iv) 디페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 합성
- [1986] 마그네틱스터러 칩 및 3방 코크를 갖춘 100ml의 슐랭크 플라스크를 충분히 질소 치환하고, 질소 분위기하에서 1.0g의 디페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)(1.68mmol)을, 40ml의 탈수 디에틸에테르에 용해했다. 이 용액에 1.56M의 n-부틸리튬헥산 용액 2.2ml(3.4mmol)를 얼음욕 중에서 서서히 적하한 후, 실온에서 28시간 교반했다. 이 반응 용액을 드라이아이스/메탄올욕으로 충분히 냉각한 후, 0.39g의 4염화지르코늄(1.68mmol)을 첨가했다. 서서히 실온으로 되돌리면서 48시간 교반한 후, 용매를 감압 증류제거했다. 헥산으로 재슬러리하고, 규조토를 충전한 유리 필터로 여과했다. 필터상의 갈색 고체를 소량의 디클로로메탄으로 추출하여 여과분별했다. 얻어진 헥산 용액 및 디클로로메탄 용액에 대해 각각 용매를 감압 증류제거했다. 암등색 고체를 각각 소량의 펜탄 및 디에틸에테르로 세정하고, 감압 건조시킴으로써, 등색 고체로서 140mg(0.186mmol)의 목적 화합물을 얻었다. 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 FD-질량 분석 스펙트럼으로 행했다. 이하에 그 측정결과를 나타낸다.
- [1987] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(270 MHz, CDCl_3 , TMS 기준): δ/ppm 7.90-8.07(m, 5H), 7.75(m, 1H), 7.15-7.60(m, 8H), 6.93(m, 1H), 6.15-6.25(m, 2H), 5.6(d, 1H), 2.05+2.25(q, 2H), 0.95-1.15(s+t+s, 30H)
- [1988] FD-MS: $m/z=752(M^+)$
- [1989] 중합예
- [1990] [중합예 4A-1]
- [1991] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-1)의 합성)
- [1992] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시키고, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스크에 마그네틱스터러를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($\text{Al}=1.53\text{mol/l}$)을 5.00mmol, 이어서 디벤질메틸렌(시클로펜타디에닐)(3,6-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 5.0 μmol 을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, 25℃에서 45분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, 80℃에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 2.38g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.63kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 1.9dl/g, $T_m=152^\circ\text{C}$, $T_m=158^\circ\text{C}$ 이며, $\text{rrrr}=93.5\%$ 이며, $M_w/M_n=2.0$ 이었다. 이 조작을 반복하여 필요량의 폴리머를 얻어 실시예에 사용했다. 또 필름 성형성의 평가에 있어서는, 상기 제조방법에 준하여 스케일 업시켜 제조한, 상기 폴리머와 동일한 TMA연화 온도, rrrr 분율, $[\eta]$ 및 M_w/M_n 를 가지는 폴리머를 사용했다.
- [1993] [중합예 4A-2]
- [1994] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-2)의 합성)
- [1995] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 넣고, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시켜, 25℃에서 20분간 유지시켜 두었다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지달린 플라스

크에 마그네티스터를 넣고, 여기에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액($Al=1.53mol/l$)을 $5.00mmol$, 이어서 디벤질 메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디페닐-3,6-디-*tert*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드의 톨루엔 용액 $5.0\mu mol$ 을 더해 20분간 교반했다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 둔 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 더하고, 중합을 개시했다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압하, $25^{\circ}C$ 에서 10분간 중합한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 폴리머 용액을 대과잉의 메탄올에 더하고, 폴리머를 석출시켜, $80^{\circ}C$ 에서 12시간 감압 건조시킨 결과, 폴리머 $6.95g$ 이 얻어졌다. 중합 활성은 $7.58kg-PP/mmole-Zr \cdot hr$ 이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 은 $2.9dl/g$, $T_m=162.0^{\circ}C$ 이며, $rrrr$ 분율=95.3%였다. 이 조작을 반복하여 필요량의 폴리머를 얻어 실시예에 사용했다.

[1996] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-3))

[1997] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(상품명 : Finaplas1471, MFR=5.0g/10분)을 실시예에서 사용했다. 물성을 표 4a에 나타낸다.

[1998] [중합예 4A-4]

[1999] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-4)의 합성)

[2000] 수소를 도입하는 것 외에는 (즉, 중합계에 추가로 수소를 공급한 것 외에는), 중합예 4A-1의 제조방법에 준하여 상기 중합체(4A-1)과 동일한 TMA 연화 온도, $rrrr$ 분율, M_w/M_n 를 가지고, $[\eta]=1.4dl/g$ 인 신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-4)(프로필렌호모폴리머)를 제조했다. 중합체(4A-4)의 물성을 표 4d에 나타낸다.

[2001] [중합예 4A-5]

[2002] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-5)의 합성)

[2003] 수소를 도입하는 것 외에는 (즉, 중합계에 추가로 수소를 공급하는 것 외에는), 중합예 4A-1의 제조방법에 준하여, 상기 중합체(4A-1)과 동일한 TMA연화 온도, $rrrr$ 분율, M_w/M_n 를 가지고, $[\eta]=1.2dl/g$ 인 신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-5)(프로필렌호모폴리머)를 제조했다. 중합체(4A-5)의 물성을 표 4d에 나타낸다.

[2004] (신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-6))

[2005] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(상품명 : Finaplas1571, MFR=9.1g/10분)을 실시예에서 사용했다. 물성을 표 4d에 나타낸다.

[2006] [중합예 4B-1]

[2007] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-1)의 합성)

[2008] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리이소부틸알루미늄($1.0mmol$)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 $70^{\circ}C$ 로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 $0.66MPa$ 가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 $1.36MPa$ 로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 $0.001mmol$ 과 알루미늄 환산으로 $0.3mmol$ 의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 $70^{\circ}C$, 계내 압력을 $1.36MPa$ 로 에틸렌으로 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 $130^{\circ}C$, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 $105g$ 이고, MFR이 $0.7(g/10min)$ 이며, $135^{\circ}C$ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]=2.5(dL/g)$ 였다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 4a에 나타낸다. 또 rr_1 값은 78%였다.

[2009] [중합예 4B-2]

[2010] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-2))

[2011] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리이소부틸알루미늄($1.0mmol$)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 $70^{\circ}C$ 로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 $0.64MPa$ 가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 $1.34MPa$ 로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 $0.001mmol$ 과 알루미늄 환산으로 $0.3mmol$ 의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 $70^{\circ}C$, 계내 압력을 $1.34MPa$ 로 에틸렌으로 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 $130^{\circ}C$, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 $109g$ 이고,

MFR이 0.6(g/10min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]$ =2.6(dL/g)이었다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 4a에 나타낸다. 또 rr_1 값은 76%였다. 이 조작을 반복하여, 필요량의 폴리머를 얻어 실시예에 사용했다. 또, 필름 성형성의 평가에 있어서는, 상기 제조 조건에 준하여 스케일업하여 제조한, 상기 폴리머와 동일한 에틸렌 함량, rr 분율, $[\eta]$, Mw/Mn를 가지는 폴리머를 사용했다.

[2012] [중합예 4B-3]

[2013] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-3))

[2014] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 1.37MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 70℃, 계내 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 90g이고, MFR이 1.0(g/10 min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]$ =2.3(dL/g)이었다. 또 rr_1 값은 75%였다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 4a에 나타낸다.

[2015] [중합예 4B-4]

[2016] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-4)의 합성)

[2017] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 1-부텐 20g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.63MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 1.33MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 70℃, 계내 압력을 1.33MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 102g이고, MFR이 1.0(g/10 min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]$ =2.3(dL/g)이었다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 4a에 나타낸다. 또 rr_1 값은 75%였다.

[2018] [중합예 4B-5]

[2019] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-5)의 합성)

[2020] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 50℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 1.37MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 50℃, 계내 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 78g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]$ =3.5(dL/g)이며, ^{13}C -NMR 로 측정한 에틸렌 함량은 18mol%였다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 4d에 나타낸다.

[2021] 또, 에틸렌 · 부텐 공중합체(4C), 및 프로필렌 중합체(4D-1)~(4D-8)의 자세한 것은 이하와 같다.

[2022] (에틸렌 · 부텐 공중합체(4C))

[2023] 표 4a에 기재, MFR=4.0g/10분

[2024] (프로필렌 중합체(4D-1))

[2025] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 F102W, MFR=2.1g/10분)

[2026] (프로필렌 중합체(4D-2))

- [2027] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 J104W, MFR=5.2g/10분)
- [2028] (프로필렌 중합체(4D-3))
- [2029] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 B101, MFR=0.7g/10분)
- [2030] (프로필렌 중합체(4D-4))
- [2031] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 J106G, MFR=15.0g/10분)
- [2032] (프로필렌 중합체(4D-5))
- [2033] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 J107G, MFR=30.0g/10분)
- [2034] (프로필렌 중합체(4D-6))
- [2035] 프라임폴리머사 제조 PP(상품명 J108M, MFR=45.0g/10분)
- [2036] (프로필렌 중합체(4D-7))
- [2037] (프로필렌 · 에틸렌 · 부텐 공중합체의 합성)
- [2038] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산, 1-부텐 110g과 트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 55℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.58MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 0.75MPa로 조정했다. 이어서, 합성에 4-4에서 합성한 디페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸시클로펜타디에닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 55℃, 계내 압력을 0.75MPa로 에틸렌으로 유지하면서 25분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 120.2g이고, MFR이 0.7(g/10 min)이었다. 얻어진 폴리머에 대해 측정된 물성을 표 4e에 나타낸다.
- [2039] (프로필렌 중합체(4D-8))
- [2040] 중합 온도를 40℃로 한 것 외에는 상기 프로필렌 중합체(4D-7)의 제조 조건에 준하여 제조한, 상기 중합체(4D-7)과 동일한 에틸렌 함량, 부텐 함량을 가지고, $[\eta]=4.0$, $M_w/M_n=2.1$ 을 가지는 폴리머(4D-8)을 제조했다. 얻어진 폴리머의 성질을 표 4e에 나타낸다.
- [2041] 상기 프로필렌 중합체(4D-1)~(4D-8)의 물성을 표 4e에 나타낸다.
- [2042] 아이소택틱 프로필렌계 중합체(4D-1)~(4D-8)과, 본 발명(4)에 사용된 중합체(4B-1)~(4B-5), (4A-1), (4A-3), (4A-4), (4A-5) 및 (4A-6)의 MFR와 $[\eta]$ 를 플롯한 도면을 도 3에 나타낸다. 아이소택틱 프로필렌계 중합체(4D-1)~(4D-8)과 본 발명(4)에 사용된 폴리머는, 요건 (b-2)로 구별되고 있는 것을 알 수 있다.

[2043] [표 4a]

	신디오택틱 프로펠렌 중합체 (AA)				프로펠렌- α -올레핀 공중합체 (B2)				에틸렌부텐 공중합체 (AC)	
	(4A-1)	(4A-2)	(4A-3)		(4B-1)	(4B-2)	(4B-3)	(4B-4)		
조성	(a) 프로펠렌 함량	(mol%)	100	100	100	77	72	82	68	0
	(b) 에틸렌 함량	(mol%)	0	0	0	23	28	18	27	88
	(c) α -올레핀 함량	(mol%)	0	0	0	0	0	0	5	12
										72
용점 (Tm)	(°C)	152/158	157/162	113/125	-	-	-	-	-	-
	rrrr.	(%)	94	95	69	-	-	-	-	-
	rr.	(%)	-	-	-	82.9	84.6	83.5	82.1	-
	MFR	(g/10min)	2.4	-	-	0.7	0.6	1.0	1.0	4.0
밀도	[η]	1.9	2.9	1.6	2.5	2.6	2.3	2.3	1.5	0.888
	(g/cm ³)	0.882	0.883	0.877	0.852	0.852	0.852	0.853	0.888	
ΔH	(mJ/mg)	62	59	33	-	-	-	-	63	
	T _g	(°C)	-5.7	-5.8	-6.5	-30.1	-34.9	-28.8	-35.4	-52.8
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	
t _{1/2} (110°C)	(sec)	138	98	22/30						
데칼기용부량	(%)	<0.5	<0.5	25						

[2044]

[2045] [실시예 4-1]

[2046] [중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 80중량부와, [중합예(4B-2)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-2) 20중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과표를 표 4b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2047] [실시예 4-2]

[2048] [중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 70중량부와, [중합예(4B-2)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-2) 30중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키키사 제조 라보플

라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2049] [실시예 4-3]

[2050] [중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 60중량부와, [중합예(4B-2)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-2) 40중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2051] [실시예 4-4]

[2052] [중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 60중량부와, [중합예(4B-1)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-1) 40중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2053] [실시예 4-5]

[2054] [중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 60중량부와, [중합예(4B-4)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-4) 40중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2055] [비교예 4-1]

[2056] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-3)(상품명: Finaplas1471, MFR=5.0g/10분, rrrr분율=69%) 60중량부와, [중합예 4A-4]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-2) 40중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4b에 나타낸다. 실시예 4-1~4-5에 비해 성형성과 내열성이 뒤떨어진다.

[2057] [표 4b]

	실시예						비교예
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-1	
중합체 (AA)	4A-1	4A-1	4A-1	4A-1	4A-1	4A-3	4A-3
공중합체 (B2)	4B-2	4B-2	4B-2	4B-1	4B-4	4B-2	4B-2
(AA) / (B2) 조성비 (중량부)	80/20	70/30	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
연화온도 (TMA)	155	154	156	155	155	155	121
t _{1/2} (110℃)	170	205	225	210	205	205	8850
담도 (Haze)	31	34	43	27	32	28	25
내부 Haze	27	29	36	25	230	230	21
인장탄성률	450	328	250	230	230	230	170
Izod (0℃)	720	880	890	860	850	850	660
클로스 변화율	8	12	14	11	7	17	17
필름 성형성	○	—	○	—	—	×	×
실온 데칸가용부량	(wt%) 21	21	41	41	41	58	58
실온 데칸불가용부의 r.r.r.	(%) 94	94	94	94	94	69	69
실온 데칸불가용부의 Tm	(℃) 152/158	152/158	152/158	152/158	152/158	113/125	113/125
(a) 프로필렌 함량	(mol%) 94.0	91.0	88.2	90.4	86.6	88.2	88.2
(b) 에틸렌 함량	(mol%) 6.0	9.0	11.8	9.6	11.3	11.8	11.8
(c) α-올레핀 함량	(mol%) 0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0

—는 미측정

[2058]

[2059]

[2060]

[실시예 4-6]

[중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 20중량부와, [중합예(4B-3)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-3) 80중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4c에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성과 유연성, 내손상성이 우수하다.

[2061]

[실시예 4-7]

[2062]

[중합예(4A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1) 30중량부와, [중합예(4B-3)]에서 얻어진 프로필렌·

에틸렌 공중합체(4B-3) 70중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4c에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성과 유연성, 내손상성이 우수하다.

[2063] [실시예 4-8]

[2064] [중합예(4A-2)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-2) 20중량부와, [중합예(4B-3)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-3) 80중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4c에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성과 내충격성, 내손상성이 우수하다.

[2065] [비교예 4-2]

[2066] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-3)(상품명: Finaplas1471, MFR=5.0g/10분) 20중량부와, [중합예(4B-3)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(4B-3) 80중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4c에 나타낸다. 실시예 4-6, 4-7에 비해 성형성과 내열성이 뒤떨어진다.

[2067] [비교예 4-3]

[2068] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-3)(상품명: Finaplas1471, MFR=5.0g/10분) 30중량부와 에틸렌·부텐 공중합체(C) 70중량부와, 그 조성물 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 4c에 나타낸다. 실시예 4-6, 4-7에 비해 성형성과 내열성이 뒤떨어지고, 또한 투명성, 내손상성이 뒤떨어진다.

[표 4c]

	실시예			비교예	
	4-6	4-7	4-8	4-2	4-3
중합체(AA)	4A-1	4A-1	4A-2	4A-3	4A-3
공중합체(B2) 또는 (C)	4B-3	4B-3	4B-3	4B-3	4C
(AA)／(B2) 또는 (C) 조성비(중량부)	20/80	30/70	20/80	20/80	30/70
연화온도(TMA)	131	156	135	108	56
t _{1/2} (110℃)	230	215	178	9910	11800
담도(Haze)	5	10	7	8	90
내부 Haze	3	8	5	5	89
인장탄성률	21	68	27	46	70
클로스 변화율	18	21	17	30	95
전투 변형	32	37	28	47	87
실온 데칸불가용부의 r.r.r.	81	71	80	86	79
실온 데칸불가용부의 Tm	94	94	95	69	69
(a) 프로펠렌 함량	152/158	152/158	157/162	113/125	113/125
(b) 에틸렌 함량	82.0	87.1	82.0	82.0	24.2
(c) α-올레핀 함량	18.0	12.9	18.0	18.0	66.7
	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1

[2069]

[2070]

[2071] [표 4d]

		신디오택틱 프로필렌 중합체 (AA)			프로필렌-α-올레핀 공중합체 (B2)
		(4A-4)	(4A-5)	(4A-6)	(4B-5)
rt.	(%)	-	-	-	75
MFR	(g/10min)	16.8	20.3	9.1	0.1
[η]	(dL/g)	1.4	1.2	1.3	3.5

[2072]

[2073] [표 4e]

		프로필렌 중합체 (4D)							
		(4D-1)	(4D-2)	(4D-3)	(4D-4)	(4D-5)	(4D-6)	(4D-7)	(4D-8)
MFR	(g/10min)	2.1	5.2	0.7	15.0	30.0	45.0	0.7	0.2
[η]	(dl/g)	2.7	2.4	3.2	1.9	1.7	1.4	2.9	4.0
mmm	(%)	-	-	-	96	-	96	-	-

[2074]

[2075] [실시예V]

[2076] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명(5)를 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서 각 물성은 이하와 같이 측정했다.

[2077] 물성 측정법

[2078] [극한점도[η]]

[2079] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.

[2080] [n-데칸 가용부량]

[2081] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.

[2082] [분자량 분포(Mw/Mn)]

[2083] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.

[2084] [폴리머 중의 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량]

- [2085] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2086] [융점(T_m), 융해열량(ΔH)]
- [2087] Perkin Elmer Inc. 제조 DSC7을 이용하여 질소 분위기하(20ml/min), 약 5mg의 시료를 200℃까지 승온, 10분간 유지한 후, 10℃/분으로 30℃까지 냉각했다. 30℃에서 5분간 유지한 후, 10℃/분으로 200℃까지 승온시켰을 때의 결정 용융 피크의 피크 정점에서 융점, 피크의 적산치로부터 융해열량을 산출했다.
- [2088] [반등온결정화 시간($t_{1/2}$)]
- [2089] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2090] [유리전이점(T_g)]
- [2091] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2092] [MFR]
- [2093] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2094] [각종 측정용 프레스시트의 제작법]
- [2095] 실시예IV와 동일한 방법으로 작성했다.
- [2096] [인장 탄성률]
- [2097] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2098] [Izod 충격 강도]
- [2099] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2100] [TMA 측정에 의한 연화 온도]
- [2101] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2102] [내부 헤이즈(%)]
- [2103] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2104] 중합체
- [2105] 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1)~(5A-6), 프로필렌· α -올레핀 공중합체(5B-1)~(5B-5), 에틸렌·부텐 공중합체(C), 및 프로필렌 중합체(D-1)~(D-8)의 자세한 것은 이하와 같다.
- [2106] (신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1)~(5A-6))
- [2107] 실시예IV의,
- [2108] 신디오택틱 폴리프로필렌(4A-1), (4A-2), (4A-3), (4A-4), (4A-5) 및 (4A-6)을, 각각
- [2109] 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1), (5A-2), (5A-3), (5A-4), (5A-5) 및 (5A-6)
- [2110] 로서 사용했다.
- [2111] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(5B-1)~(5B-5))
- [2112] 실시예IV의,
- [2113] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(4B-1), (4B-2), (4B-3), (4B-4) 및 (4B-5)를, 각각
- [2114] 프로필렌· α -올레핀 공중합체(5B-1), (5B-2), (5B-3), (5B-4) 및 (5B-5)
- [2115] 로서 사용했다.
- [2116] (에틸렌·부텐 공중합체(5C-1)~(5C-3))
- [2117] 에틸렌·부텐-1 랜덤 공중합체(5C-1)~(5C-3)의 물성을 표 5a에 나타낸다.

[2118] (프로필렌 중합체 (5D-1) ~ (5D-8))

[2119] 실시예IV의,

[2120] 프로필렌 중합체(4D-1), (4D-2), (4D-3), (4D-4), (4D-5), (4D-6), (4D-7) 및 (4D-8)을, 각각

[2121] 프로필렌 중합체(5D-1), (5D-2), (5D-3), (5D-4), (5D-5), (5D-6), (5D-7) 및 (5D-8)

[2122] 로서 사용했다.

[2123] 상기 프로필렌 중합체(5D-1)~(5D-8), 즉 상기 프로필렌 중합체(4D-1)~(4D-8)의 물성을 표 4e에 나타낸다.

[2124] 아이소택틱 프로필렌계 중합체(5D-1)~(5D-8)(즉, 상기 중합체(4D-1)~(4D-8)) 및, 본 발명(5)에 이용된 중합체(5B-1)~(5B-5), (5A-1), (5A-3), (5A-4), (5A-5), (5A-6)(즉, 상기 중합체(4B-1)~(4B-5), (4A-1), (4A-3), (4A-4), (4A-5), (4A-6))의 MFR과 $[\eta]$ 를 플롯한 도면을 도 3에 나타낸다. 아이소택틱폴리머와 본 발명(5)에 이용된 폴리머는 요건 (b-2)로 구별되는 것을 알 수 있다.

[2125] [丑 5a]

	신디오택틱 폴리프로필렌 중합체 (AA)				프로펠렌- α -올레핀 공중합체 (B2)				에틸렌- α -올레핀 공중합체			
	(5A-1)	(5A-2)	(5A-3)	(5B-1)	(5B-2)	(5B-3)	(5B-4)	(5C-1)	(5C-2)	(5C-3)		
조성	(a) 폴리프로필렌 함량	(mol%)	100	100	100	77	72	82	68	0	0	0
	(b) 에틸렌 함량	(mol%)	0	0	0	23	28	18	27	88	88	85
	(c) α -올레핀 함량	(mol%)	0	0	0	0	0	0	5	12	12	15
용점 (Tm)		(°C)	152/158	157/162	113/125	-	-	-	-	72	89	56
	rrrr	(%)	94	95	69	-	-	-	-	-	-	-
π		(%)	-	-	-	82.9	84.6	83.5	82.1	-	-	-
[η]	(dl/g)	1.9	2.9	1.6	-	-	-	-	-	1.5	-	-
MFR	(g/10분)	2.4	-	5.0	0.7	0.6	1.0	1.0	0.853	0.888	0.870	4.0
밀도	(g/cm ³)	0.882	0.883	0.877	0.862	0.852	0.852	0.853	0.888	0.886	0.870	0.870
ΔH	(mJ/m ²)	62	59	33	-	-	-	-	-	63	60	37
Tg	(°C)	-5.7	-5.8	-6.5	-30.1	-34.9	-26.8	-35.4	-52.8	-52.1	-	-
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-
t _{1/2} (110°C)	(sec)	138	98	22730								
데이터 기공부량	(%)	<0.5	<0.5	25								

[2126]

[2127] [실시예 5-1]

[2128] [중합예(5A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1) 100중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-

1)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 12mol%) 25중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 저온 내충격성이 우수하다.

[2129] [실시예 5-2]

[2130] [중합예(5A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1) 100중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-1)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 12mol%) 66.7중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 저온 내충격성이 우수하다.

[2131] [실시예 5-3]

[2132] [중합예(5A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1) 75중량부와, [중합예(5B-1)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(5B-1) 25중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-3)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 15mol%) 25중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 저온 내충격성이 우수하다.

[2133] [실시예 5-4]

[2134] [중합예(5A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1) 66.7중량부와, [중합예(5B-3)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(5B-3) 33.4중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-2)(MFR(190℃)=0.5, 1-부텐 함량 12mol%) 66.7중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 내충격성이 우수하다.

[2135] [실시예 5-5]

[2136] [중합예(5A-2)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-2) 50중량부와, [중합예(5B-4)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(5B-4) 50중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-3)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 15mol%) 25중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 성형성과 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 유연성, 내충격성이 우수하다.

[2137] [참고예 5-1]

- [2138] [중합예(5A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-1) 100중량부와, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-1)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 12mol%) 150중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다.
- [2139] [비교예 5-2]
- [2140] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-3)(상품명: Finaplas1471, MFR=5.0g/10분, rrrr분율=69%)을 100중량부와 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(5C-1)(MFR(190℃)=4.0, 1-부텐 함량 12mol%) 25중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 실시예에 비해 성형성과 내열성이 뒤떨어진다.
- [2141] [비교예 5-3]
- [2142] Total사 제조 신디오택틱 폴리프로필렌(5A-3)(상품명: Finaplas1471, MFR=5.0g/10분, rrrr분율=69%) 60중량부와, [중합예(5B-3)]에서 얻어진 프로필렌·에틸렌 공중합체(5B-3) 40중량부와, 그 조성물에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 5b에 나타낸다. 실시예에 비해 성형성과 내열성과 내충격성이 뒤떨어진다.

[표 5b]

	실시에					참고예		비교예	
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-1	5-2	5-3	
중합체 (AA)	5A-1	5A-1	5A-1	5A-1	5A-2	5A-1	5A-3	5A-3	
공중합체 (B2)			5B-1	5B-3	5B-4	-	-	5B-3	
공중합체 (C)	5C-1	5C-1	5C-3	5C-2	5C-3	5C-1	5C-1	-	
	100/0/25	100/0/66.7	75/25/25	66.7/33.4/66.7	50/50/25	100/0/150	100/0/25	60/40	
(AA) / (B2) / (C) 조성비 (중량부)	155	156	154	154	155	67	125	124	
연화온도 (TMA)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	320	8190	8540	
반결정화 시간 _{1/2}	(sec)	250	210	240	310	350	24	81	19
밀도 (Haze)	(%)	31	23	27	25	24	77	47	17
내부 Haze	(%)	27	20	25	21	21	230	250	180
인장탄성률	(MPa)	620	430	280	160	80	320	320	28
Izod (0°C)	(J/m)	720	900	840	900	non-break	non-break		

[2144]

[2143]

[2145] [표 5c]

		신디오테틱 프로필렌 중합체 (AA)			프로필렌- α -올레핀 공중합체 (B2)
		(5A-4)	(5A-5)	(5A-6)	
rt.	(%)	-	-	-	75
MFR	(g/10min)	16.8	20.3	9.1	0.1
$[\eta]$	(dL/g)	1.4	1.2	1.3	3.5

[2146]

[2147] [실시예VI]

[2148] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명(6)을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서 각 물성은 이하와 같이 측정했다.

[2149] 물성 측정법

[2150] [극한점도[η]]

[2151] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.

[2152] [n-데칸 가용부량]

[2153] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.

[2154] [분자량 분포(Mw/Mn)]

[2155] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.

[2156] [폴리머 중의 에틸렌, 프로필렌, α -올레핀 함량]

[2157] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.

- [2158] [(AA) 성분의 용점(T_m), 용해열량(ΔH)]
- [2159] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2160] [반등온결정화 시간($t_{1/2}$)]
- [2161] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2162] [(B3) 성분의 유리전이점(T_g), 용점(T_m)]
- [2163] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2164] [MFR]
- [2165] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA) 및 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(B3)의 MFR은, JIS K-6721에 준거하여, 230℃에서 2.16kgf의 하중으로 측정했다.
- [2166] 에틸렌 · 부텐 공중합체(C)의 MFR은, JIS K-6721에 준거하여, 190℃에서 2.16kgf의 하중으로 측정했다.
- [2167] [각종 측정용 프레스시트의 제작법]
- [2168] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2169] [인장 탄성률]
- [2170] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2171] [Izod 충격 강도]
- [2172] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2173] [TMA 측정에 의한 연화 온도]
- [2174] 실시예III과 동일한 방법으로 측정했다.
- [2175] [내부 헤이즈(%)]
- [2176] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2177] [학진 마모 후의 글로스 변화율(%)]
- [2178] 실시예IV와 동일한 방법으로 측정했다.
- [2179] [반발탄성률(%)]
- [2180] JISK6255에 기재된 듀프케식(듀프케법)에 준거하여, 두께 15mm(두께 3mm의 프레스시트를 5장 겹친)의 시험편을 이용하여, (주)우에시마제작소 제조 반발탄성률 장치로 측정했다.
- [2181] 중합예
- [2182] (신디오택틱 프로필렌 중합체(6A-1)~(6A-5))
- [2183] 실시예IV의
- [2184] 신디오택틱 프로필렌 중합체(4A-1), (4A-3), (4A-4), (4A-5) 및 (4A-6)을, 각각
- [2185] 신디오택틱 프로필렌 중합체(6A-1), (6A-2), (6A-3), (6A-4) 및 (6A-5)
- [2186] 로서 사용했다.
- [2187] [중합예 6B-1]
- [2188] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6B-1)의 합성)
- [2189] 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 833ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과트리이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 60℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.33MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 0.62MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로헥타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산

(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 60℃, 계내 압력을 0.62MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 73g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]=2.1(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 6a에 나타낸다.

[2190] [중합예 6B-2]

[2191] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6B-2))

[2192] 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 833ml의 건조 헥산, 1-부텐 120g과트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 60℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.33MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 0.63MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.002mmol과알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 60℃, 계내 압력을 0.63MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 97g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]=2.3(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 6a에 나타낸다.

[2193] [중합예 6B-3]

[2194] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6B-3))

[2195] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 1.37MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 70℃, 계내 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 90g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]=2.2(\text{dL/g})$ 였다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 6a에 나타낸다.

[2196] [중합예 6B-4]

[2197] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6B-4)의 합성)

[2198] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥산과 트리아소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 넣은 후, 중합 장치 내온을 50℃로 승온시키고, 프로필렌으로 계내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로 계내 압력을 1.37MPa로 조정했다. 이어서, 디(p-클로로페닐)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로리드 0.001mmol과 알루미늄 환산으로 0.3mmol의 메틸알루미늄옥산(Tosoh Finechem Corporation 제조)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하고, 내온 50℃, 계내 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하고, 진공하 130℃, 12시간 건조시켰다. 얻어진 폴리머는 78g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정한 $[\eta]=3.5(\text{dL/g})$ 이며, ^{13}C -NMR에서 측정한 에틸렌 함량은 18mol%였다. 얻어진 폴리머에 대해 측정한 물성을 표 6d에 나타낸다.

[2199] (프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6BB-1)~(6BB-4))

[2200] 실시예IV의

[2201] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(4B-1), (4B-2), (4B-3) 및 (4B-4)를, 각각

[2202] 프로필렌 · α -올레핀 공중합체(6BB-1), (6BB-2), (6BB-3) 및 (6BB-4)

[2203] 로서 사용했다.

[2204] 다른 성분의 자세한 것은 이하와 같다.

- [2205] 탄화수소 수지(6C-1) 야스하라케미컬사 제조 수소첨가 테르펜 수지 P150
- [2206] 열가소성 엘라스토머(6C-2) 미츠이화학사 제조 밀라스토머 7030B(MFR=25.0g/10 min)
- [2207] 에틸렌·부텐 공중합체(6C-3) 미츠이화학사 제조 에틸렌·부텐 공중합체(6C)(상품명: 타프머 A4070, MFR=4.0g/10분)
- [2208] (프로필렌 중합체(6D-1)~(6D-8))
- [2209] 실시예IV의
- [2210] 프로필렌 중합체(4D-1), (4D-2), (4D-3), (4D-4), (4D-5), (4D-6), (4D-7) 및 (4D-8)을, 각각
- [2211] 프로필렌 중합체(6D-1), (6D-2), (6D-3), (6D-4), (6D-5), (6D-6), (6D-7) 및 (6D-8)
- [2212]로서 사용했다.
- [2213] 상기 프로필렌 중합체(6D-1)~(6D-8), 즉 상기 프로필렌 중합체(4D-1)~(4D-8)의 성질을 표 4e에 나타낸다.
- [2214] 아이소택틱 프로필렌계 중합체(6D-1)~(6D-8)(즉 상기 중합체(4D-1)~(4D-8)), 중합체(6B-1)~(6B-4), 중합체(6BB-1)~(6BB-4)(즉 상기 중합체(4B-1)~(4B-4)), 및 (6A-1)~(6A-5)(상기 중합체(4A-1), (4A-3), (4A-4), (4A-5) 및 (4A-6))의 MFR와 $[\eta]$ 을 플롯한 도면을 도 4에 나타낸다. 아이소택틱폴리머와 본 발명에서 사용되는 폴리머는, 요건 (b-2)로 구별되는 것을 알 수 있다.
- [2215] [실시예 6-1]
- [2216] [중합예(6A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부와, 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-1)(MFR(230℃)=1.2, $[\eta]$ =2.1, 에틸렌 함량 5mol%, 1-부텐 함량 29mol%) 80중량부의 합계 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다. 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내마모성, 반발탄성이 우수하다.
- [2217] [실시예 6-2]
- [2218] [중합예(6A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부와, 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-2)(MFR(230℃)=0.9, $[\eta]$ =2.3, 에틸렌 함량 10mol%, 1-부텐 함량 28mol%) 80중량부의 합계 100중량부에 대하여, 수지(6C-1) 야스하라케미컬사 제조 수소첨가 테르펜 수지 P150를 20중량부, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다. 내열성이 우수하고, 또한 투명성, 내마모성이 우수하며, 특히 반발탄성이 보다 우수하다
- [2219] [실시예 6-3]
- [2220] 중합예(6A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 60중량부와, 상기 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-2) 40중량부의 합계 100중량부에 대하여, 수지(6C-1)(야스하라케미컬사 제조 수소첨가 테르펜 수지 P150)을 20중량부, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 실시예 6-2와 동일하게 하여 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다.
- [2221] [비교예 6-1]

- [2222] 실시예 6-1에 있어서 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부 대신에 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-2)을 20중량부와, 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-1) 80중량부 대신에 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-3)을 80중량부 사용하여 (6A-2)와 (6B-3)와의 합계 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 실시예 6-1과 동일하게 하여 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다.
- [2223] [비교예 6-2]
- [2224] 실시예 6-1에 있어서 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부 대신에 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-2)을 20중량부, 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-1) 80중량부 대신에 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6C-3)을 80중량부 사용하여 (6A-2)와 (6C-3)와의 합계 100중량부에 대하여, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 실시예 6-1과 동일하게 하여 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다.
- [2225] [실시예 6-4]
- [2226] [중합예(6A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부와, 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-1)(MFR(230℃)=1.2, $[\eta]$ =2.1, 에틸렌 함량 5mol%, 1-부텐 함량 29mol%) 80중량부의 합계 100중량부에 대하여, 열가소성 엘라스토머(6C-2)로서 미츠이화학(주) 제조 밀라스토머TM(상품명) 7030B를 200중량부, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 도요세이키사 제조 라보플라스토밀(2축 배치식 용융혼련장치)을 이용하여 설정 온도 200℃에서, 수지 주입량 40g(장치 배치 용적=60cm³), 50rpm, 5분간 용융혼련 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6b에 나타낸다. 내열성, 충격 강도, 내마모성 등이 우수하다.
- [2227] [실시예 6-5]
- [2228] [중합예(6A-1)]에서 얻어진 신디오택틱 폴리프로필렌(6A-1) 20중량부와, 중합예(6B-2)에서 얻어진 프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(6B-2)(MFR=0.9g/10분, $[\eta]$ =2.3dL/g, 에틸렌 함량 10mol%, 1-부텐 함량 28 mol%) 80중량부의 합계 100중량부에 대하여, 열가소성 엘라스토머(6C-2)로서 미츠이화학(주) 제조 밀라스토머TM(상품명) 7030B를 100중량부, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 실시예 6-4와 동일하게 하여 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6c에 나타낸다. 내열성, 충격 강도, 내마모성 등이 우수하다.
- [2229] [비교예 6-3]
- [2230] 열가소성 엘라스토머(6C-2)로서 미츠이화학(주) 제조 밀라스토머TM(상품명) 7030B를 100중량부, 2차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1중량부, 내열안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피네이트를 0.1중량부, 염산흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.1중량부 배합한다. 이렇게 한 후에 실시예 6-4와 동일하게 하여 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하거나 하여 측정용 시료로 했다. 또, 그 시료를 사용하여 프레스시트를 작성하여 물성을 측정했다. 각종 물성 결과를 표 6c에 나타낸다.

[표 6a]

	신디오택틱 프로펠렌 중합체(AA)		프로펠렌- α -올레핀 공중합체(B3)			수지 (6C-3)
	(6A-1)	(6A-2)	(6B-1)	(6B-2)	(6B-3)	
조성	(a) 프로펠렌 함량 (b) α -올레핀 함량 (c) α -올레핀 함량	(mol%) (mol%) (mol%)	100 0 0	100 0 0	66 5 29	85 15
용점 (Tm)	(°C)	152/158	113/125	-	-	56
rrrr	(%)	94	69	-	-	-
[η]	(g/10분)	1.9	1.8	2.1	2.3	2.2
MFR	(g/cm ³)	2.4	5.0	1.2	0.9	1.1
밀도	(g/cm ³)	0.882	0.877	0.870	0.858	0.852
ΔH	(mJ/mg)	62	33	-	-	37
Tg	(°C)	-5.7	-6.5	-15.2	-23.7	-26.8
Mw/Mn		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
t _{1/2} (110°C)	(sec)	138	22730			-
데칸가용부량	(%)	<0.5	25			

[2231]

[2232]

[표 6b]

	실시예			비교예	
	6-1	6-2	6-3	6-1	6-2
중합체 (AA)	6A-1	6A-1	6A-1	6A-2	6A-2
공중합체 (B3)	6B-1	6B-2	6B-2	6B-3	-
공중합체 (C)	-	6C-1	6C-1	-	6C-3
(A) / (B) / (C) 조성비 (중량부)	20/80/0	20/80/20	60/40/20	20/80/0	20/0/80
연화온도 (TMA)	125	115	155	56	67
담도 (Haze)	4	4	15	4	81
내부 Haze	3	1	10	2	77
인장탄성률	55	33	125	16	70
클로스 변화율	22	25	-	56	95
반발탄성률	24	13	-	-	65

[2233]

[2234]

[2235] [표 6c]

	실시예		비교예
	6-4	6-5	6-3
중합체 (AA)	6A-1	6A-1	-
공중합체 (B3)	6B-1	6B-2	-
공중합체 (C)	6C-2	6C-2	6C-2
(AA) / (B3) / (C) 조성비 (중량부)	20/80/200	20/80/100	0/0/100
연화온도 (TMA)	160	160	160
인장탄성률	31	21	11
Izod (0°C)	>500	>500	>500
클로스 변화율	41	28	85

[2236]

[2237] [표 6d]

		신디오택틱 프로펠렌 중합체 (AA)			프로펠렌- α -올레핀 공중합체 (B3)
		(6A-3)	(6A-4)	(6A-5)	(6B-4)
r.r.	(%)	-	-	-	75
MFR	(g/10min)	16.8	20.3	9.1	0.1
[η]	(dL/g)	1.4	1.2	1.3	3.5

[2238]

[2239] [표 6e]

		프로필렌-α-올레핀 공중합체			
		(6BB-1)	(6BB-2)	(6BB-3)	(6BB-4)
조성	(a) 프로필렌 함량	77	72	82	68
	(b) 에틸렌 함량	23	28	18	27
	(c) α-올레핀 함량	0	0	0	5
	용점(Tm)	-	-	-	-
	rrrr.	-	-	-	-
	rr.	-	-	-	-
	MFR	82.9	84.6	83.5	82.1
	[η]	0.7	0.6	1.0	1.0
	밀도	2.5	2.6	2.3	2.3
	ΔH	0.852	0.852	0.852	0.853
	Tg	-	-	-	-
	Mw/Mn	-30.1	-34.9	-26.8	-35.4
		2.0	2.0	2.0	2.0

[2240]

[2241] [산업상 이용 가능성]

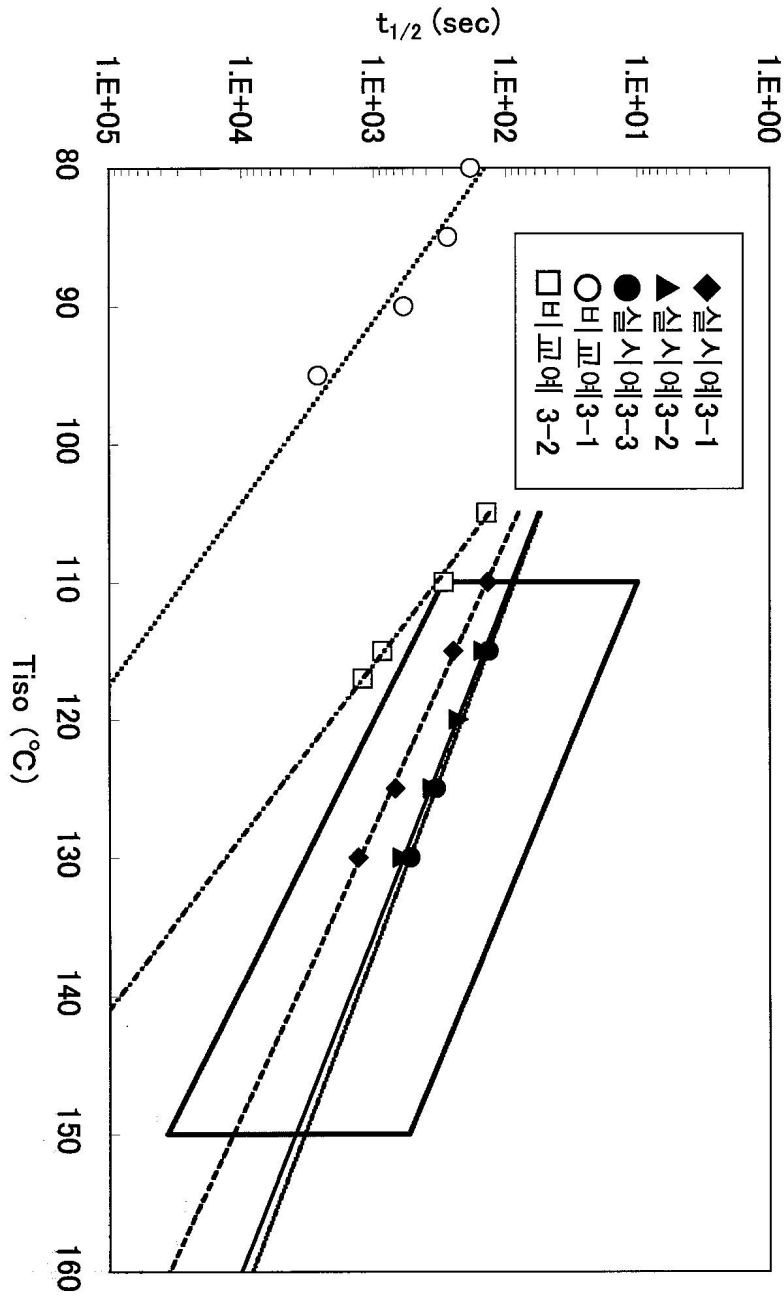
[2242] 본 발명(1)의 올레핀 중합용 촉매(1)는, 중합 활성이 우수하고, 올레핀 중합 산업계에 미치는 메리트는 크다.

[2243] 본 발명(2)에 관련된 프로필렌계 공중합체 [B1]의 제조방법은, 고온에서의 중합이 가능하고, 분자량이 많은 프로필렌계 공중합체[B1]을 얻을 수 있기 때문에 공업적으로 유용하다.

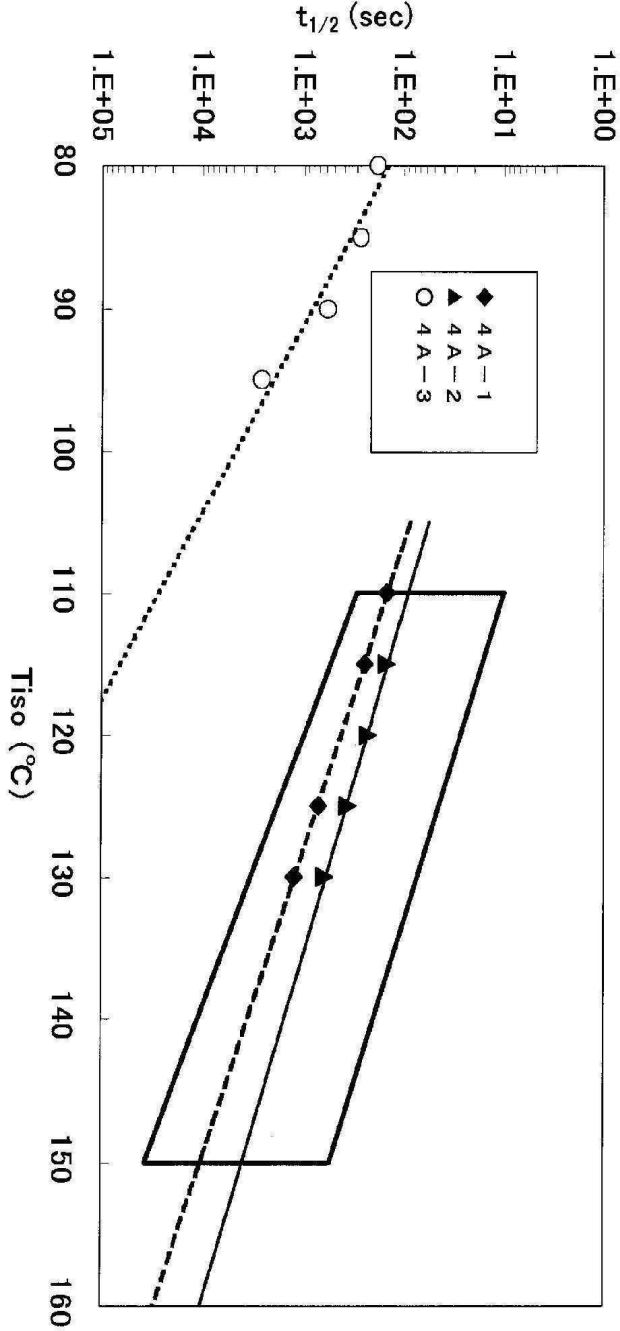
[2244] 본 발명(3)의 신디오택틱 프로필렌 중합체(A)는, 기존의 중합체에 비해 결정화 속도 및 결정화 온도가 개선된, 성형성이 우수한 신디오택틱 프로필렌이다. 또 그 중합체로부터 얻을 수 있는 성형체는, 내열성, 투명성, 강성과 강도 등의 균형이 우수하므로, 지금까지 아이소택틱 폴리프로필렌에서는 적용할 수 없었던 여러 가지 새로운 용도가 기대되고 있다.

도면

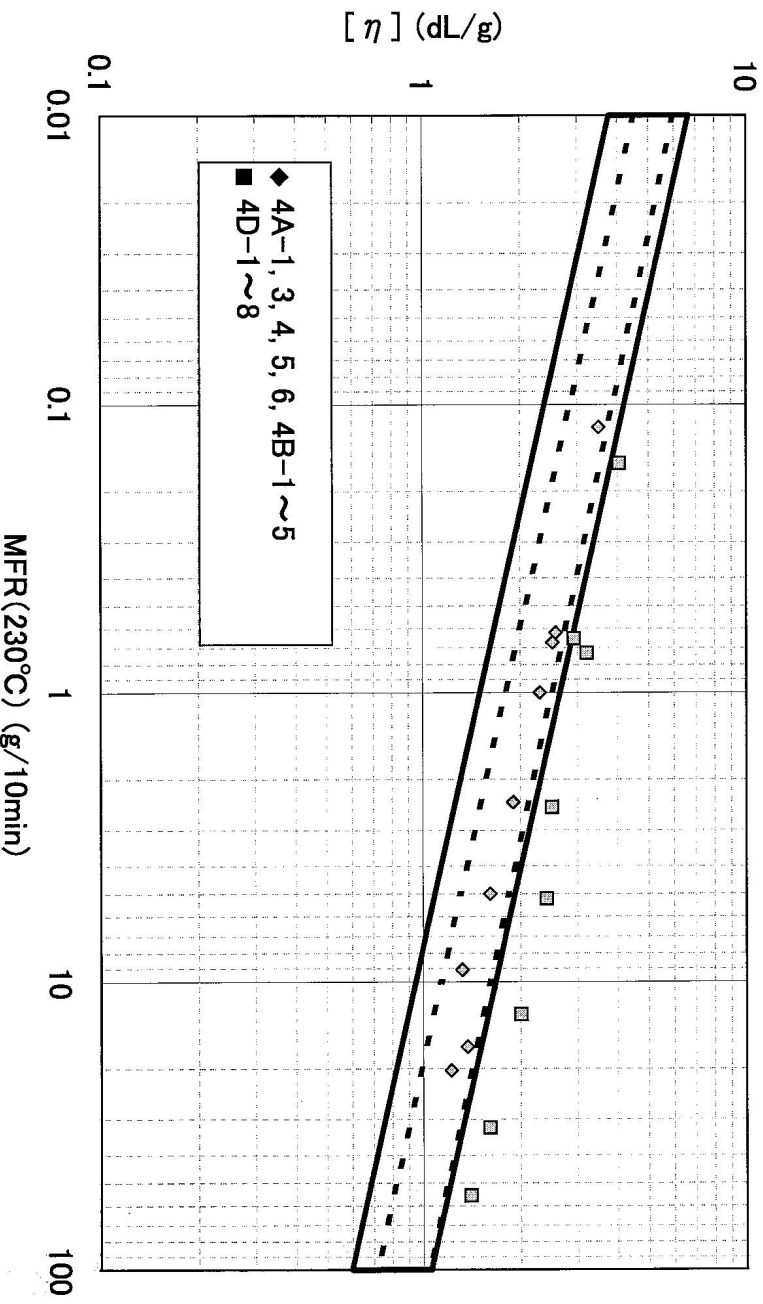
도면1



도면2



도면3



도면4

