



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월22일
(11) 등록번호 10-1288710
(24) 등록일자 2013년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08L 23/00 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
B65D 30/02 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023460

(22) 출원일자(국제) 2009년03월24일
심사청구일자 2010년10월20일

(85) 번역문제출일자 2010년10월20일

(65) 공개번호 10-2010-0134683

(43) 공개일자 2010년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/055808

(87) 국제공개번호 WO 2009/122967
국제공개일자 2009년10월08일

(30) 우선권주장
JP-P-2008-092738 2008년03월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2006089729 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 수지 조성물 및 용융 백

(57) 요 약

본 발명은, 제품 제조시의 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하고, 최종 제품 중에 미용용물이 잔존하지 않고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 역학 특성이 우수한 용융 백, 및 용융 백에 적합한 수지 조성물의 제공을 목적으로 하고 있다. 본 발명의 수지 조성물은, (A)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 99/1 내지 1/99의 비율로 포함하는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)와,
- (B)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)를,
- (A)/(B)의 중량비로 90/10 내지 51/49의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (2) 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 51 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 49몰%의 양으로 함유하고,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (2) 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 50몰%의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가 프로필렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가 에틸렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 필름.

청구항 8

- (A)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)와,
- (B)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지

않는 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)를,

(A)/(B)의 중량비로 90/10 내지 51/49의 비율로 포함하는 수지 조성물을 사용하여 형성되는 용융 백.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (2) 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 51 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 49몰%의 양으로 함유하고,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (2) 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 50몰%의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 용융 백.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 용융 백.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가 프로필렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것을 특징으로 하는 용융 백.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것을 특징으로 하는 용융 백.

청구항 13

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가 에틸렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것을 특징으로 하는 용융 백.

청구항 14

제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 용융 백을 포함하는 것을 특징으로 하는 포장체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 특정한 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 특정한 에틸렌 · 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체로 이루어지는 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 사용하여 형성되는 용융 백 및 상기 용융 백을 포함하는 포장체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 도로 표시용 트래픽 페인트(traffic paint), 가열 용융 접착제, 카본블랙 등의 고무 개질제 등을 다른 성분과 혼합하기 위해, 종종 필름 또는 백(bag)으로 포장한 채로 밴버리 믹서나 용융로에 공급하여 용융하는 방법이 실시되고 있다.

- [0003] 용융 백(melttable bag)은, 상기 재료를 사용한 제품의 가공시 또는 사용시에 그 제품과 함께 용융하여 제품에 균일하게 혼합하는 것이 가능한 포장 백이다. 용융 백을 사용하는 것에 의해, 사용이 끝난 백의 폐기 처리 문제, 백으로부터의 출출시의 환경 오염 문제나, 작업성의 효율화, 칭량의 간편화 등의 개선이 기대된다.
- [0004] 이러한 용융 백에 사용되는 재료로서는, 에틸렌·아크릴산에스터 공중합체(EEA), 에틸렌·메타크릴산에스터 공중합체, 에틸렌·아세트산바이닐 공중합체(EVA) 또는 이들에 소량의 폴리에틸렌을 배합한 수지, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 등이 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 내지 4).
- [0005] 그러나, 상기의 재료로 이루어지는 용융 백은, 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융할 수 없고, 최종 제품 중에 미용융물이 잔존하여, 외관 및 물성에 악영향을 미친다는 문제가 있었다. 또한, 이러한 용융 백은, 내용물을 용융 백에 충전했을 때의 보존 안정성, 또는 용융 백의 역학 특성에 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2005-219818호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허공개 제2005-170428호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2004-2581호 공보
 (특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2000-355359호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래 기술에 따르는 문제를 해결하고자 하는 것으로, 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하여, 최종 제품 중에 미용융물이 잔존하지 않고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 역학 특성이 우수한 필름, 상기 필름으로 이루어지는 용융 백, 상기 용융 백을 포함하는 포장체에 적합한 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용하여 형성되는 용융 백의 제공을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정한 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 특정한 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체로 이루어지는 수지 조성물로부터 형성되는 필름, 및 상기 필름으로부터 형성되는 용융 백이, 저온에서 균일하게 용융하여, 최종 제품 중에 미용융물이 잔존하지 않고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 역학 특성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명은, 예를 들면, 이하의 [1] 내지 [14]에 기재한 사항에 의해 특징된다.
- [0010] [1] 본 발명의 수지 조성물은, (A)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 99/1 내지 1/99의 비율로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] [2] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (2) 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 51 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 49몰%의 양으로 함유하고, 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (2) 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 50몰%의 양으로 함유하는 것도 바람직하다.

- [0012] [3] 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것도 바람직하다.
- [0013] [4] 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가 프로필렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것도 바람직하다.
- [0014] [5] 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것도 바람직하다.
- [0015] [6] 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가 에틸렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것도 바람직하다.
- [0016] [7] 본 발명의 필름은 상기 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0017] [8] 본 발명의 용융 백은, (A)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B)(1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 100/0 내지 1/99의 비율로 포함하는 수지 조성물을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] [9] 상기 용융 백은, 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (2) 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 51 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 49몰%의 양으로 함유하고, 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가, (2) 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 95몰%의 양으로, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 50몰%의 양으로 함유하는 것도 바람직하다.
- [0019] [10] 본 발명의 용융 백은, 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가, (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것도 바람직하다.
- [0020] [11] 본 발명의 용융 백은, 상기 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)가 프로필렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것도 바람직하다.
- [0021] [12] 본 발명의 용융 백은, 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가 (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하인 것도 바람직하다.
- [0022] [13] 본 발명의 용융 백은, 상기 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)가 에틸렌과 1-뷰텐의 공중합체인 것도 바람직하다.
- [0023] [14] 본 발명의 포장체는 상기 용융 백을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의하면, 제품 제조시의 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하여, 최종 제품 중에 미용용물이 잔존하지 않고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 역학 특성이 우수한 필름, 용융 백, 포장체에 적합하게 사용할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 용융 백은 내용물을 양호하게 보존시킬 수 있고, 또한 최종 제품 중에 미용용물을 잔존시키지 않고, 저온에서 균일하게 용융할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0026] 본 발명의 수지 조성물은, 특정한 (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와, 특정한 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를 포함한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 용융 백은, 특정한 (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와, 특정한 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 사용

하여 형성된다.

- [0028] <(A) 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체>
- [0029] 본 발명에 따른 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 이하의 (1) 융점(T_m)을 만족하는 것이고, 바람직하게는 이하의 요건 (2)를 만족한다. 보다 바람직하게는, 요건 (1)에 부가하거나 요건 (1)(2)에 부가하여, 이하의 요건 (3)을 만족한다. 더 바람직하게는, 요건 (1)을 만족하거나, 요건 (1) 및 (2)를 만족하거나, 요건 (1) 및 (3)을 만족하거나, 요건 (1)(2)(3)을 만족하는 것 중 어느 것인가의 태양에 있어서, 이하의 요건 (4) 내지 (5) 중 하나 이상을 추가로 만족하는 것이다. 가장 바람직하게는, 이하의 요건 (1) 내지 (6)을 모두 만족하는 것이다.
- [0030] (1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는다. 바람직하게는, 융점(T_m)이 40 내지 85°C, 보다 바람직하게는 45 내지 85°C, 더 바람직하게는 50 내지 80°C이다. 융점이 40°C보다 낮으면, 실온에서 점착성을 갖게 되어, 블록킹 등의 문제를 일으킬 가능성이 높아지고, 융점이 90°C를 초과하면, 최종 제품 중에 미용용물이 잔존하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0031] (2) 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 51 내지 95몰%, 바람직하게는 55 내지 90몰%, 보다 바람직하게는 60 내지 80몰%의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 49몰%, 바람직하게는 10 내지 45몰%, 보다 바람직하게는 20 내지 40몰%의 양으로 함유한다. 프로필렌 함량이 이 범위이면, 용융 백으로서 사용했을 때, 최종 제품 중에서 미용용이 되는 경우도 없고, 상온 부근에서 끈적거림이 발생하여, 용융 백으로서 사용할 때, 블록킹 등의 문제가 발생하는 경우도 없다.
- [0032] 본 발명에 따른 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 복수 조합하여 포함하고 있을 수도 있으며, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위로서는, 바람직하게는 1-뷰텐이다.
- [0033] (3) 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하이고, 바람직하게는 1.5 내지 2.8이며, 보다 바람직하게는 1.7 내지 2.5이다. 분자량 분포(M_w/M_n)가 이 범위이면, 저분자량 성분에 의한 블록킹의 발생이나, 고분자량 성분에 의한 융해 잔류물의 발생이 적기 때문에 바람직하다.
- [0034] (4) 135°C, 테칼린 중에서 측정되는 극한 점도[n]가 0.1 내지 12dl/g, 바람직하게는 0.2 내지 10dl/g, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5dl/g이다.
- [0035] (5) 시차 주사형 열량계에 의해 측정되는 융점 T_m 이 90°C 이하, 바람직하게는 40 내지 85°C, 보다 바람직하게는 45 내지 85°C이고, 또한 상기 융점 T_m 과 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 구성 단위 함량 M(몰%)의 관계가,
- [0036] $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$
- [0037] 를 만족한다.
- [0038] (6)(i) 두-미 결합한 프로필렌 단위 3 연쇄, 또는 (ii) 두-미 결합한 프로필렌 단위와 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로 이루어지고, 또한 제 2 단위째에 프로필렌 단위를 포함하는 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 3 연쇄를, 3 연쇄 중의 제 2 단위째의 프로필렌 단위의 측쇄 메틸기에 대해, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(헥사클로로뷰타다이엔 용액, 테트라메틸실레인을 기준)으로 측정했을 때, 19.5 내지 21.9ppm에 나타나는 피크의 전체 면적을 100%로 한 경우에, 21.0 내지 21.9ppm에 나타나는 피크의 면적(트라이어드 택티시티(triad tacticity))이 90% 이상, 바람직하게는 92% 이상, 보다 바람직하게는 94% 이상이다. 트라이어드 택티시티가 이 범위이면 블록킹 등의 문제가 발생하는 경우도 없다.
- [0039] 본 발명에 따른 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 입체 규칙성은, 트라이어드 택티시티(mm 분율)에 의해 평가할 수 있다.
- [0040] 예를 들면, 프로필렌 · 뷰텐-1랜덤 공중합체에 있어서, 이 mm 분율은, 폴리머체 중에 존재하는 3개의 두-미 결합한 프로필렌 단위 연쇄를 표면 지그재그 구조로 나타내었을 때, 그 메틸기의 분기 방향이 동일한 비율로서 정의

되고, 하기와 같이 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구해진다.

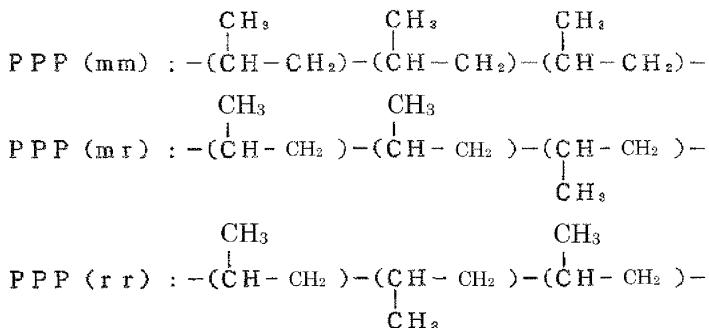
- [0041] 이 mm 분율을 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구할 때에는, 구체적으로 폴리머쇄 중에 존재하는 프로필렌 단위를 포함하는 3 연쇄로서, (i) 두-미 결합한 프로필렌 단위 3 연쇄, 및 (ii) 두-미 결합한 프로필렌 단위와 뷰텐-1단위로 이루어지고, 또한 제 2 단위째가 프로필렌 단위인 프로필렌 단위 · 뷰텐-1단위 3 연쇄에 대하여 mm 분율이 측정된다.
- [0042] 이들 3 연쇄 (i) 및 (ii) 중의 제 2 단위째(프로필렌 단위)의 측쇄 메틸기의 피크 강도로부터 mm 분율이 구해진다.
- [0043] 또한, 본 발명에 따른 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 용융 유량 MFR(ASTM D1238; 230°C, 2.16kg 하중 하)은, 보통 0.5 내지 20g/10분, 바람직하게는 1 내지 10g/10분이다.
- [0044] 이하, 구체적으로 설명한다.
- [0045] 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 ^{13}C -NMR 스펙트럼은, 샘플관 중에서 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체를 락 용매(lock solvent)로서 소량의 중수소화벤젠을 포함하는 헥사클로로뷰타다이엔에 완전히 용해시킨 후, 120°C에서 프로톤 완전 디커플링법에 의해 측정된다. 측정 조건은, 플립 앵글을 45°로 하고, 월스 간격을 3.4T₁ 이상(T₁은 메틸기의 스핀 격자 완화 시간 중 최장의 값)으로 한다. 메틸렌기 및 메타인(methine)기의 T₁은, 메틸기보다 짧기 때문에, 이 조건에서는 시료 중의 모든 탄소의 자화(磁化)의 회복은 99% 이상이다. 화학 시프트(chemical shift)는, 테트라메틸실레인을 기준으로 하여 두-미 결합한 프로필렌 단위 5연쇄(mm_{mm})의 제 3 단위째의 메틸기 탄소 피크를 21.593ppm으로 하고, 다른 탄소 피크는 이것을 기준으로 했다.
- [0046] 이와 같이 측정된 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼 중, 프로필렌 단위의 측쇄 메틸기가 관측되는 메틸 탄소 영역(약 19.5 내지 21.9ppm)은, 제 1 피크 영역(약 21.0 내지 21.9ppm), 제 2 피크 영역(약 20.2 내지 21.0ppm), 제 3 피크 영역(약 19.5 내지 20.2ppm)으로 분류된다.
- [0047] 그리고 이들 각 영역 내에는, 표 1에 나타내는 바와 같은 두-미 결합한 3분자 연쇄 (i) 및 (ii) 중의 제 2 단위째(프로필렌 단위)의 측쇄 메틸기 피크가 관측된다.

표 1

시프트 값		메틸 탄소 영역(19.5-21.9ppm)		
		제 1 영역 21.0-21.9ppm	제 2 영역 20.2-21.0ppm	제 3 영역 19.5-20.2ppm
두-미 결합	연쇄 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
	연쇄 (ii)	PPB (mm) BPB (mm)	PPB (mr) BPB (mr)	PPB (rr) BPB (rr)

[0048]

- [0049] 표 1에서, P는 프로필렌으로부터 유도되는 단위, B는 뷰텐 등의 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 단위를 나타낸다.
- [0050] 표 1에 표시되는 두-미 결합 3 연쇄 (i) 및 (ii) 중, (i) 3 연쇄가 전부 프로필렌 단위로 이루어지는 PPP(mm), PPP(mr), PPP(rr)에 대하여 메틸기의 방향을 하기에 표면 지그재그 구조로 도시하지만, (ii) 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 단위를 포함하는 3 연쇄(PPB, BPB)의 mm, mr, rr 결합은 이 PPP에 준한다.



[0051]

[0052] 제 1 영역에서는, mm 결합한 PPP, PPB, BPB 3 연쇄 중의 제 2 단위(프로필렌 단위)째의 메틸기가 공명한다.

[0053] 제 2 영역에서는, mr 결합한 PPP, PPB, BPB 3 연쇄 중의 제 2 단위(프로필렌 단위)째의 메틸기 및 rr 결합한 PPB, BPB 3 연쇄 중의 제 2 단위(프로필렌 단위)째의 메틸기가 공명한다.

[0054] 제 3 영역에서는, rr 결합한 PPP 3 연쇄의 제 2 단위(프로필렌 단위)에의 메틸기가 공명한다.

[0055] 따라서, 프로필렌계 엘라스토머의 트라이어드 텍티시티(mm 분율)는, (i) 두-미 결합한 프로필렌 단위 3 연쇄, 또는 (ii) 두-미 결합한 프로필렌 단위와 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 단위로 이루어지고, 또한 제 2 단위째에 프로필렌 단위를 포함하는 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 3 연쇄를, 3 연쇄 중의 제 2 단위째의 프로필렌 단위의 측쇄 메틸기에 대해, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(헥사클로로뷰타다이엔 용액, 테트라메틸실레인을 기준)으로 측정했을 때, 19.5 내지 21.9ppm(메틸 탄소 영역)에 나타나는 피크의 전체 면적을 100%로 한 경우에, 21.0 내지 21.9ppm(제 1 영역)에 나타나는 피크의 면적의 비율(백분율)로서, 다음 수학식으로부터 구해진다.

수학식 1

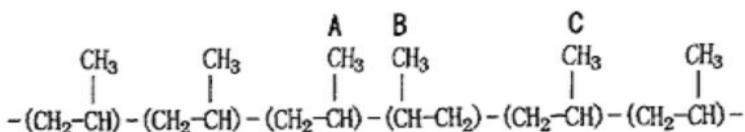
$$mm \text{ 분율 } (\%) = \frac{\text{메틸기 강도 } [PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm)]}{\text{메틸기 강도 } [PPP(mm) + PPB(mm) + BPB(mm)] + \\ PPP(mr) + PPB(mr) + BPB(mr) + \\ PPP(rr) + PPB(rr) + BPB(rr)} \times 100$$

[0056]

[0057] 본 발명에 따른 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 이렇게 하여 구해지는 m/m 분율이 90% 이상, 바람직하게는 92% 이상, 보다 바람직하게는 94% 이상이다.

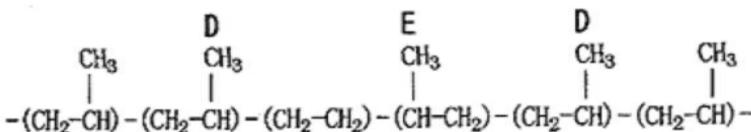
[0058] 한편, 프로필렌계 엘라스토머는, 상기와 같은 두-미 결합한 3 연쇄 (i) 및 (ii) 이외에도, 하기 구조 (iii), (iv) 및 (v)로 표시되는 바와 같은 위치 불규칙 단위를 포함하는 부분 구조를 소량 갖고 있고, 이러한 다른 결합에 의한 프로필렌 단위의 측쇄 메틸기에서 유래하는 피크도 상기의 메틸 탄소 영역(19.5 내지 21.9ppm) 내에서 관측된다.

[0059] 구조 (iii)



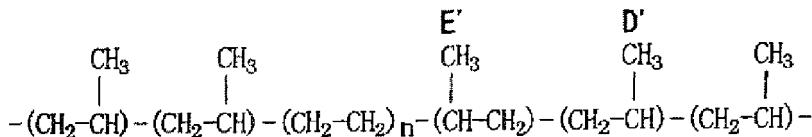
〔0060〕

[0061] 구조 (iv)



[0062]

[0063] 구조 (v)



(n ≥ 2)

[0064]

상기의 구조 (iii), (iv) 및 (v)에서 유래하는 메틸기 중, 메틸기 탄소 A 및 메틸기 탄소 B는, 각각 17.3ppm, 17.0ppm에서 공명하기 때문에, 탄소 A 및 탄소 B에 근거하는 피크는, 상기 제 1 내지 3 영역(19.5 내지 21.9ppm) 내에는 나타나지 않는다. 게다가, 이 탄소 A 및 탄소 B는, 모두 두-미 결합에 근거하는 프로필렌 3 연쇄에 관여하지 않기 때문에, 상기의 트라이어드 텍티시티(mm 분율)의 계산에서 고려할 필요는 없다.

[0066] 또한, 메틸기 탄소 C에 근거하는 피크, 메틸기 탄소 D에 근거하는 피크 및 메틸기 탄소 D'에 근거하는 피크는 제 2 영역에 나타나고, 메틸기 탄소 E에 근거하는 피크 및 메틸기 탄소 E'에 근거하는 피크는 제 3 영역에 나타난다.

[0067] 따라서, 제 1 내지 3 메틸 탄소 영역에는, PPE-메틸기(프로필렌-프로필렌-에틸렌 연쇄 중의 측쇄 메틸기)(20.7ppm 부근), EPE-메틸기(에틸렌-프로필렌-에틸렌 연쇄 중의 측쇄 메틸기)(19.8ppm 부근), 메틸기 C, 메틸기 D, 메틸기 D', 메틸기 E 및 메틸기 E'에 근거하는 피크가 나타난다.

[0068] 이와 같이 메틸 탄소 영역에는, 두-미 결합 3 연쇄 (i) 및 (ii)에 근거하지 않는 메틸기의 피크도 관측되지만, 상기 식에 의해 mm 분율을 구할 때에는 이들은 하기와 같이 보정된다.

[0069] PPE-메틸기에 근거하는 피크 면적은, PPE-메틸기(30.6ppm 부근에서 공명)의 피크 면적으로부터 구할 수 있고, EPE-메틸기에 근거하는 피크 면적은, EPE-메타인기(32.9ppm 부근에서 공명)의 피크 면적으로부터 구할 수 있다. 메틸기 C에 근거하는 피크 면적은, 인접하는 메타인기(31.3ppm 부근에서 공명)의 피크 면적으로부터 구할 수 있다. 메틸기 D에 근거하는 피크 면적은, 상기 구조 (iv)의 αβ 메틸렌 탄소에 근거하는 피크(34.3ppm 부근 및 34.5ppm 부근에서 공명)의 피크 면적의 합의 1/2로부터 구할 수 있고, 메틸기 D'에 근거하는 피크 면적은, 상기 구조 (v) 메틸기 E'의 메틸기의 인접 메타인기에 근거하는 피크(33.3ppm 부근에서 공명)의 면적으로부터 구할 수 있다. 메틸기 E에 근거하는 피크 면적은, 인접하는 메타인 탄소(33.7ppm 부근에서 공명)의 피크 면적으로부터 구할 수 있고, 메틸기 E'에 근거하는 피크 면적은, 인접하는 메타인 탄소(33.3ppm 부근에서 공명)의 피크 면적으로부터 구할 수 있다.

[0070] 따라서, 이러한 피크 면적을 제 2 영역 및 제 3 영역의 전체 피크 면적으로부터 뺏으로써, 두-미 결합한 프로필렌 단위 3 연쇄 (i) 및 (ii)에 근거하는 메틸기의 피크 면적을 구할 수 있다.

[0071] 이상에 의해 두-미 결합한 프로필렌 단위 3 연쇄 (i) 및 (ii)에 근거하는 메틸기의 피크 면적을 평가할 수 있기 때문에, 상기 식에 따라 mm 분율을 구할 수 있다. 또, 스펙트럼 중의 각 탄소 피크는, 문헌(Polymer, 30, 1350(1989))을 참고로 하여 귀속할 수 있다.

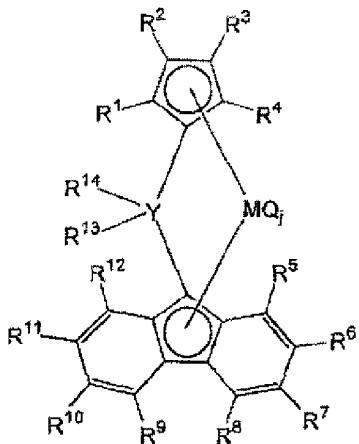
[0072] 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 프로필렌과, 프로필렌을 제외하는 탄소 원자수 2 내지 20의 α-올레핀과, 필요에 따라 소량의 그 밖의 올레핀을, 지글러 · 나타계 촉매나 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매의 존재하에 공중합함으로써 적합하게 얻을 수 있다. 지글러 · 나타계 촉매로서는, 일본 특허공개 제1990-43242호 공보, 일본 특허공개 제1991-66737호 공보, 일본 특허공개 제1994-263935호 공보, 또한 메탈로센 화합물을 포함하는 촉매로서는, WO 2004/087775호 공보 및 WO 01/27124호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0073] 보다 구체적으로는, 프로필렌 · 탄소 원자수 2 내지 20의 α-올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 지

글러·나타계 촉매로서 (a) 적어도 마그네슘, 타이타늄 및 할로젠을 함유하는 복합체, (b) 주기율표 제 1 족 내지 제 3 족의 금속 원소의 유기 금속 화합물 및 (c) 전자 공여체로 구성되는 촉매를 사용하여, 프로필렌과 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)을 공중합함으로써, 바람직하게는 프로필렌과 α -올레핀으로서 1-뷰텐을 공중합함으로써 얻을 수 있다. 상기 전자 공여체(c)의 일부 또는 전부는 복합체(a)의 일부 또는 전부에 고정되어 있을 수도 있고, 또는 사용에 앞서 유기 금속 화합물(b)과 예비 접촉되어 있을 수도 있다. 특히 바람직한 것은, 전자 공여체(c)의 일부가 복합체(a)에 고정되어 있고, 잔부를 그대로 중합계에 가하거나 또는 유기 금속 화합물(b)과 예비 접촉시켜 사용하는 형태의 촉매이다. 이 경우, 복합체(a)에 고정되는 전자 공여체와, 중합계에 그대로 가하여 사용하거나 또는 유기 금속 화합물(b)과 예비 접촉시켜 사용하는 전자 공여체는 같은 것일 수도 다른 것일 수도 있다.

[0074] 또한, 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 메탈로센계 촉매로서, 하기 화학식 1a로 표시되는 전이 금속 화합물(1a)을 포함하는 촉매의 존재하에, 프로필렌과 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)을 공중합하여 얻어진 것이 바람직하다. 여기서, 전이 금속 화합물(1a)을 포함하는 촉매는, (2a) 유기 금속 화합물과, (2b) 유기 알루미늄 옥시 화합물과, (2c) 전이 금속 화합물(1a)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물부터 선택되는 1종 이상의 화합물을, 전이 금속 화합물(1a)과 함께 포함하는 촉매인 것이 바람직하다.

[0075] [화학식 1a]



[0076]

[0077] (화학식 1a에서, R¹, R³은 수소이고, R², R⁴는 탄화수소기, 규소 함유기로부터 선택되고, 각각 같거나 다를 수 있다. R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 수소, 탄화수소기, 규소 함유기로부터 선택되고, 각각 같거나 다를 수 있고, R⁵ 내지 R¹²의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. R¹³과 R¹⁴는 각각 같거나 다를 수 있고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. M은 제 4 족 전이 금속이고, Y는 탄소 원자이며, Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 리간드 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 리간드로부터 동일 또는 다른 조합으로 선택될 수 있고, j는 1 내지 4의 정수이다.)

[0078] 전술한 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 알릴기, n-뷰틸기, n-펜틸기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데카닐기 등의 직쇄상 탄화수소기; 아이소프로필기, tert-뷰틸기, 아밀기, 3-메틸펜틸기, 1,1-다이에틸프로필기, 1,1-다이메틸뷰틸기, 1-메틸-1-프로필뷰틸기, 1,1-프로필뷰틸기, 1,1-다이메틸-2-메틸프로필기, 1-메틸-1-아이소프로필-2-메틸프로필기 등의 분기상 탄화수소기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 노보닐기, 아다만틸기 등의 환상 포화 탄화수소기; 페닐기, 툴릴기, 나프틸기, 바이페닐기, 페난트릴기, 안트라센일기 등의 환상 불포화 탄화수소기; 벤질기, 큐밀기, 1,1-다이페닐에틸기, 트라이페닐메틸기 등의 환상 불포화 탄화수소기가 치환된 포화 탄화수소기; 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기, 퓨릴기, N-메틸아미노기, N,N-다이메틸아미노기, N-페닐아미노기, 피릴기, 싸이엔일기 등의 헤테로 원자 함유 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0079] 규소 함유기로서는, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 다이메틸페닐실릴기, 다이페닐메틸실릴기, 트라이페닐실릴기 등을 들 수 있다. 또한, R⁵ 내지 R¹²의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. 이러한 치환 플루오렌일기로서는, 벤조플루오렌일기, 다이벤조플루오렌일기, 옥타하이드로다이벤조플루오렌일기, 옥

타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일기, 옥타메틸테트라하이드로다이사이클로펜타플루오렌일기 등을 들 수 있다.

- [0080] 상기 화학식 1a에 있어서, 사이클로펜타다이엔일환에 치환되는 R^2 , R^4 는 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기로서는, 전술한 탄화수소기를 예시할 수 있다. 그 중에서도, R^2 는 tert-부틸기, 아다만틸기, 트라이페닐메틸기와 같은 별기(bulky)한 치환기인 것이 보다 바람직하고, R^4 는 메틸기, 에틸기, n-프로필기와 같이 R^2 보다 입체적으로 작은 치환기인 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는 입체적으로 작다는 것은, 그의 치환기가 점유하는 부피를 가리킨다.
- [0081] 상기 화학식 1a에 있어서, 플루오렌환에 치환되는 R^5 내지 R^{12} 중에서, R^6 , R^7 , R^{10} , R^{11} 중의 임의의 둘 이상은 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄소 원자수 1 내지 20의 탄화수소기로서는, 전술한 탄화수소기를 예시할 수 있다. 특히 리간드 합성상의 용이함 때문에, 좌우 대칭, 즉 R^6 과 R^{11} 및 R^7 과 R^{10} 이 동일한 기인 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 양태 중에는, R^6 과 R^7 이 지방족환(AR-1)을 형성하고, 또한 R^{10} 과 R^{11} 이 지방족환(AR-1)과 동일한 지방족환(AR-2)을 형성하고 있는 경우도 포함된다.
- [0082] 상기 화학식 1a에 있어서, 사이클로펜타다이엔일환과 플루오렌일환을 가교하는 Y는 탄소 원자이다. 이 Y에 치환되는 R^{13} 과 R^{14} 는 동시에 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기인 것이 바람직하다. 이들은 서로 같거나 다를 수 있고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. 탄소 원자수 6 내지 20의 아릴기로서는, 전술한 환상 불포화 탄화수소기, 환상 불포화 탄화수소기와 치환된 포화 탄화수소기, 헤테로 원자 함유 환상 불포화 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, R^{13} , R^{14} 는 각각 같거나 다를 수 있고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. 이러한 치환기로서는, 플루오렌일리덴기, 10-하이드로안트라세닐리덴기, 다이벤조사이클로헵타다이엔일리덴기 등이 바람직하다.
- [0083] 상기 화학식 1a에 있어서, M은 제 4 족 전이 금속이고, 구체적으로는 Ti, Zr, Hf 등을 들 수 있다. 또한, Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 리간드 또는 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 리간드로부터 동일 또는 다른 조합으로 선택된다. j는 1 내지 4의 정수이고, j가 2 이상일 때는, Q는 서로 같거나 다를 수 있다. 할로젠의 구체 예로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드이고, 탄화수소기의 구체예로서는 전술한 것과 마찬가지인 것 등을 들 수 있다. 음이온 리간드의 구체예로서는, 메톡시, tert-뷰톡시, 폐녹시 등의 알콕시기, 아세테이트, 벤조에이트 등의 카복실레이트기, 메실레이트, 토플레이트 등의 설포네이트기 등을 들 수 있다. 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 리간드의 구체예로서는, 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이페닐포스핀, 다이페닐메틸포스핀 등의 유기 인화합물, 테트라하이드로퓨란, 다이에틸에터, 다이옥세인, 1,2-다이메톡시에테인 등의 에тер류 등을 들 수 있다. Q는 적어도 하나가 할로젠 또는 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0084] 이러한 전이 금속 화합물(1a)로서는, 예를 들면 아이소프로필리덴(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 아이소프로필리덴(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 아이소프로필리덴(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 아이소프로필리덴(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드라이도다이벤조플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드라이도다이벤조플루오렌일)지르코늄다이클로라이드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 본 발명에 따른 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)를 제외할 때에 적합하게 사용되는 촉매는, 전술한 전이 금속 화합물(1a)과 함께, (2a) 유기 금속 화합물, (2b) 유기 알루미늄 옥시 화합물, (2c) 전이 금속 화합물(1a)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함한다. 이러한 (2a), (2b), (2c)의 화합물에는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 WO 2004/087775호 또는 WO 01/27124호 공보에 기재된 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.
- [0086] (2a) 유기 금속 화합물로서는, 하기와 같은 제 1, 2 족 및 제 12, 13 족 유기 금속 화합물이 사용된다.

[0087] (2a-1) 화학식: $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

[0088] (상기 화학식에서, R^a 및 R^b 는 서로 같거나 다를 수 있고, 탄소 원자수가 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4인 탄화수소기를 나타내고, X 는 할로젠 원자를 나타내고, m 은 $0 < m \leq 3$, n 은 $0 \leq n \leq 3$, p 는 $0 \leq p \leq 3$, q 는 $0 \leq q \leq 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+p+q=3$ 임)로 표시되는 유기 알루미늄 화합물. 이러한 화합물의 구체예로서, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소부틸알루미늄 하이드라이드 등을 예시할 수 있다.

[0089] (2a-2) 화학식: $M^2 AlR^a_4$

[0090] (상기 화학식에서, M^2 는 Li, Na 또는 K를 나타내고, R^a 는 탄소 원자수가 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4인 탄화수소기를 나타냄)로 표시되는 제 1 족 금속과 알루미늄의 착알킬화물. 이러한 화합물로서는, $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ 등을 예시할 수 있다.

[0091] (2a-3) 화학식: $R^a R^b M^3$

[0092] (상기 화학식에서, R^a 및 R^b 는 서로 같거나 다를 수 있고, 탄소 원자수가 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4인 탄화수소기를 나타내고, M^3 은 Mg, Zn 또는 Cd임)으로 표시되는 제 2 족 또는 제 12 족 금속의 다이알킬 화합물.

[0093] 이러한 유기 금속 화합물(2a) 중에서는, 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다. 또한, 이러한 유기 금속 화합물(2a)은 1종 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

[0094] (2b) 유기 알루미늄 옥시 화합물은, 종래 공지된 알루미녹세인일 수도 있고, 또한 일본 특허공개 제1990-78687호 공보에 예시되어 있는 것과 같은 벤젠 불용성 유기 알루미늄 옥시 화합물일 수도 있다.

[0095] 종래 공지된 알루미녹세인은, 예를 들면 하기와 같은 방법에 의해 제조할 수 있고, 보통, 탄화수소 용매의 용액으로서 얻어진다.

[0096] 1) 흡착수를 함유하는 화합물 또는 결정수를 함유하는 염류, 예를 들면 염화마그네슘 수화물, 황산구리 수화물, 황산알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물, 염화제 1 세륨 수화물 등의 탄화수소 매체 혼탁액에, 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여, 흡착수 또는 결정수와 유기 알루미늄 화합물을 반응시키는 방법.

[0097] 2) 벤젠, 툴루엔, 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 등의 매체 속에서, 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 직접 물, 열음 또는 수증기를 작용시키는 방법.

[0098] 3) 데케인, 벤젠, 툴루엔 등의 매체 속에서, 트라이알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 다이메틸주석옥사이드, 다이부틸주석옥사이드 등의 유기 주석 산화물을 반응시키는 방법.

[0099] 한편, 상기 알루미녹세인은 소량의 유기 금속 성분을 함유할 수도 있다. 또한, 회수된 상기의 알루미녹세인의 용액으로부터 용매 또는 미반응 유기 알루미늄 화합물을 중류하여 제거한 후, 용매에 재용해 또는 알루미녹세인의 빙용매에 혼탁시킬 수도 있다. 알루미녹세인을 조제할 때에 사용되는 유기 알루미늄 화합물로서 구체적으로는, 상기 (2a-1)에 속하는 유기 알루미늄 화합물로서 예시한 것과 동일한 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 트라이알킬알루미늄, 트ライ사이클로알킬알루미늄이 바람직하고, 트라이메틸알루미늄이 특히 바람직하다. 상기와 같은 유기 알루미늄 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0100] 또한, 벤젠 불용성 유기 알루미늄 옥시 화합물로서는, 60°C의 벤젠에 용해하는 Al 성분이 Al 원자 환산으로 보통 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이하인 것, 즉 벤젠에 대하여 불용성 또는 난용성인 것이 바람직하다. 이러한 유기 알루미늄 옥시 화합물(2b)은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0101] (2c) 전이 금속 화합물(1a)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물로서는, 일본 특허공개 제1989-501950호 공보, 일본 특허공개 제1989-502036호 공보, 일본 특허공개 제1991-179005호 공보, 일본 특허공개 제1991-179006호 공보, 일본 특허공개 제1991-207703호 공보, 일본 특허공개 제1991-207704호 공보, 미국 특허 제5321106호 명세서 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보레인 화합물 및 카보레인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로 폴리 화합물 및 아이소폴리 화합물도 들 수 있다. 이러한 (2c)의 화합물은 1종 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- [0102] 본 발명에 따른 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 제조에 있어서는, 전이 금속 화합물(1a)과 함께, 메틸알루미녹세인 등의 유기 알루미늄 옥시 화합물(2b)을 병용한 촉매를 사용하면, 특히 높은 중합 활성을 나타내기 때문에 바람직하다.
- [0103] 또한, 본 발명에 따른 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 제조에 사용하는 중합용 촉매는, 필요에 따라 담체를 사용한 것일 수도 있고, 그 밖의 조촉매 성분을 포함하는 것일 수도 있다.
- [0104] 이러한 촉매는, 미리 각 성분을 혼합하거나 또는 담체에 담지시켜 조제할 수도 있고, 중합계에 각 성분을 동시에 또는 순차로 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0105] 본 발명에 따른 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)는, 적합하게는, 전술한 촉매의 존재하에, 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함), 특히 바람직하게는 뷰텐파, 필요에 따라 소량의 그 밖의 올레핀을 공중합하여 얻어진다. 공중합에 있어서, 각 모노머는, 제조하는 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A) 중의 각 구성 단위량이 원하는 비율이 되는 양으로 사용되면 되고, 구체적으로는, 프로필렌/탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함)의 몰비로 50/50 내지 95/5, 바람직하게는 60/40 내지 93/7, 보다 바람직하게는 70/30 내지 90/10의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0106] 공중합 조건은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 중합 온도는 보통-50 내지 +200°C, 바람직하게는 0 내지 170°C의 범위, 중합 압력은 보통 상압 내지 10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압 내지 5MPa 게이지압의 조건 하에서 행할 수 있다. 또한, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중 어떠한 방법으로도 행할 수 있다. 또한, 중합을 반응 조건이 다른 2단 이상으로 나누어 행하는 것도 가능하다. 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체(A)의 문자량은, 중합계에 수소를 존재시키거나 또는 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있고, 촉매 중의 (2a), (2b) 또는 (2c)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그의 양은 모노머 1kg 당 0.001 내지 100NL 정도가 적당하다.
- [0107] <(B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체>
- [0108] 본 발명에 따른 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)는, 이하의 요건 (1) 융점(T_m)을 만족하는 것이면, 종래 공지된 공중합체를 널리 이용할 수 있지만, 바람직하게는 이하의 요건 (2)를, 더 바람직하게는 요건 (1) 또는 요건 (1)(2)에 부가하여, 이하의 요건 (3)을 만족하는 것이다. 가장 바람직하게는 이하의 요건 (1) 내지 (4)를 모두 만족하는 것이다.
- [0109] (1) 시차 주사 열량 측정(DSC)으로 측정되는 융점(T_m)이 90°C 이하이거나 또는 DSC로 융점 피크가 관측되지 않는다. 바람직하게는 융점(T_m)이 40 내지 85°C, 보다 바람직하게는 45 내지 85°C, 더 바람직하게는 50 내지 80°C이다.
- [0110] (2) 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 50 내지 95몰%, 바람직하게는 60 내지 90몰%의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 5 내지 50몰%, 바람직하게는 10 내지 40몰%의 양으로 함유한다. 이 범위이면 용융 백으로서 사용했을 때, 최종 제품 중에서 미용용으로 되는 경우가 적고, 또한 상온 부근에서 끈적거림이 발생하여, 용융 백으로서 사용할 때 블록킹 등의 문제가 발생하는 경우도 적다.
- [0111] 본 발명에 따른 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)는, 에틸렌과 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 복수 조합하여 포함하고 있을 수도 있으며, 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로서는, 예를 들면, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위로서는, 바람직하게는 프로필렌 및 1-뷰텐이며, 특히 바람직하게는 1-뷰텐이다.
- [0112] (3) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해지는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3.0 이하이고, 바람직하게는 1.5 내지 2.8이며, 보다 바람직하게는 1.7 내지 2.5이다. 분자량 분포(M_w/M_n)가 이 범위이면, 저분자량 성분에 의한 블록킹의 발생이나, 고분자량 성분에 의한 융해 잔류물의 발생이 적기 때문에 바람직하다.
- [0113] (4) 135°C, 테칼린 중에서 측정되는 극한 점도[n]가 0.1 내지 12dL/g, 바람직하게는 0.2 내지 10dL/g, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5dL/g이다.
- [0114] 또한, 본 발명에 따른 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)의 용융 유량 MFR(ASTM D1238;

190°C, 2.16kg 하중 하)은, 보통 0.1 내지 70g/10분, 바람직하게는 0.2 내지 35g/10분이다.

[0115] 본 발명에 따른 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)로서는, 랜덤 공중합체일 수도 있고, 블록 공중합체일 수도 있다. 본 발명에서는, 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)로서, 랜덤 공중합체가 바람직하게 사용된다.

[0116] 본 발명에 따른 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체(B)는, 종래 공지된 고체상 타이타늄 촉매(지글러 촉매) 성분 또는 메탈로센 화합물 촉매 성분을 사용하여, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[수지 조성물]

[0118] 본 발명의 수지 조성물은, 전술한 (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 99/1 내지 1/99의 비율로, 바람직하게는 90/10 내지 10/90의 비율로 포함한다. 이러한 수지 조성물은, 후술하는 필름 및 상기 필름으로부터 형성되는 용융 백에 적합하게 사용할 수 있다.

[0119] 또한, 특히 용융 백에 적합한 필름을 형성하는 경우, 수지 조성물은, (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 100/0 내지 1/99의 비율로, 바람직하게는 90/10 내지 10/90의 비율로 포함한다.

[0120] 또한, 본 발명의 수지 조성물이, (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 90/10 내지 51/49의 비율로 포함할 때, 상기 조성물로부터 형성되는 용융 백은 강성이 우수하여, 백으로서 보다 쓰기 쉬워지기 때문에 바람직하다.

[0121] 또한, 본 발명의 수지 조성물이, (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를, (A)/(B)의 중량비로 50/50 내지 10/90의 비율로 포함할 때, 상기 수지 조성물로부터 형성되는 용융 백은 저온에서의 용융성(용융 상태)이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0122] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체의 함유량이 1중량% 이상이면, 상기 수지 조성물에 의해 얻어지는 필름에 강성을 부여할 수 있다.

[0123] 본 발명의 수지 조성물에, (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를 배합하면, 저융점(T_m)이 되는 것 및 유연성을 부여하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다.

[0124] 본 발명의 수지 조성물에는, 필요에 따라, 산화 방지제, 윤활제, 내열 안정제, 자외선 흡수제, 항블록킹제, 슬립제(slip agents), 대전 방지제 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 이러한 첨가제는, 상기 공중합체(A)와 공중합체(B)의 합계 100중량부에 대하여, 0.001중량부 내지 10중량부, 바람직하게는 0.005중량부 내지 5중량부의 양으로 배합할 수 있다.

[0125] 본 발명에 있어서, (A) 프로필렌·탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(단, 프로필렌을 제외함) 공중합체와 (B) 에틸렌·탄소 원자수 3 내지 20의 α -올레핀 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 조제하기 위해서는, 종래 공지된 임의의 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면, V형 블렌더, 리본 블렌더, 헨셀 믹서 등의 혼합기에 의해 혼합하는 방법, 및/또는 압출기, 믹싱 룰, 밴버리 믹서, 니더 등의 혼련기에 의해 혼련하는 방법을 조합시키거나 또는 단독으로 채용하여, 각 성분을 혼합하면 바람직하다. 혼합하여 얻어진 수지 조성물은, 압출기 등을 사용하여 펠렛상 또는 과립상 등으로 조제할 수도 있고, 그대로 수지 조성물로 이루어지는 층이 되는 필름상 또는 시트상으로 성형할 수도 있다.

[필름]

[0127] 본 발명의 필름은, 본 발명의 수지 조성물로 형성되어, 제품 제조시의 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하고, 보존 안정성이 우수하고, 또한 역학 특성이 우수하기 때문에, 특히 용융 백을 형성하는데 적합하다.

[0128] 또한, 본 발명의 필름은, 역학 특성도 우수하기 때문에, 충격 강도를 요구하는 용도에 적합하게 대응할 수 있다.

[0129] 또한, 본 발명의 필름은 저온에서 밀봉할 수 있기 때문에, 필름의 특성을 손상시키지 않고 용융 백의 성형이 가능하다고 하는 특성을 갖는다.

- [0130] 본 발명의 필름의 두께는 특별히 제한이 없고, 용도에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 보통 5 내지 500 μm , 바람직하게는 10 내지 300 μm , 더 바람직하게는 15 내지 200 μm 정도이다.

[0131] 또한, 본 발명에 있어서, 본 발명의 수지 조성물은 특별히 그의 형상을 한정하는 것은 아니지만, 필름 또는 용융 백을 형성하기 위해 필름상 또는 시트상(이하, 이들을 총칭하여 필름이라고도 함)인 것이 바람직하다.

[0132] 수지 조성물이 필름인 경우, 상기 수지 조성물을 원료로 하여 보통의 T 다이법 또는 인플레이션법으로 얻어지는 미연신 필름뿐만 아니라, 상기 미연신 필름을 한쪽 또는 양쪽의 표층으로 하는 2층 이상의 적층 필름도 포함한다.

[0133] [용융 백]

[0134] 본 발명의 용융 백은, 본 발명의 필름으로부터 종래 공지된 방법에 의해 제대(製袋)함으로써 얻어지고, 제법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 인플레이션 성형에 의해 제작한 통상(筒狀)의 필름을 원하는 길이로 재단하여, 개구부 중 한쪽을 열 밀봉함으로써 얻어진다.

[0135] 본 발명의 용융 백은, 제품 제조시의 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하고, 보존 안정성이 우수하며, 또한 역학 특성이 우수하다. 따라서, 용융 백으로서 넓은 용도에 사용할 수 있다.

[0136] 특히, 본 발명의 용융 백은, 제품 제조시의 용융 조작 온도보다도 저온에서 균일하게 용융하기 때문에, 최종 제품 중에 미용용물이 잔존하지 않는다.

[0137] 본 발명의 용융 백은, 보존 안정성 및 역학 특성이 우수하기 때문에, 내용물을 충전했을 때의 보존 상태를 양호하게 유지할 수 있다.

[0138] 본 발명의 용융 백의 두께는, 용융 백의 크기나 백에 충전하는 제품의 양에 따라서도 다르지만, 예를 들면, 보통 5 내지 500 μm , 바람직하게는 10 내지 300 μm , 더 바람직하게는 15 내지 200 μm 정도이다.

[0139] [포장체]

[0140] 본 발명의 포장체는, 본 발명의 용융 백에 충전되어 있고, 내용물로서, 각종 중합체, 중합체끼리의 조성물, 이들에 각종 충전제를 배합한 조성물 등, 사용시에 가열 용융하여 사용하는 것이며, 예를 들어, 도로 표시 재료나 엘라스토머류를 예시할 수 있다.

[0141] 도로 표시 재료는, 일반적으로 점착 부여 수지로서 알려져 있는 로진, 지방족 탄화수소 수지, 지환족 탄화수소 수지, 방향족 탄화수소 수지, 저분자량 바이닐 방향족 화합물 공중합체, 터펜 수지, 이들의 변성체 등을 바인더 성분으로서 사용하고, 이것에 안료, 무기 충전제, 유리 비드 등을 배합한 것이 대표적인 것이다. 본 발명의 용융 백은, 전술한 엘라스토머류나 이를 도로 표시 재료와도 매우 양호한 상용성을 갖는다.

[0142] [실시예]

[0143] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0144] 각종 성상의 측정 또는 평가는 다음의 방법으로 행했다.

[0145] [평가 항목]

[0146] [1-뷰텐 및 에틸렌 함량]

[0147] $^{13}\text{C-NMR}$ 을 이용하여 구했다.

[0148] [분자량 분포]

[0149] 분자량 분포(M_w/M_n)는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정하여 구했다. 측정에는, Waters사제 겔 투과 크로마토그래프 Alliance GPC-2000형을 사용했다. 분리 컬럼으로서는, TSKgel GNH6-HT를 2개, TSKgel GNH6-HTL을 2개 사용하고, 이들의 컬럼 크기는 모두 직경 7.5mm, 길이 300mm이며, 컬럼 온도는 140°C로 하고, 이동상에는 o-다이클로로벤젠(와코준약품) 및 산화 방지제로서 BHT(다케다 약품) 0.025종량%를 사용하여, 1.0ml/분으로 이동시키고, 시료 농도는 15mg/10ml로 하고, 시료 주입량은 500 μl 로 하고, 검출기로서 시차 굴절계를 사용했다. 표준 폴리스타이렌으로서는, 분자량이 $M_w < 1000$ 및 $M_w > 4 \times 10^6$ 에 대해서는 도소사제를 사용하고, 1000 ≤

$M_w \leq 4 \times 10^6$ 에 대해서는 프레셔 케미컬(pressure chemical)사제를 사용하였다. 한편, M_w 는 중량평균 분자량, M_n 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0150] [용점]

[0151] 중합체의 용점(T_m)은, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해, 240°C에서 10분간 유지한 중합체 샘플을 30°C까지 냉각하여 5분간 유지한 후에, 10°C/분으로 승온시켰을 때의 결정 용융 피크로부터 산출했다.

[0152] [극한 점도[η]]

[0153] 135°C 테갈린 중에서 측정을 하여, dL/g로 나타내었다.

[0154] [용융 유량(MFR)]

[0155] 공중합체(A)의 용융 유량(MFR)[g/10분]은 ASTM D1238에 준거하여, 온도 230°C, 2.16kg 하중으로 측정했다.

[0156] 공중합체(B)의 용융 유량(MFR)[g/10분]은 ASTM D1238에 준거하여, 온도 190°C, 2.16kg 하중으로 측정했다.

[0157] [필름의 탄성율[세로/가로]]

[0158] 필름의 탄성율[세로(MPa)/가로(MPa)]은 ASTM D638에 준거하여 측정했다.

[0159] [필름 임팩트 강도]

[0160] 도요정기제 필름 임팩트 테스터를 사용하여, 필름 사이즈 100mm×100mm, 충격 해머 구면(sphere) 형상 1인치 ø, 측정 온도 -10°C에서 행하여, J/m로 나타내었다.

[0161] [용융 백의 충전성]

[0162] 두께 50 μm의 필름을 사용하여, 세로:50cm×가로:30cm의 백을 제작하여, 백에 2kg의 카본 블랙을 투입할 때, 하기 기준으로 충전성을 평가했다.

[0163] ◎: 백이 자립하여 개구한다.

[0164] ○: 한쪽 손으로 지탱하면 서서 개구한다.

[0165] ×: 백이 구부러져 개구하지 않는다.

[0166] [용융 백의 용융 상태]

[0167] 100g의 고무 컴파운드(미쓰이화학(주)제 미쓰이 EPT X-4010) 중에 필름 2g을 투입하고, 85°C의 롤로 5분간 혼련한 후의 용해 잔류물 상태를 육안으로 관찰하여, 하기 기준으로 용융 상태를 평가했다.

[0168] ◎: 용해 잔류물이 없다.

[0169] ○: 용해 잔류물이 거의 없다.

[0170] ×: 용해 잔류물이 있다.

[0171] [용융 백의 보존 안정성]

[0172] 40°C에서 6개월간 보존한 후의 필름의 상태를 관찰하여, 하기 기준으로 보존 안정성을 평가했다.

[0173] ◎: 변화 없음.

[0174] ○: 거의 변화없음.

[0175] ×: 부서져서 형상이 붕괴됨.

[0176] 다음으로, 촉매의 조제예, 공중합체의 제조예, 공중합체의 물성 등을 나타내었다.

[0177] [촉매 조제예 1]

[0178] [다이메틸메틸렌(3-tert-뷰틸-5-메틸-사이클로펜타다이엔일)(플루오렌일)지르코늄다이클로라이드의 합성]

[0179] 1) 1-tert-뷰틸-3-메틸사이클로펜타다이엔의 합성

[0180] 질소 분위기 하에서 농도 2.0mol/l의 tert-뷰틸마그네슘클로라이드/다이에틸에테 용액 450mL(0.90mol)에 탈수

다이에틸에터(350mℓ)를 가한 용액에, 빙냉 하에서 0℃를 유지하면서 3-메틸사이클로펜텐온 43.7g(0.45mmol)의 탈수 다이에틸에터(150mℓ) 용액을 적하하고, 추가로 실온에서 15시간 교반했다. 반응 용액에 염화암모늄 80.0g(1.50mol)의 물(350mℓ) 용액을, 빙냉 하에서 0℃를 유지하면서 적하했다. 이 용액에 물 2500mℓ를 가하고 교반한 후, 유기층을 분리하여 물로 세정했다. 이 유기층에, 빙냉 하에서 0℃를 유지하면서 10% 염산 수용액 82mℓ를 가한 후, 실온에서 6시간 교반했다. 이 반응액의 유기층을 분리하여, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 건조제를 여과하고, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하여 액체를 얻었다. 이 액체를 감압 증류(45 내지 47℃/10mmHg)함으로써, 14.6g의 담황색 액체를 얻었다. 분석값을 이하에 나타낸다.

[0181] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 중, TMS 기준) δ 6.31+6.13+5.94+5.87(s+s+t+d, 2H), 3.04+2.95(s+s, 2H), 2.17+2.09(s+s, 3H), 1.27(d, 9H)

[0182] 2) 3-tert-뷰틸-1,6,6-트라이메틸풀벤의 합성

[0183] 질소 분위기 하에서 1-tert-뷰틸-3-메틸사이클로펜타다이엔 13.0g(95.6mmol)의 탈수 메탄올(130mℓ) 용액에, 빙냉 하에서 0℃를 유지하면서 탈수 아세톤 55.2g(950.4mmol)을 적하하고, 추가로 피롤리딘 68.0g(956.1mmol)을 적하한 후, 실온에서 4일간 교반했다. 반응액을 다이에틸에터 400mℓ로 회석 후, 물 400mℓ를 가했다. 유기층을 분리하고, 0.5N의 염산 수용액(150mℓ×4), 물(200mℓ×3), 포화 식염수(150mℓ)로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 건조제를 여과하고, 여과액으로부터 용매를 증류 제거하여 액체를 얻었다. 이 액체를 감압 증류(70 내지 80℃/0.1mmHg)함으로써, 10.5g의 노란 색 액체를 얻었다. 분석값을 이하에 나타낸다.

[0184] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 중, TMS 기준) δ 6.23(s, 1H), 6.05(d, 1H), 2.23(s, 3H), 2.17(d, 6H), 1.17(s, 9H)

[0185] 3) 2-(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)-2-플루오렌일프로페인의 합성

[0186] 플루오렌 10.1g(60.8mmol)의 THF(300mℓ) 용액에, 빙냉 하에서 n-뷰틸리튬의 헥세인 용액 40mℓ(61.6mmol)를 질소 분위기 하에서 적하하고, 추가로 실온에서 5시간 교반했다(진한 갈색 용액). 이 용액을 다시 빙냉하여, 3-tert-뷰틸-1,6,6-트라이메틸풀벤 11.7g(66.5mmol)의 THF(300mℓ) 용액을 질소 분위기 하에서 적하했다. 실온에서 14시간 교반한 후에 얻어진 갈색 용액을 빙냉하여, 물 200mℓ를 가했다. 다이에틸에터로 추출, 분리한 유기상을 황산마그네슘으로 건조한 후, 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압하에서 제거하여 등갈색 오일을 얻었다. 이 오일을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)로 정제하여, 3.8g의 노란 색 오일을 얻었다. 분석값을 이하에 나타낸다.

[0187] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 중, TMS 기준) δ 7.70(d, 4H), 7.34-7.26(m, 6H), 7.18-7.11(m, 6H), 6.17(s, 1H), 6.01(s, 1H), 4.42(s, 1H), 4.27(s, 1H), 3.01(s, 2H), 2.87(s, 2H), 2.17(s, 3H), 1.99(s, 3H), 2.10(s, 9H), 1.99(s, 9H), 1.10(s, 6H), 1.07(s, 6H)

[0188] 4) 다이메틸메틸렌(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)플루오렌일지르코늄 다이클로라이드의 합성

[0189] 빙냉 하에서 2-(3-tert-뷰틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)-2-플루오렌일프로페인 1.14g(3.3mmol)의 다이에틸에터(25mℓ) 용액에 n-뷰틸리튬의 헥세인 용액 5.0mℓ(7.7mmol)를 질소 분위기 하에서 적하하고, 추가로 실온에서 14시간 교반하여 분홍색 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 -78℃에서 지그코늄 테트라클로라이드 0.77g(3.3mmol)을 가하여, -78℃에서 수 시간 교반하고, 실온에서 65시간 교반했다. 얻어진 흑갈색 슬러리를 여과하고, 여과물을 다이에틸에터 10mℓ로 세정한 후, 다이클로로메테인으로 추출하여 적색 용액을 얻었다. 이 용액의 용매를 감압 증류 제거하여 0.53g의 적등색의 고체를 얻었다. 분석값을 이하에 나타낸다.

[0190] $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3 중, TMS 기준) δ 8.11-8.02(m, 3H), 7.82(d, 1H), 7.56-7.45(m, 2H), 7.23-7.17(m, 2H), 6.08(d, 1H), 5.72(d, 1H), 2.59(s, 3H), 2.41(s, 3H), 2.30(s, 3H), 1.08(s, 9H)

[0191] FD-MS: $m/z= 500, 502, 504(\text{M}^{\dagger})$

[0192] [제조예 1]

[0193] [PBR-1(메탈로센 촉매에 의한 프로필렌 · 1-뷰텐 공중합체(A)의 조제)]

[0194] 충분히 질소 치환한 2000mℓ의 중합 장치에, 866mℓ의 건조 헥세인, 1-뷰텐 90g과 트라이아이소뷰틸알루미늄

(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내온을 65°C로 승온시키고, 프로필렌으로 0.7MPa로 가압했다. 이어서, 다이메틸메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)플루오렌일지르코늄 디이클로라이드 0.002mmol과 알루미늄 환산으로 0.6mmol의 메틸알루미녹세인(도소·파인켐사제)을 접촉시킨 톨루엔 용액을 중합기 내에 첨가하여, 내온 65°C, 프로필렌 압 0.7MPa을 유지하면서 30분간 중합하고, 20mL의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하 130°C, 12시간 건조했다. 얻어진 폴리머는 12.5g이고, 극한 점도[η]가 1.63dL/g, mm 분율이 90%였다. 또한, 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 27.9mol%이고, 융점(T_m)이 74.7%이고, MFR(230°C, 2.16kg 하중)이 7.0g/10분이며, M_w/M_n이 2.1이었다.

[0195] 또한, 상기 요건 (5)의 식: $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ 에 관해서는, M이 27.9이므로, 상기 식은 $57.46 \leq T_m \leq 90.83$ 이 되어, T_m: 74.7°C를 만족한다.

[0196] 상기 샘플 조제를 확대하여 행함으로써, 10kg의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 27.8mol%이고, 극한 점도[η]가 1.63dL/g, mm 분율이 90%였다. 융점(T_m)이 75°C이고, MFR(230°C, 2.16kg 하중)이 7.0g/10분이며, M_w/M_n이 2.1이었다.

[0197] [제조예 2]

[0198] [PBR-2(메탈로센 촉매에 의한 프로필렌 · 1-뷰텐 공중합체(A)의 조제)]

[0199] 헥세인의 투입을 850mL, 1-뷰텐을 90g, 중합 장치 내온을 60°C로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 마찬가지의 방법으로 중합을 행했다. 얻어진 폴리머는 19.5g이었다. 또한, 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 16.9mol%이고, 융점(T_m)이 86.3°C이고, MFR(230°C, 2.16kg 하중)이 6.05g/10분이고, M_w/M_n이 2.11이고, 극한 점도[η]가 1.58dL/g이며, mm 분율이 91%였다.

[0200] 또한, 상기 요건 (5)의 식: $-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$ 에 관해서는, M이 18.9이므로, 상기 식은 $80.86 \leq T_m \leq 111.53$ 이 되어, T_m: 86.3°C를 만족한다.

[0201] 상기 샘플 조제를 확대하여 행함으로써, 10kg의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 16.8mol%이고, 극한 점도[η]가 1.58dL/g, mm 분율이 91%였다. 융점(T_m)이 86°C이고, MFR(230°C, 2.16kg 하중)이 6.1g/10분이며, M_w/M_n이 2.1이었다.

[0202] [제조예 3]

[0203] [에틸렌 · 1-뷰텐 공중합체(EBR-1)(B)]

[0204] 충분히 질소 치환한 2000mL의 중합 장치에, 890mL의 건조 헥세인, 1-뷰텐 65g과 트라이아이소뷰틸알루미늄(0.2mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내온을 90°C로 승온시키고, 수소 150Nm³를 첨가하고, 에틸렌으로 0.8MPaG로 가압했다. 이어서, [다이메틸(t-부틸아마이드)(테트라메틸-η₅-사이클로펜타다이엔일)실레인]타이타늄다이클로라이드 0.0005mmol과 트라이페닐카베늄(테트라카리스펜타플루오로페닐)보레이트 0.0025mmol을, 내온 90°C, 에틸렌 압 0.8MPaG를 유지하면서 15분간 중합하고, 20mL의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하 130°C, 12시간 건조했다. 얻어진 폴리머는 69.5g이고, 극한 점도[η]가 1.50dL/g이었다. 또한, 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량은 11.2mol%이고, 융점(T_m)이 67°C이고, MFR(190°C, 2.16kg)이 3.6g/10분이며, M_w/M_n이 2.1이었다.

[0205] 상기 샘플 조제를 확대하여 행함으로써, 10kg의 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 11.2mol%이고, 극한 점도[η]가 1.50dL/g이었다. 융점(T_m)이 67°C이고, MFR(190°C, 2.16kg 하중)이 3.6g/10분이며, M_w/M_n이 2.1이었다.

[0206] [제조예 4]

[0207] [에틸렌 · 1-뷰텐 공중합체(EBR-2)]

[0208] 충분히 질소 치환한 2000mL의 중합 장치에, 950mL의 건조 헥세인, 1-뷰텐 32g과 트라이아이소뷰틸알루미늄(0.2mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내온을 90°C로 승온시키고, 수소 150Nm³를 첨가하고, 에틸렌으로 0.8MPaG로 가압했다. 이어서, [다이메틸(t-부틸아마이드)(테트라메틸-η₅-사이클로펜타다이엔일)실레인]타이타늄다이클로라이드 0.0005mmol과 트라이페닐카베늄(테트라카리스펜타플루오로페닐)보레이트 0.0025mmol을, 내온 90°C, 에틸렌 압 0.8MPaG를 유지하면서 15분간 중합하고, 20mL의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지했다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하 130°C, 12시간 건조했다. 얻어진 폴리머는

75.3g \circ]였다. 또한, 얻어진 폴리머의 뷰텐 함량이 5.2mol%이고, 융점이 96°C, 극한 점도[η]가 1.6dL/g이며, Mw/Mn \circ 2.0이었다.

[0209] [직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)]

[0210] 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 에볼류 SP2520((주)프라임폴리머제, MFR= 1.5g/10분(190°C, 2.16kg), Tm= 121°C)을 사용했다.

[0211] [에틸렌 아세트산 바이닐 공중합체(EVA)]

[0212] 에틸렌 아세트산 바이닐 공중합체(EVA)는 에바플렉스 EV460(미쓰이·듀퐁폴리케미컬(주)제, MFR= 2.5g/10분(190°C, 2.16kg), Tm= 84°C)을 사용했다.

[0213] [폴리뷰타다이엔]

[0214] 폴리뷰타다이엔은 RB830(JSR(주)제, MFR= 3g/10분(150°C, 2.16kg), Tm= 105°C)을 사용했다.

[0215] [에틸렌 · 옥텐 공중합체(EOR)]

[0216] 에틸렌 · 옥텐 공중합체는, 타프머 H-430(미쓰이화학(주)사제, 융점: 66°C, Mw/Mn: 2.1, MFR(190°C, 2.16kg): 4g/10분)을 사용했다.

[0217] [프로필렌 · 1-뷰텐 공중합체(PBR-3)]

[0218] 프로필렌 · 1-뷰텐 공중합체(PBR-3)로서, 타프머 XR110T(미쓰이화학(주)제, 융점: 110°C, Mw/Mn: 4.2, MFR(230°C, 2.16kg): 6g/10분))를 사용했다.

[0219] [실시예 1]

[0220] 제조예 1에서 얻어진 프로필렌 · 1-뷰텐 공중합체(PBR-1) 30종량부와 에틸렌 · 1-뷰텐 공중합체(EBR-1)(B) 70종량부로 이루어지는 블렌드물을 사용하여, 하기의 성형 조건 및 압출 조건에서 인플레이션 성형법으로 두께 150 μm 의 단층 필름을 성형했다. 얻어진 필름 및 용융 백(제작 방법은 전술 참조)을 사용하여, 각 물성을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0221] [인플레이션 성형 조건]

[0222] 인플레이션 필름 성형기: 모던머시너리(주)제 100mm ϕ 압출기

[0223] 스크류: L/D= 28

[0224] 압축비: 2.0

[0225] 다이스 직경: 200mm ϕ

[0226] 립 폭: 1.5mm

[0227] 압출기 설정 온도: 실린더 150°C, 다이스 135°C

[0228] 팽윤비(Swell ratio): 1.5

[0229] 인축 속도: 10m/분

[0230] [압출 조건]

[0231] 수지 압력 P: 150kg/cm³

[0232] 수지 압출량: 100kg/hr

[0233] 수지 온도 T: 140°C

[0234] [실시예 2 내지 5]

[0235] 표 2에 나타내는 조성의 원료를 드라이 블렌드하여, 실시예 1과 마찬가지의 조건으로 수지 조성물을 제작한 후, 두께 150 μm 의 단층 필름을 얻었다. 얻어진 필름 및 용융 백(제작 방법은 전술 참조)을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 각 물성의 평가를 하고, 그들의 결과를 표 2에 나타내었다.

[0236] [비]교예 1 내지 7]

[0237] 표 3에 나타내는 조성의 원료를 드라이 블렌드하여, 실시예 1과 마찬가지의 조건으로 수지 조성물을 제작한 후, 두께 150 μm 의 단층 필름을 얻었다. 얻어진 필름 및 용융 백(제작 방법은 전술 참조)을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 각 물성의 평가를 하고, 그들의 결과를 표 3에 나타내었다.

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
수지 조성물	PBR-1 wt%	30	50	70	-	50
	PBR-2 wt%	-	-	-	50	-
	EBR-1 wt%	70	50	30	50	-
	EOR wt%	-	-	-	-	50
필름 물성	필름 두께 μm	150	150	150	150	150
	용점 °C	72	73	75	68 86	73
	탄성율 (세로/가로) a	90/70	140/120	200/180	160/140	130/120
	필름 임팩트	J/m	10	13	N.B.	20
용융 백 물성	충전성	○	○	○	○	○
	용융 상태	○	○	○	○	○
	보존 안정성	○	○	○	○	○

※ N.B.: 찢어지지 않음(Not Break)(본 평가에서 필름이 찢어지지 않았던 것을 나타냄)

표 3

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
수지 조성물	PBR-1 wt%	-	-	-	-	-	30	50	-
	PBR-2 wt%	-	-	-	-	-	-	-	-
	PBR-3 wt%	-	-	-	-	-	-	-	50
	EBR-1 wt%	100	-	-	-	-	-	-	50
	EBR-2 wt%	-	-	-	-	-	-	50	-
	LLDPE wt%	-	100	-	45	70	-	-	-
	EVA wt%	-	-	-	55	-	-	-	-
	폴리 뷰타 다이 엠	wt%	-	-	100	-	-	-	-
필름 물성	필름 두께 μm	150	150	150	150	150	150	150	150
	용점 °C	67	121	105	87 113	75 113	75 96	67 110	67
	탄성율 (세로/가로) MPa/MPa	30/ 30	180/ 180	130/ 150	150/ 150	190/ 170	130/ 120	170/ 150	
	필름 임팩트	J/m	6	18	16	18	10	15	13
용융 백 물성	충전성	×	○	○	○	○	○	○	○
	용융 상태	○	×	○	×	×	×	×	×
	보존 안정성	○	○	×	○	○	○	○	○

[0239]