



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월21일
 (11) 등록번호 10-1148292
 (24) 등록일자 2012년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 23/10 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)
 C08K 3/00 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7012479
 (22) 출원일자(국제) 2007년11월08일
 심사청구일자 2009년06월16일
 (85) 번역문제출일자 2009년06월16일
 (65) 공개번호 10-2009-0082287
 (43) 공개일자 2009년07월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071690
 (87) 국제공개번호 WO 2008/059746
 국제공개일자 2008년05월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-312232 2006년11월17일 일본(JP)

(73) 특허권자
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
 (72) 발명자
 호야 히로시
 일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
 제일특허법인

(56) 선행기술조사문헌
 EP01741747 A1*
 JP2002097323 A*
 JP2002097325 A
 JP2002097228 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

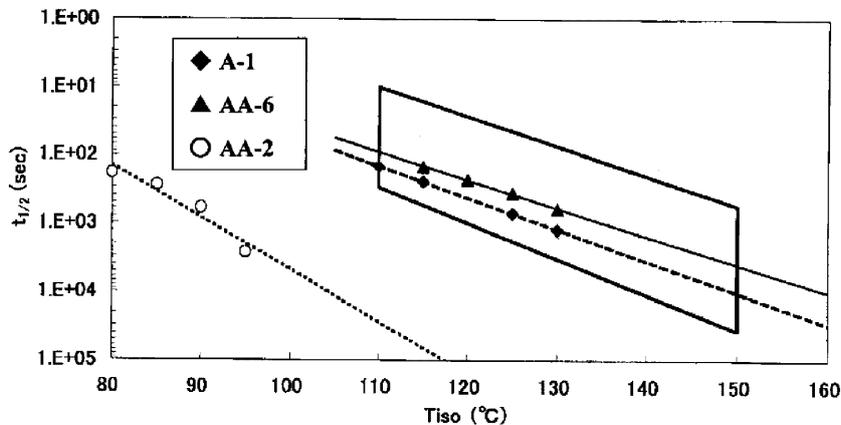
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 프로필렌계 수지 조성물, 프로필렌계 수지 조성물의 제조 방법, 프로필렌계 중합체 조성물, 상기 프로필렌계 수지 조성물로 이루어지는 성형체 및 전선

(57) 요약

본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은, (A) 시차 주사 열량계로 관측되는 용점이 100℃ 이상인 프로필렌계 중합체를 0 내지 80중량%, (B) 특정한 연질 프로필렌계 공중합체를 5 내지 85중량%, (C) 에틸렌계 엘라스토머(C1) 및 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머를 합계 0 내지 40중량%, 및, (D) 무기계 충전제를 15 내지 80중량% 포함하는(여기서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임) 것을 특징으로 한다. 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하고, 또한, 양호한 유연성과 함께, 우수한 파단점 신도, 저온 특성, 내백화성 및 내상처성, 내마모성, 응력 흡수성, 난연성을 갖는다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

(A2) 하기 요건(a)을 충족하는 신디오택틱 프로필렌계 중합체를 5 내지 80중량%,

(B) 시차 주사 열량 측정(DSC)에 있어서 관측되는 용점이 100℃ 미만이거나 용점이 관측되지 않는, 하기 요건 (b)을 충족하는 연질 프로필렌계 공중합체를 5 내지 80중량%,

(C) 에틸렌계 엘라스토머(C1) 및 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머를 0 내지 40중량%, 및,

(D) 무기계 충전제를 15 내지 80중량%(여기서, (A2), (B), (C) 및 (D)의 합계량은 100중량%임)

포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

(a): 시차 주사 열량 측정에 있어서 관측되는 용점이 145℃ 이상이다,

(b): ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01 내지 100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족시킨다;

(b-1): ¹³C-NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr 분율)이 60% 이상이다,

(b-2): 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 2 내지 20의 α-올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%(단, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위와 탄소수 2 내지 20의 α-올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위와의 합계는 100몰%임)의 양으로 함유하고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도[η](dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 관계식:

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

을 만족시킨다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 무기계 충전제(D)는 금속 수산화물, 금속 탄산염 및 금속 산화물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

오일(E)을, 상기 프로필렌계 중합체(A2), 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B), 상기 엘라스토머(C) 및 상기 무기계 충전제(D)의 합계 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

극성기를 갖는 바이닐 화합물의 그래프트량이 0.01 내지 10중량%인 그래프트 변성 중합체(F)(그래프트 변성 중합체(F)의 중량을 100중량%으로 함)를, 상기 프로필렌계 중합체(A2), 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B), 상기 엘라스토머(C) 및 상기 무기계 충전제(D)의 합계 100중량부에 대하여 0.1 내지 30중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에 기재된 프로필렌계 수지 조성물을 제조하는 방법으로서,

상기 연질 프로필렌계 공중합체(B)와 상기 그래프트 변성 중합체(F)를 용융 혼련하여 프로필렌계 중합체 조성물(G)을 제조하고, 상기 프로필렌계 중합체 조성물(G)과 상기 무기계 충전제(D) 및 상기 프로필렌계 중합체(A2)를, 이들만으로, 또는 상기 엘라스토머(C)와 함께 용융 혼련하는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 기재된 제조 방법으로 얻어지는 것을 특징으로 하는 프로필렌계 수지 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항 또는 제 5 항에 기재된 프로필렌계 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

전선의 절연체 또는 전선 시스인 것을 특징으로 하는 성형체.

청구항 14

제 1 항 또는 제 5 항에 기재된 프로필렌계 수지 조성물로 이루어지는 절연체, 시스(sheath) 또는 이들 둘 모두를 구비하는 전선.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 전선은 자동차용 전선 또는 기기용 전선인 것을 특징으로 하는 전선.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 프로필렌계 수지 조성물, 및 상기 조성물로 이루어지는 성형체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리프로필렌계 수지는 폴리에틸렌계 수지(폴리에틸렌계 엘라스토머)보다도 내열성, 기계 강도, 내상처성(scratch resistance), 내마모성이 우수한 재료로서, 그 성형품은 폭넓은 용도에 이용되고 있다. 일반적인 폴

리프로필렌 및 무기계 충전제로부터 얻어지는 성형품도 내열성, 기계 강도가 우수하지만, 그 반면, 유연성, 내충격성이 뒤떨어진다. 이 때문에, 유연성, 내충격성과 같은 특성을 필요로 하는 용도에는, 주로 폴리에틸렌계 수지가 이용되고 있었다. 그러나, 폴리에틸렌계 수지로부터 얻어지는 성형품은 내상처성이 뒤떨어진다고 하는 문제점이 있었다.

[0003] 한편, 폴리프로필렌계 수지와 무기계 충전제(난연제)로 이루어지는 성형체로서는, 내상처성이 요구되는 전선 또는 와이어 하네스(wire harness)가 알려져 있다. 또한, 특허 문헌 1에는, 특정한 프로필렌 중합체를 이용한 자동차용 절연 전선이 개시되어 있다. 그러나, 특허 문헌 1에 이용되는 성형체는 유연성, 내충격성이 우수하지만, 내상처성이 불충분하였다.

[0004] 또한, 일반적으로 폴리프로필렌계 수지로 이루어지는 성형체는 이것들을 구부렸을 때의 탄성이 높아서, 폴리 염화 바이닐로 이루어지는 성형체와 같은 휘어짐성(bendability)(응력 흡수)이 발현하지 않는다. 이것은 폴리프로필렌 수지의 특성에 의존하는 것이며, 종래의 재료로는 이러한 휘어짐성(응력 흡수)을 개선하는 것은 매우 곤란하였다.

[0005] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2003-313377호 공보

[0006] 발명의 개시

[0007] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하고, 또한, 유연성, 기계 강도, 파단점 신도, 내열성, 저온 특성(저온 취화 온도, 저온 내충격), 내상처성, 내마모성, 내백화성, 응력 흡수성 및 난연성이 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 목적은, 유연성, 기계 강도, 파단점 신도, 내열성, 저온 특성(저온 취화 온도, 저온 내충격), 내백화성, 난연성이 우수함과 동시에, 내상처성, 내마모성, 응력 흡수성이 보다 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 얻을 수 있는 제조 방법, 또한 상기 프로필렌계 수지 조성물의 제조에 바람직하게 이용되는 프로필렌형 중합체 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 목적은, 그 조성물로 이루어지는 성형체, 및, 상기 조성물을 이용하여 이루어지는 절연체 및/또는 시스(sheet)를 갖는 전선을 제공하는 것에 있다.

[0009] 과제를 해결하기 위한 수단

[0010] 그래서, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 프로필렌계 중합체와 특정한 연질 프로필렌계 중합체를 이용함으로써, 무기계 충전제의 취입성이 우수하고, 유연성을 유지한 채로, 종래의 에틸렌계 재료 또는 종래의 프로필렌계 재료와 무기계 충전제로 이루어지는 조성물보다 파단점 신도, 내열성 및 내백화성, 내상처성, 내마모성, 응력 흡수성이 우수한 프로필렌계 수지 조성물이 얻어지는 것을 알아냈다. 또한, 이러한 특정한 연질 프로필렌계 중합체를 포함하는 프로필렌계 수지 조성물을 이용함으로써, 유연성, 기계 강도, 파단점 신도, 내열성, 저온 특성, 내상처성, 내마모성, 내백화성, 응력 흡수성 및 난연성이 우수한 성형체가 얻어지는 것을 알아냈다.

[0011] 즉, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은,

[0012] (A) 하기 요건 (a)를 충족하는 프로필렌계 중합체를 0 내지 80중량%,

[0013] (B) 하기 요건 (b)를 충족하는 연질 프로필렌계 공중합체를 5 내지 85중량%,

[0014] (C) 에틸렌계 엘라스토머(C1) 및 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머를 0 내지 40중량%, 및,

[0015] (D) 무기계 충전제를 15 내지 80중량%(여기서, (A), (B), (C) 및 (D)의 합계량은 100중량%임) 포함하는 것을 특징으로 하고 있다;

[0016] (a): 시차 주사 열량 측정에 있어서 관측되는 용점이 100℃ 이상이다,

[0017] (b): ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01 내지 100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족시킨다;

- [0018] (b-1): ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr분율)이 60% 이상이다,
- [0019] (b-2): 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%(단, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위와 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위와의 합계는 100몰%임)의 양으로 함유하고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 관계식:
- [0020] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0021] 을 만족시킨다.
- [0022] 상기 프로필렌계 중합체(A)로서는, 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1) 또는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)를 이용하는 것이 가능하다.
- [0023] 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 용점은 145℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 무기계 충전제(D)는 금속 수산화물, 금속 탄산염 및 금속 산화물로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 상기 프로필렌계 중합체(A), 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B), 상기 엘라스토머(C) 및 상기 무기계 충전제(D)의 합계 100중량부에 대하여, 오일(E)을 0.1 내지 20중량부 포함하는 것이 바람직하고, 극성기를 갖는 바이닐 화합물의 그래프트량이 0.01 내지 10중량%인 그래프트 변성 중합체(F)(그래프트 변성 중합체의 중량을 100중량%으로 함)를 0.1 내지 30중량부 포함하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물의 제조 방법은, 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B)와, 상기 그래프트 변성 중합체(F)를 용융 혼련하여 프로필렌계 중합체 조성물(G)을 제조하고, 상기 프로필렌계 중합체 조성물(G)과 상기 무기계 충전제(D)와, 필요에 따라 사용되는 상기 프로필렌계 중합체(A)와, 필요에 따라 사용되는 상기 엘라스토머(C)를 용융 혼련하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 프로필렌계 수지 조성물은 상기의 제조 방법으로 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0028] 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은,
- [0029] (A) 하기 요건(a)을 충족하는 프로필렌계 중합체를 0 내지 80중량%,
- [0030] (B) 하기 요건(b)을 충족하는 연질 프로필렌계 공중합체를 5 내지 85중량%,
- [0031] (C) 에틸렌계 엘라스토머(C1) 및 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머를 0 내지 40중량%, 및,
- [0032] (D) 무기계 충전제를 15 내지 80중량%(여기서, (A), (B), (C) 및 (D)의 합계량은 100중량%임)를 용융 혼련하여 제조되는 것을 특징으로 하고 있다;
- [0033] (a): 시차 주사 열량 측정에 있어서 관측되는 용점이 100℃ 이상이다,
- [0034] (b): ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01 내지 100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족시킨다;
- [0035] (b-1): ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr 분율)이 60% 이상이다,
- [0036] (b-2): 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%(단, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위와 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위와의 합계는 100몰%임)의 양으로 함유하고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ (dL/g)과 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 관계식:
- [0037] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0038] 을 만족시킨다.

- [0039] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물(G')은, 연질 프로필렌계 공중합체(B) 99 내지 14중량부와 그래프트 변성 중합체(F) 1 내지 86중량부로 이루어지고, 바람직하게는 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B) 99 내지 50중량부와, 그래프트 변성 중합체(F) 1 내지 50중량부로 이루어진다.
- [0040] 본 발명의 성형체는 상기의 프로필렌계 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0041] 상기 성형체는 전선의 절연체 또는 전선 시스인 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 전선은 상기의 프로필렌계 수지 조성물로 이루어지는 절연체, 및/또는, 시스를 구비하는 전선인 것을 특징으로 하고 있다.
- [0043] 상기 전선은 자동차용 전선 또는 기기용 전선인 것이 바람직하다.
- [0044] 발명의 효과
- [0045] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하고, 또한, 양호한 유연성과 함께, 우수한 파단점 신도, 저온 특성, 내백화성 및 내상처성, 내마모성, 응력 흡수성, 난연성을 갖는다.
- [0046] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물 중에 오일이 포함되어 있는 경우에는, 상기 프로필렌계 수지 조성물은 특히 유연성, 내상처성, 내저온 특성이 우수하다. 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물 중에 그래프트 변성 중합체가 포함되어 있는 경우에는, 상기 프로필렌계 수지 조성물은 특히 내마모성, 내백화성, 저온 특성이 우수하다.
- [0047] 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물의 제조 방법에 의하면, 유연성, 파단점 신도, 난연성이 우수함과 동시에, 또한 저온 특성, 내상처성, 내마모성, 응력 흡수성이 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0048] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물은 상기 프로필렌계 수지 조성물의 제조에 바람직하게 이용되고, 이에 따라 특히 내상처성, 저온 특성이 우수한 프로필렌계 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하기 때문에, 난연성이 우수한 성형체, 특히 전선 등에 적합하게 이용할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- [0051] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0052] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0053] (A) 프로필렌계 중합체
- [0054] 본 발명에서 이용되는 프로필렌계 중합체(A)로서는, 프로필렌 단독 중합체 또는 프로필렌과 1종 이상의 프로필렌 이외의 탄소 원자수가 2 내지 20인 α -올레핀과의 공중합체를 들 수 있다. 여기서, 프로필렌 이외의 탄소 원자수가 2 내지 20인 α -올레핀으로서, 에틸렌, 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 있지만, 에틸렌 또는 탄소 원자수가 4 내지 10인 α -올레핀이 바람직하다.
- [0055] 이들 α -올레핀은 프로필렌과 랜덤 공중합체를 형성해도 좋고, 블록 공중합체를 형성해도 좋다.
- [0056] 이들 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위는, 폴리프로필렌 중에 35몰% 이하, 바람직하게는 30몰% 이하의 비율로 포함되어 있어도 좋다. 프로필렌계 중합체(A)는 ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 하중 2.16kg로 측정되는 용융 유량(melt flow rate; MFR)이 0.01 내지 1000g/10분, 바람직하게는 0.05 내지 100g/10분의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 프로필렌계 중합체(A)의 시차 주사 열량계로 관측되는 용점은 100℃ 이상, 바람직하게는 100 내지 170℃, 보다 바람직하게는 110 내지 165℃이다.
- [0058] 상기 프로필렌계 중합체(A)는 아이소택틱 구조, 신디오택틱 구조 중 어느 쪽도 이용할 수 있고, 후술하는 바와 같이 연질 프로필렌계 공중합체(B)와의 상용성에 맞춰서 선택할 수 있다.

- [0059] 다음에, 상기 프로필렌계 중합체(A)의 형태의 하나인 (A1)아이소택틱 프로필렌계 중합체에 대해서 이하에 상세하게 기재한다.
- [0060] 상기 프로필렌계 중합체(A)의 형태의 하나인 (A1)아이소택틱 프로필렌계 중합체로서는, 내열성이 우수한 호모폴리프로필렌(통상 프로필렌 이외의 공중합 성분이 3mol% 이하인 공지된 것), 내열성과 유연성의 밸런스가 우수한 블록 폴리프로필렌(통상 3 내지 30wt%의 노멀 테케인 용출 고무 성분을 갖는 공지된 것), 또한 유연성과 투명성의 밸런스가 우수한 랜덤 폴리프로필렌(통상 시차 주사 열량계 DSC에 의해 측정되는 용해 피크가 100℃ 이상, 바람직하게는 110℃ 내지 150℃의 범위에 있는 공지된 것)이 목적하는 물성을 얻기 위해서 선택되거나, 또는 용점이나 강성이 상이한 2종류 이상의 성분을 병용해서 이용하는 것이 가능하다.
- [0061] 이러한 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1)는, 예컨대 마그네슘, 타이타늄, 할로젠 및 전자 공여체를 필수 성분으로서 함유하는 고체 촉매 성분과 유기 알루미늄 화합물 및 전자 공여체로 이루어지는 지글러 촉매계, 또는 메탈로센 화합물을 촉매의 1성분으로서 이용한 메탈로센 촉매계에서 프로필렌을 중합 또는 프로필렌과 다른 α -올레핀을 공중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0062] 다음에, 상기 프로필렌계 중합체(A)의 형태의 하나인 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)에 대해서 이하에 상세하게 기재한다.
- [0063] 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위 90mol% 이상과, 에틸렌 및 탄소 원자수 4 내지 20의 α -올레핀으로부터 선택되는 1종 이상으로부터 유도되는 구성 단위를 10mol% 미만 포함한다(단, 합계하여 100mol%).
- [0064] 여기서, 탄소 원자수 4 내지 20의 α -올레핀으로서, 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, 상기 프로필렌계 중합체에 있어서는 통상, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위 90mol% 이상과 프로필렌과 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위 10mol% 미만을 포함하는 프로필렌 중합체(단, 합계하여 100mol%)이며, 바람직하게는 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위 91mol% 이상과 프로필렌과 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위 9mol% 미만을 포함하는 프로필렌 중합체(단, 합계하여 100mol%)이다.
- [0065] 본 발명에 따른 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는 하기 요건 [1] 내지 [2]의 전부를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0066] [1] ^{13}C -NMR에 의해 측정되는 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr)이 85% 이상이다.
- [0067] [2] 시차 주사 열량계(이하, DSC로 함)로부터 구해지는 용점(Tm)이 100℃ 이상이다.
- [0068] 이하에, 요건 [1] 내지 [2]에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0069] 요건 [1]
- [0070] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr 분율, 펜타드 신디오택티시티)은 85% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 93% 이상, 더욱 바람직하게는 94% 이상이며, rrrr 분율이 상기 범위에 있는 중합체(A2)는 성형성, 내열성, 투명성 및 강성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, rrrr 분율이 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다. 또한, rrrr 분율의 상한은 특별히 없지만, 100% 이하이며, 통상 예컨대 99% 이하이다.
- [0071] 이 신디오택틱 펜타드 분율(rrrr 분율)은 이하와 같이 하여 측정된다.
- [0072] rrrr 분율은, ^{13}C -NMR 스펙트럼에 있어서의 Prrrr(프로필렌 단위가 5단위 연속하여 신디오택틱 결합한 부위에서의 제3단위째의 메틸기에 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체 메틸기에 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강도로부터 하기 식(1)에 의해 구해진다.
- [0073]
$$\text{rrrr 분율} = \text{Prrrr} / \text{Pw} \quad \dots (1)$$
- [0074] NMR 측정은, 예컨대 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타다이엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스 필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 가하여, 내경 10mm의 NMR 튜브에 장입

한다. 그리고, 니혼덴시제 GX-500형 NMR 측정 장치를 이용하여, 120℃에서 ¹³C-NMR 측정을 행한다. 적산 횟수는 10,000회 이상으로 한다.

[0075] 요건 [2]

[0076] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 얻어지는 용점(Tm)은 높을수록 바람직하고, 구체적으로는 156℃ 이상, 155℃ 이상, 150℃ 이상, 147℃ 이상, 145℃ 이상, 115℃ 이상, 100℃ 이상의 순으로 바람직하다. 또한, 용점(Tm)의 상한은 특별히 없지만, 통상은 예컨대 170℃이다.

[0077] 또한, 이 용점(Tm)과 동시에 측정되는, 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 용해 열량(ΔH)은 클수록 바람직하고, 구체적으로는 55mJ/mg 이상, 52mJ/mg 이상, 40mJ/mg 이상, 20mJ/mg 이상, 10mJ/mg 이상의 순으로 바람직하다. 또한, 용해 열량(ΔH)의 상한은 특별히 없지만, 통상은, 예컨대 120mJ/mg이다.

[0078] 시차 주사 열량 측정은 예컨대 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, (주)퍼킨 엘머사제 DSCPyris1 또는 DSC 7을 이용하여, 30℃로부터 200℃까지 320℃/min으로 승온시키고, 200℃로 5분간 유지한 후, 200℃로부터 30℃까지 10℃/min로 강온하여, 30℃로 5분간 더 유지하고, 이어서 10℃/min로 승온시킬 때의 흡열 곡선으로부터 용점을 구한다. 또한, DSC 측정시에, 복수의 피크가 검출되는 경우는, 가장 고온 측에서 검출되는 피크 온도를 용점(Tm)으로 정의한다. 용점(Tm)이 상기 범위에 있는 중합체(A2)는, 성형성, 내열성 및 기계 특성이 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 용점(Tm)이 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다.

[0079] 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 상기 요건 [1] 및 [2]에 부가하여, 또한 하기 요건 [3]을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0080] [3] 노멀 데케인 가용부량이 1중량% 이하이다.

[0081] 이하, 요건 [3]에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0082] 요건 [3]

[0083] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 노멀 데케인 가용부량은 1wt% 이하, 바람직하게는 0.8wt% 이하, 더욱 바람직하게는 0.6wt% 이하이다. 이 노멀 데케인 가용부량은 신디오택틱 프로필렌 중합체 내지 상기 중합체로부터 얻어지는 성형체의 블록킹 특성에 밀접한 지표로서, 통상 노멀 데케인 가용부량이 적다는 것은 저결정성 성분량이 적은 것을 의미한다. 즉, 요건 [3]도 만족시키는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는 매우 양호한 내블록킹 특성을 구비한다.

[0084] 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는 하기 요건 [a] 내지 [d]도 만족시키는 것이 바람직하다.

[0085] [a] 인장 탄성율이 150 내지 2000MPa의 범위에 있다.

[0086] [b] 인장 파단 강도가 15MPa 이상이다.

[0087] [c] 두께 1mm의 프레스 시트의 내부 헤이즈값이 50% 이하이다.

[0088] [d] 바늘 침입(needle penetration) 온도가 100℃ 이상이다.

[0089] 이하, 요건 [a] 내지 [d]에 대해서 상세히 설명한다.

[0090] 요건 [a]

[0091] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 인장 탄성율은 150MPa 내지 2000MPa, 바람직하게는 300MPa 내지 1800MPa, 보다 바람직하게는 500MPa 내지 1500MPa의 범위에 있다.

[0092] 구체적으로는, 이 인장 탄성율은 이하의 순서에 의해서 측정되는 값이다. 먼저, 1mm 두께의 프레스 시트를, JIS K6301에 준거하여, JIS덤벨용 0-덤벨에 의해 타발(打抜)하여, 평가 시료에 제공한다. 측정에는 예컨대, 인스트론 코퍼레이션사제 인장 시험기 Inston 1123를 이용하여, 스펀 사이: 30mm, 인장 속도 30mm/min로 23℃에서

인장 탄성율을 측정하여, 3회의 측정의 평균값을 채용한다.

[0093] 인장 탄성율이 상기 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 기계 특성과 강도가 우수하고, 결정성의 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 인장 탄성율이 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다.

[0094] 요건 [b]

[0095] 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 인장 파단 강도는 15MPa 이상, 바람직하게는 18MPa 이상, 보다 바람직하게는 20MPa 이상, 더욱 바람직하게는 30MPa 이상의 범위에 있다.

[0096] 구체적으로는, 이 인장 파단 강도는 이하의 순서에 의해서 측정되는 값이다. 먼저, 1mm 두께의 프레스 시트를, JIS K6301에 준거하여, JIS 3호 덤벨용 0-덤벨에 의해 타발하여, 평가 시료에 제공한다. 측정에는 예컨대, 인스트론 코포레이션사제 인장 시험기 Inston 1123를 이용하여, 스펠 사이: 30mm, 인장 속도 30mm/min로 23℃에서 인장 파단 강도를 측정하여, 3회 측정의 평균값을 채용한다.

[0097] 인장 파단 강도가 상기 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 결정성 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 인장 파단 강도가 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다.

[0098] 요건 [c]

[0099] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 내부 헤이즈는 50% 이하, 바람직하게는 45% 이하이다.

[0100] 이 내부 헤이즈의 값은, 두께 1mm의 프레스시트 시험편을 이용하여, 니혼덴소쿠 공업(주) 제품의 디지털 탁도계 「NDH-20D」 로써 내부 헤이즈를 측정한 경우의, 2회 측정의 평균값이다.

[0101] 내부 헤이즈가 상기 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 투명성이 우수하고, 결정성 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 내부 헤이즈가 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다.

[0102] 요건 [d]

[0103] 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 바늘 침입 온도는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 115℃ 이상의 범위이다. 바늘 침입 온도(TMA 측정에 의해 구해지는 연화점이라고 칭하는 경우가 있음)는 이하와 같이 측정할 수 있다.

[0104] 세이코(주)사제 SS-120 또는, TA Instrument사제 Q-400을 이용하고, 두께 1mm의 프레스 시트 시험편을 이용하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mmφ의 평면 압자에 2kgf/cm²의 압력을 가하여, TMA 곡선으로부터, 바늘 침입 온도(℃)를 구한다.

[0105] 바늘 침입 온도가 상기 범위에 있는 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)는, 내열성이 우수하고, 결정성 폴리프로필렌으로서의 특성이 양호하여 바람직하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 이용하여, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 바늘 침입 온도가 상기 범위에 있는 중합체(A2)를 제조할 수 있다.

[0106] 신디오택틱 프로필렌 중합체(A2)는, 시차 주사 열량계(DSC) 측정으로 구한 등온 결정화 온도를 T_{iso}, 등온 결정화 온도 T_{iso}에서의 반결정화 시간을 t_{1/2}로 한 경우, 110 ≤ T_{iso} ≤ 150(℃)의 범위에 있어서 하기 수학적 식 1을 만족시키고,

수학적 식 1

[0107]
$$1.67 \times 10^{-4} \exp(0.10 \times T_{iso}) \leq t_{1/2} \leq 5.56 \times 10^{-4} \exp(0.12 \times T_{iso})$$

[0108] 바람직하게는, 하기 수학적 식 2를 만족시키며,

수학식 2

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

[0109]

[0110]

더욱 바람직하게는 하기 수학식 3을 만족시킨다.

수학식 3

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

[0111]

[0112]

등온 결정화 측정에 의해 구해지는 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온 결정화 과정에서의 DSC 열량 곡선과 베이스 라인 사이의 면적을 전체 열량으로 한 경우, 50% 열량에 도달한 시간이다. [신고분자실험강좌8 고분자의 물성(교리츠 출판 주식회사) 참조]

[0113]

반결정화 시간($t_{1/2}$) 측정은 다음과 같이 하여 행해진다. 시료 5mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, (주)퍼킨 엘머사제 DSCPyris1 또는 DSC 7을 이용하여, 30°C로부터 200°C까지 320°C/min로 승온시키고, 200°C로 5분간 유지한 후, 상기 온도(200°C)로부터 각 등온 결정화 온도까지 320°C/min로 강온하고, 그 등온 결정화 온도로 유지하여 얻어진 DSC 곡선으로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구한다. 여기서 반결정화 시간($t_{1/2}$)은 등온 결정화 과정 개시 시간(200°C로부터 등온 결정화 온도에 도달한 시각)을 $t=0$ 으로 하여 구한다. 본 발명에서 사용되는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A2)에 대해서는 상기한 바와 같이 하여 $t_{1/2}$ 를 구할 수 있지만, 소정의 등온 결정화 온도, 예컨대 110°C에서 결정화하지 않는 경우는, 편의적으로 110°C 이하의 등온 결정화 온도에서 측정을 수행 실시하여, 그 외삽값으로부터 반결정화 시간($t_{1/2}$)을 구한다.

[0114]

상기 수학식 1을 만족시키는 신디오택틱 프로필렌 중합체(A2)는, 기존의 것에 비교하여 성형성이 현저히 우수하다. 여기서 성형성이 우수하다는 것은, 사출, 인플레이션, 블로우, 압출 또는 프레스 등의 성형을 행하는 경우, 용융 상태에서 고화하기까지의 시간이 짧은 것을 나타낸다. 또한, 이러한 신디오택틱 프로필렌 중합체(A2)는 성형 사이클성, 형상 안정성, 장기 생산성 등이 우수하다.

[0115]

신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)의 제조시의 촉매로서는,

[0116]

하기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(K)과,

[0117]

유기 알루미늄 옥시 화합물(L1),

[0118]

상기 가교 메탈로센 화합물(K)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(L2), 및

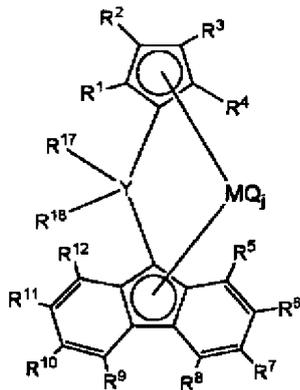
[0119]

유기 알루미늄 화합물(L3)

[0120]

로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물(L)로 이루어지는 중합용 촉매(cat-1), 또는 상기 촉매(cat-1)가 입자상 담체(P)에 담지된 중합용 촉매(cat-2)가 바람직하게 이용되지만, 생성되는 중합체가 프로필렌 중합체(A) 성분의 요건을 만족시키는 한 상기 촉매에 조금도 한정되지 않는다.

화학식 1



[0121]

[0122] 상기 화학식 1에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴은 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되고, R²와 R³는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋고, R⁵, R⁶, R⁸, R⁹, R¹¹ 및 R¹²은 수소, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되고, R⁷ 및 R¹⁰의 2개의 기는 수소 원자가 아니고, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되며 각각 동일해도 상이해도 좋고, R⁵과 R⁶, R⁷와 R⁸, R⁸와 R⁹, R⁹와 R¹⁰, 및 R¹¹와 R¹²로부터 선택되는 하나 이상의 인접기 조합에 있어서 상기 인접기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다.

[0123] R¹⁷ 및 R¹⁸은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 규소 원자 함유기로서, 서로 동일해도 상이해도 좋고, 치환기는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0124] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고, Y는 탄소이고, Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 리간드, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 리간드로부터 동일한 또는 상이한 조합으로 선택되고, j는 1 내지 4의 정수이다.

[0125] 이하에, 이 정의를 만족시키는 화합물(K)의 구체예를 나타낸다:

[0126] 사이클로프로필리덴(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 사이클로부틸리덴(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 사이클로헥실리덴(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 사이클로헵틸리덴(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(2,4,6-트라이메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(3,5-다이메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(4-메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이나프틸-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이n-부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(4-tert-부틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(2,4,6-트라이메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(3,5-다이메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,3,6,7-테트라tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(4-메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이나프틸-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이아이소부틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이(4-tert-부틸페닐)-3,6-다이tert-부

렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이벤질-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이_n-뷰틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이벤질-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이메틸-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이_n-뷰틸메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이메틸-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-톨릴)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(m-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(m-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-브로모페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-브로모페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-tert-뷰틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-tert-뷰틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-n-뷰틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-n-뷰틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-바이페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-바이페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(1-나프틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(1-나프틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(2-나프틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(2-나프틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(나프틸메틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(나프틸메틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-아이소프로필페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-아이소프로필페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(바이페닐메틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(바이페닐메틸)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이페닐실릴렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드 등을 예시할 수 있다.

[0127] 상기 예시 화합물 중에서는, 화학식 1에 있어서의 R⁶, R¹¹이 페닐기, 톨릴기, t-뷰틸페닐기, 다이메틸페닐기, 트라이메틸페닐기, 바이페닐기 등의 아릴기 또는 치환 아릴기인 것이, 높은 용점을 나타내는 신디오택틱프로필렌계 중합체(A2)를 부여하기 때문에 바람직하게 이용된다.

[0128] 또한 상기 예시 화합물의 「지르코늄」을 「하프늄」이나 「타이타늄」으로 변경한 화합물이나, 「다이클로라이드」가 「다이플루오라이드」, 「다이브로마이드」, 「다이아이오다이드」로 되거나, 「다이클로라이드」가 「다이메틸」이나 「메틸에틸」로 된 가교 메탈로센 화합물도 마찬가지로 예시할 수 있다.

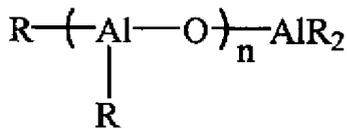
[0129] 상기한 가교 메탈로센 화합물(K)은 공지된 방법에 의해서 제조 가능하고, 특별히 제조법이 한정되는 것은 아니다. 공지된 제조 방법으로서 예컨대, 본 출원인에 의한 WO2001/27124호 및 WO2004/087775호에 기재된 제조 방법을 들 수 있다. 또한, 이러한 메탈로센 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0130] 상기 중합용 촉매는 유기 알루미늄 옥시 화합물(L1), 상기 가교 메탈로센 화합물(K)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(L2), 및 유기 알루미늄 화합물(L3)로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(L)로부터 선택된다. 중합체(A2) 제조시의 촉매는, 또는 필요에 따라, 입자상 담체(P)로 구성된다. 이하, 각 성분에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0131] 유기 알루미늄 옥시 화합물(L1):

[0132] 유기 알루미늄 옥시 화합물(L1)로서는, 종래 공지된 알루미늄옥산을 그대로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 하기 화학식 2

화학식 2

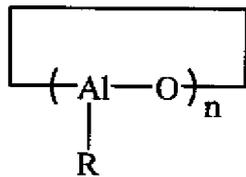


[0133]

[0134] (상기 화학식 2에 있어서, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.)

[0135] 및/또는 화학식 3

화학식 3

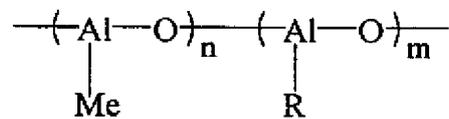


[0136]

[0137] (상기 화학식 3에 있어서, R는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.)으로 대표되는 화합물을 들 수 있고, 특히 R이 메틸기이고, n이 3 이상, 바람직하게는 10 이상인 메틸알루미늄옥산이 이용된다. 이들 알루미늄옥산류에 약간의 유기 알루미늄 화합물이 혼입해 있어도 지장은 주지 않는다.

[0138] 또한, 유기 알루미늄 옥시 화합물(L1)로서는 하기 화학식 4와 같은 수식(修飾) 메틸알루미늄옥산 등도 들 수 있다.

화학식 4



[0139]

[0140] (상기 화학식 4에 있어서, R는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, m, n은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다.)

[0141] 이 수식 메틸알루미늄옥산은 트라이메틸알루미늄과 트라이메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 이용하여 조제되는 것이다. 이러한 화합물[4]은 일반적으로 MMAO로 불리고 있다. 이러한 MMAO는 예컨대, US4960878 등에서 거론되고 있는 방법으로 조제해도 좋고, 시판품을 그대로 사용할 수도 있다.

[0142] 가교 메탈로센 화합물(K)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(L2):

[0143] 가교 메탈로센 화합물(K)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(L2)(이하, 「이온성 화합물」이라고 약칭하는 경우가 있음)로서는, 일본 특허 공개 평성1-501950호 공보나 US5321106호 등에 기재된 루이스산, 이온성

화합물, 보레인 화합물 및 카보레인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로폴리 화합물 및 아이소폴리 화합물도 들 수 있다.

[0144] 유기 알루미늄 화합물(L3):

[0145] 올레핀 중합 촉매를 형성하는 유기 알루미늄 화합물(L3)로서는, 예컨대 하기 화학식 5로 표시되는 유기 알루미늄 화합물 등을 들 수 있다.

화학식 5

[0146] $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$

[0147] (식 중, R^a 및 R^b 는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 탄소 원자수가 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4인 탄화수소기를 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타내고, m은 $0 < m \leq 3$, n은 $0 \leq n < 3$, p는 $0 \leq p < 3$, q는 $0 \leq q < 3$ 의 수이며, 또한 $m+n+p+q=3$ 이다.)

[0148] 이러한 화합물의 구체예로서, 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이n-뷰틸알루미늄, 트라이헥실알루미늄, 트라이옥틸알루미늄 등의 트라이n-알킬알루미늄;

[0149] 트라이아이소프로필알루미늄, 트라이아이소뷰틸알루미늄, 트라이sec-뷰틸알루미늄, 트라이tert-뷰틸알루미늄, 트라이2-메틸뷰틸알루미늄, 트라이3-메틸헥실알루미늄, 트라이2-에틸헥실알루미늄 등의 트라이 분기쇄 알킬알루미늄;

[0150] 트라이사이클로헥실알루미늄, 트라이사이클로옥틸알루미늄 등의 트라이사이클로알킬알루미늄;

[0151] 트라이페닐알루미늄, 트라이톨릴알루미늄 등의 트리아릴알루미늄;

[0152] 다이아이소프로필알루미늄 하이드라이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드;

[0153] 화학식 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_6H_{10})_z$ (식 중, x, y, z는 양의 수이고, $z \leq 2x$ 임) 등으로 표시되는 아이소프레닐알루미늄 등의 알켄일알루미늄;

[0154] 아이소뷰틸알루미늄 메톡사이드, 아이소뷰틸알루미늄 에톡사이드 등의 알킬알루미늄 알콕사이드;

[0155] 다이메틸알루미늄 메톡사이드, 다이에틸알루미늄 에톡사이드, 다이뷰틸알루미늄 뷰톡사이드 등의 다이알킬알루미늄 알콕사이드;

[0156] 에틸알루미늄 세스퀴에톡사이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴뷰톡사이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴알콕사이드;

[0157] 화학식 $R^{a,b}_2Al(OR^c)_{0.5}$ 등으로 표시되는 평균 조성을 갖는 부분적으로 알콕시화된 알킬알루미늄;

[0158] 다이에틸알루미늄 페녹사이드, 다이에틸알루미늄(2,6-다이-t-뷰틸-4-메틸페녹사이드) 등의 알킬알루미늄 아릴옥사이드;

[0159] 다이메틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이뷰틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 브로마이드, 다이아이소뷰틸알루미늄 클로라이드 등의 다이알킬알루미늄 할라이드;

[0160] 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 뷰틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드 등의 알킬알루미늄 세스퀴할라이드;

[0161] 에틸알루미늄 다이클로라이드 등의 알킬알루미늄 다이할라이드 등의 부분적으로 할로젠화된 알킬알루미늄;

[0162] 다이에틸알루미늄 하이드라이드, 다이뷰틸알루미늄 하이드라이드 등의 다이알킬알루미늄 하이드라이드;

[0163] 에틸알루미늄 다이하이드라이드, 프로필알루미늄 다이하이드라이드 등의 알킬알루미늄 다이하이드라이드 등 그 밖의 부분적으로 수소화된 알킬알루미늄;

[0164] 에틸알루미늄 에톡시클로라이드, 뷰틸알루미늄 뷰톡시클로라이드, 에틸알루미늄 에톡시브로마이드 등의 부분적으로 알콕시화 및 할로젠화된 알킬알루미늄 등을 들 수 있다.

- [0165] 입수 용이성의 점에서, 유기 알루미늄 화합물(L3)로서는, 트라이메틸알루미늄, 트라이아이소부틸알루미늄이 바람직하게 사용된다.
- [0166] 또한, 중합체(A2) 제조시의 촉매는, 상기 화학식 1로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(K), 및 유기 알루미늄 옥시 화합물(L1), 상기 가교 메탈로센 화합물(K)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(L2), 및 유기 알루미늄 화합물(L3)로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(L)과 함께, 필요에 따라 입자상 담체(P)를 이용할 수도 있다.
- [0167] 입자상 담체(P)
- [0168] 상기 입자상 담체(P)는 무기 또는 유기 화합물로서, 과립 형상 내지는 미립자상의 고체이다. 이 중 무기 화합물로서는, 다공질 산화물, 무기 염화물, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물이 바람직하다.
- [0169] 다공질 산화물로서, 구체적으로는 SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ 등, 또는 이들을 포함하는 복합물 또는 혼합물, 예컨대 천연 또는 합성 제올라이트, SiO₂-MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr₂O₃, SiO₂-TiO₂-MgO 등을 사용할 수 있다. 이들 중, SiO₂ 및/또는 Al₂O₃를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0170] 또한, 상기 무기 산화물은 소량의 Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O 등의 탄산염, 황산염, 질산염, 산화물 성분을 함유하고 있어도 지장은 주지 않는다.
- [0171] 무기 할로젠화물로서는, MgCl₂, MgBr₂, MnCl₂, MnBr₂ 등이 이용된다. 무기 할로젠화물은 그대로 이용해도 좋고, 불 밀, 진동 밀에 의해 분쇄한 후에 이용해도 좋다. 또한, 알코올 등의 용매에 무기 할로젠화물을 용해시킨 후, 석출체에 의해서 미립자상으로 석출시킨 것을 이용할 수도 있다.
- [0172] 상기 점토는 통상 점토 광물을 주성분으로 하여 구성된다. 또한, 상기 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 결합 등에 의해서 구성되는 먼이 서로 약한 결합력으로 평행하게 겹쳐서 쌓인 결정 구조를 갖는 화합물로서, 함유하는 이온이 교환 가능한 것이다. 대부분의 점토 광물은 이온 교환성 층상 화합물이다. 또한, 이들 점토, 점토 광물, 이온 교환성 층상 화합물로서는, 천연산에 한정되지 않고, 인공 합성물을 사용할 수도 있다. 또한, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물로서, 점토, 점토 광물, 또, 육방 세밀 팩킹형, 안티몬형, CdCl₂형, CdI₂형 등의 층상의 결정 구조를 갖는 이온 결정성 화합물 등을 예시할 수 있다.
- [0173] 상기 이온 교환성 층상 화합물은, 이온 교환성을 이용하여, 층간의 교환성 이온을 별도의 크고 고체적(bulky)인 이온과 교환함으로써, 층간이 확대된 상태의 층상 화합물이더라도 좋다. 바람직한 것은 점토 또는 점토 광물이며, 특히 바람직한 것은 몬모릴로나이트, 버미큘라이트(vermiculite), 헥토라이트, 테니올라이트(tainiolite) 및 합성 운모이다.
- [0174] 또한, 유기 화합물로서는, 입경이 3 내지 300 μ m, 입경이 10 내지 300 μ m의 범위에 있는 과립상 내지는 미립자상 고체를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소 원자수가 2 내지 14인 α -올레핀을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체 또는 바이닐사이클로헥세인, 스타이렌을 주성분으로 하여 생성되는 (공)중합체, 및 그것들의 변성체를 예시할 수 있다.
- [0175] 또한, 상기 중합용 촉매의 촉매 성분으로서, 필요에 따라 알코올류, 페놀성 화합물, 카복실산, 인 화합물 및 셀 폰산염 등의 유기 화합물 성분(E)을 포함할 수도 있다.
- [0176] 중합시에는, 각 화합물의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.
- [0177] (1) 화합물(K)을 단독으로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0178] (2) 화합물(K) 및 화합물(L)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0179] (3) 화합물(K)을 입자상 담체(P)에 담지한 촉매, 및 화합물(L)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0180] (4) 화합물(L)을 입자상 담체(P)에 담지한 촉매, 및 화합물(K)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.
- [0181] (5) 화합물(K)과 화합물(L)을 입자상 담체(P)에 담지한 촉매를 중합기에 첨가하는 방법.

- [0182] 상기 (2) 내지 (5)의 방법에 있어서는, 각 촉매의 적어도 둘 이상은 미리 접촉되어 있어도 좋다.
- [0183] 화합물(L)이 담지되어 있는 상기 (4), (5)의 각 방법에 있어서는, 필요에 따라 담지되어 있지 않은 화합물(L)을, 임의의 순서로 첨가해도 좋다. 이 경우 화합물(L)은 동일해도 상이해도 좋다.
- [0184] 또한, 상기의 입자상 담체(P)에 화합물(K)이 담지된 고체 촉매 성분, 입자상 담체(P)에 화합물(K) 및 화합물(L)이 담지된 고체 촉매 성분은, 올레핀이 예비 중합되어 있어도 좋고, 예비 중합된 고체 촉매 성분 상에, 추가로, 촉매 성분이 담지되어 있어도 좋다.
- [0185] 본 발명에서는, 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 중 어느 것에 있어서는 실시할 수 있다. 액상 중합법에 있어서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 올레핀 자신을 용매로서 이용할 수도 있다.
- [0186] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 이용하여, 올레핀의 중합을 행함에 있어서, 화합물(K)은 반응 용적 1리터당 통상 10^{-9} 내지 10^{-1} 몰, 바람직하게는 10^{-8} 내지 10^{-2} 몰이 되는 양으로 이용된다.
- [0187] 화합물(L1)은 화합물(L1)과, 화합물(K) 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(L1)/M] 가 통상 0.01 내지 5000, 바람직하게는 0.05 내지 2000으로 되는 양으로 이용된다. 화합물(L2)은, 화합물(L2)과, 화합물(K) 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(L2)/M] 가 통상 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5로 되는 양으로 이용된다. 화합물(L3)은 화합물(L3) 중의 알루미늄 원자와, 화합물(K) 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(L3)/M] 가 통상 10 내지 5000, 바람직하게는 20 내지 2000으로 되는 양으로 이용된다.
- [0188] 성분(E)은, 화합물(L)이 화합물(L1)인 경우에는, 몰비 [(E)/(L1)] 가 통상 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5로 되는 양으로, 화합물(L)이 화합물(L2)인 경우는, 몰비 [(E)/(L2)] 가 통상 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5로 되는 양으로, 화합물(L)이 화합물(L3)인 경우에는, 몰비 [(E)/(L3)] 가 통상 0.01 내지 2, 바람직하게는 0.005 내지 1로 되는 양으로 이용된다.
- [0189] 또한, 이러한 올레핀 중합 촉매를 이용한 올레핀의 중합 온도는, 통상 -50 내지 +200℃, 바람직하게는 0 내지 170℃의 범위이다. 중합 압력은, 통상 상압(常壓) 내지 10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압 내지 5MPa 게이지압의 조건하에서, 중합 반응은 회분식, 반연속식, 연속식 중 어느 쪽의 방법에 있어서는 행할 수 있다. 또한, 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나눠서 행하는 것도 가능하다. 얻어지는 올레핀 중합체의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시킴으로써도 조절할 수 있다. 또한, 사용하는 화합물(L)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은 올레핀 1kg당 0.001 내지 100NL 정도가 적당하다.
- [0190] (B) 연질 프로필렌계 공중합체
- [0191] 본 발명에서 이용되는 연질 프로필렌계 공중합체(B)는 하기 요건 (b)을 충족한다.
- [0192] (b): ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR이 0.01 내지 100g/10분의 범위에 있고, 또한 하기 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족시킨다;
- [0193] (b-1): ^{13}C -NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트리아드 분율(rr 분율)이 60% 이상이다,
- [0194] (b-2): 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%(단, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위와 탄소수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위와의 합계는 100몰%임)의 양으로 함유하고, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%의 양으로 함유하며, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ (dL/g)와 상기 MFR(g/10분, 230℃, 2.16kg 하중)이 관계식:
- [0195] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0196] 을 만족시킨다.

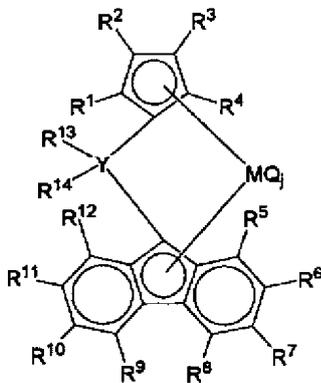
- [0197] 이하, 요건 (b) 등을 상세히 설명한다.
- [0198] 요건 (b):
- [0199] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 용융 유량(MFR; ASTM D-1238, 230℃, 2.16kg 하중하)은, 0.01 내지 50g/10min 이고, 바람직하게는 0.01 내지 30g/10min이다.
- [0200] 또한, 연질 프로필렌계 공중합체(B)는 요건 (b-1) 또는 (b-2) 중 어느 하나 이상을 만족시킨다.
- [0201] 요건 (b-1):
- [0202] 먼저 요건 (b-1)에 대해서 설명한다.
- [0203] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 ¹³C-NMR법에 의해 측정된 신디오택틱 트라이어드 분율(rr 분율, 트라이어드 신디오택티시티)은 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상이다. rr 분율이 이 범위에 있으면, 수지 조성물의 응력 흡수 성능이 발현하기 때문에 바람직하다.
- [0204] rr 분율은, ¹³C-NMR 스펙트럼에 있어서의 Prr(프로필렌 단위가 3단위 연속해서 신디오택틱 결합한 부위에 있어서의 제2단위째의 메틸기에 유래하는 흡수 강도) 및 Pw(프로필렌 단위의 전체 메틸기에 유래하는 흡수 강도)의 흡수 강도로부터 하기 식(2)에 의해 구해진다.
- [0205] $rr \text{ 분율} = Prr/Pw \quad \dots (2)$
- [0206] 여기서, mr 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 중, 적어도 신디오택틱 결합과 아이소택틱 결합의 양쪽으로부터 유래하는 흡수, Pmr(흡수 강도)의 결정에 이용함), rr 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속해서 신디오택틱 결합한 부위에 있어서의 제2단위째의 메틸기에 유래하는 흡수, Prr(흡수 강도)의 결정에 이용함), 또는 mm 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속해서 아이소택틱 결합한 부위에 있어서의 제2단위째의 메틸기에 유래하는 흡수, Pmm(흡수 강도)의 결정에 이용함)와, 코모노머에 유래하는 흡수가 겹치는 경우에는, 코모노머 성분의 기여를 차감하지 않고 그대로 산출한다.
- [0207] 구체적으로는, 일본 특허 공개 제2002-097325호 공보의 [0018] 내지 [0031]에 기재된 「신디오택티시티 파라미터(SP값)」를 구하는 방법의 기재 중, [0018] 내지 [0023]를 행하여, 제 1 영역, 제 2 영역, 제 3 영역 시그널의 적산 강도로부터 상기 식(2)에 의해 계산함으로써 구한다.
- [0208] 또한, 본 발명에서는, 특히 rr₁ 값, 구체적으로는 일본 특허 공개 제2002-097325호 공보의 [0018] 내지 [0031]에 기재된 「신디오택티시티 파라미터(SP값)」를 구하는 방법에 따라서 구한 값이, 60% 이상, 바람직하게는 65% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상인 것이 바람직하다. rr₁ 값은, 환언하면 상기 rr 값의 계산에 있어서, mr 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 중, 적어도 신디오택틱 결합과 아이소택틱 결합의 양쪽으로부터 유래하는 흡수, Pmr(흡수 강도)의 결정에 이용함), rr 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속해서 신디오택틱 결합한 부위에 있어서의 제2단위째의 메틸기에 유래하는 흡수, Prr(흡수 강도)의 결정에 이용함), 또는 mm 유래의 흡수(프로필렌 단위가 3단위 연속해서 아이소택틱 결합한 부위에 있어서의 제2단위째의 메틸기에 유래하는 흡수, Pmm(흡수 강도)의 결정에 이용하는 강도)와, 코모노머에 유래하는 흡수가 겹치는 경우에는, 코모노머 성분의 기여를 차감한 것이다.
- [0209] rr 값 및 rr₁ 값의 측정에 있어서, NMR 측정은, 예컨대 다음과 같이 하여 행해진다. 즉, 시료 0.35g을 헥사클로로부타다이엔 2.0ml에 가열 용해시킨다. 이 용액을 글래스 필터(G2)로 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 가하여, 내경 10mm의 NMR 튜브에 장입한다. 그리고, 니혼텐시제 GX-400형 NMR 측정 장치를 이용하여, 120℃에서 ¹³C-NMR 측정을 행한다. 적산 횟수는 8,000회 이상으로 한다.
- [0210] 요건 (b-2):
- [0211] 다음에 요건 (b-2)에 대해서 설명한다.

- [0212] 연질 프로필렌계 공중합체(B)는 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양으로, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%의 양으로 함유한다. 여기서 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 유도되는 구성 단위의 합계는 100몰%이다.
- [0213] 또한, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로서는, 에틸렌, 3-메틸-1-뷰텐, 1-뷰텐, 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-뷰텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐이 바람직하다.
- [0214] 연질 프로필렌계 공중합체(B)에 있어서는, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ (dL/g)와 ASTM D-1238에 준거하여 230℃, 2.16kg 하중으로 측정된 MFR(g/10분)이 하기의 관계식을 만족시킨다.
- [0215] $1.50 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.65 \times \text{MFR}^{(-0.20)}$
- [0216] 보다 바람직하게는
- [0217] $1.80 \times \text{MFR}^{(-0.20)} \leq [\eta] \leq 2.50 \times \text{MFR}^{(-0.19)}$
- [0218] 기타 요건:
- [0219] 연질 프로필렌계 공중합체(B)는, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 있어서, 관측되는 용점이 100℃ 미만이거나 용점이 관측되지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 용점이 관측되지 않는다는 것이란, -150 내지 200℃의 범위에 있어서, 결정 용해 열량이 1J/g 이상인 결정 용해 피크가 관측되지 않는 것을 말한다. 용점 측정 조건의 상세한 내용은, 후술하는 실시예의 항에 기재한 바와 같다.
- [0220] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 135℃ 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 $[\eta]$ 는 0.1 내지 10dL/g, 바람직하게는 0.5 내지 10dL/g인 것이 바람직하다.
- [0221] 이 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 X선 회절로 측정된 결정화도는 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 0 내지 15%이다.
- [0222] 이 연질 프로필렌계 공중합체(B)는 단일의 유리 전이 온도를 갖고, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 얻어지는 유리 전이 온도(Tg)는, 통상은 -50℃ 내지 10℃, 바람직하게는 -40℃ 내지 0℃, 보다 바람직하게는 -35℃ 내지 0℃의 범위에 있다. 연질 프로필렌계 공중합체(B)는, 유리 전이 온도(Tg)가 상기 범위 내에 있으면, 내한성, 저온 특성이 우수함과 동시에 응력 흡수 성능을 발휘하기 때문에 바람직하다.
- [0223] 시차 주사 열량 측정은, 예컨대 다음과 같이 하여 수행된다. 시료 10.00mg 정도를 전용 알루미늄 팬에 채우고, 셰이코 인스트루먼트(주)사제 DSCRDC220을 이용하여, 30℃로부터 200℃까지 200℃/min로 승온시키고, 200℃에서 5분간 유지한 후, 200℃로부터 -100℃까지 10℃/min로 강온하여, -100℃에서 5분간 더 유지하고, 이어서 10℃/min로 승온시킬 때의 흡열 곡선으로부터 상기 유리 전이 온도(Tg)를 구한다.
- [0224] 또한, 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 GPC에 의해 측정된 분자량 분포(Mw/Mn, 폴리스타이렌 환산, Mw: 중량 평균 분자량, Mn: 수평균 분자량)는, 바람직하게는 3.5 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 이하이다. 또한, 하한값은 예컨대, 1.5 이상이다.
- [0225] 상기와 같은 연질 프로필렌계 공중합체(B)는 그 일부가 극성 모노머에 의해 그래프트 변성되어 있어도 좋다. 이 극성 모노머로서는, 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 바이닐 화합물, 불포화 카복실산 또는 그 유도체, 바이닐에스터 화합물, 염화 바이닐 등을 들 수 있다. 변성한 연질 프로필렌계 공중합체(B)는, 상기와 같은 연질 프로필렌계 공중합체(B)에, 극성 모노머를 그래프트 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 연질 프로필렌계 공중합체(B)에, 상기와 같은 극성 모노머를 그래프트 중합시킬 때에는, 극성 모노머는, 연질 프로필렌계 공중합체(B) 100중량부에 대하여, 통상 1 내지 100중량부, 바람직하게는 5 내지 80중량부의 양으로 사용된다. 이 그래프트 중합은 통상 래디컬 개시제의 존재 하에서 행해진다. 래디컬 개시제로서는 유기 과산화물 또는 아조 화합물 등을 이용할 수 있다. 래디컬 개시제는 연질 프로필렌계 공중합체(B) 및 극성 모노머와 그대로 혼합하여 사용할 수도 있지만, 소량의 유기 용매에 용해하고 나서 사용할 수도 있다. 이 유기 용매로서는, 래디컬 개시제를 용해할 수 있는 유기 용매이면 특별히 한정하지 않고 이용할 수 있다. 또한, 연질 프로필렌계 공중합체(B)에 극성 모노머를 그

래프트 중합시킬 때에는, 환원성 물질을 이용해도 좋다. 환원성 물질을 이용하면, 극성 모노머의 그래프트량을 향상시킬 수 있다.

- [0226] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 극성 모노머에 의한 그래프트 변성은 종래 공지된 방법으로 행할 수 있고, 예컨대 연질 프로필렌계 공중합체(B)를 유기 용매에 용해하고, 이어서 극성 모노머 및 래디컬 개시제 등을 용액에 가하여, 70 내지 200℃, 바람직하게는 80 내지 190℃의 온도로, 0.5 내지 15시간, 바람직하게는 1 내지 10시간 반응시킴으로써 행할 수 있다. 또한, 압출기 등을 이용하여, 무용매로, 연질 프로필렌계 공중합체(B)와 극성 모노머를 반응시켜, 변성한 연질 프로필렌계 공중합체(B)를 제조할 수도 있다. 이 반응은, 통상, 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 용점 이상, 구체적으로는 120 내지 250℃의 온도로, 통상 0.5 내지 10분간 행해지는 것이 바람직하다.
- [0227] 이렇게 해서 얻어지는 변성 연질 프로필렌계 공중합체의 변성량(극성 모노머의 그래프트량)은, 통상 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 0.2 내지 30중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 10중량%인 것이 바람직하다.
- [0228] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물에 상기의 변성 연질 프로필렌계 공중합체가 포함되면, 다른 수지와와의 접착성, 상용성이 우수하여, 성형체 표면의 젖음성(wettability)이 개량되는 경우가 있다.
- [0229] 본 발명에서 이용되는 연질 프로필렌계 공중합체(B)는,
- [0230] 하기 화학식 6으로 표시되는 가교 메탈로센 화합물(I')과,
- [0231] 유기 알루미늄 옥시 화합물(II-1),
- [0232] 상기 가교 메탈로센 화합물(I')과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(II-2), 및
- [0233] 유기 알루미늄 화합물(II-3)로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물(II)
- [0234] 로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서, 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α-올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀을 중합시킴으로써 제조할 수 있지만, 생성되는 중합체가 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 요건을 만족시키는 한 상기 촉매에 한정되지 않는다.

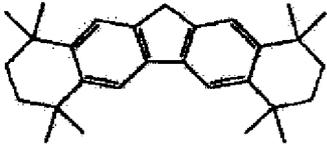
화학식 6



- [0235]
- [0236] (식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ 및 R¹²은 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되는 원자 또는 기이며 각각이 동일해도 상이해도 좋고,
- [0237] R⁶과 R¹¹은 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,
- [0238] R⁷와 R¹⁰은 수소 원자, 탄화수소기 및 규소 함유기로부터 선택되는 동일한 원자 또는 동일한 기이며,
- [0239] R⁶, R⁷, R¹⁰ 및 R¹¹의 전부가 동시에 수소 원자인 것은 아니고,
- [0240] R²와 R³은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋고,
- [0241] R⁵ 내지 R¹² 중 인접하는 기끼리가 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.

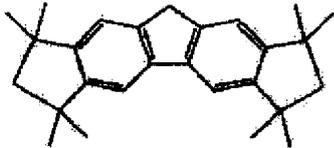
- [0242] R¹³와 R¹⁴는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 플루오로아릴기, 탄소수 7 내지 40의 플루오로알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 클로로아릴기, 탄소수 7 내지 40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 브로모아릴기, 탄소수 7 내지 40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아이오도아릴기 및 탄소수 7 내지 40의 아이오도알킬아릴기로부터 선택되고, 각각 동일해도 상이해도 좋고,
- [0243] R¹³과 R¹⁴ 중 적어도 한쪽은 탄소수 7 내지 18의 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 클로로아릴기, 탄소수 7 내지 40의 클로로알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 브로모아릴기, 탄소수 7 내지 40의 브로모알킬아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아이오도아릴기, 탄소수 7 내지 40의 아이오도알킬아릴기 및 탄소수 7 내지 40의 플루오로알킬아릴기로부터 선택되고,
- [0244] M은 Ti, Zr 또는 Hf이고,
- [0245] Y는 탄소 또는 규소이고,
- [0246] Q는 할로젠, 탄화수소기, 탄소수가 10 이하인 중성, 공액 또는 비공액 다이엔, 음이온 리간드, 및 고립 전자쌍으로 배위 가능한 중성 리간드로부터 동일한 또는 상이한 조합으로 선택되고,
- [0247] j는 1 내지 4의 정수이다.),
- [0248] 이하에, 상기 화학식 6으로 표시되는 가교 메탈로센 화합물의 구체예를 나타내지만, 특별히 이에 의해서 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다. 또한, 여기서 옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌이란 화학식 7로 표시되는 구조를 가리키고, 옥타메틸테트라하이드로다이사이클로펜타플루오렌이란 화학식 8로 표시되는 구조를 가리키며, 다이벤조플루오렌이란 화학식 9로 표시되는 구조를 가리킨다.

화학식 7



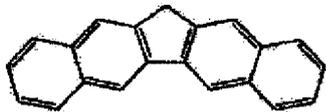
[0249]

화학식 8



[0250]

화학식 9



[0251]

- [0252] 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸테트라하이드로다이사이클로펜타플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-(트라이메틸페닐)-3,6-다이tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드,

페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸테트라하이드로다이사이클로펜타플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이메틸페닐)-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-(트라이메틸페닐)-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-(다이메틸페닐)-3,6-다이tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드, (p-톨릴)(m-트라이플루오로메틸-페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,3,6,7-테트라tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드 등.

[0253] 또는, 상기 기재 화합물의 「지르코늄」을 「하프늄」이나 「타이타늄」으로 변경한 화합물이나, 「다이클로라이드」가 「다이플루오라이드」, 「다이브로마이드」, 「다이아이오다이드」로 되거나, 「다이클로라이드」가 「다이메틸」이나 「메틸에틸」로 된 메탈로센 화합물 등도 마찬가지로 화학식 6으로 표시되는 메탈로센 화합물이다.

[0254] 또한, 가교 메탈로센 화합물(I')로서는, 국제 공개 제2004-087775호 공보에 기재된 메탈로센 화합물을 사용할 수도 있다.

[0255] 상기 가교 메탈로센 화합물(I')은 공지된 방법을 참고하여 제조 가능하다. 공지된 제조 방법으로서, 예컨대, 본 출원인에 의한 W004/029062호 팜플렛을 들 수 있다.

[0256] 상기와 같은 메탈로센 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0257] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 제조 방법:

[0258] 중합시에는, 각 화합물의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법이 예시된다.

[0259] 화합물(I') 및 화합물(II)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

[0260] 상기의 방법에 있어서는, 각 촉매의 적어도 둘 이상은 미리 접촉되어 있어도 좋다.

[0261] 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 이용하여 올레핀의 중합을 행함에 있어서, 화합물(I')은 반응 용적 1리터당, 통상 10^{-9} 내지 10^{-1} 몰, 바람직하게는 10^{-8} 내지 10^{-2} 몰로 되는 양으로 사용된다.

[0262] 화합물(II-1)은, 화합물(II-1)과, 화합물(I') 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(II-1)/M] 가 통상 0.01 내지 5,000, 바람직하게는 0.05 내지 2,000으로 되는 양으로 이용된다. 화합물(II-2)은, 화합물(II-2) 중의 알루미늄 원자와, 화합물(I') 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(II-2)/M] 가 통상 1 내지 1,000, 바람직하게는 1 내지 500으로 되는 양으로 이용된다. 화합물(II-3)은, 화합물(II-3)과, 화합물(I') 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비 [(II-3)/M] 가 통상 1 내지 10,000, 바람직하게는 1 내지 5,000으로 되는 양으로 이용된다.

[0263] 연질 프로필렌계 공중합체(B)는, 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서, 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 적어도 1종의 올레핀을, 통상 액상으로 공중합시켜서 얻을 수 있다. 이때, 일반적으로 탄화수소 용매가 이용되지만, α -올레핀을 용매로서 이용해도 좋다. 탄화수소 매체로서 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소;

[0264] 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소;

[0265] 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다. 공중합은 배치법 또는 연속법 중 어느 쪽의 방법으로도 행할 수 있다.

[0266] 중합에 이용할 수 있는, 즉 중합시킬 수 있는 α -올레핀으로서, 예컨대 에틸렌, 1-뷰텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-뷰텐, 1-펜텐, 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, 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0267] 올레핀 중합용 촉매를 이용하여 공중합을 배치법으로 실시하는 경우에는, 중합계 내의 메탈로센 화합물의 농도

는, 중합 용적 1리터당, 통상 0.00005 내지 1밀리몰, 바람직하게는 0.0001 내지 0.50밀리몰의 양으로 이용된다.

- [0268] 또한, 반응 시간(공중합이 연속법으로 실시되는 경우에는 평균 체류 시간)은 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라서도 상이하지만, 통상 5분간 내지 3시간, 바람직하게는 10분간 내지 1.5시간이다.
- [0269] 상기 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀은, 상술한 바와 같은 특정 조성의 연질 프로필렌계 공중합체(B)가 얻어지는 양으로 각각 중합계에 공급된다. 또한, 공중합에 있어서는, 수소 등의 분자량 조절제를 이용할 수도 있다.
- [0270] 상기한 바와 같이 하여 프로필렌과, 탄소 원자수 2 내지 20의 α -올레핀(프로필렌을 제외함)으로부터 선택되는 1종 이상의 올레핀을 공중합시키면, 연질 프로필렌계 올레핀 공중합체는 통상 이를 포함하는 중합 용액으로서 얻어진다. 이 중합 용액은 통상적인 방법에 의해 처리되어, 연질 프로필렌계 공중합체(B)가 얻어진다.
- [0271] 공중합 반응은, 통상, 온도는 40 내지 200℃, 바람직하게는 40℃ 내지 180℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 150℃의 범위의, 압력은 0을 초과하여 10MPa, 바람직하게는 0.5 내지 10MPa, 보다 바람직하게는 0.5 내지 7MPa의 범위의 조건 하에서 행해진다.
- [0272] 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 바람직한 형태
- [0273] 상기 연질 프로필렌계 공중합체(B)의 바람직한 형태로서, 이하의 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1)와 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)를 들 수 있다.
- [0274] 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1)
- [0275] 상기 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1)는, 상술한 연질 프로필렌계 공중합체(B)에 있어서, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양, 바람직하게는 55 내지 87몰%의 양, 1-뷰텐으로부터 유도되는 구성 단위를 3 내지 43몰%, 바람직하게는 10 내지 30몰%, 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 2 내지 42몰%, 바람직하게는 3 내지 35몰%의 양을 함유하는 것이다.
- [0276] 이러한 조성을 갖는 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1)는 상기 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1)와의 양호한 상용성을 갖는다.
- [0277] 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)
- [0278] 한편, 상기 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)는, 상술한 연질 프로필렌계 공중합체(B)에 있어서, 프로필렌으로부터 유도되는 구성 단위를 55 내지 90몰%의 양, 바람직하게는 60 내지 85몰%의 양, 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위를 10 내지 45몰%, 바람직하게는 15 내지 40몰%의 양을 함유하는 것이다.
- [0279] 이러한 조성을 갖는 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)는 상기 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)와의 양호한 상용성을 갖는다.
- [0280] (C) 엘라스토머
- [0281] 본 발명에 사용되는 엘라스토머(C)는, 에틸렌 유래의 구성 단위를, 전체 구성 단위에 대하여 61몰% 이상 갖는 에틸렌계 엘라스토머(C1), 및 스타이렌 유래의 구성 단위를, 전체 구성 단위에 대하여 5 내지 70중량% 갖는 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머이다.
- [0282] 엘라스토머(C)의 쇼어 A 경도는 30 내지 90의 범위에 있다. 엘라스토머(C)로서는, 예컨대, 스타이렌·뷰타다이엔 고무 및 그 수소화물, 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체, 에틸렌·아세트산 바이닐 공중합체, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸렌·메타크릴산 메틸 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0283] 에틸렌계 엘라스토머(C1)로서는, 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체가 바람직하게 이용된다. 이 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체란, 통상 에틸렌과 탄소수 3 내지 20의 α -올레핀과의 공중합체, 바람직하게는 에틸렌과 탄

소수 3 내지 10의 α -올레핀과의 공중합체를 의미하지만, 하기 (x) 및 (y)를 만족시키는 것이 바람직하다.

- [0284] (x) 밀도(ASTM 1505, 23°C)가 0.850 내지 0.910g/cm³, 바람직하게는 0.860 내지 0.905g/cm³, 보다 바람직하게는 0.865 내지 0.895g/cm³이고,
- [0285] (y) 용융 유량(MFR, 190°C, 2.16kg 하중 하)이 0.1 내지 150g/10분, 바람직하게는 0.3 내지 100g/10분이다.
- [0286] 상기 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체는, X선 회절법에 의해 측정되는 결정화도가 통상 40% 이하, 바람직하게는 0 내지 39%, 더욱 바람직하게는 0 내지 35%이다.
- [0287] 코모노머로서 사용되는 탄소수 3 내지 20의 α -올레핀으로서는, 예컨대, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸펜텐-1,1-옥텐, 1-데센, 1-도데센을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 그 중에서도, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다.
- [0288] 상기 공중합체 중의 α -올레핀 함량으로서는, 통상 3 내지 39몰%, 바람직하게는 5 내지 30몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 25몰%이다.
- [0289] 또한, 필요에 따라, 다른 코모노머, 예컨대, 1,6-헥사다이엔, 1,8-옥타다이엔 등의 다이엔류, 사이클로펜텐 등의 환상 올레핀류 등을 소량 함유해도 좋다.
- [0290] 상기 공중합체의 분자 구조는 직쇄상분기상고, 장쇄 또는 단쇄의 측쇄를 갖는 분기상이어도 좋다.
- [0291] 또한, 복수의 상이한 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체를 혼합해서 사용하는 것도 가능하다.
- [0292] 이러한 에틸렌· α -올레핀 랜덤 공중합체를 얻는 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 바나듐계 촉매, 타이타늄계 촉매 또는 메탈로센계 촉매 등을 이용하는 종래 공지된 방법에 의해 제조하는 방법을 들 수 있다. 특히, 메탈로센계 촉매를 이용하여 제조된 공중합체는 통상 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하로서, 본 발명에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0293] 스타이렌계 엘라스토머(C2)는 스타이렌계 화합물(스타이렌을 포함함. 이하에 있어서 동일함)·뷰타다이엔 공중합체 블록 세그먼트로 이루어지는 수첨 다이엔계 공중합체, 폴리아이소프렌 블록 세그먼트와 스타이렌계 화합물·아이소프렌 공중합체 블록 세그먼트로 이루어지는 수첨 다이엔계 중합체, 스타이렌계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록과 공액 다이엔 화합물을 주체로 하는 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체, 스타이렌계 화합물을 주체로 하는 중합체 블록과 공액 다이엔 화합물을 주체로 하는 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소 첨가물, 및 스타이렌계 화합물과 공액 다이엔 화합물과의 랜덤 공중합체의 수소 첨가물 등을 들 수 있지만, 이들 공지된 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 스타이렌계 엘라스토머는 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0294] 또한, 본 발명에 있어서는, 에틸렌계 엘라스토머(C1)와 스타이렌계 엘라스토머(C2)를 병용해서 이용해도 좋다.

[0295] (D) 무기계 충전제

- [0296] 본 발명에 이용하는 무기계 충전제(D)로서는, 특별히 제한은 없고, 예컨대, 금속 화합물; 유리, 세라믹, 탈크, 마이카 등의 무기 화합물 등이 폭넓게 이용된다. 이들 중에서, 난연성의 관점에서, 금속 수산화물, 금속 탄산염(탄산화물), 금속 산화물이 바람직하게 이용된다. 본 발명에 있어서, 무기계 충전제(D)는 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합해서 이용해도 좋다.
- [0297] 무기계 충전제(D)의 평균 입경은 통상 0.1 내지 20 μ m, 바람직하게는 0.5 내지 15 μ m이다. 여기서, 평균 입자 직경은 레이저법에 의해 구한 값이다.
- [0298] 또한, 무기계 충전제(D)는 스테아르산, 올레산 등의 지방산, 유기 실레인 등에 의해 표면 처리된 것이어도 좋고, 상기 평균 입자 직경을 갖는 미립자의 응집체이어도 좋다.

[0299] (E) 오일

- [0300] 본 발명에서 사용되는 오일(E)로서는, 파라핀 오일, 나프텐계 오일, 방향족계 오일, 실리콘 오일 등의 여러 가지의 오일을 들 수 있다. 이들 중에서, 파라핀 오일, 나프텐계 오일, 실리콘 오일이 바람직하게 이용된다.

- [0301] 오일(E)의 40℃에서의 동점도는 통상 20 내지 800cst(센티스토크스)이며, 바람직하게는 40 내지 600cst인 것이 바람직하다. 또한, 오일(E)의 유동도는 통상 0 내지 -40℃, 바람직하게는 0 내지 -30℃이며, 인화점(COC법)은 통상 200 내지 400℃, 바람직하게는 250 내지 350℃인 것이 바람직하다. 오일(E)을 이용함으로써, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 특히 우수한 저온 취화성 등의 저온 특성, 내상처성을 발휘할 수 있다.
- [0302] 본 발명에 바람직하게 이용되는 나프텐계 오일은, 일반적으로 고무 가공에 있어서, 연화 효과, 배합제 분산 효과, 윤활 효과, 저온 특성의 개선 등을 얻기 위해서 혼입되는 석유계 연화제이고, 나프텐계 탄화수소를 30 내지 45중량% 함유한다. 이러한 오일을 배합하면, 수지 조성물의 성형시의 용융 유동성, 성형품의 유연성, 저온 특성을 한층더 개선할 수 있고, 또한, 성형품의 표면에 블리드에 의한 끈적임을 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 본 발명에 있어서는, 나프텐계 오일 중에서도, 방향족계 탄화수소의 함유량이 10중량% 이하인 것이 바람직하게 이용된다. 이유는 분명하지 않지만, 이러한 오일을 이용하면, 성형품의 표면에 블리드가 생기기 어렵다.
- [0303] 또한, 상기 실리콘 오일은 다이메틸폴리실록산을 주성분으로 하는 것으로서, 점도가 0.40 내지 300000mm²/S의 범위에 있는 것이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0304] (F) 그래프트 변성 중합체
- [0305] 그래프트 변성 중합체(F)의 원료에 이용되는 중합체로서는, 예컨대, 1종 이상의 α-올레핀의 중합체, 스타이렌계 블록 공중합체 등을 들 수 있고, 특히 에틸렌계 중합체, 프로필렌계 중합체, 스타이렌계 블록 공중합체 등을 바람직하게 들 수 있다. 상기 α-올레핀으로서, 탄소수 2 내지 20의 α-올레핀을 예시할 수 있다.
- [0306] 상기 에틸렌계 중합체로서는, 폴리에틸렌, 에틸렌·α-올레핀 공중합체가 바람직하다. 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체 중에서도, 에틸렌과 탄소수 3 내지 10의 α-올레핀과의 공중합체가 바람직하다. 이 탄소수 3 내지 10의 α-올레핀으로서, 구체적으로, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합해서 이용해도 좋다. 이들 중에서, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 적어도 1종을 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0307] 상기 에틸렌계 중합체 내의 각 구성 단위의 함량은, 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위의 함량이 75 내지 95몰%이고, 탄소수 3 내지 10의 α-올레핀으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물로부터 유도되는 구성 단위의 함량이 5 내지 20몰%인 것이 바람직하다.
- [0308] 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체는,
- [0309] (i) 밀도가 0.855 내지 0.910g/cm³, 바람직하게는 0.857 내지 0.890g/cm³이고,
- [0310] (ii) 용융 유량(MFR, 190℃, 2.16kg 하중 하)이 0.1 내지 100g/10분, 바람직하게는 0.1 내지 20g/10분의 범위에 있고,
- [0311] (iii) GPC법에 의해 평가되는 분자량 분포의 지수(Mw/Mn)가 1.5 내지 3.5, 바람직하게는 1.5 내지 3.0, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.5의 범위에 있고,
- [0312] (iv) ¹³C-NMR 스펙트럼 및 하기 식으로부터 구해지는 B값이 0.9 내지 1.5, 바람직하게는 1.0 내지 1.2인 것이 바람직하다.
- [0313] $B_{값} = [POE] / (2 \cdot [PE][PO])$
- [0314] (식 중, [PE]는 공중합체 중의 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위의 함유 몰분율이고, [PO]는 공중합체 중의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위의 함유 몰분율이고, [POE]는 공중합체 중의 전체 다이아드(dyad) 연쇄에 대한 에틸렌·α-올레핀 연쇄수의 비율이다.)
- [0315] 그 밖에, 상기 에틸렌·α-올레핀 공중합체는, 중합체(A)에 사용되는 에틸렌·α-올레핀 공중합체와 마찬가지로 특징을 갖는 것이 바람직하다. 공중합체의 코모노머종, 밀도, 분자량 등은 중합체(A)의 그것들과 동일해도 상이해도 좋다.
- [0316] 상기 그래프트 변성 중합체(F)는, 예컨대, α-올레핀 중합체, 스타이렌계 블록 공중합체 등을, 극성기를 갖는 바이닐 화합물로 그래프트 변성하여 얻을 수 있다. 상기 바이닐 화합물로서는, 산, 산무수물, 에스터, 알코올, 에폭시, 에터 등의 산소 함유기를 갖는 바이닐 화합물, 아이소시아나이드, 아마이드 등의 질소 함유기를 갖는

바이닐 화합물, 바이닐 실레인 등의 규소 함유기를 갖는 바이닐 화합물 등을 들 수 있다.

- [0317] 이 중에서도, 산소 함유기를 갖는 바이닐 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 불포화 에폭시 단량체, 불포화 카복실산 및 그 유도체 등이 바람직하다.
- [0318] 상기 불포화 에폭시 단량체로서는, 불포화 글라이시딜 에터, 불포화 글라이시딜 에스터(예컨대, 글라이시딜 메타크릴레이트) 등을 들 수 있다.
- [0319] 상기 불포화 카복실산으로서는, 아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라하이드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 나딕산(등록상표)(엔도시스-바이사이클로[2,2,1]헵토-5-엔-2,3-다이카복실산) 등을 들 수 있다.
- [0320] 또한, 상기 불포화 카복실산의 유도체로서는, 상기 불포화 카복실산의 산할라이드 화합물, 아마이드 화합물, 이미드 화합물, 산무수물, 및 에스터 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 염화 말레닐, 말레이미드, 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 말레산 모노메틸, 말레산 다이메틸, 글라이시딜 말레에이트 등을 들 수 있다.
- [0321] 이들 중에서는, 불포화 다이카복실산 및 그 산무수물이 보다 바람직하고, 특히 말레산, 나딕산(등록상표) 및 이들의 산무수물이 특히 바람직하게 이용된다.
- [0322] 또한, 상기 미변성의 에틸렌계 공중합체에 그래프트되는 불포화 카복실산 또는 그 유도체의 그래프트 위치는 특별히 제한되지 않고, 이 에틸렌계 중합체의 임의의 탄소 원자에 불포화 카복실산 또는 그 유도체가 결합해 있으면 좋다.
- [0323] 상기와 같은 그래프트 변성 중합체(F)는, 종래 공지된 여러 방법, 예컨대, 다음과 같은 방법을 이용하여 조제할 수 있다.
- [0324] (1) 상기 미변성 중합체를 압출기 등으로 용융시키고, 불포화 카복실산 등을 첨가하여 그래프트 공중합시키는 방법.
- [0325] (2) 상기 미변성 중합체를 용매에 용해시키고, 불포화 카복실산 등을 첨가하여 그래프트 공중합시키는 방법.
- [0326] 어느 쪽의 방법도, 상기 불포화 카복실산 등의 그래프트 모노머를 효율적으로 그래프트 공중합시키기 위해서, 래디컬 개시제의 존재 하에서 그래프트 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0327] 상기 래디컬 개시제로서, 예컨대, 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물 등이 사용된다.
- [0328] 상기 유기 퍼옥사이드로서는, 벤조일 퍼옥사이드, 다이클로로벤조일 퍼옥사이드, 다이큐밀 퍼옥사이드 등을 들 수 있고, 상기 아조 화합물로서는, 아조비스아이소부틸나이트릴, 다이메틸아조아이소부티레이트 등을 들 수 있다.
- [0329] 이러한 래디컬 개시제로서는, 구체적으로는, 다이큐밀 퍼옥사이드, 다이-tert-부틸 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)헥신-3, 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸퍼옥시)헥세인, 1,4-비스(tert-부틸퍼옥시)아이소프로필벤젠 등의 다이알킬 퍼옥사이드가 바람직하게 이용된다.
- [0330] 이들 래디컬 개시제는, 미변성 중합체 100중량부에 대하여, 통상 0.001 내지 1중량부, 바람직하게는 0.003 내지 0.5중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.3중량부의 양으로 이용된다.
- [0331] 상기와 같은 래디컬 개시제를 이용한 그래프트 반응, 또는, 래디컬 개시제를 사용하지 않고 행하는 그래프트 반응에 있어서의 반응 온도는, 통상 60 내지 350℃, 바람직하게는 150 내지 300℃의 범위로 설정된다.
- [0332] 이렇게 해서 얻어지는 그래프트 변성 중합체(F) 중의 극성기를 갖는 바이닐 화합물의 그래프트량은, 그래프트 변성 중합체의 중량을 100중량%으로 한 경우에, 통상 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%이다. 본 발명에 있어서는, 상기와 같은 그래프트 변성 중합체(F)를 이용함으로써, 특히, 무기계 충전제와, 프로필렌계 중합체, 프로필렌· α -올레핀 랜덤 공중합체 및 엘라스토머와의 상호 작용이 강화되어, 인장 강도와 내상처성의 밸런스가 우수한 성형체가 얻어진다.
- [0333] 프로필렌계 수지 조성물 및 성형체
- [0334] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은, 프로필렌계 중합체(A)를 0 내지 80중량%, 연질 프로필렌계 공중합체(B)를 5 내지 85중량%, 엘라스토머(C)를 0 내지 40중량%, 및 무기계 충전제(D)를 15 내지 80중량% 포함한다(여기서,

(A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임).

- [0335] 상기 프로필렌계 중합체(A) 및 연질 프로필렌계 공중합체(B)로 이루어지는 프로필렌계 수지 조성물의 구체적 예로서, 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1) 및 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1) 및 무기 충전제(D)를 함유하는 프로필렌계 수지 조성물1과 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2) 및 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2) 및 무기 충전제(D)를 함유하는 프로필렌계 수지 조성물2를 들 수 있다.
- [0336] 상기 프로필렌계 수지 조성물1은, 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1)를 0 내지 80중량%, 바람직하게는 0 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40중량%, 프로필렌·에틸렌 공중합체(B1)를 5 내지 85중량%, 바람직하게는 10 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 55중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50중량%, 엘라스토머(C)를 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 15중량%, 및, 무기계 충전제(D)를 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60중량% 포함하는 것이 바람직하다(여기서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임). 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1)를 상기 양으로 이용하면, 내열성 및 기계 물성이 더욱 향상되어 바람직하다.
- [0337] 또한, 상기 프로필렌계 수지 조성물2는, 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)를 0 내지 80중량%, 바람직하게는 0 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40중량%, 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)를 5 내지 85중량%, 바람직하게는 10 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 55중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50중량%, 엘라스토머(C)를 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 15중량%, 및, 무기계 충전제(D)를 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60중량% 포함하는 것이 바람직하다(여기서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임). 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)를 상기 양으로 이용하면, 내열성 및 기계 물성이 더욱 향상되어 바람직하다.
- [0338] 본 발명에 이용되는 오일(E)의 배합량은, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량 100중량부에 대하여, 0.1 내지 20중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 8중량부이다. 오일(E)의 배합량이 이 범위에 있으면, 저온 특성 개선 효과가 현저하고, 성형품의 표면에 오일이 삼출될 가능성도 적기 때문에 바람직하다.
- [0339] 또한, 그래프트 변성 중합체(F)를 이용하는 경우에는, 상기 프로필렌계 수지 조성물1은, 아이소택틱 프로필렌계 중합체(A1)를 0 내지 80중량%, 바람직하게는 0 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40중량%, 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(B1)를 5 내지 85중량%, 바람직하게는 5 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 65중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 55중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 45중량%, 엘라스토머(C)를 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 15중량%, 및, 무기계 충전제(D)를 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60중량% 포함하는 것이 바람직하다(여기서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임). 또한, 이 경우에, 그래프트 변성 중합체(F)의 배합량은, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.1 내지 8중량부이다. 그래프트 변성 중합체(F)의 배합량이 이 범위에 있으면, 내상처성 개선 효과가 현저하고, 조성물의 유동성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0340] 또한, 그래프트 변성 중합체(F)를 이용하는 경우에는, 상기 프로필렌계 수지 조성물2는, 신디오택틱 프로필렌계 중합체(A2)를 0 내지 80중량%, 바람직하게는 0 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40중량%, 프로필렌·에틸렌 공중합체(B2)를 5 내지 85중량%, 바람직하게는 5 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 65중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 40중량%, 엘라스토머(C)를 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 25중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 15중량%, 및, 무기계 충전제(D)를 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60중량% 포함하는 것이 바람직하다(여기서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계량은 100중량%임). 또한, 이 경우에, 그래프트 변성 중합체(F)의 배합량은, (A), (B), (C)

및 (D) 성분의 합계량 100중량부에 대하여, 통상 0.1 내지 30중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 8중량부이다. 그래프트 변성 중합체(F)의 배합량이 이 범위에 있으면, 내상처성 개선 효과가 현저하고, 조성물의 유동성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0341] 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물에는, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 필요에 따라, 다른 합성 수지, 다른 고무, 산화 방지제, 내열 안정제, 내후 안정제, 슬립제, 안티블록킹제, 결정핵제, 안료, 염산 흡수제, 동해(銅害) 방지제 등의 첨가물 등을 포함하고 있어도 좋다. 이러한 다른 합성 수지, 다른 고무, 첨가물 등의 첨가량은, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 프로필렌계 조성물 전체에 있어서, (A), (B), (C) 및 (D) 성분의 합계가 60 내지 100중량%, 바람직하게는 80중량% 내지 100중량%로 되도록 포함되어 있는 형태가 바람직하다. 잔부는 상기의 다른 합성 수지, 다른 고무, 첨가물, 오일(E), 그래프트 변성 중합체(F) 등이다.

[0342] 프로필렌계 수지 조성물의 제조 방법

[0343] 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 종래 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예컨대 상기한 바와 같은 각 성분을 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다.

[0344] 또한, 상기 프로필렌계 수지 조성물에 그래프트 변성 중합체(F)가 포함되는 경우, 연질 프로필렌계 공중합체(B)와, 그래프트 변성 중합체(F)를 용융 혼련하여 프로필렌계 중합체 조성물(G)을 제조하고, 상기 프로필렌계 중합체 조성물(G)과 무기계 충전제(D)와, 필요에 따라 사용되는 프로필렌계 중합체(A)와, 필요에 따라 이용되는, 에틸렌계 엘라스토머(C1) 및 스타이렌계 엘라스토머(C2)로부터 선택되는 1종 이상의 엘라스토머(C)를 포함하는 성분을 용융 혼련하는 것이, 다른 물성을 유지한 채로, 수지 조성물의 내상처성을 더욱 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0345] 또한, (B) 또는 (F)의 일부는 미리 용융 혼련되지 않고, (A) 성분 등과 마찬가지로 프로필렌계 중합체 조성물(G)(용융 혼련물)과는 별도로 공급되어도 좋지만, (B) 및 (F)의 전부가 미리 프로필렌계 중합체 조성물(G)(용융 혼련물)로 되는 공정을 거친 후, 공급되는 것이 가장 효과가 높다.

[0346] 프로필렌계 중합체 조성물(G')

[0347] 본 발명의 프로필렌계 중합체 조성물(G')은, 상기 프로필렌계 중합체(B)와 상기 그래프트 변성 중합체(F)로 이루어진다. (B)는 99 내지 14중량부, (F)는 1 내지 86중량부((B)와 (F)의 합계를 100중량부로 함)이고, (B)가 99 내지 50중량부, (F)가 1 내지 50중량부인 것이 특히 바람직하다. 프로필렌계 중합체 조성물(G')을 프로필렌계 수지 조성물의 제조에 이용하는 경우는, (B)와 (F)의 양(量) 비는, 상기 프로필렌계 수지 조성물에 있어서의 (B)와 (F)의 존재비에 따라 변경할 수 있다. 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물(G')은, 예컨대 (B)와 (F)를 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다.

[0348] 성형체

[0349] 본 발명의 성형체는 상기와 같은 프로필렌계 수지 조성물로 이루어진다. 상기 프로필렌계 수지 조성물을 이용하여, 종래 공지된 용융 성형법에 의해 여러 가지 형상의 성형체를 얻을 수 있다. 종래 공지된 용융 성형법으로서, 예컨대, 압출 성형, 회전 성형, 캘린더 성형, 사출 성형, 압축 성형, 트랜스퍼 성형, 분말 성형, 블로우 성형, 진공 성형 등을 들 수 있다. 상기 성형체는 다른 재료로 이루어지는 성형체와의 복합체, 예컨대, 적층체 등이어도 좋다.

[0350] 상기 성형체는, 예컨대, 전선의 절연체, 전선 시스 등의 전선 피복의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 이 전선의 절연체, 전선 시스 등의 피복층은, 종래 공지된 방법, 예컨대, 압출 성형 등의 방법에 의해 전선의 주위에 형성된다.

[0351] 본 발명의 전선은 상기와 같은 프로필렌계 수지 조성물을 이용하여 이루어지는 절연체, 및/또는, 상기와 같은 프로필렌계 수지 조성물을 이용하여 이루어지는 시스를 갖는다. 특히, 상기 전선은 자동차용 전선 및 기기용 전선인 것이 바람직하다.

[0352] 또한, 상기와 같은 프로필렌계 수지 조성물은 건재 등에도 바람직하게 이용된다.

실시예

[0353] 이하, 실시예에 근거하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0354] [조성물의 성분]

[0355] (a-1) 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)

[0356] 사용한 아이소택틱 폴리프로필렌(a-1)의 물성은 이하와 같다;

[0357] 에틸렌 함량=3.0몰%, 1-뷰텐 함량=1.0몰%, MFR(230℃)=7g/10min, 용점=140℃, mmmm 분율=98%, Mw/Mn=4.8.

[0358] (a-2) 신디오택틱 폴리프로필렌 (sPP)

[0359] 사용한 신디오택틱 폴리프로필렌(a-2)의 물성은 이하와 같다;

[0360] 프로필렌 함량=99.9몰% 이상, MFR(230℃)=2.0g/10min, 용점(저온측/고온측)=152℃/158℃, Mw/Mn=2.0, rrrr 분율=94%.

[0361] [sPP(a-2)의 제조 방법]

[0362] 충분히 질소 치환한 내용량 3m³의 반응조에 n-헵테인 1000L를 장입하고, 상온에서 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(Al=1.53mol/l) 610mL(0.93mol)을 적하하였다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 5L의 가지 달린 플라스크에 마그네틱 스티러를 넣고, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(Al=1.53mol/l)을 610mL(0.93mol), 이어서 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이-tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드 1.30g(1.86mmol)의 톨루엔 용액을 가하여, 20분간 교반하였다. 상기 반응조에 이 용액을 가하고, 그 후 수소 3200NL을 19Nm³/h로 10분 동안에 공급하였다. 그 후 프로필렌을 65kg/h, 수소를 반응조 내의 기상 농도가 57mol%(기상에 있어서의 프로필렌과 수소의 합계를 100mol%로 함)로 되도록 공급하면서 중합을 개시하였다. 수소의, 반응조 내의 기상 농도 57mol%를 유지하면서, 프로필렌을 65kg/h의 양으로 연속적으로 공급하여, 25℃에서 4시간 중합을 행한 후, 소량의 다이에틸렌 글라이콜 모노아이소프로필 에터를 첨가하여 중합을 정지하였다. 얻어진 폴리머를 헵테인 1.8m³로 세정하고, 80℃에서 15시간 감압 건조를 행한 결과, 폴리머 100kg이 얻어졌다.

[0363] (b-1) 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(PBER)

[0364] 사용한 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(b-1)의 물성은 이하와 같다;

[0365] 에틸렌 함량=10몰%, 1-뷰텐 함량=28몰%, Tm=관측되지 않음, MFR(230℃)=1.2g/10min, Mw/Mn=2.0.

[0366] [PBER(b-1)의 제조 방법]

[0367] 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 833ml의 건조 헥세인, 1-뷰텐 120g과 트리아이소뷰틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 65℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.33MPa로 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 0.62MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·과인켄(주)사제)을 혼합하고, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 내의, 지르코늄 원자가 0.002mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.6mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 65℃, 시스템 내부 압력을 0.62MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머의 중량은 73g이었다.

[0368] (b-2) 프로필렌·에틸렌 공중합체(PER)

[0369] 사용한 프로필렌·에틸렌 공중합체(b-2)의 물성은 이하와 같다;

[0370] 에틸렌 함량=18몰%, Tm=관측되지 않음, MFR(230℃)=0.9g/10min, rr 분율=84%, Mw/Mn=2.0.

[0371] [PER(b-2)의 제조 방법]

[0372] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에 1834ml의 건조 헥세인과 트라이아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 85℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 내의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 85℃, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 90g이었다.

표 1

조성	프로필렌계 중합체(A)		프로필렌계 공중합체(B)	
	(a-1)	(a-2)	(b-1)	(b-2)
(a) 프로필렌 함량 (mol%)	96	100	62	82
(b) 에틸렌 함량 (mol%)	3	0	10	18
(c) α-올레핀 함량 (mol%)	1	0	28	0
용점(Tm) (°C)	140	152/158	측정되지 않음	측정되지 않음
m m m m (%)	98	-	-	-
r r (%)	-	-	-	84
r r r r (%)	-	84	-	-
[η] (g/10분)	1.9	1.8	2.1	2.3
MFR	7.0	2.0	1.2	0.9
Mw/Mn	4.8	2.0	2.0	2.0

[0373]

[0374]

(B') 연질 프로필렌 중합체(iPBER)

[0375]

프로필렌·에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체(MFR=7.2g/10min, Tm=관측되지 않음, 에틸렌 함량=14몰%, 1-부텐 함량=19몰%, Mw/Mn=2.0, 쇼어 A 경도=45, mm 분율=92%)를 사용하였다. (아이소택틱 트리아드 분율(mm 분율)은, 국제 공개 제2004-087775호 팜플렛의 21페이지 7행 내지 26페이지 6행에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.)

[0376]

[iPBER(B')의 제조 방법]

[0377]

충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에 917ml의 건조 헥세인, 1-부텐 85g과, 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 65°C로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.77MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 0.78MPa로 조정하였다. 이어서, 다이메틸메틸렌(3-tert-부틸-5-메틸사이클로펜타다이엔일)플루오렌일지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 내의, 지르코늄 원자가 0.002mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.6mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부

온도 65℃, 시스템 내부 압력을 0.78MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 60.4g이었다.

- [0378] (C) 엘라스토머
- [0379] (C-I) 스타이렌계 엘라스토머(SEBS)
- [0380] 크레이톤 폴리머(주)사제 G1650을 사용하였다.
- [0381] (C-II) 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(EBR)
- [0382] 밀도=870kg/m³, Tm=53℃, MFR(230℃)=7.0g/10min, Mw/Mn=2.1의 EBR를 사용하였다.
- [0383] (D) 무기계 충전제
- [0384] 교와 화학 공업(주)사제 키스마 5P의 수산화 마그네슘(Mg(OH)₂)을 사용하였다.
- [0385] (E) 오일
- [0386] (E-I) 파라핀 오일
- [0387] 이데미쓰 고산(주)사제 PW-90(40℃에서의 동점도=90cst)를 사용하였다.
- [0388] (E-II) 실리콘 오일
- [0389] 도레 다우코닝(주)사제 SH-200(500CS)을 사용하였다.
- [0390] (F) 그래프트 변성 중합체(m-EBR)
- [0391] 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(F-I)를 이용하여, 무수 말레산 그래프트 변성 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(m-EBR)(F-II)를 제조하였다. 또한, 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(F-I)로서는, 밀도=885kg/m³, MFR(230℃)=1.0g/10min, Mw/Mn=2.1인 것을 사용하였다.
- [0392] [m-EBR(F-II)의 제조 방법]
- [0393] 메탈로센 촉매를 이용하여 제조한 표 1에 기재된 성상을 갖는 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(F-I) 10kg과, 무수 말레산 50g 및 다이-tert-뷰틸 퍼옥사이드 3g을 아세톤 50g에 용해한 용액을 헨셀 믹서 중에서 블렌드하였다.
- [0394] 이어서, 얻어진 블렌드물을 스크류 직경 40mm, L/D=26의 1축 압출기의 호퍼로부터 투입하여, 수지 온도 260℃, 압출량 6kg/시간으로 스트랜드상으로 압출하였다. 이어서, 수냉한 후, 펠렛화하여, 무수 말레산 그래프트 변성 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(m-EBR)(F-II)를 얻었다.
- [0395] 얻어진 그래프트 변성 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(m-EBR)(F-II)로부터, 미반응의 무수 말레산을 아세톤으로 추출 후, 이 공중합체 중에서의 무수 말레산 그래프트량을 측정하였다. 그 결과, 그래프트량은 0.43중량%이었다.
- [0396] 프로필렌계 중합체 조성물(G)(프로필렌계 중합체 조성물(G')에 해당함)
- [0397] 상기 프로필렌계 중합체(A)의 아이소택틱 폴리프로필렌(iPP)(A-I) 16wt% 및 연결 프로필렌계 공중합체(B)의 프로필렌·뷰텐·에틸렌 공중합체(sPBER)(B-I) 64wt%와 상기 무수 말레산 그래프트 변성 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(m-EBR)(F-II) 20wt%로 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물(G-I)을, (주)도요 세이키 세이사쿠쇼사제 라보 플라스토밀(Labo Plastomil)을 이용하여 190℃에서 혼련하여 제조하였다(표 2).

표 2

A-I	iPP	16wt%
B-I	sPBER	64wt%
F-I	m-EBR	20wt%

[0398]

[0399]

마찬가지로, 상기 프로필렌계 중합체(A)인 신디오택틱 폴리프로필렌(sPP)(A-II) 16wt% 및 연질 프로필렌계 공중합체(B)인 프로필렌·에틸렌 공중합체(sPER)(B-II) 64wt%와 상기 무수 말레산 그래프트 변성 에틸렌·1-뷰텐 공중합체(m-EBR)(F-II) 20wt%로 이루어지는 프로필렌계 중합체 조성물(G-II)을, (주)도요 세이키 세이사쿠쇼사제 라보 플라스틱밀을 이용하여 190℃에서 혼련하여 제조하였다(표 3).

표 3

A-II	sPP	16wt%
B-II	sPER	64wt%
F-II	m-EBR	20wt%

[0400]

[0401]

상기 원료의 물성 측정 및 산출 방법:

[0402]

(1) 코모노머(에틸렌, 1-뷰텐) 함량, 입체 규칙성(mm, rr, rrrr 분율)

[0403]

코모노머(에틸렌, 1-뷰텐) 함량 및 입체 규칙성(mm, rr, rrrr 분율)은 ¹³C-NMR 스펙트럼 측정을 행하여, 스펙트럼의 해석에 의해 구하였다.

[0404]

(2) MFR

[0405]

MFR은 ASTM D-1238에 준거하여, 190℃ 또는 230℃, 2.16kg 하중에 있어서의 측정을 행하여 구하였다.

[0406]

(3) 용점(Tm)

[0407]

용점(Tm)은 DSC의 발열·흡열 곡선을 구하여, 승온시의 최대 용해 피크 위치의 온도로부터 구하였다. 또한, DSC 측정은 시료를 알루미늄 팬에 채우고, (i)100℃/분으로 200℃까지 승온시켜서 200℃에서 5분간 유지한 후, (ii)10℃/분으로 -150℃까지 강온하고, 이어서 (iii)10℃/분으로 승온을 행하였다. 또한, 이때의 (iii)에서 얻어진 곡선을 발열·흡열 곡선으로 하였다.

[0408]

(4) 분자량 분포(Mw/Mn)

[0409]

분자량 분포(Mw/Mn)는 오쏘다이클로로벤젠 용매(이동상), 컬럼 온도 140℃에서 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 측정을 행하여, 폴리스타이렌 환산으로 구하였다.

[0410]

(5) 밀도

[0411]

밀도는 ASTM D1505 기재의 방법에 준거해서 측정을 행하여, 구하였다.

[0412]

본 실시예에 있어서, 평가한 항목의 측정 및 산출 방법은 이하와 같다.

[0413]

(1) 기계 물성(파단점 강도(TS), 파단점 신도(EL))

[0414]

JIS K7113-2에 준거하여, 2mmt 프레스 시트로써, 파단점 강도(TS), 파단점 신도(EL), 인장 탄성율(YM)을 측정하여, 각각 구하였다.

[0415]

(2) 경도(쇼어 D)

[0416]

경도(쇼어 D)는 ASTM D-2240에 준거하여, 2mm 두께의 시트 샘플을 이용하여, 측정 후 실온에서 48시간 경과시킨 후, D형 측정기를 이용하여, 압침 접촉 후, 즉시 눈금을 판독해서 구하였다.

[0417]

(3) 내열성(TMA)

[0418]

JIS K7196에 준거하여, 승온 속도 5℃/min로 1.8mmφ의 평면 압자에 2Kgf/cm²의 압력을 2mm 두께의 시트 샘플에 가하고, 그 때의 TMA 곡선으로부터 바늘 진입 온도(℃)를 구하여, 내열성(TMA)으로 하였다.

- [0419] (4) 저온 취화 온도(BTc)
- [0420] 저온 취화 온도(BTc)는 ASTM D746에 준거해서 측정하여, 구하였다.
- [0421] (5) 내상처성(글로스(gloss) 유지율)
- [0422] 내상처성(글로스 유지율)은, (주)도요 세이키 세이사쿠쇼사제 학진(學振) 마모 시험기, 및 선단을 면범포 #10으로 덮은 45R, SUS제 마모 압자 470g을 이용하여, 23℃에서, 이 마모 압자의 왕복 횟수 100회, 왕복 속도 33회/min, 스트로크 100mm의 조건 하에서, 두께 2mm의 시험편을 마모시키고, 마모 전후의 글로스로부터 아래와 같이 하여 구하였다. 또한, 이 값이 클수록 내상처성이 우수하다.
- [0423] $\text{글로스 유지율} = 100 \times \text{마모 후 글로스} / \text{마모 전 글로스}$
- [0424] (6) 내마모성(마모 손실량)
- [0425] 내마모성(마모 손실량, mg)은 JIS K7204에 준거하는 테이버(Taber) 마모 시험기를 이용하여, 마모륜(grinding wheel)(CS-17), 회전 속도 60rpm, 시험 횟수 1000회, 하중 1000g으로 측정을 행하여, 시험 전후의 샘플의 중량 변화로부터 구하였다.
- [0426] (7) 응력 흡수성(반발 탄성)
- [0427] 응력 흡수성(반발 탄성)은 2mm 두께의 프레스 시트를 4장 겹치고, 이 위에 50cm(=L₀)의 높이로부터 16g의 철구를 낙하시켰을 때의 철구의 튀어오르는 높이(=L)를 23℃에서 측정하고, 이때의 반발 탄성을 이하의 식을 이용하여 구하였다.
- [0428] $\text{반발 탄성}(\%) = L / L_0 \times 100$
- [0429] [실시예 1]
- [0430] 표 4의 배합으로 이루어지는 조성물을 (주)도요 세이키 세이사쿠쇼사제 라보 플라스틱밀을 이용하여 혼련하고, 이것을 프레스 성형기에 의해서, 두께 2mm의 시트로 성형하였다(가열: 190℃×7min, 냉각: 15℃×4min, 냉각 속도 약: -40℃/min). 이 시트에 대해서 상기 기계 물성, 경도, 내열성, 내상처성, 응력 흡수성을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0431] [실시예 2~10, 참고예 1, 비교예 1]
- [0432] 표 4의 배합으로 이루어지는 조성물로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 성형하고, 평가를 행하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

구분	중량%	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	비교예1
		15	15	13.5	13.5	13.5	13.5	15	15	15	15	15	15	15	13.5	13.5	
A-I	iPP																
A-II	sPP		15			13.5											
B-I	sPBER	60		54	54			60									
B-II	sPBER		60			54											
B'	iPBER																65
C-I	SEBS			7.5		7.5											
C-II	EBR				7.5	7.5											75
D	Mg(OH) ₂	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
E-I	페라핀 오일																
E-II	실리콘 오일																2
기계물성	TS	3	11	4	3	12	10	3	3	8	8	8	8	8	8	8	14
	EL	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<	800<
경도	쇼어 D	21	24	21	22	23	23	18	19	20	20	20	20	20	20	20	22
	TMA	106	136	105	105	133	133	104	103	131	132	109	109	109	109	109	61
내열성	클로스 유티율	78	86	74	71	81	78	72	86	78	88	88	88	88	88	88	58
	변형률	10	9	10	10	11	12	10	9	9	10	10	10	10	10	10	22
내상처성	응력흡수성	10	9	10	10	11	12	10	9	9	10	10	10	10	10	10	22
	변형률	10	9	10	10	11	12	10	9	9	10	10	10	10	10	10	22

※1: A~C성분의 랑게량 100중량부에 대한 배합량

[0433]

[0434]

본 발명의 프로펠렌계 수지 조성물(실시예 1 내지 10)은, 비교예에 이용한 에틸렌계 수지 조성물과 비교해서 양호한 내열성을 가짐과 동시에, 우수한 내상처성과 응력 흡수성을 가졌다.

[0435]

[실시예 11~14, 비교예 11]

[0436]

표 5의 배합으로 이루어지는 조성물을 (주)도요 세이키 세이사쿠쇼사제 라보 플라스틱밀을 이용하여 혼련하고, 이것을 프레스 성형기에 의해서, 두께 2mm의 시트로 성형하였다(가열: 190℃×7min, 냉각: 15℃×4min, 냉각 속도 약: -40℃/min). 이 시트에 대해서 상기 기계 물성, 경도, 저온 특성, 내마모성을 평가하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	비교예11
A-I	30		30		30
A-II		30		30	
C-I					
C-II					20
D	50	50	50	50	50
G-I	20	20	20	20	
G-II		20		20	
F-II			2	2	
	중량부(※1)				
기계물성	TS	MP _a	14	20	13
	EL	%	220	280	240
경도	쇼어 D		53	54	50
저온특성	BT _c	°C	-8	-21	-23
내마모성	마모손실량	mg	43	39	22
	※1:A~C성분의 합계량 100중량부에 대한 배합량				18
					300
					51
					-32
					17
					117

[0437]

[0438]

본 발명의 프로필렌계 수지 조성물(실시예 11 내지 14)은, 비교예 11과 비교해서, 특히 우수한 과단점 신도(EL) 및 내마모성을 가졌다.

[0439]

또한, 도 2에, 상술한 iPP(a-1), sPP(a-2), PBER(b-1) 및 PER(b-2), 및 하기의 중합체(AA-1) 내지 (AA-5), (BB-1) 내지 (BB-8) 및 아이소택틱 폴리머(DD-1) 내지 (DD-8)의 MFR과 $[\eta]$ 의 관계를 나타낸다. 아이소택틱 폴리머와 본 발명에서 사용되는 (A2)성분, (B)성분과는, 요건(b-2)에서 구별되는 것을 알 수 있다.

[0440]

[축매 합성에 1]

[0441]

다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드의 합성

[0442]

(i)합성

[0443]

질소 분위기 하에서, 자기 교반자 및 삼방향 코크를 구비한 300ml 3구 플라스크에 탈수 다이에틸 에터 200ml, 3.0M 에틸마그네슘 브로마이드의 다이에틸 에터 용액 52ml(154mmol)를 장입하였다. 빙수욕하에, 3-tert-부틸사이클로펜텐은 17.8g(129mmol)을 1시간 동안 적하하였다. 실온에서 20시간 교반한 후, 반응 용액을 2N 염산 100ml에 부었다. 유기층을 분리하여, 물층을 에터 50ml로 2회 추출하였다. 얻어진 유기층을 합하여 포화 탄산 수소 나트륨 수용액으로 2회, 물로 2회, 포화 식염수로 2회 세정하였다. 황산 마그네슘으로 건조하여, 용매를

증류제거하였다. 그 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 담황색 투명 액체를 20.2g(GC 순도 75%)을 얻었다. 수율은 78%이었다. 동정(同定)은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 행하였다. 이하에 그 측정 결과를 나타낸다.

[0444] ¹H-NMR 스펙트럼(270MHz, CDCl₃, TMS):

[0445] δ/ppm 6.19+6.05+5.81+5.77(m+m+m+m, 2H), 2.91+2.85(m+m, 2H),

[0446] 2.48-2.27(m, 2H), 1.15-1.08(s+s+m, 12H).

[0447] (ii) 3-tert-부틸-1-에틸-6,6-다이페닐폴벤의 합성

[0448] 질소 분위기 하에서, 자기 교반자 및 삼방향 코크를 구비한 300ml 3구 플라스크에 1-에틸-3-tert-부틸사이클로펜타다이엔 5.11g(23.9mmol)(GC 순도 75%), THF 150ml를 장입하였다. 드라이아이스/메탄올욕하에서, 1.56M n-부틸리튬 헥세인 용액 16ml(25.2mmol)를 천천히 적하하고, 그 후 20시간 실온으로 교반하였다. 얻어진 반응액에 1,3-다이메틸-2-이미다졸릴디논을 3.1ml(28.8mmol) 첨가하고, 계속해서 벤조페논 5.3g(28.8mmol)을 장입하여, 환류 하에서 48시간 교반하였다. 반응 용액을 2N 염산 100ml에 부었다. 유기층을 분리하여, 물층을 헥세인 50ml로 2회 추출하였다. 앞서의 유기층과 합하여, 포화 탄산 수소 나트륨 수용액, 물, 포화 염화 나트륨 수용액으로 세정하였다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 증류제거하였다. 그 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 오렌지색 고체 4.2g을 얻었다. 수율은 56%이었다. 동정은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 행하였다. 이하에 그 측정 결과를 나타낸다.

[0449] ¹H-NMR 스펙트럼(270MHz, CDCl₃, TMS):

[0450] δ/ppm 7.2-7.4(m, 10H), 6.3(m, 1H), 5.7(m, 1H), 1.70+1.85(q, 2H),

[0451] 1.15(s, 9H), 0.85(t, 3H).

[0452] (iii) 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)의 합성

[0453] 자기 교반자 및 삼방향 코크를 구비한 200ml의 3구 플라스크를 충분히 질소 치환하고, 질소 분위기 하에서 3.8g의 2,7-다이-tert-부틸플루오렌(13.7mmol)을 80ml의 탈수 다이에틸 에터에 용해하였다. 빙수욕하에, 이 용액에 9.2ml의 n-부틸리튬/헥세인 용액(1.56M: 14.3mmol)을 서서히 적하한 후, 실온에서 100시간 교반하였다. 이 반응 용액에 4.5g의 3-tert-부틸-1-에틸-6,6-다이페닐폴벤(14.3mmol)을 가하여, 환류 하에서 30시간 교반하였다. 반응 용액을 2N 염산 수용액 100ml에 빙욕 중에서 부은 후, 다이에틸 에터를 가하여 유기층을 분리하고, 물층을 다이에틸 에터 50ml로 2회 추출하였다. 앞서의 유기층과 합하여, 포화 탄산 수소 나트륨 수용액, 물, 포화 염화 나트륨 수용액으로 세정하였다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 용매를 증류제거하였다. 그 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 4.2g을 얻었다. 수율은 53%이었다. 동정은 전해 탈리-질량 분석 장치(FD-MS)로 행하였다. 이하에 그 측정 결과를 나타낸다.

[0454] FD-MS: m/z=592(M⁺).

[0455] (iv) 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드의 합성

[0456] 마그네틱 스테러 칩 및 삼방향 코크를 구비한 100ml의 슈렌크 플라스크(Schlenk flask)를 충분히 질소 치환하고, 질소 분위기 하에서 1.0g의 다이페닐메틸렌(3-tert-부틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-부틸플루오렌일)(1.68mmol)을, 40ml의 탈수 다이에틸 에터에 용해하였다. 이 용액에 1.56M의 n-부틸리튬 헥세인 용액 2.2ml(3.4mmol)를 빙욕 중에서 서서히 적하한 후, 실온으로 28시간 교반하였다. 이 반응 용액을 드라이아이스/메탄올욕하에서 충분히 냉각한 후, 0.39g의 사염화 지르코늄(1.68mmol)을 첨가하였다. 서서히 실온으로 되돌리면서 48시간 교반한 후, 용매를 감압 증류제거하였다. 헥세인으로 리슬러리(re-slurry)하고, 규조토를 충전한 유리 필터로 여과하였다. 필터 상의 갈색 고체를 소량의 다이클로로메테인으로 추출하여 여과하였다. 얻어진 헥세인 용액 및 다이클로로메테인 용액에 대하여 각각 용매를 감압 증류제거하였다. 어두운 오

렌지색 고체를 각각 소량의 펜테인 및 다이에틸 에터로 세정하고, 감압 건조함으로써, 오렌지색 고체로서 140mg(0.186mmol)의 목적 화합물을 얻었다. 동정은 ¹H-NMR 스펙트럼 및 FD-MS으로 행하였다. 이하에 그 측정 결과를 나타낸다.

[0457] ¹H-NMR 스펙트럼(270MHz, CDCl₃, TMS):

[0458] δ/ppm 7.90-8.07(m, 5H), 7.75(m, 1H), 7.15-7.60(m, 8H), 6.93(m, 1H),

[0459] 6.15-6.25(m, 2H), 5.6(d, 1H), 2.05+2.25(q, 2H),

[0460] 0.95-1.15(s+tt+s, 30H).

[0461] FD-MS: m/z=752(M⁺).

[0462] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-1))

[0463] [중합예 AA-1]

[0464] 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-1)의 합성

[0465] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 장입하여, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시키고, 25℃에서 20분간 유지시켜 놓았다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지 달린 플라스크에 마그네틱 스테러를 넣고, 이것에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(Al=1.53mol/l)을 5.00mmol, 이어서 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(3,6-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드의 톨루엔 용액 5.0 μmol을 가하여, 20분간 교반하였다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 놓은 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 가하여, 중합을 개시하였다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압 하, 25℃에서 45분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 폴리머 용액을 크게 과잉인 메탄올에 가하여, 폴리머를 석출시키고, 80℃에서 12시간, 감압 건조를 행한 결과, 폴리머 2.38g이 얻어졌다. 중합 활성은 0.63kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 [η]은 1.9dl/g, Tm1=152℃, Tm2=158℃이며, rrrr=93.5%이었다. 물성을 표 6에 나타낸다.

[0466] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-2))

[0467] Total사제 Finaplas1471(신디오택틱 폴리프로필렌, MFR=5.0g/10분)을 이용하였다. 물성을 표 6에 나타낸다.

[0468] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-3))

[0469] [중합예 AA-3]

[0470] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-3)의 합성)

[0471] 중합계에 추가로 수소를 공급한 이외는, 중합예 AA-1의 제조 방법에 준하여, 상기 중합체(AA-1)와 동일한 TMA 연화 온도, rrrr 분율, Mw/Mn을 갖고, [η]=1.4dl/g 인 신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-3)(프로필렌 호모폴리머)가 얻어졌다. 물성을 표 7에 나타낸다.

[0472] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-4))

[0473] [중합예 AA-4]

[0474] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-4)의 합성)

[0475] 중합계에 추가로 수소를 공급한 이외는 중합예 AA-1의 제조 방법에 준하여, 상기 중합체(AA-1)와 동일한 TMA 연화 온도, rrrr 분율, Mw/Mn을 갖고, [η]=1.2dl/g인 프로필렌 호모폴리머가 얻어졌다. 물성을 표 7에 나타낸다.

- [0476] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-5))
- [0477] Total사제 Finaplas1571(신디오택틱 폴리프로필렌, MFR=9.1g/10분)을 이용하였다. 물성을 표 7에 나타낸다.
- [0478] (신디오택틱 프로필렌 중합체(AA-6)의 합성)
- [0479] 충분히 질소 치환한 내용량 500ml의 유리제 오토클레이브에 톨루엔 250ml를 장입하여, 프로필렌을 150리터/시간의 양으로 유통시키고, 25℃에서 20분간 유지시켜 놓았다. 한편, 충분히 질소 치환한 내용량 30ml의 가지 달린 플라스크에 마그네틱 스티러를 넣고, 이것에 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(AI=1.53mol/l)을 5.00mmol, 이어서 다이벤질메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이페닐-3,6-다이-tert-부틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드의 톨루엔 용액 5.0 μmol을 가하여, 20분간 교반하였다. 이 용액을, 프로필렌을 유통시켜 놓은 유리제 오토클레이브의 톨루엔에 가하여, 중합을 개시하였다. 프로필렌 가스를 150리터/시간의 양으로 연속적으로 공급하고, 상압 하, 25℃에서 10분간 중합을 행한 후, 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 폴리머 용액을 크게 과잉인 메탄올에 가하여, 폴리머를 석출시키고, 80℃에서 12시간, 감압 건조를 행한 결과, 폴리머 6.95g이 얻어졌다. 중합 활성은 7.58kg-PP/mmol-Zr · hr이고, 얻어진 폴리머의 $[\eta]$ 는 2.9dl/g, $T_m=162.0^\circ\text{C}$ 이며, rrrr 분율=95.3%이었다. 이 조작을 반복하여, 필요량의 폴리머를 얻어서 실시예에 사용하였다.
- [0480] (프로필렌 · α-올레핀 공중합체(BB-1))
- [0481] [중합예(BB-1)]
- [0482] (프로필렌 · α-올레핀 공중합체(BB-1)의 합성)
- [0483] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.66MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.36MPa로 조정하였다. 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소 · 파인캡(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 70℃, 시스템 내부 압력을 1.36MPa로 에틸렌으로 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 105g이며, MFR이 0.7(g/10min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 $[\eta]=2.5(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 8에 나타낸다. 또한 rr_1 값은 78%이었다.
- [0484] (프로필렌 · α-올레핀 공중합체(BB-2))
- [0485] [중합예(BB-2)]
- [0486] (프로필렌 · α-올레핀 공중합체(BB-2)의 합성)
- [0487] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.64MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.34MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소 · 파인캡(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 70℃, 시스템 내부 압력을 1.34MPa로 에틸렌으로 유지하면서 15분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 109g이고, MFR이 0.6(g/10min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정된

[η]=2.6(dL/g)이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 8에 나타낸다. 또한 rr_1 값은 76%이었다.

[0488] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-3))

[0489] [중합예(BB-3)]

[0490] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-3)의 합성)

[0491] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 트라이아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 70℃, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 90g이고, MFR이 1.0(g/10min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 [η]=2.3(dL/g)이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 8에 나타낸다. 또한 rr_1 값은 75%이었다.

[0492] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-4))

[0493] [중합예(BB-4)]

[0494] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-4)의 합성)

[0495] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 1-부텐 20g과 트라이아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.63MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.33MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 70℃, 시스템 내부 압력을 1.33MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 102g이고, MFR이 1.0(g/10min)이며, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 [η]=2.3(dL/g)이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 8에 나타낸다. 또한 rr_1 값은 75%이었다.

[0496] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-5))

[0497] [중합예(BB-5)]

[0498] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-5)의 합성)

[0499] 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 833ml의 건조 헥세인, 1-부텐 120g과 트라이아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 60℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.33MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 0.62MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.002mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.6mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 60℃, 시스템 내부 압력을 0.62MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메

탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 73g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 $[\eta]=2.1(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 6에 나타낸다.

[0500] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-6))

[0501] [중합예(BB-6)]

[0502] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-6)의 합성)

[0503] 충분히 질소 치환한 2000ml의 중합 장치에, 833ml의 건조 헥세인, 1-뷰텐 120g과 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 60℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.33MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 0.63MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.002mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.6mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 60℃, 시스템 내부 압력을 0.63MPa로 에틸렌으로 유지하면서 20분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 2L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 97g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 $[\eta]=2.3(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 6에 나타낸다.

[0504] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-7))

[0505] [중합예(BB-7)]

[0506] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-7)의 합성)

[0507] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 70℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 70℃, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 90g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 $[\eta]=2.2(\text{dL/g})$ 이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 6에 나타낸다.

[0508] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-8))

[0509] [중합예(BB-8)]

[0510] (프로필렌· α -올레핀 공중합체(BB-8)의 합성)

[0511] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 헥세인과 트리아이소부틸알루미늄(1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 50℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.67MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 조정하였다. 이어서, 다이(p-클로로페닐)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(옥타메틸옥타하이드로다이벤조플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내

부 온도 50℃, 시스템 내부 압력을 1.37MPa로 에틸렌으로 유지하면서 10분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 78g이고, 135℃ 데칼린 중에서 측정된 $[\eta]=3.5(\text{dL/g})$ 이며, ^{13}C -NMR로 측정된 에틸렌 함량은 18mol%이었다. 얻어진 폴리머에 대해서 측정된 물성을 표 7에 나타낸다.

- [0512] (프로필렌 중합체(DD-1))
- [0513] (주)프라이م 폴리머사제 F102W(PP, MFR=2.1g/10분)을 이용하였다.
- [0514] (프로필렌 중합체(DD-2))
- [0515] (주)프라이م 폴리머사제 J104W(PP, MFR=5.2g/10분)을 이용하였다.
- [0516] (프로필렌 중합체(DD-3))
- [0517] (주)프라이م 폴리머사제 B101(PP, MFR=0.7g/10분)을 이용하였다.
- [0518] (프로필렌 중합체(DD-4))
- [0519] (주)프라이م 폴리머사제 J106G(PP, MFR=15.0g/10분)을 이용하였다.
- [0520] (프로필렌 중합체(DD-5))
- [0521] (주)프라이م 폴리머사제 J107G(PP, MFR=30.0g/10분)을 이용하였다.
- [0522] (프로필렌 중합체(DD-6))
- [0523] (주)프라이م 폴리머사제 J108M(PP, MFR=45.0g/10분)을 이용하였다.
- [0524] (프로필렌 중합체(DD-7))
- [0525] (프로필렌·에틸렌·뷰텐 공중합체의 합성)
- [0526] 충분히 질소 치환한 4000ml의 중합 장치에, 1834ml의 건조 핵세인과, 1-뷰텐 110g과 트리아이소뷰틸알루미늄 (1.0mmol)을 상온에서 투입한 후, 중합 장치 내부 온도를 55℃로 승온시키고, 프로필렌으로 시스템 내의 압력을 0.58MPa가 되도록 가압한 후에, 에틸렌으로, 시스템 내부 압력을 0.75MPa로 조정하였다. 이어서, 촉매 합성에 1에서 합성한 다이페닐메틸렌(3-tert-뷰틸-5-에틸사이클로펜타다이엔일)(2,7-다이-tert-뷰틸플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드와, 메틸알루미늄옥산의 톨루엔 용액(도소·파인켄(주)사제)을 혼합하여, 알루미늄 원자 및 지르코늄 원자가, 알루미늄 원자/지르코늄 원자=300/1(몰비)의 비율로 포함되는 톨루엔 용액을 조제하고, 이어서, 상기 톨루엔 용액 중의, 지르코늄 원자가 0.001mmol 포함되는 양(따라서 알루미늄 원자가 0.3mmol 포함되는 양)을 채취하여 중합기 내에 첨가하고, 내부 온도 55℃, 시스템 내부 압력을 0.75MPa로 에틸렌으로 유지하면서 25분간 중합하고, 20ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지하였다. 탈압 후, 4L의 메탄올 중에서 중합 용액으로부터 폴리머를 석출하여, 진공 하에서 130℃, 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 120.2g이고, MFR이 0.7(g/10min)이었다.
- [0527] (프로필렌 중합체(DD-8))
- [0528] 중합 온도를 40℃로 한 이외는, 상기 프로필렌 중합체(DD-7)의 제조 조건에 준하여 제조한, 상기 (DD-7)와 동일한 에틸렌 함량, 뷰텐 함량을 갖고, $[\eta]=4.0$, $M_w/M_n=2.1$ 을 갖는 폴리머를 이용하였다.

[0529] 상기 프로필렌 중합체(DD-1) 내지 (DD-8)의 물성을 표 9에 나타낸다.

표 6

	신디오택틱 프로필렌 중합체(AA)			프로필렌- α -올레핀 공중합체(BB)		
	(AA-1)	(AA-2)	(BB-5)	(BB-6)	(BB-7)	
(a) 프로필렌 함량 (mol%)	100	100	86	82	82	
(b) 에틸렌 함량 (mol%)	0	0	5	10	18	
(c) α -올레핀 함량 (mol%)	0	0	29	28	0	
응점(Tm) (°C)	152/158	113/125	-	-	-	
rrrr (%)	94	69	-	-	-	
[η]	1.9	1.6	2.1	2.3	2.2	
MFR (g/10분)	2.4	5.0	1.2	0.9	1.1	
ΔH (mJ/mg)	62	33	-	-	-	
Tg (°C)	-5.7	-6.5	-15.2	-23.7	-26.8	
Mw/Min	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
t _{re} (110°C) (sec)	188	22730				
테케인 기용부량 (%)	<0.5	25				

[0530]

표 7

	신디오택틱 프로필렌 중합체(A)		프로필렌- α -올레핀 공중합체(B)	
	(AA-3)	(AA-4)	(AA-5)	(BB-8)
I. I. (%)	-	-	-	75
MFR (g/10min)	16.8	20.3	9.1	0.1
$[\eta]$ (dL/g)	1.4	1.2	1.3	3.5

[0531]

표 8

		프로필렌- α -올레핀 공중합체			
		(BB-1)	(BB-2)	(BB-3)	(BB-4)
조성	(a) 프로필렌 함량 (mol%)	77	72	82	68
	(b) 에틸렌 함량 (mol%)	23	28	18	27
	(c) α -올레핀 함량 (mol%)	0	0	0	5
용점(T _m) (°C)		-	-	-	-
r.r.r. (%)		-	-	-	-
r.r. (%)		82.9	84.6	83.5	82.1
MFR (g/10min)		0.7	0.6	1.0	1.0
[η] (dl/g)		2.5	2.6	2.3	2.3
ΔH (mJ/mg)		-	-	-	-
T _g (°C)		-30.1	-34.9	-26.8	-35.4
M _w /M _n		2.0	2.0	2.0	2.0

[0532]

표 9

		프로필렌 중합체(D)							
		(DD-1)	(DD-2)	(DD-3)	(DD-4)	(DD-5)	(DD-6)	(DD-7)	(DD-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
mmmm	(%)	-	-	-	96	-	96	-	-

[0533]

산업상 이용 가능성

[0534]

본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하고, 또한, 양호한 유연성과 함께, 우수한 기계 강도, 과단점 신도 및 내상저성을 갖는다. 또한, 본 발명의 프로필렌계 수지 조성물은 무기계 충전제를 높은 비율로 포함하기 때문에, 난연성을 갖은 성형체, 예컨대, 전선, 건재 등에 폭넓게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049]

[도 1] 도 1은 본 발명의 실시예에 기재된 신디오택틱 프로필렌 중합체(A-1)에 대해서, 특정한 등온 결정화 온도(T_{iso})와 상기 온도에서의 반결정화 시간($t_{1/2}$)의 관계도면이다. 또한, 굵은 선으로 둘러싸인 부분은, 본 발명의 바람직한 신디오택틱 프로필렌 중합체(A2)의 바람직한 성질인 부등식(수학식 1)의 영역을 나타낸다. 또한, 참고로 실시예에서는 사용하지 않지만, (A2)의 바람직한 성질인 부등식(수학식 1)의 범위에 들어가는 폴리머(AA-6)에 대해서도 플롯이 나타내어져 있다. 또한, (A2)의 범위 내이며, 부등식(수학식 1)을 만족하지 않는 폴리머(AA-2)에 대해서도 플롯하고 있다.

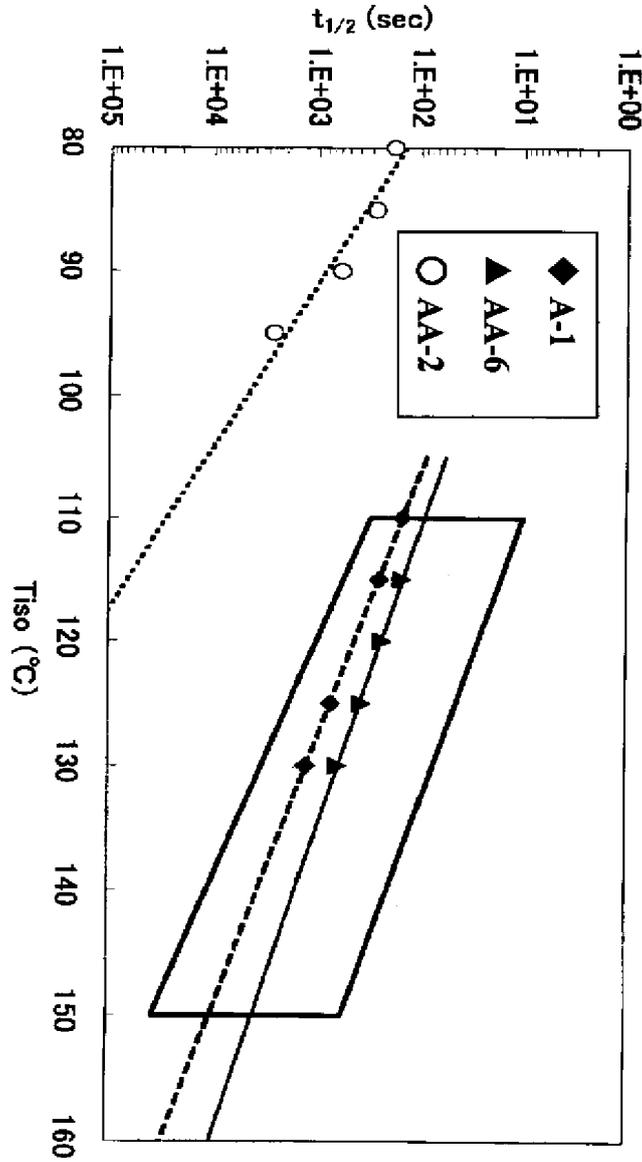
[0050]

[도 2] 도 2는 본 발명에 이용되는 (A2)성분 또는 (B)성분에 해당하는 폴리머와, 아이소택틱 프로필렌계 중합체

에 대해서, MFR과 $[\eta]$ 의 관계를 플롯한 도면이다. 또한, 굵은 선으로 둘러싸인 부분은, 본 발명에 이용되는 (B)성분의 바람직한 성질 중 하나인 요건(b-2)으로 규정되는 영역을 나타내고, 파선은 (b-2)의 바람직한 범위를 나타낸다.

도면

도면1



도면2

