

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09J 151/00  
B32B 27/28  
C09J 123/08

(11) 공개번호 특2000-0064782  
(43) 공개일자 2000년11월06일

(21) 출원번호 10-1998-0707578  
(22) 출원일자 1998년09월24일  
    번역문제출일자 1998년09월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP1998/00213 (87) 국제공개번호 WO 1998/32809  
(86) 국제출원출원일자 1998년01월21일 (87) 국제공개일자 1998년07월30일  
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 독일 프랑스 영국 이탈리아  
    국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 인도네시아 일본 대한민국 뉴  
    질랜드 싱가포르

(30) 우선권주장 97-012925 1997년01월27일 일본(JP)  
338346 1997년12월09일 일본(JP)  
(71) 출원인 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 나카니시 히로유키  
일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5  
(72) 발명자 모리조노 겐이찌  
일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쨌오 와끼 6-1-2미쓰이 가가쿠 가부시키가이  
샤 내  
오카다 게이찌  
일본국 야마구찌켄 구가군 와끼쨌오 와끼 6-1-2미쓰이 가가쿠 가부시키가이  
샤 내  
시게모토 히로미  
일본국 지바켄 이찌하라시 지구사가이간 3 미쓰이가가쿠 가부시키가이샤 내  
가와찌 히데시  
일본국 지바켄 이찌하라시 지구사가이간 3 미쓰이가가쿠 가부시키가이샤 내  
(74) 대리인 문기상, 문두현, 조기호

**심사청구 : 있음**

**(54) 접착성 수지조성물 및 그 조성물을 접착층용으로 사용한 적층체**

**요약**

본 발명의 접착성 수지조성물은 불포화카복실산 또는 그 유도체의 그래프트양이 0.01~30 중량% 인 일부 또는 전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유한다. 적층체는 (I) 폴리에스테르 수지층 또는 폴리카보네이트층, (II) 상기 접착성 수지조성물로 형성된 접착층 및 (III) 검화올레핀/비닐아세테이트 공중합층으로 구성되어있다. 접착성 수지조성물은 열온수에 접촉시켜도 접착강도가 저하되지 않고, 적층체는 우수한 가스 차단성을 지니며 또한 레토르트 처리에 사용할 수 있다.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 접착성 수지조성물 및 이 조성성물을 접착층용으로 사용한 적층체에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 열온수에 접촉시킬 때에도 접착강도가 저하되지 않는 접착성 수지조성물 및 그 조성물을 사용하여 가스 차단성이 우수하고 레토르트처리에 적용할 수 있는 적층체에 관한 것이다.

**배경기술**

폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르수지는 기계적강도, 강성, 내열성, 내약품성, 내오일성 및 투명성이 우수하다. 이 우수한 특성을 이용하여, 폴리에스테르수지는 필름, 시트 및 컨테이너 등의 포장재 형성용으로 널리 사용된다. 그러나 폴리에스테르수지는 산소등의 가스에 대한 높은 투과성을 지니므로, 높은 가스 내투과성을 요구하는 포장재(예: 식품, 의약 및 화장품용 포장재) 형성용으로 사용할 수 없다.

또한 폴리카보네이트수지는 투명성, 내열성 및 냄새 보존성이 우수하지만, 산소등의 가스에 높은 투과성을 지닌다. 그러므로, 폴리카보네이트수지는 높은 가스 내투과성을 요구하는 포장재(예: 식품용 포장재)

형성용으로 사용할 수 없다.

폴리에스테르수지 및 폴리카보네이트수지의 가스 내투과성을 향상시키기 위하여, 폴리에스테르수지 및 폴리카보네이트수지 보다 가스 내투과성이 우수한 검화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체수지 등의 수지가 이 수지함이 제안되어있다. 그러나 폴리에스테르 혹은 폴리카보네이트 수지와 검화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체수지 사이의 접착강도는 항상 만족스럽지는 않으므로, 이 수지를 적층할 때 혹은 생성된 적층체를 사용할 때 부분적인 분리가 발생하는 문제점이 있으며, 이 결과 가스 내투과성이 감소하고 최종 제품의 외관 혹은 기계적강도가 나빠진다.

이 문제점을 극복하기 위하여, 폴리카보네이트층 혹은 폴리에스테르층, 불포화 카복실산 혹은 그 유도체로 그래프트 변성한 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 랜덤 공중합체로부터 형성된 중간 접착층 및 검화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 층으로 구성된 적층체가 특개소61-270155 및 특개소62-158043에 개시되어있다. 이 적층체는 가스 내투과성이 우수할 뿐아니라 상온에서 우수한 접착력을 갖지만, 그러나 이 적층체를 고온 충전처리 혹은 레토르트처리 등의 고온처리에 적용시킬 경우에, 접착강도가 떨어져서 층분리가 발생할 수 있고 그 결과 가스 내투과성이 저하된다.

본 출원인에 의하여 출원된 특개평1-45445(대응 USP 5055526, EP315418B)에는 고온 충전처리 혹은 레토르트처리 등의 고온처리에 적용시킨 후에도 층간에 접착강도가 저하하지 않는 적층체를 형성할 수 있는 접착성 수지조성물 및 그 조성물을 사용한 적층체가 개시되어있다.

상기 접착성 수지조성물은:

(a) 용융유속 0.1~50 g/10분, 밀도 0.850~0.900 g/cm<sup>3</sup>, 에틸렌함량 75~95 mol% 및 결정화도(X선 회절기로 측정함) 30% 이하를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 95~50 중량%;

(b) 용융유속 0.1~50 g/10분 및 비닐아세테이트 함량 5~40 중량%를 갖는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 5~50 중량%; 및

(c) 불포화 카복실산 혹은 그 유도체의 그래프트양 0.05~15 중량%, 용융유속 0.1~50 g/10분, 밀도 0.900~0.980 g/cm<sup>3</sup> 및 결정화도(X선 회절기로 측정함) 30% 이상을 갖는 일부 혹은 전부 그래프트 변성된 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체 1.0~30 중량%(성분(a) 및 성분(b) 합계량 100 중량% 대비)로 구성되어있으며,

상기 조성물은 그래프트율 0.01~3 중량%, 용융유속(MFR) 0.1~50 g/10분 및 결정화도 35% 이하를 갖는다.

상기 출원에서 개시된 적층체는 폴리에스테르 혹은 폴리카보네이트층, 상기 접착성 수지조성물로부터 형성된 중간층 및 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층으로 구성되어있다.

상기 접착성 수지조성물은 고온처리후 실온에서 우수한 접착특성을 갖지만, 이 조성물을 사용한 적층체는 이를 고온충전처리 혹은 레토르트처리에 적용할 때에 종종 층분리가 발생한다.

따라서, 적층체를 고온충전처리 혹은 레토르트처리에 적용할 때에도 층분리가 억제될 수 있는 접착성 수지조성물의 개발이 요구된다.

적층체를 고온충전처리 혹은 레토르트처리등의 가혹한 처리에 적용할 때에도, 그 조성물을 사용한 적층체의 층분리가 억제되고, 고온처리후 실온에서 실질적인 접착강도를 유지하고 고온에서도 우수한 내온 접착특성을 갖는 접착성 수지조성물을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

본 발명의 또 다른 목적은 폴리카보네이트층 혹은 폴리에스테르수지층, 접착층으로서 상기 접착성 수지조성물층 및 검화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체층으로 구성되어있고, 우수한 가스 내투과성을 갖고 고온 충전처리 혹은 레토르트처리에 적용할 경우에도 층분리가 없는 적층체를 제공하는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명에의한 접착성 수지조성물은 최소한 불포화 카복실산 혹은 그 유도체의 그래프트양 0.01~30 중량%를 갖는 일부 혹은 전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유한다.

본 발명에의한 접착성 수지조성물은 예를들면 하기성분(A) 및 (B)의 합계량 100 중량부에 대하여:

(A) 불포화 카복실산 혹은 그 유도체의 그래프트양 0.01~30 중량%를 갖는 일부 혹은 전부 그래프트 변성된 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체 1~80 중량부; 및

(B) 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도된 구성단위에 대한 에틸렌으로부터 유도된 구성단위의 몰비(에틸렌/ $\alpha$ -올레핀)가 45/55~95/5 인 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체, 및 비닐아세테이트 함량 5~40 중량%를 갖는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체로부터 선택한 최소한 1개의 연성 중합체 20~99 중량부로 구성된 조성물이다.

본 발명에의한 접착성 수지조성물은 에틸렌 중합체 혹은 그 변성물, 및/또는 프로필렌 중합체 혹은 그 변성물을 일부 혹은 전부 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체(A) 및 연성 중합체(B)의 합계량 100 중량부에대하여 0.1~50중량부 더 포함해도 좋다.

본 발명의 접착성 수지조성물은 레토르트 포장재 혹은 고온 충전 포장재용 적층체를 제조하는 접착제로서 양호하게 사용할 수 있다.

본 발명에의한 제1 적층체는:

(I) 폴리에스테르수지층,

(II) 상기 접착성 수지조성물로부터 형성된 접착층, 및

(111) 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층 으로 구성되어 있다.

본 발명의 제2 적층체는;

(1) 폴리카보네이트수지층,

(11) 상기 접착성 수지조성물로부터 형성된 접착층, 및

(111) 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층 으로 구성되어 있다.

본 발명에 의한 레토르트포장재 혹은 고온 충전 포장재는 상기 적층체로부터 형성된다.

본 발명의 실시를 위한 최량의 대양

본 발명에 의한 접착성 수지조성물과 그 조성물을 사용한 적층체를 하기에 상세히 설명한다.

우선, 접착성 수지조성물을 설명한다.

본 발명에 의한 접착성 수지조성물은 주성분으로 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유하며, 다른 성분으로서 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 혹은 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 등의 연성 중합체를 함유한다. 이들 성분을 하기에 설명한다.

그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체

본 발명에 사용하는 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체(하기에 종종 '변성된 공중합체'라고도 표시함)는  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체를 불포화 카복실산 혹은 그 유도체로 일부 혹은 전부 그래프트-변성시킴으로서 제조된다.

그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체 제조용 출발물질인  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체는 에틸렌 및 방향족 비닐화합물의 랜덤 공중합체(에틸렌/방향족비닐화합물 공중합체) 혹은 에틸렌, 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀 및 방향족 비닐화합물의 랜덤 공중합체(에틸렌/ $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 공중합체)이다.

에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체에서, 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 양은 99.95~70 mol%, 바람직하게는 99.90~80 mol%, 더욱 바람직하게는 99.00~88 mol%; 방향족 비닐화합물로부터 유도되는 구성단위의 양은 0.05~30 mol%, 바람직하게는 0.10~20 mol%, 더욱 바람직하게는 1.00~12 mol% 이다.

방향족 비닐화합물로부터 유도되는 구성단위의 양이 상기 범위의 하한 보다 작을 경우에는, 생성된 조성물의 내열성 및 접착력이 종종 저하된다. 방향족 비닐화합물로부터 유도되는 구성단위의 양이 상기 범위의 상한 보다 클 경우에는, 생성된 조성물의 내열성 및 접착력이 종종 저하된다.

방향족 비닐화합물의 예로는 스티렌; *o*-메틸스티렌, *m*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, *o,p*-디메틸스티렌, *o*-에틸스티렌, *m*-에틸스티렌 및 *p*-에틸스티렌 등의 모노 혹은 폴리알킬스티렌; 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 비닐벤조산, 메틸비닐벤조에이트, 비닐벤질아세테이트, 하이드록시스티렌, *o*-클로로스티렌, *p*-클로로스티렌 및 디비닐벤젠 등의 관능기 함유 스티렌 유도체; 3-페닐프로필렌; 4-페닐부텐 및  $\alpha$ -메틸스티렌 등을 들 수 있다. 이 중에서 스티렌 및 4-메톡시스티렌이 바람직하다.

에틸렌/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체에서, 에틸렌 이외의  $\alpha$ -올레핀이 방향족 비닐화합물과 공중합해도 좋다.  $\alpha$ -올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센 및 1-에이코센 등의 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀을 들 수 있다. 이들  $\alpha$ -올레핀은 단독으로 혹은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

에틸렌/ $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 공중합체에서,

탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성단위에 대한 에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 몰비(에틸렌/ $\alpha$ -올레핀)는 99/1~70/30, 바람직하게는 99/1~80/20, 더욱 바람직하게는 99/1~90/10 이며;

에틸렌으로부터 유도되는 구성단위와 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 합계량은 99.95~70 mol%, 바람직하게는 99.90~80 mol%, 더욱 바람직하게는 99.00~88 mol% 이며;

방향족비닐화합물로부터 유도되는 구성단위의 양은 0.05~30 mol%, 바람직하게는 0.10~20 mol%, 더욱 바람직하게는 0.10~12 mol% 이다.

에틸렌으로부터 유도되는 구성단위의 양, 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 양 및 방향족비닐화합물로부터 유도되는 구성단위의 양이 각각 상기 범위에 있을 경우, 생성 조성물은 우수한 내열성 및 접착력을 갖는다.

$\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체에서, 비공액 디엔 등의 다른 단량체가 공중합되어도 좋다. 비공액 디엔의 예로는 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,5-헵타디엔, 5-메틸렌-2-노르보르넨, 5-에틸렌-2-노르보르넨, 5-이소프로페닐-2-노르보르넨, 2,5-노르보르나디엔, 1,6-싸이클로옥타디엔, 2-에틸렌-2,5-노르보르나디엔, 2-이소프로페닐-2,5-노르보르나디엔, 디싸이클로펜타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 트리싸이클로펜타디엔, 및 디하이드로디싸이클로펜타디엔옥시메틸렌의 에스테르 및 불포화 카복실산(예: 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산)을 들 수 있다. 이 비공액 디엔은 단독 혹은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

$\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체의 135°C 데카린중에서 측정된 극한점도 $[\eta]$ 는 0.1~10 dl/g, 바람직하게는 0.5~8 dl/g, 더욱 바람직하게는 1~5 dl/g 이다. 또한 시차 주사 열량계로 측정된  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체의 흡열곡선에서, 최대 피크부의 온도( $T_m$ )는 60~125°C, 바람직하

게는 70~110℃이다. 이 경우 내열성이 우수한 접착성 수지조성물을 얻을 수 있다.

$\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체에서, 방향족 비닐화합물로부터 유도되는 모든 구성단위에 대한 방향족 비닐화합물로부터 유도되는 최소한 2개의 구성단위 연속 비율은 1%이하, 바람직하게는 0.1% 이하가 좋다. 방향족 비닐화합물로부터 유도되는 2개 구성단위의 연속비율은  $^{13}\text{C-NMR}$ 로 구할 수 있다.

$\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체가 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체일 경우, 공중합체의  $^{13}\text{C-NMR}$  분광기와 하기 방정식으로 구한 B값은 0.80~2.00, 바람직하게는 0.90~1.50, 더욱 바람직하게는 0.95~1.45, 특히 바람직하게는 1.00~1.40 이다.

$$B = [P_{SE}] / (2 \cdot [P_E] \cdot [P_S])$$

식중  $[P_E]$ 는 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체내에서 에틸렌으로부터 유도된 구성단위(에틸렌단위)의 몰분율이며,  $[P_S]$ 는 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체내에서 방향족 비닐화합물로부터 유도된 구성단위(방향족비닐화합물 단위)의 몰분율이며,  $[P_{SE}]$ 는 에틸렌/방향족 비닐화합물 공중합체내에서 모든 다이아드 연속의 수에 대한 에틸렌단위-방향족비닐화합물단위 연속의 수의 비율이다.

B값은 공중합체내에서 에틸렌단위와 방향족비닐화합물단위의 분포지수이며, J.C. Randall의 보고서(Macromolecules, 15,353(1982))에 의거하여 구했다.

B값이 클수록, 에틸렌단위 혹은 방향족비닐화합물단위의 블록형태 연속은 짧아진다. 이는 에틸렌단위 및 방향족비닐화합물단위의 분포가 균일함을 나타낸다. B값이 1보다 작을 경우, 에틸렌단위 및 방향족비닐화합물단위의 분포가 불균일하며, 에틸렌단위 혹은 방향족비닐화합물단위의 블록형태 연속이 길어진다.

다음에는  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체를 제조하는 방법을 설명한다.

본 발명에 사용하는  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체는 에틸렌, 방향족 비닐화합물, 및 필요에 따라 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀을 메탈로센촉매(a)의 존재하에서 공중합하여 제조할 수 있다.

메탈로센촉매(a)로서, 단부위촉매로 통상 사용되어 온 촉매 및 이에 유사한 촉매등의 다양한 촉매를 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 천이금속의 메탈로센화합물(b)(천이금속화합물), 유기알루미늄 옥시화합물(c) 및/또는 이온화 이온성화합물(d)로 이루어진 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

적당한 메탈로센화합물(b)의 예로는 IUPAC 무기화학명명법 개정판(1989)의 1~18 군으로 표시된 주기율표(장주기타일)의 4족의 원소 중에서 선택한 천이금속의 메탈로센화합물, 구체적으로는 하기 일반식(1)으로 표시되는 메탈로센화합물을 들 수 있다.



상기 식(1)에서, M은 주기율표의 4족원소로부터 선택한 천이금속화합물, 예를 들어, 지르코늄, 티탄 혹은 하프늄이고, x는 천이금속의 원자가이다.

L은 천이금속에 배위한 배위자이다. 적어도 하나의 배위자 L은 치환기를 가져도 좋은 사이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자이다.

사이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자의 예로는 사이크로펜타디에닐, 메틸사이크로펜타디에닐, 에틸사이크로펜타디에닐, n- 혹은 i-프로필사이크로펜타디에닐, n-, i-, sec- 혹은 t-부틸사이크로펜타디에닐, 헥실사이크로펜타디에닐, 옥틸사이크로펜타디에닐, 디메틸사이크로펜타디에닐, 트리메틸사이크로펜타디에닐, 테트라메틸사이크로펜타디에닐, 펜타메틸사이크로펜타디에닐, 메틸에틸사이크로펜타디에닐, 메틸프로필사이크로펜타디에닐, 메틸부틸사이크로펜타디에닐, 메틸헥실사이크로펜타디에닐, 메틸벤질사이크로펜타디에닐, 에틸부틸사이크로펜타디에닐, 에틸헥실사이크로펜타디에닐 및 메틸사이크로헥실사이크로펜타디에닐 등의 알킬 혹은 사이크로알킬치환 사이크로펜타디에닐기를 들 수 있다.

또한, 인데닐기, 4,5,6,7-테트라하이드로인데닐기 및 플루오레닐기도 들 수 있다.

이 기들은 할로겐 원자 혹은 트리알킬실릴기로 치환되어도 좋다.

상기 배위자 중, 알킬치환사이크로펜타디에닐기가 특히 바람직하다.

상기 식(1)로 표시한 화합물이 사이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자를 2개 이상 가질 경우, 사이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자 2개가 에틸렌 혹은 프로필렌 등의 알킬렌기, 이소프로필리덴과 디페닐메틸렌 등의 치환알킬렌기, 실릴렌기, 혹은 디메틸실리렌, 디페닐실릴렌 혹은 메틸페닐실릴렌 등의 치환실릴렌기를 통해 서로 결합하고 있어도 좋다.

사이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자이외의 다른 L의 예로는 탄소수 1~12의 탄화수소기, 알콕시기, 아릴옥시기, 설폰산함유기( $-\text{SO}_3\text{R}^1$ ), 할로겐원자 혹은 수소원자를 들 수 있다. 여기서  $\text{R}^1$ 는 알킬기, 할로겐 원자로 치환된 알킬기, 아릴기, 혹은 할로겐원자 혹은 알킬기로 치환된 아릴기이다.

탄소수 1~12의 탄화수소기의 예로는 알킬기, 사이크로알킬기, 아릴기 및 아할킬기를 들 수 있고, 더욱 구체적으로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실 및 도데실 등의 알킬기;

사이크로펜틸과 사이크로헥실 등의 사이크로알킬기;

페닐과 톨릴 등의 아릴기;

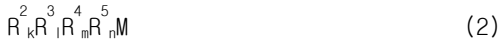
벤질과 네오펜 등의 아할킬기 등을 들 수 있다. 알콕시기의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, t-부톡시, 펜톡시, 헥소시 및 옥톡시 등을 들 수 있다.

아릴옥시기는, 예를 들어 페녹시이다.

설폰산함유기(-SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>)의 예로는 메탄설포나토, p-톨루엔설포나토, 트리플루오로메탄설포네이트 및 p-클로로벤젠설포나토를 들 수 있다.

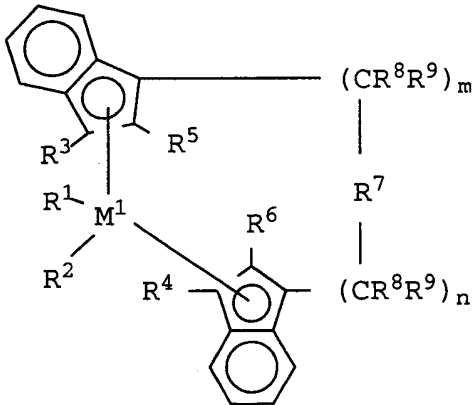
할로겐원자의 예로는, 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 들 수 있다.

천이금속의 원자가가 4 인 상기식(1)의 메탈로센화합물(b)은 구체적으로는 하기식(2)로 표시된다:



상기식 중, M은 상기한 천이금속이고, 바람직하게는 지르코늄과 티타늄이고, R<sup>2</sup>는 싸이크로펜타디에닐 골격을 가진 기(배위자)이고, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>는 각각 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각 독립적으로 싸이크로펜타디에닐 골격을 가진 기이거나 혹은 상기식(1)에서 싸이크로펜타디에닐 골격을 가진 배위자이외의 L과 같고, k는 1 이상의 정수이고, k+l+m+n = 4 이다.

또한, 하기식(A)의 브릿지타입 천이금속화합물(메탈로센화합물)을 사용할 수도 있다.



(A)

상기식 (A)에서, M<sup>1</sup> 은 주기율표 IV족의 금속, 예를 들어, 티탄, 지르코늄 혹은 하프늄이다.

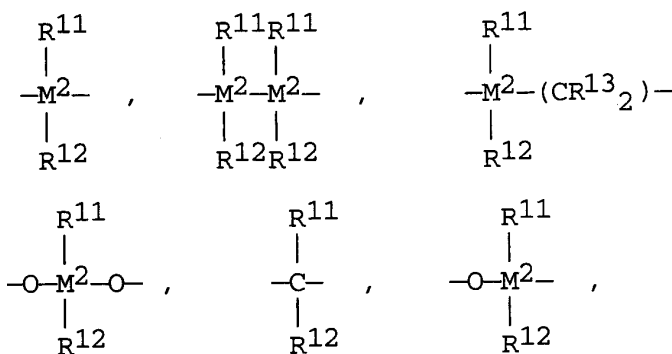
R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 동일 혹은 상이해도 좋고, 각각 수소, 탄소수 1~10 바람직하게는 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10 바람직하게는 1~3의 알콕시기, 탄소수 6~10 바람직하게는 6~8의 아릴기, 탄소수 6~10 바람직하게는 6~8의 아릴옥시기, 탄소수 2~10 바람직하게는 2~4의 알케닐기, 탄소수 7~40 바람직하게는 7~10의 아릴알킬기, 탄소수 7~40 바람직하게는 7~12의 알킬아릴기, 탄소수 8~40 바람직하게는 8~12의 알릴알케닐기, 혹은 할로겐원자 바람직하게는 염소이다.

R<sup>3</sup>와 R<sup>4</sup>는 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각 수소, 할로겐 바람직하게는 불소, 염소 혹은 브롬, 할로겐화되어도 좋은 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~4의 알킬기, 할로겐화되어도 좋은 탄소수 6~10 바람직하게는 6~8의 아릴기, 혹은 -NR<sup>10</sup><sub>2</sub>, -SR<sup>10</sup>, -OSiR<sup>10</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>10</sup><sub>3</sub> 혹은 -PR<sup>10</sup><sub>2</sub>이고, 여기서 R<sup>10</sup>은 할로겐원자, 바람직하게는 염소, 탄소수 1~10 바람직하게는 1~3의 알킬기, 혹은 탄소수 6~10 바람직하게는 6~8의 아릴기이다.

R<sup>3</sup>와 R<sup>4</sup>는 각각 수소가 특히 바람직하다.

R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>는 각각 동일 혹은 상이해도 좋으나 동일한 것이 바람직하며, R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>는 각각 수소가 아님을 제외 하고는 R<sup>3</sup>와 R<sup>4</sup>에서와 동일하며, 각각 바람직하게는 할로겐화되어도 좋은 탄소수 1~4의 알킬기 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 혹은 트리플루오로메틸이며, 바람직하게는 메틸이다.

R<sup>7</sup>은



$=BR^{11}$ ,  $=AIR^{11}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{11}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{11}$  혹은  $=P(O)R^{11}$ 이고, 여기서  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  과  $R^{13}$ 은 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각 수소, 할로겐원자, 탄소수 1~10 바람직하게는 1~4의 알킬기, 더욱 바람직하게는 메틸, 탄소수 1~10의 플루오로알킬기 바람직하게는  $CF_3$ , 탄소수 6~10 바람직하게는 6~8의 아릴기, 탄소수 6~10의 플루오로아릴기 바람직하게는 펜타플루오로페닐, 탄소수 1~10 바람직하게는 1~4의 알콕시기 특히 바람직하게는 메톡시, 탄소수 2~10 바람직하게는 2~4의 알케닐기, 탄소수 7~40 바람직하게는 7~10의 아릴알킬기, 탄소수 8~40 바람직하게는 8~12의 아릴알케닐기, 탄소수 7~40 바람직하게는 7~12의 알킬아릴기, 혹은  $R^{11}$ 과  $R^{12}$ , 혹은  $R^{11}$ 과  $R^{13}$ 은 이들이 결합되어 있는 원자들과 함께 환을 형성해도 좋다.

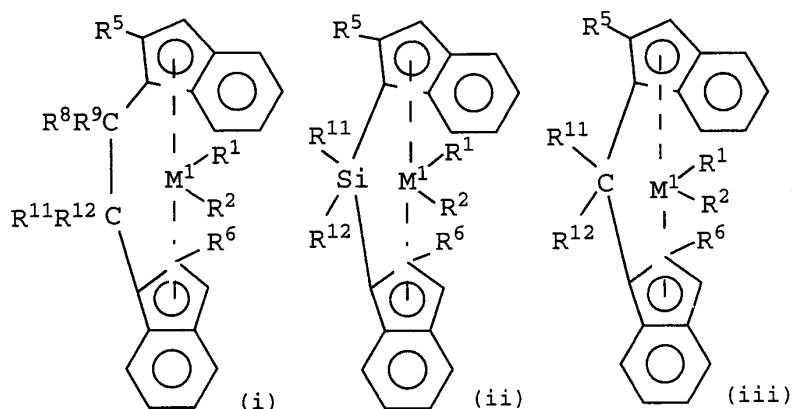
$M^2$ 는 실리콘, 게르마늄 혹은 주석, 바람직하게는 실리콘 혹은 게르마늄이다.

$R^7$ 은 바람직하게는  $=CR^{11}R^{12}$ ,  $=SiR^{11}R^{12}$ ,  $=GeR^{11}R^{12}$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=PR^{11}$  혹은  $=P(O)R^{11}$ 이다.

$R^8$ 과  $R^9$ 은 각각 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각은  $R^{11}$ 에서와 동일하다.

$m$ 과  $n$ 은 각각 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각 0, 1 혹은 2 바람직하게는 0 혹은 1이고,  $m+n$ 은 0, 1 혹은 2 바람직하게는 0 혹은 1이다.

상기 조건을 만족하는 특히 바람직한 메탈로센화합물은 하기식 (i)~(iii)으로 표시되는 화합물이다.



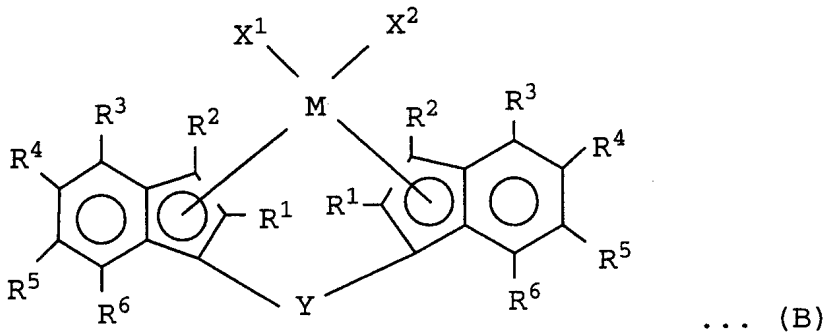
상기 식 (i), (ii) 및 (iii)에서,  $M^1$ 은 Zr 혹은 Hf이고,  $R^1$ 과  $R^2$ 는 각각 메틸 혹은 염소이고,  $R^5$ 와  $R^6$ 는 각각 메틸, 에틸 혹은 트리플루오로메틸이고,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 은 위에서와 동일하다.

상기 식 (i), (ii) 및 (iii)로 표시한 화합물 중에서, 다음 화합물이 특히 바람직하다:

- rac-디메틸메틸렌-비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-디메틸메틸렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-디페닐메틸렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-에틸렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디메틸,
- rac-에틸렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디메틸,
- rac-페닐(메틸)실릴렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-디페닐실릴렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드,
- rac-메틸에틸렌-비스(2-메틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드, 및
- rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드.

이들 메탈로센화합물은 종래 공지방법에 의해 제조할 수 있다(예를 들어, 특개평4-268307(대응 EP 485822))

본 발명에서는, 하기식(B)로 표시한 브릿지 타입 천이금속화합물(메탈로센화합물)을 사용할 수도 있다.



식(B)에서, M은 주기율표 IVB족의 천이금속이며, 구체적으로는 티탄, 지르코늄 혹은 하프늄이다.

$R^1$ 과  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 실리콘함유기, 산소함유기, 황함유기, 질소함유기 혹은 인함유기이다.

할로겐원자의 예로는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 들 수 있다.

탄소수 1~20의 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 싸이프로헥실, 옥틸, 노닐, 도데실, 에이코실, 노르보르닐 및 아다만틸 등의 알킬기; 비닐, 프로페닐 및 싸이프로헥실 등의 알케닐기; 벤질, 페닐에틸 및 페닐프로필 등의 아릴알킬기; 및 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 에틸페닐, 프로필페닐, 비페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 안트라세닐 및 페난트릴 등의 아릴기를 들 수 있다.

할로겐화 탄화수소기의 예로는 할로겐원자로 치환된 상기한 탄화수소기를 들 수 있다.

실리콘함유기의 예로는, 메틸실릴 및 페닐실릴 등의 모노탄화수소치환실릴; 디메틸실릴 및 디페닐실릴 등의 디탄화수소치환실릴; 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리싸이프로헥실실릴, 트리페닐실릴, 디메틸페닐실릴, 메틸디페닐실릴, 트리톨릴실릴 및 트리나프틸실릴 등의 트리탄화수소치환실릴; 트리메틸실릴 에테르 등의 탄화수소치환실릴의 실릴 에테르; 트리메틸실릴메틸 등의 실리콘치환알킬기; 및 트리메틸실릴페닐 등의 실리콘치환아릴기 등을 들 수 있다.

산소함유기의 예로는, 하이드록시기; 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 등의 알콕시기; 페녹시, 메틸페녹시, 디메틸페녹시 및 나프톡시 등의 아릴알콕시기; 페닐메톡시 및 페닐에톡시 등의 아릴알콕시기를 들 수 있다. 황함유기의 예로는, 상기에서 예시한 산소함유기에서 산소가 황으로 치환된 것들을 들 수 있다.

질소함유기들의 예로는, 아미노기; 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노 및 디싸이프로헥실아미노 등의 알킬아미노; 페닐아미노, 디페닐아미노, 디톨릴아미노, 디나프틸아미노 및 메틸페닐아미노 등의 아릴아미노 혹은 알킬아릴아미노기를 들 수 있다.

인함유기의 예로는, 디메틸포스피노 및 디페닐포스피노 등의 포스피노기를 들 수 있다.

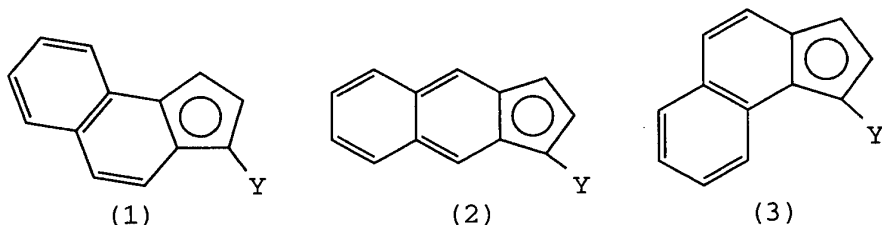
이들 중,  $R^1$ 은 바람직하게는 탄화수소기, 특히 바람직하게는 탄소수 1~3의 탄화수소기(메틸, 에틸 혹은 프로필)이다.  $R^2$ 은 바람직하게는 수소, 탄화수소기, 특히 바람직하게는 수소 혹은 탄소수 1~3의 탄화수소기(메틸, 에틸 혹은 프로필)이다.

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 혹은 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기이다. 이들 중, 수소, 탄화수소 혹은 할로겐화 탄화수소기가 바람직하다.  $R^3$ 와  $R^4$ ,  $R^4$ 와  $R^5$ , 혹은  $R^5$ 와  $R^6$ 의 조합 중 적어도 하나가 이들이 결합되어 있는 탄소원자와 함께 단환방향족환을 형성하여도 좋다.

방향족환을 형성하는 기를 제외하고, 2 이상의 탄화수소기 혹은 할로겐화탄화수소기가 존재할 경우, 이들은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.  $R^6$ 가 상기 방향족 이외의 치환기일 경우, 그것은 수소가 바람직하다.

상기 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 및 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기의 예로는 상기  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하다.

상기한  $R^3$ 와  $R^4$ ,  $R^4$ 와  $R^5$ , 혹은  $R^5$ 와  $R^6$  중의 최소한 하나의 조합에 의해 형성된 단환방향족환을 함유하고, 또한 M에 배위하고 있는 배위자로서는, 다음과 같은 것들을 들 수 있다.



이들 중, 식(1)로 표시한 배위자가 바람직하다.

상기한 방향족은 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소 혹은 탄소수 1~20의 할로겐화탄화수소로 치환되어도 좋다.

상기 방향족 치환용 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 및 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기의 예는  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하다.

$X^1$ 과  $X^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화탄화수소기, 산소함유기 혹은 황함유기이다.

상기 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화탄화수소기 및 산소함유기의 예로는  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하다.

상기 황함유기의 예로는,  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하며; 또한 메틸설포나토, 트리플루오로메탄설포나토, 페닐설포나토, 벤질설포나토, p-톨루엔설포나토, 트리메틸벤젠설포나토, 트라이소부틸벤젠설포나토, p-클로로벤젠설포나토 및 펜타플루오로벤젠설포나토 등의 설포나토기; 및 메틸설피나토, 페닐설피나토, 벤질설피나토, p-톨루엔설피나토, 트리메틸벤젠설피나토 및 펜타플루오로벤젠설피나토 등의 설피나토기를 들 수 있다.

Y는 탄소수 1~20의 2가탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가 할로겐화탄화수소기, 2가실리콘함유기, 2가게르마늄함유기, 2가주석함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>7</sup>-, -P(R<sup>7</sup>)-, -P(O)(R<sup>7</sup>)-, -BR<sup>7</sup>- 혹은 -AlR<sup>7</sup>- 이고, 여기서 R<sup>7</sup>은 수소, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 혹은 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기이다.

탄소수 1~20의 2가탄화수소기의 예로는 메틸렌, 디메틸메틸렌, 1,2-에틸렌, 디메틸-1,2-에틸렌, 1,3-트리메틸렌, 1,4-테트라메틸렌, 1,2-싸이클로헥실렌 및 1,4-싸이클로헥실렌 등의 알킬렌기; 디페닐메틸렌 및 디페닐-1,2-에틸렌 등의 아릴알킬렌기를 들 수 있다.

2가할로겐화탄화수소기의 예로는, 예를 들면, 클로로메틸렌과 같은, 할로겐화된 상기 탄소수 1~20의 2가탄화수소기를 들 수 있다.

2가실리콘함유기의 예로는, 메틸실릴렌, 디메틸실릴렌, 디에틸실릴렌, 디(n-프로필)실릴렌, 디(i-프로필)실릴렌, 디(싸이클로헥실)실릴렌, 메틸페닐실릴렌, 디페닐실릴렌, 디(p-톨릴)실릴렌 및 디(p-클로로페닐)실릴렌 등의 알킬실릴렌, 알킬아릴실릴렌 및 아릴실릴렌기; 및 테트라메틸-1,2-디실릴렌 및 테트라페닐-1,2-디실릴렌 등의 알킬디실릴렌, 알킬아릴디실릴렌 및 아릴디실릴렌기를 들 수 있다.

2가게르마늄함유기의 예로는, 상기한 2가실리콘함유기에서 실리콘이 게르마늄으로 치환된 것들을 들 수 있다.

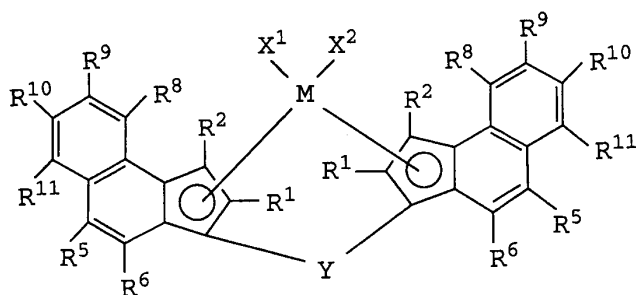
2가주석함유기의 예로는, 상기한 2가실리콘함유기에서 실리콘이 주석으로 치환된 것들을 들 수 있다.

R<sup>7</sup>은 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 및 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기이고, 그 예로는  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하다.

상기 기중에서, 2가실리콘함유기, 2가게르마늄함유기 및 2가주석함유기가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 2가실리콘함유기이다. 이들 중, 특히 바람직한 것은 알킬실릴렌, 알킬아릴실릴렌 및 아릴실릴렌이다.



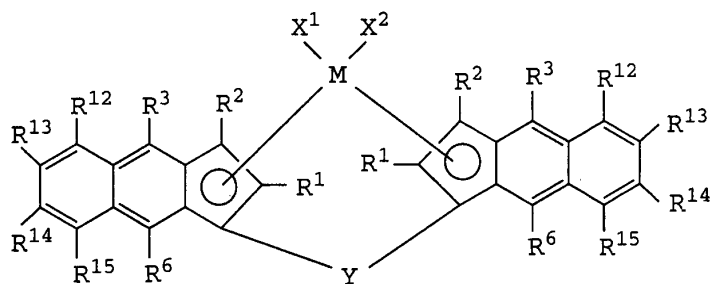
식 (B)로 표시한 천이금속화합물의 예를 아래에 기재한다.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-톨릴) <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	GeMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SnMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Br	Br	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Ti
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Hf
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

\*1: R<sup>5</sup>와 R<sup>11</sup>은 서로 결합하여 5원환을 형성한다.

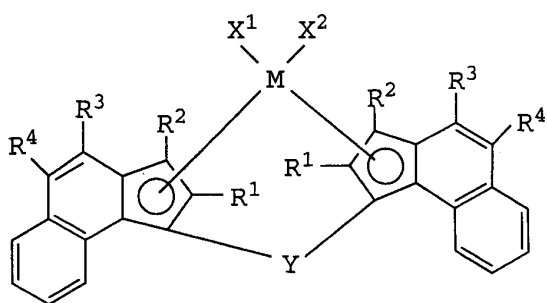
Me: 메틸; Et:에틸; Ph:페닐



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	SiPh <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	H	H	CH <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

\*2: R<sup>3</sup>과 R<sup>12</sup>, 및 R<sup>6</sup>과 R<sup>15</sup>는 각각 서로 결합하여 5원환을 형성한다.

Me: 메틸; Ph:페닐



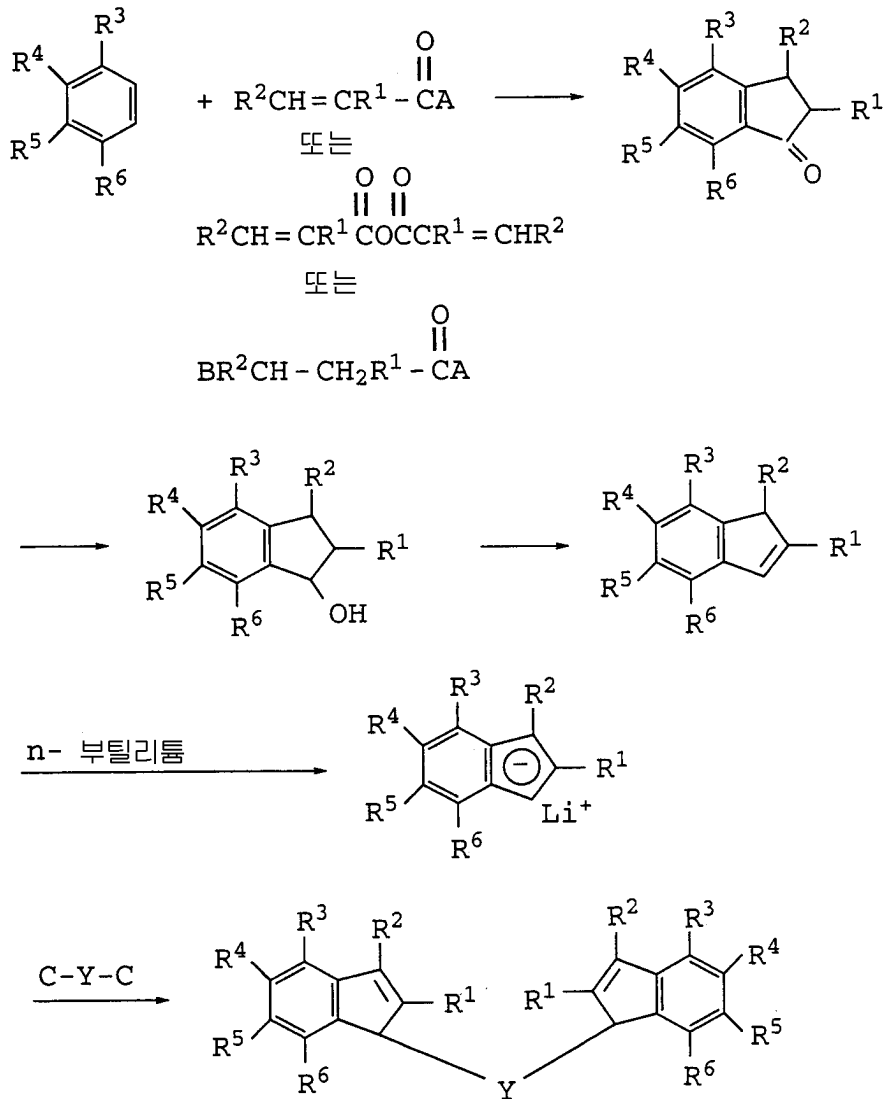
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	M
H	H	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>2</sub>	Cl	Cl	Zr

Me: 메틸

또한, 본 발명에서는 상기 화합물에서 지르코늄이 티탄 혹은 hafnium으로 치환된 전이금속화합물을 사용할 수도 있다.

상기한 전이금속화합물은 통상 올레핀중합촉매로서 라세미체의 형태로 사용되지만, R체 혹은 S체의 형태로 사용할 수도 있다.

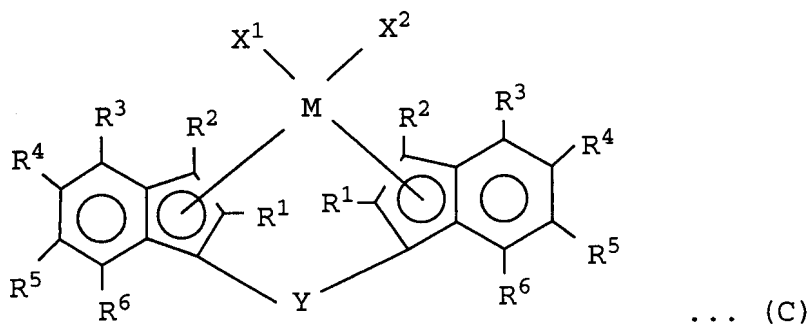
전이금속화합물의 인덴유도체 배위자는 통상의 유기합성법에 따라, 예를 들어 하기한 반응루트를 통해 합성할 수 있다.



상기 반응식 중, A, B, C는 각각 할로겐이다.

본 발명에 사용하는 천이금속화합물은, 예를 들면, 특개평4-268307(대응 EP485822)에 기재된 것과 같은, 종래공지방법에 따라, 이들 인덴유도체로부터 합성할 수 있다.

본 발명에서는 하기식 (C)로 표시되는 브릿지 타입 천이금속화합물(메탈로센화합물)을 사용할 수도 있다.



상기식(C)에서, M, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>는 상기식(B)에서와 동일하다.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>중, R<sup>3</sup>를 포함한 2이상의 기가 알킬기인 것이 바람직하며, R<sup>3</sup>와 R<sup>5</sup>, 혹은 R<sup>3</sup>와 R<sup>6</sup>가 알킬기임이 더욱 바람직하다. 이들 알킬기는 바람직하게는 이급 혹은 삼급알킬기이고, 할로겐원자 혹은 실리코늄유기로 치환되어도 좋다. 할로겐원자와 실리코늄유기로서는, 상기한 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>에서의 치환기를 들 수 있다.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup> 중, 알킬기이외의 다른기들은 각각 바람직하게는 수소이다.

탄소수 1~20의 탄화수소기의 예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 싸이클로헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 도데실, 에이코실, 노르보르닐 및 아다만틸 등

의 쇠살알킬기 및 환상알킬기; 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필 및 톨릴메틸 등의 아릴알킬기를 들 수 있다. 이들 기는 이중결합 혹은 삼중결합을 함유하여도 좋다.

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 로부터 선택한 2개의 기는 서로 결합하여 방향족환이외의 단환 혹은 다환을 형성하여도 좋다.

할로겐원자의 예로는 상기한  $R^1$ 과  $R^2$ 에서와 동일하다.

$X^1$ ,  $X^2$ , Y 및 R은 상기식(B)에서와 동일하다.

식(C)로 표시된 메탈로센화합물(천이금속화합물)의 예를 하기에 기재한다.

rac-디메틸실릴렌-비스(4,7-디메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2,4,7-트리메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2,4,6-트리메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2,5,6-트리메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2,4,5,6-테트라메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2,4,5,6,7-펜타메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-n-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-6-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-메틸-6-i-프로필-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-5-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4,6-디(i-프로필)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4,6-디(i-프로필)-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-부틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-sec-부틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4,6-디(sec-부틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-tert-부틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-사이크로헥실-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-벤질-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐에틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐디클로로메틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-클로로메틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-트리메틸실릴메틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-트리메틸실록시메틸-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(i-프로필)실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(n-부틸)실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(사이크로헥실)실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-디(i-프로필)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(p-톨릴)실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(p-클로로페닐)실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디브로마이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄디메틸,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄메틸클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-i-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄-비스(메탄설포네이트),

rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸-1-인데닐)지르코늄-비스(*p*-페닐설피네이토),  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-3-메틸-4-*i*-프로필-6-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-*i*-프로필-6-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드, 및  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-페닐-4-*i*-프로필-6-메틸-1-인데닐)지르코늄디클로라이드.

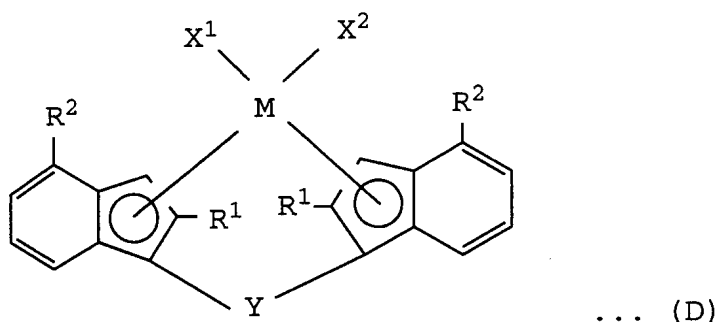
상기 화합물에서 지르코늄을 티탄금속 혹은 hafnium금속으로 치환한 천이금속화합물도 또한 사용할 수 있다.

상기 천이금속 화합물은 통상 라세미체 형태로 사용하지만, R체 혹은 S체 형태로도 사용할 수 있다.

천이금속화합물용 인덴 유도체 배위자는 예를들면 상기한 반응루트를 통해 일반적인 유기합성방법에 따라 합성할 수 있다.

식(C)으로 표시되는 천이금속화합물(메탈로센화합물)은 예를들면 특개평4-268307에 기재된 종래공지방법에 의해 상기 인덴 유도체로부터 합성할 수 있다.

본 발명에서는 하기식(D)으로 표시되는 브릿지타입의 천이금속화합물(메탈로센화합물)도 또한 사용할 수 있다.



식(D)중, M, R<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> 및 Y는 상기식(B)혹은(C)에서와 동일하다.

R<sup>1</sup>은 탄화수소기가 바람직하며, 더욱 바람직한 것은 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 탄소수 1~4의 탄화수소기이다.

X<sup>1</sup> 와 X<sup>2</sup>는 각각 할로겐원자 혹은 탄소수 1~20의 탄화수소기가 바람직하다.

R<sup>2</sup>은 탄소수 6~16의 아릴기, 예를들면 페닐, α-나프틸, β-나프틸, 안트라세닐, 페난트릴, 피레닐, 아세나프틸, 페날레닐(페리나프테닐)혹은 아세안트릴레닐이다. 이 중에서 페닐 혹은 나프틸이 바람직하다. 이 아릴기는 상기R<sup>1</sup>에서와 같이, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 혹은 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기로 치환되어도 좋다.

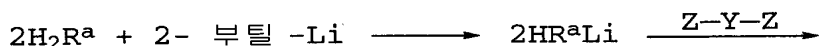
식(D)로 표시되는 천이금속화합물(메탈로센화합물)의 예는 하기와 같다.

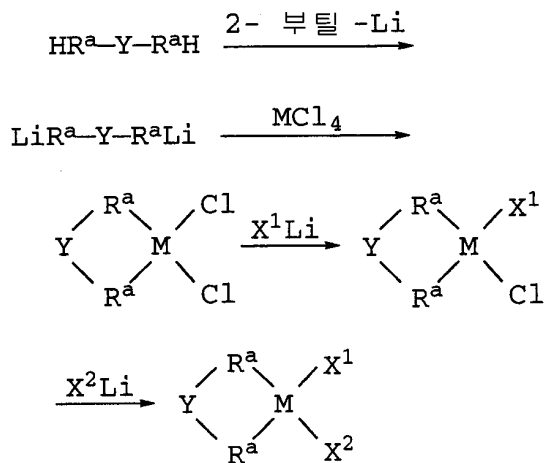
rac-디메틸실릴렌-비스(4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(α-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(β-나프틸)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(1-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(2-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(9-안트라세닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(9-페난트릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*p*-플루오로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(펜타플루오로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*p*-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*m*-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*o*-클로로페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*o,p*-디클로로페닐)페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*p*-브로모페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(*p*-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(o-톨릴)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(o,o'-디메틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-에틸페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-i-프로필페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-벤질페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-비페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-비페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(p-트리메틸실릴페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-(m-트리메틸실릴페닐)-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-에틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-페닐-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-n-프로필-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디-(i-프로필)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디-(n-부틸)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디싸이프로헥실실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디페닐실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(p-톨릴)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디(p-클로로페닐)실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-메틸렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-에틸렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸게르밀렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸스타닐렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디브로마이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄디메틸,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄메틸클로라이드,  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄클로라이드 SO<sub>2</sub>Me, 및  
 rac-디메틸실릴렌-비스(2-메틸-4-페닐-1-인데닐)지르코늄클로라이드 OSO<sub>2</sub>Me.

상기 화합물에서, 지르코늄을 티탄금속 혹은 hafnium금속으로 치환한 천이금속화합물도 본 발명에서 사용할 수 있다.

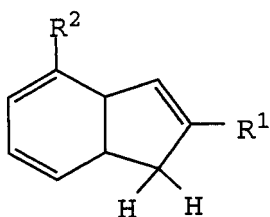
식(D)으로 표시되는 천이금속 화합물은 'Journal of organometallic Chem.', 288(1985), pp.63-67 과 유럽 특허 0,320,762(명세서 및 실시예)에 의거하여, 하기의 방법으로 제조할 수 있다.





반응식 중, Z는 염소, 브롬, 요오드 혹은  $\alpha$ -토실이며,

$\text{H}_2\text{R}^a$ 는



천이금속화합물(D)는 통상 라세미체 형태로 사용하지만, R체 혹은 S체 형태로 사용할 수 있다.

본 발명에서는, 하기식(3)으로 표시되는 화합물을 또한 메탈로센화합물(b)로서 사용할 수 있다.

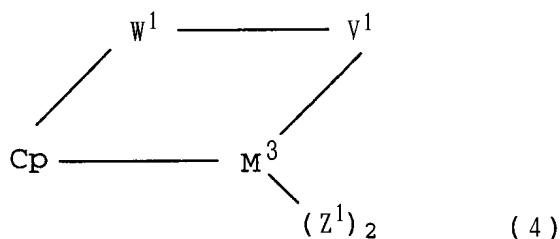


식중  $\text{M}^2$ 는 주기율표 4족의 금속 혹은 란타넘계 금속이며;

$\text{L}^1$ 는 비국재화  $\pi$ -결합기의 유도체이며 금속  $\text{M}^2$  활성점에 제한기하학적 형상을 부여하며;

$\text{Z}^1$ 는 각각 동일 혹은 상이해도 좋으며, 각각은 수소, 할로겐, 20 이하의 탄소원자, 실리콘원자 혹은 게르마늄원자를 가진 탄화수소기, 실릴기 혹은 게르밀기이다.

식(3)의 메탈로센화합물(b)중에서, 하기 식(4)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



식(4)중,  $\text{M}^3$ 는 티탄, 지르코늄 혹은 하프늄;  $\text{Z}^1$ 은 상기한 것과 동일하며;

Cp는  $\eta^5$  결합방식으로  $\text{M}^3$ 에  $\pi$ -결합된 사이크로펜타디에닐기, 치환사이크로펜타디에닐기 혹은 그 유도체이며;

$\text{W}^1$ 은 산소, 황, 붕소, 주기율표 14족의 원소 혹은 이들 원소중의 임의것을 함유한 기이며;

$\text{V}^1$ 는 질소, 인, 산소 혹은 황을 함유한 배위자이며;

$\text{W}^1$ 과  $\text{V}^1$ 는 함께 축합환을 형성해도 좋다. 또한 Cp와  $\text{W}^1$ 는 함께 축합환을 형성해도 좋다

식(4)에서 Cp로 표시된 기의 바람직한 예는 사이크로펜타디에닐기, 인데닐기, 플루오레닐기 및 이들 기의 포화유도체이다. 이들 기 및 유도체는 금속원자( $\text{M}^3$ )와 함께 환을 형성한다.

사이크로펜타디에닐기내의 각 탄소원자는 하이드로카빌기, 1개 이상의 수소원자가 할로겐 원자로 치환된 치환 하이드로카빌기, 메탈로이드가 주기율표 14족으로부터 선택한 하이드로카빌-치환 메탈로이드기 및 할로겐으로 구성된 군으로부터 선택한 동일 또는 상이한 기로 치환 또는 비치환 되어도 좋다. 또한 2개

이상의 치환기는 함께 축합환을 형성하여도 좋다. 싸이크로펜타디에닐기내의 최소한 1개의 수소원자 대신에 치환된 하이드로카빌 및 치환 하이드로카빌중 바람직한 것은 탄소수 1~20 이고, 또한 선형 및 분기 알킬기, 환상 탄화수소기, 알킬 치환 환상 탄화수소기, 방향족기 및 알킬 치환 방향족기를 포함한다. 바람직한 유기메탈로이드기의 예로는 하이드로카빌기의 각각이 1~20의 탄소원자를 갖고, 주기율표 14족 원소의 모노-, 디- 및 트리-치환 유기메탈로이드기이다. 바람직한 유기메탈로이드기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 에틸디메틸실릴, 메틸디에틸실릴, 페닐디메틸실릴, 메틸디페닐실릴, 트리페닐실릴, 트리페닐게르밀 및 트리메틸게르밀을 들 수 있다.

식(4)중 Z<sup>1</sup>으로 표시되는 기의 예로는 하이드리드, 할로겐, 알킬, 실릴, 게르밀, 아릴, 아미드, 아릴옥시, 알콕시, 포스피도, 설피도, 아실, 슈도 할라이드(예:시아니드, 아지도), 아세틸아세토나토 등 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. Z<sup>1</sup>으로 표시되는 기들은 각각 동일 또는 상이해도 좋다.

메탈로센화합물(b)로서, 식(3)으로 표시되는 메탈로센 화합물이 중합활성과 성형체의 투명도, 강도, 내열성 및 내충격성 측면에서 가장 바람직하다. 상기 메탈로센 화합물(b)은 단독 혹은 조합하여 사용해도 좋다.

본 발명에서 사용하는 메탈로센 화합물(b)은 사용하기 전에 탄화수소 혹은 할로겐화 탄화수소로 희석하여도 좋다.

다음에 메탈로센촉매(a) 형성용으로 사용하는 유기 알루미늄 옥시-화합물(c)과 이온화 이온성 화합물(d)에 대해서 설명한다.

본 발명에 사용하는 유기알루미늄 옥시-화합물(c)은 공지의 알루미늄산 또는 특개평 2-78687호(대응 USP 4990640, EP 360492B)에 예시되어 있는 벤젠 불용성 유기알루미늄 옥시-화합물이어도 좋다.

알루미늄산은 예를들어 하기의 방법으로 제조하며, 통상 탄화수소 용매 용액의 형태로 회수된다.

(1) 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물을 흡착수 함유 화합물 혹은 결정수를 함유하는 염(예: 염화 마그네슘 수화물, 황산동 수화물, 황산 알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물 또는 염화제1세슘 수화물)의 방향족 탄화수소 용매 현탁액에 첨가하여 유기알루미늄 화합물을 흡착수 혹은 결정수와 반응시키고, 이어서 방향족 탄화수소 용매 용액으로서 알루미늄산을 회수한다.

(2) 물, 얼음, 수증기를 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르 혹은 테트라하이드로퓨란등의 매질 중에서 트리알킬알루미늄등의 유기알루미늄 화합물과 직접 반응시키고, 이어서 그의 방향족 탄화수소 용매 용액으로서 알루미늄산을 회수한다.

(3) 디메틸주석 산화물 또는 디부틸주석 산화물등의 유기주석 산화물을 대칸, 벤젠 혹은 톨루엔등의 탄화수소 매질 중에서 트리알킬알루미늄 등의 유기알루미늄 화합물과 반응시킨다.

이온화 이온성 화합물(d)의 예로는 루이스산, 이온성 화합물, 보란 화합물 및 칼보란 화합물을 들 수 있다. 이들 이온화 이온성 화합물은 국제특허출원공개 501950/1989 및 502036/1989, 특개평3-179005호 특개평 3-207703호 및 특개평 3-207704호, 및 USP 5,321,106호 등에 기재되어 있다.

이온화 이온성 화합물(d)로서 사용할 수 있는 루이스산의 예는 식 BR<sub>3</sub>로 표시되는 화합물이다(여기서 R은 각각 동일 또는 상이하며, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸등의 치환기를 가져도 좋은 페닐기 혹은 불소원자 임). 이러한 화합물의 예로는 트리플루오로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론 및 트리스(펜타플루오로페닐)보론을 들 수 있다.

이온화 이온성 화합물(d)로서 사용할 수 있는 이온화 이온성 화합물은 양이온 화합물과 음이온 화합물로 구성된 염이다. 상기 음이온화합물은 메탈로센 화합물(b)과 반응하여 그 화합물(b)을 양이온으로하여 이온쌍을 형성시킴으로, 천이금속 양이온 종(seed)은 안정화된다. 이러한 음이온의 예로는 유기불소화합물 음이온, 유기비소화합물 음이온과 유기알루미늄화합물 음이온 등을 들 수 있다. 음이온은 비교적 벌키하고, 천이금속 양이온 종을 안정시키는 것이 바람직하다. 상기 양이온의 예로는 금속 양이온, 유기금속 양이온, 카보늄 양이온, 트로피움 양이온, 옥소늄 양이온, 설피늄 양이온, 포스포늄 양이온 및 암모늄 양이온등을 들 수 있다. 더 구체적으로는 트리페닐카베늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온, N,N-디메틸암모늄 양이온, 페로세늄 양이온을 들 수 있다.

이들 중에서, 음이온성 화합물로서 불소 화합물을 함유하는 이온성 화합물이 바람직하며, 그 예로는 트리알킬 치환 암모늄염, N,N-디알킬아닐리늄염, 디알킬암모늄염 및 트리아릴포스포늄염을 들 수 있다.

상기 트리알킬 치환 암모늄염의 예로는 트리에틸암모늄테트라(페닐)보론, 트리프로필암모늄테트라(페닐)보론, 트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)보론 및 트리에틸암모늄테트라(p-톨릴)보론 등을 들 수 있다.

상기 N,N-디알킬아닐리늄염의 예로는 N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보론을 들 수 있다.

상기 디알킬암모늄염의 예로는 디(n-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론 및 디싸이크로헥실암모늄테트라(페닐)보론 등을 들 수 있다.

상기 트리아릴포스포늄염의 예로는 트리페닐포스포늄테트라(페닐)보론, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)보론 및 트리(디메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)보론등을 들 수 있다.

또한 이온성 화합물로서 트리페닐카베늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 페로세늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트등을 사용할 수 있다.

상기 이온화 이온성 화합물(d)로서 사용할 수 있는 보란 화합물의 예로는



데카보란(14) ;

비스[트리(n-부틸)암모늄]노나보레이트 및 비스[트리(n-부틸)암모늄]데카보레이트등의 음이온 염 ;

트리(n-부틸)암모늄비스(도데카하이드리도도데카보레이트)코발테이트(III) 및 비스[트리(n-부틸)암모늄]비스(도데카하이드리도도데카보레이트)니켈레이트(III)등의 금속 보란 음이온염을 들 수 있다.

상기 이온화 이온성 화합물(d)로서 사용할 수 있는 칼보란 화합물의 예로는

4-카바노나보란(14) 및 1,3-디카바노나보란(13)등의 음이온 염 ;

트리(n-부틸)암모늄비스(노나하이드리도-1,3-디카바노나보레이트)코발테이트(III) 및 트리(n-부틸)암모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)페레이트(III)등의 금속 칼보란 음이온 염 등을 들 수 있다.

상기한 이온화 이온성 화합물(d)은 단독 혹은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용하는 메탈로센 촉매(a)는 상기한 성분 외에 필요에 따라서 하기 유기알루미늄 화합물(e)을 더 포함해도 좋다.

필요에 따라 사용되는 유기알루미늄 화합물(e)은 예를들어 다음식(5)으로 표시되는 유기알루미늄 화합물이다.



(여기서  $R^6$ 은 탄소수 1~15, 바람직하게는 탄소수 1~4의 탄화수소기이고, X는 할로겐 원자 또는 수소원자, n은 1~3이다.)

탄소수 1~15의 탄화수소기는 예를 들어 알킬기, 사이크로알킬기 또는 아릴기이다. 이러한 기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 이소부틸를 들 수 있다.

유기알루미늄 화합물의 예로는:

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-sec-부틸알루미늄등의 트리알킬알루미늄 ;

이소프레닐알루미늄등의 식  $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  로 표시되는 알케닐알루미늄

(여기서 x,y,z 는 각각 양수이고,  $z \geq 2x$ 임) ;

디메틸알루미늄 클로라이드와 디이소부틸알루미늄 클로라이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드;

디이소부틸알루미늄 하이드라이드등의 디알킬알루미늄 하이드라이드;

디메틸알루미늄 메톡사이드등의 디알킬알루미늄 알콕사이드;

디에틸알루미늄 페녹사이드등의 디알킬알루미늄 아릴옥사이드 등을 들 수 있다.

에틸렌, 방향족 비닐 화합물 필요에 따라서 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀의 공중합은 배치식과 연속식중 어느 방법으로 행해도 좋다. 상기 공중합을 연속적으로 행할 경우에, 상기 메탈로센촉매(a)는 하기 농도로 사용한다.

중합계내의 메탈로센 화합물(b)의 농도는, 통상 0.00005~1.0 mmol/리터(중합체적), 바람직하게는 0.0001~0.5mmol/리터 범위이다.

유기알루미늄 옥시-화합물(c)은, 중합계 내에서 메탈로센 화합물(b)내의 천이금속에 대한 유기알루미늄 옥시- 화합물내의 알루미늄 원자의 비(Al/천이금속)가 0.1~10,000, 바람직하게는 1~5,000 범위의 양으로 사용한다.

이온화 이온성 화합물(d)은, 중합계에서 메탈로센 화합물(b)에 대한 이온화 이온성 화합물(d)의 몰비(이온화 이온성 화합물(d)/메탈로센 화합물(b))가 1.0~20, 바람직하게는 1~10 범위의 양으로 사용한다.

상기 유기알루미늄 화합물(e)은, 유기알루미늄 화합물(e)의 농도가 통상 0~5mmol/리터(중합체적), 바람직하게는 약 0~2mmol/리터 범위의 양으로 사용된다.

상기 에틸렌/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체를 제조하는 공중합 반응은 온도  $-30 \sim +250^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $0 \sim 200^\circ\text{C}$ , 압력은 통상  $0 \sim 80\text{kg/cm}^2$  (게이지압), 바람직하게는  $0 \sim 50\text{kg/cm}^2$  (게이지압)의 조건하에 행한다.

반응시간은 촉매농도와 중합 온도등의 반응 조건에 따라 다르지만, 상기 반응시간(연속공중합의 경우 평균 체류시간)은 통상 5분~3시간, 바람직하게는 10분~1.5시간이다.

에틸렌/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체의 제조시, 에틸렌, 방향족 비닐화합물 및 필요에 따라 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀을 상기한 특정 조성의 공중합체가 얻을 수 있는 양으로 중합계에 공급한다. 상기 공중합에서, 수소등의 분자량 조절제를 사용할 수 있다.

에틸렌, 방향족 비닐 화합물 및 필요에 따라 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀을 상기와 같이 공중합하면,  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체는 통상 이를 함유하는 중합 용액으로서 얻어진다. 이 중합용액을 종래의 방법으로 처리하여, 에틸렌/방향족 비닐 화합물 랜덤 공중합체를 얻는다.

본 발명에서,  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체에 그래프트된 단량체(하기에서는 '그래프트 단량체'로 표시함)는 불포화 카복실산 혹은 그 유도체이다. 상기 불포화 카복실산의 예로는 아크릴산, 메타

크릴산, 말레인산, 푸마르산 및 이타콘산을 들 수 있다. 불포화 카복실산의 유도체의 예로는 불포화 카복실산의 무수물, 에스테르, 아마이드, 이미드 및 금속염을 들 수 있다. 이들의 예로는 무수 말레인산, 무수 이타콘산, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 모노메틸말레이트, 디에틸말레이트, 모노메틸푸마레이트, 디메틸푸마레이트, 모노메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트, 아크릴 아마이드, 메타크릴아미드, 말레인산 모노아미드, 말레인산 디아미드, 말레인산 N-모노에틸아미드, 말레인산 N,N-디에틸아미드, 말레인산 N-모노부틸아미드, 말레인산 N,N-디부틸아미드, 푸마르산 모노아미드, 푸마르산 디아미드, 푸마르산 N-모노에틸아미드, 푸마르산 N,N-디에틸아미드, 푸마르산 N-모노부틸아미드, 푸마르산 N,N-디부틸아미드, 나트륨 아크릴레이트, 나트륨 메타크릴레이트, 칼륨 아크릴레이트 및 칼륨 메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이 그래프트 단량체 중에서, 무수 말레인산의 사용이 바람직하다.

$\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체와 그래프트 단량체를 그래프트 공중합하기 위해서, 다양한 공지방법을 사용할 수 있다. 예를들면  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체와 그래프트 단량체를 용매의 존재하에서 혹은 부존재하에서, 라디칼개시제와 함께 혹은 없이 고온에서 가열하여 그래프트 공중합을 행한다. 그래프트 공중합 반응에서, 스티렌등의 다른 비닐단량체가 계내에 존재하여도 좋다.

그래프트 양(그래프트 비율) 0.01~30 중량%를 갖는 일부 혹은 전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 제조하기 위하여, 초기에 높은 그래프트율을 갖는 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 제조하고 이어서 이 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체에 비변성  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 첨가하여 그래프트율을 조정하는 방법이 공업생산의 관점에서 바람직하게 사용된다. 여기서 사용한 그래프트양은 그래프트 변성된 공중합체 100g에 대하여 그래프트 공중합된 단량체의 비율을 의미한다. 예를들어, 그래프트 변성된 공중합체 100g에 그래프트 공중합된 단량체 1g이 존재하는 경우, 그래프트양은 1중량%로 정의한다. 이 방법에 따라서, 조성물내의 그래프트 단량체의 농도를 적당히 조정할 수 있다. 이 방법의해 제조된 공중합체를 '일부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체'로 표시한다. 당연히 소정량의 그래프트 단량체를 처음부터  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체에 첨가하여 그래프트 공중합시켜도 좋다. 이 방법으로 제조한 공중합체를 '전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체'라 표시한다.

본 발명의 접착성 수지조성물은 상기 변성 공중합체외에 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및/또는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체를 더 포함하여도 좋다.

에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체를 변성 공중합체에 첨가함으로써, 본 발명의 접착성 수지조성물의 용융점도가 감소되어 성형성이 향상될 수 있으며, 또한 레토르트처리후에 접착력이 향상될 수 있다. 그 외에도 폴리올레핀에 대한 그 조성물의 접착력이 향상될 수 있다.

에틸렌/비닐아세테이트 공중합체를 변성 공중합체에 혹은 변성 공중합체 및 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체에 첨가함으로써, 본 발명의 접착성 수지조성물의 용융점도가 감소되어 성형성이 향상될 수 있으며, 또한 레토르트처리후에 접착력이 더욱 향상될 수 있다.

이런 관점에서, 본 발명의 그래프트 단량체는 전체 접착성 수지조성물에 대한 그래프트 단량체의 그래프트양(중량비)이 0.01~30중량%, 특히 0.05~10중량% 범위인 양으로  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체에 그래프트되는 것이 좋다. 여기서 사용한 그래프트양은 전체 접착성 수지조성물 100g에 대한 그래프트 단량체의 중량비를 나타낸다.

#### 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체

본 발명에 사용하는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체는 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀을 공중합함으로써 제조되며 또한 에틸렌의 함량 45~95mol%, 바람직하게는 45~90mol%를 갖는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체이다.

에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체는 용융유속(ASTM D 1238, 조건: E)이 통상 0.1~50g/10분, 바람직하게는 0.3~30 g/10분, 밀도는 통상 0.850~0.900 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.850~0.890 g/cm<sup>3</sup>, 및 결정화도(X선 회절기로 측정)는 통상 30% 이하, 바람직하게는 25%이하를 갖는다.

에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 형성용으로 사용하는  $\alpha$ -올레핀은 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀이며, 그들의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센 및 1-옥타데센을 들 수 있다. 이  $\alpha$ -올레핀은 단독으로 혹은 2종이상 조합하여 사용한다.

에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체는 통상 100°C 이하 용점(ASTM D3418)을 갖는다.

#### 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체

본 발명에 사용하는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체는 비닐아세테이트 함량 5~40 중량%, 바람직하게는 10~35중량%를 갖는다. 또한 이 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체는 용융유속(ASTM D 1238, 조건: E)이 통상 0.1~50g/10분, 바람직하게는 0.3~30 g/10분이다.

본 발명의 접착성 수지조성물은 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체외에도 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 이들 중합체의 변성물, 증점제등을 더 포함하여도 좋다.

#### 에틸렌 중합체

본 발명에 사용하는 에틸렌 중합체는 에틸렌의 단독 중합체 혹은 에틸렌의 함량 90~100 mol%, 바람직하게는 95~100 mol%를 갖는 에틸렌과 소량의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체이다.

에틸렌 중합체는 용융유속(ASTM D 1238, 조건: E)이 통상 0.1~50g/10분, 바람직하게는 0.3~30 g/10분, 및 밀도는 통상 0.900~0.980 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.920~0.970 g/cm<sup>3</sup>를 갖는다.

에틸렌 중합체 형성용으로 사용하는  $\alpha$ -올레핀은 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀이며, 그들의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-에틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센 및 1-옥타데센을 들 수 있다. 이  $\alpha$ -올레핀은 단독으로 혹은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

에틸렌 중합체는 불포화카복실산 혹은 그 유도체로 변성되어도 좋다. 불포화카복실산 과 그 유도체의 예로는 상기한 것과 동일하다. 변성 에틸렌 중합체를 제조하기 위해서는, 다양한 공지방법을 사용할 수 있다.

에틸렌 중합체가 접착성 수지조성물에 첨가되는 경우, 그 조성물의 접착력이 향상될 수 있다.

#### 프로필렌 중합체

본 발명에 사용하는 프로필렌 중합체는 프로필렌의 단독 중합체 혹은 프로필렌의 함량 55~100 mol%, 바람직하게는 80~100 mol%를 갖는 프로필렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체이다.

프로필렌 중합체는 용융유속(ASTM D 1238, 조건: E)이 통상 0.1~50g/10분, 바람직하게는 0.3~30 g/10분, 및 용점(Tm)은 통상 110~165°C, 바람직하게는 120~165°C를 갖는다.

프로필렌 중합체 형성용으로 사용하는  $\alpha$ -올레핀은 탄소수 4~20의  $\alpha$ -올레핀이며, 그들의 예로는 1-부텐, 1-헥센, 4-에틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센 및 1-옥타데센을 들 수 있다. 이  $\alpha$ -올레핀은 단독으로 혹은 2종이상 조합하여 사용할 수 있다.

프로필렌 중합체는 불포화카복실산 혹은 그 유도체로 변성되어도 좋다. 불포화카복실산 과 그 유도체의 예로는 상기한 것과 동일하다. 변성 프로필렌 중합체를 제조하기 위해서는, 다양한 공지방법을 사용할 수 있다.

프로필렌 중합체가 이 접착성 수지조성물에 첨가되는 경우, 그 조성물의 접착력이 향상될 수 있다.

#### 증점제

증점제를 접착성 수지조성물에 첨가하면 그 조성물의 용융 정도를 조정하거나 혹은 고온 점착특성 및 습윤 특성을 향상시킨다. 양호하게 사용되는 증점제의 예로는 지환족 수소화 증점제, 송진, 변성송진, 이송진의 에스테르, 지방족 석유수지, 지환족 석유수지, 방향족 석유수지, 지방족성분과 방향족성분과의 공중합체, 석유수지, 저분자량 스티렌수지, 이소프렌수지, 알킬페놀수지, 터펜수지 및 쿠마론-인덴수지를 들 수 있다. 이 증점제는 단독으로 혹은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

#### 배합비율

본 발명에 의한 접착성 수지조성물은 그 주성분으로서 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유하며, 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체 1~100 중량부, 바람직하게는 1~80 중량부, 더욱 바람직하게는 10~80 중량부 및 연성 중합체 0~99 중량부, 바람직하게는 20~99 중량부, 더욱 바람직하게는 20~90 중량부로 구성되어있다(단 변성공중합체와 연성중합체의 합계량은 100중량부임).

연성 중합체는 예를들면, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체, 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 혹은 그들의 혼합물이다.

본 발명의 접착성 수지조성물의 바람직한 대양은 변성 공중합체 10~80 중량부 및 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및/또는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 20~90 중량부(단 그 공중합체의 합계량은 100 중량부임)로 구성되어있는 조성물이다.

이 조성물의 구체적인 예는:

변성 공중합체 10~80 중량부, 바람직하게는 30~80 중량부, 및 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 20~90 중량부, 바람직하게는 20~70 중량부(단 그 공중합체의 합계량은 100 중량부임)로 구성되어있는 조성물;

변성 공중합체 10~80 중량부, 바람직하게는 30~80 중량부, 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 20~90 중량부, 바람직하게는 20~70 중량부(단 그 공중합체의 합계량은 100 중량부임)로 구성되어있는 조성물;

변성 공중합체 10~80 중량부, 바람직하게는 30~80 중량부, 및 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 5~60 중량부, 바람직하게는 10~50 중량부, 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 5~40 중량부, 바람직하게는 10~30 중량부(단 그 공중합체의 합계량은 100 중량부임)로 구성되어있는 조성물을 들 수 있다.

변성 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체외에 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 이들 중합체의 변성물, 증점제등을 본 발명의 접착성 수지조성물에 첨가하여도 좋다.

에틸렌 중합체 혹은 그 변성물을 사용하는 경우, 에틸렌 중합체 혹은 그 변성물의 양은 변성 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체의 합계량100 중량부에 대해서, 0.1~50 중량부, 바람직하게는 1~30 중량부 범위이다.

프로필렌 중합체 혹은 그 변성물을 사용하는 경우, 프로필렌 중합체 혹은 그 변성물의 양은 변성 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체의 합계량100 중량부에 대해서, 0.1~50 중량부, 바람직하게는 1~30 중량부 범위이다.

증점제를 사용하는 경우, 증점제의 양은 변성 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체의 합계량100 중량부에 대해서, 0.5~25 중량부, 바람직하게는 5~15 중량부 범위이다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 접착성 수지조성물은 주요성분으로 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유하며, 전체 접착성 수지조성물은 그래프트양(비율)은 통상 0.01~30중량% 바람직하게는 0.05~10중량%, MFR은 0.1~50 g/10분 바람직하게는 0.2~40 g/10분, 결정화도는 35% 이하

를 갖는다.

본 발명의 접착성 수지조성물은 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체로 되어있으며, 혹은 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체 및/또는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체를 더 포함한다. 이 조성물은 여러 공지방법, 예를들면 상기 성분을 헨셀믹서, V형 블렌더, 리본 블렌더, 아령형 블렌더등으로 혼합하고, 그 혼합물을 단축 압출기, 이축압출기, 니더, 반바리믹서등으로 용융혼련하고, 그 혼련물을 입상화 혹은 분말화하는 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 접착성 수지조성물에, 열안정제, 내후성안정제, 안료, 염료 및 내부식제 등의 다른 다양한 첨가제를 본 발명의 목적에 손상을 주지 않는 범위내에서 첨가할 수 있다.

본 발명의 접착성 수지조성물은 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체 및 폴리올레핀에 대해 우수한 접착력을 갖는다. 그러므로 이 조성물은 이들 수지 사이의 접착제로서 양호하게 사용할 수 있다. 상기 접착성 수지조성물이 폴리카보네이트층 혹은 폴리에스테르층과 검화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체를 접합시키기위해 사용된 경우, 생성 적층체는 우수한 가스 비투과성을 지니며, 고온충전 혹은 레토르트처리에 적용시켜도 층분리가 발생하지 않는다.

다음은 본 발명에의한 적층체를 설명한다.

본 발명의 적층체는 (I) 폴리에스테르 수지층 혹은 폴리카보네이트 수지층, (II) 상기 접착성 수지조성물로 형성된 접착층 및 (III) 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층 으로 구성되어 있다.

본 발명에의한 적층체의 층(I)은 폴리에스테르 수지 혹은 폴리카보네이트 수지로부터 선택한 1개의 수지로 형성된 층이다.

폴리에스테르 수지는 디하이드록시 화합물로부터 유도된 디하이드록시 화합물 단위 및 디카복실산으로부터 유도된 디카복실산 단위로 구성된 폴리에스테르이다. 디하이드록시 화합물은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜 및 헥사메틸렌글리콜 등의 지방족 글리콜; 싸이크로헥산디메탄올 등의 지환족 글리콜; 비스페놀 등의 방향족 디하이드록시화합물; 그들의 혼합물로부터 선택한다. 디카복실산은 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카복실산 등의 지방족 디카복실산; 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 세바신산 및 운데카디카복실산 등의 지방족 디카복실산; 헥사하이드로테레프탈산 등의 지환족 디카복실산; 그들의 혼합물로부터 선택한다. 폴리에스테르 수지는 변성물이 열가소성을 나타내는 범위내에서, 트리올 혹은 트리카복실산 등의 3가이상의 다가 하이드록시 화합물 혹은 다가카복실산 소량으로 변성시켜도 좋다. 열가소성 폴리에스테르의 예로는 폴리메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 폴리메틸렌이소프탈레이트/테레프탈레이트 공중합체를 들 수 있다.

폴리카보네이트 수지는 디하이드록시 화합물을 포스겐 혹은 디페닐카보네이트와 반응시켜 제조되는 폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트이다.

디하이드록시화합물의 예로는 하이드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디하이드록시디페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐에탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-n-부탄, 4,4'-디하이드록시디페닐헥탄, 4,4'-디하이드록시디페닐페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2-프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시-3,3',-디메틸디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디페닐디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시디글로로디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시디페닐-1,1-싸이크로펜탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-1,1-싸이크로헥산, 4,4'-디하이드록시디페닐메틸페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐에틸페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2,2-트리클로로-1,1-에탄, 2,2'-디하이드록시디페닐, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디글로로디페닐에테르 및 4,4'-디하이드록시-2,5-디에톡시페닐에테르를 들 수 있다. 이 중에서, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2-프로판(비스페놀 A)가 바람직한데, 그 이유는 이것을 사용하여 제조한 폴리카보네이트가 우수한 기계적특성 과 투명성을 갖기 때문이다.

본 발명에의한 적층체의 접착층(II)을 형성하기위하여, 상기 본 발명의 접착성 수지조성물을 사용한다.

본 발명에의한 적층체의 층(III)은 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체로부터 형성된 층이다. 여기서 사용한 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체는 올레핀 함량 15~60 mol%, 바람직하게는 25~50 mol%을 갖는 올레핀/비닐아세테이트 공중합체를 검화하여 제조되는 검화 공중합체이며, 검화도는 50%이상 바람직하게는 90%이상을 갖는다. 올레핀함량이 상기 범위에 있을 때, 검화 공중합체는 거의 열분해가 일어나지 않으며, 성형성이 양호하며, 우수한 스트레치성, 내수성 및 가스 내투과성을 갖는다. 검화도가 50% 이상인 경우, 그 공중합체는 우수한 가스 내투과성을 갖는다.

비닐아세테이트와 공중합되는 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센 및 1-옥타데센을 들 수 있다. 이 중에서, 에틸렌이 기계적강도 및 성형성의 관점에서 바람직하다.

본 발명의 적층체는 폴리에스테르수지 혹은 폴리카보네이트수지, 접착성 수지조성물 및 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체를 분리압출기(separate extruder)로 용융시키고, 이를 3층 구조의 다이에 공급하고, 접착성 수지조성물의 층이 중간층이 되도록 그들을 공압출하여 제조하는 방법(공압출방법), 혹은 우선 폴리에스테르수지 혹은 폴리카보네이트수지층 및 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층을 형성하고, 이어서 이들 층사이에 접착성 수지조성물을 용융 압출하는 방법(샌드위치 적층방법)에 의하여 제조할 수 있다.

이 중에서, 내층의 강도측면에서 공압출방법이 바람직하다. 공압출방법은 판상 다이를 사용하는 T-다이 방법 및 원형 다이를 사용하는 인플레이션 방법으로 되어있다. 판상 다이로서, 각각 블랙박스를 사용한 단분기형 및 다분기형중 임의것을 사용할 수 있다. 인플레이션 방법에는, 공지된 다이중 임의것을 사용할 수 있다.

적층체의 각 층의 두께는 사용용도에따라 적당히 결정한다. 적층체가 필름이나 시트로 사용되는 경우, 폴리에스테르수지층(I) 혹은 폴리카보네이트수지층(I)은 약 0.02~5 mm, 접착층(II)은 약 0.01~1 mm,

경화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체(III)는 약 0.01~1mm 의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 적층체는 층(I)이 각 외측에 제공되는 구조를 갖는 적층체(예: (I)/(II)/(III)/(II)/(I)), 혹은 폴리올레핀층이 더 제공되는 구조를 갖는 적층체(예: 폴리프로필렌층/(II)/(III)/(II)/(I) 혹은 폴리에틸렌층/(II)/(III)/(II)/(I))이어도 좋다.

#### 발명의 효과

본 발명의 접착성 수지조성물은 접착력 및 내열성이 우수하다. 그러므로 이 조성물을 폴리에스테르수지층(I) 혹은 폴리카보네이트수지층(I)과 경화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체(III)를 접합하기 위한 접착제로서 사용하는 경우, 상기층(I)과 상기층(III)는 강하게 접착되어서, 상기층(I)과 상기층(III)는 고온충전처리 혹은 레도르도처리 등의 고온조건하에서도 층분리가 방지될 수 있다. 또한 실사용에 만족스런 접착강도가 고온처리후에 실온에서도 유지될 수 있다.

상기층(I), 상기층(II) 및 상기층(III)으로 구성된 본 발명의 적층체는 산소등의 가스에 낮은 투과성을 나타내므로 레도르도 포장재 혹은 고온 충전 포장재로서 매우 유용하다.

#### 실시예

본 발명을 하기 실시예를 통해 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명이 이 실시예로 한정되는 것은 아니다.

하기 실시예에서, 결정화도 및 밀도는 하기 방법으로 구했다.

#### 시료의 제조

조성물을 고온프레스로 180℃에서 10분동안 가열하고, 그 후 냉각프레스(수냉)로 급냉하여 시료를 제조하였다.

#### 결정화도

상기에서 제조한 시료의 결정화도는 X-선 회절기로 측정했다.

#### 밀도

상기에서 제조한 시료의 밀도는 23℃에서 구배관 밀도측정으로 구했다.

#### 제조 1

##### 에틸렌/스티렌 랜덤 공중합체의 제조

냉각관 및 교반기가 부착된 1 리터 유리반응기를 질소로 완전히 퍼지하고, 톨루엔 645ml 및 스티렌 35ml를 투입했다. 이어서 교반하면서 에틸렌을 공급하여 포화 용액을 만들었다. 그 후 계의 온도를 35℃로 승온하고, 메탈알루미늄산(Tosoh Aquzo K.K.제, 10 중량% 톨루엔 용액) 4.5 mmol, (t-부틸아미드)디메틸(테트라메틸- $\eta^5$ -싸이코로펜타디에닐)실란티탄디클로라이드(0.01 mmol 톨루엔용액) 0.045 mmol을 첨가하였다. 그 후 에틸렌을 100 N-리터/시간 속도로 연속적으로 공급하면서 40℃에서 60분간 중합하였다. 중합이 종료된 후에, 이소부틸알콜 250ml 및 염산 10ml를 첨가하고 그 혼합물을 80℃에서 30분간 교반하였다. 이소부틸알콜이 함유된 반응용액을 분리 깔대기로 옮기고 물 250ml로 두 번 세척한 후 유층과 수용액을 분리하였다. 그 다음 유층에 메탄올 3 리터를 첨가하여 중합체를 석출시켰다. 석출된 중합체를 130℃에서 12시간 진공건조하여 에틸렌/스티렌 랜덤 공중합체(하기에는 'ESC1'으로 표시함)를 얻었다. 얻은 ESC1에서, 스티렌에대한 에틸렌의 몰비(에틸렌/스티렌)는 90/10 이었으며, ESC1은 135℃ 데카린중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 가 2.1 dl/g 이었다.

##### ESC1 의 그래프트 변성

1 리터 유리 가압솜을 질소로 완전히 퍼지하고, 톨루엔 190ml 및 ESC1 30 g를 투입했다. 이 혼합물을 교반하면서 140℃로 승온하였다. 다른 용기에, 무수 말레인산 5.3g 및 디큐밀퍼옥사이드 6.9g을 톨루엔 40ml로 용해하여 용액을 만들었다. 이 용액을 3.5시간에 걸쳐서 일정한 속도로 가압솜에 적하하여 첨가한 후, 가압솜의 혼합물을 30분동안 교반하였다. 적하첨가 동안, 계내의 온도가 160℃에 이를때까지, 서서히 승온 하였다. 반응이 종료된 후, 계의 온도를 70℃로 냉각하였다. 그 후 반응 용액에 메탄올 1 리터를 첨가하여 중합체를 석출시켰다. 석출된 중합체를 아세톤 1리터로 세척하고 130℃에서 12시간 진공건조하여 ESC1의 그래프트-변성물(하기에는 'MAH-ESC1'으로 표시함)을 얻었다. 얻은 MAH-ESC1에서, 무수 말레인산의 그래프트양(그래프트비율)은 2.2중량% 였다. MAH-ESC1은 135℃ 데카린중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 가 2.0 dl/g 이었다.

#### 제조 2

##### 에틸렌/스티렌 랜덤 공중합체의 제조

에틸렌/스티렌 랜덤 공중합체(하기에는 'ESC2'로 표시함)를 (t-부틸아미드)디메틸(테트라메틸- $\eta^5$ -싸이코로펜타디에닐)실란티탄디클로라이드 대신에 이소프로필리덴비스(인데닐)지르코늄디클로라이드를 사용한 것을 제외하고는 제조 1과 동일한 방법으로 얻었다. 얻은 ESC2에서, 스티렌에대한 에틸렌의 몰비(에틸렌/스티렌)는 88/12 이었으며, ESC2은 135℃ 데카린중에서 측정한 극한점도 $[\eta]$ 가 1.8 dl/g 이었다.

##### ESC2 의 그래프트 변성

그래프트 변성을 ESC1 대신에 상기에서 제조한 공중합체(ESC2)를 사용하여 그래프트-변성물(하기에는 'MAH-ESC2'으로 표시함)을 얻은 것을 제외하고는 제조 1과 동일한 방법으로 행하였다. 얻은 MAH-ESC2에서, 무수 말레인산의 그래프트양(그래프트비율)은 2.0중량% 였다. MAH-ESC2은 135℃ 데카린중에서 측정

한 극한점도 $[\eta]$ 가 1.8 dl/g 이었다.

#### 실시에 1

제조 1에서 제조한 MAH-ESC1, 폴리카보네이트(상표명: Teijin Panlite L-1250, Teijin Kasei K.K.제, 하기에는 'PC'라고 표시함), 경화 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체(MFR: 1.3 g/10분, 밀도: 1.19 g/cm<sup>3</sup>, 에틸렌 함량: 32 mol%, 상표명: Kuraray Eval EP-F, Kuraray Co.,Ltd 제, 하기에는 'EVOH'로 표시함) 및 폴리에틸렌(상표명: Uitozex 2021L, Mitsui Chemicals, Inc., 제, 하기에는 'PE'로 표시함)를 사용하여 다음 조건하에서 5층 시트를 제조하였다.

시트의 구조: PC/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

각 층의 두께( $\mu\text{m}$ ): 80/50/50/50/80

압출기:

직경 40 mm를 갖는 압출기, 280°C (PC용)

직경 30 mm를 갖는 압출기, 250°C (MAH-ESC1용)

직경 30 mm를 갖는 압출기, 210°C (EVOH용)

직경 40 mm를 갖는 압출기, 230°C (PE용)

상기에서 얻은 5층 시트를 T-박리 테스트하여 PC층과 MAH-ESC1층 사이의 내적충강도(FPC, g/15 mm) 및 EVOH층과 MAH-ESC1층 사이의 내적충강도(FEVOH, g/15 mm)를 온도 23°C 또는 80°C, 박리속도 300mm/분의 조건하에서 측정했다. 또한 그 시트를 131°C에서 30분 동안 레토르딩 처리를 하였다. 그 후 T-박리테스트를 상기와 동일 조건하에서 행하였다. 그 결과를 표1에 기재하였다.

다음에, MAH-ESC1, EVOH, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Mitsui pet K.k제 J35에 결정화 촉진제를 첨가하여 얻음, 하기에는 'PET'로 표시함) 및 PE를 사용하여 하기조건하에서 5층 시트를 제조하였다.

시트의 구조: PET/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

각 층의 두께( $\mu\text{m}$ ): 80/50/50/50/80

압출기:

직경 40 mm를 갖는 압출기, 280°C (PET용)

직경 30 mm를 갖는 압출기, 250°C (MAH-ESC1용)

직경 30 mm를 갖는 압출기, 210°C (EVOH용)

직경 40 mm를 갖는 압출기, 230°C (PE용)

상기에서 얻은 5층 시트의 PET층과 MAH-ESC1층 사이의 내적충강도(EPFT, g/15 mm) 및 EVOH층과 MAH-ESC1층 사이의 내적충강도(FEVOH, g/15 mm)를 상기와 동일한 조건하에서 구했다. 그 결과를 표2에 기재하였다.

#### 실시에 2

MAH-ESC1 대신에, MAH-ESC1 40 중량부 및 에틸렌/1-부텐 랜덤 공중합체(MFR: 3.6 g/10분, 밀도: 0.89 g/cm<sup>3</sup>, 에틸렌 함량: 85 mol%, 결정화도: 15%, 하기에는 'EBR'로 표시함) 60 중량부의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1 및 표2에 기재하였다.

#### 실시에 3

MAH-ESC1 대신에, MAH-ESC1 70 중량부 및 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체(MFR: 2.5 g/10분, 비닐아세테이트 함량: 25 mol%, 하기에는 'EVA'로 표시함) 30 중량부의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1 및 표2에 기재하였다.

#### 실시에 4

MAH-ESC1 대신에, MAH-ESC1 35 중량부, EBR 45 중량부 및 EVA 20 중량부의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1 및 표2에 기재하였다.

#### 실시에 5

MAH-ESC1 대신에, MAH-ESC1 60 중량부, EBR 15 중량부 및 EVA 20 중량부의 혼합물(즉 조성물 100 중량부에 대해 MAH-ESC1 63.2 중량부, EBR 15.8 중량부 및 EVA 21.0 중량부)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1에 기재하였다.

#### 실시에 6

제조 1에서 제조한 MAH-ESC1 대신에, 제조 2에서 제조한 MAH-ESC2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1 및 표2에 기재하였다.

#### 비교예 1

MAH-ESC1 대신에, 폴리프로필렌(MFR: 12 g/10분, 밀도: 0.91 g/cm<sup>3</sup>)을 무수 말레인산 5 중량부로 그래프트-변성하여 얻은 그래프트 변성된 폴리프로필렌(하기에는 'MAH-PP'라고 표시함)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1에 기재하였다.

#### 비교예 2

MAH-ESC1 대신에, 폴리에틸렌(MFR(190℃): 2 g/10분, 밀도: 0.92 g/cm<sup>3</sup>, 부텐 함량: 4 mol%)을 무수 말레인산 5 중량부로 그래프트-변성하여 얻은 그래프트 변성된 폴리에틸렌(하기에는 'MAH-PE'라고 표시함)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1에 기재하였다

#### 비교예 3

MAH-ESC1 대신에, 에틸렌/스티렌/1-부텐 공중합체(상표명:Crayton G 1652, Shell, Co.,제, 하기에는 'SEBS'로 표시함)를 무수 말레인산 5 중량부로 그래프트-변성하여 얻은 그래프트 변성된 공중합체(하기에는 'MAH-SEBS'라고 표시함)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 5층 시트를 제조하였다. 그 후 5층 시트를 실시예 1과 동일하게 T-박리테스트를 하고 그 결과를 표1에 기재하였다.

[표 1]

	접착성 수지조성물의 성분비(중량부)	PC/EVOH 다층 시트					
		FPC (g/15 mm-폭)			FEVOH (g/15 mm-폭)		
		23℃	80℃	23℃ (레토르팅처리후)	23℃	80℃	23℃ (레토르팅처리후)
실시예 1	MAH-ESC1 100	900	800	400	950	700	950
실시예 2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1000	700	300	900	600	300
실시예 3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1100	600	450	1000	500	430
실시예 4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	1200	600	350	1000	500	320
실시예 5	MAH-ESC1 63.2 EBR 15.8 EVA 21.0	900	700	450	800	600	420
실시예 6	MAH-ESC2 100	880	770	370	920	680	320
비교예 1	MAH-PP 100	200	100	80	1100	800	600
비교예 2	MAH-PE 100	300	250	30	1000	600	200
비교예 3	MAH-SEBS 100	1000	300	100	900	200	30

[표 2]

	접착성 수지조성물의 성분비 (중량부)	PC/EVOH 다층 시트				
		FPC (g/15 mm-폭)			FEVOH (g/15 mm-폭)	
		23℃	80℃	23℃ (레토르팅처리후)	280℃ 30℃	23℃ (레토르팅처리후)
실시예 1	MAH-ESC1 100	800	700	350	1700	330
실시예 2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1100	800	400	950	320

실시예 3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1200	650	430	1550 0 5 0	400
실시예 4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	850	650	400	8650 5 0	400
실시예 6	MAH-ESC2 100	780	670	330	9680 7 0	310

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

불포화카복실산 또는 그 유도체의 그래프트양 0.01~30 중량% 갖는 일부 또는 전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 접착성 수지조성물.

#### 청구항 2

(A) 불포화 카복실산 혹은 그 유도체의 그래프트양 0.01~30 중량%을 갖는 일부 또는 전부 그래프트 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족 비닐화합물 랜덤 공중합체 1~80 중량부, 및

(B) 탄소수 3~20의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도된 구성단위에 대한 에틸렌으로부터 유도된 구성단위의 몰비 (에틸렌/ $\alpha$ -올레핀)가 45/55~95/5 인 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체, 및 비닐아세테이트 함량 5~40 중량%를 갖는 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체로부터 선택한 최소한 1개의 연성 중합체 20~99 중량부로 구성 (단 성분(A)와 성분(B)의 합계는 100 중량부임)된 것을 특징으로 하는 접착성 수지조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 조성물이 에틸렌 중합체 또는 그 변성물, 및/또는 프로필렌 중합체 또는 그 변성물을 일부 또는 전부 변성된  $\alpha$ -올레핀/방향족비닐화합물 랜덤 공중합체(A)와 연성 중합체(B)의 합계량 100 중량부에 대해 0.1~50 중량부 더 함유하는 것을 특징으로 하는 접착성 수지조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재되어있는 접착성 수지조성물로 구성된 것을 특징으로 하는 레토르트 포장재용 또는 고온 충전 포장재용 접착성 수지조성물.

#### 청구항 5

(I) 폴리에스테르 수지층,

(II) 제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재되어있는 접착성 수지조성물로 형성된 접착층, 및

(III) 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층으로 구성된 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 6

(I) 폴리카보네이트 층,

(II) 제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 기재되어있는 접착성 수지조성물로 형성된 접착층, 및

(III) 검화 올레핀/비닐아세테이트 공중합체층으로 구성된 것을 특징으로 하는 적층체.

#### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 기재되어있는 적층체로 형성된 레토르트 포장재 또는 고온 충전 포장재.