

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 10/06 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월28일 10-0615935 2006년08월18일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0062838	(65) 공개번호	10-2005-0020939
(22) 출원일자	2004년08월10일	(43) 공개일자	2005년03월04일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00298417 2003년08월22일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자 기무라다카시
일본국 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키
가이샤 내

(74) 대리인 문두현
문기상

심사관 : 박종일

(54) 폴리프로필렌 수지, 및 그 수지의 시트로의 응용

요약

본 발명은, 프로필렌과, 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α -올레핀의 프로필렌계 중합체로서, [1] 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위의 함유량이 0.1~2.0몰%의 범위이고, [2] 그 멜트 플로우 레이트(230℃, 2.16kg 하중)가 0.1~5.0g/10분이고, [3] GPC법으로 측정한 Mw/Mn이 5.0~20이고, [4] ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Pmmmm 및 Pw의 흡수 강도로부터 하기 식(식-1)에 의해 구해지는 입체 규칙성 지표 $[M_5]$ 의 값이 0.960~0.990의 범위인 프로필렌계 중합체 및 그 중합체를 함유하는 수지 조성물로부터 얻어지는 시트는 강성, 내열성, 및 열성형성이 우수한 것이며, 열성형 제품의 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

$$[M_5] = \frac{[\text{Pmmmm}]}{[\text{Pw}]} \quad \cdots (\text{식 -1})$$

(식 중, [Pmmmm]은 프로필렌 단위가 5단위 연속하여 이소택틱 결합한 부위에서의 제3 단위째의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타내고, [Pw]는 프로필렌 단위의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타낸다.)

대표도

도 1

색인어

폴리프로필렌 수지, 수지 조성물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 진공 성형시의 가열 공정에서의 성형 시트의 변화 과정을 나타내는 도면.

[부호의 설명]

1:과정 1, 2:과정 2, 3:과정 3, 4:과정 4

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 프로필렌계 중합체 및 그 중합체를 함유하는 수지 조성물, 및 이들로 되는 시트 및 열성형체에 관한 것이다.

폴리프로필렌 시트는 고강성, 고내열성, 및 리사이클성 등의 특징을 가지므로, 식품 용기를 비롯하여, 산업 자재, 의약품 등의 각종 포장 재료로서 폭넓게 사용되고 있다.

근년, 시트 제품은 환경 보호, 경량화 및 비용 감소 등으로부터, 박육화, 필러량 저감화, 또는 발포화 등, 각종 검토가 진행되고 있으며, 재료적으로 더욱 고강성화가 요구되고 있음이 현상이다.

시트 제품의 강성을 개량하는 방법으로는, 이소택틱 메소펜탁트 분율을 높은 폴리프로필렌 수지를 사용하는 방법이나, 조핵제를 첨가한 폴리폴리프로필렌 수지 조성물을 사용하는 방법 등이 알려져 있다(예를 들면, 일본 특개평7-33920호, 특개2001-089122호에 기재).

그러나, 상기 방법은 부차적으로 융점이 높아지기 때문에, 그 결과, 열성형에서의 시트의 예열 시간이 길어져 생산성에 악영향을 미치게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 뛰어난 강성 및 내열성을 갖고, 또한 뛰어난 열성형성을 겸비하는 폴리프로필렌 수지, 및 그 수지로 되는 시트 및 열성형체를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은, 상기의 문제점을 해결하고자 폴리프로필렌 수지에 대해서 예의 검토를 행한 결과, 특정 범위의 코모노머 함유량, 특정 범위의 멜트 플로우 레이트, 특정한 분자량 분포, 및 특정한 입체 규칙성을 조합한 프로필렌계 중합체로 되는 시트, 및 그 프로필렌계 중합체와 폴리에틸렌을 특정량 함유하는 폴리프로필렌 수지 조성물이, 매우 뛰어난 강성과 내열성을 갖고, 또한 열성형성이 양호하고, 또한 그 시트로부터 얻어진 열성형체는 종래의 그것에 대해 강성과 내열성을 비약적으로 개량할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은, 하기의 프로필렌계 중합체(A),(A') 및 (A''), 이것을 함유하는 수지 조성물(B), [이하의 설명에서는, (A),(A'), (A''),(B)를 총칭하여 폴리프로필렌 수지라 하는 경우가 있음.] 및 이들로 되는 시트 및 열성형체(C1) 및 (C2)에 관한 것이다.

(A)프로필렌과, 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α -올레핀의 프로필렌계 공중합체로서, 하기 요건 [1]~[4]를 동시에 만족하는 프로필렌계 중합체.

[1] 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위의 함유량이 0.1~2.0몰%의 범위이고,

[2] 그 멜트 플로우 레이트(230℃, 2.16kg 하중)가 0.1~5.0g/10분이고,

[3] GPC법으로 측정한 Mw/Mn이 5.0~20이고,

[4] ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Pmmmm 및 Pw의 흡수 강도로부터 하기 식(식-1)에 의해 구해지는 입체 규칙성 지표 $[M_5]$ 의 값이 0.960~0.990의 범위임.

$$[M_5] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots(\text{식-1})$$

(식 중, [Pmmmm]은 프로필렌 단위가 5단위 연속하여 이소택틱 결합한 부위에서의 제3 단위째의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타내고, [Pw]는 프로필렌 단위의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타낸다.)

(A') 상기의 프로필렌계 중합체(A)로서, DSC로 측정한 용점이 150.0~163.0℃이고, 230℃의 용융 장력이 80~180mN인 프로필렌계 중합체.[이하의 설명에서는, 이 두개의 요건을, 각각 요건[5] 및 요건[6]이라 하는 경우가 있음.]

(A'') 상기의 프로필렌계 중합체(A')로서, ASTM-D-882에 준거하여 측정한, 두께 0.6mm시트의 인장 탄성율이 1500~1900MPa인 프로필렌계 중합체.[이하의 설명에서는, 이 요건을 요건[7]이라 하는 경우가 있음.]

(B) 상기의 프로필렌계 중합체(A), (A'), 또는 (A'') 70~98중량%, 및 그 프로필렌계 중합체와는 다른 중합체(Q) 2~30중량%로 되는 폴리프로필렌 수지 조성물.

(C1) 상기 폴리프로필렌 수지(A), (A') 또는 (A'')로 되는 폴리프로필렌 시트, 또는 그 시트를 열성형하여 얻어지는 성형체.

(C2) 상기 폴리프로필렌 수지 조성물(B)로 되는 폴리프로필렌 시트, 또는 그 시트를 열성형하여 얻어지는 성형체.

본 발명의 프로필렌계 중합체 또는 수지 조성물로 되는 시트는 강성, 내열성, 및 열성형성이 뛰어난 것이며, 열성형 제품의 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명의 폴리프로필렌 수지는 프로필렌계 중합체(A) 내지 그 프로필렌계 중합체(A)를 함유하는 수지 조성물(B)이다.

본 발명의 프로필렌계 중합체(A)는 프로필렌을 구성 단위로서 함유하는 중합체로서, 프로필렌과 에틸렌 또는 탄소수가 4~20의 α -올레핀의 공중합체이다. 여기서, 탄소수가 4~20의 α -올레핀으로는, 예를 들면 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. 이들 중에서는 에틸렌 또는 탄소수가 4~10의 α -올레핀이 바람직하다. 이들 α -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위의 함유량은 폴리프로필렌 수지 중에 0.1~2.0몰%, 바람직하게는 0.2~0.8몰%인 것이 바람직하다.

본 발명의 프로필렌계 중합체의 멜트 플로우 레이트(MFR)는 0.1~5.0g/10분, 바람직하게는, 0.3~1.0g/10분의 범위이다. MFR가 이 범위내에 있으므로 시트 성형에서의 압출성이 뛰어나다.

다음에, 본 발명의 프로필렌계 중합체(A)의 GPC법으로 측정한 Mw/Mn는 5.0~20, 바람직하게는 7.0~14이다. Mw/Mn은 분자량 분포를 나타내는 지표이고, 이 값이 상기의 범위내에 있으면 중합체는 비교적 넓은 분자량 분포를 가지고 있는 것으로 되어 용융 장력이 높고, 열성형에서의 드로우 다운(draw down)성이 양호하다.

본 발명의 프로필렌계 중합체(A)의, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Pmmmm 및 Pw의 흡수 강도로부터 하기 식(식-1)에 의해 구해지는 입체 규칙성 지표 $[M_5]$ 의 값은 0.960~0.990, 바람직하게는 0.970~0.990이다. 이 범위로 함으로써, 고강성, 고내열성의 시트 및 열성형체를 얻을 수 있다.

$$[M_5] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots (\text{식 -1})$$

또한, 상기 식(식-1)에서, [Pmmmm]은 프로필렌 단위가 5단위 연속하여 이소택틱 결합한 부위에서의 제3 단위체의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타내고, [Pw]는 프로필렌 단위의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타낸다.

본 발명의 프로필렌계 중합체(A)의 바람직한 태양은 DSC로 측정한 용점(T_m)은 $150 \sim 163^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $157 \sim 162^\circ\text{C}$ 이다(요건[5]). 종래 사용되고 있는 폴리프로필렌 시트의 T_m 는 163°C 정도이기 때문에, 열성형에서의 시트의 예열 시간이 종래보다도 길게 되지는 않는다.

또한, 본 발명의 프로필렌계 중합체(A)의, 다른 바람직한 태양은 230°C 에서의 용융 장력이 $80 \sim 180\text{mN}$, 바람직하게는 $90 \sim 180\text{mN}$ 이다(요건[6]). 용융 장력을 이 범위로 함으로써, 열성형에서의 시트의 드로우 다운이 작아지는 동시에 딥 드로우(deep draw)성이 양호해진다.

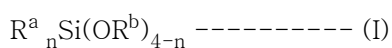
본 발명의 프로필렌계 중합체(A)에서는, 상기 용점 및 상기 용융 장력에 관한 요건[5], 요건[6]에 더하여, ASTM-D-882에 준거(인장 속도 10mm/분)하여 측정한, 두께 0.6mm 시트의 인장 탄성율이 $1500 \sim 1900\text{MPa}$, 바람직하게는 $1600 \sim 1900\text{MPa}$ 라는 특성을 갖는 것이 바람직하다(요건[7]). 이 범위로 함으로써, 고강성, 고내열성의 시트 및 열성형체를 효율적으로 얻을 수 있다.

상기의, 에틸렌 또는 탄소수 $4 \sim 20$ 의 α -올레핀 함유량, MFR, M_w/M_n , $[M_5]$, T_m 등을 만족하는 프로필렌계 중합체는 담지형 티탄계 촉매, 예를 들면 마그네슘 담지형 티탄계 촉매를 사용하여, 프로필렌과 상기한 모노머의 공중합을 2단 이상의 다단 중합으로 행함에 의해서 제조된다.

마그네슘 담지형 티탄계 촉매로는 예를 들면 마그네슘, 티탄, 할로젠 및 전자 공여체를 함유하는 고체상 티탄 촉매 성분과, 유기 금속 화합물과 전자 공여체를 함유하는 촉매 등을 들 수 있다.

프로필렌계 중합체의 입체 규칙성은 전자 공여체의 종류가 크게 영향을 미치고, 고입체규칙성이 얻어지는 전자 공여체로는 유기 규소 화합물이 바람직하고, 중합 시의 입체장해화에 의한 모노머 삽입 방향을 규제할 수 있는 결과, 입체 규칙성이 향상한다.

본 발명에서 사용되는 유기 규소 화합물은 하기 일반식(I)으로 표시된다.



상기 일반식(I) 중, n 은 1, 2 또는 3이고, n 이 1일 때 R^a 는 2급 또는 3급의 탄화수소기이고, n 이 2 또는 3 일 때 R^a 의 적어도 1개는 2급 또는 3급의 탄화수소기이고, R^a 는 동일하여도 달라도 좋고, R^b 는 탄소수 $1 \sim 4$ 의 탄화수소기로서, $4-n$ 이 2 또는 3일 때 R^b 는 동일하여도 달라도 좋다.

상기 일반식(I)으로 나타내는 유기 규소 화합물로는, n 이 1인 경우에는 예를 들면, 시클로펜틸트리메톡시실란, 2-메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 2,3-디메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 시클로펜틸트리에톡시실란, iso-부틸트리에톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 2-노르보르난트리메톡시실란, 2-노르보르난트리에톡시실란 등의 트리알콕시실란류를 들 수 있다.

상기 일반식(I)에서 n 이 2인 경우는, 예를 들면 디시클로펜틸디에톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸메틸디에톡시실란, t-아밀메틸디에톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 2-노르보르난메틸디메톡시실란 등의 디알콕시실란류를 들 수 있다.

상기 일반식(I)에서 n 이 3인 경우는, 트리시클로펜틸메톡시실란, 트리시클로펜틸에톡시실란, 디시클로펜틸메틸메톡시실란, 디시클로펜틸에틸메톡시실란, 디시클로펜틸메틸에톡시실란, 시클로펜틸디메틸메톡시실란, 시클로펜틸디에틸메톡시실란, 시클로펜틸디메틸에톡시실란, 트리메틸메톡시실란 등의 모노알콕시실란류 등을 들 수 있다.

이들 중에서는 디메톡시실란류가 바람직하고, 구체적으로, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디-*t*-부틸디메톡시실란, 디(2-메틸시클로펜틸)디메톡시실란, 디(3-메틸시클로펜틸)디메톡시실란, 디-*t*-아밀디메톡시실란이 바람직하다.

다단 중합이라 함은, 예를 들면 전단(前段)의 중합에서 상대적으로 고분자량의 폴리프로필렌을 제조하고, 후단(後段)의 중합에서 상대적으로 저분자량의 폴리프로필렌을 제조함에 의해 분자량 분포를 넓게 하는 중합 방법이다.

구체적으로는, 2단 중합의 경우, 제1 단계에서 고유 점도 $[n_{1st}]$ 가 3.0~4.5dl/g, 바람직하게는 3.5~4.5dl/g의 폴리프로필렌을 최종적으로 얻어지는 폴리프로필렌 중의 함유량이 10~60중량%로 되는 양으로 제조하고, 그 다음에 제2 단계에서 고유 점도 $[n_{2st}]$ 가 0.1~5dl/g, 바람직하게는 0.3~3dl/g의 폴리프로필렌을 최종적으로 얻어지는 폴리프로필렌 중의 함유량이 90~40중량%로 되는 양으로 제조한다. 이 때, 전단(全段) 또는 어느 하나의 단계에서 공중합을 행한다.

이와 같이, 전단에서 중합시키는 폴리프로필렌의 고유 점도 $[n_{1st}]$ 를 상기의 범위내로 하면, 피쉬 아이(프로필렌 괴상물(塊狀物) 등)의 발생량이 억제되어, 외관이 양호한 시트 또는 열성형체를 얻을 수 있다.

본 발명에서는, 상기의 프로필렌계 중합체(A)~(A'')에, 그 중합체와는 상이한 다른 다른 중합체(Q)를 조합해도 좋다. 즉, 상기한 프로필렌계 중합체(A)~(A'')를 단독으로 사용해도 좋고, 중합체(Q)를 블렌딩한 수지 조성물의 형태[이하, 이러한 수지 조성물을 폴리프로필렌 수지 조성물(B)이라 함.]로도 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리프로필렌 수지 조성물(B)은 상기한 프로필렌계 중합체(A)~(A'')와 중합체(Q)의 수지 조성물로서, 그 구성 비율은 그 폴리프로필렌계 중합체가 70~98중량%, 바람직하게는 80~90중량%, 중합체(Q)가 2~30중량%, 바람직하게는 10~20중량%이다. 이 혼합 비율 범위에 있는 수지 조성물은 열성형성에서의 드로우 다운성이 더욱 향상하는 결과, 시트의 폭을 확장할 수 있는 등, 생산성이 향상하는 동시에 내충격성도 향상하므로 바람직하다.

중합체(Q)로는 폴리에틸렌; 폴리부텐-1, 폴리이소부텐, 폴리펜텐-1, 폴리메틸펜텐-1 등의 폴리 α -올레핀; 프로필렌 함유량이 75중량% 미만인 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·부텐-1 공중합체, 프로필렌 함유량이 75중량% 미만인 프로필렌·부텐-1 공중합체 등의 에틸렌 또는 α -올레핀· α -올레핀 공중합체; 프로필렌 함유량이 75중량% 미만인 에틸렌·프로필렌·부텐-5-에틸리텐-2-노르보르넨 공중합체 등의 에틸렌 또는 α -올레핀· α -올레핀·디엔 단량체 공중합체; 스티렌·부타디엔 랜덤 공중합체 등의 비닐 단량체·디엔 단량체 랜덤 공중합체; 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 등의 비닐 단량체·디엔 단량체·비닐 단량체 블록 공중합체; 수소화(스티렌·부타디엔 랜덤 공중합체) 등의 수소화(비닐 단량체·디엔 단량체 랜덤 공중합체); 수소화(스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체) 등의 수소화(비닐 단량체·디엔 단량체·비닐 단량체 블록 공중합체) 등을 들 수 있다.

이들 중합체(Q) 중에서는 폴리에틸렌이 바람직하다. 사용가능한 폴리에틸렌은, MFR(190℃, 2.16kg 하중하)이 0.1~10g/10분, 바람직하게는 0.1~5g/10분이다. 구체적으로는, 고압법으로 제조한 장쇄 분기를 갖는 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상의 분자 구조를 갖는 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 또는 이들 2종 이상의 혼합물을 적절하게 사용할 수 있다.

중합체(Q)로서 폴리에틸렌 이외의 수지나 고무를 사용하는 경우, 그 첨가량은 첨가하는 수지의 종류 또는 고무의 종류에 따라 다르고, 상기와 같이 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위이면 좋으나, 통상은 상기 프로필렌계 중합체(A)~(A'')중에서 약 10중량% 이하이다.

또한, 본 발명의 폴리프로필렌 수지를 원료로서, 시트(C1)나 (C2)를 성형하는 경우, 본 발명의 목적으로부터 이탈하지 않는 범위에서, 충전재를 첨가해도 좋다. 충전재로는, 예를 들면 탈크, 탄산칼슘, 클레이, 마이카, 유리 섬유, 유리 조각, 글라스 비드, 규산칼슘, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화마그네슘, 경석분, 경석 발룬, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 돌로마이트, 황산칼슘, 티탄산칼슘, 황산바륨, 아황산칼슘, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 그라파이트, 알루미늄분, 황화몰리브덴, 보론 섬유, 탄화규소 섬유, 폴리에스테르 섬유 및 폴리아미드 섬유 등을 들 수 있다.

충전재의 첨가량은, 첨가하는 충전재의 종류에 따라 다르고, 상기와 같이 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위이면 좋지만, 통상 프로필렌계 중합체 또는 수지 조성물 중에서 약 30중량% 이하이다.

또한, 본 발명의 프로필렌계 중합체 또는 수지 조성물을 원료로서 시트(C1)나 (C2)를 성형하는 경우, 본 발명의 목적에서 이탈하지 않는 범위에서, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 금속 비누, 염산 흡수제 등의 안정제, 윤활제, 난연제, 대전 방지제, 발포제 등의 첨가제를 첨가해도 좋다.

첨가제의 첨가량은 첨가하는 첨가제의 종류에 따라 다르고, 상기와 같이 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위이면 좋지만, 통상 프로필렌계 중합체(A)~(A") 또는 수지 조성물(B) 중에서 약 3중량% 이하이다.

이러한 물성 내지 조성을 가진, 프로필렌계 중합체 또는 수지 조성물로 되는 시트는 강성, 내열성이 높아지는 동시에, 열성형성이 양호해진다. 통상 압출기에 공급된 프로필렌계 중합체 내지 수지 조성물은, 수지 온도를 170~280℃, 바람직하게는 200~250℃로 조정하고, 압출기 선단에 부착한 T 다이로부터 압출시켜, 30℃ 이상, 바람직하게는 60~90℃의 온도로 조정된 냉각 물에 의해서 냉각하면서 인취한다. 인장 속도는 0.2~10m/분으로 행하고, 냉각 물을 통과시킨 시트의 두께가 0.1~10mm로 되도록 행하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명은 상기 프로필렌계 중합체 및 상기 폴리프로필렌 수지 조성물의 혼합물을 원료로 한 프로필렌 시트도 포함하는 것이다.

상기 폴리프로필렌 시트는 미연신 시트, 다층 시트, 1축 및 2축 연신 시트를 포함한다. 연신을 행하는 방법으로는 텐터 방식에 의한 축차 2축 연신법이나 튜블러 방식에 의한 동시 2축 연신법을 들 수 있다.

상기 폴리프로필렌 시트가 다층 시트인 경우는 층 구성에 한정은 없고, 본 발명의 프로필렌계 중합체 내지 수지 조성물로 되는 층이 한층이라도 포함되어 있으면, 열성형성이 양호해진다. 다층 시트라 함은, 예를 들면, 코어층에 본 발명의 폴리프로필렌 수지 내지 수지 조성물을 사용하고, 스킨층에 저융점인 랜덤 PP를 사용하여, 히트 실링성을 향상시킨 것이나, 또는, 최내층에 에틸렌·비닐알콜 수지 등의 가스 배리어성 수지를 사용한 고기능 시트 등을 들 수 있다.

상기 폴리프로필렌 시트는 진공 성형이나 압공 성형 등의 열성형에서, 드로우 다운이 작고, 또한 가열 시간이 짧기 때문에, 생산성이 양호하다. 얻어진 열성형체는 식품 용기를 비롯하여, 산업 자재, 의약품 등의 각종 포장 재료로서 폭넓은 용도로 사용할 수 있다.

다음에 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 그들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에서의 물성의 측정 방법은 다음과 같다.

1) 펠트 플로우 레이트(MFR)

ASTM-D1238에 준거하여, 230℃, 2.16kg 하중 하에서 측정하였다.

2) 용융 장력

도요세이끼(東洋精機)사제 캐필로그래피 1C를 사용하여, 230℃, 15mm/분으로 압출한 스트랜드를, 15m/분으로 인취했을 때에 걸리는 장력을 용융 장력으로 측정하였다.

캐피라리 형상:L=8mm, D=2.095mm

3) Mw 및 Mn

GPC법으로 이하의 조건으로 측정하였다.

장치:Waters사제 150Cv 타입, 샘플 농도:7.5mg/4ml, 컬럼:쇼와덴코(昭和電工)(주)제 Shodex AD-806ms, 측정 온도:135℃, 용매:o-디클로로벤젠, 폴리스티렌 환산

4) 고유 점도[η]

135℃의 테트라린 용매 중에서 측정하였다.

5) 이소택틱 펜타드 분율([M]₅)

^{13}C -NMR 스펙트럼에서의 Pmmmm 및 Pw의 흡수 강도로부터 상기의 식(식-1)에 의해 결정하였다. 단, 피크 귀속은 Polymer, 1993, Vol34, No14, 3129-3131에 따라 행하였다.

6) 용 점

DSC를 사용하여, 10℃/분의 온도상승 속도 하에서의 용해열량의 피크를 용점으로 하였다.

7) 인장 탄성율

ASTM-D-882에 준거하여, 다음 조건으로 측정하였다.

시험편 형상:1호형(두께 0.6mm), 척(chuck)간:100mm, 인장 속도:10mm/분

8) 튜핑 충격 강도

시트 두께:0.6mm, 떨어지는 추의 선단 지름:1/2인치φ, 받침대 지름:1/2인치, 온도 :23℃

9) 하중 굽힘 온도

ASTM-D-648에 준거하여 측정하였다. 하중:0.45MPa

10) 열성형성(팽팽하게 복귀되는 시간 및 30mm 늘어질 때까지의 시간)

시트 성형기로 성형한 시트는, 열성형의 예열 공정에서 도 1과 같이 변화한다. 우선, 양단을 고정시킨 시트는, 상하 히터의 가열에 의해 열팽창하여, 부정형의 주름이 생긴다(과정 1). 더 연화와 열팽창에 의해 일단 늘어지고(과정 2), 시트 전체가 용점 근방에 이르면 잔류 응력에 의해 수축하여, 순간적으로 팽팽하게 복귀한다(과정 3). 더 가열하면 시트는 완전히 용융하여, 자중(自重)에 의해 드로우 다운한다(과정 4). 통상은 과정 3~4의 사이에, 시트가 금형 위에 보내져 진공 흡인 등에 의해서 부형(賦型)된다. 여기서, 과정 3의 팽팽하게 복귀하는 시간이 짧고, 또한 드로우 다운하기 어려운 시트일수록 열성형성이 양호해진다.

이 팽팽하게 복귀할 때까지의 시간과, 팽팽하게 복귀한 후, 30mm 늘어질 때까지의 시간은 아사노(淺野)세이사쿠쇼제 진공 압공 성형기를 사용하여 이하의 조건으로 측정하였다.

상하 히터 온도:350℃, 상하 히터간 거리:200mm, 시트의 크기:350×350mm, 시트 두께:0.6mm

[실시예 1]

프로필렌계 중합체로서, 전자 공여체를 디시클로펜틸디메톡시실란으로 한 담지형 티탄계 촉매(고입체 규칙성 촉매)로, 에틸렌 구성 단위의 함유량이 0.6몰%로 되는 랜덤 공중합을 2단 중합에 의해, 고유 점도 $[\eta]$ 가 4.3dl/g인 고분자량체를 52중량%, 고유 점도 $[\eta]$ 가 2.1dl/g인 저분자량체를 48중량%로 되는 양으로 조정하여, 분자량 분포를 넓힌 프로필렌-에틸렌 공중합체를 사용하고, 그 공중합체 100중량%에 대해, 페놀계 산화방지제인 테트라키스[메틸렌-3(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄(시바 스페셜리티 케미컬즈(주)제)을 0.1중량부, 인계 산화방지제인 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*t*-부틸페닐)옥틸포스파이트(아사히덴카고교(旭電化工業)(주)제)를 0.1중량부, 락톤계 산화방지제인 3-히드록시-5.7-*t*-부틸-푸란-2-온과, *o*-크실렌의 반응 생성물(시바 스페셜리티 케미컬즈(주)제)을 0.02중량부, 중화제로서 스테아린산칼슘(일본유지(주)제)을 0.1중량부 배합하고, 단축 압출기를 사용하여, 수지 온도 230℃에서 용융혼련하여 펠릿상으로 조립(造粒)하였다. 얻어진 펠릿에 대해서 측정한 물성을 표 1에 나타냈다.

상기에서 얻어진 펠릿을 시트 성형기에 공급하고, 수지 온도 270℃로 조정하고, T다이로부터 압출하여, 80℃로 유지시킨 냉각 물을 사용하여, 두께 0.6mm의 시트를 인척 속도 1.2m/분으로 성형하였다. 얻어진 시트의 기계 물성 및 열성형성의 평가를 실시하여, 결과를 표 1에 나타내었다.

[실시예 2]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 전자 공여체를 디시클로펜틸디메톡시실란으로 한 담지형 티탄계 촉매로, 에틸렌 구성 단위의 함유량이 0.4몰%로 되는 랜덤 공중합을 2단 중합에 의해, 고유 점도 $[\eta]$ 가 4.3dl/g인 고분자량체를 51중량%, 고유 점도 $[\eta]$ 가 2.2dl/g인 저분자량체를 49중량%로 되도록 조정하여, 분자량 분포를 넓은 프로필렌·에틸렌 공중합체를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표 1에 나타내었다.

[실시예 3]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 전자 공여체를 디시클로펜틸디메톡시실란으로 한 담지형 티탄계 촉매로, 에틸렌 구성 단위의 함유량이 0.8몰%로 되는 랜덤 공중합을 2단 중합에 의해, 고유 점도 $[\eta]$ 가 4.2dl/g인 고분자량체를 51중량%, 고유 점도 $[\eta]$ 가 2.2dl/g인 저분자량체를 49중량%로 되는 양으로 조정하여, 분자량 분포를 넓은 프로필렌·에틸렌 공중합체를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표 1 나타내었다.

[실시예 4]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 실시예 1과 동일한 프로필렌계 중합체 80중량%, 190℃, 2.16kg하중 하에서 측정된 MFR이 0.35g/10분인 고압법 저밀도 폴리에틸렌(미쓰이 가가쿠(주)제 미라손102) 15중량%, 및 동일 조건하에서 측정된 MFR이 0.32g/10분인 고밀도 폴리에틸렌(미쓰이 가가쿠(주)제 하이펙스5202B) 5중량%로 구성되는 수지 조성물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표1에 나타내었다.

[실시예 5]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 실시예 1과 동일한 프로필렌계 중합체 85중량%, 실시예 4와 동일한 고밀도 폴리에틸렌 15중량%로 구성되는 수지 조성물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표 1에 나타내었다.

[비교예 1]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 전자 공여체를 시클로헥실메틸디메톡시실란으로 한 담지형 티탄계 촉매(중입체 규칙성 촉매)로, 2단 중합에 의해, 고유 점도 $[\eta]$ 가 3.7dl/g인 고분자량체를 50중량%, 고유 점도 $[\eta]$ 가 2.6dl/g인 저분자량체를 50중량%로 되는 양으로 조정하여, 분자량 분포를 넓은 프로필렌 단독 중합체를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 이 중합체는 종래 사용되고 있는 재료에 상당한다. 결과를 함께 표 1에 나타내었다.

[비교예 2]

실시에 1에서 사용한 프로필렌계 중합체 대신에, 전자 공여체를 디시클로펜틸디메톡시실란으로 한 담지형 티탄계 촉매로, 2단 중합에 의해, 고유 점도 $[\eta]$ 가 4.3dl/g인 고분자량체를 52중량%, 고유 점도 $[\eta]$ 가 1.9dl/g인 저분자량체를 48중량%로 되는 양으로 조정하여, 분자량 분포를 넓은 프로필렌 단독 중합체를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표 1에 나타내었다.

[비교예 3]

비교예 1에서 사용한 프로필렌 단독 중합체 대신에, 비교예 1과 동일한 프로필렌 단독 중합체 80중량%, 실시예 4와 동일한 고압법 저밀도 폴리에틸렌 15중량%, 및 실시예 4와 동일한 고밀도 폴리에틸렌 5중량%로 구성되는 수지 조성물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다. 결과를 함께 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
조성(중량부)								
공중합체 A	100	—	—	80	85	—	—	—
공중합체 B	—	100	—	—	—	—	—	—
공중합체 C	—	—	100	—	—	—	—	—
단독중합체 D	—	—	—	—	—	100	—	80
단독중합체 E	—	—	—	—	—	—	100	—
저밀도 폴리에틸렌	—	—	—	15	—	—	—	15
고밀도 폴리에틸렌	—	—	—	5	15	—	—	5
수지특성								
에틸렌 함유량 (몰 %)	0.6	0.4	0.8	—	—	—	—	—
MFR(g/10분)	0.31	0.30	0.33	0.36	0.34	0.28	0.40	0.33
Mw/Mn	8.1	8.1	8.3	7.5	7.7	7.3	9.3	7.1
[M ₅](%)	0.97	0.97	0.96	—	—	0.94	0.98	—
융점 (°C)	160.2	161.3	159.0	159.8	160.0	161.3	163.6	161.0
용융장력 (mN)	119	122	110	140	132	109	92	120
시트물성(t=0.6mm)								
인장탄성율(MPa)	1630	1650	1600	1420	1560	1470	1690	1290
듀폰 충격강도(J)	0.6	0.5	0.6	0.8	0.7	0.7	0.5	1.0
하중 굽힘 온도 (0.45MPa, °C)	115	116	112	—	—	110	118	—
열성형성 (t=0.6mm)								
팽창하게 복귀되는 시간(s)	36	37	35	35	36	38	40	37
30mm늘어질때 까지의 시간(s)	32	33	30	62	57	28	27	58
비 고						총래재료		

발명의 효과

본 발명의 프로필렌계 수지 또는 수지 조성물로부터 얻어지는 시트는 강성, 내열성, 및 열성형성이 우수한 것이며, 열성형 제품의 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

프로필렌과, 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α-올레핀의 랜덤 공중합에 의해 얻어지는 프로필렌계 중합체로서,

[1] 에틸렌 또는 탄소수 4~20의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위의 함유량이 0.1~2.0몰%의 범위이고,

[2] 그 펄트 플로우 레이트(230°C, 2.16kg 하중)가 0.1~5.0g/10분이고,

[3] GPC법으로 측정한 Mw/Mn이 5.0~20이고,

[4] ¹³C-NMR 스펙트럼에서의 Pmmmm 및 Pw의 흡수 강도로부터 하기 식(식-1)에 의해 구해지는 입체 규칙성 지표 [M₅]의 값이 0.960~0.990의 범위이고,

$$[M_5] = \frac{[Pmmmm]}{[Pw]} \quad \dots (\text{식 -1})$$

(식 중, [Pmmmm]은 프로필렌 단위가 5단위 연속하여 이소택틱 결합한 부위에서의 제3 단위째의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타내고, [Pw]는 프로필렌 단위의 메틸기에 유래하는 흡수 강도를 나타낸다.)

[5] 230°C의 용융 장력이 80~180mN인 것

을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서,

[6] DSC로 측정한 용점이 150.0~163.0℃인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체.

청구항 3.

제2항에 있어서,

[7] ASTM-D-882에 준거(인장 속도 10mm/분)하여 측정한, 두께 0.6mm 시트의 인장 탄성율이 1500~1900MPa인 것을 특징으로 하는 프로필렌계 중합체.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항 기재의 프로필렌계 중합체 70~98중량%, 및

폴리에틸렌; 탄소수 4 이상의 α -올레핀을 반복 단위로 하는 폴리 α -올레핀; 프로필렌 함유량이 75중량% 미만인 에틸렌· α -올레핀 공중합체 또는 α -올레핀· α -올레핀 공중합체; 프로필렌 함유량이 75중량% 미만인 에틸렌· α -올레핀·디엔 단량체 공중합체 또는 α -올레핀· α -올레핀·디엔 단량체 공중합체; 비닐 단량체·디엔 단량체 랜덤 공중합체; 비닐 단량체·디엔 단량체·비닐 단량체 블록 공중합체; 수소화(비닐 단량체·디엔 단량체 랜덤 공중합체); 수소화(비닐 단량체·디엔 단량체·비닐 단량체 블록 공중합체)로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체(Q) 2~30중량%

로 되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 중합체(Q)가 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항 기재의 프로필렌계 중합체로 되는 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌 시트, 또는 그 시트를 열성형하여 얻어지는 성형체.

청구항 7.

제4항 기재의 폴리프로필렌 수지 조성물로 되는 폴리프로필렌 시트, 또는 그 시트를 열성형하여 얻어지는 성형체.

청구항 8.

제5항 기재의 폴리프로필렌 수지 조성물로 되는 폴리프로필렌 시트, 또는 그 시트를 열성형하여 얻어지는 성형체.

도면

도면1

