

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C08L 23/10

C08F 2/18

**C08F 297/08**

(45) 공고일자 1986년08월04일

(11) 공고번호 86-001062

(21) 출원번호

특 1982-0004563

(65) 공개번호

특 1984-0002015

(22) 출원일자

1982년 10월 11일

(43) 공개일자

1984년 06월 11일

(30) 우선권주장

24475A/81 1981년 10월 14일 이탈리아(IT)

(71) 출원인

몬테디손 애스. 피. 에이. 루이지 고리

이탈리아공화국 밀란포로 부오나파트테 31

(72) 발명자

파올로 갈리

이탈리아공화국 페라라 비알레포 106

마리오 스파타로

이탈리아공화국 페라라 비아 게르모글리오 88

(74) 대리인

이준구, 백락신

**심사관 : 김학수 (책자공보 제1183호)****(54) 저온에서 계량 충격 강도 성질을 갖는 폴리프로필렌 조성을****요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

저온에서 계량 충격 강도 성질을 갖는 폴리프로필렌 조성을

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 저온에서 개량된 충격강도 성질을 갖는 신규의 폴리프로필렌 조성을 및 그의 제법에 관한 것이다.

공지된 바와같이, 이소택틱 폴리프로필렌은 고온에서 사용하는 경우를 비롯한 많은 경우에 사용하기 적합한 우수한 특성들을 특별히 가지나; 비교적 저온에서는 불충분한 충격강도를 갖는 결점을 나타낸다.

합성방법을 적절히 변환시키거나 또는 고무류와 혼합함으로써 중합체의 다른 성질에 뚜렷한 역효과를 미치지 않고 상기와 같은 결점을 제거하기 위한 시도를 행하였다.

합성 방법에 대한 변화는 프로필렌 입체 규칙성 단일 중합 방법에 에틸렌-프로필렌 혼합물의 공중합을 한 단계 이상 도입할 경우에 반드시 존재한다.

에틸렌-프로필렌 혼합물의 공중합 조건은 무정형 에틸렌-프로필렌 2성분 중합체(bipolymer)의 생성을 될 수 있는 한 많이 감소시키고, 반대로 결정질 에틸렌-프로필렌 이중합체의 생성뿐 아니라 폴리에틸렌의 생성을 향상시킬 수 있는 방법으로 선택된다.

무정형 2성분 중합체가 단화수소 용매에 용해되며, 중합 과정에 있어 이와같은 용매중에서 무정형 2성분 중합체가 생성되어 폴리프로필렌의 수율이 낮아지기 때문에 중합 슬러리의 점도가 과도하게 증가하게 되어 고상중합체를 회수하기 위하여 상기 슬러리의 이송 및 원심분리 단계에서 계속해서 어려움이 뒤따른다.

기상 반응으로 수행된 방법에서 상당량의 무정형 중합체의 존재는 고상중합체 상의 찰기(tackiness)를 증가시켜 반응기의 오염을 초래한다.

종전 기술에 따라, 뜻있는 양의 결정질 공중합체의 존재는 광학적 성질(투명도 등) 및 기계적 성질에 현저한 역효과를 미치지 않고 저온에서 충격 강도 성질을 개량하기 때문에 바람직하다.

이 기술의 대표적인 방법 및 조성을 미국특허 제3629368; 3670305 및 3200173호에 기재되어 있다.

이소택틱 프로필렌의 저온에서의 충격강도 성질은 여기에 고무, 특히 에틸렌-프로필렌 고무를 가함으로써 개량될 수 있다.

그러나 미국특허 제3627852호에 따라, 상당히 개량하기 위하여 매우 많은 양의 에틸렌-프로필렌 고무를 가할 필요가 있다.

이것은 기계적 성질(요곡강도 및 고온 안정성)을 매우 악화시킨다.

본 발명자에 의하여 이룩된 연구로부터, 고 이소택틱 인덱스를 갖는 폴리프로필렌 중에 존재하는 결정질 에틸렌-프로필렌 및 임의적인 폴리에틸렌은 중합체의 충격강도 성질을 계량시키는데 도움이 되지 않으나; 반대로, 특성의 전체적인 균형을 손상시킨다.

본 발명자에 의하여 연구된 모델을 기초로 할 때, 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 변형된 폴리프로필렌의 충격강도 성질은 실제로 공중합체의 양 및 질에 좌우된다.

공중합체의 기능은 파쇄가 그라프트 및 전달부위에서의 충격에너지를 적어도 부분적으로 흡수하여 계의 충격강도를 개선하는 것이다.

기대와는 달리, 놀랍게도, 생성된 중합체가 종래 기술의 방법에서 있었던 결점을 나타내지 않고 전체중합 에틸렌과 25°C의 크실렌에 가용성인 획분(무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어짐)간의 비가 비교적 낮은 값을 나타내는 조건하, 적어도 입체 규칙성 단일중합 단계와 계속해서 에틸렌-프로필렌 혼합물의 공중합 단계로 이루어진 반병 폴리프로필렌 합성방법이 연속 및 불연속의 두 가지 모두가 가능함을 발견하였다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 변형 폴리프로필렌의 저온에서의 충격강도 성질은 종래의 기술에 따라 수득될 수 있었던 유사한 생성물의 것보다 기대 이상으로 훨씬 더 좋은데 중합 에틸렌과 동등하다.

이소택틱 폴리프로필렌의 충격강도를 상당히 개선하는데 필요한 전체 중합에틸렌의 비교적 낮은 함량 때문에, 이의 기계적 성질은 두드러지게 악화하지 않는다.

본 발명은 조성물을 다음으로 이루어진다 :

-90 이상, 바람직하게는 95 이상의 이소택틱 인덱스를 갖는 종합체 100종량부; -약 20~80종량%, 바람직하게는 40~60종량%의 에틸렌을 함유하는 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 25°C의 크실렌중의 가용성인 획분(1) 8~25종량부; -50~98종량%의 에틸렌을 함유하며 폴리에틸렌형의 결정성을 나타내는 결정질 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 획분(2) 2~20종량부.

중합된 에틸렌의 총함량은 4~20종량부이다.

또한, 본 조성물은 총중합 에틸렌과 29°C 크실렌중에 가용성인 획분(무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어짐)간의 비율(종량비)이 10이하이며 일반적으로 0.2~0.8 범위임을 특징으로 한다. 이와 같은 비율은 중합에틸렌의 함량이 증가함에 따라 증가한다.

상술한 비의 값이 비교적 낮은 것은 고무상의 공중합체가 결정질 공중합체의 양보다 낮게 존재한다는 것을 입증한다.

다시말해서, 획분(1)이 13% 존재할 경우, 획분(2)는 5종량%이라고 본 발명자들은 말할 수 있다.

135°C의 고유점성도 측정에 의하여 결정된 여러가지 성분의 분자량은 이 성분들의 본상의 작용에 따라 변한다.

각종 성분의 고유점성도 값은 다음과 같이 범위내에 있다 : 1~3.5dL/g의 폴리프로필렌; 2~8dL/g의 획분(1) 및 2~15dL/g의 획분(2).

7종량%의 중합에틸렌을 함유하며 다음과 같은 조성을 갖는 생성물은 하기의 특징을 나타낸다.

조성 :

	%	C <sub>2</sub> -중량 %	[η]
폴리프로필렌	86.3	--	1.4
획분(1)	12.5	45	2.5
획분(2)	3.2	36	3.5

특징 :

	단위	방법
용융 유동 속도	g/10분	ASTM D-1238 7.5
요곡 토클러스	MPa	ASTM D-790 1350
비침식-연성선이온도 (Ball drop)	°C	ME-17116 -40
23°C의 노치봉에서의 아이조 드 증자 시험	J/m	ASTM D-256 142
0°C 노치봉에서의 아이조드 충격 시험	J/m	ASTM D-256 78
뇌틀링 온도 (HDT) at 46 N/cm <sup>2</sup>	°C	ASTM D-648 95

본 발명에 따른 조성물은 미국특허 4226741 및 4149990호, 서독특허 2933997호, 유럽특허 81/106301.5; 81/106300.7; 81/106299.1호에 예로 정의된 바와같은 활성형의 마그네슘 할라이드상에 지지된 티탄 화합물로 이루어진 촉매를 고수율 및 고입체 특이성으로 사용하는 적어도 프로필렌입체 규칙성 단일중합단계와 계속해서 에틸렌 혼합물의 중합단계로 이루어진 공지형의 프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 혼합물의 중합 방법에 의하여 제조된다. 이 방법은 프로필렌 단일중합단계 또는 단계들에 있어, 수득된 폴리프로필렌이 90 이상, 바람직하게는 95 이상의 이소택틱인덱스를 가지며, 최종

생성물이 65~90중량%를 나타내고, 그리고, 에틸렌-프로필렌 공중합 단계에서, 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체가 최종 생성물에 있어 총중합에틸렌과 23°C 크실렌 가용성 획분간의 비율이 1 이하의 양으로 수득되는 조건하 수행될 수 있다.

바람직하게는 사용된 촉매는 미국특허 4149990호, 독일특허 2,904,598호 및 유럽특허 81/106301.5; 81/106300.7 및 81/106299.1호에 기재된 것들이다.

중합 방법들은 통상의 기술에 따라 연속 또는 불연속중 어느 쪽으로 수행되어도 무방한데, 불활성 탄화수소 희석제 존재 또는 부재하 액상으로 또는 액상-기상 혼합 기술에 따라 기상으로든 어느쪽으로 조작하여도 무방하다.

불활성 탄화수소 용매존재하 액상으로 행하는 중합방법(현탁 방법)에는, 연속적으로 행하며, 미반응 프로필렌을 회수하기 위하여 탈기를 시키거나 또는 시키지 않거나 하는 두단계의 단일 중합과 에틸렌-프로필렌 공중합의 세번째 단계를 포함한다.

중합 현탁액을 용매를 분리하고 여기에 용해된 어택틱 중합체를 회수하기 위하여 원심분리시킨다.

액상 모노머로의 방법은, 연속적으로 행한다면, 한단계 또는 그 이상 단계의 프로필렌의 단일중합 단계와 계속해서, 액상프로필렌중의 에틸렌-프로필렌의 공중합 단계를 포함한다. 프로필렌의 플래쉬 및 모노머의 획수에 의한 기타 기체류 및 이 생성물의 건조 및 입제 단계가 뒤따른다.

혼합 방법은, 연속적으로 행한다면, 한단계 또는 그 이상의 액상 모노머 상에서의 프로필렌 단일 중합단계와 기체를 외부로 재순환시키는 유동층 반응기로 이루어진 계중에서의 에틸렌의 공중합 단계로 이루어진다. 마무리 및 입제화 단계가 뒤따른다.

기상으로의 방법은, 연속적으로 행한다면, 한단계 이상의 기상으로의 프로필렌의 단일중합 단계와 다른 마지막 단계의 기상에서의 에틸렌의 공중합 단계로 이루어진다.

반응기는 유동층형 또는 교반층형중 어느 것이어도 무방한데; 어떤 경우에 있어서든 이들은 용매와 같은 분산제 및 액상 모노머의 부재를 특징으로 한다. 미반응 모노머로부터 중합액을 탈기시키는 단계와 입제화 단계가 뒤따른다.

#### [실시예 1 및 2]

두가지의 연속 현탁 중합시험을 표 1의 특정조건하 수행한다. 수득된 중합체는 마무리 및 입제후, 상기 표에 기재된 바의 특징을 나타낸다. 실시예 1 및 2에 예시된 생성물간의 비교에서 생성된 에틸렌/프로필렌 2성분 중합체의 양 및 질에 의한 특징에 대한 효과를 알 수 있다. 실시예 2의 생성물은 총 에틸렌의 함유량이 낮음에도 불구하고 형 1보다 더 좋은 균형있는 특징을 나타낸다.

실시예 1에서 사용된 촉매는 미국특허 제4229741호의 실시예 1에 따라 제조된다. A1/도너 비율은 첫 번째 단일중합단계에서 수득된 94의 이소택틱 인덱스의 값을 유지한다. 실시예 2의 촉매는 유럽특허 제81/106301.5호의 실시예 9에 따라 제조된다.

#### [실시예 3 및 4]

혼합액상-기상 중합기술에 따라 연속적으로 조작하는 공장에서, 표 2에 지정된 조건하 2번 행한다. 프로필렌 및 촉매(헵탄 현탁액중에서)를 첫번째 반응기에 공급하고, 여기서 액상 프로필렌중의 단일 중합을 달성한다. 첫번째 반응기의 슬러리를 두번째 단일중합 반응기로 보내고, 액상 모노머 중에서 중합이 수행되는 조건하 지나치게 조작한다. 그런다음, 슬러리를 기체상태의 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물과 함께 세번째 반응기에 공급하고, 여기서 에틸렌 및 프로필렌의 공중합을 기상으로 달성한다. 실시예 4에 사용된 촉매는 실시예 2의 것과 동일하며; 실시예 3의 촉매는 유럽특허 제81/106301.5호의 실시예 20에 따라 수득된다.

마무리 및 입제화한 후 수득된 중합체는 표 2에 기록된 특징을 나타낸다. 실시예 3 및 4의 생성물을 비교함으로써 에틸렌/프로필렌조성이 50/50(실시 3)에 2인성 분중합체와 동등한 무정형 물질은 함량은 에틸렌/프로필렌 비가 20/80(실시예 4)인 중합체에 의해 얻을 수 있는 특성보다 더 흥미있는 성질들을 중합체에 준다.

#### [실시예 5 및 6 그리고 비교예 1~2]

시험을 두단계로 불연속적으로 행하면서 용매(헥산)의 현탁액중에서 중합방법에 따라 1.3ℓ 용 오오토클레이브 중에서 행한다. 첫번째 단계(단일중합)는 헥산 현탁액중에 프로필렌 및 촉매를 도입하는 단계이다. 두번째 단계(공중합)는, 미반응 프로필렌을 탈기시킨후, 소기의 비율로 에틸렌-프로필렌 혼합물을 동일한 오오토클레이브에 도입하는 단계이다. 미반응 모노머를 탈기시킨후, 슬러리를 원심 분리하고 중합체를 입제화한다.

단일중합단계 및 공중합단계에서 사용된 조건뿐 아니라 생성물의 강도(rigidity) 및 충격강도를 표 3에 기록하였다. 모든 실시예에서 사용된 촉매는 미국특허 제4226741호의 실시예 1에 따라 제조된다.

실시예 5 및 6은, 용융지수 2수준에서, 총중합 에틸렌 및 23°C의 크실렌 가용성 획분간의 비가 10이하인 유리한 효과를 보여준다. 비교실시예에서, 이 비율은 1 이하를 유지하며 충격강도는 최종 생성물의 총 에틸렌 함량이 높음에도 불구하고 실시예 5 및 6 보다 낮다.

표에 지적되거나 또는 설명에서 인용된 ME 방법에 따른 측정은 하기의 양식으로 수행한다 :

-적외선 분광분석에 의한 에틸렌 측정(ME15600);

-23°C 크실렌중 생성물의 용해 및 여과에 의한 23°C 크실렌 가용성 중합체분획(ME1558);

-BALL-DROP형 기구를 사용하고 시험편의 50%가 브리를 방법으로 파단되는 온도를 측정함으로써 매짐

## 성-연성 전이온도(ME17116);

-충격 에너지를 자동계산하는 BALL-DROP 기구에 의한 충격에너지(ME17142).

[표 1]

단위	방법	실시례 1			실시례 2		
		1단계 단일증합 단인증합	2단계 단인증합 단인증합	3단계 단인증합 단인증합	1단계 단인증합 단인증합	2단계 단인증합 단인증합	3단계 단인증합 단인증합
온도	°C	—	70	70	60	70	70
압력	기압, 세이시	—	11.5	7.5	0.6	11.5	5.5
제재시간	시간	—	3.5	4.0	2.5	3.5	4.0
이소백 헥스	%	ME-16008	94	93	—	95	95
총용지수 L	g/10분	ASTM D-1238	10	10	—	11	11
공급비율 $C_2^-/C_2^- + C_3^-$	㎤/㎤	—	—	0.43	—	—	0.38
총 에틸렌	중량 %	ME-15600	—	—	8.5	—	—
크릴레기용성 회분증의	중량 %	ME-15558	—	—	9.2	—	—
$C_2^-$	—	ME-15600	—	—	52	—	—
크릴레기용성 회분증의	중량 %	ME-15600	—	—	4.0	—	—
$C_3^-$	—	ME-15600	—	—	—	—	2.8
용융 지수 L	g/10분	ASTM D-1238	—	—	6.7	—	—
오류란식 모듈러스	MPa	ASTM D-790	—	—	1450	—	—
해침성/여성(Ball-Drop) °C	—	—	—	37	—	—	-39
23°C에서 노처봉상의 총 J/m	ASTM D-256	—	—	108	—	—	142
겨장도 아이조드	%	ME-1802L	—	—	45	—	—
HDT (46N/cm²)	°C	ASTM D-648	—	—	97	—	—
							95

[표 2]

단위	방법	실시례 3			실시례 4		
		1단계 단인증합 단인증합	2단계 단인증합 단인증합	3단계 단인증합 단인증합	1단계 단인증합 단인증합	2단계 단인증합 단인증합	3단계 단인증합 단인증합
온도	°C	—	70	75	50	60	65
압력	기압, 케이지	—	평형	평형	5	평형	평형
제재시간	시간	—	2.9	1.6	1.0	1.5	1.6
이소백 헥스	%	ME-16008	94	94.5	—	98	94
총용지수 L	g/10분	ASTM D-1238	1.8	1.6	—	1.9	1.9
공급비 $C_2^-/C_2^- + C_3^-$	㎤/㎤	—	—	—	0.43	—	—
총 에틸렌	중량 %	ME-15600	—	—	10.9	—	—
크릴레기용성 회분	중량 %	ME-15558	—	—	16.4	—	—
크릴레기용성 회분증의	중량 %	ME-15600	—	—	38	—	—
$C_2^-$	—	ME-15600	—	—	5	—	—
용융지수 L	g/10분	ASTM D-1238	—	—	1.2	—	—
오류란식 모듈러스	MPa	ASTM D-790	—	—	950	—	—
해침성/여성(Ball-Drop) °C	—	—	—	<-45	—	—	-22
23°C에서 노처봉상의 총 J/m	ASTM D-256	—	—	화장도 저 않음	—	—	화장도 저 않음
겨장도 아이조드	°C/m	ASTM D-256	—	—	225	—	—
0°C에서 노처봉상의 총 J/m	ASTM D-256	—	—	—	—	—	129
HDT(46N/cm²)	°C	ASTM D-648	—	—	70	—	—
							70

[표 3]

	단위	방법	실시례 3	비교 실시례 1		실시례 6		비교 실시례 2	
				단일 중합	공중합	단일 중합	공중합	단일 중합	공중합
온도	°C	—	60	60	60	60	60	60	60
압력	기압, 케이지	—	13	3.2	13	3.3	13	3.2	3.5
채재시간	분	—	60	23	60	15	60	20	17
수소(기상)	몰 %	—	4	0.7	4	1.3	5.5	1.4	5.5
공급된 이틸렌/프로필렌	중량 %	—	/	55/45	/	80/20	/	55/45	/
에틸렌/프로필렌 공중합체	중량 %	—	/	16	/	17	/	15	/
총 에틸레인	중량 %	ME-15600	9	14.5	8.7	13.7			
크실렌 가용성 획분	중량 %	ME-155.8	14.2	7.6	10.4	7.1			
크실렌 가용성 획분중의 C <sub>2</sub>	중량 %	ME-15600	37	47.5	35.5	45.5			
크실렌 가용성 획분중의 C <sub>2</sub>	dL/g	ME 15701	4.7	4.7	4.3	4.6			
크실렌 불용성 획분중의 C <sub>2</sub>	중량 %	ME-15600	4.4	11.9	4.5	11.4			
용융 지수 L	g./10분	ASTM D-1238	0.82	0.75	3.2	3.0			
요곡탄성 토풀리스	MPa	ASTM D-790	1150	1190	1340	1275			
23°C에서 노우치봉상의 아이조드 충격시험	J/m	ASTM D-256	160	130	78	69			
충격에너지(나이나시험기) kg.cm	ME-17142		74	74	59	35			

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

하기의 3가지 필수성분 : -90 이상의 이소택틱 인덱스를 갖는 폴리프로필렌 100중량부, -20~80중량%의 에틸렌%의 함유하는 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 23°C 크실렌 가용성의 공중합성 획분(1) 8~25중량부, -폴리에틸렌성 결정화도를 나타내고 50~90중량%의 에틸렌을 함유하는 결정질 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 획분(2) 20~10중량부를 함유하며, 여기서 중합에틸렌의 총 함량은 폴리프로필렌 및 획분(1) 및 (2)의 중량에 대하여 4~20%이고, 상기 조성물중 획분(1)에 대한 전체중합 에틸렌의 중량비는 10이하, 바람직하게는 0.2~0.8 범위임을 특징으로 하는 저온에서 높은 충격강도를 갖는 폴리프로필렌 조성물.

## 청구항 2

단일중합 단계에서는 90 이상의 이소택틱 인덱스를 갖는 폴리프로필레이 최종 생성물의 65~90중량% 범위의 양으로 수득되고 공중합 단계에서는 23°C의 크실렌으로 추출될 수 있는 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체가 이와같은 획분에 대한 총 중합 에틸렌의 중량비가 10이하이고 최종 생성물에 있어 중합 에틸렌의 총함량이 4~20중량%의 양이 될 수 있는 양으로 수득되는 조건하에서 조작함으로써, 3m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적을 가지며, 비활성 마그네슘 할라이드의 스펙트럼에서 나타나는 최대 강도의 선이 브로오드하거나 또는 할로에 의하여 치환된 X-선 스펙트럼을 갖는 활성형태로 마그네슘할라이드 상에 지지된 티탄화합물을 함유하는 입체특이성 배위 촉매존재하에 중합반응을 수행함을 특징으로 하는, 적어도 한단계의 프로필렌 입체 규칙성 단일 중합단계 및 에틸렌과 프로필렌의 혼합물의 공중합단계로 이루어진 연속 공정에 의해 프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 혼합물을 연속 또는 불연속적으로 중합함에 의해 하기의 3가지 필수성분 :

-90이상의 이소택틱 인덱스를 갖는 폴리프로필렌 100중량부,

-20~80중량%의 에틸렌을 함유하는 무정형 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 23°C 크실렌 가용성의 공중합성 획분(1) 8~25중량부,

-폴리에틸렌성 결정화도를 나타내고 50~90중량%의 에틸렌을 함유하는 결정질 에틸렌-프로필렌 공중합체로 이루어진 획분(2) 20~10중량부,

을 함유하며, 여기서 중합에틸렌의 총 함량은 폴리프로필렌 및 획분(1) 및 (2)의 중량에 대하여 4~20%이고, 상기 조성물중 획분(1)에 대한 전체중합 에틸렌의 중량비는 10이하, 바람직하게는 0.2~0.8 범위임을 특징으로 하는 저온에서 높은 충격강도를 갖는 폴리프로필렌 조성물을 제조하는 방법.