

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁴
C08F 210/16
C08F 4/64(45) 공고일자 1986년08월04일
(11) 공고번호 특 1986-0001060

(21) 출원번호	특 1984-0004426	(65) 공개번호	특 1985-0001236
(22) 출원일자	1984년07월25일	(43) 공개일자	1985년03월16일
(30) 우선권주장	58-136349 1983년07월26일	일본(JP)	
(71) 출원인	짓소 가부시키 가이사	노기 사다오	

일본국 오오사카후 오오사카시 기다꾸 나가노지마 3쵸메 6-32

(72) 발명자

찌바 히로마사
일본국 찌바겐 이찌하라시 몬젠 2쵸메 182반찌
구마하라 가쓰미
일본국 찌바겐 이찌하라시 다쓰미 다이또오 2쵸메 17반찌
하라다 다가기요
일본국 찌바겐 이찌하라시 다쓰미 다이또오 2쵸메 17반찌
오까 다가히로
일본국 찌바겐 이찌하라시 야하다 가이칸 도오리 14반찌
사도오 아끼히로
일본국 찌바겐 이찌하라시 시이즈 528반찌

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제1183호)

(54) 고강인성 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고강인성 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고강인성 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 특정의 지글러 낫터계 촉매와 3단계의 부력 공중합법을 사용함으로써 고강인성이며 충격 또는 절곡 백화(折曲白化)가 거의 없는 내충격, 내열성이 우수한 공중합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

임체 규칙성 촉매를 사용하여 프로필렌을 중합시켜 얻어지는 결정성 폴리 프로필렌(이하, 폴리 프로필렌)은 강인성 및 내열성 등이 우수한 성질을 갖고 있다. 그 반면에 충격강도, 특히 저온에서의 충격강도가 낮은 문제점이 있어서, 실용적 범위가 제한되어 왔다. 이 결점을 개량하기 위해 프로필렌과 에틸렌 또는 다른 α -올레핀을 부력 공중합시키는 방법이 많이 제안되어 왔다.

이와 같은 공중합법에 의하면, 폴리 프로필렌의 우수한 특성인 강인성, 내열성 등이 현저하게 저하되지 않고 저온 충격성이 우수한 프로필렌- α -올레핀 공중합체를 수득할 수가 있다. 그 반면 이러한 공중합체에는 다음과 같은 새로운 결점이 발생하였다. 즉 이러한 공중합체를 수득할 수가 있다. 그 반면 이러한 공중합체에는 다음과 같은 새로운 결점이 발생하였다. 즉 이러한 공중합체를 사용하여 성형품을 제조, 수송 또는 사용시, 성형품에 부하되는 충격 또는 절곡력에 의하여 부하부분이 쉽게 백화된다는 결점이다. 따라서, 이와같이 백화된 성형품은 당연히 상품가치를 상실하게 된다. 프로필렌- α -올레핀 부력 공중합체(이하 부력 공중합체)의 이와 같은 결점을 개선하는 방법이 많이 제안되어 있다. 예를 들면,

(1) 특개소 제55-58245호, 특개소 55-104333호, 특개소 제56-72042호 및 특개소 제57-137341호 등은 부력 공중합체에 폴리 에틸렌을 혼합하는 방법이다. 이러한 방법은 백화 개선 효과가 있으나 아직 불충분하며, 공업적으로는 균일 혼합법에도 문제가 있어서, 혼합경비도 무시 못한다.

(2) 특공소 제47-26190호, 특공소 제49-24593호 및 특개소 제58-15548호는 다단계 중합의 제1단계에서 프로필렌 단독 중합체를 제조하여, 계속하여 다단계로서 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 시행하고 있다. 그러나 이 경우, 수득된 부력 공중합체에 있어서 강인성의 저하는 방지되지만 백화의 개선효과가 불충분하다. 다음에,

(3) 특개소 제54-40895호는, 부력 공중합체 제조에서, 에틸렌-프로필렌 공중합체 부분을 제조하는 단계에 있어서 수소농도를 높게 하여 분자량을 저하하는 방법에 기술하고 있다. 그러나 이 경우, 수득된 부력 공중합체는 저온 내충격 강도의 개선이 불충분하였다. 다음에,

(4) 특개소 제54-13936호, 특개소 제55-16048호, 특개소 제56-55416호, 특개소 제57-34112호 및 특개소 제57-67611호는 에틸렌과 프로필렌의 다단계 중합은, 제1단계의 프로필렌 중합체의 부분의 제조공정에 있어서 소량의 에틸렌을 공급하여, 제2단계 이후는 계속 다단계로서 에틸렌-프로필렌의 공중합체 부분의 중합을 실시하는 방법에 관하여 언급하고 있다. 그러나 이와 같은 방법으로 제조된 부력 공중합체는 폴리 프로필렌 원래의 특성인 강인성 및 내열성이 대폭 저하되어 좋은 방법이라고 할 수가 없다.

상기 방법 이외에도 주로 촉매를 개량함으로써 부력 공중합체의 강인성을 개선하는 방법이 많이 제한되고 있다. 예를 들면,

(5) 특공소 제47-8207호, 특공소 제49-13231호 또는 특공소 제49-13514호 등은 촉매에 제3의 성분을 첨가하는 개량법에 관하여 제안하고 있다. 또한,

(6) 특개소 제55-764호, 특개소 제54-152095호, 특개소 제53-2930호 및 특공소 제55-8011호는 특정한 촉매를 사용하여 개량하는 방법을 제안하고 있다.

그러나, 전기(5) 및 (6)의 방법은 폴리 프로필렌(단독중합체)에 비교하여 수득되는 부력 공중합체의 강인성이 저하하는 정도를 가능한 작게 하고자 하는, 다시말하면 결정 완화를 위한 기술이지, 아직은 단독 중합체와 동등 혹은 그 이상의 강인성을 갖도록 하지는 못하였다.

본 발명은 상기 (1) 내지 (6)과 같은 종래 기술의 문제점을 다음과 같은 방법으로서 해결한 고강인성 내백화 에틸렌-프로필렌 공중합체와 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다. 이 목적을 위하여,

(가) 사용하는 입체규칙성 촉매의 종류를 특정한 것으로 하고,

(나) 프로필렌과 에탄렌을 3단계로 중합시키는 중합조건으로 한정하였다.

이 결과 전술한 문제점을 모두 해결하여 내열성, 강인성 및 저온 내충격성이 우수하며, 또한 충격 및 절곡 등의 응력이 가해져도 백화현상이 생기지 않고, 성형품의 모양이 우수한 고강인성 에틸렌-프로필렌 공중합체와 그 제조법에 관하여 설명할 수가 있었다.

본 발명은 하기(1)의 제1발명과 (2)의 제2발명으로 이루어진다.

(1) 유기알루미늄 화합물(L) 또는 유기 알루미늄 화합물(L)과 전자공여체(A)와의 반응 생성물(P)를 4염화티타늄(C)와 반응시켜서 수득되는 고체 생성물(I)에 전자공여체(A) 및 전자수용체(B)를 반응시켜서, 수득되는 고체생성물(II)를 유기알루미늄 화합물(L₂) 및 방향족 카르본산 에스테르(R)와 조합하여, 이 카르본산 에스테르(R)와 고체생성물(II)의 몰비율 R/II=0.2 내지 10.0의 촉매를 사용하여, 수소의 존재하에서 프로필렌과 에틸렌을 다음의 3단계 즉,

① 제1단계에서, 에틸렌 함량 0.5 내지 5.0중량%의 공중합체를 전중량의 60 내지 90중량%생성시키고, 계속하여

② 제2단계에서, 에틸렌 함량 85 내지 100중량%의 공중합체를 전중합량의 5 내지 17중량% 생성시키고, 계속하여

③ 제3단계에서, 에틸렌 함량 65 내지 80중량%의 공중합체를 전중합체의 6 내지 23중량% 생성되도록 공중합시킴으로서 수득되는 고강인성 내백화성 에틸렌-프로필렌 공중합체.

(2) 유기알루미늄 화합물(L) 또는 유기알루미늄 화합물(L)과 전자공여체(A)와의 반응생성물(P)를 4염화티타늄(C)와 반응시켜서 수득되는 고체생성물(I)에 전자공여체(A) 및 전자수용체(B)를 반응시켜서 수득되는 고체생성물(II)를 유기알루미늄 화합물(L₂) 및 방향족 카르본산 에스테르(R)와 조합하여, 이 카르본산 에스테르(R)와 고체생성물(II)의 몰비율 R/II=0.2내지 10.0의 촉매를 사용하여, 수소 존재하에서 프로필렌과 에틸렌을 다음의 3단계 즉,

① 제1단계에서, 에틸렌 함량 0.7 내지 7.5중량%의 에틸렌-프로필렌 혼합 모노머를 공급하여 전중량 60 내지 90중량% 생성하고, 계속하여

② 제2단계에서, 에틸렌 함량 70 내지 100중량%의 에틸렌-프로필렌 혼합 모노머 또는 에틸렌 전중합량의 5 내지 17중량% 생성하고, 계속하여

③ 제3단계에서, 에틸렌 함량 40 내지 70중량%의 에틸렌-프로필렌 혼합 모노머를 공급하여 전중합량의 6 내지 23중량% 생성되도록 공중합시킴을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법.

본 발명에 사용되는 상술한 촉매의 촉매성분인 고체생성물(II)에 대신하여 다음의 각종 3염화티타늄을 사용하여도 본 발명의 목적은 달성되지 않는다. 즉, 이들의 3염화티타늄은, 4염화티타늄을 금속 알루미늄 또는 수소로서 환원하여, 또는 이들의 환원물을 분쇄하여 활성화시킨 소위 A형, H형 또는 AA형 또는 HA형 3염화티타늄이다. 또한, 염화마그네슘과 같은 당체에 4염화티타늄을 혼합하여, 또는 4염화티타늄을 유기 알루미늄 화합물로서 환원한 후 단순히 열처리한 것도 모두 본 발명의 목적에는 미치지 못하였다.

본 발명에 사용되는 고체생성물(II)는 다음과 같이 제조된다. 먼저,

가) 유기 알루미늄 화합물(L)과 4염화티타늄(C)를 반응시키거나,

나) 전자와 전자공여체(A)와의 반응생성물(P)를 후자와 반응시켜 고체생성물(I)을 제조한다.

나)의 방법이 최종적으로 바람직한 티타늄 촉매성분을 수득할 수가 있다. 나)방법에 관하여는 특허 소 제56-110707호의 명세서에 기재되고 있으나 다음과 같다.

유기 알루미늄 화합물(L)과 전자공여체(A)와의 반응은, 용매(D)중에서 -20°C 내지 200°C 에서, 바람직하게는 -10°C 내지 100°C 에서 30초간 내지 5시간 시행한다. (L), (A) 및 (D)의 첨가순서에는 제한은 없으며, 사용하는 양의 비율은 0.1 내지 8몰, 바람직하게는 1 내지 4몰, 용매 0.5 내지 5l, 바람직하게는 0.5 내지 2l가 적합하다.

용매로서는 지방족 탄화수소가 바람직하다. 이렇게 하여 반응생성물(P)를 수득한다. 반응 생성물(P)는 분리하지 않고 반응 종료후의 액상태[반응생성액(P)라고 할 수도 있다]에서 다음 반응에 제공될 수가 있다.

반응생성물(P)와 4염화티타늄(C)의 반응은 0 내지 200°C 에서, 바람직하게는 10 내지 90°C 에서 5분 내지 8시간 수행된다. 용매는 사용않는 것이 바람직하지만, 지방족 또는 방향족 탄화수소를 사용할 수가 있다.

(P), (C) 및 매용의 혼합은 임의의 순서로서 혼합하여도 좋으며, 전량의 혼합은 5시간 이내에 끝나는 것이 바람직하며, 전량 혼합후 다시 10 내지 90°C 에서 8시간 이내에서 반응을 계속하여 수행하는 것이 바람직하다. 반응에 사용되는 각각의 사용량은, 4염화티타늄 1몰에 대하여 용매는 0 내지 3,000ml, 반응 생성물(P)는, (P)중의 알루미늄 원자수와 4염화티타늄중의 티타늄 원자수의 비 (Al/Ti)로서 0.05 내지 10 바람직하게는 0.06 내지 0.2이다. 반응 완료후는 여과 또는 부음으로서 액상 부분을 분리 제거한 후, 다시 용매로서 세척을 반복하여, 수득한 고체생성물(I)을 용매에 현탁시킨 상태로서 다음 공정에 사용하여도 좋으며 건조하여 고체 형태로서 사용하여도 좋다.

다음에 고체 생성물(I)과 전자공여체(A) 및 전자수용체(B)를 반응시킨다. 이 반응은 용매를 사용하지 않고 수행할 수가 있으나, 지방족 탄화수소를 사용하는 것이 바람직한 결과를 얻는다. 사용하는 양은, 고체생성물(I) 100g에 대하여 (A) 10g 내지 100g, 바람직하게는 50g 내지 200g, (B) 10g 내지 1000g 바람직하게는 20g 내지 500g, 용매 0 내지 3000l 바람직하게는 100 내지 1000ml이다. 이들 3 물질 또는 4물질은 -10°C 내지 40°C 에서 30초 내지 60분간 혼합하여, 40°C 내지 200°C , 바람직하게는 50°C 내지 100°C 에서 30초 내지 5시간 반응시키는 것이 바람직하다. 고체 생성물(I), (A), (B) 및 용매의 혼합순서에 제한은 없다. (A)와 (B)는 고체 생성물(I)와 혼합하기 전에, 먼저 서로 반응시켜도 좋으며, 이 경우(A)와 (B)를 10 내지 100°C 에서 30분 내지 2시간 반응시킨 후, 40°C 이하에서 냉각시킨 것을 사용한다. 고체 생성물(I)과 (A) 및 (B)의 반응 완료후 반응 혼합물은 여과 또는 부음으로서 액상 부분을 분리 제거하여, 다시 용매로서 세척을 반복하여, 미반응 액상원료를 제거함으로써 고체 생성물(II)를 수득한다. 이 고체 생성물(II)는 건조하여 고체로서 회수하거나, 또는 용매에 현탁시킨 상태에서 다음 사용에 제공된다. 이렇게 하여 수득된 고체 생성물(II) 1g에 대하여 유기 알루미늄 화합물 0.1 내지 500g 및 후술되는 방향족 에스테르의 소정량을 혼합하여 촉매로 하거나, 또는 바람직하게는 이 촉매에 α -올레핀을 반응시켜 예비활성화시킨 후 에스테르를 가하여 본 발명의 촉매로 한다.

본 발명에서 사용되는 유기 알루미늄 화합물(L) 및 (L₂)는, 일반식 $\text{AlR}_n\text{R}'\text{X}_3-(n+n')$ 로서 표시된다.

상기식에서,

R, R'은 알킬기, 알릴기, 알크아릴기 또는 사이클로알킬기 등의 탄화수소 또는 알콕시기이고, X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, n, n'은 $0 < n+n' \leq 3$ 의 임의의 수를 나타낸다. 그 구체적인 예로서는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리 n-프로필 알루미늄, 트리 n-부틸 알루미늄, 트리 n-헥실 알루미늄, 트리 i-헥실 알루미늄, 트리 2-메틸펜틸알루미늄, 트리 n-옥틸 알루미늄, 트리 n-데실 알루미늄등의 트리알킬 알루미늄류; 디메틸 알루미늄 모노클로라이드, 디 n-프로필 알루미늄 모노클로라이드, 디 i-부틸 알루미늄 모노클로라이드, 디에틸 알루미늄 모노플루오라이드, 디에틸 알루미늄 모노요오다이드 등의 디에틸 알루미늄 모노할라이드류; 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디부틸 알루미늄 하이드라이드 등의 알킬 알루미늄 하이드라이드류; 메틸 알루미늄 세스키클로라이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드, i-부틸 알루미늄 디클로라이드 등의 알킬 알루미늄의 세스키 또는 디할라이드류 등이 있으며, 이외에도 모노에톡시디에틸 알루미늄 등의 알콕시 알킬 알루미늄류를 사용할 수가 있다.

이들 유기 알루미늄 화합물은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 반응 생성물(P)를 수득하기 위한 유기 알루미늄 화합물(L)과 고체 생성물(II)을 혼합하는 유기 알루미늄(L₂)와는 동일하거나 달라도 좋다.

본 발명에 사용되는 전자공여체(A)로서는 다음에 표시되는 여러 종류가 있으나, 에테르류를 주로 사용하며, 다른 전자공여체로서 사용되는 것은 산소, 질소, 유황 또는 인 중의 어느 한 종류 또는 두 종류 이상의 원자를 갖는 유기 화합물, 즉 에테르류, 알콜류, 에스테르류, 알데하이드류, 지방산류, 케톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 요소 또는 티오요소류, 이소시아네이트류, 아조화합물, 포스핀류, 포스페이트류, 포스포나이트류, 티오에스테르류 또는 티오알콜류 등이 있다.

구체적인 예로서는 디에틸에테르, 디 n-프로필에테르, 디 n-부틸 에테르, 디이소아밀에테르, 디 n-펜틸 에테르, 디 n-헥실에테르, 디 i-헥실에테르, 디 n-옥틸 에테르, 디 i-옥틸에테르, 디 n-도데실에테르, 디페닐에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 등의 알콜류, 페놀 글레졸, 크실렌올, 에틸페놀 및 나프톨 등의 페놀류; 메타크릴산메틸, 초산에틸, 포름산부틸, 초산아밀, 부틸비닐, 초산비닐, 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 부틸, 벤조산 옥틸, 벤조산 2-에틸헥실, 타타르산 메틸, 타타르산 에틸, 타타르산 2-에틸헥실, 아니스산 메틸, 아니스산 에틸, 아니스산프로필, 게피산 에틸, 나프트에산 프로필, 나프트에산 부틸, 나프트에산 2-에틸헥실, 페닐초산 에틸 등의 에스테르류; 아세트 알데하이드류; 포름산, 빙초산, 프로피온산, 부틸산,

옥살산, 호박산, 아크릴산, 말레인산 등의 지방산 카본산; 벤조산, p-메틸 벤조산 등의 방향족 카본산; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 벤조페논 등의 케톤류; 아세트 니트릴, 부틸니트릴 등의 니트릴류; 메틸아민, 디에틸아민 트리부틸아민, 트리에탄올아민, β (N,N-디메틸아미노에탄올), 피리딘, 퀴놀린, α -피코린, N,N,N',N'-테트라메틸, 헥사메틸렌디아민, 아닐린, 디메틸 아닐린 등의 아민류; 포름아미드, 헥사메틸 인산 트리아미드, N,N,N',N',N"-펜타메틸-N'- β -디메틸아미노메틸 인산 트리아미드, 옥타메틸 포스포아미드 등의 아마이드류; N,N,N',N'-테트라메틸요소 등의 요소류; 페닐 이소시아네이트, 타타르 이소시아네이트 등의 이소시아네이트류; 아조벤젠, 아조톨루엔 등의 아조화합물; 에틸 포스핀, 트리에틸포스핀, 트리 n-부틸 포스핀, 트리 n-옥틸 포스핀, 트리페닐포스핀, 트리페닐포스핀 옥사이드 등의 포스핀류; 디메틸 포스파이트, 디 n-옥틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리 n-부틸 포스파이트, 트리페닐포스파이트 등의 포스파이트류; 에틸디에틸 포스피나이트, 에틸 부틸 포스피나이트, 페닐디페닐포스피나이트 등의 포스피나이트류; 디에틸 티오 에테르, 디페닐 티오 에테르, 디메틸 페닐티오 에테르, 에틸렌설파이드, 프로필렌설파이드 등의 티오 에테르류; 에틸티오알콜, n-프로필티오 알콜 등의 티오알콜류; 티오페놀, 메틸 티오페놀 등의 티오 페놀류 등을 들 수가 있다.

이들의 전자공여체는 2종류 이상의 임의의 양으로서 혼합하여 사용할 수가 있다. 본 발명에서 사용하는 전자수용체(B)는 주기율표제 III 내지 IV족의 원소의 할로겐화물이 대표된다. 구체적인 예로서는 무수염화알루미늄, 4염화규소, 염화 제일주석, 염화 제2주석, 4염화티타늄, 4염화바나듐 또는 5염화 안티몬 등이 있으며, 이들은 혼합하여 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 것은 4염화티타늄이다.

용매(D)로서는 다음의 것을 사용할 수가 있다. 즉, 지방족 탄화수소로서는 n-헥산, n-옥탄 또는 i-옥탄 등이 있으며, 또한 지방족 탄화수소 대신, 또는 그것과 같이 할로겐화 탄화수소 예를 들면, 4 염화탄소, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등을 사용할 수가 있다. 그외에 방향족 탄화수소 및 그 알킬 또는 페닐 유도체로서는 벤젠, 나프탈렌, 메틸렌, 주렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, 2-에틸나프탈렌, 1-페닐나프탈렌 등이, 할로겐 유도체로서 모노클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠 등이 있다.

이렇게 하여 수득된 고체 생성물(II)는 계속하여 유기 알루미늄 화합물(L_2) 및 전술의 방향족 카본 산 에스테르(R)와 혼합하여, 촉매로서 본 발명의 방법에 따라 에틸렌과 프로필렌의 공중합에 사용된다. 그러나, 바람직하게는 이 촉매에 소량의 α -올레핀을 반응시켜 예비 활성화된 촉매로서 사용한다. 유기 알루미늄 화합물(L_2)로서는 일반식($Al-R_1R_2X$)로서 나타나는 디알킬 알루미늄 모노할라이드 가 바람직하다.

상기식에서 R_1, R_2 는 알킬기, 알릴기, 알크아릴기 또는 사이클로알킬기 등의 탄화수소기 또는 알콕시 기이고; X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드의 할로겐이다.

구체적인 예로서는 디에틸 알루미늄 모노클로라이드, 디노말부틸 알루미늄 모노클로라이드, 디노말 부틸 알루미늄 모노클로라이드, 디이소부틸 알루미늄 모노브로마이드 및 디에틸 알루미늄 모노요오 다이드이다.

본 발명에 있어서, 에틸렌과 프로필렌의 슬러리 중합 또는 벌크 중합에는 전술한 고체 생성물(II)와 유기 알루미늄 화합물(L_2)을 혼합한 촉매로서도 충분히 효과를 나타내지만, 기상 중합에 사용할 경우에는, 이 촉매에 다시 α -올레핀을 반응시켜서 예비 활성화한 것보다 고활성의 것이 바람직하다. 슬러리 중합 또는 벌크 중합에 계속하여 기상중합을 행할 경우는, 처음 사용하는 촉매가 전자(주 : 예비활성화되지 않은 것)이라도 기상중합의 단계에서는 이미 프로필렌 및 에틸렌과의 반응이 수행된 것임으로, 후자의 촉매와 같은 것으로 되어 우수한 효과를 얻을 수가 있다.

예비 활성화는 고체 생성물(II) 1g에 대하여, 유기 알루미늄 0.1g 내지 5000g, 용매 0 내지 50l, 수소 0 내지 1,000ml 및 α -올레핀 0.05 내지 5,000g 바람직하게는 0.05 내지 3,000g을 사용하여, 0°C 내지 100°C에서 1 내지 20시간 α -올레핀을 반응시켜, 고체 생성물(II) 1g당 0.01 내지 2,000g 바람직하게는 0.05 내지 200g의 α -올레핀을 반응시키는 것이 바람직하다.

예비활성화를 위한 α -올레핀의 반응은 지방족 또는 방향족 탄화수소 용매중 또는 용매를 사용하지 않고, 액화 프로필렌, 액화 부텐-1 등의 액화 α -올레핀중에서도 수행할 수가 있고, 에틸렌, 프로필렌 등을 기상에서 반응시킬 수도 있다. 또한 먼저 제조된 α -올레핀 중합체(바람직하게는 에틸렌-프로필렌 공중합체)또는 수소를 공존시켜서 수행할 수도 있다.

예비활성화 방법에서는 여러 가지가 있다. 예를 들면,

- ① 고체 생성물(II)와 유기 알루미늄을 혼합한 촉매에 α -올레핀을 접촉시키는 슬러리 반응 및 벌크 반응시키는 방법.
- ② α -올레핀의 존재하에서 고체 생성물(III)과 유기 알루미늄을 조합하는 방법.
- ③ ① 및 ②의 방법에 있어서, α -올레핀 중합체를 공존시켜서 행하는 방법.
- ④ ① 및 ② 또는 ③의 방법에 있어서, 수소를 공존시켜서 행하는 방법 등이다.

예비활성화하기 위해 사용하는 α -올레핀은 에틸렌 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 그외 직쇄 모노올레핀류; 4-메틸펜텐-1, 2-메틸펜텐-1-, 3-메틸부텐-1 등의 측쇄 모노올레핀류 이외에 스티렌도 사용된다. 이들의 α -올레핀은 중합대상인 α -올레핀, 즉 에틸렌 또는 프로필렌과 동일 또는 달라도 좋으며, 2종류 이상의 α -올레핀을 혼합하여 사용하여도 좋다.

예비활성화 완료 후는,

- ① 용매, 유기 알루미늄 화합물 및 미반응 α -올레핀을 감압 종류후 여과, 부음 등에 의하여 제거하

여, 건조시킨 분말 입체 촉매로서 중합에 사용할 수가 있고,

② 고체 생성물 1g당 80l를 초과하지 않은 범위의 용매에 현탁시킨 상태의 촉매로 하여 사용할 수도 있다. 또한 중합시에는 새로운 유기 알루미늄 화합물을 가할 수도 있다.

이와 같이 하여 수득된 예비활성화된 촉매를 사용하여, 본 발명의 프로필렌 및 에틸렌의 공중합을 n-헥산, n-헵탄, 벤젠 또는 톨루엔 등의 탄화수소 용매중에서 행하는 슬러리 중합, 액화 프로필렌 중에서 행하는 벌크 중합 및 기상 중합으로 수행할 수가 있다.

그러나, 목적인 에틸렌-프로필렌 공중합체의 강인성을 높이기 위해서는 방향족 카본산 에스테르(이하 방향족 에스테르)(R)을 고체 생성물(II)에 대하여 다음의 비율, 즉 $R/II=0.1$ 내지 10.0 (몰비)로서 첨가하는 필요가 있다. 방향족 에스테르의 첨가가 적으면 강인성의 향상이 불충분하며, 너무 많으면 촉매활성이 저하하여 실용적이 되지 못한다. 방향족 에스테르의 구체적인 예로는 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 부틸, 벤조산 옥틸, 벤조산 2-에틸헥실, 타타르산 메틸, 타타르산 에틸, 타타르산 2-에틸헥실, 아니스산 메틸, 아니스산 에틸, 아니스산 프로판, 게피산 에탄, 나프트에산 메틸, 나프트에산 프로필, 나프트에산 부탄, 나프트에산 2-에틸헥실, 페닐 초산에틸 등이다.

유기 알루미늄 화합물(L_2)와 고체 생성물(II)의 사용비율은 $Al/Ti=0.1$ 내지 100 , 바람직하게는 1 내지 20 이다. 이 경우, 고체 생성물(II)의 몰수는 실질적으로 이 고체 생성물(II)중의 Ti 원자수를 의미한다.

본 발명의 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제1단계의 중합조건은 다음과 같다. 즉 목적인 MFR은 통상 0.05 내지 100 에서 기상중의 수소농도는 0.5 재지 20 몰%이다. 중합온도는 통상적으로 $20^\circ C$ 내지 $80^\circ C$ 바람직하게는 $40^\circ C$ 내지 $70^\circ C$ 이다. 만일 $20^\circ C$ 보다 낮으면, 촉매활성이 저하됨으로 실용적이 되지 못하며, $80^\circ C$ 보다 높으면, 중합촉매에 가용성인 중합체의 생성량이 증가하여 바람직하지 못하다. 중합압력은 0 내지 $50kg/cm^2G$ 에서 통상 30 분 내지 15 시간 정도 실시된다.

본 발명에 있어서 프로필렌 및 에틸렌의 부력 공중합 형식은 다음 어느 것으로도 가능하다. 즉 예를 들면 프로판, 헥산 또는 헵탄 등의 불활성 용매를 사용하는 슬러리 중합, 액상 프로필렌 중에서 수행되는 벌크 중합 또는 기체상의 프로필렌 중에서 수행되는 기상중합 또는 이들 2개 이상을 합한 방법 등이다. 그러나, 중합체의 강인성을 개선하기 위해서는 슬러리 중합, 벌크 중합 또는 기상 중합 방법으로 제1단계를 실시하고, 슬러리 중합법으로서 제2단계 및 제3단계를 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제1단계의 중합에 있어서, 에틸렌은 0.7 내지 7.5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 4.0 중량%를 포함하는 에틸렌과 프로필렌의 혼합 모노머를 반응기에 공급하여, 에틸렌 0.5 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 공중합체를 최종적으로 수득되는 공중합체량의 60 내지 90 중량% 바람직하게는 70 내지 86 중량% 생성시킨다.

제1단계의 중합물의 에틸렌 함량이 0.5 중량%보다 적을 경우는 백화의 개선이 불충분해지며, 5.0 중량% 초과할 경우는, 강인성 및 내열성이 저하되어 바람직하지 못하다. 제1단계에서 공급되는 에틸렌은, 중합시간중 균일하게 공급할 수 있으나, 상술한 바와 같이 제1단계에서 수득되는 공중합체 중의 에틸렌 함량이 0.5 내지 5.0 중량%가 되도록 할 필요가 있다.

제1단계의 중합량은, 제2 및 제3단계의 중합량을 합한 전중량의 60 내지 90 중량%, 바람직하게는 70 내지 86 중량%이며, 전자의 범위를 넘으면 목적하는 물리적 특성치를 모두 충족시키는 중합체를 수득할 수가 없다.

본 발명의 제2단계의 중합방법은, 통상적으로 에틸렌 70 내지 100 중량% 바람직하게는 80 내지 95 중량% 함유하는 에틸렌-프로필렌 혼합 모노머를 공급하여, 제2단계에서 생성되는 공중합체의 조성으로서 에틸렌 함량 85 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 내지 98 중량%의 공중합체의 5 내지 17 중량%, 바람직하게는 7 내지 14 중량%중합시킨다. 이 공중합체의 에틸렌 함량이 85 중량%보다 적을 경우, 본 발명의 목적인 백화개선 효과가 불충분해진다.

또한 이 중합체의 에틸렌 함량이 계산상 100 중량%보다 높을 경우, 바꿔서 말하면 에틸렌 함량 100 중량%의 제2단계시 함량이 전 중합량의 17 중량%를 초과할 경우, 성형품은 백색이 되어서 투명성이 낮은 공중합체가 생성된다.

제2단계에서의 중합량의 범위가 상술한 5 내지 17 중량%의 범위외가 되었을 경우의 효과는 상술한 에틸렌 함량이 범위외가 되었을 때의 경우와 거의 비슷하다. 즉, 5 중량% 미만에서 백화개선효과가 불충분해지고, 17 중량%가 초과하면 수득된 공중합체의 강인성이 저하함과 동시에 성형품이 백색 불투명해진다.

상술한 본 발명의 공중합에 있어서 제1단계 및 제2단계에서 수득되는 공중합체의 MFR(Melt Flow Rate=용융유동도)의 비는, $MFR(제1단계)/MFR(제2단계)=0.1$ 내지 100 으로 할 필요가 있다. 이 비율이 0.1 보다 적을 경우는, 최종적으로 수득되는 공중합체의 충격강도 및 신장율이 저하하는 경향이 있어서 바람직하지 못하다. 이와 동시에 제1단계의 중합시에 기상 가스중의 수소 농도가 현저히 높을 것에 기인하여 중합속도가 저하되는 점도 있다. 또한 비율이 100 을 넘으면 수득된 공중합체로부터의 성형품의 백화개선 효과가 저하됨과 동시에 성형품 표면에 미세한 구멍이 생겨서 바람직하지 못하다. 본 발명의 제2단계의 공중합체에 있어서 기상 수소농도는 예를 들면 중합온도 $60^\circ C$ 의 경우 30 내지 80 몰%에서 실시된다. 이 온도가 $60^\circ C$ 보다 높을 경우, 바람직한 MFR을 얻기 위한 수소농도는 어느 정도 저하시킬 수가 있다.

본 발명의 제3단계의 공중합체도 또한 수소의 존재하에서 행한다. 공급되는 에틸렌과 프로필렌의 비율은, 합계량에 대하여 중량비로서 에틸렌 40 내지 70% , 바람직하게는 45 내지 55% 를 에틸렌과 프로필렌의 혼합가스로서 공급하여, 본 단계에서 생성되는 공중합체의 조성으로서 에틸렌 함량 65 내지 80 중량%, 바람직하게는 70 내지 75 중량%의 것(주 : 이러한 조성은 제2단계와 제3단계에서 각각 수득

한 중합체의 조성과 양으로부터 산출하는 방법을 후술할 것(이니 참조)을 최종적으로 수득되는 공중합합체량의 6 내지 23중량%, 바람직하게는 8 내지 15중량% 생성된다.

제3단계에서 생성되는 공중합체 중의 에틸렌 함량이 65중량%에 미달될 경우 백화 개선효과가 불충분하며 80중량%를 초과할 경우는 내충격성 개량효과가 불충분해진다. 제3단계에서의 공중합량의 비율(주 : 전 중합량에 대한 중량비의 효과)에 관하여도 상술한 에틸렌 함량의 경우와 동일하며, 6%에 미달될 때는 충격강도의 개선이 불충분해지며, 23%가 초과될 때는 수득되는 공중합체는 내백화경향 및 강인성이 저하된다.

본 발명에 있어서, 제3단계에서 생성되는 공중합체의 MFR 산출치(주 : 제2단계 완료품과 제3단계 완료품의 각 MFR 중합량으로부터 산출된다)는 0.05 내지 0.5g/10분의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 이 산출치가 0.05미만의 경우와 0.5를 초과하면 수득되는 공중합체로부터의 성형품 표면의 미세한 구열 및 백화가 현저해지며, 또한 성형품의 내충격성이 저하되어 바람직하지 못하다. 공중합의 각 단계에 있어서의 수소농도는 5 내지 25몰% 범위내에서 실시된다. 제2단계와 제3단계의 공중합은 순서를 역순으로 하여도 동등한 물리적 특성을 갖는 본 발명 공중합체를 수득한다.

본 발명의 에틸렌-프로필렌 공중합체는, 부력 공중합법에서 수득하는 공중합체의 각종 물성치의 상호 관련적 한계성(주 : 예를 들면 내충격성 강도를 향상시키면 그 반면에 강인성, 내열성 및 내백화성 등이 저하한다)을 극복하여, 공지의 방법으로서 수득된 대조물과 비교하여 내충격성치를 동등하게 유지하면서 강인성 및 내백화성을 현저히 향상시켰다.

따라서 본 발명품은 각종 성형분야에 널리 적용되지만, 특히 시트분야, 사출성형분야에서 성형품의 품질 개선 또는 얇은 두께의 용도 사용량 증대가 기대된다.

또한, 본 발명의 공중합체에 적당량의 조해제 및/또는 무기충전제를 배합하여 에틸렌-프로필렌 부력 공중합체 대조성물로 하여, 공지의 대조 폴리프로필렌 조성물로서는 결코 달성할 수 없던 물리적 특성, 즉 고강인성, 내백화성, 내충격성 등을 모두 보유하는 성형품을 제조할 수가 있다.

이하 실시예에 의하여 본 발명을 설명하나, 이들은 본 발명을 제한하지는 않는다. 실시예에서 각종 물성치의 측정법은 다음과 같다.

◎ MFR

ASTMD-1238(g/10분),

230℃, 2.16kg 하중

◎ 각 중합단계의 MFR의 산출법

MFR₁ : 제1단계의 MFR(*1)

MFR₂ : 제2단계의 MFR

MFR₃ : 제3단계의 MFR

MFR₁₊₂ : 제1단계와 제2단계에서 생성한 전체의 MFR(*1)

MFR₁₊₂₊₃ : 제1단계와 제2단계 및 제3단계에서 생성한 최종제품의 MFR(*1)

W₁ : 제1단계의 중합량비

W₂ : 제2단계의 중합량비

W₃ : 제3단계의 중합량비

W₁+W₂+W₃=1.0

주 *1 : 각 단계에서 시료를 채취하여 실측한다.

MFR₂, MFR₃의 계산은 다음의 관계식에 따른다.

$$\log MFR_{1+2} = \left(\frac{W_1}{W_1 + W_2} \right) \log MFR_1 + \left(\frac{W_2}{W_1 + W_2} \right) \log MFR_2$$

$$\log MFR_{1+2+3} = \left(\frac{W_1 + W_2}{W_1 + W_2 + W_3} \right) \log MFR_{1+2} + \left(\frac{W_3}{W_1 + W_2 + W_3} \right) \log MFR_3$$

◎ 에틸렌 함량

적외선흡수 스펙트럼법

◎ 각 단계의 에틸렌/프로필렌 반응비

에틸렌/프로필렌의 반응비를 변화시켜서 공중합체를 미리 만들어서, 이것을 표준 시료로 하여 적외선 흡수 스펙트럼으로서 검량선을 작성(140℃, A720/A730), 2단계, 3단계에서는 차(差)스펙트럼법에 의하여 구한다.

◎ 방출성형의 물성측정법

- * 굴곡단성율 : JIS K6758(kgf/cm³)
- * 굴곡강도 : JIS K6758(kgf/cm⁴)
- * 인장강도 : JIS K6758(kgf/cm³)
- * 신장율(파단점) : JIS K6758(%)
- * 아이썬트 충격강도(II) : JIS K6758(kgfcm/cm)
- * 광택 : JIS Z8741(%)

* 충격백화 : 짓소법 50×50mm, 두께 2mm의 사출성형편을 23℃에서 데마폰 충격시험기로서, 첨단의 반경 6.3mm의 격심을 접촉시켜 그 위에 500g의 무게를 1m의 높이로부터 낙하하여 백화된 직경을 측정(mm)한다.

◎ 시트 성형의 물성측정법(시트 두께 0.8mm)

- * 영율 ; ASTM D882(kgf/mm²)
- * 타발 충격강도 : ASTM D781(kgf · /cm)
- * 절곡백화 : 짓소법(mm), 시트를 절곡시켜서 백화가 발생할 때의 절곡 반경을 측정한다.
- * 충격백화 : 사출성형과 동일하지만, 격심의 반경을 3.2mm로 하고, 200g의 무게를 50cm 높이로부터 낙하시켜서 백화부의 반경을 측정한다(mm).
- * 시트외관 : 육안관찰

[실시에 1]

(1) 촉매의 조성

n-헥산 600ml, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드(DEAC) 0.50몰, 디이소아밀에테르 1.20몰을 25℃에서 1분간 혼합하여 5분간을 같은 온도에서 반응시켜서 반응생성액 P (디이소아밀 에테르/DEAC의 몰비 2.4)를 수득한다. 질소 치환된 반응기에 4염화 티탄늄 4.0몰을 넣고, 35℃에서 가열하여 이곳에 상기 반응 생성액 P의 전량을 180분간 적하한 후, 동온도에서 30분간 유지하고, 75℃로 승온시켜 다시 1시간 반응시킨 후 실온까지 냉각하여 상등액을 제거한 후, n-헥산 4,000ml를 가하고 다시 상등액을 제거하는 조작을 4번 반복하여 고체 생성물(I) 190g을 수득한다. 이 (I)생성물 전량을 n-헥산 3,000ml 중에 현탁시킨 상태에서 20℃에서 디이소아밀 에테르 160g 및 4염화 티탄늄 350g을 실온에서 약 1분간 첨가하여 65℃에서 1시간 반응시킨다. 반응완료 후, 실온(20℃)까지 냉각하여, 상등액을 제거후 4,000ml의 n-헥산을 가하고 10분간 교반하고, 정치하여 상등액을 제거하는 조작을 5번 반복한 후, 감압하에서 건조하여 교체 생성물(II)을 수득한다.

(2) 예비활성화 촉매의 조성

용적 20l의 경사진 교반날개가 붙은 스텐레스제 반응기를 질소가스로서 치환후, n-헥산 15l, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드 42g, 고체 생성물(II) 30g을 실온에서 가한 후 수소 15NI를 주입하고, 프로필렌 분압 5kg/cm² G로서 15분간 반응시켜서, 미반응 프로필렌, 수소 및 n-헥산을 감압에서 제거하여 예비활성화 촉매를 분입체(粉粒體)로서 수득하였다(고체 생성물(II) 1g당 프로필렌 82.0g 반응).

(3) 프로필렌의 제1단계의 중합

질소치환시킨 용적 400l의 터빈형 교반 날개가 붙은 스텐레스제 중합기에 n-헥산 250l을 넣고 디에틸 알루미늄 모노클로라이드 10g, 전술한 예비활성화 촉매 10g, P-타타르산 메틸 11.0g을 넣고, 다시 수소를 50NI 주입하였다. 액상온도를 60℃로 승온시킨 후, 프로필렌을 공급하여 전압을 10kg/cm² 로 승압시켰다. 60℃, 10kg/cm² G에 도달한 후, 에틸렌을 2중량% 함유하는 프로필렌을 공급하여 60℃, 10kg/cm² G에 유지하면서 4시간 중합을 계속하였다. 중합중 가스 크로마토그래프에 의하여, 기상 가스중의 수소 농도를 분석하여 3몰%로 유지할 수 있도록 수소를 추가하였다. 4시간 중합 계속후, 프로필렌의 공급을 정지하여, 미반응 프로필렌을 방출시켜 중합기내의 슬러리의 일부를 채취하여 여과, 세척 및 건조하여 폴리프로필렌 분말을 수득한다.

이 분말의 MFR은 3.4, 에틸렌 함량은 1.4g였다.

(4) 제2단계의 중합

미반응 플로필렌 방출 후의 중합기내를 60℃, 0.1kg/cm² G로 유지하고, 제2단계의 중합원료로서 에틸렌의 공급비율이 90중량% 되도록 에틸렌과 프로필렌을 1.5시간 연속적으로 일정속도로 공급한다. 에틸렌의 전공급량은 4.6kg, 중합중은 기상 수소 농도가 60몰% 되도록 수소를 공급한다. 1.5시간 중합후 에틸렌 및 프로필렌의 공급을 정지하여, 미반응의 에틸렌 및 프로필렌을 방출한다. 중합기내의 슬러리의 일부를 채취하여 여과, 세척 및 건조하여 폴리프로필렌을 공중합체(이하 폴리프로필렌이라고 할 때가 있다)의 분말을 수득한다. 이 분말의 MFR은 2.7, 에틸렌 함량은 11.9중량%였다. 또한 계산에 의하여 산출한 제2단계에서 생성한 공중합체중의 에틸렌 함량은 95%였다.

(5) 제3단계의 중합

미반응의 프로필렌 방출 후의 중합기내는 60°C , $0.1\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 로 유지하여 3시간 연속적으로 정량 공급한다. 에틸렌의 정공급량은 4.2kg 이며, 중합중은 기상 수소 농도가 15몰% 되도록 수소를 공급한다. 3시간의 중합후 에틸렌 및 프로필렌의 공급을 정지하고, 미반응 에틸렌 및 프로필렌을 방출시킨다.

계속하여 중합기내에 메탄올 25l을 공급하여 온도를 75°C 로 승온시킨다. 30분 후에 다시 20%의 수산화나트륨 용액을 100g 가하고 20분간 교반하고, 물 100l을 주입후 잔존 프로필렌을 배출시킨다. 물의 층을 제거하고, 다시 100l의 물을 주입하여 10분간 교반 세척하고, 물을 층을 제거한 후 계속해서 폴리프로필렌-n-헥산 슬러리를 들어내고 여과, 건조하여 폴리프로필렌 분말을 수득한다. 제2단계 때와 같은 방법으로 분석하여, 결과를 제1표에 나타냈다.

(6) 사출성형품의 제조

상기 (5)에서 수득한 폴리프로필렌 분말 16.0kg 에 페놀계 열안정제 0.016kg , 스테아린산 칼륨 0.016kg 을 가하여 고속교반식 혼합기(주 : 상품명-켄셀믹사)로서 실온에서 10분간 혼합하여, 이 혼합물을 나사구경 40mm 의 압출조립기로서 조립한 후, 계속해서 사출성형기로서 용융 수지도 230°C , 형틀온도 50°C 에서 JIS형의 시편을 습도 50% 실온 23°C 의 실내에서 72시간 방치한 후, 뒤에 나타나는 표 A와 같이 물성치를 측정하였다.

(7) 시트 성형품의 제조

(6)에서 수득한 조립물을 50mm 구경압출 성형기로서 225°C 에서 폭 60cm , 두께 08mm 의 시트를 만들어서, 습도 50%, 실온 23°C 의 실내에서 72시간 방치한 후, 표 A에 나타난 물성치를 측정하였다.

[비교예 1, 2]

실시에 1에 있어서, 예비활성화 촉매 대신에 4염화 티탄늄을 금속 알루미늄으로서 환원하여 분쇄 활성화한 시판의 촉매(AA형)를 30g 또는 45g , 타타르산 메틸을 0g 또는 22g 을 사용하고, 또한 제1단계의 주입 수소 25NI 또는 50NI, 기상가스중의 수소 농도 1.5몰% 또는 3.0몰%, 제2단계 및 제3단계의 기상 가스중의 수소농도를 제1표와 같이 하였으며, 그외의 것은 실시에 1과 동일하게 하였다. 제조조건은 제1표와 같이 하였으며, 결과는 표 A에나타냈다.

이들 표에서 명백하게 나타난 바와 같이 본 발명의 촉매 성분을 대신하여, 3염화티탄늄(AA)을 사용하여도 고강인성의 공중합체는 수득될 수가 없다. 또한 3염화티탄늄(AA) 이외에 MPT를 병용하여도 본 발명과 같은 높은 강인성 향상은 나타나지 않았다.

[비교예 3]

20g 의 무수염화 마그네슘, 10.0ml 의 벤조산 에틸 및 6.0ml 의 메틸폴리시록산을 불일중에서 100시간 분쇄하였다. 수득한 고체 생성물 15g 을 200ml 의 4염화 티탄늄 중에 현탁시켜 80°C 에서 2시간 교반시킨 후, 여과하여 여과액 중에 4염화 티탄늄이 검출 안될 때까지 n-헥산으로 세척후 건조하여 고체 촉매를 수득한다. 이 고체 촉매 7g 을 실시에 1의 예비활성화촉매 대신에 사용하고, 또한 DEAC 대신에 TEA를 10g 사용하여 수소량을 제1표와 같이 변화시킨 것 이외는 실시에 1과 동일하게 실행하였다.

제조조건 및 결과를 제1표 및 표 A에 나타난 바와 같이 담지형(擔持型) 촉매로서는 본 발명의 효과인 고강인성 폴리프로필렌은 수득되지 않는다.

[비교예 4]

실시에 1에 있어서, 고체 생성물(I)을 수득하는 반응중, 반응 생성액 P 대신 DEAC 0.5몰을 사용하고, 35°C 대신 0°C 에서 실시에 1과 동일하게 적하한 후 75°C 로 승온, 다시 1시간 교반 반응시키고, 계속하여 4염화 티탄늄의 비점온도(약 136°C)에서 4시간 환류하여 보라색으로 변화시켜서 냉각후, 실시에 1과 동일하게 n-헥산으로서 세척, 여과, 건조하여 고체 촉매를 수득한다. 이 고체 촉매를 실시에 1의 예비활성화 촉매에 대신하여, 또한 각 단계의 수소를 제1표와 같이 변화시킨 것 이외는 실시에 1과 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 표 A에 표시하였다. 이 경우 수득된 공중합체 역시 실시에 1에서 수득된 것보다 총합적 강인성이 떨어진다.

[실시에 2, 3, 4 비교예 5, 6, 7]

실시에 1에 있어서, MPT의 사용량에 따라서 방향족 에스테르/고체 생성물 몰비를 변화시킨 것 이외는 동일하게 실시하였다. 단 실시에 2, 비교예 5, 6은 예비활성화 촉매를 6g , 비교예 7은 20g , 실시에 3은 12g 사용하였다. 또한 실시에 4, 비교예 7의 2단계, 3단계의 에틸렌, 프로필렌의 공급량은 실시에 1의 각각 $1/2$, $1/8$ 로 하였다. 수소에 대해서는 제2표의 조건으로 실시하여 결과를 표 A에 나타냈다.

[제1표]

			실시예				
			1	1	2	3	4
주	대	방향족 에스테르/고체 물 비	HPT 1.0	0	HPT	—	HPT 1.0
	/	유기알루미늄	DEAC	→	→	→	DEAC
		촉매 성분 및 종류	본발명	AA형	→	당사형	환원형
제1단계의 주입 H ₂			50	25	50	20	46
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	3.0	1.5	3.0	1.2	2.8
	공급, 에틸렌전도노머	Wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.4	2.8	2.9	3.5	3.2
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	60	50	60	45	55
	공급, 에틸렌전도노머	Wt. %	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.7	2.2	2.3	2.7	2.5
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	15	12	15	10	12
	공급, 에틸렌전도노머	Wt. %	50	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.0	1.6	1.8	2.1	1.9
폴리머 수율			44	41	40	43	40
폴리머분석	각 단계의 HFR 제1단계	g/10분	3.4	2.8	2.9	3.5	3.2
	각 단계의 HFR 제2단계	g/10분	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4
	각 단계의 HFR 제3단계	g/10분	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
각 단계의 에틸렌							
제1단계			Wt. %	1.4	1.6	1.5	1.6
제2단계			Wt. %	95	96	93	95
제3단계			Wt. %	72	70	73	71
중합비율 제1/제2제3단계			79/10/11	81/9/10	79/11/10	80/10/10	80/11/9

[제2표]

			실			비	
			2	3	4	5	5
촉매	방향족 에스테르/고체 생성물	물 비	0.2	2.0	7.0	HPT 0	0.05
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→
	촉매 성분의 분류		분광형	→	→	→	→
제1단계의 주입 H ₂							
	H ₂		42	66	110	28	33
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	2.5	4.0	6.5	1.7	2.0
	공급, 에틸렌/전모노머	Wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.6	3.0	2.7	3.4	3.3
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	55	65	70	50	55
	공급, 에틸렌/전모노머	Wt. %	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.8	2.4	2.1	2.7	2.5
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	10	15	17	10	10
	공급, 에틸렌/전모노머	Wt. %	50	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.0	1.7	1.7	2.0	1.9
폴리머수율			kg				
			42	41	21	43	42
폴리머 분석	각 단계의 HFR 제1단계	g/10분	3.6	3.0	2.7	3.4	3.3
	각 단계의 HFR 제2단계	g/10분	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2
	각 단계의 HFR 제3단계	g/10분	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
	각 단계의 에틸렌 제1단계	Wt. %	1.6	1.8	1.5	1.7	1.4
	각 단계의 에틸렌 제2단계	Wt. %	96	94	95	94	96
	각 단계의 에틸렌 제3단계	Wt. %	70	72	75	70	71
중합비용 제1/제2/제3단계			78/10/12	81/8/11	79/12/9	80/9/11	81/10/9

[표 A]

		실시예					비교예			비교예	
		1	1	2	3	4	2	3	4	5	6
에틸렌 MFR	g/10분	1.8	1.5	1.6	1.9	1.8	1.8	1.6	1.5	1.8	1.7
사출성형 인장강도	kg/cm ²	325	275	287	256	294	306	335	342	260	291
동위원소 인장율	%	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
굴곡탄성율	10 ⁴ kg/cm ²	1.95	0.95	1.09	0.88	1.12	1.23	1.30	1.42	0.90	1.05
굴곡강도	kg/cm ²	365	305	318	262	320	342	376	381	266	307
아이즈크	23°C										
충격도	kgcm/cm	11.6	12.0	10.8	11.2	10.9	12.5	11.1	10.5	11.4	11.8
광택	%	82	81	81	84	78	85	80	81	83	81
충격배화	mm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
시트외	영율(가로세로평균) kg/cm ²	96	75	84	70	86	89	97	100	71	80
물성	다발충격강도 23°C kg.cm	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	-10°C kg.cm	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	-30°C "	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
굴곡배화	mm	6	5	8	6	8	5	7	9	5	6
충격배화	mm	1.4	1.6	1.8	1.3	1.6	1.2	1.7	1.9	1.3	1.5
시트외관	-	양호함	→	→	→	→	→	→	→	→	→

이들 표에 명백히 표시된 바와 같이, 종합시에 사용하는 방향족 에스테르/고체 생성물 몰비가 0.05 이하에서는 수득된 부력 공중합체의 강인성의 향상이 불충분하다. 또한 몰비가 10.0을 크게 초과한 비교예 7에서는 수득된 종합체의 강인성은 높지만, 촉매의 활성이 대폭 저하하는 결점이 있다.

[실시예 5, 6, 7]

실시예 1에 있어서, DEAC에 대신하여 각각 다음의 a 내지 c의 유기 알루미늄 화합물을 사용한 것 이외는 동일하게 실시한다.

a ; 디-n-프로필 알루미늄 모노클로라이드(실시예 7).

b ; 디-i-부틸 알루미늄 모노클로라이드(실시예 8).

c ; 디에틸 알루미늄 모노요오다이드(실시예 9).

종합조건 및 결과를 제3표 및 표 B에 표시한다. 이 표에서 분명한 바와 같이 이들 실시예에서 수율량, 물성 모두 실시예 1과 거의 같은 결과를 나타냈다.

[실시예 8 내지 13]

실시예 1에 있어서, MPT를 대신하여 다음 d 내지 i의 방향족 에스테르의 소정량을 사용한 것 이외는 동일방법으로 실시하였다.

d ; P-타타르산에틸 12.0g(실시예 8)

e ; P-타타르산부틸 14.0g(실시예 9)

f ; 벤조산에틸 10.0g(실시예 10)

g ; 벤조산에틸 11.0g(실시예 11)

h ; P-아니스산에틸 12.0g(실시예 12)

i ; P-아니스산에틸 13.0g(실시예 13)

종합조건 및 결과를 제3, 제4표 및 표 B에 표시된 바와 같이, 실시예에서는 수율량, 물성 모두 실시예 1과 동등한 결과를 얻었다.

[실시예 14, 15 및 비교예 8, 9]

실시예 1에 있어서, 제1단계의 에틸렌 공급량 및 수소량을 각각 제5표와 같이 변화시키고, 그 이외는 실시예 1과 동일 방법으로 실시하였다. 단, 비교예 8의 2단계, 3단계의 모노머 공급량은 실시예 1의 75%로서 결과는 표 C에 나타난 바와 같다.

[제3표]

			실시예	비			
			7	5	6	7	8
측	매	방향족 에스테르/고체	HPT 10	1.0	→	→	d 1.0
		생성물					
		유기알루미늄	DEAC	a	b	c	DEAC
		촉매 성분의 분류	본발명	→	→	→	→
제1단계의 투입			Hr	125	50	→	→
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	7.5	3.0	→	→	→
	공급, 에틸렌/프로페렌	Wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.5	3.5	3.1	3.4	3.2
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	70	60	→	→	→
	공급, 에틸렌/프로페렌	Wt. %	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.3	2.7	2.5	2.5	2.6
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	18	15	→	→	→
	공급, 에틸렌/프로페렌	Wt. %	50	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.0	2.2	1.8	1.9	1.9
폴리머수율			kg	8.7	43	41	39
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.5	3.5	3.1	3.4	3.2
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
	각 단계의 에틸렌 제1단계	Wt. %	1.5	1.6	1.6	1.4	1.7
	각 단계의 에틸렌 제2단계	Wt. %	95	95	96	94	96
	각 단계의 에틸렌 제3단계	Wt. %	76	72	72	73	71
중합비율 제1/제2/제3단계			83/ 9/ 8	81/10/ 9	80/ 8/12	79/11/10	79/10/11

[제4표]

			실시예				
			9	10	11	12	13
호	매 방합중 에스테르/10개 생성물	물 이	e 1.0	f 1.0	g 1.0	h 1.0	i 1.0
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→
	촉매성분의 분류		본발명	→	→	→	→
	제1단계의 주입 H ₂	H ₂	50	→	→	→	→
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	3.0	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.4	2.8	2.9	3.4	3.2
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	60	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.8	2.3	2.4	2.7	2.4
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	15	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	50	→	→	→	→
	중합 시간	Hr.	3.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.3	1.7	1.8	2.1	1.8
	폴리머수율	kg	40	38	39	42	41
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.4	2.8	2.9	3.4	3.2
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2
	각 단계의 에틸렌 제1단계	wt. %	1.8	1.6	1.9	1.5	1.7
	각 단계의 에틸렌 제2단계	wt. %	95	95	96	94	96
	각 단계의 에틸렌 제3단계	wt. %	70	73	72	74	71
	중합비율 제1/제2/제3단계		82/ 9/ 9	81/10/ 9	80/ 9/11	81/10/ 9	78/11/11

[표 B]

		실 시 예									
			5	6	7	8	9	10	11	12	13
팩셀 MFR		g/10분	2.0	1.7	1.7	1.8	2.1	1.5	1.6	1.9	1.7
사출성형 인장강도	kg/cm ²		320	324	327	327	330	318	310	322	314
품의물성 인장율	%		>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
굴곡탄성율	10 ⁴ kg/cm ²		1.32	1.34	1.37	1.41	1.38	1.33	1.30	1.34	1.28
굴곡강도	kg/cm ²		360	362	365	375	368	362	356	367	351
아이쥬트	23°C										
충격도	kgcm/cm		10.9	12.5	11.5	11.8	11.2	11.0	11.7	10.6	11.7
광택	%		78	80	82	82	81	83	84	82	83
충격백화	mm		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<hr/>											
시브의 열율(가로 세로 평균)	kg/cm ²										
돌성 타발충격강도	23°C	kg.cm									
	-10°C	kg.cm									
	-30°C	kg.cm									
굴곡백화	mm										
충격백화	mm										
시브외관	—										

이들 표에 나타난 바와 같이, 1단계에서 에틸렌을 넣지 않은 비교예 8은 백화 개량효과가 낮으며, 비교예 9는 1단계의 에틸렌량이 너무 많아서 강인성이 저하되어 바람직하지 못하다.

[비교예 10]

실시에 1에 있어서, 제2단계의 중합을 생략하여 실시하였다. 중합조건은 제5표에, 결과는 표 C에 표시하였다. 제2단계를 생략했을 경우, 백화 개량효과는 현저히 저하된다.

[비교예 11]

실시에 1에 있어서, 제3단계의 중합을 생략하여 실시하였다. 중합조건을 제6표에 표시하였으며, 제3단계를 생략했을 경우, 내충격 강도의 개량효과가 현저히 저하되어 바람직하지 못하였다.

[제5표]

			실 시 예		비 교 예			
			14	15	8	9	10	
촉. 내 방합촉 에스테르/고체 생성물	물 리	HPT 1.0	→	→	→	→	→	
		DEAC	→	→	→	→	→	
		본발명	→	→	→	→	→	
제1단계의 주입 H ₂			N/	58	80	40	66	50
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	3.5	3.7	2.8	4.0	3.0	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	4.5	6.5	0	8.5	2.0	
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→	
	MFR	g/10분	3.5	3.1	3.2	3.1	3.2	
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	60	→	→	→	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	90	→	→	→	→	
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	→	
	MFR	g/10분	2.8	2.3	2.6	2.4	→	
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	15	→	→	→	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	50	→	→	→	→	
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	→	→	
	MFR	g/10분	2.2	1.8	2.1	1.8	2.3	
폴리머수율			kg	39	41	32	38	96
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.5	3.1	3.2	3.1	3.2	
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.3	0.2	0.4	0.3	→	
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	
각 단계의 에틸렌 제1단계			wt. %	3.1	4.5	0	6.2	1.6
각 단계의 에틸렌 제2단계			wt. %	35	93	96	96	
각 단계의 에틸렌 제3단계			wt. %	74	73	70	74	73
중합비율 제1/제2/제3단계				82/ 9/ 9	81/10/ 9	80/10/10	80/11/ 9	90/-/10

[제6표]

			비교예		실시예		비교예	
			11	16	17	12	13	
주	매 방향족 에스테르/고체 생성물	물 비	HPT 1.0	→	→	→	→	
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→	
	촉매성분의 분류		본발명	→	→	→	→	
제1단계의 주입 H ₂			Nl	50	→	→	→	
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	3.0	→	→	→	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	2.0	→	→	→	→	
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→	
	MFR	g/10분	3.0	3.3	3.2	3.4	3.3	
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	80	70	60	40	10	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	90	100	80	85	25	
	중합시간	Hr.	1.5	→	→	→	2.0	
	MFR	g/10분	2.3	2.4	2.7	2.6	2.6	
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	-	15	→	→	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	-	50	→	→	→	
	중합시간	Hr.	-	3.0	→	→	→	
	MFR	g/10분	-	1.8	2.2	2.1	2.0	
폴리머수율			kg	37	42	38	40	41
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.0	3.3	3.2	3.4	3.3	
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.3	0.2	0.5	0.4	0.3	
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	-	0.2	0.3	0.3	0.2	
	각 단계의 에틸렌 제1단계	wt. %	1.7	1.6	1.7	1.5	1.6	
	각 단계의 에틸렌 제2단계	wt. %	96	100	91	81	52	
	각 단계의 에틸렌 제3단계	wt. %	-	72	73	72	74	
중합비율 제1/제2/제3단계			99/11/-	79/10/11	81/ 9/10	80/11/ 9	81/10/ 9	

[표 C]

		실시예		비교예				실시예		비교예	
		14	15	8	9	10	11	16	17	12	13
패턴 MFR	g/10분	2.0	1.7	1.9	1.8	2.0	2.1	1.7	1.8	1.9	1.8
사출성형 인장강도	kg/cm ²	296	250	362	224	337	343	348	320	312	308
충격불성 인장율	%	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
굴곡단성률	10 ⁴ kg/cm ²	1.12	0.90	1.51	0.73	1.38	1.41	1.43	1.35	1.31	1.27
굴곡강도	kg/cm ²	323	258	405	225	370	383	390	361	354	347
아이즈트 충격도	23°C kgcm/cm	12.5	13.1	11.2	15.1	10.5	4.0	10.5	11.6	14.1	16.5
광택	%	87	90	72	91	81	82	78	81	83	83
충격백화	mm	<1	<1	13.8	<1	15.6	10.5	<1	<1	10.8	17.4
시트외	영율(가로세로평균) kg/cm ²	88	68	112	55	98	101				
물성	타박충격강도 23°C kg.cm	>30	>50	>30	>30	>30	14				
	-10°C kg.cm	>30	>30	>30	>30	>30	6				
	-30°C kg.cm	>30	>30	16	>30	11	3				
굴곡백화	mm	2	2	14	2	9	2				
충격백화	mm	0	0	7.4	0	6.5	0				
시트외관	-	양호함	→	→	→	→	→				

[실시예 16, 17 비교예 12, 13, 14]

실시예 1에 있어서, 제2단계의 중합조건을 제6표와 같이 변화시켜서 실시하였다. 공급 에틸렌량은 각각 4.5kg, 4.2kg, 3.8kg, 2.6kg 및 1.2kg로 하여, 에틸렌/(에틸렌+프로필렌)의 공급비율, 수소농도는 제6표의 조건으로서 실시하였다. 그 결과는 표 C 및 표 D에 표시한 바와 같다. 비교예 12, 13 및 14와 같이, 제2단계의 공중합체의 에틸렌 함량이 적을 경우, 충격백화의 개량효과가 적고, 강인성의 향상 역시 적었다.

[실시예 18, 19 비교예 15, 16, 17]

실시예 1에 있어서, 제3단계의 중합조건을 표에 표시된 바와 같이 변화시켜서 실시하였다. 공급 에틸렌량은 각각 3.4kg, 3.6kg, 2.3kg, 3.8kg, 4.7kg로 하고, 에틸렌/(에틸렌+프로필렌)의 공급비율, 수소농도는 제7, 제8표의 조건에서 실시하였다. 그 결과는 표 D에 표시하였다. 비교예 15, 16와 같이, 제3단계 폴리머중의 에틸렌 함량이 적을 경우 백화 개선효과가 저하되고, 비교예 17과 같이 너무 많으면 충격강도가 저하되어 바람직하지 못하다.

[제7표]

			비교예	실시예		비교예	
			14	18	19	15	16
촉매	반향주 에스테르/고체 생성물	물 비	MPT 1.0	→	→	→	→
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→
	촉매성분의 분류		본발명	→	→	→	→
제1단계의 투입 H ₂		NI	50	→	→	→	→
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	3.0	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	2.9	3.4	3.2	3.0	3.2
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	8.0	50	→	→	→
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	10	90	→	→	→
	중합시간	Hr.	2.5	1.5	→	→	→
	MFR	g/10분	2.4	2.6	2.8	2.4	2.7
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	15	12	18	6	8
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	50	43	80	12	30
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	1.3	2.0	3.3	1.6	1.8
총리머수율		kg	48	41	44	39	40
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	2.9	3.4	3.2	3.0	3.2
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.3	0.2	0.4	0.1	0.08
각 단계의 에틸렌 제1단계		wt. %	1.6	1.5	1.5	1.7	1.6
각 단계의 에틸렌 제2단계		wt. %	24	96	95	95	96
각 단계의 에틸렌 제3단계		wt. %	71	67	78	32	56
중합비율 제1/제2/제3단계			82/ 8/10	79/11/10	82/ 9/ 9	77/10/13	80/ 8/12

[실시에 20, 21 비교예 18, 19]

실시에 1에 있어서, 2단계에서 생성되는 폴리머량을 변화시켰다. 2단계의 에틸렌 공급량은 각각 2.6kg, 7.0kg, 1.2kg, 9.6kg이고, 그외 중합시간, 수소농도를 제8표와 같이 변화시켜서 실시하였다. 2단계의 중합량이 너무 적으면 백화개선이 불충분해지고, 너무 많으면 시트가 우유빛으로 탁해짐과 동시에 광택의 저하 및 강인성이 저하되어, 백화 개선효과는 향상되지만 다른 물성은 바람직하지 못한 방향으로 된다.

[실시에 22, 23 비교예 20, 21]

실시에 1에 있어서, 3단계에서 생성되는 폴리머량을 변화시켰다. 3단계의 에틸렌 공급량은 각각 2.3kg, 8.8kg, 1.1kg, 13.7kg이고, 그외 중합시간은 제8, 제9표와 같이 변화시켜서 실시하였다. 결과는 표 D 및 E에 나타난 바와 같이 3단계의 중합량이 적을 경우, 충격강도가 저하되어 바람직하지 않으며, 또한 과량인 경우는 백화의 개선효과가 저하되어 바람직하지 못하였다.

[실시에 24, 25 비교예 22, 23]

제1단계의 MFR/제2단계의 MFR를 변화시킨 경우의 예이다. 실시예 1에 있어서, 제2단계의 에틸렌 공급량을 각각 4.8kg, 6.7kg, 3.1kg, 및 5.3kg으로 하고, 1단계 및 2단계의 기상 가스층의 수소량 및 수소농도를 제9 및 제10표와 같이 변화시켜 실시하였다. 결과는 표 E에 표시된 바와 같이 제1단계/제2단계의 MFR이 본 발명보다 높을 경우, 비교예 22와 같이 신장율이 저하되고, 충격강도 역시 적어진다. 또한 기상 수소농도를 현저히 높일 필요가 있으며, 그만큼 모노머 농도가 낮아지며, 본 발명 이상으로 높게 하여도 이점은 없다. 제1단계/제2단계의 MFR을 본 발명보다 낮게 할 경우, 비교예 23과 같이 시트외관이 악화되어 바람직하지 못하다.

[제8표]

			비교예				
			17	18	19	20	21
추대	방향족 에스테르/고체생성물	물리	MPT 1.0	→	→	→	→
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→
	촉매성분의 분포		분포명	→	→	→	→
제1단계의 주입 H ₂			N ₂	50	→	→	→
제1단계 중합	H ₂ (기체가스중)	물%	3.0	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.1	3.2	3.1	3.4	3.3
제2단계 중합	H ₂ (기체가스중)	물%	60	55	60	→	→
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	0.5	3.0	1.5	→
	MFR	g/10분	2.4	3.0	1.8	2.6	2.6
제3단계 중합	H ₂ (기체가스중)	물%	525	15	→	→	→
	공급, 에틸렌/전도노머	wt. %	75	50	→	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	→	0.75	6.0
	MFR	g/10분	1.7	2.3	1.3	2.4	0.9
폴리머수율		kg	43	38	46	37	38
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.1	3.2	3.1	3.4	3.3
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.3	0.5	0.2	0.3	0.3
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.1	0.2	0.1	0.5	0.08
각 단계의 에틸렌 제1단계		wt. %	1.5	1.7	1.5	1.6	1.7
각 단계의 에틸렌 제2단계		wt. %	95	97	94	95	96
각 단계의 에틸렌 제3단계		wt. %	87	72	70	75	69
중합비율 제1/제2/제3단계			79/11/10	87/ 3/10	71/20/ 9	77/10/ 3	60/ 9/31

[제9표]

			실 시 예				
			20	21	22	23	24
축	매 방향족 에스테르/고체 생성물	물 비	MPT 1.0	→	→	→	→
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→
	축매성분의 분류		본발명	→	→	→	→
제1단계의 투입 H ₂			N/	50	→	→	36
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	3.0	→	→	→	2.2
	공급, 에틸렌/프로피렌	wt.%	2.0	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→
	MFR	g/10분	3.2	3.5	3.4	3.5	2.1
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	60	→	→	→	85
	공급, 에틸렌/프로피렌	wt.%	90	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	1.0	2.0	1.5	→	→
	MFR	g/10분	2.8	2.3	2.6	2.7	2.4
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	15	→	→	→	→
	공급, 에틸렌/프로피렌	wt.%	50	→	→	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	2.0	5.0	3.0
	MFR	g/10분	2.1	1.8	2.3	1.3	1.9
폴리머수율		kg	40	45	39	45	42
폴리머 분사	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	3.2	3.5	3.4	3.5	2.1
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.4	0.2	0.3	0.2	9.7
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2
각 단계의 에틸렌 제1단계		wt.%	1.6	1.5	1.6	1.7	1.6
각 단계의 에틸렌 제2단계		wt.%	96	93	95	95	97
각 단계의 에틸렌 제3단계		wt.%	72	71	74	70	72
중합비용 제1/제2/제3단계			83/ 6/10	75/15/10	83/11/ 6	70/ 9/21	81/10/ 9
(MFR) 제1단계/ (MFR) 제2단계							
							0.2

[제10표]

			실시예	비교예				
			25	22	23	24	25	
축대	방향족 에스테르/고체 생성물	물리	HPT 1.0	→	→	→	→	
	유기알루미늄		DEAC	→	→	→	→	
	축대성분으로 분류		분별명	→	→	→	→	
제1단계의 투입 H ₂			Nl	74	20	74	50	→
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	4.5	1.2	4.5	3.0	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	2.0	→	→	→	→	
	중합시간	Hr.	4.0	→	→	→	→	
	MFR	g/10분	6.5	0.8	6.7	3.2	3.4	
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	45	90	25	60	→	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	90	90	90	→	→	
	중합시간	Hr.	2.0	2.0	2.0	→	→	
	MFR	g/10분	3.3	1.0	3.7	2.5	2.5	
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	물%	15	15	15	5	25	
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	50	50	50	→	→	
	중합시간	Hr.	3.0	3.0	3.0	→	→	
	MFR	g/10분	2.0	0.8	2.7	1.3	2.2	
폴리머수율			kg	44	40	43	39	40
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	6.5	0.8	6.7	3.2	3.4	
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.08	15	0.05	0.3	0.2	
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.2	0.3	0.2	0.01	0.8	
각 단계의 에틸렌 제1단계			wt. %	1.5	1.7	1.7	1.6	1.7
각 단계의 에틸렌 제2단계			wt. %	92	98	92	96	95
각 단계의 에틸렌 제3단계			wt. %	73	72	70	69	74
중합비율 제1/제2/제3단계			74/15/11	81/ 7/12	78/12/10	78/10/12	80/11/ 9	
(MFR) 제1단계/ (MFR) 제2단계			81	0.05	150			

[표 D]

		비교예			실시예			비 표 예					
		14	18	19	15	16	17	18	19	20	21		
패널 MFR	g/10분	1.7	1.7	3.0	1.5	1.7	1.5	2.1	1.2	2.1	0.9		
사출성형 인장강도	kg/cm ²	305	307	331	301	304	343	335	302	351	281		
품의물성 인장율	%	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400		
굴곡탄성율	10 ⁴ kg/cm ²	1.25	1.32	1.39	1.23	1.26	1.42	1.40	1.31	1.42	1.06		
굴곡강도	kg/cm ²	341	357	384	331	388	391	330	355	385	307		
아이쥬트 충격도	23°C kgcm/cm	12.5	13.9	10.3	13.1	14.5	6.2	10.3	12.8	5.1	>50		
광택	%	85	81	79	85	84	75	82	74	81	72		
충격백화	mm	15.6	3.4	<1	12.7	17.8	<1	14.1	<1	<1	13		
시트의	영율(가로세로평균) kg/cm ²							98	93	103	78		
물성	타발충격강도 23°C kg.cm							>30	>30	11	>30		
	-10°C kg.cm							>30	>30	6	>30		
	-30°C kg.cm							8	>30	3	>30		
	굴곡백화	mm						13	2	2	11		
충격백화	mm							8.1	0	0	7.5		
시트외관	--							양호 함	바 색 불투명	색 양호 함	양호 함		

[표 E]

		실 시 예						비 교 예			
		20	21	22	23	24	25	22	23	24	25
패널 MFR	g/10분	1.9	1.7	2.1	1.3	1.8	2.2	0.8	2.5	1.2	2.0
사출성형 인장강도	kg/cm ²	328	317	327	303	335	306	320	309	311	315
품의물성 인장율	%	>400	>400	>400	>400	>400	>400	250	>400	>400	280
굴곡탄성율	10 ⁴ kg/cm ²	1.39	1.35	1.38	1.25	1.38	1.53	1.36	1.33	1.36	1.37
굴곡강도	kg/cm ²	383	363	375	349	390	355	367	370	275	280
아이쥬트 충격도	23°C kgcm/cm	11.5	11.9	8.5	26	10.4	12.6	3.8	12.3	12.5	8.1
광택	%	83	79	81	79	85	72	84	64	65	82
충격백화	mm	5.6	<1	<1	6.4	<1	<1	<1	<1	4.3	<1
시트의	영율(가로세로평균) kg/cm ²	97	96	101	91	98	96	97	98	95	99
물성	타발충격강도 23°C kg.cm	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	-10°C kg.cm	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	17
	-30°C kg.cm	>30	>30	16	>30	17	>30	18	>30	>30	11
굴곡백화	mm	4	2	2	5	2	2	2	2	4	2
충격백화	mm	2.6	0	0	1.8	0	0	0	0	1.5	0
시트외관	—	양호 함	양호 함	양호 함	양호 함	양호 함	양호 함	양호 함	표면이 거칠음	표면이 거칠음	양호 함

[실시에 24, 25]

실시에 1에 있어서, 제2단계의 기상 수소농도를 제10표와 같이 변화시켜서 실시하였다. 결과는 표 E에 표시된 바와 같이, 제3단계의 MFR를 본 발명보다 낮게 할 경우, 시트외관이 악화되어 바람직하지 않다. 또 본 발명보다 높게 할 경우 충격강도가 저하되어 바람직하지 못하였다.

[실시에 26, 27, 28]

실시에 1에 있어서, 제1단계의 수소량을 변화시키고, 제품의 MFR을 변화시켰다. 제조 조건은 제11표에, 결과는 표 F에 표시하였다.

[실시에 29, 비교예 26]

실시에 29, 비교예 26은 각각 실시예 1 및 비교예 4에서 수득된 폴리프로필렌을 사용하여 조립시조해제인 P-삼급부틸벤조산 알루미늄 염을 0.048kg 첨가하였다. 결과는 표 F에 표시된 바와 같이, 본 발명의 공중합체를 사용했을 경우 조해제에 의하여 현저히 강인성이 향상되었다.

[비교예 27]

비교예 10에서 수득된 폴리프로필렌의 조립시 고밀도 폴리에틸렌(MI=2.5)을 160g 첨가하였다. 결과는 표 F에 표시된 바와 같이, 2단계의 중합 대신에 폴리에틸렌을 조립시 가하여도 본 발명의 경우처럼 백화개선효과는 없었다.

[제11표]

			비 교 예		
			26	27	28
촉 매	방향족 에스테르/고체 생성분	물 비	MPT 1.0	→	→
	유기알루미늄		DEAC	→	→
	촉매성분의 분류		본 발명	→	→
제1단계의 주입 H ₂			10	116	157
제1단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	0.6	7.0	9.5
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	2.0	→	→
	중합시간	Hr.	4.0	→	→
	MFR	g/10분	0.2	13.4	23.6
제2단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	90	→	→
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	90	→	→
	중합시간	Hr.	1.5	→	→
	MFR	g/10분	0.2	9.4	15.8
제3단계 중합	H ₂ (기상가스중)	몰%	15	→	→
	공급, 에틸렌/전모노머	wt. %	50	→	→
	중합시간	Hr.	3.0	→	→
	MFR	g/10분	0.2	6.4	9.3
폴리머수율		kg			
폴리머 분석	각 단계의 MFR 제1단계	g/10분	0.2	15.4	23.6
	각 단계의 MFR 제2단계	g/10분	0.2	0.4	0.3
	각 단계의 MFR 제3단계	g/10분	0.2	0.3	0.2
	각 단계의 에틸렌 제1단계	wt. %	1.7	1.6	1.6
	각 단계의 에틸렌 제2단계	wt. %	95	94	95
	각 단계의 에틸렌 제3단계	wt. %	70	72	70
중합비율 제1/제2/제3단계			80/11/9	79/10/11	79/9/12

[표 F]

			실 시 예				비 교 예	
			26	27	28	29	26	27
캐렌 MFR			0.2	6.0	8.7	1.8	1.8	2.5
			g/10분					
사출성형품의	인장강도	kg/cm ²	301	348	361	386	356	308
불성	인장율	%	>400	>400	283	176	168	267
	굴곡탄성율	10 ⁴ kg/cm ²	1.30	1.42	1.45	1.75	1.41	1.33
	굴곡강도	kg/cm ²	358	398	402	468	401	374
	아이썬트 충격도	23°C kgcm/cm	36	8.6	5.8	10.6	10.8	11.2
	광택	%	84	79	78	80	81	76
	충격백화	mm	<1	2.6	4.5	2.5	2.8	12.5
시트의 물성								
	성율(가로 세로 평균)	kg/cm ²				121	108	94
	타발충격강도 23°C	kg.cm				>30	>30	>30
	-10°C	kg.cm				>30	>30	>30
	-30°C	kg.cm				18	21	16
	굴곡백화	mm				7	7	6
	충격백화	mm				2.1	1.9	5.7
	시트외관	—				양호함	→	→

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기 알루미늄 화합물(L) 또는 유기 알루미늄 화합물(L)과 전자 공여체(A)와의 반응생성물(P)를 4염 화티타늄(C)와 반응시켜서 수득되는 고체 생성물(I)에 전자 공여체(A) 및 전자 수용체(B)를 반응시켜 수득되는 고체 생성물(II)를 유기 알루미늄 화합물(L₂) 및 방향족 카본산 에스테르(R)와, 카본산 에스테르(R)와 고체 생성물(II)의 몰비율(R/II)이 0.2 내지 10.00이 되도록 조합한 촉매를 사용하여, 수소존재하에서 프로필렌과 에틸렌을 3단계로, 즉 제1단계에서는 에틸렌을 0.7 내지 7.5중량% 함유하는 에틸렌-프로필렌 혼합모노머를 공급하여 전중합량의 60 내지 90중량%를 생성시키고, 계속하여 제2단계에서는, 에틸렌을 70 내지 100중량% 함유하는 에틸렌-프로필렌 혼합모노머를 공급하여 전중합량의 5 내지 17중량%를 생성시키고, 계속하여 제3단계에서는 에틸렌을 40 내지 70중량% 함유하는 에틸렌-프로필렌 혼합모노머를 공급하여 전중합량의 6 내지 23중량%가 생성되도록 공중합시킴을 특징으로 하여 고강인성 에틸렌-프로필렌 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1단계에서 수득되는 공중합체와 제2단계에서 수득되는 공중합체의 MFR의 비가 0.1 내지 100이고, 제3단계에서 수득되는 공중합체의 MFR이 0.05 내지 0.5가 되도록 수소분압을 조정함을 특징으로 하는 공중합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기 알루미늄 화합물(L₂)로 탄소수 1 내지 12의 디알킬 알루미늄 모노할라이드를 사용함을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 고체 생성물(II)과 유기 알루미늄 화합물(L₂)를 조합한 촉매에, 고체 생성물(II)의 중량의 0.05 내지 200배의 α-올레핀을 반응시켜서 예비활성화시킨 촉매를 사용함을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌 공중합체의 제조방법.