

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 95/00

(11) 공개번호 특1999-007781
(43) 공개일자 1999년01월25일

| | | | |
|------------------------|--|-------------|-------------|
| (21) 출원번호 | 특1997-707304 | | |
| (22) 출원일자 | 1997년10월15일 | | |
| 번역문제출일자 | 1997년10월15일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/IB97/000426 | (87) 국제공개번호 | WO 97/31065 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1997년02월20일 | (87) 국제공개일자 | 1997년08월28일 |
| (81) 지정국 | EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 | | |
| 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 폴란드 | | | |
| (30) 우선권주장 | M196A000348 1996년02월23일 이탈리아(IT) | | |
| (71) 출원인 | 몬텔 노쓰 아메리카 인크. 간디 지오프리 에이치 | | |
| (72) 발명자 | 미국 델라웨어 19850-5439 윌밍톤 센터빌 로드 2801 트리 리틀폴즈센터 브라가비토리오 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 모쭌니 사르토리프랑코 이탈리아 아이-44100 페라라 비아 지. 멜리 | | |
| (74) 대리인 | 박해선, 조영원 | | |

심사청구 : 없음

(54) 역청 및 역청 개질에 적절한 올레핀 중합체의 혼합물

요약

(A) 필히 아탁틱인 프로필렌 단중합체, (B) 프로필렌과 C₄-C₁₀ α-올레핀의 무정질 공중합체, 및 (C) 프로필렌과 에틸렌의 무정질 공중합체로부터 선택된 적어도 1종의 중합체와 역청의 혼합물: 전술한 중합체 (A) 및 (B)는 다음 특성들을 가지며: 고유점도 (η): 1 dL/g 이상; % (r) - % (m) 0 (여기서 % (r)은 신디오택틱 다이애드의 백분율이며, % (m)은 이소택틱 다이애드의 백분율임); n≥2일 때 2% 이하의 CH₂기가 (CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음; 그리고 베르놀리 지수 (B) = 1±0.2임; 전술한 공중합체 (C)는 다음 특성들을 갖는다: 몰 백분율로 표현된 공중합체 중의 프로필렌의 양 (%P) 및 EPE/(EPE+PPE+PPP) 트리애드 비율은 다음 방정식: 0.01 %P + EPE/(EPE+PPE+PPP) ≥ 1을 만족하며; 그리고 n이 짝수일 때 2% 이하의 CH₂기가 (CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음.

명세서

발명의 상세한 설명

본 발명은 역청 및 필히 아탁틱 또는 무정질인 프로필렌 중합체, 더욱 상세하게는 필히 아탁틱인 프로필렌 단중합체 및/또는 그의 무정질 공중합체를 포함하는 혼합물, 그리고 이 혼합물의 제조 방법에 관한 것이다.

전술한 중합체는 역청을 이들이 의도하는 용도에 더욱 적절하도록 해주기 위해 역청의 특성을 개질할 목적으로 역청 내에 도입된다.

역청은 여러 가지 용도를 가지고 있으며, 특히 본 발명의 역청 혼합물은 예를 들면 지붕을 덮기 위해 사용되는 방수성 코팅의 제조에 적절한다; 그렇지만 이들은 도로 포장용 재료의 제조와 같이 다른 분야에서도 그 용도를 또한 찾을 수 있다.

역청에 적절한 중합체 물질을 첨가하면 연화점, 침투성 및 유연성과 같은 중요한 특성들의 향상을 야기한다는 것은 당업계에서 이미 공지되어 있다. 공지 중합체 중에서, 이런 기술에 사용되는 물질은 무정질 올레핀 중합체, 특히 무정질 폴리프로필렌으로서 단중합체 및 공중합체 둘 다이다. 전술한 무정질 중합체는, 일차적으로 폴리프로필렌인 이소택틱 올레핀 중합체의 제조에 사용되는 지글러-나타 촉매를 사용한 중합반응의 부생성물이며, 세척에 의해 반응 생성물로부터 제거된다.

그렇지만, 분자량이 낮고 저분자량 결정질 분획을 함유하고 있는 전술한 무정질 중합체는 항상 일정하고 재현성 있는 특성을 가지는 생산 로드로 생산하기가 힘들다.

이제, 메탈로센 촉매로써 수득된 필히 아탁틱 또는 무정질 중합체를 함유하는 방수 코팅용 역청 혼합물이, 지글러-나타 촉매로써 수득된 무정질 중합체를 함유하는 방수 코팅용 역청 혼합물에 비교하여, 상

당히 더낮은 중합체 함량에도 불구하고, 연화점, 침투성, 유연성 및 연성 (ductility)과 같은 동일한 성질들을 보여줌을 발견하였다. 더구나, 메탈로센 촉매로써 수득된 상술한 아탁틱 또는 무정질 중합체를 함유하는 도로 포장용 역청 혼합물은 하나 이상의 향상된 성질들, 예를 들면 높은 연화점, 및/또는 더낮은 침투도, 및/또는 더 큰 연성 (탄성 복구율)을 발휘한다.

상술한 중합체의 존재로 인한 것 이외에도, 본 발명의 역청 혼합물은 더 큰 점착 품질을 달성한다. 전술한 증가된 점착성은 상당한 이점인데, 왜냐하면, 이것은, 예를 들어 그들을 가열하든지 또는 주위 온도에서 도포하든지 간에 역청 혼합물의 실링 성질을 향상시키기 때문이다. 특히, 본 발명의 혼합물은 우수한 점착 품질을 주위 온도에서도 발휘한다.

따라서, 본 발명의 목적은 (A) 필히 아탁틱인 프로필렌 단중합체, (B) 그의 C₄-C₁₀ α-올레핀과의 무정질 공중합체, 및 (C) 프로필렌과 에틸렌의 무정질 공중합체로부터 선택된 적어도 1종의 중합체와 역청의 혼합물이다. 전술한 중합체 (A) 및 (B)는 다음 특성들을 가지며:

- 고유점도 (η): 1 이상, 바람직하게는 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 dL/g;
- % (r) - % (m) 0, 여기서 % (r)은 신디오택틱 다이애드의 백분율이며, % (m)은 이소택틱 다이애드의 백분율임;
- n≥2일 때 2% 이하의 CH₂ 기가 (CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음; 그리고
- 베르놀리 지수 (B) = 1±0.2임;

전술한 공중합체 (C)는 다음 특성들을 갖는다:

- 몰 백분율로 표현되는 공중합체 중의 프로필렌의 양 (%P) 및 EPE / (EPE + PPE + PPP) 트리애드 비율은 하기 방정식을 만족하며:

$$0.01 \%P + EPE/(EPE+PPE+PPP) \geq 1 ; \text{ 그리고}$$

- n이 짝수일 때 2% 이하의 CH₂ 기가(CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음.

상술한 베르놀리 지수는 다음과 같이 정의된다:

$$B=4 [\text{mm}][rr]/[mr]^2$$

상기식에서, [mm], [rr] 및 [mr]은 각각 중합체 내에서 이소택틱 트리애드, 신디오택틱 트리애드, 및 헤테로택틱 트리애드의 백분율을 나타내며 ¹³C-NMR의 방법으로 결정된다. 전술한 지수는 1 (일)에 가까운 값을 가지며, 특별하게는 0.8 내지 1.2, 바람직하게는 0.9 내지 1.1의 범위이다.

C₄-C₁₀ α-올레핀은 직쇄 또는 측쇄이며, 바람직하게는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 및 1-옥텐으로부터 선택된다. 특히 바람직한 α-올레핀은 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥텐이다.

공단량체(들)의 양은 공중합체의 중량에 대하여 바람직하게는 10 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 60중량%이다.

상술한 프로필렌과 에틸렌의 공중합체는 경우에 따라 소량의 디엔을 예를 들면 0.5 내지 4% 함유할 수도 있는데; 사용할 수 있는 디엔의 예들은 부타디엔, 이소프렌, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헥사디엔이다.

필히 아탁틱인 중합체의 정의는 기본적으로 아탁틱 구조를 가지는 중합체들을 칭하는데, 이 경우 이소택틱 다이애드는 량적으로는 신디오택틱 다이애드와 많은 차이가 없다. 그럼에도 불구하고, 전술한 중합체에서 신디오택틱 다이애드 (r)가 이소택틱 다이애드 (m)보다 더많은 개수로 존재한다는 것, 즉 % (r) - % (m) 0, 바람직하게는 % (r) - % (m) 5라는 것이 유의된다. 이들 중합체는 실제로 결정성이 없다.

전술한 특성들을 가지는 필히 아탁틱이고 무정질인 중합체는 유럽 특허 출원 EP-A-604917 호에 기술되어 있다. 전술한 특성을 가지는 프로필렌과 올레핀의 무정질 공중합체는 유럽 특허 출원 EP-A-632066 호에 기술되어 있다. 전술한 단중합체 및 공중합체는 Zr, Ti 또는 Hf 메탈로센을 기재로 하는 호모지니아스 촉매를 사용하여, 그리고 공촉매인 알킬알루미늄산류를 사용하여 수득된다.

상술한 필히 아탁틱이고 무정질인 중합체에 더하여, 본 발명의 혼합물은 다른 유형의 중합체를 또한 함유할 수 있다. 예를 들면, 혼합물은 하나 또는 다수의 올레핀계 또는 비올레핀계 중합체를 포함할 수도 있다. 특별하게는, 역청 혼합물에 무정질 중합체 (예를 들면 에틸렌-프로필렌 고무류), 저밀도 또는 고밀도 폴리에틸렌, 스티렌-부텐-스티렌 (SBS) 공중합체, 에틸렌 폴리비닐 아세테이트, 결정질 폴리올레핀 (C₂-C₈ α-올레핀의 단중합체 및 공중합체)을 첨가할 수 있는데, 특별하게는 이소택틱 폴리프로필렌 (바람직하게는 자일렌에서의 용해도가 90 중량% 이상을 가지는 것) 및 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 그리고 헤테로상 중합체 조성물이다. 이들 후자들은 결정질 폴리올레핀 매트릭스 및 에틸렌-프로필렌 중합체의 고무 부위를 포함하는데; 일반적으로 말하자면, 매트릭스는 경우에 따라 15중량%까지의 올레핀 공단량체를 함유하는 이소택틱 폴리프로필렌이다.

본 발명의 혼합물에서의 사용에 적절한 헤테로상 중합체 조성물의 예는 유럽 특허 출원 EP-A-400333 및 EP-A-472946 호에 기술된 것들이다.

그 제형이 도로 포장에 적절한 본 발명의 혼합물은, 이들이 결정질 폴리올레핀 (C₂-C₈ α-올레핀의 단중합체 및 공중합체), 및/또는 무정질 폴리올레핀을 어떤 양으로 함유한다면, 더 우수한 성능을 주는데; 바람직하게는 전술한 결정질 폴리올레핀은 이소택틱 폴리프로필렌 또는 10중량%까지의 에틸렌을 함유하는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체이고 무정질 폴리올레핀은 20 내지 50중량%의 에틸렌을 함유하는 에틸렌-

프로필렌 고무 공중합체이다.

상기 성분에 더하여, 본 발명의 혼합물은 또한 역청에 통상 첨가되는 공지 물질들, 예를 들면 탄산칼슘, 실리콘 모노옥사이드 및 운모와 같은 비활성 무기 필러를 통상적인 양으로 함유할 수 있다.

혼합물에서 전술한 아탁틱 또는 무정질 중합체의 양은 다른 유형의 중합체를 혼합물에 첨가하지 않을 때는 역청 혼합물의 총중량에 대하여 1 내지 40 중량%의 범위이다. 더욱 특별하게는, 아탁틱 또는 무정질 중합체의 양은 역청 혼합물이 의도되는 용도에 좌우된다. 예를 들면, 방수 코팅용 역청 혼합물에서의 그들의 함량은 역청 혼합물 총중량에 대하여 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 25 중량%의 범위인 반면, 예를 들어 도로 포장용으로 의도된 재료에 대해서는 전술한 중합체의 함량은 1 내지 10 중량%의 범위이다.

더구나, 전술한 바처럼, 역청 혼합물은 상술한 아탁틱 또는 무정질 중합체에 더하여 적어도 하나의 다른 유형의 중합체를 함유할 수도 있다. 일반적으로, 상술한 추가 중합체들은 혼합물의 중량에 대하여 예를 들면 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 내지 24 중량%의 양으로 첨가되는데; 그러나 도로 포장용으로 의도된 혼합물의 경우에는, 전술한 양은 일반적으로 혼합물의 중량에 대하여 예를 들면 0.5 내지 9 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 7 중량%의 범위이다. 심지어 다른 중합체가 존재할 때에도, 역청 혼합물에서의 중합체의 총량은, 예를 들어 혼합물을 방수 코팅용으로 사용하는 경우에 혼합물의 총중량에 대하여 40 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하이다. 중합체의 전술한 총량은 도로 포장용으로 사용되는 혼합물의 총중량에 대하여 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 전술한 혼합물에서, 중합체 또는 중합체들 (A), (B) 및 (C)의 양은, 혼합물을 방수 코팅용으로 사용한다면, 혼합물의 총중량에 대하여 1 중량% 이상이며, 바람직하게는 3 중량% 이상이다.

혼합물은 공지 혼합 방법 및/또는 기법에 따라 역청 내로 혼입시킨다.

전술한 혼합물을 제조하는 바람직한 방법들 중의 하나는 첨가될 중합체의 연화점보다 더 높은 온도로 예열된 역청에 중합체를 첨가하는 것으로 구성된다. 역청 및 중합체의 점도에 따라, 사용된 혼합기는 중합체가 역청 내로 효과적으로 분산되게 해주는 것들이다. 하나의 예로서, 실시예의 방법에서 기술된 혼합기를 사용할 수 있다. 혼합은 또한 두 개의 단계로 수행된다: 첫 번째는 역청 내에 중합체 함량이 높은 농축물을 제조하는 것이며, 다음으로 농축물을 예열된 역청 나머지 부분에 혼합시키는 것인데, 히몬트 인코포레이티드 (Himont Incorporated)를 대신하여 간행된 유럽 특허 출원 EP-A-321189에 기술된 바와 같다.

하기 실시예들은 본 발명을 묘사하기 위하여 주어지며 제한하는 것은 아니다.

하기의 중합체 성질에 관하여 실시예들에서 보고된 데이터는 하기 지시된 방법에 의해 결정하였다:

| 성질 | 방법 |
|--------------|-------------------------|
| 용융지수 (MI) | ASTM-D 1238, 조건 L |
| 고유 점도 | 테트라히드로나프탈렌에서 135°C에서 결정 |
| 자일렌 중의 용해도 | (하기 주해를 참조) |
| 탄성도의 굴곡 모듈러스 | ASTM-D 790 |

주 해

자일렌 중의 용해도 백분율의 결정: 시료의 자일렌 용액을 1 중량%의 농도로 제조하고, 자일렌 중의 시료를 1 시간 동안 교반하며 135°C로 유지한다. 교반을 계속하면서 용액을 95°C로 냉각되게 하고, 그런 후에 25°C로 가열된 배스 내에 쏟아 붓고, 이를 20분 동안 교반 없이 방치하고, 10 분 동안 교반한다. 그런 다음, 용액을 여과하고, 여액의 일부분에 아세톤을 첨가하여 용해된 중합체의 침전을 수득한다. 그런 다음, 전술한 중합체를 회수하고, 세척하고, 건조하고, 무게를 재어 자일렌에 가용성인 백분율을 결정한다.

아탁틱 중합체를 함유하는 역청 혼합물의 성질들은 하기와 같이 결정되었다:

| 성질 | 방법 |
|-------------------------|---------------|
| 침투성 | ASTM-D 5 |
| 연화점 (Ball and Ring, BR) | ASTM D-36 |
| 연성 | ASTM D-113-86 |
| 브룩필드 점도 | 브룩필드 점도계로써 결정 |
| 쇼어 A 경도 | ASTM D 2240 |
| 박리 시험 | (아래 참조) |
| 냉온 굴곡성 | UNI 8202/15 |

냉온 굴곡성은 취약화 온도와 서로 관련된 계수이다. 전술한 온도는 하기 기술한 바처럼 제조된 수동 천공된 (hand-punched) 시료를 상술한 방법에 따라 180°C에서 굴곡시킬 때 파열되는 온도에 대응한다.

박리 시험

평가를 위해 중합체 6 중량% 자일렌 용액을 제조한다.

이 시험에서 사용되는 지지체는 1.5 mm 두께 발포 폴리에틸렌의 층 및 부드러운 가소성 폴리프로필렌의 0.5 mm 두께 층을 포함하는 패널이다. 시료들은 길이가 150 mm이고 폭이 25 mm이다. 용액을 시료의

발포 폴리에틸렌 쪽의 면위에 점착제로서 위치시킨다. 용액의 용매 증발 후에 (주위 온도에서 2시간), 두 가지 시료의 점착제를 가지는 쪽의 면을 서로 맞추고, 시료를 이 목적을 위해 제조한 로울러를 사용하여 손으로 가압한다. 24 시간 동안 23°C에서 콘디셔닝한 후에, 두 개의 시료를 주위 온도에서 50 mm/분의 분리 속도로 분리한다.

두 가지 유형의 역청을 이 시험들을 위해 사용하였다: 하나는 비스브레이킹

(visbreaking) 방식에 의해 제조된 역청 (VB)이며, 다른 하나는 스트레이트 런 (Straight Run)에 의해 획득된 역청 (SR)이다. 시험들에 사용된 역청은 표 1에 지시된 성질 및 아스팔트 함량을 갖는다.

[표 1]

| 역청 | BR °C | 침투성 dmm | 연성 % | 아스팔트 (C7 ⁺)% | 점도 60°C, Pa.s |
|------|----------|------------|---------|-----------------------------|------------------|
| VB | 43 | 162 | 5 | 20.7 | 10-15 |
| SR-2 | 44 | 170 | 10 | 8.9 | 35-40 |
| SR-4 | 47 | 135 | 10 | 11.8 | 25-30 |

방수 코팅용 혼합물은, 25°C에서 180~200 /dmm의 투과성 부류에 속하며 -5 내지 0°C의 취약화 온도 및 40~50°C의 BR을 가지는 역청을 사용하여 획득되었다.

역청 혼합물의 제조에 사용된 중합체들은 다음과 같다:

- **중합체 A** : 아탁틱 프로필렌 단중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 2.57 dL/g, % (r) - % (m) = 17.8, 및 B = 0.99; 이 중합체는 디메틸 비스(9-플루오레닐)실란 지르코늄 디클로라이드 (CH₃)₂Si(Flu)₂ZrCl₂를 촉매로서 사용하여 제조되었다. 상술한 유럽 특허 출원 EP-A-604917호가 상기 아탁틱 중합체, 제조 방법 및 촉매 시스템을 기술하고 있다.
- **중합체 B** : 아탁틱 프로필렌 단중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 2.03 dL/g.
- **중합체 C** : 아탁틱 프로필렌 단중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 1.47 dL/g.
- **중합체 D** : 아탁틱 프로필렌 단중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 1.15 dL/g.
- **중합체 E** : 39.6 중량%의 부텐과의 무정질 프로필렌 공중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 2.37 dL/g.
- **중합체 F** : 55.6 중량%의 헥센-1과의 무정질 프로필렌 공중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 1.65 dL/g.
- **중합체 G** (비교) : 자일렌에 불용성인 15중량%의 저분자량 결정질 분획을 함유하는 무정질 프로필렌 단중합체, 고유 점도 0.5 dL/g; 이 중합체는 저수율 촉매로써 획득되는 이소탁틱 폴리프로필렌의 제조에서의 부생성물이며, 세척에 의해 분리된다.
- **중합체 H** (비교) : 자일렌에 불용성인 10 중량%의 저분자량 결정질 분획을 함유하는, 24.7 중량%의 에틸렌과의 무정질 프로필렌 공중합체, 고유 점도 0.87 dL/g; 이 중합체는 저수율 촉매를 사용하여 획득되는, 에틸렌 함량이 낮은 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체의 제조에서의 부생성물이며, 세척에 의해 분리된다.
- **중합체 I** : 63 중량%의 에틸렌을 함유하는 에틸렌-프로필렌 고무, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 1.6 dL/g; 이 중합체는 에틸렌 비스(테트라히드로인덴일)지르코늄 디클로라이드 촉매로써 생산된다.
- **중합체 L** : 헤테로상 중합체 조성물, 4 g/분의 MI, 및 100 MPa의 탄성 굴곡 모듈러스, 하기 성분들을 포함함 (중량%):
 - 1) 3.3%의 에틸렌을 가지는 결정질 프로필렌 공중합체 30%, 자일렌에 94% 불용성; 및
 - 2) 27%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌-에틸렌 공중합체 분획 70%, 자일렌에 95% 가용성.
- **중합체 M** : 헤테로상 중합체 조성물, 8 dg/분 (230°C, 2.16 kg)의 MI, 하기 성분들을 포함함 (중량%):
 - 1) 3.5%의 에틸렌을 가지는 결정질 프로필렌 공중합체 30%, 자일렌에 96% 불용성; 및
 - 2) 27%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌-에틸렌 공중합체 분획 70%, 자일렌에 95% 가용성.
- **중합체 N** : 헤테로상 중합체 조성물, 6 dg/분의 MI, 하기 성분들을 포함함 (중량%):
 - a) 3.5%의 에틸렌을 가지는 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 45%, 자일렌에 94% 불용성; 및
 - b) 27%의 에틸렌을 함유하는 에틸렌-프로필렌 공중합체 55%, 2.3 dL/g의 고유점도; 이 분획은 자일렌에 95% 가용성임.
- **중합체 O** : 아탁틱 프로필렌 단중합체, 자일렌에 모두 가용성, 고유 점도 1.6 dL/g;
- **중합체 P** : 66.8 중량%의 1-옥텐을 가지는 무정질 프로필렌 공중합체, 자일렌에 완전 가용성, 고유 점도 1.6 dL/g.

중합체 B~F, O 및 P는 16.9 내지 18.7의 범위의 % (r) - % (m) 값을 갖는다. 전술한 중합체의 중합은

중합체 A를 제조하는데 사용한 것과 동일한 방법을 사용하여 수행되었으며, 유럽 특허 출원 EP-A-604908에서 기술된 바와 동일한 지르코늄 촉매 또는 촉매들을 사용하는 호모지니어스 촉매계를 사용하는데, 다만 중합체 C 및 D는 예외로서, 이들은 필립스(Philips)사 명의의 유럽 특허 출원 EP-A-524624 호에 기술된 에틸렌 비스(9-플루오레닐)실란 지르코늄 디클로라이드 촉매를 사용하여 수득되었다.

중합체 L, M 및 N은 $MgCl_2$ 에 담지된 고수율 및 고특이성 지글러-나타 촉매를 사용하는 연속 중합 방법에 의해 제조되었다.

본 발명의 혼합물에서 사용되는 아탁틱 또는 무정질 중합체는 박리 시험 (표 2)에서 보여지고 있는 바와 같이 차가울 때도 우수한 점착 강도를 가지는데, 여기서 중합체 O 및 P의 점착 강도를 다른 무정질 중합체와 비교하고 있다.

[표 2]

| 중합체 | 박리 (kg/cm) |
|--|------------|
| 중합체 O $[\eta] = 1.6 \text{ dL/g}$ | 1.04 |
| 중합체 P $[\eta] = 1.6 \text{ dL/g}$ | 0.115 |
| 중합체 H $[\eta] = 0.87 \text{ dL/g}$ | 0.1 |
| 저열화 천연 고무 $[\eta] = 1.58 \text{ dL/g}$ | 0.458 |
| 베스토플라스트 891 ¹⁾ $[\eta] = 0.75 \text{ dL/g}$ | 0.159 |
| 비스타빅스 MML 100 ²⁾ $[\eta] = 3.77 \text{ dL/g}$ | 0.957 |
| 1) 에틸렌-프로필렌-(1-부텐) 랜덤 삼원공중합체, Huls에서 판매; | |
| 2) 폴리이소부틸렌 단중합체, Exxon에서 판매. | |

역청/중합체 혼합물의 제조

160°C로 예열된 500 g의 역청을 180°C의 일정 온도를 가지는 히팅 맨틀에 삽입된 실버손 (Silverson) L4R 혼합기에 도입한다. 혼합기의 상부에 400 rpm으로 실행되는 호모지니어이저를 장치한다. 역청을 180°C로 가열하고 그 온도에서 10분 동안 유지시킨 후에, 하나 또는 다수의 중합체를 첨가하며; 혼합을 3시간 동안 계속한다. 혼합 주기가 끝나면, 여러 가지 시험을 이행할 시료들을 붓는 방식으로 직접 제조한다.

사용되는 중합체의 유형 및 역청의 유형은 실시예들에 지정되어 있다.

표 3~7은 상술한 3가지 유형의 역청 및 중합체 B~L을 사용하는 혼합물의 유형 및 그들의 성질을 보여준다. 전술한 혼합물에서 중합체의 양은 혼합물의 중량에 대하여 항상 5 중량%이지만, 표 7의 혼합물에 대해서는 예외이다. 전술한 혼합물은 도로 포장용으로 사용하기에 적절하다.

실시예 1~5

표 3은 VB 역청 및 B~F 중합체를 사용하여 제조된 혼합물의 성질을 보여준다.

[표 3]

| 실시예 | 중합체 | BR °C | 침투성 dmm | 연성 % |
|-----|-----|----------|------------|---------|
| 1 | B | 50 | 64 | 30 |
| 2 | C | 50 | 80 | 30 |
| 3 | D | 49 | 88 | 20 |
| 4 | E | 57 | 90 | 25 |
| 5 | F | 51 | 96 | 15 |

실시예 6

표 4는 SR-4 역청으로써 만들어진 혼합물의 성질을 보여준다.

[표 4]

| 중합체 | BR | 침투성 dmm | 연성 % |
|-------|----|------------|---------|
| 중합체 B | 54 | 69 | 45 |

비교예 1c 및 2c

표 5는 중합체 G 또는 중합체 H 중의 어느 하나가 VB 역청에 첨가되어진 두 가지 대조 혼합물에 대해서 결정된 성질들을 보여준다.

[표 5]

| 비교예 | 중합체 | BR °C | 침투성 dmm | 연성 % |
|-----|-----|----------|------------|---------|
| 1c | G | 46 | 150 | 5 |
| 2c | H | 47 | 120 | 10 |

비교예 3c 및 4c

표 6은 표 4의 혼합물들과 같이 제조된 두 가지 대조 혼합물에 대해서 결정된 성질들을 보여준다. 전술한 혼합물에서, 사용된 역청은 SR-2 유형이며; 사용된 중합체들은 표에 지정되어 있다.

[표 6]

| 비교예 | 중합체 | BR °C | 침투성 dmm | 연성 % |
|-----|-----|----------|------------|---------|
| 3c | G | 47 | 145 | 10 |
| 4c | H | 49 | 114 | 20 |

실시에 7 및 8

표 7은 도로 포장용으로 사용하기 적절한 두 가지 혼합물에 대하여 결정된 성질들을 보여준다. 전술한 혼합물은 VB 역청을 (1) 중합체 D 및 중합체 I 를 역청 혼합물의 총량에 대하여 각각 1.4 중량% 및 2.1 중량%의 양으로, 또는 (2) 중합체 D 및 중합체 L 을 역청 혼합물의 총량에 대하여 각각 2 중량% 및 3 중량%의 양으로 혼합함으로써 제조된다.

[표 7]

| 실시에 | 중합체 | BR °C | 침투성 dmm | 연성 % |
|-----|-------|----------|------------|------------------|
| 7 | D + I | 50 | 86 | 35 ¹⁾ |
| 8 | D + L | 50 | 67 | 55 |

1) 시료가 파괴되었음

실시에 9~11 및 비교예 5c 및 6c

표 8의 제형물들은 역청, 및 고유점도 1.96 dL/g의 폴리프로필렌 단중합체 (중합체 1°) 및 프로필렌 공중합체 (중합체 F)로부터 선택된 아탁틱 중합체 및 헤테로상 중합체 조성물 (중합체 M 또는 N)을 함유하는 혼합물에 관한 것이다.

상기 동일한 표에는 무정질 프로필렌 단중합체 (homoPP), 무정질 프로필렌 공중합체 (coPP), 및 지글러-나타 촉매로 제조된 이소탁틱 폴리프로필렌 (PP)을 포함하는 대조 혼합물이 또한 포함되어 있다.

전술한 혼합물은 지붕 방수 코팅용으로 사용될 수 있다.

표 9는 180°C의 온도에서 70분의 용해 시간으로써 제조된 표 8의 혼합물의 성질을 기재하고 있는데, 예외로서, 혼합물 6c는 용해 시간이 90분이었다.

전술한 혼합물의 브룩필드 정도는 대조 혼합물의 정도보다 명백하게 더 낮았으며, 이것은 본 발명의 혼합물이 저정도를 유지하는 동안 추가 부가제 (예를 들면 비활성 무기 필러)로써 충전되는 것을 가능하게 해준다.

다른 성질들의 값들은 어떻게 본 발명의 혼합물이 대조 혼합물과 근본적으로 동등한지를 보여준다.

[표 8]

| 실시에 | 9 | 10 | 11 | 5c | 6c |
|--------------------------|----|----|-----|-----|-----|
| 역청 180/200 | 85 | 85 | 85 | 79 | 82 |
| 중합체 1° | 6 | 0 | 7.5 | 0 | 0 |
| 중합체 F | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 중합체 M | 9 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 중합체 N | 0 | 0 | 7.5 | 0 | 0 |
| 이소탁틱 PP ¹⁾ | 0 | 0 | 0 | 4.5 | 4.0 |
| 무정질 homoPP ²⁾ | 0 | 0 | 0 | 12 | 6 |

| | | | | | |
|------------------------------------|---|---|---|-----|----|
| 무정질 coPP ²⁾ | 0 | 0 | 0 | 4.5 | 6 |
| 폴리에틸렌 ¹⁾ | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 탄산칼슘 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| 1) 회수된 중합체; | | | | | |
| 2) 저수율 촉매를 사용한 이소탁틱 폴리프로필렌 제조의 부산물 | | | | | |

[표 9]

| | | | | | |
|---------------------------------------|------|-----|------|------|------|
| 실시에 | 9 | 10 | 11 | 5c | 6c |
| 25°C에서의 침투성 (dmm) ¹⁾ | 35 | 40 | 34 | 32 | 26 |
| 60°C에서의 침투성 (dmm) ¹⁾ | 165 | 195 | 195 | 170 | 89 |
| BR ²⁾ (°C) | 135 | 130 | 139 | 153 | 150 |
| 순간 쇼어 A 경도 (포인트) | - | - | 75 | - | 85 |
| 180°C 브룩필드 점도 (cP · s) | 1450 | 500 | 1600 | 3300 | 4500 |
| 냉온 굴곡 강도 (°C) | -13 | -13 | -10 | -13 | -15 |
| 80°C에서 7일 후 냉온 굴곡 강도 (°C) | 0 | 0 | 0 | 0 | +5 |
| 1) ASTM D 5/73 방법; 2) ASTM D 36/76 방법 | | | | | |

실시에 12(A), (B), 및 (C)와 비교에 7c(A), (B), (C), 8c(A), (B), (C)

실시에 11의 혼합물, 비교에 6c의 혼합물 및 시판 방수 코팅 조성물 비투텐 (Bituthen) (그레이스 콘스 트럭션 프로덕트사에서 시판)을 점착 강도 시험에 이행시킨다. 전술한 시험의 결과는 표 10에 기재한다.

시판 조성물 비투텐은 주위 온도에서 도포용으로 사용되며 순간 쇼어 A 경도는 20 포인트이다.

전술한 시험은 다음과 같이 제조된 플라크로부터 잘려진 시료들에 대해서 수행된다: 상술한 혼합물을 사용하여, 이용될 재료의 유형에 적절한 온도에서 압착 성형의 방법으로 2 mm 두께 플라크를 제조하는데, 일어날 수 있는 점착을 피하기 위하여 2매의 테플론 쉬트를 사용한다. 그런 다음, 플라크를 3매의 알루미늄 쉬트 (각각 0.1 mm 두께)로 만들어진 지지체에 점착되게 한다. 말레산 무수물로 개질된 중합체를 사용하여 전술한 쉬트들을 서로서에게 그리고 플라크에게 달라붙게 한다. 이런 방식으로 수득된 플라크는 먼저 3분동안 200°C 및 대기압에서, 다음으로 3분 동안 50 바의 압력으로써 압착 성형시킨다. 결과된 플라크는, 두께가 3 mm이고 그중 1.8 mm는 혼합물로 만들어져 있는데, 폴리에틸렌 필름으로써 24 시간 동안 23°C에서 덮는다. 그런 다음, ASTM D-412, 유형 C에 따라 수동-천공한 다음, 플라크의 중간 부위로부터 시험용 시료로 절단한다. 전술한 시료들은 길이 40 mm 및 두께 6 mm이다.

서로에 대한 점착성에 대한 시험에서, 상술한 바와 같이 수득된 시료들 중의 2개를, 보호 폴리에틸렌 필름을 제거한 후에, 서로에 대해 우측 각도로 몬산토 (Monsanto)사에서 제조된 텔-텍 다이내모미터 (Tel-tek dynamometer)에 고정시킨다. 2개 시료의 접촉 면적은 36 mm² (6x6 mm)이다. 시료의 표면 상의 중량은, 접촉 압력으로 칭해지는데, 453 g 이다. 접촉 시간은 10, 40, 및 70 초로 설정된다. 전술한 시험에서, 23°C에서 수행되는데, 시료의 분리 속도는 25.4 mm/분이다. 시료를 분리하는데 요구되는 힘은 검증된 다이내모미터로써 측정된다. 최대 힘을 점착 강도로 칭한다.

실시에 13 및 비교에 9c 및 10c

실시에 11의 혼합물, 비교에 6c의 혼합물 및 시판 조성물 비투텐을 강철 상의 점착 시험에 이행시키고, 그 결과를 표 10에 기재한다. 실시에 12에서 사용된 바와 동일한 절차를 상술한 실시예들에 대해서 사용하는데, 예외로서, 점착 강도 시험에서는 전술한 실시예들에서 사용된 2개의 시료 중의 하나를 동일 크기의 크롬-도금강 시료로 대체한다. 접촉 시간은 40초로 설정한다.

실시에 14 및 비교에 11c 및 12c

실시에 11 및 비교에 6c의 혼합물들을 비투텐 조성물과 함께 분리 시험에 이행하였으며 그 결과는 표 10에 기재한다. 이들 실시예들에서는 단지 클램프의 무게로 인한 시료의 분리 및 파열에 필요한 시간을 평가하는데; 사용된 시료들은 실시에 12에 기술된 바처럼 제조하며; 클램프의 접촉 시간은 40초이다. 접촉 후에, 아래쪽 클램프를 추진 스크류에서 이탈시켜 시료 2개의 분리가 클램프의 무게, 즉 340 g만으로 인한 것이 되게 하는데, 이것은 하중을 시료의 하부에 위치시킨다.

[표 10]

| 성질 | 실시에 및 비교예 | 접촉시간 | 혼합물 실시에 11 ¹⁾ | 혼합물 비교예 6c ²⁾ | 비투텐 ³⁾ |
|---|--------------|------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 자신에 대한 점착성 (kg/cm ²) | 12(A) | 10 | 1.26 ⁴⁾ | - | - |
| | 7c(A) | | - | 0.94 | - |
| | 8c(A) | | - | - | 1.89 ⁵⁾ |
| | 12(B) | 40 | 2.04 ⁴⁾ | - | - |
| | 7c(B) | | - | 1.81 | - |
| | 8c(B) | | - | - | 1.89 ⁵⁾ |
| | 12(C) | 70 | 2.04 ⁴⁾ | - | - |
| | 7c(C) | | - | 2.04 | - |
| | 8c(C) | | - | - | 1.89 ⁵⁾ |
| 강철에 대한 점착성 (kg/cm ²) | 13 | 40 | 2.04 ⁴⁾ | - | - |
| | 9c | | - | 0.84 | - |
| | 10c | | - | - | 1.73 ⁵⁾ |
| 파열 또는 분리 시간 (분) | 14 | 40 | 0.67 ⁴⁾ | - | - |
| | 11c | | - | 0.17 | - |
| | 12c | | - | - | 0.33 ⁵⁾ |
| 1) 180℃에서 브룩필드 점도 : 1600 cPa.s; 2) 180℃에서 브룩필드 점도 : 4500 cPa.s; 3) 180℃에서 브룩필드 점도 : 1000 cPa.s; 4) 막이 파열됨; 5) 줄은 생기지만 막은 파열되지 않음. | | | | | |

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 필히 아탁틱인 프로필렌 단중합체, (B) C₄-C₁₀ α-올레핀과의 무정질 프로필렌 공중합체, 및 (C) 에틸렌과의 무정질 프로필렌 공중합체로부터 선택된 적어도 1종의 중합체와 역칭의 혼합물에 있어서, 전술한 중합체 (A) 및 (B)는 다음 특성들을 가지며:

- 고유점도 (η): 1 dL/g 이상;
- % (r) - % (m) 0, 여기서 % (r)은 신디오택틱 다이애드의 백분율이며, % (m)은 이소탁틱 다이애드의 백분율임;
- n≥2일 때 2% 이하의 CH₂ 기가 (CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음; 그리고
- 베르놀리 지수 (B) = 1±0.2임;

전술한 공중합체 (C)는 다음 특성들을 가지는 혼합물:

- 몰 백분율로 표현되는 공중합체 중의 프로필렌의 양 (%P) 및 EPE/ (EPE + PPE + PPP) 트리어드 비율은 하기 방정식을 만족하며:

$$0.01 \%P + EPE/(EPE+PPE+PPP) \geq 1; \text{ 그리고}$$

- n이 짝수일 때 2% 이하의 CH₂ 기가 (CH₂) 시퀀스에 함유되어 있음.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 무정질 프로필렌 공중합체에서 에틸렌 또는 C₄-C₁₀ α-올레핀의 양이 10 내지 70 중량 %의 범위로 있는 혼합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 무정질 공중합체 (B)의 α-올레핀은 직쇄 또는 측쇄이며, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 및 1-옥텐으로부터 선택되는 혼합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 필히 아탁틱인 프로필렌 단중합체 (A) 또는 무정질 공중합체 (B) 또는 (C)의 양이 혼합물의 총중량에 대하여 1 내지 40 중량%의 범위로 있는 혼합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 무정질 중합체, 헤테로상 중합체 조성물, 결정질 폴리올레핀, 저밀도 또는 고밀도 폴리에틸렌, 스티렌-부텐-스티렌 공중합체, 및 에틸렌 폴리비닐 아세테이트로부터 선택되는 하나 이상의 올레핀계 또는 비올레핀계 중합체를 더욱 포함하는 혼합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 중합체의 총량이 혼합물의 총중량에 대하여 40 중량% 또는 그 이하인 혼합물.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 올레핀계 또는 비올레핀계 중합체가 혼합물의 중량에 대하여 0.5 중량% 또는 그 이상의 양으로 존재하는 혼합물.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 올레핀 중합체가 결정질 및 무정질 폴리올레핀에서 선택되며, 혼합물의 중량에 대하여 0.5 내지 9 중량%의 양으로 존재하는 혼합물.

청구항 9

도로 포장을 위한 제 8 항의 혼합물의 용도.

청구항 10

방수 코팅을 위한 제 5항의 혼합물의 용도.