

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08L 23/10
C08L 101/00
C08K 3/00
C08K 5/00

(45) 공고일자 1994년06월02일
(11) 공고번호 특1994-0004846

(21) 출원번호	특1990-0702634	(65) 공개번호	특1992-7000261
(22) 출원일자	1990년12월18일	(43) 공개일자	1992년02월19일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 90/000484	(87) 국제공개번호	WO 90/12843
(86) 국제출원일자	1990년04월10일	(87) 국제공개일자	1990년11월01일

(30) 우선권주장	특원평 1-096346 1989년04월18일 일본(JP) 특원평 1-096347 1989년04월18일 일본(JP) 특원평 2-025984 1990년02월07일 일본(JP)
(71) 출원인	미쓰이 도오야쓰 가가쿠 가부시키키가이샤 미시마 마사요시 일본국 도오쿄오도 치요다쿠 카스미가세키 3쥬오메 2방 5고
(72) 발명자	아사누마 타다시 일본국 오오사카후 타카이시시 토리이시 3쥬오메 4-1-133 시오무라 테츠노스케 일본국 도오쿄오도 시부야쿠 요요기 4-22-1-304 우치가와 노부다까 일본국 오오사카후 타카이시시 히가시 하고로모 6쥬오메 21-4 사사기 타테요 일본국 오오사카후 타카이시시 아야조노 2-2-23 이노우에 타케오 일본국 오오사카후 가와치나 가노시 키도초 1731-238
(74) 대리인	임석재, 김동엽

심사관 : 정순성 (책자공보 제3643호)

(54) 신디오타틱 폴리프로필렌 수지 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

신디오타틱 폴리프로필렌 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 실질적으로 신디오타틱 구조를 갖는 폴리프로필렌과 핵제를 포함하며, 양호한 물리적 성질을 갖는 수지 조성물에 관한 것이다.

[발명의 배경]

신디오타틱 폴리프로필렌은 장기간에 걸쳐서 공지되어 왔다. 이런 폴리프로필렌은 바나듐화합물, 에테르와 유기알루미늄 화합물을 포함하는 촉매 존재하의 저온에서 중합반응에 의하여 제조되나, 이와 같이 제조된 신디오타틱 폴리프로필렌은 신디오타틱한 성질이 불량하며, 신디오타틱 특성이 거의 없다.

양호한 탁티시티(tacticity)를 가지는 폴리프로필렌 즉, ¹³C-NMR에 의하여 신디오타틱 펜타드분율이

0.7이상인 폴리프로필렌이 제이.에이.에웬(J.A.Ewen)등에 의하여 최초로 발견되었으며, 이는 비대칭성 리간드를 가지는 전이금속들(Hf와 Zr)의 화합물과 메틸알루미늄옥산을 포함하는 중합반응촉매의 존재하에서 프로필렌을 중합반응시켜서 얻어질 수가 있다(미국화학회지(J.A.C.S.)110, 6255-6256, 1988).

상술한 제이.에이.에웬등의 방법에서, 전이금속당 활성도는 높으며, 얻어진 신디오탁 폴리프로필렌은 신디오탁타시티에 있어서 우수하며, 충격저항성을 포함하는 물리적성질 또한 우수하다. 그러나, 이런 종류의 신디오탁 폴리프로필렌은 강성이 불량한 문제점을 안고 있다. 또, 상술한 방법을 사용하여서 프로필렌과 다른 올레핀을 함께 공중합반응시키면, 프로필렌과 다른 올레핀으로 이루어진 공중합체가 얻어질 수 있으며, 이는 실질적으로 신디오탁적인 구조를 갖는다. 그러나, 이렇게 하여 얻어진 공중합체는 결정화하기가 어려우며, 성형시에 상술한 신디오탁 폴리프로필렌이 갖는 동일한 문제점을 갖는다.

[상세한 설명]

본 발명의 목적은 높은 결정화온도와 양호한 물리적 성질, 특히 성형시에 고강도를 갖는 신디오탁 폴리프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명에 따른 신디오탁 폴리프로필렌 수지 조성물은 실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌과 핵제로 되어 있다.

이 수지 조성물은 핵제가 포함되지 않은 실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌보다 시차 주사 열량분석법(differential scanning calorimetry)에 의하여 측정된 바로는 5℃ 더 높은 결정화 온도를 갖는다.

본 발명에서 결정화 온도는 다음과 같이 정의될 수 있다 : 중합체를 240℃에서 용융시켜, 5분동안 이 온도를 유지시켜준 다음, 이 온도를 10℃/분 속도로 떨어뜨리다. 이때 상술한 결정화 온도는 결정화 때문에 생기는 발열피크로서 관측된다.

[발명의 실시를 위한 최선의 형태]

본 발명에서 실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌은 실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 프로필렌으로 된 단일 중합체와 실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 프로필렌과 탄소원자수 2-25를 가지는 다른 올레핀으로 된 공중합체를 포함한다. 프로필렌 이외의 다른 올레핀의 예는 에틸렌과 일반식 $CH_2=CH-R$ (여기에서 R은 탄소원자수 2-18개를 가지는 알칼기, 바람직하게는 2-12개의 탄소원자이며, 분지일 수도 있음)로서 표시되는 화합물을 포함한다. 이 화합물들의 전형적인 예는 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 운데센-1, 도데센-1, 트리데센-1, 펜타데센-1, 헥사데센-1 헵타데센-1과 옥타데센-1과 같은 선형으로 된 올레핀과, 3-메틸부텐-1, 4-메틸펜텐-1과 4,4-디메틸펜텐-1과 같은 분지형 올레핀을 포함한다. 이러한 올레핀의 양은 대개 20중량%나 그 미만이며, 바람직하게는 0-15중량%이다. 이러한 종류의 공중합체는 투명도가 우수하다.

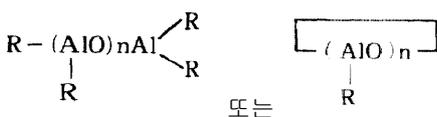
실질적으로 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌은 상술한 바의 제이.에이.에웬등에 의한 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이 경우에 프로필렌만이 단일하게 중합처리됐을 때, 0.7 이상의 신디오탁 펜타드분율을 가지는 신디오탁 폴리프로필렌을 제공할 수 있는 것이라면, 에웬등이 사용했던 촉매와는 다른 어떤 촉매라도 여기에서 사용될 수가 있다.

상술한 촉매를 사용한 방법은 폴리프로필렌과 다른 올레핀으로 된 공중합체를 제조하는데 이용될 수 있다.

본 발명에 사용된 실질적인 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌에서, ¹³C-NMR에 의하여 135℃에서 1,2,4-트리클로로벤젠용액에서 측정시, 테트라메틸실란을 기초로 한 약 20.2ppm에서 관측되는 피크 강도는 바람직하게는 프로필렌의 메틸기에 기인된 전체 피크강도의 0.3 이상이며, 특히 바람직하게는 0.5 이상이다(프로필렌 단일 중합체의 경우에, 이 비율은 0.7 이상, 특히 0.75 이상의 신디오탁 펜타드분율로 표시됨). 상술한 비율의 값이 0.3 미만일 때는 폴리프로필렌의 물리적 성질이 불량하며, 이들로 성형된 물품의 표면은 끈적끈적하다.

상술한 중합방법들 중에서 비대칭성 리간드를 가지는 전이금속 화합물과 알루미늄옥산을 포함하는 중합반응용 촉매를 사용하는 방법에 의하면, 비교적 양호한 탁티시티를 가지는 신디오탁 폴리프로필렌을 얻을 수 있다. 비대칭성 리간드를 가지는 전이금속의 예는, 제이.에이.에웬에 의하여 공개된 이소프로필(싸클로펜타디에닐-1-플루오레닐)하프늄 디클로라이드와 이소프로필(싸클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드등을 포함하며, 이들 화합물에 있어서, 염소원자들 중의 하나나 둘은 할로겐이나 탄소수 1-5를 갖는 알킬기로서 치환될 수 있다.

알루미늄옥산의 예는 일반 구조식



으로 표시되는 화합물을 포함한다(여기에서 R은 탄소원자수가 1-3인 탄화수소기이다). 특히 적당하게 사용될 수 있는 것은 R이 메틸기이고, n이 5이상, 바람직하게는 10-100에 이르는 알루미늄옥산이다.

알루미늄옥산의 사용량은 10-1,000,000몰배이며, 대개는 전이금속 화합물의 양과 같은 만큼의 50-5,000몰배이다.

중합반응조건에는 특별한 제한이 없으며, 불활성 용매를 사용하는 용매중합법, 실질적으로 불활성 용매가 없는 과중합법과 기체상중합법등과 같은 여러 가지의 공지된 중합반응법이 사용될 수 있다. 대개, 중합반응의 온도는 -100°C 내지 200°C 사이이며, 중합반응압력은 상압 내지 $100\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 이다. -100°C 내지 100°C 사이의 온도와 상압 내지 $50\text{kg}/\text{cm}^2\text{-G}$ 사이의 압력에서의 중합반응이 바람직하다.

상술한 중합반응조건하에서 상술한 중합촉매의 존재하에 프로필렌이 단일중합되거나 또는 다른 올레핀과 함께 공중합될 때는, $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의하여 135°C 에서 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 측정시 테트라메틸실란을 기초로 한 약 20.2ppm에서 관측되는 피크강도가 프로필렌의 메틸기에 기인한 전체 피크강도의 0.3 이상인(공)중합체가 얻어진다.

(공)중합체의 신디오택티시티 분율을 더욱 높여주기 위하여서는 (공)중합체를 탄소원자수 3-20을 가지는 탄화수소용매로서 세척하는 것이 효과적이다. 탄화수소용매의 예는 프로필렌 그 자체나 : 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 노난과 같은 포화탄화수소 화합물 : 벤젠, 톨루엔, 키실렌, 에틸벤젠등과 같은 방향족 탄화수소화합물 : 이들중 수소원자의 일부나 전부가 불소, 염소, 브롬이나 요오드로 치환된 화합물을 포함한다. 또 다른 사용가능한 용매로는 탄소원자수 1-20을 갖는 알콜, 탄소원자수 2-20을 갖는 에테르, 저분자 여탁(atactic) 성분을 용해하거나 또는 분산시킬 수 있는 에스테르가 포함된다. 세척방법에는 특별한 제한이 주어지지 않는다. 세척은 통상적으로 0°C 내지 100°C 사이의 온도에서 진행된다.

고도의 신디오택티 분율을 가지는 공중합체를 얻기 위하여서는 통상 90%나 그 이상의 고순도를 갖는 촉매를 사용하고, 통상 100°C 또는 그 이하의 비교적 저온에서 중합반응을 실시하는 것이 효과적이다.

본 발명에서 실질적으로 신디오택티 구조를 가지는 프로필렌 (공)중합체의 바람직한 분자량은 0.1-100이며, 바람직하게는 0.5-5.0인데, 이는 135°C 에서 테트라린 용액내에서 측정된 고유점도로서 표시된 값이다. 더욱이 상술한 (공)중합체의 무게 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn) 사이의 비 Mw/Mn은 바람직하게는 1.5-150이며, 이는 135°C 에서 겔투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 바이다.

본 발명에서 실질적으로 신디오택티 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체의 일부는 중량비로 50% 미만, 바람직하게는 40% 미만의 비율로 아이소탁티 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체로서 치환될 수가 있다. 아이소탁티 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체의 양이 중량비로 50%나 그 이상이면 충격강도는 불량하다. 아이소탁티 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체는 공지방법에 의하여 제조될 수 있으며, 더욱 바람직하게 사용될 수 있는 것은 $^{13}\text{C-NMR}$ 로 측정시 아이소탁티 펜타드 분율이 0.90 또는 그 이상인 것이다. 신디오택티 구조를 가지는 프로필렌 (공)중합체가 아이소탁티 구조를 갖는 프로필렌 중합체 공중합체로서 부분적으로 치환될 때는 더 고도의 강도를 갖는 수지조성물이 얻어질 수 있다.

$^{13}\text{C-NMR}$ 에 의하여, 135°C , 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 측정시, 테트라메틸실란을 기초로 한 약 20.2ppm에서 관측되는 피크강도가 바람직하게는 프로필렌의 메틸기에 기인한 전체 피크강도 값보다 0.3이나 그 이상인 실질적으로 신디오택티 구조를 갖는 폴리프로필렌에 첨가되는 핵제에 관하여는, 폴리프로필렌의 결정화온도를 올려줄 수 있는 것이라면 어떤 종류의 핵제도 사용될 수가 있다. 대개, 사용될 수 있는 핵제들은 높은 용융점과 낮은 접촉에너지를 갖는다. 아이소탁티 프로필렌을 위한 핵제도 사용될 수 있다.

핵제의 전형적인 예는 벤조익산, 톨루익산, p-터시어리-부틸벤조익산과 같은 방향족 모노카복실산의 금속염과; 1,3,2,4-디(벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(p-메틸벤질리덴)솔비톨과 1,3,2,4-디(p-에틸벤질리덴)솔비톨과 같은 디벤질리덴 솔비톨과; 소듐비스(4-터시어리-부틸페닐)포스페이트와 소듐메틸렌비스(2,4-디-터시어리-부틸페닐)포스페이트와 같은 방향족 인화합물의 금속염들; 폴리-3-메틸부텐, 결정성 폴리스티렌과 폴리트리메틸비닐실란, 폴리비닐씨클로헥산과 같은 높은 용융점을 갖는 중합체; 2,3-퀴나크리돈, 디하이드록시 퀴나크리돈 및 아세틸화 퀴나크리돈과 같은 퀴나크리돈; 탈크, 고령토, 운모등과 같은 무기화합물들을 포함한다. 이 핵제들은 단독으로 사용될 수 있으며, 다른 것과 혼합되어 사용될 수도 있다.

사용된 핵제의 양은 대개 중량비로 0.001ppm-1% 정도이며, 바람직하게는 0.01ppm-0.8%, 더욱 바람직하게는 0.1ppm-0.5%이며, 이는 핵제의 종류에 따라 다르다.

본 발명의 수지 조성물이 핵제를 포함하지 않는 폴리프로필렌보다 5°C 이상으로 높은 결정화 온도를 갖지 않는다면, 물리적 성질은 거의 향상되지 않는다. 그러므로 수지 조성물의 결정화 온도가 핵제를 포함하지 않는 폴리프로필렌의 결정화 온도보다 5°C 이상 높아질 수 있도록 핵제의 양을 선택하는 것이 바람직하다.

신디오택티 폴리프로필렌과 핵제를 혼합하는 방법에는 특별한 제한이 없으므로, 폴리올레핀과 첨가제를 혼합하는데 사용되는 일반적인 방법을 수정없이 사용할 수 있다. 혼합은 보통 헨셀 믹서와 같은 혼합기에서 신디오택티 폴리프로필렌의 용융점이나 그 이하의 온도에서 행하여진다. 결과로 생성된 혼합물은 압출기에 의해 용융혼합되어 펠릿으로 된다.

핵제와의 혼합에 있어, 산화방지제, 윤활제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 열안정제, 정전방지제, 유기 및 무기 염료와 같은 여러 가지 첨가제가 첨가될 수 있다. 이러한 첨가제는 단독으로 또는 여러 가지가 함께 배합되어 사용될 수 있다. 이러한 첨가제의 대표적인 예는 일반적으로 폴리올레핀 수지에 첨가되는 것이며 본 발명의 효과가 현저하게 손상되지 않는 정도의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예와 비교 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명될 것이다. 이러한 예들은 본 발명을 명백히 할 뿐 그 범위를 제한하지는 않는다.

[실시예 1]

톨루엔 1리터에 이소프로필(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 10mg과 중합도 15의 메틸알루미늄옥산 1.34g을 용해시켰다. 이소프로필(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드는 일반적인 방법으로 합성된 이소프로필시클로펜타디에닐-1-플루오레닐 리튬을 도입한 후 지르코늄테트라클로라이드와 반응시켜 얻어진 것이며, 메틸알루미늄옥산은 톨루엔에 황산구리 6 수화물과 트리메틸알루미늄을 반응시켜 얻어진 것이다. 생성된 용액을 2리터용 오토클레이브에 넣은 후 50℃, 표준압력 2kg/cm²-G에서 1시간동안 중합시켰다.

중합후, 미반응 프로필렌을 제거하고 중합 혼합물을 여과하여 중합체를 얻었다. 그런 후 중합체를 500ml 톨루엔으로 5회 수세하였다. 수세된 중합체를 80℃ 감압하에서 건조시켜 신디오탁틱 폴리프로필렌 28g을 얻었다.

¹³C-NMR에 의한 이 폴리프로필렌의 신디오탁틱 펜타드분율은 0.902였고, 135℃에서 테트라린 용액에서 측정된 고유점도 η는 0.88이었다.

이 폴리프로필렌을 질량비 1/1000로 탈크와 혼합한 후, 생성된 조성물을 250℃에서 가압성형하여 1mm 두께의 시이트로 만들었다. 이 시이트의 물리적 성질을 측정하였고, 그 결과를 다음과 같다.

굴곡강도(ASTM D747) : 6100kg/cm²(23℃)
 인장항복강도(ASTM D638) : 255kg/cm²(23℃)
 신율(ASTM D638) : 517%(23℃)
 아이쥘드 충격강도(노치드)(ASTM D256) : 14.2kg.cm/cm(23℃)
 2.3kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 105.4℃

[비교실시에 1]

핵제를 첨가하지 않았다는 점만을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 두께 1mm의 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 4700kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 204kg/cm²(23℃)
 신율 : 740%(23℃)
 아이쥘드 충격강도(노치드) : 14.1kg.cm/cm(23℃)
 2.1kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 86.8℃

[실시에 2]

두께 1mm의 시이트를 만들기 위하여, 핵제로서 알루미늄 벤조에이트를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 5900kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 254kg/cm²(23℃)
 신율 : 520%(23℃)
 아이쥘드 충격강도(노치드) : 14.5kg.cm/cm(23℃)
 2.5kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 102.5℃

[실시에 3]

5리터용 오토클레이브에 프로필렌 1500g을 채우고, 여기에 실시예 1에서와 같은 동일한 방법으로 얻어진 용액 즉, 톨루엔 10ml 중에 이소프로필(시클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 10mg과 메틸알루미늄옥산 1.3g을 용해하여서 만든 용액을 30℃에서 첨가하였다. 중합(반응)은 30℃에서 교반과 함께 1시간에 걸쳐서 행하여 졌다.

중합반응이 완결된 후에, 미반응 프로필렌을 중합혼합물로부터 완전히 제거하였다. 최종적으로 얻어진 중합체를 감압하, 90℃에서 건조시켰다. 얻어진 중합체 68g을 헥산 500ml에 분산시키고, 분산액을 70℃에서 교반하여 혼합시킨 이후에 여과하고 감압하, 80℃에서 건조시켜 분말로 된 신디오탁틱 폴리프로필렌 51g을 얻었다. ¹³C-NMR 분석에 의하면, 이 폴리프로필렌의 신디오탁틱 펜타드분율은 1.28이었으며, 135℃에서 테트라린 용액에서 측정된 고유점도 η는 1.28이었다.

이 폴리프로필렌을 핵제로서 2,3-퀴나크리돈과 함께 중량비 1/100,000로서 혼합하고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 6000kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 258kg/cm²(23℃)

신율 : 540%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 38.0kg.cm/cm(23℃)
 3.6kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 103.5℃

[비교실시예 2]

핵제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법에 의해 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 4800kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 220kg/cm²(23℃)
 신율 : 625%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 36.5kg.cm/cm(23℃)
 3.5kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 97.5℃

[실시예 4]

200리터용 오토클레이브에 이소프로필(씨클로펜타디에닐-1-플루오레닐) 하프늄 디클로라이드 0.1g, 이소프로필(씨클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 드클로라이드 0.1g(실시예 1의 방법에 따라 제조되고, 재결정법에 의하여 정제된 것임), 메틸알루미늄옥산 30g(중합도 16.1, Toyo Acuzo 사제) 및 톨루엔 80리터를 넣었다. 상술한 이소프로필(씨클로펜타디에닐-1-플루오레닐) 하프늄 디클로라이드는 통상적인 방법에 의하여 합성된 이소프로필 씨클로펜타디에닐-1-플루오레닐에 리튬을 도입한 후, 이를 하프늄 테트라클로라이드(지르코늄 테트라클로라이드를 중량비로 5% 포함하고 있는)와 함께 반응시키고, 최종적인 반응 생성물을 재결정화하여 얻어진 것이다. 중합반응은 표준압력 3kg/cm²-G하, 20℃에서 2시간 동안 행하여 졌다.

중합반응이 완결된 후에 미반응 프로필렌을 완전히 제거하고, 중합반응혼합물을 메탄올 40리터와 메틸 아세토아세테이트 0.2리터와 함께 탈회처리하고, 그 다음 3% HCl 용액 10리터로 세척하였다. 이와 같이 세척된 중합반응혼합물을 여과하여, 신디오택틱 폴리프로필렌 4.6kg을 얻었다. ¹³C-NMR 분석에 의하면, 이 폴리프로필렌의 신디오택틱 펜타드분율은 0.904이었고, 135℃에서 테트라린 용액에서 측정된 고유점도 η는 1.68이었다.

또한 1,2,4-트리클로로벤젠에서 측정된 Mw/Mn의 비는 5.20이었다.

이 폴리프로필렌을 0.01중량%의 2,4-디-터시어리-부틸-p-크레졸과 0.1중량%의 포스포릭 핵제와 함께 혼합한 다음, 압출기에 의하여 과립화하고, 프레스성형하여, 두께 1mm를 갖는 시이트를 얻었다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 5600kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 230kg/cm²(23℃)
 신율 : 280%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 28.0kg.cm/cm(23℃)
 3.6kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 91.0℃

[비교실시예 3]

포스포릭 핵제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 4에서와 같은 동일한 방법에 의해 두께 1mm의 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 5,250kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 210kg/cm²(23℃)
 신율 : 420%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 12.7kg.cm/cm(23℃)
 3.6kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 69.6℃

[실시예 5]

핵사-14리터와 프로필렌을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4에서와 같은 동일한 방법으로 실시하여 6% 핵산을 포함하는 공중합체를 얻었다. ¹³C-NMR에 의하면, 이 공중합체의 약 20.2ppm에서의 피크강도는 프로필렌 유닛의 메탈기에 기인된 전체 피크의 0.68이었다. 이 사실은 얻어진 공중합체가 실질적으로 신디오택틱 구조를 갖고 있음을 알려준다. 또한 Mw/Mn은 4.5이었다.

실시에 4에서와 같은 동일한 첨가제들을 공중합체에 동일량으로 첨가하여 동일한 모듈링 작업에 의하여 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하였으며, 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 5400kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 230kg/cm²(23℃)
 신율 : 380%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 26.0kg.cm/cm(23℃)
 3.8kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 86.3℃
 헤이즈(ASTM D1003) : 47%

상기의 공중합체로부터 만들어진 시이트는 투명성이 매우 훌륭하다.

[비교실시예 4]

핵제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5에서와 같은 동일한 방법으로 두께 1mm의 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 5100kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 220kg/cm²(23℃)
 신율 : 460%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 8.5kg.cm/cm(23℃)
 3.7kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 68.3℃

[실시예 6]

실시예 1에서 얻어진 신디오탁틱 폴리프로필렌 70중량부를 상업적으로 구입가능한 아이소탁틱 폴리프로필렌(¹³C-NMR에 의한 아이소탁틱 펜타드분율이 0.962이고, 135℃, 테트라린 용액에서 고유점도 η는 1.62이다.) 30중량부와 함께 혼합하였다.

최종적인 혼합물의 Mw/Mn은 7.5이었다. 이 혼합물에 탈크를 무게비 1/1,000로 첨가하고, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 최종적으로 얻어진 폴리프로필렌 조성물로부터 1mm 두께를 갖는 시이트를 제조하였으며, 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 7800kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 280kg/cm²(23℃)
 신율 : 140%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 12.3kg.cm/cm(23℃)
 2.8kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 90.5℃(신디오탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌
 에 기인될때)
 120.5℃(아이소탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌
 에 기인될때)

[비교실시예 5]

핵제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일한 방법으로 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도 : 7300kg/cm²(23℃)
 인장항복강도 : 268kg/cm²(23℃)
 신율 : 64%(23℃)
 아이쥬드 충격강도(노치드) : 13.3kg.cm/cm(23℃)
 2.8kg.cm/cm(-10℃)
 결정화 온도 : 66.5℃(신디오탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌
 에 기인될 때)
 110.2℃(아이소탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌
 에 기인될 때)

[실시예 7]

실시예 4에서와 같은 동일한 방법으로 얻어진 이소프로필(씨클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 1mg을 사용하고 중합반응온도를 60°C로 한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 신디오탁틱 폴리프로필렌 185g(건조중량)을 얻었다. 135°C, 테트라린 용액에서 측정된 이 폴리프로필렌의 고유점도 η 은 0.92이었고 ^{13}C -NMR에 의한 신디오탁틱 펜타드분율은 0.812이었다.

실시예 1에서와 같이 이 폴리프로필렌에 핵제로서 탈크를 첨가하고, 이로부터 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하였다. 이 시이트의 물리적 성질은 다음과 같다.

굴곡강도	: 5800kg/cm ² (23°C)
인장항복강도	: 240kg/cm ² (23°C)
신율	: 120%(23°C)
아이쵸드 충격강도(노치드)	: 12.8kg.cm/cm(23°C)
	2.4kg.cm/cm(-10°C)
결정화 온도	: 91.3°C

[비교실시예 6]

탈크를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법으로 두께 1mm를 갖는 시이트를 제조하여 이 시이트의 물리적 성질을 측정하였다. 결과는 다음과 같다.

굴곡강도	: 4600kg/cm ² (23°C)
인장항복강도	: 204kg/cm ² (23°C)
신율	: 620%(23°C)
아이쵸드 충격강도(노치드)	: 12.0kg.cm/cm(23°C)
	2.3kg.cm/cm(-10°C)
결정화 온도	: 71.0°C

상기의 실시예와 비교실시예들로부터 분명히 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 신디오탁틱 폴리프로필렌 수지 조성물은 높은 결정화 온도를 가지며, 이들로 성형된 물품들은 굴곡강도와 인장항복강도 또한 매우 우수하다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

신디오탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌과 핵제를 포함하는 신디오탁틱 폴리프로필렌 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 신디오탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌은 다음의 (a), (b), (c)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종임을 특징으로 하는 수지 조성물.

(a) 신디오탁틱 구조를 갖는 프로필렌 단일 중합체, (b) 프로필렌과 탄소원자수 2-25를 갖는 다른 올레핀이 공중합되어 이루어진 신디오탁틱 구조를 갖는 공중합체, (c) 상기의 단일 중합체 또는 공중합체와 이 단일중합체 또는 공중합체의 양보다 더 적은 양의 아이소탁틱 구조를 갖는 프로필렌(공)중합체로 이루어진 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 신디오탁틱 구조를 갖는 폴리프로필렌은 ^{13}C -NMR에 의하여 135°C에서 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 측정시, 테트라메틸실란을 기초로 한 약 20.2ppm에서 관측되는 피크강도와 프로필렌의 메틸기에 기인된 전체 피크강도의 비가 0.3 이상인 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 핵제는 방향족 모노카복실산의 금속염, 디벤질리덴솔비톨, 방향족 인화합물의 금속염, 퀴나크리돈, 높은 용융점을 갖는 중합체 및 무기물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 핵제는 벤조익산, 톨루익산 또는 p-터시어리-부틸벤조익산의 금속염인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 핵제는 1,3,2,4-디(벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(p-메틸벤질리덴)솔비톨 또는

1,3,2,4-디(p-에틸벤질리덴)솔비톨인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 핵제는 소듐비스(4-터시어리-부틸페닐)포스페이트 또는 소듐메틸렌비스(2,4-디-터시어리-부틸페닐)포스페이트인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 핵제는 2,3-퀴나크리돈인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 핵제는 폴리비닐 씨클로hex산, 폴리-3-메틸부텐, 결정성 폴리스티렌 또는 폴리트리메틸비닐실란인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서 핵제는 탈크, 고령토 또는 운모인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 핵제의 양은 중량으로 0.001ppm 내지 1%의 범위인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 핵제의 양은 중량으로 0.1ppm 내지 0.5%의 범위인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 시차주사열량분석법에 의하여 측정시, 핵제를 포함하지 않은 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌의 결정화 온도보다 5℃ 이상 더 높은 결정화 온도를 가지는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서, 신디오탁 구조를 갖는 폴리프로필렌 공중합체는 탄소원자수 2-25를 갖는 프로필렌이외의 다른 올레핀을 20중량% 이하로 포함하는 것임을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 15

제2항에 있어서, 아이소탁 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체의 양은 혼합물의 50중량% 미만인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 16

제2항에 있어서, 135℃, 테트라린 용액에서 측정된 신디오탁 구조를 갖는 프로필렌 (공)중합체의 고유점도는 0.1-10의 범위인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.