



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0104652
(43) 공개일자 2016년09월05일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 7/28</i> (2006.01) <i>A42B 1/08</i> (2006.01)
 <i>C08J 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/40</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/06</i> (2006.01) <i>C08L 23/08</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/12</i> (2006.01) <i>C08L 23/14</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/16</i> (2006.01) <i>C08L 51/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 7/28</i> (2013.01)
 <i>A42B 1/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7020407
 (22) 출원일자(국제) 2014년12월29일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년07월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2014/072476
 (87) 국제공개번호 WO 2015/103099
 국제공개일자 2015년07월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/921,848 2013년12월30일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
 엘친 바리스
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 귀네스 이브라힘 에스
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 조윤성, 김영</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **중공 유리 미소구체를 포함하는 폴리올레핀 조성물 및 이를 사용하는 방법**

(57) 요약

본 발명은, 제1 반복 단위를 갖는 폴리올레핀, 중공 유리 미소구체, 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제, 및 제1 반복 단위와 제2 반복 단위 - 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위임 - 를 포함하는 상용화제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이 조성물로부터 제조된 물품 및 이 조성물을 사출 성형하여 물품을 제조하는 방법이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/22 (2013.01)
C08K 3/40 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/14 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
C08L 51/06 (2013.01)

(72) 발명자

카르발류 구스타보 비 디

브라질 13181-900 상 파울로 수마레 110 비아 안향
구에라 케이엠

윌리엄스 마크 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

조성물로서,

제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀;

중공 유리 미소구체;

화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제; 및

제1 반복 단위와 제2 반복 단위 - 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위임 - 를 포함하는 상용화제를 포함하며,

중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체는 40 부피% 내지 70 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 12 부피% 범위로 존재하고, 조성물은 노치 아이조드 충격 강도(notched izod impact strength)가 60 J/m 이상이고, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과를 포함하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 조건들 중 적어도 하나를 만족하는, 조성물:

조성물의 인장 모듈러스는 폴리올레핀의 50% 이상, 또는

조성물의 인장 강도는 폴리올레핀의 50% 이상, 또는

조성물의 굽힘 모듈러스는 폴리올레핀의 50% 이상, 또는

조성물의 굽힘 강도는 폴리올레핀의 50% 이상.

청구항 3

제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀과의 조합을 위한 마스터배치(master batch) 조성물로서,

중공 유리 미소구체;

화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제; 및

제1 반복 단위와, 극성 작용기로 개질된 제2 반복 단위를 포함하는 상용화제를 포함하고,

중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체는 40 부피% 내지 65 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 15 부피% 범위로 존재하는, 마스터배치 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 반복 단위는 폴리에틸렌 반복 단위인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀 충격 개질제는 190℃ 및 2.16 kg에서의 용융 유동 지수(melt flow index)가 10분당 10 g 이상인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 초과 상용화제를 포함하는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상용화제는 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 보강 충전제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 활석을 5 중량% 미만으로 포함하거나, 또는 조성물은 칩 두께가 25 나노미터 미만인 몬모틸로나이트 점토 또는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 탄산칼슘 중 하나 이상을 1 중량% 미만으로 포함하는, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 중공 유리 미소구체는 실란 커플링제로 처리되지 않는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 중공 유리 미소구체 10 부피%가 붕괴하는 정수압은 약 50 메가파스칼 이상인, 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀 충격 개질제는 에틸렌 프로필렌 탄성중합체, 에틸렌 옥텐 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 다이엔 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 옥텐 탄성중합체 또는 이들의 조합인, 조성물.

청구항 14

제1항 및 제3항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 물품으로서, 조성물은 고체이거나, 물품은 안전모이거나, 또는 물품은 자동차 내장 또는 외장 구성요소인, 물품.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 사출 성형하여 물품을 제조하는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2013년 12월 30일자로 출원된 미국 가출원 제61/921,848호에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 평균 직경이 약 500 마이크로미터 미만인 중공 유리 미소구체 - 이는 또한 "유리 마이크로버블(glass microbubble)", "유리 버블", "중공 유리 비드" 또는 "유리 벌룬(glass balloon)"으로 통상 알려짐 - 는, 예를 들어 중합체성 조성물에 대한 첨가제로서 산업계에 널리 사용된다. 많은 산업에서, 중공 유리 미소구체는, 예를 들어 중합체성 조성물의 중량을 낮추고 그의 가공성, 치수 안정성 및 유동 특성을 개선하는 데 유용하다. 일반적으로, 중공 유리 미소구체는 특정 중합체성 화합물의 가공 동안 파쇄 또는 파괴되는 것을 방지할 만큼 충분히 강한 것이 바람직하다. 중공 유리 미소구체는 소정 응용을 위해 폴리프로필렌 조성물로 혼입되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제7,365,144호 (카(Ka) 등)를 참조한다.

발명의 내용

- [0004] 하나의 태양에서, 본 발명은 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀, 중공 유리 미소구체, 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제, 및 제1 반복 단위와 제2 반복 단위 - 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위임 - 을 포함하는 상용화제를 포함하거나 또는 그러한 것들로 이루어진 조성물을 제공한다. 중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체는 40 부피% 내지 70 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 12 부피% 범위로 존재한다. 이 조성물은 전형적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과와 유리를 포함하고, 이 유리는 중공 유리 미소구체 또는 파괴된 미소구체를 포함하는 구형이 아닌 유리에 포함될 수 있다.
- [0005] 이러한 태양의 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀은 폴리프로필렌 단일중합체와 다르다. 일부 실시 형태에서, 이 조성물은 190℃ 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수(melt flow index)가 10분당 3 g 이상이다. 일부 실시 형태에서, 이 조성물은 노치 아이조드(notched izod) 충격 강도가 60 J/m (줄/미터) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀은 폴리에틸렌을 포함하고, 상용화제는 에틸렌 반복 단위를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 반복 단위는 폴리프로필렌 반복 단위이고, 상용화제는 프로필렌 반복 단위를 포함한다. 이러한 실시 형태에서, 폴리올레핀은 80 중량% 이상의 프로필렌 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 폴리올레핀은 중충격 또는 고충격 폴리프로필렌일 수 있다.
- [0006] 다른 태양에서, 본 발명은 고화되는 경우 그러한 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.
- [0007] 또 다른 태양에서, 본 발명은 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀과의 조합을 위한 마스터배치(masterbatch) 조성물을 제공한다. 이 마스터배치는 중공 유리 미소구체, 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제, 및 제1 반복 단위와 극성 작용기로 개질된 제2 반복 단위를 포함하는 상용화제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 마스터배치 조성물은 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 마스터배치 조성물은 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀을 함유하지 않는다. 중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체는 40 부피% 내지 65 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 15 부피% 범위로 존재한다.
- [0008] 또 다른 태양에서, 본 발명은 물품의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은 상기 기재된 조성물을 사출 성형하여 물품을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어 우수한 인장 강도, 굽힘 강도 및 충격 강도를 전형적으로 갖는 비교적 저밀도의 물품을 제조하기 위한 사출 성형에 적합하다. 본 명세서에 개시된 조성물에 대하여, 다수의 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물의 충격 강도 (예를 들어, 일부 경우, 노치 또는 언노치(unnotched) 충격 강도), 인장 강도 또는 굽힘 강도 중 적어도 하나는 중공 유리 미소구체의 첨가가 없는 폴리올레핀의 충격 강도에 근접하거나 또는 일부 경우에는 심지어 놀랍게도 이를 초과한다. 놀랍게도, 이러한 개선은 상용화제가 제1 반복 단위와 상이한 반복 단위를 포함했던 경우 관찰되지 않았거나 또는 유의적인 것이 아니었다.
- [0010] 본 출원에서, 단수 용어 ("a", "an" 및 "the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 특정 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 전반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 단수 용어는 용어 "적어도 하나"와 상호 교환적으로 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구, "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 임의의 하나의 항목 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다. 모든 수치 범위는, 달리 언급되지 않는다면, 그의 종점(endpoint)들 및 종점들 사이의 정수가 아닌 값들을 포함한다.
- [0011] 용어 "가교결합된"은 보통은 분자 또는 기의 가교결합을 거쳐 공유 화학 결합에 의해 중합체 사슬들을 함께 결합하여 네트워크 중합체를 형성하는 것을 지칭한다. 따라서, 화학적으로 비가교결합된 중합체는 공유 화학 결합에 의해 함께 결합되어 네트워크 중합체를 형성하는 중합체 사슬들이 결여된 중합체이다. 가교결합된 중합체는 일반적으로 불용성(insolubility)을 그 특징으로 하지만, 적절한 용매의 존재 하에 팽윤성이 될 수도 있다. 비가교결합된 중합체는 전형적으로 소용 용매 중에 용해될 수 있고 전형적으로 용융-가공될 수 있다. 화학적으로 비가교결합된 중합체는 선형 중합체로서 또한 지칭될 수 있다.
- [0012] 극성 작용기는 탄소보다 더 음전성인(electronegative) 적어도 하나의 원자를 포함하는 작용기이다. 탄소보다 더 음전성인 유기 화합물의 일반 원소는 산소, 질소, 황 및 할로젠이다. 일부 실시 형태에서, 극성 작용기는

적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 작용기이다. 그러한 기에는 하이드록실 기 및 카르보닐 기 (예를 들어, 케톤, 알데하이드, 카르복실산, 카르복시아미드, 카르복실산 무수물 및 카르복실산 에스테르 중의 기)가 포함된다.

[0013] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 따라서, 하기 설명은 본 발명의 범주를 과도하게 제한하는 방식으로 이해되어서는 안 된다는 것을 알아야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 중공 유리 미소구체의 폴리프로필렌 또는 고밀도 폴리에틸렌과 같은 폴리오레핀으로의 첨가는 이들을 경량으로 만들지만, 보통은 충격 강도, 인장 강도 및 굽힘 강도에 악영향을 미친다. 충격 강도, 인장 강도 및 굽힘 강도는 모두 폴리오레핀 상의 속성이며, 중공 유리 미소구체의 첨가는 폴리오레핀 상을 희석시킨다. 또한, 중공 유리 미소구체의 첨가는 전형적으로 충전되지 않은 폴리오레핀에 비하여 점도를 증가시킨다. 점도 증가는 특히 일부 중합체 가공 기술 (예를 들어, 사출 성형)에 있어서 불리하다.

[0015] 전형적으로 탄성중합체성 재료인 충격 개질제는 통상 폴리오레핀 조성물에서 사용되고, 이는 중공 유리 미소구체의 첨가에 수반되는 충격 강도의 손실을 보상하는 데 유용할 수 있다. 충격 특성이 충격 개질제의 첨가에 의해 개선될 수 있을지라도, 충격 개질제는 또한 폴리오레핀의 인장 강도 및 굽힘 강도를 감소시키는 경향이 있다. 충격 개질제를 포함하는 중공 유리 미소구체와 폴리오레핀의 복합물의 경우, 전형적으로 상기 기재된 바와 같은 강도-유도 중합체 상의 희석 및 연결 고무질 충격 개질제의 존재로 인해 초기 폴리오레핀에 비하여 인장 강도 및 굽힘 강도가 대폭 감소된다. 다수의 충격 개질제들은 조성물의 점도를 증가시키는 고 점도의 고 분자량 고무질 재료이고, 이는 일부 중합체 가공 기술에 있어서 불리하다. 중공 유리 미소구체 및 충격 개질제들 모두의 첨가가 점도를 증가시키기 때문에, 예를 들어 사출 성형에 적합한 점도를 갖는 충격-개질된, 폴리오레핀-중공 유리 미소구체 복합물을 달성하기 어렵다.

[0016] 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리오레핀 충격 개질제와, 조성물 중의 매트릭스 폴리오레핀과 동일한 반복 단위 외에도 극성 작용기로 개질된 반복 단위를 포함하는 상용화제를 동시에 사용하면, 충격 개질제와 상용화제의 다른 조합보다 충격 강도를 더 효율적으로 증가시키는 한편, 또한 매트릭스 폴리오레핀 단독의 인장 강도 및 굽힘 강도에 근접하거나 또는 일부 경우에는 심지어 이를 초과할 수 있는 인장 강도 및 굽힘 강도를 상기 조성물에 제공함을 발견하였다. 상기 기재된 바와 같이, 전형적으로 더 높은 충격 강도는 인장 강도 및 굽힘 강도를 저하시키는 희생을 치르고서 얻어진다. 이론으로 제한하고자 하지 않으면서, 작용기가 매트릭스 중합체와 동일한 주요 중합체 사슬로 그래프팅된 작용성 상용화제는 중합체 상과 함께 동시-결정화될 수 있고, 이는 충격 강도, 인장 강도 및 굽힘 강도의 개선으로 이어질 수 있는 것으로 여겨진다. 극성 작용기가 없는 화학적으로 비가교결합된 충격 개질제 및 조성물의 매트릭스를 제공하는 폴리오레핀은 저 점도를 갖도록 선택될 수 있으며, 따라서 경량이고, 뛰어난 충격 강도, 인장 강도 및 굽힘 강도를 갖고, 사출 성형에 매우 적합한 조성물을 제공한다.

[0017] 중합체성 조성물에 중공 유리 미소구체를 포함시키면 많은 이점을 제공할 수 있으며, 제조 공정 중 유리 버블을 중합체로 첨가하는 공정은 일부 난제들을 제기할 수 있다. 유리 버블의 취급은 경량 분말의 취급과 유사할 수 있다. 중공 유리 미소구체는 용이하게 포함될 수 없고 깨끗한 환경에서 사용되기 어려울 수 있다. 또한, 정확한 양의 중공 유리 미소구체를 중합체에 첨가하는 것이 어려울 수 있다. 따라서, 본 발명은, 예를 들어 중공 유리 미소구체를 마지막 최종 용도의 사출 성형가능한 열가소성 조성물로 혼입하는 것에 유용한 마스터배치 조성물을 제공한다. 중공 유리 미소구체를 마스터배치 조성물로 전달하면, 제조 중에 직면하게 되는 취급 곤란성 중 적어도 일부를 제거할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 조성물에 유용한 폴리오레핀의 예에는 일반 구조식 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{10}$ (여기서, R^{10} 은 수소 또는 알킬임)을 갖는 단량체로부터 제조된 것들이 포함된다. 일부 실시 형태에서, R^{10} 은 10개 이하의 탄소 원자 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 그러한 폴리오레핀의 제1 반복 단위는 일반 화학식 $-\text{[CH}_2-\text{CHR}^{10}\text{]}-$ (여기서, R^{10} 은 임의의 전술한 실시 형태에서 정의한 바와 같음)을 가질 것이다. 적합한 폴리오레핀의 예에는 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리 (1-부텐); 폴리 (3-메틸부텐); 폴리 (4-메틸펜텐); 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥타데센의 공중합체; 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 블렌드가 포함된다. 전형적으로, 본 발명에 따른 조성물은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함한다.

폴리에틸렌을 포함하는 폴리올레핀은 폴리에틸렌 단일중합체 또는 에틸렌 반복 단위를 함유하는 공중합체일 수 있는 것으로 이해해야 한다. 유사하게는, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀은 폴리프로필렌 단일중합체 또는 프로필렌 반복 단위를 함유하는 공중합체일 수 있는 것으로 이해해야 한다. 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는 폴리올레핀은 또한 부분적으로 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 중 적어도 하나를 포함하는 상이한 폴리올레핀들의 블렌드일 수 있다. 유용한 폴리에틸렌 중합체에는 고밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 밀도가 0.94 내지 약 0.98 g/cm³인 것들) 및 선형 또는 분지형 저밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 밀도가 0.89 내지 0.94 g/cm³인 것들)이 포함된다. 유용한 폴리프로필렌 중합체에는 저충격, 중충격 또는 고충격 폴리프로필렌이 포함된다. 고충격 폴리프로필렌은, 공중합체의 중량을 기준으로, 80, 85, 90 또는 95 중량% 이상의 프로필렌 반복 단위를 포함하는 폴리프로필렌의 공중합체일 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 제1 반복 단위는 공중합체에서 가장 풍부한 것임을 이해해야 한다. 폴리올레핀은 그러한 중합체의 입체-이성체들의 혼합물 (예를 들어, 아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌과 어택틱(atactic) 폴리프로필렌의 혼합물)을 포함할 수 있다. 적합한 폴리프로필렌은 다양한 상업적 공급처로부터, 예를 들어 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤 (LyondellBasell)로부터 상표명 "프로-팩스(PRO-FAX)" 및 "하이팩스(HIFAX)"로, 미국 루이지애나주 개리빌 소재의 피나클 폴리머스(Pinnacle Polymers)로부터 상표명 "피나클(PINNACLE)"로 입수될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 중 제1 반복 단위는 프로필렌 반복 단위이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 중 반복 단위는 프로필렌 반복 단위로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 중 제1 반복 단위는 에틸렌 반복 단위이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀은 폴리에틸렌이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 중 반복 단위는 에틸렌 반복 단위로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌이다. 적합한 폴리에틸렌은 다양한 상업적 공급처, 예를 들어 브라질 상 파울루 소재의 브라스켄 에스. 에이.(Braskem S. A.)로부터 입수될 수 있다.

[0019] 폴리올레핀은 용융 흐름 지수에 의해 측정되는 점도가 상대적으로 낮도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀은 230℃ 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가 10분당 3 g 이상이다 (일부 실시 형태에서, 10분당 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 또는 50 g 이상임). 폴리올레핀의 용융 흐름 지수는 규격[ASTM D1238 - 13: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer]에 의해 측정된다.

[0020] 사출 성형 물품에 적합한 최종 (예를 들어, 렛-다운(let-down)) 조성물에서, 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀은 전형적으로 본 발명에 따른 조성물의 주요 성분이고/이거나 본 발명에 따른 방법에 유용하다. 일반적으로, 폴리올레핀은 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상 제공된다. 일부 실시 형태에서, 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀은 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 75 중량%, 55 내지 70 중량% 또는 60 내지 70 중량% 범위로 존재한다.

[0021] 본 발명에 따른 마스터배치 조성물은 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 마스터배치는 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀을 포함하지만, 상기에 기재된 사출 성형에 적합한 렛-다운 조성물에서보다 더 낮은 백분율로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 마스터배치는 마스터배치의 총 중량을 기준으로 5, 4, 3 또는 2 중량% 이하의 양으로 폴리올레핀을 포함한다. 마스터배치를 다른 상용성 재료와 조합하는 공정은 마스터배치의 "렛 다운하는 것"으로서 통상적으로 지칭된다. 본 발명에서, 마스터배치로부터 제조되는 조성물은 또한 렛-다운 조성물로서 지칭될 수 있다. 마스터배치 조성물을 렛 다운하는 데 유용한 조성물은 상기에 기재된 렛-다운 조성물을 제조하기에 충분한 양으로 폴리올레핀을 포함한다.

[0022] 상용화제는 본 발명에 따른 조성물 중 폴리올레핀과 동일한 반복 단위 - 이는 제1 반복 단위임 - 를 포함한다. 또한, 상용화제는 제2 반복 단위를 포함하며, 이는 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위이다. 일부 실시 형태에서, 극성 작용기에는 말레산 무수물, 카르복실산 기 및 하이드록실 기가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 상용화제는 말레산 무수물-개질된 폴리올레핀이다. 조성물 중 폴리올레핀이 폴리프로필렌을 포함하는 경우, 상용화제는 말레산 무수물-개질된 폴리프로필렌이다. 조성물 중 폴리올레핀이 폴리에틸렌을 포함하는 경우, 상용화제는 말레산 무수물-개질된 폴리에틸렌이다. 상용화제는 조성물의 기계적 특성을 개선시키기에 충분한 양으로 조성물에 첨가된다. 개질된 폴리올레핀으로의 극성 작용기의 그래프팅 수준 (예를 들어, 말레산 무수물의 그래프팅 수준)은 약 0.5 내지 3%, 0.5 내지 2%, 0.8 내지 1.2% 또는 약 1%의 범위일 수 있다.

[0023] 렛-다운 조성물에서, 상용화제는 조성물의 총 중량을 기준으로 2% 초과인 양으로 조성물 중에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상용화제는 조성물의 총 중량을 기준으로 2.5, 3, 3.5 또는 4% 이상의 양으로 조성물 중에 존재한다. 렛-다운 조성물에서, 상용화제는 조성물의 총 부피를 기준으로 1.5% 초과인 양으로 조성물 중에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상용화제는 조성물의 총 부피를 기준으로 적어도 1.5 내지 4% 또는 2 내지

4%의 범위의 양으로 조성물 중에 존재한다.

- [0024] 마스터배치 조성물에서, 상용화제는 마스터배치 조성물의 총 부피를 기준으로 4 부피% 내지 15 부피%의 범위, 일부 실시 형태에서는 10 부피% 내지 15 부피%의 범위로 존재할 수 있다. 마스터배치를 랫 다운하기 위한 조성물은 또한 마스터배치를 랫 다운하기 위한 조성물의 총 중량을 기준으로 4 부피% 내지 15 부피%, 일부 실시 형태에서는 10 부피% 내지 15 부피%의 상용화제를 포함할 수 있다.
- [0025] 하기 실시예 12는 폴리프로필렌 상용화제를 포함하는 폴리프로필렌 조성물을 기술한다. 비교예 7B와 비교하면, 상용화제가 폴리에틸렌으로부터 제조되고, 따라서 폴리프로필렌과 동일한 제1 반복 단위를 갖지 않는 경우, 조성물은 상용화제가 폴리프로필렌 반복 단위 (즉, 폴리올레핀과 동일한 제1 반복 단위)를 포함하는 경우보다 더 열등한 노치 충격 강도, 인장 강도 및 굽힘 강도를 갖는다. 그 효과는 표 19의 실시예 30과 비교예 15A의 비교에 의해 나타난 바와 같이 고충격 폴리프로필렌에 대해서, 그리고 표 4의 실시예 3과 비교예 1B의 비교에 의해 나타난 바와 같이 고밀도 폴리에틸렌에 대해서 훨씬 더 확연하다. 비교예 1B와 비교하면, 상용화제가 폴리프로필렌으로부터 제조되고, 따라서 폴리에틸렌과 동일한 제1 반복 단위를 갖지 않는 경우, 조성물은 상용화제가 폴리에틸렌 반복 단위 (즉, 폴리올레핀과 동일한 제1 반복 단위)를 포함하는 경우보다 더 열등한 인장 강도 및 굽힘 강도와 훨씬 더 열등한 노치 충격 강도를 갖는다.
- [0026] 또한, 충격 개질제는 폴리올레핀이고, 이는 화학적으로 비가교결합되고, 이에는 극성 작용기가 없다. 예를 들어, 충격 개질제에는 상용화제와 관련하여 상기에 기재된 임의의 극성 작용기가 없다. 일부 실시 형태에서, 충격 개질제는 오직 탄소-탄소 및 탄소-수소 결합만을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 충격 개질제는 에틸렌 프로필렌 탄성중합체, 에틸렌 옥텐 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 다이엔 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 옥텐 탄성중합체, 폴리부타다이엔, 부타다이엔 공중합체, 폴리부텐 또는 이들의 조합이다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 충격 개질제는 에틸렌 옥텐 탄성중합체이다.
- [0027] 충격 개질제는 용융 흐름 지수에 의해 측정되는 점도가 상대적으로 낮도록 선택될 수 있다. 상이한 용융 흐름 지수를 갖는 충격 개질제들의 조합이 또한 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀 충격 개질제들 중 적어도 하나는 190℃ 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가 10분당 10 g 이상이다 (일부 실시 형태에서, 10분당 11, 12 또는 13 g 이상이다). 충격 개질제 및 폴리올레핀의 용융 흐름 지수는 규격[ASTM D1238 - 13: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer]에 의해 측정된다.
- [0028] 충격 개질제의 다른 혼한 유형, 예를 들어 분쇄된 고무, 코어-셸(core-shell) 입자, 예컨대 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 "앰플리파이(AMPLIFY) GR-216"으로 입수 가능한 작용화된 탄성중합체, 및 네덜란드 암스테르담 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 상표명 "엑스판셀(EXPANCEL)"로 입수가 가능한 입자는 화학적으로 가교결합되거나 작용화된 것 중 적어도 하나이고, 본 발명에 따른 조성물에 포함되지 않는다. 이러한 충격 개질제의 대부분은 조성물의 점도를 증가시켜, 이 조성물이 일부 중합체 가공 기술 (예를 들어, 사출 성형)에 덜 적합하게 한다. 또한, "엑스판셀" 입자 및 유사한 입자는 본 명세서에 기재된 폴리올레핀 충격 개질제보다 더 엄격한 열 제어 및 더 정밀한 취급을 필요로 하고, 이는 공정 중 난제를 제공할 수 있다.
- [0029] 충격 개질제는 조성물의 충격 강도를 개선시키기에 충분한 양으로 본 발명에 따른 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0030] 랫-다운 조성물에서, 충격 개질제는 조성물의 총 부피를 기준으로 7.5 내지 25 부피%의 범위로 조성물 중에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 충격 개질제는 조성물의 총 부피를 기준으로 10, 12, 14, 15 또는 16 부피% 이상 약 20 부피% 이하의 양으로 조성물 중에 존재한다. 더 적은 충격 개질제는 더 낮은 수준의 중공 유리 미소구체에 필요로 할 수 있다. 마스터배치를 랫 다운하기 위한 조성물은 또한 원하는 최종 조성물에 따라 임의의 적합한 범위 (예를 들어, 상기에 기재된 임의의 범위)로 충격 개질제를 포함할 수 있다.
- [0031] 마스터배치 조성물에서, 충격 개질제는 조성물의 총 부피를 기준으로 50 내지 75 부피% 범위로 조성물 중에 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 충격 개질제는 조성물의 총 부피를 기준으로 50, 55 또는 60 부피% 이상 약 65, 70 또는 75 부피% 이하의 양으로 마스터배치 조성물 중에 존재한다. 마스터배치 조성물의 일부 실시 형태에서, 충격 개질제는 조성물의 총 부피를 기준으로 60 내지 70 부피%의 범위로 존재한다.
- [0032] 본 발명에 따른 조성물 및 방법에 유용한 중공 유리 미소구체는 본 기술 분야에 공지된 기술에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제2,978,340호 (비취(Veatch) 등); 제3,030,215호 (비취 등); 제3,129,086호 (비취 등); 및 제3,230,064호 (비취 등); 제3,365,315호 (백(Beck) 등); 제4,391,646호 (호웰(Howell)); 및 제4,767,726호 (마샬(Marshall)); 및 미국 특허 출원 공개 제2006/0122049호 (마샬 등)를 참고한다). 전형적인

로, 중공 유리 미소구체를 제조하기 위한 기술은 발포제 (예를 들어, 황, 또는 산소와 황의 화합물)를 함유하는 밀링된 프리트(milled frit) - "공급물"로서 통상 지칭됨 - 을 가열하는 단계를 포함한다. 프리트는 용융된 유리가 형성될 때까지 고온에서 유리의 광물 성분들을 가열시킴으로써 제조될 수 있다.

[0033] 프리트 및/또는 공급물이 유리를 형성할 수 있는 임의의 조성을 가질 수 있지만, 전형적으로, 프리트는 전체 중량 기준으로 50 내지 90%의 SiO_2 , 2 내지 20%의 알칼리 금속 산화물, 1 내지 30%의 B_2O_3 , 0.005 내지 0.5%의 황 (예를 들어, 원소 황, 황산염 또는 아황산염으로서), 0 내지 25%의 2가 금속 산화물 (예를 들어, CaO , MgO , BaO , SrO , ZnO 또는 PbO), 0 내지 10%의 SiO_2 와 다른 4가 금속 산화물 (예를 들어, TiO_2 , MnO_2 또는 ZrO_2), 0 내지 20%의 3가 금속 산화물 (예를 들어, Al_2O_3 , Fe_2O_3 또는 Sb_2O_3), 0 내지 10%의 5가 원자의 산화물 (예를 들어, P_2O_5 또는 V_2O_5), 및 0 내지 5%의 불소 (플루오르화물로서) - 유리 조성물의 용융을 촉진하기 위한 용제(fluxing agent)로서 작용할 수 있음 - 를 포함한다. 추가 성분이 프리트 조성물에 유용하며, 예를 들어 생성된 유리 버블에 특정 특성 또는 특징 (예를 들어, 경도 또는 색)을 부여하기 위하여 프리트 내에 포함될 수 있다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물 및 방법에 유용한 중공 유리 미소구체는 알칼리 금속 산화물보다 알칼리 토금속 산화물을 더 많이 포함하는 유리 조성을 갖는다. 이들 실시 형태들 중 일부에서, 알칼리 토금속 산화물 대 알칼리 금속 산화물의 중량비는 1.2:1 내지 3:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 유리 버블의 총 중량을 기준으로 2% 내지 6% 범위로 B_2O_3 을 포함하는 유리 조성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 중공 유리 미소구체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 Al_2O_3 을 포함하는 유리 조성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 유리 조성에는 본질적으로 Al_2O_3 이 없다. "본질적으로 Al_2O_3 이 없다"는 5, 4, 3, 2, 1, 0.75, 0.5, 0.25 또는 0.1 중량% 이하의 Al_2O_3 을 의미할 수 있다. 또한, "본질적으로 Al_2O_3 이 없는" 유리 조성은 어떠한 Al_2O_3 도 갖지 않는 유리 조성을 포함한다. 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체는, 일부 실시 형태에서, 90%, 94% 이상 또는 심지어 97% 이상의 유리가 67% 이상의 SiO_2 (예를 들어, 70% 내지 80%의 SiO_2), 8% 내지 15% 범위의 알칼리 토금속 산화물 (예를 들어, CaO), 3% 내지 8% 범위의 알칼리 금속 산화물 (예를 들어, Na_2O), 2% 내지 6% 범위의 B_2O_3 및 0.125% 내지 1.5% 범위의 SO_3 을 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리는 유리 조성물의 전체를 기준으로 30% 내지 40% 범위의 Si, 3% 내지 8% 범위의 Na, 5% 내지 11% 범위의 Ca, 0.5% 내지 2% 범위의 B 및 40% 내지 55% 범위의 O를 포함한다.

[0035] 중공 유리 미소구체의 "평균 진밀도"(average true density)는 중공 유리 미소구체의 샘플의 질량을 기체 비중병(pycnometer)에 의해 측정되는 중공 유리 미소구체의 상기 질량의 진부피(true volume)로 나누어 획득한 비율(quotient)이다. "진부피"는 벌크 부피(bulk volume)가 아닌 중공 유리 미소구체의 응집물 총 부피이다. 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체의 평균 진밀도는 일반적으로 0.30 그램/입방 센티미터 (g/cc), 0.35 g/cc 또는 0.38 g/cc이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체는 평균 진밀도가 약 0.65 g/cc 이하이다. "약 0.65 g/cc"는 $0.65 \text{ g/cc} \pm 5\%$ 를 의미한다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 중공 유리 미소구체의 평균 진밀도는 0.6 g/cc 또는 0.55 g/cc 이하이다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 중공 유리 미소구체의 평균 진밀도는 0.30 g/cc 내지 0.65 g/cc, 0.30 g/cc 내지 0.6 g/cc, 0.35 g/cc 내지 0.60 g/cc 또는 0.35 g/cc 내지 0.55 g/cc의 범위일 수 있다. 이러한 임의의 밀도를 갖는 중공 유리 미소구체는 중공 유리 미소구체를 함유하지 않는 폴리올레핀 조성물에 비해서 본 발명에 따른 조성물의 밀도를 저하시키는 데 유용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 목적상, 평균 진밀도는 규격[ASTM D2840- 69, "Average True Particle Density of Hollow Microspheres"]에 따라 비중병을 이용하여 측정된다. 이 비중병은, 예를 들어 미국 조지아주 "노크로스" 소재의 마이크로메리틱스(Micromeritics)로부터 상표명 "아큐픽 1330 피크노미터(ACCUPYC 1330 PYCNOMETER)" 또는 미국 캘리포니아주 산디에고 소재의 포르마넥스, 인크.(Formanex, Inc.)로부터 상표명 "펜타피크노미터(PENTAPYCNOMETER)" 또는 "울트라피크노미터(ULTRAPYCNOMETER) 1000"으로 입수될 수 있다. 평균 진밀도는 전형적으로 0.001 g/cc의 정확도로 측정될 수 있다. 따라서, 상기에 제공된 각각의 밀도 값들은 $\pm 5\%$ 일 수 있다.

[0037] 다양한 크기의 중공 유리 미소구체가 유용할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 '크기'는 중공 유리 미소구체의 직경 및 높이와 등가인 것으로 고려된다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 14 내지 45 마이크로미터 범위 (일부 실시 형태에서, 15 내지 40 마이크로미터, 20 내지 45 마이크로미터, 또는 20 내지

40 마이크로미터 범위)로 부피 기준의 중위 크기를 가질 수 있다. 중위 크기는 또한 D50 크기로도 불리는데, 여기서 그 분포 내에서 중공 유리 미소구체의 50 부피%가 지시된 크기보다 더 작다. 본 발명의 목적상, 부피 기준의 중위 크기는 중공 유리 미소구체를 탈기된 탈이온수 중에 분산시킴으로써 레이저 광 회절에 의해 결정된다. 레이저 광 회절 입자 크기 분석기는, 예를 들어 마이크로메리틱스로부터 상표명 "새턴 디지사이저(SATURN DIGISIZER)"로 입수가능하다. 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체의 크기 분포는 가우스 분포, 정규 분포 또는 비정규 분포일 수 있다. 비정규 분포는 단일 모드 또는 다중 모드 (예를 들어, 이중 모드)일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물 및 방법에 유용한 중공 유리 미소구체는 전형적으로 사출 성형 공정을 견딜 만큼 충분히 강할 필요가 있다. 중공 유리 미소구체의 10 부피%를 붕괴시키는 유용한 정수압은 약 20 (일부 실시 형태에서, 적어도 약 38, 50 또는 55) 메가파스칼 (MPa) 이상이다. "약 20 MPa"은 $20 \text{ MPa} \pm 5\%$ 를 의미한다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체의 10 부피%를 붕괴시키는 정수압은 100, 110 또는 120 MPa 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체의 10 부피% 또는 20 부피%를 붕괴시키는 정수압은 250 MPa 이하 (일부 실시 형태에서, 210, 190 또는 170 MPa 이하)이다. 중공 유리 미소구체의 10 부피%를 붕괴시키는 정수압은 20 MPa 내지 250 MPa, 38 MPa 내지 210 MPa 또는 50 MPa 내지 210 MPa 범위일 수 있다. 본 발명의 목적상, 중공 유리 미소구체의 붕괴 강도는, 샘플 크기 (g 단위)가 유리 버블의 밀도의 10배인 것을 제외하고는, 규격[ASTM D3102 -72 "Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres"]을 사용하여 글리세롤 중 중공 유리 미소구체의 분산물 상에서 측정한다. 붕괴 강도는 전형적으로 약 $\pm 5\%$ 의 정밀도로 측정될 수 있다. 따라서, 상기에 제공된 각각의 붕괴 강도 값은 $\pm 5\%$ 일 수 있다.

[0039] 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체는 상업적으로 입수할 수 있고, 이러한 미세구체에는 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 상표명 "3M 유리 버블(3M GLASS BUBBLES)" (예를 들어, 등급 S60, S60HS, iM30K, iM16K, S38HS, S38XHS, K42HS, K46 및 H50/10000)로 시판되는 것들이 포함된다. 다른 적합한 중공 유리 미소구체는, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 벨리 포지 소재의 포터스 인더스트리즈(Potters Industries)로부터 상표명 "스페리셀 중공 유리 구(SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES)" (예를 들어, 등급 110P8 및 60P18) 및 "Q-셀 중공 구(Q-CEL HOLLOW SPHERES)" (예를 들어, 등급 30, 6014, 6019, 6028, 6036, 6042, 6048, 5019, 5023 및 5028)로, 미국 일리노이주 호지킨스 소재의 실브리코 코퍼레이션(Silbrico Corp.)으로부터 상표명 "실-셀(SIL-CELL)" (예를 들어, 등급 SIL 35/34, SIL-32, SIL-42 및 SIL-43)로, 그리고 중국 마안산 소재의 마이닝 리서치 컴퍼니(Mining Research Co.)의 시노스틸 마안산 인스티튜트(Sinosteel Maanshan Inst.)로부터 상표명 "Y8000"으로 입수될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하는 데 유용한 중공 유리 미소구체는 90% 생존율에 대해서 적어도 약 28 MPa, 34 MPa, 41 MPa, 48 MPa 또는 55 MPa의 파쇄 강도를 갖도록 선택될 수 있다.

[0040] 사출 성형에 적합한 랫-다운 (즉, 최종) 조성물에서, 예를 들어 중공 유리 미소구체는 전형적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상의 수준으로 본 명세서에 개시된 조성물 중에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 조성물의 총 중량을 기준으로 10, 12 또는 13 중량% 이상으로 조성물 중에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 조성물의 총 중량을 기준으로 30, 25 또는 20 중량% 이하의 수준으로 조성물 중에 존재한다. 예를 들어, 중공 유리 미소구체는 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 30, 10 내지 25 또는 10 내지 20 중량% 범위로 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0041] 임의의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같이 충격 개질제, 상용화제 및 중공 유리 미소구체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물에서, 이들 각각의 존재는 최종 조성물의 성능에 대해 중요하다. 하기 실시예 전반에 걸쳐 나타낸 바와 같이, 충격 개질제의 첨가는 폴리올레핀 및 중공 유리 미소구체를 포함하는 조성물의 충격 강도를 개선시킬 수 있지만, 전형적으로는 인장 강도 및 굽힘 강도를 희생시켜 그렇게 된다. 이러한 조성물에 상용화제를 첨가하면, 전형적으로 인장 강도, 굽힘 강도 및 충격 강도가 유의적으로 향상된다. 표 10에 나타낸 바와 같이, 상용화제의 존재는 충격 개질제의 부재 하에 중공 유리 미소구체를 함유하는 폴리프로필렌의 충격 강도를 유의적으로 변화시키지 않는다. 놀랍게도, 상용화제를 충격 개질제의 존재 하에 사용할 경우 충격 강도의 개선은 중공 유리 미소구체의 부재 시에 발생하지 않는다.

[0042] 임의의 실시 형태에서 상기에 기재된 바와 같이 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀, 중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제를 포함하는, 본 발명에 따른 조성물 및/또는 본 명세서에 개시된 방법을 실시하는 데 유용한 조성물은 조성물을 사출 성형에 적합하게 하는 용융 흐름 지수를 갖는다. 전형적으로, 조성물은 190°C 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가 10분당 3 g 이상 (일부 실시 형태에서, 10분당 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 또는 50 g 이상)이다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 190°C 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가

10분당 3.5 g 이상 (일부 실시 형태에서, 10분당 4, 4.5 또는 50 g 이상)이다. 폴리올레핀의 용융 흐름 지수는 규격[ASTM D1238 - 13: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer]에 의해 측정된다.

[0043] 본 발명에 따른 조성물의 일부 실시 형태에서, 중공 유리 미소구체는 중공 유리 미소구체와 폴리올레핀 매트릭스 사이의 상호 작용을 향상시키기 위해 커플링제로 처리될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 커플링제는 조성물에 직접 첨가될 수 있다. 유용한 커플링제의 예에는 지르코네이트, 실란 또는 티타네이트가 포함된다. 전형적인 티타네이트 및 지르코네이트 커플링제는 당업자에게 알려져 있으며, 이들 재료에 대한 용도 및 선택 기준에 대한 상세한 개요는 문헌[Monte, S.J., Kenrich Petrochemicals, Inc., "Ken-React® Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents", Third Revised Edition, March, 1995]에서 찾아볼 수 있다. 사용되는 경우, 커플링제는 조성물 중의 중공 유리 미소구체의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 3 중량%의 양으로 통상 포함된다.

[0044] 적합한 실란이 촉합 반응을 통해 유리 표면에 커플링되어 규산질(siliceous) 유리와의 실록산 결합을 형성한다. 이러한 처리는 충전제를 더 습윤성으로 만들거나, 중공 유리 미소구체 표면으로의 재료의 접착을 촉진한다. 이는 중공 유리 미소구체와 유기 매트릭스 사이에 공유, 이온 또는 쌍극자 결합을 야기하는 메커니즘을 제공한다. 실란 커플링제는 원하는 특정 작용성에 기초하여 선택된다. 친밀한 중공 유리 미소구체-중합체 상호 작용을 달성하기 위한 다른 접근은 중합성 모이어티(moiety)를 함유하는 적합한 커플링제로 미소구체의 표면을 작용화하고, 이로써 그 재료를 중합체 골격 내로 직접 혼입시키는 것이다. 중합성 모이어티의 예에는 올레핀성 작용성, 예컨대 스티렌, 비닐 (예를 들어, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이(2-메톡시에톡시) 실란), 아크릴 및 메타크릴 모이어티 (예를 들어, 3-메타크릴록시프로필트라이메톡시실란)를 함유하는 재료이다. 가황 가교결합에 참여할 수 있는 유용한 실란의 예에는 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란, 비스(트라이에톡시실리프로필)테트라실판 (예를 들어, 독일 베셀링 소재의 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)로부터 상표명 "SI-69"로 입수가 가능) 및 티오시아나토프로필트라이에톡시실란이 포함된다. 또 다른 유용한 실란 커플링제는 아미노 작용기 (예를 들어, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란 및 (3-아미노프로필)트라이메톡시실란)을 가질 수 있다. 퍼옥사이드-경화된 고무 조성물에 유용한 커플링제는 전형적으로 비닐 실란을 포함한다. 황-경화된 고무 조성물에 유용한 커플링제는 전형적으로 메르캅토 실란 또는 폴리설피도 실란을 포함한다. 적합한 실란 커플링 전략이 문헌[Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, by Barry Arkles, pg 165 - 189, Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones: Gelest Inc. Morrisville, PA]에 약술되어 있다.

[0045] 커플링제가 일부 실시 형태에서 유용할 수 있지만, 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 심지어 커플링제의 부재 하에서도 우수한 기계적 특성을 제공한다. 달성된 기계적 특성은 중공 유리 미소구체와 폴리올레핀 매트릭스 사이의 우수한 접착력으로 인한 것으로 당업자에 의해 이해될 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물 중의 중공 유리 미소구체는 실란 커플링제로 처리되지 않는다. 추가로, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물에는 실질적으로 실란 커플링제가 없다. 실질적으로 실란 커플링제가 없는 조성물에는 실란 커플링제가 부재할 수 있거나, 또는 이 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05, 0.01, 0.005 또는 0.001 중량% 미만의 수준으로 존재하는 실란 커플링제를 가질 수 있다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물 및/또는 본 발명에 따른 방법에 유용한 조성물은 하나 이상의 안정제 (예를 들어, 산화방지제 또는 장애 아민 광 안정제 (HALS))를 포함한다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 조성물, 마스터배치 조성물 또는 렛-다운 조성물 중 임의의 것은 하나 이상의 그러한 안정제를 포함할 수 있다. 유용한 산화방지제의 예에는 장애 페놀계 화합물 및 인산 에스테르계 화합물 (예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "이르가녹스(IRGANOX)" 및 "이르가포스(IRGAFOS)", 예컨대 "이르가녹스 1076" 및 "이르가포스 168"로 입수가 가능한 것들, 대한민국 울산시 소재의 성원 인더스트리 컴퍼니(Songwon Ind. Co)로부터 상표명 "송녹스(SONGNOX)"로 입수가 가능한 것들 및 부틸화 하이드록시톨루엔 (BHT))이 포함된다. 사용되는 경우, 산화방지제는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다. HALS는 전형적으로 광분해 또는 다른 분해 공정으로부터 기인할 수 있는 자유-라디칼을 제거할 수 있는 화합물이다. 적합한 HALS에는 테칸이산, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리딘)에스테르가 포함된다. 적합한 HALS에는, 예를 들어 바스프로부터 상표명 "티누빈(TINUVIN)" 및 "키마소르브(CHIMASSORB)"로 입수가 가능한 것들이 포함된다. 그러한 화합물은, 사용되는 경우, 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 조성물 및/또는 본 발명에 따른 방법에 유용한 조성물에 보강 충전제가 유용할 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 조성물, 마스터배치 조성물 또는 렛-다운 조성물 중 임의의 것은 하나 이상의 그러한

보강 충전제를 포함할 수 있다. 보강 충전제는, 예를 들어 조성물의 인장 강도, 굽힘 강도 및/또는 충격 강도를 향상시키는 데 유용할 수 있다. 유용한 보강 충전제의 예에는 실리카 (나노실리카 포함), 다른 금속 산화물, 금속 수산화물 및 카본 블랙이 포함된다. 다른 유용한 충전제에는 유리 섬유, 규회석, 활석, 탄산칼슘, 이산화티타늄 (나노-이산화티타늄을 포함), 목분, 다른 천연 충전제 및 섬유 (예를 들어, 호두 껍질, 대마 및 옥수수 수염) 및 점토 (나노-점토 포함)가 포함된다.

[0048] 그러나, 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조성물 중의 실리카의 존재는 조성물의 밀도의 바람직하지 않은 증가로 이어질 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물 및/또는 본 발명에 따른 방법에 유용한 조성물은 심지어 보강 충전제의 부재 하에서도 우수한 기계적 특성을 제공한다. 하기 실시예에 의해 나타난 바와 같이, 본 명세서에 기술된 조성물은 심지어 실리카 충전제 또는 다른 보강 충전제의 부재 하에서도 높은 인장, 굽힘 및 충격 강도를 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 조성물에는 보강 충전제가 없거나, 또는 이 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 5, 4, 3, 2 또는 1 중량% 이하의 보강 충전제를 함유한다. 예를 들어, 일부 실시 형태에서, 조성물에는 활석이 없거나, 또는 이 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 5, 4, 3, 2 또는 1 중량% 이하의 활석을 함유한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 활석을 함유한다. 다른 예에서, 본 발명에 따른 조성물에는 칩(chip) 두께가 25 나노미터 미만인 몬모릴로나이트 점토가 없거나, 또는 이 조성물은 상기 점토를 1 중량% 미만으로 포함한다. 다른 예에서, 본 발명에 따른 조성물에는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 탄산칼슘이 없거나, 또는 이 조성물은 상기 탄산칼슘을 1 중량% 미만으로 포함한다.

[0049] 다른 첨가제가 상기에 기재된 임의의 실시 형태에서 본 명세서에 개시된 조성물 내로 혼입될 수 있다. 유용할 수 있는 다른 첨가제의 예에는, 조성물의 의도된 용도에 따라, 방부제, 혼합제, 착색제, 분산제, 부유제 또는 침강방지제, 유동제 또는 가공제, 습윤제, 오존분해 방지제(anti-ozonant) 및 악취 제거제(odour scavenger)가 포함된다. 본 명세서에 기재된 조성물, 마스터배치 조성물 또는 랫-다운 조성물 중 임의의 것은 하나 이상의 그러한 첨가제를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 조성물은 사출 성형에 적합하다. 승온 (예를 들어, 100℃ 내지 225℃ 범위)은 압출기에서 조성물의 성분들을 혼합하는 데 유용할 수 있다. 중공 유리 미소구체는 폴리올레핀, 상용화제 및 충격 개질제를 조합한 후 조성물에 첨가될 수 있다. 본 명세서에 개시된 조성물을 사출 성형하는 방법은 일반적으로 재료 호퍼(hopper) (예를 들어, 배럴(barrel)), 플런저(plunger) (예를 들어, 사출 램(ram) 또는 스크류(screw)-타입) 및 가열 유닛(heating unit)을 비롯한 임의의 타입의 사출 성형 장비를 이용할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 조성물 및 방법은 다양한 응용에 유용한 특성들인 우수한 인장 강도, 굽힘 강도 및 내충격성을 갖는 저밀도 제품 (예를 들어, 밀도는 0.75 내지 0.95, 0.78 내지 0.9 또는 0.8 내지 0.9 g/cm³ 범위임)을 제조하는 데 유용하다. 본 발명에 따른 조성물을 사출 성형하여 제조될 수 있는 물품에는 안전모, 및 자동차 내장 및 외장 구성요소 (예를 들어, 후드(hood), 트렁크, 범퍼, 그릴, 측면 클래딩(side cladding), 로커 패널(rocker panel), 펜더(fender), 테일-게이트(tail-gate), 와이어 및 케이블 응용에서, 계기판, 콘솔(console), 내장 트림(interior trim), 도어 패널(door panel), 히터 하우징(housing), 배터리 지지체(battery support), 헤드라이트 하우징, 프론트 엔드(front end), 벤틸레이터 휠(ventilator wheel), 리저버(reservoir) 및 소프트 패드(soft pad))가 포함된다.

[0052] 다수의 실시 형태에서, 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물의 충격 강도, 인장 강도 또는 굽힘 강도 중 적어도 하나는 중공 유리 미소구체의 첨가 없이도 폴리올레핀의 충격 강도에 근접하거나, 또는 일부 경우 심지어 놀랍게도 이를 초과한다.

[0053] 본 발명의 일부 실시 형태

[0054] 제1 실시 형태에서, 본 발명은

[0055] 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀;

[0056] 중공 유리 미소구체;

[0057] 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제; 및

[0058] 제1 반복 단위와 제2 반복 단위 - 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위임 - 를 포함하는 상용화제를 포함하는 조성물을 제공하며,

[0059] 여기서, 중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체

는 40 부피% 내지 70 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 12 부피% 범위로 존재한다. 이 조성물은 또한 하기 특징들 중 임의의 것을 단독으로 또는 조합하여 가질 수 있다:

- [0060] 이 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과를 포함함;
- [0061] 폴리올레핀은 폴리프로필렌 단일중합체와 다름;
- [0062] 이 조성물은 190℃ 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가 10분당 3 g 이상임;
- [0063] 이 조성물은 노치 아이조드 충격 강도가 60 J/m 이상임;
- [0064] 폴리올레핀은 폴리에틸렌을 포함하고, 상용화제는 에틸렌 반복 단위를 포함함;
- [0065] 제1 반복 단위는 폴리프로필렌 반복 단위이고, 상용화제는 프로필렌 반복 단위를 포함하고, 폴리올레핀은 80 중량% 이상의 프로필렌 단위를 포함하는 공중합체이거나, 또는 폴리올레핀은 중충격 또는 고충격 폴리프로필렌임.
- [0066] 대안의 제1 실시 형태에서, 본 발명은
- [0067] 제1 반복 단위를 포함하는 폴리올레핀과의 조합을 위한 마스터배치 조성물을 제공하며, 여기서 마스터배치는
- [0068] 중공 유리 미소구체;
- [0069] 화학적으로 비가교결합되고 극성 작용기가 없는 폴리올레핀 충격 개질제; 및
- [0070] 제1 반복 단위와 제2 반복 단위 - 극성 작용기로 개질된 제1 반복 단위임 - 를 포함하는 상용화제를 포함하며,
- [0071] 중공 유리 미소구체, 폴리올레핀 충격 개질제 및 상용화제의 총 부피를 기준으로, 중공 유리 미소구체는 40 부피% 내지 65 부피% 범위로 존재하고, 폴리올레핀 충격 개질제는 20 부피% 내지 50 부피% 범위로 존재하고, 상용화제는 4 부피% 내지 15 부피% 범위로 존재한다.
- [0072] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 폴리올레핀이 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는, 제1 실시 형태의 조성물을 제공한다.
- [0073] 제3 실시 형태에서, 본 발명은 제1 반복 단위가 폴리에틸렌 반복 단위인, 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태의 조성물을 제공한다.
- [0074] 제4 실시 형태에서, 본 발명은 폴리올레핀 충격 개질제가 190℃ 및 2.16 kg에서 용융 흐름 지수가 10분당 10 g 이상인, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0075] 제5 실시 형태에서, 본 발명은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과를 중공 유리 미소구체를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0076] 제6 실시 형태에서, 본 발명은 조성물의 총 중량을 기준으로 2 중량% 초과를 상용화제를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0077] 제7 실시 형태에서, 본 발명은 조성물의 총 중량을 기준으로 3 중량% 초과를 상용화제를 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0078] 제8 실시 형태에서, 본 발명은 상용화제가 말레산 무수물-개질된 폴리올레핀인, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0079] 제9 실시 형태에서, 본 발명은 보강 충전제를 추가로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0080] 제10 실시 형태에서, 본 발명은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 활석을 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제9 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0081] 제11 실시 형태에서, 본 발명은 칩 두께가 25 나노미터 미만인 몬모릴로나이트 점토 또는 평균 입자 크기가 100 나노미터 미만인 탄산칼슘 중 적어도 하나를 1 중량% 미만으로 포함하는, 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0082] 제12 실시 형태에서, 본 발명은 중공 유리 미소구체가 실란 커플링제로 처리되지 않는, 제1 실시 형태 내지 제11 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.

- [0083] 제13 실시 형태에서, 본 발명은 중공 유리 미소구체 10 부피%를 붕괴시키는 정수압이 약 50 메가파스칼 이상인, 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0084] 제14 실시 형태에서, 본 발명은 폴리올레핀 충격 개질제가 에틸렌 프로필렌 탄성중합체, 에틸렌 옥텐 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 다이엔 탄성중합체, 에틸렌 프로필렌 옥텐 탄성중합체 또는 이들의 조합인, 제1 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0085] 제15 실시 형태에서, 본 발명은 폴리올레핀 충격 개질제가 에틸렌 옥텐 탄성중합체인, 제1 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 제공한다.
- [0086] 제16 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나의 고화된 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.
- [0087] 제17 실시 형태에서, 본 발명은 안전모인, 제16 실시 형태에 따른 물품을 제공한다.
- [0088] 제18 실시 형태에서, 본 발명은 자동차 내장 또는 외장 구성요소인, 제16 실시 형태에 따른 물품을 제공한다.
- [0089] 제19 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나의 조성물을 사출 성형하여 물품을 제조하는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법을 제공한다.
- [0090] 제20 실시 형태에서, 본 발명은 물품이 안전모인, 제19 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.
- [0091] 제21 실시 형태에서, 본 발명은 물품이 자동차 내장 또는 외장 구성요소인, 제19 실시 형태에 따른 방법을 제공한다.
- [0092] 하기의 구체적이지만 비제한적인 실시예는 본 발명을 예시하는 데 도움이 될 것이다. 이들 실시예에서, 모든 양은 달리 명시되지 않는 한 수지 100부당 부 (phr)로 표현된다. 이들 실시예에서, N/M은 "측정되지 않음(not measured)"을 의미한다.
- [0093] **실시예**
- [0094] **재료**

[0095] [표 1]

약어	재료 설명
PP1	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤로부터 상표명 "프로-팩스 6523"으로 구매가능함. 저충격 폴리프로필렌 단일중합체. 용융 유량 (MFI) 4.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP2	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤로부터 상표명 "프로-팩스 7523"으로 구매가능함. 중충격 폴리프로필렌 공중합체. 용융 유량 4.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP3	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤로부터 상표명 "프로-팩스 8523"으로 구매가능함. 초고충격 폴리프로필렌 공중합체. 용융 유량 4.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP4	미국 루이지애나주 캐리빌 소재의 피나를 폴리머스로부터 상표명 "피나를 PP 4208"로 구매가능함. 고충격 PP 공중합체. 용융 유량 8.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP5	미국 루이지애나주 캐리빌 소재의 피나를 폴리머스로부터 상표명 "피나를 PP 4220H"로 구매가능함. 고충격 PP 공중합체. 용융 유량 20.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP6	미국 루이지애나주 캐리빌 소재의 피나를 폴리머스로부터 상표명 "피나를 PP 4130H"로 구매가능함. 고충격 PP 공중합체. 용융 유량 35.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP7	미국 루이지애나주 캐리빌 소재의 피나를 폴리머스로부터 상표명 "피나를 PP 4150H"로 구매가능함. 고충격 PP 공중합체. 용융 유량 55.00 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
PP8	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤로부터 상표명 "하이팩스 CA 387 A"로 구매가능함. 이는 라이온델바젤의 카탈로이(Catalloy) 공정 기술을 사용하여 제조된 반응기 TPO (열가소성 폴리올레핀)이다. 용융 유량 (MFI) 18.00 g/10 분 (230℃/2.16kg)
C1	아디반트(Addivant)로부터 입수가 가능한 상표명 폴리본드(POLYBOND) (등록상표) 3200 의 말레산 무수물 개질된 단일중합체 폴리프로필렌. 용융 유량 (190℃/2.16 kg) 115 g/10 분. 0.8 내지 1.2% 말레산 무수물 함량
C2	아디반트로부터 입수가 가능한 상표명 폴리본드 (등록상표) 3009 의 말레산 무수물 개질된 고밀도 폴리에틸렌. 용융 유량 (190℃/2.16 kg) 3-6 g/10 분. 0.8 내지 1.2% 말레산 무수물 함량
C3	이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 월밍톤 소재)로부터 상표명 푸자본드(Fusabond) (등록상표) E226 으로 구매가능한 무수물 개질된 폴리에틸렌
IM1	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 엔게이지(Engage) (등록상표) 8407 로 구매가능한, 용융 유량 (190℃/2.16 kg)이 30 g/10 분이고 공칭 부스 환석 코팅(nominal loose talc coating)을 갖는 폴리올레핀 탄성중합체 (에틸렌 옥텐 공중합체)
IM2	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 엔게이지 (등록상표) 8137 로 구매가능한, 용융 유량 (190℃/2.16 kg)이 13 g/10 분이고 공칭 부스 환석 코팅을 갖는 폴리올레핀 탄성중합체 (에틸렌 옥텐 공중합체)
IM3	다우 케미칼 컴퍼니 (미국 미시간주 미들랜드 소재)로부터 상표명 엔게이지 (등록상표) 8100 로 구매가능한, 용융 유량 (190℃/2.16 kg)이 1 g/10 분인 폴리올레핀 탄성중합체 (에틸렌 옥텐 공중합체)
IM4	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 라이온델바젤로부터 상표명 "하이팩스 CA 138A"로 구매가능함. 이는 라이온델바젤의 카탈로이 공정 기술을 사용하여 제조된 반응기 TPO (열가소성 폴리올레핀)이다. 용융 유량 (MFI) 2.8 g/10 분 (230℃/2.16 kg)
GB1	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "3M iM16K 고-강도 유리 버블"로 구매가능한, 16,000 psi 파쇄 강도, 20 마이크로미터 평균 직경 및 0.46 g/cc 전밀도를 갖는 3M TM iM16K 고-강도 유리 버블
GB2	마이닝 리서치 컴퍼니 리미티드(Mining Research Co. Ltd.)의 시노스틸 마안산 인스티튜트로부터 상표명 "Y8000"으로 구매가능한 중공 유리 미소구체 (하기의 예외를 갖는 규격[ASTM Test Method D3102 -78 (1982) "DETERMINATION OF ISOSTATIC COLLAPSE STRENGTH OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES"]을 사용하여 3M 에 의해 측정되는 경우 80% 생존율 및 0.6 g/cc 전밀도에서 8600 psi 파쇄 강도; 중공 미소구체의 샘플 크기는 전부파괴가 10 cc 이다. 중공 미소구체는 글리세롤 (20.6 g) 중에 분산되고, 컴퓨터 소프트웨어를 사용하여 데이터 정리(data reduction)를 자동화하였다. 본 명세서에 보고된 80% 파쇄 강도 값은 유리 마이크로버블의 20 부피%가 붕괴되는 등압이다)
HDPE	브라스크 엘스.에이. (브라질 상 파울루 소재)로부터 상표명 "IE59U3"으로 구매가능하고, 용융 유량 (190℃/2.16 kg)이 5 g/10 분인, 사출 성형용 고밀도 폴리에틸렌 (안전도 등급)

[0096]

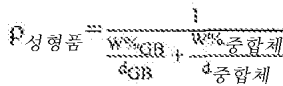
[0097] **시험 방법**

[0098] **밀도**

[0099] 성형품의 밀도를 하기 절차를 사용하여 결정하였다. 먼저, 성형품을 오븐 (네이버썸(Nabertherm) (등록상표) N300/14)에서 고온에 노출시켜 중합체 수지를 휘발시켰다. 오븐을 5시간 동안 200℃에서 550℃로 변화하는 온도 램프 프로파일(temperature ramp profile)로 설정하였다. 온도가 550℃에 도달한 후, 이를 12시간 동안 일정하게 유지하였다. 유리 버블의 중량%를 하기 식을 사용하여 연소 공정 전후의 성형품의 공지된 양으로부터 계산하였다:

[0100] 유리 버블의 중량% = (연소 후 잔류 무기물의 중량) / (연소 전 성형된 재료의 중량) × 100

[0101] 이어서, 헬륨 기체 비중병 (마이크로메리틱스로부터의 아큐픽(Accupty) 1330)을 사용하여 유리 버블 잔류물의 밀도 (d_{GB})를 결정한다. 마지막으로, 성형품 밀도를 유리 버블 잔류물의 중량% (W%GB), 중합체 상의 중량% (1-w%GB), 유리 버블 잔류물의 밀도 (d_{GB}) 및 공급처 데이터시트로부터 공지된 중합체 밀도 (d_{중합체})로부터 계산한다.



기계적 특성

사출 성형된 복합물의 기계적 특성을 표 2에 열거한 ASTM 표준 시험 방법을 사용하여 측정하였다. 5 kN 로드 셀을 갖는 MTS 프레임과 인장 그립 및 3-점 벤딩 그립을 각각 인장 특성 및 굽힘 특성을 위해 사용하였다. 인장 시험 모드에서, ASTM D-638-10 표준에 기재된 시험 절차에 따랐지만, 어떠한 스트레인 게이지(strain gauge)도 사용하지 않았고, 그 대신에 그립 분리 거리(grip separation distance)를 사용하여 샘플 연신율을 결정하였다. 티니우스 올센(Tinius Olsen) 모델 IT503 충격 시험기 및 그의 건본 노치(specimen notcher)를 사용하여 성형품의 실온 노치 아이조드 충격 강도를 측정하였다. 티니우스 올센 MP200 압출 플라스토미터(plastometer)를 샘플에 대한 용융 흐름 지수 시험에 사용하였다. 주어진 샘플로부터 5개 이상의 상이한 건본을 인장, 굽힘 및 충격 시험 모드에서 시험하였다. 결과들의 산술 평균을 결정하였고, 하기 실시예에 보고하였다. 결과는 고도로 반복적인 것으로 관찰되었고, 시험 결과의 표준 편차는 3 내지 5% 또는 그 미만의 범위인 것으로 관찰되었다. 2개 이상의 상이한 건본을 용융 흐름 지수 시험에서 시험하였다. 용융 흐름 시험은 거의 동일한 실험 결과를 갖도록 매우 반복적인 것으로 관찰되었다. 결과들의 산술 평균을 결정하였고, 하기 실시예에 보고하였다.

[표 2]

시험 (단위)	약어	ASTM 번호
20℃에서 인장 모듈러스 (MPa)	TM	D-638-10
20℃에서 항복 인장 강도 (MPa)	TS	D-638-10
파단 연신율 (%)	EL	D-638-10
20℃에서 노치 아이조드 충격 (J/m)	NI	D-256-10
굽힘 모듈러스 (MPa)	FM	D-790-10
항복 굽힘 강도 (MPa)	FS	D-790-10
용융 유동 지수	MFI	D-1238-13

배합 절차

7개의 가열 구역을 구비한 동방향으로 회전하는 치합형 1 인치 이축 압출기 (L/D: 25)에서 샘플을 배합하였다. 중합체 펠릿 (폴리프로필렌 또는 HDPE), 충격 개질제 및 상용화제를 건조 블렌딩하고, 이를 수지 공급기를 거쳐 구역 1에 공급한 후 1 세트의 니딩 블록(kneading block) 및 운반 요소(conveying element)를 통해 통과시켰다. 압출물을 수조에서 냉각시키고 펠릿화하였다. 이어서, 펠릿화된 블렌드를 수지 공급 호퍼를 통해 재도입시키고, 니딩 블록 섹션을 통해 다시 통과시켜 완전한 용융을 보장하고, 그 후 유리 버블을 구역 4에 하류로 측면 공급하였다. 나머지 하류 공정에 대해서뿐만 아니라 유리 버블 측면 공급 지점에서, 고 채널 깊이 운반 부재 (OD/ID: 1.75)를 사용하였다.

폴리프로필렌의 경우, 구역 1에서의 온도는 150℃로 설정하였고, 다른 모든 구역은 220℃로 설정하였다. HDPE의 경우, 구역 1은 150℃로 설정하였고, 다른 모든 것은 각각 215℃로 설정하였다. 스크류 회전 속도를 두 경우 250 rpm으로 설정하였다. 압출물을 수조에서 냉각시키고 펠릿화하였다.

사출 성형 절차

미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 보이 머신즈 인크.(Boy Machines Inc.)에 의해 제조된, 28 mm 다목적 배럴 및 스크류를 갖는 BOY22D 사출 성형기를 사용하여 모든 샘플을 성형하였다. 인장, 굽힘 및 충격 바아에 대해 공동을 갖는 표준 ASTM 주형을 모든 성형품에 대하여 사용하였다. 사출 성형된 건본을 실온에서 그리고 주변 조건 하에서 36시간 이상 동안 실험실 벤치(lab bench) 상에 유지시킨 후 임의의 시험을 수행하였다.

비교예 1A 내지 비교예 1C 및 실시예 1

고밀도 폴리에틸렌계 제형

[0114] 12 중량% GB1 (0.46 g/cc)의 HDPE로의 첨가는 밀도를 약 10% 만큼 감소시키지만 (비교예 1A 및 비교예 1B 비교), 밀도의 감소는 노치 충격 강도가 65% 감소되는 희생을 통해 생긴다. 또한, 가해진 힘을 견디는 수지가 더 적어서 더 낮은 응력 수준에서 항복을 유발하기 때문에 인장 강도는 감소된다. 반면에, 증가된 수준의 인장 및 굽힘 모듈러스에 의해 증명되는 바와 같이, 강성이 증가한다는 것이 이점이다.

[0115] 감소된 충격 강도를 보상하기 위해서, 저 점도 충격 개질제 1 (190℃/2.16 kg에서 MFI 30 g/10분)을 비교예 1C에 첨가한다. 이러한 충격 개질제의 첨가는 노치 충격 강도를 32 J/m로부터 37 J/m로 증가시키는데, 이는 비충전된 HDPE (91 J/m)의 노치 충격 강도보다 여전히 충분히 아래이다. 충격 강도의 증가는 감소된 인장 강도 (유리 버블로 인해 23.3 MPa로부터 18 MPa로, 충격 개질제의 첨가로 인해 추가로 14.2 MPa로) 및 굽힘 강도 (24.9 MPa로부터 20.0 MPa로)의 희생을 통해 생긴다.

[0116] C2와 같은 폴리에틸렌을 기반으로 한 작용성 상용화제를 충격 개질제와 함께 사용할 경우, 인장 및 굽힘 강도가 또한 증가하면서, 노치 충격 강도는 37 J/m로부터 120 J/m로 현저하게 더욱 증가한다 (비교예 1C 및 실시예 1).

[0117] [표 3]

HDPE 게 제형

	비교예 1A		비교예 1B		비교예 1C		실시예 1	
	HDPE		유리 버블을 갖는 HDPE		유리 버블 및 충격 개질제를 갖는 HDPE		유리 버블, 충격 개질제 및 상용화제를 갖는 HDPE	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
HDPE	100	100	88	19.3	70.5	62.5	66.2	58.7
GB1	-	-	12.0	20.7	12.0	20.4	12.0	20.4
IM1	-	-	-	-	17.5	17.1	17.7	17.2
C2	-	-	-	-	-	-	4.1	3.7
밀도 (g/cc)	0.959		0.859		0.825		0.829	
밀도 감소 (%)	-		10.4		14.0		13.6	
TS (MPa)	23.2		18.0		14.2		20.0	
TM (MPa)	870		1415		900		875	
EL (%)	한계치 (limit)		115		200		16	
FS (MPa)	24.9		27.0		20.0		22.4	
2% 시컨트 (secant)에서 FM (MPa)	694		872		610		570	
NI (J/m)	91		32		37		120	
MFI (190℃, 2.16 kg)	7.5		4.2		4.8		4.5	
MFI/밀도 (l/g/cc)	7.8		5.1		5.6		5.3	

[0118]

[0119] **실시예 2 내지 실시예 4**

[0120] **HDPE 내의 충격 개질제 점도 및 블렌드의 효과**

[0121] 표 3의 실시예 2 내지 실시예 4는 실시예 1에서 IM1 (MFI = 30)과 같은 고 MFI 충격 개질제의 사용이 복합물의 최종 MFI를 더 높게 하는 반면, 실시예 2에서 IM3 (MFI = 1)과 같은 저 MFI 충격 개질제는 복합물의 최종 MFI를 더 낮게 한다는 것을 보여준다.

[0122] 실시예 1 및 실시예 3에서 고 MFI 충격 개질제의 사용은 복합물의 최종 MFI에 악영향을 주지 않지만, 실시예 2에서 저 MFI 충격 개질제는 복합물의 최종 MFI에 악영향을 줄 수 있다. 실시예 4는 최적화된 점도를 위해 고 MFI 충격 개질제 및 저 MFI 충격 개질제가 블렌딩될 수 있음을 나타낸다. 따라서, 본 발명은 또한 고 MFI 충격 개질제 및 저 MFI 충격 개질제의 블렌드인 이들 충격 개질제를 포함한다.

[0123] **상용화제의 올바른 선택**

[0124] 표 4는 HDPE에 대한 C2의 올바른 선택 (실시예 3)이 HDPE에 대한 C1의 선택 (비교예 1B)에 비해 충격 강도를 개선시킴을 명확히 나타낸다. 상용화제는 작용성 그래프트가 부착된 골격이 주요 매트릭스 수지와 공-결정화되고 그와 상용될 수 있도록 선택된다.

[0125] [표 4]

HDPE 게 제형

	비교예 1A		실시예 1		실시예 2		실시예 3		비교예 1B		비교예 1C		실시예 4	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
HDPE	100	100	66.2	58.7	66.2	58.7	66.2	58.7	66.2	58.7	70.5	62.5	66.2	58.7
GB1	-	-	12.0	20.4	12.0	20.4	12.0	20.4	12.0	20.4	12.0	20.4	12.0	20.4
IM1	-	-	17.7	17.2	-	-	-	-	-	-	-	-	8.8	8.6
IM2	-	-	-	-	-	-	17.7	17.2	17.7	17.2	17.5	17.1	-	-
IM3	-	-	-	-	17.7	17.2	-	-	-	-	-	-	8.9	8.6
C2	-	-	4.1	3.7	4.1	3.7	4.1	3.7	-	-	-	-	4.1	3.7
C1	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1	3.7	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.959		0.829		0.857		0.852		0.834		0.851		0.846	
감소 (%)	-		13.6		10.6		11.2		13.0		11.2		11.8	
TS (MPa)	23.2		20.0		18.0		18.0		13.0		13.1		18.3	
TM (MPa)	870		875		800		858		700		765		870	
EL (%)	한계치		16		36		40		한계치		한계치		34	
FS (MPa)	24.9		22.4		20.0		19.7		16.8		18.0		20.1	
2% 시컨트에서 FM (MPa)	694		570		560		562		487		570		575	
NI (J/m)	91		120		362		275		43		65		227	
MFI (190℃, 2.16 kg)	7.5		4.5		2.6		4.3		3.5		4.5		3.6	
MFI/밀도 (l/g/cc)	7.8		5.4		3.0		5.0		4.2		5.4		4.3	

[0126]

[0127] 실시예 5 및 비교예 2A 내지 비교예 2C

[0128] 저충격 폴리프로필렌 단일중합체계 제형

[0129] HDPE에 의해 관찰된 것과 유사하게 표 4에서 관찰된 바와 같이, 유리 버블의 폴리프로필렌 단일중합체로의 첨가는 밀도를 약 9.3% 만큼 (비교예 2A와 비교예 2B 비교) 감소시키지만, 이 밀도 감소는 노치 충격 강도를 약 50% 감소시키는 희생을 통해 생긴다.

[0130] 감소된 충격 강도를 보상하기 위해서, 저 점도 충격 개질제 IM1 (190℃/2.16 kg에서 MFI 30 g/10분)을 비교예 2C에 첨가한다. 이러한 충격 개질제의 첨가는 노치 충격 강도를 24.7로부터 46.3 J/m로 87% 증가시킨다. 충격 강도의 증가는 감소된 인장 강도 (유리 버블로 인해 29.2 MPa로부터 19.3 MPa로, 충격 개질제의 첨가로 인해 추가로 13.9 MPa로) 및 굽힘 강도 (37.6 MPa로부터 23.8 MPa로)의 희생을 통해 생긴다.

[0131] 폴리프로필렌을 기반으로 한 작용성 상용화제 (C1)를 충격 개질제와 함께 사용할 경우, 인장 및 굽힘 강도가 또한 증가하면서, 노치 충격 강도는 46.3 J/m로부터 60 J/m로 더욱 증가한다 (3과 4 비교).

[0132] [표 5]

저충격 폴리프로필렌 단일중합체계 제형

	비교예 2A		비교예 2B		비교예 2C		실시예 5	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP1	100	100	90	78	69	62	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1
밀도 (g/cc)	0.9		0.816		0.802		0.801	
TS (MPa)	29.2		19.3		13.9		19.1	
TM (MPa)	1190		1690		900		1180	
EL (MPa)	한계치		140		한계치		14	
FS (MPa)	37.6		34.5		23.8		28.9	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1063		1575		970		1075	
NI (J/m)	48		24.7		46.3		60.0	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4.7		2.3		3.8		4.7	
MFI/밀도 (l/g/cc)	5.2		2.8		4.7		5.9	

[0133]

[0134] 실시예 6 내지 실시예 8

[0135] 저충격 폴리프로필렌의 충격 개질제 점도 및 블렌드의 효과

[0136] 표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 5에서 IM1 (MFI = 30)과 같은 고 MFI 충격 개질제의 사용이 복합물의 최종 MFI를 5.5가 되게 하는 반면, IM3 (실시예 7)과 같은 저 MFI 충격 개질제는 복합물의 최종 MFI를 2.9가 되게 한다.

[0137] 실시예 5 및 실시예 6에서 고 MFI 충격 개질제의 사용은 복합물의 최종 MFI에 악영향을 주지 않는다. 실시예 8은 최적화된 점도를 위해 고 MFI 충격 개질제와 저 MFI 충격 개질제가 블렌딩될 수 있음을 나타낸다.

[0138] [표 6]

저충격 폴리프로필렌 단일중합체계 제형

	비교예 2A		실시예 5		실시예 6		실시예 7		실시예 8	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP1	100	100	65	58.3	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22.0	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM1	-	-	17	16.1	-	-	-	-	8.5	8.05
IM2	-	-	-	-	17	16.1	-	-	-	-
IM3	-	-	-	-	-	-	17	16.1	8.5	8.05
밀도 (g/cc)	0.9		0.801		0.797		0.798		0.798	
TS (MPa)	29.2		19.1		20.8		22.0		21.9	
TM (MPa)	1190		1180		1170		1228		1207	
EL (MPa)	한개치		14		26		25		29	
FS (MPa)	37.6		28.9		29.4		31.4		30.3	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1063		1075		1030		1090		1050	
NI (J/m)	48		60.0		87		125		85	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4.7		5.5		4.4		2.9		3.9	
MFI/밀도 (1/g/cc)	5.2		6.9		5.5		3.6		4.9	

[0139]

[0140] 실시예 9 및 비교예 3A 내지 비교예 3C

[0141] 중충격 폴리프로필렌 공중합체계 제형

[0142] 실시예 9에서, 저충격 폴리프로필렌에서와 같이 중충격 폴리프로필렌에서 동일한 효과가 관찰됨을 명백히 나타낸다 (충격 강도가 증가하면서 인장 및 굽힘 강도도 증가함).

[0143] 유리 버블의 첨가는 밀도를 약 9.3% 만큼 (비교예 3A 및 비교예 3B 비교) 감소시키지만, 이 밀도 감소는 노치 충격 강도를 약 55% 감소시키는 희생을 통해 생긴다.

[0144] 감소된 충격 강도를 보상하기 위해서, 저 점도 충격 개질제 IM1 (190℃/2.16 kg에서 MFR 30 g/10분)을 비교예 3C에 첨가한다. 이러한 충격 개질제의 첨가는 노치 충격 강도를 37.6 J/m로부터 92.7 J/m로 146% 증가시킨다. 충격 강도의 증가는 감소된 인장 강도 (유리 버블로 인해 26.6 MPa로부터 16.5 MPa로, 충격 개질제의 첨가로 인해 추가로 12.7 MPa로) 및 굽힘 강도 (34.6 MPa로부터 29.3 MPa로)의 희생을 통해 생긴다.

[0145] 작용성 상용화제를 충격 개질제와 함께 사용할 경우, 인장 및 굽힘 강도가 또한 증가하면서, 노치 충격 강도는 92.7 J/m로부터 122 J/m로 더욱 증가한다 (비교예 3C 제형 및 실시예 9 제형 비교).

[0146] [표 7]

중충격 폴리프로필렌 공중합체계 제형

	비교예 3A		비교예 3B		비교예 3C		실시예 9	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP2	100	100	90	78	69	62	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1
밀도 (g/cc)	0.9		0.803		0.799		0.797	
TS (MPa)	26.6		16.5		12.7		16.6	
TM (MPa)	1083		1390		830		1031	
EL (MPa)	한계치		한계치		한계치		25.6	
FS (MPa)	34.5		29.3		19.8		24.9	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1151		1405		885		1006	
NI (J/m)	84.1		37.6		92.7		122.0	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4		2.55		2.75		3.8	
MFI/밀도 (1/g/cc)	4.5		3.2		3.4		4.8	

[0147]

[0148] 실시예 10 및 비교예 4A 내지 비교예 4C

[0149] 고충격 폴리프로필렌 공중합체계 제형

[0150] 몇몇 자동차용 플라스틱은 (특히, 외장용으로) 고충격 폴리프로필렌을 사용하고, 유리 버블에 의한 중량 감소는 고충격을 필요로 하는 부품으로의 침투를 더 어렵게 한다. 실시예 10에서, 본 발명은 또한 고충격 중합체에 적용할 수 있고, 고충격을 필요로 하는 사양을 만족하도록 도울 수 있다는 것을 명백히 나타낸다. 14 중량% GB1을 단독으로 사용하고, 활석 및 유리 섬유와 같은 보강 충전제를 용이하게 첨가하여 이들 현재의 제형을 강화시키고 모듈러스 및 강도를 더욱 증가시킬 수 있음을 주목한다.

[0151] 고충격 폴리프로필렌에서, 노치 충격 강도 감소는 545 J/m로부터 65 J/m로 87%로 현저하다. 밀도에 어떠한 손상을 끼치지 않으면서 충격 강도를 215 J/m까지도 현저히 회복시킨다. 실시예 10에서, 조합된 저밀도 비작용화 충격 개질제와 작용성 상용화제가 또한 인장 및 굽힘 강도를 증가시키면서 충격 강도를 증가시키는 동일한 개선을 또한 보여준다는 것을 명백히 나타낸다.

[0152] [표 8]

고충격 폴리프로필렌 공중합체계 제형

	비교예 4A		비교예 4B		비교예 4C		실시예 10	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP3	100	100	90	78	69	62	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6
IM1	-	-	-	-	-	-	17	16.1
밀도 (g/cc)	0.89		0.803		0.806		0.800	
TS (MPa)	20.6		13.1		11.5		14.0	
TM (MPa)	823		1307		748		851	
EL (MPa)	한계치		70		한계치		45	
FS (MPa)	27.2		23.6		15.8		20.4	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	912		1240		792		820	
NI (J/m)	545		66		180		215	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4		2.35		2.2		3.25	
MFI/밀도 (1/g/cc)	4.5		2.9		2.7		4.1	

[0153]

[0154] 실시예 11 및 비교예 5A 내지 비교예 5D

[0155] 고충격 폴리프로필렌 내의 충격 개질제 점도 및 블렌드의 효과

[0156] [표 9]

고충격 폴리프로필렌 단일중합체 제형

	비교예 5A		비교예 5B		비교예 5C		비교예 5D		실시에 11	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP3	100	100	65	58.3	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22.0	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM1	-	-	17	16.1	-	-	-	-	8.5	8.05
IM2	-	-	-	-	17	16.1	-	-	-	-
IM3	-	-	-	-	-	-	17	16.1	8.5	8.05
밀도 (g/cc)	0.89		0.800		0.792		0.792		0.793	
TS (MPa)	20.6		14.0		14.2		15.0		14.8	
TM (MPa)	823		850		875		900		880	
EL (MPa)	한계치		45		59		60		64	
FS (MPa)	27.2		20.4		20.0		20.9		20.4	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	912		820		1030		1090		1050	
NI (J/m)	545		215		275		318		295	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4		3.3		3.1		2.4		2.6	
MFI/밀도 (1/g/cc)	4.5		4.1		3.9		3.0		3.3	

[0157]

[0158] 비교예 6A 내지 비교예 6F

[0159] 상용화제 단독

[0160] 충격 개질제 없이 상용화제만을 사용함

[0161] 표 10에서, 상용화제의 존재는 저충격, 중충격 또는 고충격 중합체 중 어떤 것에서도 노치 충격 강도를 유의하게 변화시키지 않는다.

[0162] [표 10]

충격 개질제가 없고 상용화제만을 사용하는 효과

	비교예 6A		비교예 6B		비교예 6C		비교예 6D		비교예 6E		비교예 6F	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP1	90	78	81	73.5								
PP2					90	78	81	73.5				
PP3									90	78	81	73.5
GB1	14	22	14	22	14	22	14	22	14	22	14	22
C1	-	-	5	4.5	-	-	5	4.5	-	-	5	4.5
밀도 (g/cc)	0.816		0.795		0.803		0.795		0.803		0.800	
TS (MPa)	19.3		30.0		16.5		24.5		13.1		19.5	
TM (MPa)	1690		1760		1390		1647		1307		1349	
EL (MPa)	140		5		한계치		4.8		70		14	
FS (MPa)	34.5		43.9		29.3		37.3		23.6		30.2	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1575		1525		1405		1467		1240		1365	
NI (J/m)	24.7		33.4		37.6		47.1		66.2		64.1	
MFI (210℃, 2.16 kg)	2.3		2.6		2.55		3.0		2.35		3.15	
MFI/밀도 (1/g/cc)	2.8		3.3		3.2		3.8		2.9		3.9	

[0163]

[0164] 비교예 7A 내지 비교예 7F 및 실시에 12

[0165] 상용화제의 올바른 선택

[0166] 표 11은 PP1에 대한 C1의 올바른 선택 (실시에 12)이 PP1에 대한 C2의 선택 (비교예 7E)에 비해 충격 강도를 개선시킴을 명확히 나타낸다. 상용화제는 작용성 그래프트가 부착된 골격이 주요 매트릭스 수지와 공-결정화되고 그와 상용될 수 있도록 선택된다.

[0167] [표 11]

	비교예 7A		비교예 7B		비교예 7C		비교예 7D		비교예 7E		비교예 7F		실시에 12	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP1	100	100	90	78	69	62	81	73.6	65	58.5	81	73.5	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22	14	22.0	14	22	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4.5	4	3.6
C2	-	-	-	-	-	-	5	4.4	4	3.5	-	-	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	-	-	17	16.0	-	-	17	16.1
밀도 (g/cc)	0.9		0.816		0.802		0.814		0.808		0.795		0.801	
TS (MPa)	29.2		19.3		13.9		25.1		16.1		30.0		19.1	
TM (MPa)	1190		1690		900		1650		930		1760		1180	
EL (MPa)	한계치		140		한계치		5		57		5		14	
FS (MPa)	37.6		34.5		23.8		40.2		26.1		43.9		28.9	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1063		1575		970		1630		830		1525		1075	
NI (J/m)	48		24.7		46.3		23.8		44.7		33.4		60.0	
MFI (210℃, 2.16 kg)	4.0		2.3		3.8		2.3		4.3		2.6		4.7	
MFI/밀도 (l/g/cc)	4.4		2.8		4.7		2.8		5.3		3.3		5.9	

[0168]

[0169] 실시에 13 및 비교예 8A 내지 비교예 8C

[0170] 대안의 유리 버블

[0171] 표 12의 제형은 대안의 유리 버블을 사용한 것을 제외하고는 표 3의 제형과 유사하였다. 표 12는 복합물의 충격 강도가 충격 개질제와 올바른 상용화제의 조합 (실시에 13)에 의해 다시 개선됨을 명확히 나타낸다.

[0172] [표 12]

	비교예 8A		비교예 8B		비교예 8C		실시에 13	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
HDPE	100	100	88	20.7	72.5	70.0	66.2	63.7
GB2	-	-	10	79.3	10.0	11.5	12	13.8
IM	-	-	-	-	17.5	18.4	17.7	18.6
C2	-	-	-	-	-	-	4.1	4.0
밀도 (g/cc)	0.959		0.939		0.926		0.923	
밀도 감소 (%)	-		2		3.4		3.8	
TS (MPa)	24.1		23.2		17.2		18.8	
EL (%)	160		18		76		47	
TM (MPa)	973		1430		804		781	
FS (MPa)	26.0		29.5		21.2		21.3	
2% 시컨트에서 FM (MPa)	714		864		577		588	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	920		1133		732		740	
NI (J/m)	91		39		71		112	
MFI (190℃, 2.16 kg)	7.5		5.25		6.05		6.25	
MFI/밀도 (l/g/cc)	7.8		5.6		6.5		6.8	

[0173]

[0174] 실시에 14, 실시에 15, 실시에 16 및 비교예 9A 내지 비교예 9C

[0175] [표 13]

	비교예 9A		비교예 9B		비교예 9C		실시에 14		실시에 15		실시에 16	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP4	100	100	90	78	69	62	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1
IM2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.90		0.814		0.813		0.815		0.815		0.815	
TS (MPa)	21.6		13.0		10.6		15.2		15.0		15.6	
TM (MPa)	906		1186		778		866		810		810	
EL (%)	한계치		134		한계치		60		80		80	
굽힘 강도 (MPa)	27.9		22.7		15.7		21.7		21.1		21.6	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	915		1209		812		883		848		853	
NI (J/m)	205		47		120		273		311		397	
MFI (230℃, 2.16 kg)	8.7		5.3		4.6		5.3		5.0		4.2	
MFI/밀도 (l/g/cc)	9.7		6.5		5.7		6.5		6.1		5.2	

[0176]

[0177] 실시에 17, 실시에 18, 실시에 19 및 비교예 10A 내지 비교예 10C

[0178] [표 14]

	비교예 10A		비교예 10B		비교예 10C		실시에 17		실시에 18		실시에 19	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP5	100	100	90	78	69	62	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1
IM2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.90		0.814		0.812		0.816		0.817		0.820	
TS (MPa)	21.5		12.3		9.7		14.0		13.8		14.3	
TM (MPa)	1051		1353		856		846		844		840	
EL (%)	한계치		40		138		45		42		36	
FS (MPa)	27.9		22.7		15.7		21.7		21.1		21.6	
% 시컨트에서 FM (MPa)	1056		1334		842		837		824		837	
NI (J/m) 노치 D256	151		43		117		263		300		320	
MFI (230℃, 2.16 kg)	20.6		10.7		10.2		10.3		9		6.8	
MFI/밀도 (l/g/cc)	22.9		13.1		12.6		12.6		11.0		8.3	

[0179]

[0180] 실시에 20, 실시에 21, 실시에 22 및 비교예 11A 내지 비교예 11C

[0181] [표 15]

	비교예 11A		비교예 11B		비교예 11C		실시에 20		실시에 21		실시에 22	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP6	100	100	90	78	69	62	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1
IM2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.90		0.810		0.813		0.815		0.817		0.815	
TS (MPa)	18.8		11.1		8.6		12.6		12.8		13.0	
TM (MPa)	917		1245		802		782		780		776	
EL (%)	51		20		70		23		28		18.5	
FS (MPa)	27.9		22.7		14.9		19.4		19.3		19.7	
% 시컨트에서 FM (MPa)	940		1205		790		810		800		800	
NI (J/m) 노치 D256	168		46		126		200		265		276	
MFI (230℃, 2.16 kg)	36.6		18.1		14.7		14.7		13.4		10.2	
MFI/밀도 (l/g/cc)	40.7		22.3		18.1		18.0		16.4		12.5	

[0182]

[0183] 실시에 23, 실시에 24, 실시에 25 및 비교예 12A 내지 비교예 12C

[0184] [표 16]

	비교예 12A		비교예 12B		비교예 12C		실시에 23		실시에 24		실시에 25	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP7	100	100	90	78	69	62	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1
IM2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.90		0.817		0.818		0.812		0.823		0.820	
TS (MPa)	18.2		11.1		8.9		12.6		12.8		12.9	
TM (MPa)	917		1245		802		782		780		776	
EL (%)	30		13		52		23		22		14	
FS (MPa)	26.0		20.7		15.0		19.2		19.0		19.4	
% 시컨트에서 FM (MPa)	866		1119		761		788		767		786	
NI (J/m) 노치 D256	128		41		125		260		300		250	
MFI (230℃, 2.16 kg)	55		27		22		17.6		18.5		13.1	
MFI/밀도 (l/g/cc)	61.1		33.0		26.9		21.7		22.5		16.0	

[0185]

[0186] 실시에 26, 실시에 27, 실시에 28 및 비교예 13A 내지 비교예 13C

[0187] [표 17]

	비교예 13A		비교예 13B		비교예 13C		실시에 26		실시에 27		실시에 28	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP8	100	100	90	78	69	62	65	58.3	65	58.3	65	58.3
GB1	-	-	14	22	14	22	14	22.0	14	22.0	14	22.0
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6	4	3.6	4	3.6
IM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1
IM2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	16.1	-	-
IM1	-	-	-	-	17	16	17	16.1	-	-	-	-
밀도 (g/cc)	0.90		0.824		0.817		0.815		0.823		0.822	
TS (MPa)	15.9		10.0		8.8		10.2		10.0		10.5	
TM (MPa)	846		993		530		640		578		577	
EL (%)	33		34		130		52		71		83	
FS (MPa)	19.9		14.9		12.3		14.3		13.8		14.3	
% 시컨트에서 FM (MPa)	747		780		534		590		558		573	
NI (J/m) 노치 D256	660		153		125		381		423		455	
MFI (230℃, 2.16 kg)	18.9		8.6		8.8		8.4		8.8		6.7	
MFI/밀도 (l/g/cc)	21.0		10.4		10.8		10.3		10.7		8.2	

[0188]

[0189] 실시예 29 및 비교예 13A, 비교예 13B, 비교예 14A

[0190] [표 18]

	비교예 13A		비교예 13B		비교예 14A		실시에 29	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP8	100	100	90	78	70	63	66	59.4
GB1	-	-	14	22	13	21	13	21.1
C1	-	-	-	-	-	-	4	3.6
IM4	-	-	-	-	17	16	17	15.9
밀도 (g/cc)	0.90		0.824		0.819		0.824	
TS (MPa)	15.9		10.0		9.1		13.6	
TM (MPa)	846		993		864		865	
EL (%)	33		34		35		30	
FS (MPa)	19.9		14.9		14.9		19.4	
% 시컨트에서 FM (MPa)	747		780		779		802	
NI (J/m) 노치 D256	660		153		233		316	
MFI (230℃, 2.16 kg)	18.9		8.6		5.3		5.8	
MFI/밀도 (l/g/cc)	21.0		10.4		6.5		7.0	

[0191]

[0192] 실시예 30과 비교예 13A, 비교예 13B 및 비교예 15A

[0193] 상용화제의 올바른 선택

[0194] 표 19는 PP7에 대한 C1의 올바른 선택 (실시에 30)이 PP7에 대한 C2의 선택 (비교예 15A)에 비해 충격 강도를 개선시킴을 명확히 나타낸다. 상용화제는 작용성 그래프가 부착된 골격이 주요 매트릭스 수지와 공-결정화되고 그와 상용될 수 있도록 선택된다.

[0195] [표 19]

	비교예 13A		비교예 13B		실시에 30		비교예 15A	
	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%	중량%	부피%
PP7	100	100	90	78	65	58.3	64.7	58.2
GB1	-	-	14	22	14.0	22.0	14.0	22.2
C1	-	-	-	-	4.0	3.6	-	-
C2	-	-	-	-	-	-	4.0	3.4
IM2	-	-	-	-	17	16.1	17.3	16.2
밀도 (g/cc)	0.90		0.817		0.823		0.813	
TS (MPa)	18.2		11.1		12.8		9.6	
TM (MPa)	917		1245		780		590	
EL (%)	30		13		22		43	
FS (MPa)	26.0		20.7		19.0		14.4	
% 시컨트에서 FM (MPa)	866		1119		767		543	
NI (J/m) 노치 D256	128		41		300		89	
MFI (230℃, 2.16 kg)	55		27		18.5		18.4	
MFI/밀도 (l/g/cc)	61.1		33.0		22.5		22.6	

[0196]

[0197] 실시에 31 및 실시에 32와 비교예 13A, 비교예 13B 및 비교예 15B

[0198] 상용화제의 바람직한 양

[0199] 표 20은 PP7에 대한 상용화제의 바람직한 양 (실시에 30 및 실시에 31)이 개선된 충격 강도를 보여주는 반면, 더 낮은 양 (비교예 15A)은 비충전된 대조군 수치 비교예 13A 및 상용화제 0%와 오직 상기에 나타낸 충격 개질제를 함유하는 것(비교예 12C)과 비교할 때 충격 강도를 저하시킨다는 것을 명확하게 나타낸다. 바람직한 양은 2 내지 4%이다.

[0200] [표 20]

성분	비교예 13A		비교예 13B		실시에 30		실시에 31		비교예 15B	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP7	100	100	90	78	65	58.3	66.7	60.2	67.8	60.8
GB1	-	-	14	22	14.0	22.0	14.0	21.8	14.0	22.2
C1	-	-	-	-	4.0	3.6	2.1	1.9	1.1	0.9
IM2	-	-	-	-	17	16.1	17.2	16.1	17.2	16.0
밀도 (g/cc)	0.90		0.817		0.823		0.811		0.811	
TS (MPa)	18.2		11.1		12.8		12.6		11.9	
TM (MPa)	917		1245		780		800		777	
EL (%)	30		13		22		25		28	
FS (MPa)	26.0		20.7		19.0		17.9		17.1	
% 시컨트에서 FM (MPa)	866		1119		767		712		693	
NI (J/m) 노치 D256	128		41		300		240		111	
MFI (230℃, 2.16 kg)	55		27		18.5		18.1		19.4	
MFI/밀도 (l/g/cc)	61.1		33.0		22.5		22.3		23.9	

[0201]

[0202] 실시에 33, 실시에 34 및 실시에 35와 비교예 16A, 비교예 13B 및 비교예 15B

[0203] 충격 개질제의 바람직한 양

[0204] [표 21]

	비교예 13A		비교예 13B		비교예 16A		실시예 33		실시예 34		실시예 35		실시예 36		비교예 16B	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP7	100	100	90	78	77.7	70.6	73.8	66.9	70.2	63.2	65	58.3	56.7	51.2	46.1	41.4
GB1	-	-	14	22	14.0	21.7	14.0	21.7	14	22.3	14.0	22.0	14.0	21.5	14.0	21.4
C1	-	-	-	-	4.0	3.6	4.0	3.6	4.1	3.6	4.0	3.6	4.0	3.6	4.1	3.6
IM2	-	-	-	-	4.3	4.1	8.2	7.7	11.7	11.0	17	16.1	25.2	23.7	35.8	33.5
밀도 (g/cc)	0.90		0.817		0.812		0.811		0.811		0.823		0.809		0.806	
TS (MPa)	18.2		11.1		16.6		14.9		14.7		12.8		10.4		8.2	
TM (MPa)	917		1245		1086		1040		940		780		623		355	
EL (%)	30		13		4		7		11		22		48		102	
FS (MPa)	26.0		20.7		25.5		23.6		21.6		19.0		14.6		10.1	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	866		1119		990		937		850		767		590		385	
NI (J/m) 노치 D256	128		41		83		142		193		300		340		380	
MFI (230℃, 2.16 kg)	55		27		25.8		21.8		19.6		18.5		13.8		15.2	
MFI/밀도 (l/g/cc)	61.1		33.0		31.8		26.9		24.2		22.5		17.1		18.9	

[0205]

[0206] **비교예 2A, 비교예 17A, 비교예 17B, 비교예 17C, 비교예 17D, 비교예 2C 및 실시예 5**

[0207] **유리 버블의 부재 하의 상용화제의 효과**

[0208] 비교예 17A와 비교예 17B를 비교하면, 20% 폴리올레핀 탄성중합체를 갖는 화합물로의 상용화제의 첨가는 충격 강도의 추가적인 향상을 초래하지 않는다는 것을 알 수 있다. 사실상, 충격 강도는 약간 감소한다.

[0209] 비교예 17A와 비교예 17B의 비교는 또한 상용화제가 15.5 중량% 충격 개질제를 함유하는 화합물의 충격 강도에 대해 애매하거나 무시할 정도의 개선 (4% 증가) 효과를 가짐을 보여준다.

[0210] 이러한 결과는, 상용화제 유형 및 양의 올바른 선택이 폴리올레핀 탄성중합체를 함유하는 화합물의 충격 강도를 개선시키는 유리 버블 함유 제형에 의해 알게 되는 결과와 상반된다 (충격 강도가 30% 증가한, 비교예 2C 및 실시예 5의 비교).

[0211] [표 22]

	비교예 2A		비교예 17A		비교예 17B		비교예 17C		비교예 17D		비교예 2C		실시예 5	
	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %	중량 %	부피 %
PP1	100	100	80	79.3	75.3	74.7	84.5	84.0	80.9	80.4	69	62	65	58.3
GB1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	22	14	22.0
C1	-	-	-	-	4.7	4.6	-	-	3.6	3.5	-	-	4	3.6
IM1	-	-	20	20.7	20	20.7	15.5	16.0	15.5	16.0	17	16	17	16.1
밀도 (g/cc)	0.9		0.894		0.909		0.895		0.907		0.802		0.801	
TS (MPa)	29.2		21.0		23.2		23.2		25.6		13.9		19.1	
TM (MPa)	1190		756		878		859		965		900		1180	
EL (%)	한계치		한계치		한계치		한계치		한계치		한계치		14	
FS (MPa)	37.6		23.6		28.7		26.5		31.8		23.8		28.9	
1% 시컨트에서 FM (MPa)	1063		709		849		808		977		970		1075	
NI (J/m) 노치 D256	48		246		216		147		153		46		60	
MFI (230℃, 2.16 kg)	4.7		11.0		11.0		9.65		9.0		3.8		4.7	
MFI/밀도 (l/g/cc)	5.2		12.3		12.1		10.8		9.9		4.5		5.5	

[0212]

[0213] 본 발명은 전술한 실시 형태에 의해 제한되는 것이 아니라, 하기의 청구범위 및 그 임의의 등가물에 기술된 제한에 의해 좌우되어야 한다. 본 발명은 본 명세서에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소의 부재 시에도 적절하게 실시될 수 있다.