



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0029372  
 (43) 공개일자 2013년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 23/10* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01) *C08F 297/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7025337  
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월18일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년09월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/052397  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/117032  
 국제공개일자 2011년09월29일  
 (30) 우선권주장  
 10157987.8 2010년03월26일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 61/341,578 2010년04월01일 미국(US)

(71) 출원인  
**바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘**  
 이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에이  
 (72) 발명자  
**메클렌부르크 토마스**  
 독일 35510 부츠바흐 라헨백 16아  
**마사리 파올라**  
 이탈리아 아이-44121 페라라 비아 이 파를피 3  
**치아라포니 마르코**  
 이탈리아 아이-44123 페라라 비아 리소르지멘토 84  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **히테로상 폴리올레핀 조성물**

**(57) 요약**

결정질 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체 (A1) (MFR ≤ 50 g/10 min) 60-80 중량%; 및 에틸렌 (A2) 의 공중합체(들) 20-40 중량% 를 포함하는 중합체 블렌드 (A) 를 포함하는, 높은 치수 안정성 및 양호한 미적 외관이 요구되는 ABS 스티렌계 수지 대체물로서 적합한 중합체 조성물. 상기 중합체 블렌드 (A) 는 MFR 값이 30 g/10 min 이하이고; (A1) 및 (A2) 의 양은 중합체 블렌드 (A) 의 총 중량에 대한 것이다. 중합체 조성물은 탈크 광물 충전제 (B) 20-40 중량% 를 추가로 포함하고; 성분 (B) 의 양은 조성물의 총 중량에 대한 것이다. 임의로 중합체 조성물은, 경도 (Shore A, ASTM D-2240) 값이 80 points 이하인, (A2) 와 상이한 엘라스토머 중합체 (C) 1-5 중량% 를 추가로 포함하고; 성분 (C) 의 양은 조성물의 총 중량에 대한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기를 포함하는 중합체 조성물:

A) 하기를 포함하는 중합체 블렌드:

A1) 결정질 프로필렌 단독중합체 또는 5 중량% 이하의 에틸렌 및/또는 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 공중합체 60-80 중량%, 상기 단독중합체 또는 공중합체는 MFR (230℃, 2.16 kg) 값이 50 g/10 min 이하이고, 실온 (약 25℃) 에서 자일렌에 가용성인 분획의 함량이 7 중량% 이하임; 및

A2) 15 내지 35 중량% 의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 에틸렌과 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 하나 이상의 공중합체(들) 20-40 중량%;

상기 중합체 블렌드 (A) 는 MFR 값이 30 g/10 min 이하이고; 에틸렌의 총 함량이 20 중량% 이상이고; C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량이 4.5 중량% 이상이고; 에틸렌의 총 함량 대 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량의 비가 2.3 이상이고, 실온에서 자일렌에 가용성인 분획의 고유 점도 값이 1.5 dl/g 이하이고, (A1) 및 (A2) 의 양은 중합체 블렌드 (A) 의 총 중량에 대한 것임;

B) 탈크 광물 충전제;

여기서 성분 (B) 의 양은 조성물의 총 중량에 대해 20-40 중량% 임.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 중합체 조성물:

C) 경도 (Shore A, ASTM D-2240) 값이 80 이하인, (A2) 와 상이한 엘라스토머 중합체;

여기서 성분 (C) 의 양은 조성물의 총 중량에 대해 1-15 중량% 임.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 하기를 포함하는 중합체 조성물:

A) 하기를 포함하는 중합체 블렌드 76 내지 60 중량%:

A1) 결정질 프로필렌 단독중합체 또는 5 중량% 이하의 에틸렌 및/또는 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 공중합체 60-80 중량%, 상기 단독중합체 또는 공중합체는 MFR (230℃, 2.16 kg) 값이 50 g/10 min 이하이고, 실온 (약 25℃) 에서 자일렌에 가용성인 분획의 함량이 7 중량% 이하임; 및

A2) 15 내지 35 중량% 의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 에틸렌과 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 하나 이상의 공중합체(들) 20-40 중량%;

상기 중합체 블렌드 (A) 는 MFR 값이 30 g/10 min 이하이고; 에틸렌의 총 함량이 20 중량% 이상이고; C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량이 4.5 중량% 이상이고; 에틸렌의 총 함량 대 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량의 비가 2.3 이상이고, 실온에서 자일렌에 가용성인 분획의 고유 점도 값이 1.5 dl/g 이하이고, (A1) 및 (A2) 의 양은 중합체 블렌드 (A) 의 총 중량에 대한 것임;

B) 탈크 광물 충전제 22-30 중량%; 및

C) 경도 (Shore A, ASTM D-2240) 값이 80 이하인, (A2) 와 상이한 엘라스토머 중합체 2-10 중량%.

**청구항 4**

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 성분 (C) 의 분자량 분포 (GPC 를 통해 측정된 Mw/Mn) 가 1 내지 3 인 조성물.

**청구항 5**

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀에서 유래하는 20 wt 이상의 단위를 함유하는 에틸렌과 C<sub>3</sub>-

C10 α-올레핀의 공중합체로부터 성분 (C) 가 선택되는 조성물.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 성분 (C) 가 하기로 이루어지는 균으로부터 선택되는 조성물:

- (a) 20 wt% 내지 45 wt% 의 1-옥텐 (13C-NMR 분석) 을 갖는 에틸렌과 1-옥텐의 엘라스토머 공중합체,
- (b) 20 wt% 내지 40 wt% 의 1-부텐 (13C-NMR 분석) 을 갖는 에틸렌과 1-부텐의 엘라스토머 열가소성 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항 내제 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 블렌드 성분 (A) 가, 140°C 이상의 DSC 용융 온도 피크 (T<sub>m1</sub>) 와 구별가능한, 80 내지 140°C 의 용융 온도 피크 (T<sub>m2</sub>) 를 보이는 DSC 써모그램 프로파일을 갖는 중합체 조성물.

**청구항 8**

제 1 항 내제 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물을 포함하는 성형품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 무정형 스티렌계 중합체가 전형적으로 사용되는 재료인 공구 상자, 배터리 케이싱, 장남감, 수하물 뿐만 아니라 미적 요구조건이 높은 가전제품 케이싱 (appliances casing) (예, 잔디 및 정원 제품, 백색 가전제품의 가시적 부품) 분야에서 요구되는 바와 같이 높은 표면 품질 및 몰드 (mould) 의 치수 안정성을 요구하는 응용물을 위한, 성형품 부품, 특히 사출 성형에 의해 취득되는 물품의 제조에 응용되는 헤테로상 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 상기 재료를 폴리올레핀 재료로 대체하는데 요구되는 특성들의 균형은 적합한 중합체 구조 및 성분을 선별하는 노력을 요구하는 힘든 목적이다.

**배경기술**

- [0002] 국제 출원 W02005/014715 에는, 하기를 포함하는 (중량%), 굴곡 탄성률 (flexural modulus) 값이 1000 MPa 초과, 특히 1100 MPa 초과이면서도, 여전히 전반적 기계적 특성들의 양호한 균형 및 매우 낮은 열 수축 값을 유지하는, 폴리올레핀 조성물이 기재되어 있다:
- [0003] (A) 다분산성 지수가 5 내지 15 이고 용융 흐름률이 20 내지 78 g/10 min 인 넓은 분자량 분포 프로필렌 중합체 60 내지 85 중량%, 및
- [0004] (B) 65 중량% 이상의 에틸렌을 함유하는 부분적으로 자일렌-가용성인 올레핀 중합체 고무 15 내지 40 중량%.
- [0005] W02005121240 에는, 특히 높은 굴곡 탄성률 값과 매우 낮은 열 수축 값이 특징인 추가의 엘라스토머 성분 및 광물 충전제와 임의로 조합된, 특정 프로필렌 중합체 및 에틸렌/α-올레핀(들) 공중합체가 공개되어 있다.
- [0006] W02005121240 에 공개되어 있는 광물 충전제 (예, 탈크) 의 양은 조성물의 20 중량% 이하 (실시예에서 0.85 및 6 중량%) 이다.
- [0007] 특성들의 전체적 균형은 아직 완전히 만족스럽지는 않으며, 특히 성형 수축이 스티렌계 중합체 (ABS) 와 같은 다른 재료와 비슷한 값에 도달하지 않는다.
- [0008] 국제 특허 출원 W02008079998 에는, 엘라스토머성 충격 조절제 (Engage) 와 동일배열성 프로필렌의 블렌드를 포함하는 탈크 충전된 TPO's 가 개시되어 있다. 충격 조절제는 기하 구속 촉매작용 (constrained geometry catalysis) 에 의해 취득되는 공중합체이고, 성분들은 폴리카르보네이트/ABS 재료의 HDT 및 굴곡 탄성률을 갖는 낮은 광택 조성물을 취득하도록 선택된다.
- [0009] ABS 및 PS 재료와 비슷한 특성들 특히 열 수축 및 표면 품질 (높은 광택 균일성 및 내스크래치성) 의 균형이 개선된 폴리올레핀 조성물이 여전히 필요하다.

**발명의 내용**

- [0010] 따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:
- [0011] A) 하기를 포함하는 중합체 블렌드:
- [0012] A1) 프로필렌 단독중합체 또는 5 중량% 이하의 에틸렌 및/또는 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 공중합체 60-80 중량%, 바람직하게는 65-75 중량%, 상기 단독중합체 또는 공중합체는 MFR (230℃, 2.16 kg) 값이 50 미만, 바람직하게는 25 내지 40 g/10 min 이고, 실온 (약 25℃) 에서 자일렌에 가용성인 분획의 함량이 7 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 2 중량% 이하임; 및
- [0013] A2) 15 내지 35 중량%, 바람직하게는 20 내지 30 중량% 의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)을 함유하는 에틸렌과 하나 이상의 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)과의 하나 이상의 공중합체(들) 20-40 중량%, 바람직하게는 25-35 중량%;
- [0014] 상기 중합체 블렌드 (A) 는 MFR 값이 30 g/10 min 이하, 바람직하게는 10 내지 30 g/10 min, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 g/10 min 이고, 에틸렌의 총 함량이 20 중량% 이상이고, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량이 4.5 중량% 이상, 바람직하게는 5 내지 15 중량% 이고, 에틸렌의 총 함량 대 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀(들)의 총 함량의 비가 2.3 이상, 바람직하게는 3 이상이고, 실온에서 자일렌에 가용성인 분획의 고유 점도 값이 1.5 dl/g 이하, 바람직하게는 1.1 내지 1.5 dl/g 이고, (A1) 및 (A2) 의 양은 중합체 블렌드 (A) 의 총 중량에 대한 것임;
- [0015] B) 탈크 광물 충전제.
- [0016] 여기서 성분 (B) 의 양은 조성물의 총 중량에 대해 20-40 중량%, 바람직하게는 22-30 중량% 임.
- [0017] 임의로 그리고 더욱더 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물은 하기를 추가로 포함한다:
- [0018] C) 경도 (Shore A, ASTM D-2240) 값이 80 points 이하, 바람직하게는 60 points 이하, 더욱 바람직하게는 55 points 이하인, A2) 와 상이한, 엘라스토머 중합체; 존재하는 경우, 임의적 성분 (C) 의 양은 조성물의 총 중량에 대해 1-15 중량%, 바람직하게는 2-10 중량% 임.
- [0019] 상기 정의로부터, 본 발명의 조성물이 성분 (A) 및 (B) 를 포함하는 경우, (A) 의 양은 80 내지 60 중량%, 바람직하게는 78 내지 70 중량% 임이 명백하다. 본 발명의 조성물이 성분 (A), 성분 (B) 및 임의적 성분 (C) 를 포함하는 경우, (A) 의 양은 조성물의 총 중량에 대해 79 내지 45 중량%, 바람직하게는 76 내지 60 중량% 이다.
- [0020] 즉, 본 발명에 따른 바람직한 중합체 조성물은 성분 (A), (B) 및 (C) 를 하기 양으로 포함하는 폴리올레핀 조성물이다:
- [0021] A) 76 내지 60 중량%
- [0022] B) 22-30 중량%
- [0023] C) 2-10 중량%.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 용어 "공중합체" 가 1 종 초과 공단량체를 함유하는 중합체를 포함함이 또한 명백하다.
- [0025] 결정질 프로필렌 중합체 성분 및 에틸렌과 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀과의 하나 이상의 공중합체(들)을 함유하는 본 발명의 폴리올레핀 조성물은, 굴곡 탄성률 및 아이조드 (IZOD) 충격 강도, 높은 표면 품질 (광택 및 내스크래치성) 및 유기 매질 (지방성 및 알코올성) 과의 접촉시 내약품성의 요구되는 양호한 균형을 나타낸다. 상기 특성들 외에도, 본 발명의 조성물은 낮은 정도의 성형 수축을 나타낸다. 상기 특성들은 상기 조성물로부터 수득되는 최종 물품에 높은 치수 안정성 및 양호한 미적 외관을 부여한다.
- [0026] 본 발명의 조성물은 상기 특성들의 최적 균형과 연관되는, 비교적 높은 MFR 값을 보유하므로, 특히 사출-성형 기술을 사용함으로써, 다양한 종류의 완성품 또는 반제품으로 용이하게 전환될 수 있다. 본 발명의 조성물은 내스크래치성 및; 1500 MPa 초과 (ISO 527-1.2) 의 인장 탄성률의 최적 균형 외에도, 0.65% 미만 (MD) 및 0.9% 미만 (TD) 의 낮은 성형 수축, 및 65% 초과 (후색 샘플의 경우) 및 70% 초과, 바람직하게는 80% 초과 (백색 샘플의 경우) 의 고광택을 나타낸다. 상기 특성은 분석 방법 섹션에 기재된 바와 같이 측정된다.

- [0027] 본 발명의 충전된 조성물은 더욱 바람직하게는 그리고 유리하게는 하기 특성 중 하나 이상을 갖는다:
- [0028] - 바람직하게는 0.5% 미만 MD 및 0.75% 미만 TD 의 성형 수축
- [0029] - 바람직하게는 1600 내지 2200 MPa, 더욱 바람직하게는 1800 MPa 초과인 인장 탄성률
- [0030] - 바람직하게는 40 KJ/m<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 100 KJ/m<sup>2</sup> 초과인 23℃ 에서의 샤르피 언노치 충격 강도 (Charpy unnotched impact strength) 값 (ISO 179/1eU).
- [0031] 본 발명의 충전된 조성물은 바람직하게는 용융 체적-흐름률 값 (MVR - ISO 1133 에 따름) 이 15 g/10 min 이상, 또는 심지어는 20 g/10 min 이상, 예를 들어 15 내지 60 g/10 min, 특히 20 내지 60 g/10 min 이다.
- [0032] 중합체 블렌드 성분 (A) 는 전형적으로는 광택 및 굴곡 탄성률이 매우 높은, 바람직하게는 굴곡 탄성률 (ISO 178) 이 900 초과, 바람직하게는 950 초과, 더욱더 바람직하게는 1000 MPa 초과이고, 바람직하게는 60° 에서의 광택이 90% 초과인 결정질 중합체 성분 (매트릭스) 이다. 실온에서 자일렌에 가용성인 결정질 프로필렌 성분 (A1) 의 양은, 앞서 언급된 바와 같이, 7 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이하이다. 상기 자일렌-가용물 함량 값은 동일배열성 지수 값 93% 이상, 바람직하게는 95% 이상에 해당한다.
- [0033] 전형적으로는 에틸렌 성분의 공중합체(들) (A2) (고무) 은 실온에서 자일렌에 부분적으로 가용성이다. 실온에서 자일렌에 가용성인 성분 (A2) 의 분획은 성분 (A2) 의 바람직하게는 약 50-87 중량%, 더욱 바람직하게는 50-70 중량% 이다.
- [0034] 바람직하게는, 본 발명에 따른 중합체 블렌드 성분 (A) 는, 140℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상, 더욱 바람직하게는 160℃ 초과인 더 높은 온도에서의 DSC 용융 온도 피크 (Tm<sub>A1</sub>) 와 구별가능한, 80 내지 140℃, 바람직하게는 100 내지 125℃ 의 용융 온도 피크 (Tm<sub>A2</sub>) 를 보이는 DSC 써모그램 프로파일을 갖는다. 어떠한 이론에도 구속되지 않으며, Tm<sub>A2</sub> 는 성분 (A2) 의 에틸렌 결정도 (불용성 분획) 에 기인하고, Tm<sub>A1</sub> 는 성분 (A1) 의 프로필렌 결정도에 기인한다. DSC 써모그램은 분석 방법 섹션에 기재된 방법에 따라 수집된다.
- [0035] 성분 (A1) 및 (A2) 에 대한 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-올레핀의 예는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이고, 1-부텐이 특히 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 조성물은, 존재하는 경우, 성분 (C) 및 (B) 를, 중합체 블렌드 (A) 와 기계적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 상기 중합체 블렌드 (A) 는 (A1) 및 (A2) 를 기계적으로 블렌딩함으로써 또는 바람직하게는 2 이상의 순차적 단계를 포함하는 순차적 중합에 의해 (여기서, 성분 (A1) 및 (A2) 는 별도의 순차적 단계에서 제조되고, 각각의 단계는 선행단계에서 사용된 촉매 및 형성된 중합체의 존재하에 작업됨) 결과적으로 제조될 수 있다. 촉매는 오직 제 1 단계에서만 첨가되지만; 촉매의 활성화는 모든 후속 단계에서도 여전히 활성화된 정도이다.
- [0037] 연속식 또는 배치식일 수 있는, 중합은 공지된 기술에 따라, 불활성 희석제의 존재 또는 부재 하에, 액체상에서, 또는 기체상에서 작업함으로써, 또는 혼합 액체-기체 기술에 의해 수행된다. 중합을 기체상에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0038] 중합 단계와 관련된 반응 시간, 압력 및 온도는 중요하지 않으나, 온도가 50 내지 100℃ 인 경우가 최선이다. 압력은 대기압 또는 그 이상일 수 있다.
- [0039] 분자량의 조절은 공지된 조절제, 특히 수소를 사용함으로써 수행된다.
- [0040] 중합체 블렌드 (A) 는 2 이상의 상호연결된 중합 존 (zone) 에서 수행되는 기체상 중합 공정에 의해서도 제조될 수 있다. 상기 유형의 공정이 유럽 특허 출원 제 782 587 호에 설명되어 있다.
- [0041] 상기 중합은 바람직하게는 입체특이성 지글러 나타 촉매의 존재 하에 수행된다. 상기 촉매의 본질적 성분은 하나 이상의 티탄-할로젠 결합을 갖는 티탄 화합물, 및 전자-공여체 화합물 (둘다 활성 형태의 마그네슘 할로젠 화합물 상에 지지됨) 을 포함하는 고체 촉매 성분이다. 또다른 본질적 성분 (조촉매) 은 유기알루미늄 화합물, 예컨대 알루미늄 알킬 화합물이다.
- [0042] 외부 공여체가 임의로 첨가된다.
- [0043] 발명의 과정에 일반적으로 사용되는 촉매는 동일배열성 지수가 93% 이상, 바람직하게는 95% 이상인 폴리프로필

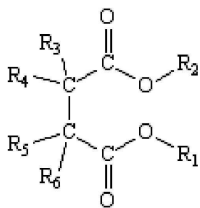
렌을 생성할 수 있다. 상기 언급된 특징을 갖는 촉매는 특허 문헌에서 잘 알려져 있다; 특히 유리한 것은 미국 특허 제 4,399,054 호 및 유럽 특허 제 45977 호에 기재된 촉매이다. 다른 예를 미국 특허 제 4,472,524 호에서 찾을 수 있다.

[0044] 상기 촉매에 사용되는 고체 촉매 성분은, 전자-공여체 (내부 공여체)로서, 에테르, 케톤, 락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물, N, P 및/또는 S 원자를 함유하는 화합물, 및 모노- 및 디카르복실산의 에스테르를 포함한다.

[0045] 내부 공여체는 바람직하게는 모노 또는 디카르복실 유기산의 에스테르, 예컨대 벤조에이트, 말로네이트, 프탈레이트 및 특정 숙시네이트로부터 선택된다. 이는 예를 들어 미국 특허 제 4522930 호, 유럽 특허 제 45977 호 및 국제 특허 출원 WO 00/63261 및 WO 01/57099 에 기재되어 있다. 특히 적합한 것은 프탈산 에스테르 및 숙시네이트 산 에스테르이다. 알킬프탈레이트, 예컨대 디이소부틸, 디옥틸 및 디페닐 프탈레이트 및 벤질-부틸 프탈레이트가 바람직하다.

[0046] 상기 디에테르의 대표적 예는 2-메틸-2-이소프로필-1,3-디메톡시프로판, 2,2-디이소부틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-시클로펜틸-1,3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소아밀-1,3-디메톡시프로판, 9,9-비스 (메톡시메틸) 플루오렌이다.

[0047] 다른 적합한 전자 공여체는, 바람직하게는 하기 식 (I):

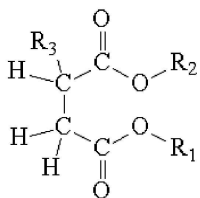


[0048]

[0049] [식 중,

[0050] 서로 동일 또는 상이한 라디칼 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 은, 헤테로원자를 임의로 함유하는, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고; 서로 동일 또는 상이한 라디칼 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub> 은 수소 또는, 헤테로원자를 임의로 함유하는, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, 동일한 탄소 원자에 연결된 라디칼 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub> 은 서로 연결되어 사이클을 형성할 수 있고; 단, R<sub>3</sub> 내지 R<sub>5</sub> 가 동시에 수소인 경우, R<sub>6</sub> 은 탄소수가 3 내지 20 인 1차 분지형, 2차 또는 3차 알킬기, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로부터 선택되는 라디칼임];

[0051] 또는 하기 식 (II):



[0052]

[0053] [식 중, 서로 동일 또는 상이한 라디칼 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 헤테로원자를 임의로 함유하는, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기이고, 라디칼 R<sub>3</sub> 은, 헤테로원자를 임의로 함유하는, 탄소수가 4 이상인 선형 알킬기임]

[0054] 의 숙시네이트로부터 선택되는, 숙시네이트이다.

[0055] 적합한 다른 전자-공여체는 1,3-디에테르이다. 적합한 디에테르가 공개된 유럽 특허 출원 제 361493 호 및 제 728769 호에 기재되어 있다.

[0056] 상기 언급된 촉매 성분의 제조는 다양한 방법에 따라 수행된다.

- [0057] 예를 들어,  $MgCl_2 \cdot nROH$  부가생성물 (특히 타원 입자 형태의) (식 중,  $n$  은 일반적으로는 1 내지 3 이고, ROH 는 에탄올, 부탄올 또는 이소부탄올임) 이 전자-공여체 화합물을 함유하는 과량의  $TiCl_4$  와 반응된다. 반응 온도는 일반적으로는 80 내지 120°C 이다. 그 후 고체가 단리되고, 전자-공여체 화합물의 존재 또는 부재 하에  $TiCl_4$  와 한번 더 반응된 후, 분리되고 모든 염소 이온이 소멸할 때까지 탄화수소 앨리퀀트 (aliquot) 로 세정된다.
- [0058] 고체 촉매 성분에서, Ti 로 표현되는, 티탄 화합물은 일반적으로는 0.5 내지 10 중량% 의 양으로 존재한다. 고체 촉매 성분 위에 고정된 채로 남아 있는 전자-공여체 화합물의 양은 마그네슘 이할로겐화물에 대하여 일반적으로는 5 내지 20 moles% 이다.
- [0059] 고체 촉매 성분의 제조에 사용될 수 있는 티탄 화합물은 티탄의 할로겐화물 및 할로겐 알코올레이트이다. 티탄 사염화물이 바람직한 화합물이다.
- [0060] 위에 기재된 반응은 활성 형태의 마그네슘 할로겐화물의 형성을 초래한다. 할로겐화물 이외의 마그네슘 화합물, 예컨대 마그네슘 카르복실레이트로부터 출발하여 활성 형태의 마그네슘 할로겐화물의 형성을 야기하는, 다른 반응들이 문헌에 공지되어 있다.
- [0061] 조촉매로서 사용되는 Al-알킬 화합물은 Al-트리알킬, 예컨대 Al-트리에틸, Al-트리아소부틸, Al-트리-n-부틸, 및 O 또는 N 원자, 또는  $SO_4$  또는  $SO_3$  기에 의해 서로 결합되어 있는 2 이상의 Al 원자를 함유하는 선형 또는 시클릭 Al-알킬 화합물을 포함한다.
- [0062] Al-알킬 화합물은 일반적으로는 Al/Ti 비가 1 내지 1000 이 되는 양으로 사용된다.
- [0063] 외부 공여체로서 사용될 수 있는 전자-공여체 화합물은 방향족 산 에스테르 예컨대 알킬 벤조에이트, 특히 하나 이상의 Si-OR 결합 (식 중, R 은 탄화수소 라디칼임) 을 함유하는 실리콘 화합물을 포함한다.
- [0064] 실리콘 화합물의 예는 (tert-부틸) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$ , (시클로헥실)(메틸)Si (OCH $_3$ ) $_2$ , (페닐) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$  및 (시클로펜틸) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$  이다. 상기 기재된 식을 갖는 1,3-디에테르가 또한 유리하게 사용될 수 있다. 내부 공여체가 이들 디에테르 중 하나인 경우, 외부 공여체는 생략될 수 있다.
- [0065] 촉매는 소량의 올레핀과 예비접촉될 수 있다 (예비중합).
- [0066] 존재하는 경우 성분 (C) 는 바람직하게는 20 wt% 이상, 바람직하게는 20 내지 70 wt% 의 C $_3$ -C $_{10}$   $\alpha$ -올레핀 (13C-NMR 분석) 을 함유하는 에틸렌과 C $_3$ -C $_{10}$   $\alpha$ -올레핀과의 공중합체로부터 선택된다. 시판 중인 적합하고 바람직한 공중합체 성분 (C) 는 메탈로센 또는 기하 구속 촉매작용에 의해 수득되고, 전형적으로는 1 내지 3 의 분자량 분포 (GPC 를 통해 측정된 Mw/Mn) 를 갖는다.
- [0067] 엘라스토머 중합체 성분 (C) 의 바람직한 예는 다음과 같다:
- [0068] (a) 20 wt% 내지 45 wt% 의 1-옥텐 (13C-NMR 분석) 을 갖는 에틸렌과 1-옥텐과의 엘라스토머 공중합체; 바람직하게는 밀도가 0.89 g/ml 미만임 (ASTM D-792 에 따라 측정됨);
- [0069] (b) 20 wt% 내지 40 wt% 의 1-부텐 (13C-NMR 분석) 을 갖는 에틸렌과 1-부텐과의 엘라스토머 열가소성 공중합체; 바람직하게는 밀도가 0.89 g/ml 미만임 (ASTM D-792 에 따라 측정됨).
- [0070] 공중합체 (b) 의 구체적인 예는 방법 ASTM D 792 에 따른 밀도가 0.862 g/cm $^3$  이고, MFR 이 1.2 g/10 min (ASTM D 1238 190°C/2.16 kg, ISO 1133 과 기술적으로 동일한 표준) 이고, 경도 Shore A (ASTM D-2240) 가 52 인, The Dow Chemical Co. Ltd. 사제 에틸렌-부텐-1 랜덤 공중합체 고무 ENGAGE 7467 이다.
- [0071] 본 발명의 조성물에 사용되는, 바람직하게는 순백의, 탈크 광물 충전제 성분 (B) 는 전형적으로는 평균 (d50) 직경이 0.1 내지 10  $\mu$ m 이고 탑 컷 (top cut) 이 1 내지 40  $\mu$ m 인, 더욱 바람직하게는 평균 (d50) 직경이 5  $\mu$ m 이하인 (Sedigraph 에 의한 측정 ISO 13317-3) 입자 형태인 라멜라 구조의 마그네슘-실리케이트-수화물이다.
- [0072] 본 발명의 조성물은 당업계에서 통상적으로 이용되는 첨가제, 예컨대 항산화제 및 공정 안정제, 광 안정제, 이형제 (release agent), 정전기방지제, 핵제 (nucleating agent) 및 착색제를 또한 함유할 수도 있다.
- [0073] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 성분 (A), (B) 및 임의로 (C) 를 블렌딩함으로써 제조될 수 있다. 당업계에 공지된 믹싱 엘리먼트 (mixing element) 를 갖춘 믹싱 장비, 예컨대 인터널 믹서 (internal

mixer) 또는 압출기가 사용될 수 있다. 예를 들어 밴부리 믹서 (Banbury mixer) 또는 일축 부스 압출기 (Buss extruder) 또는 이축 마리스 (Maris) 또는 베르네 & 플라이데레 (Werner & Pfleiderer) 유형 압출기를 사용할 수 있다.

- [0074] 본 발명은 상기 폴리올레핀 조성물로 만들어진 공구 상자, 배터리 케이싱, 장납감, 수하물 뿐만 아니라 미적 요구조건이 높은 가전제품 케이싱 (예, 잔디 및 정원 제품, 백색 가전제품의 가시적 부품) 과 같은 최종 사출 성형 물품을 또한 제공한다.
- [0075] 본 발명의 실시 및 장점이 하기 실시예에서 개시되어 있다. 이들 실시예는 설명적인 것일 뿐이며, 어떠한 방식으로든 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.
- [0076] 하기 분석 방법들을 사용하여 중합체 조성물의 특징을 밝힌다.
- [0077] 용융 질량-흐름률 (MFR) 및 용융 체적-흐름률 (MVR): 230°C/2.16kg 에서 ISO 1133 에 따라 측정함, 다르게 명시되지 않음.
- [0078] 회분 (1h/625°C): ISO 3451/1
- [0079] [I.V.] 고유 점도: 135°C 에서 테트라히드로나프탈렌에서 측정함.
- [0080] 에틸렌 및 부텐 함량: I.R. 분광법.
- [0081] 굴곡 탄성률: ISO 178.
- [0082] 인장 특성: 인장 탄성률, 항복시 인장 응력 및 변형 및 파단시 인장 응력 및 변형, ISO 527 에 따라 측정함.
- [0083] 샤르피 노치 충격 시험 (Charpy notched Impact test): 23°C 및 0°C 에서 ISO 179/1eA
- [0084] 샤르피 언노치 충격 시험 (Charpy unnotched Impact test): 23°C 및 0°C 에서 ISO 179/1eU
- [0085] 아이조드 충격 시험 (Izod Impact test): 23°C 및 0°C 에서 ISO 180
- [0086] 자일렌 가용성 및 불용성 분획
- [0087] 냉각장치 및 자석 교반기를 갖춘 유리 플라스크에 중합체 2.5 g 및 자일렌 250 cm<sup>3</sup> 을 도입한다. 온도를 30 분 안에 용매의 비등점까지 상승시킨다. 이렇게 하여 수득된 투명한 용액을 그 후 추가로 30 분 동안 환류 및 교반 하에 유지한다. 폐쇄된 플라스크를 그 후 30 분 동안 빙수조 안에서 그리고 또한 30 분 동안 25°C 에서 항온 수조 안에서 유지한다. 이렇게 하여 형성된 고체를 퀵 여과지 (quick filtering paper) 로 여과한다. 미리 칭량한 알루미늄 용기에 여과된 액체 100 cm<sup>3</sup> 를 붓고, 이 용기를 질소 흐름 하에 가열 플레이트 위에서 가열하여, 용매를 증발에 의해 제거한다. 그 후 용기를 일정한 중량이 수득될 때까지 오븐 안에서 80°C 에서 진공 하에 유지한다. 그 후 실온 (25°C) 에서 자일렌에 가용성인 중합체의 중량 백분율을 계산한다.
- [0088] 실온에서 자일렌에 불용성인 중합체의 중량% 를 중합체의 동일배열성 지수로 간주한다. 이 값은 실질적으로 비등하는 n-헵탄으로 추출하여 측정되는 동일배열성 지수에 해당하며, 정의상 폴리프로필렌의 동일배열성 지수로 여겨진다.
- [0089] 열 특성 (DSC):
- [0090] 용융 온도 (Tm<sub>1</sub>) 및 (Tm<sub>2</sub>) 를 중합체 조성물 (A) 에 대해 측정한다. 시차 주사 열량측정법 (DSC) 을 ISO 11357/3 에 따라 5-7 mg 중량의 샘플; 가열 및 냉각 속도 20°C/min 로, 온도 조작 범위 40°C 내지 200°C 에서 사용한다.
- [0091] 중 (MD) 및 횡 (TD) 성형 수축: 24h 후 DIN A5 / 4mm 판 (plaque) 및 필름 게이트 (film gate) 에 대해 전체 너비에 걸쳐 측정하여 용융물의 균일한 흐름 및 배향을 보장한다. 사출 성형 기계 "SANDRETTO serie 7 190" (여기서 190 은 190 톤의 체결력을 나타냄) 에서 210×145×4 mm 의 판을 성형한다.
- [0092] 사출 조건은 다음과 같다:
- [0093] 용융 온도 = 210°C;
- [0094] 사출 성형 압력 = 80 bar;

- [0095] 성형 온도 = 30℃;
- [0096] 사출 시간 = 11 초;
- [0097] 유지 압력 = 50 bar
- [0098] 유지 시간 = 30 초;
- [0099] 냉각 시간 = 20 sec;
- [0100] 사이클 시간 = 76 s;
- [0101] 스크류 (screw) 속도 = 80 rpm (1/min).
- [0102] 캘리퍼를 통해, 성형 24 시간 후 (성형 수축) 및 80℃ 에서 어닐링 48h 후 (총 수축) 판을 측정하고, 수축을 하기와 같이 제시한다:
- [0103] 
$$\text{종 수축 (MD)} = \frac{210 - \text{판독값}}{210} \times 100$$
- [0104] 
$$\text{횡 수축 (TD)} = \frac{145 - \text{판독값}}{145} \times 100$$
- [0105] [식 중, 210 은, 성형 직후 측정된, 흐름 방향 (MD) 에 따른 판의 길이 (단위: mm) 이고; 145 는, 성형 직후 측정된, 흐름 방향의 십자 방향 (TD) 에 따른 판의 길이 (단위: mm) 이고; 판독값은 해당 방향의 판 길이임]. 데이터가 표 3 에 보고되어 있다.
- [0106] 판 위의 광택: 거울면 광택 (가드너 (Gardner) 광택으로도 호칭됨), ISO 2813 에 따라 1mm 두께의 고풍택 판 위에서 60° 기하로 측정함.
- [0107] 시험되는 각각의 중합체에 대해 10 개의 직사각형 시험편 (55×60×1 mm) 을, 하기 조건 하에 적동되는 크라우스 마페이 (Krauss Maffei) 사출 성형 기계 모델 KM 150-700C2 를 사용하여 사출 성형한다:
- [0108] 용융 온도: 200℃
- [0109] 용융 온도 프로파일: 존1 180℃, 존2 185℃, 존3 190℃,
- [0110] 존4 190℃, 인젝터 190℃
- [0111] 성형 온도: 30℃
- [0112] 사출 성형 압력: 48 bar
- [0113] 배압: 15 bar
- [0114] 사출 속도: 95 mm/s
- [0115] 사출 시간: 0.22 s
- [0116] 유지 압력: 80 bar
- [0117] 유지 시간: 10 sec
- [0118] 냉각 시간: 15 sec
- [0119] 사이클 시간 36 s
- [0120] 스크류 속도 80 rpm (1/min)
- [0121] 사출 압력 값은 상기 표시된 시간 간격 안에 주형을 완전히 채울 정도로 충분해야 한다.
- [0122] 입사각 60° 하에, 조사되는 시험편 표면에 의해 반사되는 야광 흐름의 분획을 광택계로 측정한다. 표 2 에 보고된 값은 각각의 시험되는 중합체에 대한 10 개의 시험편들의 평균 광택 값에 해당한다.
- [0123] 사용되는 광택계는 입사각 60° 로 설정된 광도계 Zehntner 모델 ZGM 1020 또는 1022 이다. 측정 원리가 Norm ASTM D2457 에 제시되어 있다. 알려진 광택 값을 갖는 샘플을 이용하여 장비 보정을 수행한다. 데

이타가 표 3 에 보고되어 있다.

[0124] 내스크래치성

[0125] Erichson 5 핑거 스크래치 (finger scratch) 시험 시스템을 이용하여 DIN A5 판 위에서 10N 하중으로 내스크래치성 측정했다.

[0126] Erichson 스크래치 시험기는 5N 과 20N 사이의 힘으로 내스크래치성을 평가할 수 있게 한다. 시험에서 스크래치 도구의 속도 1000 mm/min 로 10N 의 힘을 가했다 (더 낮은 하중은 유의한 스크래치를 생성하지 않았다). 도구는 직경이 1mm 인 둥근 형상 팁 (tip) 을 통해 표면과 접촉되어 있다. 시험기에 의해 20 줄의 패턴 (한 방향으로 10 줄, 그에 직각으로 10 줄) 을 생성하고, 스크래치된 표면 및 스크래치되지 않은 표면의 밝기의 차이를 측정함으로써 내스크래치성을 확인한다. 밝기의 차이는 BYK Gardner 기구 (또는 동등한 광도계) 로 측정하며, 결과로 얻어지는 델타 L (dL) 값 (CieLab system) OMS 가 스크래치 깊이와 직접적인 상관관계에 있다. 따라서, dL 을 화합물의 내스크래치성의 지표로서 사용한다.

[0127] 시험되는 각각의 중합체에 대해 상이한 결무늬 표면 (조립, 세립, 매끈한) 의 3 개 판을 제조했다. 하기 조건 하에 작동되는 크라우스 마페이 사출 성형 기계 모델 KM 150-700C2 를 사용하여 판을 사출 성형했다:

- [0128] 용융 온도: 210℃
- [0129] 용융 온도 프로파일: 존1 190℃, 존2 200℃, 존3 210℃, 존4 210℃, 존5 210℃ 인젝터 210℃
- [0130]
- [0131] 성형 온도: 30℃
- [0132] 사출 성형 압력: 80 bar
- [0133] 배압: 10 bar
- [0134] 사출 속도: 7 mm/s
- [0135] 사출 시간: 11 s
- [0136] 유지 압력: 50 bar
- [0137] 유지 시간: 30 sec
- [0138] 냉각 시간: 20 sec
- [0139] 사이클 시간 76 s

[0140] 판에 스크래치 시험을 수행했고, 결과가 표 3 에 보고되어 있다.

[0141] 실시예

[0142] 표 1 에 명시된 조건 하에 수행되는, 혼합 액체-기체 중합 기술에 따라 연속적으로 작동되는 플랜트에서 중합체 블렌드 성분 (A) 을 제조했다. 하나의 반응기로부터 그 바로 옆에 있는 반응기로 생성물을 전달하는 장치를 갖춘 일련의 2 개의 반응기에서 촉매계의 존재 하에 중합을 수행했다.

[0143] 고체 촉매 성분의 제조:

[0144] 유럽 특허 제 EP728769 호의 라인 48-55, 실시예 5 에 따라 지글러 나타 촉매를 제조했다. 트리에틸알루미늄 (TEAL) 을 조촉매로서 그리고 디시클로펜틸디메톡시실란을 외부 공여체로서, 표 1 에 명시된 중량비로 사용했다.

[0145] 촉매계 및 예비중합 처리

[0146] 상기 고체 촉매 성분을 외부-전자-공여체 성분으로서의 디시클로펜틸디메톡시실란 (DCPMS) 및 알루미늄 트리에틸 (TEAL) 과 12℃ 에서 24 분 동안 접촉시켰다. TEAL 과 고체 촉매 성분 사이의 중량비는 20 과 동등했고, TEAL 과 DCPMS 사이의 중량비는 10 과 동등했다.

[0147] 그 후 촉매계를 제 1 중합 반응기 내로 도입하기 전에 약 5 분 동안 20℃ 에서 액체 프로필렌에 현탁 상태로 유지함으로써 예비중합에 적용한다.

[0148] 중합예 A

[0149] 하나의 반응기로부터 그 바로 옆에 있는 반응기로 생성물을 전달하는 장치를 갖춘 일련의 2 개의 반응기에서 연속적으로 중합 실행 (run) 을 수행했다. 제 1 반응기는 액체상 반응기이고, 제 2 반응기는 유동층 기체상 반응기이다. 중합체 성분 A1 (매트릭스) 은 제 1 반응기에서 제조하는 한편, 중합체 성분 A2 (고무) 는 제 2 반응기에서 제조한다.

[0150] 반응 과정 동안 내내 온도 및 압력을 일정하게 유지한다. 수소를 분자량 조절제로서 사용한다. 기체상 (프로필렌, 에틸렌, 부텐 및 수소) 을 기체-크로마토그래피를 통해 연속적으로 분석한다. 공정 조건이 표 1 에 보고되어 있다.

[0151] 실행 마지막에 분말을 방출하고 질소 흐름 하에 건조시킨다.

[0152] 이렇게 하여 수득되는 중합체 (필요한 경우 안정화됨) 에 대해 수행된 측정값으로부터 표 2 에 보고되어 있는 최종 중합체 조성물 중 자일렌 가용물 및 공단량체 함량에 관한 데이터를 수득한다.

[0153] 그 후 중합체 입자를 압출기에 도입하고, 압출기에서 중합체 입자를 1800 ppm 의 DMDBS 정화제/핵제 (Millad 3988) 를 포함하는 종래의 첨가제 패키지와 혼합하여 유핵 (nucleated) 조성물을 수득한다.

[0154] 이축 압출기에서, 회전 속도 250 rpm 및 용융 온도 200-250°C 에서 중합체 입자를 압출한다.

[0155] 최종 중합체 블렌드 조성물 (A) 의 다른 물리적-기계적 특성에 관한 데이터가 또한 표 2 에 보고되어 있다.

[0156] 표 1 - 공정 조건

성분		A
TEAL/프로필렌		0.17
TEAL/DCPMS	몰비	3
액체상 반응기: 단독중합체 (매트릭스) A1		
중합 온도,	°C	70
압력,	Mpa	37
체류 시간,	min	105
H <sub>2</sub> 벌크 공급물	mol ppm	3600
MFR (230°C/2.16 Kg)	g/10min	31
(A1) 중 자일렌 가용성 분획	wt%	2
스플릿 (Split)	wt%	69
기체상 반응기: 에틸렌 부텐 공중합체 A2 (고무)		
중합 온도,	°C	86
압력,	bar	16
체류 시간,	min	50
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	몰비	0.22
C <sub>4</sub> /(C <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> )	몰비	0.42
스플릿	wt%	31
계산된 고무 (A2) 중 부텐-1	wt%	24
계산된 (A2) 중 자일렌 가용물	wt%	63%

주: H<sub>2</sub> 벌크 = 액체 단량체 중 수소 농도;  
C<sub>2</sub> = 에틸렌; C<sub>3</sub> = 프로필렌; C<sub>4</sub> = 부텐 -1.

[0157]

[0158] 제조된 중합체 조성물 (A) 을 앞서 기재된 조건 하에 압출에 의해 실시예 1, 4 및 6 에서는 성분 (B) 와, 그리고 실시예 5, 7 및 8 에서는 성분 (B) 및 (C) 와 기계적으로 혼합했다. 항산화제, 광 및 열 안정제, 제산제 (antiacid agent) 및 이형제 (예, Erucamide) 를 포함하는 종래의 첨가제 패키지 및 착색제를 표 3 에 보고된 비율로 조성물에 또한 혼합했다. 이렇게 하여 수득된 최종 조성물의 특성이 또한 표 3 에 보고되어 있다.

[0159] 첨가된 성분들

[0160] - Engage 7467: (서술 페이지 3 참조) 임의적 성분 (C) 로서 사용됨;

[0161] - 탈크 HM4 (IMI Fabi 사제): 평균 입자 크기 (중양 직경 D50) 가 약 10 μm 인 순백의 탈크 분말, 성분 (B) 로서 사용됨;

- [0162] - 탈크 Jetfine 3 CA (Rio Tinto Minerals 사제): 평균 입자 크기 (D50) 가 약 1  $\mu\text{m}$  인 순백의 미세 탈크 분말, (압축됨) 성분 (B) 로서 사용됨;
- [0163] - 종래의 첨가제 패키지
- [0164] - 흑색: BK MB - Colcolor E30/90 (Degussa)
- [0165] - 백색: 티탄디옥사이드 - TI-PURE R-104 (코팅된 백색 청색 색조 티탄디옥사이드)
- [0166] - 비교예에서는 성분 (A) 대신 다른 중합체 블렌드 (헤테로상 조성물 HECO2 및 HECO 3) 를 사용한다. 비교 중합체 블렌드의 구조 및 특성이 표 2 에 보고되어 있다.
- [0167] 비교예 2c 및 3C
- [0168] 발명에 따른 성분 (A) 대신에, 상이한 중합체 블렌드를, 각각 실시예 2c 에서는 HECO 2 를, 실시예 3c 에서는 HECO 3 을 블렌딩하여 실시예 1 을 반복했다.
- [0169] 참조예 Ref. 1
- [0170] 첨가제 패키지 및 흑색 착색제만 첨가된 중합체 블렌드 성분 (A) 가 참조로 보고되어 있다.
- [0171] 참조예 Ref. 2
- [0172] 첨가제 패키지 및 백색 착색제만 첨가된 중합체 블렌드 성분 (A) 가 참조로 보고되어 있다.
- [0173] 이렇게 하여 수득된 최종 조성물의 특성이 또한 표 3 에 보고되어 있다.
- [0174] 표 2

중합체 블렌드		A	HECO2	HECO3	
매트릭스 성분 유형 및 특성		단독중합체 (A1)	단독중합체	단독중합체	
매트릭스 MFR (230°C/2.16 Kg)	g/10min	31	28	73	
매트릭스 중 XS 분획	wt%	2.0	2.0	2.3	
고무 성분 유형 및 특성		C2C4 (A2)	C2C3	C2C3	
고무 스플릿	wt%	31	18	30	
고무 성분에 대한 C2 wt%	wt%	76	49	50	
중합체 블렌드 특성					
용융 지수 (MFR) (230 °C/2,16 kg)	g/10min	16.8	15	17	
자일렌-가용성 분획	wt%	20	17.0	28.0	
자일렌-가용성 분획의 I.V.	dl/g	1.4	2.6	3.1	
에틸렌 함량	wt%	24.2	9.0	14.5	
부텐 함량	wt%	76.8	-	-	
특성					
굴곡 탄성률	MPa	1036	1133	950	
인장 탄성률	MPa	1150			
아이조드 내충격성 (ISO 180)	23° C 에서	$\text{kJ/m}^2$	22.5	7.6	17
	0° C 에서	$\text{kJ/m}^2$	6.8	5.2	10.6
	-20° C 에서	$\text{kJ/m}^2$	3.7	4.2	8.4
D/B 전이 온도	°C	-47.5	<-50	-	

[0175]

[0176] 표 3

실시예 (흑색)			1	2C	3C	REF. 1
조성물 (A)		wt%	72.80			97.80
비교 HECO2		wt%		72.80		
비교 HECO3		wt%			72.80	
성분 (B) Talk IMI Fabi HM 4		wt%	25.00	25.00	25.00	
종래의 첨가제 패키지		wt%	1.20	1.20	1.20	1.20
흑색		wt%	1.00	1.00	1.00	1.00
성분들의 합계 wt%			100	100	100	100
특성	방법	단위				
용융 지수 (MFR) (230 °C/2.16 kg)	ISO 1133	g/10'	17.4	14.7	15	20
밀도 (23 °C)	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1.093	1.077	1.084	0.904
인장 시험 (23 °C 에서)	ISO 527-1.2					
인장 탄성률		MPa	1960	2610	2150	1090
샤르피 연노치 충격 강도	ISO 179/1eU					
	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	49.6	48.8	102	>500
	0 °C	kJ/m <sup>2</sup>	33.1	27.9	50.3	167
24 h 후 성형 수축						
	(흐름 방향)	%	0.6	0.8	0.68	0.81
어닐링 (48 h, 80 °C) 후 종 수축						
	(흐름의 십자 방향)	%	0.84	0.96	0.85	1.01
어닐링 (48 h, 80 °C) 후 종 수축						
	(흐름 방향)	%	0.7	0.96	0.8	1.06
어닐링 (48 h, 80 °C) 후 종 수축						
	(흐름의 십자 방향)	%	0.95	1.14	1	1.34
광택 (1mm) 기하 60	ISO 2813	%	68.4	64.6	51.2	86.2
표면 평가			균일한 표면 품질 및 양호한 광택	강한 호랑이 줄무늬, 매트한 표면, 표면 위에 불투명한 막	호랑이 줄무늬, 매우 매트한 표면, 표면 위에 불투명한 막	매우 높은 광택
결무늬, DIN A5 판에 대한 스크래치 시험 (10N)						
조립		dl.	1	6.4	6.5	0
세립		dl.	1.4	8.2	7.7	-0.1
매끈함		dl.	0.2	4.3	5.3	-0.1
			양호한 내스크래치 성	불량한 내스크래치 성	불량한 내스크래치 성	우수한 내스크래치 성

[0177]

[0178] 표 3 (계속됨)

실시예 (백색)		4	5	6	7	8	Ref.2	
조성물 (A)	wt%	72.80	67.80	72.80	67.80	62.80	97.80	
성분 (C) (Engage 7467)	wt%		5.00		5.00	10.00		
성분 (B) Talk IMI Fabi HM 4	wt%	25.00	25.00					
성분 (B) Talk Jetfine 3CA	wt%			25.00	25.00	25.00		
종래의 첨가제 패키지	wt%	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	
백색	wt%	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
성분들의 합계 wt%		100	100	100	100	100	100	
특성	방법	단위						
재 (1h/ 625 °C)	ISO 3451/1	wt %	26.3	25.2	24.3	26.4	26.2	0.9
MVR(230°C/2.16kg)	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10min	24.7	20.5	24.5	22.1	19.9	28.3
항복시 인장 응력 23 °C	ISO 527-1.2	MPa	22.8	20.1	24.1	22	20.1	24.3
항복시 인장 변형		%	6.8	8	6.4	6.8	7.7	11
인장 탄성률		MPa	1960	1620	2010	1870	1630	1190
샤르피 인노치 충격 강도	ISO179/1eU							
	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	40.9	67.4	121	134	41	>150
	0 °C	kJ/m <sup>2</sup>	26.6	41.2	39.9	51.5	86.5	127
샤르피 노치 충격 강도	ISO179/1eA							
	23 °C	kJ/m <sup>2</sup>	3.9	6.2	6.1	15.9	27.1	4.9
	0 °C	kJ/m <sup>2</sup>	2.5	3.4	3	3.8	4.8	2.1
24 h 후 성형 수축								
	(흐름 방향)	%	0.6	0.49	0.62	0.44	0.39	0.83
	(흐름의 십자 방향)	%	0.87	0.74	0.87	0.72	0.61	1.13
광택 (1mm) 기하 60°	ISO 2813	%	74	80.5	80.4	81.7	81.6	87.7

[0179]