



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월29일

(11) 등록번호 10-1644301

(24) 등록일자 2016년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/10 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08L 23/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7020137

(22) 출원일자(국제) 2010년01월29일

심사청구일자 2014년12월08일

(85) 번역문제출일자 2011년08월29일

(65) 공개번호 10-2011-0113760

(43) 공개일자 2011년10월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/022539

(87) 국제공개번호 WO 2010/088488

국제공개일자 2010년08월05일

(30) 우선권주장

61/148,549 2009년01월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

WO2005083721 A1

WO2008002841 A1

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

윌리아 파르빈데르

미국 미시건주 48640 미들랜드 1014 헤지우드 드
라이브 5220

크라벤보르흐 프란시스퀴스

네덜란드 앤엘-4533아해 테르노전 블뤼에슬란 13

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이상우

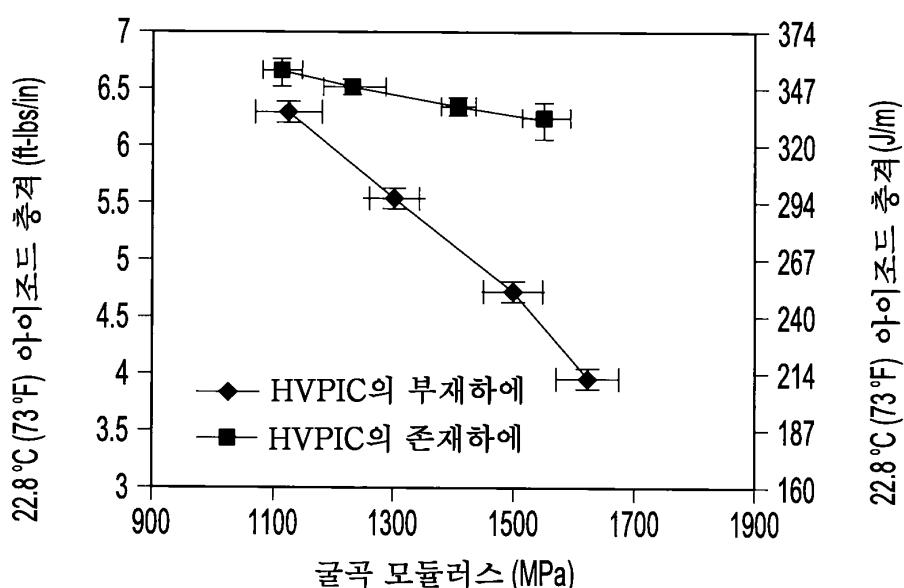
(54) 발명의 명칭 중합체성 조성물 및 개선된 미학을 갖는 충전된 TPO 제품

(57) 요약

본 발명은 개선된 미학을 갖는 충전된 중합체성 조성물, 예를 들면, 충전된 TPO 조성물, 및 개선된 충전된 TPO 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 중합체성 마스터배치에 관한 것이다. 본 발명은 또한 컴파운딩 단계가 제거된 충전된 TPO 조성물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 중합체성 조성물은 중합체성 조성물의 전체 중량

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6a



을 기준으로 하여, 약 5중량% 이상의 무기 충전제; 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90 중량%로 존재하는 고 결정성 부분 및 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량이 약 1,500,000Da을 초과하고, 수평균 분자량이 약 100,000Da 미만이며, 다분산 지수가 약 5를 초과하는 크실렌 가용성 부분을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체; 및 다분산 지수가 약 3.5 미만이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 40g/10min을 초과하는 저점도의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 중합체성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 무기 충전제;
- b) i) 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 20 내지 90중량%로 존재하는, 고 결정성 부분(hightly crystalline portion) 및
 - ii) 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 10 내지 80중량%로 존재하며 z-평균 분자량이 1,500,000Da을 초과하고 수평균 분자량이 100,000Da 미만이며 다분산 지수가 5를 초과하는, 크실렌 가용성 부분을 갖는 폴리프로필렌 내충격성 공중합체 및
- c) 다분산 지수가 3.5 미만이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 40g/10min을 초과하는, 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(substantially linear ethylene polymer: SLEP)를 포함하는, 중합체성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 용융 유량이 230°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 0.4 내지 2.5g/10min인, 중합체성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 크실렌 가용성 부분이 1,800,000 내지 3,500,000Da의 z-평균 분자량을 갖는, 중합체성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 SLEP가 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에틸렌-옥тен 공중합체 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 상기 SLEP의 용융 유량이 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 150g/10min을 초과하는, 중합체성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 용융 온도가 140°C를 초과하고, 상기 크실렌 가용성 부분이 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 22 내지 55중량%의 농도로 존재하고;

상기 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 크실렌 가용성 부분이 7 초과의 다분산 지수를 갖는, 중합체성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체성 조성물이 충전된 열가소성 폴리올레핀(TPO) 조성물이고,

상기 무기 충전제가 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 5 내지 30중량%의 농도로 존재하며,

상기 중합체성 조성물이 230°C에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 4g/10min을 초과하고 용융 온도가 130°C를 초과하는 저점도 폴리프로필렌을 포함하는, 중합체성 조성물.

청구항 7

제6항에 기재된 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물로서,

상기 폴리프로필렌 내충격성 공중합체가 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 1

내지 8중량%의 농도로 존재하고;

상기 저점도 폴리프로필렌이 상기 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 30중량%를 초과하는 농도로 존재하고;

상기 SLEP가, 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 1중량%를 초과하는 농도로 존재하고;

상기 충전제가 활석을 포함하고, 상기 충전제의 90중량% 이상이 평균 입자크기가 0.1 내지 20 μm 인, 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물.

청구항 8

제6항에 기재된 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물로서, 상기 조성물이 35g/10min 미만의 용융 유량을 갖는 제2 SLEP를 추가로 포함하고, 상기 제2 SLEP가, 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 3 내지 30중량%의 농도로 존재하는, 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체성 조성물이, 표면 결합이 적은 성형 표면을 성취하기 위한 폴리올레핀 희석제와의 프레스-시 블렌딩(at-press blending)에 사용되는 중합체성 마스터배치이고, 상기 무기 충전제 농도가 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 35 내지 85중량%이고, 상기 중합체성 마스터배치가 펠릿 또는 과립 형태인, 중합체성 조성물.

청구항 10

a. 제9항의 중합체성 마스터배치 10중량% 이상, 및 용융 유량이 230°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 2.5g/10min을 초과하는 희석제 폴리프로필렌 40중량% 이상을 용융 블렌딩하여 마스터배치 함유 중합체성 조성물의 용융 블렌드를 형성하는 단계 및

b. 상기 마스터배치 함유 중합체성 조성물을 성형하는 단계

를 포함하는, 마스터배치 함유 중합체성 조성물을 갖는 하나 이상의 부분을 포함하는 성형품의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 우선권 주장

본 출원은 모든 목적을 위해 본 명세서에 이의 전문이 참조로 인용된 미국 출원 제61/148,549호(2009년 1월 30일자로 출원)의 이익을 주장한다.

[0003] 발명의 분야

본 발명은 일반적으로 충전된 열가소성 폴리올레핀(이하, "TPO"로서 언급함) 조성물 및 특히, 컴파운딩 작업 (compounding operation)이 감소된 개선된 미학을 갖는 충전된 TPO 조성물의 제조에 관한 것이다.

배경 기술

충전된 폴리프로필렌 조성물의 사용은 다른 소비자 제품 적용뿐만 아니라, 외장 및 내장 자동차 트림 분야에, 전기 시설 장치 하우징 및 커버로 연장되고 있다. 이들이 종종 궤적한 촉각을 제공하기 때문에 상기 물질은 적어도 어느 정도는 대중적이다.

충전된 폴리프로필렌 조성물은 폴리프로필렌, 충전제 및 임의의 추가의 성분을 용융 컴파운딩하여 제조한다. 이는 대개 하나 이상의 프레스-전(pre-press) 컴파운딩 작업을 포함한다. 충전된 폴리프로필렌 조성물은 또한 고농도의 충전제 및 폴리프로필렌 입자를 함유하는 마스터배치(masterbatch) 조성물의 별도의 입자를, 입자가 용융, 블렌딩된 다음, 부품으로 성형되는 부품 제조 장치(예: 성형기)로 공급함을 포함하는 "프레스 시(at-press)" 컴파운딩으로서 언급되는 공정 접근법에 의해 제조할 수 있다. 충전된 열가소성 물질의 프레스-시 컴파운딩에 대한 기재는, 예를 들면, 2008년 3월 14일자로 출원된 미국 특허원 제61/036,692호(현재 2009년 9월 17일자로 공개된, 국제 공개특허공보 제WO 2009/114761호), 미국 특허출원 공보 제US 2007/0246862 A1호(2007년 4월 17일자로 출원됨) 및 제US 2008/0058455 A1호(2007년 6월 25일자로 출원됨)에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참조로 인용된다.

충전된 폴리프로필렌 조성물로부터 성형된 제품은 표면 결함[예: 플로우 마크(flow mark) 및 실버 스트리크(silver streak)]을 나타내기 쉽다.

플로우 마크는 종종 용어 "타이거 스트리핑(tiger striping)"을 야기하는, 일련의 교호된 고광택 및 저광택 밴드 또는 스트라이프와 같은 사출 성형품의 표면에 나타날 수 있다. 각 밴드의 일반적인 트렌드는 사출 동안 용융 유동 방향에 대략 수직이다. 이를 마크는 성형품의 기계적 특성에 인지할 만하게 영향을 주지도 않으며, 이들은 만져서 인식할 수도 없다. 그러나, 성형품 내에 불균질한 외관으로 인하여 이들의 존재는 심미적으로 허용될 수 없으며, 종종 용납할 수 없게 높은 품질 관리 거부율(high quality control reject rate)을 야기한다. 효과는 높은 가로세로비를 갖는 큰 성형품, 예를 들면, 자동차 부품(예: 계기판 및 범퍼 페시아(bumper fascia))에서 두드러진다.

[0009] 당해 분야는 프로필렌 중합체 수지의 점도를 감소시킴으로써 성형품의 표면 외관 특성을 개선하도록 시도되었다. 이 기술은 플로우 마크의 외관을 감소시키지만, 점도의 감소는 다른 물리적 특성(예: 충격 강도)에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 플로우 마크는 또한 성형 공정 후 제품을 어닐링시킴으로써 감소시킬 수 있다. 그러나, 이 어닐링 단계는 어닐링되기 위한 부가 시간, 및 사출-성형 장치가 어닐링 매체로서 또한 작용하도록 하는데 필요한 가능한 장치 변형뿐만 아니라, 제품을 어닐링시키는 에너지에 대한 증가된 의존성을 필요로 한다. 당해 분야는 또한 저점도의 고무 성분을 폴리프로필렌에 가하여 생성된 사출-성형품의 외관을 개선하는 것을 기술하고 있다(참조예: 미국 특허 제5,468,808호). 값비싼 첨가제(예: 플루오로중합체)가 또한 본 명세서에 참조로 인용된, 2007년 3월 1일자로 공개된 PCT 특허출원 공보 제WO 2007/024541A2호에 기술된 바와 같이 충전된 TPO 조성물의 외관을 개선하기 위하여 사용되었다.

[0010] 지금까지의 많은 성공적인 노력에도 불구하고, 다른 물리적 특성(예: 충격 강도)의 절충없이, 프로필렌 중합체 조성물로부터 생성된 제품에서 플로우 마크의 감소를 돋기 위한 부가의 가공 기술을 제공할 필요성이 계속적으로 존재하고 있다.

[0011] 양호한 외관을 갖는 성형 부품을 요하는 적용(예: 자동차 내장재)에 사용될 수 있는 부가의 충전된 TPO 조성물에 대한 필요성이 또한 계속되고 있다. 예를 들면, 타이거-스트리핑이 없거나 감소된 부품을 생성하며; 높은 연성(ductility), 높은 충격 강도 및/또는 낮은 강성도(stiffness)의 유용한 균형을 나타내고; 양호한 외관(예: 색상있는 성형품(molded-in-color)으로 성형시)을 나타내며; 플루오로중합체가 없거나 실질적으로 없는 조성물에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

발명의 요약

[0013] 다양한 측면에서 본 발명은 개선된 TPO 조성물 및 프레스-시 가공을 제공함으로써 전술한 요구 중 일부 또는 전부를 충족시킨다. 본 발명의 한 측면은 중합체성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5중량% 이상의 무기 충전제; i) 비교적 고 결정성의 부분(여기서, 고 결정성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재한다) 및 ii) 크실렌 가용성 부분(여기서, 크실렌 가용성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량은 약 1,500,000Da 이상이고, 수평균 분자량은 약 100,000Da 이하이며, 다분산 지수는 약 5 이상(바람직하게는 약 7 이상 및 보다 바람직하게는 약 9 이상)이다)을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체; 및 다분산 지수가 약 3.5 이하이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량은 약 40g/10min 이상인 비교적 저점도의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(LV-SLEP)를 포함하는, 중합체성 조성물에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면은 중합체성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 35중량% 이상의 무기 충전제; i) 비교적 고 결정성의 부분(여기서, 고 결정성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재한다) 및 ii) 크실렌 가용성 부분(여기서, 크실렌 가용성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량은 약 1,500,000Da 이상이고, 수평균 분자량은 약 100,000Da 이하이며, 다분산 지수는 약 5 이상(바람직하게는 약 7 이상 및 보다 바람직하게는 약 9 이상)이다)을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체 및 다분산 지수가 약 3.5 이하이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량은 약 40g/10min 이상인 비교적 저점도의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(LV-SLEP)를 포함하는 중합체성 마스터배치(예: 중합체성 농축물)(여기서, 중합체성 마스터배치는 표면 결함이 적은 성형 표면을 성취하기 위한 폴리올레핀 희석제와의 프레스-시 블렌딩에 적합하다)에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 추가의 측면은, 본 명세서에 기술된 중합체성 마스터배치 약 10중량% 이상 및 230°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 2.5g/10min 이상인 희석제 폴리프로필렌 약 40중량% 이상을 용융 블렌딩하여 마스터배치 함유 중합체성 조성물의 용융 블렌드를 형성하는 단계; 및 마스터배치 함유 중합체성 조성물을 성형하는 단계를 포함하는, 마스터배치 함유 중합체성 조성물을 갖는 하나 이상의 부분을 포함하는 성형품의 제조방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 측면으로, 중합체성 조성물은, 중합체성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5 내지 약 30중량%의 무기 충전제; i) 고 결정성의 부분(여기서, 고 결정성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재한다) 및 ii) 크실렌 가용성 부분(여기서, 크실렌 가용성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량은 약 1,500,000Da

이상이고, 수평균 분자량은 약 100,000Da 이하이며, 다분산 지수는 약 5 이상(바람직하게는 약 7 이상 및 보다 바람직하게는 약 9 이상)이다)을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체; 다분산 지수가 3.5 이하이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 40g/10min 이상인 저점도의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(LV-SLEP); 및 230°C에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 4g/10min 이상(바람직하게는 약 5 내지 약 100g/10min)이고 용융 온도가 약 130°C 이상인 저점도 폴리프로필렌을 포함하는, 자동차 내장재 성형 적용(interior molding application)에 사용하기 위한 충전된 열가소성 폴리올레핀 조성물(즉, 충전된 TPO 조성물)이다. 바람직하게는, 저점도 폴리프로필렌은 하나 이상의 폴리프로필렌 단독중합체, 내충격성 폴리프로필렌 공중합체, 에틸렌 농도가 약 7중량% 이하인 폴리프로필렌 웨덤 공중합체, 또는 이들의 배합물로부터 선택된다.

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도와, 마스터배치의 크실렌 가용성 분획의 z-평균 분자량 사이의 관계를 나타낸다.

도 2는 폴리프로필렌 및 10% 활석 MB를 프레스-시 블렌딩(at-press blending)하여 제조한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 함유하지 않는 사출 성형 플라크(plaque)의 일례를 나타낸다.

도 3은 폴리프로필렌 및 10% 활석 MB를 프레스-시 블렌딩하여 제조한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 함유하는 사출 성형 플라크의 일례를 나타낸다.

도 4는 폴리프로필렌 및 20% 활석 MB를 프레스-시 블렌딩하여 제조한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 함유하지 않는 사출 성형 플라크의 일례를 나타낸다.

도 5는 폴리프로필렌 및 20% 활석 MB를 프레스-시 블렌딩하여 제조한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 함유하는 사출 성형 플라크의 일례를 나타낸다.

도 6a, 도 6b, 도 6c 및 도 6d는 약 23°C, 약 0°C, 약 -20°C 및 약 -30°C에서 각각 시험된, 아이조드(Izod) 충격 시험에 의해 측정된 충격 강도와, 고점도 폴리프로필렌 공중합체의 존재 및 부재하에 제조된 예시된 충전 TPO 조성물에 대한 굴곡 모듈러스(flexural modulus) 사이의 관계를 나타낸다.

도 7a 및 도 7b는 각각 약 -30°C 및 약 -40°C에서 다크 충격 시험(dart impact test)에 의해 측정된 퍼센트 연성 과괴와, 고점도 폴리프로필렌 공중합체의 존재 및 부재하에 제조된 예시된 충전 TPO 조성물에 대한 굴곡 모듈러스 사이의 관계를 나타낸다.

도 7c 및 도 7d는 각각 약 -30°C 및 약 -40°C에서 다크 충격 시험(dart impact test)에 의해 측정된 총 충격 에너지와, 고점도 폴리프로필렌 공중합체의 존재 및 부재하에 제조된 예시된 충전 TPO 조성물에 대한 굴곡 모듈러스 사이의 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

본 발명은 a) 중합체성 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 무기 충전제; b) i) 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재하는 고 결정성 부분 및 ii) 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량이 약 1,500,000Da 이상인 크실렌 가용성 부분을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체; 및 c) 다분산 지수가 약 3.5 이하이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 40g/10min 이상인 저점도의 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(LV-SLEP)를 포함하며, 놀랍게도 개선된 미학과, 강성도, 충격 강도 및 성형성의 바람직한 균형을 나타내고, 임의로 이들이 상기 놀라운 특성을 갖는 TPO 조성물에 매우 유용하거나, 이의 제조를 위한 마스터배치(예: 농축물)로서 사용될 수 있는, 중합체성 조성물에 대해 예상하였다. 바람직하게는, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 크실렌 가용성 부분은 수평균 분자량이 약 100,000Da 이하이며, 다분산 지수가 약 7 이상(보다 바람직하게는 약 9 이상)이다.

[0019]

일례로서, 중합체성 조성물은 충전된 TPO 조성물일 수 있으며, 이때 무기 충전제 농도는 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5 내지 약 30중량%의 범위이고, TPO 조성물은 230°C에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 4g/10min 이상이며 용융 온도가 약 130°C 이상인 저점도 폴리프로필렌을 추가로 포함하고, 이때 TPO 조성물은 개선된 미학과, 강성도, 충격 강도 및 성형성의 바람직한 균형을 갖는다. 바람직하게는, 저점도

폴리프로필렌은 하나 이상의 폴리프로필렌 단독중합체, 내충격성 폴리프로필렌 공중합체, 에틸렌 농도가 약 7중량% 이하인 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 또는 이들의 배합물로부터 선택된다.

[0020] 또 다른 예로서, 중합체성 조성물은 중합체성 마스터배치(예: 농축물)일 수 있으며, 이때 광물질 충전제 농도는 30중량% 이상이다. 바람직하게는, 중합체성 마스터배치는 약 30 내지 약 75중량%의 충전제를 포함한다. 중합체성 마스터배치는 놀랍게도 개선된 미학과, 강성도, 충격 강도 및 성형성의 바람직한 균형을 갖는 충전된 TPO 조성물의 제조시 이들이 사용될 수 있도록 하는 신규한 특성들을 가질 수 있다. 예상밖으로, 중합체성 마스터배치는 심지어, 물질을 스크류 및 배럴(barrel) 어셈블리로 도입시키기 전에, 하나 이상의 추가의 중합체성 물질과 중합체성 마스터배치의 용융 겹파운딩 단계 없이, 스크류 및 배럴 어셈블리를 포함한 장치의 사용을 포함하는, 중합체 부품 성형 공정(예: 성형 공정)에서 하나 이상의 추가의 중합체성 물질과 혼합될 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 추가의 중합체성 물질은 하나 이상의 폴리올레핀(예: 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등)이다. 예를 들면, 마스터배치 및 하나 이상의 추가의 중합체성 물질은 별도의 입자(예: 펠릿)로서 스크류 및 배럴 어셈블리로 도입되며, 스크류 및 배럴 어셈블리로 진행시키면서 용융 블렌딩되어질 수 있다. 스크류 및 배럴 어셈블리는 전단 변형률(shear strain), 열을 바람직하게는 마스터배치 및 하나 이상의 추가의 중합체성 물질 둘 다에 제공할 수 있음을 이해할 것이다.

[0021] 충전된 TPO 조성물

[0022] 충전된 TPO 조성물은 하나 이상의 광물질 충전제를 포함한다. 충전된 TPO 조성물은 TPO 조성물이 일반적으로 낮은 선형 열팽창 계수, 일반적으로 낮은 수축률 또는 이 둘 다를 갖도록 하기에 충분한 농도의 광물질 충전제를 포함해야 한다. 바람직한 충전된 TPO 조성물은 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 3중량% 이상, 바람직하게는 5중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 9중량% 이상의 광물질 충전제(예: 미립화 광물질 충전제) 농도를 가질 수 있다. 충전제 농도는 TPO 조성물이 일반적으로 낮은 점도를 가짐으로써, 이것이 압출, 성형 또는 이 둘 다가 될 수 있도록 하기에 충분히 낮아야 한다. 충전제 농도는 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 40중량% 이하, 바람직하게는 약 30중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 24중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 18중량% 이하일 수 있다.

[0023] 충전된 TPO 조성물은 바람직하게는 충전된 TPO 조성물로부터 제조된 제품이 일반적으로 양호한 미적 외관을 갖도록 하기에 충분한 양의 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 포함한다. 충전된 TPO 조성물 중 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도는 충전된 TPO 조성물이 용이하게 성형될 수 있도록 한다. 충전된 TPO 조성물 중 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도는 바람직하게는 약 15중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 10중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 8중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 6중량% 이하이다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도는 바람직하게는 약 0.5중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 1중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 3중량% 이상이다.

[0024] 충전된 TPO 조성물은 내충격성 개질체를 추가로 포함할 수 있다. 당업자에게 공지된 모든 내충격성 개질체가 사용될 수 있다. 바람직한 내충격성 개질체는 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌 단독중합체의 충격 인성을 개선할 수 있는 내충격성 개질체이다. 제한없이, 예시적인 내충격성 개질체는 선형 또는 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(이하, "SLEP"로 언급함), 폴리프로필렌 탄성중합체, 올레핀계 블록 공중합체 또는 이들의 조합을 포함한다. 충전된 TPO 조성물은 충전된 TPO 조성물이 일반적으로 강해지기에 충분한 양의 내충격성 개질체를 가져야 한다. 내충격성 개질체, SLEP 또는 이들 둘 다의 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.5중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 1.0중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 1.5중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 2.5중량% 이상이다. 충전된 TPO 조성물은 내충격성 개질체가 불연속상(discrete phase) 또는 공-연속상(co-continuous phase) 및 바람직하게는 불연속상이 되도록 하기에 충분히 낮은 내충격성 개질체 농도를 가져야 한다. 내충격성 개질체, SLEP 또는 이들 둘 다의 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 15중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 9중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 7중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 5중량% 이하이다. 예를 들면, 내충격성 개질체, SLEP 또는 이들 둘 다는 약 0.5 내지 약 15중량% 또는 심지어 약 0.5 내지 약 5중량%의 농도로 존재할 수 있다.

[0025] 충전된 TPO 조성물은 통상, 비교적 고점도의 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 점도보다 낮은 점도를 갖는(동일한 시험 조건하에) 하나 이상의 저점도 열가소성 중합체를 포함할 것이다. 하나 이상의 저점도 열가소성 중합체는, 압출성형되거나, 사출성형거나 또는 이들 둘 다가 가능할 수 있는 중합체일 수 있다. 바람직하게는,

하나 이상의 저점도 열가소성 중합체는 하나 이상의 폴리프로필렌 중합체로부터 선택된다. 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체는 폴리프로필렌(예: 이소택틱 폴리프로필렌)이 조성물에서 연속상 또는 공-연속상이 되기 위해 충분한 농도로 존재해야 한다. 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체의 전체 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 25중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 40중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 50중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 60중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 65중량% 이상이다. 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체의 전체 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 85중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 80중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 75중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 72중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 70중량% 이하이다. 제한없이, 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체는 약 40 내지 약 80중량% 또는 심지어 약 50 내지 약 75중량%의 전체 농도로 존재할 수 있다.

[0026] 충전된 TPO 조성물은 임의로, 제한없이, 커플링제, 방염제, 내인화성 첨가제(ignition resistant additive), 안정화제, 착색제, 산화방지제, 이형제, 대전 방지제, 슬립-조제(slip-aid)(즉, 슬립 저항 조제), 유동 개선제, 핵생성제, 정화제 또는 이들의 배합물이나 기타를 포함할 수 있는, 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0027] 중합체성 마스터배치

본 발명의 한 측면은 고농도의 광물질 충전제를 포함하는 중합체성 마스터배치이다. 중합체성 마스터배치 중 고농도의 광물질 충전제는 충전된 TPO 조성물로의 충전제의 효율적인 혼입을 허용할 수 있다.

[0029] 중합체성 마스터배치는 소량의 마스터배치가 충전된 TPO 조성물에 사용될 필요가 있도록 하기에 충분한 양의 광물질 충전제를 함유해야 한다. 중합체성 마스터배치 중 광물질 충전제의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 30중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 35중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 50중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 60중량% 이상이다. 광물질 충전제의 양에 대한 상한은 마스터배치가 용이하게 압출되거나, 펠릿화되거나 이들 둘 다가 가능할 수 있는 충전제의 최대 농도이다. 중합체성 마스터배치 중 광물질 충전제의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 85중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 80중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 75중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 70중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 65중량% 이하이다. 예를 들면, 중합체성 마스터배치는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 30 내지 약 75중량%의 광물질 충전제, 또는 약 60 내지 약 70중량%의 광물질 충전제를 함유할 수 있다.

[0030] 중합체성 마스터배치는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 추가로 포함한다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 중합체성 마스터배치를 포함하는 충전된 TPO 조성물로부터 제조된 사출 성형된 부품의 미학(예: 타이거 스트리핑의 감소)을 개선할 수 있는 모든 폴리프로필렌 내충격성 공중합체일 수 있다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 바람직하게는 사출 성형된 충전 TPO 조성물에 마스터배치가 사용되는 경우에, 사출 성형된 부품이 동일한 충전 TPO 조성물로 제조된 동일한 성형 부품에 비하여 개선된 미학을 갖되, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체가 중합체성 마스터배치의 다른 중합체(예: 내충격성 개질제)로 대체되기에 충분한 양으로 존재한다. 중합체성 마스터배치 중 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 60중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 45중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 35중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 30중량% 이하이다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 15중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 18중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 20중량% 이상이다.

[0031] 중합체성 마스터배치는 유용하게는 내충격성 개질제를 추가로 포함할 수 있다. 이소택틱 폴리프로필렌의 충격 강도를 개선할 수 있는 모든 내충격성 개질제가 사용될 수 있다. 바람직한 내충격성 개질제는 SLEP, 폴리프로필렌 탄성중합체, 올레핀계 블록 공중합체 또는 임의의 이들의 배합물을 포함한다. 내충격성 개질제(예: SLEP)의 농도는 TPO 조성물의 충격 강도를 증가시키기에 충분하다. 내충격성 개질제의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 3중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 5중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 7중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 10중량% 이상이다. 내충격성 개질제(예: SLEP)의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 50중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 35중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 30중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 25중량% 이하이다. 예를 들면, 내충격성 개질제, SLEP 또는 이들 둘 다는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5 내지 약 50

중량%, 약 5 내지 약 20중량% 또는 심지어 약 10 내지 약 20중량%의 농도로 존재할 수 있다.

[0032] 중합체성 마스터배치 중 내충격성 개질제(예: SLEP) 대 고점도 폴리프로필렌 충격성 중합체의 중량비는 내충격성 개질제가 불연속상 또는 공-연속 상이도록 선택한다. 중합체성 마스터배치 중 내충격성 개질제(예: SLEP) 대 고점도 폴리프로필렌 충격성 중합체의 중량비는 바람직하게는 약 10:90 이상, 보다 바람직하게는 약 10:50 이상, 보다 더 바람직하게는 약 10:30 이상 및 가장 바람직하게는 약 10:20 이상이다. 중합체성 마스터배치 중 내충격성 개질제(예: SLEP) 대 고점도 폴리프로필렌 충격성 중합체의 중량비는 바람직하게는 약 10:5 이하, 보다 바람직하게는 약 10:8 이하, 보다 더 바람직하게는 약 10:10 이하 및 가장 바람직하게는 약 10:12 이하이다. 예를 들면, 중합체성 마스터배치 중 내충격성 개질제(예: SLEP) 대 고점도 폴리프로필렌 충격성 중합체의 중량비는 약 10:90 내지 약 10:5일 수 있다.

[0033] 중합체성 마스터배치는 바람직하게는 하나 이상의 비교적 저점도의 폴리프로필렌 중합체를 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전적으로 함유하지 않는다. 중합체성 마스터배치에 사용된다면, 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체의 전체 농도는 중합체성 마스터배치 중 중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 50중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 30중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 20중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 5중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 1중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.2중량% 이하이다. 중합체성 마스터배치 중 상기 중합체의 전체 중량은 충전제 및 임의의 다른 비-중합체 성분의 중량보다 적은 중합체성 마스터배치의 중량이다. 유사하게는, 중합체성 마스터배치에 사용된다면, 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체의 전체 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 20중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 10중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 5중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 0.5중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.1중량% 이하이다.

[0034] 마스터배치는 임의의 편리한 용융 컴파운딩 공정에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 컴파운딩 공정은 이축 압출기, 혼련기, 분산성 및/또는 분배성 혼합능을 갖는 일축 압출기 및 내부 혼합기(예: 밴버리 혼합기) 등 중의 하나 또는 이들의 임의의 조합을 사용하는 공정을 포함한다. 유용하게는, 용융 컴파운딩 공정 및 내충격성 개질제는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 고분자량 크실렌 가용성 부분의 분해를 최소화하도록 선택된다. 예를 들면, 마스터배치의 크실렌 가용성 부분은 z-평균 분자량(100% 폴리에틸렌의 단위로 나타낸 바와 같이)이 약 700,000Da 이상, 바람직하게는 약 900,000Da 이상, 보다 바람직하게는 약 1,000,000Da 이상, 보다 더 바람직하게는 약 1,100,000Da 이상 및 가장 바람직하게는 약 1,200,000Da 이상일 수 있다. z-평균 분자량은 이후에 기술되는 바와 같이 젤 투과 크로마토그래피로 측정할 수 있다.

[0035] 마스터배치는 바람직하게는, 최대 크기가 바람직하게는 약 50mm 이하, 보다 바람직하게는 약 25mm 이하 및 가장 바람직하게는 약 10mm 이하인 과립 또는 펠릿으로 압출되거나 달리 형성된다.

[0036] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체(HVPIC: High viscosity polypropylene impact copolymer)

[0037] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 고 결정성 부분 및 크실렌 가용성 부분을 포함하며, 바람직하게는 i) 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재하는 고 결정성 부분, 및 ii) 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 10 내지 약 80중량%로 존재하는 크실렌 가용성 부분을 포함한다. 크실렌 가용성 부분의 농도는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 15중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 20중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 22중량% 이상이다. 크실렌 가용성 부분의 농도는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 80중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 60중량% 이하 및 보다 더 바람직하게는 약 55중량% 이하이다. 고 결정성 부분 및 크실렌 가용성 부분의 전체 중량은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 75중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 90중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 95중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 98중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 약 99중량% 이상이다. 특히 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 i) 고 결정성 부분 및 크실렌 가용성 부분을 포함하거나, 이것으로 이루어진 중합체 성분 및 임으로 ii) 하나 이상의 첨가제를 포함하는 비-중합체 성분으로 이루어진다. 존재한다면, 비중합체성 첨가제의 농도는, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 17중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 6중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 3중량% 이하이다.

[0038] 고 결정성 부분은 바람직하게는 이소택틱 폴리프로필렌을 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 실질

적으로 전적으로 이것으로 이루어진다. 고 결정성 부분 중 이소택틱 폴리프로필렌의 양은 고 결정성 부분의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 80중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 95중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 99중량% 이상이다. 바람직한 이소택틱 폴리프로필렌은 이소택틱 폴리프로필렌의 전체 중량, 고 결정성 부분의 전체 중량 또는 이 둘 다를 기준으로 하여, 94중량% 이상의 프로필렌 단위를 함유하는 이소택틱 폴리프로필렌을 포함한다. 예를 들면, 이소택틱 폴리프로필렌은 고 결정성 부분의 전체 중량을 기준으로 하여, 98중량% 이상, 바람직하게는 99중량% 이상의 프로필렌 단위를 갖는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 폴리프로필렌 공중합체일 수 있다. 고 결정성 부분은, 예를 들면, "시험 방법"이란 제목의 섹션에서 이후에 기술되는 바와 같은 시차주사 열량계에 의해 측정되는, 고 결정성 부분의 전체 중량을 기준으로 하여, 결정화도 (crystallinity)가 약 30중량% 이상, 바람직하게는 약 40중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 50중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 60중량% 이상임을 특징으로 할 수 있다.

[0039] 고 결정성 부분은 바람직하게는 크실렌에 불용성이다. 예를 들면, 뜨거운 크실렌에 넣는 경우에, 고 결정성 부분은 뜨거운 크실렌에 용해되지 않거나, 뜨거운 크실렌을 약 20°C로 냉각시키면 침전되지 않는다.

[0040] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 또한 크실렌 가용성 부분을 포함한다. 크실렌 가용성 부분은 약 20°C에서 크실렌에 가용성이다(예: 약 1중량%의 중합체 및 99중량%의 크실렌의 농도에서). 크실렌 가용성 부분은 바람직하게는 폴리올레핀이며, 에틸렌, 프로필렌 또는 이 둘 다를 포함하는 공중합체일 수 있다. 크실렌 가용성 부분에 사용하기 위한 예시적 공중합체는 에틸렌 공중합체(바람직하게는 약 20 내지 약 80mole%의 에틸렌을 함유함), 프로필렌 공중합체(바람직하게는 약 20 내지 약 80mole%의 프로필렌을 함유함) 또는 이들의 조합을 포함한다. 크실렌 가용성 부분에 사용하기에 적합한 특히 바람직한 한 공중합체는 20mole% 이상의 에틸렌 및 20mole% 이상의 프로필렌을 포함하는 공중합체이며, 이때 에틸렌 및 프로필렌의 전체 농도는 공중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 80중량% 이상, 바람직하게는 약 95중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 약 99중량% 이상이다.

[0041] 크실렌 가용성 부분은 바람직하게는 고 결정성 부분의 결정화도보다 낮은 결정화도를 갖는다. 바람직하게는, 크실렌 가용성 부분은 시차주사 열량계로 측정시, 결정화도가 약 25% 이하, 보다 바람직하게는 약 15% 이하 및 가장 바람직하게는 약 105 이하이다. 특히 바람직한 하나의 크실렌 가용성 부분은 실온에서 무정형이다.

[0042] 크실렌 가용성 부분은 바람직하게는 비교적 높은 z-평균 분자량, 비교적 광범위한 분자량 분포(예: 비교적 높은 다분산 지수) 또는 이 둘 다를 갖는다. 크실렌 가용성 부분의 z-평균 분자량은 약 1,500,000Da 이상, 보다 바람직하게는 약 1,800,000Da 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2,000,000Da 이상 및 가장 바람직하게는 약 2,400,000Da 이상이다. 크실렌 가용성 부분의 z-평균 분자량은 바람직하게는 약 8,000,000Da 이하, 바람직하게는 약 5,000,000Da 이하, 보다 바람직하게는 약 3,500,000Da 이하 및 가장 바람직하게는 약 3,200,000Da 이하이다. 크실렌 가용성 부분의 다분산 지수(즉, 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량의 비)는 바람직하게는 약 5 이상, 보다 바람직하게는 약 7 이상, 보다 더 바람직하게는 약 8 이상 및 가장 바람직하게는 약 9 이상이다. 바람직하게는, 크실렌 가용성 부분은 비교적 낮은 수평균 분자량을 갖는다. 크실렌 가용성 부분의 수평균 분자량은 바람직하게는 약 120,000Da 이하, 보다 바람직하게는 약 100,000Da 이하, 보다 더 바람직하게는 약 80,000Da 이하 및 가장 바람직하게는 약 60,000Da 이하이다.

[0043] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체와 충전제 및 하나 이상의 중합체의 컴파운딩 후에, 블렌드는 비교적 높은 z-평균 분자량을 특징으로 하는 크실렌 가용성 성분을 가질 수 있지만, 컴파운딩 전에 고점도 내충격성 공중합체의 크실렌 가용성 부분의 z-평균 분자량으로부터 감소될 수 있다. 충전제 및 하나 이상의 중합체와 컴파운딩 후에, 크실렌 가용성 성분의 z-평균 분자량은 바람직하게는 약 1,000,000Da 이상, 보다 바람직하게는 약 1,100,000Da 이상, 보다 더 바람직하게는 약 1,200,000Da 이상 및 가장 바람직하게는 약 1,500,000Da 이상이다.

[0044] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 "시험 방법"이란 제목의 섹션에서 이후에 기술되는 바와 같은 시차주사 열량계에 의해 측정된, 최대 용융 온도가 약 140°C 이상, 바람직하게는 약 150°C 이상이고, 보다 바람직하게는 약 155°C 이상이며, 가장 바람직하게는 약 160°C 이상임을 특징으로 할 수 있다.

[0045] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 일반적으로 낮은 용융 유량을 가지며, 바람직하게는 약 3g/10min 이하, 보다 바람직하게는 약 2.5g/10min 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2g/10min 이하 및 가장 바람직하게는 약 1.5g/10min 이하이다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 바람직하게는 약 0.1g/10min 이상, 보다 바람직하게는 약 0.5g/10min 이상, 보다 더 바람직하게는 약 0.8g/10min 이상 및 가장 바람직하게는 약 1.0g/10min 이상인 용융 유량을 갖는다. 용융 유량은 이후에 기술되는 바와 같이, 2.16kg의 하중에서 ISO 1133에 따라 측

정할 수 있다.

[0046] 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 하나 이상의 컴파운딩 단계에 의해 또는 이들의 조합에 의해 반응기 내(in-reactor)에서 제조될 수 있다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 바람직하게는 단일 또는 바람직하게는 복수의 중합 단계를 사용하여, 그리고 가장 바람직하게는 복수의 중합 단계를 사용하여 반응기 내에서 제조한다.

[0047] 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 높은 파단 신도, 높은 항복 인장 응력 또는 이 둘 다를 포함하는, 양호한 기계적 특성을 갖는다. 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 파단시 인장 신도 (tensile elongation at break)가 ISO 527, -1, -2에 따라 측정시, 약 100% 이상, 바람직하게는 약 250% 이상, 보다 바람직하게는 약 350% 이상 및 가장 바람직하게는 약 400% 이상임을 특징으로 한다. 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 파단시 인장 신도가 약 2000% 이하임을 특징으로 한다. 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 항복 인장 응력이 ISO 527, -1, -2에 따라 측정시, 약 35MPa 이하, 보다 바람직하게는 약 30MPa 이하, 보다 더 바람직하게는 약 27MPa 이하 및 가장 바람직하게는 약 25MPa 이하임을 특징으로 한다. 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 굴곡 모듈러스가 ISO 178에 따라 측정시, 약 200MPa 이상, 바람직하게는 약 400MPa 이상, 보다 더 바람직하게는 약 600MPa 이상 및 가장 바람직하게는 약 75MPa 이상임을 특징으로 한다. 바람직한 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체는 굴곡 모듈러스가 ISO 178에 따라 측정시, 약 1500MPa 이하, 바람직하게는 약 1300MPa 이하, 보다 바람직하게는 약 1100MPa 이하 및 가장 바람직하게는 약 950MPa 이하임을 특징으로 한다.

[0048]

내충격성 개질제

[0049]

충전된 TPO 조성물, 중합체성 마스터배치 또는 이 둘 다에 사용될 수 있는 내충격성 개질제는 유용하게는 조성물이 저온에서 변형시 용이하게 파괴되지 않도록 하기에 충분히 낮은 유리 전이온도 T_g 를 갖는 고무상 물질을 포함하거나 필수적으로 이것으로 이루어질 수 있다. 바람직한 내충격성 개질제는 T_g 가 0°C 이하, 보다 바람직하게는 -20°C 이하, 보다 더 바람직하게는 -40°C 이하 및 가장 바람직하게는 -46°C 이하이다. T_g 는 중합체성 물질이, 예를 들면, 기계적 강도를 포함한, 이의 물리적 특성에 있어서 갑작스런 변화를 나타내는 온도 또는 온도 범위이다. 내충격성 개질제의 T_g 는 시차주사 열량계에 의해 측정할 수 있다.

[0050]

내충격성 개질제는 실온(약 20°C)에서 무정형 또는 반-결정성일 수 있다. 바람직하게는, 내충격성 개질제는 반-결정성의 열가소성 물질이다. 바람직한 내충격성 개질제는 30°C 이하, 또는 심지어 40°C 이하의 온도에서 함께 달라붙지 않는 펠릿(예: 분말 충전제 또는 중합체성 피복물과 같은 표면 피복물의 사용없이)으로 형성할 수 있다. 바람직한 내충격성 개질제는 결정화도가 내충격성 개질제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5중량% 이상, 바람직하게는 약 8중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 11중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 13중량% 이상일 수 있다. 바람직한 내충격성 개질제는 결정화도가 내충격성 개질제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 35중량% 이하, 바람직하게는 약 30중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 25중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 22중량% 이하일 수 있다. 내충격성 개질제의 결정화도는 시차주사 열량계로 측정할 수 있다.

[0051]

내충격성 개질제는 바람직하게는 낮은 점도를 가지며, 이는 높은 용융 유량을 특징으로 할 수 있다. 예를 들면, 내충격성 개질제는 용융 유량이 약 35g/10min 이상, 바람직하게는 약 50g/10min 이상, 보다 바람직하게는 약 100g/10min 이상, 보다 더 바람직하게는 약 300g/10min 이상 및 가장 바람직하게는 약 450g/10min 이상일 수 있다. 높은 용융 유량의 측정은 실제 도전을 가지며, 외삽법(extrapolation) 및/또는 근사치를 필요로 할 수 있다. 내충격성 개질제는 바람직하게는 약 177°C에서 측정시 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가 약 150,000cps 이하, 보다 바람직하게는 약 80,000cps 이하, 보다 바람직하게는 약 40,000cps 이하 및 가장 바람직하게는 약 25,000cps 이하이다. 제한없이, 예시적인 내충격성 개질제는 브룩필드 점도가 약 6,000 내지 약 10,000cps(예: 약 8200cps) 또는 약 14,000 내지 약 20,000cps(예: 약 17,000cps)일 수 있다.

[0052]

본 발명의 한 측면에 있어서, 내충격성 개질제는 용융 온도가 약 90°C 이하, 바람직하게는 약 80°C 이하일 수 있다. 상기 내충격성 개질제는 승온으로 가열시 함께 달라붙을 수 있는 펠릿으로서 유용할 수 있다. 예를 들면, 내충격성 개질제의 펠릿은 내충격성 개질제를 오븐에서 건조시키려 하는 경우와 같이, 약 60°C 이상, 약 70

℃ 이상, 약 80℃ 이상 또는 심지어 약 90℃ 이상의 온도로 가열시 함께 달라붙을 수 있다. 유용하게는, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 특성(예: 결정화도 및/또는 용융 온도) 및 농도는 중합체성 마스터배치의 펠릿이 상기 언급한 건조 온도 중 하나 또는 모두에서 함께 달라붙지 않도록 한다(예: 약 2시간, 약 4시간, 약 8시간 또는 심지어 약 24시간 동안 건조시킨 후).

[0054] 실질적으로 선형이거나 선형인 에틸렌 중합체(SLEP)

본 명세서의 성분(예: 내충격성 개질제)은 하나 이상의 선형 에틸렌 공중합체(또한 "LEP"로 공지됨), 하나 이상의 실질적으로 선형인 에틸렌 공중합체(또한 "SLEP"로 공지됨) 또는 이 둘 다와 같은, 하나 이상의 알파-올레핀 탄성중합체를 포함하거나, 필수적으로 이것으로 이루어지거나, 또는 심지어 이것으로 이루어질 수 있다. 본 명세서에 사용된 SLEP는 통상 LEP를 포함하며, 에틸렌파, 선형 골격, 특정 및 한정된 양의 장쇄 분지 또는 장쇄 분지가 없거나, 좁은 분자량 분포, 좁은 조성 분포(예: 알파-올레핀 공중합체의 경우) 또는 이의 조합을 갖는 하나 이상의 알파-올레핀 공단량체의 공중합체를 의미한다. 실질적으로 선형인 에틸렌 공중합체 및 선형 에틸렌 공중합체와 이의 제조방법이 모든 목적을 위해 본 명세서에 참조로 완전히 인용된 미국 특허 제5,272,236호 및 제5,278,272호에 충분히 기술되어 있다.

[0056] 선형 공중합체의 단쇄 분지는 의도적으로 부가된 C₃ 내지 C₂₀ α-올레핀 공단량체들의 중합시 생성되는 펜던트 알킬 그룹으로부터 생성된다. 좁은 조성 분포는 또한 종종 균질한 단쇄 분지화로서 언급된다. 좁은 조성 분포 및 균질한 단쇄 분지화는, 알파-올레핀 공단량체가, 제시된 에틸렌과 알파-올레핀 공당량체의 공중합체 내에 랜덤하게 분포되어, 실제로 공중합체 분자들 모두가 동일한 에틸렌 대 공단량체 비를 갖는다는 사실을 의미한다. 좁은 조성 분포는 조성 분포 분지 지수(CDBI: Composition Distribution Branch Index) 값으로 제시되거나, 종종 단쇄 분포 지수(Short Chain Branch Distribution Index)로서 언급된다. CDBI는 공량체 함량을 평균 몰 공단량체 함량의 50% 이내로 갖는 중합체 분자들의 중량%로서 정의된다. CDBI는, 예를 들면, 문헌(참조: Wild, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Volume 20, page 441 (1982)) 또는 미국 특허 제4,798,081호에 기술된 바와 같이, 온도 상승 용출 분획을 사용함으로써 용이하게 계산된다. 본 발명의 SLEP에 대한 CDBI는 약 30% 초과, 바람직하게는 약 50% 초과 및 보다 바람직하게는 약 90% 초과이다.

[0057] SLEP에서 장쇄 분지는 단쇄 분지와는 다른 중합체 분지이다. 통상적으로, 장쇄 분지는 성장하는 중합체 쇄에서 β-하이드라이드 제거를 통해 올리고머성 α-올레핀의 동일반응계 내 생성에 의해 형성한다. 생성된 종은 중합시 큰 펜던트 알킬 그룹을 생성하는 비교적 고분자량의 비닐 말단 탄화수소이다. 장쇄 분지는 n 마이너스 2("n-2") 탄소수보다 더 큰 탄소 쇄 길이를 갖는, 중합체 골격에 대한 탄화수소 분지로서 또한 정의될 수 있고, 이때 n은 의도적으로 반응기로 부가되는 가장 큰 알파-올레핀 공단량체가 갖는 탄소수이다. 에틸렌의 단독중합체 또는 에틸렌파 하나 이상의 C₃ 내지 C₂₀ α-올레핀 공단량체의 공중합체에서 바람직한 장쇄 분지는 적어도 20개의 탄소수로부터 보다 바람직하게는 상기 분지가 매달려 있는(pendent) 중합체 골격의 탄소수까지이다. 장쇄 분지화는 ¹³C 핵자기 공명 분광학 단독으로 또는 겔 투파 크로마토그래피-레이저 광 산란(GPC-LALLS)이나, 유사한 분석 기술을 사용하여 구별할 수 있다. 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체는 바람직하게는 0.01개 이상 장쇄 분지/1000개 탄소 및 보다 바람직하게는 0.05개 이상 장쇄 분지/1000개 탄소를 함유한다. 일반적으로, 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체는 바람직하게는 3개 이하 장쇄 분지/1000개 탄소 및 보다 바람직하게는 1개 이하 장쇄 분지/1000개 탄소를 함유한다.

[0058] 적절한 SLEP의 일반적인 기술 또는 미국 특허 제5,278,272호에서 실질적으로 선형인 올레핀 중합체로서 언급되는 것이 본 명세서에 참조로 인용된 칼럼 2, 라인 31-64 및 칼럼 3, 라인 4 내지 칼럼 5, 라인 55와, 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제5,272,236호, 칼럼 2, 라인 22-51에 기술되어 있다. 이들 SLEP를 특성화하는 방법이 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제5,278,272호(참조예: 칼럼 5, 라인 57 내지 칼럼 7, 라인 15)에 기술되어 있다.

[0059] 바람직한 SLEP는, 예를 들면, 구속 기하 촉매(constrained geometry catalyst) 또는 메탈로센 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 촉매는 지지된 촉매일 수 있다. 미국 특허 제5,278,272호, 칼럼 7, 라인 16 내지 칼럼 14, 라인 48에 기술된 촉매 중의 어느 하나 및 제5,282,272호, 칼럼 14, 라인 50 내지 칼럼 16, 라인 19에 기술된 (두 섹션은 모두 본 명세서에 참조로 인용됨) 중합 공정 중의 어느 하나는 적절한 SLEP를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 촉매는 EP 특허출원 공보 제0260999A1호, 3면 라인 29 내지 5면 라인 48(1987년 9월 21일자로 출원됨), EP 특허출원 공보 제0129368A1호, 5면 라인 4 내지 8면 라인 29(1987년 6월

5일자로 출원됨), 미국 특허 제5,055,438호 칼럼 4, 라인 18 내지 칼럼 10, 라인 28, 미국 특허 제4,935,397호 칼럼 2, 라인 35 내지 칼럼 8, 라인 3, 미국 특허 제4,937,301호 칼럼 3, 라인 20-47 및 미국 특허 제4,701,432호 칼럼 2, 라인 2 내지 칼럼 4, 라인 17과, 칼럼 5, 라인 61 내지 칼럼 8, 라인 18에 기술된 것 포함한다(모든 섹션은 본 명세서에 참조로 인용됨). 바람직한 SLEP는 공정 조건하에 고분자량 알파-올레핀 공중합체를 용이하게 중합시킬 수 있는 메탈로센 계 촉매를 사용함으로써 제조한다. SLEP는 반응기에 의도적으로 가한 것이 아닌 다른 단량체의 중합체를 허용하지 않는 조건하에 메탈로센 또는 바나듐계 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 SLEP는 낮은 잔류물 함량(즉, 중합체를 제조하기 위하여 사용된 촉매, 반응하지 않은 공단량체 및 중합 동안 제조되는 저분자량 올리고머의 낮은 농도), 심지어 분자량 분포가 통상적인 올레핀 중합체 또는 이들의 배합물에 비하여 좁을지라도 양호한 가공성을 제공하는 조절된 분자 구조(molecular architecture)를 특징으로 할 수 있다.

[0060]

SLEP에 대해 본 명세서에 사용된 공중합체는, 예를 들면, 에틸렌을 하나 이상의 다른 C_3 내지 C_{20} 공단량체(예: α -올레핀 공단량체)와 중합시켜 제조할 수 있는 것과 같이, 2개 이상의 의도적으로 부가된 공단량체의 중합체를 의미한다. 적절한 SLEP를 위한 예시적인 α -올레핀 공단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사도데센, 4-메틸-1-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 3,3-디메틸-1-부텐, 디에틸-1-부텐, 트리메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 에틸-1-펜텐, 프로필-1-펜텐, 디메틸-1-펜텐, 메틸에틸-1-펜텐, 디에틸-1-헥센, 트리메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-헥센, 디메틸-1-헥센, 3,5,5-트리메틸-1-헥센, 메틸에틸-1-헵텐, 트리메틸-1-헵텐, 디메틸옥텐, 에틸-1-옥텐, 메틸-1-노넨, 에틸렌-옥텐, 비닐사이클로펜텐, 비닐사이클로헥센 및 비닐노르보넨(여기서, 알킬 분지화 위치는 명시되지 않으며, 이는 일반적으로 알켄 및 스티렌의 3번 또는 그 보다 높은 위치에 존재한다)을 포함한다. α -올레핀은 바람직하게는 C_3 - C_{20} α -올레핀, 또는 이의 배합물, 및 보다 바람직하게는 C_3 - C_{10} α -올레핀 또는 이의 배합물이다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 이들의 배합물(예: 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐의 배합물)과 같은 일치환된 α -올레핀을 포함한다. 바람직한 공중합체는 에틸렌-프로필렌(EP), 에틸렌-부텐(EB), 에틸렌-1-헥센(EH) 및 에틸렌-1-옥텐(EO) 중합체를 포함한다. SLEP는 2개, 3개(예: 삼원공중합체) 또는 그 이상의 단량체를 가질 수 있다. 예시적인 삼원공중합체는 에틸렌/프로필렌/옥텐 삼원공중합체 뿐만 아니라 에틸렌, C_3 - C_{20} α -올레핀 및 디엔의 삼원공중합체(예: 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 피페릴렌 또는 5-에틸리덴-2-노르보넨)를 포함한다. 통상적인 SLEP는 실질적으로 디엔 단량체를 함유하지 않을 수도(예: SLEP의 전체 중량을 기준으로 하여, 5중량% 미만, 바람직하게는 1중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1중량% 미만 및 가장 바람직하게는 0.05중량% 미만의 디엔 단량체 농도), 또는 심지어 디엔 단량체를 전적으로 함유하지 않을 수도(즉, 2개 이상의 이중 결합을 갖는 단량체) 있다.

[0061]

SLEP는 탄소수가 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 보다 바람직하게는 6 이상 및 가장 바람직하게는 8 이상인 하나 이상의 고급 α -올레핀을 포함할 수 있다. 예를 들면, 적절한 고급 알파-올레핀은 탄소수가 4 내지 약 20인 하나 이상의 α -올레핀, 보다 바람직하게는 탄소수가 약 4 내지 약 12인 하나 이상의 α -올레핀 및 가장 바람직하게는 탄소수가 약 8 내지 약 12인 하나 이상의 α -올레핀을 포함할 수 있다. 고급 α -올레핀은 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐을 포함하거나, 필수적으로 이것으로 이루어질 수 있다. 바람직한 SLEP는 SLEP의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 50중량% 이상 및 보다 바람직하게는 약 55중량% 이상의 에틸렌 단량체 농도로 에틸렌 단량체를 함유할 수 있다. 바람직한 SLEP는 SLEP의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 85중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 80중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 70중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 65중량% 이하의 농도로 에틸렌 단량체를 함유할 수 있다. SLEP 중 고급 알파-올레핀의 농도는 SLEP의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 12중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 30중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 35중량% 이상이다. 예를 들면, SLEP는 SLEP의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 50중량% 이상의 농도인 에틸렌 단량체 및 약 12중량% 이상(예: 약 30중량% 이상)의 농도인 1-옥텐 단량체를 함유하는 공중합체일 수 있다. 바람직한 SLEP는 약 65% 이상, 보다 바람직하게는 약 70% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 75% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 80% 이상 및 가장 바람직하게는 약 85% 이상인 에틸렌의 몰 농도를 특징으로 할 수 있다. 상기 SLEP는 약 5% 이상, 바람직하게는 약 8% 이상, 보다 바람직하게는 약 10% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 12% 이상 및 가장 바람직하게는 약 15% 이상인 고급 α -올레핀의 몰 농도를 또한 특징으로 할 수 있다. SLEP 중 공단량체 함량은 일반적으로 중합 반응 동안 소비되는 단량체의 양을 기준으로 하여 계산한다. 또는, 공단량체 함량은 ASTM D-2238, 방법 B에 따라 적외선 분광학을 사용하여 측정할 수 있다. 적절한 SLEP는 ENGAGE®의 상표명으로 더 다우 케미칼 컴파니(The DOW CHEMICAL COMPANY)에서, 그리고 EXACT®의 상표명으로 엑손모빌 케미칼 컴파니(EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY)에서 시판중이다.

[0062] 바람직한 SLEP는 밀도가 약 0.855g/cm^3 이상, 바람직하게는 약 0.860g/cm^3 이상, 보다 바람직하게는 약 0.865g/cm^3 이상 및 가장 바람직하게는 약 0.867g/cm^3 이상일 수 있다. SLEP의 밀도는 바람직하게는 약 0.908g/cm^3 이하, 보다 바람직하게는 약 0.895g/cm^3 이하, 보다 더 바람직하게는 약 0.890g/cm^3 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.880g/cm^3 이하이다. 내충격성 개질제에 사용하기 위한 하나의 바람직한 SLEP는 ASTM D 792-00에 따라 측정시 밀도가 약 0.860 내지 약 0.885g/cm³(예: 약 0.868 내지 약 0.878g/cm³)임을 특징으로 한다.

[0063] 내충격성 개질제로서 사용될 수 있는 바람직한 SLEP는, 예를 들면, 시차주사 열량계에 의해 측정시, 약 100°C 이하, 바람직하게는 약 85°C 이하, 보다 바람직하게는 약 80°C 이하, 보다 더 바람직하게는 약 75°C 이하 및 가장 바람직하게는 약 65°C 이하의 최대 용융 온도를 가질 수 있다. 바람직한 SLEP는 약 35°C 이상, 바람직하게는 약 40°C 이상, 보다 바람직하게는 약 45°C 이상 및 가장 바람직하게는 약 50°C 이상의 최대 용융 온도를 특징으로 할 수 있다. 내충격성 개질제에 사용하기 위한 하나의 바람직한 SLEP는 약 45 내지 70°C 및 보다 특히는 약 53 내지 약 62°C의 최대 용융 온도를 특징으로 한다.

[0064] 바람직한 SLEP는 이소택틱 폴리프로필렌의 경도보다 작고, 고급 오일 증량된 탄성중합체(예: 60중량% 이상의 오일 함유)의 경도보다 큰 경도를 갖는다. SLEP의 경도는 이후에 기술되는 바와 같이, 쇼어 A 유닛에서 순 SLEP로 제조된 플라크의 듀로미터(durometer)로서 측정할 수 있다. 내충격성 개질제를 위한 바람직한 SLEP는 쇼어 A 유닛에서 약 45 이상, 보다 바람직하게는 약 55 이상, 보다 더 바람직하게는 약 60 이상 및 가장 바람직하게는 약 65 이상의 듀로미터를 나타낼 수 있다. 쇼어 A 유닛에서, 바람직한 SLEP의 듀로미터는 약 95 이하, 보다 바람직하게는 약 90 이하, 보다 더 바람직하게는 약 85 이하 및 가장 바람직하게는 약 80 이하일 수 있다. 예를 들면, SLEP는 바람직하게는 약 65 내지 약 95 쇼어 A, 보다 바람직하게는 약 65 내지 약 85 쇼어 A 및 가장 바람직하게는 약 65 내지 약 80 쇼어 A의 듀로미터를 가질 수 있다. 하나의 바람직한 SLEP는 약 68 내지 약 75 쇼어 A의 듀로미터를 특징으로 한다.

[0065] 바람직한 SLEP는 통상 T_g 가 약 -46°C 이하 및 보다 바람직하게는 약 -50°C 이하이다. 바람직한 SLEP는 통상 T_g 가 약 -60°C 이상 및 보다 바람직하게는 약 -55°C 이상이다. 특히 바람직한 SLEP는 T_g 가 약 -47 내지 약 -57°C이고, 보다 바람직하게는 약 -51 내지 약 -54°C이다.

[0066] SLEP에 대한 다분산 지수(M_w/M_n)는 중량 평균 분자량(M_w)을 수평균 분자량(M_n)으로 나눈 것이다. M_w 및 M_n 은 젤 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한다. SLEP의 경우, l_{10}/l_2 비는 장쇄 분지화도를 나타낼 수 있는데, 즉 l_{10}/l_2 비가 크면 클수록, 더 많은 장쇄 분지화가 중합체에 존재한다. 바람직한 SLEP에서, M_w/M_n 은 다음 방정식에 의해 l_{10}/l_2 에 관련된다: $M_w/M_n \leq (l_{10}/l_2) - 4.63$. 적절한 SLEP를 위한 M_w/M_n 은 약 1.5 이상, 바람직하게는 약 2.0 이상일 수 있고, 약 3.5 이하, 보다 바람직하게는 약 3.0 이하일 수 있다.

[0067] 바람직한 SLEP는 l_{10}/l_2 에 따라 측정된 용융 유동비가 약 5.63 이상, 보다 바람직하게는 약 6.5 이상이며, 가장 바람직하게는 약 7 이상일 수 있다. 바람직한 SLEP의 용융 유동비는 약 20 이하, 보다 바람직하게는 약 15 이하 및 가장 바람직하게는 약 10 이하일 수 있다. 제한없이, SLEP의 용융 유동비는 약 5.63 이상, 약 6.5 내지 약 15, 또는 약 7 내지 약 10일 수 있다. SLEP의 용융 유동비는 190°C에서 측정할 수 있다.

[0068] 제한없이, 내충격성 개질제에 사용될 수 있는 예시적인 SLEP는 하기 특성을 갖는 실질적으로 선형인 올레핀 중합체로서 미국 특허 제5,272,236호(예: 칼럼 2, 라인 41-51 및 칼럼 3, 라인 25-30)에 기술된 것을 포함한다:

[0069] a) 용융 유동비, $l_{10}/l_2 \leq 5.63$,

[0070] b) 하기 방정식에 의해 정의되는 분자량 분포, M_w/M_n :

[0071] $M_w/M_n \leq l_{10}/l_2 - 4.63$ 및

[0072] c) 총 용융균열(gross melt fracture)의 개시시 약 $4 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 초파인 임계 전단응력.

[0073] 총 용융균열의 개시시 임계 전단응력은 미국 특허 제5,272,236호(예: 칼럼 4, 라인 10-45)에 기술된 바와 같이 기체 압출 레오미터(GER: gas extrusion rheometer)에 의해 측정한다. 기체 압출 레오미터는 문헌(참조: M. Shilda, R.N. Shroff and L.V. Cancio in Polymer Engineering Science, Vol. 17, no. 11, p. 770 (1977) 및 "Rheometers for Molten Plastics" by John Dealy, published by Van Nostrand Reinhold Co. (1982) on page 97; 두 문헌은 모두 본 명세서에 참조로 인용된다)에 기술되어 있다. 모든 GER 실험은 약 190°C의 온도 및 약

20:1의 다이 직경에 대한 길이의 비에서 수행한다. 겉보기 전단응력 대 겉보기 전단속도 플롯은 용융균열 현상을 확인하기 위하여 사용된다. 문헌(참조: Ramamurthy in Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986)에 따르면, 특정 임계 유량 위에서, 관찰된 압출물의 불규칙성은 두 주요 형태로 광범위하게 분류될 수 있다: 표면 용융균열 및 총 용융균열. 표면 용융균열은 확실히 정상 유동(steady flow) 상태하에 발생되며, 상세히는 거울면 광택도의 손실로부터 보다 심각한 "샤크스킨(sharkskin)"의 형태의 범위이다. 총 용융균열은 비정상 유동(unsteady flow) 조건하에 유발되며, 상세히는 규칙적인 것(거칠고 부드러움이 교호함, 나선형 등)에서 랜덤한 변형으로의 범위이다. 상용되는 허용성에 있어서(예: 취입 필름 제품에서), 표면 결함은 존재한다면, 최소여야 한다. 표면 용융균열의 개시시(OSMF: onset of surface melt fracture) 및 총 용융균열의 개시시(OGMF: onset of gross melt fracture) 임계 전단속도는 본 명세서에서 GER에 의해 압출되는 압출물의 표면조도 및 구성의 변화를 기준으로 하여 사용될 것이다. 바람직하게는, 본 명세서에 기술된 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체에 대한 OGMF시 임계 전단응력 및 OSMF시 임계 전단응력은 각각 약 4×10^6 dyne/cm² 초과 및 약 2.8×10^6 dyne/cm² 초과이다.

[0074] 제한없이, 내충격성 개질제에 적합할 수 있는 부가의 SLEP는 본 명세서에 참조로 인용된, 1989년 12월 12일자로 출원된 EP 특허 제0495099호에 기술된 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, EP 특허 제0495099호는

[0075] (i) 밀도가 0.85 내지 0.92g/cm³이고,

[0076] (ii) 135°C에서 데칼린에서 측정된, 고유점도 [n]가 0.1 내지 10d1/g이며,

[0077] (iii) GPC에 의해 측정된, 수평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 (Mw/Mn) 비가 1.2 내지 4이고,

[0078] (iv) 190°C에서 측정된 용융 유동비 l_{10}/l_2 가 8 내지 50임을 특징으로 하는, (a) 에틸렌으로부터 유도된 구조 단위 및 (b) 탄소수가 3 내지 20인 α-올레핀으로부터 유도된 구조 단위를 갖는 SLEP를 기술하고 있다.

[0079] 폴리프로필렌 탄성중합체

[0080] 단독으로 또는 본 명세서에 기술된 다른 내충격성 개질제와 함께, 충전된 TPO 조성물 및/또는 중합체성 마스터 배치에 사용될 수 있는 부가의 내충격성 개질제는 폴리프로필렌 탄성중합체를 포함한다. 폴리프로필렌 탄성중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 50중량% 이상의 프로필렌 단량체를 함유하는 폴리프로필렌 탄성중합체가 사용될 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 폴리프로필렌 탄성중합체의 중량을 기준으로 하여, 약 70중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 80중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 85중량% 이상의 농도로 프로필렌 단량체를 함유할 수 있다. 폴리프로필렌 탄성중합체는 또한 하나 이상의 부가의 C₂₋₁₂ α-올레핀 공단량체를 함유할 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 폴리프로필렌 탄성중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 5중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 7중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 9중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 12중량% 이상의 농도로 하나 이상의 부가의 C₂₋₁₂ α-올레핀 공단량체를 함유한다. 예를 들면, 공단량체 함량은 폴리프로필렌 탄성중합체 조성물의 약 5 내지 약 40중량%, 보다 바람직하게는 폴리프로필렌 탄성중합체 조성물의 약 7 내지 약 30중량% 및 가장 바람직하게는 폴리프로필렌 탄성중합체 조성물의 약 9 내지 약 15중량%의 범위일 수 있다. 하나 이상의 부가의 C₂₋₁₂ α-올레핀 공단량체는 바람직하게는 에틸렌, 부탄 또는 이 둘 다를 포함하며, 가장 바람직하게는 에틸렌, 부탄 또는 이 둘 다로 이루어진다. 폴리프로필렌 탄성중합체는 완전히 무정형이 아니면(예: 약 25°C에서), 일부 결정화도를 가지거나, 실질적으로 전적일 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 시차주사 열량계로 측정시, 약 130°C 이하, 보다 바람직하게는 약 115°C 이하 및 가장 바람직하게는 약 100°C 이하의 최대 용융 온도를 가질 수 있다.

[0081] 프로필렌 탄성중합체는 바람직하게는 에틸렌, 부텐, 헥센 및 옥텐으로부터 선택되는 α-올레핀을 함유한다. 보다 바람직하게는, 프로필렌 탄성중합체는 에틸렌, 부텐 및 옥텐으로부터 선택되는 α-올레핀을 함유한다. 가장 바람직하게는, 프로필렌 탄성중합체는 에틸렌 및 부텐으로부터 선택되는 α-올레핀을 함유한다.

[0082] 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 ASTM D 2240-05에 따라 측정시, 쇼어 A 경도(즉, 듀로미터)가 약 40 이상, 보다 바람직하게는 약 50 이상 및 가장 바람직하게는 약 65 이상을 나타낼 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 쇼어 A 경도가 약 97 이하, 바람직하게는 약 95 이하, 보다 바람직하게는 약 92 이하, 보다 더 바람직하게는 약 85 이하 및 가장 바람직하게는 약 80 이하일 수 있다. 예를 들면, 폴리프로필렌 탄성중합체는 쇼어 A 경도가 약 40 내지 약 97, 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 95 및 보다 더 바람직하게는 약 65 내지 약

95 쇼어 A일 수 있다.

[0083] 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 230°C/2.16kg에서 ASTM D 1238에 따라 측정시, 용융 유량이 약 1g/10min 이상, 보다 바람직하게는 약 4g/10min 이상, 보다 더 바람직하게는 약 7g/10min 이상 및 가장 바람직하게는 약 10g/10min 이상일수 있다. 중합체성 조성물에 적합한 바람직한 프로필렌 탄성중합체는 용융 유량이 약 1500g/10min 이하, 보다 바람직하게는 약 150g/10min 이하, 보다 더 바람직하게는 약 100g/10min 이하 및 가장 바람직하게는 약 60g/10min 이하 일수 있다.

[0084] 폴리프로필렌 탄성중합체는 적어도 일부 결정화도를 나타내는 것이 바람직하다. 결정화도(물질의 중량%로)는 폴리프로필렌 탄성중합체 물질의 중량을 기준으로 하여, 약 2% 이상, 보다 바람직하게는 약 5% 이상 및 가장 바람직하게는 약 7% 이상일 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌 탄성중합체는 결정화도(물질의 중량%로)가 폴리프로필렌 탄성중합체 물질의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 50% 이하, 보다 바람직하게는 약 40% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 35% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 28% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 20% 이하 및 가장 바람직하게는 약 14% 이하일 수 있다. 예를 들면, 바람직한 프로필렌 탄성중합체는 결정화도가 폴리프로필렌 탄성중합체 물질의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 2 내지 약 50중량%, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 40중량%, 보다 더 바람직하게는 약 5 내지 약 35중량% 및 가장 바람직하게는 약 7 내지 약 20중량%일 수 있다.

[0085] 사용될 수 있는 예시적 프로필렌 탄성중합체는 약 50중량% 초과(예: 60중량% 초과) 프로필렌 단량체 및 약 5중량% 초과 에틸렌 단량체를 함유하는 탄성중합체성 중합체를 포함하며, 시차주사 열량계로 측정시 최대 용융 온도가 약 35 내지 약 130°C(예: 약 40 내지 약 110°C)임을 특징으로 할 수 있다. 상기 탄성중합체는 상표명 VERSIFY®(예: 2400, 3000, 3200, 3300, 3401 및 4301)로 더 나우 케미칼 캄파니에서, 그리고 상표명 VISTAMAXX®로 액손모빌 케미칼 캄파니에서 시판중이다.

[0086] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 프로필렌 탄성중합체의 부가적인 특정 예는 2002년 5월 6일자로 출원된 제WO 03/040201 A1호, 2002년 5월 5일자로 출원된 공개된 US 특허원 제2003-0204017호 및 2003년 2월 25일자로 하여된 미국 특허 제6,525,157호에 기술된 것을 포함하며, 이들 모두는 본 명세서에 참조로 인용된 것이다.

[0087] 예를 들면, 프로필렌 탄성중합체는 미국 특허 제6,525,157호에 기술된 바와 같은 저 탄성 에틸렌-프로필렌 공중합체(LEEP 공중합체)를 포함할 수 있다. 적절한 LEEP 공중합체는 프로필렌-유도된 단위 및 에틸렌-유도된 단위의 전체 중량을 기준으로 하여, 5중량% 또는 6중량% 또는 8중량% 또는 10중량%의 하한 내지 20중량% 또는 25중량%의 상한인 에틸렌-유도된 단위, 및 75중량% 또는 80중량%의 하한 내지 95중량% 또는 94중량% 또는 92중량% 또는 90중량%의 상한인 프로필렌-유도된 단위를 함유할 수 있다. 공중합체는 실질적으로 디엔-유도된 단위가 존재하지 않는다.

[0088] 다양한 양태에서, LEEP 공중합체의 특성은 하기 특성을 중 하나 또는 이들의 특정 조합(또한 심지어 모두)을 포함하며, 이때 인용된 상한 내지 인용된 하한의 범위가 고려되었다:

[0089] (i) 110°C 미만, 또는 90°C 미만 또는 80°C 미만 또는 70°C 미만의 상한 내지, 25°C 초과 또는 35°C 초과, 또는 40°C 초과 또는 45°C 초과의 하한 범위인 융점;

[0090] (ii) 탄성 $\leq 0.935M+12$ 또는 탄성 $\leq 0.935M+6$, 또는 탄성 $\leq 0.935M$ (여기서, 탄성은 %이고, M은 500% 인장 모듈러스(MPa)이다)이 되도록 하는 500% 인장 모듈러스에 대한 인장의 관계;

[0091] (iii) 굴곡 모듈러스 $\leq 4.2e^{0.27M} + 50$, 또는 굴곡 모듈러스 $\leq 4.2e^{0.27M} + 30$, 또는 굴곡 모듈러스 $\leq 4.2e^{0.27M} + 10$, 또는 굴곡 모듈러스 $\leq 4.2e^{0.27M} + 2$ (여기서, 굴곡 모듈러스는 MPa로 나타내며, M은 500% 인장 모듈러스(MPa)이다)가 되도록 하는 500% 인장 모듈러스에 대한 굴곡 모듈러스의 관계;

[0092] (iv) 1.0J/g 초과 또는 1.5J/g 초과 또는 4.0J/g 초과 또는 6.0J/g 초과 또는 7.0J/g 초과의 하한 내지, 125J/g 미만 또는 100J/g 미만 또는 75J/g 미만 또는 60J/g 미만 또는 50J/g 미만 또는 40J/g 미만 또는 30J/g 미만의 상한 범위인 융해열;

[0093] (v) 75% 초과 또는 80% 초과 또는 85% 초과 90% 초과인 탄소-13 핵자기 공명(^{13}C NMR)에 의해 측정된 트리아드 입체규칙성(triad tacticity);

[0094] (vi) 4 또는 6의 하한 내지 8 또는 10 또는 12의 상한 범위인 입체규칙성 지수 m/r;

[0095] (vii) ^{13}C NMR에 의해 측정된 바와 같은, 0.5% 초과 또는 0.6% 초과의, 모든 프로필렌 삽입 중 프로필렌 단량체

의 2,1 삽입을 기준으로 하는, 역으로 삽입된(inversely inserted) 프로필렌 단위의 비;

[0096] (viii) ^{13}C NMR에 의해 측정된 바와 같은, 0.05% 초과 또는 0.06% 초과 또는 0.07% 초과 또는 0.08% 초과의 모든 프로필렌 삽입 중 프로필렌 단량체의 1,3 삽입을 기준으로 하는, 역으로 삽입된 프로필렌 단위의 비;

[0097] (ix) 공중합체의 적어도 X중량%가 8°C 증가로 헥산에서 수행하는 열 분획화(thermal fractionation)의 두 인접한 온도 분획에서 가용성이 되도록 하는 분자간 입체규칙성(여기서, X는 75 또는 80 또는 85 또는 90 또는 95 또는 97 또는 99이다);

[0098] (x) 1.5 미만 또는 1.3 미만 또는 1.0 미만 또는 0.8 미만인 반응성 비 곱 r_1r_2 ;

[0099] (xi) 1.5 또는 1.8의 하한 내지 40 또는 20 또는 10 또는 5 또는 3의 상한 범위인 분자량 분포 M_w/M_n ;

[0100] (xii) 15,000 내지 5,000,000의 분자량;

[0101] (xiii) 18 ms(millisecond) 미만, 또는 16ms 미만 또는 14ms 미만 또는 12ms 미만 또는 10ms 미만의, 고체 상태 양성자 핵자기 공명(^1H NMR) 이완 시간;

[0102] (xiv) 30% 미만 또는 20% 미만 또는 10% 미만 또는 8% 미만 또는 5% 미만의, 본 명세서에서 정의된 바와 같은 탄성;

[0103] (xv) 0.5MPa 초과 또는 0.8MPa 초과 또는 1.0MPa 초과 또는 2.0MPa 초과의 500% 인장 모듈러스.

[0104] LEEP 공중합체는 단일 정상-상태 반응기에서 브릿지된 메탈로센 촉매의 존재하에 제조할 수 있다.

[0105] LEEP 공중합체에 대한 시험 방법이 본 명세서에 참조로 인용된, 2003년 2월 25일자로 허여된 미국 특허 제 6,525,157호에 기술되어 있다. 용접, 용해열 및 결정화도 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제 6,525,157호, 칼럼 5, 라인 58 내지 칼럼 6, 라인 21 및 칼럼 19, 라인 12-30에 기술되어 있다. 굴곡 모듈러스, 인장 모듈러스 및 탄성 측정은 미국 특허 제6,525,157호, 칼럼 17, 라인 1 내지 칼럼 18, 라인 58에 기술되어 있다. 트리아드 입체규칙성, 입체규칙성 지수, 역으로 삽입된 프로필렌 단위의 비 및 분자간 및 분자내 조성 분포 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제6,525,157호, 칼럼 6, 라인 22 내지 칼럼 9, 라인 28, 칼럼 10, 라인 16-53 및 칼럼 19, 라인 30-60에 기술되어 있다. 단량체 순서 분포 및 반응성 비의 곱 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제6,525,157호, 칼럼 11, 라인 9 내지 칼럼 12, 라인 9에 기술되어 있다. ^1H NMR 이완 시간 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제6,525,157호, 칼럼 12, 라인 10-45에 기술되어 있다. 분자량 및 분자량 분포 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제6,525,157호, 칼럼 5, 라인 58 내지 칼럼 6, 라인 21에 기술되어 있다.

[0106] 사용될 수 있는 프로필렌 탄성중합체의 또 다른 예는 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허출원 공보 제 2003/0204017호(2003년 10월 30일자로 공개됨)에 기술된 바와 같은 영역-에러(region-error) 함유 프로필렌-에틸렌 공중합체(즉, R-EPE 공중합체)이다.

[0107] 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호(2003년 10월 30일자로 공개됨) 패러그랩 [0006]에 기술된 바와 같이, R-EPE 공중합체는 프로필렌으로부터 유도된 단위 약 60중량% 이상, 에틸렌으로부터 유도된 단위 약 0.1 내지 35중량% 및 하나 이상의 불포화 공단량체로부터 유도된 단위 0 내지 약 35중량%를 포함하되, 단 에틸렌 및 불포화 공단량체로부터 유도된 단위의 합한 중량%가 약 40를 초과하지 않음을 특징으로 할 수 있다. 이들 공중합체는 또한 하기 특성들 중의 하나 이상을 가짐을 특징으로 한다: (i) 약 14.6 내지 약 15.7ppm에서 레지오-에러 (regio-error)에 상응하는 ^{13}C NMR 피크, 대략 동일한 세기의 피크, (ii) 공중합체의 공단량체 함량, 즉 에틸렌 및/또는 불포화 공단량체(들)로부터 유도된 단위가 약 3중량% 이상인 경우에, 약 1.4를 초과하는 B-값, (iii) 약 -1.20을 초과하는 비대칭도(skewness) 지수 S_{ix} , (iv) 필수적으로 동일하게 남아있는 T_{me} 및 공단량체의 양, 즉 공중합체 중 에틸렌 및/또는 불포화 공단량체(들)로부터 유도된 단위가 증가함에 따라 감소되는 T_{max} 에 따른 DSC 커브 또는 (v) 지글러-나타(Z-N) 촉매에 의해 제조된 필적힐만한 공중합체보다 더 많은 감마-형태 결정을 보고하는 X-선 회절 패턴. 통상적으로, 상기 양태의 공중합체는 이들 특성 중 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개 이상 및 보다 더 바람직하게는 5개 모두를 특징으로 한다.

[0108] R-EPE에 대한 시험 방법은 본 명세서에 참조로 인용된, 2002년 5월 5일자로 출원된, 미국 특허출원 공보 제

2003/0204017호에 기술되어 있다. ^{13}C NMR 측정에 대한 시험 방법은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0125] 내지 [0138]에 기술되어 있다. B-값 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0101] 내지 [0106] 및 패러그랩 [0445] 내지 [0454]에 기술되어 있다. 공단량체 농도에 대한 시험 방법은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0117] 내지 [0138]에 기술되어 있다. 비대칭도 지수는 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0111] 내지 [0116]에 기술되어 있다. T_{me} 및 T_{max} 측정은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0097] 내지 [0100] 및 [0111] 내지 [0116]에 기술되어 있다. X-선 회절 패턴에 대한 시험 방법은 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제2003/0204017호, 패러그랩 [0125] 내지 [0138]에 기술되어 있다.

[0109] 올레핀계 블록 공중합체/LOA/ α -올레핀 인터폴리머(interpolymer)

[0110] 단독으로 또는 본 명세서에 기술된 다른 내충격성 개질체와 함께, 충전된 TPO 조성물 및/또는 중합체성 마스터 배치에 사용될 수 있는 부가의 내충격성 개질체는 비교적 높은 결정화도를 갖는 경질 블록 및 경질 블록보다 낮은 결정화도를 갖는 연질 블록을 포함하는 복수의 블록을 갖는 멀티-블록(multi-block) 중합체를 포함한다. 바람직한 멀티-블록 중합체(예: 멀티-블록 올레핀계 중합체)는 필수적으로 1개(예: 1개)의 α -올레핀 단량체를 갖는 단독중합체, 2개의 α -올레핀 단량체를 갖는 공중합체, 3개 이상의 단량체(이는 통상 α -올레핀인 2개 이상의 단량체를 함유하며, 심지어 3개의 α -올레핀을 함유할 수 있다)를 갖는 삼원공중합체를 포함하거나, 4개 이상의 α -올레핀 단량체 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 멀티-블록 단독중합체는 동일한 단량체를 갖는 비교적 경질 및 연질 블록을 함유할 수 있으며, 블록의 차이는 단량체의 규칙성이다(예: 경질 블록은 연질 블록보다 규칙적으로 배향되어, 경질 블록이 보다 높은 결정화도를 갖도록 하는 단량체를 가질 수 있다). 올레핀계 블록 공중합체는 상이한 농도의 단량체를 갖는 블록을 함유할 수 있다. 예를 들면, 올레핀계 블록 공중합체는 고농도(예: 올레핀계 블록 공중합체의 약 80중량% 초과, 바람직하게는 약 90중량% 초과, 보다 바람직하게는 약 95중량% 초과 및 가장 바람직하게는 약 99중량% 초과)의 제1 α -올레핀 단량체 및 저농도의 제2 α -올레핀 단량체를 함유하는 하나 이상의 비교적 경질인 블록 및, 하나 이상의 경질 블록보다 낮은 농도의 제1 α -올레핀을 함유하는 하나 이상의 연질 블록을 가질 수 있다. 바람직하게는, 제1 α -올레핀은 올레핀계 블록 공중합체는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머 또는 프로필렌/ α -올레핀(LOA)이다. 제한없이, 올레핀계 블록 공중합체는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머 또는 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머일 수 있다. 제2 중합체성 성분에 사용될 수 있는 LOA/ α -올레핀 인터폴리머의 예는 PCT 국제특허 공보 제WO 2006/102155A2호(2006년 3월 15일자로 출원됨), 제WO 2006/101966A1호(2006년 3월 15일자로 출원됨) 및 제WO 2006/101932A2호(2006년 3월 15일자로 출원됨)에 기술되어 있으며, 이들 모두는 전적으로 본 명세서에 참조로 인용된다. LOA/ α -올레핀 인터폴리머의 하나의 특히 바람직한 부류는 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머이다.

[0111] 제2 중합체성 성분에 사용하기에 적합한 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머는 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 둘 이상의 중합된 단량체 단위의 다중 블록 또는 단편(블록 인터폴리머), 바람직하게는 멀티-블록 공중합체를 특징으로 하는, 중합 형태로 에틸렌 및 하나 이상의 공중합가능한 α -올레핀 공단량체를 포함한다.

[0112] 제한없이, 예시적 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머가, 예를 들면, 본 명세서에 참조로 인용된, 국제특허출원 공보 제WO 2006/102155A2호(참조예: 패러그랩 [0037] 내지 [0060])에 기술되어 있다. 충전된 TPO 조성물, 중합체성 마스터배치 또는 이 둘 다에 사용하기에 적합한 바람직한 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머는 동일한 밀도 d 를 갖는 랜덤 공중합체의 용점보다 높은 용점 T_{m} 을 특징으로 할 수 있다. 상기 중합체, 예를 들면, 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머는 $^{\circ}\text{C}$ 및 밀도 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ 에서 하나 이상의 용점 T_{m} 을 가질 수 있고, 이때 변수의 수치는 관계식: $T_{\text{m}} \geq 1000(\text{d}) - 800$, 바람직하게는 $T_{\text{m}} \geq 2002.9 + 4538.5(\text{d}) - 2422.2(\text{d})^2$ 및 보다 바람직하게는 $T_{\text{m}} \geq 6288.1 + 13141(\text{d}) - 6720.3(\text{d})^2$ 및 가장 바람직하게는 $T_{\text{m}} \geq 858.91 - 1825.3(\text{d}) + 1112.8(\text{d})^2$ 에 상응한다.

[0113] 바람직하게는, 충전된 TPO 조성물, 중합체성 마스터배치 또는 이 둘 다에 사용하기에 적합한 에틸렌/ α -올레핀 인터폴리머는 하나 이상의 용점에서 약 1.7 내지 약 3.5인 다분산 지수, M_w/M_n (예를 들면, 겔 투과 크로마토그래피로 측정함)를 추가의 특징으로 할 수 있다.

[0114] 저점도 열가소성 중합체

상기 기술된 바와 같이, 충전된 TPO 조성물은 하나 이상의 저점도 열가소성 중합체(예: 고점도 폴리프로필렌 내 충격성 공중합체보다 낮은 점도를 갖는)를 포함할 수 있다. 저점도 폴리프로필렌 중합체의 기능 중 하나는 충전제의 농도를 감소시킴으로써, 충전된 TPO 조성물이 중합체성 마스터배치보다 낮은 충전제 농도를 갖도록 할 수 있다. 또한, 하나 이상의 저점도 폴리프로필렌 중합체는 희석 중합체로서 언급될수 있다. 하나 이상의 저점도 열가소성 중합체는 압출 성형 또는 사출 성형되거나, 이 둘 다일 수 있는 중합체일 수 있다. 저점도 열가소성 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 폴리프로필렌 단독중합체, 하나 이상의 폴리프로필렌 공중합체, 하나 이상의 폴리에틸렌 단독중합체 또는 이의 임의 조합을 포함하거나 실질적으로 이것으로 이루어진다. 바람직하게는, 저점도 열가소성 중합체는 반-결정성 열가소성 물질이다. 저점도 열가소성 중합체는 바람직하게는 결정화도가 약 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 20중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 30중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 40중량% 이상이다. 저점도 열가소성 중합체는 바람직하게는 결정화도가 내충격성 개질제의 결정화도 보다 크다. 바람직하게는, 하나 이상의 저점도 열가소성 중합체는 하나 이상의 폴리프로필렌 중합체로부터 선택된다. 저점도 폴리프로필렌, 저점도 열가소성 중합체 또는 이 둘 다는 어택틱 폴리프로필렌이 존재하지 않거나, 단지 작은 농도의 어택틱 폴리프로필렌을 함유할 수 있다. 예를 들면, 어택틱 폴리프로필렌의 농도는 저점도 열가소성 중합체의 전체 중량을 기준으로 하여, 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 또는 이 둘 다에 대해, 약 10중량% 이하, 바람직하게는 약 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 1중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.2중량% 이하일 수 있다.

바람직한 저점도 폴리프로필렌은 폴리프로필렌 단독중합체, 50중량%를 초과하는 프로필렌 단위를 함유하는 폴리프로필렌 공중합체, 및 이들의 배합물을 포함한다. 특히 바람직한 저점도 폴리프로필렌은 이소택틱 폴리프로필렌, 및 이소택틱 폴리프로필렌과 탄성중합체의 반응기 블렌드(예: 반응기 TPO)를 포함한다. 랜덤 폴리프로필렌 공중합체가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 폴리프로필렌은 최대 용융 온도가 시차주사 열량계로 측정시, 약 145°C 이상, 보다 바람직하게는 약 155°C 이상 및 가장 바람직하게는 약 160°C 이상이다. 저점도 폴리프로필렌의 최대 용융 온도는 바람직하게는 약 170°C 미만이다. 바람직한 폴리프로필렌은 용융 유량이 약 2g/10min 이상, 보다 바람직하게는 약 4g/10min 이상, 보다 더 바람직하게는 약 6g/10min 이상 및 가장 바람직하게는 약 8g/10min 이상일 수 있다. 저점도 폴리프로필렌은 바람직하게는 용융 유량이 약 1000g/10min 미만 및 보다 바람직하게는 약 125g/10min 미만이다. 특히 바람직한 저점도 열가소성 중합체는 약 -40°C에서 연성인 폴리프로필렌 내충격성 공중합체(예: 반응기 TPO)를 포함한다(예를 들면, 노치 아이조드 충격 시험에 의해 측정시).

[0117] 충전제

충전제는 바람직하게는 무기 충전제이며, 보다 바람직하게는 광물질(mineral) 충전제이다. 제한없이, 본 발명에 사용될 수 있는 예시적인 무기 충전제는 열가소성 조성물에 유용한 당업자에게 공지된 충전제를 포함하며, 예를 들면, 알루미나, 황산바륨, 벤토나이트 칼슘 카보네이트, 수산화칼슘, 황산칼슘, 아황산칼슘, 카본 블랙, 탄소 섬유, 점토, 규조토, 흑연, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 운모, 마이크로벌룬(microballoon), 몰리브덴, 견운모, 실리카, 실리카 샌드, 황산나트륨, 활석, 산화티탄, 화이트 샌드(white sand), 규회석 및 제올라이트를 포함한다. 이들 중, 유리 섬유, 운모, 활석 및 규회석 등이 특성(예: 저온에서의 내충격성 및 성형성)을 개선하는데 바람직하다. 하나의 특히 유용한 광물질 충전제는 활석(예: 필수적으로 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 것)이다. 충전제는 바람직하게는 미립자이며, 임의의 적절한 평균 입자크기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 입자크기는 약 $10\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 약 $7\mu\text{m}$ 이하, 보다 더 바람직하게는 약 $5\mu\text{m}$ 이하, 보다 더 바람직하게는 약 $3\mu\text{m}$ 이하 및 가장 바람직하게는 약 $2\mu\text{m}$ 이하의 순이다. 충전제는 브레이커 판(breaker plate), 스크린 팩 또는 이 둘 다를 통한 충전된 TPO 조성물의 유동을 허용하도록 적절한 탑-사이즈(top-size) 입자크기로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 충전제의 탑-사이즈 입자크기는 약 $50\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 약 $30\mu\text{m}$ 이하 및 가장 바람직하게는 약 $15\mu\text{m}$ 이하의 순이다. 미립자 충전제는 라미나(laminar) 형태, 과립 형태 또는 섬유상 형태인 충전제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 충전제는 라미나 형태, 과립 형태 또는 이 둘 다로 존재한다. 보다 바람직하게는, 충전제의 70중량% 이상(예: 90중량% 이상, 또는 심지어 98중량% 이상)이 라미나 형태로 존재한다. 본 발명의 한 측면에 있어서, 충전제는 섬유상 형태의 충전제를 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전적으로 함유하지 않는다. 섬유상 형태인 충전제의 양은 바람직하게는 약 10중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 1중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 0.1중량% 이하이다. 제시를 목적으로, 그리고 제한없이, 라미나 구조를 갖는 예시적 충전제는 활석 및 클로라이트를 포함하며, 과립 구조를 갖는 예시적 충전제는 돌로마이

트 및 석영을 포함하고, 섬유상 구조를 갖는 예시적 충전제는 석면 및 투각섬석을 포함한다.

[0119] 추가의 중합체

충전된 TPO 조성물은 임의로, TPO 조성물에 사용되는 것으로 당업자에게 공지된 하나 이상의 추가의 중합체를 포함할 수 있다. 바람직한 추가의 중합체는 하나 이상의 추가의 폴리프로필렌(예: 하나 이상의 추가의 저밀도 폴리프로필렌), 하나 이상의 추가의 SLEP, 하나 이상의 추가의 프로필렌 탄성중합체, 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌, 하나 이상의 저밀도 폴리에틸렌, 하나 이상의 선형 저밀도 폴리에틸렌, 하나 이상의 매우 저밀도 폴리에틸렌, 하나 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 하나 이상의 에틸렌 메타크릴레이트 공중합체, 하나 이상의 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체 및 이들의 배합물을 포함한다.

[0121] 첨가제

충전된 TPO 조성물은 충전된 TPO 조성물에 사용되는 것으로 당업자에게 통상 공지된 첨가제를 포함할 수 있다. 충전된 TPO 조성물, 중합체성 마스터배치 또는 이 둘 다는 대전방지 화합물을 포함할 수 있다. 제한없이, 예시적 대전방지 화합물은 글리세롤 모노스테아레이트, 에톡시화 지방산 아민, 디에탄올아미드 또는 이들의 배합물을 포함한다. 대전방지 화합물은, 예를 들면, 호퍼(hopper)에서 또는 운반되거나 이동되면서 펠릿 혼합물의 분리를 최소화하기 위하여 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 대전방지 화합물의 추가 기재는 본 명세서에 참조로 인용된, 2008년 3월 14일자로 출원된 미국 특허원 제61/036,692호, 패러그랩 [0137] 내지 [0143], 이제는 본 명세서에 참조로 인용된, 2009년 9월 17일자로 공개된, PCT 특허출원 공보 제WO 2009/114761호에 기술되어 있다.

충전된 TPO 조성물, 중합체성 마스터배치 또는 이 둘 다는 본 명세서에 참조로 인용된, 2007년 3월 1일자로 공개된, PCT 특허출원 공보 제WO 2007/024541A2호, 12면 라인 18 내지 13면 라인 13에 기술된 바와 같이 플루오로 중합체(예: 피브릴 형성 플루오로중합체)를 추가로 포함할 수 있다. 적절한 플루오로중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 이의 개질물(예: 아크릴-개질된 PTFE); 에틸렌-프로필렌 플루오라이드(FEP) 중합체 및 퍼플루오로알콕시(PFA) 중합체를 포함한다. 이들 중, PTFE가 바람직하다. 특히 바람직한 것은 분산 또는 에멀젼 중합 공정에 의해 제조되는 피브릴 형성 PTFE이며, 이때 입자는 중합 동안 반응 혼합물에 분산되어 잔류한다. 입자는 본 발명의 프로필렌 중합체 조성물의 폴리올레핀 탄성중합체 성분 및 프로필렌 중합체와 혼합하면서 전단력의 영향하에 피브릴화시킨다. 피브릴 형성 플루오로중합체는 당해 분야에 잘 공지되어 있으며, 시판중이다. 상기 조성물은 미국 특허 제3,005,795호, 제3,142,665호, 제3,671,487호 제4,016,345호 및 제4,463,130호에 기술되어 있다. 이를 특허의 교시는 이를 플루오로중합체를 기재할 목적으로 본 명세서에 참조로 인용된다. PTFE의 시판중인 형태는 TEFLON™ PTFE 플루오로카본 수지 등급 6, 6C, 6CN, 60, 62, 64, 65, 67 및 이. 아이. 듀 풍 드 네모어 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours & Co.)에서 시판중인 유사물을 포함하며, 아크릴-개질된 PTFE는 METABLENT™ A3000 및 A3800(제조원: Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)을 포함한다.

충전된 TPO 조성물에 사용된다면, 플루오로중합체의 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.01중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.1중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 0.5중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 0.7중량% 이상이다. 충전된 TPO 조성물에 사용된다면, 플루오로중합체의 농도는 충전된 TPO 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 3중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 2중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 1.0중량% 이하이다. 플루오로중합체의 수준이 이를 범위내에 속하면, 충전된 TPO 조성물의 플로우 마크가 추가로 개선될 수 있고, 인성, 특히 저온 충격성이 우수하다. 피브릴 형성 플루오로중합체가 실질적으로 균일한 방식으로 충전된 TPO 조성물에 분산되는 것이 바람직하다.

중합체성 마스터배치에 사용된다면, 플루오로중합체의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.01중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.1중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 1.0중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 2.0중량% 이상이다. 중합체성 마스터배치에 사용된다면, 플루오로중합체의 농도는 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 7중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 5중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 약 4중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 3중량% 이하이다.

본 발명의 한 측면에 있어서, 중합체성 마스터배치는 실질적으로 플루오로중합체를 함유하지 않거나, 심지어 전적으로 함유하지 않는다. 또한, 외관 및/또는 기계적 특성에 있어서의 개선이 플루오로중합체의 사용없이 성취

될 수 있다.

[0127] **프레스-시(at-press) 컴파운딩 공정**

본 발명의 한 측면은 플라스틱 제품의 개선된 제조방법 및 이로부터 제조된 제품에 관한 것이다. 광범위한 측면에서, 본 발명은,

a) 별도의 물질로서,

i) 저점도 열가소성 물질(예: 반-결정성 폴리프로필렌 공중합체, 반-결정성 폴리프로필렌 단독중합체 또는 이들 다와 같은, 폴리프로필렌 중합체) 및

ii) 중합체성 마스터배치의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 35중량% 이상의 무기 충전제, 고 결정성 부분(여기서, 고 결정성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 20 내지 약 90중량%로 존재한다) 및 크실렌 가용성 부분(여기서, 크실렌 가용성 부분은 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체의 약 10 내지 약 80중량%로 존재하며, z-평균 분자량은 약 1,500,000Da 이상이고, 수평균 분자량은 약 100,000Da 이하이며, 다분산 지수는 약 5 이상(바람직하게는 약 7 이상 및 보다 바람직하게는 약 9 이상)이다)을 갖는 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체 및 다분산 지수가 약 3.5 이하이고, 190°C/2.16kg에서 ASTM D-1238에 따라 측정시 용융 유량이 약 40g/10min 이상인 선형 또는 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체(SLEP)의 혼합물을 포함하는, 중합체성 마스터배치를 제공하는 단계,

b) 용융 블렌드를 형성하기 위하여 물질을 블렌딩하기 위해 물질을 승온으로 존재시키면서, 물질에 전단력을 가하는 단계,

c) 용융된 블렌드를 성형하는 단계 및

d) 상기 용융된 블렌드를 고형화하는 단계를 포함하는, 개선된 제조방법 및 이로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

바람직하게는, 상기 공정은 블렌딩 단계 전에 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치를 함께 컴파운딩시키는 단계가 존재하지 않으며, 특히 용융 블렌딩 단계를 포함하는 선행 컴파운딩 단계가 존재하지 않는다.

상기 공정은 하나 이상의 부가 물질(예: 앞서 기술한 하나 이상의 부가 내충격성 개질제)을 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치의 농도가 상당히 변할 수 있지만, 중합체성 마스터배치의 농도는 용융 블렌드의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 70중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 50중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 30중량% 이하이다. 저점도 열가소성 물질은 용융 블렌드의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 30중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 50중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 70중량% 이상의 농도로 존재한다.

본 명세서에 기술된 마스터배치 중 어느 하나가 공정에 사용될 수 있으며, 공정은 충전된 TPO 조성물을 위해 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성을 갖는 용융 블렌드를 생성할 수 있다. 또한, 용융 블렌드는 용융 블렌드의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 35중량% 이하의 충전제(예: 활석), 바람직하게는 약 5 내지 25중량%의 충전제 및 가장 바람직하게는 약 10 내지 20중량%의 충전제를 함유한다. 또한, 본 발명에 기술된 공정을 사용하여 성형시킨 제품은 충전된 TPO 조성물을 위해 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성을 갖는 하나 이상의 섹션을 가질 수 있다.

상기로부터, 용융 블렌드의 성형 단계는 성형품을 제조하기 위해 당해 분야에 기술된 수많은 기술 중 하나 또는 이들의 조합을 사용하여 수행할 수 있음을 알 수 있다. 예로서, 성형은 취입 성형, 사출 성형 또는 이들의 조합에 의해 수행할 수 있다. 일반적으로, 상기 단계는 용융 블렌드가 수득되도록, 특히 승온에서 피드스톡에 전단력을 부여하기 위한 적절한 장치를 유용하게 사용한다. 예로서, 통상적인 접근법은, 예를 들면, 저장 용기(들)로부터 직접 그리고, 호퍼(예: 혼합 호퍼)를 통한 도입에 의해, 피드스톡(예: 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치의 각각의 펠릿)이 공급되는 스크류 및 배럴 어셈블리를 갖는 장치를 사용한다. 스크류 및 배럴 어셈블리 내에서 스크류를 따라 물질이 진행되면, 분산성 혼합에 의해, 분배성 혼합에 의해 또는 이들 다에 의해 혼합될 것이다. 혼합 암(mixing arm)은 제1 및 제2 물질의 펠릿을 건식 혼합하는데 사용될 수 있다. 정량 스케일 블렌더(weigh scale blender)(예: Maguire에서 가능함)의 존재 또는 부재하에 중량측정식 공급 장

치(gravimetric feeder)와 같은 적절한 공급 장치가 사용될 수 있다.

[0140] 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치의 펠럿은 일반적으로 서로 유사한 크기를 갖는다. 예를 들면, 저점도 열가소성 물질의 펠럿 및 중합체성 마스터배치의 펠럿의 50중량% 이상(및 보다 특히는 약 65중량% 이상)은 실질적으로 동일한 크기가 바람직하다. 이 패러그랩에 사용된 동일한 크기는 이들 각각의 최장 칫수의 평균이 서로의 약 30% 이내 또는 심지어 15% 변화 이내에 존재함을 의미한다.

[0141] 바람직한 경우, 물질은 분산성 혼합을 제공하기 위한 하나 이상의 언더컷(undercut), 분배성 혼합을 제공하기 위한 하나 이상의 바이패스 채널(bypass channel) 또는 이 둘 다를 포함하는 혼합 플라이트(mixing flight)에 적용시킬 수 있다. 원하는 블렌드를 형성한 후, 블렌딩된 물질은, 예를 들면, 임의의 혼합 노즐을 통해 장치로부터 배출시키고, 목적하는 제품의 형태를 한정하기 위한 공구 벽(tool wall)에 접촉시킨다.

[0142] 본 발명에 따라 유용한 공정의 예가 제한없이 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 가출원 제60/745,116호(대리인 도켓 no. 1062-058P1), 이제는 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허출원 공보 제US 2007/0246862 A1호에 기술되어 있다. 예시로서, 그리고 이론으로 제한하고자 함이 없이, 본 명세서에 사용된 바와 같은 스크류 및 배럴 어셈블리는 원하는 결과를 성취하는데 적합한 칫수로 존재할 수 있다. 블렌딩 단계가 스크류 및 배럴 어셈블리 내에서 발생하는 한 접근법에 있어서, 스크류 및 배럴 어셈블리는 바람직하게는 길이 대 직경 비가 약 5:1 이상, 보다 바람직하게는 약 10:1 이상, 보다 더 바람직하게는 약 15:1 이상 및 가장 바람직하게는 약 15:1 내지 약 25:1이다.

[0143] 본 명세서의 교시에 따라, 스크류 및 배럴 어셈블리 내에서 블렌딩 동안 사용될 수 있는 또 다른 고려는 적절한 배압(back pressure)(즉, 스크류 회수 동안 플라스틱에 적용되는 압력), 스크류 압축비 또는 이 둘 다의 선택이다. 예로서, 한 예시적 측면으로, 약 6bar 이상의 배압을 블렌딩 단계 동안 제1, 제2 및 제3 물질에 적용시키고, 약 1:1을 초과하는 스크류 압축비가 사용되거나, 이 둘 다의 조합이 사용된다. 배압은 보다 바람직하게는 약 10bar 이상, 보다 더 바람직하게는 약 25bar 이상 및 가장 바람직하게는 약 70bar 이상이다. 보다 높고 보다 낮은 값의 배압이 또한 가능하다. 압축비는 바람직하게는 약 2:1 이상, 보다 바람직하게는 약 2:1 이상 및 가장 바람직하게는 약 2.4:1 이상이다. 압축비는 바람직하게는 약 3.5:1 이하이다. 보다 높고 보다 낮은 값의 압축비가 또한 가능하다.

[0144] 블렌딩 단계 동안, 약 20 내지 400rpm, 보다 특히는 약 50 내지 약 250rpm 및 보다 더 특히는 약 100 내지 약 200rpm(예: 약 160rpm)의 스크류 속도를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0145] 블렌딩 단계는 사용되는 특별한 기기를 위한 적절한 용융 설정점 온도에서 발생할 수 있다. 예를 들면, 약 160 내지 약 300°C, 보다 특히는 약 210 내지 약 255°C 및 보다 더 특히는 약 220 내지 약 240°C의 기기를 위한 용융 설정점 온도에서 발생할 수 있다.

[0146] 임의로, 사출 단계는 혼합 노즐(예: 계면 작동 혼합 노즐)과 같은, 정지 혼합기를 통해 블렌드를 통과시킴을 포함한다.

[0147] 당해 분야에 기술된 다양한 스크류 디자인이 양호한 혼합을 성취하기 위하여 사용될 수 있으며, 고성능 디자인이 특히 매력적이다. 고성능 디자인의 한 특징은 스크류의 길이를 따라 채널 칫수를 변화시킨 둘 이상의 채널의 존재이다. 채널 칫수의 변화는 물질을 채널 사이로 유동시켜, 개선된 혼합을 유발한다. 예를 들면, 분배성 혼합은 중합체 용융 스트림을 커팅하고 접어서 성취할 수 있는 반면에, 분산성 혼합은 제한된 채널을 통해 중합체 용융 스트림을 진행시켜 성취할 수 있다. 고성능 스크류의 일부 예는 이로써 제한되는 것은 아니지만, 에너지 전달(ET: Energy Transfer) 스크류, 이중파 스크류(double wave screw), Stratablen™ 스크류 및 UniMix™ 스크류로 이루어진다. 2차 혼합 장치가 또한 혼합을 개선하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 2차 혼합 장치는 스크류 디자인에 혼입되거나(동적 혼합기), 이들은 스크류의 하부 스트림에 혼입될 수 있다(정지 혼합기). 동적 혼합기의 일부 예는 이로써 제한되는 것은 아니지만, 하나 이상의 매독(Maddock)-스타일 혼합기, 블리스터 혼합기, 나선형 댐 혼합기(spiral dam mixer), 핀 혼합기 및 혼합 링으로 이루어진다. 정지 혼합기의 일부 예는 이로써 제한되는 것은 아니지만, Kenics™ 혼합기, 계면 발생기(ISG: Interfacial surface generator) 혼합기 및 Koch™ 혼합기로 이루어진다. 사출 성형의 경우에, 상기 정지 혼합기 디자인을 노즐로 혼입시킬 수 있고, 이들은 혼합 노즐로서 언급된다.

[0148] 상기로부터 알 수 있는 바와 같이, 출발 물질의 용융 블렌드를 포함하는 컴파운딩 공정이 임의로 물질을 장치로 공급하기 전에 사용될 수 있음에도 불구하고, 특히 바람직한 접근법은 상기 단계를 생략하는 것이다. 따라서, 상기 공정은 실질적으로, 블렌딩 단계 전에 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치와 함께 컴파운딩시키

는 단계가 존재하지 않을 수 있다. 예를 들면, 상기 공정은 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치를 성형기, 프로필 압출기, 시트 압출기 또는 취입 성형기의 가열된 스크류 및 배럴(예: 저점도 열가소성 물질 및/ 또는 중합체성 마스터배치의 용융 온도보다 높게 가열된)로 이동시키는 단계 전에 저점도 열가소성 물질 및 중합체성 마스터배치와 함께 컴파운딩시키는 단계가 실질적으로 존재하지 않을 수 있다.

[0149] 본 발명에 따르는 제품은 수많은 제품에서 용도를 발견하였다. 이들 중, 폴리올레핀계 물질 및 특히 열가소성 폴리올레핀이 사용되는 적용이 있다. 예를 들면, 본 명세서의 교시에 따라 제조된 물질은 내장 또는 외장 부품, 예를 들면, 범퍼, 패시어, 외부 트림, 그릴, 사이드 스커트(side skirt), 스포일러(spoiler), 에어 댐, 클레딩(cladding), 내부 트림 패널, 무릎 보호대(knee bolster), 계기판 또는 핸들 등과 같은 운송 차량에서 매력적인 적용을 발견하였다. 상기 제품은 성형될 수 있고, 필수적으로 본 명세서의 교시에 따르는 물질로 이루어진다. 이들은 마찬가지로 어셈블리의 부품일 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 교시에 따라 제조된 성형품은, 예를 들면, 용접, 접착제 결합, 패스너 또는 이들의 임의의 조합에 의해 다른 구조물에 적층시킬 수 있다. 또한, 제품은 오버몰딩(overmolded)되거나 공사출 성형된 어셈블리의 부품일 수 있다.

[0150] 본 발명에 사용하기에 적합한 결합제 시스템의 예는 제한없이, 시안아크릴레이트, (메트)아크릴, 폴리우레탄, 실리콘 또는 에폭시 등을 포함한다. 하나의 특히 매력적인 접착제는 본 명세서에 모두 명백히 참조로 인용된, 미국 특히 제6,710,145호, 제6,713,579호, 제6,713,578호, 제6,730,759호, 제6,949,603호, 제6,806,330호 및 공개된 미국 특허원 제2005-0004332호, 제2005-0137370호, 제2008-0090981호, 제2008-0045680호 및 제2008-0045681호에 기술된 것과 같은, 오가노보란/아민 착화합물을 포함한다.

[0151] 제품은 이들의 특성을 개선하기 위해 또한 2차 작업으로 적절히 처리할 수 있다. 예로서, 제한없이, 이들은 피복시키거나, 달리 표면 처리할 수 있다. 예를 들면, 한 양태로, 바디의 표면은 임의로 다른 바디에 결합 전에 예비 처리할 수 있다. 이러한 임의 처리는 세정 및 탈지, 플라즈마 피복, 코로나 방전 처리, 또 다른 표면 처리에 의한 피복, 결합제에 의한 피복 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 한 양태로, 바다는, 예를 들면, 본 명세서에 모두 참조로 인용된, 미국 특히 제5,298,587호, 제5,320,875호, 제5,433,786호 및 제5,494,712호에 기술된 바와 같이 탄소-실리카계 플라즈마 침착된 피복에 적용시킬 수 있다. 또한, 본 명세서에 참조로 인용된, 미국 특허 제5,837,958호에서 확인되는 바와 같이 당해 분야에 기술된 교시에 따르는 플라즈마 표면 처리와 같은 다른 표면 처리가 사용될 수 있다. 성형시, 장식이 또한 사용될 수 있다.

[0152] 시험 방법

[0153] 다축 또는 계기식 닉트 충격(IDI: Instrumented Dart Impact) 에너지 측정은 ASTM D3763에 따른다. 설명을 목적으로, 다축 닉트 충격 시험(계기식 닉트 충격)은 20001b 하중 셀을 사용하여 MTS 810 고속 기기에서 수행한다. 모든 시험편은 두께가 약 0.125inch인 대략 4inch 직경의 디스크이다. 디스크는 대략 13mm 텁을 사용하여 약 6.7m/second로 충격을 가한다. 외부 0.5inch는 스크류로 클램핑되고, 나머지 약 3"는 시험 영역이다. 연성 파괴(본 명세서에서 표시 "D"로 나타냄)는 상기 부품의 중앙을 관통하여 편침된 깔끔한 구멍을 남기며, 플라스틱이 상기 구멍에 이르러 멈추고, 육안으로 볼 수 있는 방사상으로 연장되는 균열을 남기지 않는다. 시험은 10개의 시험편에 대해 반복하여 연성들인 파괴들의 퍼센트를 수득한다. 통상의 시험 온도는 20°C, 0°C, -15°C, -30°C 및 -40°C를 포함한다. 보고된 결과는 일반적으로 10개 샘플의 평균이다.

[0154] 본 발명에서 결정화도 %는 ASTM D 3418.03 또는 ISO 11357-3에 따라, 시차주사 열량계로 측정할 수 있다. 예로서, mg 크기의 중합체 샘플을 알루미늄 DSC 팬으로 밀봉한다. 샘플을 25cm³/min 질소 퍼징하에 DSC 셀로 넣고, -100°C로 냉각시킨다. 표준 열 이력을 10°C/min으로 225°C까지 가열함으로써 샘플에 대해 완성한다. 그 다음에, 샘플을 -100°C로 냉각(10°C/min)시키고, 10°C/min으로 225°C까지 다시 가열한다. 두 번째 주사에 대해 관찰된 용해열을 기록한다($\Delta H_{관찰}$). 관찰된 용해열은 하기 식에 의해 샘플의 중량을 기준으로 한 중량%인 결정화도와 관련이 있다:

$$\% \text{결정화도} = \frac{\Delta H_{관찰}}{\Delta H_{공지}} \times 100$$

[0155]

[0156] 여기서, $\Delta H_{공지}$ 에 대한 값은 중합체에 대해 문헌 보고된 완성된 참조 값이다. 예를 들면, 문헌(참조: B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New York, 1980, p. 48)에 보고된 이소택틱 폴리프로필렌에 대한 용해열 $\Delta H_{공지} = 165\text{J/g}$ 폴리프로필렌 중합체이며; 문헌(참조: F.

Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, 2nd Edition, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1982, p. 54)에 보고된 폴리에틸렌에 대한 용해열 $\Delta H_{\text{공지}} = 287\text{J/g}$ 폴리에틸렌 중합체이다. $\Delta H_{\text{공지}} = 165\text{J/g}$ 의 값은 약 50mole% 초과의 프로필렌 단량체를 함유하는 중합체에 대해 사용될 수 있으며, $\Delta H_{\text{공지}} = 287\text{J/g}$ 의 값은 약 50mole% 초과의 에틸렌 단량체를 함유하는 중합체에 대해 사용될 수 있다.

[0157] 용융 온도는 또한 상기 조건을 사용하여 시차주사 열량계를 사용하여 측정할 수 있다. 달리 정의되지 않는 한, 용융 온도는 최대 용융 온도를 언급한다.

[0158] 노치 아이조드 충격 측정은 ISO 180(방법 1A)에 따른다. 통상적인 시험 온도는 약 20°C, 0°C, -15°C 및 -30°C를 포함한다. 보고된 결과는 일반적으로 5개 샘플의 평균이다.

[0159] 유리 전이온도(T_g)는 탄성중합체 샘플을 압축 성형시키고, 레오메트릭스 다이나믹 기계적 분광기(Rheometrics dynamic Mechanical Spectrometer)를 사용하여 온도 램프를 수행함으로써 측정한다. 유리 전이온도는 $\tan \delta$ 피크에서의 온도로서 정의된다. 고체상 시험은 동적 형태로 비틀림 고정구(torsion fixture) 존재하에, 액체 질소 환경하에 수행한다. 3°C/min의 온도 램프 속도가 사용되며, 빈도는 1rad/sec이고, 초기 변형율은 0.1%이다. 평균 샘플 칫수는 길이 45.0mm, 너비 12.6mm 및 두께 3.2mm를 갖는다.

[0160] 달리 제시되지 않는 한, 굴곡 모듈러스는 ISO 178(20°C에서 약 10cm의 스판을 사용하여 약 2.0mm/min의 속도로, 보고된 결과는 일반적으로 5개 샘플의 평균이다)에 따라 측정하며, 최대 인장강도, 항복시 인장강도, 최대 신도, 인장 모듈러스 및 항복점 신도는 ISO 527-1, -2(약 50mm/min의 변형률 속도로, 보고된 결과는 일반적으로 6개 샘플의 평균이다)에 따라 측정하고, 브룩필드 점도는 ISO 2555에 따라 측정한다.

[0161] 달리 명시되지 않는 한, 밀도는 ASTM D 792-00에 따라 측정할 수 있다.

[0162] 달리 명시되지 않는 한, 에틸렌 및/또는 공단량체 함량은 ASTM D-2238, 방법 B에 따라 적외선 분광학을 사용하여 측정할 수 있다.

[0163] 듀로미터 경도는 ASTM D 2240-05(예를 들면, 쇼어 A 경도 스케일을 사용함)에 따라 측정한다.

[0164] 열변형 온도(HDT)는 약 66psi의 하중을 사용하여 ISO 75에 따라 측정한다. 보고된 결과는 일반적으로 4개 샘플의 평균이다.

[0165] 용융 유량(즉, 용융 지수) I_2 는 2.16kg의 하중에서 ISO 1133에 따라 측정할 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 측정 온도는 폴리프로필렌(약 55중량% 이상의 프로필렌 단량체를 함유하는 폴리프로필렌 공중합체를 포함함), 충전된 TPO 조성물 및 중합체성 마스터배치를 시험하는 경우에 230°C이며, 약 45중량% 이상의 에틸렌 단량체를 함유하는 에틸렌 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌(예: SLEP)을 시험하는 경우에 측정 온도는 190°C이다. 폴리프로필렌 함유 중합체의 경우, 용융 유량은 용융 지수로서 언급될 수 있다.

[0166] 용융 유동비는 ISO 1133에 따라 측정할 수 있고, 10.0kg의 하중에서 용융 유량(I_{10}) 및 2.16kg의 하중에서 용융 유량(I_2)의 비로서 계산된다. 따라서, 용융 유동비는 I_{10}/I_2 의 몫으로서 계산된다. 달리 명시되지 않는 한, 측정 온도는 폴리프로필렌, 충전된 TPO 조성물 및 중합체성 마스터배치를 시험하는 경우에 230°C이며, 약 40중량% 이상의 에틸렌 단량체를 함유하는 에틸렌 공중합체를 포함하는 폴리에틸렌(예: SLEP)을 시험하는 경우에 측정 온도는 190°C이다.

[0167] 타이거 스트리핑은 성형된 플라크에서 육안으로 관찰할 수 있다. 타이거 스트립의 수는 존재한다면, 육안으로 셀 수 있고, 타이거 스트립의 관찰 용이성은 정성적으로 기술할 수 있다.

[0168] 실시예

[0169] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 측면을 설명한다. 제시된 값은 근사치이며, 본 발명을 제한하는 것으로 간주해서는 안된다. 공정 파라미터의 변환은 명세서를 통해 기술한 바와 같이 가능하다. 또한, 제시된 결과도 또한 다를 수 있다(예: 언급된 값의 +/- 10%만큼 또는 심지어 그 이상).

[0170] 비교 실시예(C.E) MB-1 및 실시예(Ex.) MB-2 내지 MB-7

[0171] 마스터배치 C.E. MB-1 및 EX. MB-2 내지 MB-7은 표 1에 제시된 조성을 사용하여 제조한다. HVPIC-1은 밀도가 약 0.89g/cm³(ISO 1183에 따라 측정시)이고, 항복시 인장강도는 약 23MPa이며, 최대 신도는 > 500%(모두 ISO 577, -1, -2에 따라 측정함)이고, 굴곡 모듈러스는 약 850MPa(ISO 178에 따라 측정시)이며, 용융 유량은 약 1.2인 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체이다. HVPIC-1은 HIFAX® X1956A로서 시판중이다(제조원: LyondellBassel Industries). SLEP-1은 밀도가 약 0.870g/cm³(ASTM D792에 따라 측정시)이고, 인장강도는 약 1.55MPa이며, 최대 신도는 약 106%(모두 ASTM D638에 따라 측정함)이고, 측정된 용융 유량은 약 500g/10min이며, 유리 전이온도는 약 -58°C이고, 최종 용융 온도는 약 68°C(시차주사 열량계로 측정시)이며, 브룩필드 점도는 약 8200cps(ASTM D1084에 따라 측정시)인 에틸렌-옥텐 공중합체이다. SLEP-1은 Affinity® GA1900으로 다우 케미칼 캄파니에서 시판중이다. Talc-1은 평균 입자크기가 약 1.9μm인 미립 활석(입자의 99 내지 100중량%는 구조에서 라미나이며, 1% 미만은 구조에서 과립이고, 섬유상 입자는 감지할 수 없다)이며, 입자의 98중량%는 약 10μm 미만이다. Talc-1은 HTP 1c로서 이미파비 에스. 피아. 에이.(Imifabi S.p.A.)에서 시판중이다. 마스터배치는 또한 폴리프로필렌 담체 중 3중량% 미만의 CC-1, 색 농축물(color concentrate)을 함유한다.

[0172] 마스터배치는 스크류 길이가 1152mm인 ZSK-25 이축 압출기에서 275rpm의 스크류 속도 및 약 8kg/hour의 처리율(throughput rate)로 제조한다. 충전체(탈크)의 반은 공급부(feed throat)에 가하고, 충전체의 나머지 반은 사이드 공급 장치에 가한다. 다이 압력은 46 내지 89bar의 범위이며, 용융 온도는 약 210°C이다. 특정 에너지는 활석 농도가 0중량%에서 70중량%로 증가함에 따라 약 1080J/g에서 약 1420J/g으로 증가된다.

[0173] 크실렌 가용성 분획의 분자량은 젤 투과 크로마토그래피를 사용하여 각각의 마스터배치에 대해 측정한다. 크실렌 가용성 분획은 먼저 중합체성 마스터배치를 크실렌에 가하고, 중합체가 용해되도록 가열함으로써 수득한다. 그 다음에, 크실렌 용액을 실온으로 냉각시킨다. 냉각시, 크실렌 불용성 부분이 침전된다. 이러한 크실렌 불용성 부분은 여과에 의해 제거하고, 나머지 크실렌 가용성 분획을 분석한다. 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 z-평균 분자량(Mz)은 Waters GPCV2000을 사용하여 젤 투과 크로마토그래피로 측정한다. 분자량은 100% 폴리에틸렌을 기준으로 계산된다. GPC는 표준을 사용하여 보정하며, Mn 및 Mw에 대한 상대 표준 편차는 각각 2.9% 및 0.57%로서 계산되었다. 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 z-평균 분자량(Mz)(Dalton으로 표시됨, 100% 폴리에틸렌을 기준으로 함)이 표 1에 제시되어 있다. 예를 들면, EX. MB-3의 크실렌 가용성 분획은 수평균 분자량(Mn)이 약 17,300Da이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 약 363,000Da이고, z-평균 분자량(Mz)은 약 1,768,000Da이다.

[0174] HVPIC-1의 크실렌 가용성 분획은 약 65,800Da의 Mn, 약 620,000Da의 Mw 및 약 2,183,000Da의 Mz인 것으로 측정되었다. SLEP-1은 상당히 낮은 분자량 분포 및 보다 좁은 분자량 분포를 갖는 것으로 측정되었다. SLEP-1은 Mn이 약 12,100Da이고, Mw는 약 24,000Da이며, Mz는 약 38,000Da이다.

[0175] 비교 실시예 MB-8은 상기 마스터배치와 유사하게 제조한다. MB-8은 HVPIC 없이 제조하며, 표 1에 제시된 바와 같이 약 29중량%의 농도로 SLEP-1을 포함한다.

[0176] 표 1

중합체성 마스터배치 샘플의 조성								
	C.E. MB-1	EX. MB-2	EX. MB-3	EX. MB-4	EX. MB-5	EX. MB-6	EX. MB-7	C.E. MB-8
활석 -1	0.0%	20.0%	30.0%	40.0%	50.0%	60.0%	70.0%	70.0%
HVPIC-1	66.0%	50.7%	44.3%	38.0%	31.7%	25.3%	19.0%	
SLEP-1	33.0%	26.6%	23.4%	20.0%	16.6%	13.4%	10.0%	29.0%
CC-1	1.0%	2.7%	2.3%	2.0%	1.7%	1.3%	1.0%	1.0%
총합	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
분자량(천 단위)								
Mn	24.6	24.9	17.3	21.6	18.5	21.4	21.2	
Mw	414	387	363	339	305	264	182	
Mz	1,455	1,266	1,236	1,126	964	687	365	

[0177]

[0178] 실시예 MB-9 내지 MB-12

[0179] 마스터배치 샘플 EX. MB-9 내지 EX. MB-12는 표 2에 제시된 조성을 사용하여 제조한다. Talc-2는 표시 JETFIL® 7C로 시판중인 미립자 활석이다. 첨가제-1 첨가제 패키지는 CHIMASORB® 119, IRGANOX® B225 및 에루카미드를 1:2:3의 비로 포함한다. LVPP-1은 비교적 저점도의 폴리프로필렌 내충격성 공중합체이다. LVPP-1은 용융유량이 약 44g/10min(ISO 1133에 따라 측정시)이고, 밀도가 약 0.9g/cm³(ISO 1183에 따라 측정시)이며, 굴곡 모듈러스가 약 1450MPa(ISO 178에 따라 측정시)이고, 항복시 인장강도가 약 28MPa이며, 항복시 인장 신도가 약 7%(둘 다 ISO 527, -2에 따라 측정함)이고, 비갓 연화점 A가 약 152°C(10N에서 ISO 306/A에 따라 측정시)이며, CHARPY 노치 충격 강도가 약 4kJ/m²(-20°C에서 ISO 179-1/1eA에 따라 측정시)임을 특징으로 한다. LVPP-1은 폴리프로필렌 C705-44로서 다우 케미칼 캄파니에서 시판중이다.

[0180] 마스터배치 샘플 EX. MB-9 내지 EX. MB-12는 C.E. MB-1과 동일한 방법을 사용하여 제조한다. MB-9 내지 MB-12의 문자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정한다. z-평균 문자량은 도 1에 SLEP-1 농도의 함수로서 도시하였다. SLEP-1의 농도가 증가하면, z-평균 문자량은 일반적으로 증가된다. 이는 저점도 SLEP-1이 사용되는 경우에 마스터배치의 공정 동안 감소된 분해에 기인할 수 있다.

[0181] 표 2

중합체성 마스터배치 샘플의 조성				
	EX. MB-9	EX. MB-10	EX. MB-11	EX. MB-12
활석 -2	60.0%	60.0%	60.0%	60.0%
첨가제 -1	1.9%	1.9%	1.9%	1.9%
LVPP-1	14.42%	9.42%	4.42%	
HVPIC-1	23.68%	23.68%	23.68%	23.68%
SLEP-1		5.0%	10.0	14.42%
총합	100%	100%	100%	100%

[0182]

[0183] 실시예 TPO-1 내지 TPO-8

[0184] 충전된 TPO 조성물은 표 3A에 제시된 농도를 사용하여 폴리프로필렌(LVPP-2)과 마스터배치 EX. MB-7 또는 마스터배치 C.E. MB-8을 전식 블렌딩함으로써 제조한다. LVPP-2는 용융 유량이 약 9.7g/10min(ASTM D1238에 따라 측정시)이고, 비중은 약 0.89g/cm³(ASTM D792에 따라 측정시)이며, 굴곡 모듈러스(1% secant)은 약 950MPa(ASTM D790A에 따라 측정시)이고, 최대 인장강도는 약 927MPa이며, 최대 신도는 약 106%(둘 다 ASTM D638에 따라 측정함)임을 특징으로 하는 개발 폴리프로필렌이다. LVPP-2는 계기식 다크 충격 시험에 의해 측정시 -40°C에서 연성을 갖는 반응기 TPO 폴리프로필렌이며, 개발 제품 표기 폴리프로필렌 D143.00하에 다우 케미칼 캄파니에서 공급되고 있다.

[0185] 무수 블렌드를 사출 성형기의 호퍼로 공급하고, A4 크기 사출 성형 플라크(약 3mm x 약 300mm x 약 200mm의 첫 수를 가짐)는 사출 성형기의 스크류 및 배럴 어셈블리로 공급하기 전에, 중합체성 마스터배치 및 LVPP-2 폴리프로필렌의 용융 컴파운딩 단계없이 제조한다. 사출 성형기의 스크류 및 배럴 어셈블리를 가열하고, 용융 블렌딩을 위해 전단을 제공한다. 스크류 직경이 약 45mm인 Krauss Maffei 300-140C2 사출 성형기가 하기 성형 조건을 사용하여 플라크를 성형하는데 사용된다:

[0186] 배럴 온도(노즐로부터 공급부까지):

[0187] 190 내지 250°C(예: 225)

[0188] 200 내지 260°C(예: 230)

[0189] 200 내지 240°C(예: 220)

[0190] 170 내지 230°C(예: 215)

[0191] 170 내지 230°C(예: 205)

[0192] 40 내지 95°C(예: 55)

[0193] 공구 온도: 35 내지 50°C(예: 40°C)

[0194] 핫 러너(hot runner) 온도:

[0195] 190 내지 230°C(예: 210°C)

[0196] 투입 속도: 50 내지 150rpm(예: 100rpm)

[0197] 배압: 4 내지 80bar(예: 7bar)

[0198] 투입 스트록(dosing stroke): 120 내지 180mm(예: 150mm)

[0199] 전환점: 15 내지 25mm(예: 17mm)

[0200] 유지 압력: 20 내지 25bar(예: 22bar)

[0201] 유지 시간: 7 내지 20sec(예: 12sec)

[0202] 사출 속도: 20 내지 50mm/sec(예: 35mm/sec)

[0203] 냉각 시간: 30 내지 40sec(예: 35sec)

[0204] 총 사이클 시간: +/- 60sec(ISO 표준에 따라)

[0205] MB-7(예: EX. TPO-1, 3, 5 및 7)을 사용하고, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 포함하여 제조한 플라크는 MB-8(예: C.E. TPO-2, 4, 6 및 8)을 사용하여 제조한 유사하게 제조된 사출 성형 플라크보다 감소된 타이거 스트리핑을 포함한, 개선된 표면 미학을 갖는다. 예를 들면, EX. TPO-3 및 C.E. TPO-4의 플라크 표면이 각각 도 2 및 도 3에 제시되어 있다. 유사하게는, EX. TPO-7 및 C.E. TPO-8의 플라크 표면은 도 4 및 도 5에 각각 제시되어 있다.

[0206] 충전된 TPO 조성물(TPO-1 내지 TPO-8)의 기계적 특성이 표 3B에 제시되어 있다. 도 6a, 도 6b, 도 6c 및 도 6d는 20°C, 0°C, -20°C 및 -30°C에서 각각 노치 아이조드 충격 시험을 사용하여 측정한 충격 강도와, 이들 조성물에 대한 굴곡 모듈러스 사이의 관계를 나타낸 것이다. 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 포함한 마스터배치를 사용하여 제조한 실시예 TPO-1, 3, 5 및 7은 네모 모양으로 나타내었으며, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체가 없는 마스터배치를 사용하여 제조한 비교 실시예 TPO-2, 4, 6 및 8은 다이아몬드 모양으로 나타내었다. 도 7a 및 도 7b는 -30°C 및 -40°C에서 각각 다크 충격 시험에 의해 측정된 바와 같은, 연성인 샘플의 %와, 이들 조성물에 대한 굴곡 모듈러스 사이의 관계를 나타낸 것이다. 도 7c 및 도 7d는 -30°C 및 -40°C에서 각각 다크 충격 시험에 의해 측정된 바와 같은 전체 에너지와, 이들 조성물에 대한 굴곡 모듈러스 사이의 관계를 나타낸 것이다. 도 7a, 도 7b, 도 7c 및 도 7d에서, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체를 포함한 마스터배치를 사용하여 제조한 실시예 TPO-1, 3, 5 및 7은 네모 모양으로 나타내었고, 고점도 폴리프로필렌 내충격성 공중합체가 없는 마스터배치를 사용하여 제조한 비교 실시예 TPO-2, 4, 6 및 8은 다이아몬드 모양으로 나타내었다. 도 7c는 -30°C에서 시험되고 HVPIIC를 함유하는 마스터배치를 포함한 샘플들에 대한 퍼센트 연성 파괴(DF)가 수학식 $DF > 95 - (0.1 \times (M_F - 1100))$ 으로 제시됨을 나타내었고, 이때 M_F 는 굴곡 모듈러스(MPa)이며, M_F 는 약 1100 내지 약 1600MPa의 범위이다. 이들 샘플의 경우, $DF > 95 - (0.05 \times (M_F - 1100))$ 임이 또한 발견되었다. 비교 실시예는 상기 범위에 부합되지 않는다.

[0207]

표 3A

충전된 TPO 조성물의 조성									
	EX. TPO-1	C.E. TPO-2	EX. TPO-3	C.E. TPO-4	EX. TPO-5	C.E. TPO-6	EX. TPO-7	C.E. TPO-8	
LVPP-2, 중량%	95%	95%	90%	90%	85%	85%	80%	80%	
EX. MB-7, 중량%	5%		10%		15%		20%		
C.E. MB-8, 중량%		5%		10%		15%		20%	
총합(중량%)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
굴곡 모듈러스 MPa	1113	1123	1234	1300	1407	1496	1553	1624	
용융 유량 (g/10 min)	8.9	9.7	8.3	10.0	7.8	9.9	7.5	10.0	

[0208]

[0209]

표 3B

충전된 TPO 조성물의 조성									
	EX. TPO-1	C.E. TPO-2	EX. TPO-3	C.E. TPO-4	EX. TPO-5	C.E. TPO-6	EX. TPO-7	C.E. TPO-8	
계기식 다트 충격									
-40℃에서 연성(%)	90	80	70	20	10	0	10	0	
-40℃에서 충격 에너지 (in-lb)	412	404	402	350	390	201	342	106	
-30℃에서 연성(%)	100	90	90	40	90	10	70	0	
-30℃에서 충격 에너지 (in-lb)	443	410	404	399	428	286	422	156	
노치 아이조드 충격 강도									
23℃에서 (ft.lbs/in)	6.64	6.28	6.51	5.54	6.34	4.72	6.22	3.95	
0℃에서 (ft.lbs/in)	5.51	4.67	5.04	3.14	4.59	2.67	2.80	1.55	
-15℃에서 (ft.lbs/in)	2.01	1.71	1.60	1.63	1.46	0.90	1.33	0.90	
-30℃에서 (ft.lbs/in)	0.86	0.82	0.82	0.66	0.79	0.64	0.75	0.57	
타이거 스트립의 수/ 성형된 플라크	0	0	0	8	6	9	7	11	
주	타이거 스트리핑이 보이지 않음	타이거 스트리핑이 보이지 않음	타이거 스트리핑이 보이지 않음	경미한 타이거 스트리핑	매우 경미한 타이거 스트리핑	타이거 스트립이 보임	경미한 타이거 스트리핑	타이거 스트립이 아주 잘 보임	

[0210]

실시예 TPO-9 및 11과, 비교 실시예 10 및 12

[0211] EX. TPO-9 및 11과, C.E. TPO-10 및 12는 표 4에 제시된 조성을 사용하여 제조한 충전된 TPO 조성물이다. 마스터배치는 습기를 제거하기 위하여 2시간 동안 약 80℃에서 건조시킨다. 성분들을 건식 블렌딩하여 펠릿 혼합물을 형성하고, EX. TPO 1에 기술된 방법에 따라 사출 성형시킨다. SLEP-2는 용융 유량이 약 5g/10min이고, 밀도가 약 0.87g/cm³인 에틸렌-옥텐 공중합체이다. SLEP-2는 표시 ENGAGE® 8200하에 다우 케미칼 캄파니에서 시판중이다.

[0212] 표 4

충전된 TPO 조성물의 제형				
	EX. TPO-9	C.E. TPO-10	EX. TPO-11	C.E. TPO-12
LVPP-1	47.3%	47.3%	47.3%	47.3%
SLEP-2	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%
MB-9	31.7%			
MB-10		31.7%		
MB-11			31.7%	
MB-12				31.7%

[0213]

[0215] 마스터배치 및 폴리프로필렌을 실온(즉, 마스터배치 및 폴리프로필렌의 용융 온도 미만인 온도)에서 건식 블렌딩한다.

[0216] 비교 실시예 C.E. TPO-13 및 C.E. TPO-14

[0217] C.E. TPO-13은 내충격성 폴리프로필렌 LVPP-2(-30°C 및 -40°C에서 100% 연성을 가짐)의 펠릿 및 HVPIC를 함유하지 않은 활석 마스터배치의 펠릿을 88:12의 비로 사출 성형기에 가함으로써 제조한다. 펠릿을 용융시키고, 사출 성형기의 스크류 및 배럴에서 혼합한 다음, C.E. TPO-13은 플라크로 성형한다. 성형된 플라크는 약 4.0 내지 약 4.5의 타이거 스트립 등급을 갖는다. 낙하 다크 시험을 사용하여 저온에서 연성에 대해 시험하는 경우에, 샘플의 0%가 -40°C에서 연성이고, 샘플의 10%는 -30°C에서 연성이다.

[0218] C.E. TPO-14는 C.E. TPO-13과 동일한 방법을 사용하여 제조하되, 단 6중량%의 HVPIC 펠릿을 사출 성형기에 대한 공급부로 가한다. C.E. TPO-14는 플라크로 성형한다. 성형된 플라크는 약 2.5의 타이거 스트립 등급을 갖는다. 낙하 다크 시험을 사용하여 저온에서 연성에 대해 시험하는 경우에, 샘플들 중의 0%가 -40°C에서 연성이고, 샘플들 중의 50%는 -30°C에서 연성이다. C.E. TPO-14는 연성에 있어서 최소한의 개선을 갖는다. 비교로, EX. TPO-3은 타이거 스트리핑이 육안으로 보이지 않으며, 낙하 다크 시험을 사용하여 저온에서 연성에 대해 시험하는 경우에, 샘플들 중의 70%가 -40°C에서 연성이고, 샘플들 중의 90%는 -30°C에서 연성이다.

[0219] 앞서 논의한 바와 같이, 바람직하게는, 본 발명의 공정은 부분 제조 단계 전에, 중합체성 마스터배치, 저점도 폴리프로필렌 및 제3 또는 다른 물질과 함께 컴파운딩하는 단계 및 특히, 물질의 용융 블렌딩 단계를 포함하는 컴파운딩 단계가 실질적으로 존재하지 않는다. 상기 요건은 여전히 재료들의 용접 미만인 온도들에서 건식 블렌드 단계를 사용함으로써 부합할 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들면, 본 발명에서 출발 물질을 스크류 및 배럴 어셈블리로 도입 전에, 재료들의 펠릿들을 건식 혼합(예: 호퍼에서 혼합 암에 의해)시킬 수 있다. 적절한 공급 장치(예: 중력측정식 피더)(논의된 바와 같이)가 임의로 사용될 수 있다.

[0220] 알 수 있는 바와 같이, 본 명세서의 교시는 성형 장치로 도입하기 전의(예를 들면, 사출 성형기의 호퍼로 도입 전의) 컴파운딩될 현존하는 재료들과 비교하여 견줄만하거나 보다 양호한 성능 특성을 나타내는 열가소성 성형 품의 제조를 허용한다. 유리하게는, 재료들은 이미 컴파운딩된 블렌드로 제조된 제품에 비하여, 실질적으로 최소화된 열 이력을 갖는 생성 제품으로 되도록 가공된다.

[0221] 본 발명의 특징은 제시된 측면 또는 양태 중의 단지 한 내용에 기술되어 있지만, 상기 특징은 제시된 적용에 대해, 다른 측면 또는 양태의 하나 이상의 다른 특징과 조합될 수 있다. 달리 제시되지 않는 한, 본 명세서에 도시된 다양한 양태의 칫수 및 기하는 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니며, 다른 칫수 및 기하가 가능하다. 다수의 단계가 단일 통합 단계에 의해 제공될 수 있다. 또는, 단일 단계는 별도의 다수로 나눌 수도 있다. 더욱이, "하나(a 또는 one)"의 부재 또는 단계라는 표기는 추가의 부재 또는 단계를 배제하고자 하는 것이 아니다.

[0222] 상기 기재내용은 설명하고자 하는 것이며, 제한하고자 하는 것이 아님을 이해해야 한다. 제공된 실시예 이외에 많은 적용뿐만 아니라, 많은 양태 또는 측면은 상기 기재내용의 판독시 당업자에게 명확할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 상기 기재를 참조해서가 아니라, 대신에 특허청구범위가 제시하는 등가물의 모든 범위와 함께, 첨부된 특허청구범위에 대한 참조로 결정해야 한다. 특허출원 및 공보를 포함한, 모든 기사 및 문헌의 개시는 모든 목적을 위해 참조로 인용된다. 하기 특허청구범위에서 본 발명에 기술된 대상(subject matter)의 어느 측면의 제외는 상기 대상을 권리포기하는 것도 아니고, 본 발명자가 상기 대상을 기재된 본 발명의 대상의 일부로 고려하지 않은 것으로 간주되어서도 안된다.

[0223] 본 명세서에 인용된 수치는 1단위의 증가로 보다 낮은 값으로부터 보다 상위 값의 모든 값을 포함하되, 단 보다 낮은 값과 보다 높은 값 사이에 2단위 이상의 차이가 존재한다. 일례로서, 성분의 양 또는 공정 변수 값(예: 온도, 압력, 시간 등)이, 예를 들면, 1 내지 90, 바람직하게는 20 내지 80, 보다 바람직하게는 30 내지 70으로 언급된다면, 이는 15 내지 85, 22 내지 68, 43 내지 51, 30 내지 32 등과 같은 값이 이 설명에서 확실히 열거됨을 의도하는 것이다. 1 미만인 값의 경우에, 1단위는 경우에 따라, 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 고려된다. 이들은 단지 특별히 의도하는 것의 예이며, 최저 값과 최고 값 사이 숫자 값의 모든 가능한 조합은 유사한 방식으로 본 출원에서 확실히 언급된 것으로 여겨져야 한다. 달리 제시되지 않는 한, 모든 범위는 양 말단과 양 말

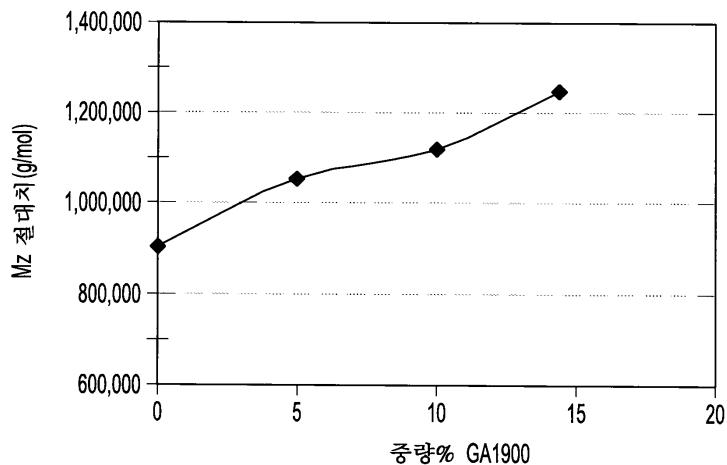
단 사이의 모든 숫자를 포함한다. 범위와 관련하여 "약(about 또는 approximately)"의 사용은 범위의 양 말단에 적용된다. 따라서 "약 20 내지 30"은 명시된 말단을 적어도 포함한, 약 20 내지 약 30을 포함하고자 한다. 달리 제시되지 않는 한, 성분 또는 조성물에서 잠재적인 성분과 관련하여 용어 "필수적으로 존재하지 않음 (essentially free of ~)"은 성분 또는 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, < 5중량%, < 1중량%, < 0.1중량%, < 0.01중량% 및 < 0.001중량%의 값을 나타내고자 하는 것이다.

[0224] 특히 출원 및 공보를 포함한, 모든 기사 및 문헌의 개시는 모든 목적을 위해 참조로 인용된다. 조합 (combination)을 기술하기 위한 용어 "필수적으로 ~로 이루어진"은 확인된 구성요소, 성분, 부품 또는 단계와, 혼합물의 기본적이고 신규한 특성에 사실상 영향을 주지 않는 다른 원소, 성분, 부품 또는 단계를 포함한다. 본 발명의 원소, 성분, 부품 또는 단계의 조합을 기술하기 위한 용어 "포함하는(comprising 또는 including)"의 사용 또한 필수적으로 구성요소, 성분, 부품 또는 단계로 이루어진 양태를 계획하는 것이다.

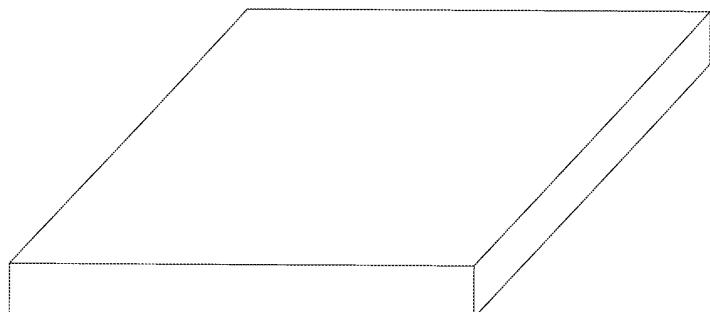
[0225] 본 명세서에 사용된 용어 "중합체" 및 "중합"은 포괄적이며, 각각 "단독중합체" 및 "공중합체"와 "단독 중합" 및 "공중합"의 보다 특별한 경우 중 하나 또는 둘 다를 포함할 수 있다.

도면

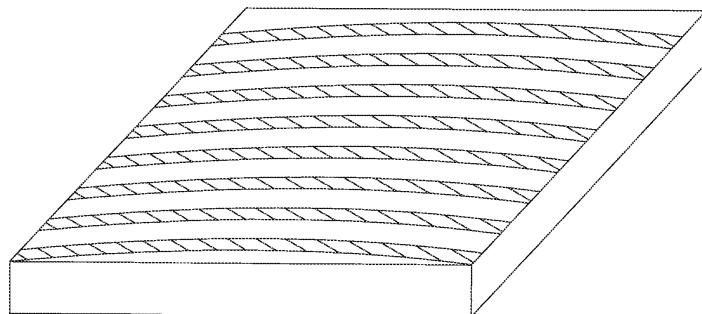
도면1



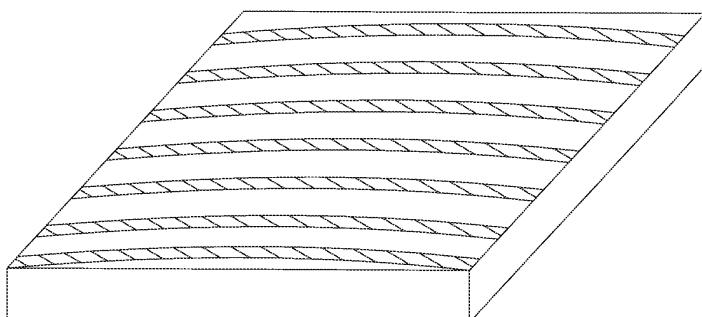
도면2



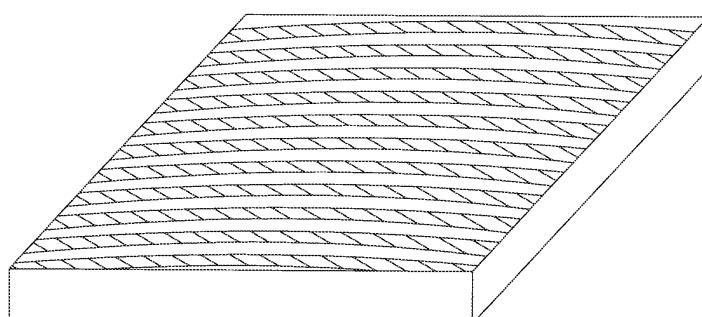
도면3



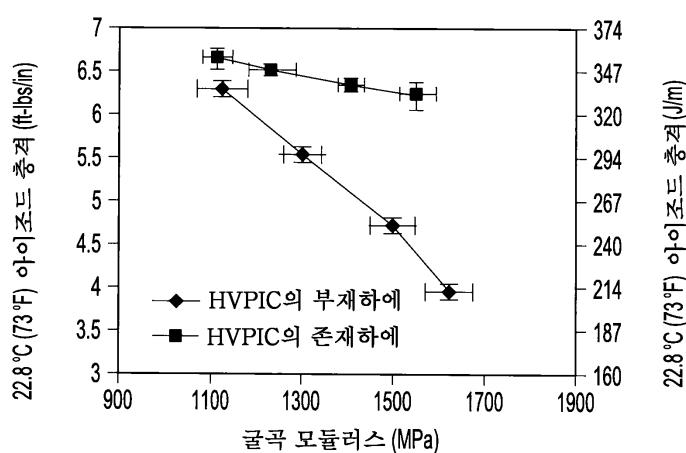
도면4



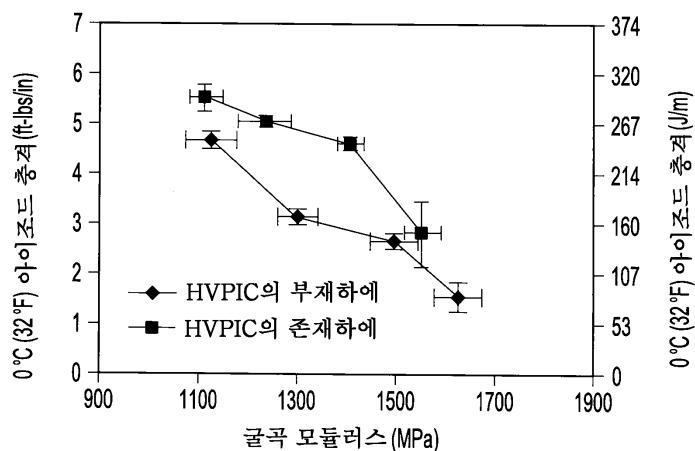
도면5



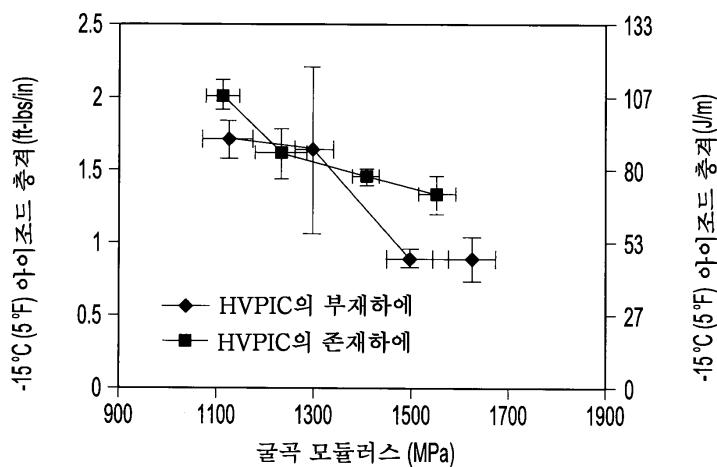
도면6a



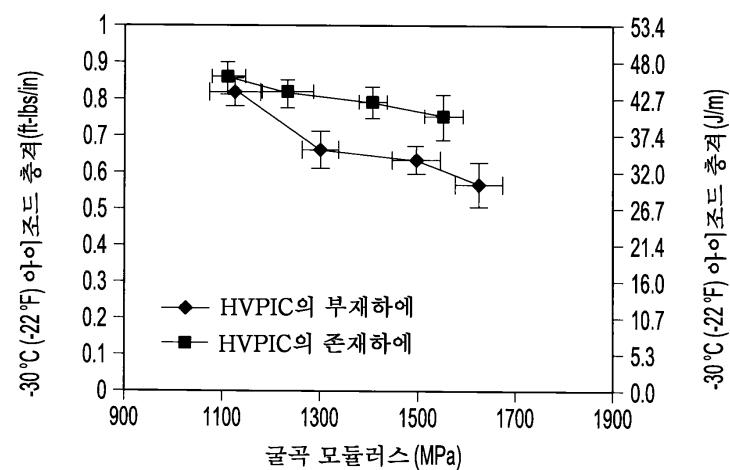
도면6b



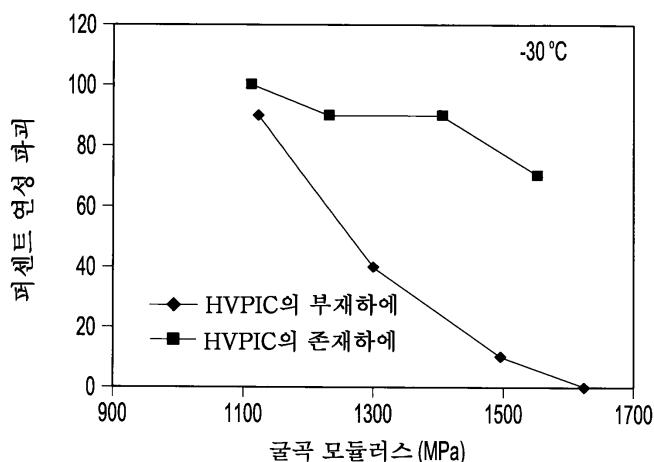
도면6c



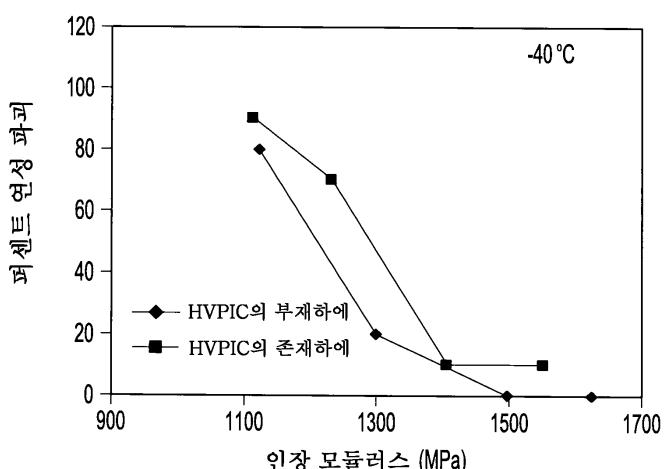
도면6d



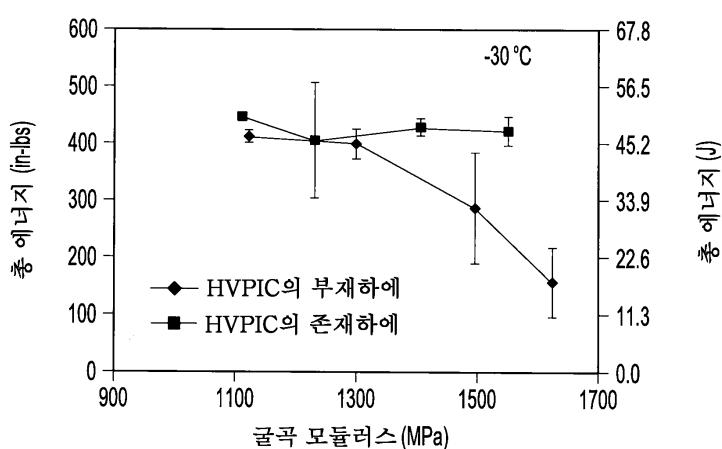
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

