

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C08L 23/10 C08L 23/16	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년05월25일 10-0491237 2005년05월16일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7005357	(65) 공개번호	10-2000-0057588
(22) 출원일자	1999년06월15일	(43) 공개일자	2000년09월25일
번역문 제출일자	1999년06월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/023273	(87) 국제공개번호	WO 1998/27154
국제출원일자	1997년12월16일	국제공개일자	1998년06월25일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 이스라엘, 일본, 대한민국, 멕시코,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 60/033,463 1996년12월17일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
 미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

어드밴스드 엘라스토머 시스템즈, 엘.피.
미합중국, 오하이오주 44311-1059 아크론, 사우스 메인 스트리트 388

(72) 발명자 카우프만로렌스지
 미국텍사스주77573리그시티캐슬윈드코트2018

다르마라잔나라야나스와이라자
미국텍사스주77062휴스턴페어놀웨이14406

코제위드칼스
미국텍사스주77401벨라이르월포드드라이브4810

엘름마리아돌로레스
미국오하이오주44224-3710실버레이크빌리지켄트로드2904

(74) 대리인 김창세
 장성구

심사관 : 이하연

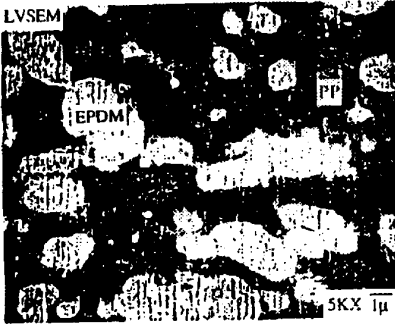
(54) 열가소성 올레핀 조성물

요약

본 발명은 폴리프로필렌, 에틸렌-알파 올레핀 탄성중합체, 및 80중량%이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 상용화제를 포함하는 신규한 열가소성 올레핀 조성물에 관한 것이다. 에틸렌-프로필렌 공중합체 상용화제는 폴리프로필렌과 탄성중합체 상사이에 더 큰 정도의 상용성을 부여하여 물성을 개선시킨다.

대표도

분지된 EPDM



분지된 EPDM/m-EP



명세서

기술분야

본 발명은 폴리프로필렌, 에틸렌-알파 올레핀 탄성중합체, 및 80중량%이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 상용화제를 포함하는 신규한 열가소성 올레핀 조성물에 관한 것이다. 에틸렌-프로필렌 공중합체 상용화제는 폴리프로필렌과 탄성중합체 상사이에 더 큰 정도의 상용성을 부여하여 물성을 개선시킨다.

배경기술

열가소성 올레핀 조성물(TPO)은 폴리프로필렌, 올레핀 탄성중합체 및 선택적으로 충전제 및 다른 배합 성분의 블렌드로서 정의된다. TPO는 폴리프로필렌이 연속 매트릭스 상을 형성하고 탄성중합체 및 충전제가 분산된 성분인 다상 중합체 블렌드이다. 폴리프로필렌 매트릭스는 인장 강도 및 화학적 내성을 TPO에 부여하고, 탄성중합체는 가요성 및 내충격성을 부여한다.

전형적으로, 에틸렌-프로필렌 공중합체(EP) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체(EPDM)는 TPO에서 탄성중합체 성분으로서 사용되어왔다. 최근에, 다른 에틸렌-알파 올레핀 공중합체, 특히 에틸렌-부텐 및 에틸렌-옥텐 공중합체가 사용되어왔다.

자동차 부품, 특히 범퍼 계기판의 제조가 TPO의 주 시장이다. 이들 부품은 일반적으로 사출 주조 방법을 이용하여 제조된다. 효율을 증가시키고 비용을 감소시키기 위해 주조 시간을 감소시키고 금형의 벽 두께를 감소시키는 것이 필요하다. 이들 목적을 수행하기 위해서 제조자는 고용용 유동 폴리프로필렌(용융 유속 > 35)에 관심을 가졌다. 이들 고용용 유속(MFR) 수치는 인성을 갖기 힘들어서 낮은 충격 강도를 갖는 제품을 생성한다.

높은 MFR 폴리프로필렌 수지의 충격 개질이 어려운 이유중 하나는 사용되는 폴리프로필렌 수지와 충격 개질제로서 전형적으로 사용되는 탄성중합체사이의 용융 점도의 차이가 크기 때문이다. 이들 차이는 폴리프로필렌 매트릭스에 탄성중합체가 분산되는 것을 열악하게하여, 분산된 탄성중합체 입자의 크기를 크게하고, 이는 전체 충격 강도에 해롭다.

문제점에 대한 하나의 제안된 해결책은 탄성중합체의 점도를 감소시키기 위해 사용되는 탄성중합체의 분자량을 감소시키는 것이다. 이 방법이 폴리프로필렌 매트릭스중에 탄성중합체가 더 잘 분산되게하지만, 개질제의 감소된 분자량은 TPO의 충격 강도에 부정적인 영향을 미친다.

다른 제안된 해결책은 혼합 과정동안 낮은 점도 플라스틱처럼 행동하지만 주조된 TPO에서 탄성중합체처럼 작용하는 제품을 개발하는 것이다. 이들 유형의 중합체는 일반적으로 플라스틱으로 언급된다. 그러나, 이제까지 이들 플라스틱도 제품은 고용용 유동 폴리프로필렌과 함께 사용되었을 때 만족스러운 충격 성능을 생성하지않았다.

조사될 제 3 영역은 분지된 탄성중합체의 사용이다. 미국 특허 제 5,681,897 호는 폴리프로필렌 및 다른 열가소성 수지를 위한 충격 개질제로서 장쇄 분지 정도를 갖는 실질적으로 선형 에틸렌-알파 올레핀 공중합체의 용도를 개시한다. 이들 탄성중합체의 사용은 충격 강도를 개선시키는 것으로 보이지만, 높은 MFR 폴리프로필렌 수지를 이용하여 제조된 TPO에서의 충격 강도 및 가요성이 여전히 필요하다.

발명의 요약

본 발명의 열가소성 올레핀 조성물은 높은 용융 유속(MFR) 폴리프로필렌 수지와 에틸렌-알파 올레핀 탄성중합체 및 80 중량%이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 상용화제를 블렌딩함으로써 제조된다. 높은 프로필렌 함량 공중합체는 폴리프로필렌상과 탄성중합체 상사이에 상용화제로서 작용하여 탄성중합체가 폴리프로필렌 매트릭스 전체에 우수하게 분산되게 하는 것으로 발견되었다.

TPO의 폴리프로필렌 상은 비교적 높은 용융 유속(MFR)을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체로 구성되어있다. 특히, MFR은 20 내지 100의 범위이어야만하고, 35 내지 70의 MFR이 바람직하다. 폴리프로필렌 성분은 전형적으로 88 내지 50중량%의 TPO를 포함하고, 65 내지 75중량%의 폴리프로필렌 함량이 바람직하고, 70중량%의 폴리프로필렌 함량이 가장 바람직하다.

TPO의 탄성중합체 성분은 에틸렌-C₃ 내지 C₂₀ 알파 올레핀 공중합체 또는 에틸렌-알파 올레핀 디엔 삼원공중합체를 포함한다. 탄성중합체는 일반적으로 30,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖고, 50,000 내지 100,000의 범위가 바람직하다. 탄성중합체의 에틸렌 함량은 일반적으로 45 내지 80중량%이고, 45 내지 65중량%가 바람직하다. 비례하여, TPO의 탄성중합체 성분은 10 내지 50중량%를 구성하고, 20 내지 40중량%가 바람직하다.

마지막으로, 에틸렌 프로필렌 공중합체 상용화제는 40,000 내지 300,000의 수평균 분자량을 가질 것이고, 80,000 내지 200,000이 바람직하다. 상용화제는 일반적으로 1.8 내지 4.5의 분자량 분포(MWD)를 갖고, 2 내지 3이 바람직하다. 프로필렌 함량은 80 내지 92중량%로 다양할 것이고 83 내지 91중량%가 바람직하고 85 내지 90중량%가 가장 바람직하다. 바람직한 공중합체는 이소탁틱 단독폴리프로필렌의 결정도의 약 2 내지 65%, 바람직하게는 약 5 내지 40%의 결정도를 갖는다. TPO에서 상용화제로서 사용되었을 때, 높은 프로필렌 공중합체는 2 내지 15중량%의 범위에서 사용되고, 3 내지 7중량%가 바람직하다.

TPO의 제조에서 전형적으로 사용되는 다른 물질, 예를 들면, 충전제 등을 본 발명의 실시에서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a 및 1b는 70 MFR 폴리프로필렌 혼합물중의 탄성중합체의 분산을 나타내는 현미경 사진이다.

도 2a 및 2b는 본 발명의 상용화제가 있거나 없는 TPO 조성물의 TEM 영상의 세트이다.

도 3a 및 3b는 노치드 아이조드 충격 시험후의 TPO의 절편의 도식도이다.

도 4a, 4b, 4c 및 4d는 충격 후의 파단을 나타내는 TPO 조성물의 일련의 현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

폴리프로필렌 성분

전형적인 TPO로서, 본 발명의 TPO의 주성분은 폴리프로필렌, 바람직하게는 이소탁틱 폴리프로필렌을 포함한다. 실제로, 폴리프로필렌은 총 TPO 조성물의 90 내지 50중량%를 구성하고, 75 내지 65중량%가 바람직하다. 폴리프로필렌은 20 내지 약 100, 바람직하게는 35 내지 75, 보다 바람직하게는 70의 MFR을 가져야만한다.

본 발명의 실시에 사용되는 폴리프로필렌은 폴리프로필렌의 제조를 위한 임의의 공지된 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 이는 전형적인 지에글러-나타 촉매 시스템 및 PCT WO 제 94/28034 호에 개시된 바와 같은 메탈로센 촉매 시스템과 같은 새로운 촉매 시스템의 이용을 포함한다. 이소탁틱 폴리프로필렌은 일반적으로 TPO 용도에서 사용되고, 주로 이소탁틱 폴리프로필렌을 생성하는 촉매 시스템이 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌 충격 공중합체, 및 반응기 TPO를 사용할 수 있다.

본 발명의 실시에 사용될 수 있는 전형적인 이소탁틱 중합체는 엑손 케미칼 캄파니에서 제조되는 에스코렌(등록상표, Escorene) 1105(MFR=35), 및 또한 엑손 케미칼 캄파니에서 제조된 개발 등급 PP 19067-002-01(MFR = 70)을 포함한다. 본 발명의 실시에 유용한 충격 공중합체는 둘 모두 엑손 케미칼 캄파니에서 제조되는 에스코렌 PD 7035(MFR = 35) 및 PD 7194(MFR = 20)를 포함한다.

탄성중합체 성분

탄성중합체 성분은 폴리프로필렌 매트릭스에 가요성 및 충격 강도를 부여하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 또는 에틸렌/알파-올레핀/디엔 삼원공중합체를 포함한다. 탄성중합체 성분은 총 조성물을 기준으로 10 내지 50중량%, 바람직하게는 20 내지 40중량%의 범위의 양으로 TPO에 존재한다.

에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 경우, 알파-올레핀은 C₃-C₂₀ 알파 올레핀으로 구성된 군에서 선택되고, 프로필렌, 부텐 및 옥텐이 바람직하고, 프로필렌이 가장 바람직하다. 공중합체의 에틸렌 함량은 80 내지 45중량%의 범위이고, 바람직하게는 65 내지 45중량%의 범위이다. 중합체의 수평균 분자량은 30,000 내지 500,000의 범위일 수 있고, 바람직하게는 50,000 내지 100,000이다.

본 발명의 탄성중합성 삼원공중합체의 경우, 알파 올레핀은 또한 C₃-C₂₀ 알파 올레핀으로 구성된 군에서 선택되고, 프로필렌, 부텐 및 옥텐이 바람직하고 프로필렌이 가장 바람직하다. 디엔 성분은 C₄ 내지 C₂₀ 디엔으로 구성된 군에서 선택된다. 비공액 디엔이 바람직하다. 적합한 디엔의 예는 탄소수 6 내지 15의 직쇄, 탄화수소 디-올레핀 또는 사이클로알케닐-치환된 알켄을 포함한다. 구체적인 예는 (a) 직쇄 비환상 디엔, 예를 들면 1,4-헥사디엔 및 1,6-옥타디엔; (b) 분지쇄 비환상 디엔, 예를 들면 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,7-옥타디엔; 및 디하이드로-미리센과 디하이드로-오시넨의 혼합된 이성질체; (c) 단일 고리 지환족 디엔, 예를 들면 1,3-사이클로펜타디엔; 1,4-사이클로헥사디엔; 1,5-사이클로옥타디엔 및 1,5-사이클로도데카디엔; (d) 다중 고리 지환족 축합 및 가교된 고리 디엔, 예를 들면 테트라하이드로인덴; 메틸-테트라하이드로인덴; 디사이클로펜타디엔(DCPD); 비사이클로-(2,2,1)-헵타-2,5-디엔; 알케닐, 알킬리덴, 사이클로알케닐 및 사이클로알킬리덴 노르보넨, 예를 들면 5-메틸렌-2-노르보넨(MNB), 5-프로페닐-2-노르보넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보넨, 5-에틸리덴-2-노르보넨(ENB), 5-(4-사이클로펜타닐)-2-노르보넨, 5-사이클로헥실리덴-2-노르보넨 및 5-비닐-2-노르보넨(VNB); (e) 사이클로알케닐-치환된 알켄, 예를 들면 알릴 사이클로헥센, 비닐 사이클로옥텐, 알릴 사이클로데센, 비닐 사이클로도데센을 포함한다. 전형적으로 사용되는 비공액된 디엔중에 바

람직한 디엔은 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 5-메틸렌-2-노르보넨 및 5-에틸리텐-2-노르보넨이다. 특히 바람직한 디올레핀은 5-에틸리텐-2-노르보넨, 1,4-헥사디엔, 디사이클로펜타디엔 및 5-비닐-2-노르보넨이다. 본 명세서에서 용어 "비공액 디엔"과 "디엔"은 상호교환되게 사용된다.

삼원공중합체는 80 내지 45중량%의 에틸렌 함량을 가질 수 있고, 65 내지 45중량%가 바람직하다. 알파 올레핀 함량은 20 내지 55중량%일 수 있고, 30 내지 55중량%가 바람직하다. 최종적으로, 디엔 함량은 0.5 내지 10중량%이고, 0.5 내지 7중량%가 바람직하다.

상기 개시된 공중합체의 경우, 삼원공중합체의 수평균 분자량은 30,000 내지 500,000의 범위일 수 있고, 50,000 내지 100,000이 바람직하다.

본 발명의 실시예에 사용되는 탄성중합체는 선형, 실질적으로 선형, 블록 또는 분지될 수 있다. 이들중에서, 분지된 탄성중합체가 바람직하고, 이는 이들이 등가의 무니 점도의 다른 탄성중합체와 비교하였을 때 가장 높은 탄성 강도를 생성하기 때문이다.

분지의 존재 및 정도는 분자량 측정으로부터 결정된다. 분자량은 편차 굴절 지수 검출기(DRI) 및 저각 레이저 광 산란(LALLS) 검출기가 있는 종래의 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정된다. 수평균 분자량(Mn)과 같은 분자량 분포의 더 낮은 모멘트는 DRI를 이용하여 측정된다. 더 높은 모멘트, 중량 평균 분자량(Mw) 및 Z 평균(Mz) 분자량은 광 산란으로부터 수득된다.

분지의 상대적인 정도는 분지 지수[BI]를 이용하여 정량화된다. 이 지수는 (i) $M_{w,LALLS}$, (ii) $M_{w,DRI}$, (iii) 점도 평균 분자량, $M_{v,DRI}$ 및 (iv) 135°C에서 데칼린중에서 측정된 고유 점도(IV)의 측정된 값으로부터 계산된다. 분지 지수는 하기 수학적 식 1에서 정의된다:

수학적 식 1

$$BI = (M_{v,br}M_{w,DRI}) / (M_{w,LALLS}M_{v,DRI})$$

상기 식에서,

$M_{v,br}$ 은 $k(IV)^{1/a}$ 이고,

a는 마크-후윙크(Mark-Houwink) 상수(135°C에서 데칼린중의 EP(D)M의 경우 0.759)이다.

선형 중합체의 경우, 분지 지수는 1.0이고, 분지 중합체의 경우, 분지 정도는 선형 중합체에 대해 정의되어있다. 중간 분지 중합체의 경우, 분지 지수는 0.5 내지 0.7의 범위이고, 매우 분지된 중합체의 경우, BI 값은 0.1 내지 0.3이다.

선형 탄성중합체는 전형적인 지에글러-나타 촉매 및 메탈로센 촉매를 포함하는 종래의 중합 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 실질적으로 선형 중합체는 미국 특허 제 5,272,336 호 및 제 5,278,272 호에 개시되어있다. 분지된 탄성중합체는 미국 특허 관행에 따라 참고로 인용된 미국 특허 제 5,674,613 호에 개시된 것과 유사한 방식으로 제조될 수 있다. 블록 공중합체는 미국 특허 관행에 따라 본원에 혼입된 미국 특허 제 4,792,595 호에 개시된 기술을 사용하여 제조될 수 있고, 엑손 케미칼 캄파니에 의해 제조되고 시판되는 비스탈론(등록상표, Vistalon) 878 및 MDV 91-9를 포함한다.

높은 프로필렌 공중합체 상용화제

본 발명에 사용되는 높은 프로필렌 공중합체 상용화제는 80 내지 92중량%의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌/프로필렌 탄성중합체로 구성된 화합물의 신규한 군에 근거한다. 바람직하게는, 프로필렌 함량은 83 내지 91중량%이고, 85 내지 90중량%가 가장 바람직하다. 공중합체의 수평균 분자량은 40,000 내지 300,000의 범위이고, 80,000 내지 200,000이 바람직하다. 공중합체는 비율에 의해 한정된 분자량 분포를 가질 것이고, 1.8 내지 4.5, 바람직하게는 2 내지 3의 중량 대 수평균 분자량을 가질 것이다. 공중합체는 에틸렌에 의해 중단되는 긴 서열의 프로필렌 단량체를 갖는, 에틸렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체이다. 이들 공중합체는 폴리프로필렌 매트릭스와 탄성중합체 성분사이의 상용화제로서 작용하여 탄성중합체가 폴리프로필렌 매트릭스 전체에 더 잘 분산되게한다. 이 증가된 분산은 또한 충격 강도 및 다른 물성을 개선시킨다.

공중합체의 프로필렌 함량은 종래의 에틸렌/프로필렌 공중합체와는 대조적으로 공중합체가 프로필렌 영역에서 높은 정도의 택티시티를 나타낼 정도이다. 즉, 공중합체가 이소탁틱 또는 신디오택틱 영역을 가질 수 있는 정도이다. 임의의 공중합체를 본 발명의 실시예에 사용할 수 있지만, 이소탁틱 영역을 갖는 이들 공중합체가 가장 바람직하다. 이소탁틱 영역을 갖는 공중합체의 이용은 실온 및 -30°C까지의 온도 둘 모두에서 우수한 충격 강도를 갖는 TPO를 생성한다. 공중합체에서 이소탁틱 서열의 존재는 공중합체의 결정성을 조사하여 결정될 수 있다. 본 발명의 바람직한 공중합체는 중합체의 어닐링된 시료의 융합열로 측정되었을 때 이소탁틱 단독폴리프로필렌의 결정도의 약 2 내지 약 65%, 바람직하게는 5 내지 40%의 결정도를 갖는다.

일반적으로, 발명에 유용한 높은 프로필렌 공중합체를 제조하기위한 한 수단은 하기와 같고, 이는 본 발명의 범위를 한정하지않는다: (1) 에틸렌과 프로필렌을 교반되는 탱크 교반기에 도입한다, (2) 촉매 시스템을 노즐을 통해 도입한다. (3) 용매를 반응기로 공급한다, (4) 반응기는 에틸렌, 선택적으로 디엔, 용매 및 중합체와 함께 프로필렌으로 구성된 액상을 함유

한다, (5) 반응기 온도 및 압력은 자동냉장장치, 및 냉각 코일, 자켓, 공급 조절 등에 의해 조절될 수 있다, (6) 중합 속도는 촉매의 농도, 단량체 및 온도에 의해 결정된다, 및 (7) 중합체 생성물의 에틸렌 함량은 반응기에서 에틸렌 대 프로필렌의 비율에 의해 결정되고, 이는 이들 성분의 반응기로의 공급 속도를 조작함으로써 제어된다.

예를 들면, 전형적인 중합은 사이클로펜타디에닐-함유 전이 금속 화합물(이후에 메탈로센으로 언급된다) 및 활성화제를 포함하는 촉매 시스템의 존재에서의 중합으로 구성된다. 본 발명에 사용되는 높은 프로필렌 공중합체의 제조에 사용되는 예시적인 메탈로센은 미국 관행에 따라 참고로 인용된 미국 특허 제 5,324,800 호에 개시되어있다. 이들 중에서, 최종 생성물에 높은 정도의 이소타كت이티를 부여하는 메탈로센 촉매가 바람직하다. 이 조건을 만족시키는 촉매는 미국 특허 관행에 따라 본원에 인용된 미국 특허 제 5,198,401 호에 개시된 키랄 메탈로센 촉매를 포함한다. 촉매 시스템의 일부로서 사용될 수 있는 활성화제는 알루미늄 산 및 비배위 음이온 화합물을 포함한다. 이들 중에서, 비배위 음이온 활성화제가 바람직하다.

알루미늄 산 활성화제는 바람직하게는 약 1:1 내지 20,000:1 이상의 알루미늄 대 메탈로센 몰 비율을 제공하는 양으로 사용된다. 비배위 음이온 활성화제는 바람직하게는 10:1 내지 약 1:1의 메탈로센 대 비배위 음이온의 몰 비율을 제공하는 양으로 사용된다. 상기 중합은 약 -100 내지 약 300°C의 온도에서 약 1 초 내지 약 10시간동안 촉매 시스템의 존재하에서 수행되어 40,000 내지 300,000의 중량 평균 분자량 및 1.8 내지 약 4.5의 분자량 분포를 갖는 공중합체를 생성한다.

높은 프로필렌 공중합체를 제조하는데 사용되는 공정이 액상(슬러리, 용액, 현탁액 또는 벌크 상 또는 이들의 조합)의 촉매를 이용함을 포함하지만, 다른 양태에 따르면, 고압 유체 상 또는 기상 중합 방법을 사용할 수 있다. 기상 또는 현탁 중합 방법을 사용하는 경우, 촉매 시스템은 일반적으로 지지된 촉매를 이용할 것이다. 예를 들면 미국 특허 관행에 따라 혼입된 미국 특허 제 5,057,475 호를 참조할 수 있다. 이런 촉매 시스템은 또한 다른 잘 공지된 첨가제, 예를 들면 소거제를 포함할 수 있다. 이들 방법은 반응 용기의 유형 및 중합을 수행하는 양상에 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 그리고 지지된 촉매 시스템을 이용하는 시스템의 경우 또한 사실이지만, 액상 공정은 적합한 중합 희석제중에서 촉매 시스템과 에틸렌 및 프로필렌을 접촉시키는 단계, 및 바람직한 분자량 및 조성의 에틸렌/프로필렌 공중합체를 생성하기에 충분한 시간 및 온도동안 촉매 시스템의 존재하에서 단량체들을 반응시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 상용화제는 일반적으로 TPO 조성물의 2 내지 15중량% 범위의 양으로 사용되고, 3 내지 7중량%가 바람직하다.

열가소성 올레핀 조성물의 제조

본 발명의 TPO는 TPO의 제조에 현재 사용되는 임의의 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 개별적인 성분은 분리되어 제조되고 기계적으로 함께 블렌딩될 수 있다. 또한, 2이상의 성분이 반응기 블렌드에서 제조될 수 있다.

물리적 블렌드의 경우, 성분들은 기계적인 혼합기, 예를 들면 BR 밴버리 믹서에서 혼합되어 높은 강도로 혼합된다. 혼합 강도는 폴리프로필렌 성분이 용융(또는 유동)되고 균일한 혼합물을 형성할 때까지 제어된다. 배치 온도가 210°C를 초과하지 않도록 폴리프로필렌의 유동 및 강도가 조절된 후에 2분동안 계속 혼합된다. 그런 다음, 화합물을 혼합기로부터 배출하고 종래의 마무리 기술을 사용하여 마무리한다.

반응기 블렌드로서 2이상의 성분을 조합하는 것이 또한 가능하다. 각각의 성분이 개별적인 반응기에서 제조된후, 반응물이 제 2 성분이 제조되는 다른 반응기로 이동되는 경우 이는 바람직하게는 일련의 반응기를 이용하여 수행된다.

실시예

본 발명은 하기에 더욱 자세히 개시되고, 이는 단지 예시일 뿐이다.

사용되는 중합체

하기 실시예에서 사용되는 폴리프로필렌은 엑손 케미칼 캄파니에서 제조하고 상표명 에스코렌 1105(MFR = 35) 및 개발 등급 19067-002-01로 시판되는, 시판되는 폴리프로필렌 단독중합체이다. 단독중합체는 전형적인 지에글러-나타 촉매를 이용하여 제조되고 표 1에 언급된 성질들을 갖는다.

표 1.

폴리프로필렌 특성

		에스코렌 PP 1105	19062-002-001
230°C에서의 용융-유속	gm/10분	35	70
23°C에서의 노치드 아이조드 충격	J/m	21	18
1% 세칸트 굴곡 모듈러스	MPa	1172	1875
항복시 인장 강도	MPa	31	39
항복시 연장	%	12	14
0.46MPa에서의 가열 변형 온도	°C	99	118

탄성중합체

하기 실시예에서 사용되는 탄성중합체는 전형적인 촉매 시스템으로부터 제조되었다. 비스탈론(등록상표, Vistalon) 606 및 비스탈론 878은 엑손 케미칼 캄파니에서 제조하고 시판하는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다. 로알렌(등록상표, Royalene) 521은 유니로얄(Uniroyal)에서 제조하고 시판하는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체이다. 탄성중합체 6-1 및 7-2는 개발적 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체이다. 이들 삼원공중합체는 매우 분지되어있다. 탄성중합체의 조성 및 물성은 표 2에 요약되어있다.

표 2.

탄성중합체 특성

중합체		비스탈론 878	비스탈론 606	6-1	7-2	로알렌 521
125°C에서의 ML(1+4)	MU	52	65	54	38	26
에틸렌	중량%	60	60	57.5	57	56
ENB	중량%	-	-	3.1	-	5.5
VNB	중량%	-	-	-	1.5	-
MLR		-	-	333	375	121
Mn(DRI)	x1000	101	97	70	50	45
Mw(LALLS)	x1000	170	280	202	405	227
Mw/Mn		1.7	2.9	2.9	8.1	5.0
분지		선형/블록	선형	분지	분지	분지

상용화제

실시예에서 사용되는 상용화제는 하기 개시된 바와 같이 생성되었다.

중합은 시스템으로 공급물을 연속적으로 유동시키고 생성물을 연속적으로 회수하는 1ℓ들이 교반된 반응기에서 수행되었다. 용매(헥산) 및 단량체(에틸렌, 프로필렌 및 ENB)를 알루미늄 및 분자체의 베드상에서 정제하였다. 촉매 용액을 제조하기 위한 틀루엔은 또한 동일한 기술에 의해 정제되었다. 매스 유동 조절기를 통해 자신의 압력하에서 기체로서 유동되는 에틸렌을 제외하고는 모든 공급물을 계량 펌프로 반응기로 펌핑하였다. 반응기 냉각 자켓을 통해 물을 순환시킴으로써 반응기 온도를 조절하였다. 액상으로 반응물을 유지시키기 위해 반응물 혼합물의 증기압을 초과하는 압력으로 반응기를 유지시켰다. 반응기를 액체가 가득차도록 조작하였다. 반응기 잔류 시간은 16 내지 19분이었다.

에틸렌 및 프로필렌 공급물을 하나의 스트림으로 합한 후 0°C로 냉각된 예비냉각된 헥산 스트림과 혼합하였다. ENB가 사용되는 경우, 이는 또한 다른 단량체의 업스트림의 헥산 스트림으로 공급되었다. 트라이소부틸 알루미늄 또는 트리(n-옥틸) 알루미늄 소거제의 헥산 용액을 임의의 촉매 독의 농도를 추가로 감소시키기 위해 반응기로 들어가기 직전에 혼합된 용매와 단량체 스트림에 첨가하였다. 알루미늄 알킬/메탈로센 몰 비율은 전형적으로 10 내지 100이었다. 활성화제로서 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타 플루오로페닐) 보론(DMPFB)과 혼합된 비스-사이클로펜타디에닐 키랄 촉매, 디메틸실릴-비스인덴일 하프늄 디클로라이드 촉매를 이용하여 중합을 수행하였다. 촉매 성분을 1/1 몰 비율로서 틀루엔에 용해시켰다. 틀루엔중의 촉매 성분의 혼합물을 계량된 속도로 반응기에 펌핑하고 분리 포트를 통해 주입하였다.

중합체 용액은 압력을 대기압으로 감소시키는 압력 조절 밸브를 통해 반응기를 나간다. 이는 용액중의 과량의 단량체가 증기 액체 분리의 상부로부터 배출되는 기상으로 플래쉬되게 한다. 액상은 분리의 하부로부터 유출되어 중합체 회수를 위해 수집되었다. 가열 및 진공하에서 용매를 건조 또는 증발시켜 증기 스트리핑함으로써 중합체를 용액으로부터 회수하였다.

중합체는 무니 점도(무니 점도계 ASTM D1648), 에틸렌 함량(FTIR, ASTM D3900), ENB 함량(FTIR, ASTM D6047), 용융 온도 및/또는 유리 전이 온도(DSC, 본원에 개시된 바와 같음) 및 분자량(GPC, 본원에 개시된 바와 같음)에 의해 특징 지워진다. 제 2 반응기 중합체의 분석은 전체 중합체 블렌드의 성질을 나타낸다.

본 발명의 생성물을 특성화시키는데 사용되는 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 기술은 여러 문헌, 특히 미국 특허 관행에 따라 본원에 인용된 미국 특허 제 4,989,436 호에 개시되어있다. 분자량 및 조성 측정은 미국 특허 관행에 따라 본원에 참고로 인용된 베르스트라트(G. VerStrate), 코제위드(C. Cozewith)의 문헌[S. Ju, Macromolecules, 21, 3360(1988)]에 개시되어있다. 사용되는 다양한 다른 기술은 문헌["Structure Characterization, The Science and Technology of Elastomers", F. Eirich, editor, Academic Press(1978), Chapter 3, by G. VerStrate]에 개시된 바와 같은 중합체 구조 특성을 기준으로한다. 본 발명의 생성물을 특성화시키는데 사용되는 시차 주사 열량계(DSC)는 구조 변형이 없는 시료를 이용하여 20°C에서 부하하고, 시료를 -75°C로 냉각시키고 10°C/분으로 180°C까지 주사하고, -75°C로 냉각시키고 다시 주사하는 표준 프로토콜을 갖는다. Tm 및 융합열은 제 1 용융으로부터의 측정을 기준으로 평가한다. 일부 경우, 낮은 용융 결정성이 제 2 주사에서는 보이지않고, 이는 심지어 저온에서도 전개되는 것이 몇시간 걸릴 수 있기 때문이다.

반응기로부터 중합체 용액의 시료를 중합체 농도에 대해 분석하였다. 이 측정 및 반응기 주입 속도로부터, 중합 속도를 물질 수지로 결정할 수 있었다. 그런다음, 단량체 전환을 중합 속도 및 중합체 조성 자료로부터 계산하였다.

상용화제의 조성 및 물성은 하기 표 3에 도시되어있다.

표 3.

상용화제 특성

상용화제		A	B	C	D	E	F
125℃에서의 ML(1+4)	MU	33	19	21	26	31	-
에틸렌	중량%	12.4	13	13	11	9	8.5
Mn(DRI)	x1000	65	52	128	137	143	165
Tm	℃	54	50	47	68	79	92
Mw/Mn	-	1.95	2.03	1.84	1.89	1.94	1.95
융합열	0%	17.9	29.6	21.5	39.1	54.4	53.5

TPO의 제조

TPO 조성물을 1260g의 배치 크기를 이용하여 BR 밴버리 혼합기에서 배합하였다. 중합체 성분의 상대적인 비율은 표에 개시되어있다. 모든 중합체 성분들을 밴버리 실에 동시에 부하하고 85rpm 모터 속도로 혼합하였다. 혼합실 내부의 온도를 폴리프로필렌이 용융(유동)하여 균일한 혼합물을 형성하는 폴리프로필렌 성분의 용점(165℃)이상으로 증가시켰다. 폴리프로필렌의 유동점후에 2분동안 계속 교반하고 TPO 조성물의 배치 온도가 200℃를 초과하지않도록 모터 속도를 조절하였다. 그다음, 조성물을 밴버리로부터 방출한 후 펠렛으로 분쇄하였다. ASTM 방법에 의해 필요한 표준 시험 시료를 75톤 반 돈(Van Dorn) 사출 주조 장치를 이용하여 사출 주조하여 제조하였다. 다양한 시료의 물성을 하기 표 5에 개시된 바와 같이 측정하였다. 엑손 시험 방법은 유(T. Yu) 및 다마라잔(N.R. Dharmarajan)의 문헌["Preparation and Morphological Studies of Metallocene Plastomers Modified Polypropylene Blends", Soc. Plast. Eng. Proc., (ANTEC), May, 1996]에 개시되어있다.

표 4.

표준 시험 방법

시험	방법
노치드 아이조드 충격(J/m) 실온-30℃	ASTM D 256
굴곡 모듈러스(MPa)	ASTM D 790
인장 강도(MPa)	ASTM D 412
연장(%)	ASTM D 412
용융 유속(g/10분)	ASTM D 1238 조건 L
기기 충격 시험()	엑손
사출 프레스의 노즐, 전방 및 후방 온도를 190℃로 유지시켰다. 금형 온도를 27℃로 유지시켰다. 총 순환 시간은 54초이고 사출압은 4MPa이었다. 다양한 ASTM 시료강을 함유하는 패밀리 금형을 이용하였다.	

중합체의 상이한 조합이 TPO 특성에 어떤 영향을 미쳤는가를 조사하기위해 상기 개시된 방법에 따라 상이한 TPO 조성물을 제조하였다. 표 5에서 보고된 시험의 제 1 열에서는, 35의 MFR을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체를 이용하여 일련의 TPO 조성물이 제조되었다. 실시예 1에서는, 상용화제 A를 단독으로 충격 개질제로서 사용하였다. 실시예 2 및 3은 분지된 탄성중합체와 혼합하였을 때 이 상용화제가 갖는 효과를 나타낸다. 표 5에 도시된 바와 같이 상용화제를 갖지않는 실시예 2와 비교하였을 때 실시예 4는 개선된 용융 유동을 나타낸다. 실시예 4 및 5는 또한 본 발명의 조성물을 나타낸다. 실시예 4는 많이 분지된 탄성중합체 개질제와 함께 폴리프로필렌 단독중합체를 포함한다. 상용화제는 존재하지않는다. 실시예 5는 동일한 조합이지만 분지된 탄성중합체 대신 10중량%의 상용화제를 갖는다. 또한, 상용화제의 첨가는 다른 TPO 성질에는 영향을 미치지않으면서 조성물의 용융 유동을 상당히 개선시킨다.

실시예 6은 시판되는 EPDM 탄성중합체인 유니로얄의 로알렌 521을 이용하여 배합된 비교 실시예이다. 표 5에 도시된 바와 같이, 생성된 TPO는 우수한 물성을 갖지만, 실시예 3 및 5와 비교시 감소된 용융 유동을 갖는다.

표 5.

35MFR iPP 단독중합체 조성물에서의 TPO 조성

실시에		1	2	3	4	5	6
PP 1105(35MFR)	중량%	70	70	70	70	70	70
탄성중합체 6-1		-	30	20	-	-	-
탄성중합체 7-2		-	-	-	30	-	-
탄성중합체 521		-	-	-	-	-	30
상용화제 A 이르가녹스(등록상표, Irganox)		30	-	10	-	10	-
1010		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
노치드 아이조드 충격	J/m						
21℃		91	4.49	578	567	615	567
-30℃		16	64	80	80	75	59
-29℃에서의 가드너 충격		(+)	(+)		(+)		(+)
총 에너지	J			30		35	
파괴 유형		B	B	B/D	D	D	D
13mm/분에서의 굴곡 모듈러스	MPa						
1% 세칸트		538	724	676	752	614	669
탄젠트		552	724	696	793	641	683
51mm/분에서의 인장 강도	MPa						
항복		73	6.2	6.7	6.1	6.4	6.0
파단		*	5.0	6.2	6.2	6.8	*
51mm/분에서의 연장	%						
항복		38	14	24	16		34
파단		*	511	1014	705		*
용융 유속	g/10분	32.2	11.9	18.3	12.0	19.2	15.2
급형 수축	%	1.18	1.16	1.27	1.16	1.10	1.06
(*) : 시험동안 파단 없음							
(+): -30℃ 및 8kmph에서의 기기 충격 시험 자료							
B = 취성 파괴							
D = 전성 파괴							

실시에 7 내지 13

실시에 7 내지 13을 70의 MFR을 갖는 폴리프로필렌 단독중합체를 이용하여 제조하였다. 실시에 7에서, TPO는 충격 개질제로서 탄성중합체 6-1을 이용하여 제조되었다. 탄성중합체의 일부가 상용화제 A로 치환된 점을 제외하고는 실시에 8은 본질적으로 동일하다. 표 6에서 도시된 바와 같이, 실시에 7은 열악한 충격성을 나타낸다. 그러나, 실시에 8은 개선된 충격을 나타낸다.

실시에 9 및 10은 탄성중합체 6-1 대신에 탄성중합체 7-2가 사용된 점을 제외하고는 실시에 7 및 8과 유사하다. 또한, 상용화제가 있는 배합물은 대조 배합물과 비교시 개선된 충격 강도 및 용융 유동을 나타내었다.

실시에 11은 개질제로서 선형/블록 에틸렌 프로필렌 공중합체(V 878)를 이용하는 대조군 배합물을 나타낸다. 이 TPO 화합물의 충격 강도는 낮다. 실시에 12는 실시에 11과 유사한 조성을 나타내고, 이때 5%의 상용화제 B가 V 878을 대신하여 사용된다. 이 조성물은 실시에 11에 대해 아주 약간의 개선된 충격성을 나타낸다. 분지된 EPDM 중합체 6-1을 함유하는 실시에 8과 비교하였을 때, 실시에 12에서 나타난 충격 개질은 부적절하다. 이들 실시에는 분지된 EPDM 충격 개질제와 EPR 상용화제의 조합이 TPO 충격성의 실질적인 개선의 주 요건을 나타낸다.

실시에 13은 유니로얄 로얄렌 521을 이용하는 다른 대조군 배합물이다. 또다시, 충격성은 상용화제를 이용하여 수득된 것들보다 나쁘다.

표 6.

70MFR iPP 단독중합체 매트릭스중의 TPO 조성물

실시예		7	8	9	10	11	12	13
PP 19062-002-001(70MFR)	중량%	70	70	70	70	70	70	70
탄성중합체 6-1		30	25	-	-	-	-	-
탄성중합체 7-2		-	-	30	20	-	-	-
로알렌 521		-	-	-	-	-	-	30
비스탈론 878		-	-	-	-	30	25	-
상용화제 A		-	5	-	10	-	-	-
상용화제 B		-	-	-	-	-	5	-
이르가녹스 1010		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
노치드 아이조드 충격	J/m							
21℃		70	583	80	524	128	145	64
-30℃		38	75	43	70	54	59	43
-29℃에서의 가드너 충격	J			(+)				(+)
총 에너지		3.4	>40		24	29	34	
파괴 유형		B	D	B	B/D	B/D	D	B
0.5인치/분에서의 굴곡 모듈러스	MPa							
1% 세칸트		1000	931	1041	779	965	910	945
탄젠트		1041	972	1096	814	1007	945	965
51mm/분에서의 인장 강도	MPa							
항복		6.8	7.3	6.8	7.3	7.6	7.5	7.0
과단		5.5	5.5	4.9	6.5		5.5	4.7
51mm/분에서의 연장	%							
항복			12	8	18	14	17	11
과단			294	92	966	318	510	101
용융 유속	g/10분	22.2	21.6	19.2	24.1	24.2	25.8	24.8
균형 수축	%	1.25	1.26	1.20	1.17	0.97	1.11	1.11
(+) : -30℃ 및 5MPH에서의 기기 충격 시험 자료								
B = 취성 파괴								
D = 전성 파괴								
B/D = 취성 및 전성의 조합								

실시예 14 내지 18

실시예 14 내지 18은 TPO성질에 미치는 상용화제중의 에틸렌 함량의 영향을 나타낸다. 표 7에 도시된 바와 같이, 에틸렌 함량이 감소되면, 아이조드 충격 및 가드너 충격 강도 둘 모두가 감소된다.

표 7.

		14	15	16	17	18
PP 19062-002-001(70MFR)	중량%	70	70	70	70	70
탄성중합체 6-1		30	25	25	25	25
상용화제 C		-	5	-	-	-
상용화제 D		-	-	5	-	-
상용화제 E		-	-	-	5	-
상용화제 F		-	-	-	-	5
이르가녹스 1010		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
노치드 아이조드 충격	J/m					
21℃		75	578	583	166	155
-30℃		48	75	91	54	54
-40℃		59	102	86	75	70
-29℃에서의 가드너 충격	J					
총 에너지		6.8	>36	>36	28	-
파괴 유형		SB	D	D	D/DB	-
13mm/분에서의 굴곡 모듈러스	MPa					
1% 세칸트		1041	917	958	1000	1027
탄젠트		1103	945	986	1034	1055
51mm/분에서의 인장 강도	MPa					
항복		17.3	7.5	7.6	7.7	7.7
파단		12.8	6.0	5.9	5.5	6.1
51mm/분에서의 연장	%					
항복		9	13	12	11	12
파단		37	630	697	93	640
용융 유속	g/10분	18.3	16.8	16.3	17.1	15.7
급형 수축	%	1.23	1.10	1.13	1.14	1.14
SB: 비산-취성						
D: 전성						
DB: 전성 취성						

TPO 외형

일련의 TPO 시료의 외형을 LVSEM 및 TEM 둘모두를 이용하여 조사하였다. LVSEM 분석을 위해서, 시료의 얇은 절편을 사출 주조 시료로부터 절단하였다. 절편을 유동 방향에 따라 수득하였다. 이들 시료를 분석전에 RuO₄로 염색하였다.

TEM 분석의 경우, 시료를 -100℃에서 저온마이크로톰하였다. 이들 절편(70 내지 100nm)을 RuO₄의 0.5중량% 수용액을 이용하여 2 내지 3일동안 증기 염색하였다. 영상은 TEM에서 100KV 전자를 이용하여 형성되었다.

도 1a 및 1b는 상용화제가 있고 없는 조성물에 대한 70MFR 폴리프로필렌 매트릭스중의 탄성중합체 상의 분산을 나타낸다. LVSEM 영상으로부터, 상용화제가 없는 TPO 조성물에서의 탄성중합체 상이 입자 크기가 5마이크론 이상으로 고르지 못함이 명확하다. 대조적으로, 상용화제를 함유한 TPO 조성물은 입자 크기가 약 1마이크론인 탄성중합체 상의 우수한 분산을 나타낸다. 추가로 탄성중합체 상의 매우 미세한 분산이 상용화제가 있는 TPO 조성물에서 관찰되었고, 이는 탄성중합체만을 함유한 TPO 조성물에서는 도시되어 있지 않다.

도 2a 및 2b는 상용화제가 있고 없는 조성물의 TEM 영상을 나타낸다. 상용화제가 없는 시료에서, 폴리프로필렌과 탄성중합체 상 사이의 경계가 명확하고, 2상이 서로 침투하지 않았다. TPO 조성물을 함유하는 상용화제의 TEM 영상은 폴리프로필렌 매트릭스와 탄성중합체 상사이의 후광, 및 폴리프로필렌상으로부터 탄성중합체 상으로 연장되는 결정 라멜라를 나타낸다. 본 발명자는 영상으로 나타나는 바와 같이 계면이 상용화제로 차있고, 상호침투는 계면간 접착력을 개선시켜 충격성을 개선시키는 것으로 생각한다.

상용화제가 있고 없는 둘 모두의 TPO 조성물에서 파괴 기작을 확인하기 위해 파단된 아이조드 충격 시료의 분쇄 외형을 조사하기 위해 또한 연구하였다. 도 3a 및 3b는 시료의 분쇄 후 조사된 절편의 도식도이다. 절편의 상부 표면은 분쇄면을 함유하고, 분석에 포함된다. 도 4a, 4b, 4c 및 4d는 상용화제가 있고 없는 TPO 조성물로부터 상응하는 분쇄 현미경사진을 나타낸다.

상용화제없이 배합된 배합물에서, 분쇄 모드는 주로 고무상내의 공동화 또는 공극 형성(고무 입자 내부에 보이는 백색 영역이 고무 공동화에 상응한다)이고, PP 매트릭스에서 잔금이 조금 나타났다.

상용화제가 있는 배합물은 노치 KP 근처에서는 상기 특징을 나타내지 않는다. 노치를 함유하는 영역은 공동화 증후가 없는 연장된 고무 입자를 갖는다. PP 매트릭스에서는 잔금이 형성되지 않았다. 시료의 바닥으로 갈수록, 노치 표면으로부터 멀어질수록, 파괴 모드는 대조군 시료에서 관찰된 바와 같은 잔금과 공동화의 조합이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 20 이상의 용융 유속을 갖는 폴리프로필렌 88 내지 50중량%,
- b) 에틸렌-알파 올레핀 탄성중합체 및 에틸렌-알파 올레핀-디엔 탄성중합체로 구성된 군에서 선택된 탄성중합체 10 내지 50중량%, 및
- c) 80중량% 이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 상용화제 2 내지 15중량%를 포함하는, 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 2.

- 제 1 항에 있어서,
상용화제가 결정 프로필렌 분획을 함유하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 3.

- 제 1 항에 있어서,
탄성중합체가 에틸렌-프로필렌 고무를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 4.

- 제 1 항에 있어서,
상용화제가 85중량% 이상의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 5.

- 제 1 항에 있어서,
상용화제가 1.8 내지 4.5의 분자량 분포를 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 6.

- 제 1 항에 있어서,
상용화제가 이소탁틱 단독폴리프로필렌의 결정도의 5 내지 40%의 결정도를 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 7.

- 제 1 항에 있어서,
상용화제가 40,000 내지 300,000의 수평균 분자량을 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 8.

- 제 1 항에 있어서,
탄성중합체가 에틸렌 옥텐 공중합체를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 9.

- a) 35 이상의 용융 유속을 갖는 폴리프로필렌 65 내지 75중량%,
- b) 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 및 에틸렌-알파 올레핀-디엔 삼원공중합체로 구성된 군에서 선택된 탄성중합체 20 내지 40중량%, 및
- c) 85 내지 90중량%의 프로필렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 상용화제 3 내지 7중량%를 포함하는, 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

탄성중합체가 0.1 내지 0.6의 분지 지수를 갖는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 11.

제 9 항에 있어서,

상용화제가 80,000 내지 200,000의 수평균 분자량을 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 12.

제 9 항에 있어서,

탄성중합체가 30,000 내지 500,000의 수평균 분자량을 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 13.

제 9 항에 있어서,

상용화제가 이소탁틱 단독폴리프로필렌의 결정도의 5 내지 40%의 결정도를 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 14.

제 9 항에 있어서,

상용화제가 1.8 내지 4.5의 분자량 분포를 갖는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 15.

제 9 항에 있어서,

탄성중합체가 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

청구항 16.

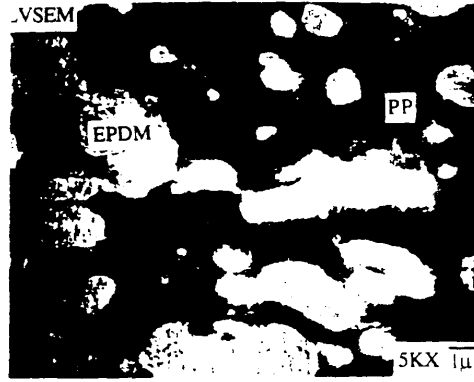
제 9 항에 있어서,

탄성중합체가 에틸렌-프로필렌-비닐 노르보넨 또는 에틸리덴 노르보넨 삼원공중합체를 포함하는 열가소성 올레핀 조성물.

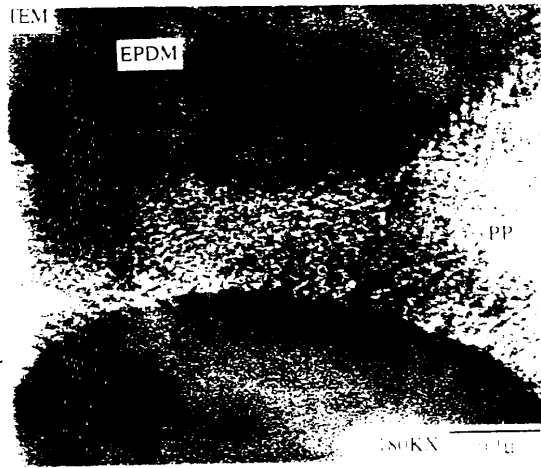
도면

도면1a

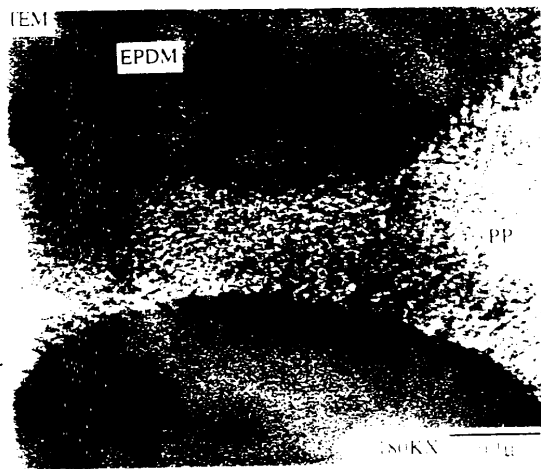
분지된 EPDM



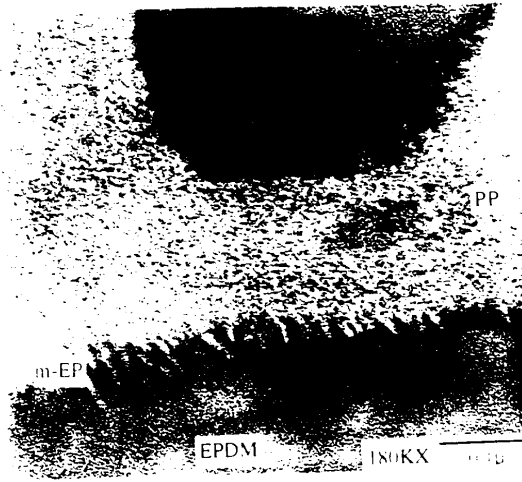
도면1b



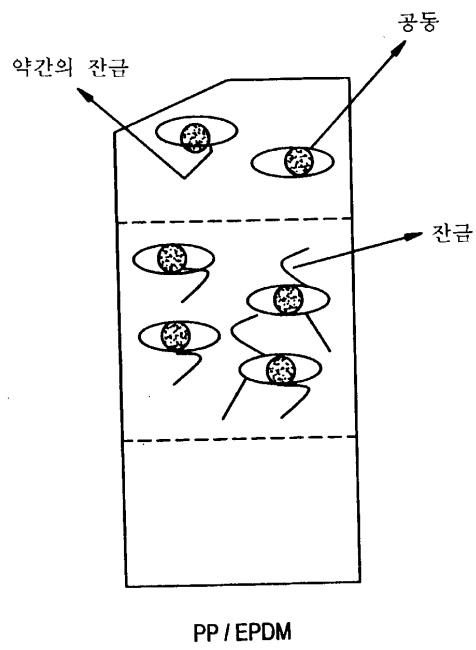
도면2a



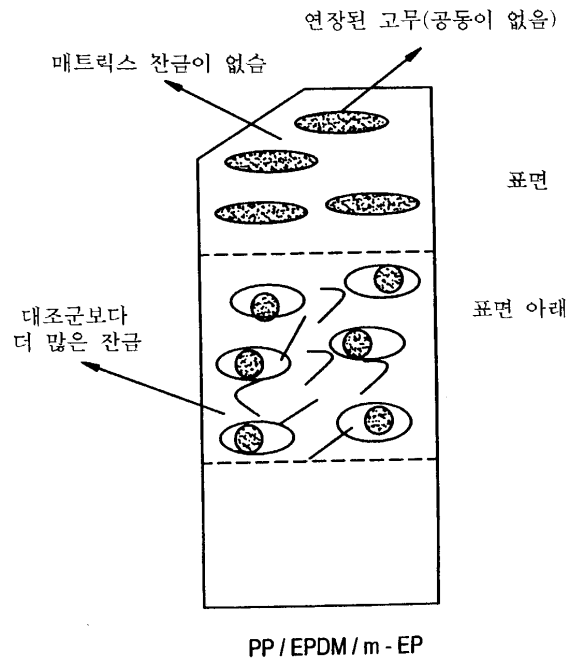
도면2b



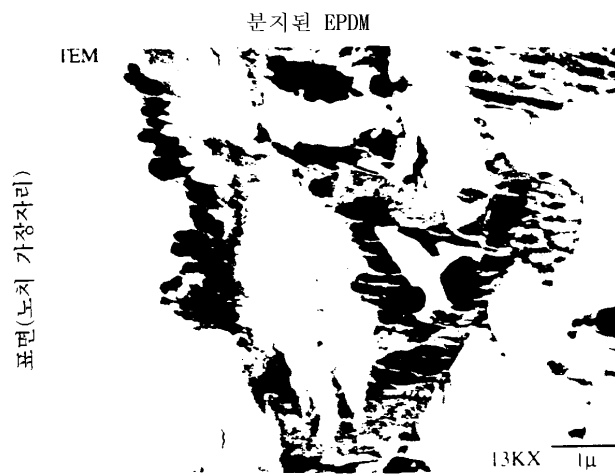
도면3a



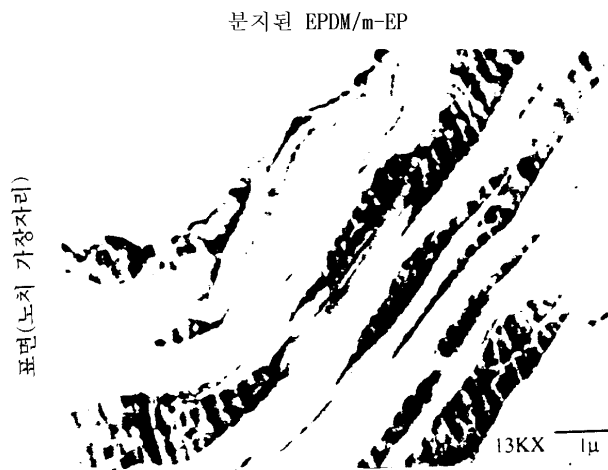
도면3b



도면4a



도면4b



도면4c

분지된 EPDM



도면4d

분지된 EPDM/m-EP

