



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월28일

(11) 등록번호 10-1981317

(24) 등록일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08L 23/10* (2006.01) *B29C 49/00* (2006.01)*C08F 10/02* (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)*C08K 3/013* (2018.01) *C08K 9/00* (2006.01)*C08L 23/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C08L 23/10* (2013.01)*B29C 49/0005* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7007139(분할)

(22) 출원일자(국제) 2011년04월11일

심사청구일자 2018년03월23일

(85) 번역문제출일자 2018년03월12일

(65) 공개번호 10-2018-0031790

(43) 공개일자 2018년03월28일

(62) 원출원 특허 10-2012-7029619

원출원일자(국제) 2011년04월11일

심사청구일자 2016년04월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/055646

(87) 국제공개번호 WO 2011/128305

국제공개일자 2011년10월20일

(30) 우선권주장

10159648.4 2010년04월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/342,748 2010년04월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006016550 A\*

EP0454870 A

KR1020070121677 A

JP10315359 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 블로우 성형 조성물

**(57) 요 약**

본 발명은 (i) 2.0 g/10 분 미만의 용융 유동 지수 MFI( $230^{\circ}\text{C}$ , 2.16 kg), 1200 내지 2400 MPa의 굽곡 탄성 계수, 0.895 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보유하는 폴리프로필렌, (ii) 고밀도 폴리에틸렌, 및 (iii) 무기 충전제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 10/02* (2013.01)  
*C08F 10/06* (2013.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)  
*C08K 9/00* (2013.01)  
*C08L 23/06* (2013.01)  
*C08F 2500/12* (2013.01)  
*C08F 2500/18* (2013.01)  
*C08L 2203/10* (2013.01)  
*C08L 2207/062* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (i) 2.0 g/10 분 미만의 용융 유동 지수 MFI(melt flow index)(230°C, 2.16 kg), 1200 내지 2400 MPa의 굴곡 탄성 계수, 0.895 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보유하는 폴리프로필렌,
- (ii) 0.1 내지 2.0 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(190°C, 2.16 kg)를 보유하는 고밀도 폴리에틸렌, 및
- (iii) 무기 충전제

를 포함하는 조성물을 포함하는 블로우 성형 물품으로서,

상기 폴리프로필렌은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 60 중량%의 양으로 존재하고,

상기 블로우 성형 물품은 병, 광구형 용기(wide-neck container), 금속 용기(canister) 또는 드럼인 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 조성물이 24 cN 이상의 용융 강도를 보유하는 블로우 성형 물품.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리프로필렌은 프로필렌 단독중합체 및 프로필렌 공중합체 중 하나 이상으로 이루어진 매트릭스 및 이 매트릭스 중에 분산된 탄성중합체 상(elastomeric phase)을 포함하는 혼테로상(heterophasic) 폴리프로필렌인 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 4

◆ 청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다. ◆

제3항에 있어서, 혼테로상 폴리프로필렌은 3 내지 35 중량%의 크실렌 상온 가용물(XCS: xylene cold solubles)의 양 및 1.5 내지 30 중량%의, 에틸렌 및 C<sub>4-8</sub> 알파-올레핀으로부터 유도된 공단량체 단위의 양 중 하나 이상을 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 5

◆ 청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다. ◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리프로필렌은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정되는, 158°C 이상의 융점을 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 6

◆ 청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다. ◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 고밀도 폴리에틸렌은 2 내지 15의 다분산도 Mw/Mn를 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 7

◆ 청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다. ◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 충전제는 탄산칼슘, 돌로마이트, 탈크, 점토, 또는 이들의 임의 혼합물로부터 선택되는 것인 블로우 성형 물품.

#### 청구항 8

◆ 청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다. ◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 무기 충전체는 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 중앙 입자 직경  $d_{50}$ , 1 내지 15  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적, 및 3 내지 30  $\mu\text{m}$ 의  $d_{98}$  값 중 하나 이상을 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

### 청구항 9

◆ 청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제7항에 있어서, 무기 충전체는 탄산칼슘 또는 돌로마이트로부터 선택되고, 탄산칼슘 또는 돌로마이트는 소수화제에 의해 표면 처리되는 것인 블로우 성형 물품.

### 청구항 10

◆ 청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 고밀도 폴리에틸렌은 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%의 양으로 존재하거나, 또는 무기 충전체는 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 것인 블로우 성형 물품.

### 청구항 11

◆ 청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물은 0.2 중량% 내지 8 중량%의 크실렌 상온 가용물(XCS)의 양 및 3 g/10 분 이하의 용융 유동 지수 MFI( $230^\circ\text{C}$ , 2.16 kg) 중 하나 이상을 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

### 청구항 12

◆ 청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물은  $20 \text{ KJ/m}^2$  이상의  $23^\circ\text{C}$ 에서의 노치 사르피 충격 강도(notched Charpy impact strength) 및 900 MPa 이상의 인장 탄성 계수 중 하나 이상을 보유하는 것인 블로우 성형 물품.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 병과 같은 블로우 성형 물품의 제조에 유용한 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

블로우 성형(blow moulding), 특히 압출 블로우 성형은 병의 제조를 위한 일반적으로 공지된 공정이다. 폴리에틸렌은 이것이 유익한 가공성(processability)을 갖고 있으며 그리고 다이를 떠나는 중합체 용융물의 파열(rupture) 또는 새김(sagging) 없이 고 압출 속도를 달성하는 것을 가능하게 하기 때문에 압출 블로우 성형에서 자주 사용된다.

[0003]

다수의 용도에서, 블로우 성형 물품은 고 톱 로드(top load)를 얻기 위해서 고 강성(stiffness)을 보유한다. 그러나, 이러한 요건을 준수하기 위해서, 폴리에틸렌 물질의 최대 달성가능한 강성은 여전히 개선할 필요가 있다.

[0004]

무기 충전제의 존재는 폴리에틸렌과 같은 중합체 물질의 강성을 개선시킬 수 있는 것으로 공지되어 있다. 일부 중합체를 무기 충전제로 대체하는 것은 또한 탄소 발자국(carbon footprint)을 개선할 수 있다.

[0005]

강성 특성을 개선시키는 또 다른 접근법은 폴리에틸렌을 폴리프로필렌으로 부분 대체하는 것이다. 그러나, 일반적으로, 블로우 성형 용도에 예정되어 있는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 수지는 폴리프로필렌보다 더 우수한 가공성(용융 강도)을 보유한다. 바꾸어 말하면, 각자 HDPE보다 더 높은 강성을 보유하는 저 MFI 폴리프로필렌의 첨가를 통해 부분 MFI HDPE의 강도를 증가시키는 것은 용융된 중합체 블렌드의 용융 강도에 부정적인 영향을 미친다. 이런 이유로, 그러한 HDPE 및 PP 수지의 용융 블렌딩은 가공성을 희생하여 보다 높은 강성을 결과로 생성한다. 그러므로, 다른 특성을 높은 수준으로 유지하면서 그러한 특성을 중 하나를 개선하는 것이 여전히 도전이 되고 있다.

[0006] 블로우 성형 물품에 관련이 있는 추가 특성은 충격 강도(impact strength), 즉 충격 하중을 견디어 낼 수 있는 재료의 성능이다. 상기 언급되어 있는 바와 같이, 중합체 조성물의 강성을 개선하기 위해서 무기 충전제를 첨가하는 것이 공지되어 있다. 그러나, 이는 충격 강도에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 강성 및 충격 강도는 상충하는 특성들일 수 있다.

[0007] 상기 서술을 고려하면, 본 발명의 목적은 가공성, 강성 및 충격 특성 사이의 개선된 균형을 갖는 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 표준 블로우 성형 공정에 의해 보다 높은 효율(즉, 보다 높은 생산율)로 제조될 수 있으며, 그리고 강성과 충격 특성 간의 우수한 균형을 나타내는 블로우 성형 물품을 제공하는 것이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

#### 발명의 효과

#### 도면의 간단한 설명

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 그 목적은

[0009] (i) 2.0 g/10 분 미만의 용융 유동 지수 MFI(melt flow index)(230°C, 2.16 kg), 1200 내지 2400 MPa의 굴곡 탄성 계수(flexural modulus), 0.895 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보유하는 폴리프로필렌,

[0010] (ii) 0.1 내지 2.0 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(190°C, 2.16 kg)를 보유하는 고밀도 폴리에틸렌,

[0011] (iii) 무기 충전제

[0012] 를 포함하는 조성물을 제공함으로써 해소된다.

[0013] 바람직하게는, 본 발명이 제1 양태에 따른 조성물은 20 cN 이상의 용융 강도(melt strength)를 보유한다.

[0014] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 상기 목적은 (i) 폴리프로필렌, (ii) 고밀도 폴리에틸렌, (iii) 무기 충전제를 포함하는 조성물로서, 이 조성물은 20 cN 이상의 용융 강도를 보유하는 것인 조성물을 제공함으로써 해소된다.

[0015] 바람직하게는, 본 발명의 제2 양태에 따른 조성물 내에 존재하는 폴리프로필렌은 2.0 g/10 분 미만의 용융 유동 지수 MFI(230°C, 2.16 kg), 1200 내지 2400 MPa의 굴곡 탄성 계수 및 0.895 내지 0.910 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보유한다.

[0016] 바람직하게는, 본 발명의 제2 양태에 따른 조성물 내에 존재하는 고밀도 폴리에틸렌은 0.1-2.0 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(190°C, 2.16 kg)를 보유한다.

[0017] 본 발명의 제1 및 제2 양태에 대하여 상기 정의된 요건들에 따르는 성분(i) 내지 성분(iii)의 블렌드가 사용되는 경우, 결과로 생성된 조성물은 여전히 고 강성 및 충격 강도를 제공하면서 우수한 가공성, 특히 블로우 성형 공정에서의 우수한 가공성을 나타낸다. 이러한 블렌드로부터 제조된 블로우 성형 물품, 예컨대 병은 고 톱 로드와 같은 유리한 특성을 나타낸다.

[0018] 고 용융 강도는 가공성을 개선시키고, 즉 중합체는 다이를 떠나는 중합체 용융물의 파열 및/또는 새김 없이 보다 높은 압출 속도로 가공될 수 있다. 새김은 패리슨(parison)이 길어지면서 그 패리슨의 길이에 따라 직경의

국소적 감소를 특징으로 한다.

[0019] 달리 지시되어 있지 않은 한, 다음의 진술들은 본 발명의 제1 양태 및 제2 양태 모두에 적용된다.

[0020] 바람직하게는, 폴리프로필렌은 1.8 g/10 분 이하, 보다 바람직하게는 1.0 g/10 분 미만의 MFI(230°C, 2.16 kg)를 보유한다. 바람직한 실시양태에서, 폴리프로필렌은 0.1 g/10 분 내지 2.0 g/10 분 미만, 보다 바람직하게는 0.1 g/10 분 내지 1.8 g/10 분, 훨씬 더 바람직하게는 0.3 g/10 분 내지 1.0 g/10 분 미만의 MFI(230°C, 2.16 kg)를 보유한다.

[0021] 용융 유동 지수 MFI(경우에 따라서는 또한 용융 유동 속도 MFR(melt flow rate)이라고 칭함)는 열가소성 중합체 용융물의 유동 용이성의 측정 수단이다. MFI는 주로 중합체의 분자량과 관련이 있다. 중합체의 분자량이 높으면 높을수록, 용융 유동 속도가 더욱더 낮아진다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 폴리프로필렌은 1200 내지 2000 MPa의 굴곡 탄성 계수(flexural modulus)를 보유한다.

[0023] 바람직하게는, 폴리프로필렌은 0.900 내지 0.904 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보유한다.

[0024] 바람직한 실시양태에서, 폴리프로필렌은 프로필렌 단독중합체 및/또는 공중합체로 이루어진 매트릭스 및 그 매트릭스 중에 분산된 탄성중합체 상(elastomeric phase)을 포함하는 혼태로상(heterphasic) 폴리프로필렌이다.

[0025] 그 매트릭스가 프로필렌 공중합체, 가능하게는 프로필렌 단독중합체와 조합된 것으로 이루어지는 경우, 상기 프로필렌 공중합체는 에틸렌 및/또는 C<sub>4-8</sub> 알파-올레핀으로부터 유도된 공단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0026] 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 그 매트릭스를 형성하는 폴리프로필렌은 연속 구성에서 제1 중합 반응기에서, 가능하게는 제2 중합 반응기와 조합된 것에서 제조될 수 있으며, 이어서 후속적인 중합 반응기로 이동되어 여기서 탄성중합체 상, 바람직하게는 프로필렌-에틸렌 또는 프로필렌/C<sub>4-8</sub> 알파-올레핀 공중합체가 매트릭스 중합체의 존재 하에 제조되어 그 매트릭스 내에서 친밀하게 분산된다.

[0027] 본 발명에서, 용어 "매트릭스"는 이것의 일반적으로 허용되는 의미로 해석되어야 하며, 즉 그것은 단리되거나 불연속적인 고무 도메인(예를 들면, 에틸렌-프로필렌 고무 EPR)이 친밀하게 분산되어 있는 연속상(본 발명에서는 연속 프로필렌 단독중합체 또는 공중합체 상)을 의미한다.

[0028] 바람직하게는, 매트릭스의 프로필렌 단독중합체 및/또는 공중합체는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정될 때 45% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상의 결정화도를 보유한다.

[0029] 본 발명에서, 용어 "탄성중합체 상" 또는 "고무 도메인"은 그것의 일반적으로 허용되는 의미로 해석되어야 하며, 즉 그것은 다소 비결정질 고무 유사 중합체 상을 의미한다.

[0030] 바람직하게는, 그 탄성중합체 상은 프로필렌/에틸렌 및/또는 프로필렌/C<sub>4-8</sub> 알파-올레핀 공중합체, 예컨대 에틸렌-프로필렌 탄성중합체(EPR)이다.

[0031] 바람직하게는, 혼태로상 폴리프로필렌 내의 탄성중합체 상의 양은 3 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 35 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 25 중량% 또는 5 내지 15 중량%이다.

[0032] 바람직하게는, 폴리프로필렌, 보다 바람직하게는 혼태로상 폴리프로필렌은 3 내지 35 중량%. 보다 바람직하게는 5 내지 35 중량%. 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 25 중량% 또는 5 내지 15 중량%의 크실렌 상온 가용물(XCS: xylene cold soulbles)의 양을 보유한다.

[0033] XCS의 양은 중합체 조성물 내에 있는 탄성중합체 및/또는 비결정질 성분의 양을 결정하는데 자주 사용되는 매개 변수이다(경우에 따라서는 또한 크실렌 가용물(XS: xylene soulbes)이라고도 칭함). 그 측정 방법은 표제 "측정 방법" 하에 하기 보다 상세히 설명되어 있다. 제1 균사법으로서, XCS는 저 분자량 및 저 입체규칙성을 지닌 매트릭스의 중합체 사슬의 양 및 고무의 양에 해당한다.

[0034] 바람직하게는 폴리프로필렌, 보다 바람직하게는 혼태로상 폴리프로필렌은 1.5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 4 내지 30 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 6 내지 20 중량% 또는 6 내지 10 중량%의, 에틸렌 및/또는 C<sub>4-8</sub> 알파-올레핀으로부터 유도된 공단량체 단위의 양을 보유한다.

[0035] 바람직한 실시양태에서, 그 혼태로상 폴리프로필렌은 알킬 아지드, 아릴 아지드, 아지도포르메이트, 포스포릴

아지드, 포스핀산 아미드, 실릴 아지드 또는 이들의 임의 혼합물로부터 선택된 커플링제와의 반응에 의해 개질된다. 바람직하게는, 그 커플링제는 폴리(설포닐 아지드)이다.

[0036] 반응성 개질에 적합한 커플링제에 관해서는 WO 99/10424을 참조할 수 있다. 또한, WO 00/78858 및 WO 2001/092403도 참조할 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 폴리프로필렌은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된, 158°C 이상, 보다 바람직하게는 160°C 이상, 훨씬 더 바람직하게는 162°C 이상의 융점을 보유한다.

[0038] 폴리프로필렌은 관련 기술 분야에서 공지된 촉매, 예컨대 짜이글리-나타 촉매 또는 단일 부위 촉매(예를 들면, 메탈로센 촉매 또는 CGS(constrained geometry catalyst))를 사용하여 제조할 수 있다. 바람직하게는, 메탈로센 촉매가 사용된다.

[0039] 상기 기술된 특성들을 보유하는 폴리프로필렌은 당업자에게 일반적으로 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 문헌["*Propylene Handbook*", Hanser Publishers, 1996, pp. 220, E.P. Moore]을 참조할 수 있다. 상기 기술된 특성들을 갖는 폴리프로필렌은 또한 상업적으로 이용가능하며, 예를 들면 Inspire(등록상표) 114 EU(The Dow Chemical Company) 및 BorECO(등록상표) BA2000(Borealis)가 있다. 또한, EP 2 145 923 A1에 기술된 헤테로상 폴리프로필렌을 참조할 수도 있다.

[0040] 바람직하게는, 폴리프로필렌은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량% 또는 10 내지 40 중량%, 또는 15 내지 30 중량%의 양으로 존재한다. 또다른 바람직한 범위는 조성물의 총 중량을 기준으로 20 내지 50 중량% 또는 30 내지 50 중량%이다.

[0041] 본 발명의 내용에서, 용어 "고밀도 폴리에틸렌"은 그의 일반적으로 허용되는 의미와 일치하게 사용되며, 0.94 내지 0.97 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 전형적으로 보유하는 폴리에틸렌을 의미한다.

[0042] 바람직한 실시양태에서, 고밀도 폴리에틸렌은 0.94 내지 0.96 g/cm<sup>3</sup> 범위 내에 있는 밀도를 보유한다.

[0043] 바람직하게는, 고밀도 폴리에틸렌은 0.1 내지 1.0 g/10 분, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.8 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(190°C, 21.6 kg)를 보유한다.

[0044] 바람직하게는, 고밀도 폴리에틸렌은 2 내지 15, 보다 바람직하게는 5 내지 15 또는 10 내지 15의 다분산도 (polydispersity) Mw/Mn(즉, 분자량 분포의 폭을 나타내는, 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량의 비율)을 보유한다.

[0045] 바람직하게는, 고밀도 폴리에틸렌은 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 84 중량%, 보다 바람직하게는 40 내지 75 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 48 내지 63 중량% 또는 55 내지 65 중량%의 양으로 존재한다. 또다른 바람직한 범위는 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량% 또는 40 내지 60 중량%이다.

[0046] 고밀도 폴리에틸렌은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있는 방법으로 제조할 수 있고/있거나, 상업적으로 이용 가능하다.

[0047] 상기 지시되어 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 무기 충전제를 함유한다.

[0048] 바람직하게는, 그 무기 충전제는 탄산칼슘, 돌로마이트, 탈크, 점토 또는 이들의 임의 혼합물로부터 선택된다.

[0049] 무기 충전제가 탄산칼슘을 포함하는 경우, 그것은 천연 중질 탄산칼슘(GCC) 또는 합성 경질 탄산칼슘(PCC) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. GCC는 대리석, 석회석, 백악 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0050] 천연 중질 탄산칼슘(GCC) 및 경질 탄산칼슘(PCC)는 표면 반응되어 표면 반응된 탄산칼슘을 형성할 수 있으며, 그것은 GCC 및/또는 PCC, 및 탄산칼슘의 적어도 일부의 표면으로부터 연장되는 불용성의, 적어도 일부 결정질인 비탄산칼슘염을 포함하는 물질이다. 그러한 표면 반응된 생성물은, 예를 들면 WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492에 따라 제조할 수 있다.

[0051] 바람직하게는, 무기 충전제, 보다 바람직하게는 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트는 0.5 내지 5 μm, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4 μm, 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 3 μm의 중앙 입자 직경 d<sub>50</sub>를 보유한다.

[0052] 바람직하게는, 무기 충전제, 보다 바람직하게는 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트는 1 내지 15 m<sup>2</sup>/g, 보다 바람직하게는 2 내지 10 m<sup>2</sup>/g, 훨씬 더 바람직하게는 3 내지 5 m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적(바람직하게는 상기 무기 충전제의 임

의 처리 전에 측정된 것)을 보유한다.

[0053] 바람직하게는, 무기 충전제, 보다 바람직하게는 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트는 3 내지 30  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 4 내지 20  $\mu\text{m}$ , 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 10  $\mu\text{m}$ 의  $d_{98}$ 를 보유한다.

[0054] 바람직하게는, 무기 충전제 입자 15 중량% 미만은 0.5  $\mu\text{m}$  미만의 직경을 특징으로 한다.

[0055] 바람직하게는, 무기 충전제는 0.2 중량% 미만의 수분 함량을 보유한다.

[0056] 바람직하게는, 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트는 소수화제에 의해 표면 처리되고, 즉 표면적의 적어도 일부는 수소화제에 의해 피복된다. 바람직한 실시양태에서, 소수화제는 스테아르산과 같은 C<sub>8-24</sub> 지방산 또는 이의 염 또는 에스테르이다.

[0057] 바람직하게는, 표면 처리된 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트는 C<sub>8-24</sub> 지방산과 같은 소수화제의 양을 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트 0.5 내지 4 mg/m<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트 1 내지 3 mg/m<sup>2</sup>, 훨씬 더 바람직하게는 탄산칼슘 및/또는 돌로마이트 1.5 내지 2 mg/m<sup>2</sup>의 양으로 함유한다.

[0058] 바람직하게는, 무기 충전제는 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 30 중량% 또는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.

[0059] 바람직하게는, 그 조성물은 24 cN 이상, 보다 바람직하게는 27 cN 이상, 훨씬 더 바람직하게는 29 cN 이상, 훨씬 더 바람직하게는 33 cN 이상의 용융 강도를 보유한다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 20 내지 60 cN, 보다 바람직하게는 24 내지 56 cN, 훨씬 더 바람직하게는 27 내지 54 cN, 훨씬 더욱 더 바람직하게는 29 내지 54 cN 또는 33 내지 54 cN의 용융 강도를 보유한다.

[0060] 바람직하게는, 조성물은 5000 mm/s 미만, 보다 바람직하게는 470 mm/s 미만의 인발성(drawability)을 보유한다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 450 내지 50 mm/s, 보다 바람직하게는 400 내지 50 mm/s의 인발성을 보유한다.

[0061] 바람직하게는, 조성물은 3 g/10 분 이하, 보다 바람직하게는 2 g/10 분 이하, 훨씬 더 바람직하게는 1 g/10 분 이하의 용융 유동 지수 MFI(230°C, 2.16 kg)을 보유한다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 0.1 g/10 분 내지 3 g/10 분, 보다 바람직하게는 0.2 g/10 분 내지 2 g/10 분, 훨씬 더 바람직하게는 0.3 g/10 분 내지 1 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(230°C, 2.16 kg)를 보유한다.

[0062] 바람직하게는, 조성물은 0.2 중량% 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 7 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 1.5 내지 6 중량%의 XCS의 양을 보유한다.

[0063] 바람직하게는, 조성물은 20 kJ/m<sup>2</sup> 이상, 보다 바람직하게는 25 kJ/m<sup>2</sup> 이상, 훨씬 더 바람직하게는 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 노치 사르피 충격 강도(notched charpy impact strength)를 보유한다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 20 kJ/m<sup>2</sup> 내지 60 kJ/m<sup>2</sup> 범위의 내에, 보다 바람직하게는 25 kJ/m<sup>2</sup> 내지 50 kJ/m<sup>2</sup> 또는 30 내지 45 kJ/m<sup>2</sup> 범위 내에 있는 23°C에서의 노치 사르피 충격 강도를 보유한다.

[0064] 바람직하게는, 조성물은 900 MPa 이상, 보다 바람직하게는 950 MPa 이상, 훨씬 더 바람직하게는 1000 MPa 이상, 또는 훨씬 더욱 더 바람직하게는 1100 MPa 이상의 인장 탄성 계수(tensile modulus)를 보유한다.

[0065] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 20 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 23°C에서의 노치 사르피 충격 강도 및 900 MPa 이상의 인장 탄성 계수를 보유하며, 보다 바람직하게는, 25 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 23°C에서의 노치 사르피 충격 강도 및 950 MPa 이상 또는 심지어는 1000 MPa 이상의 인장 탄성 계수를 보유한다.

[0066] 조성물은 또한 임의 첨가제, 예컨대 이산화티탄 또는 카본 블랙과 같은 착색 안료; 가공 첨가제, 예컨대 실록산 마스터배치 및/또는 플루오로중합체계 가공 첨가제; 및/또는 항산화제를 포함할 수 있다.

[0067] 바람직한 실시양태에서, 조성물은 가소제를 함유하지 않는다.

[0068] 상기 기술된 성분들은 당업자에게 일반적으로 공지된 통상적인 혼합 기법(예컨대, 압출기에서의 용융 혼합)에 의해 블렌딩될 수 있다.

- [0069] 추가 양태에 따르면, 본 발명은 블로우 성형 공정에서 상기 기술된 바와 같은 조성물의 용도를 제공한다.
- [0070] 바람직하게는, 조성물은 압출 블로우 성형에 사용된다. 그러나, 그것은 또한 당업자에게 일반적으로 공지되어 있는 블로우 성형 공정의 다른 유형에서, 예컨대 사출 블로우 성형, 바람직하게는 사출 스트레치 블로우 성형에서 사용될 수 있다.
- [0071] 블로우 성형 방법에 적합한 공정 조건은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있고/있거나, 일반적인 공통 지식에 기초한 일반적인 변형에 의해 달성될 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명은 상기 기술된 조성물로부터 얻을 수 있는 블로우 성형 물품을 제공한다.
- [0073] 추가 양태에 따르면, 본 발명은 상기 기술된 조성물을 포함하는 블로우 성형 물품을 제공한다.
- [0074] 바람직한 실시양태에서, 블로우 성형 물품은 병, 광구형 용기(wide-neck container), 금속 용기(canister) 또는 드럼이다.
- [0075] 이하, 본 발명은 후술하는 실시예를 참조함으로써 보다 상세히 설명될 것이다.
- [0076] **실시예**
- [0077] **A. 측정 방법**
- [0078] 달리 지시되어 있지 않은 한, 본 발명에서 언급된 매개변수들은 하기 기술된 측정 방법들에 따라 측정하였다.
- [0079] **A1. 용융 유동 지수 MFI(230°C, 2.16 kg) 및 MFI(190°C, 2.16 kg)**
- [0080] MFI(230°C, 2.16 kg) 및 MFI(190°C, 2.16 kg)는 ISO 1133에 따라 측정하였다.
- [0081] **A2. 인장 탄성 계수**
- [0082] 인장 탄성 계수는 2 mm 두께 사출 성형된 샘플(사출 방향에 평행한 시험 샘플의 주축) 상에서 ISO 527-2/IBA/50에 따라 측정하였다.
- [0083] **A3. 굴곡 탄성 계수**
- [0084] 굴곡 탄성 계수는 사출 성형된 시험 견본(사출 방향에 평행한 시험 샘플의 주축)(80 × 10 × 4 mm)을 사용하여 ISO 178에 따라 측정하였다.
- [0085] **A4. 인장 충격**
- [0086] 인장 충격은 ISO 8256/3A에 따라 측정하였다. 시험 견본은 0.7 내지 0.8 mm의 두께를 보유하는 압출된 플레이트로부터 다이 절단하였다.
- [0087] **A5. 밀도**
- [0088] 밀도는 ISO 1183에 따라 측정하였다.
- [0089] **A6. 용융 강도, 인발성**
- [0090] 용융 강도 및 인발성은 파단이 발생할 때까지 일정한 가속으로 용융된 중합체의 스트랜드를 잡아 당김으로써 측정하였다. 그 측정은 괴트페르트 레오텐스(Goettfert Rheotens) 장치에서 측정하였다.
- [0091] 압출기로부터 얻어지는 용융된 중합체 스트랜드는 다이 아래에 위치한 가속 님의 세트로 단일축으로 인발하였다. 그 스트랜드를 단일축으로 신장하는데 요구되는 힘은 님 률의 감는 속도의 함수로서 기록하였다. 중합체 용융물이 연신 공명(draw resonance)을 나타내는 경우, 연신 공정의 개시 전에 최대 힘 및 속도는 용융 강도 및 인발성으로서 취하였다. 연신 공정이 존재하지 않은 경우, 용융 강도는 측정 동안 얻어지는 최대 힘에 상응하고, 인발성은 파단이 일어나는 속도에 상응하였다. 다음의 측정 조건을 사용하였다: 온도 190°C; 출력: 600 g/h; 다이: 30 mm/2.5 mm(다이 길이/다이 직경); 가속: 24 mm/s<sup>2</sup>; 스펀라인 길이: 100 mm.
- [0092] **A6. 결정화도**
- [0093] 결정화도는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정하였다. 이 측정에서, 프로필렌 중합체의 작은 10 mg 샘플을 알루미늄 DSC 팬 내에 넣고 밀봉하였다. 그 샘플은 25 cm<sup>3</sup>/분의 질소 퍼지를 지닌 DSC 셀 내에 넣고, 약 -100°C로 냉각하였다.

- [0094] 샘플에 대한 표준 열 내역은 샘플을 10°C/분의 속도로 하여 225°C로 가열함으로써 달성하였다. 그 샘플을 225°C에서 3 분 동안 유지하여 완전 용융을 보장하였다. 이어서, 샘플을 10°C/분의 속도로 약 -100°C로 냉각하였다. 다시 샘플을 -100°C에서 3 분 동안 등온적으로 유지하여 안정화하였다. 이어서, 그것을 10°C/분의 동일 속도로 225°C로 가열하였다. 80-180°C의 범위에 걸친 제2 스캔에 대하여 관찰된 용합열( $\Delta H_{관찰치}$ )을 기록하였다.
- [0095] 관찰된 용합열은 다음의 방정식에 의해 폴리프로필렌 샘플의 중량을 기준으로 중량%로 나타내는 결정화도에 관한 것이다:
- [0096] 결정화도(%) =  $(\Delta H_{관찰치}) / (\Delta H_{이소택틱 PP}) \times 100$
- [0097] 상기 식 중에서, 이소태틱 폴리프로필렌의 용합열( $\Delta H_{이소택틱 PP}$ )은 문헌[B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New York, 1960, p48]에 중합체 그램 당 165 주울(J/g)인 것으로 기록되었다. 그 용융물로부터 결정화의 최고 온도는 10°C/분의 냉각 속도로 상기와 같이 DSC로 측정하였다. 용융 온도는 용융 전이의 피크에 의해 측정하였다.
- [0098] A8. 용점
- [0099] 용점은 용융 전이의 피크에 의해 DSC(가열 속도: 10°C/분)를 통해 측정하였다.
- [0100] A9. 공단량체 함량
- [0101] 공단량체 함량은 FTIR 분광법으로 측정하였다.
- [0102] A10. XCD(Xylene cold souble)
- [0103] 중합체 2.5 g을 135°C에서 교반 하에 크실렌 250 mL 중에 용해시켰다. 20 분 후에, 그 용액을 교반 하에 25°C로 냉각하고, 이어서 용액을 30 분 동안 침전시켰다. 그 침전물을 여과하고, 용액을 질소 흐름 하에 증발시키고, 잔류물을 진공 하에 80°C에서 일정 중량에 도달할 때까지 건조시켰다. 이어서, 실온에서 크실렌 중에 용해 가능한 중합체(Xylene cold Soubles - XCS)의 중량 백분율을 계산하였다. 최종 블렌드(즉, HDPE, PP 및 CaCO<sub>3</sub>을 포함하는 조성물)의 XCS의 양이 측정되는 경우, 상기 블렌드 5.0 g을 크실렌 250 mL 중에 용해시키고, 순수 중합체에 대한 상상기 언급된 모든 다른 측정 매개변수들을 동일하게 유지하였다.
- [0104] A11. d<sub>50</sub> 값, d<sub>98</sub> 값
- [0105] 본 발명의 전반에 걸쳐, d<sub>50</sub>은 중량 단위의 중간 입자 크기이고, 즉 이는 입자의 50 중량%가 보다 거칠거나 보다 미세하도록 한 입자 크기를 나타낸다. 따라서, d<sub>98</sub>은 입자의 98 중량%가 보다 미세하고, 즉 상기 d<sub>98</sub> 값 이하의 입자 크기를 갖도록 한 입자 크기를 나타낸다.
- [0106] 입자 크기는 침전 방법에 따라 측정하였다. 그 침전 방법은 중량 측정 분야에서 침전 거동의 분석이다. 측정은 Sedigraph™ 5100(Micromeritics Instrument Corporation)으로 실시한다. 방법 및 기기는 당업자에게 공지되어 있으며, 일반적으로 충전제 및 안료의 입자 크기를 측정하기 위해서 이용되었다. 그 측정은 0.1 중량% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 수용액에서 수행하였다. 샘플은 고속 교반기 및 초음파기를 사용하여 분산하였다.
- [0107] A12. 비표면적(BET)
- [0108] 비표면적은 ISO 9277에 따라 질소 및 BET 방법을 사용하여 측정하였다.
- [0109] A13. 노치 사르피 충격 강도
- [0110] 노치 사르피 충격 강도는 23°C에서 사출 성형된 샘플 상에서 ISO 179-1/1eA에 따라 측정하였다.
- [0111] A14. 수분 함량
- [0112] 무기 충전제의 수분 함량은 칼 피셔 적정법(Karl Fischer titrimetry)에 의해 측정하는데, 그 적정법은 물과 요오드의 정량적 반응을 이용하는 정확하고 잘 알려진 수분 측정 방법이다. 이 방법은 높은 선택성 및 민감성 때문에 수분 측정의 표준 방법으로서 널리 사용된다.
- [0113] 전기량계(coulometric) 칼 피셔 적정법에서, 샘플을 페리딘-메탄올 용액(주요 성분으로서 요오드 및 이산화황을 지닌 것)에 첨가하였다. 애노드에서 전기분해적으로 발생된 요오드는 샘플내 물과 반응하였다. 요오드는 패러데

이 법칙에 따라 전기 전하의 분량에 직접 비례하여 발생하였다. 요오드 1 몰은 정량적으로 물 1 몰과 동등하게 그 물 1 몰과 반응하였다. 그러므로, 물 1 mg은 10.71 쿠롱에 상당하였다. 이러한 원리에 기초하여, 물 함량은 전기분해에 필요한 전기 전하의 분량으로부터 직접 측정할 수 있었다.

[0114] A15. 분자량, 다분산도  $M_w/M_n$

[0115] 이것은 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다.

[0116] B. 샘플의 제조 및 시험

[0117] 실시예 E1-E7 및 비교예 CE1-CE2에서는 다음의 샘플을 제조하였다:

[0118] - 비교예 1(CE1)은  $0.96 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 보유하는 고밀도 폴리에틸렌을 전적으로 기초로 하였다. HDPE는 상품명 DOW HDPE 35060E 하에 상업적으로 이용가능하였다.

[0119] - 비교예 2(CE)에서, 탄산칼슘을 CE 1의 HDPE에 첨가하였다. 최종 샘플은 6.5 중량% 탄산칼슘을 함유하였다. 이 블렌드는 마스터배치 형태의 탄산칼슘(HDPE 중의  $\text{CaCO}_3$  65 중량%)을 제공하고, 그 마스터배치와 HDPE를 압출기에서 용융 혼합함으로써 제조하였다.

[0120] 탄산칼슘은 스테아르산 약 0.5 중량%로 처리된 GCC이었고, 이것은 다음의 특성을 보유하였다:

$$d_{50} = \text{대략 } 1.6 \mu\text{m}$$

[0122] BET 표면적(스테아르산 처리 전) = 대략  $4 \text{ m}^2/\text{g}$

[0123] - 실시예 1 내지 7의 샘플은 HDPE, 탄산칼슘 및 폴리프로필렌을 다양한 혼합 비율로 함유하였다. HDPE 및 탄산칼슘은 계다가 CE1-2에서 사용된 것들이었다.

[0124] 폴리프로필렌은 1600 MPa의 굴곡 탄성 계수,  $0.900 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도,  $0.5 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 의 용융 유동 지수 MFI( $230^\circ\text{C}$ , 2.16 kg) 및 11 중량%의 XCS의 양을 보유하였다. 폴리프로필렌은 상품명 INSPIRE(등록상표) 114 하에 상업적으로 이용가능하였다.

[0125] 실시예 1 내지 4에서는, 탄산칼슘의 양을 6.5 중량%로 고정하였고, 반면에 HDPE 대 폴리프로필렌의 중량비를 다양하게 하였다.

[0126] CE1-2 및 E1-4에 따른 샘플의 특성을 하기 표 1에 나타내었다:

**표 1**

CE1-2 및 E1-4에 따른 샘플

	CE1	CE2	E1	E2	E3	E4
CaCO <sub>3</sub> (중량%)		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
HDPE(중량%)	100	93.5	83.5	78.5	73.5	63.5
폴리프로필렌(중량%)			10	15	20	30
용융 강도(cN)	26.3	25.1				33.1
인장 탄성 계수(MPa)	898	1118	1061	1120	1191	1235
노치 사르피 충격 강도, $23^\circ\text{C}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	22.9	16.8	33.1	34.8	35.7	26.7

[0128] CE1 및 CE2의 데이터는 HDPE의 강성이 탄산칼슘 및 무기 충전제를 첨가함으로써 개선될 수 있다는 점을 입증해 보여 주었다. 그러나, 강성의 개선은 유의적으로 감소되는 충격 강도를 회생하여 달성되었다. 실시예 5 내지 7에서는, 폴리프로필렌의 양을 30 중량%로 고정하였고, 반면에 탄산칼슘의 양을 26 중량%까지 증가하였다. 하기 표 2에는, 각 샘플의 성분의 중량 분율을 나타내었다. 계다가, E4와 비교시 인장 탄성 계수 및 노치 사르피 충격 강도의 증가가 역시 마찬가지로 나타났다.

**표 2**

[0129]

E5-7에 따른 샘플

	E5	E6	E7
CaCO <sub>3</sub> (중량%)	13	19.5	26
HDPE(중량%)	57	50.5	44
폴리프로필렌(중량%)	30	30	30
E4에 대한 인장 탄성 계수의 증가(%)	6%	16%	16%
E4에 대한 23°C에서의 노치 사르피 충격 강도의 증가(%)	6%	45%	68%

[0130]

표 2의 데이터는 본 발명의 블렌드내 탄산칼슘의 양의 증가가 강성 및 노치 사르피 충격 강도의 추가 개선을 결과로 생성한다는 점을 입증해 보여 주었다. 실시예 E8 및 E9에서는, 다음의 성분들을 다양한 비율로 함유하는 블렌드를 제조하였다:

[0131]

- 실시예 E1-E7에서 이미 사용된 고밀도 폴리에틸렌

[0132]

- 실시예 E1-E7에서 이미 사용된 탄산칼슘, 및

[0133]

- 2000 MPa의 굴곡 탄성 계수, 0.900 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 0.3 g/10 분의 용융 유동 지수 MFI(230°C, 2.16 kg)를 보유하는 폴리프로필렌.

[0134]

실시예 E10에서는, 실시예 E1-E7에서 이미 사용된 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 CaCO<sub>3</sub>을 함유하는 블렌드를 제조하였다.

[0135]

이들 샘플의 특성을 하기 표 3에 요약 기재하였다.

표 3

E8 및 E9에 따른 샘플

	E8	E9	E10
CaCO <sub>3</sub> (중량%)	9.5	10.5	10.5
HDPE(중량%)	60.5	49.5	49.5
폴리프로필렌(중량%)	30	40	40
용융 강도(cN)		47.1	38.9
인장 탄성 계수(MPa)	1297	1362	1264
인장 충격 시험	514	518	418
XCS(중량%)		2.5	5.3

[0136]

압출 블로우 성형된 병들은 CE1 (100 중량% HDPE), CE2 (93.5 중량% HDPE, 6.5 중량% CaCO<sub>3</sub>) 및 E9 (49.5 중량% HDPE, 40 중량% 폴리프로필렌, 10.5 중량% CaCO<sub>3</sub>)의 물질들로부터 제조하였다. 병들을 Krupp-Kautex KEB 4 장치에서 제조하였다. 이 기기에는 단일 공동 및 두께 프로파일 조절 유닛이 구비되어 있다. 다음의 매개변수들을 사용하여 병들을 블로우 성형하였다: 블로우 압력: 8 bar; 모울드 온도: 15°C; 총 주기 시간: 24-25 초. 공칭 부피 2.1 L 및 무게 73 g을 보유하는 병들을 제조하였다. CaCO<sub>3</sub>을 함유하는 조성물로부터 제조된 병에서는 벽 두께가 보다 낫았다(중합체 물질이 보다 적은 양으로 사용됨). 톱 로드는 빈 병 상에서 50 mm/분의 시험 속도로 인장 시험 기기를 사용하여 측정하였다((압축 시험). 플레이트 중 하나에는 통기 구멍(시험 동안 병 내에서 공기 압축이 존재하지 않은 것)을 구비하였다. 시험은 힘이 10% 강하된 것으로 검출되는 경우 자동으로 중단하였다.

[0137]

톱 로드 결과를 하기 표 4에 기록하였다.

표 4

	CE1로부터 제조된 병	CE2로부터 제조된 병	E9로부터 제조된 병
톱 로드[N]	307	291	312

[0140] 놀랍게도, 고밀도 폴리에틸렌과 무기 충전제(예를 들면, CaO<sub>3</sub>)의 블렌드에 최종 블렌드의 용융 강도를 높은 수준 (20 cN 이상)으로 유지하는 폴리프로필렌을 첨가하는 경우, 이는 블로우 성형 공정에서 최종 블렌드의 우수한 가공성을 유지할 뿐만 아니라 심지어는 가공성, 충격 특성 및 강성 간의 개선된 균형을 결과로 얻어졌다. 개선된 톱 로드를 보유하는 병과 같은 블로우 성형 물품은 그러한 블렌드로부터 얻을 수 있었다.

[0141] 게다가, 비용 효율은 병과 같은 블로우 성형 물품의 톱 로드가 보다 적은 양의 중합체 물질에 의해서도 동일 수준으로 유지될 수 있을 정도로 개선되었다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

매트릭스 및 이 매트릭스 중에

【변경후】

매트릭스 및 이 매트릭스 중에