(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월26일
(11) 등록번호 10-1052151
(24) 등록일자 2011년07월20일

(51) Int. Cl.
C08J 3/22 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7031605
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년06월22일
심사청구일자 2008년12월26일
(85) 번역문제출일자 2008년12월26일
(65) 공개번호 10-2009-0024196
(43) 공개일자 2009년03월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/071902
(87) 국제공개번호 WO 2008/002841
국제공개일자 2008년01월03일
(30) 우선권주장
60/806,179 2006년06월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성09124857 A
US20050250890 A1
WO200158988 A1
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
베버르스, 로날트
네덜란드 엔엘-4532 하엘 테르뇌젠 예룬 보스스트라트 5
크라벤보르흐, 프란시스퀴스, 예이.테이.
네덜란드 엔엘-4535 헤쎄이 테르뇌젠 오스테르셀데 스트라트 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

심사관 : 원용준

(54) 개량된 매스터-배치를 이용하는 열가소성 물품 및 그의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 플라스틱 물품을 제조하기 위한 개량된 방법, 및 그로부터 제조되는 물품에 관한 것이다. 넓은 국면에서, 본 발명은, 폴리올레핀을 포함하는 제1 물질, 전체 혼합첨가물의 약 45 내지 85 중량%의 적어도 1종의 미립자 무기 충전제, 및 전체 혼합첨가물의 약 15 내지 55 중량%의 적어도 1종의, ISO 1133(조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 약 150 g/10 분을 초과하는 용융 지수를 갖는 제2 폴리올레핀을 포함하는 제2 물질을 별개의 물질들로 구비하고; 전단력을 가하여 용융 배합물을 형성하고; 상기 용융 배합물을 성형하고 상기 용융 배합물을 고체화하는 단계를 포함하는, 개량된 방법 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

(72) 발명자

발로, 미샤엘

벨기에 베이-7711 도테네이스 플라트 2 퀘바우캄프스 스트라트 27

하우흐, 야코뷔스, 예이.

네덜란드 엔엘-4543 잠슬라흐 아젤세스트라트 65

특허청구의 범위

청구항 1

a) 제1 폴리올레핀을 포함하는 제1 물질, 및

(i) 총 혼합첨가물의 45 내지 85 중량%의 적어도 1종의 미립자 무기 충전제; 및

(ii) 총 혼합첨가물의 15 내지 55 중량%의, ISO 1133(조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 150 g/10 분을 초과하는 용융 지수를 갖는 적어도 1종의 제2 폴리올레핀의 혼합첨가물을 포함하는 제2 물질을 별개의 물질로 제공하고;

b) 상기 제1 및 제2 물질에 전단력을 적용하면서, 상기 물질을 그 물질의 배합을 위한 상승된 온도에 두어 용융 배합물을 형성하고;

c) 상기 용융 배합물을 성형하고;

d) 상기 용융 배합물을 고체화하는 단계를 포함하고,

상기 배합 이전에 상기 제1 및 제2 물질을 한데 혼합하는 단계를 포함하지 않으며, 상기 제2 폴리올레핀이 폴리올레핀 플라스토머를 포함하고, 상기 폴리올레핀 플라스토머는 에틸렌을 주요 단량체로 갖는 열가소성 물질을 포함하는 것인, 성형품의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제1 물질 중의 제1 폴리올레핀이 열가소성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 폴리올레핀 플라스토머는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중에서 선택되는 공단량체를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 전단력을 적용하는 단계가 상기 제1 및 제2 물질이 나사 및 배럴 조립품 내의 나사를 따라서 진행되는 동안 상승된 온도에서 일어나고, 상기 방법이 상기 제1 및 제2 물질을 나사 및 배럴 조립품 내로 공급하기 이전에 상기 제1 및 제2 물질을 한데 혼합하는 단계를 포함하지 않는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제2 물질이

(i) ISO 1133(조건 M)에 의해 측정할 때 230℃/2.16 kg에서 10 g/10 분을 초과하는 용융 지수, 및

(ii) ASTM D-790A에 의해 측정할 때 100 MPa 미만의 굴곡 탄성율을 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌-에틸렌 공중합체를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 수득되는 성형품에 원하는 색상을 수득하기 위해 농축 착색제를 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 무기 충전제가 탈크인 방법.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리올레핀 플라스토머가 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 폴리올레핀이 에틸렌-옥텐 공중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 폴리올레핀이 제1 폴리올레핀의 총 중량을 기준으로 8 중량%를 초과하는 에틸렌을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

(i) 제1 폴리올레핀; 및

(ii) 혼합 첨가물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 내지 85 중량%의, 적어도 1종의 미립자 무기 충전제; 및 15 중량% 내지 55 중량%의, ISO 1133(조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 150 g/10 분을 초과하는 용융 지수를 갖는, 제2 폴리올레핀을 포함하는 혼합첨가물

을 별개의 포장들에 포함하고; 여기서, 제2 폴리올레핀이 폴리올레핀 플라스토머를 포함하고, 폴리올레핀 플라스토머는 에틸렌을 주요 단량체로 갖는 열가소성 물질을 포함하는 것인, 제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항의 방법에 사용하기 위한 키트.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항 및 제 4 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 물품.

청구항 12

제10항에 있어서, 플라스토머는 에틸렌을 주요 단량체로 갖고 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 공단량체를 포함하는 열가소성 물질을 포함하는 것인 키트.

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

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명 세 서

[0001] 출원일 우선권의 주장

[0002] 본 발명은 2006년 6월 29일자 출원된 미국 임시 출원 일련번호 60/806,179 호의 출원일의 우선권을 주장하며, 이는 모든 목적을 위해 여기에 참고문헌으로 도입된다.

기 술 분 야

[0003] 본 발명은 성형된 열가소성 물품 및 그의 제조 방법에 관한 것이며, 하나의 특정 국면에서, 개량된 매스터배치 물질을 이용하여 사출 성형기에서 배합되는 사출 성형된 폴리올레핀 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 양호한 기계적 성질을 가지며, 비교적 저가이고 효율적으로 제조되는 물질에 대한 요구가 플라스틱 분야에 계속 존재한다. 최근 원료 단가 및 물질 가공을 위한 에너지 단가가 급상승하면서, 다수의 현존하는 시판 플라스틱이 접하게 되는 물리적 및 기계적 요구를 만족시키는 유리한 대체 물질 계에 대한 연구가 집중되고 있다. 예를 들면, 열가소성 폴리올레핀 분야에서는, 제작-전 배합 단계, 특히 가공를 위해 에너지 소비를 필요로 하는 출발 물질의 열 이력 처리, 또는 이 양자에 대한 의존성을 감소시키는 효과적인 물질 계를 갖는 것이 유리할 것이다.

[0005] 이 분야에서 물질의 제조를 수행하는 문헌으로부터의 예는 미국 출원 공보 US20040048967A1, 20050070673A1, 20050250890A1, 20050049346A1; 미국 특허 제 4,732,926 호; 5,130,076 호; 6,403,691 호; 및 6,441,081 호; 유럽 특허 출원 제 0987 091A1 호; 일본 특허 출원 제 2004168876 호; WO2004/031292A2; 및 문헌 [Verbraak, C. 등, "Screw Design in Injection Molding," Polym. Eng. & Sci., Vol. 29, No. 7, 1989, pp 479-487; Han, C.D. 등, "Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Specimens of Two-Phase Polymer Blends," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 21, 1977, pp 353-370; 및 "EXACT Plastomers - High Performance Solutions for TPO Applications," ExxonMobil Technical Bulletin, May, 2005]을 포함하며, 이들은 모두 여기에 참고문헌으로 명백하게 도입된다.

[0006] 발명의 요약

[0007] 본 발명은 플라스틱 물품을 제조하기 위한 개량된 방법, 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 넓은 국면에서, 본 발명은, 폴리올레핀(예, 열가소성 폴리올레핀)을 포함하거나 그것으로 주로 이루어진 제1 물질, 및 미립자 무기 충전제 및 제2 폴리올레핀의 혼합첨가물을 포함하는 제2 물질을 별개의 물질로 구비하고; 상기 제1 및 제2 물질에 전단력을 가하면서 상기 물질을 배합하기 위한 상승된 온도에 두어 용융 배합물을 형성하고; 상기 용융 배합물을 성형하고 상기 용융 배합물을 고체화하는 단계를 포함하는, 개량된 방법 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다.

[0008] 더욱 구체적인 국면에서, 상기 방법은 제2 물질로 전체 혼합첨가물의 약 45 내지 85 중량%의 적어도 1종의 미립자 무기 충전제, 및 전체 혼합첨가물의 약 15 내지 55 중량%의 적어도 1종의, ISO 1133(조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 약 150 g/10 분을 초과하는 용융 지수를 갖는 제2 폴리올레핀의 매스터배치 혼합첨가물을 사용한다. 더 나아가서 상기 방법은 상기 배합 단계 이전에 상기 제1 및 제2 물질을 한데 혼합하는 단계를 실질적으로 포함하지 않는다.

발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명은 플라스틱 물품을 제조하기 위한 개량된 방법, 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 넓은 국면에서, 본 발명은, 제1 폴리올레핀 (예, 열가소성 폴리올레핀, 폴리프로필렌 공중합체, 또는 폴리프로필렌 단독중합체, 이들의 임의 조합, 등), 미립자 충전제와 제2 폴리올레핀의 매스터배치 혼합첨가물을 포함하는 제2 물질 (예, 전체 혼합첨가물의 약 45 내지 85 중량%의 적어도 1종의 미립자 무기 충전제, 및 전체 혼합첨가물의 약 15 내지 55 중량%의 적어도 1종의, ISO 1133 (조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 약 150 g/10 분을 초과하는 용융 지수를 갖는 제2 폴리올레핀)을 별개의 물질로 구비하고; 상기 물질에 전단력을 적용하면서 상기 물질을 배합하기 위한 상승된 온도에 두어 용융 배합물을 형성하고; 상기 용융 배합물을 성형하고 상기 용융 배합물을 고체화하는 단계를 포함하는, 개량된 방법 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 방법은 상기 배합 단계 이전 상기 제1 및 제2 물질을 한데 혼합하는 단계를 포함하지 않으며, 구체적으로, 용융 배합 단계를 포함하는 앞선 혼합 단계를 포함하지 않는다.

[0011] 전술한 바로부터, 용융된 배합물을 성형하는 단계는 성형된 물품을 제조하기 위한 다수의 분야-개시된 기술 중 임의의 하나 또는 그의 조합을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 성형은 블로우 성형, 사출 성형, 또는 이들의 임의 조합에 의해 수행될 수 있다. 일반적으로, 그러한 단계는, 특히 용융 배합물이 수득될 수 있도록 상승된 온도에서, 공급원료에 전단력을 부여하는 데 적합한 장치를 사용하는 것이 유리하다. 예를 들면, 전형적인 접근방법은 나사 및 배럴 조립품을 갖는 장치를 사용하는데, 저장 용기(들)로부터 직접, 또는 혼합 호퍼를 통해 도입하는 등에 의해 그 안에 공급원료(예, 여기에서 상기 제1 및 제2 물질 각각의 펠렛)가 공급된다. 상기 나사 및 배럴 조립품 내의 나사를 따라서 물질이 진행하면, 이는 분산 혼합에 의해, 분배 혼합에 의해 또는 그 양자에 의해 혼합될 것이다. 상기 제1 및 제2 물질의 펠렛을 건조 혼합하기 위해 혼합 날개가 사용될 수 있다. 천칭 블렌더를 갖거나 갖지 않는 중력 공급기와 같은 적합한 공급기가 사용될 수 있다 (예, Maguire로부터 입수가능).

[0012] 상기 제1 및 제2 물질의 펠렛은 일반적으로 서로 유사한 크기이다. 예를 들면, 제1 물질의 펠렛과 제2 물질의 펠렛의 양자의 적어도 50 중량%(더욱 특정하게는 적어도 약 65%)가 실질적으로 같은 크기인 것이 바람직하다 (즉, 그들의 각각의 가장 긴 치수가 서로 약 15% 변동 내에 있다).

[0013] 본 발명의 하나의 구현예에서, 제1 물질의 펠렛은 일반적으로, 상기 제1 물질의 개별 펠렛의 평균 부피가 제2 물질의 개별 펠렛의 평균 부피보다 작도록 상기 제2 물질의 펠렛보다 작은 크기이다. 평균 부피는 100 개의 무작위 선택된 펠렛의 질량을 측정하고 그 질량을 물질의 밀도의 100 배 양으로 나눔으로써 결정될 수 있는데, 여기에서 부피의 단위는 cm^3이고, 질량의 단위는 그램이며, 밀도의 단위는 그램/cm^3이다.

[0014] 필요하다면, 상기 물질에 분산 혼합을 제공하기 위한 적어도 하나의 언더컷, 분배 혼합을 제공하기 위한 적어도 하나의 통과 채널 또는 그 양자를 포함하는 혼합 플라이트(mixing flight)를 수행할 수 있다. 원하는 배합물을 형성한 후, 배합된 물질을 장치로부터, 선택적인 혼합 노즐 등을 통해 배출시키고, 원하는 물품의 형태를 한정하기 위한 도구 벽과 접촉시킨다.

[0015] 본 발명에 따라 유용한 공정 조건의 예는 미국 임시 특허 출원 일련 번호 제 60/745,116 호(변리사 문서 번호 1062-058P1)에 비제한적으로 개시되어 있으며, 이는 여기에 참고문헌으로 도입된다. 그 예로써, 이론에 국한되기를 의도하는 것은 아니며, 여기에서 사용되는 것과 같은 나사 및 배럴 조립품은 원하는 결과를 얻기 위해 적합한 임의의 치수일 수 있다. 상기 배합 단계가 상기 나사 및 배럴 조립품 내에서 일어나는 하나의 접근법으로, 상기 나사 및 배럴 조립품은 약 5:1을 초과하는, 더욱 특정하게는 약 10:1을 초과하는, 더 더욱 특정하게는 약 15:1을 초과하는 (예, 약 15:1 내지 25:1) 길이 대 직경 비를 갖는다.

[0016] 본 명세서의 기재에 따라 나사 및 배럴 조립품 내에서 배합 도중 사용될 수 있는 또 하나의 고려사항은 적절한 배압(back pressure) (즉 나사 복원 도중 플라스틱에 적용되는 압력), 나사 압축 비, 또는 그 양자의 선택이다. 예를 들면, 하나의 예시적 국면에서, 적어도 약 6 bar, 더욱 특정하게는 적어도 약 10 bar, 또는 심지어는 적어도 약 25 bar(예, 약 70 bar)의 배압이 배합 단계 도중 상기 제1, 제2 및 제3 물질에 적용되거나, 약 1:1을 초

과하는 (더욱 특정하게는 적어도 약 2:1, 예를 들면 약 2:1 내지 3.5:1 또는 그 이상 (예, 약 2.4:1)) 나사 압축 비가 사용되거나, 또는 그의 조합이 적용된다. 더 높거나 더 낮은 값들도 가능하다.

[0017] 상기 배합 단계 도중 약 20 내지 400 rpm, 더욱 특정하게는 약 50 내지 약 250 rpm, 더 더욱 특정하게는 약 100 내지 약 200 rpm(예, 약 160 rpm)의 나사 속도를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0018] 상기 배합 단계는 사용되는 특정 기계에 대하여 임의의 적합한 용융 설정점 온도에서 일어날 수 있다. 예를 들면, 이는 약 160 내지 약 300℃, 더욱 특정하게는 약 210 내지 약 255℃, 더 더욱 특정하게는 약 220 내지 약 240℃의 기계에 대한 용융 설정점 온도에서 일어날 수 있다.

[0019] 선택적으로, 사출 단계는 혼합 노즐(예, 계면 형성 혼합 노즐)과 같은, 정적 혼합기를 통해 상기 배합물을 통과시키는 것을 포함한다.

[0020] 특히 선호되는 고성능 디자인으로, 양호한 혼합을 수득하도록 다양한 분야-개시된 나사 디자인이 사용될 수 있다. 고성능 디자인의 하나의 특징은 나사의 길이를 따라 변하는 채널 치수를 갖는 2 개 이상의 채널이 존재하는 것이다. 이러한 채널 치수의 변동은 물질이 채널들 사이로 흐르는 것을 강제하여, 개선된 혼합의 결과를 가져온다. 예를 들면, 분배 혼합은 중합체 용융물 스트림을 절단하고 접음으로써 수행될 수 있는 한편, 분산 혼합은 중합체 용융물 스트림을 제한된 채널로 강제 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 고성능 나사의 일부 예는 에너지 전달 (ET) 나사, 이중파 나사, 스트라타블렌드 (Stratablend™) 나사, 및 유니믹스 (UniMix™) 나사로 이루어지지만, 이에 국한되지는 않는다. 혼합을 개선하기 위해 2차 혼합 장치가 또한 사용될 수 있다. 2차 혼합 장치는 상기 나사 디자인 내에 포함되거나 (동적 혼합기) 이들은 나사의 하류에 포함될 수 있다 (정적 혼합기). 동적 혼합기의 일부 예는 1종 이상의 마독(Maddock)-스타일 혼합기, 블리스터 혼합기, 나선형 댐 혼합기, 핀 혼합기, 및 혼합 링으로 이루어지지만, 이에 국한되지는 않는다. 정적 혼합기의 일부 예는 케닉스 (Kenics™) 혼합기, 계면 형성기 (ISG) 혼합기, 및 코흐(Koch™) 혼합기로 이루어지지만, 이에 국한되지는 않는다. 사출 성형의 경우, 그러한 정적 혼합기 디자인은 노즐 내에 포함될 수 있고, 이들을 혼합 노즐이라 한다.

[0021] 전술한 바로부터 알 수 있듯이, 출발 물질을 용융 배합하는 것을 포함하는 혼합 공정은 상기 물질을 장치 내에 공급하기 앞서 선택적으로 사용될 수 있고, 특히 바람직한 접근은 그러한 단계를 생략하는 것이다. 즉, 상기 방법은 배합 단계 이전 상기 제1 및 제2 물질을 한데 혼합하는 단계를 실질적으로 포함하지 않는다.

[0022] 제1 물질로 돌아와서, 이는 일반적으로 폴리올레핀, 더욱 특별하게는 2종 이상의 α-올레핀 공단량체(예, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐)를 포함하는 열가소성 엘라스토머, 또는 더욱 특정하게는 열가소성 폴리올레핀 (즉, 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 가요성 성분을 포함하는 폴리올레핀)을 포함할 것이다. 바람직하게는, 본 명세서의 방법에서 사용되는 제1 물질은 약 70 g/10 분 (230℃, 2.16 kg에서 ISO 1133 조건 M) (예, 약 1 내지 약 55 g/10 분, 더욱 특별하게는 약 3 내지 약 45 g/10 분, 더 더욱 특별하게는 약 4 g/10 분 내지 약 20 g/10 분) 미만의 용융 유량; (제1 물질 중량의) 약 8 중량%를 초과하는 에틸렌(예, 약 12 중량%를 초과하는 에틸렌)을 함유함; 약 30%를 초과하는 결정도를 가짐 (예, 약 50%를 초과), 약 -30℃ 미만의 유리 전이 온도, 및 약 0.92 g/cc 미만의 밀도를 가짐, 또는 이들의 조합으로 특징되는 폴리프로필렌 충격 공중합체를 포함한다. 제1 물질로 사용되는 물질은 선택적으로, SBS 또는 SBR 고무와 같은 부타디엔-함유 고무를 실질적으로 함유하지 않는다. 적합한 제1 물질의 예가 디벨롭멘탈 (Developmental) 폴리프로필렌 수지 DC7003.00이라는 명칭 하에 개발 폴리프로필렌 수지로 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터 시판된다. 적합한 제1 물질의 또 하나의 예는 제조자가 고충격 반응기 TPO 등급으로 기술하는, D143.00 디벨롭멘탈 TPO로 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가능하다.

[0023] 제1 폴리올레핀은 바람직하게는 반응기 TPO, 조절된 레올로지 TPO, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 열가소성 폴리올레핀을 포함한다.

[0024] 최종적인 전체 물질에서, 상기 제1 물질은 전형적으로 상기 최종 물질의 약 20 중량%를 초과하는, 더욱 특별하게는 약 35 중량%를 초과하는, 더욱 특정하게는 약 40 내지 약 98 중량%(더 더욱 특정하게는 약 75 내지 약 95 중량%)의 양으로 존재할 것이다. 상기 폴리프로필렌 충격 공중합체 대신, 또는 그에 더하여 폴리프로필렌 단독중합체 또는 랜덤 폴리프로필렌 공중합체가 사용될 수도 있다. 본 명세서에서 중합체의 사용은 바람직하게는 순수한 상태의 중합체를 사용할 수 있음이 잘 인식될 것이다. 물론 본 기재는 또한, 상기 중합체 중 투명화제/핵형성제, 윤활제, 활제, 안정화제 (예, 열 안정화제), 이들의 조합 등과 같은 종류의 적합한 분야-개시된 첨가제의 포함 가능성을 고려한다.

[0025] 다음, 제2 물질로 돌아와서, 이는 본 기재의 매스터배치 혼합첨가물을 전형적으로 포함할 것이며, 이는 미립자

충전제 및 제2 열가소성 물질, 특정하게는 제2 폴리올레핀을 포함하거나, (더욱 특정한 국면에서) 이들로 주로 이루어진다. 대체할만한 임의의 다수 분야-개시된 충전제가 사용될 수 있지만(예, 운모, 탄산 칼슘, 실리카, 점토, 목재, 이산화 티탄), 바람직한 충전제는 탈크(예, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$로 주로 이루어진 것)이다. 충전제는 임의의 적합한 중간 입자 크기, 예를 들면 약 10 마이크로미터 또는 그 이하(예, 약 7 마이크로미터 이하, 또는 심지어는 약 5 마이크로미터 이하, 또는 어쩌면 약 3 마이크로미터 미만 (예, 약 1 마이크로미터 미만)) 정도를 가질 수 있다. 충전제는 임의의 적합한 최고-크기 입자 크기, 예를 들면 약 50 마이크로미터 또는 그 이하(예, 약 30 마이크로미터 이하, 또는 더욱 특정하게는 약 15 마이크로미터 미만) 정도를 가질 수 있다.

[0026] 제2 물질에 있어서, 상기 충전제는 제2 열가소성 물질과 미리 혼합되는 것이 (예, 용융 배합 단계에 의해) 바람직하다. 제2 물질을 제조하기 위한 상기 혼합 또는 용융 배합 단계는 어쩌면 단일 나사 압출기, 이중 나사 압출기 또는 혼련기를 비제한적으로 사용할 수 있다. 충전제는 상기 제2 물질에 걸쳐 일반적으로 균일하게 분포하도록 혼합되는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 제2 물질은 본 명세서의 다른 곳에 기재한 것과 같은 1종 이상의 첨가제를 포함하도록 혼합첨가될 것이다. 상기 단계에서 또는 이어서, 착색제 또는 안료를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 하나의 접근방법에서는, 상기 제2 올레핀에 더하여, 수득되는 물질의 성능 특징을 조절하기 위해, 폴리에틸렌 (예, LLDPE), 폴리프로필렌 단독중합체 또는 일부 다른 상용성 물질과 같은 또 다른 중합체를 가하는 것이 바람직할 수도 있다. 즉, 상기 제2 물질은 제1 물질과 동일한 종류의 중합체를 사용하거나, 또 다른 중합체, 또는 중합체의 조합을 사용할 수도 있음을 알 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 제2 물질의 점도(용융 조건 (예, 약 177℃ 정도의 온도에서, ASTM D1084에 따름) 하에 측정된 점도))는 상기 매스터배치 혼합첨가물의 수득되는 점도가 제1 물질 중 폴리올레핀의 점도보다 낮도록 충분히 낮다.

[0028] 본 기재에 따르는 특정 실시예에서, 제2 폴리올레핀은 폴리올레핀 플라스토머, 특히, ISO1133(조건 D)에 의해 측정할 때 190℃/2.16 kg에서 약 150 g/10 분을 초과하는 (더욱 특정하게는 약 250 또는 심지어는 500 g/10 분을 초과하는) 용융 지수를 갖는 것이다. 그러한 물질은 적어도 약 80%, 더욱 특정하게는 적어도 약 100%의 최대 신장율(ASTM D 638에 의한); 및 적어도 약 145 psi (1 MPa), 더욱 특정하게는 적어도 약 200 psi(1.3 MPa)의 인장 강도(ASTM D 638)를 바람직하게 나타낸다. 적합한 폴리올레핀 플라스토머의 특정 예는 어피니티(AFFINITY) GA 1900 및 어피니티 GA 1950이라는 명칭 하에 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가능하다.

[0029] 본 명세서의 기재에 따르는 특정 실시예에서, 상기 제2 폴리올레핀은 프로필렌-에틸렌 공중합체, 특히 ISO 1133(조건 M)에 의해 측정할 때 230℃/2.16 kg에서 약 10 g/10 분을 초과하는 (더욱 특정하게는 약 16 또는 심지어는 20 g/10 분을 초과하는) 용융 지수를 갖는 것이다. 상기 물질은 바람직하게는 적어도 약 35%, 더욱 특정하게는 적어도 약 55%의 항복 시 신장율(ASTM D 638에 의한); 및 약 145 psi (1 MPa) 내지 약 1450 psi(10 MPa), 더욱 특정하게는 약 200 psi (1.4 MPa) 내지 약 1000 psi(6.9 MPa), 더더욱 특정하게는 약 290 psi (2 MPa) 내지 725 psi(5 MPa)의 항복 시 인장 강도를 나타낸다. 상기 물질은 바람직하게는 약 85 쇼어 (Shore) A 미만, 바람직하게는 약 80 쇼어 A 미만, 더욱 바람직하게는 약 75 쇼어 A 미만의 경도 (ASTM D-2240에 의한); 및 약 100 MPa 미만, 바람직하게는 약 60 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 약 44 MPa 미만(예, 약 20 내지 35 MPa)의 굴곡 탄성율 (ASTM D-790A에 의한)을 나타낸다. 적합한 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체의 특정 예는 버시파이(VERSIFY)라는 명칭 하에 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가능하다 (예, VERSIFY DE4300.01).

[0030] 본 기재에 따르는 특정 실시예에서, 상기 제2 폴리올레핀은 상기 제1 폴리올레핀의 엘라스토머성 성분과 상용성이다. 따라서, 상기 제1 물질의 엘라스토머성 성분은 상기 제2 물질의 폴리올레핀과 단일 상을 형성할 것이다.

[0031] 잘 알 수 있듯이, 상기 제2 물질은 매스터배치로서, 또는 특정 예에서, "농축물"로서 효과적으로 여겨질 수 있다. 즉, 또 하나의 국면에서 상기 농축물 중 충전제(예, 탈크)의 양은 통상적으로 상기 농축물의 약 40 중량%를 초과하고, 예를 들면 약 45 내지 약 80 중량%이고, 더욱 특정하게는 상기 농축물의 약 60 내지 약 75 중량%일 것이다. 예를 들면, 각 물질의 양은 최종 물질 중 존재하는 충전제가 약 40 중량% 미만, 더욱 특정하게는 약 30 중량% 미만, 더 더욱 특정하게는 약 20 중량% 미만의 양이 되도록 선택된다. 더욱 특정하게는, 전체 충전제 함량(예, 탈크로 주로 이루어진 충전제의 경우 탈크 함량)은 최종 물질의 약 2 내지 약 25 중량% 범위(예, 최종 물질의 약 5 내지 약 20 중량%, 또는 더 더욱 특정하게는 최종 물질의 약 8 내지 약 15 중량%)일 것이다. 예를 들면, 최종 물질 중 전형적인 탈크 함량은 약 5.5 중량%, 약 8 중량%, 약 10 중량%, 약 12 중량%, 약 15 중량%, 또는 심지어는 약 18 중량% 등의 값을 가질 수 있다. 더욱이, 최종 물질에 1종 이상의 첨가제가 필요할 경우, 그러한 첨가제(예를 들면 착색제를 포함하는)가 상기 농축물 내에 포함되는 것이 가능하다.

[0032] 본 발명의 하나의 구현예에서, 약 20 중량%에 이르는 탈크 농도(예, 약 15 중량% 이하)가 최종 물질 중에 수득

될 수 있는데, 여기에서 탈크는 최종 물질의 수축 또는 충격 성질에 실질적인 영향을 나타내지 않는다. 상기 물질은 낮은 온도(예, 약 -30℃ 또는 약 -40℃)에서 바람직하게는 연성일 것이다.

[0033] 하나의 접근에서, 상기 제2 물질의 입자는 무기 충전제 또는 미분된 중합체로 피복되거나 부분적으로 피복될 수 있다. 상기 피복은 매스터배치 입자들 사이에 점착성을 감소시킬 수 있다.

[0034] 상기 제1 물질, 제2 물질 또는 그 양자에 사용하기 위한 폴리올레핀은 프로필렌-에틸렌 공중합체(이는 고무-개질된 것일 수 있음)와 같은 추가의 폴리올레핀을 포함할 수 있다. 폴리올레핀을 포함하거나 그것으로 주로 이루어진 적합한 물질의 예는 C705-44NA 또는 C715-12NHP라는 명칭 하에 더 다우 케미칼 캄파니로부터 입수가능하다. 본 기재에 따라 사용될 수 있는 중합체의 추가의 특정 예는 WO 03/040201 A1, 미국 특허 출원 공보 제 2003-0204017 호 및 미국 특허 제 6,525,157 호에 개시된 것들을 포함하며, 이들은 모두 참고문헌으로 도입된다. 메탈로센 촉매를 이용하여 제조된 중합체가 상기 제1 물질, 제2 물질 또는 그 양자에 사용가능하다. 그러한 중합체가 마찬가지로 제3 또는 기타 물질로서 상기 제1 및 제2 물질에 더하여 포함될 수 있다.

[0035] 잘 인식되는 바와 같이, "제1" 및 "제2"로 물질을 지정하는 것은 편의를 위함이다. 명시되지 않는 한, 이러한 용어의 사용은 다른 물질을 배제하는 것으로 간주되어서는 아니된다. 또한 이는 임의의 특정 순서의 공정 단계가 사용되어야 할 필요가 있음을 암시하는 것으로 간주되어서도 아니된다. 상기 제1 및 제2 물질에 더하여, 1종 이상의 충전제, 보강제, 광 안정화제, 착색제, 난연제, 열 안정화제, 핵형성제 등과 같은 분야 개시된 성분을 비제한적으로 포함하는 다른 성분이 사용될 수도 있다.

[0036] 2종 이상의 제1, 제2 및 선택적인 다른 물질이, 예를 들면 하나 이상의 적합한 용기 중 키트로 함께 공급될 수 있음도 고려된다. 그러므로 그 개별 성분 물질 뿐만 아니라 상기 키트도 본 발명의 범위 내이다.

[0037] 본 발명을 이용하여 제조된 물품은 매스터배치에 초기에 존재하였던 충전제 입자를 포함할 것이다. 상기 충전제 입자는 배합 후 매스터배치의 중합체 내에 남을 수 있거나, 이는 제1 폴리올레핀에 분산될 수 있거나, 그 조합이 일어날 수 있다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 제2 물질(매스터배치)에 원래 있었던 충전제 입자의 대부분(예, 적어도 약 50%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 75%)이 상기 용융 배합물의 고체화 단계 완료 후 제1 폴리올레핀 내에 존재한다.

[0038] 본 명세서의 기재로부터 결과되는 물질은 다음 성질 중 적어도 둘(더욱 특정하게는 적어도 3, 4 개 또는 전부)의 임의 조합을 가질 것이다; 즉, 약 .85 내지 약 1.25 g/cc, 더욱 특정하게는 약 0.88 내지 약 1.10, 더 더욱 특정하게는 약 0.89 내지 약 1.06의 밀도; 약 600 내지 약 2500 MPa, 더욱 특정하게는 약 700 내지 약 1700 MPa, 더 더욱 특정하게는 약 800 내지 약 1300 MPa 범위의 굴곡 탄성율; 적어도 약 8 MPa, 더욱 특정하게는 적어도 약 12 MPa, 더더욱 특정하게는 적어도 약 16 MPa의 인장 강도(항복 시); 시료의 약 60%를 초과하는, 더욱 특정하게는 시료의 대략 100%의 연성 모드(예, 다축 다트 충격 시험 (기기 다트 충격))에서의 파열 (-40℃, -30℃ 또는 -20℃에서); 또는 약 1.4% 미만, 더욱 특정하게는 약 1.1% 미만, 더 더욱 특정하게는 약 1.0% 미만의 평균 수축율(예, 성형 방향 또는 횡단 방향 성형 수축율 (23℃에서 1 또는 24 시간 후, 또는 80℃에서 30 분 후의 후 수축율, 또는 그 양자)).

[0039] 더욱 특정하게는 본 명세서의 기재로부터 수득되는 물질은 시료의 약 60%를 초과하는, 더욱 특정하게는 대략 100%의 연성 모드(예, 다축 다트 충격 시험 (기기 다트 충격))에서의 파열 (-40℃, -30℃ 또는 -20℃에서) 및 적어도 약 15 J/m, 더욱 특정하게는 적어도 약 20 J/m, 더 더욱 특정하게는 적어도 30 J/m의 노치 아이조드 충격 강도(-20℃에서); 및 선택적으로 다음 성질들 중 적어도 하나의 임의 조합을 가질 것이다: 즉, 약 .85 내지 약 1.25, 더욱 특정하게는 약 .88 내지 약 1.10 g/cc, 더 더욱 특정하게는 약 0.89 내지 약 1.06 g/cm^3의 밀도; 약 600 내지 약 2500 MPa, 더욱 특정하게는 약 700 내지 약 1700 MPa, 더 더욱 특정하게는 약 800 내지 약 1300 MPa 범위의 굴곡 탄성율; 적어도 약 8 MPa, 더욱 특정하게는 적어도 약 12 MPa, 더더욱 특정하게는 적어도 약 16 MPa의 인장 강도(항복 시); 또는 선택적으로 약 1.4% 미만, 더욱 특정하게는 약 1.1% 미만, 더 더욱 특정하게는 약 1.0% 미만의 수축율.

[0040] 달리 언급되지 않는한, "용융 유량"은 230℃의 시험 온도 및 2.16 kg의 부하를 규정하는 조건 M을 이용하는 ISO 1133에 의해 측정된다. 상기 시험 조건은 충격 폴리프로필렌을 포함하는 폴리프로필렌에 대하여 통상적으로 사용된다. 이들 값을 "용융 유량" 또는 "MFR"이라 한다. 달리 언급되지 않는 한, "용융 지수"는 190℃의 시험 온도 및 2.16 kg의 부하를 규정하는 조건 D를 이용하여 ISO 1133에 의해 측정된다. 상기 시험 조건은 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 극저밀도 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌 및 폴리올레

핀 플라스토머에 대하여 통상적으로 사용된다. 상기 값에서 수행된 측정을 "용융 지수" 또는 "MI"라 한다. 다축 또는 기기 다트 충격 (IDI) 에너지 측정은 ASTM D3763에 따른다. 예시 목적으로, 다축 다트 충격 시험(기기 다트 충격)은 2000lb 부하 셀을 이용하는 MTS 810 고속 기기 상에서 수행된다. 모든 견본은 약 0.125 인치 두께의 대략 4 인치 직경의 원판이다. 상기 원판은 대략 13 mm 팁을 이용하여 약 6.7 미터/초에서 충격을 받는다. 바깥쪽 0.5 인치는 나사-고정되고, 나머지 약 3"의 시험 영역이 남는다. 연성 파열(여기에서는 "D"라는 칭호로 표시됨)은 그 구멍까지 당겨진 플라스틱을 갖는 부품의 중심을 통해 깨끗하게 구멍 펀치되고, 육안으로 보기에 방사상으로 밖으로 뻗어있는 균열이 없다. 상기 시험을 10 개의 견본에 대하여 반복하여 연성인 파열의 백분율을 수득한다.

[0041] 밀도 측정은 ISO 1183(방법 A)에 따른다. 노치 아이조드 충격 측정은 ISO 180(방법 1A)에 따른다. 결정도 백분율은 ASTM D3417에 따라, 시차 주사 열량측정에 의해 측정된다. 중합체의 밀리그램 크기 시료를 알루미늄 DSC 팬 안에 밀봉한다. 시료를 25 cm^3/분의 질소 정화와 함께 DSC 셀에 넣고 -100℃로 냉각시킨다. 표준 열 이력은 10℃/분으로 225℃까지 가열함으로써 시료에 대하여 이루어진다. 이후 시료를 -100℃까지 냉각시키고 (10℃/분) 10℃/분으로 225℃까지 다시 가열한다. 두 번째 스캔에 대하여 관찰된 융합열을 기록한다 ($\Delta H_{관찰}$). 관찰된 융합열은 다음 수학식에 의해 폴리프로필렌 시료의 중량을 기준으로 하는 중량 백분율의 결정도와 관계된다:

[0042] % 결정도 = {($\Delta H_{관찰}$)/($\Delta H_{이소택틱PP}$)} x 100

[0043] 상기 식 중, 문헌[B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volume 3, Crystal Melting, Academic Press, New York, 1980, p.48]에 보고된 것과 같은 이소택틱 폴리프로필렌에 대한 융합열은 중합체 1 그램 당 165 J이다.

[0044] 유리 전이 온도(T_g)는 엘라스토머 시료를 압축 성형하고 레오메트릭스 다이나믹 미캐니컬 스펙트로미터 (Rheometrics Dynamic Mechanical Spectrometer)를 이용하여 온도 경사를 수행함으로써 측정되었다. 유리 전이 온도는 탄젠트 델타 피크에서의 온도로 정의된다. 고체 상태 시험은 동적 모드로, 액체 질소 환경 하에, 토션 고정물을 가지고 수행된다. 3℃/분의 온도 경사율이 1 rad/sec의 빈도수, 및 0.1%의 초기 변형과 함께 사용된다. 평균 시료 치수는 45.0 mm의 길이, 12.6 mm의 폭, 및 3.2 mm의 두께를 갖는다.

[0045] 달리 명시되지 않는 한, 굴곡 탄성율은 ISO 178에 의해 측정된다. (항복 시) 인장 강도는 ISO 527-1/2에 의해 측정된다. 수축율은 150 mm x 150 mm x 3 mm 플라크를 이용하여 ISO 294에 의해 측정된다. 브룩필드 점도는 ISO 2555에 의해 측정된다.

[0046] 특히 도 1을 참고하면, 본 기재로부터 수득되는 물질은 폴리올레핀의 매트릭스에 분산된 다수의 고무 입자를 나타낼 것이다. 입자의 부피 가중된 평균 직경은 약 0.5 내지 약 5 마이크로미터의 범위, 더욱 특정하게는 약 1 내지 약 3 마이크로미터의 범위일 것이다. 상기 충전제는 물질 전체에, 매트릭스에 존재하거나, 고무 입자, 매트릭스와 고무 입자 사이의 계면에 분포되거나, 이들의 임의 조합으로 생각된다. 상기 고무 입자의 적어도 약 20 부피%(더욱 특정하게는 적어도 약 35 부피%)가 약 1 내지 3 마이크로미터 범위 내(예, 약 1.5 내지 약 2.7 마이크로미터 범위 내)의 직경을 가질 것으로 또한 생각된다. 라멜라 형태학도 고려된다.

[0047] 상 분석을 갖는 원자력 현미경(AFM) 또는 투과 전자 현미경(TEM)이 고무 영역 크기 분석에 사용될 수 있다. 예를 들면, AFM은 고무 형태학의 상을 생성하기 위해, 사출 성형된 막대를 시료채취하기 위해, 유동 방향을 따라서 막대의 코어를 보기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 시료채취는 중합체의 유리 전이 온도 아래의 온도(예, -100℃)에서 냉동-초마이크로톰(cryo-ultramicrotome)(예, Leica Ultracut S/FCS)를 이용하여 수행될 수 있다. AFM 상은 캔틸레버가 공명 진동수로 진동하고 피드백 조절이 일정한 탭핑 진폭을 위해 조절하는 탭핑 모드(Tapping Mode™)(Veeco Instruments, Inc., Santa Barbara, CA의 상표)를 이용하여 수득될 수 있다. 상은 베코 인스트루먼츠 나노스코프 (Veeco Instruments Nanoscope) 소프트웨어 5.12b46 버전을 이용하여 처리되었다. 상 분석은 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포를 수득하기 위해 레이카 퀸 (Leica Qwin) 소프트웨어를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 소프트웨어는 입자 크기 분포의 평면 부분 보정을 이용하지 않았다. 그러한 보정이 사용될 수도 있으며, 더 큰 입자 크기 분포의 결과를 가져올 것이다.

[0048] 본 발명에 따르는 물품은 다수의 응용에 사용될 수 있다. 그 중에는, 폴리올레핀 물질, 특히 열가소성 폴리올레핀이 사용되는 응용들이 있다. 예를 들면, 본 명세서의 기재에 따라 제조된 물질은 내장 또는 외장 요소로서 수송 차량에, 예를 들면 범퍼, 계기반, 외부 장식, 그릴, 측부 언저리, 스포일러, 에어 댐, 클래딩, 내부 장식 패널, 무릎 받침, 기기 판, 핸들 등에 유리하게 응용될 수 있다. 상기 물품은 성형되며, 본 명세서의 기재에

따르는 물질로 주로 구성될 것이다. 이들은 또한 조립품의 부분일 수도 있다. 예를 들어 본 명세서의 기재에 따라 제조된 성형품은, 용접, 접착제 접착, 체결구 또는 이들의 임의 조합에 의해 또 다른 구조로 적층되는 것이 가능하다. 상기 물품은 오버몰딩된 또는 함께-사출 성형된 조립품의 부분일 수도 있다.

[0049] 여기에서 사용하기 적합한 접착제 계의 예는 시안아크릴레이트, (메트)아크릴류, 폴리우레탄, 실리콘, 에폭시 등을 비제한적으로 포함한다. 하나의 특히 유리한 접착제는, 미국 특허 제 6,710,145 호; 6,713,579 호; 6,713,578 호; 6,730,759 호; 6,949,603 호; 6,806,330 호; 및 미국 특허 출원 공보 제 2005-0004332 호 및 2005-0137370 호에 개시된 것과 같은 유기보란/아민 복합체를 포함하며; 상기 문헌들은 여기에 참고문헌으로 확실하게 도입된다.

[0050] 상기 물품은 그 성질을 개선하기 위해서 또한 2차 작업으로 적합하게 처리될 수 있다. 비제한적인 예로써, 이들은 피복되거나 달리 표면 처리될 수 있다. 예를 들면, 하나의 구현예에서, 몸체의 표면은 또 다른 몸체에 부착되기 전에 선택적으로 미리 처리될 수 있다. 상기 선택적 처리는 세정 및 그리스 제거, 플라즈마 피복, 코로나 방전 처리, 또 다른 표면 처리제로 피복, 접착제를 이용한 피복, 또는 이들의 임의 조합을 포함할 수 있다. 하나의 구현예에서, 몸체는, 예를 들면 미국 특허 제 5,298,587 호; 미국 특허 제 5,320,875 호; 미국 특허 제 5,433,786 호 및 미국 특허 제 5,494,712 호에 기재된 것과 같은 탄소-실리카 기재 플라즈마 침착된 피복으로 처리될 수 있으며, 이들은 모두 여기에 참고문헌으로 도입된다. 여기에 참고문헌으로 도입되는 미국 특허 제 5,837,958 호에 나타난 바 분야 개시된 기재에 따르는 플라즈마 표면 처리와 같은 여타 표면 처리가 사용될 수도 있다. 금형-내 장식이 사용될 수도 있다.

[0051] 이하의 실시예는 본 발명의 다양한 국면을 예시한다. 나타낸 값들은 근사치이며 본 발명을 제한하는 것으로 여겨서는 아니된다. 본 명세서 전체에 걸쳐 개시된 것과 같이 공정 변수의 변화가 가능하다. 뿐만 아니라, 나타낸 결과들도 변할 수 있다 (예, 언급된 값의 ±10% 만큼 또는 그 이상).

실 시 예

[0052] 표 1은 충전제와 함께 혼합하기 위한 제2 물질에 사용될 수 있는 일부 폴리올레핀을 나열한다. 어피니티 GA1900 및 어피니티 GA1950이 사용가능한 폴리올레핀 플라스토머의 예이다. 다른 유사 물질이 사용될 수 있는데, 예를 들면 약 0.87의 밀도 및 또한 177℃에서의 브룩필드 점도로 측정할 때 8,000 내지 17,000 cps의 낮은 점도를 갖는 에틸렌-옥텐 플라스토머가 사용될 수 있다. 어피니티 GA1900 및 어피니티 GA1950의 용융 지수는 각각 대략 1000 및 500 g/10 분(ISO 1133 조건 D: 190℃/2.16 kg을 이용하여 측정된)이다. 버시파이 DE4300.01은 다우 플라스틱스(Dow Plastics)로부터 제조된 개발 엘라스토머이고 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체이다. 버시파이 DE4300.01은 약 25의 전형적인 용융 유량을 갖는다.

[0053] 탈크 및 어피니티 GA1900을 갖는 매스터배치의 시료가 표 2에 나타낸 것과 같이 200 내지 450 rpm의 나사 속도로 ZSK-25 이중 나사 압출기 상에서 제조된다. 이들 시료를 위한 탈크의 농도는 40 중량% 내지 80 중량%이다. 추가의 매스터배치 시료가 표 3에 주어지며, 여기에서 어피니티 GA1900 또는 버시파이 DE4300.01 중 하나가 탈크와 혼합된다.

[0054] 제1 물질로 사용될 수 있는 1종의 폴리올레핀은 충격 폴리프로필렌이다. 표 4는 다우 플라스틱스로부터 입수가능한 5종의 예시적 충격 폴리프로필렌인 DC7003, XUR-258, D143.00 디벨롭멘탈 TPO, C705-44NA 및 C715-12NHP를 나열한다. 이들 폴리프로필렌은 모두 폴리프로필렌 단독중합체에 해당하는 높은 경성의 상 및 엘라스토머성 에틸렌 공중합체에 해당하는 연성 상을 모두 함유한다.

[0055] 상기 충격 폴리프로필렌을 MB8 또는 MB9의 하나와 함께 사출 성형기의 호퍼 내에 공급한다. 사출 성형기 내로 공급하기 전에, 상기 충격 폴리프로필렌 및 매스터배치를 손으로 건조 배합한다. 이들 시료의 조성을 표 5에 나타낸다. 대조 시료 (1)은 폴리프로필렌 DC7003만을 함유한다. 실시예 2, 3 및 4는 각각 6%, 8% 및 10%의 MB8 및 각각 94%, 92% 및 90%의 폴리프로필렌 DC7003을 함유한다. 실시예 5는 8% MB9 및 92%의 폴리프로필렌 DC7003을 함유한다. 이들 시료는 모두, 사출 성형기에 공급되기 전, 충격 폴리프로필렌 및 매스터배치의 무용융 배합으로 제조된다. 사출 성형에 사용되는 기계는 25 mm 직경의 나사 및 약 20의 길이 대 직경 비(L/D)를 갖는 디맥/어고텍 (Demag/Ergotech) 80-200이다. 나사는 충격 폴리프로필렌의 성형을 위한 표준 나사이고 혼합 구획을 갖지 않는다. 나사의 압축 비는 2 내지 3의 범위이다. 시험 시료는 3 mm 플라크 또는 인장 및 굴곡 막대에 대한 삽입물을 이용하여 성형된다. 상기 사출 성형기, 뿐만 아니라 본 명세서의 다른 곳에 기재된 것과 같은 방법을 이용하는 여타 기계에 대한 공정 조건은 다음을 포함한다:

[0056]

배럴 온도 (노즐부터 공급입구까지)	190 - 230℃ (예, 210) 190 - 230℃ (예, 210) 170 - 210℃ (예, 190) 150 - 190℃ (예, 170) 40 - 95℃ (예, 70)
도구 온도	35 - 50℃ / 35 - 50℃ (예, 40℃ / 40℃)
혼합 속도	150 - 190 rpm (예, 170 rpm)
배압	40 - 100 bar (예, 70 bar)
혼합 스트로크	70 - 80 mm (예, 74.5 mm)
나사 뒤	73 - 83 mm (예, 77.5 mm) (약 3 mm의 풀림)
전환 점	8 - 12 mm (예, 10 mm)
유지 압력	인장 막대의 경우 450 - 550 bar (예, 491 bar) 3 mm 플라크의 경우 300 - 400 bar (예, 350 bar)
유지 시간	30 - 50 초 (예, 40 초)
사출 속도	15 - 50 mm/sec (예, 35 mm/초)
냉각 시간	10 - 20 초 (예, 13 초)
총 순환 시간	±60 초 (ISO 표준에 따름)

[0057] 대조 시료 C6은 사출 성형 폴리프로필렌 XUR-258 만으로 제조되었다. 실시예 7 내지 16은 표 6에 나타낸 농도에 따라 MB4 또는 MB5와 함께 사출 성형 폴리프로필렌 XUR-258로 제조되었다. 사출 성형기의 호퍼 내로 공급되기 전 폴리프로필렌 XUR-258과 MB4 또는 MB5의 용융 배합은 없었다.

[0058] 실시예 4의 AFM 현미경 사진을 도 1에 나타낸다. 이들 현미경 사진은 보다 경성의 폴리프로필렌인 연속 상, 및 상용성인 것으로 나타나는 충격 폴리프로필렌 및 어피니티 GA1900으로부터의 엘라스토머성 중합체를 포함하는 보다 연성인 상의 불연속 입자(검은 입자)를 나타낸다. 탈크의 가벼운 입자가 또한 상기 AFM 현미경 사진에서 관찰될 수 있다. 연성 입자의 평균 분획 입자 크기는 약 1.65 μm이다. 이 상은 총 물질의 약 28%를 나타낸다.

[0059] 도 1의 AFM 현미경 사진은 또한 상기 물질이 사출 성형된 후, 탈크 입자의 대부분이 사출 성형된 부품의 폴리프로필렌 상에 어쩌면 존재할 수 있음을 보여준다.

표 1

[0060] 매스터배치 물질에 사용된 폴리올레핀의 전형적 성질

조성 (중량%)	어피니티 GA 1900	어피니티 GA 1950	버시파이 DE4300.01
주요 단량체	에틸렌	에틸렌	프로필렌
용융 지수, ISO 1133 조건 D, g/10분	1000	500	25
밀도, g/cm^3	0.870	0.874	0.866
유리 전이 온도, ℃	-58	-57	-29
DSC 융점, ℃	68	70	
인장 강도, MPa (ASTM D638)	1.55	1.76	
최고 신장율, % (ASTM D638)	106	185	
항복시 인장 강도, MPa (ASTM D638)			2.8
항복시 최고 신장율, % (ASTM D638)			67
굴곡 탄성율, MPa (ASTM D-790A)			32
브룩필드 점도 (177℃), cps	8200	17000	

표 2

[0061] 매스터배치 시료의 조성

	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7
탈크, 미스트론(Mistron) G7C	40.00	50.00	60.00	65.00	70.00	75.00	80.00
어피니티 GA1900	51.43	42.86	34.29	30.00	25.71	21.43	17.14
에루카미드 (Erucamide)	3.43	2.86	2.29	2.00	1.71	1.43	1.14
UV 안정화제	5.14	4.29	3.43	3.00	2.57	2.14	1.71
비(比)에너지, J/g	392	551	1192	1156	1337	1590	3097
융점, ℃	100	104	106	106	112	130	174
나사 속도, rpm	200	300	350	350	350	350	450

표 3

[0062] 매스터배치 시료의 조성

	MB8	MB9	MB10	MB11
(a) 미스트론 탈크 G7C	70	70	65	60
어피니티 GA1900	30			
버시파이 DE4300.01		30	35	40
비(比)에너지, J/g		1997	1864	1820

표 4

폴리프로필렌 물질의 성질					
폴리프로필렌 등급	DC7003	XUR-258	D143.00 디벨롭멘탈	C705-44NA	C715-12NHP
용융 유량, g/10분	12		11	44	12
에틸렌 농도, 중량%	16.5	15	15	8	8
밀도	0.90	0.9	0.90	0.9	0.9
굴곡 탄성율, MPa	710	840	950	1450	1450
인장 강도 (항복), MPa	17.1	18	18	28	28
폴리프로필렌 종류	충격	충격	충격	충격	충격

[0063]

표 5

사출 성형된 배합물의 조성 및 성질					
조성 (중량%)	C-1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
폴리프로필렌 DC7003	100%	94%	92%	90%	92%
MB8		6%	8%	10%	
MB9					8%
계	100%	100%	100%	100%	100%
성질					
용융 지수, g/10 분 (230℃)	10	11.6	13.3	12.9	12.5
굴곡 탄성율, MPa	714	939	1040	1100	1023
다트 충격 (-40℃, 2 mm, 총 에너지), J		49.5	53.6	51.2	53.6
다트 충격 (-20℃, 3 mm, 총 에너지), J	31.0	42.6	52.7	53.1	53.7
샤피 (Charpy) 충격 (노치, 23℃), kJ/m^2	62.0	67.3	65.8	65.4	67.0
샤피 충격 (노치, -20℃), kJ/m^2	11.2	12.1	12.3	11.4	11.3

[0064]

표 6

[0065]

사출 성형된 배합물의 조성 및 성질						
조성 (중량%)	C-6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
폴리프로필렌 XUR-258	100%	91.5%	87.7%	84.6%	81.5%	72.3
MB4 (65% 탈크)		8.5%	12.3%	15.4%	18.5%	27.7%
MB5 (70% 탈크)						
계	100%	100%	100%	100%	100%	100%
탈크 농도 - 계산치	0%	5.5%	8.0%	10.0%	12.0%	18.0%
성질						
밀도, g/cm³	0.897	0.929	0.947	0.96	0.971	1.039
굴곡 탄성율, MPa	837	1090	1205	1283	1274	1440
항복 시 인장 강도, MPa	17.9	18	17.5	17.8	17.5	16.8
항복 시 신장율, %	7.7	6.7	6.7	6.4	6.5	6.3
노치 아이조드 (23°C), kJ/m²	46.5	47.4	49.3	44.2	43.2	40.1
노치 아이조드 (0°C), kJ/m²	49.6	46.8	43.1	41.1	41.9	33.3
노치 아이조드 (-20°C), kJ/m²	41.3	39.9	33.5	34.4	33.3	23
노치 아이조드 (-30°C), kJ/m²	15.3	33.6	29.1	16.5	6.9	6.8
노치 아이조드 (-40°C), kJ/m²	10.6	8.9	9.6	8.5	6.7	5.9
-20℃에서 낙하 다트 충격						
최고 에너지, J	26.9	26.3	26.3	25	24.4	23.6
총 에너지, J	51.5	51.8	51.3	50.5	49.5	49.2

[0066]

파열 유형, %연성	100	100	100	100	100	90
-30℃에서 낙하 다트 충격						
최고 에너지, J	27.8	29.5	29.5	26	25.9	25.2
총 에너지, J	54.8	58	58.2	53	51.9	49.5
파열 유형, %연성	100	100	100	100	100	60
-40℃에서 낙하 다트 충격						
최고 에너지, J	32.6	28.9	28.3	29.3	29	28.9
총 에너지, J	63.3	57.3	55.7	56.1	54.4	43.2
파열 유형, %연성	100	100	70	40	0	0
150x150x3mm 사출 성형된 플라크의 수축율						
성형 방향, 1 시간 후, %	1.22	1.05	1.00	0.97	0.88	0.77
횡단 방향, 1 시간 후, %	1.20	1.06	0.98	0.97	0.92	0.84
성형 방향, 24 시간 후, %	1.28	1.12	1.04	1.04	0.96	0.81
횡단 방향, 24 시간 후, %	1.24	1.10	1.01	1.01	0.97	0.89
성형 방향, 30 분/80℃, %	1.39	1.04	1.05	1.03	0.94	0.81
횡단 방향, 30 분/80℃, %	1.36	1.11	1.06	1.05	1.00	0.91

[0067]

사출 성형된 배합물의 조성 및 성질 (계속)					
조성 (중량%)	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
폴리프로필렌 XUR-258	92.1%	88.6%	85.7%	82.9	74.3
MB4 (65% 탈크)					
MB5 (70% 탈크)	7.9%	11.4%	14.3%	17.1	25.7%
계	100%	100%	100%	100%	100%
탈크 농도 - 계산치	5.5%	8.0%	10.0%	12.0%	18.0%
성질					
밀도, g/cm³	0.924	0.94	0.963	0.968	1.017
굴곡 탄성율, MPa	1035	1165	1199	1305	1443
항복 시 인장 강도, MPa	18	18.1	17.7	18	17.5
항복 시 신장율 (%)	6.4	6.1	6.7	6.2	6
노치 아이조드 (23°C), kJ/m²	46.9	50.8	47.2	46.7	42.9
노치 아이조드 (0°C), kJ/m²	48.5	46.7	42.6	40.4	35
노치 아이조드 (-20°C), kJ/m²	39.6	37	31.7	31	16.9
노치 아이조드 (-30°C), kJ/m²	13.2	28.1	26.5	17.6	8
노치 아이조드 (-40°C), kJ/m²	8.8	9	8.8	8.6	6.3
-20℃에서 낙하 다트 충격					

[0068]

사출 성형된 배합물의 조성 및 성질 (계속)					
조성 (중량%)	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
최고 에너지, J	26.9	26.6	26.8	26.9	25.7
총 에너지, J	52.4	51.8	50.9	52.5	50
파열 유형, %연성	100	100	90	100	70
-30℃에서 낙하 다트 충격					
최고 에너지, J	27.2	25.9	27.8	29.5	27.7
총 에너지, J	52.9	46.4	54.7	52	42.4
파열 유형, %연성	100	80	100	20	0
-40℃에서 낙하 다트 충격					
최고 에너지, J	31.9	30.9	31.7	28.3	28.7
총 에너지, J	57.3	46	53.9	50.2	47.1
파열 유형, %연성	50	10	0	10	0
150x150x3mm 사출 성형된 플라크의 수축율					
성형 방향, 1 시간 후, %	1.09	1.04	0.97	0.90	0.85
횡단 방향, 1 시간 후, %	1.06	1.03	0.96	0.92	0.88
성형 방향, 24 시간 후, %	1.18	1.12	1.06	0.95	0.90
횡단 방향, 24 시간 후, %	1.14	1.09	1.05	0.97	0.93
성형 방향, 30 분/80℃, %	1.16	1.11	1.05	0.95	0.90
횡단 방향, 30 분/80℃, %	1.15	1.10	1.06	1.00	0.95

[0069] 전술한 바와 같이, 바람직하게는, 본 발명의 방법은 배합 단계 이전에 상기 제1, 제2 및 임의의 제3 또는 여타 물질을 한데 혼합하는 단계, 특정하게는 물질의 용융 배합 단계를 포함하는 혼합 단계를 실질적으로 포함하지 않는다. 그러한 요건은 물질의 융점 아래에서 건조 배합 단계를 사용하는 것에 의해서도 여전히 부합될 수 있음이 잘 인식될 것이다. 예를 들면, 출발 물질을 여기에서 나사 및 배럴 조립품 내에 도입하기 전에, 물질의 펠렛이 건조 혼합되는 것이 (예를 들면, 호퍼 내 혼합 날개에 의해) 가능하다. 중력 공급기(전술한 바와 같은) 등의 적합한 공급기가 선택적으로 사용될 수 있다.

[0070] 알 수 있듯이, 본 명세서의 기재는 성형 장치 내에 도입되기 전에 (예를 들면, 사출 성형기의 호퍼에 도입되기 전에) 혼합되는 기존 물질에 비하여 필적할 만하거나 더 나은 성능 특성을 나타내는, 성형된 열가소성 물품의 제조를 가능하게 한다. 유리하게는, 상기 물질은, 미리 혼합된 배합물로 제조된 물품에 비하여, 실질적으로 극소화된 열 이력으로 결과적인 물품으로 가공된다.

[0071] 본 발명의 특징을 예시된 구현예의 단지 하나의 맥락에서 기재하였지만, 그러한 특징은 임의의 주어진 응용에 대하여, 다른 구현예의 하나 이상의 다른 특징과 조합될 수 있다. 상기로부터, 본 명세서의 독특한 구조의 제

작 및 그의 작동이 또한 본 발명에 따르는 방법을 구성하는 것임이 역시 잘 인식될 것이다.

[0072] 달리 언급되지 않는 한, 여기에 도시된 다양한 구현예의 치수 및 기하학적 형태는 본 발명을 제한하고자 함이 아니며, 다른 치수나 기하학적 형태가 가능하다. 단일의 일체화된 구조나 단계에 의해 복수의 구조적 요소 또는 단계가 제공될 수 있다. 그렇지 않으면 단일의 일체화된 구조 단계는 별도의 복수 요소 또는 단계로 분할될 수도 있다. 그러나, 기능은 단일 요소 또는 단계로 일체화될 수 있다. 더욱이, "하나(a 또는 one)"의 요소 또는 단계의 개시는 추가의 요소나 단계를 배제하려는 의도가 아니다.

[0073] 범위에 관련하여 "약" 또는 "대략"이라는 용어의 사용은 범위의 양 말단에 적용된다. 즉, "약 20 내지 30"은 최소한 특정된 종말점을 포함하여 "약 20 내지 약 30"을 포함하도록 의도된다.

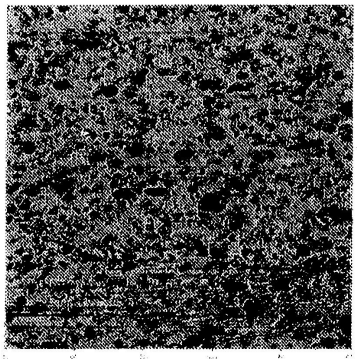
[0074] 위의 상세한 설명은 예시적인 것이며 제한적이 아님이 이해된다. 제공된 실시예 외, 다수의 응용 뿐만 아니라 다수의 구현예가 이상의 명세서를 읽으면 당업자에게 명백할 것이다. 그러므로 본 발명의 범위는 위의 설명을 참고하여 결정되어서는 아니되며, 대신 청구항이 부여하는 동등물의 완전한 범위와 함께, 첨부된 청구항을 참고하여 결정되어야 한다. 특허 출원 및 공보를 포함하는 모든 논문 및 참고문헌의 개시가 모든 목적을 위해 참고문헌으로 도입된다. 이하 청구항에서 여기에 개시된 대상의 임의 국면을 생략하는 것은 상기 대상을 부인하는 것이 아니며, 본 발명자들이 상기 주제를 개시된 본 발명의 대상으로 여기지 않는 것으로 간주되어서도 아니된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1a 및 1b는 본 기재에 따라 수득가능한 미세구조를 보여주기 위한 예시적 현미경 사진이다.

도면

도면1a



도면1b

