



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월03일
(11) 등록번호 10-2620055
(24) 등록일자 2023년12월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) C09D 123/14 (2006.01)
C09D 123/16 (2006.01) E04F 15/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 23/16 (2013.01)
C08F 210/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7001440
- (22) 출원일자(국제) 2016년06월21일
심사청구일자 2021년06월08일
- (85) 번역문제출일자 2018년01월16일
- (65) 공개번호 10-2018-0022805
- (43) 공개일자 2018년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/038517
- (87) 국제공개번호 WO 2017/003762
국제공개일자 2017년01월05일
- (30) 우선권주장
62/186,539 2015년06월30일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP07033920 A*
CN101759920 A
KR1020100095534 A
KR1020150052026 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
- (72) 발명자
우, 샤오송
미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트
블러버드 엔. 2301
위크스, 론
미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트
블러버드 엔. 2301
위킵, 레니샤
미합중국 77541 텍사스주 프리포트 브라조스포트
블러버드 엔. 2301
- (74) 대리인
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

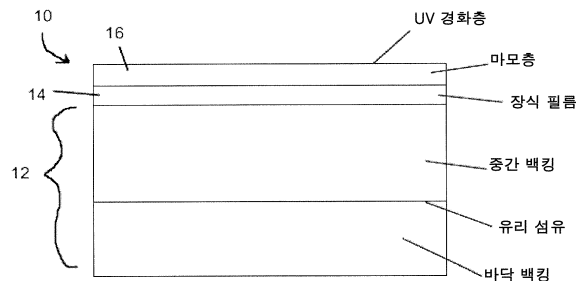
심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **탄성 바닥재 내 PVC-무침가 마모층을 위한 폴리프로필렌/무기 입자 블렌드 조성물**

(57) 요약

본 발명의 구현예는 적어도 (A) 프로필렌계 폴리머 및 (B) 프로필렌계 폴리머 내에 분산된 충전제로 구성된 조성물에 관한 것으로, 다른 용도 중에서도, 탄성 바닥재 또는 다른 기관 상의 마모층으로서 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 27/06 (2013.01)

C09D 123/16 (2013.01)

E04F 15/00 (2013.01)

C08F 2500/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하기 A) 및 B)를 포함하는 조성물이며:

A) 시차 주사 열량측정(DSC)에 의해 결정된 %결정도가 25% 이상이고 MFR가 0.5 내지 30.0g/10분(230℃/2.16 kg)이며; 퍼센트(%) 결정도가 30% 내지 55%이고, 1.5 내지 5의 분자량 분포(Mw/Mn) 및 0.888g/cc 내지 0.910g/cc의 밀도를 갖는, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 wt%의 프로필렌계 폴리머; 및

B) 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 10.0 wt%의 충전제,

상기 조성물은 1 내지 15g/10분(230℃/2.16 kg)의 용융 유량(MFR)을 갖는, 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 프로필렌계 폴리머(성분 A)는 프로필렌/에틸렌 코폴리머인, 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 프로필렌계 폴리머(성분 A) 대 상기 충전제(성분 B)의 중량비는 20 초과인, 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 80 내지 99.5 wt%의 상기 프로필렌계 폴리머(성분 A)를 포함하는, 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 0.888 내지 0.950g/cm³의 밀도를 갖는, 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 성분 A 및 상기 성분 B의 조합 중량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 95 wt% 이상인, 조성물.

청구항 9

청구항 1의 조성물로 형성된 가교결합된 조성물.

청구항 10

청구항 1의 조성물로 형성된 적어도 1종의 성분을 포함하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 2015년 6월 30일에 출원된 미국 가출원 번호 제62/186,539호의 이점을 주장하고, 본 명세서에 참고로 편입된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명의 구현에는 탄성 바닥재 또는 다른 기관 상의 마모층으로서 사용될 수 있는, 적어도 (A) 프로필렌계 폴리머, 및 (B) 프로필렌계 폴리머 내에 분산된 충전제로 구성된 조성물, 상기 조성물로 제조된 물품, 상기 조성물 및 물품을 생산하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 고급 비닐 타일(LVT)은 라미네이트, 참 경목(true hardwood) 및 다른 비닐 세그먼트와 공유되고 있는 바닥재 시장에서 가장 빠르게 성장하는 세그먼트 중 하나이다. 이들 타일 및 널빤지는 전형적으로 장식용 필름 아래 위치한 고충전 기저층으로 구성되며, 이 기저층은 차례로 투명 마모층으로 덮여 있다. LVT 마모층을 위한 물질의 주요 성능 요건에는 내스크래치성/내마모성, 광학 투명도, 가요성, 적절한 마찰 계수(COF), 및 치수 안정성이 포함된다.

[0006] LVT 마모층에 사용된 가장 보편적인 폴리머는 가소화 폴리염화비닐(P-PVC)이다. 그러나, P-PVC의 가소제 방출(제조 및 최종 용도 중에) 및 재생력 및 재처리 문제에 중점을 둔 환경 문제가 증가함에 따라 제조업체가 P-PVC에 대한 대체 물질을 찾도록 촉구되고 있다. PVC LVT의 또 다른 환경 문제는 물질이 연소될 경우, 위험한 할로젠-함유 연소 생성물 예컨대 염화수소가 형성될 수 있다.

[0007] 폴리프로필렌/무기 입자-기재 블렌드 조성물은 탄성 바닥재를 비롯한 다양한 산업 분야에 대해 개시되어 있다. 그러나, 이러한 물질은 내스크래치성/내마모성, 감소된 이동성 모이어티, 광학 투명도 및 접착 특성을 포함하는 마모층에 대한 필수적인 특성의 양호한 밸런스를 제공하지 못한다.

[0008] 따라서, 바닥 덮개가 연소될 경우, 염화수소의 형성에 대한 가능성을 제거하기 위해 할로젠이 없고, 액체 가소제를 함유하지 않고, 재활용성이고, 그리고 감소된 이동성 모이어티, 및 높은 내스크래치성/내마모성, 광학 투명도 및 접착 특성을 포함하는 개선된 특성 균형을 갖는 PVC가 없는 물질을 제공하며, LVT 탄성 바닥 덮개의 마모층에 사용될 수 있는 물질을 제공하는 것이 바람직하다. 이러한 요구 등은 하기 발명에 의해 충족된다.

발명의 내용

[0009] 구현예에서, 본 발명은 적어도 하기를 포함하는 조성물을 제공한다:

[0010] A) 시차 주사 열량측정(DSC)에 의한 %결정도가 25% 이상이고 MFR가 0.5 내지 30.0g/10분(230°C/2.16 kg)인, 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 wt%의 프로필렌계 폴리머; 및

[0011] B) 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 10.0 wt%의 충전제.

[0012] 일 구현예에서, 본 조성물은 하기를 포함한다:

[0013] A. 0.5 내지 30g/10분(2.16 kg @ 230 °C)의 MFR, 10 wt% 미만의 에틸렌 모노머, 0.888 내지 0.910g/cm³의 밀도, 단봉 분자량 분포, 및 3 미만의 MWD를 갖는 80 내지 99.5 wt%의 프로필렌계 폴리머; 및

[0014] B. 0.5 내지 10%의 무기 마이크로- 또는 나노-입자 충전제.

[0015] 개시된 블렌드는 탁월한 내마모성, 양호한 내스크래치성/내손상성, 및 양호한 투명도를 갖는다.

[0016] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 본 명세서에서 개시된 조성물로부터 형성된 가교결합된 조성물을 제공한다.

[0017] 또 다른 측면에서, 본 발명 본 명세서에서 개시된 조성물로부터 형성된 적어도 1종의 구성요소를 포함하는 물품을 제공한다.

[0018] 또 다른 측면에서, 본 발명은 가교결합된 폴리프로필렌계 내에 분산된 충전제를 포함하는 가교결합된 물질을 제공하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 다층 탄성 바닥 타일을 도시한다.

도 2는 다층 타일을 형성하기 위한 탠덤 압출 코팅 공정을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 다양한 구현예는 적어도 (A) 프로필렌계 폴리머, 및 (B) 프로필렌계 폴리머 내에 분산된 충전제를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 추가로, 특정 구현예는 가교결합된 조성물 및 이러한 폴리머 물질을 사용하는 제조 물품, 및 폴리머 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 놀랍게도, 마이크로-크기의 또는 나노-크기의 무기 입자의 충전제 성분을 프로필렌계 폴리머에 첨가하는 것은 놀랍게도 낮은 수준의 내부 헤이즈를 유지하면서 고 수준의 내스크래치성/내마모성을 갖는 조성물을 제공하는 것을 발견했다.
- [0021] 프로필렌계 폴리머
- [0022] 일 구현예에서, 성분 A의 프로필렌계 폴리머는 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머이다. 추가 구현예에서, 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는 프로필렌/ α -올레핀 코폴리머이다.
- [0023] 일 구현예에서, 성분 A의 프로필렌계 폴리머는 프로필렌/에틸렌 인터폴리머이다. 추가 구현예에서, 프로필렌/에틸렌 인터폴리머는 프로필렌/에틸렌 코폴리머이다.
- [0024] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 중합된 형태로, 폴리머의 총 중량을 기준으로 (>)50 초과, 또는 (\geq)80 이상, 또는 85 이상, 또는 90 wt% 이상의 프로필렌 모노머 단위를 포함한다.
- [0025] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머(예를 들면, 플라스틱머 또는 엘라스토머)이다. 이러한 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는 약 100 J/g 미만의 융합열 및 3.5 미만의 MWD를 갖는 프로필렌의 반응기 등급 코폴리머를 포함한다. 이들 폴리프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는 플라스틱머로서, 일반적으로 약 100 J/g 미만의 융합열 및 3 내지 15 wt% 범위의 에틸렌 또는 다른 α -올레핀 중량%를 갖는다. 이들 폴리프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는 엘라스토머로서, 일반적으로 약 40 J/g 미만의 융합열 및 10 내지 15 wt%의 에틸렌의 범위의 에틸렌 또는 다른 α -올레핀 중량%를 갖는다.
- [0026] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 랜덤 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머이다. 랜덤 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는, 모노머가 폴리머 사슬을 가로질러 무작위로 분포된 인터폴리머이다.
- [0027] 프로필렌계 폴리머에 사용하기에 적합한 α -올레핀 코모노머의 예는 비제한적으로, C₂₋₂₀ (즉, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖음) 선형, 분지형, 또는 환형 α -올레핀을 포함한다. C₂₋₂₀ α -올레핀의 예는 에틸렌(본 발명의 목적상 α -올레핀으로 간주됨), 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 및 1-옥타데센을 포함한다. 구현예에서, α -올레핀은 또한 환형 구조 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 가질 수 있어, 결과적으로 α -올레핀 예컨대 3-사이클로헥실-1-프로펜(알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산을 생성할 수 있다. 예시적인 프로필렌/ α -올레핀 인터폴리머는 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐 코폴리머, 프로필렌/1-헥센 코폴리머, 프로필렌/1-옥텐 코폴리머, 또는 이들의 2종 이상의 조합을 포함한다.
- [0028] 본원에서 사용하기에 적합한 프로필렌계 폴리머의 상업적인 예는 비제한적으로, 랜덤 프로필렌/에틸렌 인터폴리머 플라스틱머 및 엘라스토머 예컨대 VERSIFY™ 폴리머(The Dow Chemical Company), VISTAMAXX™ 폴리머(ExxonMobil Chemical Co.), 및 LICOCENE™ 폴리머(Clariant) 및 지글러-나타 촉매화된 비-랜덤 프로필렌 코폴리머 예컨대 Braskem RCP 6D83K 및 DS6D81, Exxon Mobil PP 9122 및 PP 9513을 포함한다. 다른 예는 비정질 폴리(α -올레핀) 예컨대 EASTOFLEX™ 폴리머(Eastman Chemical Co.), REXTAC™ 폴리머(Hunstman), 및 VESTOPLAST™ 폴리머(Degussa)를 포함한다.
- [0029] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 1.0 내지 3.0, 또는 1.5 내지 2.5의 분자량 분포(MWD)를 갖는다. 다른 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 2.0 내지 4.0, 또는 2.0 내지 3.5, 또는 2.5 내지 3.0의 MWD를 갖는다.
- [0030] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 프로필렌의 좁은 분자량 분포(MWD) 및 좁은 코모노머 조성 분포 폭("CCDB")를 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는, 본 명세서에서 기재된 HTLC 시험 방법에 따라 결정된 바와 같이, 2 미만, 또는 1.5 미만, 또는 1 미만의 코모노머 조성 분포 폭("CCDB")를 갖는다.
- [0031] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는, 시차 주사 열량측정("DSC")에 의해 측정된 바와 같이, (\geq)25 % 이상, 또는 35 % 이상, 또는 40% 이상에서; 내지 60 % 이하, 또는 55% 이하, 또는 50% 이하, 또는 46% 이하까지의 결정도 퍼센트(%)를 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 25 내지 60 %, 또는 30 내지 55%, 또는 35 내지 55 %; 또는 40 내지 55%, 또는 40 내지 50 %의 %결정도를 갖는다.
- [0032] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 ASTM D-792에 따라 결정된 바와 같이 0.888g/cm³ 이상, 또는 0.892g/cm³ 이상, 또는 0.902 g/cm³ 이상에서 내지 0.910 g/cm³ 이하까지의 밀도를 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머

는 0.888 내지 0.910g/cc, 또는 0.892 내지 0.902g/cm³의 범위의 밀도를 갖는다.

[0033] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 230℃/2.16 kg에서 ASTM D1238에 의해 측정된 바와 같이, 0.5 이상, 또는 1 이상, 또는 1.5 이상, 또는 2.0 이상에서, 내지 30 이하, 또는 25 이하, 또는 20g/10분 이하까지의 용융 유량(MFR)을 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 0.5 내지 30, 또는 1.0 내지 25, 또는 2.0 내지 20g/10분(230℃/2.16 kg)의 MFR을 갖는다.

[0034] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 230℃/2.16 kg에서 ASTM D1238에 의해 측정된 바와 같이 3.0 이상, 또는 4.0 이상, 또는 5.0 이상, 또는 7.0 이상에서 내지 30 이하, 또는 25 이하, 또는 20 이하, 또는 15g/10분 이하까지의 용융 유량(MFR)을 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 3.0 내지 30, 또는 5.0 내지 25, 또는 5.0 내지 20, 또는 5.0 내지 15g/10분(230℃/2.16 kg)의 MFR을 갖는다.

[0035] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 적어도 100℃, 또는 적어도 105℃, 또는 적어도 110℃, 및 150℃ 미만, 또는 140℃ 미만, 또는 130℃ 미만의 용융점을 갖는다. 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 100 내지 150℃의 용융점을 갖는다.

[0036] 다양한 구현예에서, 프로필렌계 폴리머(성분 A)는 기재된 프로필렌계 폴리머 중 2종 이상의 조합일 수 있다. 예를 들면, 요망된 범위를 벗어나는 하나 이상의 특성을 갖는 프로필렌계 폴리머는, 두 폴리머의 블렌드가 요망된 특성을 갖도록 제2 프로필렌계 폴리머와 조합될 수 있다.

[0037] 다양한 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 80 wt% 이상, 또는 85 wt% 이상, 또는 90 wt% 이상에서, 내지 99.5 wt% 이하, 또는 98 wt% 이하, 또는 95 wt% 이하까지의 양으로 프로필렌계 폴리머(성분 A)를 포함한다. 다양한 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 80 내지 99.5 wt%, 또는 90 내지 99.5 wt%, 또는 85 내지 95 wt%의 양으로 프로필렌계 폴리머(성분 A)를 포함한다.

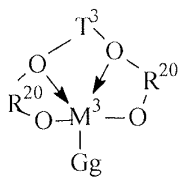
[0038] 프로필렌계 폴리머의 제조

[0039] 프로필렌계 폴리머를 제조하기 위해 사용된 생산 공정은 광범위하고 다양하며, 당업계에 공지되어 있다. 기재된 특성을 갖는 프로필렌계 폴리머를 제조하기 위한 임의의 종래의 또는 향후에 발견되는 생산 공정은 본원에 기재된 엘라스토머를 제조하는 데 이용될 수 있다. 프로필렌계 폴리머는 메탈로센 또는 다른 단일 부위 촉매, 및 지글러-나타 촉매를 비롯한 다양한 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

[0040] 일부 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 예를 들면, 미국특허 8,691,916에 기재된 바와 같이 진보된 촉매를 사용하여 제조된다.

[0041] 본 발명에 사용하기에 적합한 촉매 및 촉매 전구체는 WO2005/090426에 개시된 금속 착물, 특히, 20페이지 30행부터, 53 페이지 20행까지 기재된 것들을 포함한다. 적합한 촉매는 또한 미국특허 제7,608,668호, 미국특허 제7,858,706호, 미국특허 제7,951,882호, 미국특허 제7,355,089호, 또는 WO 2009/012215에 개시된다.

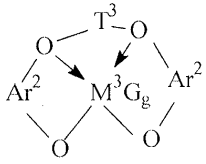
[0042] 특히 바람직한 촉매는 하기 식의 것들이다:



[0043]

[0044] 식 중, 각각의 R²⁰은, 독립적으로, 수소를 포함하지 않는 5 내지 20개의 원자를 함유하는 방향족 또는 불활성으로 치환된 방향족 기 또는 그것의 다가 유도체; T³은 수소를 포함하지 않는 1 내지 20개의 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 또는 실란 기, 또는 그것의 불활성으로 치환된 유도체이고; M³은 4족 금속, 바람직하게는 지르코늄 또는 하프늄이고; G는 음이온성, 중성 또는 2가 음이온성 리간드 기; 바람직하게는 수소를 포함하지 않는 최대 20개의 원자를 갖는 할라이드, 하이드로카르빌 또는 디하이드로카르빌아מיד 기이고; g는 이러한 G기의 수를 나타내는 1 내지 5의 수이고; 결합 및 전자 공여 상호작용은 각각 선 또는 화살표로 나타낸다.

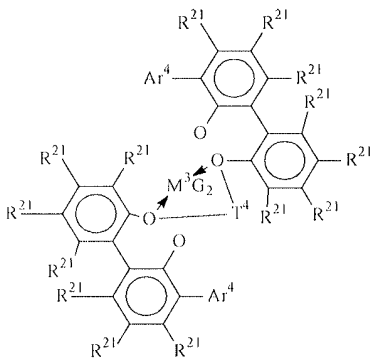
[0045] 바람직하게는, 이러한 착물은 하기 식에 해당된다:



[0046]

[0047] 식 중, T³은 수소를 포함하지 않는 2 내지 20개의 원자, 바람직하게는 치환된 또는 비치환된, C₃₋₆ 알킬렌기의 2가 가교기이고; 각각의 Ar²은 독립적으로, 각 경우에, 수소를 포함하지 않는 6 내지 20개의 원자의 아릴렌 또는 알킬- 또는 아릴-치환된 아릴렌기이고; M³은 4족 금속, 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고; G는 각각 독립적으로 음이온성, 중성 또는 2가 음이온성 리간드기이고; g는 이러한 X기의 수를 나타내는 1 내지 5의 숫자이고; 전자 공여 상호작용은 화살표로 나타낸다.

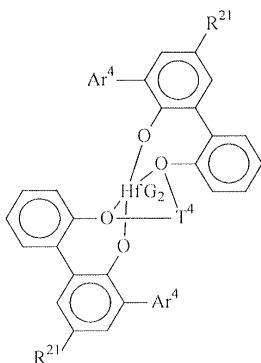
[0048] 전술한 식의 금속 착물의 바람직한 예는 하기 화합물을 포함한다:



[0049]

[0050] 식 중, M3은 Hf 또는 Zr이고, 각각의 Ar⁴는 독립적으로, C₆₋₂₀ 아릴 또는 그것의 불활성으로 치환된 유도체, 특히 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 또는 안트라센-5-일이고, T⁴는 C₃₋₆ 알킬렌기, C₃₋₆ 사이클로알킬렌기, 또는 불활성으로 치환된 그것의 유도체를 포함하고, R²¹은 독립적으로, 각 경우에, 수소를 포함하지 않는 최대 50개의 원자의 수소, 할로, 하이드로카르빌, 트리하이드로카르빌실릴, 또는 트리하이드로카르빌실릴하이드로카르빌이고; G는 독립적으로, 각 경우에, 수소를 포함하지 않는 최대 20개의 원자의 할로 또는 하이드로카르빌 또는 트리하이드로카르빌-실릴기이고, 또는 두 개의 G기는 함께 전술한 하이드로카르빌기 또는 트리하이드로카르빌실릴기의 2가 유도체이다.

[0051] 특히 바람직한 것은 하기 식의 화합물이다:

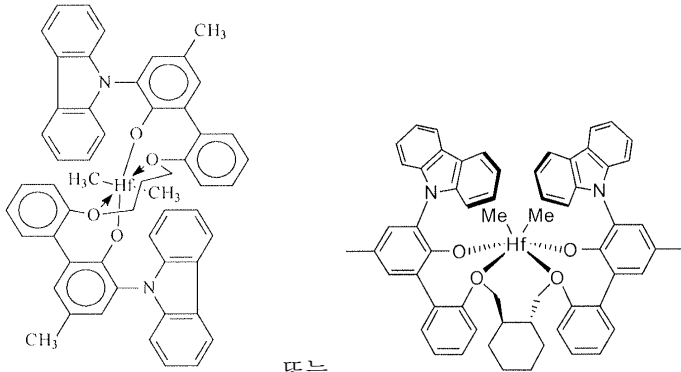


[0052]

[0053] 식 중, 각각의 Ar⁴는 3,5-디(이소프로필)페닐, 3,5-디(이소부틸)페닐, 디벤조-1H-피롤-1-일, 또는 안트라센-5-일이고, R²¹은 수소, 할로, 또는 C₁₋₄ 알킬, 특히 메틸이고, T⁴는 프로판-1,3-디일 또는 부탄-1,4-디일이고 G는

클로로, 메틸 또는 벤질이다.

[0054] 다른 적합한 금속 착물은 하기 식의 것들이다:



[0055] , 또는 .

[0056] 전술한 다가 루이스 염기 착물은 4족 금속의 공급원 및 중성 다작용성 리간드 공급원을 포함하는 표준 금속화 및 리간드 교환 절차에 의해 편리하게 제조된다. 추가로, 착물은 또한 대응하는 4족 금속 테트라아미드 및 하이드로카르빌화 제제, 예컨대 트리메틸알루미늄으로부터 출발하는 아미드 제거 및 하이드로카르빌화 방법에 의해 제조될 수 있다. 다른 기술들도 사용될 수 있다. 이들 착물은 그 중에서도, 미국특허번호 제6,320,005호, 제 6,103,657호, 제6,953,764호 및 국제공개 번호 WO 2002/038628 및 WO 2003/040195의 개시내용으로부터 공지되어 있다.

[0057] 프로필렌계 폴리머는 당업계에 일반적으로 공지된 바와 같이 기상, 슬러리 또는 용액 공정을 사용하여 제조될 수 있다.

[0058] 프로필렌계 폴리머(성분 A)는 각각이 본원에 기재된 프로필렌계 폴리머를 포함하는 2종 이상의 물질의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0059] 충전제(성분 B)

[0060] 일부 구현예에서, 본 조성물은 적어도 1종의 무기 충전제(성분 B)를 포함한다. 구현예에서, 무기 충전제(성분 B)는 조성물로 제조된 코팅물 또는 다른 층(예를 들면, 마모층)의 경도 저항성 및 내스크래치성 및 내마모성을 개선시키기 위해 조성물에 포함된다.

[0061] 일부 구현예에서, 충전제 입자(성분 B)의 양, 크기 및 유형은 층(예를 들면, 마모층)으로서 도포된 조성물이 고수준의 접촉 투명성 갖도록 선택된다.

[0062] 일부 구현예에서, 충분한 양의 충전제(성분 B)는 층의 접촉 투명성을 방해하지 않는 요망된 수준의 내마모성을 갖는 표면 덮개(예를 들면, 마모층)를 제공하기 위해 조성물에 포함된다. 내마모성은 예를 들면, 타베 마모시험, 가드너 스크러버 시험, 걸기 테스트, 및 기타 동종의 것에 의해 결정될 수 있다. 구현예에서, 본 조성물 중 충전제(성분 B)의 농도는 1 마이크로미터 미만의 스크래치 깊이 및 40% 미만의 내부 헤이즈를 갖는 10 내지 60 mils의 두께를 갖는 층(예를 들면, 마모층)을 제공하기에 충분하다.

[0063] 다양한 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 wt% 이상, 또는 1 wt% 이상, 또는 1.5 wt% 이상에서, 내지 10 wt% 이하, 또는 8 wt% 이하, 또는 5 wt% 이하, 또는 4 wt% 이하, 또는 3 wt% 이하, 또는 2 wt% 이하까지의 양으로 충전제(성분 B)를 포함한다. 구현예에서, 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5, 또는 0.5 내지 4, 또는 0.5 내지 3, 또는 0.5 내지 2, 또는 1 내지 2 wt%의 양으로 충전제(성분 B)를 포함한다.

[0064] 일부 구현예에서, 입자는 과립 또는 분말화된 형태이다. 구현예에서, 입자는 구형, 과립, 혈소관 또는 덩어리와 같은 막대 모양으로 형상화될 수 있다.

[0065] 일부 구현예에서, 입자의 크기는 입자가 물질의 내부 헤이즈를 증가시킬 수 있는 2.5° 보다 큰 각도로 광을 산란을 최소화하거나 산란하지 않도록 한다.

[0066] 일부 구현예에서, 충전제는 230 m²/g 미만, 또는 190 m²/g 미만, 또는 150 m²/g 미만, 또는 100 m²/g 미만, 또는 50 m²/g 미만, 또는 25 m²/g 미만, 또는 10 m²/g 미만의 그램 당 평균 표면적을 갖는 입자를 포함한다. 구현

예에서, 충전제 입자는 5 내지 10 m^2/g 의 표면적을 갖는다.

- [0067] 일부 구현예에서, 충전제는 230 m^2/g 미만, 또는 220 m^2/g 미만, 또는 210 m^2/g 미만인 그램당 비표면적을 갖는 입자를 포함한다.
- [0068] 일부 구현예에서, 충전제 입자는 3 이상, 또는 4 이상, 최대 12, 또는 최대 10, 또는 최대 8, 또는 최대 6, 또는 최대 5.5, 또는 최대 5의 pH를 갖는다. 구현예에서, 충전제 입자는 3 내지 12, 또는 3 내지 6의 pH, 또는 4 내지 5.5의 pH를 갖는다.
- [0069] 적합한 충전제는 비제한적으로, 실리콘 디옥사이드(실리카, SiO_2), 산화알루미늄(알루미나, Al_2O_3), 산화티타늄(티타니아, TiO_2), 탄화규소(SiC), 유리 입자, 유리 구슬, 플라스틱 그릿, 석영, 석탄 플라이 애쉬, 탈산칼슘, 바륨 설페이트, 카본블랙, 산화금속, 무기 물질, 천연 물질, 알루미늄 3수화물, 알루미늄 실리케이트, 수산화마그네슘, 보크사이트, 탈크, 마이카, 중정석, 카올린, 실리카, 사용후 유리, 후- 산업 유리, 합성 및 천연 섬유, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 구현예에서, 충전제는 소수성, 발연 실리카이다.
- [0070] 이러한 충전제는 당해 기술에 공지되어 있고 상업적으로 입수가능하다. 상업적으로 입수가능한 충전제의 예는 Evonik Industries AG로부터 입수 가능한 AEROSIL 소수성 발연 실리카, 예를 들면, AEROSIL R7200 및 AEROSIL R9200 발연 실리카 및 Minex 알루미늄 실리케이트, 예를 들면 Minex 12를 포함한다.
- [0071] 일부 구현예에서, 충전제는 열전도성 충전제이다. 추가 구현예에서, 열전도성 충전제는 단일 충전제 또는 적어도 하나의 특성, 예컨대 충전제의 입자 형상, 평균 입자 크기, 입자 크기 분포, 및 유형이 상이한 2종 이상의 충전제의 조합이다.
- [0072] 일부 구현예에서, 충전제는 충전제-함유 마스터배치를 제조하기 위해 프로필렌계 폴리머 중에 용융-혼합될 수 있다. 구현예에서, 동일한 프로필렌계 폴리머는 충전제 마스터배치를 제조하기 위해 사용되는 프로필렌계 폴리머로서 성분 A에 사용된다. 구현예에서, 상이한 프로필렌계 폴리머는 성분 A 폴리머 및 충전제 마스터배치에 사용된다. 성분 A 폴리머 및 충전제 마스터배치 모두에 대해서 동일한 프로필렌계 폴리머의 사용은 혼용성 및 상기 두 성분 사이에 더 나은 계면을 촉진시킨다. 구현예에서, 충전제는 마스터배치를 제조하기 위해 랜덤 프로필렌계 코폴리머와 조합된다.
- [0073] 마스터배치 상에 충전제 장입은 10 wt% 이상, 또는 30 wt% 이상, 또는 40 wt% 이상, 최대 90 wt% 이하, 또는 최대 85 wt% 이하, 또는 최대 80 wt% 이하일 수 있다. 구현예에서, 마스터배치는 20 wt% 내지 90 wt%, 또는 30 wt% 내지 85 wt%, 또는 40 wt% 내지 80 wt%의 충전제 장입을 가질 수 있다.
- [0074] *첨가제*
- [0075] 일부 구현예에서, 본 조성물은 선택적으로 1종 이상의 양립가능한 첨가제를 포함할 수 있다. 구현예에서, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt%의 양으로 1종 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0076] 적합한 첨가제는 비제한적으로, 가교결합제, 산화방지제, 현탁액 보조제, 공정 오일, 가스제, 윤활제, 점도 조절제, 슬립제, 향-차단제, 점착부여제, 커플링제, 가공 조제, 자외선(UV) 흡수제 또는 안정제, 향미생물제, 대전방지 제제, 착색제 또는 안료, 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 첨가제는 그것의 요망된 효과를 달성하기 위해 요망된 양으로 사용될 수 있다.
- [0077] 적합한 산화방지제의 예는 비제한적으로, 헥사메틸렌 페놀, 비스페놀, 및 티오비스페놀, 및 치환된 하이드로퀴논을 포함한다. 상업적으로 입수가능한 산화방지제의 예는 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 IRGANOX™ 1010 및 IRGAFOX™ 168; Ciba-Geigy Corp로부터 입수 가능한 IRGANOX™ 1076을 포함한다.
- [0078] 가공 조제의 예는 비제한적으로, 왁스(예를 들면 폴리에틸렌 왁스, 식물성 왁스, 석유 왁스), 카복실산의 금속염(예를 들면, 스테아르산아연, 칼슘 스테아레이트, 등), 지방산(예를 들면, 스테아르산, 올레산, 에루스산, 등), 지방 아미드(예를 들면, 스테아르아미드, 등), 에틸렌 옥사이드의 폴리머, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 코폴리머, 비이온성 계면활성제, 및 폴리실록산을 포함한다.
- [0079] *혼합*
- [0080] 조성물은 비제한적으로, 성분의 용융 블렌딩을 위한 혼합기와 같은 설비, 및 단일 및 트윈 스크류 압출기, 정적 혼합기, 패럴 연속 혼합기, 밴버리 혼합기 뿐만 아니라 밀착 접촉으로 성분을 분산시키도록 설계된 다른 기계 및 공정을 포함하는 연속 혼합 절차를 위해 사용된 설비를 사용하여, 본 명세서에서 기재된 성분의 혼합물을 제

공하는 종래의 또는 이후에 발견된 절차에 의해 제조될 수 있다.

- [0081] 일부 구현예에서, 충전제 또는 충전제-함유 마스터배치는 용융-혼합 방법을 사용하여 프로필렌계 폴리머(성분 A)와 용융-혼합된다. 충전제 및 프로필렌계 폴리머의 용융 혼합은 종래의 또는 이후에 발견된 용융-혼합 절차에 의해 달성될 수 있다. 예를 들면, HAAKE 용융 혼합기에서의 용융 압출 또는 혼합이 사용될 수 있다. 그 다음, 구현예에서, 충전제(성분 B) 또는 충전제-함유 마스터배치는 최종 생성물 조성물 중 충전제의 요망된 농도를 제공하도록 결정된 양으로 프로필렌계 폴리머(성분 A)에 첨가될 수 있다. 첨가제가 사용된다면, 첨가제는 임의의 시간에서 마스터배치 상, 비-마스터배치 상, 또는 조합된 물질에서 용융-혼합될 수 있다.
- [0082] 일부 구현예에서, 본 조성물은 80 내지 99.5 wt%의 양의 프로필렌계 폴리머(성분 A), 0.5 내지 10 wt%의 양의 충전제(성분 B), 및 선택적으로, 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 wt%의 양의 1종 이상의 첨가제를 포함한다.
- [0083] 상기 조성물의 일부 구현예에서, 본 조성물 중 프로필렌계 폴리머(성분 A)와 충전제(성분 B)의 조합된 wt%는 조성물의 총 중량을 기준으로 (\geq) 95 wt% 이상, 또는 \geq 98 wt% 이상, 또는 \geq 99 wt% 이상이다.
- [0084] 일부 구현예에서, 성분 A 대 성분 B의 중량 비는 20 초과, 50 초과, 60 초과, 80 초과, 최대 200이다.
- [0085] 일부 구현예에서, 조성물은 2 내지 13g/10분, 또는 4 내지 11g/10분(230°C/2.16 kg)의 MFR을 갖는다.
- [0086] 일부 구현예에서, 조성물은 시차 주사 열량측정("DSC")에 의해 측정된 바와 같이 (\geq) 30 % 이상, 또는 35 % 이상, 또는 40% 이상에서; 내지 75 % 이하, 또는 70% 이하, 또는 65% 이하, 또는 (\leq) 60% 이하, 또는 55% 이하까지의 결정도(%)를 갖는다. 구현예에서, 조성물은 30 내지 75%, 또는 35 내지 70%, 또는 40 내지 65%, 또는 40 내지 60%, 또는 40 내지 55%의 결정도(%)를 갖는다.
- [0087] 일부 구현예에서, 조성물은 Krauss Maffei KM 110-390/390 CL 사출 성형기를 사용하여 사출 성형된 플레이그 상에서 측정된 바와 같이 (\leq) 1.00 μm 이하, 또는 0.95 μm 이하, 또는 0.90 μm 이하, 또는 0.85 μm 이하의 스크래치 깊이(μm)를 가지고, 16.5 mm x 19 mm x 3 mm(4 in x 6 in x 0.125 in)의 치수를 가지고, 단일 성형을 사용하여 150 rpm의 속도 및 200°C의 온도에서 생성된다.
- [0088] 일부 구현예에서, 조성물은 psi 단위의 모듈러스(평균-10%)가 ($>$) 3000 psi 이상, 또는 3200 psi 이상, 또는 3400 psi 이상을 가지고; 구현예에서, 조성물은 3000 내지 6000 psi, 또는 3200 내지 6000 psi, 또는 3400 내지 6000 psi의 모듈러스(평균-10%)를 갖는다.
- [0089] 조성물은 본원에서 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0090] 제조 물품
- [0091] 일부 구현예에서, 본 조성물은 기관(예를 들면, 다층 기관) 예컨대, 비제한적으로, 타일, 탄성 바닥재, 슬립-저항성 바닥재, 벽 종이, 카운터톱, 벽지, 자동차 대쉬 보드, 자동차 코팅물, 및 벽지 등의 표면 상의 최상층 또는 최외부 마모층으로서 사용될 수 있다.
- [0092] 다양한 구현예에서, 본 조성물은 적층된 기관(예를 들면, 바닥 덮개) 상에 마모층을 형성하기 위해 다른 물질과 조합될 수 있다.
- [0093] 도 1은 다층 탄성 바닥 타일의 예를 도시한다. 구현예에서, 적층된 기관(10)은 베이스 기관(12), 베이스 기관(12)의 표면에 부착된 장식층(또는 인쇄된 층)(14), 및 장식(또는 인쇄된) 층(14)의 표면에 겹쳐져서 부착된 본 발명의 조성물을 포함하는 마모층(16)을 포함할 수 있다. 구현예에서, 적층된 기관은 1종 이상의 추가 물질 층을 포함할 수 있다. 구현예에서, 장식층(또는 인쇄된 층)은 그라비아 인쇄물, 디지털 인쇄물, 플렉소 인쇄물, 전사 인쇄물, 패드 인쇄물, 스탬핑 인쇄물, 장식용의 인쇄물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 구현예에서, 장식층(또는 인쇄된 층)은 구현예에서, 1종 이상의 폴리머 필름 및/또는 종이를 포함하는 기관을 포함한다. 구현예에서, 장식층(또는 인쇄된 층)은 비-PVC 열가소성 필름(예를 들면, 아크릴, 폴리올레핀, 이오노머, 폴리에스테르, 등)을 포함한다. 구현예에서, 본 발명의 조성물을 포함하는 마모층은 단일 층 또는 다중 층 구조로서 장식층(또는 인쇄된 층)의 표면에 도포될 수 있다. 구현예에서, 마모층의 두께는 10 내지 60 mils, 또는 15 내지 45 mils일 수 있다. 마모층은 너무 얇아서 좋지 못한 내오염성이 발생하면 안되지만, 내부 헤이즈 및/또는 가요성을 손상시키지 않기 위해 너무 두껍지 않아야 한다.
- [0094] 구현예에서, 조성물로 형성된 층은 1 μm 미만의 스크래치 깊이 값 및 40% 미만의 내부 헤이즈 값을 갖는다.

- [0095] 다층 필름을 포함하는 필름은 취입 필름 공정을 포함하는 캐스트 또는 진입 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 조성물은 또한 수많은 종래의 기술 및 장치의 임의의 하나에 의해 물품으로 가공될 수 있다. 예시적인 공정은 비제한적으로, 사출 성형, 압출 성형, 열성형, 압축 성형, 회전성형, 슬러쉬 성형, 오버 성형, 인서트 성형, 취입 성형, 칼렌더링, 및 당해 분야의 숙련가에 잘 알려진 다른 공정 기술을 포함한다.
- [0097] 물품은 비제한적으로, 시트, 성형된 상품 및 압출된 부품을 포함한다. 추가 물품은 자동차 부품, 튜 마개, 벨트, 호스, 와이어 및 케이블 재킷 및 절연, 밀봉재, O-고리, 타이어 구성요소, 컴퓨터 부품, 건축 자재 등을 포함한다.
- [0098] 물품은 본원에 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0099] 정의
- [0100] 다르게 언급되지 않는 한, 문맥으로부터 암시적으로 또는 당 업계에서 통상적인 모든 부분 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본원의 출원일 당일의 상황이다.
- [0101] 미국 특허 실무의 목적 상, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 당 업계의 합성 기술, 생성물 및 공정 설계, 폴리머, 촉매, 정의(본원에서 구체적으로 제공된 임의의 정의와 모순되지 않는 범위 내에서) 및 일반적인 지식의 개시내용과 관련하여 그 전체(또는 이에 상응하는 미국 버전은 참고 문헌으로 포함됨)가 참조로 포함된다.
- [0102] 본 개시에서의 수치 범위는 근사치이며, 따라서 달리 지시되지 않는 한, 범위를 벗어나는 값을 포함 할 수 있다. 수치 범위는 하위값부터 하나의 단위로 증가되고, 하위 값과 상위 값을 포함하는 모든 값들을 포함하며, 단, 임의의 하위 값과 임의의 상위 값 사이에 적어도 두 개의 단위가 분리되어 있다. 예를 들어, 조성, 물리적 또는 다른 특성, 예컨대, 예를 들면, 분자량, 중량 백분율 등이 100 내지 1,000 인 경우, 그 의도는 모든 개별 값, 예컨대 100, 101, 102 등, 그리고 하위 범위, 예컨대, 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명확히 열거된다는 것이다. 1 미만이거나 또는 1 초과의 분수(예컨대, 0.9, 1.1 등)를 포함하는 값을 포함하는 범위에 대해, 하나의 단위는 적절하게 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 10보다 작은 한 자리 숫자(예를 들어, 1 내지 5)를 포함하는 범위에 대해, 하나의 단위는 일반적으로 0.1로 간주된다. 이들은 단지 의도 된 것의 예일 뿐이며, 열거 된 최저 값과 최고 값 사이의 수치 값의 모든 가능한 조합은 이 개시 내용에 명시적으로 언급된 것으로 간주된다. 본 발명 조성물 내의 다양한 성분, 및 이들 조성물 및 이들 조성물로 제조된 광학 케 이블 보호 성분이 정의되는 다양한 특징 및 특성에 대한 수치 범위가 본 개시 내용에 제공된다.
- [0103] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 "중형비"는 가장 긴 치수의 평균값 대 가장 짧은 치수의 평균값의 비율을 지칭 한다. 막대 또는 침상 입자에 대해, 중형비는 입자 길이(즉, 가장 긴 치수)의 평균 값 대 입자 폭 또는 직경(즉, 가장 짧은 치수)의 평균 값의 비율을 지칭한다. 플레이트-유사 형상을 가지는 입자에 대해, 중형비는 입자 폭 또는 직경(즉, 가장 긴 치수)의 평균 값 대 입자 두께(즉, 가장 짧은 치수)의 평균 값의 비율을 지칭한다. 구형체에 대해, 중형비는 입자의 긴 축과 짧은 축 사이의 비율을 지칭한다.
- [0104] 본 명세서에서 사용되는 "조성물" 및 이와 유사한 용어는 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미하며, 조성물 뿐만 아니라 조성물의 물질로 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.
- [0105] "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는(having)" 및 이들의 파생어는 이들이 구체적으로 개시 되어 있던지 아니던지, 임의의 추가 구성요소, 단계 또는 절차를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 의 심의 여지를 피하기 위해, "포함하는"이라는 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 중합성이든 아니든, 다 르게 언급되지 않는 한, 임의의 추가의 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 대조적으로, "본질적으 로 구성된(consisting essentially of)"이라는 용어는 조작 가능성에 필수적이지 않은 것들을 제외하고, 다른 구성 요소, 단계 또는 절차를 후속 인용의 범위에서 제외한다. "구성되는"이라는 용어는 구체적으로 묘사되거나 나열되지 않은 임의의 구성 요소, 단계 또는 절차를 제외한다.
- [0106] 본 명세서에서 사용된 "엘라스토머" 및 유사한 용어는 점탄성을 갖는 폴리머를 나타낸다. 일반적으로, 엘라스토 머는 다른 물질, 예컨대 열가소성물질에 비해 더 낮은 인장 탄성을 및 더 높은 파괴 변형률을 가질 것이다.
- [0107] 본 명세서에서 사용된 "에틸렌계 폴리머" 및 유사한 용어는 중합된 형태로, 다수의 에틸렌 모노머(폴리머의 중 량을 기준으로)를 포함하는 폴리머를 지칭하고 선택적으로 1종 이상의 코모노머를 포함할 수 있다.
- [0108] 본 명세서에서 사용되는 "폴리머" 및 이와 유사한 용어는 동일하거나 상이한 유형의 모노머를 중합시켜 제조된

폴리머 화합물을 지칭한다. 따라서, 일반적인 용어 폴리머는 용어 호모 폴리머(미량의 불순물이 폴리머 구조에 혼입될 수 있다는 점을 포함해서, 단 하나의 유형의 모노머만으로 제조된 폴리머를 지칭하기 위해 사용됨) 및 본원에서 정의된 인터폴리머라는 용어를 포함한다. 미량의 불순물, 예컨대 촉매 잔류물이 폴리머 내로 및/또는 폴리머 내에 혼입될 수 있다.

- [0109] 본 명세서에서 사용된 "인터폴리머" 및 유사한 용어는 적어도 두 개의 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 의미한다. 따라서 일반 용어 인터폴리머는 코폴리머(2개의 상이한 유형의 모노머로 제조된 폴리머를 지칭하는데 사용됨), 및 2개 초과 상이한 유형의 모노머로 제조된 폴리머(예를 들면, 삼원중합체(3개의 상이한 모노머 유형) 및 사원중합체(4개의 상이한 모노머 유형))를 포함한다.
- [0110] 본 명세서에서 사용된 "올레핀계 폴리머"는 폴리머의 중량을 기준으로 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 올레핀(예를 들면, 프로필렌 또는 에틸렌) 및 선택적으로 1종 이상의 코모노머를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 올레핀계 폴리머는 중합된 형태로, 폴리머의 중량을 기준으로, 대다수의 올레핀(예를 들면, 프로필렌 또는 에틸렌) 및 선택적으로 1종 이상의 코모노머를 포함한다.
- [0111] 본 명세서에서 사용된 "플라스토퍼" 및 유사한 용어는 가열될 때 연화되고, 냉각될 때 경화되는 폴리머를 나타내지만, 여전히 가요성을 유지한다.
- [0112] 본 명세서에서 사용된 "판상", "판형(platelike)" 및 유사한 용어는 얇고 평평한 플레이트 또는 시트와 유사한 입자의 형태 또는 형상을 지칭한다.
- [0113] 본 명세서에서 사용되는 "폴리머" 및 이와 유사한 용어는 동일하거나 상이한 유형의 모노머를 중합시켜 제조된 폴리머 화합물을 지칭한다. 일반 용어 폴리머는 본 명세서에서 정의된 바와 같이 용어 "인터폴리머"를 포함한다. 미량의 불순물, 예컨대 촉매 잔류물이 폴리머 내로 및/또는 폴리머 내에 혼입될 수 있다.
- [0114] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌계 폴리머"는 폴리머의 중량을 기준으로 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌, 및 선택적으로 1종 이상의 코모노머를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌계 폴리머는 폴리머의 중량을 기준으로 중합된 형태로, 대다수의 프로필렌 모노머 및 선택적으로 1종 이상의 코모노머를 포함한다.
- [0115] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌계 인터폴리머", "프로필렌계 엘라스토퍼" 및 유사한 용어는 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌 모노머 (폴리머의 총 중량을 기준으로), 및 적어도 1종의 코모노머를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌계 인터폴리머, "프로필렌계 엘라스토퍼" 및 유사한 용어는 중합된 형태로, 대다수 중량 퍼센트(wt%)의 프로필렌 모노머(폴리머의 총 중량을 기준으로) 및 적어도 1종의 코모노머를 포함한다.
- [0116] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌/α-올레핀 인터폴리머"는 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌 모노머(인터폴리머의 중량을 기준으로) 및 적어도 1종의 α-올레핀을 포함하는 인터폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌/α-올레핀 인터폴리머는 중합된 형태로, 대다수의 프로필렌 모노머(인터폴리머의 중량을 기준으로), 및 적어도 1종의 α-올레핀을 포함한다.
- [0117] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌/α-올레핀 코폴리머"는 단 2종의 모노머 유형으로서 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌 모노머(코폴리머의 중량을 기준으로) 및 α-올레핀을 포함하는 코폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌/α-올레핀 코폴리머는 단 2종의 모노머 유형으로서 중합된 형태로, 대다수의 프로필렌 모노머(코폴리머의 중량을 기준으로), 및 적어도 1종의 α-올레핀을 포함한다.
- [0118] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌/에틸렌 코폴리머"는 단 2종의 모노머 유형으로서 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌 모노머(코폴리머의 중량을 기준으로) 및 에틸렌을 포함하는 코폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌/에틸렌 코폴리머는 단 2종의 모노머 유형으로서 중합된 형태로, 대다수 중량 퍼센트(wt%)(즉, >50 wt%)의 프로필렌 모노머(코폴리머의 중량을 기준으로) 및 에틸렌을 포함한다.
- [0119] 본 명세서에서 사용된 "프로필렌 랜덤 인터폴리머", "프로필렌 랜덤 코폴리머" 및 유사한 용어는 중합된 형태로, 50 wt% 이상의 프로필렌 모노머(폴리머의 중량을 기준으로) 및 폴리머 사슬을 가로질러 무작위로 분포된 적어도 1종의 코모노머를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 바람직하게는, 프로필렌 랜덤 인터폴리머 "프로필렌 랜덤 코폴리머" 및 유사한 용어는 중합된 형태로, 대다수 중량 퍼센트(wt%)의 프로필렌 모노머(폴리머의 중량을 기준으로) 및 폴리머 사슬을 가로질러 무작위로 분포된 적어도 1종의 코모노머를 포함한다.

- [0120] 시험 방법
- [0121] 본 명세서에서 제공된 바와 같은 폴리머의 밀도(g/cm³)는 ASTM 국제("ASTM") 방법 D792에 따라 결정된다. 각각의 샘플을 굽힘 탄성률 시험에 대해 하기에 논의된 바와 같이 압축 성형하였다. 23°C에서 이소프로필 알코올을 샘플 액침에 사용하였다. 평균 세 번(3)의 측정이 수행되었다.
- [0122] 총 (전체) 헤이즈 및 내부 헤이즈는 주조 필름 또는 사출 성형된 플라크 상의 투명한 플라스틱의 헤이즈 및 발광 투과율에 대한 표준 시험 방법, ASTM D1003-07을 사용하여 측정한다(하기의 실험적 부문 참조). 시료를 통과하는 광 투과율은 전방 산란에 의해 입사 빔으로부터 벗어난다. 본 방법의 목적 상, 평균 2.5° 초과로 벗어나는 광속(luminous flux)만이 헤이즈로 간주된다. 5개의 샘플은 대략 6" x 6"의 표면적에 걸쳐 제조된다. 보다 균질한 샘플 선택을 제공하기 위해서 샘플을 두 축에서 무작위로 선택한다. 샘플을 링 고정물에 넣어 표면 주름을 제거한다. 내부 헤이즈 샘플 시료는 양면에 면 면봉을 사용하여, 광유로 코팅하여 측정된 총 헤이즈를 그것의 벌크(내부 헤이즈) 및 표면(외부 헤이즈) 성분으로 분리한다. 보정된 샘플을 실행한 후, 각각의 시료는 트랜스미터를 가로질러 유지되고 그 결과가 기록된다. 플랫 헤드형 디지털 마이크로미터를 사용하여 평균 세 번 읽은 시료 두께가 측정된다.
- [0123] 본 명세서에서 제공된 바와 같은 용융 용량(MFR)(g/10 분)은 ASTM D1238(230°C/2.16 kg에서)에 따라 결정된다.
- [0124] 용융 지수(I₂)는 ASTM 방법 D1238에 따라 결정된다. 달리 지적되지 않는 한, 용융 지수(I₂)는 190°C/2.16 kg에서 측정되고 10분당 용출량(g/10분)으로 보고된다.
- [0125] 단일축력에서 응력-변형 거동으로서의 psi 단위의 모듈러스(평균-10%)는 ASTM D1708 미세 장력 시료를 사용하여 결정된다. 미세 장력 시험에 사용된 플라크를 Tetrahedron 프레스를 사용하여 압축 성형하여 제조하였다. 폴리머를 190°C에서 1분 동안 5 klb로 예비 용융했고, 5분 동안 30 klb로 가압한 다음 17°C에서 1분 동안 차가운 플레이트 사이에서 냉각시켰다. 샘플의 게이지 길이는 22 mm였고 샘플을 23°C에서 554% min⁻¹에서 INSTRON으로 신장시켰다. 인장 강도 및 파단 연신율을 평균 5개의 시료에 대해 보고하였다. 공칭 플라크의 두께는 5 mm였다.
- [0126] ksi에서의 굽힘 탄성률(평균-굽힘 탄성률)은 ASTM D-790에 따라 측정된다. 굽힘 탄성률 시험에 사용된 플라크를 압축 성형에 의해 제조하였다. 조성물을 Carver 프레스에서 130°C에서 가벼운 압력(15분 동안 6000 psi)하에 가압하였다. 그 다음 상기 프레스는 3회 개방되고 폐쇄되어, 재료를 부드럽게 하고, 공기가 빠져 나올 수 있도록 한다. 그 다음, 압력을 15 tons(30,000 lbs)으로 증가시키고, 이 시점에, 프레스 압반을 15°C/분의 속도로, 50°C 미만의 온도로 냉각시켰다. 각각 5in x 0.5in x 0.125in인 5개의 시험 막대를, 압축 성형된 플라크(10 in x 7 in x 0.120 in)에서 다이 커팅(die cut)했다. ASTM D-790에 따라 2 인치 떨어진 두 개의 반경에 놓인 막대로서, 0.05 인치/분으로 이동하는 적재 노우즈(loading nose)를 사용하여 막대를 구부리는 시험과 관련된다. 본원에 보고된 데이터는 5개의 샘플 시료의 평균 굽힘 탄성률을 나타낸다.
- [0127] 분자량 분포(MWD), 또한 일명 "다분산도 지수"(PDI)는 중량 평균 분자량 대 수 평균 분자량(M_w/M_n)의 비율로 정의된다. M_w 및 M_n는 종래의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)사용하여 당해 분야에서 공지된 방법에 따라 측정된다.
- [0128] 피센트(%) 결정도. 시차 주사 열량측정(DSC)은 에틸렌계(PE) 폴리머 샘플 및 프로필렌계(PP) 폴리머 샘플 중 결정도(%)를 측정하기 위해 사용된다. 약 5 내지 8 mg의 필름 샘플을 계량하고 DSC 팬에 넣었다. 필름 샘플은, 190°C, 20000 psi, 30 초에서 "0.1 내지 0.2 그램"의 샘플을 가압하여 형성함으로써 "1 mil 두께" 필름을 형성하였다. 닫힌 대기를 보장하기 위해 팬 상에 뚜껑을 주름지게 하였다. 샘플 팬을 DSC 셀에 넣은 다음 대략 10°C/min의 속도로, PE의 경우 180°C(PP의 경우 230°C)의 온도로 가열하였다. 샘플을 3분 동안 해당 온도에서 등온적으로 유지하였다. 그 다음 샘플을 10°C/min의 속도로, PE의 경우 -60°C(PP의 경우 -40°C)로 냉각시키고, 3분 동안 해당 온도에서 등온적으로 유지하였다. 그 다음, 샘플을 완전한 용융(제2 열)될 때까지 10°C/min의 속도로 가열하였다. 결정도(%)는 제2 열 곡선으로부터 결정된 융합열(H_f)을 PE의 경우 292 J/g(PP의 경우, 165 J/g)의 이론 융합열로 나누고, 이 양에 100을 곱하여 계산하였다(예를 들면, % 결정체. = (H_f / 292 J/g) x 100(PE의 경우); 및 % 결정체. = (H_f / 165 J/g) x 100 (PP의 경우)). 달리 언급되지 않는 한, 각각의 폴리머의 용융점(s)(T_m)은 제2 열 곡선으로부터 결정되었고, 결정화 온도(T_c)는 제1 냉각 곡선으로부터 결정되었다.
- [0129] 내스크래치성(5-핑거). 5개의 핑거 스크래치 손상(mar) 측정을 ASTM 방법 D7027에 따라 수행하였다. 이동가능한 슬레지(sledge) 및 5개의 금속 핑거 - 250 mm 길이를 구비한 기계식 구동 장치이다. 본 시험 방법에 사용된 핑

거는 직경이 1.0 ± 0.1 mm인 고도로 연마된 강철 볼이다. 각각의 핀은 적어도 140mm의 길이 및 10 mm의 폭인 시험 물질의 표면 상에 표준력(1.38 N, 2.73 N, 5.44 N, 6.78 N, 및 11.03 N)을 가하는 상이한 중량으로 장입되었다. 적절한 중량을 각 핑거의 최상부에 부가하였고, 중량이 핀 위치 및 중량에 따라 조정되었다. 스크래치 깊이 측정을 레이저 스캐닝 현미경검사(LSM)를 통해 11.03 N에서 각각의 샘플 시료에 대해 획득하였다. LSM 이미지 데이터는 408 nm 파장의 바이올렛 레이저가 장착된 레이저 스캐닝 현미경을 사용하여 수집되었다. 20X 대물 렌즈는 이미지 수집에 사용되었고, 6개의 이미지를 함께 스티치하여 분석하였다. 스크래치 영역의 프로파일을 따라 취한 5개의 스크래치 깊이 측정의 평균이 각각의 샘플에 대해 보고되었다. 각 측정은 샘플 시료의 평평한 영역에서 스크래치의 중간까지를 취하였다(실험적 부문 참조). 표 3에서, "내스크래치성(5-핑거)" 시험 방법의 순위(1 내지 5)에 대해 : 순위 1의 경우, 스크래치 마크가 1.38 N이하의 힘에서 관측되고; 순위 2의 경우, 스크래치 마크가 1.38 N 초과 및 2.73 N 이하의 힘에서 관측되고; 순위 3의 경우, 스크래치 마크가 2.73 N 초과 및 5.44 N이하의 힘에서 관측되고; 순위 4의 경우, 스크래치 마크가 5.44 N 초과 및 6.78 N이하의 힘에서 관측되고; 순위 5의 경우, 스크래치 마크가 6.78 N 초과 및 11.03 N이하의 힘에서 관측된다.

- [0130] 코모노머 조성 분포 폭(CCDB)은 하기 고온 액체 크로마토그래피(HTLC) 방법에 따라 결정된다. HTLC를 미국특허 제8,076,147호, 미국특허 제8,318,896호, 및 미국특허 제8,691,916호에 개시된 방법에 따라 수행한다. 샘플을 하기 방법론에 의해 분석한다.
- [0131] Waters GPCV2000 고온 SEC 크로마토그래프를 재구성하여 HT-2DLC 계기 장비를 제조한다. 두 대의 Two Shimadzu LC-20AD 펌프가 2원 혼합기를 통해 GPCV2000의 인젝터 밸브에 연결된다. 제1 차원(D1) HPLC 칼럼은 인젝터와 10-포트 스위치 밸브(Valco Inc.)사이에 연결된다. 제2 차원(D2) SEC 칼럼은 10-포트 밸브와 적외선 흡광도 검출기(IR5) 사이에 연결된다. IR5 검출기는 농도 및 조성물 측정 둘 모두에 사용된다. IR5 검출기는 PolymerChar(스페인 발렌시아)에서 제공된다.
- [0132] 칼럼: D1 칼럼은 Thermo Scientific으로부터 구입한 고온 HYPERCARB 흑연 칼럼(2.1×100 mm)이다. D2 칼럼은 Varian(10×100 mm)에서 구입한 PLRapid-M 칼럼이다.
- [0133] 시약: HPLC 등급 트리클로로벤젠(TCB)은 Fisher Scientific으로부터 입수할 수 있다. 데칸 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(Ionol)은 Aldrich으로부터 입수할 수 있다.
- [0134] 샘플 제조: 0.2g의 폴리올레핀 샘플을 10-mL의 Waters 자동시료주입기 바이알에 넣는다. 200 ppm의 Ionol을 함유한 8-mL의 데칸을 나중에 바이알에 첨가한다. 샘플 바이알에 약 1분 동안 질소를 살포한 후에, 샘플 바이알을 160 °C의 온도로 설정된 가열된 진탕기에 놓는다. 2시간 동안 바이알을 온도에서 흔들어서 용해시킨다. 그 다음, 바이알을 주입하기 위해 자동시료주입기로 옮긴다. 용매의 열팽창으로 인해, 용액의 실제 용적이 8 mL 초과일 수 있음을 유의한다.
- [0135] HT-2DLC: D1 유량을 0.01 mL/min으로 설정한다. 이동상의 조성은 작동의 맨 처음 10분 동안 100% 데칸(decane)이다. 그 다음, 본 조성물은 489분 동안 TCB의 60%로 증가된다. 데이터는 원시 크로마토그램의 지속 시간으로 489분 동안 수집된다. 10-포트 밸브는 매 3분마다 전환하여 $489/3 = 163$ SEC 크로마토그램을 산출한다. 다음 실행을 위해 칼럼을 세척하고 평형화하기 위해 489분의 데이터 수집 시간 후에 사후 구배가 사용된다:
- [0136] 세척 단계:
- [0137] 490분: 유동 = 0.01분; // 0 내지 490분에서 0.01 mL/min의 일정 유량을 유지한다.
- [0138] 491분: 유동 = 0.20분; // 0.20 mL/min로 유량을 증가시킨다.
- [0139] 492분: %B = 100; // 이동상 조성물을 100% TCB로 증가시킨다.
- [0140] 502분: % B = 100; // 2 mL의 TCB을 사용하여 칼럼을 세정한다.
- [0141] 평형 단계: 단계:
- [0142] 503분: %B = 0; // 이동상 조성물을 100%의 1-데칸을 또는 데칸으로 전환한다.
- [0143] 513분: %B = 0; // 2 mL의 약한 용리액을 사용하여 칼럼을 평형화시킨다.
- [0144] 514분: 유동 = 0.2 mL/min; // 491 내지 514분에서 0.2 mL/min의 일정 유량을 유지한다.
- [0145] 515분: 유동 = 0.01 mL/min; // 유량을 0.01 mL/min로 낮춘다.

[0146] 단계 8 이후에, 유량 및 이동상 조성물은 작동 구배의 초기 조건과 동일하다. 단계:

[0147] D2 유량은 2.51 mL/min이다. 두 개의 60 μL 루프는 10-포트 스위치 밸브 상에 설치된다. D1 칼럼의 30-μL 용리액은 밸브의 모든 스위치를 갖는 SEC 칼럼 상에 장입된다.

[0148] IR5 검출기의 신호는 SS420X 유사체-대-디지털 전환 박스를 통해 EZChrom(Agilent)에 의해 수집될 수 있고 크로마토그램은 ASCII 형식으로 출력될 수 있고, 데이터 축소를 위해 자체 컴파일된 MATLAB 소프트웨어로 입력할 수 있다. 제조자에 의해 '측정'이라고 부르는 하나의 신호는 용출된 폴리머의 농도를 결정하는데 사용된다. 제조자에 의해 '메틸'이라고 부르는 다른 신호는 용출된 폴리머의 메틸기의 농도를 측정하는데 사용된다. 메틸 대 측정의 비율(메틸/측정)은 보정 후에 용출된 폴리머의 조성을 결정하는데 사용된다. 프로필렌 함량이 상이한 8개의 폴리머는 보정에 사용된다. 폴리머는 좁은 코모노머 조성 분포 폭 또는 CCDB를 발생시키는 메탈로센 촉매에 의해 제조된다. 8개의 폴리머 표준의 조성물은 폴리머 중 0, 20.0, 28.0, 50.0, 86.6, 92.0, 95.8, 및 100wt%의 프로필렌(wt% P)으로서 NMP에 의해 결정된다. 보정 곡선은 이들 표준의 메틸/측정 대 wt% P의 선형 적합에 의해 구성된다. 미가공 데이터의 분석은 하기와 같이 계산된다: 제1 차원 HPLC 크로마토그램은 용출 용적의 함수로서 모든 컷의 IR 신호(컷의 총 IR SEC 크로마토그램)를 플로팅하여 재구성된다. IR 대 D1 용출 용적은 중량 분율 대 D1 용출 용적 플롯을 얻기 위해 총 IR 신호에 의해 정규화된다. IR 메틸/측정 비는 재구성된 IR 측정 및 IR 메틸 크로마토그램으로부터 얻어진다. 상기 비율은 PP wt%(NMR에 의한) 대 제2 차수 SEC 실험으로부터 수득된 메틸/측정의 보정 곡선을 사용하여 조성으로 전환된다.

[0149] 폴리머 샘플의 CCD 폭은 하기 방정식에 따라 계산된다:

[0150] 가장 초기(earliest)의 용출 용적(CC_초)에서 용출된 폴리머 분획의 중량-평균 화학 조성(Wt% P):

$$CC_{초} = \frac{\sum_0^{0.25} CC_i W_i}{\sum_0^{0.25} W_i} \quad (1)$$

[0151]

[0152] 식 중, S₀^{0.25}은 폴리머 분획의 가장 초기(earliest)의 25%의 합을 의미하고, CC_i는 wt% P에서의 분획 i의 화학 조성이고, W_i는 분획 i의 중량 분율이다.

[0153] 가장 최신(lastest) 용출 용적(CC_최)에서 용출된 폴리머 분획의 중량-평균 화학 조성(Wt% P):

$$CC_{최} = \frac{\sum_{0.75}^1 CC_i W_i}{\sum_{0.75}^1 W_i} \quad (2)$$

[0154]

[0155] 식 중, S_{0.75}¹은 폴리머 분획의 최신(lastest)의 25%의 합을 나타내고, CC_i는 wt% P에서의 분획 i의 화학 조성이고, W_i는 분획 i의 중량 분율이다.

[0156] 폴리머 샘플의 CCDB는 하기와 같다:

[0157] $CCD_{폭} = CC_{초} - CC_{최}$ (3). CCDB의 단위는 wt% P이다.

[0158] 문헌 [D. Lee, M.D. Miller, D.M. Meunier, J. W. Lyons, J.M. Bonner, R.J. Pell, C. Li Pi Shan, T. Hung. Development of high temperature comprehensive two-dimensional liquid chromatography hyphenated with infrared and light scattering detectors for characterization of chemical composition and molecular weight heterogeneities in polyolefin copolymers, J. of Chromatogr. A, 1218 (2011), 7173]을 참조한다.

[0159] 특정 구현예

[0160] 물질 및 시약

[0161] 하기 상세한 실시예에서, 하기 물질이 사용된다.

[0162] 표 1 : 원료

물질	사양
프로필렌/에틸렌 코폴리머 1(PE1)	프로필렌/에틸렌 코폴리머(0.896-0.897 g/cm ³ 의 밀도 및 8.0 - 12 g/10 분의 용융 유량 MFR(평균 MFR = 10 g/10 분) (230°C/2.16 kg), MWD = 2.75; 41-42 결정도%).
AFFINITY 1880G	에틸렌/α-올레핀 코폴리머(0.904 g/cm ³ 의 밀도 및 1.0 g/10 분의 용융 지수 I ₂ (190°C/2.16 kg))
충전제 마스터배치	20 wt% 에어로실 R9200 실리카 입자 플러스 80 wt% 랜덤 프로필렌계 코폴리머 캐리어(밀도 = 0.900 g/cc 및 MRF = 42 g/10 분). AEROSIL R9200은 Evonik Industries AG로부터 입수가능한, 150-190 m ² /g(BET)의 비표면적을 갖는 구조 변형된, 소수성 발연 실리카이다.
VERSIFY 3200	프로필렌/에틸렌 코폴리머(0.876 g/cm ³ 의 밀도 및 8.0 g/10 분의 용융 유량 MFR (230°C/2.16 kg), 21 결정도%)
D115A	폴리프로필렌 호모폴리머(0.909 g/cm ³ 의 밀도 및 11 g/10 분의 용융 유량 MFR(230°C/2.16 kg), 61 결정도%)
Braskem 364.01	프로필렌/에틸렌 코폴리머(0.900 g/cm ³ 의 밀도 및 42 g/10 분의 용융 유량 MFR(230°C/2.16 kg), 49 결정도%)

[0163]

[0164] PE1의 합성

[0165]

연속 용액 중합은 제어된 잘 혼합된 반응기에서 수행되었다. 정제되고 혼합된 알칸 용매(Exxon Mobil, Inc.로부터 입수 가능한 ISOPAR E), 에틸렌, 프로필렌, 및 수소(사용된 경우)를 혼합하고, 52 갤런 반응기에 공급하였다. 반응기로의 공급물은 질량-흐름 제어기에 의해 측정되었다. 공급물 스트림의 온도는 반응기에 유입되기 전에 냉각된 열교환기를 사용하여 제어되었다. 촉매 성분 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량하였다. 반응기에는 대략 550 psig 압력으로 액체가 가득채워져 있었다. 반응기에서 배출될 때, 물 및 첨가제를 폴리머 용액에 주입하여, 잔류 중합 반응을 종결시켰다. 용매 및 미반응된 모노머를 후 반응기, 폴리머 용액 공정의 2 단계 탈휘발화 공정 중 제거하였다. 폴리머 용융물을 수중 펠렛화용 다이에 펌핑하였다. 하기 표 2를 참조한다.

표 2: PE1의 중합 조건

PE1	C3 프로펠렌 lb/hr	C2 에틸렌 lb/hr	혼합된 일간 용매 lb/hr	H ₂ sccm ¹	온도 °C	Cat. ² 농축 유동 lb/hr	Cocat. ¹ ⁵ 농축 유동 lb/hr	Cocat. ¹ 유동 lb/hr	Cocat. ² ⁶ 농축 유동 lb/hr	Cocat. ² 유동 lb/hr	Polym Rate ⁷ lb/hr	Conv ³ wt%	폴리머 wt%	Eff. ⁴
PE1	360	5.4	885	800	125	40	400	0.60	400	0.32	240	66.6	19.2	8.7

¹ 표준 cm³/min.

² 촉매: [2,2'-[1,2-사이클로헥산디일비스(메틸렌옥시-κO)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-바이페닐]-2-올레이트-κO]](2-)-하프늄 디메틸.

³ 반응기에서 중량% 프로펠렌 전환율.

⁴ 효율, 1,000,000 lb 폴리머/lb Hf.

⁵ 공촉매-1 (Cocat 1): 비스-수소화된 탈로우 알킬 메틸암모늄 테트라키스-펜타플루오로페닐 보레이트(Boulder Scientific).

⁶ 공촉매-2 (Cocat 2): 변형된 매트알루미녹산(Akzo-Nobel의 MMAO-3A).

⁷ 중합 속도

연구 1

본 발명에 따른 하나의 시험 실시예, 및 3개의 비교 실시예는 하기 표3에 제공된 제형에 따라 제조되었다.

[0169] 표 3: 비교 실시예 A 내지 C 및 본 발명 실시예 1의 조성물 및 특성(wt%)

블렌드 조성물 (wt%)	비교예 A	비교예 B	본 발명 실시예 1	비교예 C
프로필렌/에틸렌 코폴리머 1	100	---	95	100
AFFINITY 1880G	---	95	---	
충전제 마스터배치	---	5	5	--
주조 필름 두께(mil)		28	28	28
플라크 두께(mil)	125			
밀도(g/cc)	0.897	0.908	0.903	0.897
내스크래치성(5-핑거)	3	3	5	3
내스크래치성(스크래치 깊이(μm))	2.53	----	0.58	1.18
내부 헤이즈(%)	90	17	36	29
평균-10% 모듈러스(psi)	---	678	3906	3720

[0170]

[0171]

비교 실시예 A는 Krauss Maffei KM 110-390/390 CL 사출 성형기를 사용하여 사출 성형에 의해 제조되었다. 16.5 mm x 19 mm x 3 mm(4 in x 6 in x 0.125 in)의 치수를 갖는 시험 플라크가 단일 금형을 사용하여 150 rpm의 속도와 200°C의 온도에서 생성되었다.

[0172]

비교 실시예 B 및 C 및 본 발명 실시예 1은 주조 필름 조건에 의해 제조되었다. 28 ± 1 mil의 총 두께를 갖는 단일층 필름은 두 개의 나이프 트립 스테이션 및 냉각 롤러가 장착된 단일 30 mm 25:1 L/D 롤린 압출기를 사용하여 제조되었다. 75 rpm의 스크류 속도, 230°C의 최대 가열 온도 및 22°C의 냉각 롤러 온도가 이용되었다..

[0173]

본 명세서에서 기재된 시험 방법에 따라, 샘플의 밀도, 내스크래치성(5-핑거), 내부 헤이즈, 평균 10% 모듈러스 및 평균 굽힘 탄성률을 조사하였다.

[0174]

결과의 요약. 본 발명 조성물은 내스크래치성 및 내부 헤이즈의 양호한 밸런스를 가지는 것이 밝혀졌다. 본 발명 실시예 1은 비교 실시예 A 내지 C와 비교하여 내스크래치성 및 내부 헤이즈에 대해 전체적으로 더 나은 밸런스를 나타낸다. 주조 필름에 대하여, 본 발명 실시예 1은 비교 실시예 B 및 C와 비교하여 스크래치 깊이가 낮아서 내스크래치성이 명확히 개선되었다. 비교 실시예 A의 플라크에 대하여, 본 발명 실시예 1은 더 낮은 스크래치 깊이를 나타냄으로써, 개선된 내스크래치성을 보여준다. 본 발명 실시예 1은 스크래치 깊이가 77% 감소된 것을 보여준다. 내스크래치성은 표면 특성 피쳐이기 때문에, 샘플의 두께가 실시예 1에 나타난 정도(77% 감소)로 스크래치 깊이에 영향을 미치지 않을 것으로 예상할 수 있다. 본 발명 실시예 1은 여전히 양호한(낮은) 내부 헤이즈를 유지한다.

[0175]

연구 2

[0176]

이 연구에서, 각 실시예는 상기에 논의된 바와 같이 Krauss Maffei KM 110-390/390 CL 사출 성형기를 사용하여 사출 성형에 의해 제조되었다. 본 명세서에서 기재된 시험 방법에 따라 샘플의 밀도, 내스크래치성(5-핑거), 내부 헤이즈, 평균 10% 모듈러스 및 평균 굽힘 탄성률, 및 결정도(%)를 조사하였다. 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[0177] 표 4: 비교예 D 내지 E 및 본 발명의 실시예 2 내지 3의 조성물 및 특성(wt%)

	본 발명의 실시예 2	비교예 D	본 발명의 실시예 3	비교예 E
PE1 (41-42% 결정도, 10 MFR)	95			34.5
VERSIFY 3200 (21% 결정도, 8 MFR)		95		
D115A (11 MFR hPP; 61 결정도%)			95	
Braskem 364.01 (49% 결정도, 42 MFR)				60.5
충전제 마스터배치	5	5	5	5
총	100	100	100	100
제작 공정	사출 성형	사출 성형	사출 성형	사출 성형
플라크 두께(mil)	125	125	125	125
밀도(g/cc)	0.903	0.884	0.915	0.906
내스크래치성(5-핑거)	5	2	4	4
내스크래치성 (스크래치 깊이 (μm))	0.74	10.53	0.82	1.03
내부 헤이즈(%)	89	66	98	44
평균-10% 모듈러스(psi)	3748	942	5347	3955
결정도 조성물(%)	43.2	23.1	62.4	47.6

[0178]

[0179]

결과의 요약. 본 발명 실시예 2는, 25 내지 60%의 바람직한 범위를 벗어난 %결정도를 갖는 프로필렌계 폴리머를 각각 함유하는 비교 실시예 D 및 본 발명 실시예 3과 비교하여, 높은 내스크래치성 및 낮은 내부 헤이즈의 전체적으로 더 나은 밸런스를 보여주는 것으로 밝혀졌다. 본 발명 실시예 2는 또한 30g/10분 초과 용융 유량(MFR)을 갖는 다수의 프로필렌계 폴리머를 함유하는 비교 실시예 E와 비교하여, 높은 내스크래치성 및 낮은 내부 헤이즈의 전체적으로 더 나은 밸런스를 보여준다.

[0180]

연구 3 - 다중-층상 타일

[0181]

고급 비닐 타일(LVT)은 베이스로서 하나 이상의 비닐 층(종종 채워진)을 사용하여 제조된다. 그 다음 비닐로 제조된 장식 필름 층은 그 베이스에 적층된다. 그 다음 장식 필름 층은 전형적으로 상단에 적층된 비닐 "마모" 층에 의해 덮혀진다. 종종 UV 수지 탑 코트가 추가의 보호를 위해 추가된다. 예를 들어, 백킹층 및 마모층에 1종 이상의 올레핀계 폴리머를 사용하는 것과 같은 비닐이 없는 대안이 필요하다. 프로필렌-에틸렌 코폴리머는 경도와 접촉 선명성의 균형을 제공한다. 그러나, 타일의 모든 층은 함께 잘 접착되어야 한다. 그와 같은 타일의 형성에 대한 압출 코팅 접근법은 개선된 접착력을 제공하고 타일을 제조하는 비용면에서 효과적인 것이다. 탠덤 압출 코팅 셋업은 적층에 의한 시공에 요구되는 다중 단계와 대조적으로 하나의 연속 공정 상에서 전체 타일을 생산하는데 효율적으로 사용될 수 있다. 다양한 층이 아래에 기재되어 있다.

[0182]

기저층. 제1 압출기(1)는 예컨대 Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 ENGAGE 폴리올레핀 엘라스토머, PRIMACOR 엘라스토머, 또는 INFUSE 올레핀 블록 코폴리머와 같은 올레핀계 폴리머로 제조된 기저층으로서 충전된 백킹층을 압출하는데 사용될 수 있다. 이러한 폴리머의 사용은 올레핀계 폴리머의 코모노머 및 코모노머 함량을 변경시킴으로써 수득된 밀도 및 가요성을 조정함으로써 기저층 및 따라서 전체 구조의 조절가능한 가요성을 허용한다. 다량의 충전제, 예컨대 탈산칼슘, 석탄 플라이 애쉬, 및 기타 동종의 것은 기저층의 중량을 기준으로 최대 80 wt% 수준으로 첨가될 수 있다.

[0183]

장식층. 장식층은 최종 생성물에 예를 들면, 목재 또는 대리석과 같은 재질의 모양을 부여하는데 사용된다. 이러한 필름은 또한 모든-올레핀 폴리머 및 쉽게 재활용 가능한 구조를 허용하기 위해 올레핀계 폴리머로 제조될 수 있다. 프로필렌계 폴리머 또는 에틸렌계 폴리머는 패턴이 인쇄될 수 있는 기저 필름을 제조하는데 사용될 수 있다. 그와 같은 필름은 시공 중에 다른 층으로부터의 열에 의해 수축되지 않도록 설계될 수 있다. 프로필렌계

폴리머는 용융점이 높기 때문에 바람직하다. 접착제 프라이머 층은 디자인을 보호하고 마모층에 보다 쉽게 접착할 수 있도록 장식층의 장식면(인쇄 자체)에 첨가될 수 있다.

[0184] **마모층.** 구현예에서, 마모층은 에틸렌계 폴리머 또는 프로필렌계 폴리머로 제조될 수 있고, 프로필렌계 폴리머는 보다 높은 결정도 및 용융점으로 인해 바람직하다. 프로필렌계 폴리머는 또한 더 나은 마모 및 손상 특징을 제공할 것으로 예상된다. 이러한 층은 장식이 그것을 통해 볼 수 있도록 적절한 접촉 선명도를 가져야 한다. 이러한 층은 또한 단일 스크류 압출기로 압출될 수 있다.

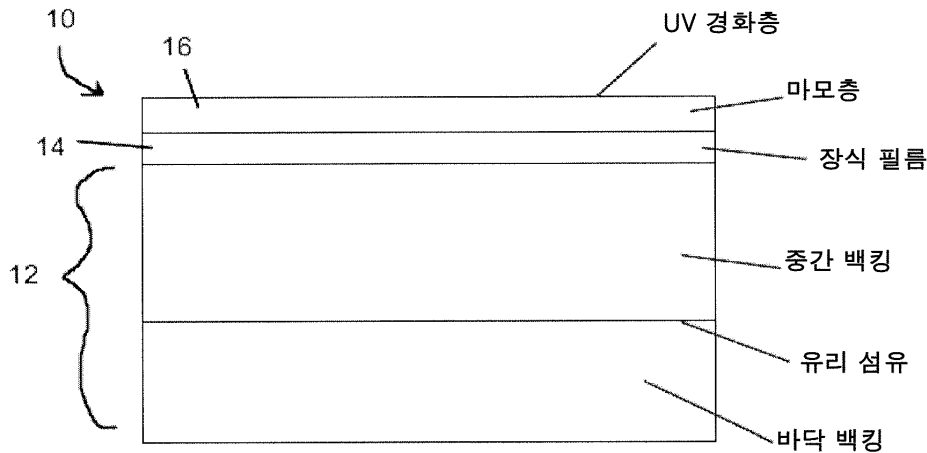
[0185] **탑 코트.** 탑 코트는 향상된 마모 및 손상 특징을 제공하고, 또한 최종 생성물의 광택을 제어하는 추가의 마감 코팅층이다. 전형적인 최상부 코팅물은 UV 경화성 폴리우레탄 및 아크릴이다.

[0186] **모든-올레핀 타일을 제조하는 공정.** 도 2는 도면부호(10)에 의해 나타낸, 모든-올레핀 폴리머, 다층 타일을 형성하기 위한 대표적인 탠덤 압출 코팅 공정의 예를 도시한다. 바람직한 구현예에서, 본 공정은 연속적이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 채워진 백킹층은 제1 압출기/다이 셋업(12)으로부터 가요성(또는 반-강성) 백킹 필름 또는 시트(기저층)(14)로 압출될 수 있다. 여전히 고온인 동안, 예비-제작된 장식 필름(16)은 표준 풀립 스탠드 상에 배치되어 고정된 롤(18)로부터 기저층(14) 상으로 공급될 수 있다. 그 다음, 제2 압출기/다이 셋업(20)은 장식 필름(16)의 상부에 용융된 마모층(22)을 놓을 수 있다. 주위 냉각 및 냉각 롤(도시되지 않음)의 선택적인 적용 후에, 탑 코트(24)는 표준 코팅 스테이션(26)에서 마모층(22) 상에 도포될 수 있다.

[0187] 본 발명은 본원에 포함된 구현예 및 예시에 한정되지 않으며, 하기의 청구범위 내에 속하는 구현예 및 상이한 구현예의 구성요소의 조합을 포함하는 이들의 구현예의 변형된 형태를 포함한다.

도면

도면1



도면2

