(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월15일
(11) 등록번호 10-2625377
(24) 등록일자 2024년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/10 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/10 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7016664
(22) 출원일자(국제) 2021년10월25일
심사청구일자 2023년05월17일
(85) 번역문제출일자 2023년05월17일
(65) 공개번호 10-2023-0075523
(43) 공개일자 2023년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/079446
(87) 국제공개번호 WO 2022/090104
국제공개일자 2022년05월05일
(30) 우선권주장
20204418.6 2020년10월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003268175 A*
KR1020040005832 A*
KR1020110116293 A
WO2018206353 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20121 밀라노 비아 폰타치오 10
(72) 발명자
카발리에리, 클라우디오
이탈리아 페라라 44122 피.르 지. 도네가니 12, 씨/오 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
트레오시, 마우로
이탈리아 페라라 44122 피.르 지. 도네가니 12, 씨/오 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
콘살비, 마르코
이탈리아 페라라 44122 피.르 지. 도네가니 12, 씨/오 바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **재활용 폴리올레핀으로부터 획득되는 폴리올레핀 조성물**

(57) 요 약

본 개시는 폴리올레핀 조성물에 관한 것이며, 특히 사출 성형품에 사용될 수 있는 (a) 재활용 폴리프로필렌, (b) 폴리올레핀 엘라스토머(POE), (c) 특정 폴리프로필렌 이종상 조성물 및 (d) 충전제를 함유하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 본 개시에 따른 폴리올레핀 조성물은 자동차 분야, 그리고 슈트케이스 및 용기와 같은 가정 용품에 적용된다.

(52) CPC특허분류
C08L 23/0815 (2013.01)
C08L 2207/20 (2013.01)
C08L 2310/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 조성물로서,

(a) 55 내지 85중량%, 또는 60 내지 80중량%, 또는 62 내지 75중량%의 재활용 폴리프로필렌(r-PP);

(b) 10 내지 30중량%, 또는 12 내지 26중량%, 또는 15 내지 25중량%의 폴리올레핀 엘라스토머(POE);

(c) 3 내지 12중량%, 또는 4 내지 10중량%, 또는 5 내지 8중량%의 조성물로서, 상기 조성물은,

i) 0.5 내지 10g/10min의 용융 흐름 속도 MFR^{I}을 갖는 분획 A1, 및 MFR^{II}/MFR^{I} 비율이 30 내지 2000이 되도록 하는 용융 흐름 속도 MFR^{II}를 갖는 분획 A2를 25중량% 내지 75중량% 함유하는 20중량% 내지 90중량%의 결정질 폴리프로필렌 성분 - 상기 분획 A1 및 A2는 프로필렌 단일중합체, 최대 8중량%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체, 및 적어도 하나의 C_4-C_{10} α-올레핀을 최대 8중량%로 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 -; 및

ii) 에틸렌과 적어도 하나의 C_3-C_{10} α-올레핀의 10중량%-80중량% 공중합체 성분 - 상기 공중합체는 10 내지 70중량%의 에틸렌, 및 선택적으로 소량의 디엔을 포함하고, 상기 상기 공중합체는 실온에서 크실렌에 가용성이며, 135℃에서 테트랄린 중에서 측정된 고유 점도 [η]가 3 내지 9dl/g임 - 을 포함하는, 상기 조성물;

(d) 1 내지 6 중량%의 무기 충전제를 포함하며,

상기 전체 조성물은 10g/10min 내지 50g/10min, 또는 18.0g/10min 내지 50g/10min, 또는 20 내지 45g/10min, 또는 23 내지 35g/10min 범위의 용융 흐름 속도(ISO 1133 230℃/2.16kg) 값을 가지며; 상기 (a) 내지 (d)의 백분율들은 상기 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 나타내는, 폴리프로필렌 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

재활용 PP 성분 (a)는 1.5-12 중량%의 고무 함량을 갖는, 폴리프로필렌 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서,

성분 (d)는 활석, 섬유 유리, $CaCO_3$, 점토 카본 블랙 및 운모로부터 선택되는, 폴리프로필렌 조성물.

청구항 4

제1 항에 따른 조성물로 제조된, 사출 성형품.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 폴리올레핀 조성물, 특히 사출 성형물에 사용될 수 있는 재활용 폴리프로필렌을 함유하는 폴리프로필렌 조성물에 관한 것이다. 본 개시에 따른 폴리올레핀 조성물은 자동차 분야, 그리고 슈트케이스 및 용기와 같은 가정 용품에 적용된다.

배 경 기 술

[0002] 이러한 용도, 특히 슈트케이스를 위한 폴리올레핀 조성물은 다음과 같이 이루어지는 것으로 WO2006/067023에서 설명된다:

[0003] 25℃에서 크실렌에 불용성인 분획에서 13C-NMR에 의해 측정되는 이소택틱 펜타드(mmmm)의 양이 97.5 몰% 초과이고, 다분산 지수가 4 내지 10, 바람직하게는 5 내지 10, 보다 바람직하게는 5.5 내지 10 범위인 50-77%, 바람직하게는 50 내지 70% 미만의 결정성 프로필렌 중합체;

[0004] 13-28%, 바람직하게는 15 내지 28% 초과의 에틸렌 및 프로필렌의 탄성 공중합체 - 이 공중합체는 30 내지 70%, 바람직하게는 35 내지 60% 범위의 에틸렌 유래의 반복 단위들의 양을 갖고, 주변 온도에서 크실렌에 부분적으로 가용성이고, 주변 온도에서 크실렌에 가용성인 중합체 분획은 2 내지 4dl/g 범위의 고유 점도 값을 가짐 -; 및

[0005] 1 내지 3dl/g 범위의 고유 점도 값을 갖고, 선택적으로 최대 10% 보다 작은 양으로 프로필렌 유래의 반복 단위들을 포함하는 10-22%, 바람직하게는 10 내지 20%의 폴리에틸렌.

[0006] 상기 언급된 조성물은 우수한 강직성, 충격 저항성 및 응력 백화 저항성이 부여된다.

[0007] 일반적으로 말해서, 폴리올레핀 조성물은 성능 측면에서 높게 평가되지만, 특히 이들의 생산이 재생 불가능한 소스들의 사용에 기초한다는 사실과 관련하여 지속 가능성 측면에서 문제가 있다.

[0008] 결과적으로, 이 문제를 완화하기 위한 일반적인 시도는 다성분 폴리올레핀 조성물에서, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 같은 다양한 양의 재활용 폴리올레핀을 사용하는 것이다.

[0009] 재활용 폴리올레핀은 PVC, PET 또는 PS와 같은 다른 중합체로부터 다양한 분리 단계를 거치는 PCW(post-consumer waste) 재료의 스트림에서 얻어진다.

[0010] 폴리올레핀 재활용의 주요 문제 중 하나는, 특히 PCW(post-consumer waste)에서 나오는 재료 스트림들을 처리할 때, 폴리에틸렌(PE)에서 폴리프로필렌(PP)을 정량적으로 분리하거나 그 반대로 분리하는 것이 어렵다는 점이다. 따라서, 재활용 PE(rPE) 또는 재활용 PP(rPP)로 명명되었지만, PCW 소스들로부터 상업적으로 이용 가능한 제품은 미량 성분이 최대 <50 wt %에 이르는, PP와 PE의 혼합물인 것으로 밝혀졌다.

[0011] 이러한 사실은, 사용 예정인 응용 분야에 완전히 적합하지 않을 수도 있는 첨가제 및 미량 성분들이 재활용 재료에 존재한다는 점과 관련하여, 이러한 재활용 PP/PE-혼합물들은 기계적, 광학적 및 심미적 특성들이 저하되고, 재성형하는 동안 메인 중합체 상(phase)들 사이의 상용성이 저하될 수 있는 결과를 초래한다. 그 결과 이들이 유래하는 조성물들의 낮은 성능에 기인하는 r-PP 또는 r-PE의 사용으로 인한 제품의 신뢰도가 낮아지는 것으로 인식된다.

[0012] 결과적으로, 높은 성능 수준을 필요로 하는 응용 분야에서는 재활용 재료를 사용하는 것은 크게 권장되지 않으며 저비용 및 비-요구 응용 분야로 제한된다.

[0013] 유동성이 높은 폴리프로필렌 조성물이 필요한 상황에서는 문제를 해결하기가 여전히 더 어렵다. 실제로 사출 성형을 통해 더 큰 크기의 물체를 제조하려면 종종 더 높은 유동성을 가진 중합체 등급들이 필요하다. 그러나, 더 높은 유동성을 가진 중합체 조성물은 바람직하지 않은 기계적 특성 저하를 수반할 수도 있으며, 이에 의해 최종 물체가 특정 용도에 적합하지 않게 될 수도 있다.

[0014] 이제 예기치 않게도, 기계적 특성과 심미적 특성의 우수한 조합을 갖는 고유동성 사출 성형품의 제조 시에, 재활용 폴리프로필렌에 기초하는 특정한 특정 제형이 사용될 수 있다는 것이 발견되었다.

발명의 내용

[0015] 따라서, 본 개시의 목적은 다음을 포함하는(중량%) 폴리프로필렌 조성물이다:

[0016] (a) 55 내지 85%, 바람직하게는 60 내지 80%, 보다 바람직하게는 62 내지 75%의 재활용 폴리프로필렌(r-PP);

[0017] (b) 10 내지 30%, 바람직하게는 12 내지 26%, 보다 바람직하게는 15 내지 25%의 폴리올레핀 엘라스토머(POE);

[0018] (c) 3 내지 12%, 바람직하게는 4 내지 10%, 보다 바람직하게는 5 내지 8%의 조성물로서, 이 조성물은,

[0019] i) 0.5 내지 10g/10min의 용융 흐름 속도 MFR^{I}을 갖는 분획 A1, 및 MFR^{II}/MFR^{I} 비율이 30 내지 2000이 되도록 하는 용융 흐름 속도 MFR^{II}를 갖는 분획 A2를 25% 내지 75% 함유하는 20% 내지 90%의 결정질 폴리프로필렌 성분 - 이 분획 A1 및 A2는 프로필렌 단일중합체, 최대 8%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체, 및 적어도 하나의 C_4-C_{10} α-올레핀을 최대 8%로 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 -; 및

[0020] ii) 에틸렌과 적어도 하나의 C_3-C_{10} α-올레핀의 10%-80% 공중합체 성분 - 이 공중합체는 10 내지 70%의 에틸렌, 및 선택적으로 소량의 디엔을 포함하고, 상기 공중합체는 실온에서 크실렌에 가용성이며, 135℃에서 테트랄린 중에서 측정된 고유 점도 [η]가 3 내지 9dl/g임 - 를 포함하는, 상기 조성물;

[0021] (d) 1 내지 6 중량%의 무기 충전제를 포함하며,

[0022] 이 전체 조성물은 10g/10' 내지 50g/10', 바람직하게는 18.0g/10' 내지 50g/10', 보다 바람직하게는 20 내지 45g/10', 특히 23 내지 35g/10' 범위의 용융 흐름 속도(ISO 1133 230℃/2.16kg) 값을 가지며; (a) 내지 (d)의 백분율들은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 명세서에서 사용되는 용어 "공중합체(copolymer)"는 사슬에서 2개의 상이한 반복 단위를 가진 중합체들 및 2개보다 많은 상이한 반복 단위를 가진 중합체들, 예를 들어 삼원중합체 모두를 지칭한다. "주변 온도" 및 "실온"은 25℃의 온도를 의미한다.

[0024] "결정질 폴리프로필렌"은 본 출원에서 25℃에서 크실렌에 불용성인 분획에서 ^{13}C-MNR로 측정되는 이소택틱 펜타드(mmmm)의 양이 70몰%를 초과하는 프로필렌 중합체를 의미하며; "탄성" 중합체는 주변 온도에서 크실렌 중의 용해도가 50 wt% 초과인 중합체를 의미한다.

[0025] 폴리프로필렌 조성물을 형성하는 성분들의 특징들은 서로 불가분하게 연결되어 있지 않다. 이것은 어떤 특징들의 특정 수준의 바람직함이 반드시 동일하거나 상이한 성분들의 나머지 특징들의 동일한 수준의 바람직함을 포함하지는 않음을 의미한다. 반대로, 임의의 성분 (a) 내지 (d), 및 성분들 (a) 내지 (d)의 특징들의 임의의 바람직한 범위가, 성분들 (a) 내지 (d)의 특징들 중 하나 이상의 임의의 바람직한 범위 및 임의의 가능한 추가 성분들, 그리고 본 개시에서 설명된 특징들과 조합될 수 있음이 본 개시에서 의도된다.

[0026] r-PP 성분 (a)는 산업 후 또는 소비자 후 기원의 플라스틱 폐기물을 포함한다. 바람직하게는, 이것은 세제 및 샴푸 병, 유제품 냄비 및 고기 쟁반 등과 같은 PCW(post-consumer waste) PP 포장 폐기물에서 비롯된다. PP 원료 폐기 재료는 폐기물 관리 회사들에 의해 사전 분류될 수 있다. 예를 들어 하나의 적절한 PP 소스는 DSD324(05-2012) 및 DSD324-1 표준(02-2016)에 따라 수집되는 폐기물 재료일 수 있다. 원하지 않는 중합체를 제거하기 위해 광학적 분류가 사용될 수도 있지만, 피드(feed)에서의 폴리스티렌 또는 폴리에틸렌(PE) 오염이 조성물의 유일한 중합체 성분으로서 사용하는 것을 방해할 정도로 계속해서 발생할 수 있다.

[0027] PP는 PP 단일중합체(PPh), PP 랜덤 공중합체(PPr) 및 PP 임팩트 공중합체(또는 이종상 PP 공중합체(PPc))의 세 가지 상이한 제품군에서 사용할 수 있다.

[0028] 폐기물 재료는 예를 들어 다음과 같은 소스들 즉, (a) 압출 시트 및 필름 재료 - 대부분 PP 단일중합체들(PPh) 및 PP 랜덤 공중합체들(PPr), 실질적으로 고무 없음(예를 들면, 이축-배향 폴리프로필렌(BOPP)) -; 및 (b) 약 15 wt%의 고무를 함유하는 PP 단일중합체(PPh), PP 랜덤 공중합체들(PPr) 및 충격 공중합체(PPc)의 혼합물인 사출 성형 재료에서 유래되는 것으로 특징지을 수 있다.

[0029] 재활용 PP 성분 (a)는 포장 재료(BOPP)의 약 절반 및 고무 함유 사출 성형 재료의 절반을 함유할 수 있다. 이 사출 성형 재료는 예를 들어 C2-C3 고무, TPE(thermoplastic elastomer), EPDM(ethylene propylene diene monomer) 또는 EPR(ethylene propylene rubber)와 같은 고무들을 함유할 수 있다.

[0030] 성분 (a)로서 중합체 조성물에 사용되는 재활용 PP 자체의 결과적인 혼합물은, 예를 들어 1.5-12 wt%의 고무 함량을 가질 수 있다(고무 함유 사출 성형 재료로부터의 고무; 여기서 wt%는 재활용 PP의 혼합물의 총량에 상대적인 값임).

[0031] 폴리프로필렌 조성물의 재활용 PP (a)는 바람직하게는 25-75 wt% BOPP 및 25-75 wt% 고무 함유 사출 성형 재료로 구성되며; 여기서 wt%는 재활용 PP의 총량에 상대적인 값이다.

[0032] 재활용 PP는 중합체 조성물 내에 바람직하게는 60 내지 80%, 보다 바람직하게는 62-75%로 존재하며; 여기서 wt%는 폴리프로필렌 조성물의 총 중량에 상대적인 값이다.

[0033] 재활용 PP의 용융 흐름 속도(ISO 1133 230℃/2.16kg)는 중요하지 않지만, 일반적으로 5 내지 150g/10', 바람직하게는 8 내지 120g/10', 보다 바람직하게는 40 내지 100g/10'의 범위일 수 있다.

[0034] 중합체 성분 (b)는 에틸렌-알파-올레핀 공중합체인 폴리올레핀 엘라스토머(POE)를 포함한다. POE의 예들은 C_2-C_4 공중합체, C_2-C_6 공중합체 및 C_2-C_8 공중합체이다.

[0035] POE는 바람직하게는 70 내지 80 wt%, 보다 바람직하게는 73 내지 78 wt%, 가장 바람직하게는 74 내지 77 wt%의 에틸렌을 포함하는 C_2-C_6 공중합체 또는 C_2-C_8 공중합체일 수 있으며; 여기서 wt% 에틸렌은 POE에 상대적인 값이다.

[0036] 본 개시에서 사용되는 POE는 바람직하게는 단일 사이트 전이 금속 화합물계 촉매를 사용하여 얻어지는 에틸렌(C2) 옥텐(C8) 엘라스토머를 포함한다.

[0037] POE는 바람직하게는 0.85-0.89g/cm^3, 보다 바람직하게는 0.855-0.885g/cm^3, 가장 바람직하게는 0.86-0.875g/cm^3의 밀도를 갖는다.

[0038] POE는 바람직하게는 0.3-1g/10', 보다 바람직하게는 0.4-0.7, 가장 바람직하게는 0.45-0.6g/10'(190℃, 2.16kg)의 MFR을 갖는다.

[0039] POE들은 상업적으로 이용 가능하다. POE들의 예들은 Dow Chemical Company에서 판매하는 Infuse 9107, Infuse 9077 및 Engage XLT8677이다.

[0040] POE는 바람직하게는 폴리프로필렌 조성물의 10 내지 30%, 바람직하게는 12 내지 26%, 보다 바람직하게는 15 내

지 25%의 양으로 존재한다.

[0041] 폴리프로필렌 조성물의 성분 (c)는 다음과 같은 적어도 2가지 성분을 함유한다: 결정질 폴리프로필렌 성분 및 공중합체 성분. 결정질 폴리프로필렌 성분 (i)는 성분 (c)의 총 중량의 20 내지 90%, 바람직하게는 30 내지 80%, 가장 바람직하게는 50 내지 80% 범위의 양으로 존재한다. 공중합체 성분 (ii)는 성분 (c)의 총 중량의 80 내지 10%, 바람직하게는 70 내지 20%, 가장 바람직하게는 50 내지 20%의 양으로 존재하며, 개별 성분들의 백분율의 합은 100 퍼센트이다.

[0042] 결정질 폴리프로필렌 성분 (i)를 형성하는 분획 A1 및 A2는 각각, 화학식 CH_2=CHR에 부합하는 적어도 하나의 C_4-C_{10} α-올레핀의, 프로필렌 단일중합체, 최대 8%, 바람직하게는 0.2 내지 5%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체, 또는 최대 8%, 바람직하게는 1 내지 8%를 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체일 수 있으며, 여기서 R은 선형 또는 분지형 알킬 C_1-C_8 라디칼 또는 아릴 라디칼(aryl radical)(예를 들면, 페닐)이다. 예시적인 C_4-C_{10} α-올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐을 포함하며, 1-부텐이 특히 바람직하다.

[0043] 분획 A1 및 A2는 이들의 용융 흐름 속도에 의해 설명된 바와 같이, 이들의 평균 분자량이 서로 상이하다. 분획 A1은 상대적으로 높은 분자량(0.5 내지 10g/10*10g/10 m의 낮은 용융 흐름 속도 MFRI)을 갖는 반면, 분획 A2는 상대적으로 낮은 분자량(높은 용융 흐름 속도)을 갖는다. 이 관계는 30 내지 2000, 바람직하게는 40 내지 2000, 보다 바람직하게는 50 내지 1000, 보다 더 바람직하게는 60 내지 500 범위일 수 있는 MFR^{II}/MFR^{I} 비율에 의해 정의된다.

[0044] 일반적으로, 분획 A1 및 A2에 대한 실온에서 크실렌에 불용성인 중합체의 함량은 80중량% 이상, 보다 바람직하게는 85중량% 이상, 가장 바람직하게는 90중량% 이상이다. 프로필렌 단일중합체의 경우, 실온에서 크실렌에 불용성인 중합체의 함량은 단일 분획의 중량을 기준으로, 90중량% 이상, 보다 바람직하게는 95중량% 이상, 가장 바람직하게는 97중량% 이상이다.

[0045] 성분 (ii)는 10 내지 70%wt의 에틸렌, 화학식 CH_2=CHR(여기서 R은 선형 또는 분지형 C_1-C_8 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼임(예를 들면, 페닐))을 갖는 적어도 하나의 C_3-C_{10} α-올레핀, 및 선택적으로 소량의 디엔을 포함하는 공중합체 성분이다. 공중합체 성분의 에틸렌 함량은 바람직하게는 15 내지 60%, 가장 바람직하게는 15 내지 50%wt이다.

[0046] 예시적인 C_3-C_{10} α-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐을 포함하며, 프로필렌 및 1-부텐이 특히 바람직하다. 적합한 디엔은 부타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔 및 에틸리덴-노르보넨-1을 포함한다. 존재하는 경우, 디엔은 통상적으로 공중합체 성분 (ii)의 중량에 대해 0.5 내지 10중량%의 양이다.

[0047] 공중합체 성분 (ii)는 실온에서 크실렌에 적어도 부분적으로 가용성이며, 135℃에서 3 내지 9dl/g, 바람직하게는 4 내지 9, 보다 바람직하게는 5 내지 8 및 가장 바람직하게는 5.5 내지 7dl/g의 테트랄린 [n]에서 고유 점도를 갖는다.

[0048] 전체 성분 (c)의 용융 흐름 속도는 0.1 내지 40g/10min, 보다 바람직하게는 0.3 내지 15g/10min 및 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 0g/10'의 범위일 수 있다.

[0049] 성분 (c)는 성분들 (i) 및 (ii)를 기계적으로 혼합하거나 예를 들어 US6,586,531 B2(이 문헌의 관련 부분이 참조로 포함됨)에서 설명된 바와 같이 순차적인 중합 단계를 통해 얻음으로써 제조될 수 있다.

[0050] 성분 (d)는 무기 충전제(inorganic filler)이다. 적합한 무기 충전제들은 활석, 섬유 유리, $CaCO_3$, 점토 카본 블랙 및 운모로 구성되는 그룹에서 선택될 수 있다. 이 중에서도 활석이 바람직하다. 활석은 예를 들어 변형되지 않을 수 있으며 바람직하게는 표면 코팅 또는 표면 처리되지 않는다. 바람직하게는, 활석은 평균 크기가 5 ㎛ 미만인 매우 작은 입자 크기를 갖는다.

[0051] 일반적으로, 성분 (d)는 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 6wt%, 보다 바람직하게는 2 내지 4 wt% 범위의 양으로 포함된다. 상기 양은 전체적으로 또는 부분적으로 조성물의 재활용 성분에 존재하는 충전제로부터 유래할 수 있고/있거나 폴리프로필렌 조성물의 제조 시에 새로운 충전제로서 첨가될 수 있다.

[0052] 선택적 성분으로서, SEBS 고무가 사용될 수 있다.

[0053] SEBS 고무는 (부분적으로) 수소화 처리된 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체이다. 이들은 SBC(styrenic block copolymer) 계열에 속한다. 이러한 중합체들은 내부 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 수소화 처리된 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록과 함께 중합체 사슬의 양 말단에 스티렌을 갖는 삼중 블록 공중합체들이다.

[0054] SEBS 공중합체들은 예를 들어 Kraton **SEBS G1657MS**와 같은 Kraton 및 Tuftec의 상표명으로 상업적으로 이용할 수 있다.

[0055] 사용되는 경우, SEBS는 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1-4 wt%, 바람직하게는 0.2-3 wt%로 존재한다.

[0056] 폴리프로필렌 조성물은 0.05-10 wt%, 바람직하게는 0.1-8 wt%의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0057] 첨가제들은 폴리에틸렌들(예를 들면, 순수 HDPE 또는 재활용 HDPE), 말레산 무수물 그래프트 PE들(PEMA), 말레산 무수물 그래프트 PP들(PPMA), 안정제들, 과산화물들, 산화칼슘들(CaO) 또는 착색제들 및 박리제들을 포함할 수 있다.

[0058] PE의 예들은 고밀도 PE(HDPE), 저밀도 PE(LDPE) 및 선형 저밀도 PE(LLDPE)이다.

[0059] 예를 들어 PPMA와 같은 극성기를 갖는 PP 적합성 산이 첨가될 수 있다.

[0060] PEMA, PE 또는 PPMA는 예를 들어 중합체 조성물에 0.1-2 wt%, 바람직하게는 0.2-1 wt%, 보다 바람직하게는 0.4-0.8 wt%로 첨가될 수 있다.

[0061] 예를 들어 Tosaf ME 833848과 같은 마스터배치들과 같은 안정제가 첨가될 수 있으며, 이것은 약 70 wt% LDPE와 페놀 안정제(Irganox B225) 및 Irgafos의 혼합물이다. 통상적으로, 이러한 마스터배치는 0.2 내지 1.5 wt%, 바람직하게는 0.3 내지 1.2 wt%의 양으로 첨가된다.

[0062] 유기 화합물 또는 마스터배치 형태의 과산화물이 첨가될 수 있다. 과산화물은 재료의 흐름을 개선하고 원하는 용융 흐름을 달성하기 위해 사용될 수 있다.

[0063] 과산화물은 예를 들어 폴리올레핀과 과산화물의 마스터배치들인 Zebraflow T028, Zebraflow T0214 또는 Zebraflow T0318의 그룹으로부터 선택될 수 있다. 과산화물의 구체적인 양은 단일 성분의 용융 흐름 속도, 이들 각각의 양들 및 원하는 최종 용융 흐름 속도를 고려하여 당업자에 의해 결정된다. 예를 들어, 과산화물은 전체 첨가제 패키지의 2-10 wt%의 양으로 이루어질 수 있다.

[0064] CaO가 첨가되어 HCl의 방출을 억제할 수 있다. 예를 들어 LDPE와 함께 CaO가 마스터배치로서 첨가될 수도 있다. 예를 들어 CaO는 0-2 wt% 범위로 첨가될 수 있다.

[0065] 흑색 착색제가 예를 들어 마스터배치 혼합물의 형태로 0.1-5 wt%, 바람직하게는 1-2 wt%로 중합체 조성물에 첨가될 수 있다.

[0066] 박리제는 조성물을 가공하는 동안 휘발성 물질을 제거하기 위해 사용되는 화합물들이다. BYK 4200이 시중에서 판매되는 제품 중 하나이다.

[0067] 본 개시의 바람직한 구현예에서, 폴리프로필렌 조성물은 다음과 같은 성분들로 구성된다

[0068] (a) 55 내지 85%, 바람직하게는 60 내지 80%, 보다 바람직하게는 62 내지 75%의 재활용 폴리프로필렌(r-PP);

[0069] (b) 10 내지 30%, 바람직하게는 12 내지 26%, 보다 바람직하게는 15 내지 25%의 폴리올레핀 엘라스토머(POE);

[0070] (c) 다음을 포함하는 3 내지 12%, 바람직하게는 4 내지 10%, 보다 바람직하게는 5 내지 8%의 조성물

[0071] i) 0.5 내지 10g/10min의 용융 흐름 속도 MFR^{I}을 갖는 분획 A1, 및 MFR^{II}/MFR^{I} 비율이 30 내지 2000이 되도록 하는 용융 흐름 속도 MFR^{II}를 갖는 분획 A2를 25% 내지 75% 함유하는 20% 내지 90%의 결정질 폴리프로필렌 성분 - 여기서 분획 A1 및 A2는 프로필렌 단일중합체, 최대 8%의 에틸렌을 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체, 및 적어도 하나의 C_4-C_{10} α-올레핀을 최대 8%로 함유하는 프로필렌의 랜덤 공중합체로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택됨 -; 및

[0072] ii) 10%-80%의 에틸렌과 적어도 하나의 C_3-C_{10} α-올레핀의 공중합체 성분 - 상기 공중합체는 10 내지 70%의 에틸렌, 및 선택적으로 소량의 디엔을 포함하고, 상기 공중합체는 실온에서 크실렌에 가용성이며, 고유 점도

[η]가 3 내지 9, 바람직하게는 4 내지 9dl/g임 -;

[0073] (d) 1 내지 6 중량%의 무기 충전제;

[0074] (e) 0.5 내지 7 중량%의 첨가제;

[0075] 전체 조성물은 10 내지 50g/10', 바람직하게는 18.0g/10' 내지 50g/10', 보다 바람직하게는 20 내지 45g/10', 특히 바람직하게는 23 내지 35g/10' 범위의 용융 흐름 속도(ISO 1133 230℃/2.16kg) 값을 가지며; (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 백분율은 폴리프로필렌 조성물의 총 중량을 나타낸다.

[0076] 본 개시에 따른 폴리프로필렌 조성물은 바람직하게는 800 내지 1400MPa, 바람직하게는 810 내지 1300MPa 범위의 굴곡 탄성율(Flexural modulus)을 갖는다.

[0077] 폴리프로필렌 조성물은 바람직하게는 23℃에서 30-100kJ/m^2, 보다 바람직하게는 40-80kJ/m^2의 샤르피 충격 강도(Charpy impact strength)를 갖는다. -20℃에서의 샤르피 충격 강도는 5 내지 20kJ/m^2 범위, 보다 바람직하게는 6 내지 15kJ/m^2 범위이다.

[0078] 본 개시의 폴리프로필렌 조성물은 항복 인장 강도가 15MPa 이상, 항복 연실율이 10% 이상, 파단 인장 강도가 10MPa 이상, 파단 연신율이 130% 이상, 바람직하게는 150% 초과일 수 있다.

[0079] 본 개시의 폴리프로필렌 조성물은 통상적인 기술에 따라 성분 (a) 내지 (d) 및 선택적으로 추가 성분들 및 첨가제들의 기계적 혼합에 의해 얻어질 수 있다.

[0080] 중합체 조성물을 제조하는 공정은 성분들 (a-d) 및 선택적으로 첨가제들이 첨가되는 동회전 2축 탠덤 압출기(co-rotating twin screw tandem extruder)를 사용할 수 있다.

[0081] 첨가제들은 탠덤 압출기의 리클레임 압출기(reclaim extruder)(제1 압출기) 및 컴파운딩 압출기(compounding extruder)(제2 압출기)에 첨가될 수 있다.

[0082] 폴리프로필렌 중합체 조성물은 과립 또는 플레이크 형태로 제공되어 물품 제조에 사용될 수 있다.

[0083] 본 개시의 재활용 PP의 폴리프로필렌 중합체 조성물은 예를 들어 박스, 트레이, 슈트케이스 또는 소비재 등의 장기간 사용을 위한 제품 제조에 적합하다.

[0084] 중합체 조성물로 제조되는 물품은 바람직하게는 사출 성형 또는 블로우 성형(blow-molding)에 의해 형성된다.

[0085] 다음의 실시예들은 설명을 위해 제공되는 것이며, 본 개시를 제한하는 것이 아니다.

[0086] **실시예들**

[0087] **특성화(CHARACTERIZATIONS)**

[0088] **25℃에서 크실렌-가용성(Xylene-soluble; XS) 분획**

[0089] 2.5g의 중합체 및 250ml의 크실렌을 냉동기 및 자기 교반기를 구비한 유리 플라스크에 넣는다. 용매의 비등점까지 30분 동안 온도를 올린다. 그다음, 생성된 맑은 용액을 환류(reflux) 상태로 유지하면서 30분 동안 교반한다. 그다음, 밀폐된 플라스크를 얼음과 물이 담긴 수조에서 30분 동안 유지한 이후에, 25℃의 항온 수조에서 30분 동안 유지한다. 생성된 고형물을 빠른 여과지를 통해 여과한다. 여과된 액체 100ml를 미리 중량을 잰 알루미늄 용기에 붓고, 질소 흐름 하에서 열판에서 가열하여 증발에 의해 용매를 제거한다. 그다음, 일정한 중량이 얻어질 때까지 진공 상태에서 80 ℃의 오븐에 유지한다. 그다음, 실온에서 크실렌에 용해되는 중합체의 중량 백분율을 계산한다.

[0090] 크실렌-가용성 분획의 함량을 원래 2.5g의 백분율로 표시한 다음, 그 차분(100%에 대한 보수)에 의해서, 크실렌 불용성 백분율(%)을 표시하며;

[0091] 성분 B) 및 C)의 XS는 다음 공식을 사용하여 계산되었다:

[0092] XStot=WaXSA+WbXSB+WcXSC

[0093] 여기서 Wa, Wb 및 Wc는 각각 성분 A, B 및 C의 상대적인 양이고, (A+B+C=1)이다.

[0094] **용융 흐름 속도(Melt Flow Rate; MFR)**

[0095] 달리 명시되지 않는 한, 2.16kg의 하중으로 230℃에서 ISO 1133에 따라 측정된다.

[0096] **고유 점도(Intrinsic Viscosity; IV)**

[0097] 135℃에서 테트라하이드로나프탈렌에 샘플이 용해된 다음, 모세관 점도계에 부어진다. 점도계 튜브(Ubbelohde 타입)는 원통형 유리 재킷으로 둘러싸여 있으며; 이러한 설정을 통해 순환하는 온도 조절 액체를 사용하여 온도를 제어할 수 있게 한다. 광전 장치에 의해 메니스커스의 하향 통과에 대한 시간이 맞춰진다.

[0098] 상부 램프 앞의 메니스커스의 통과에 의해서 쿼츠 수정 발진기(quartz crystal oscillator)가 있는 카운터가 시작된다. 메니스커스는 하부 램프 통과 시에 카운터를 멈추게 되며, 유출 시간이 등록된다: 이것은, 순수 용매의 유동 시간이 동일한 실험 조건(동일한 점도계 및 동일한 온도)에서 알려져 있는 것으로 가정되는 허긴스 수학식(Huggins, M.L., J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2716)을 통해 고유 점도의 값으로 변환된다. 하나의 단일 중합체 용액을 사용하여 [η]을 결정한다.

[0099] **다분산 지수:**

[0100] 0.1rad/sec에서 100rad/sec로 증가하는 진동 주파수에서 작동하는, RHEOMETRICS(USA)에서 시판하는 평행판 레오미터 모델 RMS-800을 사용하여 200℃의 온도에서 결정된다. 다음 수학식에 의해서 교차 계수로부터 P.I를 도출할 수 있다:

[0101] P.I = 105/Gc

[0102] 여기서 Gc는 G'=G"인 값(Pa로 표시)으로 정의되는 교차 계수이고, G는 저장 계수이며, G"는 손실 계수이다.

[0103] **에틸렌(C2) 함량**

[0104] **프로필렌/에틸렌 공중합체들의 ^{13}C NMR**

[0105] 120℃의 푸리에 변환 모드에서 160.91 MHz로 작동하는, 크라이오프로브를 구비한 Bruker AV-600 분광계를 통해 ^{13}C NMR 스펙트럼들을 획득하였다.

[0106] $S_{\beta\beta}$ 탄소의 피크("Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by 13C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode" C. J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, Macromolecules, 1977, 10, 536에 따른 명명법)가 29.9ppm에서 내부 기준으로서 사용되었다. 샘플을 8% wt/v 농도로 120℃에서 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d2에 용해시켰다. 1H-13C 결합을 제거하기 위해 90° 펄스, 펄스와 CPD 사이의 15초 지연으로 각 스펙트럼을 획득하였다. 9000Hz의 스펙트럼 윈도우를 사용하여 32K 데이터 포인트에 512개의 트랜지언트들이 저장되었다.

[0107] 다음의 수학식들을 사용하여 Kakugo ("Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloridediethylaluminum chloride" M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, Macromolecules, 1982, 15, 1150)에 따라 스펙트럼 할당, 트리어드 분포 및 조성에 대한 평가가 이루어졌다:

$$PPP = 100\ T_{\beta\beta}/S \qquad PPE = 100\ T_{\beta\delta}/S \qquad EPE = 100\ T_{\delta\delta}/S$$

$$PEP = 100\ S_{\beta\beta}/S \qquad PEE = 100\ S_{\beta\delta}/S \qquad EEE = 100\ (0.25\ S_{\gamma\delta} + 0.5\ S_{\delta\delta})/S$$

[0108] $$S = T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0.25\ S_{\gamma\delta} + 0.5\ S_{\delta\delta}$$

[0109] 다음의 수학식을 사용하여 에틸렌 함량의 몰 백분율을 평가하였다:

[0110] E% mol = 100 * [PEP+PEE+EEE]

[0111] 다음의 수학식을 사용하여 에틸렌 함량의 중량 백분율을 평가하였다:

[0112] $$E\%\ wt. = \frac{100 * E\%\ mol * MW_E}{E\%\ mol * MW_E + P\%\ mol * MW_p}$$

[0113] 여기서 P% mol은 프로필렌 함량의 몰 백분율이고, MW_E 및 MW_p는 각각 에틸렌 및 프로필렌의 분자량들이다.

[0114] 반응성 비율 r_1r_2의 곱은 Carman(C.J. Carman, R.A. Harrington 및 C.E. Wilkes, Macromolecules, 1977; 10, 536)에 따라 다음과 같이 계산되었다.

[0115] $$r_1r_2 = 1 + \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1\right) - \left(\frac{P}{E} + 1\right)\left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1\right)^{0.5}$$

[0116] 프로필렌 서열의 규칙성은 PPP $mmT_{\beta\beta}$(28.90-29.65ppm) 및 전체 $T_{\beta\beta}$(29.80-28.37ppm)의 비율로부터 mm 함량으로 계산되었다.

[0117] 성분 b2의 에틸렌 C2 함량은 성분 B)의 C2 함량을 측정한 다음, 공식 C2tot=Xb1C2b1+Xb2C2b2를 사용하여 계산되었으며, 여기서 Xb1 및 Xb2는 조성물 내의 성분들 b1 및 b2의 양들이다.

[0118] **기계적 테스트를 위한 샘플들**

[0119] ISO 1873-2:2007에 따라 샘플들이 얻어졌다.

[0120] **샤르피 충격 시험**은 ISO 179-1eA 및 ISO 1873-2에 따라 결정된다.

[0121] **항복 연신율**: ISO 527에 따라 측정됨.

[0122] **파단 연신율**: ISO 527에 따라 측정됨.

[0123] **파단 응력**: ISO 527에 따라 측정됨.

[0124] ISO 527-2에 따른 **인장 탄성율**,

[0125] **녹는점 및 결정화점**

[0126] 녹는점은 비활성 N2 흐름 하에서 5 내지 7mg 중량의 샘플에 대해 냉각 및 가열 모두에서 20C/min의 스캔 속도로 ISO 11357-3에 따라 DSC 기기를 사용하여 측정되었다. 기기 캘리브레이션은 인듐으로 이루어졌다.

[0127] 실시예들

[0128] 재료들

[0129] 실시예들에 사용되는 재활용 PP는 MFR이 70g/10'이고 밀도가 0.915g/cm^3이다.

[0130] 사용된 POE 성분 (b)는 Infuse 9077이었다.

[0131] 성분 (c)는 US US 6,586,531 B2의 실시예 4에 따라 제조되는 조성물이다.

[0132] 성분 (d)로서 IMI Fabi SpA-Italy(T2)에 의해 상용화되어 있는 HM05를 사용하였다.

[0133] 활석은 안정제로서 0.75wt% TOSAF를 사용하였다.

[0134] 첨가제 패키지에는 기존의 안정제 혼합물(Irgafos 168/Irganox 1010), 과산화물인 ZebraFlow T028 및 박리제인 BYK4200이 함유되어 있다.

[0135] 비교예 1에서는, 성분 (c)를 포함하지 않고, MFR이 14g/10'인 재활용 재료에 기초하여 상업적으로 이용 가능한 중합체 조성물이 사용되었다.

[0136] 표 1

실시예	rPP	POE	비교예 (c)	활석	첨가제
실시예 1	68 wt%	20 wt%	6 wt%	3 wt%	3%

[0137]

[0138] 표 2 - 최종 조성물의 특성

실시예들 및 비교예들		1	C1	C2
MFR, g/10 min		28	14	
인장 탄성율, MPa		740	750	
항복 인장 강도, MPa		16.1	18	
항복 연신율, %		11.1	13	
파단 인장 강도, MPa		14.4	14	
파단 연신율, %		490	75	
Charpy kJ/m^2	23° C에서	44.6	45	
	0°C에서	-		
	-20° C에서	7.5		

[0139]

[0140] 상기 데이터는, 다량의 재활용 재료에 기초하는 본 개시의 조성물들이, 성분 (C)를 포함하지 않지만 재활용 재료에 기초하는 조성물들의 기계적 특성들과 동등하거나 심지어 더 나은(6배 이상 더 높은 파단 연신율) 기계적 특성들을 제공한다는 것을 보여준다.