



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0097058
(43) 공개일자 2017년08월25일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 23/04</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/098</i> (2006.01) <i>C08K 5/17</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/42</i> (2006.01) <i>C08K 5/521</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/06</i> (2006.01) <i>C08L 71/02</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08L 23/04</i> (2013.01)
 <i>C08K 3/22</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7017477
 (22) 출원일자(국제) 2015년12월17일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년06월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/066423
 (87) 국제공개번호 WO 2016/100691
 국제공개일자 2016년06월23일</p> <p>(30) 우선권주장
 62/094,633 2014년12월19일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
 라발레 클로드
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>마문 시린 에이
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 조윤성, 김영</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리(옥시알킬렌) 중합체 가공 첨가제, 조성물 및 방법**

(57) 요약

50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염의 조합은 중합체 가공 첨가제로서 유용하다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제는 중합체 가공 첨가제 조성물 몰 당 20,000 g 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 추가로 포함하고, 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 포함하는, 예를 들어 폴리올레핀인, 열가소성 조성물 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염이 개시된다. 균일 촉매화된 폴리올레핀일 수 있는, 열가소성 중합체의 압출 동안 용융 결합을 감소시키는 방법 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/098 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/42 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

C08L 23/06 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

C08L 2205/02 (2013.01)

C08L 2205/03 (2013.01)

C08L 2205/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀; 및

약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체; 및

카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜산의 금속 염

을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물

을 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 500,000 g/몰 이하인, 열가소성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 가공 첨가제 조성물은 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 추가로 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 1,000,000 g/몰 이하인, 열가소성 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, 열가소성 조성물은 플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없는, 열가소성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 염은 카르복실산의 금속 염인, 열가소성 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 카르복실산은 스테아르산 이외의 카르복실산인, 열가소성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 방지제, 금속 산화물, 또는 장애(hindered) 아민 광안정제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 열가소성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜인, 열가소성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀은 선형 저밀도 폴리에틸렌인, 열가소성 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀은 균일 (homogeneously) 촉매화된 폴리올레핀인, 열가소성 조성물.

청구항 12

폴리올레핀의 압출 동안 용융 결함을 감소시키는 방법으로서, 상기 방법은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 열가소성 조성물을 압출하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

열가소성 조성물을 압출하는 단계 전에, 중합체 가공 첨가제 조성물 및 폴리올레핀을 혼합하여 열가소성 조성물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체;

약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체; 및

카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염

을 포함하는, 중합체 가공 첨가제 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 산화물이고, 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜인, 중합체 가공 첨가제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조

[0002] 본 출원은 2014년 12월 19일자로 출원된 미국 가출원 제62/094,633호에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

[0003] 용품의 형성 및 성형에서 중합체성 재료의 압출은 플라스틱 또는 중합체성 용품 산업의 주요 부분이다. 압출된 용품의 품질 및 압출 공정의 전체적 성공은 유체 재료와 압출 다이의 상호작용에 의해 전형적으로 영향 받는다. 임의의 용융 가공성 열가소성 중합체 조성물에 대해, 임계 전단속도가 존재하며 그를 초과하면 압출물의 표면이 거칠어지거나 왜곡되고 그 미만이면 압출물이 매끄럽게 될 것이다. 예를 들어, 문헌 [R. F. Westover, Melt Extrusion, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 8, pp. 573-81 (John Wiley & Sons 1968)] 참조. 매끄러운 압출물 표면에 대한 요구는 가장 빠른 가능한 속도 (예를 들어, 높은 전단속도)로 중합체 조성물을 압출하는 경제적인 이점과 경쟁하며, 그와 관련하여 최적화되어야 한다.

[0004] 낮은 전단속도에서, 압출된 열가소성 수지에서의 결함은 더욱 심각한 징후로 압출 방향에 대해 다소 횡방향으로 진행되는 리지(ridge)로서 나타나는 표면 광택의 손실인 "샤크스킨(sharkskin)"의 형태를 취할 수 있다. 더욱 높은 속도에서, 압출물은 총체적으로 왜곡되는 "연속 용융 파단 (continuous melt fracture)"을 겪을 수 있다. 연속 용융 파단이 처음 관찰되는 속도보다 낮은 속도에서, 소정의 열가소성 수지는 또한 압출물 표면이 매끄러운 것으로부터 거친 것까지 다양한 "주기적(cyclic) 용융 파단"을 겪을 수 있다.

[0005] 열가소성 중합체의 압출 중에 흔히 마주치게 되는 다른 문제점들이 있다. 여기에는 다이의 오리피스에서의 중합체의 빌드 업(build up)(다이 빌드 업 또는 다이 드롤(drool)로 알려짐), 압출이 진행되는 동안의 높은 배압(back pressure), 높은 압출 온도로 인한 중합체의 과도한 분해 또는 낮은 용융 강도가 포함된다. 장비를 세정하기 위해 공정을 중단해야 하기 때문에, 또는 공정을 낮은 속도에서 진행해야 하기 때문에, 이러한 문제점은 압출 공정이 늦어지게 한다.

[0006] 열가소성 수지의 압출 가공에서 폴리에틸렌 글리콜의 이용이 설명되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,540,538호 (코어윈(Corwin) 등) 및 미국 특허 공보 제2005/0070644호 (티퀴시스(Tikuissis) 등) 참조. 미국

특허 제5,015,693호 (두체슨(Duchesne) 등)는 소정의 조건 하에서 용융 결합을 감소시키는데, 플루오로중합체 및 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 조합이 플루오로중합체 단독보다 더욱 효과적임을 개시한다. 그러나, 플루오로중합체 부재하에서 사용되는 분자량 400 Da 및 3350 Da를 갖는 폴리에틸렌 글리콜들은 동일 조건 하에서 효과적이지 않았다. 미국 특허 제6,294,604호 (폭케(Focquet) 등)는 압출 첨가제로서 플루오로중합체, 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 산화 마그네슘의 조합을 설명한다.

발명의 내용

- [0007] 비교적 고분자량의 폴리(옥시알킬렌) 중합체는, 예를 들어 이들의 열안정성의 부족 때문에, 보통 중합체 가공 첨가제로서 사용되지 않는다. 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜) 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 조합은 폴리(옥시알킬렌) 중합체 단독보다 현저히 더 높은 열안정성을 전형적으로 갖는다는 것을 본 발명자들은 발견하였다. 본 발명은 비교적 고분자량 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 조합이, 예를 들어 효과적인 중합체 가공 첨가제를 제공할 수 있음을 설명한다. 또한, 본 발명은 상이한 분자량을 갖는 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 조합이, 예를 들어 효과적인 중합체 가공 첨가제를 제공할 수 있음을 설명한다.
- [0008] 이에 따라, 일 태양에서, 본 발명은 폴리올레핀을 포함하는 열가소성 조성물 및 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물을 제공한다. 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물은 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 추가로 포함한다.
- [0009] 다른 태양에서, 본 발명은 폴리올레핀의 압출 동안 용융 결합을 감소시키는 방법을 제공한다. 방법은 상기 언급된 열가소성 조성물을 제공하는 단계, 또는 폴리올레핀 및 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제를 조합하는 단계를 포함하여 압출성 조성물을 제공한다. 본 방법은 압출성 조성물을 압출하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0010] 다른 태양에서, 본 발명은 폴리올레핀의 압출 동안 용융 결합을 감소시키는 방법을 제공한다. 본 방법은 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물을 제공하는 단계; 압출성 중합체를 제공하는 단계; 중합체 가공 첨가제 조성물과 압출성 중합체를 혼합하여 압출성 조성물을 제공하는 단계; 및 이 조성물을 압출하는 단계를 포함한다.
- [0011] 다른 태양에서, 본 발명은 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체; 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물을 제공한다. 따라서, 본 발명은 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 조성물의 중합체 가공 첨가제 조성물로서의 이용을 제공한다.
- [0012] 다른 태양에서, 본 발명은 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제를 제공한다. 중합체 가공 첨가제는 플루오로중합체, 실리콘, 및 폴리올레핀이 본질적으로 없다. 이에 따라, 본 발명은 중합체 1몰 당 약 50,000 g 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌) 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 중합체 가공 첨가제로서의 이용을 제공한다.
- [0013] 하기 설명되는 바와 같이, 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜) 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 조합은 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 산화 마그네슘의 조합보다 더욱 높은 열안정성을 전형적으로 갖는다. 나아가, 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜) 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염의 조합은 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 소정의 통상의 산화방지제의 조합보다 더 높은 열안정성을 전형적으로 갖는다.
- [0014] 또한, 하기에 설명되는 바와 같이, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 본 명세서에 개시된 중합체 가공 첨가제는, 예를

들어 통상의 플루오로중합체 중합체 가공 첨가제의 부재 하에서, 중합체 가공 첨가제로서 유용하다.

- [0015] 본 출원에 있어서,
- [0016] 단수형("a", "an" 및 "the")과 같은 용어는 단지 단수형 실체를 말하고자 하는 것이 아니라, 특정 예가 예시에 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 한다. 단수 용어는 용어 "적어도 하나"와 상호 교환적으로 사용된다.
- [0017] 목록 뒤에 있는 구문 "~중 적어도 하나를 포함하다"는 목록 내의 항목 중 임의의 하나 및 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 포함함을 지칭한다. 목록 뒤에 있는 구문 "~중 적어도 하나"는 목록 내의 항목 중 임의의 하나 또는 목록 내의 2개 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0018] "알킬 기" 및 접두사 "알크-"는 달리 특정되지 않는 한, 30 개 이하 (일부 실시 형태에서, 20 이하, 15, 12, 10, 8, 7, 6, 또는 5 개 탄소)의 탄소를 갖는, 직쇄 및 분지쇄 기 둘 모두 및 환형 기를 포함한다. 환형 기는 단환식 또는 다환식일 수 있으며, 일부 실시 형태에서, 3 내지 10개의 고리 탄소 원자를 가질 수 있다.
- [0019] 예를 들어, 알킬, 알킬렌, 또는 아릴알킬렌과 관련하여, 구문 "하나 이상의 에테르 연결이 개재된"은, 작용기의 양쪽에 알킬, 알킬렌, 또는 아릴알킬렌의 일부를 가짐을 지칭한다. -O-가 개재된 알킬렌의 예는 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-이다.
- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴"은, 예를 들어, 1, 2, 또는 3개의 고리를 가지며, 임의로 고리 내에 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, O, S, 또는 N)를 함유하고, 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬 기(예를 들어, 메틸 또는 에틸), 최대 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 할로(즉, 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도), 하이드록시, 또는 니트로 기를 포함하는 최대 5개의 치환체에 의해 임의로 치환된, 탄소환식 방향족 고리 또는 고리 시스템을 포함한다. 아릴 기의 예는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 플루오렌일과 더불어, 퓨릴, 티엔일, 옥사졸릴, 및 티아졸릴을 포함한다. "아릴알킬렌"은 아릴 기가 부착된 "알킬렌" 부분(moiety)을 지칭한다. "알킬아릴렌"은 알킬 기가 부착된 "아릴렌" 부분을 말한다.
- [0021] 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는 한 그것의 종점들 및 종점들 사이의 비-정수 값을 포함한다 (예컨대, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함).
- [0022] 본 발명의 실시 형태의 다양한 태양 및 이점을 요약하였다. 상기의 발명의 내용은 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 카르복실산, 설폰산, 또는 알킬설페이트의 금속 염으로 그의 열안정성이 증진될 수 있는 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 화학식 A[(OR¹)_xOR²]_y로 표시될 수 있으며, 이때 A는 전형적으로 하나 이상의 에테르 연결이 개재된 알킬렌이고, y는 2 또는 3이고, (OR¹)_x는 복수 (x)의 옥시알킬렌 기, OR¹을 갖는 폴리(옥시알킬렌) 사슬이고, 이때 각각의 R¹은 독립적으로 C₂ 내지 C₅ 알킬렌이고, 일부 실시 형태에서, C₂ 내지 C₃ 알킬렌이고, R²는 수소, 알킬, 아릴, 아릴알케닐, 알킬아릴레닐, -C(O)-알킬, -C(O)-아릴, -C(O)-아릴알케닐, 또는 -C(O)-알킬아릴레닐이고, 이때 -C(O)-는 OR²의 O에 결합된다. 제1 및/또는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리(옥시알킬렌)과 같은 단일중합체일 수 있으며, 여기서 각각의 R¹은 -CH₂CH₂-, 또는 폴리(옥시프로필렌)이고, 여기서 각 R¹은 -C₃H₆-이다. 또는 제1 및/또는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 랜덤하게 분포된 옥시알킬렌 기 (예를 들어, 공중합체 -OC₂H₄- 및 -OC₃H₆- 단위)의 사슬 또는 반복되는 옥시알킬렌 기의 교번하는 블록 (예를 들어, (-OC₂H₄-)_a 및 (-OC₃H₆-)_b 블록을 포함하는 중합체, 이때 a+b는 x이고, x의 임의의 실시 형태에서 하기에 설명되는 바와 같음)을 갖는 사슬일 수 있다. 일부 실시 형태에서, A는 에틸렌, -CH₂-CH(-)-CH₂- (글리세롤로부터 유도됨), CH₃CH₂C(CH₂-)₃ (1,1,1-트라이메틸올 프로판으로부터 유도됨), 폴리(옥시프로필렌), -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, 또는 -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-이다. 일부 실시 형태에서, R²는 수소, 메틸, 부틸, 페닐, 벤질, 아세틸, 벤조일, 또는 스테아릴이다 다른 유용한 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 예를 들어 다이카르복실산 및 폴리(옥시알킬렌) 중합

체로부터 제조되는, 화학식 $A[(OR^1)_xOR^2]_y$ 로 표시되는 폴리에스테르이며, 이때 A, R^1 , 및 x는 상기 정의된 바와 같고, R^2 는 수소이며, y는 2이다. 전형적으로, 중량 기준으로 제1 및/또는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 대부분은 반복하는 옥시알킬렌 기, (OR^1) 일 것이다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염으로 그의 열안정성이 증진될 수 있는 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜 및 이들의 유도체이다. 폴리에틸렌 글리콜 (PEG)은 화학식 $H(OC_2H_4)_xOH$ 로 표시될 수 있다. 이들 폴리에틸렌 글리콜, 이들의 에테르, 및 이들의 에스테르의 다수는 다양한 공급원으로부터 구매가능하다.

[0025] 상기 기재된 폴리(옥시알킬렌) 및 폴리에틸렌 글리콜 중합체의 일부 실시 형태에서, 변수 "x" 및 "x'"는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량이 약 50,000 g/몰 이상이 되도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 60,000 g/몰, 70,000 g/몰, 75,000 g/몰, 80,000 g/몰, 또는 85,000 g/몰 이상이다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 500,000 g/몰, 약 450,000 g/몰, 약 400,000 g/몰, 약 350,000 g/몰, 약 300,000 g/몰, 또는 약 250,000 g/몰 이하이다. 따라서, 이들 실시 형태들 중 일부에서, 화학식 $A[(OR^1)_xOR^2]_y$ 에서, x 및 "a+b"는 약 500 내지 약 6,000 또는 약 500 내지 약 5,000의 범위일 수 있다. 화학식 $H(OC_2H_4)_xOH$ 의 일부 실시 형태에서, x'는 약 1000 내지 약 12,000 또는 약 1000 내지 약 10,000의 범위일 수 있다.

[0026] 중량 평균 분자량은, 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 기술로 폴리에틸렌 산화물 표준품을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (즉, 크기 배제 크로마토그래피)에 의해 측정될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 하기 실시 예에 기재된 시험 방법이 사용된다.

[0027] 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 분자량)는 중합체 가공 첨가제로서의 그것의 성능을 위해 선택될 수 있다. 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는, 이것이 용융 가공성이도록, 예를 들어 이것이 바람직한 압출 온도에서 액체 상태 (또는 용융됨)이도록 선택될 수 있다. 용융 가공은 전형적으로 180℃ 내지 280℃의 온도에서 수행되지만, 최적 작업 온도는 조성물의 용점, 용융 점도, 열안정성, 그리고 사용되는 용융 가공 장비의 유형에 따라 선택될 수 있다. 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 또한, 호스트(host) 중합체와 상용성인 용융 점도를 갖도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 점도가 하기 실시예의 시험 방법에 따라 평행판 레오미터(rheometer)를 이용하여 측정되는 경우, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 호스트 중합체의 용융 점도의 자릿수 내에서의 용융 점도를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 호스트 중합체보다 더욱 낮은 용융 점도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 1 rad/s의 빈도 및 190℃의 온도에서 1000 Pa.s 내지 100,000 Pa.s 범위 내에서 용융 점도 (eta')를 갖는다.

[0028] 본 발명에 따른 조성물 및 방법의 일부 실시 형태는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 포함한다. 상기 기재된 폴리(옥시알킬렌) 및 폴리에틸렌 글리콜 중합체의 일부 실시 형태에서, 변수 "x" 및 "x'"는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량이 약 200 내지 약 20,000 g/몰 (g/mol), 일부 실시 형태에서 약 400 내지 약 15,000 g/몰이 되도록 선택된다. 따라서, 화학식 $A[(OR^1)_xOR^2]_y$ 에서, x 및 "a+b"는 이들 일부 실시 형태에서 약 3 내지 250 또는 약 10 내지 225의 범위일 수 있다. 화학식 $H(OC_2H_4)_xOH$ 에서, x'는 이들 일부 실시 형태에서 약 3 내지 500 또는 약 10 내지 450의 범위일 수 있다. 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 금속 염을 갖는 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드는, 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 부재 하에서 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 금속 염이 사용된 경우보다, 필름의 압출 동안 용융 과단을 제거하기까지의 시간을 감소시키는데 놀랍게도 더욱 효과적이다.

[0029] 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 상이한 중량 평균 분자량 때문에, 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 용융 점도는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 용융 점도보다 낮다. 두 중합체 가공 첨가제 간의 중량 평균 분자량에서의 차이는 2:1 내지 10^6 :1, 일부 실시 형태에서, 5:1 내지 10^6 :1, 2:1 내지 10^3 :1, 5:1 내지 10^3 :1, 2:1 내지 500:1, 또는 5:1 내지 500:1의 범위일 수 있다. 이론에 구애됨 없이, 일부 실시 형태에서, 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 표면을 적실 수 있거나, 그렇지 않으면 압출성 조성물에서 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 표면과 연합할 수 있다.

[0030] 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드를 포함하는 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량

평균 분자량은 약 1,500,000 g/몰, 1,200,000 g/몰, 1,000,000 g/몰, 900,000 g/몰, 800,000 g/몰, 또는 750,000 g/몰 이하일 수 있다. 따라서, 화학식 $Al(OR^1)_x(OR^2)_y$, 및 $H(OC_2H_4)_x.OH$ 에서, x, x', 및 "a+b"는 이들 실시 형태에서 약 1000 내지 약 25000의 범위일 수 있다.

[0031] 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 각종 유용한 비율로 존재할 수 있다. 유용한 중합체 가공 첨가제 조성물은 5:95 내지 95:5의 범위의 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 대 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 비율을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물 중 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 대 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 비율은 1/2 내지 2/1이다. 상기 비율은 1:1일 수 있다. 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량이 500,000 g/몰 초과인 경우 (예를 들어, 약 1,500,000 g/몰, 1,200,000 g/몰, 1,000,000 g/몰, 900,000 g/몰, 800,000 g/몰, 또는 750,000 g/몰 이하), 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 대 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 더욱 낮은 비율 (예를 들어, 1:3, 1:4, 1:5 또는 그 미만)이 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물은, 중합체 가공 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 25, 40, 또는 50 중량% 이상의 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 포함한다.

[0032] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜산의 금속 염은 본 발명에 따른 조성물 및 방법에서 열 안정화 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체)에 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 카르복실산 또는 설펜산의 금속 염이다. 카르복실산 및 설펜산은 단일작용성 또는 다작용성 (예를 들어, 2작용성)일 수 있으며, 지방족 또는 방향족일 수 있다. 달리 말하면, 카르보닐 탄소 또는 설펜 황이 지방족 기 또는 방향족 고리에 부착될 수 있다. 지방족 카르복실산 및 설펜산은 포화 또는 불포화될 수 있다. 하나 이상의 $-C(=O)O^-$ 또는 $-S(=O)_2O^-$ 음이온 (즉, 카르복실레이트 또는 설펜레이트 기 각각)에 추가하여, 지방족 또는 방향족 기는 할로젠 (즉, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오도), 하이드록실, 및 알콕시 기를 포함하는 기타 작용기에 의해 치환될 수도 있고, 방향족 고리는 알킬 기에 의해 치환될 수도 있다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산 또는 설펜산은 단일작용성 또는 2작용성이며, 지방족 사슬 상에 임의의 추가의 치환체가 없는 지방족이다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 금속 염은 카르복실산의 금속 염이다. 일부 실시 형태에서, 금속 염을 제공하는데 유용한 카르복실산은 화학식 $RCOOH$ 로 표시되고, 이때 R은 알킬 또는 알케닐이다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산은 아세트산이다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산은 예를 들어 약 8 내지 30 개 (일부 실시 형태에서, 8 내지 26 개 또는 8 내지 22개)의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 기를 갖는 지방산이다. 8 내지 26 개의 탄소 원자를 갖는 지방산들의 일반명은 카프릴산 (C_8), 카프르산 (C_{10}), 라우르산 (C_{12}), 미리스틱산 (C_{14}), 팔미트산 (C_{16}), 스테아르산 (C_{18}), 아라키딕산 (C_{20}), 베헨산 (C_{22}), 리그노세르산 (C_{24}), 및 세로트산 (C_{26})이다. 이들 산들의 지방산 금속 염은 일부 실시 형태에서, 카프릴레이트, 카프레이트, 라우레이트, 미리스테이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 아라키테이트, 베헨네이트, 리그노세레이트, 및 세로테이트 염일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산은 스테아르산 이외의 카르복실산이다.

[0034] 일부 실시 형태에서, 금속 염은 설펜산의 금속 염이다. 일부 실시 형태에서, 금속 염을 제공하는데 유용한 설펜산은 화학식 $RS(=O)_2OH$ 로 표시되고, 이때 R은 알킬 또는 알케닐이다. 알킬 또는 알케닐 기는 약 8 내지 30 개 (일부 실시 형태에서, 8 내지 26개 또는 8 내지 22개)의 탄소 원자를 갖는다.

[0035] 일부 실시 형태에서, 금속 염은 알킬 설펜산의 금속 염이다. 하나 이상의 $-OS(=O)_2O^-$ 음이온 (즉, 설펜레이트 기)에 추가하여, 알킬 기는 할로젠 (즉, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오도), 하이드록실, 및 알콕시 기를 포함하는 기타 작용 기에 의해 치환될 수도 있다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 추가의 치환을 포함하지 않는다. 금속 염을 제공하는데 유용한 산은 화학식 $R'OS(=O)_2OH$ 로 전형적으로 표시되며, 이때 R'는 약 8 내지 30 개 (일부 실시 형태에서, 8 내지 26개 또는 8 내지 22개)의 탄소 원자를 갖는 알킬이다.

[0036] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜산의 금속 염에서 유용한 금속 양이온의 예로는, 알루미늄 (Al), 칼슘 (Ca), 마그네슘 (Mg), 아연 (Zn), 바륨 (Ba), 리튬 (Li), 나트륨 (Na), 및 칼륨 (K)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 나트륨 또는 칼륨 염이다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 아연 또는 칼슘 염이다.

[0037] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜산의 많은 금속 염이 다양한 상업적 공급원으로부터 입수가능하고, 다른 것들은 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜산의 금속 염은 제자리(in situ)에서 형성될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물 또는 압출성 중합

체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀)를 포함하는 열가소성 조성물에 전형적으로 금속 양이온을 함유하는 제1 성분 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트를 함유하는 제2 성분 둘 모두를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 아연 스테아레이트를 형성하기 위하여 조성물에 산화 아연 및 스테아르산을 첨가할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물 및 방법에서 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 열 안정화하는데 유용한 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염의 예로는, 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 바륨 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트, 칼륨 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 스테아레이트, 아연 아세테이트, 나트륨 아세테이트, 나트륨 카프릴레이트, 나트륨 라우레이트, 나트륨 베헤네이트, 나트륨 1-데칸 설포네이트, 나트륨 라우릴 설펜페이트, 및 아연 프탈레이트가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 칼슘 스테아레이트 또는 아연 스테아레이트 이외의 금속염이다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 칼슘 스테아레이트 이외의 금속염이다.

[0039] 제1 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염을 포함하는, 본 발명의 실시예에 유용한 중합체 가공 첨가제 조성물에서, 제 1 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는, 폴리(옥시알킬렌) 중합체(들) 및 금속 염의 총 중량을 기준으로, 85 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 금속 염의 총 중량을 기준으로, 85 중량%, 90 중량%, 95 중량%, 또는 97.5 중량% 이상의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 금속 염의 총 중량을 기준으로, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 또는 2.5 중량% 이하의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 금속 염은 폴리(옥시알킬렌) 중합체(들) 및 금속 염의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 존재하는 경우라도, 제1 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 열안정성을 개선시킬 수 있다.

[0040] 하기 실시예에 포함된 데이터는, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염의 PEG로의 첨가가 열 중량 분석기 (TGA: thermo-gravimetric analyzer)에 의해 결정되는 바에 따라, 분해의 개시 온도를 증가시킴을 명확히 보여준다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염의 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, PEG)로의 첨가는, TGA에 의해 결정되는 바와 같이, 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 분해 개시 온도를 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 또는 100 도 이상만큼 증가시킨다. 산화 마그네슘은 평가된 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 대부분의 금속 염만큼의 안정화를 제공하지 않음을 데이터가 또한 보여준다. 그러나, 금속 산화물 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염의 조합이 유용할 수 있다.

[0041] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염으로 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 예를 들어, 중합체 가공 첨가제로서 유용하다. 하기 실시예에 나타내는 바와 같이, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염으로 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드는 필름의 압출 동안 용융 파단을 제거하기까지의 시간을 감소시키는데 효과적이다. 따라서, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염으로 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드는 플루오로중합체 또는 실리콘-함유 중합체의 부재 하에서도 효과적일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염으로 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드는 필름의 압출 동안 용융 파단을 제거하기까지의 시간을 감소시키는데 플루오로중합체에 필적한다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염으로 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은 플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없다. "플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없는"은 플루오로중합체 및 실리콘을 포함하지만, 중합체 가공 첨가제 조성물이 호스트 수지로 포함된 경우 압출 동안 용융 파단 성능을 개선시키는데 유효하지 않을 수 있는 양으로 포함하는 조성물을 지칭할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물은 플루오로중합체 및/또는 실리콘의 1 중량%, 0.5 중량%, 0.25 중량%, 또는 0.1 중량% 이하 또는 미만의 플루오로중합체 및/또는 실리콘을 포함할 수 있다. "플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없음"은 플루오로중합체 및 실리콘이 없는 것을 포함할 수 있다.

[0042] 다른 실시 형태에서, 안정화된 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 또는 제1 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 블렌드는 실리콘-함유 중합체 또는 플루오로중합체 중합체 가공 첨가제와 조합되어 사용될 수 있다. 압출성 열가소성 중합체에서의 용융 결함을 적어도 부분적으로 완화시키는데 유용하고 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체 또는 폴리(옥시알킬렌) 중합체 블렌드와의 조합에 사용될 수 있는 플루오로중합체로는, 예를 들어, 미국 특허 제 5,015,693호 및 제4,855,360호 (두체슨 등), 제5,710,217호 (블롱(Blong) 등), 제6,277,919호 (딜론(Dillon) 등), 미국 특허 제7,375,157호 (아모스 (Amos) 등), 및 미국 특허 출원 공보 제2010/0311906호 (라발리(Lavallée) 등)에 기재된 것들이 포함된다. 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체 또는 폴리(옥시알킬렌) 중합체 블렌드와 조합되어 유용할 수 있는, 중합체 가공 첨가제로서 유용한 일부 플루오로중합체가 구매가능하다. 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체가 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M

컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "다이나마르(DYNAMAR) FX 9613" 및 "다이나마르 FX 9614"로 구매가능하고, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체는 3M 컴퍼니로부터 상표명 "다이나마르 FX 5911", 및 "다이나마르 FX 5912"로 구매가능하다. 기타 유용한 플루오로중합체가 미국 델라웨어주 월링턴 소재의 E.I. 듀폰 드 네무어 앤드 컴퍼니 (E.I. duPont de Nemours and Co.)로부터 다양한 등급으로 상표명 "바이톤 (VITON) A" 및 "바이톤 프리플로우 (FREEFLOW)"로 구매가능하고, 일본 오사카 소재의 다이킨 인더스트리스, 리미티드 (Daikin Industries, Ltd.)로부터 다양한 등급으로 상표명 "다이-엘 (DAI-EL)"로 구매가능하고, 프랑스 콜롱베 소재의 아르케마 (Arkema)로부터 다양한 등급으로 상표명 "카이나르 (KYNAR)"로 구매가능하다. 압출성 열가소성 중합체에서의 용융 결합을 적어도 부분적으로 완하시키는데 유용하고, 안정화된 폴리(옥시알킬렌) 중합체 또는 폴리(옥시알킬렌) 중합체 블렌드와 조합하여 사용될 수 있는 실리콘으로는, 예를 들어, 미국 특허 제4,535,113호 (포스터 (Foster) 등)에 설명된 폴리실록산, 예를 들어 미국 특허 출원 공보 제 2011-0244159호 (팍 (Papp) 등)에 설명된 폴리다이오가노실록산 폴리아미드 블록 공중합체 및 폴리다이오가노실록산 폴리옥사미드 블록 공중합체, 및 예를 들어, 국제 특허 출원 공보 제W02015/042415호 (라발리 등)에 설명된 실리콘-폴리우레탄 공중합체가 포함된다. 일부 실리콘 중합체 가공 첨가제는 예를 들어 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 (Dow Corning)으로부터 상표명 "다우 코닝 MB50-002"로, 그리고 독일 뮌헨 소재의 웨커 케미 아게 (Wacker Chemie AG)로부터 상표명 "제니오플라스트(GENIOPLAST)"로 구매가능하다.

[0043] 본 명세서에서 설명된 바와 같이 그것의 임의의 실시 형태에서 제1 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 금속 염을 포함하는 조성물은 다른 유형의 중합체 가공 첨가제 또는 상승제(synergist) 예컨대 실리콘-폴리에테르 공중합체; 지방족 폴리에스테르 예컨대 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(락트산) 및 폴리카프로락톤 폴리에스테르; 및 방향족 폴리에스테르 예컨대 프탈산 다이아이소부틸 에스테르와 조합되어 사용될 수 있다. 임의의 이들 부류의 상승제의 블렌드가 유용할 수 있다. 또한, 둘 이상의 이들 부류의 상승제의 블록을 포함하는 블록 공중합체가 유용할 수 있다. 예를 들어, 실리콘-폴리카프로락톤 블록 공중합체 또는 폴리(옥시알킬렌)-폴리카프로락톤 블록 공중합체는 본 명세서에 개시된 조성물과 조합시 유용할 수 있다.

[0044] 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염을 포함하는, 본 발명에 따른 중합체 가공 첨가제 조성물은 분말, 펠렛, 바람직한 미립자 크기 또는 크기 분포의 과립의 형태, 또는 임의의 기타 압출성 형태로 사용될 수 있다. 이들 중합체 가공 첨가제 조성물은 통상의 보조제 예컨대 산화방지제, 장애(hindered) 아민 광안정제 (HALS), UV 안정제, 금속 산화물 (예를 들어, 산화 마그네슘 및 산화 아연), 안티블록 (antiblock) (예를 들어, 코팅되거나 비코팅됨), 안료, 및 충전제 (예를 들어, 이산화 티타늄, 카본 블랙, 및 실리카)를 함유할 수 있다.

[0045] HALS는 전형적으로 산화적 분해에 의해 야기될 수 있는 자유-라디칼을 제거할 수 있는 화합물이다. 일부 적합한 HALS는 테트라메틸피페리딘 기를 포함하며, 이때 피페리딘 상의 질소 원자는 치환되지 않거나 알킬 또는 아실에 의해 치환될 수 있다. 적합한 HALS의 예로는 데칸이산, 비스 (2,2,6,6-테트라메틸-1-(옥틸옥시)-4-피페리디닐)에스테르, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로(4,5)-데칸-2,5-다이온, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘 석시네이트), 및 비스(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트가 포함된다. 적합한 HALS에는, 예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 (BASF)로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB)"로 입수가 가능한 것이 추가로 포함된다. 산화방지제의 예로는, 역시 바스프로부터 입수가 가능한, 상표명 "이르가포스(IRGAFOS) 168", "이르가녹스(ORGANOX) 1010" 및 "울트라녹스(ULTRANOX) 626"으로 수득되는 것들이 포함된다. 이들 안정제는, 존재하는 경우, 중합체 가공 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 최대 5 중량%, 2 중량%, 내지 1 중량% 및 전형적으로 0.1 중량%, 0.2 중량%, 또는 0.3 중량% 이상의 임의의 유효량으로 본 발명에 따른 조성물에 포함될 수 있다.

[0046] 그러나, 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염을 포함하는 조성물은, 통상의 산화방지제 부재하에서도 놀랍게도 열적으로 안정하다. 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 열안정성을 증진시키기 위한 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염의 능력을, 하기 실시예의 표 7 및 표 8에 기재된 바와 같은 각종 산화방지제에 비교하였다. 데이터는 산화방지제와 스테아레이트의 조합이 개별적인 성분들을 뛰어넘어 작용할 수 있음을 보여주는 한편, 단독으로 사용된 스테아레이트는 통상의 산화방지제를 뛰어넘어 작용할 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설펜페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은 산화방지제 (예를 들어, 장애형 페놀성 산화방지제)가 본질적으로 없다. 산화방지제 (예를 들어, 장애형 페놀성 산화방지제)가 본질적으로 없음은 산화방지제

를 포함하지 않거나, 조성물이 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량%, 0.05 중량%, 또는 0.01 중량% 이하의 양으로 산화방지제를 포함함을 의미할 수 있다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에서 개시된, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은, 중합체 가공 첨가제로서 유용하면서, 호스트 수지와 별개로 제공될 수 있다. 이에 따라, 일부 실시 형태에서, 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은 본질적으로 폴리올레핀이 없다. 유사하게, 일부 실시 형태에서, 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제는 본질적으로 폴리올레핀이 없다. 폴리올레핀이 본질적으로 없음은, 조성물이 폴리올레핀을 포함하지 않거나, 중합체 가공 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 중량%, 0.5 중량%, 0.1 중량%, 또는 0.05 중량% 이하의 양으로 폴리올레핀을 포함함을 의미할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제는 하기에서 추가로 설명되는 바와 같은 호스트 수지 내에서 마스터 배치(master batch)에 제공될 수 있다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에서 개시된, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은 열가소성 용융가공성 중합체를 포함하는 열가소성 조성물에서 (예를 들어, 중합체 가공 첨가제로서) 유용하다. 매우 다양한 열가소성 중합체는 용융가공성이다. 유용한 열가소성 중합체의 예로는 탄화수소 수지, 폴리아미드 (예를 들어, 나일론 6, 나일론 6/6, 나일론 6/10, 나일론 11 및 나일론 12), 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)), 염소화 폴리에틸렌, 폴리비닐 수지 (예를 들어, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타아크릴레이트), 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀 및 폴리스티렌이 포함된다.

[0049] 유용한 용융가공성 중합체는 5.0 g/10 분 이하, 또는 2.0 g/10 분 이하의 용융 흐름 지수 (ASTM D1238에 따라 190℃에서 측정됨, 2160-그램 중량 이용)를 갖는다. 대체로, 용융가공성 중합체의 용융 흐름 지수는 0.1 그램/10분 또는 0.2 그램/10분 이상이다.

[0050] 본 발명에 따른 조성물 및 방법의 일부 실시 형태에서, 유용한 용융가공성 중합체는 탄화수소 중합체, 예를 들어 폴리올레핀이다. 유용한 폴리올레핀의 예로는 일반 구조식 $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ 을 갖는 것들이 포함되며, 이때 R^3 은 수소 또는 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 알킬 라디칼은 10 개 이하의 탄소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 포함한다. 용융가공성 폴리올레핀에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(1-부텐), 폴리(3-메틸부텐), 폴리(4-메틸펜텐), 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥타데센과의 공중합체, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 블렌드, 선형 또는 분지형 저밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 0.89 내지 0.94g/cm³의 밀도를 갖는 것들), 고밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 0.94 내지 약 0.98 g/cm³의 밀도를 갖는 것들), 및 폴리에틸렌과 공중합체성 단량체를 함유하는 올레핀 공중합체 (예를 들어 에틸렌과 아크릴산 공중합체; 에틸렌과 메틸 아크릴레이트 공중합체; 에틸렌과 에틸 아크릴레이트 공중합체; 에틸렌과 비닐 아세테이트 공중합체; 에틸렌, 아크릴산, 및 에틸 아크릴레이트 공중합체; 및 에틸렌, 아크릴산, 및 비닐 아세테이트 공중합체)가 포함된다. 용융가공성 중합체는, 자유 카르복실산 기를 함유하는 올레핀 공중합체의 금속염, 또는 그의 블렌드를 포함한다 (예를 들어, 공중합된 아크릴산을 포함하는 중합체). 상기 카르복실산 중합체의 염을 제공하는 데 사용될 수 있는 예시적인 금속으로는 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 바륨, 아연, 지르코늄, 베릴륨, 철, 니켈 및 코발트와 같은 1가, 2가 및 3가 금속이 있다.

[0051] 본 발명의 실시예에 유용한 폴리올레핀은 올레핀의 단일중합 또는 공중합에 의해 획득될 수 있다. 유용한 폴리올레핀은 하나 이상의 올레핀 및 그러한 올레핀과 공중합가능한 하나 이상의 단량체 약 30 중량% 이하, 일부 실시 형태에서, 20 중량% 이하의 공중합체일 수 있다. 올레핀과 공중합가능한 대표적인 단량체에는: 비닐 에스테르 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 클로로아세테이트, 및 비닐 클로로프로피오네이트; 아크릴 및 알파-알킬 아크릴산 단량체 및 이들의 알킬 에스테르, 아마이드, 및 니트릴, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, N,N-다이메틸 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 및 아크릴로니트릴; 비닐 아릴 단량체, 예컨대 스티렌, o-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, 및 비닐 나프탈렌; 비닐 및 비닐리덴 할라이드 단량체 예컨대 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 및 비닐리덴 브로마이드; 말레산 및 푸마르산의 알킬 에스테르 단량체 및 이들의 무수물, 예컨대 다이메틸 말리에이트, 다이

에틸 말리에이트, 및 말레산 무수물; 비닐 알킬 에테르 단량체 예컨대 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 아이소부틸 에테르, 및 2-클로로에틸 비닐 에테르; 비닐 피리딘 단량체; N-비닐 카바졸 단량체; 및 N-비닐 피롤리딘 단량체가 포함된다.

[0052] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 열가소성 조성물 및 방법에 유용한 폴리올레핀은 지글러-나타 촉매에 의해 제조된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 열가소성 조성물 및 방법에 유용한 폴리올레핀은 균일(homogenous) 촉매작용에 의해 제조된다. 일부 실시 형태에서, 균일 촉매작용은 촉매 및 기체가 동일 상 (예를 들어, 용액 내) 내에 존재하는 촉매작용을 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 균일 촉매작용은 단일 활성 자리를 갖는 촉매에 의해 실시되는 촉매작용을 지칭한다. 단일 자리 촉매는 전형적으로 단일 금속 중심을 함유한다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 균일 촉매화된 폴리올레핀은 메탈로센-촉매화된 폴리올레핀이다. 메탈로센 촉매는 지르코늄, 티타늄, 또는 하프늄과 같이 양으로 하전된 금속에 착화되는 하나 또는 두 개의 사이클로펜타다이에닐 음이온을 전형적으로 갖는다. 사이클로펜타다이에닐 기는 치환되거나 (예를 들어, 알킬, 페닐, 또는 실릴 기에 의해), 벤젠과 같은 방향족 고리에 융합될 수 있고, 두 개의 사이클로펜타다이에닐 기 또는 하나의 사이클로펜타다이에닐 기 및 또 다른 배위 기 (예를 들어, N-알킬, P-알킬, O, 또는 S)는 브릿징 기 (예를 들어, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2C$, 또는 CH_2CH_2)를 통하여 서로 연결될 수 있음이 이해되어야 한다. 금속은 할로젠, 수소, 알킬, 페닐, 또는 추가의 사이클로펜타다이에닐 기와 같은 기타 리간드를 포함할 수 있다. 메탈로센 촉매는 균일 반응 조건 하에서 전형적으로 메틸 알루미늄 산 또는 보레이트와 조합되어 사용된다. 구매가능한 메탈로센-촉매화된 폴리올레핀은 미국 텍사스주 베이트اون 소재의 엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Company)로부터 상표명 "엑스폴(EXXPOL)", "이그젝트(EXACT)", "익시드(EXCEED)", 및 "비스타맥스(VISTAMAXX)"의 것들, 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "어피니티(AFFINITY)" 및 "인게이지(ENGAGE)"의 것들을 포함한다.

[0054] 메탈로센 촉매 외의 균일 촉매 또는 단일-자리 촉매 또한 균일 촉매화된 폴리올레핀의 제공에 유용하다. 그러한 촉매는 금속 (예를 들어, 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 팔라듐, 또는 니켈)에 강하게 결합된 일 이상의 제1 리간드 및 불안정할(labile) 수 있는 일 이상의 기타 리간드를 전형적으로 포함한다. 제1 리간드는 (예를 들어, 메틸 알루미늄 산 또는 보레이트에 의해) 활성화 후 금속에 결합된 채로 전형적으로 유지되며, 촉매의 단일 형태를 안정화하고, 중합을 방해하지 않고, 활성 자리에 형상을 제공하고, 전자적으로 금속을 개질한다. 일부 유용한 제1 리간드는 부피가 큰(bulky) 바이텐테이트 다이이민 리간드, 살리실리민 리간드, 트라이텐테이트 피리딘 다이이민 리간드, 핵사메틸다이실라잔, 부피가 큰 페놀수지류, 및 아세틸아세토네이트를 포함한다. 많은 이들 리간드가 예를 들어, 문헌 [Ittel et al., Chem. Rev., 2000, 100, 1169-1203]에 설명되어 있다. 기타 단일 자리 촉매로는, 예컨대 캐나다 캘거리 소재의 노바 케미칼스 코퍼레이션(Nova Chemicals Corporation)에 의해 설명되는 것과 같은 상표명 "어드밴스드 스크레이테크 테크놀로지(ADVANCED SCLAIRTECH TECHNOLOGY)"와 같은 것들이 있다.

[0055] 균일 촉매화된 폴리올레핀은, 지글러-나타 촉매작용과 같은 기타 방법에 의해 제조된 폴리올레핀에 비하여, 더욱 높은 분자량, 더욱 낮은 다분산도, 더욱 적은 추출성, 및 상이한 입체화학을 가질 수 있다. 균일 촉매작용은 지글러-나타 촉매작용보다 더욱 넓은 중합성 단량체의 선택을 또한 허용한다. 유기금속 화합물과 혼합된 할로젠화 전이 금속 착체를 이용하는 지글러-나타 촉매작용은 결과로서 생성되는 폴리올레핀 수지에 산성 잔기를 남길 수 있다. 칼슘 스테아레이트 및 아연 스테아레이트와 같은 산-중화 첨가제가 그러한 수지에 첨가되어 왔다. 균일 촉매화된 폴리올레핀의 경우, 그러한 산성 잔기는 대체로 존재하지 않으며; 따라서 산-중화 첨가제는 대체로 요구되지 않는다.

[0056] 유용한 균일 촉매화된 폴리올레핀의 예로는 일반 구조식 $CH_2=CHR^{10}$ 을 갖는 것들이 포함되며, 이때 R^{10} 은 수소 또는 알킬이다. 일부 실시 형태에서, 알킬은 10 개 이하의 탄소 원자 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 포함한다. 균일 촉매화된 폴리올레핀에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(1-부텐), 폴리(3-메틸부텐), 폴리(4-메틸펜텐), 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥타데센과의 공중합체, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 블렌드, 선형 또는 분지형 저밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 0.89 내지 0.94g/cm³의 밀도를 갖는 것들), 및 고밀도 폴리에틸렌 (예를 들어, 0.94 내지 약 0.98 g/cm³의 밀도를 갖는 것들)이 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 균일 촉매화된 폴리올레핀은 선형 저밀도 폴리에틸렌이다. 이들 임의의 실시 형태에서, 균일 촉매화된 폴리올레핀은 메탈로센-촉매화된 폴리올레핀이다.

- [0057] 본 발명의 임의의 실시 형태의 실시에 유용한 열가소성 조성물은 그의 임의의 실시 형태에서 상기 설명된 통상의 임의의 보조제, 예컨대 산화방지제, 장애 아민 광안정제 (HALS), UV 안정제, 금속 산화물 (예를 들어, 산화 마그네슘 및 산화 아연), 안티블록 (예를 들어, 코팅되거나 비코팅됨), 안료, 및 충전제 (예를 들어, 이산화티타늄, 카본 블랙, 및 실리카)를 함유할 수 있다.
- [0058] 그러나, 상기 설명된 바와 같은 일부 실시 형태에서, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은, 통상의 산화방지제 부재하에서도 놀랍게도 열적으로 안정하다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 열가소성 조성물은 산화방지제 (예를 들어, 장애형 페놀성 산화방지제)가 본질적으로 없다. 산화방지제 (예를 들어, 장애형 페놀성 산화방지제)가 본질적으로 없음은 조성물이 산화방지제를 포함하지 않거나, 폴리올레핀의 중량을 기준으로, 0.1 중량%, 0.05 중량%, 0.01 중량%, 0.005 중량% 또는 0.002 중량% 이하의 양으로 산화방지제를 포함함을 의미할 수 있다. 추가로, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물은, 무기 안티블록제 (예를 들어, 규조토, 탄산칼슘, 실리카 및 탈크)의 부재 하에서도 필름 압출 동안 용융 파단을 제거하기까지의 시간을 낮추는데 효과적이다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 폴리올레핀, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 조성물은 무기 안티블록제가 본질적으로 없다. 무기 안티블록제 (예를 들어, 규조토, 탄산칼슘, 실리카, 및 탈크)가 본질적으로 없음은, 조성물이 무기 안티블록제를 포함하지 않거나, 조성물의 총 중량을 기준으로 무기 안티블록제를 1 중량%, 0.5 중량%, 0.1 중량%, 0.05 중량%, 0.01 중량%, 0.005 중량%, 또는 0.002 중량% 이하의 양으로 포함함을 의미할 수 있다. 따라서 본 명세서에 개시된 조성물은, 특히 지글러-나타 촉매화된 올레핀 중합체의 압출 동안 젤 스트리킹(gel streaking) 및 핀스트리핑(pinstripping)을 방지하기 위하여 장애형 페놀성 산화방지제 및 무기 안티블록제의 이용을 필요로 하는 미국 특허 제4,540,538호 (코어원 등)의 시각에서 볼 때, 놀랍게도 압출시 결함이 없는 것으로 간주될 수 있다.
- [0059] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 중합체 가공 첨가제 조성물과 조합되기 전에, 열가소성 중합체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀)는 금속 스테아레이트가 없다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 중합체 가공 첨가제 조성물과 조합되기 전에, 열가소성 중합체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀)는 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 임의의 금속 염이 없다. 상기 설명된 바와 같이, 산-중화제는 균일 촉매화된 폴리올레핀에 필요한 첨가제가 전형적으로 아니다.
- [0060] 열가소성 중합체는 분말, 펠렛, 과립의 형태, 또는 임의의 다른 압출성 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 조성물은 다양한 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 중합체 가공 첨가제 조성물은 중합체 용품으로의 압출 동안 열가소성 중합체와 혼합될 수 있다. 이들은 또한 중합체 조성물, 소위 마스터배치로서 제조될 수 있으며, 이는 추가의 성분 및/또는 하나 이상의 호스트 열가소성 중합체를 함유할 수 있다. 마스터배치는 중합체 가공 첨가제의 유용한, 희석된 형태일 수 있다. 마스터배치는, 폴리올레핀, 균일 촉매화된 폴리올레핀, 메탈로센 촉매화된 폴리올레핀, 또는 상기 설명된 임의의 열가소성 수지일 수 있는, 호스트 중합체 내에 분산되거나 그와 함께 블렌드된 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 함유할 수 있다. 마스터배치의 제조는 더욱 정확한 양의 중합체 가공 첨가제를 예를 들어 압출성 조성물에 첨가하는 것을 허용할 수 있다. 마스터배치는, 중합체 용품으로 압출되기 위하여 열가소성 중합체에 첨가될 준비가 된 조성물일 수 있다. 마스터배치는 하기 설명되는 바와 같은 농도의 중합체 가공 첨가제를 포함하며, 종종 호기성 조건 하에서 비교적 고온에서 제조된다. 따라서, 본 명세서에서 개시된 중합체 가공 첨가제 조성물 내, 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염 존재 하에서 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 열안정성은 중합체 가공 첨가제를 함유하는 마스터배치의 제조에 유용하다.
- [0061] 압출될 열가소성 중합체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀) 및 중합체 가공 첨가제 조성물은 플라스틱 산업에서 보통 사용되는 임의의 블렌딩 수단에 의해서, 예컨대 컴파운딩 밀, 뱅버리 혼합기, 또는 혼합 압출기를 사용하여 함께 조합될 수 있으며, 이때 중합체 가공 첨가제 조성물은 호스트 열가소성 중합체 전반에 걸쳐 균일하게 분포된다. 혼합 작업은 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 용점 또는 연화점을 초과하는 온도에서 가장 편리하게 수행되지만, 고체 상태의 성분들을 미립자로서 건조-블렌드한 후에 이 건조 블렌드를 이축 용융 압출기에 공급하여 성분들을 균일하게 분포시키는 것도 가능하다.
- [0062] 생성되는 용융 블렌드된 혼합물은 펠렛화되거나 원하는 미립자 크기 또는 크기 분포로 달리 분쇄되어, 블렌드된

혼합물을 용융 가공하는, 전형적으로 단축 압출기인 압출기로 공급될 수 있다. 용융 가공은 전형적으로 180℃ 내지 280℃의 온도에서 수행되지만, 최적 작업 온도는 블렌드의 융점, 용융 점도, 및 열안정성에 따라 선택된다. 본 발명의 조성물을 압출하는데 사용될 수 있는 상이한 유형의 압출기가, 예를 들어, 문헌 [Rauwendaal, C., "Polymer Extrusion", Hansen Publishers, p. 23-48, 1986]에 설명된다. 압출기의 다이 디자인은 제작되는, 원하는 압출물에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,284,184호 (눈(Noone) 등)에 기재된 바와 같이, 환상 다이는 연료 라인 호스를 제조하는 데 유용한 관을 압출하는 데 사용될 수 있다.

[0063] 이러한 조성물을 추가의 열가소성 중합체 및/또는 추가의 성분들과 혼합하여 중합체 용품으로 즉시 가공될 수 있는 조성물을 얻을 수 있다. 조성물은 또한 모든 필요한 성분들을 포함할 수 있으며 중합체 용품으로 즉시 압출될 수 있다. 이들 조성물 내 중합체 가공 첨가제의 양은 전형적으로 비교적 적다. 따라서, 열가소성 중합체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀)는 본 발명에 따른 조성물의 일부 실시 형태에서 과반 양 (major amount)으로 존재한다. 과반 양은 조성물의 50 중량% 초과인 것으로 이해할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 과반 양은 조성물의 60 중량%, 70 중량%, 75 중량%, 80 중량%, 또는 85 중량% 이상이다. 사용된 정확한 양은 압출성 조성물이 그의 최종 형태 (예를 들어, 필름)로 압출되는지의 여부, 또는 그의 최종 형태로 압출되기 전에 추가의 호스트 중합체로 (추가로) 희석되는 마스터배치 또는 가공 첨가제로서 사용되는지의 여부에 따라 달라질 수 있다.

[0064] 대체로, 일부 실시 형태에서 균일 촉매화된 또는 메탈로센-촉매화된 폴리올레핀 조성물인 열가소성 조성물은, 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로, 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 약 0.002 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 0.002 중량% 내지 10 중량%) 범위의 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염의 본 명세서에 개시된 중합체 가공 첨가제를 조합된 중량으로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물 성분들의 조합된 중량은 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 50 중량% (일부 실시 형태에서, 0.01 중량% 내지 10 중량%)의 범위이다. 마스터배치 조성물에서, 중합체 가공 첨가제 조성물 성분들의 조합된 중량은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 내지 50 중량%, 일부 실시 형태에서, 1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 2 중량% 내지 10 중량%, 또는 2 중량% 내지 5 중량%의 범위이다. 열가소성 조성물이 최종 형태로 압출되며 호스트 중합체의 첨가에 의해서 추가로 희석되지 않는 경우, 이는 전형적으로 더 낮은 농도의 중합체 가공 첨가제 조성물을 함유한다. 이들 일부 실시 형태에서, 중합체 가공 첨가제 조성물 성분의 조합된 중량은 압출성 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.002 중량% 내지 2 중량%, 일부 실시 형태에서, 약 0.01 중량% 내지 1 중량%, 또는 0.01 중량% 내지 0.2 중량%의 범위이다. 사용되는 중합체 가공 첨가제의 더 높은 농도는 중합체 가공 첨가제의 농도의 임의의 유해한 물리적 영향에 의해서라기 보다는 오히려 경제적 제한에 의해 일반적으로 결정된다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 열가소성 중합체 (일부 실시 형태에서, 폴리올레핀), 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 선택적으로 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 조성물은 플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없다. "플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없음"은 플루오로중합체 및 실리콘을 포함하지만, 중합체 가공 첨가제 조성물이 호스트 수지로 포함된 경우 압출 동안 용융 파단 성능을 개선시키는데 유효하지 않을 수 있는 양을 포함하는 조성물을 지칭할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 또는 10 ppm 이하 또는 미만의 플루오로중합체 및/또는 실리콘을 포함할 수 있다. "플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없음"은 플루오로중합체 및 실리콘이 없는 것을 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 중합체 가공 첨가제 조성물은, 예를 들어, 필름의 압출, 압출 블로우 성형, 사출 성형, 파이프, 와이어 및 케이블 압출, 및 섬유 생산을 포함하는, 열가소성 중합체 (예를 들어, 폴리올레핀)의 압출에 유용하다.

[0067] 본 명세서에서 설명되고 하기 실시예에서 입증되는 바와 같이, 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜) 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염의 조합은 폴리(옥시알킬렌) 중합체 단독보다 현저히 더 높은 열안정성을 전형적으로 갖는다. 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 개선된 열안정성은 더욱 높은 온도에서 마스터배치 가공 및 압출을 포함한 중합체 가공을 가능하게 할 수 있다. 전형적으로 그리고 유리하게, 폴리(옥시알킬렌) 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜) 및 카르복실산, 설펡산의 금속 염의 조합을 포함하는 중합체성 조성물을 적어도 220℃, 230℃, 240℃, 250℃, 260℃, 270℃, 280℃, 290℃, 또는 300℃ 이상의 온도에서 가공할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일부 실시 형태

[0069] 제1 실시 형태에서, 본 발명은,

- [0070] 폴리올레핀; 및
- [0071] 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체; 및
- [0072] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염
- [0073] 을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물
- [0074] 을 포함하는 열가소성 조성물을 제공한다. 폴리올레핀은 전형적으로 열가소성 조성물의 주 성분으로서 존재한다.
- [0075] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 폴리올레핀의 압출 동안 용융 결함을 감소시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0076] 폴리올레핀, 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제를 조합하여 압출성 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0077] 상기 압출성 조성물을 압출하는 단계를 포함한다.
- [0078] 제3 실시 형태에서, 본 발명은 열가소성 중합체의 압출 동안 용융 결함을 감소시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0079] 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물을 제공하는 단계;
- [0080] 압출성 열가소성 중합체를 제공하는 단계;
- [0081] 중합체 가공 첨가제 조성물 및 압출성 중합체를 혼합하여 압출성 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0082] 상기 압출성 조성물을 압출하는 단계를 포함한다.
- [0083] 제4 실시 형태에서, 본 발명은 제2 또는 제3 실시 형태의 방법을 제공하며, 이때 압출성 중합체를 제공하는 단계에서, 상기 압출성 중합체는 금속 스테아레이트가 없다.
- [0084] 제5 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제4 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때 압출성 중합체 또는 폴리올레핀은 균일 촉매화된 폴리올레핀 또는 메탈로센 촉매화된 폴리올레핀이다.
- [0085] 제6 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때 압출성 중합체 또는 균일 촉매화된 폴리올레핀은 선형 저밀도 폴리에틸렌이다.
- [0086] 제7 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때 중합체 가공 첨가제 조성물은 조성물 또는 압출성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.002 중량% 내지 10 중량%의 범위로 존재한다.
- [0087] 제8 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제7 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때 금속 염은 중합체 가공 첨가제 조성물 (즉, 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염)의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 이하로 존재한다.
- [0088] 제9 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제8 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 500,000 g/몰, 450,000 g/몰, 400,000 g/몰, 350,000 g/몰, 300,000 g/몰, 또는 250,000 g/몰 이하이다.
- [0089] 제10 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제9 실시 형태 중 어느 하나의 열가소성 조성물 또는 방법을 제공하며, 이때, 중합체 가공 첨가제는 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체를 추가로 포함한다.
- [0090] 제11 실시 형태에서, 본 발명은,
- [0091] 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체;
- [0092] 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체; 및
- [0093] 카르복실산, 설펜산, 또는 알킬설페이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제 조성물을 제공한다.
- [0094] 제12 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 가공 첨가제 조성물로서, 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖

는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 약 20,000 g/몰 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체, 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 조성물의 이용을 제공한다.

- [0095] 제13 실시 형태에서, 본 발명은 제10 내지 제12 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 1,500,000, 1,000,000 g/몰, 900,000 g/몰, 800,000 g/몰, 또는 750,000 g/몰 이하이다.
- [0096] 제14 실시 형태에서, 본 발명은 제10 내지 제13 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0097] 제15 실시 형태에서, 본 발명은 제10 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 제2 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 5:95 내지 95:5 범위의 중량비로 존재한다.
- [0098] 제16 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 조성물은 폴리카프로락톤을 추가로 포함한다.
- [0099] 제17 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제16 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 조성물은 플루오로중합체 및 실리콘이 본질적으로 없다.
- [0100] 제18 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제17 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체의 중량 평균 분자량은 약 60,000 g/몰, 70,000 g/몰, 75,000 g/몰, 80,000 g/몰, 또는 85,000 g/몰 이상이다.
- [0101] 제19 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제18 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 카르복실산 또는 설펡산의 금속 염이다.
- [0102] 제20 실시 형태에서, 본 발명은 제19 실시 형태의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 카르복실산의 금속 염이다.
- [0103] 제21 실시 형태에서, 본 발명은 제20 실시 형태의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 지방족 카르복실산의 금속 염이다.
- [0104] 제22 실시 형태에서, 본 발명은 제20 실시 형태 또는 제21 실시 형태의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 카르복실산은 스테아르산 이외의 카르복실산이다.
- [0105] 제23 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 나트륨 또는 칼륨 염이다.
- [0106] 제24 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 아연 또는 칼슘 염이다.
- [0107] 제25 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제24 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 조성물, 중합체 가공 첨가제 조성물, 또는 압출성 조성물은 산화방지제 또는 장애 아민 광안정제 중 적어도 하나를 추가로 포함한다.
- [0108] 제26 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제24 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 조성물, 중합체 가공 첨가제 조성물, 또는 압출성 조성물은 산화방지제가 본질적으로 없다.
- [0109] 제27 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 조성물, 중합체 가공 첨가제 조성물, 또는 압출성 조성물은 금속 산화물을 추가로 포함한다.
- [0110] 제28 실시 형태에서, 본 발명은 제1 내지 제27 실시 형태 중 어느 하나의 조성물, 방법, 또는 이용을 제공하며, 이때 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0111] 제29 실시 형태에서, 본 발명은 약 50,000 g/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 제1 폴리(옥시알킬렌) 중합체 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염을 포함하는 중합체 가공 첨가제를 제공하며, 이때 중합체 가공 첨가제는 플루오로중합체, 실리콘, 및 폴리올레핀이 본질적으로 없다.
- [0112] 제30 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 가공 첨가제로서, 중합체 1몰 당 약 50,000 g 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리(옥시알킬렌) 및 카르복실산, 설펡산, 또는 알킬설펡에이트의 금속 염의 이용을 제공한다.

- [0113] 제31 실시 형태에서, 본 발명은 제29 실시 형태 또는 제30 실시 형태의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 중합체 가공 첨가제의 총 중량을 기준으로 15 중량% 이하로 존재한다.
- [0114] 제32 실시 형태에서, 본 발명은 제29 내지 제31 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 카르복실산 또는 설폰산의 금속 염이다.
- [0115] 제33 실시 형태에서, 본 발명은 제32 실시 형태의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 카르복실산의 금속 염이다.
- [0116] 제34 실시 형태에서, 본 발명은 제33 실시 형태의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 지방족 카르복실산의 금속 염이다.
- [0117] 제35 실시 형태에서, 본 발명은 제32 실시 형태 또는 제33 실시 형태의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 카르복실산은 스테아르산 이외의 카르복실산이다.
- [0118] 제36 실시 형태에서, 본 발명은 제29 내지 제35 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 나트륨 또는 칼륨 염이다.
- [0119] 제37 실시 형태에서, 본 발명은 제29 내지 제35 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 금속 염은 아연 또는 칼슘 염이다.
- [0120] 제38 실시 형태에서, 본 발명은 산화방지제 또는 장애 아민 광안정제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 제29 내지 제37 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공한다.
- [0121] 제39 실시 형태에서, 본 발명은 제29 내지 제37 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 중합체 가공 첨가제는 본질적으로 산화방지제가 없다.
- [0122] 제40 실시 형태에서, 본 발명은 금속 산화물을 추가로 포함하는 제29 내지 제39 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공한다.
- [0123] 제41 실시 형태에서, 본 발명은 제29 내지 제40 실시 형태 중 어느 하나의 중합체 가공 첨가제 또는 이용을 제공하며, 이때 폴리(옥시알킬렌) 중합체는 폴리에틸렌 글리콜이다.
- [0124] 본 발명을 더욱 완전히 이해할 수 있도록 하기 위해, 하기 실시예를 기재한다. 이들 실시예는 단지 예시적 목적이며, 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 아니된다는 것을 이해해야 한다.
- [0125] 실시예
- [0126] 이들 실시예에서, 모든 양은 중량부로 표시된다. 약어는 다음을 포함한다: g= 그램, min= 분, hrs= 시간, rpm= 분당 회전수, wt= 중량, EX= 실시예, CE= 비교예, HALS = 장애 아민 광안정제, TGA = 열 중량 분석. PEG= 폴리에틸렌 글리콜, Me=메틸, MW=분자량, PPA = 중합체 가공 첨가제, MF= 용융 과단, Mb=마스터 배치, MI= 10분당 g의 용융 지수, LLDPE= 선형 저밀도 폴리에틸렌, AO= 산화방지제.

[0127] 재료

약어	설명	TGA 시작 (순(neat)) (°C)
“FX-9613”	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니로부터 상표명 “3M 다이아마르 중합체 가공 첨가제 FX-9613”으로 구매가능한 부분적으로 불소화된 플루오로탄성중합체 (FKM) 가공 조제	-
“FC-5911”	3M 컴퍼니로부터 상표명 “3M 다이아마르 중합체 가공 첨가제 FX-5911”로 구매가능한 부분적으로 불소화된 플루오로탄성중합체	
LLDPE 2.0	과립형 수지로서 미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손 모빌 (Exxon Mobil)로부터 “엑손모빌 LLDPE LL 1002.09”로 입수가가능한 2.0 MI 지글러-나타 LLDPE	
LLDPE 0.9	미국 텍사스주 우드랜즈 소재의 셰브론 필립스 케미칼 컴퍼니 엘피(Chevron Phillips Chemical Co. LP)로부터 “마플렉스(MARFLEX) 7109”로 입수가가능한 0.9 MI 지글러-나타 LLDPE	
PEG 8K	미국 미시간주 비들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 8000MW.	205
PEG 20K	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사 (Alfa Aesar)로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 20,000 MW	
PEG 100K	미국 뉴저지주 소재의 아크로스 오가닉스 (Acros Organics)로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 100,000 MW	
PEG 200K	아크로스 오가닉스로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 200,000 MW	
PEG 300K	아크로스 오가닉스로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 300,000 MW	
PEG 600K	벨기에 길 소재의 얀센 케미카 (Janssen Chemica) (현재 아크로스 오가닉스)로부터 취득된 폴리(에틸렌 글리콜), 600,000 MW	
“B225”	미국 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프로부터 상표명 “이르가독스 B225”로 입수가가능한 “이르가독스 168” (트리시아릴포스파이트 산화방지제) 및 “이르가독스 1010” (입체 장애형 페놀성 산화방지제)의 블렌드	268
“B900”	바스프로부터 상표명 “이르가독스 B 900”으로 입수가가능한 “이르가독스 168” 및 “이르가독스 1076” (입체 장애형 페놀성 산화방지제)의 블렌드	
“1010”	바스프로부터 상표명 “이르가독스 1010”으로 입수가가능한 입체 장애형 페놀성 산화방지제	323
“1076”	바스프로부터 상표명 “이르가독스 1076”으로 입수가가능한 입체 장애형 페놀성 산화방지제	273
“168”	바스프로부터 상표명 “이르가독스 168”로 입수가가능한 트리시아릴포스파이트 산화방지제	265
HALS	바스프로부터 상표명 “치마소르브 944”로 입수가가능한 장애 아민 광안정제 (HALS) 산화방지제	324

[0128]

MgO	미국 일리노이주 시카고 소재의 홀스타 컴퍼니 (Hallstar Co.)로부터 "매라이트 Y (MAGLITE Y)"로 입수가 가능한 산화 마그네슘	
ZnO	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 US 징크 (US Zinc)로부터 "아조 (AZO)77HSA"로 입수가 가능한 산화 아연	
스테아로산	미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 EMD 케미칼스 (EMD Chemicals)로부터 입수가 가능	204
Al 스테아레이트	미국 아칸사스 주 헬레나 소재의 노락 어디티브스 (Norac Additives)로부터 "매트 (MATHIE) 알루미늄 스테아레이트 제 9"로 입수가 가능	225
Ba 스테아레이트	미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카 (TCI America)	253
Ca 스테아레이트	미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 베어로체 (Baerlocher)	390
K 스테아레이트	미국 아칸사스 주 헬레나 소재의 노락 어디티브스로부터 "매트 포타슘 스테아레이트"로 입수가 가능	338
Mg 스테아레이트	미국 아칸사스 주 헬레나 소재의 노락 어디티브스	309
Na 스테아레이트	미국 아칸사스 주 헬레나 소재의 노락 어디티브스로부터 "매트 나트륨 스테아레이트"로 입수가 가능	328
Zn 스테아레이트	미국 메사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사	285
Zn 아세테이트	미국 뉴저지주 린넨스버그 소재의 제이.티.베이커 케미칼스 컴퍼니 (J.T.Baker Chemicals)로부터 입수가 가능한 아연 아세테이트 2 수화물	-
Na 아세테이트	미국 메사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사	-
Na 카프릴레이트	미국 미네소타주 엘리시안 소재의 뉴-첵 프렘 (Nu-Chek Prep)으로부터 입수가 가능한 나트륨 카프릴레이트	-
Na 라우레이트	미국 미네소타주 엘리시안 소재의 뉴-첵 프렘으로부터 입수가 가능한 나트륨 라우레이트	-
Na 베헤네이트	미국 미네소타주 엘리시안 소재의 뉴-첵 프렘으로부터 입수가 가능한 나트륨 베헤네이트	-
모노 (Mono) Na C12 포스페이트	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터의 나트륨 모노도데실 포스페이트	-
모노/다이 믹스 (Mono/Di Mix) Na C12 포스페이트	미국 오레곤주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카로부터 입수가 가능한, 나트륨 모노도데실 포스페이트 (모노 또는 다이 염의 혼합물)	-
Na C10 설포네이트	미국 메사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사로부터의 나트륨 1-데칸 설포네이트	-
Na 라우릴 설페이트	미국 메사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사로부터 입수가 가능한 나트륨 라우릴 설페이트	-
Na 프탈레이트	나이나트륨 프탈레이트 (미국 펜실베이니아주 알렌 타운 소재의 바이오사이언스 인크.(Bioscience Inc))	
Zn 프탈레이트	20 ml의 탈이온수 중에 2.1 g의 나이나트륨 프탈레이트 (바이오사이언스)를 용해시킴으로써 제조됨. 30 ml의 탈이온수 중에 4.2 g의 Zn(NO ₃) ₂ (인테그라)를 용해시켰다. 2개의 용액을 함께 혼합하고 하룻밤 동안 결정화되도록 두었다. 이 현탁액을 부커너(Buchner) 깔대기를 이용하여 여과하고 탈이온수로 행구었다. 고형물을 110°C에서 2 시간 동안 건조되도록 오븐 내에 위치시켰다 (수율 0.5 g).	

[0129]

[0130]

[0131]

중량 평균 분자량 결정

겔 침투 크로마토그래피 (GPC)를 이용하여 좁은 (Narrow) 분포 폴리(에틸렌 옥사이드) 표준품에 대한 비교에 의해, PEG 8K, 20K, 100K, 200K, 300K, 및 600K 샘플의 중량 평균 분자량을 결정하였다. 8K, 20K, 100K, 200K, 및 300K 샘플에 대하여 애질런트 PI겔 믹스드-C (Agilent Plgel Mixed-C) 5μ 30cm × 7.5mm 컬럼 (애질런트 테크놀로지스 (Agilent Technologies)로부터 취득됨)을 사용하고, 600K 샘플에 대하여 애질런트 PI겔 믹스드-A 20μ 30cm × 7.5mm 컬럼 (애질런트 테크놀로지스로부터 취득됨)을 사용하여, 애질런트 1100 기기 (캘리포니아주 산타 클라라 소재의 애질런트 테크놀로지스로부터 취득됨) 상에서 GPC 측정을 실시하였다. 굴절 지수 검출기를 40°C에서 사용하였다. 1:1의 안정화된 테트라하이드로푸란/클로로포름 20 mL 당, 25 mg의 PEG 샘플로 용액을 제조하였다. 완전한 용액을 보장하기 위하여 샘플을 하룻밤 동안 회저었다. 필터로부터의 임의의 가능한 오염을 피하기 위하여, 이들을 분석 전에 여과하지 않았다. 50 마이크로리터의 샘플 부피를 8K, 20K, 100K, 200K, 및 300K 샘플용 컬럼 상에 주입하였으며, 이 컬럼 온도는 40°C였다. 25 마이크로리터 및 50 마이크로리터의 샘플 부피를 600K 샘플용 컬럼 상에 주입하였다. 0.6 mL/분의 유량을 사용하였고, 이동상은 1:1의 안정화된 테트라하이드로푸란/클로로포름이었다. 애질런트 테크놀로지스로부터의 좁은 분포 폴리(에틸렌 옥사이드) 표준품을 이용하여 분자량 보정을 수행하였으며, 상기 표준품은 1:1의 안정화된 THF/클로로포름 내에, 용매

20mL 당 약 5-10 mg으로 용해시켰다. 이들은 600 Da 내지 1.7 MDa의 분자량 범위를 커버하였다. 분자량 보정 곡선에 대한 3차 다항식 적합(third order polynomial fit)을 사용하는 적합한 GPC 소프트웨어를 사용하여 보정 및 분자량 분포 계산을 수행하였다. 보고된 각 결과는 600K 샘플은 제외한 2회 주입의 평균이며, 이는 2회의 25 마이크로리터 및 2회의 50 마이크로리터 주입의 평균이다. 결과는 하기 표 1에 나타내며, 여기서 M_p = 신호 피크에서의 분자량, M_n = 수 평균 분자량, M_w = 중량 평균 분자량, 및 \bar{D} = 분산도 = M_w/M_n .

[표 1]

샘플명	공칭 M	M_p	M_n	M_w	\bar{D}
PEO 8K	8,000	8,750	7,910	8,360	1.06
PEO 20K	20,000	19,800	16,800	18,400	1.1
PEO 100K	100,000	59,200	23,900	131,000	5.5
PEO 200K	200,000	80,000	28,000	280,000	10
PEO 300K	300,000	360,000	61,000	700,000	11.6
PEO 600K	600,000	700,000	100,000	1,200,000	11

용융 점도 결정

용융 점도는 M_w , MWD, 및 구조 변화에서의 차이의 표시일 수도 있기에, PEG 샘플의 용융 점도는 리올로지에 의해 특징지어졌다. 이러한 시험 프로토콜은 기준 온도에서 점도 표준곡선(master-curve)을 구축하는 것을 허용하고, 카로-야스다-아레니우스(Carreau-Yassuda-Arrhenius) 등식에 맞는 파라미터를 제공한다.

TA 인스트루먼트로부터의 AR2000ex 평행판 리오미터를 이용하여 용융 점도를 측정하였다. 전기 가열판 시스템(EHP) 상에 장착된, Ni 도금된 25mm의 일회성 판을 설치하였다. 재료를 130℃에서 버블이 없는 1.25 mm 시트로 가압하였다. 각 재료에 대해, 30 mm 디스크를 잘라내어 150℃에서 리오미터 판 사이에 배치하였다. 갭(gap)을 1.1 mm로 설정하고, 항력이 안정된 후 샘플을 다듬었다. 갭을 이어서 1.0 mm로 설정하고, 항력이 안정된 후 측정을 개시하였다. 질차는 시간 및 주파수 스위프(sweep)이었으며, 디케이드(decade) 당 5점, 0.1 내지 398.1 rad/s 범위의 주파수, 및 150℃ 내지 250℃ 범위의 6개의 온도, 및 10% 변형률로 하였다. 콜-콜(Cole-Cole) 플롯 및 반 거프-팔멘(Van Gurp-Palmen) 플롯을 사용하여 데이터 일관성을 확인하였다. 그러한 플롯들 상에서 데이터세트(dataset) 내 임의의 산포는 부적절한 시험 조건, 다중 상/반응, 또는 시험 동안 구조의 변화를 나타낸다(긴사슬 분지, 결정화도, 분해, 발포, 등). 일관되지 않은 임의의 데이터는 분석에서 제외시켰다. 엑셀에서 솔버 애드-인(Solver add-in)을 이용하여, η' 및 η'' 데이터를 조합된 카로-야스다 모델 및 아레니우스 등식 (η'' 에만 맞추기 위하여 미국 특허 제5710217호에서 사용된 등식)에 동시에 맞추었다. 변경된 유일한 파라미터는 PEG 20K에 대한 시험 온도로, 이는 그것의 점도가 표준 조건 하에서 시험되기에 너무 낮기 때문이었다. 이 경우, 온도를 20℃씩, 90 에서 190℃로 상승시켰다. 결과는 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	M_w	Log (η_0)	$\eta^* @ 1 \text{ rad/s}$	$\eta' @ 1 \text{ rad/s}$
	달톤	(Pa·s)	(Pa·s)	(Pa·s)
PEG 600K	1,200,000	6.178854	168800	108900
PEG 300K	700,000	5.587039	47950	36100
PEG 200K	280,000	3.97157	4393	4066
PEG 100K	131,000	3.745439	1832	1691
PEG 20K	18,400	0.362003	2.252	2.252

열안정성

퍼킨 엘머 피리스(Perkin Elmer Pyris) 1 열중량 분석기 (TGA)를 이용하여, 대기 하에서 10℃/분의 가열 속도, 20 cc/분의 기체 유동으로, 열안정성을 측정하였다. 온도는 약 30℃ 내지 750℃로 증가시켰다. 샘플 크기는

약 5 mg 내지 20 mg에서 변화시켰다. 분해 시작은, 두 개의 탄젠트 선을 그리기 위하여 50℃ 및 90중량% 손실에서 두 개의 지점을 이용하여, 퍼킨 엘머 소프트웨어 (V. 10.1.0.0412)로부터 수득하였다. 이들 선 사이의 절편이 분해의 시작으로 보고된다.

[0141] 2 내지 10 g 배치를 수득하기 위한 각 성분의 상대적 양을 혼합함으로써, 막자와 막자사발(mortar and pestle)을 이용하여 열안정성 평가를 위한 분말 블렌드를 제조하였다. 연속적(successive) 회석에 의해 몇몇 블렌드를 제조하였다. 모든 비는 중량 퍼센트 (중량%)로 표시된다.

[0142] 분해 시작 온도는 샘플 중량에 영향을 받기 때문에, 중량이 4 내지 26 mg인, 6 개의 순 PEG 샘플에 대해 시작을 측정하였다 (하기 표 1). 2차 방정식을 0.995의 R^2 로 데이터에 맞추었다 이러한 회귀를 이용하여, 실시예의 각 샘플에 대해 그의 중량을 기준으로, 예측되는 시작을 수득하였다. 측정된 시작 및 예측된 시작 사이의 차이를 이후 계산하고, 결과는 표 5, 표 7 및 표 8에 나타낸다.

[0143] 각종 스테아레이트 염과 산화물을 갖는 혼합물에 대한 실시예의 PEG 분해 시작 온도가 표 4에 보고된다. 100% 열(column)은 순수 스테아레이트 염의 경우의 개시를 보고한다. 표 3은 순수 PEG 8000 (0% 첨가제)의 경우 온도 189℃ 내지 264℃를 나타낸다. 표 5는 동일한 블렌드에 대한 분해의 측정된 시작 및 예측된 시작 사이의 차이를 나타낸다. 블렌드를 사용한 경우, 농도는 PEG 내 첨가제의 총 수준을 지칭한다.

[0144] [표 3]

샘플 중량 변화에 대한 TGA 에 의한 PEG 8K 분해 시작 (°C)

샘플 중량 (mg)	측정된 시작 (°C)
4.319	190
6.442	201
10.932	228
15.871	242
18.265	248
26.585	264

[0145]

[0146] [표 4]

TGA 에 의한 PEG 8K 분해 시작 (°C)

첨가제 (PEG 내 중량%)	0.2	0.5	1	2.5	5	10	15	100
스테아르산					255			204
Ca 스테아레이트	279				341			390
Ba 스테아레이트				298	327	282	279	253
K 스테아레이트				341	321	272	305	338
Zn 스테아레이트		304	315	329	338	319	283	285
1:1 Ba 스테아레이트/K 스테아레이트						309		327
1:1 Zn 스테아레이트/Ba 스테아레이트						303		306
1:1 Zn 스테아레이트/K 스테아레이트					322	333	323	307
MgO	253				258			*NM
ZnO	258				274			NM
1:1 ZnO/Zn 스테아레이트					337			NM

[0147] *NM=측정되지 않음

[0148] [표 5]

TGA 에 의한 PEG 분해 시작 차이 (°C)

첨가제 (PEG 내 중량%)	0.2	0.5	1	2.5	5	10	15
스테아르산					-6		
Ca 스테아레이트	15				80		
Ba 스테아레이트				68	77	82	80
K 스테아레이트				83	84	71	101
Zn 스테아레이트		46	59	83	108	112	85
1:1 Ba 스테아레이트/K 스테아레이트						103	
1:1 Zn 스테아레이트/Ba 스테아레이트						99	
1:1 Zn 스테아레이트/K 스테아레이트					118	123	111
MgO	13				28		
ZnO	11				16		
1:1 ZnO/Zn 스테아레이트					88		

[0149]

[0150] [표 6]

TGA 에 의한 PEG 600K 분해 시작 (°C)

샘플	샘플 중량 (mg)	분해 시작(°C)
PEG 600K	8.99	231
PEG 600K + Zn 스테아레이트 (95:5)	8.62	327

[0151]

[0152] 스테아레이트는 또한 각종 산화방지제 및 스테아레이트와 이들 블렌드에 비교되었다 (표 7 및 표 8). 농도는 첨가제의 총 양을 지칭한다.

[0153] [표 7]

TGA 에 의한 PEG 분해 시작 (°C)

첨가제 (PEG 내 중량%)	2.5	5	10	100
“1010”		311		323
“1076”		308		273
“168”		242		265
“B225”	304	289		268
Zn 스테아레이트	329	338	319	285
1:1 Zn 스테아레이트/“1010”		361		
1:1 Zn 스테아레이트/“1076”		337	350	
1:1 Zn 스테아레이트/“168”		337	307	
1:1 Zn 스테아레이트/“B225”		345	333	
K 스테아레이트	341	321	272	338
1:1 K 스테아레이트/“1010”		315		
1:1 K 스테아레이트/“168”		350		
1:1 K 스테아레이트/“B225”		269		
Ba 스테아레이트	298	327	282	253
1:1 Ba 스테아레이트/“1076”		326	334	
1:1 Ba 스테아레이트/“B225”		334	330	
HALS		261		324
1:1 Zn 스테아레이트/HALS		360		
2.5 Zn 스테아레이트 + 2.5 Ba 스테아레이트 + 5.0 HALS			309	

[0154]

[0155] [표 8]

각종 산화방지제 블렌드에 대해 TGA 에 의한 PEG 분해 시작 차이 (°C)

첨가제 (PEG 내 중량%)	2.5	5	10
“1010”		114	
“1076”		49	
“168”		47	
“B225”	75	93	
Zn 스테아레이트	83	108	112
1:1 Zn 스테아레이트/“1010”		101	
1:1 Zn 스테아레이트/“1076”		104	108
1:1 Zn 스테아레이트/“168”		76	67
1:1 Zn 스테아레이트/“B225”		113	113
K 스테아레이트	83	84	68
1:1 K 스테아레이트/“1010”		122	
1:1 K 스테아레이트/“168”		88	
1:1 K 스테아레이트/“B225”		63	
Ba 스테아레이트	68	88/77 ^a	77
1:1 Ba 스테아레이트/“1076”		67	84
1:1 Ba 스테아레이트/“B225”		79	115/72 ^a
HALS		69	
1:1 Zn 스테아레이트/HALS		107	
2.5 Zn 스테아레이트 + 2.5 Ba 스테아레이트 + 5.0 HALS			101

^a측정을 반복하였다

[0156]

[0157] 각종 카르복실산, 설펜산, 및 알킬 설펜이트의 금속 염도 TGA에 의해 평가하였다. 샘플 크기를 16 mg 내지 20 mg에서 변화시키는 변형을 가하여, 상기 설명된 "열안정성" 방법을 사용하였다. 각 염을 PEG 내에 5 중량%로 블렌드하였다. 데이터를 하기 표 9에 보고한다.

[0158] [표 9]

각종 염 첨가제에 대해 TGA 에 의한 PEG 분해 시작 및 시작 차이 (°C)

염	측정된 시작 (°C)	차이 (°C)
Zn 아세테이트	281	47
Na 아세테이트	243	5
Na 카프릴레이트	360	106
Na 라우레이트	354	100
Na 스테아레이트	318	73
Na 베헤네이트	321	67
모노 Na C12 포스페이트	211	-19
모노/다이 믹스 Na C12 포스페이트	208	-5
Na 카프릴 설퍼네이트	288	50
Na 라우릴 설퍼네이트	229	3
다이나트륨 프탈레이트	247	0
Zn 프탈레이트	242	3

[0159]

[0160] 비교를 위해, 아연 스테아레이트와 함께 그리고 아연 스테아레이트 없이 TGA에 의해 말단 캡핑된(end capped) PEG도 평가하였다. 아연 스테아레이트를 2.5 중량%와 5 중량% PEG에서 평가하였다. 샘플 크기를 4 mg 내지 26 mg에서 변화시키는 변형을 가하여, 상기 설명된 "열안정성" 방법을 사용하였다. 데이터는 하기 표 10에 보고된다. 표 10에 나타난 바와 같이, PEG 상의 에테르 또는 에스테르-연결된 말단 캡은 열안정성을 개선시키지만, 스테아레이트의 첨가보다는 그 정도가 적었으며, 이는 개선이 단순히 스테아레이트 염에 의한 사슬 말단의 에스테르화에만 관련된 것이 아님을 시사한다.

[0161] [표 10]

TGA 에 의한 PEG 분해 시작

PEG 유형	TGA 시작 (°C)
PEG 2000	210
Me-PEG 2000	241
C ₁₈ -PEG-C ₁₈	236
97.5 C ₁₈ -PEG-C ₁₈ / 2.5 Zn 스테아레이트	270
95 C ₁₈ -PEG-C ₁₈ / 5 Zn 스테아레이트	300

[0162]

[0163] 실시예 1 내지 실시예 6 및 예시예(illustrative example) A 내지 예시예 D

[0164] 실시예 1 내지 실시예 6 및 예시예 A 및 예시예 B에 대해, 하기 표 11에 나타난, 1940 g의 LLDPE 2.0, 2.0 g의 "B900" 산화방지제, 3.0 g의 Zn 스테아레이트, 및 57 g의 PEG 샘플을 백 (bag) 안에서 격렬히 진탕시킴으로써 2 kg 배치내에 마스터배치 (MB)를 제조하였다. 실시예 5 및 실시예 6에 대해, 각각 28.5 g의 제1 폴리(옥시알킬렌) 및 제2 폴리(옥시알킬렌)를 사용하였다. 실시예 4에 대해, 54.3 g의 PEG, 3 g의 Zn 스테아레이트, 1.2 g의 MgO, 및 1.5 g의 "B225"를 사용하였다. 예시예 A에 대해, 60 g의 PEG를 사용하고, Zn 스테아레이트는 사용하지 않았다. 혼합물을 실험실 규모의, 이가 들어맞으며, 2중반전(counter rotating)의 통풍구가 없고, 공랭식(air cooled)의, 앞쪽 내부 직경이 20 mm인 원뿔형 이축 (하케부클러 레오믹스 (HaakeBuchler Rheomix) TW-100)에 공급하였다. 공기에 노출되어 있는 압출기의 입구로, 35 내지 40 g/분의 속도로 혼합물에 중력 공급하였다. 3 개의 배럴(barrel) 영역 (공급, 계량, 혼합) 및 다이 영역의 압출기 특정 온도 프로파일은 각각 170°C/190°C /200°C /200°C 였다. 압출기는 제1 "배합" 통과 중에 150 RPM으로 가동하였다. 제2 통과는 재료를 범람 공급하는 동안에 동일한 온도 프로파일이지만 90 RPM으로 가동하였다. 재료의 4 분 "퍼지"를 각각의 통과를 시작할 때 배제하였다.

[0165] LLDPE 0.9를 호스트 수지로서 이용하여 용융 파단 성능을 평가하였다. 독일 상트 아우구스틴 소재의 레이펜하

우저 키에펠 (Reifenhäuser Kiefel)로부터의 취입 필름 라인을 이용하여, 40 mm, 24/1, 그루브된(grooved) 공급 압출기로, 실시예 8 내지 실시예 11을 제조하였다. 다이는 직경이 40 mm이고 다이 갭이 0.9 mm (36 밀)인 나선형 디자인이었다.

[0166] "용융 파단을 제거하기까지의 시간" 평가는 210°C (410°F), 0.9 mm (36 mil) 갭, 14 L/D, 10.5 kg/h (23 lb/h), 및 220/s로, 호스트 수지에서 MB를 목적 수준인 300 ppm으로 희석하여 수행하였다. 300 ppm에서 한 시간 가동 후, 이후 한시간마다 수준을 300 ppm씩 증가시켜서 1200 ppm까지 증가시켰다. 압력을 매 10 분마다 기록하고 필름 샘플을 모았다. 용융 파단 존재에 대하여 필름을 검사하고, 용융 파단의 마지막 밴드(band)의 소실에 해당하는 시간 또는 용융 파단을 제거하기까지의 시간을 기록하였다 (TTC). 일부 경우에서, 용융 파단을 제거하기까지 요구되는 시간은 시험의 시간 프레임(timeframe)을 벗어나 연장되었다. 따라서, 비교를 위하여, 데이터로 누적 가우스 (cumulative Gaussian)를 이용하여 맞추고, 50% 용융 파단 (반감기- $T_{1/2}$)에 도달하는 시간을 보고하였다. $T_{1/2}$ 값은 MF 제거 속도의 표지이다. 그 결과를 하기 표 11에 나타낸다.

[0167] 예시예 C 및 예시예 D의 경우, 60 g의 "3M 다이아마르 중합체 가공 첨가제 FX-9613" 및 60 g의 "3M 다이아마르 중합체 가공 첨가제 FX-5911" 각각을 PEG 및 Zn 스테아레이트 대신 사용하였다. 예시예 C의 경우 용융 파단을 제거하기까지의 시간은 100 분이었으며, $T_{1/2}$ 값은 42 분이었다. 예시예 D의 경우 용융 파단을 제거하기까지의 시간은 140 분이었으며, $T_{1/2}$ 값은 64 분이었다.

[0168] [표 11]

230 °C (450 °F)에서 필름에서 용융 파단을 제거하기까지의 시간

실시예	제 1 폴리(옥시알킬렌)	제 2 폴리(옥시알킬렌)	용융 파단의 제거 시간 (분)	$T_{1/2}$ (분)
1	PEG 100K		220	88
2	PEG 200K		210	93
3	PEG 300K		230	135
4	PEG 600K		10% @ 240	210
5	PEG 600K	PEG 8K	180	101
6	PEG 100K	PEG 8K	140	69
예시예 A		PEG 8K	0.5% @ 240	128
예시예 B		PEG 20K	170	102

[0169]

[0170] 본 발명의 다양한 수정 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 청구된 본 발명은 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되지 않아야 함을 이해하여야 한다.