



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0115772  
(43) 공개일자 2010년10월28일

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7018761

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년01월21일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년08월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/031514

(87) 국제공개번호 WO 2009/094362

국제공개일자 2009년07월30일

(30) 우선권주장

61/023,220 2008년01월24일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

탈코프스키, 찰스, 존

미국 19707 델라웨어주 혹케신 라츠몬트 코트 2

하우스만, 칼하인즈

스위스 체하-2012 오베르니에 아베스 21

월시, 데이빗, 제이.

미국 19317 펜실바니아주 채즈 포트 라벤 드라이  
브 22

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 용융 점도가 감소된 강인화 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 조성물

(57) 요약

폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물, 핵화제 및 에틸렌 공중합체의 혼합물을 포함하는 조성물이 개시된다. 또한 핵화된 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물의 용융 점도를 감소시키는 방법이 개시된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물, 0.005 내지 약 1 중량%의 핵화제 및 약 1 내지 15 중량%의 에틸렌 공중합체의 혼합물 - 상기 중량%는 상기 혼합물의 중량을 기준으로 함 - 을 포함하는 조성물로서,

상기 조성물은 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물과 0.005 내지 약 1 중량%의 핵화제로 본질적으로 이루어진 조성물에 비해 ASTM 절차 D256 또는 ISO 180에 따라 실시된 노치 아이조드 시험(notched Izod test)에서 적어도 50% 증가를 가지며;

폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물은 핵화제 및 에틸렌 공중합체와 접촉하기 전에 약 0.5 내지 약 1.4 dl/g의 고유 점도를 가지며;

핵화제는 카르복실산의 소듐염이며;

에틸렌 공중합체는 3 내지 5 중량%로 조성물에 존재하며 에틸렌과 화학식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$  (여기서,  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가진 알킬기이며,  $\text{R}^2$ 는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 가진 알킬기임)을 가진 적어도 하나의 에스테르 공단량체의 중합 생성물인 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물은 트라이메틸렌 테레프탈레이트 단일중합체, 적어도 약 70 mol%의 트라이메틸렌 테레프탈레이트의 공중합된 단량체 단위를 포함하는 트라이메틸렌 테레프탈레이트 공중합체, 적어도 약 75 중량%의 트라이메틸렌 테레프탈레이트 단일중합체를 포함하는 블렌드, 또는 적어도 약 75 중량%의 트라이메틸렌 테레프탈레이트 공중합체를 포함하는 블렌드이며; 핵화제는 카르복실산의 모노소듐염인 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물은 핵화제 및 에틸렌 공중합체와 혼합되기 전에 약 0.5 내지 약 1.4 dl/g의 고유 점도를 갖는 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 핵화제는 모노소듐 테레프탈레이트, 모노소듐 나프탈렌 다이카르복실레이트, 모노소듐 아이소프탈레이트, 소듐 스테아레이트, 소듐 베헤네이트, 소듐 에루케이트, 소듐 팔미테이트, 소듐 몬타네이트 또는 이들의 둘 이상의 조합이며;  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 메틸기이고,  $\text{R}^2$ 는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬기인 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  $\text{R}^1$ 은 수소이고, 에틸렌 공중합체는 약 20 내지 약 40 중량%의 메틸 아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 공중합체는 약 30 내지 약 40 중량%의 메틸 아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 조성물.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 특징지워진 조성물을 포함하는 성형된 용품.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 필름 또는 시트인 성형된 용품.

## 청구항 9

제1 블렌드를 생성하기 위하여 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체를 핵화제와 조합하는 단계와; 제2 블렌드를 생성하기 위하여, 제2 블렌드의 용융 점도가 제1 블렌드의 용융 점도보다 적어도 10% 적게 감소되며 제2 블렌드의 수평균 분자량이 제1 블렌드의 수평균 분자량의 적어도 75%가 되게 하는 조건 하에서, 제1 블렌드를 에틸렌 공중합체와 접촉시키는 단계를 포함하며;

핵화제 및 에틸렌 공중합체는 각각 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 특징지워진 것이며;

조합 및 접촉은 각각 독립적으로 용융 혼합, 선택적으로 압출 배합인 방법.

## 청구항 10

제9항에 있어서, 제2 블렌드의 수평균 분자량은 제1 블렌드의 수평균 분자량의 적어도 90%이며; 제2 블렌드는 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체, 핵화제 및 에틸렌 공중합체로 본질적으로 이루어지며; 제2 블렌드는 노치 아이조드 시험에 의해 결정되는 바와 같이 제1 블렌드보다 적어도 50% 큰 충격 강도를 가지며; 제2 블렌드가 1  $\mu\text{m}$  이하의 직경을 가지며 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 내의 분산 상으로서 제2 블렌드에 존재하는 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 입자를 포함하도록 하는 조건 하에서 실시되는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 개선된 강성 및 내충격성을 가지며 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 및 핵화제를 포함하는 조성물, 및 그로부터 생성된 성형된 용품, 및 핵화된 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 조성물의 용융 점도를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 열가소성 중합체는 자동차 부품, 음식 용기, 표지(sign), 및 포장 재료와 같은 용도에 이용될 수 있는 다양한 성형된 용품을 제조하는 데 일반적으로 사용된다. 성형된 용품은 단업계에 알려진 많은 용융 압출 공정, 예를 들어 사출 성형, 압축 성형, 블로우 성형(blow molding) 및 프로파일 압출에 의해 폴리에스테르로부터 제조될 수 있다.

[0003] 현재 사용되는 가장 일반적인 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)이다. 석유의 사용 감소 및 환경 파괴없는 지속가능성(sustainability)에 대한 최근의 경향으로 인하여, PET에 대한 대안이 연구되고 있다. 본 명세서에서 3GT로 약칭되며 PTT 또는 폴리프로필렌 테레프탈레이트로도 불리는 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)는 PET와 같은 폴리에스테르가 현재 사용되고 있는 많은 재료 및 제품, 예를 들어, 성형된 용품에 유용할 수 있다. 3GT는 반결정질 분자 구조를 포함하는 특성을 갖는다.

[0004] 영국 특허 제578097호는 1941년에 3GT의 합성을 개시하였다. 3GT는 석유 공급원으로부터 또는 재생가능한 자원을 이용한 생물학적 공정("바이오게" 합성)으로부터 유래된 1,3-프로판다이올을 이용하여 제조될 수 있다. 재생가능한 자원으로부터 3GT를 제조하는 능력은 이를 PET에 대한 매력적인 대안으로 만든다. 1,3-프로판다이올의 재생가능한 공급원으로부터 생성된 3GT는 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company) (이하, 듀폰)로부터 상표명 소로나(SORONA)로 구매가능하다. 듀폰은 옥수수당을 비롯한 재생가능한 자원으로부터 1,3-프로판다이올을 생성하는 방법을 개척하였다.

[0005] 3GT는 핵화제로 개질될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6245844호는 모노소듐 테레프탈레이트, 모노소듐 나프탈렌 다이카복실레이트 및 모노소듐 아이소프탈레이트로부터 선택된 다이카복실산의 모노소듐 염으로 핵화된 3GT를 개시한다. 기타 핵화제는 몬탄산의 소듐 염과 같은 지방산의 염을 포함한다.

[0006] 모노소듐 테레프탈레이트를 함유한 핵화된 3GT 폴리에스테르는 냉각 사이클 시험에서 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정할 때 짧은 결정화 반감기 및 결정화의 초기 개시를 나타낸다. 핵화된 중합체는 급속하게 강성으로 되어, 열성형, 사출 성형 및 블로우 성형과 같은 방법에 의해 상기 중합체를 형상화된 용품으로 가공함에 있어서 보다 빠른 탈형 시간 및 보다 짧은 사이클 시간에 이르게 될 수 있기 때문에 이들은 바람직한 효과이다. 또한, 모노소듐 테레프탈레이트를 함유한 3GT 폴리에스테르는 취성, 내열성, 및 내충격성에서 비핵화 3GT에 비하여 상당한 개선을 나타냈다.

[0007] 이전에, 강인화 폴리에스테르는 이오노머 개질제, 에폭사이드-함유 공중합체, 예를 들어, 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트(EBAGMA)(국제특허 공개 WO 85/03718호 참조) 또는 이오노머와 에폭사이드-함유 공중합체의 조합(미국 특허 제5091478호 참조)을 이용하여 이루어졌다. 개질제는 증가된 인성 및 낮은 굴곡 탄성률(flex modulus)을 제공하였으나, 블렌드의 점도는 증가하였으며, 이는 아마도 EBAGMA와의 반응으로 인한 것이다.

[0008] 핵화된 3GT에서 발견된 내충격성의 개선에도 불구하고, 강성 감소(낮은 영 계수(Young's Modulus)에 의해 입증됨) 및 내충격성 또는 인성과 같은 특성이 훨씬 더 크게 개선된 3GT 조성물을 얻는 것이 바람직하다. 다른 바람직한 특징은 핵화된 3GT와 비교하여 생성된 블렌드의 점도를 감소시키거나 또는 적어도 증가시키지 않는다는 것이다.

### 발명의 내용

[0009] 본 발명은

[0010] (a) 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물;

[0011] (b) (a), (b) 및 (c)의 조합을 기준으로, 약 0.005 내지 약 1 중량%의, 카르복실산의 소듐 염인 핵화제; 및

[0012] (c) (a), (b) 및 (c)의 조합을 기준으로, 약 3 내지 약 15 중량 %의, 에틸렌과 화학식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$  (여기서,  $\text{R}^1$ 은 수소 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가진 알킬기이며,  $\text{R}^2$ 는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 가진 알킬기임)를 가진 적어도 하나의 에스테르 공단량체의 중합에 의해 제조된 공중합체의 혼합물을 포함하거나, 이 혼합물로 본질적으로 이루어지거나, 이 혼합물로부터 제조된 조성물에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 또한 상기에 개시한 조성물을 포함하거나 또는 이들로 본질적으로 이루어진 성형된 용품에 관한 것이다.

[0014] 본 발명은 또한 핵화된 제1 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체 조성물의 용융 점도를 감소시키는 방법에 관한 것으로, 제1 블렌드를 생성하기 위하여 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 중합체를 핵화제와 조합하는 단계와; 제2 블렌드를 생성하기 위하여, 제2 블렌드의 용융 점도가 제1 블렌드의 용융 점도보다 적어도 10% 적게 감소되며 제2 블렌드의 수평균 분자량이 제1 블렌드의 수평균 분자량의 적어도 75% 또는 90%가 되게 하는 조건 하에서, 제1 블렌드를 에틸렌 공중합체와 접촉시키는 단계를 포함하며; 핵화제는 약 0.005 내지 약 1 중량%의 범위로 제2 블렌드에 존재하며; 에틸렌 공중합체는 약 1 내지 약 15, 1 내지 10, 1 내지 5, 또는 3 내지 5 중량%의 범위로 제2 블렌드에 존재하며; 에틸렌 공중합체는 상기에 개시한 바와 같다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 상표 또는 상표명은 대문자이다.

[0016] "공중합체"는 둘 이상의 공단량체의 공중합으로부터 생성되는 공중합된 단위를 포함하는 중합체를 말한다. "이원공중합체"는 본질적으로 두 개의 공단량체-유도된 단위로 이루어지는 중합체를 말하며, "삼원공중합체"는 세 개의 공단량체-유도된 단위로 본질적으로 이루어진 공중합체를 의미한다.

[0017] "(메트)아크릴산"은 메타크릴산 및/또는 아크릴산을 나타내며 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 나타낸다.

[0018] 본 명세서에 기재된 개질된 3GT 조성물은 이전의 3GT 조성물보다 낮은 굴곡 탄성률 및 향상된 내충격성을 나타낼 수 있다. 노치 아이조드(Notched Izod) 시험(ASTM D-256)에 의해 결정할 때, 핵화된 3GT 폴리에스테르 조성물의 내충격성은 3GT 폴리에스테르 조성물의 3 내지 15 중량%로 에틸렌과 알킬 아크릴레이트 및/또는 알킬 메타크릴레이트의 공중합체를 첨가함으로써 배가될 수 있다.

[0019] 이전의 강인화 개질제에서 발견된 결과와는 달리, 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체를 갖는 블렌드의 점도는 개질제가 없는 핵화된 3GT와 같거나 그보다 낮다. 3GT 폴리에스테르의 용융 점도는 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 (조성물의 3 내지 15 중량 % 수준으로의) 첨가에 의해 낮아져 더 높은 용융 유동으로 이어질 수 있다. 3GT를 갖는 개질된 블렌드는 개질제 없는 핵화된 3GT의 용융 점도의 60 내지 90%를 가질 수 있다.

[0020] 부가적으로, 압출 배합 동안 저 용융 (100℃ 미만, 예를 들어, 90℃) 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체

의 사용은 3GT 폴리에스테르 조성물의 용융 온도 (약 230℃)를 허용할만한 수준에서 유지하는 것을 돕는 것으로 보인다. 높은 처리 온도(약 265℃ 초과, 예를 들어, 약 270-280℃)는 3 GT 중합체의 열 분해로 이어질 수 있다. 어떤 구체적인 이론에 얽매임 없이, 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 낮은 용융 온도는 스크류 윤활을 도우며 폴리에스테르로의 열전달을 도와, 필요한 기계적 일(열) 투입 수준을 감소시킬 수 있다.

[0021] 압출-배합된 블렌드는 3GT 매트릭스 내에 잘 분산된 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 미세 입자를 가질 수 있다. 입자 직경은, 투과 전자 현미경으로 측정할 때, 1 마이크로미터 이하이다.

[0022] 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체는 감소된 용융 점도 및 개선된 강인화를 제공하면서 3GT 조성물의 핵화 및/또는 결정화를 방해하지 않는다.

[0023] 이들 조성물은 사출 성형 응용을 위해 유용할 수 있다. 이점으로는, 높은 유동으로 인한 더 나은 주형 충전, 더 넓은 처리 윈도우 (낮은 용융온도, 높은 전단 영역, 및 작은 게이트 크기), 및 적은 성형시 응력(molded-in stress)을 가진 용품이 포함될 수 있다.

[0024] "3GT 단일중합체"는 트라이메틸렌 테레프탈레이트의 반복 단위로 본질적으로 이루어지는 임의의 중합체를 의미한다. 3GT 단일중합체는 실질적으로 1,3-프로판다이올과 테레프탈산의 중합으로부터 유도되거나, 또는 대안적으로는 그것의 에스테르-형성 등가물(예를 들어, 궁극적으로 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)의 중합체를 제공하기 위해 중합될 수 있는 임의의 반응물)로부터 유도된다. 가장 바람직한 수지는 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 단일중합체이다.

[0025] "3GT 공중합체"는 적어도 약 80 mol%의 트라이메틸렌 테레프탈레이트를 포함하는 (또는 그로부터 유도된) 임의의 중합체를 의미하며, 중합체의 나머지는 테레프탈산 및 1,3-프로판다이올 외의 다른 단량체 또는 그 에스테르-형성 등가물로부터 유도된다. 에스테르-형성 등가물은 다이메틸테레프탈레이트와 같은 다이에스테르를 포함한다. 3GT 공중합체의 예는 각각 두 개의 에스테르 형성 기를 갖는 셋 이상의 반응물로부터 합성된 코폴리에스테르를 포함한다. 예를 들어, 3GT 공중합체(co3GT)는 1,3-프로판다이올, 테레프탈산, 및 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형, 환형 및 분지형 지방족 다이카르복실산, 예를 들어, 부탄다이오산, 펜탄다이오산, 헥산다이오산, 아젤라산, 세박산, 도데칸다이오산, 1,4-사이클로헥산다이카르복실산, 또는 그 에스테르-형성 등가물; 8개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 테레프탈산 외의 다른 방향족 다이카르복실산, 예를 들어, 프탈산, 아이소프탈산 또는 2,6-나프탈렌다이카르복실산; 2개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 1,3-프로판다이올 외의 다른 선형, 환형, 및 분지형 지방족 다이올, 예를 들어, 에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 헥사메틸렌 글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 사이클로헥산 다이메탄올, 또는 1,4-사이클로헥산다이올; 및 4개 내지 10개의 탄소 원자를 가진 지방족 및 방향족 에테르 글리콜, 예를 들어, 하이드로퀴논 비스(2-하이드록시에틸) 에테르로부터 선택된 하나 이상의 공단량체를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, co3GT는 분자량이 약 460 미만인 폴리(에틸렌 에테르)글리콜, 예를 들어, 다이에틸렌 에테르 글리콜, 메톡시폴리알킬렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 및 폴리에틸렌 글리콜로부터 제조될 수 있다. 공단량체는 약 0.5 내지 약 15 mol%의 수준으로 공중합체에 존재할 수 있으며, 최대 약 30 mol%의 수준으로 존재할 수 있다.

[0026] 3GT 공중합체는 다른 공단량체를 포함할 수 있으며, 그러한 공단량체는 소량으로, 예를 들어, 최대 약 10 mol%, 또는 최대 약 5 mol%로 공중합체 사슬 내로 공중합될 수 있다. 그러한 다른 공단량체의 예는 기능성 공단량체, 예를 들어, 5-소듐 설포아이소프탈레이트를 포함하며, 이는 약 0.2 내지 약 5 mol%의 양일 수 있다. 아주 소량의, 즉 약 5 mol% 이하 또는 약 2 mol% 이하의 트라이멜리트산 무수물, 트라이멜리트산, 파이로멜리트산 이무수물(pmda), 펜타에리트리톨 또는 둘 초과의 반응성 부위를 가진 기타 산 또는 다이올이 분지제(branching agent)로서 포함되어 용융 점도를 증가시키고 다층 구조에서 공압출을 위한 리올로지를 개선할 수 있다. 3GT 공중합체는 적어도 약 85 mol%, 적어도 약 90 mol%, 적어도 약 95 mol% 또는 적어도 약 98 mol%의 트라이메틸렌 테레프탈레이트의 공중합된 단위를 함유할 수 있다.

[0027] 3GT 폴리에스테르는 당업자에게 알려져 있으므로, 그 제조에 대한 설명은 간결성을 위하여 생략한다.

[0028] 또한, 3GT 중합체는 중합체 블렌드의 일 성분일 수 있다. 중합체 블렌드는, 예를 들어, 블렌드 조성물의 총 중량을 기준으로, 적어도 약 80 중량% 또는 적어도 약 90 중량%의 3GT 단일중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다.

[0029] 3GT 중합체가 중합체 블렌드의 일 성분일 경우, 블렌드는 3GT 단일중합체 또는 공중합체를 하나 이상의 다른 중합체와 혼합하여 제조될 수 있다. 바람직하게는, 3GT 중합체 블렌드는, 블렌드의 총 중량을 기준으로, 최대 약



25 중량 %의 하나 이상의 다른 중합체를 함유한다. 3GT 단일중합체 또는 공중합체와 블렌딩하기에 적합한 다른 중합체의 예는 상기에 개시된 다이올과 같은 다른 다이올로부터 제조된 폴리에스테르이다.

[0030] 적합한 3GT 중합체는 바람직하게는 (50/50 중량% 트라이플루오로아세트산/다이클로로메탄 중 0.4 g/dl의 농도에서 굳이어(Goodyear) R-103B 등가의 IV 방법(Equivalent IV Method)을 이용하여 측정할 때) 약 0.8 dl/g 내지 약 1.4 dl/g 또는 약 0.9 dl/g 내지 약 1.1 dl/g 범위의 고유 점도, 및 약 15,000 내지 약 45,000 또는 약 25,000 내지 약 30,000 범위의 수평균 분자량 ( $M_n$ )을 갖는다.

[0031] 3GT 폴리에스테르는 핵화제, 강인화제 및 다른 개질제와 같은 첨가제와 블렌딩될 수 있다. 첨가제는 안료 ( $TiO_2$  및 다른 상용성 착색 안료), 염료, 가소화제, 충전제 (예를 들어, 황산바륨 및/또는 산화규소), 핵화제, UV 안정제, 산화방지제, 가공 조제, 예를 들어, 왁스, 또는 이들의 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0032] 3GT는 모노소듐 테레프탈레이트, 모노소듐 나프탈렌 다이카르복실레이트 및 모노소듐 아이소프탈레이트로부터 선택된 다이카르복실산의 모노소듐 염으로 핵화되어 결정성 및 내열성을 개선할 수 있다. 적합한 핵화제는 또한  $C_{10}$  내지  $C_{36}$  (바람직하게는,  $C_{18}$  내지  $C_{36}$  또는  $C_{30}$  내지  $C_{36}$ ) 1작용성 유기산의 소듐 염, 예를 들어, 소듐 스테아레이트, 소듐 베헤네이트, 소듐 에루케이트, 소듐 팔미테이트, 소듐 몬타네이트, 또는 이들의 둘 이상의 조합을 포함한다. "1작용성"이라는 용어는 하나의 카르복실산 부분을 갖는 산을 말한다. 핵화된 3GT와 같은 핵화된 폴리에스테르는 비핵화된 폴리에스테르보다 최대 50°C 더 높은 결정화 온도를 가질 수 있다. 핵화제의 예는 클래리언트(Clarient)로부터 상표명 리코몬트(LICOMONT) NaV101로 구매가능한 몬탄산의 소듐 염이다.

[0033] 약 0.005 내지 약 1 중량%의 핵화제, 바람직하게는 모노소듐 테레프탈레이트, 모노소듐 나프탈렌 다이카르복실레이트, 모노소듐 아이소프탈레이트로부터 선택된 다이카르복실산의 모노소듐 염, 또는  $C_{10}$  내지  $C_{36}$  (바람직하게는  $C_{30}$  내지  $C_{36}$ ) 1작용성 유기산의 소듐 염이 본 명세서에 기재된 조성물에 포함된다. 상기에 개시한 것들과 같은, 소량의 유기산의 소듐 염의 사용은 3GT 폴리에스테르의 용융 점도에 크게 영향을 미치지 않는다. 높은 몰 수준의 유기산의 소듐 염은 분자량 감소로 이어지고, 이는 용융 점도를 감소시키지만 열등한 기계적 특성으로 이어진다. 단쇄 산 염은 분자량 감소를 최소화하기 위하여 중량 기준으로 보다 낮은 양을 필요로 한다. 약 0.1 내지 약 1 중량%의 핵화제, 예를 들어,  $C_{30}$  내지  $C_{36}$  1작용성 유기산의 소듐 염을 포함하는 본 명세서에 개시된 조성물이 주목된다.

[0034] 산화방지제 (예를 들어, 페놀계 하이드록실 기에 인접한 입체적으로 부피가 큰 라디칼을 함유한 페놀계 화합물로서 특징지어진 장애 페놀)와 같은 첨가제가 사용될 수 있다. 장애 페놀은 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-벤젠; 펜타에리트리톨 테트라키스-3(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트; n-옥타데실-3(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스(2,6-tert-부틸-페놀); 4,4'-티오비스 (8-tert-부틸-o-크레졸); 2,6-다이-n-tert-부틸페놀; 6-(4-하이드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸-티오)-1,3,5 트리아진; 다이-n-옥틸티오)에틸 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-벤조에이트; 소르비톨 헥사[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-페닐)-프로피오네이트], 또는 이들의 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다. 켐투라(Chemtura)로부터 상표명 울트라노스(ULTRANOX) 626으로 입수가 가능한 비스-(2,4-다이-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트, CAS 번호 26741-53-7이 주목되는 산화방지제이다. 약 0.1 내지 약 1 중량%의 산화방지제를 포함하는 본 명세서에 기재된 조성물이 주목된다.

[0035] 3GT 중합체 수지는 강도를 개선하고, 후 용융 처리를 촉진하거나, 다른 이점을 제공하기 위하여 적합한 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아민 및/또는 폴리아미드 (예를 들어, 나일론 6 또는 나일론 6-6)는 가공성을 개선하기 위하여 약 0.5 내지 약 5 mol%의 양으로 첨가될 수 있다. 중합체성 첨가제는 또한 3GT 중합체 및/또는 공중합체와 다른 중합체성 물질의 블렌드에 유용할 수 있다.

[0036] 3GT 조성물에서 개질제로서 유용한 에틸렌 에스테르 공중합체는 에틸렌과 화학식  $CH_2=C(R^1)CO_2R^2$  (여기서,  $R^1$ 은 수소 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가진 알킬기이며,  $R^2$ 은 1개 내지 8개의 탄소 원자를 가진 알킬기임)를 갖는 불포화 산의 에스테르를 비롯한 하나 이상의 에스테르 공단량체(들)의 중합에 의해 제조된 공중합체이다. 예를 들어, 에스테르 공단량체는 메틸, 에틸, 또는 부틸 메타크릴레이트일 수 있다. 다른 유용한 에스테르 공단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 아이소-부틸 아크릴레이트 및 sec-부틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0037] 에틸렌 에스테르 공중합체는, 에틸렌 에스테르 공중합체의 총 중량을 기준으로, 최대 약 80 중량%, 약 3 내지

약 70 중량%, 약 3 내지 약 40 중량%, 약 20 내지 약 40 중량%, 약 30 내지 약 40 중량%, 또는 약 30 내지 약 35 중량%의, 화학식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ 의 에스테르 공단량체의 공중합된 단위를 포함할 수 있다.

- [0038] 에틸렌 에스테르 공중합체의 구체적인 예는 에틸렌과 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트의 공중합에 의해 생성된 이원공중합체를 포함한다.
- [0039] 부가적인 공단량체는 에틸렌 공중합체 내의 공중합된 단위로서 존재할 수 있다. 즉, 공중합체는 이원공중합체, 삼원공중합체 또는 보다 고차의 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 에스테르 공중합체는 부가적으로 일산화탄소와 같은 다른 공단량체를 포함할 수 있다. 존재할 경우, 일산화탄소의 공중합된 단위는 일반적으로 에틸렌 에스테르 공중합체의 총 중량의 최대 약 20 중량%, 또는 약 3 내지 약 15 중량%로 포함될 수 있다. 에틸렌 에스테르 공중합체는 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 에폭사이드-함유 공단량체를 함유하지 않는다.
- [0040] 에틸렌 에스테르 공중합체는 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 에틸렌 에스테르 공중합체는 승온 (예를 들어, 약 100℃ 내지 약 270℃ 또는 약 130℃ 내지 약 230℃) 및 승압(예를 들어, 적어도 약 70 MPa 또는 약 140 내지 약 350 MPa)에서 자유-라디칼 중합 개시제의 존재 하에서 전술한 단량체의 중합에 의해 제조될 수 있으며, 이 중합은 a) 통상적인 오토클레이브에서의 배치 공정 또는 b) 일련의 오토클레이브 또는 다 구역 오토클레이브 또는 관형 반응기에서의 연속 공정에 의해 실시될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제3350372호, 제3756996호, 제5532066호, 제5543233호 및 제5571878호 참조). 에틸렌 에스테르 공중합체는 균질하거나 또는 균질하지 않을 수 있다. 예를 들어, 에틸렌 에스테르 공중합체는 중합 동안 불완전한 혼합 또는 중합 과정 동안 단량체의 가변 농도로 인하여 중합체 사슬을 따른 단량체 단위의 농도 측면에서 균질하지 않을 수 있다.
- [0041] 에틸렌으로 공중합된 공단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 에스테르 공중합체는 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/n-부틸 아크릴레이트 공중합체, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체이다.
- [0042] 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체는 알킬 아크릴레이트 성분으로서 약 20 내지 약 30 중량%의 메틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 에틸렌/메틸 아크릴레이트 공중합체는, 예를 들어, 24 중량%의 메틸 아크릴레이트, 25 중량%의 메틸 아크릴레이트, 또는 30 중량%의 메틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다. 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체는 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤드 컴퍼니 (듀폰)로부터 상표명 엘바로이(ELVALOY) AC로 구매가능하다. 다른 에틸렌 알킬 아크릴레이트 공중합체가 또한 적합할 수 있다.
- [0043] 더 높은 몰 수준의 메틸 아크릴레이트를 가진 에틸렌 아크릴레이트 공중합체는 더 낮은 몰 수준(견출만한 중량 수준)의 에틸렌 부틸 아크릴레이트 공중합체보다 나은 강인화를 제공할 수 있다.
- [0044] 본 발명은 또한 본 명세서에 개시된 폴리에스테르 조성물을 포함하거나, 이 조성물로 본질적으로 이루어지거나, 또는 이 조성물로부터 생성되는 성형된 용품을 제공한다. 본 명세서에 개시된 조성물은 작은 용품 및/또는 얇은 벽의 용품을 성형하는 데 유용하다. 강인화 조성물은 고전단 고처리량 사출 성형 용도를 위해 유용하다. 성형된 용품은 사실상 당업계에 알려진 압출 처리의 임의의 방법에 의해 상기에 개시한 조성물로부터 생성될 수 있다. 예를 들어, 사출 성형, 공사출 성형(coinjection molding), 압축 성형, 오버몰딩(overmolding) 또는 프로파일 압출(profile extrusion)과 같은 용융 압출 공정이 이용될 수 있다. 따라서, 용품은 사출 성형되거나, 압축 성형되거나, 프로파일 압출되거나 또는 다른 방법에 의해 생성될 수 있다. 사출 성형된 용품이 주목된다. 또한, 성형된 용품은 개질된 폴리에스테르 외의 다른 물질, 예를 들어, 타이 층 등의 존재를 포함하는 개질된 폴리에스테르 외의 다른 중합체성 물질의 층 또는 비중합체성 기재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용품은 한 가지 중합체 (종종, 더 비싸고/비싸거나 더 기능성인 중합체)가 용품의 외부에 있는 반면 덜 비싸고 성능이 더 낮은 중합체는 내부에 있는 방식으로 두 개의 용융 스트림(melt stream)을 주형 내로 주입하는 공사출 성형에 의해 제조될 수 있다.
- [0045] 산화방지제와 같은 다양한 첨가제가 각 층에 존재할 수 있으며, 열 안정제, 자외선(UV) 광 안정제, 안료 및 염료, 충전제, 소광제(delusterant), 미끄럼 방지제(anti-slip agent), 가소제, 기타 가공 조제 등이 다른 층에 이용될 수 있다.
- [0046] 3GT의 임의의 물리적 형태, 예를 들어 펠렛이 사용될 수 있다. 예컨대 혼합물을 생성하기 위한 건조 혼합에 의해 임의의 원하는 첨가제와 선택적으로 블렌딩되거나 또는 이로 코팅된 후, 혼합물은 바람직하게는 압출기를 이

용한 것과 같은 용융 블렌딩에 의해 핵화제와 추가로 블렌딩될 수 있다. 블렌딩 온도, 예를 들어, 압출기 배럴의 배럴 온도는 차가운 공급물로부터 약 250℃ 내지 약 265℃로 상승될 수 있으며, 혼합물은 압출기의 전면 단부 근처의 혼합 구역을 향하여 수송될 수 있다. 혼합 구역은 혼합을 위한 니딩 블록(kneading block)을 가져 잘 분산된 혼합물을 제공할 수 있다. 압출물은 수조(water bath)에서 켄칭되고, 이어서 펠렛으로 절단될 수 있다. 펠렛은 건조되고 용융 점도에 대해 시험되고 용품으로 성형될 수 있다.

[0047] 필름은 공압출, 시트 압출, 압출 캐스팅, 압출 코팅, 열 라미네이션, 블로운 필름 방법, 또는 임의의 공지된 공정과 같은 공지된 공정을 이용하는 용융 가공에 의해 조성물로부터 제조될 수 있다. 필름 제조 방법은 당업자에게 잘 알려져 있으므로, 그 설명은 간결성을 위하여 본 명세서에서 생략한다. 필름은 약 10 내지 약 1000, 약 15 내지 약 800, 약 15 내지 약 500, 또는 약 20 내지 약 250  $\mu\text{m}$  두께일 수 있다.

[0048] 조성물은 또한 필름 또는 시트의 층일 수 있으며, 에틸렌-함유 중합체와 공압출되어 다층 필름 또는 시트를 생성할 수 있다. 다른 층은 에틸렌-함유 중합체와 같은 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 공압출은 당업자에게 알려져 있으며, 그 설명은 간결성을 위하여 생략한다.

[0049] 포장 용도의 경우, 다층 필름은 최외측 구조 층 또는 보호 층(abuse layer), 내부 또는 내측 장벽 층, 및 임의의 필요한 밀봉부를 형성할 수 있고 포장의 의도된 내용물과 접촉하게 하고 상용가능한 최내측 층을 포함하는 3개 이상의 층을 포함할 수 있다. 이들 층들을 함께 접합시키는 것을 돕기 위한 접착제 층으로서 역할하도록 다른 층들이 또한 존재할 수 있다. 각 층의 두께는 약 5 내지 약 200  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.

[0050] 조성물은 다층 필름 또는 시트 내의 구조 층으로서 유용할 수 있다. 추가의 구조 층은 폴리아미드 (나일론) 또는 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 구조 층은, 예를 들어, 로토그라비아(rotogravure) 방법을 이용한 역 인쇄(reverse printing)에 의해 인쇄될 수 있다.

[0051] 내부 층은 제제, 예를 들어, 물, 산소, 이산화탄소, 전자기 방사선, 예를 들어 자외 방사선, 및 메탄올 - 이는 잠재적으로 그 내부의 제품에 영향을 미칠 수 있음 - 에 의해 층을 통한 침투율을 감소시키기 위한 하나 이상의 장벽 층을 포함할 수 있다. 장벽 층은, 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 에틸렌 비닐 알코올, 폴리비닐 알코올, 또는 폴리비닐리덴 클로라이드를 포함할 수 있다.

[0052] 포장의 최내측 층은 밀봉제일 수 있으며, 실질적으로 최외측 층의 용융 온도보다 낮은 온도에서 그 자체(밀봉됨) 또는 다른 필름 또는 기재에 접합될 수 있는 중합체 층 또는 코팅일 수 있다. 밀봉제는 잘 알려져 있으며 듀폰으로부터 구매 가능할 수 있다.

[0053] 다층 필름은, 예를 들어 공압출과 같은 당업자에게 잘 알려진 임의의 방법에 의해 제조될 수 있으며, 하나 이상의 다른 층 또는 기재 상에 라미네이팅될 수 있다. 다른 적합한 변환 기술은, 예를 들어 블로운 필름 (공)압출 및 압출 코팅이다.

[0054] 필름은 포장 재료, 예를 들어 용기, 파우치 및 뚜껑, 라벨, 위조-방지(tamper-evident) 밴드, 또는 공학적 용품을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0055] 소형 가정용 물품 및 기계 및 차량용 부품을 비롯한 다양한 사출 성형된 용품이 본 명세서에 개시된 개질된 3GT 수지로부터 제조될 수 있다. 가정용 및 개인 물품은 빗과 기타 헤어 세팅 및 스타일링 기구, 기타 개인 케어 기구, 안경 프레임, 전화기, 컴퓨터 하우징, 키패드 및 마우스 유닛, 기록 도구, 식기류(flatware), 계산기, 카메라, 양동이, 쓰레기통, 게임 보드 및 조각(game board and piece), 장난감, 신용카드, 및 가구, 및 공구 손잡이를 포함한다. 기계 및 차량 부품, 예를 들어, 운전대, 핸들, 손잡이 등이 제조될 수 있다. 용기 및 뚜껑(cap)은 또한 개질된 3GT 수지로부터 제조될 수 있다.

[0056] 성형된 용품은 상기에 개시한 조성물을 포함하는 뚜껑 또는 마감(closure)을 포함한다. 뚜껑은 압축 성형되거나 사출 성형될 수 있다. 그러한 뚜껑은, 탄산음료 및 저온 살균 음료, 예를 들어 맥주를 포함하는 음료; 마요네즈, 땅콩버터 및 샐러드 오일과 같은 산소 민감성 음식, 및 식초, 레몬주스와 같은 부식성 음식을 포함하는 음식, 특히 용기 밀봉 성능이 바람직한 것; 및 표백제, 세제, 개인 위생 제품, 약제, 약물, 화장품, 석유 제품, 및 가장 넓은 범위의 유통 및 사용 조건 하에서 최고의 일체 밀봉 및 재밀봉을 필요로 하는 기타 제품을 포함하는 가정용 화학물질을 비롯한 매우 다양한 제품을 위한 매우 다양한 용기를 폐쇄하고 밀봉하기 위해 사용될 수 있다.

[0057] 뚜껑 크기는 전형적으로 약 1 mm 미만 내지 약 50 mm 또는 20 mm 내지 120 mm 범위일 수 있다. 병 및/또는 단지 크기는 59.1 ml (2-온스) 미만 내지 약 354.9 ml (12-온스) 용량 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 그릇, 쟁반,



컵, 캔, 들통, 통(tub), 상자 등과 같은 큰 용량의 용기가 또한 적합하며, 더 작은 바이알(vial), 병 및 다른 용기도 그러하다.

[0058] 개질된 3GT 폴리에스테르 조성물을 포함하는 작은 바이알, 병, 단지 및 기타 용기는, 예를 들어 사출 성형에 의해 제조될 수 있다. 바이알, 병 및 단지에 넣을 수 있는 액체는 화장품, 향수, 우유 및 기타 낙농 제품, 식용 오일, 시럽, 소스, 푸레(puree), 예를 들어 유아식, 및 약품을 포함한다. 그릇과 쟁반은 다양한 식품을 비롯한 고체 및/또는 액체를 담기에 적합할 수 있다.

[0059] 성형된 용품의 다른 예는 프로파일(profile)이다. 프로파일은, 특정 형상을 가짐으로써 그리고 프로파일 압출로서 알려진 그의 제작 공정에 의해 한정된다. 프로파일은 필름 또는 시트가 아니며, 따라서 프로파일의 제작 공정은 캘린더링 또는 냉각 롤의 사용을 포함하지 않는다. 프로파일은 또한 사출 성형 공정에 의해 제조되지 않는다. 프로파일은 원하는 형상을 유지할 수 있는 압출물을 형성하는 다이의 오리피스를 통해 열가소성 용융물을 압출하는 것으로 시작하는 용융 압출 공정에 의해 제작될 수 있다. 압출물은 전형적으로 원하는 형상을 유지하면서 최종 치수로 연신되고, 이어서 공기 또는 수조에서 켄칭되어 형상을 경화시킴으로써, 프로파일을 생성한다. 간단한 프로파일의 형성에서, 압출물은 바람직하게는 어떠한 구조적 보조 없이도 형상을 유지한다. 극히 복잡한 형상에 대해서는, 형상 유지를 보조하기 위해서 지지 수단이 흔히 사용된다.

[0060] 프로파일의 일반적인 형상은 튜빙(tubing)이다. 액체와 기체의 수송을 위한 튜빙 조립체는 당업계에 잘 알려져 있다. 튜빙은 의학적 응용에서 유체 전달을 위해 또는 음료와 같은 유체의 전달에 사용될 수 있다. 이들 응용은 우수한 수분 차단 특성, 내화학성, 인성 및 가요성을 필요로 한다.

[0061] 개질된 3GT 폴리에스테르를 이용한 금속 삽입체, 성형된 중합체성 부품 또는 그 조합과 같은 기재의 오버몰딩은 또한 개질된 3GT 폴리에스테르의 외부 층을 포함하는 성형된 용품을 생성한다. 대안적으로, 본 명세서에서 개시된 3GT 조성물은 다른 중합체성 물질로 오버몰딩될 수 있는 기재로서 사용될 수 있다.

[0062] 오버몰딩(overmolding) 시에, 조성물은 금속 또는 플라스틱 조각과 같은 기재의 적어도 일부에 걸쳐 또는 그 둘에 성형된다. 기재는 사출 성형 기계의 주형 공구 내에 배치된다. 주형 공구는, 폐쇄될 때, 사출 성형 물질에 의한 오버몰딩을 위한 제조 시에 기재를 수용하도록 크기가 정해진 캐비티를 한정한다. 주형 공구의 내부 벽은 최종 오버몰딩된 부분의 형상을 한정한다. 주형 공구는 내향 돌출 핀들을 전형적으로 포함하는데, 이들 핀은 사출 공정 동안 공구 내에 기재를 위치결정시키고 고정시키는 역할을 한다. 이들 핀은 사출 사이클의 종점 가까이에서 압력 반응 핀 견인기에 의해 주형 공구 내로 끌어당겨질 수 있다. 사출 성형 물질이 사출되는 주둥이(sprue)가 또한 주형 공구에 존재한다.

[0063] 가열되고 가소화된 성형 물질이 사출 성형 기계에 의해 압력 하에서 사출될 때, 가소화된 성형 물질은 주둥이를 통해 유동하고 캐비티를 충전한다. 캐비티 내의 내부 압력은 주형 캐비티가 완전히 충전될 때 증가한다. 캐비티 내에 기재를 위치결정하는 핀들이 감압성 핀 견인기에 접속된다. 주형 캐비티 내의 압력이 소정의 수준에 도달할 때, 핀들이 주형 캐비티 벽 내로 끌어당겨지고, 성형 물질이 핀들에 의해 비워진 공간을 충전한다. 오버몰딩 공정의 완료시, 주형 공구가 개방되고, 완성된 형상화된 용품이 방출된다.

[0064] 생성되는 용품은 기재의 적어도 일부에 걸쳐 조성물의 케이싱(casing) 또는 표면 층을 갖는다. 오버몰딩된 케이싱은, 완성된 조립체의 원하는 외부 형상 및 기재의 형상에 따라, 벽 두께가 약 0.0127 cm(0.005 인치) 내지 2.54 cm(1 인치) 초과일 수 있다. 케이싱의 벽 두께는 기재 주위의 다양한 부위에서 다르거나 균일할 수 있지만, 대부분의 응용의 경우 벽 두께는 1.27 cm (0.5 인치) 미만일 수 있다.

[0065] 본 명세서에 개시된 개질된 3GT 조성물은 또한 블리스터 포장(blister packaging) 또는 의약 구획(pharmaceutical compartment)을 위해 사용되는 얇은 구획에서와 같은 형상으로 스탬핑되거나 성형될 수 있다.

[0066] 실시예

[0067] 실시예는 예시적이며, 본 발명의 범위를 과도하게 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0068] 사용된 재료

[0069] 3GT-1: 듀폰으로부터 상표명 소로나로 구매가능한 3GT 단일중합체.

[0070] EMA-1: 에틸렌/메틸 아크릴레이트 이원공중합체 (30 중량% MA), MI는 3 g/10 min임.

[0071] Nuc-1: 클래리엔트로부터 상표명 리코몬트 NaV101로 얻은 소듐 몬타네이트.

- [0072] A0-1: 캄투라로부터 상표명 울트라녹스 626으로 입수가 가능한 비스-(2,4-다이-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트 산화방지제.
- [0073] I-1: 에틸렌/메타크릴산 이원공중합체 (15 중량% MAA),  $\text{Na}^+$ 로 중화됨 (59%), MI는 0.9 g/10 min임.
- [0074] EBAGMA-1: 70 중량%의 에틸렌/25 중량%의 n-부틸 아크릴레이트/5 중량%의 글리시딜 메타크릴레이트의 삼원공중합체.
- [0075] 결과
- [0076] 3GT-1 단일중합체의 펠렛 (C1)을 산화방지제 A0-1 및 핵화제 Nuc-1로 코팅하고 건조시켜 비교예 C2의 펠렛을 제공하였다. 3GT-1 펠렛을 A0-1 및 Nuc-1의 분말과 진탕시켜 건조-코팅 펠렛을 제공하였다. C2의 건조 펠렛을 개질제의 펠렛과 함께 W & P 이축 압출기의 후방 단부에 첨가하였다. 압출기 배럴의 배럴 온도는 차가운 공급물로부터 약 250℃로 상승하였으며, 펠렛은 압출기의 전방 단부 근처의 혼합 구역을 향하여 수송되었다. 혼합 구역은 성분들을 혼합하기 위한 니딩 블록을 가지며, 이 구역은 압출기 배럴과 압출기 축 요소 사이의 밀봉을 생성하기 위한 "역전"(reverse) 요소를 가졌다. 역전 요소는 용융물을 잠깐 동안 후방으로 펌핑하였다. 밀봉은 다음 배럴 섹션에 진공이 가해지도록 하여 휘발물이 제거되었다. 이어서, 배럴 온도는 약 240℃로 떨어졌으며 다이도 그 온도 범위로 설정되었다. 이것은 잘 분산된 혼합물을 제공하였으며, 용융 온도는 약 255 내지 265℃였다. 스트랜드 압출물은 수조에서 켄칭하였고, 스트랜드는 펠렛으로 절단하였다. 제조된 조성물은 표 1에 요약되며, 여기서 양은 중량%로 보고된다.
- [0077] 비교예 C3 및 비교예 C4를 동일한 방식으로 제조하였으며, 이들은 각각 이오노머 및 에폭사이드-함유 공중합체에 의해 개질된 조성물이다.

표 1

예	중량%					
	3GT-1	Nuc-1	AO-1	I-1	EMA-1	EBAGMA-1
C1	100	0	0	0	0	0
C2	99.4	0.5	0.1	0	0	0
C3	79.4	0.5	0.1	20	0	0
C4	89.4	0.5	0.1	0	0	10
1	94.4	0.5	0.1	0	5	0
2	89.5	0.4	0.1	0	10	0

- [0078]
- [0079] 3GT 조성물의 펠렛을 건조시키고 용융 점도에 대해 시험하였고, 아르부르그(Arburg) 사출 성형 기계를 이용하여 성형하였다. D1708 인장 바아(bar)를 제조하여 응력/변형 측정에 사용하였다.
- [0080] 노치 아이조드 시험은 ASTM 절차 D256 또는 ISO 180에 따라 실시하였다. 영 계수는 응력/변형 곡선의 초기 기울기를 이용하여 결정한다. 가드너(Gardner) 충격 측정은 ASTM 절차 D4226, D5420 또는 D5628에 따라 실시하였다.

표 2

예	노치 아이조드 (N-m/m (ft-lb/in)) 23℃	영 계수 (Wh (kpsi))	가드너 충격 (N-m (in-lb))
C2	22.42 (0.42)	2757.9 (400)	3.62 (32)
C4	--	--	17.17 (152)
1	34.70 (0.65)	2413.2 (350)	6.33 (56)
2	54.98 (1.03)	2068.4 (300)	11.75 (104)

- [0081]
- [0082] 비교예 C2에 비교하면, 5 중량%의 EMA-1의 첨가는 노치 아이조드에서의 적어도 50%의 증가를 제공하였으며 10 중량%는 100% 초과 증가를 제공하였다. 5 중량% 또는 10 중량%의 EMA-1의 첨가는 비교예 C2와 비교하면 영 계수를 감소시켰다.
- [0083] 용융물 리올로지는 일정한 온도 (260℃)에서 실행되는 피스톤 유량계 (다이넨스코 캐필러리 레오미터(Dynisco

Capillary Rheometer), 모델 LCR 7000) 상에서 측정하였으며, 샘플은 100 내지 150 ppm의 수분을 가졌다. 샘플 펠렛을 챔버 내로 도입하고, 열 평형시키고, 6분 동안 용융시켰다. 압력을 펠렛에 가하여 에어 포켓(air pocket)을 제거하였다. 6분 후에, 일련의 선택된 전단율을 달성하기 위해 펠렛에 힘을 가하였다. 이 전단율을 달성하는 데 필요한 힘을 측정하고, 결과적인 용융 점도를 결정하였다. 표 3은  $1000 \text{ sec}^{-1}$ 에서의 용융 점도를 보고한다.

[0084] 표 3에 요약된 바와 같이, 3GT-1 및 강인화제를 포함하는 조성물을 제조하였으며, 분자량 결정에 사용되는 표준 프로토콜에 따라 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 조성물의 Mn, Mw 및 Mz를 측정하였다. Mn은 수평균 분자량이며, Mw는 중량 평균 분자량이며, Mz는 z "모멘트"(moment) 평균 분자량이다.

[0085] DSC (시차 주사 열량계)를 이용하여 그 유리 전이 온도를 초과하는 가열 동안 무정형 샘플의 결정화 속도 및 결정화 양을 측정하였다. 결정화의 용이성을 측정하는 방법은 결정화 온도, 즉 냉각 동안 결정화 발열의 피크에서의 온도를 기록하는 것이다. 결정화 발열 측정은 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재) 모델 Q1000 상에서 실시하였으며, 주위 온도로부터  $260^{\circ}\text{C}$ 까지  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하고 이어서 다시 주위 온도로  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각하여 약 5 내지 10 mg의 샘플에 대해 처리하였다. 핵화(결정화)의 양은 최대 발열 (결정화 동안의 열 방출)이 발생하는 온도를 관찰함으로써 평가하였다.

표 3

예	용융 점도 ( $1000 \text{ sec}^{-1}$ ; Pa sec)	Mw	Mn	Mz	결정화* ( $^{\circ}\text{C}$ )
C1		49930	23140	75870	153
C2	140-150	46430	23500	69900	200
C3	175-215				203
C4	210				
1	125				
2	89	46550	21980	71230	202
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도로 $260^{\circ}\text{C}$ 의 용융 온도로부터의 냉각시 발열 곡선 상의 최대점에서의 DSC 온도.					

[0086]

[0087] EMA로 개질된 조성물은 3GT 중합체의 분자량을 크게 감소시키지 않고도 용융 점도의 감소(C2의 용융 점도보다 적어도 10% 적음)를 제공하였다 (실시예 2는 C2의 수평균 분자량의 적어도 90%를 가진다). 대조적으로, 이오노머 (C3) 또는 에폭사이드-함유 공중합체 (C4)를 이용한 개질은 용융 점도의 증가를 생성하였다.

[0088] 상기에 본 발명의 소정의 바람직한 실시 형태가 기재되고 구체적으로 예시되어 있지만, 본 발명을 그러한 실시 형태로 제한하려는 것으로 의도되지 않는다. 하기 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남 없이 다양한 변형이 이루어질 수 있다.