



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074222
(43) 공개일자 2020년06월24일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 5/1575</i> (2006.01) <i>B29C 49/04</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 23/12</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/14</i> (2006.01) <i>C08L 23/16</i> (2006.01)
 <i>C08L 53/02</i> (2006.01) <i>C08L 71/02</i> (2006.01)
 <i>C08L 79/08</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 5/1575</i> (2013.01)
 <i>B29C 49/04</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7016180
 (22) 출원일자(국제) 2018년10월25일
 심사청구일자 2020년06월05일
 (85) 번역문제출일자 2020년06월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2018/057452
 (87) 국제공개번호 WO 2019/094201
 국제공개일자 2019년05월16일
 (30) 우선권주장
 62/583,603 2017년11월09일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 밀리켄 앤드 캄파니
 미국 사우스 캐롤라이나주 29303 스파탄버그 밀리
 켄 로드 920</p> <p>(72) 발명자
 시에 춘평
 중국 쑤옌 200235 상하이 빌딩 38 이스트 티엔린
 로드 100 아파트먼트 1702
 루 전샤오
 중국 쑤옌 200237 상하이 레인 258 빌딩 66 룸
 601
 한 쓰리앙
 중국 쑤옌 201103 상하이 리안후아 로드 2150 룸
 301</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 **첨가제 조성물 및 이를 포함하는 중합체 조성물**

(57) 요약

본 발명의 첨가제 조성물은, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물을 포함한다. 상기 첨가제 조성물은 복수개의 제 1 입자 및 제 2 입자를 포함한다. 상기 제 1 입자는 충격 개질제를 포함한다. 상기 제 2 입자는 열가소성 중합체, 아세탈 화합물 및 공-첨가제를 포함한다. 상기 중합체 조성물은 열가소성 중합체, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/08 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/14 (2013.01)
C08L 23/16 (2013.01)
C08L 53/02 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)

명세서

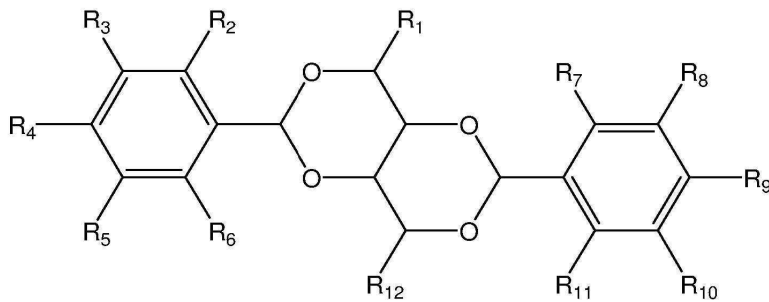
청구범위

청구항 1

(a) 충격 개질제;

(b) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물:

[화학식 I]



(상기 식에서,

R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기 및 알킬 할라이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

(c) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공-첨가제(co-additive) 화합물

을 포함하는 첨가제 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 삼원 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌 다이엔 고무, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체, 실리콘 고무, 스타이렌-부타다이엔 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌 블록 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌-프로필렌 고무인, 첨가제 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체인, 첨가제 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 약 30 중량% 내지 약 99.8 중량%의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기, 알켄일 기 및 알콕시 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기 및 알켄일 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 알킬 기인, 첨가제 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

R_1 이 n-프로필 기이고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 n-프로필 기인, 첨가제 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 아세탈 화합물이 약 0.15 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이, 약 500 g/mol 내지 약 5,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이 약 0.03 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 12

(a) 충격 개질제를 포함하는 복수개의 제 1 입자; 및

(b) 복수개의 제 2 입자

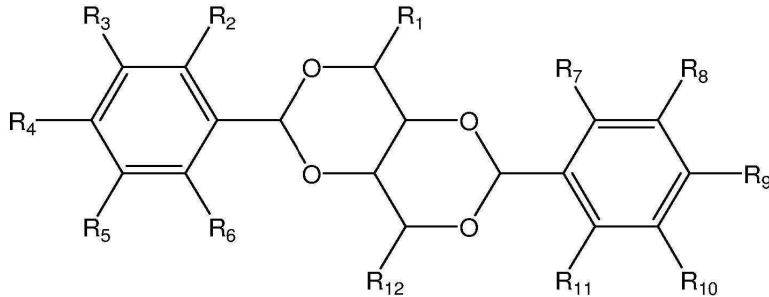
를 포함하는 첨가제 조성물로서,

상기 제 2 입자는

(i) 열가소성 중합체;

(ii) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물:

[화학식 I]



(상기 식에서,

R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고,

R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

(iii) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공-첨가제 화합물

을 포함하는, 첨가제 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 삼원 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌 다이엔 고무, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체, 실리콘 고무, 스타이렌-부타다이엔 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌 블록 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌-프로필렌 고무인, 첨가제 조성물.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체인, 첨가제 조성물.

청구항 16

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 약 95 중량% 이상의 양으로 상기 제 1 입자 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 17

제 12 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 폴리프로필렌 단독 중합체, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리프로필렌 충격 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 18

제 12 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 19

제 12 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기, 알켄일 기 및 알콕시 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 20

제 12 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기 및 알켄일 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 알킬 기인, 첨가제 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

R_1 이 n-프로필 기이고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 n-프로필 기인, 첨가제 조성물.

청구항 22

제 12 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 아세탈 화합물이 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 23

제 12 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이, 약 500 g/mol 내지 약 5,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는, 첨가제 조성물.

청구항 24

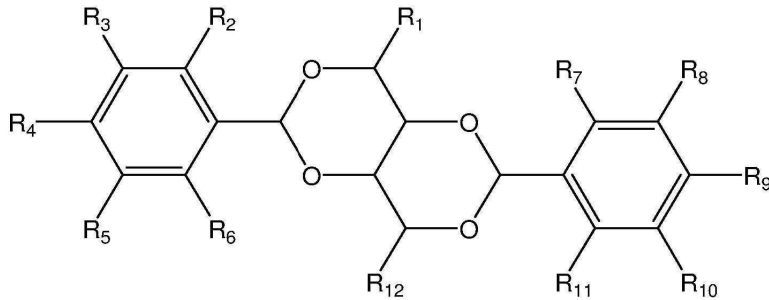
제 12 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이 약 4 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재하는, 첨가제 조성물.

청구항 25

- (a) 열가소성 중합체;
- (b) 충격 개질제;
- (c) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물:

[화학식 I]



(상기 식에서,

R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

(d) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공-첨가제 화합물

을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 폴리프로필렌 단독 중합체, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리프로필렌 충격 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 27

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 약 65 중량% 내지 약 99 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 28

제 25 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 삼원 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌 다이엔 고무, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체, 실리콘 고무, 스타이렌-부타다이엔 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌 블록 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 에틸렌-프로필렌 고무인, 중합체 조성물.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체인, 중합체 조성물.

청구항 31

제 25 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 32

제 25 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기, 알켄일 기 및 알콕시 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 33

제 25 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,

R_1 이 알킬 기 및 알켄일 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 알킬 기인, 중합체 조성물.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

R_1 이 n-프로필 기이고,

R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 이 각각 수소이고,

R_{12} 가 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고,

R_4 및 R_9 가 각각 n-프로필 기인, 중합체 조성물.

청구항 35

제 25 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 아세탈 화합물이 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

화학식 I의 아세탈 화합물이 약 0.05 중량% 내지 약 0.7 중량%의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 37

제 25 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이, 약 500 g/mol 내지 약 5,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 38

제 25 항 내지 제 37 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공-첨가제 화합물이 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 39

(a) 다이 및 몰드 공동(cavity)을 포함하는 장치를 제공하는 단계로서, 상기 몰드 공동은 성형 제품의 형태를 한정하는 내부 표면을 갖는, 단계;

(b)(i) 열가소성 중합체; (ii) 핵형성제, 청정제(clarifying agent) 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 첨가제; 및 (iii) 충격 개질제를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계;

(c) 상기 중합체 조성물이 다이를 통해 압출될 수 있도록, 상기 중합체 조성물을 용융시키기에 충분한 온도로 상기 중합체 조성물을 가열하는 단계;

(d) 용융된 상기 중합체 조성물을 다이를 통해 압출하여 파리슨(parison)을 형성하는 단계;

(e) 상기 파리슨을 상기 몰드 공동 내에 포획하는 단계;

(f) 상기 파리슨이 상기 몰드 공동의 내부 표면에 부합하도록 상기 파리슨을 팽창시키기에 충분한 압력 하에 가압 유체를 상기 파리슨 내로 투입하여, 성형 제품을 제조하는 단계;

(g) 상기 성형 제품이 그의 형태를 유지하도록, 상기 중합체 조성물이 적어도 부분적으로 고화되는 온도로 상기 성형 제품을 냉각시키는 단계; 및

(h) 상기 몰드 공동으로부터 상기 성형 제품을 제거하는 단계

를 포함하는, 중합체 조성물의 성형(molding) 방법.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

상기 충격 개질제가 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열가소성 중합체 조성물의 내충격성을 증가시키고 광학 특성을 개선하기 위한 첨가제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 첨가제 조성물을 함유하는 중합체 조성물 및 상기 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀은 반-결정질 중합체이다. 비교적 천천히 냉각된(상기 냉각은, 예를 들어, 성형된 플라스틱 부품의 제조 동안 발생함) 폴리올레핀은, 중합체 쇄가 랜덤 배열된 비결정질 영역, 및 중합체 쇄가 정돈된 구성을 취한 결정질 영역을 함유한다. 폴리올레핀의 상기 결정질 영역 내에서, 중합체 쇄는, 통상적으로 "결정질 라멜라"로 지칭되는 도메인 내로 정렬된다. 정상적인 처리 조건 하에, 폴리올레핀 중합체가 용융 상태에서부터 냉각됨에 따라, 결정질 라멜라는 모든 방향으로 방사상으로 성장한다. 상기 방사상 성장은 구정(spherulite)(이는, 비결정질 영역이 개재된 다중 결정질 라멜라로 구성된 구형 반-결정질 영역임)을 형성한다. 구정의 크기는 여러 매개변수의 영향을 받으며, 수백 나노미터 내지 수 밀리미터의 직경 범위일 수 있다. 구정의 크기가 가시광의 파장보다 상당히 더 큰 경우, 구정은 중합체를 통과하는 가시광을 산란시킬 것이다. 이러한 가시광 산란은, 통상적으로 "중합체 헤이즈" 또는 간단히 "헤이즈"로 지칭되는 흐린 외관을 제공한다. 몇몇 용도에서는 상당한 수준의 중합체 헤이즈가 허용가능할 수 있지만, 소비자가 비교적 투명한 플라스틱(이는, 대응적으로 낮은 헤이즈 수준을 요구함)을 바라는 특정 용도(예컨대, 저장 용기)가 존재한다.

[0003] 수년에 걸쳐, 폴리올레핀 중합체에서 구멍 크기를 감소시키기 위해 몇몇 중합체 첨가제가 개발되었다. 예를 들어, 비스(3,4-다이메틸벤질리덴)소르비톨은, 폴리프로필렌 중합체에 비교적 낮은 수준의 헤이즈를 제공하는 이의 능력으로 인해 상업적으로 큰 성공을 거두었다. 그러나, 비스(3,4-다이메틸벤질리덴)소르비톨로 청징된 (clarified) 중합체에 제한이 없는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중합체는 바람직하게는 낮은 수준의 헤이즈를 나타내지만, 상기 중합체는 전형적으로 저온에서는 우수한 내충격성을 나타내지 않는다. 이러한 낮은 내충격성은, 예를 들어 저온 저장 용도에서 상기 중합체의 유용성을 제한한다.

[0004] 따라서, 바람직하게 낮은 헤이즈 수준 및 우수한 내충격성을 광범위한 폴리올레핀 중합체에 제공할 수 있는 첨가제에 대한 요구가 남아 있다. 또한, 상기 첨가제를 포함하고 바람직하게는 낮은 헤이즈 수준 및 우수한 내충격성을 나타내는 중합체 조성물에 대한 요구가 남아 있다. 본원에 기술된 다양한 실시양태는 상기 첨가제 및 조성물을 제공하는 것을 추구한다.

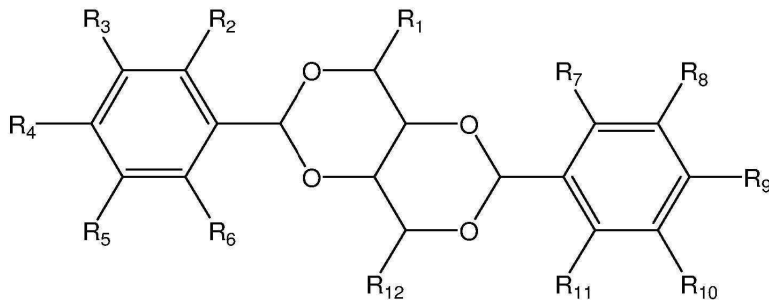
발명의 내용

[0005] 제 1 실시양태에서, 본 발명은,

[0006] (a) 충격 개질제;

[0007] (b) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물;

[0008] [화학식 I]



[0009]

[0010] (상기 식에서,

[0011] R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기 및 알킬 할라이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0012] R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0013] R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

[0014] (c) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공-첨가제 화합물

[0015] 을 포함하는 첨가제 조성물을 제공한다.

[0016] 제 2 실시양태에서, 본 발명은,

[0017] (a) 충격 개질제를 포함하는 복수개의 제 1 입자; 및

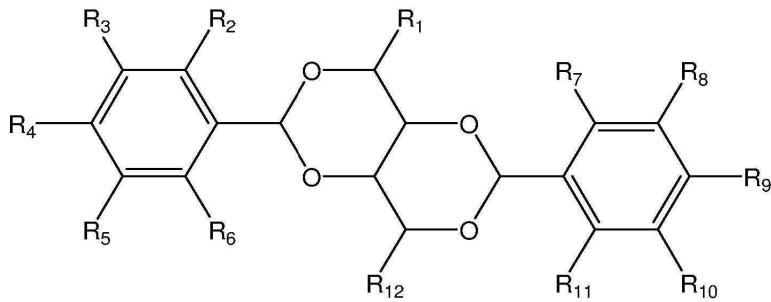
[0018] (b) 복수개의 제 2 입자

[0019] 를 포함하는 첨가제 조성물을 제공하며, 상기 제 2 입자는,

[0020] (i) 열가소성 중합체;

[0021] (ii) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물;

[0022] [화학식 I]



[0023]

[0024] (상기 식에서,

[0025] R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0026] R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0027] R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

[0028] (iii) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 공-첨가제 화합물

[0029] 을 포함한다.

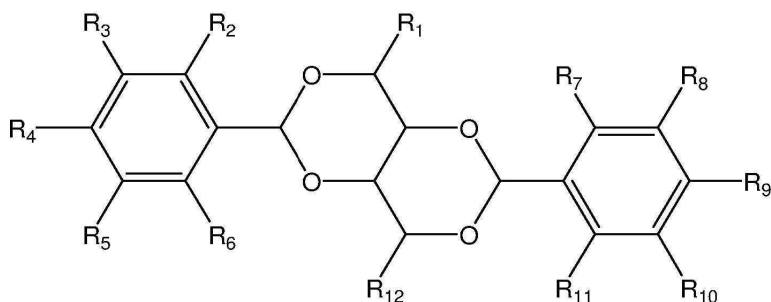
[0030] 제 3 실시양태에서, 본 발명은,

[0031] (a) 열가소성 중합체;

[0032] (b) 충격 개질제;

[0033] (c) 하기 화학식 I의 아세탈 화합물:

[0034] [화학식 I]



[0035]

[0036] (상기 식에서,

[0037] R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0038] R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0039] R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기임); 및

[0040] (d) 폴리에틸렌 글리콜, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 폴리에틸렌이민 및 이들의 혼합물로 이루어

진 균으로부터 선택되는 공-첨가제 화합물

- [0041] 을 포함하는 중합체 조성물을 제공한다.
- [0042] 제 4 실시양태에서, 본 발명은, 중합체 조성물의 성형 방법을 제공한다. 특히, 상기 방법은,
- [0043] (a) 다이 및 몰드 공동을 포함하는 장치를 제공하는 단계로서, 상기 몰드 공동은 성형 제품의 형태를 한정하는 내부 표면을 갖는, 단계;
- [0044] (b)(i) 열가소성 중합체; (ii) 핵형성제, 청징제(clarifying agent) 및 이들의 조합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 중합체 첨가제; 및 (iii) 충격 개질제를 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계;
- [0045] (c) 상기 중합체 조성물이 다이를 통해 압출될 수 있도록, 상기 중합체 조성물을 용융시키기에 충분한 온도로 상기 중합체 조성물을 가열하는 단계;
- [0046] (d) 용융된 상기 중합체 조성물을 다이를 통해 압출하여 파리손을 형성하는 단계;
- [0047] (e) 상기 파리손을 상기 몰드 공동 내에 포획하는 단계;
- [0048] (f) 상기 파리손이 상기 몰드 공동의 내부 표면에 부합하도록 상기 파리손을 팽창시키기에 충분한 압력 하에 가압 유체를 상기 파리손 내로 투입하여, 성형 제품을 생성하는 단계;
- [0049] (g) 상기 성형 제품이 이의 형태를 유지하도록, 상기 중합체 조성물이 적어도 부분적으로 고화되는 온도로 상기 성형 제품을 냉각시키는 단계; 및
- [0050] (h) 상기 몰드 공동으로부터 상기 성형 제품을 제거하는 단계
- [0051] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 제 1 실시양태에서, 본 발명은, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물을 포함하는 첨가제 조성물을 제공한다.
- [0053] 본원에서 용어 "충격 개질제"는, 플라스틱의 내구성 및 인성을 향상시키기 위해 플라스틱에 첨가되는 물질을 지칭하는데 사용된다. 본 발명의 첨가제 조성물은 임의의 적합한 충격 개질제를 함유할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 삼원 공중합체, 에틸렌/알파-올레핀 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌 다이엔 고무, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체, 실리콘 고무, 스타이렌-부타다이엔 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌 블록 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 에틸렌-프로필렌 고무이다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체이다. 바람직하게는, 충격 개질제는, 상기 첨가제 조성물에 첨가될 중합체의 굴절률과 실질적으로 동일한 굴절률을 가진다. 더욱 바람직하게는, 충격 개질제의 굴절률은, 상기 첨가제 조성물에 첨가될 중합체의 굴절률의 0.01 단위 이내이다.
- [0054] 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는, 선택적으로 수소화된(이때, 다이엔 블록만 수소화됨) 스타이렌-다이엔 블록 공중합체로 이루어진 균으로부터 선택된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 선택적으로 수소화된 스타이렌 블록 공중합체는 일반적으로, 중합된 모노알켄일 방향족 탄화수소 단량체 단위의 블록(S) 및 수소화된 다이엔 블록(중합된 공액 다이올레핀 단량체)(HD)을 함유하는 것이다. S 블록은, 전형적으로 블록 공중합체의 말단에 서의 유리질 블록이다. S 블록은, 스타이렌, 알파-메틸스타이렌, 파라-메틸스타이렌, 오르쏘-메틸스타이렌, 파라-3급-부틸 스타이렌, 다이메틸-스타이렌 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 단량체를 함유하는 중합체 블록일 수 있다. 수소화된 다이엔 블록은, 수소화된 폴리부타다이엔, 수소화된 폴리이소프렌, 수소화된 폴리펜타다이엔, 수소화된 폴리헥사다이엔, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하는 중합체 블록일 수 있다. HD 블록은 고무이며, 전형적으로 블록 공중합체의 말단에 존재하지 않으며, 통상적으로 고무 중간-블록으로 지칭된다. 더욱 통상적인 수소화된 고무 블록은, 수소화된 폴리부타다이엔, 수소화된 폴리이소프렌 및 수소화된 이소프렌-부타다이엔 공중합체이다. 폴리부타다이엔 블록이 수소화된 경우, 이는 에틸렌-부틸렌 공중합체의 블록을 생성하며, 이때 에틸렌 및 부틸렌의 비는 폴리부타다이엔의 미세구조(또는 비닐 함량)에 의해 좌우된다. 상기 비닐 함량은, 부타다이엔 중합 동안 발생하는 1,2-첨가의 양의 측정치이며, 신중하게 제어될 수 있다. 에틸렌 대 부틸렌의 바람직한 비는, 낮은 모듈러스 및 DSC로 측정시 약 -55℃의 낮은 유리 전

이를 달성하기 위해, 약 40 중량%의 부틸렌이다.

[0055] 일반적으로, 주로 중합된 모노알켄일 방향족 탄화수소 단량체 단위를 함유하는 하나 이상의 중합체 블록, 및 주로 중합된 공액 다이올레핀 단량체 단위(이는 중합체 내로 혼입된 후 수소화됨)를 함유하는 하나 이상의 중합체 블록을 포함하는 임의의 선택적으로 수소화된 블록 공중합체가 본 발명의 조성물에 충격 개질제로서 사용된다. 적합한 수소화된 블록 공중합체는, 당분야에 널리 공지된 기술, 예를 들어 미국 특허 제 3,231,635 호; 제 3,265,765 호; 제 3,322,856 호; 제 4,426,495 호; 및 제 4,444,953 호에 제시된 기술에 따라 제조된 블록 공중합체를 수소화함으로써 제조될 수 있으며, 상기 특허의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다. 일반적으로, 수소화되어 목적하는 수소화된 블록 공중합체를 형성할 수 있는 블록 공중합체는 구조식 S-HD-S 또는 (S-HD)_x-Z 중 하나를 가질 것이며, 여기서 x는 1 내지 20의 값일 수 있고(다이-블록, 트라이-블록 또는 멀티-암(multiarm) 중합체를 제함), Z는 커플링제이다. 일반적으로, 각각의 중합체성 S 블록은 약 4,000 g/mol 내지 약 50,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖고, 각각의 수소화된 중합체 고무 블록(HD)은 약 10,000 g/mol 내지 약 200,000 g/mol의 평균 분자량을 가진다. 상기 블록 공중합체가 하나 이상의 중합체성 S 블록을 갖는 경우, 각각의 S 블록은 상기 제공된 범위로부터 독립적으로 선택되는 중량 평균 분자량을 가질 수 있거나, 또는 각각의 S 블록은 상기 제공된 범위로부터 선택되는 대략 동일한 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 각각의 중합체성 S 블록은 약 5,000 g/mol 내지 약 10,000 g/mol 범위 내의 대략 동일한 중량 평균 분자량을 갖고, 각각의 수소화된 중합체성 HD 블록은 약 25,000 g/mol 내지 약 100,000 g/mol의 평균 분자량을 가진다.

[0056] 본 발명의 블록 공중합체 조성물은 또한 폴리에틸렌 공중합체를 포함할 수 있다. 적합한 폴리에틸렌 공중합체의 예는 폴리(에틸렌 옥텐) 공중합체, 예컨대 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터의 엔게이지(Engage) 8402 및 엑손 케미칼(Exxon Chemical)로부터의 이그젝트(Exact) 0203이다. 상기 실시양태에서, 선택적으로 수소화된 블록 공중합체는 폴리에틸렌 공중합체(예컨대, 첨가제 조성물이 혼입될 랜덤 폴리프로필렌 공중합체와 실질적으로 맞는 폴리에틸렌 공중합체)로 50%까지 대체될 수 있다. 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌 랜덤 공중합체의 굴절률과 밀접하게 맞을 수 있도록, 0.9 g/cm³에 가까운 밀도를 가져야 한다. 바람직하게는, 상기 폴리에틸렌 공중합체는, 상기 첨가제 조성물이 혼입될 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌 공중합체의 굴절률의 0.008 단위 내의 평균 굴절률을 가진다.

[0057] 본원에선 블록 공중합체의 "분자량"은, 블록 공중합체 또는 블록 공중합체의 블록의 진성(true) 분자량(g/mol)을 지칭한다. 블록 공중합체의 분자량은, 예를 들어, ASTM 3536에 따라 수행되는, 폴리스타이렌 보정 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정할 수 있다. GPC는, 중합체가 분자 크기에 따라 분리되는 널리 공지된 방법이며, 여기서 가장 큰 분자가 맨 먼저 용리된다. 크로마토그래피는, 시판 폴리스타이렌 분자량 표준물을 사용하여 보정된다. 이렇게 보정된 GPC를 사용하여 측정된 블록 공중합체의 분자량은 스타이렌 등가 분자량이다. 중합체의 스타이렌 함량 및 다이엔 분질의 비닐 함량이 공지된 경우에는, 스타이렌 등가 분자량을 진성 분자량으로 전환할 수 있다. 겔 투과 크로마토그래피 장치에 사용되는 검출기는 바람직하게는 복합 자외선 및 굴절률 검출기이다. 본원에 표현된 블록 공중합체의 분자량은 GPC 트레이스의 피크에서 측정되고, 진성 분자량으로 전환되고, 통상적으로 "피크 분자량"으로 지칭된다.

[0058] 일반적으로, 진술된 선택적으로 수소화된 블록 공중합체는, 상기 수소화에 적합한 종래 기술에 공지된 임의의 방법을 사용하여 선택적으로 수소화될 수 있다. 일반적으로, 블록 공중합체를 수소화하는데 사용되는 조건은, 제조 후 공액 다이올레핀 중합체 블록에 남아 있는 에틸렌성 불포화의 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 가장 바람직하게는 95% 이상이 수소화의 결과로서 포화되는 것을 보장하도록 선택될 것이다. 수소화 조건은 또한, 모노알켄일 방향족 탄화수소 중합체 블록에서 방향족 불포화의 20% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 및 가장 바람직하게는 5% 미만이 수소화되는 것을 보장하도록 선택될 것이다. 예를 들어, 상기 수소화는, 예를 들면, 미국 특허 제 3,595,942 호; 제 3,634,549 호; 제 3,670,054 호; 제 3,700,633 호; 및 제 Re. 27,145 호에 교시된 것과 같은 방법을 사용하여 달성되었으며, 상기 특허의 개시 내용을 본원에 참고로 인용한다. 상기 방법은, 방향족 또는 에틸렌성 불포화를 함유하는 중합체를 수소화하도록 조작되며, 적합한 촉매의 조작에 기초한다. 상기 촉매 또는 촉매 전구체는 바람직하게는, 적합한 환원제와 조합된 VIII족 금속(예컨대, 니켈 또는 코발트)을 포함한다. 상기 촉매(또는 촉매 전구체)에 적합한 환원제는, 원소 주기율표의 I-A족, II-A족 및 III-B족으로부터 선택되는 금속(리튬, 마그네슘 및 알루미늄이 특히 바람직함)의 알루미늄 알킬 또는 수소화물을 포함한다. 상기 제법은, 적합한 용매 또는 희석제 중에서, 약 20℃ 내지 약 80℃의 온도에서 달성될 수 있다. 유용한 다른 촉매는 티타늄계 촉매 시스템을 포함한다.

[0059] 수소화가 완료되면, 약 0.5 부의 수성 산 대 1 부의 중합체 용액의 부피비로, 비교적 다량의 수성 산(바람직하

게는 20 내지 30 중량%)을 중합체 용액과 함께 교반함으로써 촉매를 추출하는 것이 바람직하다. 적합한 산은 인산, 황산 및 유기산을 포함한다. 질소 중 산소의 혼합물로 살포하면서, 상기 교반을 약 50℃에서 약 30 분 내지 약 60 분 동안 지속한다. 산소와 탄화수소의 폭발성 혼합물이 형성되지 않도록, 이 단계에서 주의를 기울여야 한다.

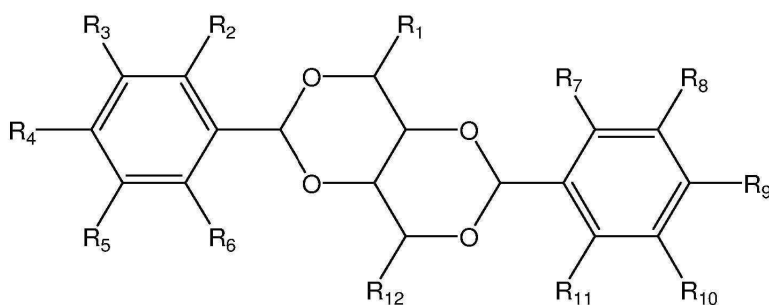
[0060] 적합한 선택적으로 수소화된 스타이렌 블록 공중합체는, 수소화된 스타이렌-부타다이엔-스타이렌(S-B-S), 수소화된 스타이렌-이소프렌-스타이렌(S-I-S) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 스타이렌 블록 공중합체는 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 공중합체(S-E/B-S)이다. 에틸렌/부틸렌 블록(EB)은 스타이렌-부타다이엔-스타이렌 블록 공중합체의 부타다이엔 블록의 선택적 수소화로부터 기인한다. 스타이렌-이소프렌-스타이렌 블록 공중합체(S-I-S)의 다이엔 블록의 수소화는 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌 블록 공중합체(S-E/P-S)를 제공한다. 스타이렌의 양 및 수소화된 고무 중간-블록의 양은, 거의 모든 프로필렌 중합체, 프로필렌 공중합체 또는 프로필렌 조성물과 맞는 다양한 굴절률을 제공하도록 변경될 수 있다. 대안적으로, 각각의 블록에서 실질적으로 동일한 구조 및 화학적 조성을 갖지만 전체 중합체 중의 상이한 스타이렌 함량을 갖는 2개 이상의 선택적으로 수소화된 스타이렌 블록 공중합체들은, 전형적으로 180℃ 초과 온도에서 함께 용융 배합되어, 분자적으로 상용성이고 투명한 친밀 블렌드를 제공할 수 있으며, 상기 블렌드는 스타이렌 함량 및 중량%에 따라, 배합된 중합체의 평균인 굴절률을 나타낼 수 있다. 또한, 용융 혼합에 더하여, 적합한 용매 중에서 상기 중합체를 용액 혼합하여, 동일한 결과를 달성할 수 있다.

[0061] 충격 개질제는 임의의 적합한 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 충격 개질제는 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상, 또는 약 30 중량% 이상의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 99.8 중량% 이하의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 99.8 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 99.8 중량%의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다.

[0062] 전술된 바와 같이, 본 발명의 첨가제 조성물은 아세탈 화합물을 추가로 포함한다. 상기 첨가제 조성물 중에 존재하는 아세탈 화합물은 임의의 적합한 아세탈 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 아세탈 화합물은 알디톨과 벤즈알데하이드 간의 반응의 생성물일 수 있다. 상기 알디톨 화합물은 비-치환된 알디톨(예컨대, 자일리톨 또는 소르비톨) 또는 치환된 알디톨(예컨대, 1,2,3-트라이데옥시노니톨 또는 1,2,3-트라이데옥시노노-1-에니톨)일 수 있다. 상기 벤즈알데하이드 화합물은 비-치환된 벤즈알데하이드 또는 치환된 벤즈알데하이드(예컨대, 3,4-다이메틸벤즈알데하이드 또는 4-프로필벤즈알데하이드)일 수 있다. 또한, 상기 반응에 의해 생성된 아세탈 화합물은 모노-아세탈, 다이-아세탈 또는 트라이-아세탈 화합물(즉, 각각 1, 2 또는 3개의 아세탈 기를 함유하는 화합물)일 수 있다.

[0063] 특정 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 아세탈 화합물일 수 있다:

[0064] [화학식 I]



[0065]

[0066] 화학식 I의 구조에서, R₁은 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 하이드록시알킬 기, 알콕시 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알콕시 기, 알켄일 기, 아릴 기, 카복실 기 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. R₁₂는, -CH₂OH 및 -CH(OH)CH₂OH로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록시알킬 기이다.

[0067] 본 발명의 특정 실시양태에서, R₁은 알킬 기 및 알켄일 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₂, R₃, R₅, R₆, R₇,

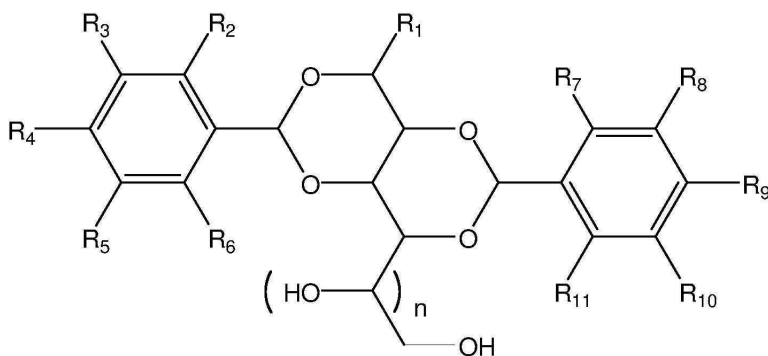
R_8 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소이고, R_{12} 는 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고, R_4 및 R_9 는 각각 알킬 기이다. 더 구체적인 실시양태에서, R_1 은 n -프로필 기이고, R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소이고, R_{12} 는 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이고, R_4 및 R_9 는 각각 n -프로필 기이다.

[0068] 본 발명의 다른 실시양태에서, R_1 은 수소이고, R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_{11} 은 각각 수소이고, R_3 , R_4 , R_9 및 R_{10} 은 각각 알킬 기이고, R_{12} 는 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$ 이다. 더 구체적인 실시양태에서, R_1 은 수소이고, R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_{11} 은 각각 수소이고, R_3 , R_4 , R_9 및 R_{10} 은 각각 메틸 기이고, R_{12} 는 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 이다.

[0069] 본 발명의 특정 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은, C_1 -치환된 알디톨과 벤즈알데하이드 간의 반응의 생성물일 수 있다. 본원에서 용어 " C_1 -치환된 알디톨"은, 알디톨의 말단 탄소(예컨대, 전형적으로 단일 하이드록실 기로 치환된 말단 탄소 원자)가 추가적인 기로 치환된 화합물을 지칭하는 데 사용된다. C_1 -치환된 알디톨은 임의의 적합한 기로 치환될 수 있다. 특정 실시양태에서, C_1 -치환된 알디톨은, 알킬 기, 알켄일 기, 알콕시 기, 하이드록시알킬 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 기로 치환될 수 있다. 상기 벤즈알데하이드는 임의의 적합한 벤즈알데하이드(비-치환된 및 치환된 벤즈알데하이드 둘 다 포함)일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 벤즈알데하이드는, 알킬 기, 알켄일 기, 알콕시 기, 카복실 기, 할로젠 및 아릴 기(예컨대, 페닐 기)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. C_1 -치환된 알디톨과 벤즈알데하이드 간의 반응으로부터 유도된 적합한 아세탈 화합물은, 비제한적으로, 미국 특허 제 7,157,510 호 및 제 7,262,236 호에 개시된 아세탈 화합물을 포함하며, 상기 특허 각각을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0070] 따라서, 특정 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 하기 화학식 II의 구조로 표시되는 다이-아세탈 화합물일 수 있다:

[0071] [화학식 II]



[0072]

[0073] 화학식 II에서, n 은 0, 1 또는 2이고, R_1 은, 알킬 기, 알켄일 기, 알콕시 기, 하이드록시알킬 기, 알킬 할라이드 기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 및 R_{11} 은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬 기, 알켄일 기, 알콕시 기, 카복실 기, 할로젠 및 페닐 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 특정 실시양태에서, n 은 1이고, R_1 은 알킬 기(예컨대, n -프로필 기)이고, R_4 및 R_9 는 알킬 기(예컨대, n -프로필 기)이며, R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소이다.

[0074] 상기 아세탈 화합물은 상기 첨가제 조성물에 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 아세탈 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.015 중량% 이상의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 이하의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.015 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다.

[0075] 전술된 바와 같이, 본 발명의 첨가제 조성물은, 충격 개질제 및 아세탈 화합물에 더하여, 공-첨가제 화합물을 포함한다. 상기 첨가제 조성물 중에 존재하는 공-첨가제 화합물은 충격 개질제 및 아세탈 화합물과 상승적으로 작용하여, 특히 저온에서, 낮은 헤이즈 및 증가된 내충격성을 나타내는 중합체 조성물의 제조를 가능하게 하는

임의의 적합한 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 공-첨가제 화합물은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌이민, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 공-첨가제로서 사용하기에 적합한 폴리에틸렌 글리콜은 임의의 적합한 폴리에틸렌 글리콜 화합물을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은, 약 500 g/mol 내지 약 5,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제는, 다이올과 C₄-C₁₀ 다이카복실산의 공중합체, 예컨대 다이에틸렌 글리콜과 아디프산의 공중합체(예컨대, 폴리[다이(에틸렌 글리콜) 아디페이트])이다. 상기 공중합체는 바람직하게는 약 300 g/mol 이상의 몰 질량을 가지며, 바람직하게는 약 10,000 g/mol 이하의 몰 질량을 가진다. 본 발명의 공-첨가제 화합물로서 사용하기에 적합한 폴리에틸렌이민은, 약 500 g/mol 이상의 몰 질량을 갖는 선형 및 분지형 폴리에틸렌이민을 포함한다. 바람직하게는, 상기 폴리에틸렌이민은 약 1,000 g/mol 내지 약 10,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 약 2,500 g/mol 내지 약 5,000 g/mol의 몰 질량을 갖는 분지형 폴리에틸렌 이민이다.

[0076] 상기 공-첨가제 화합물은 임의의 적합한 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.03 중량% 이상의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 이하의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 첨가제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.03 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 상기 첨가제 조성물 중에 존재한다.

[0077] 제 2 실시양태에서, 본 발명은, 복수개의 제 1 입자 및 복수개의 제 2 입자를 포함하는 첨가제 조성물을 제공한다. 상기 제 2 실시양태와 관련하여 이용되는 바와 같이, 용어 "입자"는, 임의의 적합한 형태(예컨대, 실질적으로 구형, 실질적으로 원통형 등) 및 크기를 갖는 개별 물체(body)(예컨대, 펠릿, 박편, 프릴 등)를 지칭하는데 사용된다. 바람직하게는, 상기 입자는 실질적으로 구형 또는 원통형이고, 마이크론 내지 밀리미터 범위의 직경/길이(예컨대, 50 μm 내지 약 5 mm의 직경)를 가진다.

[0078] 상기 첨가제 조성물(즉, 제 2 실시양태의 첨가제 조성물) 중에 존재하는 제 1 입자는 바람직하게는 충격 개질제를 포함한다. 상기 제 1 입자는 임의의 적합한 충격 개질제(예컨대, 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 임의의 것)를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 제 1 입자 중에 존재하는 충격 개질제는 에틸렌-프로필렌 고무이다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 제 1 입자 중에 존재하는 충격 개질제는 선택적으로 수소화된 스타이렌-다이엔 블록 공중합체(예컨대, 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 논의된 것)이다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 상기 제 1 입자 중에 존재하는 충격 개질제는 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체이다.

[0079] 상기 제 1 입자는 임의의 적합한 양의 충격 개질제를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 충격 개질제는 상기 제 1 입자의 총 중량을 기준으로 약 95 중량% 이상의 양으로 상기 제 1 입자 중에 존재한다.

[0080] 상기 첨가제 조성물(즉, 제 2 실시양태의 첨가제 조성물) 중에 존재하는 제 2 입자는 바람직하게는, (i) 열가소성 중합체, (ii) 아세탈 화합물, 및 (iii) 공-첨가제 화합물을 포함한다. 상기 제 2 입자 중에 존재하는 아세탈 화합물은 임의의 적합한 아세탈 화합물(예컨대, 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 임의의 것)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 아세탈 화합물은, 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 바와 같은 화학식 I의 화합물이다. 상기 제 2 입자 중에 존재하는 공-첨가제 화합물은 임의의 적합한 공-첨가제 화합물(본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 임의의 것)일 수 있다.

[0081] 전술된 바와 같이, 상기 제 2 입자는, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물에 더하여, 열가소성 중합체를 포함한다. 상기 제 2 입자 중에 존재하는 열가소성 중합체는 임의의 적합한 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 열가소성 중합체는 폴리올레핀 중합체이다. 상기 폴리올레핀 중합체는 임의의 적합한 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐) 및 폴리(비닐 사이클로헥산)일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는, 폴리프로필렌 단독 중합체(예컨대, 어택틱(atactic) 폴리프로필렌 단독 중합체, 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌 단독 중합체 및 신디오택틱(syndiotactic) 폴리프로필렌 단독 중합체), 폴리프로필렌 공중합체(예컨대, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체), 폴리프로필렌 충격 공중합체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리올레핀이다. 적합한 폴리프로필렌 공중합체는, 비제한적으로, 에틸렌, 부트-1-엔(즉, 1-부텐), 및 헥스-1-엔(즉, 1-헥센)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 존재 하에 프로필렌의 중합으로부터 제조된 랜덤 공중합체를 포함한다. 상기 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에서, 상기 공단량체는 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적

으로 약 10 중량% 미만(예컨대, 약 1 중량% 내지 약 7 중량%)의 양으로 존재한다. 적합한 폴리프로필렌 충격 공중합체는, 비제한적으로, 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-다이엔 단량체(EPDM), 폴리에틸렌 및 플라스틱머로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체를 폴리프로필렌 단독 중합체 또는 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에 첨가함으로써 제조된 것을 포함한다. 상기 폴리프로필렌 충격 공중합체에서, 상기 공중합체는 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적으로 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 존재한다. 전술된 폴리올레핀 중합체는 분지화 또는 가교결합(예컨대, 중합체의 용융 강도를 증가시키는 첨가제의 첨가로 인한 분지화 또는 가교결합)될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 폴리프로필렌 단독 중합체, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리프로필렌 충격 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0082]

상기 제 2 입자는 임의의 적합한 양의 열가소성 중합체, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 열가소성 중합체는 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이상의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 80 중량% 이하의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 바람직하게는, 상기 아세탈 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이상의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 80 중량% 이하의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 따라서, 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 바람직하게는, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 4 중량% 이상의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 80 중량% 이하의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 제 2 입자의 총 중량을 기준으로 약 4 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 상기 제 2 입자 중에 존재한다.

[0083]

제 3 실시양태에서, 본 발명은, 열가소성 중합체, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물을 포함하는 중합체 조성물을 제공한다. 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 열가소성 중합체는 임의의 적합한 열가소성 중합체일 수 있다. 바람직하게는, 상기 열가소성 중합체는 폴리올레핀 중합체이다. 상기 폴리올레핀 중합체는 임의의 적합한 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐) 및 폴리(비닐 사이클로헥산)일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는, 폴리프로필렌 단독 중합체(예컨대, 어택틱 폴리프로필렌 단독 중합체, 이소택틱 폴리프로필렌 단독 중합체 및 신디오택틱 폴리프로필렌 단독 중합체), 폴리프로필렌 공중합체(예컨대, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체), 폴리프로필렌 충격 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리올레핀이다. 적합한 폴리프로필렌 공중합체는, 비제한적으로, 에틸렌, 부트-1-엔(즉, 1-부텐) 및 헥스-1-엔(즉, 1-헥센)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 존재 하에 프로필렌의 중합으로부터 제조된 랜덤 공중합체를 포함한다. 상기 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에서, 상기 공단량체는 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적으로 약 10 중량% 미만(예컨대, 약 1 중량% 내지 약 7 중량%)의 양으로 존재한다. 적합한 폴리프로필렌 충격 공중합체는, 비제한적으로, 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-다이엔 단량체(EPDM), 폴리에틸렌 및 플라스틱머로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체를 폴리프로필렌 단독 중합체 또는 폴리프로필렌 랜덤 공중합체에 첨가함으로써 제조된 것을 포함한다. 상기 폴리프로필렌 충격 공중합체에서, 상기 공중합체는 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있지만, 전형적으로 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 존재한다. 전술된 폴리올레핀 중합체는 분지화 또는 가교결합(예컨대, 중합체의 용융 강도를 증가시키는 첨가제의 첨가로 인한 분지화 또는 가교결합)될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 폴리프로필렌 단독 중합체, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리프로필렌 충격 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0084]

상기 열가소성 중합체는 임의의 적합한 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 열가소성 중합체는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상, 약 60 중량% 이상 또는 약 65 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 99 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 열가소성 중합체는 약 50 중량% 내지 약 99 중량%, 약 60 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 65 중량% 내지 약 99 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다.

[0085]

상기 중합체 조성물 중에 존재하는 충격 개질제는 임의의 적합한 충격 보강제, 예컨대 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 상기 논의된 임의의 것일 수 있다. 충격 개질제는 임의의 적합한 양으로 상기 중합체 조성

물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 충격 개질제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 30 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 충격 개질제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다.

[0086] 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 아세탈 화합물은 임의의 적합한 아세탈 화합물, 예컨대 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 임의의 것일 수 있다. 상기 아세탈 화합물은 임의의 적합한 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 아세탈 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 이하 또는 약 0.7 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 아세탈 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 0.7 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다.

[0087] 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 공-첨가제 화합물은 임의의 적합한 공-첨가제 화합물, 예컨대 본 발명의 제 1 첨가제 조성물과 관련하여 전술된 임의의 것일 수 있다. 상기 공-첨가제 화합물은 임의의 적합한 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 상기 공-첨가제 화합물은 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다.

[0088] 본 발명의 중합체 조성물은 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체 조성물은 적절한 양의 각각의 개별 성분(즉, 열가소성 중합체, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물)을 혼합하여 목적하는 조성물을 제조함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 필요한 경우, 상기 혼합물을 압출하여, 개별 성분을 컴파운딩된 중합체 조성물로 압밀화시킬 수 있다. 상기 중합체 조성물은 또한, 전술된 바와 같은 첨가제 조성물을 열가소성 중합체에 첨가하여 목적하는 조성물을 제조함으로써 제조될 수 있다. 또한, 이어서, 생성된 혼합물을 압출하여, 상기 성분을 컴파운딩된 중합체 조성물로 압밀화시킬 수 있다.

[0089] 본 발명의 중합체 조성물은, 열가소성 중합체 조성물의 처리에 적합한 임의의 기술을 사용하여 임의의 적합한 열가소성 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 적합한 물품은, 비제한적으로, 의료 장치(예컨대, 레토르트 용도를 위한 사전-충전식 주사기, 정맥 공급 용기 및 혈액 수집 장치), 식품 포장재, 액체 용기(예컨대, 음료, 약물, 퍼스널 케어 조성물, 샴푸용 용기), 의류 케이스, 전자레인지용 물품, 선반, 캐비닛 도어, 기계 부품, 자동차 부품, 시트, 파이프, 튜브, 회전식 성형 부품, 취입 성형 부품, 필름, 섬유 등을 포함한다. 상기 폴리에틸렌 조성물은 임의의 적합한 기술, 예를 들면 사출 성형, 사출 회전 성형, 취입 성형(예컨대, 압출 취입 성형, 사출 취입 성형 또는 사출 연신 취입 성형), 압출(예컨대, 시트 압출, 필름 압출, 캐스팅 필름 압출 또는 폼 압출), 열 성형, 회전 성형, 필름 취입(취입 필름), 필름 캐스팅(캐스팅 필름) 등에 의해 목적하는 열가소성 물품으로 형성될 수 있다.

[0090] 본 발명의 중합체 조성물은 압출 취입 성형 공정에 사용하기에 특히 적합한 것으로 여겨진다. 따라서, 또다른 실시양태에서, 본 발명은, 압출 취입 성형 공정에 의해 중합체 조성물을 성형하는 방법을 제공한다. 특히, 본 발명은 중합체 조성물의 성형 방법을 제공하며, 상기 방법은,

[0091] (a) 다이 및 몰드 공동을 포함하는 장치를 제공하는 단계로서, 상기 몰드 공동은 성형 제품의 형태를 한정하는 내부 표면을 갖는, 단계;

[0092] (b)(i) 열가소성 중합체; (ii) 충격 개질제; (iii) 핵형성제, 청징제 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체 첨가제; 및 (iv) 공-첨가제 화합물을 포함하는 중합체 조성물을 제공하는 단계;

[0093] (c) 상기 중합체 조성물이 다이를 통해 압출될 수 있도록, 상기 중합체 조성물을 용융시키기에 충분한 온도로 상기 중합체 조성물을 가열하는 단계;

[0094] (d) 용융된 상기 중합체 조성물을 다이를 통해 압출하여 파리손을 형성하는 단계;

[0095] (e) 상기 파리손을 상기 몰드 공동 내에 포획하는 단계;

- [0096] (f) 상기 파리슨이 상기 몰드 공동의 내부 표면에 부합하도록 상기 파리슨을 팽창시키기에 충분한 압력 하에 가압 유체를 상기 파리슨 내로 취입하여, 성형 제품을 생성하는 단계;
- [0097] (g) 상기 성형 제품이 이의 형태를 유지하도록, 상기 중합체 조성물이 적어도 부분적으로 고화되는 온도로 상기 성형 제품을 냉각시키는 단계;
- [0098] (h) 상기 몰드 공동으로부터 상기 성형 제품을 제거하는 단계
- [0099] 를 포함한다.
- [0100] 전술된 방법에서, 상기 중합체 조성물은 전술된 임의의 중합체 조성물일 수 있으며, 전술된 열가소성 중합체, 충격 개질제, 아세탈 화합물 및 공-첨가제 화합물의 임의의 적합한 조합물을 함유할 수 있다. 또한, 상기 중합체 조성물은 전술된 임의의 방법을 사용하여, 예를 들면, 압출기 내에서 개별 성분을 혼합하거나 또는 압출기 내에서 열가소성 중합체를 전술된 바와 같은 첨가제 조성물과 혼합함으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 상기 물질(즉, 개별 성분 또는 중합체 및 첨가제 조성물)은 압출기 내로 도입되기 전에 혼합될 수 있다.
- [0101] 상기 중합체 조성물은 임의의 적합한 핵형성제, 청징제 또는 이들의 조합물을 함유할 수 있다. 본원에서 용어 "핵형성제"는, 중합체가 용융 상태에서부터 고화될 때 핵을 형성하거나 중합체에 결정의 형성 및/또는 성장을 위한 부위를 제공하는 첨가제를 지칭하는 데 사용된다. 상기 중합체 조성물 중 핵형성제는, 존재하는 경우, 임의의 적합한 핵형성제일 수 있다. 적합한 핵형성제는, 비제한적으로, 2,2'-메틸렌-비스(4,6-다이-3급-부틸페닐) 포스페이트 염(예컨대, 나트륨 2,2'-메틸렌-비스(4,6-다이-3급-부틸페닐) 포스페이트 또는 알루미늄 2,2'-메틸렌-비스(4,6-다이-3급-부틸페닐) 포스페이트), 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2,3-다йка복실레이트 염(예컨대, 이나트륨 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2,3-다йка복실레이트 및 칼슘 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2,3-다йка복실레이트), 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트 염(예컨대, 칼슘 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트, 일염기성 알루미늄 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트, 이리튬 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트, 스트론튬 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트) 및 이들의 조합물을 포함한다. 바이사이클로[2.2.1]헵탄-2,3-다йка복실레이트 염 및 사이클로헥산-1,2-다йка복실레이트 염의 경우, 카복실레이트 잔기는 시스- 또는 트랜스-배치로 배열될 수 있으며, 시스-배치가 바람직하다.
- [0102] 핵형성제는, 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 경우, 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 상기 중합체 조성물에 사용하기에 적합한 핵형성제의 양은 몇몇 인자, 예컨대 핵형성제의 조성 및 중합체 조성물의 목적하는 특성에 의해 좌우될 것이다. 예를 들어, 핵형성제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상, 약 0.05 중량% 이상, 약 0.075 중량% 이상, 또는 약 0.1 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 핵형성제는 약 1 중량% 이하, 약 0.5 중량% 이하, 약 0.4 중량% 이하, 또는 약 0.3 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 핵형성제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 1 중량%, 약 0.05 내지 약 0.5 중량%, 약 0.075 내지 약 0.4 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다.
- [0103] 청징제는, 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 경우, 임의의 적합한 청징제일 수 있다. 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 청징제는, 다가 알코올과 방향족 알데하이드의 축합 생성물인 트리스아마이드 및 아세탈 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 트리스아마이드 청징제는, 비제한적으로, 벤젠-1,3,5-트라이카복실산의 아마이드 유도체, N-(3,5-비스-폼일아미노-페닐)-폼아마이드의 유도체(예컨대, N-[3,5-비스(2,2-다이메틸-프로피오닐아미노)-페닐]-2,2-다이메틸-프로피온아마이드), 2-카바모일-말론아마이드의 유도체(예컨대, N,N'-비스(2-메틸-사이클로헥실)-2-(2-메틸-사이클로헥실카바모일)-말론아마이드) 및 이들의 조합물을 포함한다. 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 청징제는, 다가 알코올과 방향족 알데하이드의 축합 생성물인 아세탈 화합물을 포함한다. 적합한 다가 알코올은 비환형 폴리올, 예컨대 자일리톨 및 소르비톨뿐만 아니라, 비환형 데옥시 폴리올(예컨대, 1,2,3-트라이데옥시노니톨 또는 1,2,3-트라이데옥시노노-1-에니톨)을 포함한다. 적합한 방향족 알데하이드는 전형적으로 단일 알데하이드 기를 함유하고, 벤젠 고리 상의 5개의 나머지 위치는 비치환되거나 치환된다. 따라서, 적합한 방향족 알데하이드는 벤즈알데하이드 및 치환된 벤즈알데하이드(예컨대, 3,4-다이메틸-벤즈알데하이드 또는 4-프로필-벤즈알데하이드)를 포함한다. 전술된 반응에 의해 생성된 아세탈 화합물은 모노-아세탈, 다이-아세탈 또는 트라이-아세탈 화합물(즉, 각각 1, 2 또는 3개의 아세탈 기를 함유하는 화합물)일 수 있다. 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 상기 중합체 조성물은 화학식 I의 청징제를 포함한다.
- [0104] 청징제는, 상기 중합체 조성물 중에 존재하는 경우, 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 당업자가 이해할

수 있는 바와 같이, 상기 중합체 조성물에 사용하기에 적합한 청징제의 양은 몇몇 인자, 예컨대 청징제의 조성 및 중합체 조성물의 목적하는 광학적 특성에 의해 좌우될 것이다. 예를 들어, 청징제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 이상, 약 0.05 중량% 이상, 약 0.075 중량% 이상, 또는 약 0.1 중량% 이상의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 청징제는 약 1 중량% 이하, 약 0.7 중량% 이하, 약 0.6 중량% 이하 또는 약 0.5 중량% 이하의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 청징제는 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 1 중량%, 약 0.05 내지 약 0.7 중량%, 약 0.075 내지 약 0.6 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재한다. 따라서, 특정 가능한 바람직한 실시양태에서, 예를 들면, 청징제가 화학식 I(이때, R_1 은 알킬기(예컨대, n-프로필)이고, R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소이고, R_{12} 는 $-CHOHCH_2OH$ 이고, R_4 및 R_9 는 각각 알킬기(예컨대, n-프로필)임)의 구조로 표시되는 아세탈 화합물을 포함하는 경우, 청징제는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%(예컨대, 약 0.15 중량% 내지 약 0.45 중량%)의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다. 특정 다른 가능한 바람직한 실시양태에서, 예를 들면, 청징제가 화학식 I(이때, R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 및 R_{11} 은 각각 수소이고; R_{12} 는 $-CHOHCH_2OH$ 이고; R_3 , R_4 , R_9 및 R_{10} 은 각각 알킬기(예컨대, 메틸기)임)의 구조로 표시되는 아세탈 화합물을 포함하는 경우, 청징제는 중합체 조성물에 약 0.1 중량% 내지 약 0.3 중량%(예컨대, 약 0.15 중량% 내지 약 0.25 중량%)의 양으로 상기 중합체 조성물 중에 존재할 수 있다.

- [0105] 본 발명의 방법을 실시하는데 사용되는 장치는 임의의 적합한 압출 취입 성형 장치일 수 있다. 적합한 압출 취입 성형 장치는 연속 압출 취입 성형 장치(예컨대, 회전식 휠 압출 취입 성형 장치 및 서틀 압출 취입 성형 장치) 및 간헐 압출 취입 성형 장치(예컨대, 왕복 스크류 압출 취입 성형 장치 및 어큐뮬레이터(accumulator) 헤드 압출 취입 성형 장치)를 포함한다. 전술된 바와 같이, 상기 장치는, 가소화된(용융된) 중합체 조성물이 이를 통해 압출되어 파리손을 형성하는 다이를 포함한다. 상기 장치는 또한, 몰드 공동을 갖는 몰드를 포함한다. 몰드 공동 또는 몰드 공동의 내부 표면은 장치에 의해 제조될 성형 물품의 형태를 한정한다. 더욱 구체적으로, 몰드 공동의 내부 표면은, 상기 장치에 의해 생성되는 성형 제품의 외부 표면을 한정한다.
- [0106] 하기 실시예는 전술된 주제를 추가로 예시하지만, 물론, 상기 주제의 범위를 어떤 식으로도 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0107] 하기 실시예에서 하기 물질이 사용되었다:
- [0108] 크라톤(Kraton) G 1657(크라톤 폴리머스(Kraton Polymers)로부터): 13% 스타이렌 S-EB-S 블록 공중합체.
- [0109] 크라톤 G 1652(크라톤 폴리머스로부터): 30% 스타이렌 S-EB-S 블록 공중합체.
- [0110] 크라톤 G 1643(크라톤 폴리머스로부터): 20% 스타이렌 S-EB-S 블록 공중합체.
- [0111] GH-893-1: 크라톤 G 1652/크라톤 G 1657(67/33)의 압출기 혼합된 마스터배취.
- [0112] GH-893-2: 크라톤 G 1652/크라톤 G 1657(50/50)의 압출기 혼합된 마스터배취.
- [0113] GH-893-3: 크라톤 G 1652/크라톤 G 1657(33/67)의 압출기 혼합된 마스터배취.
- [0114] 프로-팩스(Pro-Fax) SA849S(라이온텔바젤(LyondellBasell)로부터): 미청징된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, MFI: 12 g/10분.
- [0115] M150N(시노펙-에스케이 우한(Sinopec-SK Wuhan)으로부터): 청징된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, MFI: 15 g/10분.
- [0116] GM160E(시노펙 상하이로부터): 미청징된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, MFI: 1.6 g/10분. EBM 등급.
- [0117] PPR-BT02(시노펙 티안진(Sinopec Tianjin)으로부터): 청징된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, MFI: 1.2 g/10분. EBM 등급. 밀라드(Millad)(등록상표) NX8000 청징제 포함.
- [0118] SR-20-NS(릴라이언스(Reliance)로부터): 미청징된 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, MFI: 2 g/10분. EBM 등급.
- [0119] 비스타맥스(Vistamaxx) 6202(엑손모빌 케미칼(ExxonMobil Chemical)로부터): 프로필렌 에틸렌 공중합체, POE(폴리올레핀 탄성중합체).
- [0120] 비스타맥스 3020FL(엑손모빌 케미칼로부터): 프로필렌 에틸렌 공중합체, POE(폴리올레핀 탄성중합체).

- [0121] 밀라드 NX8000K 청징제(밀리켄 케미칼(Milliken Chemical)로부터): 프로필 소르비톨계 청징제.
- [0122] ADK NA21 핵형성제(아사히 덴카(Asahi Denka)로부터): 포스페이트계 핵형성제.
- [0123] 이르가클리어(Irgaclear) XT386 청징제(바스프(BASF)로부터): 트리스아마이드계 청징제.
- [0124] PEG 1000: 폴리에틸렌 글리콜 1000(알드리치로부터).
- [0125] PEG 8000: 폴리에틸렌 글리콜 8000(알드리치로부터).
- [0126] 폴리에틸렌 [다이(에틸렌 글리콜) 아디페이트](PEDEGA): MW 500(알드리치로부터).
- [0127] 폴리에틸렌이민(PEI): MW: 3500(고베키에 캄파니 리미티드(Gobekie Co., Ltd.)로부터).
- [0128] 이르가노스(Irganox)(등록상표) 1010: 산화방지제(바스프로부터).
- [0129] 이르가포스(Irgafos)(등록상표) 168: 산화방지제(바스프로부터).
- [0130] 칼슘 스테아레이트(CaSt).
- [0131] 각각의 폴리프로필렌 랜덤 공중합체 조성물을 헨셸(Henschel) 고강도 혼합기 내에서 약 2,000 rpm의 블레이드 속도에서 약 1 분 동안 성분들을 배합함으로써 컴파운딩하였다. 이어서, 이 샘플을, 25 mm의 스크류 직경 및 30 : 1의 길이/직경 비를 갖는 델타플라스트(Deltaplast) 일축 컴파운딩 압출기 상에서 용융 컴파운딩하였다. 압출기의 배럴 온도는 230℃로 설정하였다. 각각의 샘플에 대한 압출물(스트랜드 형태)을 수욕에서 냉각시키고, 후속적으로 펠릿화하였다.
- [0132] 각각의 생성된 폴리올레핀 조성물의 펠릿을, 아르부르크(Arburg) 50톤 사출 성형기를 사용하여 약 50 mm x 75 mm의 치수 및 1.0 mm의 두께를 갖는 플라크로 성형하였다. 모든 성형기 배럴 구역을 230℃로 설정하고, 몰드를 25℃로 냉각시켰다. 상기 중합체를 15 cm³/초로 몰드 공동에 주입하였다. 이를 24 시간 동안 에이징시킨 후, 플라크 치수를 마이크로미터로 검증하였다. 플라크의 헤이즈는, ASTM 표준 D1103-92에 따라, 비와이케이-가드너 헤이즈-가드 플러스(BYK-Gardner Haze-Guard Plus)를 사용하여 측정하였다. 이들 측정의 결과는 % 헤이즈로 보고한다.
- [0133] 노치 아이조드 충격 시험은, ISO 표준 180에 따라, 노치된(notched) 4 mm 두께의 사출 성형 바에 대해 23℃, 0℃, -5℃ 및 20℃에서 수행하였다. 결과는 KJ/m²로 보고한다.
- [0134] 가드너 낙하 충격 시험은, ASTM D 5420에 따라, 사출 성형된 플라크에 대해 23℃, 0℃, -5℃ 및 20℃에서 수행하였다. 결과는 평균 실패 에너지로서 줄(J)로보고한다.
- [0135] 굴곡 모듈러스 시험은, ISO 표준 178에 따라, 사출 성형 바에 대해 23℃에서 수행하였다. 결과는 MPa로 보고한다.
- [0136] **실시예 1**
- [0137] 전술된 일반적인 절차에 따라 7개의 중합체 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 중합체 조성물을 전술된 절차를 사용하여 플라크로 사출 성형하였다. 각각의 중합체 조성물의 제형을 하기 표 1에 제시한다. 하기 표 1은 또한 상기 중합체 조성물에 대한 헤이즈 및 아이조드 충격 시험을 제시한다.

[0138] 표 1. 샘플 1 내지 7의 조성 및 물리적 특성

	샘플						
	1	2	3	4	5	6	7
SA849	793.7	794.7	795.7	795.6	795.6	795.6	795.6
G1652	200	200	200	200	200	200	200
NX8000K	4.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PEG1000				0.1			
PEG8000					0.1		
PEDEGA						0.1	
PEI							0.1
1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
168	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CaSt	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
물리적 특성							
헤이즈 (%)	12.91	15.15	24.08	20.45	21.24	21.10	18.29
아이조드 (RT)	40.75	41.16	43.37	42.29	41.97	42.48	42.54
아이조드 (-20°C)	2.89	2.43	2.26	2.13	2.21	2.22	2.22

[0139]

[0140] 상기 표 1의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 공-첨가제의 첨가는 충격 강도에 악영향을 주지 않으면서 상기 중합체 조성물의 헤이즈를 상당히 감소시켰다.

[0141]

실시예 2

[0142]

전술된 일반적인 절차에 따라 8개의 중합체 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 중합체 조성물을 전술된 절차를 사용하여 플라크로 사출 성형하였다. 각각의 중합체 조성물의 제형을 하기 표 2에 제시한다. 하기 표 2는 또한 상기 중합체 조성물에 대한 헤이즈 및 가드너 충격 시험을 제시한다.

[0143]

표 2. 샘플 8 내지 15의 조성 및 물리적 특성

	샘플							
	8	9	10	11	12	13	14	15
M150N	90%	80%	80%	80%	80%	80%	80%	80%
G1652	10%	20%						
GH893-1			10%	20%				
GH893-2					20%			
GH893-3						20%		
6202							10%	20%
NX8000K(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
물리적 특성								
1mm 헤이즈 (%)	13.92	17.84	8.58	9.36	11.17	14.92	5.89	6.38
-5°C 에서의 가드너 충격 (J)	0.3	12.9	0.3	12.7	12.6	12.4	0.3	1.7

[0144]

[0145] 상기 결과는, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체가 더 높은 적재량(예컨대, 20%)에서 폴리올레핀

탄성중합체보다 더 우수한 충격 성능을 일반적으로 제공함을 보여준다.

[0146] 실시예 3

[0147] 전술된 일반적인 절차에 따라 7개의 중합체 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 중합체 조성물을 전술된 절차를 사용하여 플라크로 사출 성형하였다. 각각의 중합체 조성물의 제형을 하기 표 3에 제시한다. 하기 표 3은 또한 상기 중합체 조성물에 대한 헤이즈, 아이조드 충격 및 가드너 충격 시험을 제시한다.

[0148] 표 3. 샘플 16 내지 22의 조성 및 물리적 특성

	샘플						
	16	17	18	19	20	21	22
GM160E (%)	100	90	85	80	90	85	80
G1643 (%)		10	15	20			
3020FL (%)					10	15	20
NX800K (ppm)	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
물리적 특성							
1mm 헤이즈 (%)	8.93	7.83	7.20	6.75	7.48	7.18	6.87
RT 에서의 아이조드 충격 (KJ/m ²)	8.73	35.45	47.62	53.29	15.93	19.04	25.09
0°C 에서의 아이조드 충격 (KJ/m ²)	3.14	4.81	6.73	45.02	3.09	3.36	3.44
-5°C 에서의 아이조드 충격 (KJ/m ²)	1.72	1.81	1.80	1.83	1.87	1.68	1.68
RT 에서의 가드너 충격 (J)	7.6	8.4	12.7	10.7	7.6	8.5	8.9
0°C 에서의 가드너 충격 (J)	0.7	13.0	13.2	12.5	0.8	1.5	2.4
-5°C 에서의 가드너 충격 (J)	0.5	1.0	13.1	14.2	0.7	0.7	0.6
굴곡 모듈러스 (MPa)	1055	748	631	556	814	749	688

[0149] [0150] 상기 결과는 또한, 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체가 폴리올레핀 탄성중합체보다 더 우수한 충격 성능을 일반적으로 제공함을 보여준다.

[0151] 실시예 4

[0152] 전술된 일반적인 절차에 따라 4개의 중합체 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 중합체 조성물을 전술된 절차를 사용하여 플라크로 사출 성형하였다. 각각의 중합체 조성물의 제형을 하기 표 4에 제시한다. 하기 표 4는

또한 상기 중합체 조성물에 대한 헤이즈, 아이조드 충격 및 가드너 충격 시험을 제시한다.

표 4. 샘플 23 내지 26의 조성 및 물리적 특성

	샘플			
	23	24	25	26
SA849 (%)	80	80	80	80
G1643 (%)	20		20	
6202 (%)		20		20
NA21 (ppm)	2000	2000		
XT386 (ppm)			200	200
물리적 특성				
1mm 헤이즈 (%)	8.19	10.39	6.21	7.01
RT 에서의 아이조드 충격 (KJ/m ²)	40.09	39.3	41.14	30.84
-5°C 에서의 아이조드 충격 (KJ/m ²)	4.79	3.76	3.14	3.06
-5°C 에서의 가드너 충격 (J)	12.6	3.1	12.0	2.3

상기 결과는, 아세탈계 청징제 이외의 청징제를 사용하여, 바람직하게 낮은 헤이즈 수준이 달성될 수 있음을 보여준다. 상기 결과는 또한 스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌 블록 공중합체가 폴리올레핀 탄성중합체보다 더 우수한 충격 성능을 일반적으로 제공함을 보여준다.

실시예 5

9개의 중합체 조성물을 전술된 일반적인 절차에 따라 컴파운딩하였다. 각각의 중합체 조성물의 제형을 하기 표 5에 제시한다.

컴파운딩 이후, 각각의 중합체 조성물을 사용하여, 데쿠마(Dekuma) DKM-B8 단일-스테이션 압출 취입 성형기에서 1 L 병을 제조하였다. 상기 취입 성형기는 40 mm의 스크류 직경, 25 : 1의 길이/직경 비 및 평활한 배럴을 가졌다. 샘플 27 내지 31의 경우, 배럴 온도는 약 170°C에서 시작하여 180°C에서 끝나고, 압출 헤드는 약 180°C의 온도로 유지하였다. 용융된 중합체 파리손을, 약 25°C의 몰드 온도로 유지된 취입 몰드 내로 180°C의 용융 온도에서 압출하였다. 샘플 32 내지 35의 경우, 배럴 온도는 약 160°C에서 시작하여 170°C에서 끝나고, 압출 헤드는 약 170°C의 온도로 유지하였다. 용융된 중합체 파리손을, 약 25°C의 금형 온도로 유지되는 취입 몰드 내로 170°C의 용융 온도에서 압출하였다. 최종 폴리프로필렌 병의 무게는 약 60 g이었다.

이어서, 생성된 병을 하기 기술되는 바와 같이 시험하였다. 병의 측벽에 대한 헤이즈%는, ASTM 표준 D1103-92에 따라, 비와이케이-가드너 헤이즈-가드 플러스를 사용하여 측정하였다. 병의 상부 하중은, ASTM D2659-11에 따라, 인스트론(Instron) 5965 물질 시험 시스템을 사용하여 측정하였다. 병 낙하 시험은, ASTM D2463 절차 B 브루스톤 스테어케이스(Bruceton Staircase) 방법에 따라 수행하였다. 이 시험의 결과를 하기 표 5에 제시한다.

[0160] 표 5. 샘플 27 내지 35의 조성 및 물리적 특성

	샘플								
	27	28	29	30	31	32	33	34	35
PPR-BT02 (%)	100	80	80	80	80				
SR-20-NS						80	80	80	80
G1643 (%)		20	20	20					
3020FL (%)					20	20	20	20	20
NX8000K (ppm)						2000	3000		
NA21 (ppm)								2000	
XT386 (ppm)									200
PEG1000 (ppm)			100						
PEI (ppm)				100					
물리적 특성									
병 헤이즈 1 (%)	15.6	14.5	13.8	16.4	17.5	24.8	22.3	28.1	59.8
병 헤이즈 2 (%)	13.9	18.9	20.1	15.4	13.6	19.5	18.5	26.9	55.4
상부 부하 (N)	523	297	310	303	373	371	392	449	387
0°C에서의 병 낙하 시험 (평균 실패 높이)	80.83	175.5	176.3	202.5	161.9	189	160.8	161.3	180.3

[0161]

[0162]

본원에 인용된 모든 참고문헌, 예컨대 공개 문헌, 특허 출원 및 특허는, 각각의 참고문헌이 개별적으로 및 구체적으로 참고 문헌으로 인용되고 이의 전체가 본원에 개시되는 것처럼 동일한 정도로 본원에 참고로 포함된다.

[0163]

본원의 주제를 설명하는 맥락에서(특히, 첨부된 청구 범위의 맥락에서) 단수 및 유사한 지시대상의 사용은, 본원에서 달리 언급되지 않는 한 및 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 다를 포괄하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포괄하는", "갖는", "비롯한" 및 "함유하는"은, 달리 언급되지 않는 한, 개방형 용어로 해석되어야 한다(즉, "포괄하지만 이에 제한되지 않는"을 의미함). 본원에서 값의 범위의 언급은, 본원에서 달리 언급되지 않는 한, 단지, 상기 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 속기 방법으로서 기능하기 위한 것으로 의도되며, 각각의 개별 값은, 이들 값이 본원에 개별적으로 인용된 것처럼 명세서에 인용된다. 본원에 기술된 모든 방법은, 본원에서 달리 언급되지 않는 한 및 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들면, "예컨대")의 사용은 단지 본원의 주제를 더 잘 예시하기 위한 것이며, 달리 청구되지 않는 한, 상기 주제의 범위에 제한을 두지 않는다. 본원 명세서의 언어는, 본원에 기술된 주제의 실행에 필수적인 것으로 주장되지 않은 임의의 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0164]

본원의 주제의 바람직한 실시양태, 예를 들면, 청구된 주제를 수행하기 위해 본 발명자들에게 공지된 최상의 방식이 본원에 기술된다. 상기 바람직한 실시양태의 변형은 전술된 설명을 읽을 때 당업자에게 자명해질 수 있다. 본 발명자들은 당업자가 상기 변형을 적절히 사용할 것을 기대하며, 본 발명자들은 본원에 기술된 주제가 본원에 구체적으로 기술된 것과 다르게 실시되는 것도 의도한다. 따라서, 본원은, 적용가능한 법률에 의해 허용되는, 본원에 첨부된 청구범위에 인용된 주제의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에서 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 전술된 요소의 모든 가능한 변형에서의 임의의 조합이 본원에 포함된다.