(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월26일
(11) 등록번호 10-1822684
(24) 등록일자 2018년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 59/00 (2006.01) *C08L 59/04* (2006.01)
C08L 61/02 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001942
(22) 출원일자(국제) 2011년06월27일
심사청구일자 2016년06월13일
(85) 번역문제출일자 2013년01월24일
(65) 공개번호 10-2013-0117757
(43) 공개일자 2013년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/041963
(87) 국제공개번호 WO 2011/163657
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
61/358,861 2010년06월25일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070085401 A*
JP2007197621 A
JP2008517114 A
US05143982 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915 센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
라트나기리, 라마바드라
미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 윈우드 로드 2301
체널트, 헨리, 키스
미국 19707 델라웨어주 호케신 스테닝 드라이브 535
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

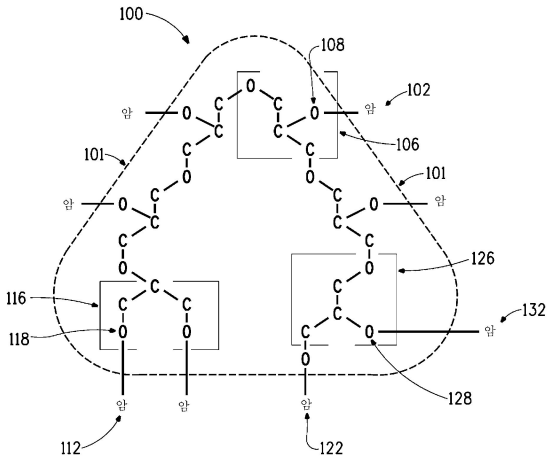
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **분지형 중합체를 갖는 폴리옥시메틸렌 조성물**

(57) 요 약

폴리옥시메틸렌 중합체, 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체/폴리올 첨가제를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물을 제공한다. 성형 시, 이들 조성물은 상기 코어-연결-암 구조 첨가제가 없는 폴리옥시메틸렌 조성물에 비해서, 안정한 용융 점도를 나타내고, 동시에 노치 아이조드 충격 강도의 개선 및/또는 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 감소, 및/또는 파단신율의 증가를 나타낸다.

대 표 도 - 도1a



(30) 우선권주장
61/358,862 2010년06월25일 미국(US)
61/358,866 2010년06월25일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체 50 내지 99.5 중량%;

(b) 적어도 하나의 중합체 0.5 내지 10 중량%;

(c) 하나 이상의 충전제 0 내지 30 중량%; 및

(d) 첨가제 0 내지 10 중량%를 포함하며,

여기서, (a), (b), (c), 및 (d)의 총 중량%는 100%이며,

여기서,

(b)의 적어도 하나의 중합체는

(I) 코어가 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암(arm)에 부착된, 코어-연결-암 구조(core-link-arm structure)를 갖는 하나 이상의 중합체;

(II) 각각의 암이 반복 단위를 포함하고,

코어가 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착되고;

코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비가 3을 초과하는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

(III) 코어의 분자량이 118 내지 1000이고;

각각의 연결이 결합, ·O·, ·CH_2O·, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 폴리올; 및

(IV) (I), (II), 및 (III)의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

여기서, 코어-연결-암 구조의 코어는 3개 이상의 라디칼 기의 멀티라디칼을 포함하고, 코어-연결-암 구조의 암의 반복 단위는 다이라디칼이며, 적어도 하나의 중합체 b)의 코어-연결-암 구조 내의 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10,000 범위인, 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 조건 190/2.16에서 ASTM D1238-04c에 의해서 측정할 경우 용융 유량이 0.1 내지 50 그램/10분 범위인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어는 4 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, (I) 또는 (II) 중 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어는 분자량이 118 내지 1000인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어는 ·$CH_2C(CH_2O·)_3$, ·$CH_2C(CH_2CH_3)(CH_2O·)_2$, ·$OCH_2CH(O·)CH_2$·, ·$CH(O·)CH(O·)$·, 및 ·$CH(O·)CH(O·)CH(O·)$·로 이루어진 군으로부터 선택되는 하

나 이상의 단위를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 하나의 중합체 (b)의 코어는 ·OC(=O)O·, ·C(=O)O·, ·CH_2CH_2O·, ·$CH_2CH_2OCH_2CH_2O$·, 및 ·$CH_2OCH_2OCH_2O$·로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하지 않는 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, (I) 또는 (II) 중 적어도 하나의 중합체 (b)의 연결은 결합, ·O·, ·CH_2O·, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어에 부착된 적어도 하나의 암은 ·H, ·OH, ·R, ·C(=O)OR, ·C(=O)NR_2, ·C(=O)NHR, ·C(=O)NH_2, ·OC(=O)R, ·C(=O)R, ·OR, 및 ·X로부터 선택되는 종결기를 갖고,

여기서, R은 1 내지 12개 탄소의 임의로 치환된 알킬, 사이클릭, 사이클로알킬, 또는 방향족 기를 포함하고,

X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 암의 수는 4 내지 8개인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어에 부착된 각각의 암의 수평균 분자량은 800 내지 6000 범위인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 각각의 암의 수평균 분자량은 1800 내지 5000 범위인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어에 부착된 각각의 암은 폴리에테르인 폴리옥시메틸렌 조성물.

청구항 13

(a) (i) 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체 50 내지 99.5 중량%;

(ii) 적어도 하나의 중합체 0.5 내지 10 중량%;

(iii) 하나 이상의 충전제 0 내지 30 중량%; 및

(iv) 첨가제 0 내지 10 중량%를 제공하는 단계,

(b) (i), (ii), (iii), 및 (iv)를 배합하는 단계를 포함하며,

여기서, (i), (ii), (iii), 및 (iv)의 총 중량%는 100%이고,

여기서, (ii)의 적어도 하나의 중합체는

(I) 코어가 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암에 부착된, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

(II) 각각의 암이 반복 단위를 포함하고,

코어가 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착되고;

코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비가 3을 초과하는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

(III) 코어의 분자량이 118 내지 1000이고;

각각의 연결이 결합, ·O·, ·CH_2O·, 및 이들 연결의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 폴리올; 및

(IV) (I), (II), 및 (III)의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

여기서, 코어-연결-암 구조의 코어는 3개 이상의 라디칼 기의 멀티라디칼을 포함하고, 코어-연결-암 구조의 암의 반복 단위는 다이라디칼이며, 적어도 하나의 중합체 b)의 코어-연결-암 구조 내의 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10,000 범위인, 폴리옥시메틸렌 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항의 폴리옥시메틸렌 조성물을 포함하는 물품.

청구항 15

제13항의 방법에 의해서 제조된 물품.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련-출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 각각 2010년 6월 25일자로 출원된 미국 가출원 제61/358861호, 제61/358862호, 및 제61/358866호를 우선권 주장하며, 이들 각각은 현재 계류중이며, 이의 전문이 본원에 참고로 도입되어 있다.

[0003] 본 명세서는 일반적으로 폴리옥시메틸렌 중합체 및 분지형 중합체, 분지형 공중합체, 블록 공중합체 및/또는 폴리올을 함유하는 자유 유동 조성물을 기재한다. 이러한 조성물은 증가된 노치 아이조드(notched Izod) 충격 강도 및/또는 감소된 상대 겉보기 모세관 용융 점도(relative apparent capillary melt viscosity), 및/또는 증가된 유동 길이 및/또는 개선된 파단신율(elongation at break)을 동반하는 안정화된 용융 점도를 나타낸다.

[0004] 개요

[0005] 제조 비용 감소 및 가공의 간소화의 목적 뿐만 아니라 생성된 물품이 개선된 물성을 갖도록 하려는 목적으로, 폴리옥시메틸렌 [POM] 조성물의 개선 방법에 대한 노력이 빈번하게 수행되고 있다. 특히, 이러한 노력에는 하나 이상의 신규한 성분을 POM 조성물에 첨가하여 생성된 물품의 인장 강도, 내전단성, 내충격성, 열적 안정성, 내용매성, 착색에서의 다능성(versatility) 등을 증진시키는 것이 포함된다. 폴리옥시메틸렌 조성물의 용융 유동을 개선시키는 것으로 공지된 첨가제에는 실리콘 오일, 아민, 프탈레이트, 에폭시 화합물, 지방산 에스테르, 및 설포네이트가 포함되지만; 이들 첨가제는 인지되는 한계를 갖는다.

[0006] 특히 중요한 성능 개선에는 용융물 취급을 개선시키거나 유지시키는 것이 포함된다. 용융물 취급의 개선은 온도 및 전단의 함수로서 POM 조성물의 용융 점도를 감소시킴으로써 성취된다. 이것은 조성물이 보다 쉽게 좁은 부분을 갖는 것과 같은 복잡한 물품 형상으로 성형되도록 한다. 용융 점도의 감소는 용융 유동 또는 유동성의 개선과 관련된다.

[0007] 연장된 기간 동안 용융물 취급을 유지하는 것은 용융 점도 안정성을 유지시킴으로써 성취된다. 이것은 동일한 가공 조건 하에서 큰 용융 풀(pool)의 POM 조성물의 사용을 촉진하고, 이것은 결국 POM 조성물을 물품으로 가공하기 쉽게 한다.

[0008] 미국 특허 출원 공보 제2008/0045668호에는 양호한 유동성 특징을 갖는 특정 열가소성 폴리옥시메틸렌 성형 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 문헌은 용융 유동의 안정화 모두를 기재하는 것은 아니며, 즉, POM 조성물의 개선된 가공성은 기재하지 않는다.

[0009] POM 조성물의 물성의 성능 개선은 바람직하게는 다른 물성의 성능을 동시에 개선시키면서 또는 적어도 유의하게 파괴하지 않으면서 수행된다. POM 중합체를 포함하는 조성물에 저점도의 선형 중합체를 첨가하는 것은 다양한 온도 및 전단 속도에서 조성물이 유용하게 덜 점성이 되게 할 수 있다고 널리 공지되어 있지만, 이러한 저점도의 선형 중합체를 첨가하는 것은 인장 강도 및/또는 내충격성에 바람직하지 않은 효과를 가질 수 있다. 따라서, 이러한 저점도의 선형 중합체는 인장 강도를 유지하거나 개선시키면서 POM 조성물의 가공성을 개선시키는 복합적인 요구를 충족하지 못한다.

[0010] POM 조성물로 제조된 물품의 노치 아이조드 충격 강도 및 파단신율과 같은 특성을 동시에 유지하거나 개선시키면서, 성형 동안, 용융 점도를 안정화하고, 즉 초기 POM 분자량을 유지하고, 특히 겉보기 모세관 용융 점도 및 유동 길이의 관점에서 POM 조성물의 유동성을 개선하는 것이 필요하다.

[0011] 본 명세서에서 제공된 기술적 해결책은 코어-연결-암(core-link-arm) 중합체라 지칭되는 특정 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체 및/또는 폴리올을 10 중량% 이하의 양으로 폴리옥시메틸렌 중합체에 첨가하는 것이다. 이들 코어-연결-암 중합체는 POM 조성물의 용융 특징을 개선시킨다. 놀라운 언급된 용융 특징을 성취하기 위해서 이들 코어-연결-암 중합체를 POM 조성물에 첨가하는 것은 지금까지 공지되지 않았다.

도면의 간단한 설명

[0012] <도 1>

도 1은 특히, 8개-암의 중합체에 대해서 본 명세서에서 도시된 바와 같은, 올리고-글리세롤 기재 코어에 대한 코어-연결-암 구조를 식별하는 다양한 일부예를 도시한다.

<도 2>

도 2는 코어-연결-암 중합체 (200)의 코어, 연결, 및 암 구조를 식별하는 방법의 상이한 관점을 도시한다.

<도 3>

도 3은 6개의 암을 갖는 별형(star) 중합체인 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체를 예시한다.

<도 4a 및 4b>

도 4a 및 b는 예시적인 조성물의 용융 점도 안정성을 예시한다.

<도 5a 및 5b>

도 5a 및 b는 예시적인 조성물의 55 s^{-1} 전단 속도에서 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선을 예시한다.

<도 6>

도 6은 예시적인 조성물의 ["노치 아이조드"로 약칭된] 노치 아이조드 추(pendulum) 내충격성의 개선을 예시한다.

<도 7>

도 7은 예시적인 조성물의 파단신율 값을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 정의. 상세한 설명에서 논의되고 특허청구범위에 기술된 용어의 의미를 해석하기 위해 하기의 정의가 사용된다.

[0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 부정관사("a")는 하나뿐만 아니라 하나 초과도 나타내며, 그의 지시대상 명사를 단수형으로 반드시 한정하는 것은 아니다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약" 및 "대략"은 대상이 되는 양 또는 값이 지정된 값이거나, 또는 그 값에 근사하거나 그 값 부근의 약간 다른 값일 수 있음을 의미한다. 이 용어는 유사한 값이 특허청구범위에 언급된 것과 등가의 결과 또는 효과를 조장하는 것을 시사하려는 의도이다.

[0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 나타낸다. 예를 들어, 소정 목록의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 그 열거된 요소들에만 한정되지 않으며, 명확하게 열거되지 않거나 내재적인 기타 요소들을 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 배타적인 '또는'이 아닌 포괄적인 '또는'을 말한다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 모두가 참 (또는 존재함). 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 포함하다 "포함하는", "비롯한", "갖는다," "갖는", "본질적으로 이루어지는", 및 "이루어진" 또는 이들의 임의의 변형은 비배타적인 포함 또는 배타적인 포함을 나타낼 수 있다. 이러한 용어가 비배타적인 포함에 관한 것일 경우, 열거된 요소를 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 열거된 요소로 제한되는 것이 아니라, 명백히 열거되지 않거나 또는 내재될 수 있는 다른 요소를 포함할 수 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 배타적인 '또는'이 아닌 포괄적인 '또는'을 말한다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B 모두가 참 (또는 존재함).

[0017] 이들 용어가 보다 배타적인 포함을 나타내는 경우, 이들 용어는 특허청구범위의 범주를 본 발명의 신규한 요소에 실질적으로 영향을 미치는 그러한 물질 또는 단계로 한정한다.

[0018] 이들 용어가 완전히 배타적인 포함을 나타내는 경우, 이들 용어는 특허 청구 범위에 명확히 기재되지 않은 임의

의 요소, 단계 또는 성분을 배제한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "물품"은 마감되지 않거나 또는 마감된 용품, 사물, 물체, 또는 마감되지 않거나 또는 마감된 용품, 사물 또는 물체의 요소 또는 특징을 나타낸다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 물품은 마감되지 않은 경우, 용어 "물품"은 마감된 물품을 생성하기 위해서 마감된 물품에 포함될 것이고/이거나 추가로 가공될 임의의 용품, 사물, 물체, 요소, 장치 등을 나타낼 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 물품이 마감된 경우, 용어 "물품"은 가공이 완결되어 특정 용도/목적에 적합한 용품, 사물, 물체, 요소, 장치를 나타낼 수 있다.

[0020] 물품은 부분적으로 마감되고 추가로 가공을 기다리거나, 또는 마감된 물품을 함께 포함할 다른 요소/하부조립체와 조립되는 하나 이상의 요소(들) 또는 하부조립체(들)를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "물품"은 시스템 또는 물품의 형상을 나타낼 수 있다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 분자 또는 중합체를 기재하는 용어는 문헌 [IUPAC Compendium of Chemical Terminology version 2.15 (International Union of Pure and Applied Chemistry), September 7, 2009]의 전문용어를 따른다.

[0022] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "첨가제"는 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물에 첨가되는 추가적인 성분을 나타내며, 이것은 특허청구범위에 언급된 코어-연결-암 구조를 갖는 적어도 하나의 중합체 및/또는 폴리올과 상이하다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중량평균 분자량"은 M_w 또는 Mw로 약칭된다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수평균 분자량"은 M_n 또는 Mn으로 약칭된다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 중합체에 적용되는 용어 "유동성"은 흘러서 이동하는 액체 또는 묽은 미립자 고체의 능력을 나타낸다. 유동성 측정은 다른 것들 중에서 하기 특성을 측정함으로써 수행된다: 용융 유동 지수, 유동 길이, 스네이크(snake) 유동, 및 겉보기 모세관 용융 점도.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체 용융 질량 유량", "용융 유량" 또는 "용융 유동 지수" ("MFR" 또는 "MFI"로 약칭됨)는 중합체 조성물 용융물을 포함하는 열가소성 중합체 용융물의 유동의 용이성의 측정치를 나타낸다. 이것은, 대안적인 규정된 온도에서 규정된 대안적인 중량을 통해서 적용된 압력에 의해서 특정 직경 및 길이의 모세관을 통해서 10분 내에 흐르는 중합체의 질량 (그램)으로서 정의된다. 방법은 표준 ASTM D1238-04c에 기재되어 있다. 달리 특정되지 않는 한, 중합체 용융 질량 유량은 그램/10 분의 단위로 기록되며, 조건 190℃/2.16 kg에서 수행된다.

[0027] 용융 유량은 분자량의 간접 척도이며, 고 용융 유량은 저분자량에 상응한다. 동시에, 용융 유량은 압력 하에서 유동하는 융해된 물질의 능력의 척도이다. 용융 유량은 시험 조건에서 용융물의 점도에 반비례하지만, 임의의 이러한 물질의 점도는 적용된 힘에 좌우된다는 것을 명심해야 한다. 상이한 중량에서 한 물질에 대한 두 용융 유량의 비율을 종종 분자량 분포의 폭의 척도로서 사용한다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유동 길이"는 특정 주형 내에서의 용융된 조성물의 통과 거리를 나타내며, 유동 길이 시험 조건으로서 본 명세서에 기재된 시험 조건 하에서 측정된다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유동 길이 시험 조건"은 입구 및 주형 공극을 갖는 주형 내로 용융된 중합체를 도입하는 것을 나타낸다. 주형 공극은 구부러진 부피(serpentine volume) 및 말단 환기구를 갖는다. 구부러진 부피는 평탄하며, 높이 2.5 ㎜, 폭 12 ㎜, 및 112 ㎝ 이하 길이의 형성을 생성하고, 내경 20 ㎜ 및 외경 32 ㎜의 최대 4개의 굴곡부를 갖도록 설계된다.

[0030] 주형은 90℃에서 유지되며, 주형 내에 주입될 중합체 용융물의 풀은 220℃에서 유지된다. 중합체 용융물은 10 ㎜/s의 일정한 축 속도에서 입구를 통해 구부러진 부피 내로 주입된다. 중합체 용융물은 일정한 속도에서 구부러진 주형을 통해서 전진한다. 그러나, 일정한 속도를 유지하는데 필요한 압력은 용융물이 고화됨에 따라서 증가된다. 이러한 일정한 속도를 유지하는데 필요한 압력이 90MPa에 도달할 때, 유동 길이 시험을 중단한다. 용융물을 구부러진 부피 내에서 얼리고, 주형으로부터 배출하고, 이의 길이를 측정하고, 유동 길이로서 기록한다.

[0031] 사실, 조성물의 유동 길이 증가는 이의 유동성이 개선되었다는 것을 나타낸다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "겉보기 모세관 용융 점도"는 지시된 전단값 및 온도에서 ASTM D3835-

08의 방법을 사용하여 얻은 실험값을 나타낸다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "용융 점도 안정성"은 점도 (파스칼스 [Pa's])의 세미 로그 스케일과 시간 (분)에 대한 최소 제곱법 피팅(fitting)에 의해서 얻은, $100s^{-1}$ 전단 속도 및 220℃에서 측정된, ASTM D3835-08 패러그래프 X1.4의 S를 나타낸다. 용융 점도 안정성은 기재된 설정 조건, 예를 들어 온도 및 전단 속도 하에서 용융된 폴리옥시메틸렌 조성물의 전단 하에서 유동에 저항하는 시간에 걸친 변화율의 측정치이다. 사실, 조성물의 용융 점도 안정성이 유지된다는 것은, 조성물의 유동성의 임의의 개선이 조성물의 중합체성 분해의 결과가 아니라는 것을 보장한다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아이조드 값", "노치 아이조드", "아이조드 강도", "아이조드 추 내충격성", "노치 아이조드 충격 강도" 등은 방법 A에 의해서 ASTM D 256 - 06A에 따라서 측정된 결과를 나타낸다.

[0035] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "파단신율", "파단까지의 신율", "인장 모듈러스", 및 "인장 강도"를 비롯한 인장 특성은 ASTM 방법 D638 - 08에 의해서 측정된다. 시험 조건은 시험 속도에서 특정 시편을 사용하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 시험 조건은 ASTM 방법 D638 - 08에 의해서 정의된 "타입 I 시편" 및 실온에서 50 ㎜ (2 인치)/분의 시험 속도를 필요로 한다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체"는 거대분자 또는 반복 단위의 수 만이 상이한 거대분자의 무리를 나타내며, 올리고머, 단독중합체, 또는 공중합체가 포함된다.

[0037] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "카르보네이트 탄소"는 하기 구조 내의 탄소 원자를 나타낸다: (OC(=O)O).

[0038] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "반복 단위"는 중합체 사슬의 가장 간단한 구조 엔터티(entity)를 나타낸다. 즉, 이의 반복에 의해서, 중합체 분자의 본질적인 구조를 구성한다. 중합체 분자 내의 반복 단위의 유형은 하나를 초과할 수 있다. 반복 단위는 구성적인 반복 단위 및 구조적인 반복 단위를 포함한다.

[0039] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코어 단위" 또는 "코어의 단위"는 코어 내에 적어도 한번 존재하는 화학 구조를 나타내고, 필수적으로 반복 단위를 나타낼 필요는 없다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "연결 단위" 또는 "연결의 단위"는 연결 내에 적어도 한번 존재하는 화학 구조를 나타내고, 필수적으로 반복 단위를 나타낼 필요는 없다.

[0041] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리옥시메틸렌" (약어 POM), "폴리옥시메틸렌 중합체" 및 "폴리아세탈 중합체"는 $\cdot CH_2O \cdot$의 반복 단위를 갖는 하나 이상의 단독중합체, 공중합체, 및 이들의 혼합물을 나타낸다.

이들 중합체의 종결기는 개시, 종결 또는 사슬-전달기, 예컨대 물 또는 알코올에 의해서, 또는 아세테이트, 아세틸, 메틸 및 메톡시 기를 비롯한, 에스테르 또는 에테르 기를 생성하는 것과 같은 화학 반응에 의해서 유래된다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "라디칼" (종종 자유 라디칼로 지칭함) 은 개방 쉘 형상 내에 홀 전자를 갖는 원자, 분자, 또는 이온을 나타낸다.본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코어-연결-암 구조"는, 2개 이상의 선형 중합체 모노라디칼 (암이라 지칭됨)이 분자 또는 2개 이상의 라디칼의 거대분자 멀티라디칼인 코어에 연결된, 중합체 - 블록 공중합체 또는 분지형 거대분자 - 구조를 나타낸다. 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체는 코어-연결-암 중합체이다.

[0042] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코어-연결-암 중합체"는 덴드리머성(dendrimeric) 중합체, 덴드리성(dendritic) 중합체, 덴드리머, 과분지형 중합체 또는 선형 단독중합체, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 [PEG]을 포함하지 않는다.

[0043] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "연결된"은 암의 거동이

[0044] (1) 코어의 하나의 라디칼 기와 조합된 화학 결합, 또는

[0045] (2) 다이라디칼의 하나의 라디칼 기에 형성된 화학 결합 (다이라디칼의 다른 라디칼 기는 코어에 연결됨)에 의해서 코어에 연결된 것을 나타낸다. 암 또는 코어 중 적어도 하나는 올리고머성이거나 또는 중합체성일 수 있다. 코어는 단일 종, 올리고머, 또는 중합체일 수 있다.

[0046] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "연결"은 코어의 라디칼을 암 모노라디칼과 조합하여 형성된 결합, 또는 코어의 라디칼에 대한 하나의 결합 및 암 모노라디칼을 갖는 하나의 결합을 형성하는 다이라디칼 기를 나타

낸다. 어떤 경우에도, 암 모노라디칼은 그 암의 반복 단위에 연결되지 않는다.

[0047] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코움(comb) 중합체"는 선형 주 사슬을 갖는 거대분자로 구성된 코어-연결-암 중합체를 나타내며, 이것으로부터 많은, 전형적으로는 가변되는 수의 선형 중합체성 측 사슬이 발산되며, 이로 인해서 코움 형상과 닮아진다. 분지 위치가 공지된 코움 중합체는 실제 코움 중합체이다. 코움 중합체는 고밀도의 측 사슬을 갖는 그래프트 공중합체로 간주될 수 있다. 분지 지점이 몇개의 원자, 예를 들어 4개, 3개, 2개 또는 하나의 원자에 의해서 분리될 경우, 코움 중합체는 브러쉬(brush) 중합체로 지칭될 수 있다.

[0048] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "별형 중합체"는 3개 이상의 본질적으로 선형인 중합체성 암이 발산되는 코어 또는 중심 분지 지점을 갖는 코어-연결-암 중합체를 나타낸다. 중심 분지 지점 또는 코어는 단일 원자이거나 또는 분자량이 약 24 내지 약 1,000인 화학 기일 수 있다. 코어는 반복 코어 단위를 포함할 수 있다. 별형 중합체의 코어 그 자체는 구조 내에서 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. 본질적으로 선형인 중합체성 암은 1 내지 약 20개의 중질(heavy) (수소가 아님) 원자를 함유하는 분지를 가질 수 있지만, 이들 분지는 중심 분지 지점 또는 코어로부터 발산되는 중합체성 암을 형성하는 것과 동일한 중합 방법에 의해서 형성되거나 연장되지 않는다. 이러한 방식에서, 별형 중합체는 과분지형 및 덴드리성 중합체와 상이하다.

[0049] 별형 중합체의 암의 총 분자량 대 총 코어의 총 MW의 비율은 적어도 3:1 또는 이것을 초과한다.

[0050] n개의 선형 사슬을 갖는 별형 중합체는 n개-암의 별형으로 지칭된다. 별형 중합체는 코어로서 하나의 분자종을 가질 수 있으며, 암 내의 반복 단위의 수는 가변적이거나 또는 암 내에서 상이한 반복 단위를 갖는다.

[0051] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "폴리올"은 유기 반응에 이용가능한 다수의 하이드록실 작용기를 갖는 화합물을 나타낸다. 하이드록실 기가 2개인 분자는 다이올이며, 3개이면 트라이올이며, 4개이면 테트라올이다.본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "별형 폴리올"은 본질적으로 선형인 중합체성 암이 총 3개 이상의 하이드록실 기를 함께 포함하는 별형 중합체를 나타낸다.

[0052] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "덴드리성 중합체", "덴드리머", "덴드리머성 중합체"는 단일의 비-반복 단위로부터 발산되는 규칙적인 케스케이드-유사 분지화 구조 형태를 갖는 하나 이상의 하위사슬 (덴드론(dendron))으로 구성되는 중합체를 나타낸다. 덴드론은 연결성이 3 이상인 반복 단위를 배타적으로 갖는 규칙적인 분지형 사슬이다. 이 용어가 본 명세서에서 사용되는 것처럼, 이러한 중합체는 코어-연결-암 중합체가 아니다.

[0053] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "과분지형 중합체"는 임의의 선형 하위사슬이 적어도 2개의 다른 하위사슬에 대한 방향으로 생성될 수 있는 고도로 분지화되고, 램덤하게 분지화된 거대분자인 중합체를 나타낸다. 덴드리머성 및 과분지형 중합체의 정의에 대해서는 피.제이. 플로리(P. J. Flory)의 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718], 및 에이치. 프레이(H. Frey) 등의 문헌 [Chem. Eur. J. 2000, 6, no. 14, 2499]를 참고한다.

[0054] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "과분지형 폴리올"은 중합체가 폴리올인 과분지형 중합체를 나타낸다. 과분지형 거대분자의 예에는 각각 퍼스토프 스페셜티 케미컬스 에이비(Perstorp Specialty Chemicals AB) (스웨덴 소재)로부터 입수가능한 볼톤(Boltorn)® H20, 볼톤® H30, 및 볼톤® H40이 포함된다.

[0055] 에이베크(Eibeck) 등의 미국 특허 출원 공보 제2008/0045668호에서 사용된 바와 같이, 과분지형 은 분지화도, 즉, 분자 당 덴드리성 연결의 평균수와 말단기의 평균수의 합이 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 가장 바람직하게는 20 내지 95%인 것을 나타낸다. 에이베크 등의 경우, "덴드리머성"은 분지화도가 99.9 내지 100%인 것을 의미한다. "분지화도"의 정의에 대해서는, 에이치. 프레이(H. Frey) 등의 문헌 [(1997) Acta Polym. 48:30]를 참고한다.

[0056] 또한, 에이베크 등은 구조적 및 분자적 비균일성을 갖는 하이드록실 기 및 카르보네이트를 갖는 가교결합되지 않은 거대분자인 중합체를 나타내기 위해서 용어 "과분지형 폴리카르보네이트"를 사용한다. 에이베크 등은 이들 거대분자의 구조는 덴드리머와 동일한 방식으로 중심 분자를 중심으로 할 수 있지만, 분지는 균일하지 않은 사슬 길이를 가질 수 있다고 주장한다. 부가적으로, 이들 거대분자는 또한 작용성 펜던트기를 가진 선형 구조를 가질 수 있거나, 또는 선형 및 분지형 분자 부분을 갖는, 2개의 극단부(extreme)를 조합할 수 있다.

[0057] 에이베크 정의는 본 명세서에서 사용되는 것에 필수적으로 상응하는 것은 아니다.

[0058] 범위

[0059] 분명히 달리 언급되지 않는 한, 본 명세서에서 언급된 임의의 범위는 명확하게 이의 종점을 포함한다. 이러한

쌍이 본 명세서에서 개별적으로 개시되어 있는지에 관계없이, 범위로서의 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터의 언급은 구체적으로 임의의 큰 범위의 한계값과 임의의 작은 범위의 한계값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 개시한다. 본 명세서에 기재된 방법 및 물품은 본 명세서에서 범위를 규정하는데 개시된 특정 값에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 바람직한 변형

[0061] 본 명세서에 기재된 방법, 조성물 및 물품의 물질, 방법, 단계, 값 및/또는 범위 등 - 바람직한 변형으로서 식별되는 지에 관계 없이 -과 관련된 본 개시물에서의 임의의 변형은 구체적으로 이러한 물질, 방법, 단계, 값, 범위 등의 임의의 조합을 포함하는 임의의 방법 및 물품을 개시하려는 의도이다. 특허청구범위에 대한 정확하고 충분한 지지를 제공하려는 목적으로, 임의의 이러한 개시된 조합은 구체적으로 본 명세서에 기재된 방법, 조성물, 및 물품의 바람직한 변형인 것을 의도한다.

[0062] 일반적으로

[0063] 본 명세서에서는 폴리옥시메틸렌 조성물을 기재하는데, 이 조성물은

[0064] (a) 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체 50 내지 99.5 중량%;

[0065] (b) 적어도 하나의 중합체 0.5 내지 10 중량%;

[0066] (c) 하나 이상의 충전제 0 내지 30 중량%; 및

[0067] (d) 첨가제 0 내지 10 중량%를 포함하며,

[0068] 여기서, (a), (b), (c), 및 (d)의 총 중량%는 100%이며,

[0069] 여기서, (b)의 적어도 하나의 중합체는

[0070] (I)

[0071] 코어가 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암에 부착된, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0072] (II) 각각의 암이 반복 단위를 포함하고,

[0073] 코어가 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착되고;

[0074] 코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비가 3을 초과하는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0075] (III) 코어의 분자량이 118 내지 1000이고;

[0076] 각각의 연결이 결합, $\cdot O \cdot$, $\cdot CH_2O \cdot$, 및 이들 연결의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 폴리올;

[0077] (IV) (I), (II), 및 (III)의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0078] 여기서, 적어도 하나의 중합체 b)의 코어-연결-암 구조 내의 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10 000, 바람직하게는 1800 내지 10 000의 범위이다.

[0079] 또한, 본 명세서는 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물의 제조 방법을 기재하며, 이 방법은

[0080] (a) (i) 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체 50 내지 99.5 중량%;

[0081] (ii) 적어도 하나의 중합체 0.5 내지 10 중량%;

[0082] (iii) 하나 이상의 충전제 0 내지 30 중량%; 및

[0083] (iv) 첨가제 0 내지 10 중량%를 제공하는 단계, 및

[0084] (b) (i), (ii), (iii) 및 (iv)를 배합하는 단계를 포함하며,

[0085] 여기서, (i), (ii), (iii), 및 (iv)의 총 중량%는 100%이고,

[0086] 여기서, (ii)의 적어도 하나의 중합체는

[0087] (I) 코어가 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암에 부착된, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0088] (II) 각각의 암이 반복 단위를 포함하고,

[0089] 코어가 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착되고;

[0090] 코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비가 3을 초과하는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0091] (III) 코어의 분자량이 118 내지 1000이고;

[0092] 각각의 연결이 결합, ·O·, ·CH_2O·, 및 이들 연결의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 폴리올; 및

[0093] (IV) (I), (II), 및 (III)의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0094] 여기서, 적어도 하나의 중합체 (ii)의 코어-연결-암 구조 내의 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10 000, 바람직하게는 1800 내지 10 000의 범위이다.

[0095] 또한, 본 명세서는 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물을 포함하는 물품의 제조 방법을 기재하며, 이 방법은

[0096] 폴리옥시메틸렌 조성물을 성형하여 물품을 생성하는 단계를 포함하며,

[0097] 폴리옥시메틸렌 조성물은

[0098] (a) 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체 50 내지 99.5 중량%;

[0099] (b) 적어도 하나의 중합체 0.5 내지 10 중량%;

[0100] (c) 하나 이상의 충전제 0 내지 30 중량%; 및

[0101] (d) 첨가제 0 내지 10 중량%를 포함하며,

[0102] 여기서, (a), (b), (c), 및 (d)의 총 중량%는 100%이며,

[0103] 여기서, (b)의 적어도 하나의 중합체는

[0104] (I) 코어가 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암에 부착된, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0105] (II) 각각의 암이 반복 단위를 포함하고,

[0106] 코어가 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착되고;

[0107] 코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비가 3을 초과하는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 중합체;

[0108] (III) 코어의 분자량이 118 내지 1000이고;

[0109] 각각의 연결이 결합, ·O·, ·CH_2O·, 및 이들 연결의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 코어-연결-암 구조를 갖는 하나 이상의 폴리올; 및

[0110] (IV) (I), (II), 및 (III)의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0111] 여기서, 적어도 하나의 중합체 (b)의 코어-연결-암 구조 내의 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10,000 범위이고,

[0112] 여기서, 성형된 폴리옥시메틸렌 조성물은

[0113] (A) 220℃ 및 100 s^{-1}의 전단 속도에서 ASTM D3835에 의해서 측정할 경우 용융 점도 안정성이 -0.005를 초과하고, 동시에, ASTM D 256 - 06a에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 때 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10% 증가하는 특성;

[0114] (B) 220℃ 및 55 초$^{-1}$의 전단 속도에서 ASTM D-3835에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 상대 겉보기 모세관 용융 점도와 비교할 때 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 감소하는 특성; 및

[0115] (C) 타입 I 시편으로 성형 시, 50 ㎜/분의 시험 속도에서 ASTM D638-08에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 파단신율과 비교할 때 파단신율이 적어도 4% 증가하는 특성으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 나타낸다.

[0116] 또한, 본 명세서는 상기 제조 방법으로부터 제조된 물품 뿐만 아니라 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물을 포함하는 물품을 기재한다.

[0117] 또한, 본 명세서는 노치 아이조드 충격 강도를 증가시키고, 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 감소시키고, 파단신율을 증가시키면서, 용융 점도 안정성을 얻는 방법을 기재한다. 이들 방법 각각은 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물을 성형하는 단계를 포함하며;

[0118] 여기서, 성형된 폴리옥시메틸렌 조성물은

[0119] - 220℃ 및 100 s^{-1}의 전단 속도에서 ASTM D3835에 의해서 측정할 경우 용융 점도 안정성이 -0.005를 초과하고, 동시에, ASTM D 256 - 06a에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 때 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10% 증가하는 특성;

[0120] - 220℃ 및 55 초$^{-1}$의 전단 속도에서 ASTM D-3835에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 상대 겉보기 모세관 용융 점도와 비교할 때 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 감소하는 특성; 및

[0121] - 타입 I 시편으로 성형 시, 50 ㎜/분의 시험 속도에서 ASTM D638-08에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 파단신율과 비교할 때 파단신율이 적어도 4% 증가하는 특성으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 나타낸다.

[0122] 또한, 본 명세서에 기재된 방법은 ASTM D 256 - 06a에 의해서 측정할 경우, 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 때, 본 명세서에 기재된 성형된 POM 조성물의 노치 아이조드 충격 강도를 적어도 10% 증가시키는 것을 포함한다.

[0123] 용융 시, 본 명세서에 기재된 POM 조성물은 조건 190℃/2.16 kg에서 ASTM D1238-04c에 의해서 측정할 경우 중합체 용융 질량 유량이 0.1 내지 50 그램/10 분 범위일 수 있다.

[0124] 또한, 본 명세서에 기재된 POM 조성물은, 성형되고, 본 명세서에 정의된 유동 길이 시험 조건 하에서 시험할 경우, 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 유동 길이와 비교할 때 유동 길이가 적어도 5% 증가된다.

[0125] 본 명세서에 기재된 조성물, 방법 및 물품에서, 코어-연결-암 구조는 코어, 연결 및 암의 배열이 서로에 대해서 변할 수 있으며, 즉, 이의 중합체성 구조 형태가 변할 수 있다. 이러한 변형에는 하기 배열이 포함된다:

[0126] (A) 코어는 하나 이상의 탄소 원자 - 이들 중 어떤 것도 카르보네이트 탄소 (OC(=O)O)가 아님 -를 포함하고, 적어도 3개의 암에 부착된다. 또한, 코어 탄소는 선택적으로는 에스테르 카르보닐 탄소 (두껍게 표시됨: OC(=O)C)일 수 없다. 또한, 이러한 변형에서, 각각의 연결은 결합일 수 있다; 또는

[0127] (B) 각각의 암은 반복 단위를 포함한다. 코어는 분자량이 45를 초과하고, 암의 반복 단위를 포함하지 않고, 하나를 초과하는 암에 부착된다. 코어-연결-암 구조 내의 코어에 대한 암의 질량비는 3을 초과한다; 또는

[0128] (C) 중합체는 각각의 코어의 분자량이 118 내지 1000인 코어-연결- 암 구조의 폴리올이다.

[0129] 각각의 연결은 암에 부착되며, 각각의 연결은 결합, ·O·, ·CH2O·, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들 변형 중 임의의 변형에서, 각각의 암의 수평균 분자량은 500 내지 10 000, 바람직하게는 1800 내지 10 000 범위이다.

[0130] 또한, 본 명세서에 기재된 조성물, 방법 및 물품에서, 임의의 코어-연결-암 구조 내의 코어는 1 내지 500개의 임의의 정수 개수의 탄소 원자를 포함할 수 있고/거나, 12 내지 10 000의 임의의 소수값의 분자량을 가질 수 있고/거나, 상응하는 수의 연결에 의해서 2 내지 24개의 임의의 정수 개수의 암에 연결될 수 있다. 연결은 결합, ·O·, ·S·, ·CH_2O·, ·O(C=O)O·, ·O(C=O)· 등 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다이라디칼이 상이한 2개의 라디칼을 포함하는 경우, 이들 라디칼 중 하나는 코어 라디칼과 결합할 수 있고, 다른 라디칼은 암 모노라디칼과 상응하게 결합한다.

[0131] 본 명세서에 기재된 임의의 코어-연결-암 구조에서, 코어에 부착된 적어도 하나의 암은 ·H, ·OH, ·R, ·C(=O)OR, ·C(=O)NR_2, ·C(=O)NHR, ·C(=O)NH_2, ·OC(=O)R, ·C(=O)R, ·OR, 및 ·X로부터 선택되는 종결기를 가질 수 있으며, 여기서, R은 1개 내지 12개 탄소 원자의 임의로 치환된 알킬, 사이클릭, 사이클로알킬, 또는 방향족 기이고, X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 연결은 바람직하게는 과산화물, 즉, 산소-산소 단일 결합 또는 과산화물 음이온 ($[O-O]^{2-}$)을 함유하는 화합물이 아니다.

[0132] 암의 수는 2 내지 24의 임의의 정수일 수 있다. 각각의 암의 분자량은 100 내지 20 000 이하의 임의의 값 범위일 수 있다. 바람직하게는, 각각의 암의 분자량은 1800 내지 10 000, 보다 바람직하게는 2000 내지 10 000, 보다 더 바람직하게는 2500 내지 5000이다. 각각의 암은 폴리에테르를 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다.

[0133] 본 명세서에 기재된 조성물

[0134] (a) 폴리옥시메틸렌 [POMS]

[0135] 본 명세서에 기재된 조성물, 방법 및 물품에 사용된 폴리옥시메틸렌 중합체는 단독중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리옥시메틸렌 단독중합체는 포름알데히드의 단독중합체 또는 포름알데히드의 사이클릭 올리고머, 예를 들어, 트라이옥산 및 테트라옥산을 포함한다.

[0136] 폴리옥시메틸렌 공중합체는 포름알데히드의 공중합체 또는 포름알데히드의 사이클릭 올리고머 및 중합체 사슬 내에 적어도 2개의 인접한 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌 기를 산출하는 단량체를 포함한다. 또한, 중합체 사슬 내에 적어도 2개의 인접한 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌 기를 산출하는 다른 단량체를 포함한다.

[0137] 공단량체는 카와구치(Kawaguchi) 등의 미국 특허 출원 공보 제2005/0182200호 및 앞서 기재된 에이베크 등의 특허에서와 같은 선형, 분지형 또는 가교결합된 POM을 제공할 수 있다. POM 공중합체를 제조하는데 통상적으로 사용되는 공단량체는 알킬렌 옥사이드가 없는 것, 및 2 내지 12개 탄소 원자의 알킬렌 옥사이드를 갖는 것 및 포름알데히드와 이들의 사이클릭 부가 생성물을 포함한다. 공단량체의 양은 일반적으로 POM 중합체의 총 중량의 약 20 중량% 이하, 바람직하게는 약 15 중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 2 중량%이다.

[0138] 본 명세서에 기재되고, 본 명세서에 기재된 방법 및 물품에서 사용되는 용융된 POM 조성물은 조건 190/2.16에서 ASTM D1238-04c에 의해서 측정할 경우, 중합체 용융 질량 유량이 0.1 내지 50 그램/10 분 이하 (이 수치 포함)의 임의의 소수값 범위인 것에 의해서 특징화될 수 있다.

[0139] 이들 POM 조성물 중의 하나 이상의 POM 중합체의 양은 성분 a), b), c) 및 d) 전체를 포함하는 총 POM 조성물의 50 내지 99.99 중량% 이하 (이 수치 포함)의 임의의 소수값 범위이다.

[0140] (b) 코어-연결-암 [CLA] 중합체

[0141] 본 명세서에 기재된 조성물, 방법 및 물품에 유용한 중합체는 코어-연결-암 구조를 갖는다. 이들 중합체는 또한 본 명세서에서 "코어-연결-암 중합체" (CLA 중합체로 약칭됨)로서 지칭된다. 이들 중합체는 옥시메틸렌의 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 즉, 이들은 ·CH_2O·의 반복 단위의 2개 이상의 인스턴스(instance)를 가질 수 있거나, 또는 대안적으로는, 옥시메틸렌의 다이머, 트라이머, 또는 테트라머의 모든 인스턴스 (즉 ·CH_2OCH_2O·, ·$CH_2OCH_2OCH_2O$·, 또는 ·$CH_2OCH_2OCH_2OCH_2O$·)가 없을 수 있다. 즉, 이들 중합체의 코어, 암, 또는 연결 중 임의의 것은 임의의 가능한 순열로 옥시메틸렌의 올리고머 또는 중합체를 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다.

[0142] CLA 중합체는 B가 코어로서 작용하고, 암 A, 또는 암 A와 C에 직접 결합된 ABA 또는 ABC 유형의 블록 공중합체; 또는 분지형 코어, 2개 이상의 암 및 연결을 갖는 분지형 거대분자; 및/또는 이들의 조합일 수 있다.

[0143] CLA 중합체의 예에는 정확수의 암을 갖는 별형 중합체, 예를 들어 하기 중합체가 포함된다:

[0144] CAS 등록 번호가 [30599-15-6]인 4개 암의 별형을 형성하기 위한 2,2-비스(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0145] CAS 등록 번호가 [185069-79-8]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 트라이글리세롤과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0146] CAS 등록 번호가 [82860-15-9]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 자일리톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0147] CAS 등록 번호가 [185225-73-4]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 아라비니톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0148] CAS 등록 번호가 [61931-73-5]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 글루코스와 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0149] CAS 등록 번호가 [879220-91-4]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 칼락토스와 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0150] CAS 등록 번호가 [185036-03-7]인 5개 암의 별형을 형성하기 위한 프럭토스와 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0151] CAS 등록 번호가 [50977-32-7]인 6개 암의 별형 중합체를 형성하기 위한 다이펜타에리트리톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0152] CAS 등록 번호가 [57639-81-3]인 6개 암의 별형 중합체를 형성하기 위한 만니톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0153] CAS 등록 번호가 [503446-79-5]인 9개 암의 별형 중합체를 형성하기 위한 말티톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물;

[0154] CAS 등록 번호가 [53694-15-8]인 6개 암의 별형 중합체를 형성하기 위한 소르비톨과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물, 및

[0155] CAS 등록 번호가 [91372-14-4]인 8개 암의 별형을 형성하기 위한 헥사글리세롤과 에틸렌 옥사이드의 반응 생성물.

[0156] 유사한 코어-연결-암 중합체 (별형 중합체)는 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리트라이메틸렌 옥사이드, 또는 폴리부틸렌 옥사이드 중합체를 갖는 암을 갖는 폴리프로필렌 옥사이드, 옥세탄, 테트라하이드로푸란 또는 다른 사슬 연장제로 형성될 수 있다.

[0157] 유사한 코어-연결-암 구조 또는 적어도 3개의 암을 갖는 별형 구조는 3개 이상의 하이드록실 기를 갖는 화합물, 예컨대: 글리세롤, 다이글리세롤, 트라이글리세롤, 테트라글리세롤, 펜타글리세롤, 헥사글리세롤, 헵타글리세롤, 옥타글리세롤, 노나글리세롤, 데카글리세롤, 운데카글리세롤, 도데카글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트라이메틸올프로판), 트라이메틸올메탄, 트라이메틸올에탄, 트라이메틸올프로판, 1,2,4-부탄트라이올, 트리스(하이드록시메틸)아민, 트리스(하이드록시에틸)아민, 트리스(하이드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, 트라이펜타에리트리톨, 폴리펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시메틸)아이소시아누레이트, 트리스(하이드록시에틸)아이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트라이하이드록시톨루엔, 트라이하이드록시다이메틸벤젠, 플로로글루사이드, 헥사하이드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트라이메탄올, 1,1,1-트리스(4′-하이드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4′-하이드록시페닐)에탄, 리비톨, 질리톨, 아라비니톨,만니톨, 만노스, 메틸 락토사이드, 메틸 셀로바이오사이드, 메틸 말토사이드, 글루코갈린, 말티톨, 락티톨, 글리세릴 말토사이드, 글리세릴 셀로바오사이드, 글리세릴 락토사이드, 메틸 라피노사이드, 메틸 말토트라이오사이드, 메틸 셀로트라이오사이드, 라피노스, 말토트라이오스, 셀로트라이오스, 글리세릴 말토트라이사이드 등, 또는 당, 예를 들어 글루코스 등, 또는 3가 또는 보다 높은 작용가의 알코올을 기재로 하는 보다 큰 작용가의 폴리에테르올로부터 에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 또는 부틸렌 옥사이드 등 뿐만 아니라 이들의 혼합물과의 반응을 통해서 형성될 수 있다.

[0158] 본 명세서에 기재된 조성물, 방법, 및 물품은 본 명세서에 기재된 코어-연결-암 중합체의 임의의 1개 또는 조합을 0.1 내지 10 중량% 이하 (이 수치 포함) (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 및 5.0 중량%포함)의 임의의 소수값으로 포함할 수 있다.

[0159] 코어

[0160] 본 명세서에 기재된 CLA 중합체 내의 코어는 2개 이상의 라디칼 기, 바람직하게는 3개 이상의 라디칼 기의 멀티라디칼을 포함하며, 이들 각각은 암에 연결된다. 코어는 다이라디칼, 트라이라디칼 등일 수 있는 코어 단위로 형성되며, 이것은 단독으로 또는 반복적으로 존재할 수 있다. 코어 단위는 2 내지 100 이하, 바람직하게는 2 내지 20회의 임의의 정수 횟수가 반복될 수 있다.

[0161] 반복될 수 있는 코어 단위는 $\cdot CH_2C(CH2O\cdot)_3$, $\cdot CH_2C(CH_2O\cdot)_2CH_2OCH_2C(CH_2O\cdot)_3$, $\cdot CH_2C(CH_2CH_3)(CH_2O\cdot)_2$, $\cdot OCH_2CH(O\cdot)CH_2\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)$ $CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 경우에, 특정 단위는, 조성물 중의 코어-연결-암 중합체, 폴리옥시메틸렌 중합체, 또는 다른 첨가제에 보다 큰 안정성을 제공하도록 코어에서 배제된다. 배제되는 단위는 $\cdot OC(=O)O\cdot$, $\cdot C(=O)O\cdot$, $\cdot CH_2CH_2O\cdot$, $\cdot CH_2CH_2OCH_2CH_2O\cdot$, $\cdot CH_2OCH_2OCH_2O\cdot$, $\cdot NH_2$, $\cdot NRH$, CO_2H, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.코어-연결-암 중합체의 분포의 코어는 완전히 단분산될 수 있고, 즉 하나의 구조여서 하나의 분자식, 분자량을 가지거나, 또는 대안으로는 상이한 수의 반복 단위를 갖는다.

[0162] 코어는 단일 결합, 라디칼 또는 단일, 라디칼 및 다중 결합의 임의의 조합을 가질 수 있는 탄소를 포함할 수 있으며, 이들은 연결에 부착되거나 또는 암에 간접적으로 부착된다. 탄소에 대한 다중 결합은 다른 탄소, 산소 또는 질소 원자에 대한 결합을 포함하거나 또는 배제할 수 있다. 방향족 구조는 코어에 포함되거나 또는 코어에서 배제될 수 있다.

[0163] 탄소를 갖는 것 이외에, 코어는 산소, 질소, 수소, 황, 불소, 염소, 이들의 조합, 뿐만 아니라 다른 원자를 포함하거나 또는 배제할 수 있다. 코어 원자들 간의 결합은 본 기술 분야에 임의로 공지되어 있을 수 있다. 고리, 예컨대 3개, 4개, 5개, 6개 및 6개를 초과하지만 40개보다 적은 고리 원자의 고리가 코어 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다.

[0164] 코어는 2 내지 24개 이하 (이 수치 포함)의 임의의 정수 개수의 라디칼을 갖는 멀티라디칼일 수 있다. 따라서, 코어는 2 내지 24개 이하 (이 수치 포함)의 임의의 정수 개수의 암에 연결될 수 있다. 코어 탄소 원자의 수는 1 내지 500개 이하 (이 수치 포함)의 임의의 정수값 범위일 수 있다.

[0165] ABA 및 ABC 블록 공중합체는, B 분절이 다이라디칼 코어 (코어가 2개의 라디칼 기를 가짐을 의미함)이고, 각각 2개의 암에 부착된 코어-연결-암 중합체의 예이다. 중합체의 B 단위는 코어이며, 중합체는 동일하거나 ("A") 또는 상이한 반복 단위 ("A" 및 "C")를 각각 포함한다. 블록 공중합체를 사용하는 것은 단독중합체 또는 랜덤 공중합체가 갖지 않는 코어-연결-암 구조의 생성을 용이하게 한다. 명확하게는, 단독중합체 및 랜덤 공중합체는 코어-연결-암 중합체일 수 없다.

[0166] CLA 중합체가 3개 이상의 암을 함유할 경우, 코어는 본 기술 분야에서 인지되는 임의의 방식으로, 예컨대 별형 분지화, 코움 분지화, 덴드리성 분지화 및 과분지화와 같이 분지화된다. 분지화 원자는 탄소 또는 질소 또는 다른 원자일 수 있다. 코어가 단분산된 경우, 샘플 내의 개별 CLA 중합체는 그 샘플 내의 임의의 다른 코어와 동일한 길이의 코어를 갖는다.

[0167] 코어가 올리고머성이고, 단분산되지 않은 경우, 샘플 또는 CLA 중합체의 분포를 기술하는 2가지 방식이 존재한다. 코어 다분산도로 인해서, 샘플 내의 개별 CLA 중합체가 실제로 그 샘플 내의 임의의 다른 코어와 동일하거나 또는 상이한 길이의 코어를 가질 수 있다.

[0168] 예를 들어, 8개-암의 CLA 중합체는 헥사글리세롤로부터 발생된다. 그러나, 올리고글리세롤의 모집단으로부터 유래된 8개-암의 CLA 중합체는 8개의 암보다 적거나 많은 암을 갖는 CLA 중합체를 포함할 수 있다. CLA 중합체가 발생된 올리고글리세롤은 순수한 헥사글리세롤보다 크거나 작은 코어를 가질 수 있다. 따라서, 7개의 암을 갖는 CLA 중합체를 20%, 9개의 암을 갖는 것을 20%, 및 8개의 암을 갖는 것을 나머지 60% 함유하는 8개-암의 CLA 중합체의 샘플을 설명하는 데에는 다양한 방식이 존재한다:

[0169] (1) 평균 8개 암을 갖는 CLA 중합체로서; 또는

[0170] (2) 평균 8개 암을 갖는 CLA 중합체의 분포로서; 또는

[0171] (3) 상이한 CLA 중합체의 혼합물로서: 20%의 7개-암의 CLA 중합체, 20%의 9개-암의 CLA 중합체 및 60%의 8개-

암의 CLA 중합체. 바람직한 설명은 (1)에 기재된 것이다.

[0172] 또한, 올리고머성인 경우, 코어는 몇개의 구조 이성질체 중 임의의 하나로 존재할 수 있다. 예를 들어, 헥사글리세롤은 선형, 분지형, 또는 사이클릭형일 수 있고, 글리세롤 잔기를 연결하는 결합은 글리세롤의 1차 또는 2차 하이드록실 기로부터 유래된 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0173] 코어의 분자량은 12 내지 10,000 이하 (이 수치 포함)의 임의의 값 범위일 수 있다. CLA 중합체 내의 코어는 동일하거나 또는 상이한 분자량일 수 있다. 코어의 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비 - 또한 다분산도로 지칭됨 -는 1 내지 5 이하 (이 수치 포함)의 임의의 소수값일 수있다.

[0174] 연결

[0175] CLA 중합체 내의 연결은 코어를 암에 부착한다. 사이 원자(들)에 의해서 분리된 단일 결합 또는 2개의 결합이 존재할 수 있다. 단일 결합일 경우, 연결은 코어 라디칼을 암 라디칼과 조합함으로써 형성된다. 2개의 결합이 사이 원자(들) 또는 작용기에 의해서 분리된 경우, 연결은 제1 라디칼이 코어 라디칼에 결합되고, 제2 라디칼은 암 모노라디칼에 결합된 다이라디칼로 구성된다. 이러한 연결의 예는 하기에 두껍게 표시되어 있다: (암· ·O·)$_n$코어 (에테르 연결), (암· ·S·)$_n$코어 (티오에테르 연결), (암· ·O(C=O)O·)$_n$코어 (카르보네이트 연결), (암· ·O(C=O)·)$_n$코어 (옥시카르보닐 연결), (암· ·(C=O)O·)$_n$코어 (카르보닐옥시 연결), (암· ·CH_2O·)$_n$코어 (메틸렌옥시 연결), (암· ·OCH_2·)$_n$코어 (옥시메틸렌 연결) 등 및 이들의 임의의 조합. 코어-연결-암 중합체 내의 각종 연결은 동일하거나 또는 상이하거나 또는 이들의 임의의 조합일 수 있고, 여기서, n은 암의 수이다. 코어-연결-암 중합체 내의 연결은 중합체 내의 임의의 다른 연결과 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 연결은 암과 코어 간에 O-O 또는 S-S 결합을 형성하지 않는다.

[0176] 암

[0177] 본 명세서에 기재된 CLA 중합체 내의 각각의 암은 종결기를 갖고 반복 단위, 즉 단량체성 단위를 가질 수 있는 선형 중합체 모노라디칼을 포함한다. 암의 종결기는 코어에 직접 부착되거나 또는 직접 부착되지 않을 수 있다. 암이 반복 단위를 가질 경우, 종결기는 코어에 말단인 반복 단위에 부착된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 CLA 중합체 내의 각각의 암은 본질적으로 선형일 수 있다. 본 명세서에 기재된 CLA 중합체가 완전히 선형인 암을 포함하는 경우, 종결기의 수는 암의 수와 같다.

[0178] 단일 코어에 부착된 상이한 암은 동일하거나 또는 상이한 수의 반복 단위 뿐만 아니라 임의의 다른 부착된 암과 동일하거나 또는 상이한 종결기를 가질 수 있다. 종결기는 ·H, ·OH, ·R, ·C(=O)OR, ·C(=O)NR_2, ·C(=O)NHR, ·C(=O)NH_2, ·OC(=O)R, ·C(=O)R, ·OR, 및 ·X를 포함하거나 또는 배제할 수 있으며, 여기서, R은 1개 내지 12개 탄소의 임의로 치환된 알킬, 사이클릭, 사이클로알킬, 또는 방향족 기이고, X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 암의 반복 단위는 하기 조건에 따라서 선택될 수 있다:

[0179] (1) 암의 연결 또는 종결기가 가능한 적은 수의 원자를 가짐 (이는 실제로 암의 반복 단위의 수를 최대화함); 또는

[0180] (2) 종결기 모노라디칼이 코어에 직접 결합됨 (이는 암이 0의 반복 단위를 가짐을 의미함); 또는

[0181] (3) 암이 (1)의 최대값 내지 (2)의 최소값의 특정 반복 단위의 수를 갖도록 선택됨.

[0182] 암 반복 단위는 임의의 부류의 다이라디칼, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드로부터의 다이라디칼, 또는 축합 또는 자유-라디칼 중합의 다른 단위, 예컨대 카르포락탐, 카프로락톤, 메타크릴 에스테르 등으로부터의 다른 단위일 수 있다. 코어-연결-암 중합체 내의 암의 반복 단위는 임의의 다른 암과 동일하거나 또는 상이할 수 있고/거나 코어 단위 또는 연결 단위와 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0183] 코어 구조, 코어 내의 분지화 원자의 수, 및 성장시켜 코어에 암을 부착하는 방식에 따라서, 2개의 암만큼 적고, 24개 암만큼 많은 수가 코어에 부착될 수 있다.

[0184] 동일한 코어에 부착된 암은 동일하거나 또는 상이한 분자량을 가질 수 있다. 다분산도, 즉, 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비는 1 내지 5 이하 (이 수치 포함)의 임의의 소수값일 수 있다. 코어-연결-암 중합체 내의 임의의 암의 분자량은 100 내지 20 000 이하 (이 수치 포함)의 임의의 값일 수 있다. 바람직하게는, 암 각각의 분자량은 1800 내지 10 000, 보다 바람직하게는 2000 내지 10 000, 보다 더 바람직하게는 2500 내지 10 000, 보다 더 바람직하게는 2000 내지 5000 범위이다.

[0185] 코어에 대한 암의 질량비

[0186] 이들 CLA 중합체 내의 코어에 대한 암의 질량비의 조정은 CLA 중합체가 첨가된 POM 조성물의 유동성을 변화시킨다.

[0187] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "코어에 대한 암의 질량비"는 하기 수학식을 나타낸다:

[0188] $$\frac{(\text{CLA 구조의 분자량} - \text{코어의 분자량}) - \text{연결의 분자량}}{\text{코어의 분자량}}$$

[0189] CLA 구조 내의 연결이 결합 만인 경우, 연결의 분자량은 0과 동일하다. 임의의 CLA 중합체의 경우, 코어에 대한 암의 질량비는 임의의 양의 소수값일 수 있다. 코어에 대한 암의 바람직한 질량비는 1 내지 200 이하 (이 수치 포함), 특히 3 내지 100 이하 (이 수치 포함), 보다 특별하게는 5 내지 80 이하 (이 수치 포함)의 임의의 소수값이다.

[0190] 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체의 제조

[0191] 적어도 3가지 방법을 사용하여 코어-연결-암 중합체를 제조할 수 있다: 1) 코어를 미리 형성된 암에 공유결합시키는 것; 2) 코어로부터 암을 성장시키는 것; 및 3) 암으로부터 코어를 형성하는 것. 상기 기술은 그르제고르즈 라피에니스(Grzegorz Lapienis)의 문헌 [(2009) Star-shaped polymers having PEO arms, Progress in Polymer Science 34:852-892]에 추가로 논의되어 있다. 보다 구체적으로는, 이들 방법은 미리 형성된 코어로부터의 사슬 연장에 의해서 암을 형성하는 것; 미리 형성된 다수의 암을 결합시키는 반응을 통해서 코어를 형성하는 것; 코어 및 암을 동시에 형성하고, 이들을 1 단계로 결합시키는 것; 및 중요하게는, 미리 형성된 코어를 축합 또는 치환 반응에 의해서 미리 형성된 암과 조합하는 것.

[0192] 암은 탄소 상의 하이드록실 기 및 카르복실산을 조합하여 에스테르 및 물을 형성하는 것과 같은 임의의 각종 반응, 예컨대 축합 반응에 의해서 또는 탄소 상의 브롬 기를 카르복실레이트로 치환하여 에스테르 및 브로마이드 이온을 형성하는 것과 같은 친핵성 치환과 같은 치환 반응에 의해서 코어에 공유결합될 수 있다.

[0193] 암은 코어에 부착된 반응성 기 상에서 단량체를 중합함으로써 코어로부터 성장될 수 있다. 예를 들어, ·OH 기에 부착된 $C(CH_2\cdot)_4$ 코어를 함유하는 펜타에리트리톨은 사슬 연장되어 에틸렌 옥사이드와의 반응에 의해서 폴리에틸렌 옥사이드 암을 제공할 수 있다. 허프(Huff) 등의 미국 특허 제6,147,048호 및 자오(Zhao) 등의 미국 특허 제7,589,157호는 이러한 방식으로 코어-연결-암 중합체를 제조하는 방법을 개시한다.

[0194] 암이 서로와 다이머화되거나 올리고머화될 수 있는 작용기를 함유하면, 암을 반응시켜 코어를 형성할 수 있다. 예를 들어, 알켄 및 다이엔 기로 끝나는 암을 딜스-엘더(Diels-Alde) 반응으로 또는 올리고머화에 의해서 조합할 수 있다.

[0195] 코어-연결-암 중합체의 가변성

[0196] 도 1 내지 3 및 이들의 수반된 설명은,

[0197] CLA 중합체의 전체 화학 구조가 동일하게 유지됨에도 불구하고, 연결 및/또는 암과 관련하여, 코어를 식별하는 방법에 따라서 CLA 중합체 내의 코어-연결-암 구조가 다양하게 설명될 수 있다는 것을 예시한다. 도 1 내지 3에서, 모든 수소 ["H"]를 표시한 것은 아니며, 이들 도면에 도시된 임의의 암은 임의의 다른 암과 동일하거나 상이할 수 있다.

[0198] 도 1은 단지 결합인 연결 및 각각 8개 암을 갖는 중합체 (100), (150), 및 (170)를 예시한다. 각각의 중합체는 별형 구조 형태를 갖는다. 각각의 중합체는 상이한 코어 구조를 가지며, 따라서 상이한 암 구조화학을 갖는다.

[0199] 도 1은 통상적으로 입수가능한 올리고글리세롤 혼합물로부터 제조된 코어-연결-암 구조의 가능한 일부 가변성을 예시한다. 이러한 혼합물을 암을 성장시키는 코어로서 사용할 경우, 이들은 8개-암의 중합체를 산출한다. 특히, 도 1a는 종결 연결성의 가변성을 나타내고 도 1b는 분지화의 가변성을 예시하고; 도 1c는 코어가 사이클릭형일 수 있는 것을 예시한다. 또한, 도 1a 및 1b의 코어는 서로의 구조 이성질체를 도시한다.

[0200] 도 1a는 점선으로 둘러싸인 코어 (101)를 갖는 중합체 (100)를 나타낸다. 코어 (101)는 6개의 글리세롤 트라이라디칼의 선형 사슬, $\cdot OCH_2CH(O\cdot)CH_2\cdot$ (예를 들어 (106), (126))의 5개의 반복 코어 단위, 및 $\cdot OCH_2CH$

(·)CH_2O· (116)의 하나의 코어 단위를 포함한다. 화학식이 도시되지 않은 암 (102), (112), (122), 및 (132)은 각각 글리세롤 트라이라디칼 (106), (116), 및 (126)에 부착된다. (암 (132) 및 암 (122)은 트라이라디칼 (126)에 각각 부착된다). 다른 암이 도시되어 있지만, 번호를 부여하지 않았다. 구체적으로, 암 (102)은 내부 산소 (108)에서 내부 글리세롤 트라이라디칼 (106)에 부착된다. 암 (112)은 종결 산소 (118)에서 종결 글리세롤 트라이라디칼 (116)에 부착된다. 암 (132)은 내부 산소 (128)에서 종결 글리세롤 트라이라디칼 (126)에 부착된다. 3개의 암은 $CHCH_2O$· 기에 부착되고, 예를 들어 암 (112)은 트라이라디칼 (116)에 부착되고, 암 (122)은 트라이라디칼 (126)에 부착된다. 5개의 암은 $(CH_2)_2CHO$· 기에 부착되고, 예를 들어 암 (102)은 트라이라디칼 (106) 상에 부착되고, 암 (132)은 트라이라디칼 (126) 상에 부착된다.

[0201] 도 1b는 점선으로 둘러싸인 코어 (151)를 갖는 중합체 (150)를 나타낸다. 코어 (151)는 분지형이며, 6개의 글리세롤 트라이라디칼 ·$OCH_2CH(O·)CH_2$·을 가지며, 이들 중 단지 한개를 (156)으로 번호를 부여하였고, 2개의 내부 분지 지점 (160)이 있다. 암 (152)은 종결 산소 (158)에서 종결 글리세롤 트라이라디칼에 부착된다. 암 (162)은 내부 산소 (168)에서 종결 글리세롤 라디칼에 부착된다.

[0202] 도 1c는 점선으로 둘러싸인 코어 (171)를 갖는 중합체 (170)를 나타낸다. 코어 (171)는 8개의 대칭적으로 배치된 글리세롤 트라이라디칼 ·$OCH_2CH(O·)CH_2$·의 환형을 나타내며, 이들 중 하나를 (176)으로서 번호를 부여한다. 암 (181) 내지 (188) 각각은 내부 산소 (198) (이들 중 단지 하나만 번호를 부여함)에서 내부 글리세롤 트라이라디칼에 부착된다.

[0203] 요약하면, 도 1은 특히, 8개-암의 중합체에 대해서 본 명세서에서 도시된 바와 같은, 올리고글리세롤 기재 코어에 대한 코어-연결-암 구조를 규정하는 일부 가변성을 예시한다. 전체로서, 도 1은 코어의 종결 연결성, 분지화 및 환형화의 가변성을 나타낸다.

[0204] 도 2는 중합체 구조가 4개의 암을 갖는 별형인 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체 (200)를 예시한다. 도 2a 및 2b 모두에서, 모든 수소 ["H"]를 도시한 것은 아니다.

[0205] 도 2a에서, 중합체 (200)는 $C(CH_2O·)_4$에 상응하는 코어 (210)를 갖는다. 연결 (212)은 원자를 포함하지 않지만, O (242)와 C (240) 간의 결합인 O· + ·C에 상응한다. 단지 하나 (242) 및 하나 (240)에 번호를 부여하였다. 연결 (212)은 그 자체의 반응을 의미하지 않고, 구조적 엔터티이다. 즉, 연결은 코어의 라디칼 종결기를 중합체 암의 라디칼 종결기와 조합함으로써 형성된 결합일 수 있다. 4개의 암 중 하나 만을 (226)으로 번호를 부여하였다. 4개의 암 각각은 여기에서 (214), (216), (218), (220)으로 번호 부여된 동일한 다이라디칼 반복 단위, 및 동일한 종결 모노라디칼 (222) (이들 중 단지 하나에만 번호를 부여함)을 포함한다. 그러나, 도시된 바와 같이, 4개의 암 각각은 각각 n, o, p, 및 q로 식별되는, 상이한 수의 반복 단위를 포함할 수 있다. 명확하게, n, o, p, 및 q는 상이하거나 동일할 수 있고, 따라서 4개의 암 각각은 동일하거나 상이한 수의 반복 단위를 가질 수 있다. 따라서, 중합체 (200) 내의 암 각각은 중합체의 임의의 다른 암과 동일하거나 상이한 길이를 가질 수 있다. 종결 모노라디칼 (222)은 수소 라디칼 ·H에 상응한다.

[0206] 이제 도 2b에 관련하여, 중합체 (200)는 도 2a와 동일한 화학 원소를 갖는다. 그럼에도 불구하고, 코어, 연결 및 암이 각각 도 2a에서와 동일한 방식으로 식별되지 않는다. 따라서, 도 2a 및 2b의 코어-연결-암 중합체의 화학 구조가 동일하더라고, 도 2a 및 도 2b의 코어-연결-암 구조는 상이하다.

[0207] 특히, 코어 (260)는 $C(CH_2·)_4$에 상응한다. 중합체 (200)는 암 (276)을 갖는 것으로 식별되며, 그들 중 하나에만 번호를 부여한다. 암 (276)은 하나 이상의 산소를 갖는 것으로써 도 2a의 암 (226)과 상이하게 식별되어 있다. 암 (276)의 다이라디칼 반복 단위 (266)는 ·CH_2CH_2O·에 상응하며, 이것은 도 2a의 반복 단위 (216)와 동일하지만, 배향이 다르다. 4개의 암 각각은 여기에서 (264), (266), (268), (270)으로 번호 부여된 동일한 다이라디칼 반복 단위, 및 동일한 종결 모노라디칼 (272) (이들 중 단지 하나에만 번호를 부여함)을 포함한다. 다이라디칼 반복 단위는 도 2a에서와 상이하게 배향되어 있으며, 종결 모노라디칼 (272)이 ·OH이다. 암은 연결 (262)에 의해서 코어 (260)에 부착된다. 다시, 4개의 암 각각은 각각 n, o, p, 및 q로 식별되는, 동일하거나 상이한 수의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0208] 연결 (262)은 도 2a에서의 것과 상이하게 정의된 암 종결기 상의 산소 라디칼에 코어 탄소를 결합시킨다. 명확하게, 결합으로서의 연결 (262)은 연결 (212)과 동일한 결합이 아니다.

[0209] 도 2a와 도 2b의 비교는, 중합체 (200)의 코어-연결-암 구조를 식별하는 상이한 방식을 나타내며, 임의의 특정

코어-연결-암 중합체의 경우 코어, 연결 및 암을 식별하는 상이한 방식이 존재한다는 것을 예시한다.

[0210] 도 3은 6개의 암을 갖는 별형인 코어-연결-암 구조를 갖는 중합체를 예시한다. 도 3a와 도 3b간의 차이는, 연결에 대해서 코어를 식별하는 상이한 방식이 존재한다는 것을 나타낸다.

[0211] 이제 도 3a를 참고하면, 중합체 (300)는 두껍게 표시되어 있고, ·$OCH_2CH(O·)CH(O·)CH(O·)CH(O·)CH_2O·$인 코어 (310)를 갖는다. 연결 (312)은 원자를 포함하지 않지만, 실제로 코어의 라디칼을 암 모노라디칼과 조합하여 형성된 결합이다. 6개의 암 (이들 중 하나에만 (326)으로서 번호를 부여함) 각각은 다이라디칼 반복 단위 및 종결 모노 라디칼을 포함한다. 6개의 암 각각은 여기에서 (314), (320), (322), (330), (332), 및 (334)로서 번호가 부여된 동일한 다이라디칼 반복 단위, 및 수소 라디칼 ·H에 상응하는 동일한 종결 모노라디칼 (318) (이들 중 하나에만 번호를 부여함)을 포함한다. 반복 단위의 수는 각각 n, o, p, q, r, 및 s이고, 이것은 동일하거나 상이할 수 있어서, 6개의 암 각각은 동일하거나 또는 상이한 수의 반복 단위를 가질 수 있다. 따라서, 중합체 (300) 내의 암 각각은 중합체의 임의의 다른 암과 동일하거나 상이한 길이를 가질 수 있다.

[0212] 이제 도 3b를 참고하면, 중합체 (300)는 도 3a에 도시된 중합체와 동일한 화학 원소를 갖는다. 그럼에도 불구하고, 코어 및 연결은 도 3a에서와 동일한 방식으로 식별되지 않는다. 암 및 이들의 반복 단위는 도 3a에서와 동일한 방식으로 식별된다.

[0213] 중합체 (300)의 코어 (360)는 두껍게 표시되어 있고, ·CH(··)CH(··)CH(··)CH(··)·코어 (360)는 도 3a의 코어 (310)에 배해서 작게 식별되며, 결국, 도 3b에서의 연결을 변경한 것이다. 2개의 연결 (362)은 다이라디칼 ·$CH_2O·$를 포함하며, 이것에서 ·CH_2는 코어 (360)에 부착되며, O· 라디칼은 암에 부착된다. 다른 4개의 연결은 다이라디칼 ·O· (364)을 포함하며, 이들 중 하나에만 번호를 표시하였다.

[0214] 도 3a와 도 3b의 비교는 중합체 (300)의 코어-연결-암 구조를 식별하는 상이한 방식을 나타낸다. 특히, 도 3a에서, 중합체 (300)의 코어 (310)는 O·의 6개의 인스턴스를 포함한다. 대안적으로, 도 3b에서, 중합체 (300)의 코어 (360)는 어떤 O·도 포함하지 않으며, 2 종류의 연결, 즉, 하나는 (362)이고 다른 하나는 (364)인 연결이 존재한다. 따라서, 도 3은 연결이 상이한 수의 원자를 포함하도록 식별될 수 있음을 명확히 나타낸다.

[0215] 요약하면, 도 1 내지 3은, 코어-연결-암 중합체의 코어, 연결 및 암이 상이한 방식으로 식별되어 상이한 코어-연결-암 구조, 즉, 이들의 화학 구조가 동일할 때에도 상이한 구조 형태를 생성할 수 있음을 예시한다.

[0216] 코어-연결-암 구조를 식별하는 방식의 차이 이외에, 중합체를 형성하는 방식에도 가변성을 도입할 수 있는데, 이러한 가변성은 코어가 암에 연결되는 방식 뿐만 아니라 CLA 중합체 내의 암의 정확한 수이다.

[0217] 미리 형성된 코어가 암을 성장시키는 기재이고, 코어의 모든 가능한 암-성장 자리가 사용되면, CLA 중합체의 암의 수는 정확하게 결정된다. 모든 가능한 암-성장 자리가 사용되는 것이 아니면, CLA 중합체의 암의 수는 평균적으로 예상치보다 적을 것이다. 미리 형성된 코어는 또한 상기에서 논의된 바와 같이, 올리고머성일 수 있고, 단분산되지 않을 수 있다. 이러한 코어로부터 암을 성장시킴으로써 생성된 CLA 중합체의 모집단은 평균 암의 수보다 적은 암을 갖는 일부 중합체 분자, 및 평균 암의 수보다 많은 암을 갖는 일부 중합체 분자를 함유할 것이다.

[0218] 미리 형성된 암을 조합하여 코어를 형성하는 경우, 생성된 코어-연결-암 중합체의 모집단은 암의 수에서 단분산될 수 있거나, 또는 암의 수에서 다분산될 수 있다.

[0219] 코어로부터 암을 성장시키고, 미리 형성된 암으로부터 코어를 형성함으로써 중합체가 생성되는 경우, 생성된 CLA 중합체의 코어는 암의 수에서 다분산될 수 있고, 다양한 수의 범위의 암을 나타낸다.

[0220] 단순한 용어에서, 8개-암의 CLA 중합체가 암 성장 또는 코어 성장 방법에 의해서 제조되면, 생성된 샘플은 8개보다 적은 암, 정확히 8개의 암, 또는 8개를 초과하는 암을 갖는 개별 중합체의 분포를 나타낼 수 있다. 즉, "8개-암의 중합체"의 샘플은 실제로 4개-암의 중합체, 6개-암의 중합체, 8개-암의 중합체, 12개-암의 중합체 등을 함유할 수 있다.

[0221] (c) 및 (d) 충전제 및 첨가제

[0222] 조성물에 더하여, 본 명세서에 기재된 방법 및 물품은 충전제를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "충전제"는 조성물에 첨가되는 경우 뿐만 아니라 조성물을 물품으로 가공하는 중에 일반적으로 이들의 본래의, 전형적으로는 작은 입자 크기를 보유하는 첨가제를 나타낸다. 충전제에는 유리, 예컨대 섬유; 탄산칼슘; 옥사이드, 예컨대 알루미나, 실리카, 및 티타늄 다이옥사이드; 황산염, 예컨대 황산바륨; 티타네이트; 카

올린 점토 및 다른 실리케이트; 수산화마그네슘; 활석; 규회석; 미네랄; 보강제; 무기 및 유기 안료; 흑연; 탄소 섬유; 및 카본 블랙이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0223] 충전제에 상반되는 것으로서, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "첨가제는" 예를 들어 녹이거나, 용해시키거나, 유화 또는 파쇄에 의해서 조성물의 다른 성분과 혼합되거나, 또는 가공될 때 이들의 본래 크기 또는 형태가 전형적으로 변하는 추가의 성분을 나타낸다. 충전제를 배제한 첨가제에는 중합체; 수지; 안정화제, 예컨대 열가소성 폴리우레탄; 개질제; 공-안정화제; 가공 안정화제; 열안정제; 보호(weather) (광-저항성) 안정화제; 산화방지제; 착색제; UV 안정화제; 강성제; 핵화제; 윤활제; 이형제; 가소제; 정전기 방지제; 및 계면활성제가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 미국 특허 제3,960,984호; 제4,098,843호; 제4,766,168호; 제4,814,397호; 제5,011,890호; 제5,063,263호; 및 제5,318,813호를 참고한다.

[0224] 단독으로 또는 임의의 조합으로, 본 명세서에 개시되거나 또는 본 기술 분야에 공지된 충전제 및 첨가제는 POM 조성물의 0 내지 40 중량% 이하 양의 임의의 소수값, 즉, 30 중량% 이하의 충전제 및 10 중량% 이하의 첨가제를 포함할 수 있다.

[0225] 첨가제, 충전제, 및 CLA 중합체가 POM 조성물의 용융 점도를 탈안정화시킬 수 있는 방식은 이들의 화학기 중 하나 이상과 POM의 반응에 의한 것이다. 이것은 POM 분자량을 파괴하여, 용융물의 점도를 감소시키고, 종종은 변경된 폴리옥시메틸렌 중합체를 갖는 본 명세서에 기재된 POM 조성물로부터 성형된 물품의 물성값을 감소시킬 수 있다. 따라서, 용융 안정성을 보유한 첨가제가 이들 POM 조성물에서 바람직하다.

[0226] 본 명세서에 기재된 POM 조성물의 제조 및 이로부터의 물품

[0227] 본 명세서에 기재된 POM 조성물은 용융-혼합된 블렌드이며, 여기서 중합체성 성분 모두는 서로의 내부에서 잘 분산되고, 비중합체성 성분 모두는 중합체 매트릭스 내에 잘 분산되고 그에 의해 결합되어, 블렌드는 일체화된 전체를 형성한다. 이들은 일부 성분이 유체일 경우, 임의의 편리한 온도, 예컨대 주변 온도 또는 170℃ 내지 240℃, 바람직하게는 약 190° 내지 220℃에서, 임의의 순서 또는 조합으로 성분을 블렌딩함으로써 제조된다.

[0228] 임의의 용융-혼합 방법을 사용하여 중합체성 성분과 비-중합체성 성분을 배합할 수 있다. 예를 들어, 중합체성 성분 및 비-중합체성 성분은 단축 또는 이축 압출기와 같은 용융 혼합기; 블렌더; 단축 또는 이축 혼련기(kneader); 또는 밴버리(Banbury) 혼합기와 같은 용융 혼합기에 단일 단계 첨가에 의해 전부 한번에, 또는 단계식으로 첨가되고, 이어서 용융 혼합될 수 있다. 단계식으로 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 첨가할 때에는, 중합체성 성분 및/또는 비중합체성 성분의 일부를 먼저 첨가하고 용융 혼합하고, 나머지 중합체성 성분 및 비중합체성 성분을 후속적으로 첨가하고 잘 혼합된 조성물이 얻어질 때까지 추가로 용융 혼합한다. 긴 충전제, 예컨대 긴 유리 섬유를 조성물에서 사용하는 경우, 인발성형을 사용하여 보강된 조성물을 제조할 수 있다. 이들 조성물의 펠렛을 제조할 수 있다.

[0229] 본 명세서에 기재된 POM 조성물은 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 사출 성형, 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 압출 성형, 열성형, 용융 캐스팅, 진공 성형, 회전 성형, 캘린더 성형, 슬러시 성형, 필라멘트 압출 성형 및 섬유 방사(fiber spinning)를 사용하여 물품으로 형상화될 수 있다. 상기 물품에는 필름, 섬유 및 필라멘트; 와이어 및 케이블 코팅; 광발전 케이블 코팅, 광섬유 코팅, 튜빙 및 파이프; 예를 들어, 옷감 또는 카페트에서 사용되는 섬유 및 필라멘트로부터 제조된 직물, 부직물 또는 텍스타일; 필름 및 막, 예컨대 지붕 및 건물/구조물에서의 통기성 막; 자동차 부품, 예컨대 본체 패널, 대쉬보드; 가전제품, 예컨대 세척기, 건조기, 냉장고 및 가열-환기-에어 컨디셔닝 제품용 성분; 전기/전자 응용분야에서의 커넥터; 전자 장치, 예컨대 컴퓨터용 성분; 사무용 가구, 실내 가구, 및 실외 가구용 성분; 기어; 컨베이어 벨트 부품; 베어링; 연료 저장기; 자동차 안전 통제 시스템용 부품; 제약학적 디스펜서; 의학적 주입 장치; 클램프; 클래스프(clasp); 바인딩; 및 라이터용 부품 형태의 물품이 포함될 수 있다.

[0230] 본 명세서에 기재된 POM 조성물은 용융 유량이 2.5를 초과하는 용융된 중합체가 필요한 적어도 하나의 채널을 갖는 주형으로부터 물품을 제조하는데 유용하다. 이러한 유용성은, POM 조성물이 본 명세서에 기재된 CLA 중합체를 갖지 않는 폴리옥시메틸렌 조성물보다 증가된 노치 아이조드 충격 강도를 나타내는 것과 동시에 안정한 용융 점도를 갖기 때문에 발생된다.

[0231] 본 명세서에 기재된 방법

[0232] 본 명세서는 노치 아이조드 충격 강도의 증가, 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 감소, 및 파단신율의 증가와 함께 용융 점도 안정성을 얻는 방법을 기재하며, 이들 각각은 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물을 성형

하는 단계를 포함하며;

[0233] 여기서, 성형된 폴리옥시메틸렌 조성물은 - 220℃ 및 100 s^{-1}의 전단 속도에서 ASTM D3835에 의해서 측정할 경우 용융 점도 안정성이 -0.005를 초과하고, 동시에, ASTM D 256 - 06a에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 때 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10% 증가하는 특성;

[0234] - 220℃ 및 55 $초^{-1}$의 전단 속도에서 ASTM D-3835에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 상대 겉보기 모세관 용융 점도와 비교할 때 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 감소하는 특성;

[0235] - 타입 I 시편으로 성형 시, 50 ㎜/분의 시험 속도에서 ASTM D638-08에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 파단신율과 비교할 때 파단신율이 적어도 4% 증가하는 특성으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 나타낸다.

[0236] 용융 점도의 안정화 및 노치 아이조드 개선

[0237] 용융 점도 안정성은 기재된 설정 조건, 예를 들어 온도 및 전단 속도 하에서 용융된 폴리옥시메틸렌 조성물의 전단 하에서 유동에 저항하는 시간에 걸친 변화율의 측정치이다.

[0238] POM 조성물의 용융 점도의 안정성은 성형에 중요하다. 이러한 특성은 작동 조건, 예컨대 성형 압력, 용융된 풀 온도, 주형 온도 등을 변화시킬 필요 없이, 용융된 조성물을 중단없이 연속적으로 성형하는 방법을 용이하게 한다. POM 조성물이 성형 동안 용융 점도 안정성을 나타내는 경우, 전체 성형 작동의 효율이 최적화될 수 있다.

[0239] ASTM D3835의 부록 X1에서 명확한 바와 같이, 용융 점도 안정성 ["S"]는 소정의 온도 및 전단 속도에서 편대수 방안지(semilogarithmic paper) 상에서 4개 이상의 용융 점도 값 (Pa · s)을 시간 (분)의 함수로서 플로팅함으로써 결정되고; 따라서, S는 실험적으로 유도된다.

[0240] 상이한 값의 S의 의미와 관련하여: S가 0일 경우, 용융된 조성물의 실험적으로 측정된 용융 점도는 시험 기간 동안 본질적으로 일정하게 유지된다. S가 0보다 클 경우, 조성물의 점도는 시간에 따라서 증가하는 경향이 있다. S가 음의 값일 경우, 조성물의 점도는 시간에 따라서 감소하는 경향이 있다.

[0241] S가 큰 값이면 중합체성 조성물이 불안정하다는 것을 나타내며, 이것은 일반적으로 바람직하지 않을 수 있다. 특히, 큰 음의 값, 예컨대 -0.01 미만은 중합체, 예를 들어, POM 중합체의 분자량이 파괴된다는 것을 나타낼 수 있다. 큰 양의 값, 예컨대 0.005 초과는 조성물 성분의 분자량을 증가시키는 가교 결합 또는 분지화 반응을 나타낼 수 있다.

[0242] POM 조성물의 용융 점도를 안정화시키는 것이 물품 주형의 용도의 최대화를 용이하게 하기 때문에, 절대값으로 비교적 0에 근접한 S-값이 POM 조성물에 대해서 바람직하다. 본 명세서에 기재된 방법은 본 명세서에 기재된 POM 조성물을 성형하는 단계를 포함한다. 이러한 성형된 조성물은 (220℃ 및 100 s^{-1}의 전단 속도에서 ASTM D3835에 의해서 측정할 경우) 용융 점도 안정성이 -0.005를 초과하고, 또한 동시에 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 때 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10% 증가한다. 이들 POM 조성물의 용융 점도 안정성은 -0.005 내지 +0.005 범위일 수 있다.

[0243] 본 명세서에 기재된 POM 조성물을 사용하는 것은 전체 성형 작업 및 가공성의 효율성을 증가시키고, 동시에 물품의 노치 아이조드 충격 강도를 증가시킨다.

[0244] 상대 겉보기 모세관 용융 점도 및 유동 길이의 개선

[0245] 일반적으로, 용융 점도는 기재된 설정 조건, 예를 들어, 온도 및 전단 속도 하에서 용융된 POM 조성물의 전단 하에서의 유동에 대한 저항의 측정치이다. 용융 점도는 ASTM D3835, "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer"의 방법에 의해서 측정할 수 있다. 입구 및 출구 압력 감소에 대해서 어떠한 수정도 행하지 않고, 중합체 용융물의 비-뉴톤형(non-Newtonian) 유동에 대해서 수정하지 않기 때문에, 이러한 측정을 겉보기 모세관 용융 점도 [ACMV]라고 지칭한다.

[0246] 일반적으로, 조성물 2의 겉보기 모세관 용융 점도에 대한 조성물 1의 겉보기 모세관 용융 점도의 감소는 하기와 같이 측정한다:

$$\frac{ACMV_{화합물\ 1} - ACMV_{화합물\ 2}}{ACMV_{화합물\ 2}} \times 100\%$$

[0247]

[0248] ACMV 값의 비교성을 확인하기 위해서, 비교되는 POM 조성물은 겉보기 모세관 용융 점도에 영향을 미치는 원인이 되는 요소만 달라야 한다. 본질적으로, "상대" 겉보기 모세관 용융 점도는, 조성물 2가 ACMV값에 영향을 미칠 것으로 예상되는 첨가제를 함유하지 않는 비교예 조성물인 경우 측정된다. 명확하게, 본 명세서에 기재된 조성물, 방법, 및 물품의 경우, "상대" 겉보기 용융 점도는 예시적인 성형된 조성물의 ACMV에서 상응하는 비교예의 ACMV를 빼고, 그 값을 상응하는 성형된 비교예의 ACMV로 나눔으로써 계산할 수 있다.

[0249] 겉보기 모세관 용융 점도와 관련하여, 유동 길이는 특정 조건 하에서 경험적으로 관찰되는 측정치이다. 유동 길이의 측정은 고온 조성물을 실제 주형 내로 펌핑하고, 조성물이 고화될 때까지 이것을 주형 내에서 자유롭게 유동하도록 하는 것을 포함한다. 주형 내에서의 최대 유동 거리는 관찰된 온도, 주입 속도 및 최대 압력 하에서의 조성물의 유동 길이이다. 겉보기 모세관 용융 점도와 유동 길이 간에는 정확한 수학적 상관관계가 결정될 수는 없지만, 독특한 특정 주형에서 관찰되는 유동 길이 및 겉보기 모세관 용융 점도 (모세관 내에서 측정)는 조성물의 유동성을 반영한다.

[0250] 본 명세서에 기재된 방법은, 본 명세서에 기재된 코어-연결-암 중합체를 갖는 POM 조성물을 제공하고, 이들 조성물로부터 물품을 성형하여, 개선된 상대 겉보기 모세관 용융 점도 및 유동 길이를 성취한다. 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선은 성형 공정 동안 용융된 조성물의 유동을 용이하게 할 수 있으며, 물품 주형의 계속적인 복잡성 증가를 촉진하여, 궁극적으로 우수하고 보다 양호하게 설계된 물품을 제공한다. 또한, 이들 방법은 물성 값, 예컨대 노치 아이조드 및 파단신율을 동시에 증가시킬 수 있다.

[0251] 본 명세서에 기재된 성형된 POM 조성물은 220℃ 및 55 초$^{-1}$의 전단 속도에서 ASTM D-3835에 의해서 측정할 경우 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 상대 겉보기 모세관 용융 점도와 비교할 때 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 감소하는 특성을 나타낸다. 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 감소는 점성이 덜한 성형된 조성물을 생성하여, 음의 수로서 측정된다. 특히, 도 5는 다양한 성형된 POM 조성물에 대한 상대 겉보기 모세관 용융 점도 값을 나타낸다.

[0252] 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 감소는 보다 복합적이고 복잡한 오목부 또는 볼록부를 갖는 얇은 물품이 성형될 수 있도록 하면서, 충격 강도는 여전히 유지시킨다. 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 감소시키고, 유동 길이를 증가시키기 위해서 본 명세서에 기재된 방법은 동일한 매우 중요한 특성의 상이한 양태, 즉, 이들 POM 조성물의 유동성에 대해서 보고한다.

[0253] 파단신율 개선

[0254] 파단신율은 돌발 실패(catastrophic failure), 즉 파단 전에 물품이 겪는 탈형의 측정치이다. 파단신율은 대략 1 % 변형/초의 탈형 속도에서 시험 시편의 총 탈형의 측정치이다. 보다 큰 값의 파단신율을 갖는 열가소성 물질은 동적 하중 조건 하에서 또는 크립(creep) 하중 하에서 돌발 실패에 더 양호하게 저항할 수 있다. 예를 들어, 파단신율이 개선된 물질로부터 성형된 기어는 실패에 대해서 보다 긴 수명을 갖는다.

[0255] 본 명세서에 기재된 방법은 파단신율을 개선하며, 여기서, 타입 1 시편으로 성형되는 경우, 본 명세서에 기재된 POM 조성물은 50 ㎜/분의 시험 속도에서 ASTM D638-08에 따라서 측정할 경우, 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 파단신율과 비교할 경우 파단신율이 적어도 4% 증가된다.

[0256] 파단신율의 개선은 파단시 더 큰 변형을 견딜 수 있는 플라스틱 물품 및 물품의 설계를 용이하게 한다. 특히, 파단신율의 개선은 투쓰(tooth)가 파단 전에 더 큰 변형을 경험할 수 있는 기어를 제공할 수 있다.

[0257] 본 명세서에 기재된 방법은 또한 본 명세서에 기재된 POM 조성물을 성형함으로써 노치 아이조드 충격 강도를 증가시키며, 여기서, 성형된 POM 조성물은 ASTM D 256 - 06a에 의해서 측정할 경우, 동일한 폴리옥시메틸렌 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 성형된 조성물의 노치 아이조드 충격 강도와 비교할 경우 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10 % 증가된다.

[0258] 본 명세서에 기재된 이들 방법 중 임의의 방법에서, POM 조성물은 융융될 경우 조건 190℃/2.16 kg에서 ASTM D1238-04c에 의해서 측정할 경우, 0.1 내지 50 그램/10 분 범위의 중합체 용융 질량 유동 길이를 가질 수 있다.

[0259] 또한, 이들 방법에 제공된 POM 조성물은

[0260] 코어가 4 내지 40개의 탄소 원자를 포함하거나;

[0261] 중합체 구조 (A) 또는 (B)의 코어의 분자량이 118 내지 1000이거나; 코어가

[0262] $\cdot CH_2C(CH_2O\cdot)_3$, $\cdot CH_2C(CH_2CH_3)(CH_2O\cdot)_2$, $\cdot OCH_2CH(O\cdot)CH_2\cdot$, $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$, 및 $\cdot CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)\cdot$로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하거나;

[0263] 코어가 $\cdot OC(=O)O\cdot$, $\cdot C(=O)O\cdot$, $\cdot CH_2CH_2O\cdot$, $\cdot CH_2CH_2OCH_2CH_2O\cdot$, 및 $\cdot CH_2OCH_2OCH_2O\cdot$로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하지 않거나; 연결이 결합, $\cdot O\cdot$, $\cdot CH_2O\cdot$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되거나;

[0264] 코어 - 연결 - 암 구조의 코어에 부착된 적어도 하나의 암이 $\cdot H$, $\cdot OH$, $\cdot R$, $\cdot C(=O)OR$, $\cdot C(=O)NR_2$, $\cdot C(=O)NHR$, $\cdot C(=O)NH_2$, $\cdot OC(=O)R$, $\cdot C(=O)R$, $\cdot OR$, 및 $\cdot X$ (여기서, R은 1 내지 12개 탄소의 임의로 치환된 알킬, 사이클릭, 사이클로알킬, 또는 방향족 기를 포함하고, X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 또는 이들의 조합으로부터 선택됨)로부터 선택된 종결기를 갖거나;

[0265] 암의 수가 4개 내지 24개 범위이거나;

[0266] 코어-연결-암 구조의 코어에 부착된 각각의 암의 수평균 분자량이 800 내지 6000 범위이거나; 또는

[0267] 코어-연결-암 구조의 코어에 부착된 각각의 암이 폴리에테르, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드인 것을 비롯하여, 상기에 기재된 모든 변형을 포함할 수 있다.

[0268] 실시예

[0269] 하기 실시예는 본 명세서에 기재된 조성물, 물품 및 방법을 추가로 예시한다.

[0270] 물질

[0271] 폴리옥시메틸렌 ["POM"] 중합체

[0272] 이들 실시예에서 사용된 POM 중합체는 이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니, 인크(E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc) (미국 델라웨어주 소재); 폴리플라스틱스, 코., 엘티디.(Polyplastics, Co., LTD.) (일본 소재); 및 바스프, 세(BASF, SE) (독일 소재)로부터 입수가능하다.

[0273] POM-B는 이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니, 인크 (미국 델라웨어주 소재)로부터 입수가능한 POM 단독중합체이다. POM-B는 아세테이트 말단기를 가지며; 조건 190℃/2.16 kg에서 수행되는, ASTM D1238-04C를 사용하여 시험할 경우, 중합체 용융 질량-유량이 2.3 그램/(10 분)이고, 23℃에서 ASTM D 256 - 06a "Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics"를 사용하여 시험할 경우 충격 강도가 120 J/m이다.

[0274] POM-GC는 티코나(Ticona) (독일 소재)로부터 입수가능하며, POM-B보다 분자량이 낮은 폴리옥시메틸렌 공중합체이다. 조건 190℃/2.16 kg 하에서 수행된, ASTM D1238-04C를 사용하여 시험할 경우, 중합체 용융 질량-유량은 9 그램/10 분이다.

[0275] POM-C는 이.아이 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니 (미국 델라웨어주 소재)로부터 입수가능하며, POM-B보다 큰 분자량의 폴리옥시메틸렌 단독중합체이다. POM-C는 아세테이트 말단기를 가지며; 조건 190/2.16 하에서 수행된, ASTM D1238-04C를 사용하여 시험할 경우, 중합체 용융 질량-유량이 0.4 g/10 분이다.

[0276] POM-D는 이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니 (미국 델라웨어주 소재)로부터 델린(Delrin)® 511P로 입수가능하며, 매우 낮은 분자량의 핵화된 POM 단독중합체이다. POM-D는 아세테이트 말단기를 가지며; 조건 190/2.16 하에서 수행된, ASTM D1238-04C를 사용하여 시험할 경우, 중합체 용융 질량-유량이 15 g/10 분이다.

[0277] 코어-연결-암 중합체

[0278] 본 실시예에서 사용된 코어-연결-암 중합체는 $\cdot CH_2CH_2O\cdot$의 단일 반복 단위를 갖는 폴리에틸렌 옥사이드 암 및 $-OCH_2CH_2OH$ (예를 들어 $\cdot OH$ 또는 $\cdot H$ 종결기)를 갖는 말단을 갖는다.

[0279] SP8-02K는 CAS 등록 번호가 [91372-14-4]이고, 분자량이 약 2000이고, 도 1의 구조로 부분적으로 나타내어지는 8개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타내며, 노프 아메리카 코퍼레이션(NOF America Corporation) (미국 뉴욕주 소재)으로부터 입수된다. 유사하게, SP8-10K는 SP8-02K와 동일한 구조를 갖지만, 분자량은 약 10,000인 8개 암의 코어-연결-암 중합체이다. SP8-40K는 SP8-02K와 동일한 구조를 갖지만, 분자량은 약 40,000인 8개 암의 코어-연결-암 중합체이다.

[0280] SP6-10K는 CAS 등록 번호가 [53694-15-8]이고 분자량이 약 10 000이고, 도 3의 구조와 유사한 6개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타내고, 선바이오유에스에이,인크(SunBioUSA, Inc) (미국 캘리포니아주 소재)로부터 입수된다.

[0281] SP4-02K는 CAS 등록 번호가 [30599-15-6]이고, 분자량이 약 2 000이고, 도 2의 구조와 유사한 4개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타내고, 노프 아메리카 코퍼레이션 (미국 뉴욕주 소재)으로부터 입수된다. 유사하게, SP4-10K는 SP4-02K와 동일한 구조를 갖지만, 분자량은 약 10, 000이다.

[0282] SP6-15K는 CAS 등록 번호가 [53694-15-8]이고, 분자량이 약 15,000인 6개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타내고, 선바이오유에스에이, 인크. (미국 캘리포니아주)로부터 입수된다.

[0283] SP6-20K는 CAS 등록 번호가 [53694-15-8]이고, 분자량이 약 20,000인 6개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타내고, 선바이오유에스에이, 인크 (미국 캘리포니아주)로부터 입수된다.

[0284] SP8-15K는 CAS 등록 번호가 [91372-14-4]이고, 분자량이 약 15,000이고, 도 1의 구조로 부분적으로 나타내어지는 8개 암의 코어-연결-암 중합체를 나타낸다.

[0285] 하기 표는 일부 코어-연결-암 중합체의 특징을 요약한다.

[0286] [표 1]

코어-연결-암 [CLA] 중합체 특징.

CLA 중합체	멀티라디칼 코어 내의 라디칼의 수	코어 구조	암의 반복 단위	암의 종결기(들)	코어 질량	암의 평균 분자량	코어에 대한 암의 질량비
SP4-02K	4	PE	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	132	467	14.2
SP4-10K	4	PE	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	132	2467	74.8
SP6-10K	6	SO	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	176	1637	55.8
SP6-15K	6	SO	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	176	2471	84.2
SP6-20K	6	SO	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	176	3304	112.6
SP8-02K	8 (평균)	HG	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	454 (평균)	193	3.4
SP8-10K	8 (평균)	HG	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	454 (평균)	1193	21.0
SP8-15K	8 (평균)	HG	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	454 (평균)	1818	32.0
SP8-40K	8 (평균)	HG	$\cdot CH_2CH_2O\cdot$	-H	454 (평균)	4943	87.1

PE = $\cdot OCH_2C(CH_2O\cdot)_3$
SO = $\cdot OCH_2CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH(O\cdot)CH_2O\cdot$
HG = 헥사글리세롤-유사 (코어 당 평균 8개 라디칼의 멀티라디칼 코어의 혼합물이긴 하지만; 각각의 코어는 도 1에서와 같은 반복 단위를 포함함)

[0287]

[0288] 암이 없는 과분지형 중합체

[0289] B-H40은 종종 덴드리성이라고 지칭되는 분지형 거대분자를 나타내며, 2,2-다이메틸올 프로피온산과의 축합에 의해서 중합된 알킬 폴리올을 기재로 하는 코어 만이 존재하며 선형 중합체 암은 존재하지 않는다. 퍼스토프 에이비(Perstorp AB) (스웨덴 소재)로부터 입수가능한 B-H40은 분자량이 약 7 300이고 대략 64개의 종결 하이드록실기를 갖는 것을 특징으로 한다. B-H40은, 이것을 용매 중에서 거의 완전히 용해시키고, 이어서 중성 알루미나로 혼합물을 여과하고, 비-용매 중에서 용액을 침전시켜서 B-H40fp를 제공함으로써 추가로 정제된다.

[0290] 선형 폴리에틸렌 옥사이드

[0291] 하기 선형 폴리에틸렌 글리콜 (PEG)을 실시예에서 사용하였다:

[0292] PEG-550 = 시그마-알드리치 인크. (미국 조지아주 애틀란타 소재)로부터 입수되는, 전형적인 Mn 550의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르;

[0293] PEG-1000 = 시그마-알드리치 인크.의 플루카(Fluka) 디비젼으로부터 입수되는, 카탈로그 번호 17738의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 1000;

[0294] PEG-2000 = 시그마-알드리치 인크.로부터 입수되는, 평균 Mn 1,900 내지 2,200의 폴리에틸렌 글리콜;

[0295] PEG-4600 = 시그마-알드리치 인크.로부터 입수되는, 평균 Mn 4,400 내지 4,800인 폴리에틸렌 글리콜;

[0296] PEG-6000 = 시그마-알드리치 인크.로부터 입수되는, 평균 Mn 5,000 내지 7,000인 폴리에틸렌 글리콜;

[0297] PEG-8000 = 시그마-알드리치 인크.로부터 입수되는, 평균 Mn 8000 의 폴리에틸렌 글리콜;

[0298] PEG-8700 = 카오 스페셜티즈 아메리카스 엘엘씨 (미국 노쓰캐롤라이나주 하이 포인트 소재)로부터 입수되는, 분자량 약 6000의 폴리에틸렌 글리콜.

[0299] 충전제 및 첨가제

[0300] 니폴(Nypol)-6B [25191-96-6]인 폴리아미드 열 안정화제는 용융점이 160C인 폴리아미드 6-6/6-10/6의 삼원공중합체이며, 이.아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 컴퍼니, 인크 (미국 델라웨어주 소재)로부터 입수된다.

[0301] MAP-1070은 CAS 등록 번호가 [9003-05-8]이고, 20% 폴리에틸렌 글리콜로 코팅된 80% 폴리아크릴아미드이다.

[0302] 조성물

[0303] 조성물은 선택적으로는 첨가제로서 1 중량%의 니폴-6B, 1 중량%의 MAP-1070, 본 명서세에 기재된 코어-연결-암 중합체, 및 나머지 양 (중량%)의 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 중합체를 포함한다. 상기 성분의 무수 블렌드를 180 내지 200℃에서 이축 압출기에 공급하여 펠렛을 생성하였다. 펠렛을 사용하여 시험용 물품을 제조하였다. 조성물을 예컨대 E1 (예를 들어, 제1 실시예 조성물)으로서 지정하고, 시험 결과와 함께 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[0304] 장치

[0305] 이들 실시예에서 사용된 압출기는 웰딩 엔지니어스, 인크.(Welding Engineers, Inc.) (미국 소재)에서 제조된 프리즘(Prism) 16㎜ 이축 압출기였다. 또한 이들 실시예에서 모세관 레오미터(Capillary Rheometer)인 다이니스코 인스투루먼츠(Dynisco Instruments) (미국 메사추세츠주 소재)로부터의 케이에니스 캘럭시(Kayeness Galaxy) V를 사용한다.

[0306] 방법

[0307] 성형된 샘플을 하기와 같이 제조하였다: 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드 안정화제 (첨가제) 각각 1 중량% 및 하기 표 2에 기재된 양의 첨가된 중합체 및 100 %에 대한 나머지 양 (중량%)의 폴리옥시메틸렌 중합체의 무수 혼합물로부터 펠렛을 제조하였다.

[0308] 무수 혼합물을 0.318 ㎝ (0.125") 다이가 장치된 이축 압출기에 공급하였다; 3개의 온도 대역을 180 내지 200℃로 유지하였다. 용융 및 혼합 대역이 구분되는 축 설계를 선택하였고, 블렌드의 펠렛을 75 rpm에서 압출하였다. 성형 전에, 생성된 펠렛을 진공 하에서 4시간 동안 80℃에서 건조하였다.

[0309] 펠렛을 즉시 200 내지 210℃의 통이 있는 사출 성형 장치 내에서 90℃의 성형 온도에서 ASTM D638 타입 I 시편으로 성형하였다.

[0310] 상이한 2가지 모드로 작동하는 직경이 0.762 ㎜이고, 길이가 15.24 ㎜인 다이를 사용하여, 220C에서 모세관 레오미터를 사용하여 조성물의 레올로지를 측정하였다. 한 모드에서, 모세관을 통한 유동을 구동하는 피스톤 속도를 측정 동안 변화시켜서 겉보기 모세관 용융 점도를 전단 속도의 함수로서 산출하였다. 다른 모드에서, 일정한 피스톤 속도 (및 이로 인한 전단 속도)를 레오미터 통 내에서의 체류 시간의 함수로서 측정하여 시간에 따른 용융 점도 안정성을 측정하였다.

[0311] 시험

[0312] ASTM D3835-08에 따라서 표시된 전단 속도 및 표시된 시간에서 측정된 4개의 데이터 지점에 대한 최소 제곱법 피팅을 사용하여 용융 점도 안정성을 계산하였다. ASTM D3835-08 방법에 따라서 겉보기 모세관 용융 점도를 측정하였다. 본 명세서에 기재된 유동 길이 시험 조건에 따라서 유동 길이를 측정하였다. ASTM D638에 따라서 50 ㎜/분의 시험 속도에서 인장 강도, 파단신율, 및 인장 모듈러스를 측정하였다. 노치 아이조드 충격 강도를 ASTM D256 - D6a, 방법 A에 따라서 측정하였다.

[0313] [표 2a]

명칭		E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2
폴리옥시메틸렌 중합체		POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-GC
첨가된 중합체		SP4-02K	SP4-10K	SP6-10K	SP8-02K	SP8-10K	SP8-40K		
전체에 대해서 첨가된 중량%		2	2	2	2	2	2		
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	2	2	2	2	2	2
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ 값 [전단 속도에서 (Pa·s)	[55 s^{-1}]	2128	777	646	2054	701	1204	2196	686
	[110 s^{-1}]	1651	761	599	1478	654	984	1717	617
	[495 s^{-1}]	723	526	471	701	509	518	754	371
	[990 s^{-1}]	470	396	354	466	394	360	490	262
	[5003 s^{-1}]	146	131	131	144	131	134	150	92
상대 컬보기 모세관 용융 점도[b] (ACMV) [55 s^{-1}]		0.969	0.354	0.294	0.936	0.319	0.549	1.000	1.000
상대적인 ACMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서		3	65	71	6	68	45		
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ & 100 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1564	872	590	1452	668	1015	1657	613
	[9.0 분]	1545	892	553	1508	639	1002	1677	616
	[12.2 분]	1569	921	508	1526	667	1008	1711	598
	[15.4 분]	1603	943	509	1512	695	1030	1726	604
	[18.6 분]	1644	968	514	1633	671	1050	1739	595
용융-점도 안정성[a] (x1000)		1.86	3.61	-4.87	3.23	1.28	1.31	1.71	-1.06
% 표준 오차		31%	3%	35%	32%	100%	42%	11%	38%

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 플로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대 컬보기 모세관 용융 점도 = 55 s^{-1}에서 실시예의 컬보기 모세관 용융 점도 [ACMV]를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0314]

[0315] [표 2b]

명칭		C1	C2	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
폴리옥시메틸렌 중합체		POM-B	POM-GC	POM-B	POM-B	POM-GC	POM-GC	POM-B	POM-GC	POM-GC
첨가된 중합체				B-H40fp	B-H40fp	B-H40fp	B-H40fp	B-H40	B-H40	B-H40
전체에 대해서 첨가된 중량%				0.5	2	0.5	2	2	0.5	2
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	2	2	2	2	2	2	2
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ 값 [전단 속도에서 (Pa·s)	[55 s^{-1}]	2196	686	1990	523	457	413	11	975	8
	[110 s^{-1}]	1717	617	1617	250	424	401	125	909	82
	[495 v]	754	371	768	158	280	272	19	531	31
	[990 s^{-1}]	490	262	485	138	213	202	11	368	15
	[5003 s^{-1}]	150	92	146	64	83	77	3	118	2
상대적인 ACMV[b] [55 s^{-1}]		1.000	1.000	0.907	0.238	0.666	0.603	0.016	1.422	0.012
상대적인 ACMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서				9	76	33	40	98	(42) 증가	99
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ & 100 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1657	613	1607		612	605		1123	
	[9.0 분]	1677	616	1564		634	558		768	
	[12.2 분]	1711	598	1497		633	471		595	
	[15.4 분]	1726	604	1441		623	369		448	
	[18.6 분]	1739	595	1387		633	267		381	
용융-점도 안정성[a]		1.71	-1.06	-5.14		0.66	-28.05		-36.82	
% 표준 오차		11%	38%	3%		99%	13%		8%	

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 플로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대적인 ACMV = 55 s^{-1}에서 "B" 조성물의 ACMV를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0316]

[0317] [표 2c]

명칭		C1	C2	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	I.6	I.7
폴리옥시메틸렌 중합체		POM-B	POM-GC	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B
첨가된 중합체				PEG-550	PEG-1000	PEG-2000	PEG-4600	PEG-6000	PEG-8000	PEG-8700
전체에 대해서 첨가된 중량%				2	2	2	2	2	2	2
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	2	2	2	2	2	2	2
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ [전단 속도] (Pa·s)	[55 s s^{-1}]	2196	686	2096	2031	1721	1891	1754	1407	1580
	[110 s s^{-1}]	1717	617	1598	1536	1355	1429	1371	1233	1322
	[495 s s^{-1}]	754	371	701	684	624	666	655	647	686
	[990 s s^{-1}]	490	262	461	450	417	438	431	430	458
	[5003 s s^{-1}]	150	92	148	142	137	137	142	137	144
상대적인 ACMV[b] [55 s^{-1}]		1.000	1.000	0.955	0.925	0.784	0.861	0.799	0.641	0.720
상대적인 ACMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서				4	7	22	14	20	36	28
컬보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220℃ & 100 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1657	613	1551	1531	1430	1434	1371	1135	1119
	[9.0 분]	1677	616	1521	1540	1450	1454	1394	1194	1138
	[12.2 분]	1711	598	1615	1545	1443	1465	1400	1335	1174
	[15.4 분]	1726	604	1622	1560	1445	1471	1405	1328	1129
	[18.6 분]	1739	595	1668	1535	1402	1485	1422	1260	1175
용융-점도 안정성[a]		1.71	-1.06	2.86	0.24	-0.60	1.10	1.11	4.27	1.21
% 표준 오차		11%	38%	29%	140%	96%	11%	16%	57%	72%

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 플로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대적인 ACMV = 55 s^{-1}에서 "L" 조성물의 ACMV를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0318]

[0319] [표 2d]

명칭		C1	E7	E8	E9
POM 중합체		POM-B	POM-B	POM-B	POM-B
첨가된 중합체			SP6-15K	SP6-20K	SP8-15K
전체에 대해서 첨가된 중량%		0	2	2	2
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	2	2
컴보기 모세관 용융 점도 (ACMV) 220 ℃ [전단 속도] (Pa·s)	[55 s^{-1}]	2196	798.3	816	1127
	[110 s^{-1}]	1717	728.45	840	958.6
	[495 s^{-1}]	754	440.5	443	633.05
	[990 s^{-1}]	490	322.8	330	437.15
	[5003 s^{-1}]	150	129.5	133	130.85
상대적인 ΔCMV[b] [55 s-1]		1.000	0.364	0.372	0.513
상대적인 ΔCMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서			64	63	49
컴보기 모세관 용융 점도 (ΔCMV) 220 ℃ $\dot{\gamma}$ = 110 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1657	633.8		839.2
	[9.0 분]	1677	637		933.2
	[12.2 분]	1711	613.1		949.1
	[15.4 분]	1726	621.1		936.4
	[18.6 분]	1739	621.1		925.2
용융-점도 안정성[a]		1.71	-0.90		2.69
% 표준 오차		11 %			

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 폴로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대 컴보기 모세관 용융 점도 = 55 s^{-1}에서 실시예 조성물의 ACMV를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0320]

[0321] [표 2e]

명칭		C1	E10	E11	E12	E13	E14
POM 중합체		POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B
첨가된 중합체			SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K	SP6-15K
전체에 대해서 첨가된 중량%			0.5	1	2	5	10
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	2	2	2	2
컴보기 모세관 용융 점도 (ΔCMV) 220 ℃ [전단 속도에서 (Pa·s)	[55 s^{-1}]	2196	1146	1101	805	386	243
	[110 s^{-1}]	1717	1056	1059	730	347	204
	[495 s^{-1}]	754	655	677	443	189	87
	[990 s^{-1}]	490	425	451	322	150	56
	[5003 s^{-1}]	150	136	143	127	56	33
상대적인 ΔCMV[b] [55 s^{-1}]		1.000	0.522	0.502	0.366	0.176	0.111
상대적인 ΔCMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서			48	50	63	82	89
컴보기 모세관 용융 점도 (ΔCMV) 220 ℃ $\dot{\gamma}$ = 110 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1657	900	956	658	298	215
	[9.0 분]	1677	944	914	655	307	194
	[12.2 분]	1711	906	922	607	284	186
	[15.4 분]	1726	959	954	605	271	177
	[18.6 분]	1739	1013	1073	596	268	162
용융-점도 안정성[a]		1.71	3.4	3.8	-3.8	-4.7	-8.9
% 표준 오차		11%	39%	62%	24%	27%	9%

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 폴로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대적인 ACMV = 55 s^{-1}에서 실시예 조성물의 ACMV를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0322]

[0323] [표 2f]

명칭		E15	C3	E16	C4
POM 중합체		POM-C	POM-C	POM-D	POM-D
첨가된 중합체		SP6-10K		SP6-15K	
전체에 대해서 첨가된 중량%		2	0	2	0
전체에 대한 첨가제 중량%		2	2	0	0
컴보기 모세관 용융 점도 (ΔCMV) 220 ℃ [전단 속도] (Pa·s)	[55 s^{-1}]	2211	3587	222	461
	[110 s^{-1}]	1854	2533	211	425
	[495 s^{-1}]	947	970	138	287
	[990 s^{-1}]	565	613	116	211
	[5003 s^{-1}]	145	146	53	84
상대적인 ΔCMV[b] [55 s^{-1}]		0.616	1.000	0.481	1.000
상대적인 ΔCMV 개선 [55 s^{-1}] 감소된 %로서		38		52	
컴보기 모세관 용융 점도 (ΔCMV) 220 ℃ $\dot{\gamma}$ = 110 s^{-1} (Pa·s)	[5.9 분]	1302	2282	192	420
	[9.0 분]	1566	2390	192	428
	[12.2 분]	1710	2487	173	428
	[15.4 분]	1797	2562	180	430
	[18.6 분]	1820	2683	182	433
용융-점도 안정성[a]		11	5	-2.2	0.9
% 표준 오차		24%	4%	81%	27%

a. 용융-점도 안정성은 [log(Pa·s)/분] (x1000)의 폴로팅으로부터의 값이다 (예를 들어 1.86 => 기울기 1.86 x 10^{-3})
b. 상대적인 ACMV = 55 s^{-1}에서 실시예 조성물의 ACMV를 55 s^{-1}에서 상응하는 비교예의 ACMV로 나눈 값

[0324]

[0325] [표 3]

명칭	E2	E3	E5	E6	C1	L2	L4	L7	E16	C4
폴리옥시메틸렌 중합체	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-B	POM-D	POM-D
첨가된 중합체	SP4-10K	SP6-10K	SP8-10K	SP8-40K		PEG-1000	PEG-4600	PEG-8700	SP6-15K	
전체에 대해서 첨가된 중량%	2	2	2	2		2	2	2	2	0
전체에 대한 첨가제 중량%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
유동 길이 (㎜ @ 90 Mpa)	171	183	180	185	157	177	174	176	370	330
유동 길이 비율[c]	1.09	1.17	1.15	1.18	1.00	1.13	1.11	1.12	1.12	1.00
인장 강도 (mPa)	68	68	68	67	71	68	68	67	68	76
인장 강도 비율[c]	0.96	0.95	0.95	0.94	1.00	0.96	0.95	0.94	0.89	1.00
파단신율 (%)	54.2	45.2	44.5	48.2	42.4	38.7	39.1	40.6	32	20
파단신율 비율[c]	1.28	1.07	1.051	1.14	1.00	0.91	0.92	0.96	1.6	1.0
인장 모듈러스 (MPa)	3129	3102	2767	2907	3261	2819	2986	2899	3220	3450
인장 모듈러스 비율[c]	0.96	0.95	0.85	0.89	1.00	0.86	0.92	0.89	0.93	1.00
노치 아이조드 충격 강도 (J/m)	100	65	96	100	81	95	87	81	6.8	6.6
아이조드 강도 비율[c]	1.24	0.81	1.19	1.24	1.00	1.17	1.07	1.00	1.03	1.00

c. 이 비율은 코어-연결-암 중합체를 포함하는 POM 조성물에 대한 관련 값을, 동일한 POM 중합체 및 동일한 첨가제 및 충전제로 구성된 조성물의 동일한 조건 하에서 측정된 관련 값으로 나눔으로써 결정된다.

[0326]

[0327] 결과의 논의: 도 4 내지 7

[0328] 표 및 도 4 내지 7에서, "C", "L" 및 "B"는 다양한 비교예를 나타내고: "C"는 본 명세서에 기재된 CLA 중합체가 부족한 POM을 갖는 실시예를 나타내고; "L"은 선형 폴리에틸렌 글리콜을 갖는 실시예를 나타내고; "B"는 볼톤® 분지형 또는 덴드리성 중합체를 갖는 실시예를 나타낸다.

[0329] 도 4 및 6

[0330] 도 4 (a 및 b) 및 6은 본 명세서에 기재된 코어-연결-암 중합체를 POM 중합체에 첨가함으로써 용융 점도 안정성을 얻으면서, 동시에 노치 아이조드를 동시에 증가시키는, 언급된 방법을 총괄적으로 지지한다. 구체적으로, 도 4a 및 b는 표 2에 보고된 특정 폴리옥시메틸렌 조성물의 용융 점도 안정성 (들)의 막대 차트를 나타낸다. 예시적인 POM 조성물이 표 2a, 2d, 2e, 및 2f에 보고되어 있고; POM 조성물의 비교예가 표 2a 내지 f에 보고되어 있고; 그밖의 POM 조성물이 표 2b 및 c에 보고되어 있다.

[0331] 용융 점도 안정성은 220℃ 및 100 s^{-1} 전단 속도에서 ASTM D3835-08, X1.4의 방법을 사용하여, 언급된 간격에서의 점도 측정치로부터 결정하였다. 코어-연결-암 중합체가 없는 비교 샘플 C1은 허용가능한 안정성을 나타내면서, 작은 양의 값의 S를 가졌다. 일반적으로, S가 0이거나 또는 0과 매우 근접한 수일 경우, 용융된 조성물의 용융 점도 (실험으로 측정)는 시험 기간 동안 상대적으로 일정하게 유지된다. S가 0보다 클 경우, 점도는 시간에 따라서 증가하는 경향이 있다. S가 음의 값인 경우, 점도는 시간에 따라서 감소하는 경향이 있다. 큰 음의 값의 S는 용융 점도 불안정성을 나타내는데, 이는 중합체, 특히 POM의 분자량의 파괴를 암시할 수 있는 것으로서 일반적으로 바람직하지 않다. 상응하게, 큰 양의 S값은 조성물 성분의 분자량을 증가시키는 가교결합 또는 분지화 반응을 암시할 수 있다. 따라서, 0에 근접한 S 값은 안정한 용융 점도를 나타내고, 성형 조건을 변화시킬 필요가 없다.

[0332] 도 6은 표 3의 POM 조성물의 노치 아이조드의 증가를 도시한다. 노치 아이조드 충격 강도는 ASTM D256 - D6a의 방법에 의해서 측정하였다. 일반적으로, 도 6은, 노치 아이조드 충격 강도의 증가를 나타내는 타입 I 시편으로 성형된 POM 조성물이 증가된 노치 아이조드를 갖는 강인화 물품으로 변경될 것이라는 것을 나타낸다. 구체적으로, 본 명세서에 기재된 POM 조성물이 코어-연결-암 중합체가 없는 폴리옥시메틸렌 조성물의 노치 아이조드 충격 강도에 비해서 노치 아이조드 충격 강도가 적어도 10% 증가될 경우, 이 POM 조성물이 CLA 중합체가 없는 POM 조성물보다 더 강한 물품을 생성한다는 것을 의미한다.

[0333] 이제 도 4a 내지 b를 참고하면, 실시예 E1 내지 E7, E9, E10 내지 E16에 대해서 용융 점도 안정성 ["S"] 값을 얻었고, 표 2a, d, e 및 f에 보고하였다. E1, E2, E4 내지 E6 및 E9 내지 E12에 대한 용융 점도 안정성 ["s"]는 특허청구범위에서 언급된 S 값 범위, 즉 -0.005 내지 +0.005 내에 포함되었고, 양의 값이었다. E3, E7, E12, E13, 및 E16에 대한 S 값 또한 언급된 범위 내에 포함되었지만 음의 값이었다. 따라서, E1 내지 E7 및 E9 내지 E13 및 E16은 언급된 범위 내의 S 값을 나타내었고, 안정한 용융 점도를 보유하였다.

[0334] E8에 대한 S 값은 얻지 않았다. E14 및 E15의 경우, E14 및 E15에 대한 S 값은 언급된 범위인 -0.005 내지 +0.005 범위에 포함되지 않았다. 따라서, E8, E14 및 E15는 언급된 범위에 의해서 정의되는 바와 같은 안정한 용융 점도를 나타내지 않았고, 용융 점도 안정성을 얻으면서, 동시에 노치 아이조드를 동시에 증가시키는 언급된 방법을 지지하지 않는다.

[0335] 이제 도 6을 참고하면, 실시예 E2, E3, E5, E6 및 E16에 대한 노치 아이조드 충격 강도의 개선을 측정하였다. CLA 중합체가 없는 동일한 POM 조성물 - 즉, C1 -대한 노치 아이조드 충격 강도의 개선은 E2, E5 및 E6의 경우 10%를 초과하였다. 구체적으로, E2의 노치 아이조드 개선은 23.8%였고: E5의 경우 18.5%였고; E6의 경우 23.5%였다.

[0336] E3 및 E16은 용융 점도 안정성을 얻으면서, 동시에 노치 아이조드를 증가시키는 언급된 방법을 지지하지 않았다. E3은 C에 비해서 노치 아이조드 충격 강도가 -19.2% 감소되었고; E16은 이의 상응하는 비교예 C4보다 노치 아이조드가 3.0% 개선되었다. 따라서, E3 및 E16은 노치 아이조드의 언급된 증가를 나타내지 않았다.

[0337] E16의 경우 중요한 것은, 이것이 매우 낮은 분자량, 즉, 높은 용융-질량 유량을 갖는 폴리옥시메틸렌인 POM-D, 및 총 암 분자량이 15 000이고, 각각의 암 분자량이 2500인 6개-암의 CLA 중합체를 포함한다는 것이다. POM-D와 같은 저분자량의 POM은 큰 충격 강도가 필요할 경우 전형적으로 사용되지 않지만, 그럼에도 불구하고, 단지 POM만 함유하고, 어떤 CLA 중합체도 함유하지 않은 C4와 비교할 경우 E16의 노치 아이조드 충격 강도는 약간 증가한다. 용융 점도 안정성을 얻고 동시에 노치 아이조드를 증가시키는 언급된 방법을 지지하지 않지만, E16은, 본 명세서에 기재된 CLA 중합체의 첨가가 저분자량 POM의 노치 아이조드조차 개선시키는 것을 나타내었다.

[0338] 선형 폴리에틸렌 옥사이드 [PEG] 중합체를 함유하는 조성물 - L1 내지 L7 -의 경우, 도 4는 이들의 S 값이 작고, 전형적으로는 양의 값이고, 조성물 E1, E2, E4 내지 E6 및 E9 내지 E12의 S 값과 대등하다는 것을 나타낸다. 도 6은 L2, L4 및 L7에 대해서만 노치 아이조드 충격 강도 개선을 측정한 것을 나타낸다. L4의 노치 아이조드 충격 강도 개선은 7.3%였고, L7은 CLA 중합체가 없는 폴리옥시메틸렌의 노치 아이조드 충격 강도 개선에

대해서 0이었다.

[0339] L2 조성물은 S 값이 -0.005 내지 +0.005이고, 노치 아이조드 충격 강도가 CLA 중합체 및 선형 PEG 중합체가 없는 폴리옥시메틸렌에 비해서 17.2% 증가하였지만, L2는 언급된 CLA 중합체를 함유하지 않기 때문에, 이것은 용융 점도 안정성을 얻고 동시에 노치 아이조드를 개선시키는 언급된 방법을 예측하거나 또는 배제하지 않았다.

[0340] 볼톤® B-H40 중합체를 함유하는 조성물의 경우, 조성물 B6에 대한 S 값은 이의 큰 음의 값에 대해서 주목할 만하였다. 이 용융 점도 불안정성이 B-H40 중의 불순물로 인한 것인지를 시험하기 위해서, B-H40을 정제하였고, 조성물 B3 및 B4로 제제화하였다. 그러나, 적어도 B4에서는, 용융 점도 불안정성이 B4의 큰 음의 S 값으로 표시된 바와 같이 유지되었다. 본 발명자들은 용융 불안정성이 다이메틸올프로피온산의 축합 중합을 촉매화하는데 사용되는 잔류하는 톨루엔설폰산 (TsOH)으로 인한 것이라고 생각하였다. TsOH의 일부는 유리되기 때문에 중성 알루미나를 통해서 여과하여 쉽게 제거하였지만, 일부는 B-H40 중합체에 설포네이트 에스테르를 통해 공유 결합되어 있다. 이들 에스테르는 POM 조성물의 승온 용융 온도에서 끊어져서 TsOH 또는 상응하는 설폰산을 유리시켜서 POM 조성물의 용융 점도를 탈안정화시킨다.

[0341] 요약하면, 도 4 및 6은 일제히 E2, E5, 및 E6이 안정한 용융 점도를 얻고, 동시에 그리고 놀랍게도 노치 아이조드 충격 강도를 증가시키는 방법을 지지한다는 것을 나타낸다. 명확하게, E2, E5, 및 E6은 언급된 방법에 대한 넓은 범위의 지지를 제공한다. E2 중의 CLA 중합체는 총 암 분자량이 10 000이고, 암 각각의 분자량이 2500인 4개 암의 중합체였다. E5 중의 CLA 중합체는 총 암 분자량이 10 000이고, 암 각각의 분자량이 1250인 8개 암의 중합체였다. E6 중의 CLA 중합체는 총 암 분자량이 40 000이고, 암 각각의 분자량이 5000인 8개 암의 중합체였다.

[0342] 도 5

[0343] 도 5는 본 명세서에 기재된 CLA 중합체가 없는 상응하는 POM의 상대 겉보기 모세관 용융 점도과 비교할 경우 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 적어도 40% 감소시키는 언급된 공정을 지지한다. 도 5 (a 및 b)는 실시예 및 그 밖의 조성물의 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 % 감소율을 도시한다. 도 5에 도시된 데이터는 표 2a 내지 f에 상대 겉보기 모세관 용융 점도 및 상대 겉보기 모세관 용융 점도 개선 (감소된 %로서)으로서 식별되어 있다.

[0344] 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 % 감소율은 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 계산한 후; 그 값을 100%에서 뺌으로써 결정하였다. 표 2a 내지 f의 상대 겉보기 모세관 용융 점도에 대한 값은 하기식 의해서 결정하였다:

[0345] $$\frac{\text{55 초 }^{-1}\text{에서 관심 조성물의 겉보기 모세관 용융 점도 [ACMV]}}{\text{55 초 }^{-1}\text{에서 상응하는 비교예의 ACMV}}$$

[0346] 표 2a 내지 f에 나타내어진 바와 같이, 비교예 C1, C2, C3, 및 C4 각각에 대한 상대적인 ACMV는 1.000으로 설정하였다. C1은 POM-B이고; C2는 POM-GC이고; C3은 POM-C이고; C4는 POM-D이다.

[0347] 본질적으로, 상대적인 ACMV는 CLA 중합체가 없는 상응하는 POM의 겉보기 모세관 용융 점도에 대해서 정상화된 겉보기 모세관 용융 점도이다. 상대적인 ACMV의 계산 방법을 명확히 하기 위해서 이제 표 2a를 참고하면, 표 2a는, 조성물 E1 내지 E6의 55 초 $^{-1}$에서의 상대적인 ACMV에 대한 값 - 각각, 0.969, 0.354, 0.294, 0.936, 0.319, 및 0.549 -을 나타내며 이것은,

[0348] E1 내지 E6의 ACMV - 2128, 777, 646, 2054, 701, 및 1204 -를 C1, POM-B 조성물의 ACMV 2196로 나누어서 얻는다. 표 2b 내지 f에 열거된 모든 다른 조성물에 대한 55 초 $^{-1}$ 에서의 상대적인 ACMV 값은 상기에 기재된 바와 동일한 방식으로 얻었다.

[0349] 따라서, 표 2b 및 c는, POM-B를 포함하는 B1, B2, B5, L1 내지 L7의 ACMV 값을 C1 (POM-B)의 ACMV 값에 대해서 정상화시켜 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 얻은 것을 나타낸다. 표 2b는 또한 POM-GC - POM-B보다 적은 분자량의 폴리옥시메틸렌-를 포함하는 B3, B4, B6, 및 B7의 ACMV 값을 C2 (POM-GC)에 대해서 정상화시킨 것을 나타낸다. 표 2d 내지 2f에서의 상대적인 ACMV의 값을 유사하게, 즉 ACMV를 상응하는 비교예의 ACMV에 대해서 정상화시켜 계산하였다.

[0350] 이제 5A를 참고하면, E1 내지 E6 각각은 POM-B 및 이의 개별 CLA 중합체 2 중량%를 함유하였다. E2, E3, E5, 및 E6은 상응하는 비교예 C1 (CLA 중합체가 없는 POM-B)의 상대 겉보기 모세관 용융 점도와 비교할 때, 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 개선된 것을 지지하였다. 구체적인 개선은 다음과 같았다: 상응하는 대조군과 비교할 경우, E2는 65%이고; E3은 71%이고; E5는 45%이다. 이러한 개선은 놀라운 것이며, 예상치 못한 것

이었다.

[0351] 도 5a에서, E1 및 E4는 언급된 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선을 나타내지 않았고, 언급된 방법을 지지하지 않는다. E1의 암 각각 (4개의 암)의 평균 분자량은 500이었지만, E4의 암 각각 (8개의 암)의 평균 분자량은 250이었다. 이들 결과는, 개별 암 분자량이 약 500 미만인 CLA 중합체는 POM 조성물의 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 감소시키는데 효과적이지 않을 수 있다는 것을 나타낼 수 있다. 물론, 이러한 관찰은 POM-B보다 높거나 낮은 분자량의 POM과 함께 사용될 경우, E1 및 E4의 특정 CLA 중합체는 상이하게 작용될 수 있다는 사실에 의해서 완화되어야 한다.

[0352] 이제 도 5b를 참고하면, E7 내지 E16 각각은 상응하는 CLA 중합체의 첨가시 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 일부 개선된다는 것을 나타내었다. 특히, E7 내지 E14 및 E16 (E15 제외)은 이들 실시예 각각이 상응하는 비교예와 비교할 경우 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 40%를 초과하게 개선된다는 것을 나타냄으로써 언급된 방법을 지지하였다. E7 내지 E14는 POM-B를 함유하였고; E15는 매우 높은 분자량의 POM인 POM-C을 함유하였고; E16은 매우 낮은 분자량의 POM인 POM-D를 함유하였다.

[0353] 또한, 지지 실시예는 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선에 대한, 첨가되는 CLA 중합체의 양을 변화키는 것의 효과를 나타낸다. E7 내지 E9 및 E12는 2.0 중량%의 CLA 중합체를 갖는 본 명세서에 기재된 POM 조성물을 예시하고; E10은 0.5 중량%의 CLA 중합체를 갖고; E11은 1.0 중량%의 CLA 중합체를 갖고; E13은 5.0 중량%의 CLA 중합체를 갖고; E14는 10.0 중량%의 CLA 중합체를 갖는다. 도 5b는, 일반적으로 본 명세서에 기재된 POM 조성물 중의 CLA 중합체의 농도 증가는 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 큰 개선과 관련된다는 것을 나타낸다.

[0354] 그러나, E14가 10.0 중량%의 CLA를 갖고, 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 큰 개선을 나타내었지만, S 값은 언급된 범위인 +0.005 내지 -0.005보다 큰 - 0.0089 (이것은 용융-점도 안정한 것으로서 정의된 언급된 범위에 포함되지 않음)인 것을 고려하면, E14는 CLA 중합체의 효과적인 양에 대한 제한을 예견할 수 있다. E14는, 보다 큰 농도 - 10.0 중량% 이상 -의 CLA 중합체를 갖는 POM 조성물은 용융-점도 안정성을 포기한 대가로 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선을 나타낼 수 있다는 것을 암시한다. 따라서, E14는 본 명세서에 기재된 POM 조성물 중의 2.0 중량% 내지 5.0 중량%의 바람직한 농도의 CLA 중합체가 언급된 용융-점도 안정성 및 언급된 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 개선을 모두 성취함을 나타낼 수 있다.

[0355] E15는 언급된 적어도 40%의 상대 겉보기 모세관 용융 점도 개선을 지지하지 않지만, 이것은 38% 개선을 성취하였다. 2가지 인자가 일부 관련되는데, 이것은 POM-C가 매우 높은 분자량의 POM이고; CLA 중합체 내의 암 각각의 분자량이 가능하게 바람직한 최소 암 분자량인 2000보다 낮은 약 1667인 것이다. 그럼에도 불구하고, E15의 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 38% 개선은 도 5a에 나타내어진 바와 같이, 임의의 L 조성물의 개선보다 훨씬 큰 것이었다.

[0356] 일반적으로, 도 5는, 40% 상대 겉보기 모세관 용융 점도의 언급된 개선을 지지하는 실시예 - E2, E3, E5 내지 E14 및 E16 -는 사용된 폴리옥시메틸렌, CLA 중합체의 암의 수, 암의 분자량이 다양하다는 것을 나타낸다. 특히, 지지 실시예의 POM은 POM-B 및 POM-D를 포함하였고; 또한, E15는 매우 높은 분자량의 POM인 POM-C를 사용하여 언급된 개선을 대부분 나타내었다. 또한, CLA 중합체는 E2에서는 4개의 암을 가졌고; E3, E7, E8, E10 내지 E14, 및 E16에서는 6개의 암을 가졌고; E5, E6 및 E9에서는 8개의 암을 가졌다. 지지 실시예의 CLA 중합체는 1667 내지 5000 범위의 개별 암 분자량을 가졌다. 따라서, 도 5에서의 지지 실시예는 본 명세서에 기재된 POM 조성물을 사용하여 언급된 40%가 개선된 상대 겉보기 모세관 용융 점도를 얻는 언급된 방법이 넓은 범주를 갖는 것을 나타내었다.

[0357] 다시 이제 도 5a를 참고하면, B-H40 또는 B-H40fp 중합체 첨가제 ("B-첨가제")를 함유하는 "B" 샘플 (B1 내지 B7)은 불규칙한 결과를 나타내었다. 0.5 중량%의 B-첨가제 - B1 (POM-B + B-H40fp), B3 (POM-B + B-H40), 및 B6 -를 함유하는 "B" 샘플은 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 언급된 적어도 40% 개선을 나타내었다. 실제로, B6은 상응하는 비교예의 상대 겉보기 용융 점도보다 상대 겉보기 용융 점도가 적어도 40% 증가하였다. 2.0 중량%의 B-첨가제 - B2 (POM-B + B-H40fp), B5 (POM-B + B-H40, 및 B7 (POM-GC + B-H40) -를 함유하는 "B" 샘플은 상대 겉보기 모세관 용융 점도가 적어도 40% 개선되었음을 나타내었다. 따라서, 0.5 중량%의 B-첨가제는 POM 조성물의 언급된 개선을 용이하게 하기에 불충분하다.

[0358] 다양한 분자량을 포함하는 군으로서 선형 폴리에틸렌 글리콜 L1 내지 L7과 관련하여, 도 5a는 이들 중 어떤것도 언급된 개선을 성취하지 못한다는 것을 나타낸다.

[0359] 도 7

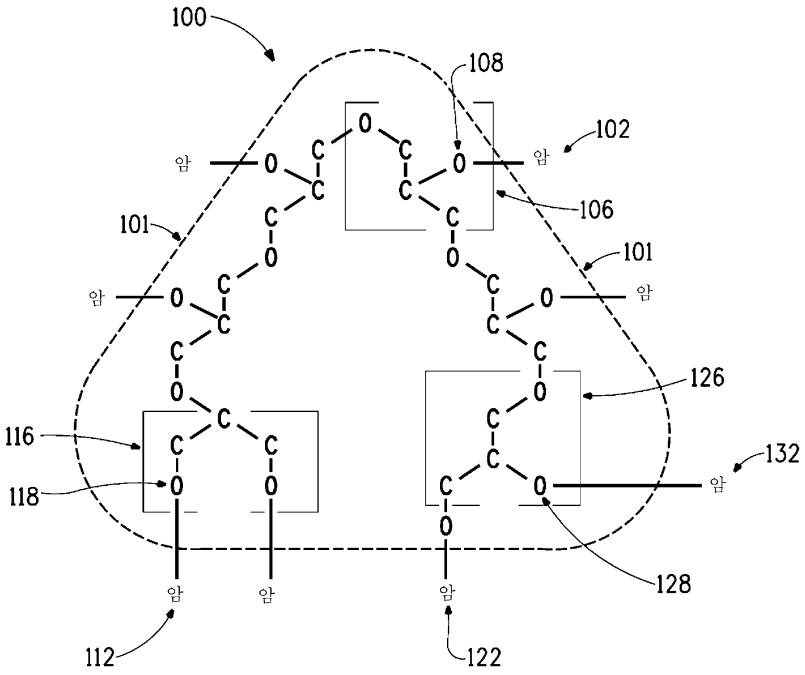
[0360] 도 7은 파단신율의 개선을 상응하는 비교예인 C1 또는 C4 (각각 POM-B 또는 POM-D, CLA 중합체 없음)의 파단인장신율의 %로서 나타낸다. 50 ㎜/분의 시험 속도에서, ASTM D-638의 방법에 의해서 시험을 수행하였다.

[0361] 이제 도 7을 참고하면, E2, E3, E5, E6, C1, L2, L4, L7, E16, 및 C4에 대해서 파단신율을 계산하였다. E2, E3, E5, 및 E6은 파단신율의 언급된 적어도 4%의 개선을 지지한다. 특히, E2는 거의 28% 증가를 나타내었고; E3은 약 7% 증가; E5는 약 5% 증가; E6은 약 13% 증가를 나타내었다.

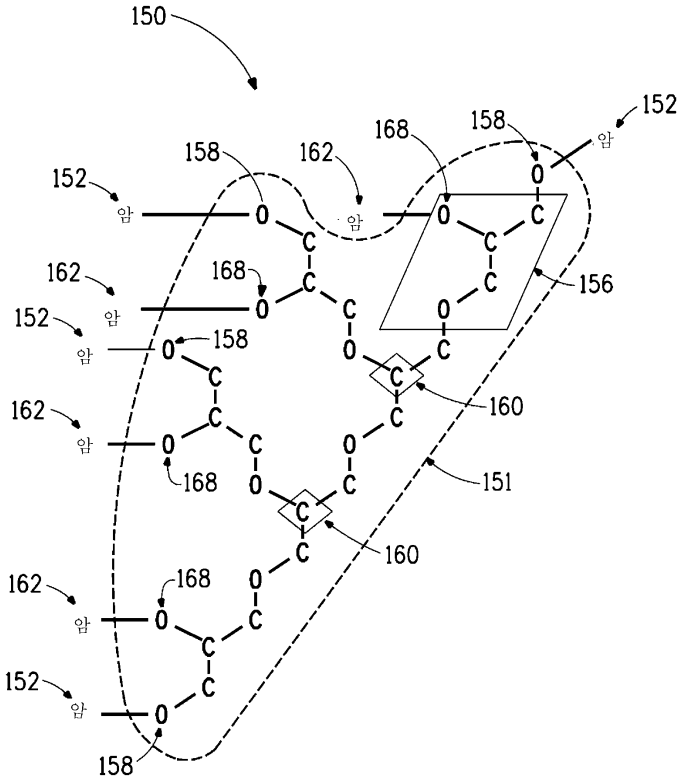
[0362] 시험된 선형 폴리에틸렌 글리콜 - L2, L4, 및 L7- 중 어떤 것도 파단신율의 증가를 나타내지 않았다. 이들의 파단신율을 측정하기 위한 POM 조성물 및 볼톤® 중합체 첨가제의 성형 인장 바 샘플은 이들 조성물의 불안정성으로 인해서 불가능하였다.

도면

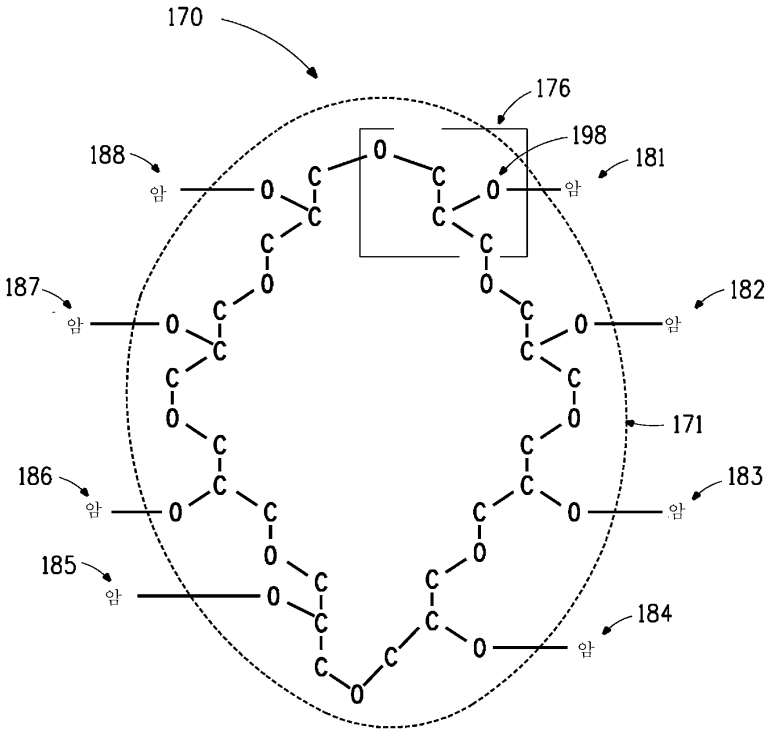
도면1a



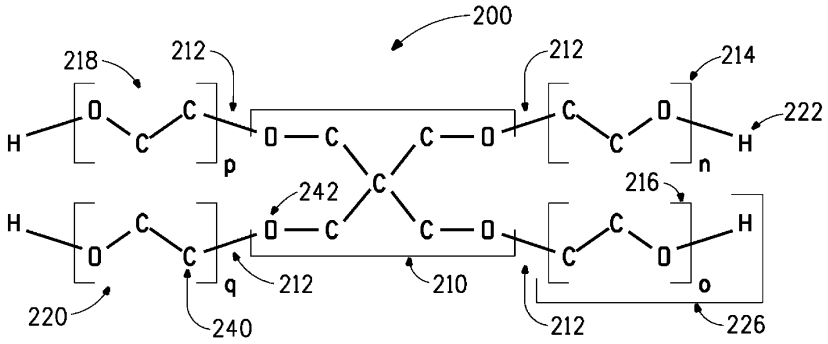
도면1b


150
152
158
162
168
156
160
151
암

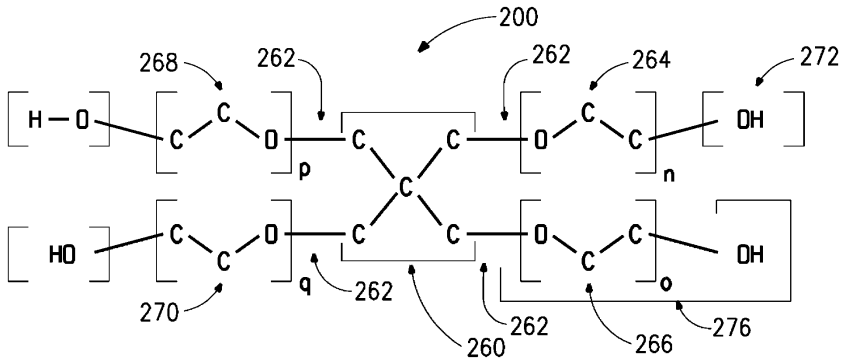
도면1c


170
176
198
181
188
182
187
171
183
186
185
184
암

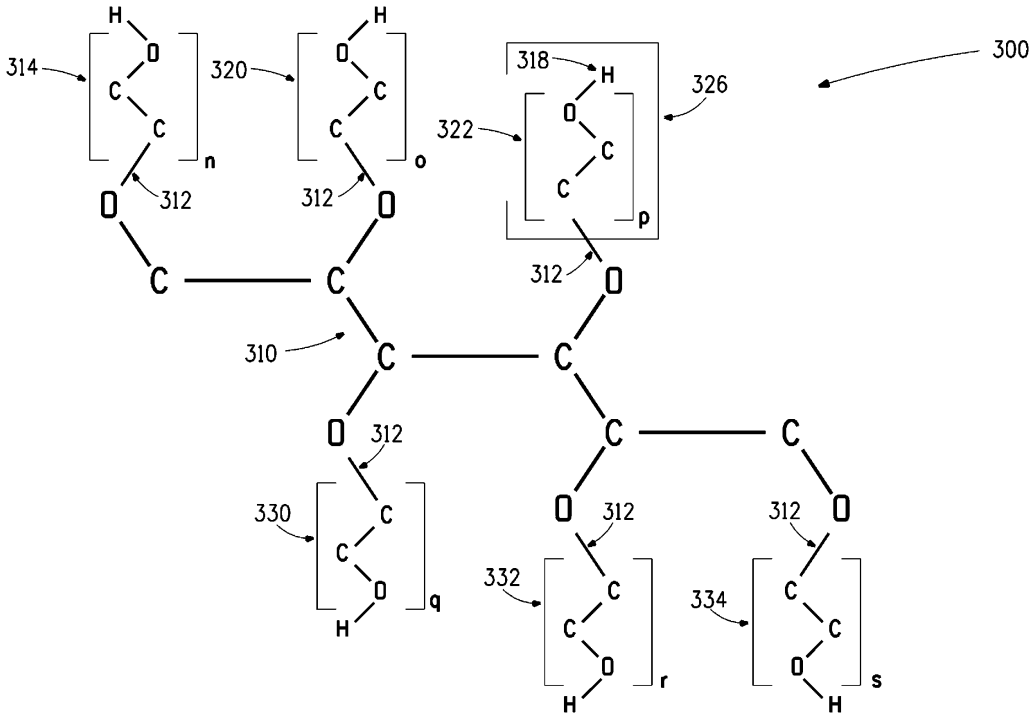
도면2a



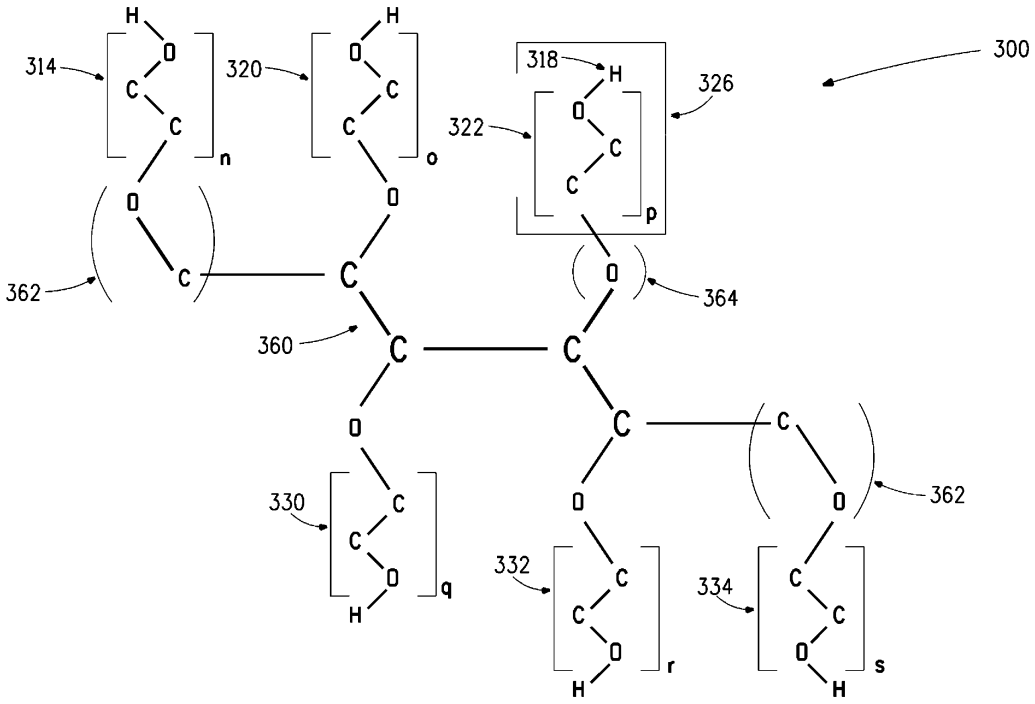
도면2b



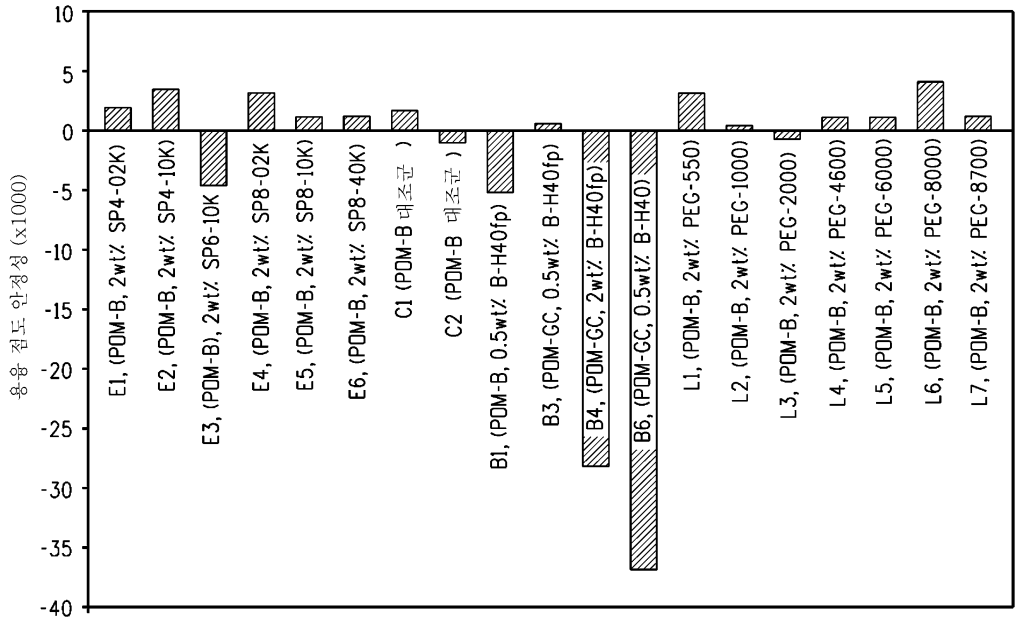
도면3a



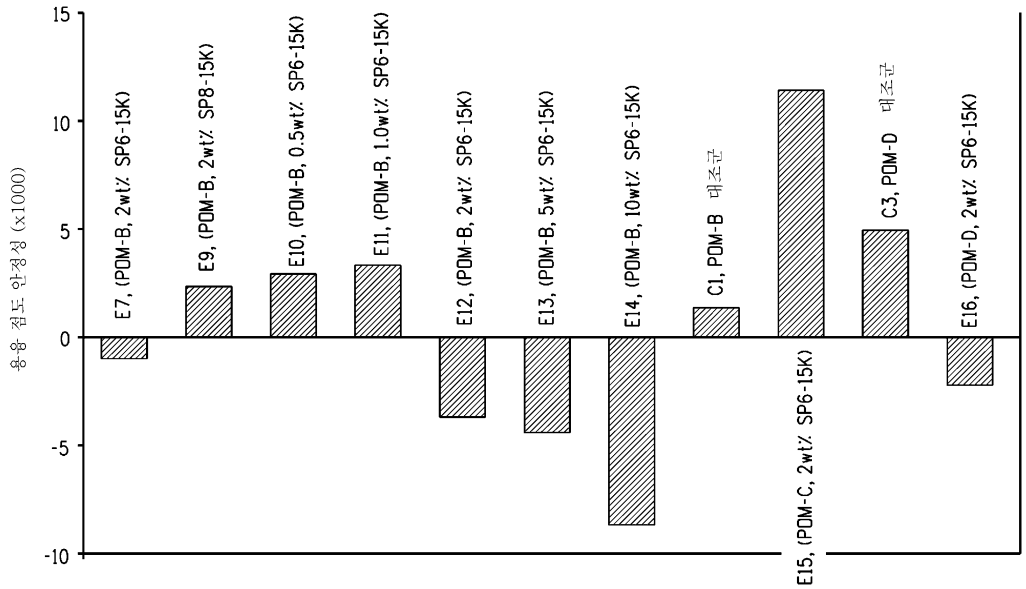
도면3b


300
314
320
318
326
322
362
364
360
330
332
334
362

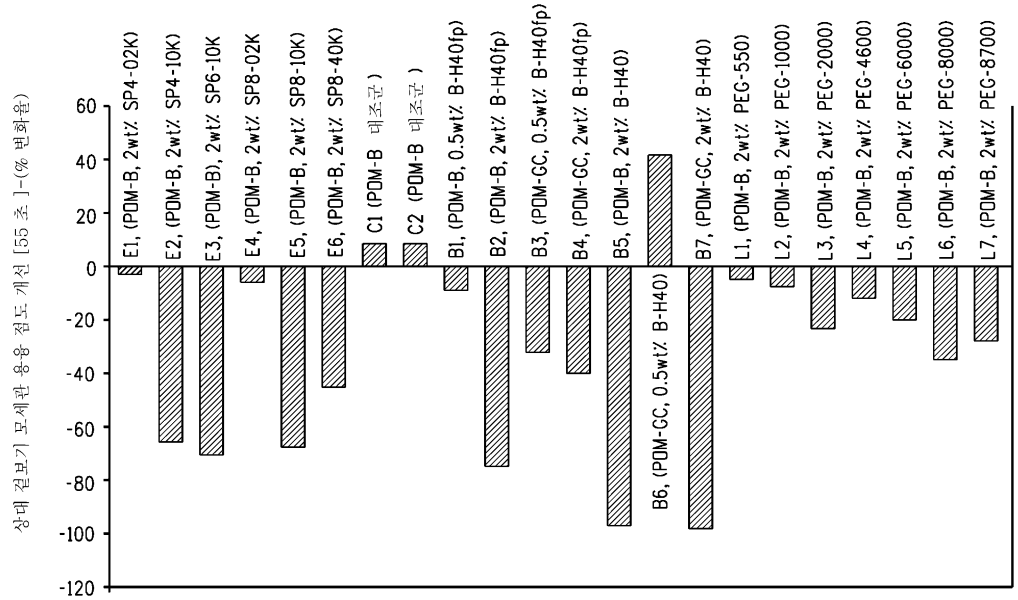
도면4a


용융 점도 안정성 (x1000)
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
E1, (POM-B, 2wt% SP4-02K)
E2, (POM-B, 2wt% SP4-10K)
E3, (POM-B), 2wt% SP6-10K
E4, (POM-B, 2wt% SP8-02K
E5, (POM-B, 2wt% SP8-10K)
E6, (POM-B, 2wt% SP8-40K)
C1 (POM-B 대조군)
C2 (POM-B 대조군)
B1, (POM-B, 0.5wt% B-H40fp)
B3, (POM-GC, 0.5wt% B-H40fp)
B4, (POM-GC, 2wt% B-H40fp)
B6, (POM-GC, 0.5wt% B-H40)
L1, (POM-B, 2wt% PEG-550)
L2, (POM-B, 2wt% PEG-1000)
L3, (POM-B, 2wt% PEG-2000)
L4, (POM-B, 2wt% PEG-4600)
L5, (POM-B, 2wt% PEG-6000)
L6, (POM-B, 2wt% PEG-8000)
L7, (POM-B, 2wt% PEG-8700)

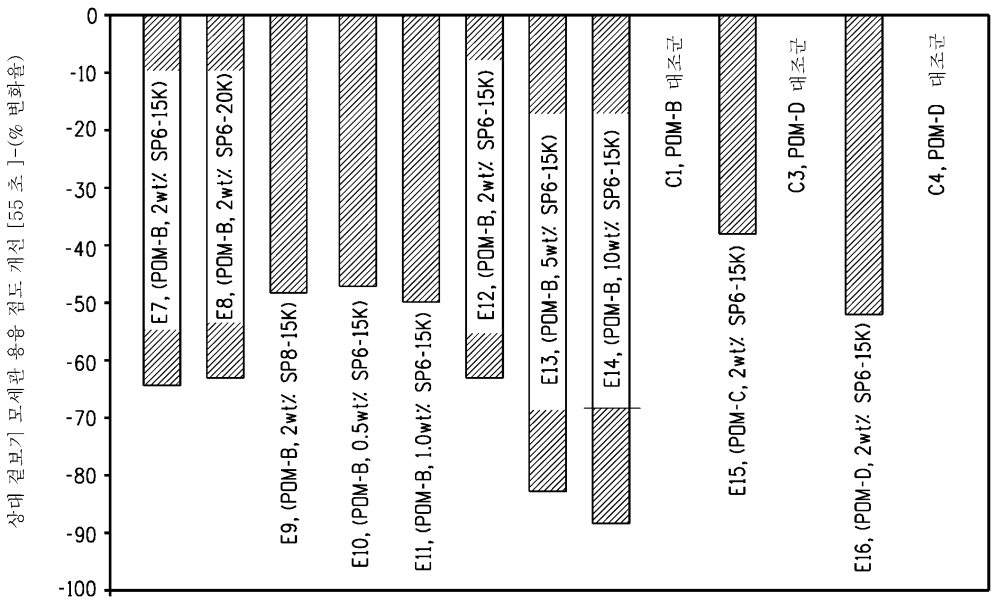
도면4b


용융 점도 안정성 (x1000)
15
10
5
0
-5
-10
E7, (PDM-B, 2wt% SP6-15K)
E9, (PDM-B, 2wt% SP8-15K)
E10, (PDM-B, 0.5wt% SP6-15K)
E11, (PDM-B, 1.0wt% SP6-15K)
E12, (PDM-B, 2wt% SP6-15K)
E13, (PDM-B, 5wt% SP6-15K)
E14, (PDM-B, 10wt% SP6-15K)
C1, PDM-B 대조군
E15, (PDM-C, 2wt% SP6-15K)
C3, PDM-D 대조군
E16, (PDM-D, 2wt% SP6-15K)

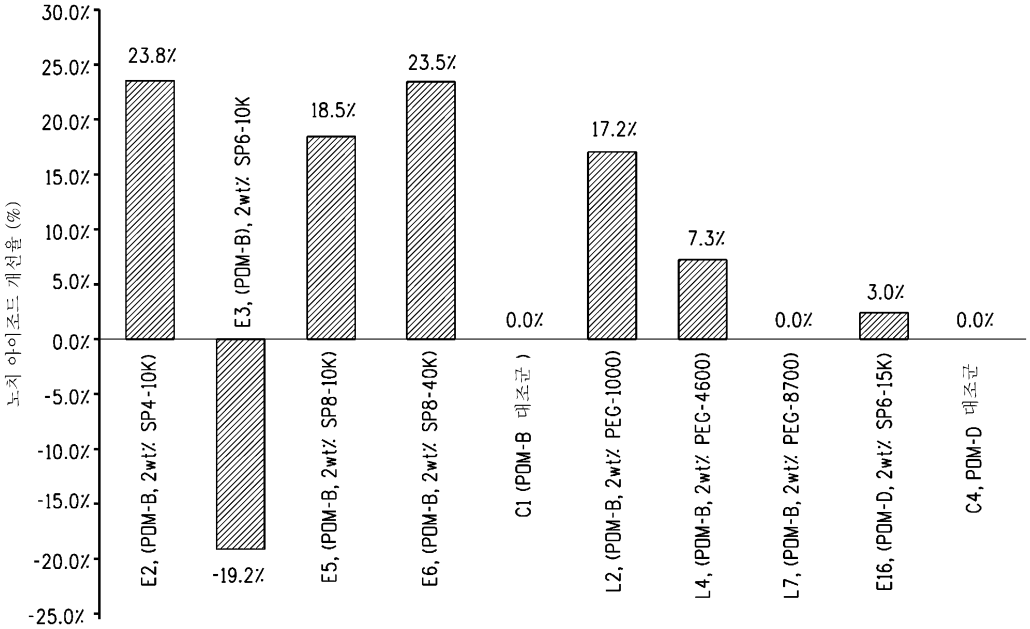
도면5a


상대 겉보기 모세관 용융 점도 개선 [55 초]-(% 변화율)
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
E1, (PDM-B, 2wt% SP4-02K)
E2, (PDM-B, 2wt% SP4-10K)
E3, (PDM-B), 2wt% SP6-10K
E4, (PDM-B, 2wt% SP8-02K
E5, (PDM-B, 2wt% SP8-10K)
E6, (PDM-B, 2wt% SP8-40K)
C1 (PDM-B 대조군)
C2 (PDM-B 대조군)
B1, (PDM-B, 0.5wt% B-H40fp)
B2, (PDM-B, 2wt% B-H40fp)
B3, (PDM-GC, 0.5wt% B-H40fp)
B4, (PDM-GC, 2wt% B-H40fp)
B5, (PDM-B, 2wt% B-H40)
B6, (PDM-GC, 0.5wt% B-H40)
B7, (PDM-GC, 2wt% B-H40)
L1, (PDM-B, 2wt% PEG-550)
L2, (PDM-B, 2wt% PEG-1000)
L3, (PDM-B, 2wt% PEG-2000)
L4, (PDM-B, 2wt% PEG-4600)
L5, (PDM-B, 2wt% PEG-6000)
L6, (PDM-B, 2wt% PEG-8000)
L7, (PDM-B, 2wt% PEG-8700)

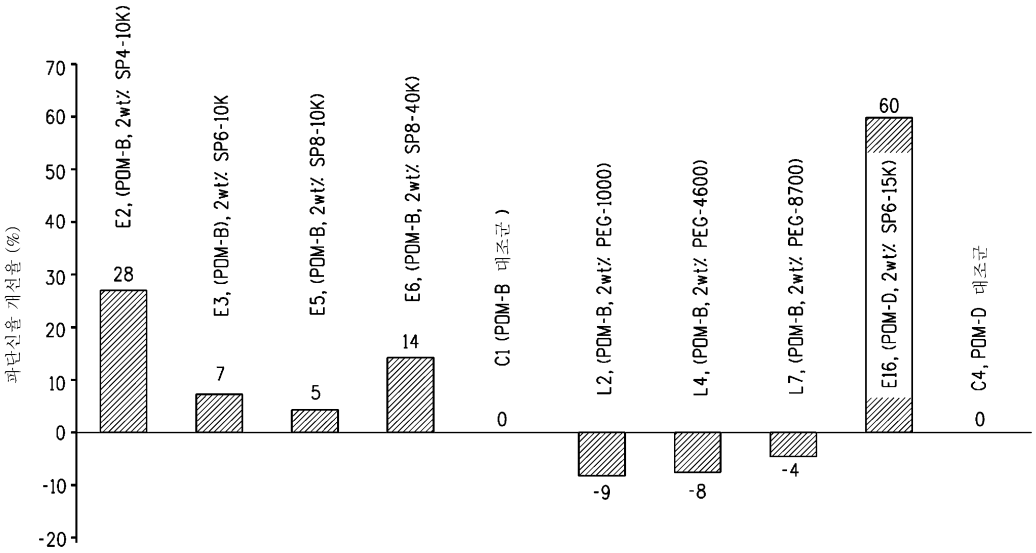
도면5b


상대 겉보기 모세관 용융 점도 개선 [55 초]-(% 변화율)
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
E7, (POM-B, 2wt% SP6-15K)
E8, (POM-B, 2wt% SP6-20K)
E9, (POM-B, 2wt% SP8-15K)
E10, (POM-B, 0.5wt% SP6-15K)
E11, (POM-B, 1.0wt% SP6-15K)
E12, (POM-B, 2wt% SP6-15K)
E13, (POM-B, 5wt% SP6-15K)
E14, (POM-B, 10wt% SP6-15K)
C1, POM-B 대조군
E15, (POM-C, 2wt% SP6-15K)
C3, POM-D 대조군
E16, (POM-D, 2wt% SP6-15K)
C4, POM-D 대조군

도면6


노치 아이조드 개선율 (%)
30.0%
25.0%
20.0%
15.0%
10.0%
5.0%
0.0%
-5.0%
-10.0%
-15.0%
-20.0%
-25.0%
23.8%
-19.2%
18.5%
23.5%
0.0%
17.2%
7.3%
0.0%
3.0%
0.0%
E2, (POM-B, 2wt% SP4-10K)
E3, (POM-B), 2wt% SP6-10K
E5, (POM-B, 2wt% SP8-10K)
E6, (POM-B, 2wt% SP8-40K)
C1 (POM-B 대조군)
L2, (POM-B, 2wt% PEG-1000)
L4, (POM-B, 2wt% PEG-4600)
L7, (POM-B, 2wt% PEG-8700)
E16, (POM-D, 2wt% SP6-15K)
C4, POM-D 대조군

도면7


파단신율 개선율 (%)
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
28
7
5
14
0
-9
-8
-4
60
0
E2, (POM-B, 2wt% SP4-10K)
E3, (POM-B), 2wt% SP6-10K
E5, (POM-B, 2wt% SP8-10K)
E6, (POM-B, 2wt% SP8-40K)
C1 (POM-B 대조군)
L2, (POM-B, 2wt% PEG-1000)
L4, (POM-B, 2wt% PEG-4600)
L7, (POM-B, 2wt% PEG-8700)
E16, (POM-D, 2wt% SP6-15K)
C4, POM-D 대조군