



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0044923  
(43) 공개일자 2011년05월02일

(51) Int. Cl.

C08L 59/04 (2006.01) C08L 3/00 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7006862

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월31일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/055490

(87) 국제공개번호 WO 2010/025445

국제공개일자 2010년03월04일

(30) 우선권주장

61/092,876 2008년08월29일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

모라체프스키, 제롬, 피.

미국 19330 펜실바니아주 코크란빌 리글리 불르바  
드 428

폴리노, 조엘, 엠.

미국 21921 메릴랜드주 엘크톤 헨리 웨이 10

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 폴리옥시메틸렌 조성물 및 이로부터 제조되는 물품

(57) 요약

본 발명은, 90 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 폴리아세탈 중합체; 및 산성 물질이 사실상 없고, 옥수수 유래 아밀로펙틴 및 가용성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 다당류 - 여기서, 상기 중합체 및 상기 다당류의 중량%는 그들의 합한 중량을 기준으로 함 - 를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이들 조성물로부터 제조되는 물품에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 90 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체, 및
- (b) 산성 물질이 사실상 없고, 옥수수 유래 아밀로펙틴 및 가용성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 다당류 - 여기서, (a) 및 (b)의 각각의 중량%는 (a)와 (b)의 전체량을 기준으로 함 - 와;
- (c) 선택적으로, 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유하는 0.1 내지 3.0 중량%의 중합체성 안정제;
- (d) 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌 비닐 알코올), 폴리(하이드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리(하이드록시프로필 메타크릴레이트), 및 가수분해된 비닐 아세테이트/메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록실 함유 중합체; 및
- (e) 선택적으로, 1 내지 40 중량%의 보강제 - 여기서, (c), (d) 및 (e)의 각각의 중량%는 전체 조성물을 기준으로 함 - 를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유하는 중합체성 안정제는 폴리아크릴아미드 또는 폴리메타크릴아미드인 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 보강제는 유리 섬유, 탄소 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, (i) 충격 조절제, (ii) 윤활제, (iii) 산화방지제, (iv) 나노점토(nanoclay), (v) 핵화제, (vi) 난연제 및 (vii) 이형제(mold release agent)로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 5

제1항의 조성물로부터 제조된 물품.

### 청구항 6

제4항의 조성물로부터 제조된 물품.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 다당류를 포함하는 열적으로 안정화된 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원과의 상호 참조

[0003] 본 출원은 2008년 8월 29일자로 출원되고 현재 계류 중인 미국 가특허 출원 제61/092876호에 대한 우선권의 이익을 35 U.S.C. 119(e) 하에서 주장한다.

### 배경 기술

[0004] 폴리옥시메틸렌 (POM, 폴리아세탈로도 알려짐)은 탁월한 트라이볼로지 특성, 경도, 강성, 적절한 인성, 낮은 마찰계수, 우수한 내용매성, 및 신속히 결정화하는 능력을 가지며, 이는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 많은 요구되는 응용에 사용하기 위한 물품을 제조하는 데 유용하게 한다. 그러나, 용융 가공 동안, 폴리옥시메틸렌은 분해되어 포름알데히드를 방출할 수 있다. 이러한 이유로, 열적으로 방출된 포름알데히드 (thermally evolved formaldehyde, TEF)로서 측정되는 포름알데히드 방출은 폴리옥시메틸렌 조성물의 열 안정성을 측정하는 데 흔히 사용된다. 폴리옥시메틸렌의 열 안정성을 평가하기 위한 다른 방법들에는 장기간, 예를 들어 500 내지 1000시

간 동안 승온에서의 에이징에 걸쳐 공기 중 중량 손실의 측정 및 ASTM E313-73 (D 1925)에 정의된 바와 같이 황변 지수(yellowness index)를 이용한 수지 조성물의 퇴색(degradative coloration)의 관찰이 포함된다.

[0005] 상기에 언급된 방법들 중 하나 이상에 의해 평가되는 바와 같이 용융 가공 및 에이징 동안 우수하거나 또는 탁월한 열 안정성을 나타낸 폴리옥시메틸렌 조성물을 갖는 것이 바람직할 것이다.

[0006] 국제특허 출원 WO 941488호는 열 안정제로서 사이클로헥스트린을 포함하는 폴리아세탈 조성물을 개시한다. 미국 특허 제5,011,890호는 포름알데히드 반응성 질소 기를 갖는 중합체, 예를 들어 폴리아크릴아미드를 포함하는 폴리아세탈 조성물을 개시한다. 미국 특허 제5,106,888호는 폴리아미드와 함께 열 안정제로서 미세결정질 셀룰로오스 (MCC)를 포함하는 폴리아세탈 조성물을 개시한다. 폴리옥시메틸렌 안정제로서의 에폭시화 지방산 안정제의 사용이 미국 특허 출원 공개 제2005/0288438호에 개시되었다.

### 발명의 내용

[0007] 본 명세서에는,

[0008] a) 90 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 중합체; 및

[0009] b) 산성 물질이 사실상 없고 옥수수 유래 아밀로펙틴 및 가용성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 다당류를 포함하는 폴리옥시메틸렌 조성물이 개시되며,

[0010] 여기서 a) 및 b)의 각각의 중량%는 a)와 b)의 전체량을 기준으로 한다.

[0011] 또한, 본 명세서에는 이들 조성물로부터 제조되는 물품이 개시된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 정의

[0013] 하기의 정의는 본 명세서에 제공되는 명세서 및 특허청구범위를 해석하는 데 사용된다:

[0014] 특히 특허청구범위에 사용되는 바와 같이, 부정 관사("a")는 그 부정 관사가 수식하는 실체가 하나, 적어도 하나 또는 하나 초과임을 말하며, 수식된 실체의 단일성(singularity)을 전달하는 것을 반드시 의미하는 것은 아니다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "가용성 전분"은 CAS # [9005-84-9]를 갖는, 전분의 부분 산 가수분해에 의해 생성되는 고분자량 수용성 텍스트린을 말한다.

[0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "산성 물질이 사실상 없는"은, 최적의 결과를 위하여, 1 내지 10 중량%의 다당류의 수성 현탁액의 pH가 단일중합체 폴리아세탈의 경우 5.5 내지 7이고, 공중합체 폴리아세탈의 경우 5.5 내지 8이고, 더 바람직하게는 단일중합체 폴리아세탈 및 공중합체 폴리아세탈 둘 모두의 경우 5.5 내지 7이어야 함을 말한다.

[0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포름알데히드 반응성 질소 기"는 1개 또는 바람직하게는 2개의 수소 원자에 결합된 질소를 함유하는, 중합체 사슬 상의 펜던트 기를 말한다.

[0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비용융성"은 중합체성 안정제가 그의 "주 용점"이 폴리아세탈이 용융 가공되는 온도보다 높으며 따라서 폴리아세탈의 용융 가공 동안 본질적으로 고체로 남아 있다는 사실을 말한다.

[0019] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "주 용점"은 중합체성 안정제에 의해 흡수되는 열의 양이 최대인 온도이며; 이는 중합체성 안정제가 최대 흡열(endotherm)을 나타내는 온도이다.

[0020] 대안적으로, 중합체성 안정제는 중합체성 안정제가 그의 "주 용점"이 폴리아세탈이 용융 가공되는 온도보다 낮지만 그 온도에서 유의한 용융 유동을 겪지 않는다면 "비용융성"이다. 중합체성 안정제의 용융 유량은 유의하지 않을 수도 있는데, 그 이유는 중합체성 안정제가 예를 들어 고분자량 또는 가교결합에 기인한 고점도를 갖기 때문이다. 중합체성 안정제가 그의 "주 용점"이 폴리아세탈이 용융 가공되는 온도보다 낮은 경우, ASTM-D 1238에 따라 측정될 때 중합체성 안정제의 용융 유량은 바람직하게는 폴리아세탈의 용융 유량의 1/10 미만이다. 중합체성 안정제의 "주 용점"은 시차 주사 열량측정계(differential scanning calorimeter) 상에서 측정될 수 있다.

[0021] 본 명세서에는 열가소성인 열적으로 안정화된 폴리옥시메틸렌 조성물이 개시된다. 이 조성물은, (a) 90 내지

99.9 중량%의 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 (POM) 중합체; 및 (b) 산성 물질이 사실상 없고 옥수수 유래 아밀로펙틴 및 가용성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0.1 내지 10 중량%의 적어도 하나의 다당류를 포함하며, 여기서 (a) 및 (b)의 각각의 중량%는 그들의 합한 양을 기준으로 한다. 대안적으로, 이들 조성물은 (a) 및 (b)로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0022] 추가적으로, 이들 조성물은 (c) 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유하는 0.1 내지 3.0 중량%의 중합체성 안정제를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 (a) 및 (b)의 각각의 중량%는 그들의 합한 양을 기준으로 한다. 대안적으로, 이들 조성물은 성분 (a), 성분 (b) 및 성분 (c)로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0023] 게다가, 이들 조성물은 또한 (d) 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌 비닐 알코올), 폴리(하이드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리(하이드록시프로필 메타크릴레이트), 및 가수분해된 비닐 아세테이트/메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드록실 함유 중합체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 이들 조성물은 성분 (a), 성분 (b), 성분 (c) 및 성분 (d)로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0024] 추가적으로, 이들 조성물은 (e) 유리 섬유, 탄소 섬유, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 보강제(reinforcing agent)를 포함할 수 있다. 대안적으로, 이들 조성물은 성분 (a), 성분 (b), 성분 (c), 성분 (d) 및 성분 (e)로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 폴리옥시메틸렌의 양은 약 90 내지 약 99.9 중량%의 범위일 것이며, 이는 폴리옥시메틸렌과 다당류만의 전체량을 기준으로 한다. 바람직하게는, 다당류는 이들 조성물의 전체량의 0.1 내지 5.0 중량%, 그리고 더 바람직하게는 0.1 내지 약 2 중량%로 존재한다.

#### [0026] 폴리옥시메틸렌 중합체

[0027] 이들 조성물은 폴리옥시메틸렌 또는 POM 중합체로도 알려진 폴리아세탈 중합체를 포함하는데, 이 중합체는 하나 이상의 단일중합체, 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 명세서에 기재된 폴리옥시메틸렌 (또는 폴리아세탈) 중합체는 분지형 또는 선형일 수 있으며, 일반적으로 수평균 분자량이 적어도 10,000, 바람직하게는 20,000 내지 90,000이다. 이 분자량은 1) 공칭 기공 크기가 60 및 1000 앙스트롬인 듀폰(DuPont) PSM 바이모달 컬럼 키트(bimodal column kit)를 사용하여 160 °C에서 m-크레졸 중에서 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에 의해 측정되거나; 또는 2) ASTM D1238 또는 ISO 1133을 사용하여 용융 유량을 결정함으로써 측정될 수 있다. 사출 성형 목적에 있어서는, 용융 유량은 전형적으로 0.1 내지 100 g/min, 바람직하게는 0.5 내지 60 g/min 또는 더 바람직하게는 0.8 내지 40 g/min의 범위이다. 블로우 성형 공정뿐만 아니라 필름 또는 섬유를 생성하는 다른 제조 공정은 상이한 용융 점도 범위를 제공할 수 있다. 단일중합체

[0028] 폴리아세탈 단일중합체는 포름알데히드 또는 포름알데히드 등가물, 예를 들어 포름알데히드의 환형 올리고머를 중합함으로써 제조된다.

[0029] 화학 반응에 의해 캡핑되어 에스테르 또는 다른 기를 형성하는 말단 하이드록실 기를 갖는 단일중합체가 바람직하다. 단일중합체의 바람직한 말단기는 아세테이트 및 메톡시이다.

#### [0030] 공중합체

[0031] 폴리아세탈 공중합체는 아세탈 및 환형 에테르 - 이들은 2 내지 12개의 일련의 탄소 원자를 갖는 에테르 단위의 중합체 사슬 내로의 혼입으로 이어짐 - 를 포함하는 하나 이상의 전형적인 공단량체를 함유할 수 있다. 이들 조성물이 그러한 공중합체를 포함할 때, 공단량체의 양은 20 중량%를 초과하지 않을 것이고, 바람직하게는 15 중량% 이하이고, 가장 바람직하게는 약 2 중량%가 될 것이다. 바람직한 공단량체에는 에틸렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 더 바람직하게는 1,3-다이옥솔란이 포함된다.

[0032] 일반적으로, 바람직한 폴리옥시메틸렌 공중합체는 공단량체의 양이 약 2 중량%이고, 완전히 말단-캡핑되지는 않지만 공단량체 단위로부터 약간의 자유 하이드록시 말단을 갖거나 에테르 기로 종결된 것들이다. 공중합체에 바람직한 말단 기는 하이드록시 및 메톡시이다.

#### [0033] 다당류

[0034] 본 명세서에 기재된 조성물에 유용한 다당류는 옥수수 유래 아밀로펙틴 및 가용성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 유용한 가용성 전분은 CAS # [9005-84-9]를 갖는, 전분의 부분 산 가수분해에 의해 생성되는 고분자량 수용성 텍스트린이다. 적합한 가용성 전분은 미국 오하이오주 솔론 소재의 엠.피. 바이오케미칼스 엘엘씨(M.P. Biochemicals LLC)로부터 입수가능하다. 적합한 옥수수 유래 아밀로펙틴은 CAS # [9037-22-

3]에 상응하며 미국 오하이오주 솔론 소재의 엠.피. 바이오케미칼스 엘엘씨로부터 입수가능하다.

- [0035] 이들 조성물에 사용되는 다당류에는 아세탈 수지를 불안정하게 하는 화합물이 없거나 사실상 없어야 한다. 구 매가능한 다당류 화합물 내의 불안정화 불순물은 (1) 1 내지 10 중량%의 다당류의 수성 현탁액의 pH; (2) 다당 류의 비휘발성 회분(ash) 함량; 및/또는 (3) 다당류의 중금속 함량에 의해 분석될 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 기재된 조성물에 있어서의 최대 열 안정성 결과를 위하여, 다당류의 비휘발성 회분 함량 및 중금속 함량은 이들 조성물에서 최소가 되어야 한다. 예를 들어, 다당류의 비휘발성 회분 함량 (회분화는 800 °C 이상 에서 수행됨)은 0.25% 미만, 더 바람직하게는 0.10% 미만, 그리고 가장 바람직하게는 0.02% 미만이어야 하고, 다당류의 중금속 함량은 10 ppm 미만이어야 한다.
- [0037] 이들 조성물에 사용되는 다당류는 산성 물질이 없거나 사실상 없어야 한다. 이는, 최적의 결과를 위해 1 내지 10 중량%의 다당류의 수성 현탁액의 pH가 단일중합체 폴리아세탈의 경우 5.5 내지 7이고, 공중합체 폴리아세탈 의 경우 5.5 내지 8이고, 더 바람직하게는 단일중합체 폴리아세탈 및 공중합체 폴리아세탈 둘 모두의 경우 5.5 내지 7이어야 함을 의미한다.
- [0038] 중합체성 안정제
- [0039] 본 명세서에 기재된 조성물에 사용될 수 있는 포름알데히드 반응성 질소 기 함유 중합체성 안정제는 미국 특허 제5,011,890호에 개시되어 있다. 중합체성 안정제는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 바람직하게는 적 어도 10개의 반복 단위를 가지며, 중량 평균 분자량이 5,000 초과, 더 바람직하게는 10,000 초과이다. 중합체 성 안정제는 폴리아세탈이 용융 가공되는 온도에서 비용융성이어야 한다.
- [0040] 포름알데히드 반응성 질소 기는 적절한 질소 함유 단량체, 예를 들어 아크릴아미드 및 메타크릴아미드를 사용하 여 중합체성 안정제 내로 혼입될 수 있다. 바람직한 질소-함유 단량체는 포름알데히드 반응성 질소 기 - 여기 에는 질소에 부착된 2개의 수소 원자가 있음 - 를 함유하는 중합체성 안정제를 생성하는 것들이다. 특히 바람 직한 단량체는 아크릴아미드인데, 이는 중합될 때 포름알데히드 반응성 질소 기의 사실상 전부가 중합체 골격의 측쇄로서 직접적으로 또는 간접적으로 부착된 중합체성 안정제를 생성한다.
- [0041] 대안적으로, 포름알데히드 반응성 질소 기는 중합체 또는 공중합체의 개질에 의해 중합체성 안정제 상에 생성될 수 있다. 포름알데히드 반응성 질소 기는, 이로부터 제조되어 생성되는 중합체가 폴리아세탈이 용융 가공되는 온도에서 비용융성이거나 또는 비용융성으로 제조될 수 있는 한 어느 방법에 의해서도 혼입될 수 있다.
- [0042] 바람직하게는, 중합체성 안정제 내의 포름알데히드 반응성 질소 기의 개수는 포름알데히드 반응성 기가 직접적 으로 또는 간접적으로 부착된 중합체 골격 내의 원자들이 20개 이하의 사슬 원자에 의해 서로 분리된다는 사실 에 의해 측정될 수 있다. 바람직하게는, 중합체성 안정제는 중합체 골격 내의 매 20개의 탄소 원자당 적어도 하나의 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유할 것이다. 더 바람직하게는, 골격 내의 포름알데히드 반응성 질소 기 대 탄소 원자의 비는 1:2 내지 1:10, 그리고 더욱 더 바람직하게는 1:2 내지 1:5가 될 것이다.
- [0043] 중합체성 안정제는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 바람직하게는, 중합체성 안정제는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 단량체로부터 자유 라디칼 중합에 의해 중합되며, 적어도 75 몰%의 아크릴아미드 또는 메타크릴 아미드로부터 유도되는 단위, 적어도 90 몰%의 상기 단위, 더욱 더 바람직하게는 적어도 95 몰%의 상기 단위, 그리고 가장 바람직하게는, 적어도 99 몰%의 상기 단위를 포함한다.
- [0044] 공중합체, 즉 하나 초과인 단량체로부터 중합되는 공중합체로서, 중합체성 안정제는 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유할 수 있거나 또는 함유하지 않을 수 있는 공단량체를 포함할 수 있다. 중합체성 안정제 내로 혼입될 수 있는 다른 단량체의 예에는 스티렌, 에틸렌, 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트, N-비닐피롤리돈, 및 아크릴로니트릴이 포함된다.
- [0045] 공중합체인 중합체성 안정제는 비용융성이어야 하며, 요구되는 비로 포름알데히드 반응성 질소 기의 요구되는 양을 가져야 하며, 요구되는 수평균 입자 크기를 가져야 한다. 공단량체는 바람직하게는 그것이 포름알데히드 반응성 기의 몰수 또는 포름알데히드 반응성 부위의 개수 - 이들 각각은 중합체성 안정제의 g당 값으로 측정됨 - 를 과도하게 최소화시키지 않도록 첨가되어야 한다. 공중합체인 바람직한 특정 안정제에는 하이드록시프로필 메타크릴레이트와 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 공중합체가 포함된 다. 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유하는 가장 바람직한 중합체는 폴리아크릴아미드 및 폴리메타크릴아미 드이다.
- [0046] 포름알데히드 반응성 질소 기를 함유하는 중합체는, 조성물의 전체 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 0.05 내



지 약 3 중량%, 또는 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1 중량%로 존재한다.

[0047] 하이드록시-함유 중합체

[0048] 이들 조성물에 사용되는 하이드록시 함유 중합체는 하이드록시 기가 직접적으로 또는 간접적으로 부착된 중합체 골격 내의 원자들이 선택적으로 20개 이하의 사슬 원자에 의해 서로 분리되는 중합체 또는 올리고머이다. 바람직하게는, 하이드록시 함유 중합체 또는 올리고머는 당해 중합체 또는 올리고머의 골격 내의 매 20개의 탄소 원자당 평균 적어도 하나의 하이드록시 기 및 골격 내의 탄소 원자당 하나 이하의 하이드록시 기를 함유한다. 더 바람직하게는, 골격 내의 하이드록시 기 대 탄소 원자의 비는 1:2 내지 1:10, 그리고 가장 바람직하게는 1:2 내지 1:5가 될 것이다.

[0049] 바람직한 특정 하이드록시 함유 중합체에는 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌 비닐 알코올), 폴리(메트)아크릴레이트의 하이드록시에스테르, 예를 들어 폴리(하이드록시프로필 메타크릴레이트) 또는 폴리(하이드록시에틸 메타크릴레이트), 및 비닐 알코올/메틸메타크릴레이트 공중합체가 포함된다.

[0050] 첨가제

[0051] 이들 조성물은 하나 이상의 첨가제 성분을 포함할 수 있으며, 이들 첨가제 성분에는 10 내지 약 40 중량%의 충격 조절제; 약 0.1 내지 약 1 중량%의 윤활제; 약 0.5 내지 약 5 중량%의 가소제; 약 0.01 내지 약 2 중량%의 산화방지제; 약 3 내지 약 40 중량%의 충전제; 약 1 내지 약 40 중량%의 보강제; 약 0.5 내지 약 10 중량%의 나노점토(nanoclay); 약 0.01 내지 약 3 중량%의 열 안정제; 약 0.05 내지 약 2 중량%의 자외선 광 안정제; 약 0.05 내지 약 3 중량%의 핵화제; 약 0.03 내지 약 1.0 중량%의 이형제(mold release agent)가 포함될 수 있다. 게다가, 조성물의 외관, 물리적 특성 또는 열 안정성을 향상시키는 한, 임의의 다른 적합한 첨가제 또는 첨가제들의 조합이 포함될 수 있다. 각 첨가제의 중량%는 조성물의 전체 중량을 기준으로 한다.

[0052] 첨가제의 하기 목록은 예시적인 것이지 한정적이지는 않다. 적합한 충격 조절제에는 열가소성 폴리우레탄, 폴리에스테르 폴리에테르 탄성중합체, 및 코어-셸 아크릴레이트 중합체가 포함된다. 적합한 윤활제에는 실리콘 윤활제, 예를 들어 다이메틸폴리실록산 및 그 유도체; 올레산 아마이드; 알킬산 아마이드; 비스-지방산 아마이드, 예를 들어 N,N'-에틸렌비스스테아르아미드; 비이온성 계면활성제 윤활제; 탄화수소 왁스; 클로로하이드로카본; 플루오로카본; 옥시-지방산; 에스테르, 예를 들어 지방산의 저급 알코올 에스테르; 다가 알코올, 예를 들어 폴리글리콜 및 폴리글리세롤; 및 라우르산 및 스테아르산과 같은 지방산의 금속 염이 포함된다. 바람직한 산화방지제는 장애 페놀 산화방지제, 예를 들어 시바(Ciba)로부터 입수가 가능한 이르가녹스(Irganox)(등록상표) 245 및 1090이다. 적합한 충전제에는 광물, 예를 들어 침전 탄산칼슘, 활석, 및 월라스토나이트가 포함된다. 열 안정제에는 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 및 스테아르산칼슘이 포함된다. 적합한 보강제에는 유리 섬유, 탄소 섬유 및 이들의 조합이 포함된다. 핵화제에는 산화티타늄 및 활석이 포함된다. 자외선 광 안정제에는 벤조트리아자졸, 벤조페논, 방향족 벤조에이트, 시아노 아크릴레이트 및 옥살산 아닐리드가 포함된다.

[0053] 본 명세서에 기재된 조성물의 제조 및 이용

[0054] 본 명세서에 개시된 열적으로 안정화된 폴리옥시메틸렌 조성물은 임의의 공지된 방법을 사용하여 성분들을 용융-블렌딩함으로써 제조된다. 성분 재료들은 1축 또는 2축 압출기, 블렌더, 니더(kneader), 뱅버리 믹서(Banbury mixer) 등과 같은 용융-믹서를 사용하여 균질하게 혼합되어 수지 조성물을 제공할 수 있다. 대안적으로, 이들 재료의 일부가 먼저 용융-믹서 내에서 혼합될 수 있고, 이어서 나머지가 첨가되고 균질해질 때까지 추가로 용융-혼합될 수 있다.

[0055] 이들 조성물은 임의의 적합한 용융-가공 기법을 이용하여 물품으로 성형될 수 있다. 공지된 용융-성형 방법에는 압출 성형, 블로우 성형, 사출 블로우 성형 - 이것이 바람직함 - 및 사출 블로우 성형 - 이것이 더 바람직함 - 이 포함된다. 이들 조성물은 압출에 의해 필름 및 시트로 성형되어 캐스트 필름 및 블로운 필름 둘 모두를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 섬유 및 필라멘트로 성형될 수도 있다. 시트는 물품 및 구조체로 추가로 열성형될 수 있으며, 이 물품 및 구조체는 섬유 및 필라멘트와 같이 용융물로부터 또는 가공 중에 나중 단계에서 배향될 수 있다. 특정 압출 물품에는 기어, 장난감, 및 라이터 및 펜의 하우징이 포함된다.

[0056] [실시예]

[0057] 재료

[0058] 실시예 및 비교예의 조성물에 사용되는 성분들이 하기에 열거되어 있다. 열거된 약어는 표 1에 사용되어 있다.

- [0059] 수지 A는 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아(E.I. du Pont de Nemours)에 의해 공급되는 중량 평균 MW가 37,000인 폴리아세탈 단일중합체인 델린(Delrin)(등록상표) 500이다. 수지 B는 델린(등록상표) 500 (98.99부), 에멀젠(Emulgen) 8700 (0.88부), 이르가녹스 245FF (0.10부) 및 아크라왁스(Acrax) C (0.030 부)를 함유하는 폴리아세탈 마스터배치(masterbatch)이다.
- [0060] 소아르놀(Soarnol)(등록상표) A (S) 폴리(에틸렌/비닐 알코올) 공중합체는 MW가 67,000이며 일본의 니폰 고세이(Nippon Gosei)에 의해 공급된다.
- [0061] 이르가녹스(등록상표) 245FF 장애 페놀성 안정제는 미국 뉴욕주 아드슬레이 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에 의해 공급된다.
- [0062] 에멀젠(등록상표) 8700 윤활제는 케이에이오 스페셜리티즈 아메리카(KAO Specialities America)에 의해 공급된다. 아크라왁스 C 이형제는 론자 케미칼스(Lonza Chemicals)에 의해 공급된다. 가용성 전분 (SS): 미국 오하이오주 솔론 소재의 엠.피. 바이오케미칼스 엘엘씨(M.P. BioChemicals LLC)에 의해 공급되는 안정제 첨가제, Cat # 195048, CAS [9005-84-9]는 전분의 부분 산 가수분해에 의해 생성되는 고분자량 수용성 텍스트린이다.
- [0063] 옥수수 유래 아밀로펙틴 (AM)은 엠.피. 바이오케미칼스 엘엘씨에 의해 공급되는 안정제 첨가제, Cat # 152582, CAS # [9037-22-3]이다.
- [0064] 미세결정질 셀룰로오스 FD100 (MCC)은 에프엠씨 바이오폴리머즈(FMC Biopolymers)에 의해 공급되는 첨가제이다.
- [0065] 베타-사이클로덱스트린 (CYC), 또는 클렙토즈 (kleptose)는 미국 아이오와주 케룩 소재의 로켓 아메리카 인크(Roquette America Inc)에 의해 공급되는 안정제이다.
- [0066] 폴리(아크릴아미드) (PA)는 71 °C의 온도에서 메탄올 (500 mL) 중 아크릴아미드 단량체 (100 g) 및 폴리(에틸렌 글리콜) [Mw=8,000] 분산제/안정제 (15 g)의 통상의 분산 중합을 통하여 제조하였다. 중합은 기계적 교반 하에서 아조비스아이소부티로니트릴 (0.04 g)의 첨가를 통하여 개시되었으며, 이어서 매 20분 간격으로 5회의 연속된 개시제 분취액 (각각 0.02 g)의 첨가를 반복하였다. 교반 3시간 후, 생성된 안정제 혼합물을 직접 분무 건조를 통하여 자유 유동 백색 분말 (입자 직경이 0.25  $\mu$ m미만)로서 단리하였다.
- [0067] 방법
- [0068] 샘플 제조
- [0069] 압출기 내에서 구성 성분들을 용융 배합시킴으로써 샘플 수지 B 마스터배치를 제조하였다.
- [0070] 모든 배합은 약 190 °C의 온도, 약 200 rpm의 스크루 속도, 및 약 138 내지 414 kPa(20 내지 60 psi)의 헤드 압력(head pressure)에서 30 mm 베르너 앤드 플라이데러(Werner and Pfleiderer) 2축 동시회전 압출기 (바이로발 디자인(Bilobal Design))에서 수행하였다. 모든 재료는 압출기의 후방으로 공급하였다. 생성된 압출물을 수조에서 급랭시키고 펠렛화하였다. 그 후 펠렛을 오븐 건조시키고 시편으로 사출 성형하였다.
- [0071] 열 안정성
- [0072] 하기의 실시예에서, 하기의 방법을 사용하여 조성물의 열 안정성을 평가하였다:
- [0073] 하기의 절차를 사용하여 열적으로 방출된 포름알데히드 (TEF)를 측정하였다. 시험되는 폴리아세탈 조성물의 칭량된 샘플을 튜브에 넣고, 시험 샘플을 무산소 환경에서 유지하면서 샘플에 질소를 도입하기 위한 그리고 당해 장치로부터 임의의 방출된 가스를 제거하기 위한 캡을 튜브에 설치하였다. 샘플을 실리콘 오일조 내에서 259 °C에서 가열하였다. 질소 및 임의의 방출된 가스를 40 g/L의 아황산나트륨 수용액 75 mL를 통해 수송하고 기포 발생시켰다. 임의의 방출된 포름알데히드는 아황산나트륨과 반응하여 수산화나트륨을 유리시킨다. 수산화나트륨을 표준 0.1 N HCl로 계속 중화시켰다. 결과를 시험 시간에 대한 mL의 적정값(titer)의 차트로서 얻었다. 방출된 포름알데히드 퍼센트를 하기 식에 의해 계산하였다:
- [0074]  $(V)(N)[0.03 \times 100/SW]$
- [0075] 여기서,
- [0076] V는 밀리리터 단위의 적정 부피이며,
- [0077] N은 노르말 농도의 적정값이고,

- [0078] SW는 그램 단위의 샘플 중량이며,
- [0079] 인자 "0.03"은 g/밀리당량 단위의 포름알데히드의 밀리당량 중량이다.
- [0080] TEF 결과는 가열 30분 후에 보고한다. 이 결과는 표에서 TEF의 항목 아래에 보고되어 있다.
- [0081] 공기 오븐 에이징 (Air Oven Aging; AOA)
- [0082] 조성물을 0.32 cm (1/8 인치) 두께의 인장 바아(bar)로 성형하였다. 각 조성물의 인장 바아를 미리 칭량하고 하기 표 1에 기재된 시간 동안 120 °C의 순환식 공기 오븐 내에 넣어 두었다. 캐러셀(carousel) 상의 바아들을 계속 회전시킴으로써 오븐 위치의 영향을 평균적으로 한다. 지정된 기간의 종료 시점에서, 인장 바아를 오븐에서 꺼내고, 칭량하고, ASTM 방법 D-638 (0.5 cm/min (0.2 in/min) 크로스헤드 속도)에 따라 인장 강도 및 신율에 대하여 시험하였다.  $[1 - (\text{에이징 후의 중량})/(\text{에이징 전의 중량})] \times 100$ 으로서 중량 손실 퍼센트를 계산하였다.
- [0083] 황변 지수
- [0084] ASTM E31 3-73 (D 1925) 황변 지수 방법을 사용하여 주변 조건에서 7일의 에이징 후의 성형된 인장 바아 샘플의 황변을 평가하였다. 황변은 물체색(object color)이 무색 또는 바람직한 백색으로부터 벗어나 황색으로 뒀을 판정하는 속성(attribute)으로서 정의된다. 음의 값은 청변(blueness)을 나타낸다. 그레타그/맥베스 컬러-아이(Gretag/Macbeth Color-Eye) 7000 분광광도계 및 프로팔레트(ProPalette)(등록상표) v5.1.3 소프트웨어를 사용하여 데이터를 얻었다. D65 조명 광원 및 2°의 관측자 각도(observer angle)를 사용하는 투과 모드(transmission mode)를 사용하였다.
- [0085] [실시에 1 내지 실시에 4]
- [0086] 표 1의 실시에 1 내지 실시에 4는 가용성 전분이 폴리옥시메틸렌 조성물 중에 안정제로서 포함된 제형을 열거한다.
- [0087] 표 1의 실시에 5 내지 실시에 8은 아밀로펙틴이 폴리옥시메틸렌 조성물 중에 안정제로서 포함된 제형을 열거한다.
- [0088] 표 1의 비교예 C1 내지 비교예 C3은 하이드록시 함유 중합체인 소아르놀(등록상표) A가 안정제로서 사용된 제형을 열거한다.
- [0089] 표 1의 비교예 C4 내지 비교예 C7은 미세결정질 셀룰로오스가 안정제로서 포함된 제형을 열거한다.
- [0090] 표 1의 비교예 C8 내지 비교예 C11은 사이클로텍스트린이 안정제로서 포함된 제형을 열거한다.
- [0091] 배합 방법에 있어서의 변동의 영향을 최소화하기 위하여, 상기에 개시된 샘플 제조 방법을 사용하여 동일한 조건 하에서 상기의 모든 실시에 및 비교예를 배합하였다.
- [0092] 표 1의 비교예 C12 내지 비교예 C14는, 각각, 안정제를 포함하지 않은 대조군, 장에 페놀성 안정제를 포함하는 대조군; 및 안정제로서 폴리아크릴아미드 및 하이드록실 함유 중합체를 포함하는 대조군이다.
- [0093] 실시에 1 내지 실시에 8은 우수한 AOA, TEF-T 안정성 및 황변 지수의 조합을 나타낸다. 예를 들어, 실시에 1 내지 실시에 8은 비교예 C4 내지 비교예 C7 (MCC 샘플)에 필적할 만한 최상의 TEF-T 특성을 나타내지만; 실시에 1 내지 실시에 8은 비교예 C4 내지 비교예 C7 (MCC 샘플)의 황변 지수보다 사실상 더 낮은 황변 지수를 나타내는데, 이는 용융 가공 및 성형시 중합체 조성물이 더 적게 황변됨을 나타낸다.
- [0094] 실시에 1 내지 실시에 8은 또한 비교예 C1 내지 비교예 C3 (소아르놀 A) 및 비교예 C8 내지 비교예 C11 (사이클로텍스트린)과 비교하여 상당히 더 낮은 TEF-T 결과를 나타내는데, 이는 실시에 1 내지 실시에 8이 하이드록실 함유 중합체 또는 사이클로텍스트린 안정화된 조성물에 비하여 개선된 열 안정성을 가짐을 나타낸다.
- [0095] 추가적으로, 실시에 3은 황변 지수를 제외하고는 실시에 1 또는 실시에 2에 비하여 개선된 TEF 및 AOA 결과를 나타내는데, 이는 가용성 전분 및 폴리아크릴아미드의 조합이 바람직한 열 안정제임을 나타낸다. 더욱이, 실시에 4는 하이드록실 함유 중합체 (소아르놀 A)의 첨가가 AOA 및 TEF-T에 대한 추가의 개선으로 이어짐을 나타내는데, 이는 가용성 전분, 폴리아크릴아미드 및 하이드록실 함유 중합체의 조합이 바람직한 열 안정제 조성물임을 나타낸다. 실시에 7 및 실시에 8과 실시에 5 또는 실시에 6의 비교에서 아밀로펙틴에 대하여 유사한 경향(trend)이 나타난다.



[0096] [표 1]

[0097] 다양한 열 안정제를 함유하는 폴리옥시메틸렌 조성물의 열 안정성

예 번호	수지	안정제, 중량%	PA, 중량%	소아르놀( 등록상표) A, 중량%	AOA 1000시간, 중량 손실%	TEF-T	황변 지수
1	A	SS, 1.0	-	-	15.41	0.694	-0.43
2	B	SS, 1.0	-	-	15.78	0.301	0.330
3	B	SS, 1.0	0.63	-	8.01	0.181	0.740
4	B	SS, 1.0	0.63	0.15	4.60	0.187	1.430
5	A	AM, 1.0	-	-	11.35	0.180	0.200
6	B	AM, 1.0	-	-	11.09	0.474	1.000
7	B	AM, 1.0	0.63	-	5.89	0.249	1.800
8	B	AM, 1.0	0.63	0.15	4.07	0.247	1.820
C1	A	S, 1.0	-	-	50.70	1.450	-0.370
C2	B	S, 1.0	-	-	9.99	1.090	-0.010
C3	B	S, 1.0	0.63	0.15	6.01	0.525	0.260
C4	A	MCC, 1.0	-	-	14.57	0.650	2.990
C5	B	MCC, 1.0	-	-	17.28	0.414	3.020
C6	B	MCC, 1.0	0.63	-	7.33	0.197	4.870
C7	B	MCC, 1.0	0.63	0.15	5.57	0.206	5.280
C8	A	CYC, 1.0	-	-	2.85	1.966	-0.460
C9	B	CYC, 1.0	-	-	4.52	2.680	0.130
C10	B	CYC, 1.0	0.63	-	2.66	1.543	0.400
C11	B	CYC, 1.0	0.63	0.15	2.01	0.593	1.570
C12	A	-	-	-	34.96	2.25	-0.74
C13	B	-	-	-	39.50	1.440	-0.630
C14	B	-	0.63	0.15	4.92	0.167	0.200

SS - 가용성 전분,

AM - 옥수수 유래 아델로펙틴,

S - 소아르놀(등록상표) A 하이브록시 공중합체,

MCC - 미세결정질 셀룰로오스,

CYC - 사이클로메스트린,

PA - 폴리아크릴아미드

[0098]