



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월03일

(11) 등록번호 10-1335319

(24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 33/06 (2006.01) C08K 7/16 (2006.01)

C08L 33/18 (2006.01) B32B 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7009946

(22) 출원일자(국제) 2006년09월28일

심사청구일자 2011년09월28일

(85) 번역문제출일자 2008년04월25일

(65) 공개번호 10-2008-0068818

(43) 공개일자 2008년07월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/038165

(87) 국제공개번호 WO 2007/050230

국제공개일자 2007년05월03일

(30) 우선권주장

60/731,172 2005년10월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020010062870 A*

KR1020020047539 A*

US06884844 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 충격 보강제 크기의 바이모달 분포를 갖는 충격 보강된 아크릴

(57) 요 약

본 발명은 충격 보강제 입자 크기의 바이모달 분포를 갖는 충격 보강된 아크릴 시트 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 용융 공정 후의 충격능과 외양의 최적화된 균형을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴계 중합체 매트릭스 및, 총 조성물을 기준으로 하여, 바이모달 입자 크기 분포(bimodal particle size distribution)를 갖는 코어-쉘 충격 보강제(impact modifier) 5 내지 70중량%를 포함하는 충격 보강된 아크릴 조성물로서, 상기 아크릴계 중합체 매트릭스가 메틸 메타크릴레이트 단량체 유닛 60 내지 100중량%를 포함하고, 상기 바이모달 입자 크기 분포가 용적 평균 입자 크기 60 내지 200nm를 갖는 소형 입자 크기 모드의 입자들 및 용적 평균 입자 크기 220 내지 700nm를 갖는 대형 입자 크기 모드의 입자들을 포함하는, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 충격 보강제가 대형 입자 크기 모드 입자 20 내지 80중량% 및 소형 입자 크기 입자들 20 내지 80중량%를 포함하고, 이들의 총량은 100%인, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 대형 및 소형 모드 충격 보강제의 화학 조성이 동일한, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소형 모드 충격 보강제의 용적 평균 입자 크기가 100 내지 200nm이고, 상기 대형 모드 충격 보강제의 용적 평균 입자 크기가 220 내지 500nm인, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 충격 보강된 아크릴 조성물이 항산화제, 염료, 착색제, UV 흡수제, 윤활제 및 충전재로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아크릴계 매트릭스가 아크릴 중합체와 1종 이상의 기타 열가소성 중합체의 블렌드인, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 기타 열가소성 중합체가 폴리비닐리렌 플루오라이드, 폴리카보네이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 충격 보강된 아크릴 조성물.

청구항 9

기재층과, 이에 직접적으로 부착된, 제1항에 따르는 충격 보강된 아크릴 조성물을 포함하는, 다층 제품.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기재가 플라스틱, 금속, 나무, 유리 및 돌로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 다층 제품.

청구항 11

제1항에 따르는 충격 보강된 아크릴 조성물을 포함하는 사출 성형 제품.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 충격 보강제 입자 크기의 바이모달(bimodal) 분포를 갖는 충격 보강된 아크릴계 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 충격능과 용융 공정 후 외양의 최적화된 균형을 제공한다.

배경 기술

- [0002] 고무 강화 아크릴 수지는, 아크릴의 유리한 특성(투명성, 내후성 등)은 바람직하지만 개질되지 않은 표준적인 아크릴 수지의 충격 강도는 목적하는 수치 보다 낮은 분야에서 널리 사용된다. 아크릴 수지의 일반적인 강화 방식은 충격 보강제를 아크릴 매트릭스에 도입하는 것이다.

- [0003] 대형 입자 크기 충격 보강제(용적 평균 입자 크기: >220nm)는 일반적으로 우수한 충격능을 제공하지만 불량한 외양, 예를 들면, 열성형 후의 표면의 탁함을 야기한다(낮은 광택도). 소형 입자 크기 보강제(용적 평균 입자 크기: <220nm)는 용융 공정 후의 우수한 외양을 제공하지만, 우수한 충격능을 일정하게 제공하지는 않는다.

- [0004] 바이모달 입자 크기 분포를 갖는 고무 입자는 미국 특허 제5,985,997호, 제6,323,282호 및 제6,660,808호에 기재된 바와 같은 폴리스티렌 및 폴리프로필렌 중합체에서 높은 광택, 충격 강도 및 단단함의 균형을 달성하는데 사용되었다. 당해 참조 문헌에는 바이모달 디엔 공중합체 고무 입자의 사용이 기재되어 있다. 아크릴계 매트릭스 물질에서 아크릴 충격 보강제에 관한 언급이 없다.

- [0005] 상이한 평균 입자 크기를 갖고, 이에 따라 상이한 특성을 갖는 입자 집락의 혼합은 종종 각 입자 세트의 평균이거나 종종 그보다 낮은 물성을 갖는 생성물을 생산한다.

- [0006] 놀랍게도, 적절한 바이모달 입자 크기 분포의 충격 보강제를 갖는 아크릴 조성물이 충격능과 용융 공정 후 외양의 최적화된 균형을 제공하는 것을 밝혀냈다. 소형 입자 크기 충격 보강제의 양을 대형 충격 보강제로 교체하여 수지 중 대형 충격 보강제의 분획이 20% 미만으로 유지되도록 하고, 우수한 충격능과 우수한 외양이 한 부분으로서 형성되고, 열성형 후 달성될 수 있다. 바이모달 입자 크기 분포의 충격 보강제를 사용하여 보강제 단독으로 또는 임의의 단일 입자 크기 접근으로는 달성될 수 없는 성질의 독특한 균형을 제공한다.

발명의 개요

- [0008] 본 발명은 아크릴 중합체 매트릭스 및 바이모달 평균 입자 크기 분포를 갖는 충격 보강제를 포함하는 충격 보강된 아크릴 조성물에 관한 것이다.

- [0009] 본 발명은 또한 기질 층과 이에 직접적으로 부착된, 아크릴 중합체 매트릭스 및 바이모달 평균 입자 크기 분포의 충격 보강제를 포함하는 충격 보강된 아크릴 조성물을 포함하는 다층 제품에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 본 발명은 아크릴계 매트릭스에서 충격 강도와 외양(광택 및 화상의 뚜렷함)의 최적화된 균형을 제공하는, 바이모달 입자 크기 분포를 갖는 충격 보강제의 사용에 관한 것이다.

- [0011] 본 발명의 아크릴계 중합체 매트릭스는 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트 단량체, 및 이의 혼합물로부터 우선적으로 형성된 중합체(당해 중합체에는 단일 중합체, 공중합체 및 3종 이상의 단량체로부터 형성된 중합체, 예를 들면, 삼원공중합체가 포함된다)를 포함한다. 알킬 메타크릴레이트 단량체는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트이고, 단량체 혼합물의 60 내지 100중량%로 함유될 수 있다. 0 내지 40중량%의 기타 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체가 단량체 혼합물 중에 존재할 수 있다. 단량체 혼합물에 유용한 기타 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 단량체는, 이로써 제한되지는 않지만, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트 및 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크

릴레이트 및 메타크릴레이트, 메톡시 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 2-에톡시 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 알킬 (메트) 아크릴산, 예를 들면, 메틸 아크릴산 및 아크릴산을 단량체 혼합물에 사용할 수 있다. 또한 가교결합제로서 소량의 다관능성 단량체를 사용할 수 있다. 적합한 가교결합 단량체는, 이로써 제한되지는 않지만, 예를 들면, 알릴 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 트리알릴 이소시아누레이트, N-하이드록시메틸 아크릴아미드, N,N-메틸렌 디아크릴아미드 및 디메타크릴아미드, 트리알릴 시트레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르 등을 포함한다. 스티렌 단량체, 예를 들면, 스티렌 및 알파-메틸 스티렌은 또한 중합체에 소량으로 도입될 수 있다.

[0012]

아크릴계 매트릭스는 또한 아크릴 중합체(들)와 1종 이상의 기타 열가소성 중합체의 혼합물로 구성될 수 있다. 아크릴계 매트릭스는 아크릴 중합체를 20중량% 이상, 바람직하게는 40중량% 이상, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 매우 보다 바람직하게는 60중량% 이상, 가장 바람직하게는 70중량% 이상으로 포함한다. 아크릴계 매트릭스에 유용한 기타 열가소성 중합체의 예는, 이로써 제한되지는 않지만, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 클로라이드 및 염화 폴리비닐 클로라이드(PVC 및 CPVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐리덴 클로라이드 및 스티렌/아크릴로니트릴(SAN)을 포함한다.

[0013]

아크릴계 중합체 매트릭스는 1종 이상의 충격 보강제를 5 내지 70중량%로 포함한다. 바람직한 충격 보강제는 코어-쉘 다층 중합체 및 하나 이상의 경질 블록 및 하나 이상의 연질 블록을 갖는 블록 공중합체이다. 코어-쉘 (다층) 충격 보강제는 연질(고무 또는 엘라스토머) 코어 및 경질 쉘; 연질 엘라스토머 층으로 피복된 경질 코어, 및 경질 쉘을 갖고, 당해 분야에 공지된 기타 코어-쉘 형태를 가질 수 있다. 고무 층은, 이로써 제한되지는 않지만, 부틸 아크릴레이트(BA), 에틸헥실 아크릴레이트(EHA), 부타디엔(BD), BD/스티렌, 부틸아크릴레이트/스티렌 및 기타 다수의 조합물을 포함하는, 유리 전이 온도(Tg)가 낮은 중합체로 구성된다.

[0014]

본 발명에 유용한 충격 보강제는 바이모달 입자 크기 분포를 갖는다. 바이모달 분포가 수득되는 방법에는 제한이 없다. 각 "모드" 입자 크기의 입자는 화학적 조성이 동일하거나 상이할 수 있다. 하나의 양태에서, 평균 입자 크기가 2종으로 상이한 2종의 상이한 충격 보강제가 혼합된다. 충격 보강제는 조성이 동일하거나 상이할 수 있다. 또 다른 양태에서, 단일 충격 보강제는 공지된 방법, 예를 들면, 스크리닝으로 상이한 입자 크기 범위로 분리한다. 그 다음, 입자 크기 범위의 상이한 컷을 함께 다시 혼합한다. 또 다른 양태에서, 바이모달 분포는 미국 특히 제6,852,812 B2호에 기재된 바와 같이 단일 중합반응에 의해 수득된다.

[0015]

대형 입자 크기 충격 보강제는 우수한 충격능을 갖지만, 용융 공정(예를 들면, 열성형, 압출 및 사출 성형) 시에서 불량한 외양, 예를 들면, 높은 표면 탁도, 낮은 광택 및 불량한 화상 뚜렷함을 갖는다. 소형 입자 크기 충격 보강제는 용융 공정 후 우수한 외양을 제공하지만, 우수한 충격능을 제공하지는 않는다. 소량의 소형 입자 크기 충격 보강제를 대형 충격 보강제로 교체함으로써, 열성형 후의 우수한 외양 및 우수한 충격능을 달성할 수 있다. 용적 평균 입자 크기가 더 큰 충격 보강제의 양은, 아크릴 수지 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 4 내지 15중량%이다. 총 바이모달 충격 보강제는 20 내지 80중량%의 대형 용적 평균 입자 크기 및 20 내지 80중량%의 소형 용적 평균 입자 크기 입자로 이루어진다.

[0016]

충격 보강제의 보다 작은 입자 크기 모드의 용적 평균 입자 크기는 60 내지 220nm, 바람직하게는 100 내지 200nm이다. 충격 보강제의 보다 큰 입자 크기 모드의 용적 평균 입자 크기는 220 내지 700nm, 바람직하게는 250 내지 400nm이다. 입자의 용적 평균은 물 또는 희석된 라텍스 중의 충격 보강제 입자의 열역학 광 스캐터링 기술로 측정할 수 있다. 당해 분야에 숙련가들은 현미경과 같은 기타 기술로 약간 상이한 평균값을 구할 수 있음을 이해할 것이다.

[0017]

충격 보강제 이외에, 본 발명의 아크릴 매트릭스는 기타 전형적인 중합체 첨가제, 예를 들면, 항산화제, 염료, 착색제, UV 흡수제, 윤활제 및 충전제를 함유할 수 있다.

[0018]

아크릴계 중합체 매트릭스 및 충격 보강제는 당해 분야에 공지된 방법으로 혼합할 수 있다. 하나의 양태에서, 아크릴계 중합체 및 충격 보강제는 압출에 의해 용융 혼합된 다음, 직접적으로 제품으로 사출 성형되거나, 제품으로 추가로 가공될 수 있는 시트, 필름, 프로파일 또는 웰렛으로 사출 성형된다.

[0019]

본 발명의 충격 보강된 조성물은 필름, 인-몰드(in-mold)-장식 분야, 고성능 용도, 캡스톡(capstock) 및 사출 성형된 고 광택 파트에 특히 유용하다.

[0020]

하나의 최종 용도에서, UV 흡수제를 갖는 본 발명의 충격 보강된 아크릴계 박막 필름은 ABS와 같은 기질 상의 보호 캡스톤으로서 적용되어 다층 복합재를 형성한다. 이는 공압출, 접착 또는 적층 공정에 의해 수행될 수 있다. 플라스틱, 금속, 나무, 유리 및 돌을 포함하는 기타 기질은 또한 본 발명의 충격 아크릴로 피복될 수 있다. 기질은 단층일 수 있거나 그 자체로 다층을 함유하는 것일 수 있다. 바람직한 플라스틱 기질은 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 폴리아크릴로니트릴-스티렌-아크릴, 폴리카보네이트/폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 고 충격 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 열가소성 올레핀, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리스티렌-아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 글리콜화된 폴리에스테르를 포함한다.

실시예

[0021]

2종의 뚜렷한 입자 크기의 충격 보강제(표 1의 보강제 A 및 보강제 B)를 흑색 착색제와 함께 PMMA 매트릭스로 다양한 비율로 혼합하여 넣었다. 아크릴계 조성물 중의 충격 보강제의 총 중량%는 일정하게 40중량%이었다. 표 2는 보강제 A와 보강제 B(잔여량)인 충격 보강제의 총량을 기재한다. 물질을 압출로 용융 혼합하였다. 그 다음, 평평한 플라크로 사출 성형하였다. 플라크 샘플을 기계 낙하 닉트(dart) 공정으로 충격 내성을 시험하고, 제조 직후 광택 및 열성형 후 광택을 시험하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

[0022]

	조성물	용적 평균 입자 크기(nm)
보강제 A	총 1 코어 MMA/EA/알릴 메타크릴레이트(96/3.8/0.2)의 공중합체	175
	총 2 부틸 아크릴레이트/스티렌/알릴 메타크릴레이트 (81/17/2.0)의 공중합체	
	총 3 MMA/EA/알릴 메타크릴레이트(96/3.8/0.2)의 공중합체	
보강제 B	총 1 코어 MMA/EA/알릴 메타크릴레이트(96/3.8/0.2)의 공중합체	310
	총 2 부틸 아크릴레이트/스티렌/알릴 메타크릴레이트 (81/17/2.0)의 공중합체	
	총 3 MMA/EA/알릴 메타크릴레이트(96/3.8/0.2)의 공중합체	

표 2

[0023]

	중량%	중량%	60도 광택		최대 로딩에서의 에너지
번호	보강제 A	보강제 B	열성형 전	열성형 후	ft-lbs
1	0	40	87.3	75.3	2.1
2	2	38	87.2	74.1	3.6
3	4	36	87.1	73.6	4.3
4	8	32	86.8	72.1	4.7
5	20	20	86.2	68.1	5.1
6	40	0	85.1	58.4	5.3