(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08L 27/06
C08L 33/08

(45) 공고일자 2003년04월26일
(11) 등록번호 10-0373308
(24) 등록일자 2003년02월10일

(21) 출원번호 10-1995-0029339
(22) 출원일자 1995년09월07일

(65) 공개번호 특1996-0010755
(43) 공개일자 1996년04월20일

(30) 우선권주장 08/300,851 1994년09월08일 미국(US)

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자
케니스폴로즈크즈카
미국,19027펜실바니아,멜로즈파크,멜로즈애버뉴912
제인엘리자베스웨이어
미국,08525뉴저지,호프웰,피더베드레인110

(74) 대리인
손원
전준항

심사관 : 이하연

(54) 내충격성이개선된폴리(염화비닐)과충격조절제혼합물

요약

쉘은 C_1-C_4 알킬 메타크릴레이트로 부터 우세하게 형성되며 코어는 부틸 아크릴레이트와 탄소수가 보다 많은 알킬 아크킬레이트 단량체의 특정 조성범위로 된 공중합체로 된 코어/쉘 충격조절제로 폴리(염화비닐)을 충격 조절하는 경우, 충격 조절제의 코어가 실질적으로 부틸 아크릴레이트로 부터 혹은 실질적으로 탄소수가 보다 많은 알킬 아크릴레이트 단독으로 형성된 경우에 비하여 강도가 개선되며, 특히 조절제를 보다 적은 수준으로 사용하거나 혹은 혼합물의 시험온도가 낮은 경우 에도 강도가 개선됨을 나타낸다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내충격성이 우수한 폴리(염화비닐)과 특정한 아크릴 공중합체 고무-기초 코어/쉘 충격조절제(modifer)로 된 내후성(weatherable)이 개선된 혼합물에 관한 것이다.

파이프, 낙수홈통, 판자편, 유리창 프로파일등으로 사용되는 충격-조절된 폴리(염화비닐)은 햇빛, 비, 우박, 진눈깨비 혹은 물 분무등의 자연력에 노출되는 옥외적용시 수용가능한 정도의 충격-및 외관-보유력을 갖는다. 내후성 PVC 을 충격 변형제는 20년 이상 상업적으로 이용되어 왔으며, 통상적으로 고무상 폴리(알킬 아크릴레이트), 일반적으로는 폴리(n-부틸 아크릴레이트)를 기초로 한 고무상 단계를 갖는 다-단계 (메트)아크릴 중합체를 기초로 한다.

PVC 와 혼합하는 경우 이와같은 조절제가 갖는 문제는 0℃ 미만의 낮은 시험온도 및 사용온도에서 혼합물의 성이 감소되며 혹은 혼합물의 모듈러스, 열변형 온도, 혹은 다른 바람직한 물리적 특성이 손실되더라도 수용가능한 정도의 내충격성을 얻기 위해 비교적 고가인 충격 조절제를 높은 수준으로 사용하여야 한다는 것이다. 이와같은 문제를 해결하기 위해 폴리(부틸 아크릴레이트)보다 유리온도가 낮은 것으로 알려진 8-12개의 탄소원자를 함유하는 것과 같에 탄소원자수가 보다 많은 알킬 아크릴레이트를 기초로한 고무상 단계를 사용하여 왔다. 이와같은 시도로 인하여 폴리(n-부틸 아크릴레이트)를 기초로한 것보다 PVC 혼합물에서 중합체의 충격성이 저조하게 되었다.

Gallagher 는 미국특허 제 3,969,431 에서 부틸 아크릴레이트 50-70% 와 2-에틸헥실 아크릴레이트 30-50%로 된 에멀션 공중합체를 다작용성 교차 결합체 0.2-10중량%로 교차 결합하는 경우, 2-에틸헥실 아크릴레이트 20%미만을 사용하는 경우에 비하여 충격성이 우수하며 강화된 생성물에 사용되는 폴리(염화비닐)의 서스펜션 중합기질로 유용함을 나타내고 있다.

그러나 특허 '431 에서는 2-에틸헥실 아크릴레이트를 높은 수준으로 사용하는 것은 바람직하지 못하며 입자크기가 보다 작고 C_1-C_4 알킬 메타크릴레이트 최종 단계를 갖는 다-단계 에멀션 중합체를 적용하는 바에 대하여는 가르치고 있지 않다. 더욱이 이들 조절제는 가압장치를 필요로하며 조심하여 안전성을 조절하여야 하는 염화비닐의 분리중합을 필요로 한다.

따라서, 충격성을 개선하거나 혹은 PVC 용 디-단계(메트)아크릴 충격 조절제를 효과적으로 이용하는 것에 대하여는 종래에 특히 가르치고 있지 않은 것이다. 본 발명자들은 부틸 아크릴레이트와 탄소원자수가 보다 많은 알킬 아크릴레이트의 매우 좁은 조성범위로된 공중합체를 발견하였으며, 바람직하게는 또한 다작용성 단량체를 함유하며 또한 바람직하게는 또한 이 기술분야에서 일반적으로 가르치고 있는 것보다 입자크기가 작은 공중합체를 발견하였으며, 소량의 메틸 메타크릴레이트로 최종 단계를 중합하는 경우 놀랍게도 PVC 의 내후성 배합물에 대하여 우수한 내충격성을 부여하는 분리된 분말 조절제를 쉽게 생성하는 1-단계 고무상 공중합체로 유용함을 발견하였다.

본 발명자들은

a. 염화비닐로 부터 유도된 유니트를 최소 80중량% 포함하는 중합체 100부;

b. 다단계 충격 조절제의 제1 단계는

1. 부틸 아크릴레이트로 부터 유도된 유니트 60-80중량%,

2. 알킬기가 8-12개의 탄소원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트로 부터 유도된 유니트 20-40중량%;

3. 임의로, 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 단량체로 부터 유도된 유니트 최고 5중량%;

를 포함하고 총단계의 80-95중량%, 바람직하게는 85-92중량%를 차지하며 바람직하게는 입자직경이 400nm 미만인 공중합체이며;

다단계 충격 조절제의 최종 단계는 C_1 - C_4 알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트로 부터 유도된 유니트를 최소 50중량%, 바람직하게는 최소 80중량%, 가장 바람직하게는 실질적으로 100중량% 함유하는 공중합체; 인 다단계 충격조절제 2-30부를 포함하는 강화된 혼합물을 발견하였다.

강화된 혼합물은 제어 혼합물중 다단계 충격 조절제의 제1-단계가 부틸 아크릴레이트로 부터 유도된 유니트를 실질적으로 100중량% 함유하거나 혹은 알킬기가 8-12개의 탄소원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로 부터 유도된 유니트를 실질적으로 100중량% 함유하는 것을 제외하고는 조성 및 입자크기가 같은 제어 혼합물에 비하여 내충격성이 뛰어남을 나타낸다. " 실질적으로" 란 다작용성 단량체와 같은 다른 단량체가 소량 (0.3-1.0중량%, 바람직하게는 약 2중량% 미만)으로 존재할 수 있음을 의미한다.

바람직한 일예에 있어서, 염화비닐 중합체가 염화비닐의 단일 중량체이거나 알킬기에 8-12개의 탄소원자를 갖는 알킬 아크릴레이트는 2-에틸헥실 아크릴레이트이거나 혹은 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 단량체가 0.5-1.0중량%로 존재하는 것이 바람직하다. 다른 일 예에 있어서, 최종단계의 중합체는 나아가 알킬메르캅탄, 메르캅토에스테르등과 같은 메르캅탄 사슬 전달제로 부터 유도된 유니트를 0.05-1.0중량% 함유한다.

최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 갖는 단량체는 $CH_2 = CH - C(O) - O -$, $CH_2 = C(CH_3) - C(O) - O$, 혹은 $CH_2 = CH - CH_2 - O -$의 아크릴 혹은 알릴 구조로 된 최소 두개의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것이 바람직하다.

이와같은 단량체의 예로는 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트등을 들 수 있다. 디비닐벤젠, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 같은 다른 다작용성 단량체가 또한 사용될 수 있다.

응집에 의한 분리를 돕거나 유리온도가 높은 쉘이 존재하도록 하여 분무-건조할 뿐만 아니라 외부 쉘과 PVC 메트릭스가 혼화되도록 하기 위해, 다-단계 충격 조절제의 최종단계는 메틸 메타크릴레이트의 단일 중합체인 것이 바람직하며 다작용성 단량체를 또한 함유할 수 있고, 다작용성 단량체는 바람직하게는 상기한 바와같이 단계 중합에서 모든 단량체의 중량을 기준으로 0.3-1.0중량% 수준으로 존재한다.

다른 바람직한 실시에 있어서, 제1 단계의 입자크기는 150nm 미만이며 제1 단계 공중합체는 총 단계의 85-88중량%를 포함한다. 이와같은 조절제는 에멀션 제조시 응집 분리하여 충격성이 우수하고 자유롭게 움직이는 분말로 형성할 수 있다.

또한 부가중합체는 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트와 같은 공업수지용 충격조절제로 유용하다. 이와같이 사용되도록, 이들 중합체는 힌더드 페놀, 유기황화합물, 유기 포스파이트와 같은 열안정화를 함유할 수 있으며, 열안정화제는 에멀션과 별도로 중합체에 첨가될 수 있다.

본 발명에 의한 부가중합체는 80% 이상의 염화비닐을 함유하는 공단체와 같은 폴리(염화비닐) 단일중합체 및 공중합체를 조절하는데 가장 유용하다. 공단량체는 비닐 아세테이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸렌등일 수 있다. 폴리(염화비닐)과 혼합하는 경우, 혼합물은 유기주석 화합물, 유기납화합물, 바룸-카드뮴 유기염, 칼슘-아연 유기염과 같은 PVC 용의 하나 또는 그 이상의 열안정화제를 또한 함유할 수 있다. 또한 뜨거운 금속 표면에서 쉽게 탈형되도록 왁스, 올레핀 중합체, 특정한 아크릴 코어/쉘 중합체와 같은 윤활제 및 또한 쉽게 용해되도록 메틸 메타크릴레이트의 고분자 공중합체와 같은 공정조제를 함유할 수 있다. 또한 착색제 및 충진제등을 함유할 수도 있다.

본 발명의 혼합물은 강도, 특히 저온에서, 그리고 내후성이 필요한 불투명체 적용에 유용하다. 용도로는 이에 한정하는 것은 아니지만, 가옥용 비닐 사이딩(Siding), 건축용 비닐 프로파일 및 건물 장식용 비닐 기포(foam)등을 포함한다. 비닐업 분야에 잘 알려진 방법으로 유용한 목적물을 제조할 수 있다. 혼합물은 분말 혼합물로 직접 제조하거나 혹은 성형 또는 압출용 펠릿으로 먼저 합성할 수 있다.

통상의 비닐 사이딩 프로파일 혹은 프로파일용 압출장치를 사용할 수 있으며; 또한 기포형성제가 사용되는 경우에는 적절한 비닐용 기포 압출장치를 사용하여 양질의 기포를 형성할 수 있다.

본 발명에 의한 혼합물은 또한 사출-성형 물품 제조에 출발물질로 유용하며, 혼합물은 우수한 내후성 및 열노화성을 나타낸다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다.

실시예

실시예 1-10

입자크기가 250-300nm 인 조절제에서 제1 단계 탄성중합체 및 폴리(메틸 메타크릴레이트) 쉘 함량이 20중량%로 된 부틸 아크릴레이트/2-에틸헥실 아크릴레이트 공중합체 조성물이 우수함을 실증하는 것이다.

하기 표의 실시예 2를 다음과 같이 제조하였다. 하기 방법으로 다단계 중합체를 에멀션으로 제조하였다(TMPTA 는 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트이며 BDA 는 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트이다). 질소쓸기 수단, 환류콘덴서 그리고 단량체 및 개시제 첨가수단이 장착된 적절한 교반된 반응용기에 1시간 동안 질소를 스퍼지하면서 탈이온수 1586gr 그리고 45℃ 로 가열된 아세트산 0.4ml 를 장입하였다.

질소를 조절하여 반응 혼합물 상부의 공기를 제거하였으며 물 48gr 에 용해된 소디움 포름알데히드 술폭시레이트(SSF) 1.6gr(BOM(단량체를 기준으로) 0.1%)을 첨가하고 3분간 교반하였다. 15분에 걸쳐 개시제 장입물을 서서히 첨가하기 시작하였으며; 공급물은 물 54gr 에 에멀션화된 큐멘 하이드로퍼옥사이드(CHP) 0.24ml 과 28% 소디움 라우릴 술페이트 용액 1.1gr 이다.

동시에 혹은 거의 동시에 28% 소디움 라우릴 술페이트 용액 30.7gr, 물 460gr, 부틸아크릴레이트(BA) 1107.6gr, 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 478.4gr, BDA 19.3gr 그리고 세정수 60gr 을 포함하는 에멀션화된 단량체 혼합물(EMM) 210gr을 15분에 걸쳐 첨가하였다.

3분간 방치한 후(이때 온도는 약 52℃ 이다.) 반응을 CHP 0.48gr 과 EMM 420gr 으로 12분간, 그후 CHP 0.96gr 과 EMM 838gr 으로 11분간 그 다음에 CHP 0.48gr 과 EMM 420gr 으로 4분간 그리고 CHP 0.24gr 과 EMM 210gr 으로 5분간 처리하였다. 이대의 반응온도는 약 92℃ 이다. 그후 반응혼합물을 1시간 동안 방치한 다음 물 10gr 에 용해된 SSF 0.32gr 과 CHP 0.36gr 으로 체이스(chase) 하였다. 추가로 30분간 방치한 후에 예측되는 고형분을 기준으로 한 전환율은 97.8% 였다. 반응혼합물을 냉각하였으며 최종 고형분은 99.3%, 입자크기는 281nm 였다.

상기 교차-결합된 고무상 라텍스 " 코어" 혹은 제1 단계(970gr)를 갖는 반응용기에 장입하고 질소를 조금씩 스퍼지하면서 45분간 48℃ 로 가열하였다. 질소 쓸기하고 28% 소디움 라우릴 술페이트 용액 4.0gr, 메틸 메타크릴레이트 102gr 그리고 t-도데실 메르캅탄 0.004ml(BOM 0.004%)로 된 에멀션화된 단량체 혼합물을 동시에 첨가하고 5분간 교반하였다. 그후 물 30ml 에 용해된 SSF(0.09gr)을 첨가하고 물 10ml로 세척한 후 34분간 계속하여 교반한 다음 물 30ml 에 용해된 소디움 퍼술페이트(NaPS)(0.09gr)를 첨가하고 물 10ml로 세척하였다. 25분 후에 온도를 최고로 올려 혼합물을 60℃ 로 가열하고 1시간 동안 유지하였다. 물 5ml 에 용해된 SSF 0.02gr 그리고 물 5ml 에 용해된 NaPS 0.02gr 으로된 체이스(chase)를 첨가하고 반응을 60℃ 로 1시간 동안 유지하였다. 그후 중합체 에멀션을 여과하고

냉각하였다. 입자 크기는 274nm 였다.(출발물질인 고무 라텍스보다 실험상 작더라도, 이 값은 다량의 아크릴 중합체 코어상에 층을 이룬 소량의 메틸메타크릴레이트로 부터 기대할 수 있던 바와 같이 실험오차범위내에 있거나 그와 동일한 것이다.). 유입구를 140℃ 그리고 배출구를 60℃ 로 분무-건조하여 에멀션에서 증합체를 분리하였다.

같은 방법으로 그리고 모두 부틸렌 글리콜 디아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 고무상 코어가 여러가지 조성으로 된 충격 조절제를 제조하였다.

실시예 2는 70/30 비, 실시예 3은 50/50 비, 실시예 4는 30/70 비 그리고 실시예 5는 2-EHA 단일중합체이다.

실시예 1(BA 단일중합체)는 입자크기가 결정되는 제1 단계에 소량의 부틸 아크릴레이트 시드가 존재하며 그리고 BDA 대신 TMPTA을 1.1% 농도로 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 제조하였다.

에멀션화제로 사용된 SLS 를 알카릴(alkaryl) 술포네이트 혹은 디페닐 에테르 술포네이트로 대체한 코어/쉘 중합체를 같은 방법으로 제조할 수 있다.

충격 조절제 시료를 하기표 1에 기재하였다. 소량의 교차 결합단량체를 무시하고 FOX 방정식으로 부터 고무상 제1 단계의 유리온도(Tg)를 계산하였다. W_1가 부틸아크릴레이트의 중량% 그리고, W_2가 2-에틸헥실 아크릴레이트의 중량%인 경우 Tg_1은 -55℃ 이며, Tg2 는 -85℃ 였다. 모든 경우에서 제1 단계는 총 제2 단계 조절제를 기준으로 80% 이고 제2 단계는 메틸 메타크릴레이트 단일 중합체이다.

$$1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2$$

표 1

조절제	BA/2-EHA 중량비	Tg	교차결합제 중량%	입자크기 nm
실시예 1	100/0	-55	TMPTA, 1.1	252
실시예 2	70/30	-64	BDA, 1.2	274
실시예 3	50/50	-70	BDA, 1.2	304
실시예 4	30/70	-76	BDA, 1.2	290
실시예 5	0/100	-85	BDA, 1.2	295

상기 조절제를 분쇄하여 투윈-스쿠르 사이딩 배합물 및 압축성형 시료로 노치(notched) Izod 충격시험에 대하여 평가하였다. 상기 배합물은 K-65PVC(산업용 사이딩 배합물로 사용되는 분자량이 중간인 단일 중합체) 100부, 디메틸틴 2-에틸헥실티오글리콜레이트 안정화제 1.6부, 스테아르산 칼슘 1.3부, 왁스 1.0부, 이산화티타늄 10부, 고분자(약 1,000,000달톤) 메틸메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트 90/10 공정조제 0.5부, 부틸 아크릴레이트/스티렌/메틸 메타크릴레이트 윤활-공정 조제 1부 그리고 충격조절제 X 부(X 는 6, 7 혹은 8이다.)를 포함한다.

노치 Izod 시험을 행하였으며, 부서지는 지점과 유연한 지점 사이의 값을 평균하지 않고 정해진 시험온도에서 10개의 바중에서 연성파괴를 측정하였다.

시험온도, phr.	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
23℃, 6 phr	8	10	3	3	0
23℃, 7 phr	10	10	6	4	0
23℃, 8 phr	10	10	9	10	0
19℃, 6 phr	4	10	0	1	0
19℃, 7 phr	7	10	2	4	0
19℃, 8 phr	10	10	5	4	0
15℃, 6 phr	0	1	0	0	0
15℃, 7 phr	0	5	0	0	0
15℃, 8 phr	5	10	0	1	0
총 연성파괴 %	60	84	28	30	0

실시예 11

본 실시예는 입자크기가 보다 작고 외부단계 혹은 쉘이 12% 인 BA/2-EHA 공중합체 고무를 기초로 한 같은 코어/쉘 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 질소쓸기수단, 환류콘덴서 그리고 단량체 및 개시제 첨가수단이 장착된 201 교반된 반응용기에 질소 스퍼지하면서 55℃ 로 가열된 물 5888.7gr 을 첨가하였다. 스퍼지하여 질소쓸기 한 후 0.125% P-니트로졸페놀 용액 87.4gr 을 첨가한 다음 물 37.3gr으로 세척한다. 그후 1.44% 타르타르산 용액 75.9gr을 첨가하고 물 17.3gr으로 세척하고 28% 소디움 라우릴 술페이트 용액 7.8gr, 물 86.6gr를 첨가하고 물 25.1gr으로 세척하였다.

개시제, 활성제 및 에멀션화된 단량체의 혼합물(EMM)인 공급물을 공급하기 시작하였다. 개시제는 t-부틸하이드로 퍼옥사이드, 활성제는 소디움 포름알데히드 술폭시레이트(물 86.6gr에 용해된 5.7gr 과 세정수 25.1gr)이며 EMM은 부틸 아크릴레이트 3799gr, 2-에틸헥실 아크릴레이트 1628gr, ALMA 38.3gr(총 제1 단계 단량체를 기준으로 0.7%), 소디움 라우릴 술페이트 3.4gr(28% 용액)과 물 1400gr 이다. EMM 은 개시제를 첨가하기 전에 첨가한다.

공급물 #	EMM	t-BHP	첨가시간
1	767.2	0.98	개시제 첨가후 활성제 용액을 첨가. EMM 잔류물에 소디움 라우릴 술페이트 153.42gr 물 71.8gr 그리고 세정수 142.4gr 을 첨가
2	649.8	0.76	최대 발열후 15분이 경과한 후 53℃ 로 냉각하고 공급물 #2 를 첨가
3	2924.5	3.47	최대 발열후 15분이 경과한 후 53℃ 로 냉각하고 공급물 #3 을 첨가
4	2088	3.1	최대 발열후 15분이 경과한 후 57℃로 냉각하고 공급물 #4 를 첨가 (EMM을 물 91g으로 세척하였다.)

공급물 #4 를 첨가한 다음 발열후, 반응을 3분간 유지하였다.

t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.91gr, 소디움 포름알데히드 술폭시레이트 0.6gr 그리고 물 37.2gr 을 첨가하고 온도를 53℃ 로 조절하기 전에 반응을 1시간 동안 유지하였다.

교차-결합된 고무성 라텍스 " 코어" 혹은 제1 단계(13817gr, 고형분 43%)를 반응용기에서 유지하였다. 메틸 메타크릴레이트 745.3gr, 소디움 라우릴 술페이트 26.6gr 그리고 세정수 941gr 으로 된 미리-에멀션화된 혼합물을 제조하였다. 상기 EMM 을 반응용기에 첨가하고 10분간 교반한 다음 물 37.25gr 에 용해된 소디움 포름알데히드 술폭시레이트(1.13gr)을 첨가하고 물 37.25gr으로 세척한 다음 3분간 교반한 후 물 37.25gr 에 용해된 소디움 퍼술페이트(1.13gr)과 세정수 37.25gr 을 첨가하였다. 반응이 발열되도록 하고; 발열온도에서 물 12.2gr 에 용해된 소디움 포름알데히드 술폭시레이트 0.38gr을 첨가하고 물 12.2gr으로 세척한 다음 즉시 물 12.2gr 에 용해된 소디움 퍼술페이트 0.38gr을 첨가하고 물 12.2gr으르 세척하였다. 필요하면 반응을 1시간 동안 유지하고, 냉각한 후 겔 여과한다. 최종 입자크기는 140mm 였다.

실시예 12-18

51 반응용기를 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 여러가지 시료를 제조하였다. 대부분의 시료에서 처음에는 소디움 라우릴 술페이트가 0.05%로 존재하며 EHA 함량이 조금씩 많아지도록하여 모든 시료에서의 입자크기를 140nm로 균일하게 조절하였다. 나아가, 알릴 메타크릴레이트의 수준은 고무 코어 단계에서 부틸 아크릴레이트와 알릴 메타크릴레이트의 중량을 기준으로 0.7% 이며 제2 단계에 에멀션화된 단량체 혼합물과 함께 첨가된 n-도데실 메르캅탄은 0.3%로 존재한다.

실시예 19

본 실시예는 분리 및 시험순서에 관한 것이다. 실시예 11-18에서 중합체는 에멀션에서 다음 방법으로 분리된다 :

40℃로 가열된 0.575% 염화칼슘 수용액을 제조하였다(1200gr). 빨리 예비교반하였다. 별도로 탈이온수를 사용하여 에멀션을 30% 고형분이 되도록 희석하고 별도로 600gr 은 40℃ 로 가열하였다. 그후 가열된 에멀션을 빨리 교반된 $CaCl_2$ 용액에 60초에 걸쳐 첨가하였다. 그후 혼합물을 80℃ 로 가열하고 15분간 유지하였다. 그후 혼합물을 냉각하고 응집된 중합체를 여과하여 제거하고, 물로 중합체를 세척하였다.

PVC 에 대하여 평가하기 전에 유체 베드 건조기로 중합체를 2시간 동안 80℃로 건조시켰다.

실시예 11-18의 중합체를 다음 방법으르 쌍스쿠루우 배합물로서 다음 방법으로 평가하였다. 쌍 스쿠루우 배합물은 쌍-스쿠루우 압출기를 사용하여 시이트 및 외부 사이딩용 프로파일로 압출하기 적절한 배합물을 의미한다.

고분자(Fikentscher K=67) PVC 단일중합체를 사용하였다.

물질의 모든 중량은 PHR(PVC 수지 100부당 부)로 나타냈다.

노치 Izod 충격시험용 압축-성형 시료를 다음과 같이 제조하였다.

유기주석 안정화제(OTS)는 주로 디메틸틴 비스(2-에틸헥실티오글리콜레이트)이다. 왁스는 폴리에틸렌왁스이다. 아크릴공정조제(APA)는 PVC 용 공정조제로 널리 사용되는 고분자(1,000,000이상) 90/10 MMA/EA 공중합체이다. PVC용 윤활공정조제(LPA)는 Mw 가 작은 (< 400,000) 부틸 아크릴레이트/스티렌 코어와 대략 중량이 같지만 Mw가 다소 큰(> 500,000) MMA 중합체 쉘로 된 코어/쉘 중합체이다.

상기 성분을 정하여진 순서대로 혼합하고, 적절한 혼합 혹은 교반 장치에서 110℃로 가열한 다음 저속으로 냉각하여 혼합물을 제조하였다.

충격 조절제를 사이클의 후반부에 첨가(이는, 또한 충격 조절제를 사용하지 않고 마스터배치(master batch)를 제조하기에 적절한 것이다)한 다음 같은 충격조절제를 다른 양으로 혹은 다른 충격 조절제를 같은 양으로 함유하는 여러가지 혼합물을 제조하였다.

각 분쇄시험에 사용된 분말의 총양은 약 240gr 이다.

TSSF 마스터 배치

성분	phr	첨가온도(℃)	첨가순서
PVC, K=67	100	23	1
OTS	1.6	55	2
스테아르산 칼슘	1.3	65	3
Wax	1	65	4
APA	0.5	82	5
LPA	1	82	6
충격조절제	다양	82	7
TiO_2	10	93	8

상기 혼합물을 각각 롤이 약 15cm 인 가열된 쌍-롤 밀(two-roll mill)에서 분쇄하였다. 시작시 닙(nip)의 폭은 약 0.3m 이고 4분 동안 약 0.64nm 로 넓혔다. 롤의 앞부분은 26rpm 으로 그리고 후미는 20rpm 으로 회전시켰다.

온도는 180℃ 이었다. 혼합물을 약 1분간 유출하고 3분간 절삭 및 재분쇄하였다.

모든 층에서 전단(Shear) 혹은 밀링방향이 동일하도록 뜨거운 PVC 를 밀에서 자르고 포개고 가압하였다. 포갠 후, 상기 시이트를 3mm x 165mm x 254mm 의 금속 주형에 놓고 다음 조건으로 가열된 Carver 압착기로 가압하였다.

가압조건

시간, 분	압력, kg.	온도, ℃
3	9090	180
2	63640	180
5	63640	180에서 냉수로 냉각함

분쇄된 스톡으로 부터, Izod 충격바(3mm x 13mm x 63.5mm, 노치반경 0.25mm)를 기계방향(밀링방향과 수직이 아닌 시이트가 밀드된 방향)으로 절삭하였다. 시료를 여러온도에서 ASTM D-256 으로 시험하였다. 흡수된 총 에너지와 파괴성(접혀지거나 연성 대 원상태)를 기록하였다.

시험 조건

라벨	온도℃	첨가제 phr
A	13	6
B	11	7
C	13	7
D	-5	16
E	-10	16
F	15	6
G	15	7
H	19	6

표 3

실시예#	코어중의 EHA%	제1단계내의 SLS	IZOD A, 연성피괴%	IZOD B, 연성파괴%	IZOD C, 연성파괴%	IZOD D, 연성피괴%	IZOD E, 연성파괴% (에너지,kg/m)
11	30	0.05	75		95		
12	0	0.05	0	7	82		
13	20	0.05	38	44	93	86	0(4.9)
14	30	0.05	19	38	86		
15	40	0.05	7	75	93	100	0(6.1)
16	50	0.05	0	32	93		
17	70	0.07	0	0	25		
18	100	0.12			0	14	0(4.5)

조절제의 수준 혹은 시험온도에 따라 일치하지 않기도 하지만, 2-EHA 단일중합체 혹은 부틸 아크릴레이트 단일 중합체에 비하여 일관되게 공중합체의 성능이 우수함을 알 수 있었다. 아크릴레이트중 2-에틸헥실 아크릴레이트의 양이 20-40중량% 인 경우 그 잇점이 현저하였다. 우수한 충격값 및 PVC 혼합물의 공정성으로 부터 산업용 사이딩 및 프로파일 적용시 우수한 성능을 예측할 수 있다.

실시예 20-22

실시예 12-18의 방법을 변형하여, 여러가지 조성(BA/EHA 비)으로 된 코어와 쉘 ALMA 를 제조하였다.

개시단계에서 형성된 작은 수의 입자로 부터 시작하여 grow-out법으로 입자크기를 조절하였다. n-도데실 메르캅탄은 0.4% 단계에 존재하며 순수한 물질(에멀션화되지 않음)로 장입된 단량체에 첨가하였다. 제2 단계에 다작용성 단량체를 사용하지 않았다. 2-에틸헥실 아크릴레이트로 된 단일중합체에 비하여 공중합체 코어 조성물이 이로움을 다시한번 실증하였다.

표 4

실시예#	코어중의 EHA%	제1단계내의 ALMA의 %	입자크기 nm	IZOD F, 연성파괴% (에너지,J/m)	IZOD G, 연성파괴% (에너지,J/m)	IZOD H, 연성파괴% (에너지,J/m)
20	100	0.7	140	0(3.9)	100(23.8)	100(26.9)
21	40	0.7	140	85(4.1)	100(26.9)	100(29.2)
22	100	0.7	300	0	0	0
23	40	0.7	300	0	30	80
24	100	1.1	300	0	0	15
25	70	0.9	270	0	20	60

실시예 26-35

본 실시예들은 실시예 20-25와 같은 방법으로 제조된 여러가지 중합체를 갖는 공중합체 물질들에 대한 충격강도가 개선되는 정도를 나타내는 것이다.

본 실시예들에서 다시 입자크기를 조절하기 위해 제1 단계(코어)에서의 ALMA 의 퍼센트를 변화시켰다.

두 경우에 있어서, 고무함량이 88%가 아니고 80%인 첨가제를 나타냈다.

표 5

실시예#	코어에서 EHA의% #=코어80%	제1단계중의 ALMA의 %	입자크기 nm	IZOD F, 연성파괴% (에너지,J/m)	IZOD G, 연성파괴% (에너지,J/m)	IZOD A, 연성파괴% (에너지,J/m)
26	40	0.3	140	45	65	
27	100	0.3	140	10	20	
28	40	1.1	90	100		70
29	100	1.1	90	55	50	
30	40	0.3	90	0	20	
31	70	0.7	115	83	35	
32(#)	40	1.1	150	20	80	
33(#)	40	1.1	90	75		45
34	40	1.1	140	100		60
35	100	1.1	140	50	55	

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a. 염화비닐로부터 유도된 유니트를 최소 80중량% 포함하는 중합체 100부.

b. 다단계 충격 조절제의 제1 단계는

1. 부틸아크릴레이트로부터 유도된 유니트 60-80중량%,

2. 알킬기가 8-12개의 탄소원자로 된 알킬아크릴레이트로부터 유도된 유니트 20-40중량%;를

포함하는 총 단계의 75-95중량%를 포함하며;

다단계 충격조절제의 최종 단계는 C_1-C_4 알킬 메타크릴레이트로부터 유도된 유니트를 최소 50중량% 함유하는 공중합체로; 된 다단계 충격 조절제 2-30부를 포함하며;

다단계 충격 조절제의 제1 단계는 실질적으로 부틸아크릴레이트로부터 유도된 유니트 100중량%를 함유하거나 혹은 실질적으로 알킬기가 8-12개의 탄소원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유도된 유니트 100중량%를 함유하는 것을 제외하고는 조성과 입자크기가 같은 대조(control) 혼합물에 비하여 내충격성이 우수한 강화된 혼합물

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 염화비닐로 된 중합체는 염화비닐 단일 중합체임을 특징으로 하는 혼합

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 알킬기에 8-12개의 탄소원자를 함유하는 알킬아크릴레이트는 2-에틸헥실 아크릴레이트임을 특징으로 하는 혼합물

청구항 4.

제1항에 있어서,

나아가 상기 다단계 충격 조절제의 제1 단계는 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 단량체로 부터 유도된 유니트를 최고 5중량% 함유함을 특징으로 하는 혼합물

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 단량체는 0.5-5.0중량%로 존재함을 특징으로 하는 혼합물

청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합 가능한 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 단량체는

$CH_2=CH-C(O)-O-$, $CH_2=C(CH_3)-C(O)-O$, 혹은 $CH_2=CH-CH_2-O-$ 구조로 된 최소 하나의 탄소-탄소 이중결합을 함유함을 특징으로 하는 혼합물

청구항 7.

제l항에 있어서,

다단계 충격 조절제의 최종 단계는 실질적으로 메틸 메타크릴레이트의 단일중합체임을 특징으로 하는 혼합물

청구항 8.

제1항에 있어서,

다단계 충격 조절제의 최종 단계는 메틸메타크릴레이트와 0.3-1.0중량%로 존재하는 최소 두개의 컨쥬게이션되지 않은 공중합가능한 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 공당량체로 된 중합체임을 특징으로 하는 혼합물

청구항 9.

제1항에 있어서,

제1 단계의 입자크기는 400nm 미만이며, 제1 단계 공중합체를 총 단계의 85-92 중량%로 포함함을 특징으로 하는 혼합물

청구항 10.

제1항에 있어서,

상기 최종단계는 나아가 메르캅탄 사슬전달제로부터 유도된 유니트를 0.05-1.0중량% 함유함을 특징으로 하는 혼합물

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 압출 혹은 사출-성형된 물품 형태임을 특징으로 하는 혼합물