(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월30일
(11) 등록번호 10-0997605
(24) 등록일자 2010년11월24일

(51) Int. Cl.
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7008841
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년12월05일
심사청구일자 2007년12월04일
(85) 번역문제출일자 2004년06월09일
(65) 공개번호 10-2004-0070211
(43) 공개일자 2004년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/013814
(87) 국제공개번호 WO 2003/049940
국제공개일자 2003년06월19일
(30) 우선권주장
10160569.2 2001년12월10일 독일(DE)
10251323.6 2002년11월05일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US05055346 A1
WO1998005499 A1
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레
(72) 발명자
고르니,뤼디거
독일 47800 크레펠트 발드호프스트라쎄 124
안데르스,지그프리트
독일 51147 쾰른 홈페르딘크스트라쎄 3
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 박요창

(54) 내후성 착색 다층 패널

(57) 요 약

본 발명은 A, B 및 C의 3층을 함유하는 다층 제품에 관한 것이다. A 층은 투명 열가소성 물질 및 래커로 구성된 군으로부터 선택된 기재 물질을 포함한다. 또한, A 층은 UV 흡수제를 함유한다. B 층은 투명 열가소성 물질 및 하나 이상의 착색제를 함유한다. C 층은 투명 열가소성 물질을 임의로 B 층보다 적은 착색제와 함께 함유한다.

(72) 발명자

니신크,볼프강

독일 53757 세인트 아우구스틴 마인스트라쎄 4

에베르트,볼프강

독일 47800 크레펠트 도에르페르호프스트라쎄 31

말레이카,로베르트

독일 40545 뒤셀도르프 산-레모-스트라쎄 7

되블러,마르틴

독일 40593 뒤셀도르프 플로토우스트라쎄 13

뫼트라트,멜라니

독일 40227 뒤셀도르프 아폴리나리스트라쎄 17

특허청구의 범위

청구항 1

a) 투명 열가소성 물질 및 래커를 포함하는 군으로부터 선택된 기재 물질을 함유하고, 하나 이상의 UV 흡수제를 함유하는 외층 A,

b) 폴리카르보네이트 및 코폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 투명 열가소성 물질을 함유하고, 하나 이상의 착색제를 함유하는 중간층 B, 및

c) 폴리카르보네이트 및 코폴리에스테르 카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 투명 열가소성 물질을 함유하는 기재층 C

를 포함하고,

여기서, B 층의 두께는 1 내지 500 ㎛이고,

A 층의 두께는 B 층 두께의 0.01 내지 10 배이고,

C 층의 두께는 B 층 두께의 20 내지 10,000 배이며,

착색제가 B 층에만 존재하는, 공압출 다층 제품.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 시트, 필름, 파이프 및 프로파일드 섹션 (profiled section)을 포함하는 군으로부터 선택되는 다층 제품.

청구항 4

A, B 및 C 층의 공압출을 포함하는, 제1항 또는 제3항에 따른 다층 제품의 제조 방법.

청구항 5

삭제

명 세 서

[0001] 본 발명은 A, B, C의 3층을 함유하는 다층 제품에 관한 것이다. 이와 관련하여, A 층은 투명 열가소성 물질 및 래커를 포함하는 군으로부터 선택된 기재 물질을 함유한다. 또한, A 층은 UV 흡수제를 함유한다. B 층은 투명 열가소성 물질 및 하나 이상의 착색제를 함유한다. C 층은 투명 열가소성 물질을 임의로 B 층보다 적은 착색제와 함께 함유한다.

[0002] 유럽특허공개 제0 359 622호에는 3층 시트가 개시되어 있다. 제1 층은 폴리카르보네이트로 구성되고, 그 위에 놓이는 제2 층은 휘발성 UV 흡수제를 함유하는 폴리카르보네이트로 구성되고, 그 위에 놓이는 제3 층은 보다 적은 휘발성 UV 흡수제를 함유하는 폴리카르보네이트로 구성된다. 착색제를 함유하는 시트는 유럽특허공개 제0 359 622호에 개시되어 있지 않다.

[0003] 국제특허 제WO02/38882호에는 2층 중 하나에 무기 칼라 안료를 함유하는 2층 시트 (보다 얇은, 소위 공압출층)가 개시되어 있다. 이들 시트는 보다 두꺼운 기재층 중에 무기 칼라 안료를 함유하는 시트보다 불연성이다.

[0004] 유럽특허공개 제0 548 822호에는 외층에 IR-반사 무기 안료를 함유하는 투명 열가소성 물질로 된 2층 시트가 개시되어 있다.

[0005] 유럽특허공개 제0 657 280호에는 2층 이상의 폴리카르보네이트 시트의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 코팅층은 200 내지 500 ㎛ 크기의 금속성 광택을 갖는 입자를 10 내지 30 중량% 함유하고, 또한 임의로 UV 흡수제를

함유한다. 또한, 폴리카르보네이트 및 UV 흡수제를 함유하는 층은 공압출될 수 있다.

[0006] 유럽특허공개 제0 774 551호에 2층 또는 3층일 수 있는 공압출된 폴리카르보네이트 시트가 기재되어 있다. 한 층은 IR 방사선에 대해 불투과성이어야한다. 적어도 한 층은 UV 흡수제를 함유할 수 있다.

[0007] 일본특허공개 제10 077 360호에는 UV 흡수제 및 IR 흡수제를 함유하는 조성물이 개시되어 있고, 상기 UV 흡수제는 IR 흡수제 중량의 10 배 이상의 중량 비율로 함유되어 있다. 바람직한 실시양태로서, 외층은 UV 흡수제를 함유하고, 그 아래층은 IR 흡수제 및 임의로 UV 흡수제를 함유하는 적어도 2층의 시스템이 기재되어 있다.

[0008] 독일특허공개 제10 117 785호에는 하기 구조를 갖는 3층 (1, 2 및 3)의 투명 다층 시스템이 개시되어 있다. 제1층은 하나 이상의 유기 IR 흡수제 및 하나 이상의 UV 흡수제를 함유하고, 제2층은 하나 이상의 UV 흡수제를 함유한다. 제3층은 임의로 존재할 수 있다. 이 층은 IR 및 UV 흡수제를 모두 함유하지 않는다.

[0009] 선행 기술로 공지된, 시트와 같은 착색 제품은 하기 단점을 갖는다.

[0010] 국제특허 제WO02/38882호에는 개시된 2층 시스템은 내후성이 충분하지 않고, 기재층 중의 착색제를 함유하는 시스템은, 본 발명에 따른 시스템과 비교하여 A 층이 없는 경우 내후성 안정도가 감소될 수 있고, 감소된 충격 강도를 가질 수 있다.

[0011] 또한, 상기 시스템은 그의 제조 면에서 단점을 갖는다. 이 시스템이 압출로 제조된 후, 압출기는 세척되야 하므로, 다량의 원료가 소모된다.

[0012] 본 발명의 목적은 육안 조사시 선행 기술로부터 공지된 착색 제품과 동일한 시각적 인상을 전달하고 (즉, 착색되거나 착색된 것으로 보임), 상기 기재된 선행 기술의 공지 제품의 단점을 갖지 않는 제품을 제공하는 것이다.

[0013] 상기 목적은,

[0014] a) 투명 열가소성 물질 및 래커를 포함하는 군으로부터 선택된 기재 물질을 함유하고, 하나 이상의 UV 흡수제를 함유하는 A 층,

[0015] b) 투명 열가소성 물질 및 하나 이상의 착색제를 함유하는 B 층, 및

[0016] c) 투명 열가소성 물질을 임의로 착색제와 함께 함유하는 C 층을 포함하는 다층 제품에 의해 달성된다.

[0017] 다층 제품은 B 층의 두께가 1 내지 500 ㎛이고, 바람직하게는 5 내지 300 ㎛이고, A 층의 두께는 B 층 두께의 0.01 내지 10 배이고, 바람직하게는 0.1 내지 3 배이고, C 층의 두께는 B 층 두께의 20 내지 10,000 배이고, 바람직하게는 30 내지 8,000 배이고, 특히 바람직하게는 50 내지 5,000 배인 것이 바람직하다.

[0018] 바람직하게는, 다층 제품은 시트, 필름, 튜브 및 프로파일드 섹션 (profiled section)으로부터 선택된다.

[0019] 상기 다층 제품은 본 발명의 요지이다.

[0020] 또한, 본 발명은 A, B 및 C 층의 공압출을 포함하는 상기 다층 제품의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 B 및 C 층을 포함하는 기판에 래커링함으로써 A 층을 도포하는 것을 포함하는, 상기 다층 제품의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 다층 제품은 많은 장점을 갖는다. 본 다층 제품은 높은 내후성을 가지며, 또한 투명하거나 반투명하다.

[0023] 본 발명에 따른 다층 제품의 장점은 육안 검사시 모든 층이 완전히 착색된 제품과 동일한 색상 인상 및(또는) 기재층 C가 착색된 제품과 동일한 인상을 전달한다는 것이다.

[0024] 본 발명에 따른 다층의 장점은 그의 내후성이다. 상기 장점은 특히 A 층에 의해 부여된다. 본 제품은 높은 충격 강도를 갖는다. 이는 충격 강도를 감소시키는 착색제가 박층 B 중에만 함유된다는 사실에 의해 달성된다.

[0025] 본 발명에 따른 다층 제품은 편리한 방법으로 제조될 수 있다는 장점을 갖는다. 착색된 B 층이 공압출될 수 있기 때문에, 색이 바뀌는 경우 전체적으로 착색된 시스템의 경우에서와 같이, 주 압출기가 아닌, 공압출기만 충전되고 세척되면 된다. 이것은 두꺼운 시트의 경우에 특히 주목할 만 하다 (공압출기의 용적은 주 압출기의 것보다 상당히 작다).

[0026] 본 발명에 따른 다층 제품은 전체적으로 착색된 시스템 또는 착색제가 B 층에 존재하는 시스템과 유사하다. 상기 언급된 장점 이외에, 또한 본 제품은 장점으로서 DIN 4102에 따른 화염 샤프트 시험 (fire shaft test)에서

향상된 내화성을 갖는다.

[0027] 투명 열가소성 물질은, 예를 들어 폴리카르보네이트, 코폴리에스테르 카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 및(또는) 코폴리에스테르의 투명 블렌드, 염화폴리비닐, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리술폰, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에테르 술폰, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 상기 언급된 가소성물질의 투명 혼합물이다.

[0028] 바람직한 가소성물질은 폴리카르보네이트, 코폴리에스테르 카르보네이트, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르 및(또는) 코폴리에스테르의 블렌드이다.

[0029] 가장 특히 바람직하게는 폴리카르보네이트이고, 이와 관련하여 특히 비스페놀 A 호모폴리카르보네이트이다.

[0030] A, B, C 층은 상이한 가소성물질 또는 동일한 가소성물질을 함유할 수 있다. 바람직하게는 A, B 및 C 층은 동일한 가소성물질을 함유한다.

[0031] A 층 중에 함유될 수 있는 래커는 코팅제로부터 수득될 수 있는 건조 또는 경화 코팅물이다. 따라서, 이 경우에서 상기 래커는 기판에 추가로 도포된 후 경화될 수 있는 코팅제를 의미하지 않는다.

[0032] A 층 중에 함유될 수 있는 래커로는, 예를 들어 아크릴레이트 래커, 실리콘 래커 및 폴리우레탄 래커가 포함된다.

[0033] 본 발명의 특정 실시양태에서, A 층은 착색제를 함유한다.

[0034] 본 발명의 특정 실시양태에서, A 층은 UV 흡수제 (바람직하게는 2 내지 10 중량%)를 함유한다.

[0035] 본 발명의 특정 실시양태에서, B 층은 UV 흡수제 (바람직하게는 1 중량% 미만)를 함유한다.

[0036] 본 발명의 특정 실시양태에서, C 층은 UV 흡수제 (바람직하게는 1 중량% 미만)를 함유한다.

[0037] 본 발명의 특정 실시양태에서, 다층 제품은 다층 시트이다. 이것은 평평하거나 주름질 수 있는 고형 시트, 또는 평평하거나 주름질 수도 있는 다중벽 시트 (기공형 시트로도 지칭됨)로서 제작될 수 있다.

[0038] A 층이 열가소성 물질을 함유하는 경우, A, B 및 C 층은 공압출에 의해 결합되어 제조할 수 있다.

[0039] A 층이 래커를 함유하는 경우, A 층은 B 및 C 층을 함유하는 기판에 래커링함으로써 도포할 수 있다.

[0040] 다층 제품의 광투과율 (ASTM D 1003에 따라 측정)은 바람직하게는 5 % 내지 60 %이고, 특히 바람직하게는 10 % 내지 55 %이고, 가장 특히 바람직하게는 25 % 내지 40 %이다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 다층 제품은, A, B 및 C 층 이외에 추가의 층을 함유할 수 있다.

[0042] 본 발명의 특정 실시양태에서, 다층 제품은 A, B 및 C 층으로 구성된다. 추가의 층은 존재하지 않는다.

[0043] A, B 및 C 층의 순서는 임의적이다. A는 바람직하게는 외층이다. 특정 실시양태에서, 순서는 A, 그 다음 B, 이어서 C이다. 다른 특정 실시양태에서, 순서는 A, C, B이다.

[0044] 본 발명에 따른 다층 제품은, 예를 들어 다음의 층 순서: A-B-C-A, A-B-C-B-A, A-B-C-B 또는 A-B-C-D, A-C-B 또는 A-C-B-A를 가질 수 있다. 이와 관련하여, D는 A, B 및 C와 동일하지 않다.

[0045] 본 발명의 특정 실시양태에서, A 층은 본 제품의 외측의 층이다. 이는 A 층의 한 측면에 도포되는 추가의 층은 없다는 것을 의미한다.

[0046] 본 발명의 실시양태에서, 착색제는 400 ㎚ 내지 750 ㎚의 빛을 흡수하여 육안으로 검출될 수 있는 색 인상을 생성하는, 열가소성 물질 중에 가용성인 염료이다. 이 경우에, UV 흡수제 및 IR 흡수제는 착색제로 이해되지 않는다. UV 흡수제 및 IR 흡수제의 흡수 최대값은 일반적으로 300 ㎚ 내지 399 ㎚ 또는 751 ㎚ 내지 1,300 ㎚이다. 400 ㎚ 내지 750 ㎚에서, UV 흡수제 및 IR 흡수제는 빛을 적은 정도로만 흡수할 수 있다.

[0047] 본 발명의 실시양태에서, 착색제는 열가소성 물질 중에서 불용성이지만, 입자로서 존재할 수 있는 안료이다. 안료는 유기성 및 무기성일 수 있다. 상기 안료는 바람직하게는 유기 화합물이거나 무기 염 (가능하게는 금속 입자, 가능하게는 다층 안료)이다. 본 발명에 따른 안료는 400 ㎚ 내지 750 ㎚에서 (가능하게는 이 범위를 벗어난 경우보다 강하게) 빛을 흡수 및(또는) 산란시킨다. 안료의 크기는 바람직하게는 1 ㎚ 내지 1 ㎜, 특히 바람직하게는 5 ㎚ 내지 400 ㎛, 가장 특히 바람직하게는 200 ㎚ 내지 1,500 ㎛이다.

[0048] A 층은 B 층과 상이하거나 동일한 착색제를 함유할 수 있다. A 층 중 유기 염료의 전체 농도 및 또한 A 층 중

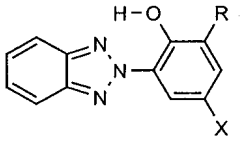
무기 안료의 전체 농도는 바람직하게는 B 층 중 전체 농도 미만이다. 특히 바람직하게는, 둘 다 대략 60 % 미만이고, 가장 특히 바람직하게는 대략 80 % 미만이다.

[0049] C 층은 B 층과 상이하거나 동일한 착색제를 함유할 수 있다. C 층 중 유기 염료의 전체 농도 및 또한 C 층 중 무기 안료의 전체 농도는 바람직하게는 B 층 중 전체 농도 미만이다. 특히 바람직하게는, 둘 다 대략 70 % 미만이고, 가장 특히 바람직하게는 대략 90 % 미만이다.

[0050] 본 발명에 따라, 임의의 적합한 UV 흡수제를 사용할 수 있다. 하기 화학식의 화합물이 바람직하다.

[0051] a) 하기 화학식 III의 벤조트리아졸 유도체;

화학식 III



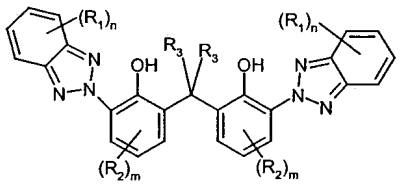
[0052]

[0053] 상기 식에서,

[0054] R 및 X는 동일하거나 상이하며, H, 알킬 또는 알킬아릴을 나타낸다.

[0055] b) 하기 화학식 IV 또는 V의 이량체 벤조트리아졸 유도체;

화학식 IV



[0056]

[0057] 상기 식에서,

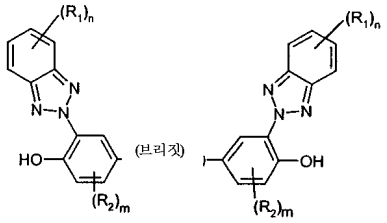
[0058] R_1 및 R_2는 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, C_1 내지 C_{10}-알킬, C_5 내지 C_{10}-시클로알킬, C_7 내지 C_{13}-아랄킬, C_6 내지 C_{14}-아릴, $-OR_5$ 또는 $-(CO)-O-R_5$ (식 중, R_5는 H 또는 C_1 내지 C_4-알킬을 나타냄)이고,

[0059] R_3 및 R_4는 동일하거나 상이하며, H, C_1 내지 C_4-알킬, C_5 및 C_6-시클로알킬, 벤질 또는 C_6 내지 C_{14}-아릴을 나타내고,

[0060] m은 1, 2 또는 3이고,

[0061] n은 1, 2, 3 또는 4이다.

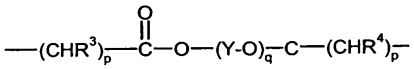
화학식 V



[0062]

[0063] 상기 식에서,

[0064] 브리짓은

[0065]  을 나타내고

[0066] R_1, R_2, m 및 n은 상기 화학식 IV에서와 동일한 의미를 갖고,

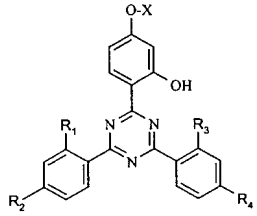
[0067] p는 0 내지 3의 전체 수이고, q는 1 내지 10의 전체 수이고,

[0068] Y는 $-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$,$-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$ 또는 $CH(CH_3)-CH_2-$를 나타내고,

[0069] R_3 및 R_4는 상기 화학식 II에서와 동일한 의미를 갖는다.

[0070] c) 하기 화학식 VI의 트리아진 유도체;

화학식 VI

[0071] 

[0072] 상기 식에서,

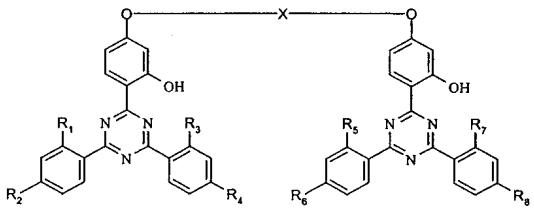
[0073] R_1 R_2, R_3 및 R_4는 동일하거나 상이하며, H, 알킬, CN 또는 할로겐을 나타내고,

[0074] X는 알킬을 나타낸다.

[0075] d) 유럽특허 제1033243호에서와 같은 트리아진 유도체;

[0076] e) 하기 화학식 VII의 이량체 트리아진 유도체;

화학식 VII

[0077] 

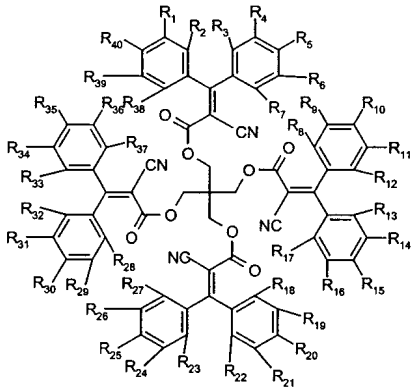
[0078] 상기 식에서,

[0079] R_1 R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 동일하거나 상이하며, H, 알킬, CN 또는 할로겐을 나타내고,

[0080] X는 알킬 또는 $-(CH_2CH_2-O-)_n-C(=O)-$를 나타낸다.

[0081] f) 하기 화학식 VII의 디아릴시아노아크릴레이트;

화학식 VIII



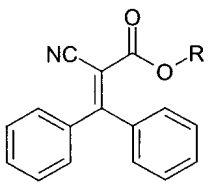
[0082]

[0083] 상기 식에서,

[0084] R_1 내지 R_{40}은 동일하거나 상이하며, H, 알킬, CN 또는 할로겐을 나타낸다.

[0085] g) 하기 화학식 IX의 디아릴시아노아크릴레이트;

화학식 IX



[0086]

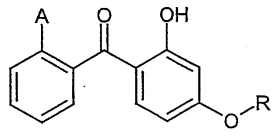
[0087] 상기 식에서,

[0088] R은 C_2- 내지 C_{10}-알킬 또는 아릴을 나타낸다.

[0089] 이와 관련하여 $R=C_2H_5$인 유비눌 (Uvinul) 3035 및 $R=CH_2CH_2(C_2H_5)C_4H_9$인 유비눌 3039가 바람직하다.

[0090] h) 하기 화학식 X의 히드록시벤조페논 유도체;

화학식 X



[0091]

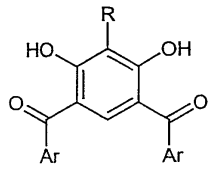
[0092] 상기 식에서,

[0093] A는 H 또는 OH를 나타내고,

[0094] R은 H, 알킬, 아실, $(CH_2)_n$-O-$(CH_2)_n$-CH_3, $(CH_2)_n$-O-C(-O)-$(CH_2)_n$-CH_3이고, n은 1 내지 20이다.

[0095] i) 하기 화학식 XI의 레조르시놀 유도체;

화학식 XI



[0096]

[0097] 상기 식에서,

[0098] Ar은 페닐, 나프틸, 알킬페닐, 알콕시페닐을 나타내고,

[0099] R은 H, 알킬, 이소알킬, 시클로알킬, 아실, $(CH_2)_n$-O-$(CH_2)_n$-CH $_3$, -$(CH_2)_n$-O-C(=O)-$(CH_2)_n$-CH_3, -C(=O)-$(CH_2)_n$-CH_3, -C(=O)-Ar이고, n은 1 내지 20이다.

[0100] 하나 이상의 UV 흡수제는 모든 층에 함유될 수 있다.

[0101] A 층에서, 바람직하게는 화학식 III (예, 티누빈 (Tinuvin) 234), 화학식 IV (예, 티누빈 360), 화학식 VI (예, 티누빈 1577), 화학식 VIII(예, 유비눌 3030), 화학식 X (예, 차이나어솝 (Chinaassorb) 81)의 UV 흡수제가 사용될 수 있다.

[0102] B 및 C 층에서, 바람직하게는 화학식 III (예, 티누빈 329, 티누빈 350, 티누빈 234), 화학식 IV (예, 티누빈 360), 화학식 VI (예, 티누빈 1577), 화학식 VIII (예, 유비눌 3030) 및 화학식 IX (예, 유비눌 3035, 유비눌 3039) 및 화학식 X (예, 차이나어솝 81)의 UV 흡수제가 사용될 수 있다.

[0103] 본 발명에 따른 다층 제품은 예를 들어, 칸막이용 시트, 지붕 물질 등으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 물질로 된 파이프는 예를 들어, 액체 또는 가스 수송에 사용될 수 있다. 프로파일드 섹션은 빌딩 및 건축 자재로 사용될 수 있다.