



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160124
(43) 공개일자 2024년11월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08K 9/08 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
 C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/26 (2006.01)
 C08K 3/34 (2006.01) C08K 7/06 (2006.01)
 C08L 101/00 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01)
 E04F 15/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C08K 9/08 (2013.01)
 C08K 3/013 (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7031292
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월14일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년09월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2023/012965
- (87) 국제공개번호 WO 2023/163871
 국제공개일자 2023년08월31일
- (30) 우선권주장
 63/314,652 2022년02월28일 미국(US)

- (71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
 에이취. 다우 웨이 2211
 롬 앤드 하스 캄파니
 미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아폴라 로드 400
- (72) 발명자
 로버트슨, 이안 디.
 미국 19426 펜실베이니아, 콜리지빌 알콜라 로드
 400
 구오, 하일란
 미국 19426 펜실베이니아, 콜리지빌 알콜라 로드
 400
 네르카, 마노이
 미국 19426 펜실베이니아, 콜리지빌 알콜라 로드
 400
- (74) 대리인
 장훈

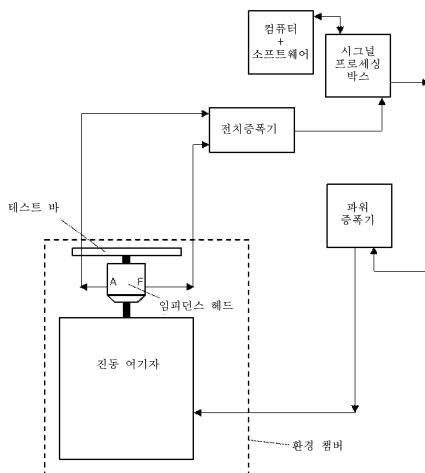
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 충전된 열가소성 물질을 위한 아크릴 감쇠 첨가제

(57) 요약

소리 감쇠 조성물은 충전제 표면에 배치된 아크릴 진동 감쇠 중합체를 포함한다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는, 폭스 방정식에 의해 계산된 -60°C 내지 10°C 미만의 범위의 유리 전이 온도 T_g 를 갖고, -10°C 미만의 T_g 를 갖는 비가교 성분을 갖는다. 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 1:1 미만이다. 열가소성 수지 조성물은 소리 감쇠 조성물 및 열가소성 수지를 포함하며, 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 10 중량%의 양으로 존재한다. 수지 조성물로부터 제조된 물품도 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/26 (2013.01)
C08K 3/346 (2013.01)
C08K 7/06 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 33/00 (2013.01)
E04F 15/105 (2013.01)
C08K 2003/265 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

소리 감쇠 조성물로서,

폭스 방정식으로 계산된 -60°C 내지 10°C 미만의 범위의 계산된 유리 전이 온도 T_g 를 갖는 아크릴 진동 감쇠 중합체로서, -10°C 미만의 계산된 T_g 를 갖는 비가교 성분을 갖는, 아크릴 진동 감쇠 중합체; 및

충전제를 포함하며;

아크릴 진동 감쇠 중합체는 충전제 표면에 배치되고,

아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 1:1 미만인, 소리 감쇠 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 분말 형태인 소리 감쇠 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 스티렌/아크릴 공중합체 또는 폴리비닐아세테이트/아크릴 공중합체를 포함하는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 포스페이트 작용화 선형 아크릴 공중합체를 포함하는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제는 탄산칼슘, 유리 섬유, 탄소 섬유, 운모, 흑연, 탈크, 카올린, 알루미늄 트리하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제는 탄산칼슘을 포함하는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 1:2 미만인, 소리 감쇠 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 1:4 미만인, 소리 감쇠 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 -40 내지 0°C 범위의 계산된 유리 전이 온도 T_g 를 갖는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 -40 내지 -5°C 범위의 계산된 유리 전이 온도 T_g 를 갖는, 소리 감쇠 조성물.

청구항 11

열가소성 수지 조성물로서,

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 소리 감쇠 조성물; 및

열가소성 수지를 포함하며;

소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 10 중량%의 양으로 존재하는, 열가소성 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 열가소성 수지는 폴리비닐 클로라이드, 폴리프로필렌, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 및 폴리페닐렌 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열가소성 수지 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 15 중량%의 양으로 존재하는, 열가소성 수지 조성물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 물품.

청구항 15

제14항에 있어서, 바닥 타일인 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 아크릴 첨가제에 관한 것이고, 더욱 구체적으로는 충전된 열가소성 물질(thermoplastics)용 아크릴 감쇠 첨가제(acrylic damping additive), 및 아크릴 감쇠 첨가제를 포함하는 충전된 열가소성 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전제를 함유하는 강성 열가소성 물질은, NVH라 총칭되는 소음, 진동 및 불쾌감(harshness)이 중요한 성능 지표가 되는 다양한 응용 분야를 위한 다수의 시장에서 널리 사용된다. 이들 강성 열가소성 물질은 전형적으로 탄산칼슘, 탈크 또는 운모와 같은 미네랄 충전제 10 내지 50 중량%로 고도로 충전되어 있다.

[0003] 예를 들어, 탄산칼슘 또는 규회석으로 충전된 비닐 바닥재가 급속도로 성장하고 있는 시장으로, 이는 고급 비닐 타일(LVT), 석재 중합체 복합재(SPC), 고체 중합체 복합재, 강성 바닥, 방수 중합체 복합재, 또는 견목 또는 세라믹 타일의 외관을 갖는 목재 중합체 복합재(WPC)와 같은 다층의 탄성 비닐 바닥재를 포함한다.

[0004] 탄성 바닥재를 포함한 비닐 바닥재의 주된 단점 중 하나는 비닐 바닥재의 소리가 외관과 어울리지 않는다는 점이다. 비닐 탄성 바닥재는 사용 중에 독특한 소리가 난다. 사용하는 동안, 비닐 탄성 바닥재는, 방 안의 움직임을 통해(구두 소리) 또는 방 아래의 바닥으로(발소리, 가구 끌기) 소음을 방출한다. 두 경우 모두에서, 비닐 바닥재의 일반적인 음향 특성은 바람직하지 않다. 목재는, 그 위를 걸을 때 방 안에서 특유의 소리를 내는 것으로 알려져 있다. 비닐 바닥재가 나무와 유사한 외관을 가질 수는 있으나, 그것이 내는 소리는 나무와 다르며 환상을 깨뜨린다. 또한 바닥을 통해 아래 방으로 전달되는 진동의 양을 제한할 필요가 있다. 의료 시설, 학교 및 도서관과 같은 특정 응용 분야는 소리 투과가 적어야 한다.

[0005] 두꺼운 탄성 패드를 밑면에 깔고 특수 음향 충전제를 사용하는 것을 포함해 비닐 바닥재의 NVH 성능을 개선하기 위해 몇몇 전략이 활용되어 왔다. 일부 제조업체들은 구조물에 내장된 점탄성 층, 즉 진동을 감소시키는 구속층(constrained layer)을 포함하도록 바닥을 설계했지만, 이는 원하는 성능이 결여된 고가의 해결책이다. 활용된 다른 전략은 고무 또는 코르크 시트와 같이 밑깔개의 사용을 필요로 한다. 밑깔개를 사용하려면 노동 집약

적인 추가적인 설치 단계가 필요하며, 그런데도 여전히 밀짚개는 소리 감소 목표를 충족시키지 못할 수 있다.

- [0006] 예를 들어, 미국 특허 제8,640,824호는 페타이어 분말 성분, 폴리우레탄 폼 및 수지 결합체를 포함하는 구속된 음향 부분을 갖는 비닐 타일을 개시한다. 페타이어 분말은 재활용 타이어 또는 운동화 고무로 제조될 수 있다.
- [0007] 미국 특허출원공개 제2014/0302294호는 임의의 다양한 고무, 코르크 및 폴리우레탄 폼으로부터 선택되는 개별 층을 포함하는 음향 비닐 타일의 구속층을 개시한다.
- [0008] 미국 특허 제8,146,310호는 소음 제어용 시스템을 포함하는 소음 제어 시스템을 개시한다. 이 시스템은 빈 공간을 만들기 위한 공기와 복수의 중합체 필라멘트를 갖는 그물층을 포함한 복수의 층을 포함한다.
- [0009] 소음을 줄이려는 이러한 시도는 기존 생산 라인에 대한 복잡한 변경을 필요로 할 뿐만 아니라, 소음을 줄이기 위한 복수의 성분을 필요로 한다.
- [0010] 첨가제 사용에 의한 소리 감쇠의 대안적인 시도가 있어왔다. 예를 들어, 국제공개 WO 2016/130639호에는, 열가소성 엘라스토머의 블렌드에 대한 첨가제로서 스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체(BCP)의 사용이 개시되어 있다. 마찬가지로, 국제공개 WO 2019/230872호에는 감쇠 성능을 개선하기 위한 첨가제로서 스티렌/이소부텐 BCP의 사용이 개시되어 있다.
- [0011] 일본 공개특허공보 JP 2017-186390호에는 감쇠 코팅으로서 그 자체로 경화성 물질과 조합되어 사용되기 위한 건조 아크릴 코어-셸 입자가 개시되어 있다.
- [0012] 기존의 제조 공정에 용이하게 통합될 수 있고, 낮은 로딩 수준으로도 소리 감쇠를 제공하고, 다른 물리적 특성에 대한 영향을 최소화하고/하거나 비용 효율적인 소리 감쇠 첨가제에 대한 필요성이 매우 높다.

발명의 내용

- [0013] 본 발명은 충전제 표면에 배치된 아크릴 소리 감쇠 중합체를 포함하는 소리 감쇠 조성물을 제공한다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 -60°C 내지 10°C 미만의 범위의 계산된 유리 전이 온도 T_g 를 갖고, -10°C 미만의 T_g 를 갖는 비가교 성분을 갖는다. 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 1:1 미만이다.
- [0014] 본 발명은 또한 소리 감쇠 조성물 및 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다. 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0015] 또한 본 발명은 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 중심점 여기 테스트(center point excitation test) 수행을 위한 설정 다이어그램을 나타낸다. 도 2는 본 발명의 실시형태에 따른 실시예 및 비교예의 25°C에서의 감쇠 성능의 비교를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 소리 감쇠 조성물을 제공한다. 소리 감쇠 조성물은 아크릴 진동 감쇠 중합체 및 충전제를 포함한다. 본원에서 사용되는 "아크릴 진동 감쇠 중합체"는 특히 열가소성 조성물에서 사용될 때 진동 또는 소리를 감쇠시킬 수 있는 아크릴 중합체 또는 공중합체를 지칭한다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 단일 주파수의 진동, 모든 주파수의 진동, 또는 하나 이상의 대역의 진동 주파수를 감쇠시킬 수 있다. 예를 들어, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 사람이 비닐 바닥을 가로질러 걸을 때 발소리에 의해 생성되는 진동 주파수를 감쇠시킬 수 있다.
- [0018] 본원에 사용된 용어 "유리 전이 온도" 또는 " T_g "는 유리질 중합체가 중합체 사슬의 세그먼트 운동(segmental motion)을 일으킬 온도 이상의 온도를 지칭한다. 공중합체의 유리 전이 온도는 다음과 같은 폭스 방정식(문헌 [Bulletin of American Physical Society, 1 (3) Page 123 (1956)] 참조)을 사용하여 추정할 수 있다:
- [0019] $1/T_g = w_1/T_g(1) + w_2/T_g(2)$
- [0020] 공중합체의 경우, w_1 및 w_2 는 2개의 공단량체의 중량 분율을 지칭하고, $T_g(1)$ 및 $T_g(2)$ 는 단량체로부터 제조된 2개의 상응하는 동중합체의 유리 전이 온도(켈빈 온도)를 지칭한다. 3개 이상의 단량체를 함유하는 중합체의 경우, 추가의 항($w_n/T_g(n)$)이 추가된다. 동중합체의 유리 전이 온도는 예를 들어 문헌["Polymer Handbook," edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾을 수 있다. 중합체의 T_g 는 또

한 예를 들어 시차 주사 열량계("DSC")를 포함하는 다양한 기술에 의해 측정될 수 있다. 본원에 사용된 구절 "계산된 T_g"는 폭스 방정식에 의해 계산된 유리 전이 온도를 의미할 것이다. 다단계 중합체의 T_g가 측정될 때, 하나 초과 T_g가 관찰될 수 있다. 다단계 중합체의 하나의 단계에 관찰된 T_g는 해당 단계를 형성하는 중합체의 특징인 T_g와 동일할 수 있다(즉, 해당 단계를 형성하는 중합체가 형성되는 경우 관찰되고, 다른 단계로부터의 단리에서 측정될 T_g). 단량체가 특정 T_g를 갖는다고 할 때, 해당 단량체로부터 제조된 동중중합체는 해당 T_g를 갖는 것을 의미한다.

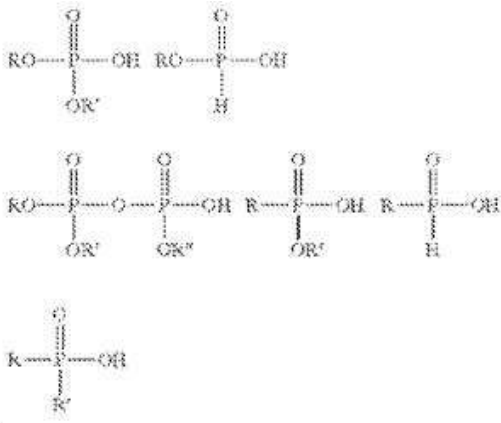
[0021] 아크릴 진동 감쇠 중합체는, 폭스 방정식에 의해 계산된 -60°C 내지 20°C 범위의 유리 전이 온도 T_g를 갖는다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는, DSC에 의해 측정된 적어도 -60°C, 바람직하게는 적어도 -50°C, 더욱 바람직하게는 적어도 -40°C, 보다 더 바람직하게는 적어도 -35°C, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 -30°C의 유리 전이 온도를 갖는다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 20°C 이하, 바람직하게는 10°C 이하, 더욱 바람직하게는 0°C 이하, 보다 더욱 바람직하게는 -5°C 이하, 및 훨씬 더욱 바람직하게는 -10°C 이하의 계산된 유리 전이 온도를 갖는다.

[0022] 아크릴 진동 감쇠 중합체는 비가교 성분을 갖는다. 비가교 성분은 선형 또는 분지형일 수 있지만, 실질적으로는 가교를 함유하지 않는다(즉, 비가교 성분에서 2 mol% 미만의 단량체성 단위가 가교됨). 바람직하게는, 비가교 성분은 선형이다. 바람직하게는, 비가교 성분은 -10°C 미만의 계산된 유리 전이 온도를 갖는다. 바람직하게는, 비가교 성분은 아크릴 진동 감쇠 중합체의 전체 중량의 50 중량% 이상을 구성하고, 더욱 바람직하게는 비가교 성분은 아크릴 진동 감쇠 중합체의 전체 중량의 70 중량% 이상을 구성한다.

[0023] 아크릴 진동 감쇠 중합체는 동중중합체 또는 공중합체, 예컨대 예를 들어 블록 공중합체일 수 있다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 100 중량% 아크릴일 수 있거나, 비(non)아크릴 성분(즉, 비아크릴 구조 단위)을 포함할 수 있다. 비아크릴 성분이 사용된다면, 아크릴 성분은 바람직하게는 아크릴 진동 감쇠 중합체의 전체 중량의 50 중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상, 그리고 훨씬 더욱 바람직하게는 아크릴 진동 감쇠 중합체의 전체 중량의 80 중량% 이상이다.

[0024] 아크릴 진동 감쇠 중합체는 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체 및 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체로부터 선택된 하나 이상의 구조 단위(즉, 중합 이후 단량체의 잔류물)를 포함할 수 있다. 적합한 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체의 예는 일염기성 산, 예컨대 (메트)아크릴산, 크로톤산, 및 아실옥시프로피온산; 및 이염기성 산 단량체, 예컨대 말레산, 푸마르산, 및 이타콘산; 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체의 예는, 예를 들어 (메트)아크릴산의 C1-C18 및 바람직하게는 C1-C12 알킬 에스테르를 포함한 (메트)아크릴산의 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 하이드록시-작용성 (메트)아크릴산 알킬 에스테르, 예컨대 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트가 포함된다. 바람직한 에틸렌계 불포화 비이온성 단량체는 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물이다.

[0025] 아크릴 진동 감쇠 중합체는 또한 작용화 단량체로부터 유래된 하나 이상의 구조 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 구조 단위를 포함할 수 있다. 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염일 수 있다. 유기-인 단량체의 예는 하기를 포함한다:



[0026]

[0027]

상기 식에서, R은 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 또는 비닐기를 함유하는 유기 기이고, R' 및 R"은 H 및 제2 유기 기로부터 독립적으로 선택된다. 제2 유기 기는 포화이거나 불포화일 수 있다. 적합한 유기-인 단량체는 디하이드로젠 포스페이트-작용성 단량체 예컨대 알코올의 디하이드로젠 포스페이트 에스테르 - 이때, 알코올은 또한 중합성 비닐 또는 올레핀계 기를 함유함 -, 예컨대 알릴 포스페이트, 비스(하이드록시-메틸)푸마레이트 또는 이타코네이트의 모노- 또는 디포스페이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등을 포함하는 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 포스페이트와 같은 (메트)아크릴산 에스테르의 유도체를 포함한다.

[0028]

다른 적합한 유기-인 단량체는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}')_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (상기 식에서, R=H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고, R'=알킬이고, n=1 내지 5임), 예컨대 Solvay로부터 입수 가능한 메타크릴레이트 SIPOMER™ PAM-100, SIPOMER™ PAM-200, SIPOMER™ PAM-400, SIPOMER™ PAM-600 및 아크릴레이트, SIPOMER™ PAM-300을 포함한다.

[0029]

다른 적합한 유기-인 단량체는 국제공개 WO 99/25780 A1호에 개시된 포스포네이트 작용성 단량체이고, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 추가로 적합한 유기-인 단량체는 미국 특허 제4,733,005호에 개시된 1,2-에틸렌계 불포화 (하이드록시)포스피닐알킬 (메트)아크릴레이트 단량체이고, (하이드록시)포스피닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0030]

바람직하게는, 유기-인 단량체는 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}')_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 의 화합물을 적어도 하나 포함한다. 보다 바람직하게는, R은 $-\text{CH}_3$ 이고, R'은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이고, n=1이다.

[0031]

바람직한 실시형태에서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 포스포에틸메타크릴레이트(PEM)로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 포스페이트 작용화 선형 아크릴 공중합체를 포함한다.

[0032]

아크릴 진동 감쇠 중합체는 화학식 $\text{R}'\text{SiOR}_3$ 의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 단위를 포함할 수 있고, 상기 식에서 R은 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 기이고, R'은 1 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[0033]

아크릴 진동 감쇠 중합체는 예를 들어 아민(예를 들어, $\text{R}_3\text{-nNH}_n$, 상기 식에서, R은 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 알킬기이고, n은 0 내지 3의 정수임) 또는 작용화 (메트)아크릴레이트(예를 들어, 글리시딜 메타크릴레이트)와 같은 다른 구조 단위를 포함할 수 있다.

[0034]

아크릴 진동 감쇠 중합체에서 존재할 수 있는 다른 비아크릴 성분은 스티렌 및 치환된 스티렌; 부타디엔; 에틸렌, 프로필렌, α-올레핀, 예컨대 1-데센; 및 비닐 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 베르사테이트 및 기타 비닐 에스테르; 또는 이들의 조합으로부터 선택된 구조 단위를 포함한다.

[0035]

비아크릴 성분을 포함하는 아크릴 진동 감쇠 중합체의 예에는, 스티렌/아크릴 공중합체 및 폴리비닐아세테이트/아크릴 공중합체가 포함되나, 이로 제한되지는 않는다.

[0036]

소리 감쇠 조성물은 충전제를 추가로 포함한다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 충전제 표면에 배치된다. 본원에서 사용된 바, 용어 "표면에 배치된"이란, 아크릴 진동 감쇠 중합체가 충전제의 표면에 형성되거나 침착된 것을

의미한다. 아크릴 진동 감쇠 중합체는 충전제의 표면에 결합되거나, 부착되거나 융합될 수 있다. 이론에 얽매 이기를 원하지 않으나, 아크릴 진동 감쇠 중합체의 낮은 T_g 는, 분말과 같은 유동성 고체 형태로 제공하는 것을 어렵게 만드는 것으로 여겨진다. 따라서, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 충전제 표면에 배치된다. 충전제의 입자는 아크릴 진동 감쇠 중합체로 코팅될 수 있거나, 충전제 표면에 융합된 아크릴 진동 감쇠 중합체를 포함할 수 있다.

[0037] 충전제는 단일 충전제, 또는 적어도 하나의 특성, 예를 들어 충전제의 유형, 제조 방법, 처리 또는 표면 화학, 충전제 조성, 충전제 형상, 충전제 표면적, 평균 입자 크기, 및/또는 입자 크기 분포가 상이한 둘 이상의 충전제의 조합일 수 있다.

[0038] 충전제의 형상 및 치수는 또한 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 충전제는 구형, 직사각형, 난형(ovoid), 불규칙형일 수 있으며, 예를 들어 분말, 가루, 섬유, 박편, 칩, 웨이빙, 스트랜드, 스크립, 웨이퍼, 울, 스트로, 입자, 및 이들의 조합의 형태일 수 있다. 치수 및 형상은 전형적으로 활용되는 충전제의 유형, 조성물 내에 포함된 다른 성분의 선택 및 이를 사용하여 형성된 중합체 복합 물품의 최종 용도 응용에 기반하여 선택된다.

[0039] 충전제의 비-제한적 예는 석영 및/또는 분쇄된 석영, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 실리카(예를 들어, 흙드, 분쇄, 침강), 수화 마그네슘 실리케이트, 탄산마그네슘, 백운석, 실리콘 수지, 규회석, 소프스톤, 고령석, 고령토, 운모 백운모, 금운모, 할로이사이트(수화 알루미늄 실리케이트), 알루미늄 실리케이트, 나트륨 알루미늄 노실리케이트, 유리(예를 들어, 풍력 터빈 또는 기타 공급원으로부터의 재활용 유리를 포함하는 섬유, 비드, 또는 입자), 점토, 자철석, 적철석, 탄산칼슘, 예컨대 침강, 흙드, 및/또는 분쇄 탄산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 칼슘 메타실리케이트, 산화아연, 탈크, 규조토, 산화철, 점토, 운모, 백악, 이산화티타늄(티타니아), 지르코니아, 모래, 카본 블랙, 흑연, 무연탄, 석탄, 갈탄, 목탄, 활성탄, 비-작용성 실리콘 수지, 알루미늄, 은, 금속 분말, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 마그네슘 옥시설페이트 섬유, 알루미늄 트리하이드레이트, 알루미늄 옥시하이드레이트, 코팅된 충전제, 탄소 섬유(예를 들어, 비행기 및/또는 자동차 산업으로부터의 재활용 탄소 섬유 포함), 폴리아라미드, 예컨대 세단된 KEVLAR™ 또는 Twaron™, 나일론 섬유, 무기질 충전제 또는 안료(예를 들어, 이산화티타늄; 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 및 바륨의 비-수화, 부분적 수화, 또는 수화된 불소화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 크롬산염, 탄산염, 수산화물, 인산염, 하이드로겐 인산염, 질산염, 산화물, 및 황산염); 산화아연, 오산화안티몬, 삼산화안티몬, 산화베릴륨, 산화크롬, 리튬, 붕산 또는 보레이트 염, 예컨대 아연 보레이트, 바륨 메타보레이트 또는 알루미늄 보레이트, 혼합된 금속 산화물, 예컨대 질석, 벤토나이트, 부석, 펠라이트, 플라이 애쉬, 점토 및 실리카 겔; 왕겨 재, 세라믹 및 제올라이트, 금속, 예컨대 알루미늄 플레이크 또는 분말, 청동 분말, 구리, 금, 몰리브덴, 니켈, 은 분말 또는 플레이크, 스테인리스 강 분말, 텅스텐, 바륨 티타네이트, 실리카-카본 블랙 복합체, 작용화 탄소 나노튜브, 시멘트, 슬레이트 가루, 피로필라이트, 세 피올라이트, 아연 스타네이트, 황화아연), 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 충전제는 탄산칼슘, 유리 섬유, 탄소 섬유, 운모, 흑연, 탈크, 카올린, 알루미늄 트리하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 충전제는 탄산칼슘을 포함한다.

[0040] 소리 감쇠 조성물 내 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 소리 감쇠 조성물 내 아크릴 감쇠 중합체와 충전제의 총 중량을 기준으로 1:1 미만이다. 바람직하게는, 소리 감쇠 조성물 내 아크릴 진동 감쇠 중합체 대 충전제의 중량비는 소리 감쇠 조성물 내 아크릴 감쇠 중합체와 충전제의 총 중량을 기준으로 1:2 미만이고, 더욱 바람직하게는 1:3 미만, 보다 더욱 바람직하게는 1:4 미만이다.

[0041] 바람직하게는, 소리 감쇠 조성물은 분말 형태이다.

[0042] 본 발명의 추가 양태는 소리 감쇠 조성물 및 열가소성 수지를 포함하는 열가소성 수지에 관한 것이다. 열가소성 수지는 폴리비닐 클로라이드, 폴리프로필렌, 아크릴, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 및 폴리페닐렌 옥시드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 열가소성 수지는 폴리비닐 클로라이드 및 아크릴로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 열가소성 수지는 폴리비닐 클로라이드를 포함한다.

[0043] 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 10 중량%의 양으로 존재한다. 더욱 바람직하게는, 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 15 중량%의 양으로 존재한다. 예를 들어, 소리 감쇠 조성물은 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 20 중량% 또는 25 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 15 중량% 범위의

양으로 존재한다. 바람직하게는, 아크릴 진동 감쇠 중합체는 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 7 중량% 미만, 보다 더욱 바람직하게는 6 중량% 미만, 훨씬 더욱 바람직하게는 5 중량% 미만의 양으로 존재한다.

[0045] 바람직하게는, 충전제는 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 10 내지 60 중량% 범위의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 충전제는 열가소성 수지 조성물의 총 중량에 대해 적어도 15 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 20 중량%의 양으로 존재한다.

[0046] 열가소성 수지 조성물은 물품, 예컨대 바닥 타일을 제조하는 데 사용될 수 있다. 바닥 타일은 종종 열가소성 수지, 예컨대 폴리비닐 클로라이드를 적어도 한 층에 포함한다. 본 발명의 소리 감쇠 조성물은 기존의 제조 공정을 사용하여 열가소성 수지에 혼입될 수 있다. 소리 감쇠 조성물은 충전된 열가소성 물질의 컴파운딩 동안 첨가제로서 분말 형태로 첨가될 수 있다. 본 발명의 소리 감쇠 조성물을 폴리비닐 클로라이드 바닥 타일에 혼입함으로써, 실질적으로 소량의 아크릴 진동 감쇠 중합체가 존재하는 경우에도, 소리 감쇠 성능이 현저하게 향상될 수 있다.

[0047] 실시예

[0048] CaCO₃ 충전제가 있는 폴리비닐 클로라이드(PVC) 복합재를 6개의 상이한 중합체 첨가제와 함께 제조하고, 대조군은 첨가제 없이 제조하였다. 첨가제는 하기 표 1에 나열되어 있다.

[0049] [표 1]

샘플	아크릴 진동 감쇠 중합체	아크릴 진동 감쇠 중합체의 T _g
실시예 1	아크릴 중합체	-37°C
실시예 2	스티렌 아크릴 중합체	-23°C
실시예 3	아크릴 중합체	-14°C
실시예 4	아크릴 중합체	-3°C
비교예 1	없음	-
비교예 2	아크릴 중합체	10°C
비교예 3	가교 아크릴 중합체	-32°C

[0050]

[0051] 수 중의 약 50 vol%의 탄산칼슘(Durcal 10)의 슬러리를 생성하고, 수계(waterborne) 아크릴 진동 감쇠 중합체를 첨가하고, 슬러리를 건조시켜 균질한 분말을 형성시킴으로써, 샘플을 제조하였다. 이어서, 분말을 PVC 마스터 배치 내에 컴파운딩하였다.

[0052] 복합재를, 2 수준의 CaCO₃ 로딩, 95 phr(part weight per hundred resin) 및 133 phr로 제조하였다. 제형물을 하기와 같이 제조하였다:

[0053] [표 2]

물질	제조업체/공급업체	PHR
Formosa F622R	Formosa Plastics Corporation	100
TM 181	PMC Vinyl Additives	1.50
스테아르산 칼슘	Norac Additives	1.00
F1020	PMC Vinyl Additives	0.90
165F 파라핀 왁스	Rheogistics	0.50
AC629	Honeywell	0.50
K445	Dow	9.00
K175	Dow	1.00
소리 감쇠 조성물		140

[0054]

[0055] 예시적인 폴리비닐 클로라이드 마스터 배치 분말 제형물은, 표 2의 물질을 순차적으로 첨가하여 제조하였다. PVC를 실온에서 Gunther Papanmeier/Welex 블렌더에 첨가하고, 파워를 15A로 램핑(ramping)고, TM 181을 125° F에서 첨가하고, 150° F에서 윤활제 패키지를 첨가하고, 190° F에서 가공 보조제(processing aid)를 첨가하고, 195° F에서 소리 감쇠 조성물을 첨가함으로써, 약 20분 안에 마스터 배치를 제조하였다. 제형화된 PVC 마스터 배치를 190°C에서 3분간 0.3 mm 갭의 전동 Collin 롤 밀로 밀링한 다음, 밀링된 시트를 190°C에서 3.2 mm 두께 플라크(plaque)로 압축성형하였다.

[0056] 감쇠 테스트 - DMA

[0057] 플라크를, 단일의 캔틸레버 클램프 픽스처를 사용하여 TA Instruments Q-800 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)에서 테스트하였다. 플라크를 이 기하구조에 필요한 정확한 치수로 절단하고, 각 샘플에 대한 너비 및 두께를 측정하고, 프로그램에 입력하였다. 길이는 클램프 기하구조로 인해 17.5 mm로 고정하였다. 샘플을 열전대에 가장 가까운 클램프 후면부에 배치하고, 먼저 오더 센터 클램프에서 조이고, 이어서 엔드 클램프에서 조였다. 보정된 토크 렌치를 10 lbs 힘으로 사용하였다. 플라크를, DMA 다중-주파수-변형(Multi-Frequency-Strain) 모드에서 0°C 내지 180°C의 범위에서, 온도 램프(Temp Ramp)/주파수 스위프(Freq Sweep)을 사용하여 2°C/분의 가열 속도로 테스트하였다. 적용된 주파수는 1 Hz였다. 절차 매개변수는 다음과 같다: 적용된 변형률 = 0.00265%이고, 데이터 획득 시작 전 5분의 담금 시간(soak time)을 채용하였다. 동적 저장 탄성률 및 손실 탄성률(각각 E' 및 E'') 및 tan δ를 온도 함수로 기록하였다. 두 플라크가 제공됨에 따라 각 샘플을 이중으로 실행하였다. 초기 스크리닝을 위해, 샘플은 동적 기계적 분석에 의해 테스트하였다. DMA 테스트는, 본 발명예의 감쇠 성능이 대조군(비교예 1)에 비해 현저하게 증가되었음을 나타냈다.

[0058] 감쇠 테스트 - 중심점 여기

[0059] 복합재의 전체 기계적 감쇠 응답성을 탐색하기 위해, PVC 샘플을, 감쇠를 평가하는 데 통상적으로 활용되는 중심 임피던스 방법을 사용하여 테스트하였다. 테스트는, 중심-지지, 정상 여기법(center-supporting, steady exciting method)에 관한 JIS G 0602-1993에 따라 수행하였다. 그러나, 균질한 감쇠처리 바를, 코팅된 바 대신에 치수를 약간 변경하여 사용하였다. 샘플 플라크를 10x1 인치 바로 절단하고, 금속의 장착 킴을 바 중심에 강력하게 접촉하였다. 이어서, 도 1에 나타낸 바와 같이, 킴을 기계식 진동 여기자 유닛(exciter unit)에 부착된 임피던스 헤드에 나사로 고정하였다. 바가 부착되어 있는 진동 장치를 환경 챔버에 배치시켜 25°C에서 테스트 가능하게 하였다. 백색 소음을 사용하여 바를 여기시키고, 주파수 응답 함수를 0 내지 5000 Hz에서 확보하였다. 이들 샘플의 경우, 이는 모드 1 내지 5의 복합 손실 계수(CLF: Composite Loss Factor)의 측정을 가능하게 하였다. CLF를, 각 모드에 대해 3 dB 다운(down) 기술을 사용하여 계산하였다.

[0060] 아크릴 진동 감쇠 중합체의 유리 전이 온도의 유의성을 입증하기 위해, 중심점 감쇠 테스트를, 다양한 유리 전이 온도 범위를 가진 샘플에 대해 수행하였다. 유리 전이 온도가 -37°C 내지 10°C 범위인 샘플을, 아크릴 진동 감쇠 중합체가 없는 대조군(비교예 1)과 비교하여 테스트하였다. 도 2 및 표 3에서 나타낸 바와 같이, 유리 전이 온도가 0°C 미만인 아크릴 진동 감쇠 중합체를 사용한 감쇠 샘플은, 비감쇠 대조 샘플(비교예 1)과 거의 동일한 성능을 보인 유리 전이 온도가 10°C인 감쇠 샘플(비교예 2)보다, 25°C의 테스트 온도에서 현저하게 더 나

은 성능을 보였다

[표 3]

모드 번호	복합 손실 계수 (CLF)						비교예 3
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	
1	0.059	0.084	0.083	0.067	0.041	0.048	0.028
2	0.071	0.093	0.070	0.047	0.031	0.035	0.032
3	0.093	0.127	0.073	0.053	0.036	0.039	0.052
4	0.138	0.163	0.086	0.057	0.041	0.045	0.043
5	0.169	0.186	0.100	0.069	0.048	0.055	
평균 CLF	0.106	0.131	0.082	0.058	0.039	0.045	0.039

아크릴 진동 감쇠 중합체의 가교의 유의성을 입증하기 위해, Tg가 -32℃인 고도로 가교된 아크릴 중합체(비교예 3)를, 비가교 아크릴 중합체와 비교하여 테스트하였다. Tg가 낮음에도 불구하고 고도로 가교된 샘플은 대조군과 유사하게 작동하였는데, 이는 유리 전이 온도와 중합체 구조 모두가 성능에 중요하다는 점을 가리킨다.

마지막으로, 중합체 로딩 효과를 입증하기 위해, 절반의 양의 감쇠 중합체를 가진 실시예 1 내지 3에 기초한 샘플을 제조하고, 비교예 1과 비교하였다. 표 4에 나타난 바와 같이, 그 결과는 감쇠 중합체의 양을 줄이면 감쇠 성능이 감소하지만, 일부 이점이 대조군에 비해 여전히 관찰된다는 점을 보여준다.

[표 4]

모드 번호	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
1	0.058	0.061	0.051	0.033
2	0.059	0.078	0.050	0.031
3	0.079	0.096	0.055	0.037
4	0.096	0.128	0.059	0.042
5	0.127	0.144	0.067	0.046
평균 CLF	0.084	0.101	0.056	0.038

본 발명의 실시양태에 따른 실시예는 개선된 특성 외에도, 장비에 덜 달라붙고 충전제의 균일한 혼합/분산을 제 공함으로써, 개선된 가공성도 또한 나타내었다.

용어의 정의 및 사용

본 명세서의 문맥에 의해 달리 지시되지 않는 한, 모든 양, 비 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 테스트 방법은 본 개시내용의 출원일 현재 통용되는 것이다. 단수 표현은 각각 하나 이상을 지칭한다. 첨부된 청구범위는 상세한 설명에서 기술된 분명하고, 특정한 화합물, 조성물, 또는 방법으로 제한되지 않으며, 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 특정 실시형태들 사이에서 달라질 수 있음이 이해되어야 한다. 다양한 실시형태의 특정 특징 또는 양태를 기술함에 있어서 본원에서 필요로 하는 임의의 마쿠쉬 군(Markush group)과 관련하여, 상이한, 특별한, 및/또는 예기치 않은 결과가 개별 마쿠쉬 군의 각각의 구성원으로부터, 모든 다른 마쿠쉬 구성원들과는 독립적으로, 얻어질 수 있다. 마쿠쉬 군의 각각의 구성원은 개별적으로 그리고/또는 조합하여 필요할 수 있으며, 첨부된 청구범위의 범위 내의 특정 실시형태에 대한 적절한 뒷받침을 제공한다.

또한, 본 발명의 다양한 실시형태를 독립적으로 및 집합적으로 기술하는 데 필요한 임의의 범위 및 하위 범위는 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되며, 그러한 값이 본원에 명확하게 기술되지 않은 경우에도 그 안에 있는 전체 및/또는 부분적인 값을 포함하는 모든 범위를 기술하고 고려하는 것으로 이해된다. 당업자는 나열된 범위

및 하위 범위가 본 발명의 다양한 실시형태를 충분히 설명하고, 이를 가능하게 하며, 이러한 범위 및 하위 범위는 관련된 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 등으로 추가로 상세하게 기술될 수 있음을 용이하게 인식할 것이다. 단지 일례로서, "0.1 내지 0.9의" 범위는 아래쪽의 1/3, 즉 0.1 내지 0.3, 중간 1/3, 즉 0.4 내지 0.6, 및 위쪽의 1/3, 즉 0.7 내지 0.9로 추가로 상세하게 기술될 수 있고, 이는 개별적으로 그리고 집합적으로 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하며, 개별적으로 그리고/또는 집합적으로 필요할 수 있고, 첨부된 청구범위의 범위 내의 특정 실시형태에 대한 적절한 뒷받침을 제공할 수 있다. 또한, "적어도", "초과", "미만", "이하" 등과 같은 범위를 정의 또는 수식하는 언어와 관련하여, 이러한 언어는 하위범위 및/또는 상한 또는 하한을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또 다른 예로서, "적어도 10"의 범위는 본질적으로 적어도 10 내지 35의 하위 범위, 적어도 10 내지 25의 하위 범위, 25 내지 35의 하위 범위 등을 포함하며, 각각의 하위 범위는 개별적으로 그리고/또는 집합적으로 필요할 수 있고, 첨부된 청구범위의 범위 내의 특정 실시형태에 대한 적절한 뒷받침을 제공한다. 마지막으로, 개시된 범위 내의 개별적인 수치가 필요할 수 있으며, 이는 첨부된 청구범위의 범위 내의 특정 실시형태에 대한 적절한 뒷받침을 제공한다. 예를 들어, "1 내지 9의" 범위는 다양한 개별 정수, 예를 들어 3뿐만 아니라 소수점(또는 분수)을 포함하는 개별 수치, 예를 들어 4.1을 포함하며, 이는 첨부된 청구범위의 범위 내의 특정 실시형태를 위해 필요할 수 있고, 이에 대한 적절한 뒷받침을 제공할 수 있다.

[0071] 본원에서 사용될 때, 용어 "조성물"은, 조성물을 구성하는 물질(들)뿐만 아니라 조성물의 물질로부터 형성되는 반응 생성물 및 분해 생성물도 포함한다.

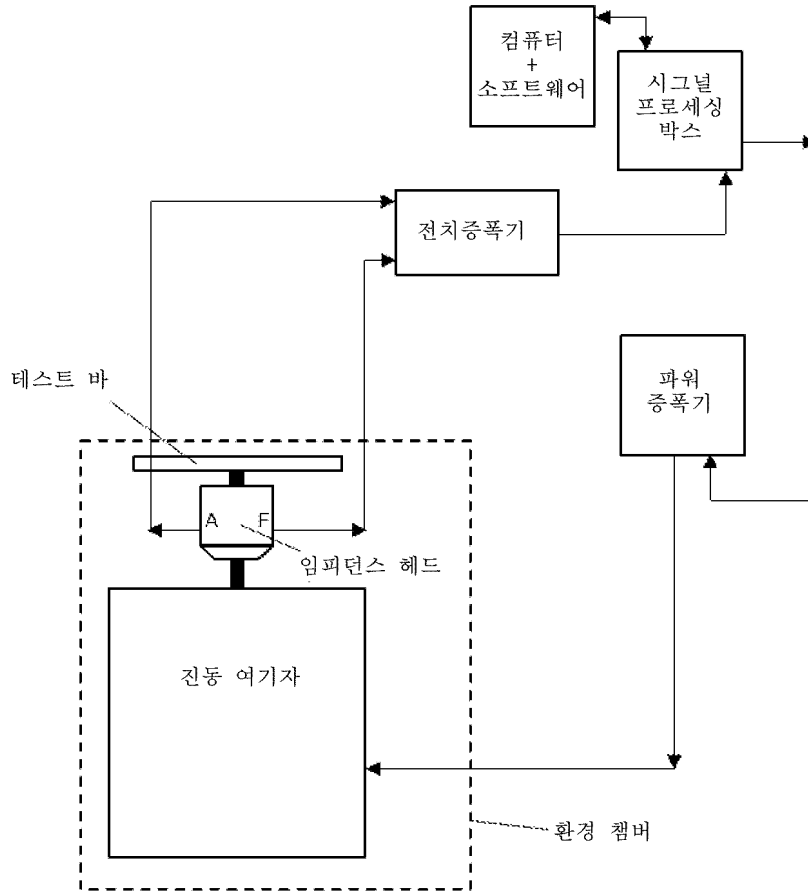
[0072] 용어 "포함하는" 및 이의 파생어는, 본원에 개시되어 있는지 여부에 관계없이, 임의의 추가적인 성분, 단계 또는 절차의 존재를 배제하도록 의도되지 않는다. 의심의 여지가 없도록 하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 본원에서 청구된 모든 조성물은, 반대로 언급되지 않는 한, 중합체성인지 여부에 관계없이 임의의 추가적인 첨가제, 보조제 또는 화합물을 포함할 수 있다. 대조적으로, 용어 "본질적으로 ~로 이루어진"은, 임의의 후속 언급의 범주로부터 실시가능성에 필수적이지 않은 것을 제외한 임의의 다른 성분, 단계, 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 이루어진"은 구체적으로 설명 또는 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 과정을 배제한다.

[0073] 본원에서 사용된, 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합시킴으로써 제조된 중합체성 화합물을 지칭한다. 따라서, 일반적인 용어 중합체는 용어 동중중합체(단지 일 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 사용되고, 미량의 불순물이 중합체 구조에 혼입될 수 있음을 이해할 수 있음) 및 용어 공중합체(하나 초과 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 사용됨)를 포괄한다. 미량의 불순물이 중합체에 그리고/또는 중합체 안에 혼입될 수 있다.

[0074] "블렌드", "중합체 블렌드" 및 유사한 용어는 둘 이상의 중합체의 조성물을 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리될 수 있거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당업계에 알려진 임의의 다른 방법으로부터 결정되는 바와 같이, 하나 이상의 도메인 구성(domain configuration)을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 블렌드는 적층물이 아니지만, 적층물의 하나 이상의 층은 블렌드를 함유할 수 있다.

도면

도면1



도면2

25C에서의 중심점 감쇠

