



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월29일

(11) 등록번호 10-2661730

(24) 등록일자 2024년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 33/12 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
C08L 27/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08L 33/12 (2013.01)  
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2018-7022578

(22) 출원일자(국제) 2017년01월19일

심사청구일자 2022년01월05일

(85) 번역문제출일자 2018년08월06일

(65) 공개번호 10-2018-0103949

(43) 공개일자 2018년09월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/014083

(87) 국제공개번호 WO 2017/132046

국제공개일자 2017년08월03일

(30) 우선권주장

62/287,199 2016년01월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성10330568 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 용융 강도 및 선명성 공정 조제로서 아크릴 코폴리머를 함유하는 열가소성 조성물

### (57) 요약

(a) 폴리비닐 할라이드, 및 (b) 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량%의 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 메타크릴레이트 모노머 및 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는 제 1 폴리머 단계를, 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량%를 포함하는 아크릴 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물이 제공되고, 상기 제1 폴리머 단계는 70℃ 이하의 계산된 T<sub>g</sub>를 가지며, 그리고 상기 아크릴 코폴리머는 1.5 x 10<sup>6</sup> g/mol 초과 분자량을 가진다.

(52) CPC특허분류

**C08L 27/06** (2013.01)

C08J 2327/06 (2013.01)

C08J 2333/12 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006290991 A

W02008035929 A1

EP00921138 A1

KR100314456 B1\*

KR100640381 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열가소성 폴리머 조성물로서,

(a) 폴리비닐 할라이드; 및

(b) 아크릴 코폴리머;를 포함하고,

상기 아크릴 코폴리머가,

(i) 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 70 내지 99.5 중량%의 제1 폴리머 단계(first polymeric stage), 및

(ii) 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 30 중량%의 제2 폴리머 단계(second polymeric stage)를 포함하며,

상기 제1 폴리머 단계는, 제1 폴리머 단계의 모노머의 총 중량을 기준으로, 적어도 85 중량%의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는 25 내지 60°C의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,

상기 제2 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제2 폴리머 단계는 30°C 미만의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,

상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 가지는, 열가소성 폴리머 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 (b)(i) 제1 폴리머 단계는, 상기 제1 폴리머 단계의 모노머의 총 중량을 기준으로, (1) 35 내지 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트 모노머, 및 (2) 25 내지 65 중량%의, 하나 이상의  $C_2-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머를 포함하는, 열가소성 폴리머 조성물.

#### 청구항 3

◆청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 2에 있어서, 상기 (b)(i) 제1 폴리머 단계의 상기  $C_2-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머는 부틸 메타크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는, 열가소성 폴리머 조성물.

#### 청구항 4

◆청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

청구항 1에 있어서, 상기 (b)(ii) 제2 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1-C_4$  알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 열가소성 폴리머 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

(a) 폴리염화비닐; 및

(b) 다단계 아크릴 코폴리머;를 포함하며,

상기 다단계 아크릴 코폴리머가,

- (i) 다단계 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 70 내지 99.5 중량%의 제1 폴리머 단계, 및
- (ii) 다단계 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 30 중량%의 제2 폴리머 단계를 포함하며,
- 상기 제1 폴리머 단계는, 제1 폴리머 단계의 모노머의 총 중량을 기준으로, (A) 35 내지 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트 모노머, 및 (B) 25 내지 65 중량%의, 부틸 메타크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트 모노머 중 하나 이상으로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는 35 내지 60℃의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,
- 상기 제2 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$  알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제2 폴리머 단계는 30℃ 미만의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,
- 상기 다단계 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  내지  $3.5 \times 10^6$  g/mol의 중량 평균 분자량을 가지는, 열가소성 폴리머 조성물.

#### 청구항 6

- 폴리비닐 할라이드를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물의 용융 강도 및 선명성을 개선하는 방법으로서, 상기 열가소성 폴리머 조성물에 아크릴 코폴리머를 첨가하는 단계를 포함하며,
- 상기 아크릴 코폴리머가,
- (i) 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 70 내지 99.5 중량%의 제1 폴리머 단계, 및
- (ii) 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 30 중량%의 제2 폴리머 단계를 포함하며,
- 상기 제1 폴리머 단계는, 제1 폴리머 단계의 모노머의 총 중량을 기준으로, 적어도 85 중량%의 하나 이상의  $C_1$ - $C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1$ - $C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는 25 내지 60℃의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,
- 상기 제2 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1$ - $C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 상기 제2 폴리머 단계는 30℃ 미만의 폭스 방정식에 의해 계산된  $T_g$ 를 가지며,
- 상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 이상의 중량 평균 분자량을 가지는, 방법.

#### 청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 열가소성 폴리머 조성물을 포함하는 제조 물품으로서, 필름 및 시트로 구성된 군으로부터 선택되는, 제조 물품.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 일반적으로 열가소성 폴리머 조성물에 유용한 아크릴 폴리머에 관한 것이다. 본 아크릴 폴리머는 폴리비닐 할라이드 및  $C_1$ - $C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머와  $C_1$ - $C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단

[0001]

위와 70℃ 이하의 계산된  $T_g$ 를 함유하는 적어도 제1 폴리머 단계를 함유한다.

## 배경 기술

[0002] 아크릴 공정 조제는 선명한 다염화비닐 ("PVC") 제형의 핵심 성분이다. 다른 특성들 중에서, 이들은 용융 강도를 증가시키므로 용융물이 가공 도중에 당겨질 때 부서지지 않는다. 일반적으로, 용융 강도는 공정 조제의 분자량에 비례한다. 불행하게도, 선명한 PVC의 공정 조제에 의해 야기되는 혼탁함은 더 높은 분자량 폴리머가 분산되기가 더 어려워 불균일한 용융물을 유발시키기 때문에 공정 조제의 분자량에 또한 비례한다. 결과적으로, 용융 강도의 특성과 선명성 사이의 상충관계가 항상 요구된다.

[0003] 용융 강도를 증가시키기 위한 가공 조제가 당해 분야에서 이용되어 왔다. 예를 들어, WO 2008/035929 A1은 칼렌더링 동안 개선된 겔화 및 피시 아이 및 플로우 마크 효과의 억제를 달성하기 위해 모노머 혼합물로 PVC 종자를 중합함에 의해 제조된 특정 PVC 공정 조제를 개시한다. 선행기술은 그러나 용융 강도 및 선명성에서의 동시 개선을 달성하는 본 발명에 따른 공정 조제를 개시하지는 않는다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 따라서, 선행기술의 단점을 갖지 않는, 즉 높은 선명성을 또한 유지하면서 용융 강도에서의 상당한 개선을 제공하는 PVC 공정 조제를 개발할 필요가 있다.

### 과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 측면은 (a) 폴리비닐 할라이드, 및 (b) 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량 %의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 제1 폴리머 단계를 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 %를 포함하는 아크릴 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물을 제공하고, 상기 제1 폴리머 단계는 70℃ 이하의 계산된  $T_g$ 를 가지고, 그리고 상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 또는 그 초과 분자량을 가진다.

[0006] 또 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 다염화비닐; 및 (b) (i) 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 (A) 35 내지 75 중량 %의 메틸 메타크릴레이트 모노머, 및 (B) 25 내지 65 중량 %의 부틸 메타크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트 모노머 중 하나 이상으로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 다단계 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 99.5 중량 %의 제1 폴리머 단계로, 상기 제1 폴리머 단계는 35 내지 70℃의 계산된  $T_g$ 를 가지는 제1 폴리머 단계, 및 (ii) 하나 이상의  $C_1-C_4$  알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 다단계 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량 %의 제2 폴리머 단계를 포함하는 다단계 아크릴 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물을 제공하고, 상기 다단계 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  내지  $3.5 \times 10^6$  g/mol의 분자량을 가진다.

[0007] 본 발명의 또 다른 측면은 열가소성 폴리머 조성물에 아크릴 코폴리머를 첨가하는 단계를 포함하는 폴리비닐 할라이드를 포함한 열가소성 폴리머 조성물의 용융 강도 및 선명성을 개선하는 방법을 제공하고, 상기 아크릴 코폴리머는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량 %의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 제1 폴리머 단계를 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 %를 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는 70℃ 이하의 계산된  $T_g$ 를 가지고, 그리고 상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 또는 그 초과 분자량을 가진다.

[0008] 또 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 폴리비닐 할라이드, 및 (b) 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량 %의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 제1 폴리머 단계를 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 %를 포함하는 아크릴 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물을 포함한 제조 물품을 제공하고, 상기 제1 폴리머 단계는 70℃ 이하의 계산된  $T_g$ 를 가지고, 그리고 상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 또는 그 초과 분자량을 가진다. 특정 구현예에서, 상기 제조 물품은 필름이다. 특정 구현예에서, 상기 제조 물품은 시트이다.

다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 발명자들은 폴리비닐 할라이드 및  $1.5 \times 10^6$  g/mol 또는 그 초과 분자량과 70℃ 이하의 계산된  $T_g$ 를 갖는 제1 폴리머 단계를 가진 아크릴 코폴리머를 포함하는 열가소성 폴리머 조성물이 또한 높은 선명성을 유지하면서 용융 강도에서 상당한 개선을 제공한다는 것을 현재 놀랍게도 발견하였다. 특정 구현예에서, 본 아크릴 코폴리머는 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 %의 제1 폴리머 단계를 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머,  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머, 및 코모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함한다.
- [0010] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리머"는 동일하거나 상이한 유형에 무관하게 모노머를 중합시킴에 의해 제조된 폴리머 화합물을 지칭한다. 일반 용어 "폴리머"는 용어들 "호모폴리머", "코폴리머", "삼원중합체" 및 "수지"를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "로부터 유래된 중합 단위"는 생물물 폴리머가 중합 반응을 위한 개시 물질인 구성요소 모노머 "로부터 유래된 중합 단위"를 함유하는 중합 기술에 따라 합성된 폴리머 분자를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 지칭하고, 그리고 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴산 또는 이들의 조합을 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "치환된"은 적어도 하나의 부착된 화학기, 예를 들어, 알킬기, 알케닐기, 비닐기, 하이드록실기, 카복실산기, 다른 작용기, 및 이들의 조합을 갖는 것을 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "제1 폴리머 단계"는 아크릴 코폴리머의 임의의 단계를 지칭한다. 이것은 단일 단계 폴리머에서 유일한 단계, 또는 다단계 폴리머에서 시간순으로, 제1, 제2, 제3, 마지막, 또는 임의의 단계일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "제2 폴리머 단계"는 제1 단계가 아닌 아크릴 코폴리머의 임의의 다른 단계를 지칭한다. 이것은 다단계 폴리머에서 시간순으로, 제1, 제2, 제3, 마지막, 또는 임의의 단계일 수 있다.
- [0011] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "phr"은 100부당 수지 또는 폴리머 고형물을 의미하고, 그리고 달리 나타내지 않는 한, 폴리비닐 할라이드를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "분자량" 또는 "중량 평균 분자량" 또는 " $M_w$ "는 ASTM D5296-11 (2011)에 따르면 그리고 이동상 및 희석제로 테트라하이드로푸란 ("THF")을 사용하여 폴리스티렌 보정 표준에 대한 아크릴 폴리머에 대해, 겔 투과 크로마토그래피 ("GPC")에 의해 측정된 폴리머의 중량 평균 분자량을 지칭한다.
- [0012] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어들 "유리전이 온도" 또는 " $T_g$ "는 유리질 폴리머가 폴리머 사슬의 분절 운동을 겪을 온도 또는 그 이상의 온도를 지칭한다. 코폴리머의 유리전이 온도는 아래와 같이 폭스 방정식 (*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Page 123 (1956))에 의해 추정될 수 있다:
- [0013] 
$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$
- [0014] 코폴리머에 대해,  $w_1$  및  $w_2$ 는 2개의 코모노머의 중량 분율을 지칭하고, 그리고  $T_{g(1)}$  및  $T_{g(2)}$ 는 모노머로부터 제조된 2개의 상응하는 호모폴리머의 유리전이 온도를 지칭한다. 3개 또는 그 초과 모노머를 함유하는 폴리머에 대해, 추가의 용어들이 부가된다 ( $w_n/T_{g(n)}$ ). 호모폴리머의 유리전이 온도는, 예를 들어, Interscience Publishers의 J. Brandrup 및 E.H. Immergut에 의해 편집된 문헌 "Polymer Handbook"에서 찾아볼 수 있다. 폴리머의  $T_g$ 는 또한, 예를 들어, 시차 주사 열량측정 ("DSC")을 비롯한 다양한 기술에 의해 측정될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 어구 "계산된  $T_g$ "는 폭스 방정식에 의해 계산된 유리전이 온도를 의미한다.
- [0015] 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 폴리비닐 할라이드 및 아크릴 코폴리머를 포함한다. 특정 구현예에서, 폴리비닐 할라이드는 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 99 중량 %, 바람직하게는 80 내지 98 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 90 내지 98 중량 %의 양으로 열가소성 조성물에 존재한다. 특정 구현예에서, 아크릴 코폴리머는 열가소성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량 %, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 0.8 내지 3 중량 %의 양으로 열가소성 조성물에 존재한다.
- [0016] 본 발명 조성물의 폴리비닐 할라이드는 개시제의 존재에서 통상적인 현탁 중합, 유화 중합, 벌크 중합, 또는 용액 중합에 의해 수득될 수 있다. 적합한 폴리비닐 할라이드는, 예를 들어, 다염화비닐 ("PVC"), 염소화된 PVC ("CPVC"), 폴리비닐리덴염화물 ("PVDC"), 폴리비닐리덴플루오라이드 ("PVDF"), 및 폴리테트라플루오로에틸렌을



포함한다.

[0017] 본 발명 조성물의 아크릴 코폴리머는 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는 제1 폴리머 단계를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 폴리머 단계는 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 %, 바람직하게는 75 내지 95 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 80 내지 90 중량 %의 양으로 아크릴 코폴리머에 존재한다. 적합한  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머는, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 및 헥실 메타크릴레이트를 포함한다. 바람직하게는,  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다. 특정 구현예에서,  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량 %, 또는 적어도 90 중량 %, 또는 적어도 95 중량 %, 또는 100 중량 %의 양으로 제1 폴리머 단계에 존재한다.

[0018] 특정 구현예에서, 제1 폴리머 단계는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 35 내지 75 중량 %, 바람직하게는 40 내지 70 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 50 내지 65 중량 %의 양으로 메틸 메타크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제1 폴리머 단계는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 25 내지 65 중량 %, 바람직하게는 30 내지 60 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 30 내지 55 중량 %의 양으로 하나 이상의  $C_2-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 바람직하게는,  $C_2-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머는 에틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0019] 특정 구현예에서, 제1 폴리머 단계는  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머 이외의 하나 이상의 코-모노머를 추가로 포함한다. 적합한 코-모노머는, 예를 들어,  $C_4-C_{18}$  알킬 아크릴레이트,  $C_7-C_{18}$  알킬 메타크릴레이트,  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴아미드, 디엔 (예를 들어, 부타디엔), 이소프렌, (메트)아크릴산, 치환된  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트), 스티렌, 치환된 스티렌 (예를 들어, 알파 메틸 스티렌), 비닐 알코올, 비닐 에테르, 비닐 에스테르 (예를 들어, 비닐 아세테이트), 비닐 할라이드 (예를 들어, 염화비닐), 및 비닐 니트릴 (예를 들어, 아크릴로니트릴)을 포함한다. 특정 구현예에서, 하나 이상의 코-모노머는 부틸 아크릴레이트를 포함한다. 특정 구현예에서, 본 코-모노머는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 15 중량 % 이하, 또는 10 중량 % 이하, 또는 5 중량 % 이하의 양으로 제1 폴리머 단계에 존재한다.

[0020] 본 발명 조성물의 아크릴 코폴리머의 제1 폴리머 단계는  $70^{\circ}\text{C}$  이하, 또는  $65^{\circ}\text{C}$  이하, 또는  $60^{\circ}\text{C}$  이하의 계산된  $T_g$ 를 가진다. 특정 구현예에서, 제1 폴리머 단계는  $35^{\circ}\text{C}$  이상, 또는  $40^{\circ}\text{C}$  이상, 또는  $45^{\circ}\text{C}$  이상의 계산된  $T_g$ 를 가진다.

[0021] 특정 구현예에서, 본 발명 조성물의 아크릴 코폴리머는 추가로 제2 폴리머 단계를 포함한다. 제1 및 제2 폴리머 단계는 임의의 특정한 순서로 층상화될 수 있다. 특정 구현예에서, 제2 폴리머 단계는 아크릴 코폴리머의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량 %, 바람직하게는 5 내지 25 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 10 내지 20 중량 %의 양으로 아크릴 코폴리머에 존재한다. 제2 폴리머 단계는 하나 이상의  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트,  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴아미드, 디엔 (예를 들어, 부타디엔), 이소프렌, (메트)아크릴산, 치환된  $C_1-C_{18}$  알킬 (메트)아크릴레이트 (예를 들어, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트), 스티렌, 치환된 스티렌 (예를 들어, 알파 메틸 스티렌), 비닐 알코올, 비닐 에테르, 비닐 에스테르 (예를 들어, 비닐 아세테이트), 비닐 할라이드 (예를 들어, 염화비닐), 및 비닐 니트릴 (예를 들어, 아크릴로니트릴)로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 바람직하게는, 제2 폴리머 단계는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 폴리머 단계는 25 내지 100 중량 %, 바람직하게는 45 내지 100 중량 %, 그리고 더 바람직하게는 65 내지 100 중량 %의 양으로 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 폴리머 단계는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 및 에틸 아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다. 특정 구현예에서, 제2 폴리머 단계는  $30^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는  $10^{\circ}\text{C}$  이하의  $T_g$ 를 갖는다.

- [0022] 본 명세서에 기재된 아크릴 코폴리머는, 예를 들어, 높은 용융 강도를 유지하는 반면 또한 이러한 높은 용융 강도와 그렇지 않으면 관련되는 것에 비교하여 감소된 헤이즈를 제공하는 것을 포함하여, 본 발명의 열가소성 조성물에 개선된 특성을 제공한다. 용융 강도는 공정 조제의 분자량에 비례한다. 예를 들어, 문헌 [J.P. Disson and S. Girois, *J. Vinyl & Additive Tech.*, 9, No. 4, 177-185 (2003)] 참고. 폴리머 분자량은, 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래프 ("GPC")와 같은 표준 방법에 의해 측정될 수 있다. 특정 구현예에서, 본 발명의 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 이상, 또는  $2.0 \times 10^6$  g/mol 이상의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )을 가진다. 특정 구현예에서, 본 발명의 아크릴 코폴리머는  $3.5 \times 10^6$  g/mol 이하, 또는  $3.0 \times 10^6$  g/mol 이하, 또는  $2.5 \times 10^6$  g/mol 이하의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )을 가진다.
- [0023] 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 감소된 헤이즈에 관하여 개선을 제공한다. ASTM (미국 시험재료 학회)의 표준에 따라, 헤이즈는 샘플을 통해 투과하는 동안 들어오는 광선의 방향으로부터 2.5도 초과로 벗어나는 광의 백분율로 정의된다. 특정 구현예에서, 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 BYK Gardner Haze-Gardinstrument를 사용하여 시험된 바와 같이 2.6% 이하, 바람직하게는 2.4% 이하, 더 바람직하게는 2.2% 이하, 그리고 더욱더 바람직하게는 2.0% 이하의 투과 헤이즈 수준을 특징으로 한다.
- [0024] 일반적으로, 아크릴 코폴리머는 개시제, 예컨대 과산 같은 열적 개시제, 예를 들어, 퍼셀페이트, 또는 과산화물, 또는 산화환원 쌍, 예컨대 과산 또는 과산화물과 바이설파이트 또는 유기 설폭실레이트 같은 환원제의 존재에서 수성 에멀전 또는 현탁 중합에 의해 형성된다. 이러한 중합 방법은, 예를 들어, 미국 특허 번호 4,325,856, 4,654,397, 및 4,814,373과 같이 당해 분야에서 통상적이다. 다단계 중합 방법에서, 조성물 또는 분자량이 상이한 적어도 2종의 단계가 순차적인 방식으로 형성된다.
- [0025] 에멀전 또는 현탁 중합에서, 모노머 혼합물(들)은 순수하게 또는 물에 에멀전으로 첨가될 수 있다. 현탁 중합에서, 아무 계면활성제 또는 유화제도 사용되지 않는다. 이러한 모노머 혼합물은 한번에 첨가될 수 있거나 또는 점진적인 부가중합에서와 같이 공급될 수 있다. 모노머 혼합물은 하나 이상의 첨가에서 첨가될 수 있고 그리고 전부 또는 일부 반응 기간에 걸쳐 계속해서 또는 계속하지 않고, 예컨대 반응 기간의 전부 또는 일부에 걸쳐 첨가될 수 있다. 하나 이상의 모노머 혼합물은 점진적인 첨가 (점진 첨가)의 경우와 같이 선행으로, 또는, 예를 들어 반-연속식 중합 또는 "샷"으로서의 한번에 첨가에서와 같이 그렇지 않은 첨가 또는 임의의 이들의 조합으로 첨가될 수 있다.
- [0026] 유화 중합에서, 예를 들어, 음이온성 및/또는 비이온성 유화제 예컨대, 예를 들어, 알킬, 아릴, 또는 알킬아릴 설페이트, 설포네이트 또는 포스페이트의 알칼리 금속 또는 암모늄 염; 알킬 설포산, 설포석시네이트 염; 지방산; 에틸렌성 불포화 계면활성제 모노머; 및 에톡실화된 알코올 또는 페놀과 같은 통상적인 계면활성제가 사용될 수 있다. 사용된 계면활성제의 양은 모노머의 중량을 기준으로 일반적으로 0.1% 내지 6중량 %이거나, 또는 더 높은  $M_w$  폴리머 단계를 만들기 위해 더 높다. 동일한 계면활성제 및 이들의 양이 단일 단계 및 다단계 유화 중합 공정 둘 모두에서 사용된다. 열적 또는 산화환원 개시 공정 중 어느 하나가 단일 단계 또는 다단계 유화 중합 공정 중 어느 하나에 사용될 수 있다. 공지된 자유 라디칼 개시제 예컨대, 예를 들어, 퍼옥사이드, 암모늄 및/또는 알칼리 퍼셀페이트 또는 산화환원 쌍이 총 모노머의 중량을 기준으로 0.01 내지 3.0 중량 %의 수준으로 사용될 수 있거나, 또는 더 높은  $M_w$  폴리머 단계를 만들기 위해 더 낮다. 동일한 개시제를 사용한 산화환원 시스템은 적합한 환원제 예컨대, 예를 들어, (이소)아스코르브산, 황-함유 산의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 예컨대 아황산나트륨, 바이설파이트, 포르마딘설피산, 하이드록시메탄설피산, 나트륨 설폭실레이트 포름알데하이드, 2-하이드록시-2-설피네이토아세트산, 2-하이드록시-2-설포네이토아세트산, 아민 예컨대 에탄올아민, 글라이콜산, 글라이옥실산 수화물, 락트산, 글리세르산, 말산, 타르타르산 및 이전의 산의 염과 커플링될 수 있다. 메르캅탄, 예컨대 메르캅토프로피온산 또는 메틸-3-메르캅토프로피오네이트가 또한 사슬 이동제로서 사용이 밝혀지고, 그래서 분자량을 감소시키기 위해 총 모노머의 중량을 기준으로 0.1% 이하로 본 발명에서 사용될 수 있다.
- [0027] 더 높은  $M_w$  폴리머 또는 폴리머 단계를 만들기 위해, 하나 이상의 모노머 혼합물은 반응기에 "샷"으로 첨가되거나 또는 하나 이상의 반응 단계의 시작에서 반응기 안에 초기에 충전되어야 한다.
- [0028] 바람직하게는, 높은  $M_w$  폴리머 단계를 만들기 위해, 차가운 또는 실온에서 중합 반응을 개시하거나, 양립가능한 씨드 폴리머를 사용하거나, 개시제의 농도를 낮추거나, 계면활성제 또는 유화제의 농도를 높이거나, 라디칼 개시제로서 산화환원 쌍을 사용하거나, 또는 이들의 임의의 조합을 사용할 수 있다. 더 바람직하게는, 중합 반응



을 차가운 또는 실온에서 시작하고 샷 중합 및/또는 산화환원 개시제를 사용한다.

- [0029] 사슬 이동제는 형성된 폴리머의 분자량을 낮추기 위해 사용될 수 있고 하나 이상의 첨가제 또는 계속해서, 선행으로 또는 그렇지 않으면 대부분 또는 모든 전체 반응 기간에 걸쳐 또는 반응 기간의 제한된 부분(들) 동안 첨가될 수 있다. 적합한 사슬 이동제는, 예를 들어, 할로젠 화합물 예컨대 테트라브로모메탄; 알릴 화합물; 및, 바람직하게는, 메르캅탄, 예컨대 알킬 티오글라이콜레이트, 알킬 메르캅토알카노에이트, 및  $C_4$ - $C_{22}$  선형 또는 분지형 알킬 메르캅탄, 그리고, 더 바람직하게는, 메틸 3-메르캅토프로피오네이트, 부틸 3-메르캅토프로피오네이트, n-헥실메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, tert-도데실 메르캅탄, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 사슬 이동제의 적합한 양은 모든 모노머의 총 고형물 중량을 기준으로 최대 0.1중량 %, 바람직하게는 0.05 중량 % 미만, 그리고 더 바람직하게는 0.01 중량 % 미만의 범위일 수 있다.
- [0030] 다단계 아크릴 코폴리머는 응고 또는 분무 건조에 의해 단리되어 분말을 형성한다. 응고는 당해 분야에서 공지된 다양한 응고 방법, 예컨대 무기 산의 염, 예컨대 염화나트륨, 마그네슘 아세테이트, 칼슘 하이포포스파이트의 수용액을 사용한 수성 전해질 (염) 응고에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 전해질 용액은 염화칼슘 ( $CaCl_2$ )과 같은 2가 양이온을 함유하는 염으로 제조된다. 수용성, 또는 부분적으로 수용성 용매, 예컨대 메탄올 및 기타 동종의 것으로 응고 ("메탄올-응고")가 또한 가능하다.
- [0031] 바람직하게는, 수성 전해질 응고에서, 수성 전해질 용액은 0.01 내지 2.0, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%의 농도를 가진다. 너무 높은 응고 온도는 좋지 못한 분산을 야기하는 과도하게 큰 입자를 초래하기 때문에 응고 온도를 조절하는 것이 또한 중요하다. 그에 반해서, 너무 낮은 온도는 과도하게 작은 입자를 초래하여 넓은 입자 크기 범위 및 과도한 분진을 초래한다. 응고 온도는 40℃ 내지 85℃의 범위일 수 있지만, 그러나 바람직하게는 70℃ 미만이다. 수득한 응고된 슬러리는 10% 내지 90%, 바람직하게는 40% 내지 75%, 그리고 가장 바람직하게는 50% 내지 65%의 범위로 되는 고형물 중량 분율 백분율을 가져야 한다.
- [0032] 수득한 응고된 슬러리는 5 중량 퍼센트 미만 물로 건조되어 자유 흐름 분말을 형성한다. 입자 슬러리를 건조하는 다양한 방법은 당해 분야의 숙련자에게 잘 공지되어 있고 그리고 고체-액체 입자 분산물의 건조에 관한 것인, 문헌 [*Chemical Engineer's Handbook*, 5th Ed., Perry and Chilton, Eds. 1973]에 기재되어 있다. 바람직한 건조 방법은 유동층 건조기, 회전식 건조기, 분무 건조기, 연속 또는 배치 트레이 건조기, 플래시 건조기, 및 공압 이송 건조기를 포함한다. 건조 단계 동안, 예를 들어 슬러리 입자의 온도를 폴리머 입자의 제1 폴리머 단계의  $T_g$  이하로 유지함으로써 슬러리 입자가 자체적으로 융합하지 않도록 건조 온도를 조절하는 것이 중요하다. 건조 온도가 너무 높으면 개별 폴리머 입자가 분말 입자 내에서 함께 융합될 수 있어 그것의 후속적인 분산이 열가소성 매트릭스를 방해할 수 있다. 자유 흐름, 저-분진 폴리머 첨가제 분말은 수분 함량이 분말의 5 중량 % 미만, 바람직하게는 3 중량 % 미만, 가장 바람직하게는 1 중량 % 미만일 때 달성된다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 변형은 분말 또는 수성 슬러리 형태 중 어느 하나로 하나 이상의 다른 공지된 다단계 아크릴 코폴리머 조성물을 추가하는 것을 포함한다. 이들 첨가제들은 혼합 설비로서 표준 설비 예컨대 고속 혼합기, 블렌더, 혼련기, 압출기, 유동화된 건조 층, 분무식 노즐, 및 기타 동종의 것을 사용하여 최종 응고 단계 또는 습윤 케이크의 형성 후에 조성물에 블렌딩될 수 있다.
- [0034] 윤활제, 열 안정제, 왁스, 염료, 안료, 충전제, 및 기타 동종의 것과 같은 열가소성 제형에 전형적으로 블렌딩된 다른 성분 각각은 수용액, 액체, 분말화된, 또는 펠렛 형태를 가질 수 있고, 이 혼합 설비를 사용하여 본 발명에 포함될 수 있다. 이러한 성분에 의해 제공된 원하는 특성을 달성하는데 효과적인 선택적인 성분의 양은 당해 분야의 숙련자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 폴리머 첨가제 분말은 열가소성 폴리머 조성물의 제조를 포함하여 다양한 방식으로 사용될 수 있다. 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 비닐 할라이드 폴리머와 본 발명의 폴리머 첨가제 분말을 함유한다. 이들 블렌드는 플라스틱 가공의 기술에서 공지되어 있는 용융-블렌딩 방법에 의해 쉽게 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 폴리머 첨가제 분말은 비닐 할라이드 폴리머 분말 또는 펠렛과 블렌딩될 수 있고 그리고 압출기를 사용하여 용융 가공될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 다단계 아크릴 코폴리머는 비닐 할라이드 폴리머 또는, 바람직하게는, 염화비닐 폴리머, 뿐만 아니라 염소화된 다염화비닐, 및 공중합된 형태로, 비닐리덴 염화물, 아크릴로니트릴을 함유하는, 소위 "장벽 수지"의 가공에 사용된다. 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 또한 본 발명의 폴리머 첨가제 분말의 농축된 펠렛을 제조하기 위해 본 발명의 폴리머 첨가제 분말의 더 높은 양과 블렌딩될 수 있다. 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 또한 통상적인 플라스틱 가공 장비를 사용하여 블렌딩, 압출 및 펠렛화 단계에 의해 펠렛으로 형성될 수

있다.

[0037] 전술한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 아크릴 코폴리머는 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물에서 용융 강도 및 선명성을 개선하는데 매우 효과적인 공정 조제이다. 이들은 높은 헤이즈 수준의 단점 없이, 이전에 공지된 열가소성 폴리머 조성물보다 더 낮지 않더라도 동등한 수준인 용융 강도를 나타낸다. 따라서, 일 측면에서, 본 발명은 열가소성 폴리머 조성물에 아크릴 코폴리머를 추가하는 단계를 포함하는, 폴리비닐 할라이드를 포함한 열가소성 폴리머 조성물의 용융 강도 및 선명성을 개선하는 방법을 제공하고, 상기 아크릴 코폴리머는 제1 폴리머 단계에서 모노머의 총 중량을 기준으로 적어도 85 중량 %의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 제1 폴리머 단계를, 아크릴 코폴리머의 총 고형물 중량을 기준으로 70 내지 100 중량 % 포함하고, 상기 제1 폴리머 단계는  $70^{\circ}C$  이하의 계산된  $T_g$ 를 가지고, 그리고 상기 아크릴 코폴리머는  $1.5 \times 10^6$  g/mol 또는 그 초과 분자량을 가진다.

[0038] 본 발명의 열가소성 폴리머 조성물은 칼렌더된 시트, 열성형된 시트, 사출 성형된 물품, 취입 성형 물품, 압출된 물품, 필름, 및 기타 동종의 것을 비롯한 많은 용도를 갖는다.

[0039] 본 발명의 일부 구현에는 이제 다음과 같은 실시예로 상세히 기재될 것이다.

[0040] 실시예

[0041] 실시예 1

[0042] 실시예 및 비교 코폴리머의 제조

[0043] 본 발명에 따른 실시예 아크릴 코폴리머 및 비교 코폴리머는 표 1에서 인용된 성분을 함유한다.

**표 1. 실시예 아크릴 코폴리머 및 비교 코폴리머**

샘플	모노머 (wt %)	$T_g$ (°C)
E1	단계 1 (85%): 50 MMA / 50 BMA	60
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E2	단계 1 (85%): 65 MMA / 10 BA / 25 BMA	60
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E3	단계 1 (85%): 50 MMA / 50 BMA	60
	단계 2 (15%): 100 BMA	25
E4	단계 1 (85%): 74 MMA / 26 EA	61
	단계 2 (15%): 25 MMA / 75 EA	0
E5	단계 1 (85%): 65 MMA / 10 BA / 25 BMA	60
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E6	단계 1 (85%): 50 MMA / 50 BMA	60
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E7	단계 1 (85%): 44.8 MMA / 5.2 BA / 50 BMA	50
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E8	단계 1 (85%): 39.3 MMA / 10.7 BA / 50 BMA	40
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
E9	단계 1 (85%): 62 MMA / 38 BMA	70
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
C1*	단계 1 (85%): 90 MMA / 5 BA / 5 BMA	88
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4
C2*	단계 1 (100%): 90 MMA / 10 BA	81
C3*	단계 1 (85%): 50 MMA / 50 BMA	60
	단계 2 (15%): 100 BMA	25
C4*	단계 1 (85%): 80 MMA / 20 BA	59
	단계 2 (15%): 100 BMA	25
C5*	단계 1 (85%): 75 MMA / 25 BMA	81
	단계 2 (15%): 35 MMA / 45 BA / 20 BMA	4

MMA = 메틸 메타크릴레이트

BA = 부틸 아크릴레이트

BMA = 부틸 메타크릴레이트

EA = 에틸 아크릴레이트

\*비교예

[0044]

[0045]

본 발명에 따른 실시예 아크릴 코폴리머 E1-E9, 및 비교 코폴리머 C1-C5가 표 1에 인용된 모노머 양에서의 적절한 변화로 아래와 같이 합성되었다. 합성은 물 내 28 중량 % 나트륨 라우릴 설페이트 (SLS) 계면활성제 용액, 또는 물 내 24 중량 % 나트륨 도데실벤젠설포네이트 (DS-4) 계면활성제 용액 중 어느 하나와 함께 질소 가스 살포하에서 교반하면서 5L 유리 반응기에서 통상적인 수성 유제 중합을 통해 하였고, 그리고 산화환원 개시제로서, 나트륨 포름알데하이드 실록실레이트 (SFS), *tert*-부틸 하이드로퍼옥사이드 (tBHP), 타르타르산, 및 킬레이트화된 철이 이용되었다. 제1 폴리머 단계를 제조하기 위한 중합에서, 표 1에 나타난 모노머 중 절반이 제1 샷에서 사입되었다. 주전자에 열은 공급되지 않았고, 그리고 온도는 그것의 최대 점까지 상승하도록 하고, 그 후 5분 동안 상승하지 않았다. 이때 반응기는 냉각되어 제2 샷을 시작했다. 제2 샷의 중합에서, 표 1에 나타난 모노머의 나머지 절반이 제2 샷에서 사입되었다. 주전자에 열은 공급되지 않았고, 그리고 온도는 그것의 최대 점까지 상승하도록 하고, 그 후 5분 동안 상승하지 않았다. 이때 반응기는 냉각되어 제2 폴리머 단계를 시작했다. 제2 폴리머 단계의 중합에서, 표 1에 나타난 모든 모노머가 한번의 샷으로 사입되었다. 주전자에 열은

공급되지 않았고, 그리고 온도는 그것의 최대 점까지 상승하도록 하고, 그 후 5분 동안 상승하지 않았다. 중합 후, 더 많은 SFS 및 tBHP가 공급되어 잔류 모노머를 감소시키고 그리고 그 다음, 만일 SLS가 본 중합에서 사용 되었으면, 물 내에 28 중량 % DS-4 계면활성제 용액의 1 중량 % 고형물이 첨가되었다. 수득한 폴리머는 38 중량 % 고형물 함량을 가졌다.

[0046] 표 1에 보고된 각각의 폴리머 단계의  $T_g$ 는 아래와 같이 폭스 방정식 (*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Page 123 (1956))에 의해 계산되었다:

[0047] 
$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$

[0048] 코폴리머에 대해,  $w_1$  및  $w_2$ 는 2개의 코모노머의 중량 분율을 지칭하고, 그리고  $T_{g(1)}$  및  $T_{g(2)}$ 는 모노머로부터 제조 된 2개의 상응하는 호모폴리머의 유리전이 온도를 지칭한다. 3개 또는 그 초과의 모노머를 함유하는 폴리머에 대해, 추가의 용어들이 부가된다 ( $w_n/T_{g(n)}$ ).

[0049] **실시예 2**

[0050] **실시예 및 비교 코폴리머의 분자량 특성규명**

[0051] 실시예 1에서 합성된 전부인, 본 발명에 따른 실시예 아크릴 코폴리머 및 비교 코폴리머가 표 2에서 나타낸 바 와 같이 분자량에 대해 평가되었다.

**표 2. 분자량 특성규명**

샘플	분자량 ( $10^6$ g/mol)
E1	2.90
E2	2.28
E3	2.58
E4	2.18
E5	3.12
E6	1.63
E7	1.97
E8	2.25
E9	1.75
C1	1.82
C2	1.05
C3	1.07
C4	2.05
C5	2.88

[0052]

[0053] 분자량은 이동상 및 희석제로서 테트라하이드로푸란을 사용하여 2개의 20  $\mu$ m MIXED-A 칼럼을 갖는 Agilent 1100 시리즈 고압 액체 크로마토그래프 (HPLC) 상에서 1mL/min 및 실온에서 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정되었다.

[0054] **실시예 3**

[0055] **실시예 다염화비닐 제형의 제조**

[0056] 실시예 1에서 합성된 실시예 아크릴 코폴리머 E1-E9를 함유하는 본 발명에 따른 실시예 다염화비닐 제형은 표 3 에서 인용된 성분을 함유한다.

표 3. 실시예 다염화비닐 제형

물질	PVC-E1 (phr)	PVC-E2 (phr)	PVC-E3 (phr)	PVC-E4 (phr)	PVC-E5 (phr)	PVC-E6 (phr)	PVC-E7 (phr)	PVC-E8 (phr)	PVC-E9 (phr)
PVC F 614 <sup>+</sup> (K = 58)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TM 181 <sup>++</sup> (메틸 주석 열 안정제)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
F-1060L <sup>++</sup> (에스테르 내부 윤활제)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-2100 <sup>++</sup> (에스테르 내부 윤활제)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
E1	1.0	--	--	--	--	--	--	--	--
E2	--	1.0	--	--	--	--	--	--	--
E3	--	--	1.0	--	--	--	--	--	--
E4	--	--	--	1.0	--	--	--	--	--
E5	--	--	--	--	1.0	--	--	--	--
E6	--	--	--	--	--	1.0	--	--	--
E7	--	--	--	--	--	--	1.0	--	--
E8	--	--	--	--	--	--	--	1.0	--
E9	--	--	--	--	--	--	--	--	1.0
총	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1

<sup>+</sup> 대만의 Formosa Industries로부터 이용가능함

<sup>++</sup> PMC Group 으로부터 이용가능함

실시예 다염화비닐 제형은 표 3의 물질을 순차적으로 부가함에 의해 제조되었다. 마스터 배치는 실온에서 Gunther Papenmeier/Welex 블렌더에 PVC를 부가하고, 15A로 전력공급을 올리고, 52℃에서 TM 181을 부가하고, 66℃에서 F-1060L 및 그 다음 E2100을 부가하고, 100℃까지 지속하고 그리고 천천히 전력공급을 감소시키고 그리고 50℃까지 냉각함에 의해 대략 20분 내에 제조되었다. 블렌딩 후, 1 g의 아크릴 코폴리머가 102.1 g의 마스터 배치에 첨가되고 백에서 손으로 진탕되어 혼합되었다. 수득한 103.1 g의 아크릴 코폴리머로 제형화된 PVC는 0.3 mm 갭과 각각 13 rpm 및 10 rpm으로 구동하는 전방 및 후방 롤을 갖는 전기식 Collin Roll 밀 상에서 195℃에서 3분 동안 분쇄되었다. 샘플은 수득한 PVC 시트의 0.3mm 두께로 시각적으로 투명한 부분에서 잘라냈다.

#### 실시예 4

#### 비교 다염화비닐 제형의 제조

실시예 1에서 합성된 비교 코폴리머 C1-C5를 함유하는 비교 다염화비닐 제형은 표 4에서 인용된 성분을 함유한다.

표 4. 비교 다염화비닐 제형

물질	PVC-C1 (phr)	PVC-C2 (phr)	PVC-C3 (phr)	PVC-C4 (phr)	PVC-C5 (phr)
PVC F 614 <sup>+</sup> (K = 58)	100	100	100	100	100
TM 181 <sup>++</sup> (메틸 주석 열 안정제)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
F-1060L <sup>++</sup> (에스테르 내부 윤활제)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-2100 <sup>++</sup> (에스테르 내부 윤활제)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C1	1.0	--	--	--	--
C2	--	1.0	--	--	--
C3	--	--	1.0	--	--
C4	--	--	--	1.0	--
C5	--	--	--	--	1.0
총	102.1	102.1	102.1	102.1	102.1

<sup>+</sup> 대만의 Formosa Industries로부터 이용가능함

<sup>++</sup> PMC Group 으로부터 이용가능함

비교 다염화비닐 제형은 표 4의 물질을 순차적으로 부가함에 의해 제조되었다. 마스터 배치는 실온에서 Gunther Papenmeier/Welex 블렌더에 PVC를 부가하고, 15A로 전력공급을 올리고, 52℃에서 TM 181을 부가하고, 66℃에서 F-1060L 및 그 다음 E2100을 부가하고, 100℃까지 지속하고 그리고 천천히 전력공급을 감소시키고 그리고 50℃까지 냉각함에 의해 대략 20분 내에 제조되었다. 블렌딩 후, 1 g의 아크릴 코폴리머가 102.1 g의 마스터 배치에 첨가되고 백에서 손으로 진탕되어 혼합되었다. 수득한 103.1 g의 아크릴 코폴리머로 제형화된 PVC는 0.3 mm 갭과 각각 13 rpm 및 10 rpm으로 구동하는 전방 및 후방 롤을 갖는 전기식 Collin Roll 밀 상에서 195℃에서 3분 동안 분쇄되었다. 샘플은 수득한 PVC 시트의 0.3mm 두께로 시각적으로 투명한 부분에서 잘라냈다.

#### 실시예 5

#### 실시예 및 비교 PVC 제형의 헤이즈 특성규명

각각 실시예 2 및 3에서 제조된 실시예 및 비교 PVC 제형이 표 5에서 나타난 바와 같이 헤이즈 수준에 대해 평가되었다.



표 5. 헤이즈 특성규명

샘플	헤이즈 (%)
PVC-E1	2.32
PVC-E2	2.29
PVC-E3	1.99
PVC-E4	2.31
PVC-E5	2.54
PVC-E6	2.08
PVC-E7	1.98
PVC-E8	1.95
PVC-E9	2.05
PVC-C1	2.85
PVC-C2	2.43
PVC-C3	1.95
PVC-C4	2.79
PVC-C5	2.82

[0067]

[0068]

각각의 PVC 샘플의 헤이즈는 실시예 3 및 4에서 제조된 바와 같은 제형화된 PVC 시트의 조각에 대해 측정되었다. ASTM D-1003에 따라 0℃ 조명 및 확산 관찰로 투과에서 보정된 BYK Gardner Haze-Guard Plus 기기를 사용하여 3개의 헤이즈 측정이 기록되었고 헤이즈 값의 평균이 표 5에 보고되었다. 표 2 및 5의 결과는 본 발명에 따른 아크릴 코폴리머를 함유하는 본 발명의 실시예 PVC-E1 내지 PVC-E9는 비교 코폴리머 첨가제로부터 제조된 PVC 제형에 비교될 때, 아크릴 코폴리머 첨가제의 분자량에 비례하는 높은 용융 강도를 유지하면서 더욱 우월한 헤이즈 값을 나타내는 PVC 제형을 제공한다.

[0069]

비교 실시예 PVC-C1는 고분자량 코폴리머 첨가제가 높은 헤이즈 (즉, 2.6% 초과)를 초래한다는 것을 나타낸다. 비교 실시예 PVC-C2 및 PVC-C3은 저분자량 아크릴 코폴리머가 낮은 헤이즈를 제공하지만, 반대로 저분자량 때문에 낮은 용융 강도로 이어진다는 것을 나타낸다. 비교 실시예 PVC-C4는 낮은  $T_g$  (즉, 70℃ 이하)에서도, 낮은 혼용성을 갖는 아크릴 코폴리머 (즉, 85 중량 % 미만의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 제1 폴리머 단계를 갖는 아크릴 코폴리머)가 높은 헤이즈 (즉, 2.6% 초과)를 유발시킨다는 것을 나타낸다. 비교 실시예 PVC-C5는 높은 혼용성 (즉, 85 중량 % 초과)의 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래된 제1 폴리머 단계를 갖는 아크릴 코폴리머)에서도, 높은  $T_g$  (즉, 70℃ 초과)를 갖는 아크릴 코폴리머는 여전히 높은 헤이즈 (즉, 2.6% 초과)를 생성할 것이라는 것을 나타낸다.

[0070]

따라서, 본 발명 열가소성 폴리머 조성물은  $1.5 \times 10^6$  g/mol 이상의 분자량을 갖는 아크릴 코폴리머 첨가제를 포함하면서 2.6% 이하의 헤이즈 수준을 입증하고, 상기 아크릴 코폴리머의 제1 폴리머 단계는 85 중량 % 초과 하나 이상의  $C_1-C_6$  알킬 메타크릴레이트 모노머 및  $C_1-C_3$  알킬 아크릴레이트 모노머로부터 유래되고 70℃ 이하의  $T_g$ 를 가진다.