



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0128033
(43) 공개일자 2018년11월30일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/12 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08L 27/16 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 33/12 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7031005
(22) 출원일자(국제) 2017년03월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/023982
(87) 국제공개번호 WO 2017/165743
국제공개일자 2017년09월28일</p> <p>(30) 우선권주장
62/313,276 2016년03월25일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
아르코마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 튀 테스띠엔느
도르브 420</p> <p>(72) 발명자
체리안 지나
미국 펜실베이니아주 19341 엑스톤 랜더스 코트 304
바소티 로버트 제이.
미국 펜실베이니아주 19073 뉴타운 스퀘어 아로니밍
크 드라이브 285
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장훈</p> |
|--|--|

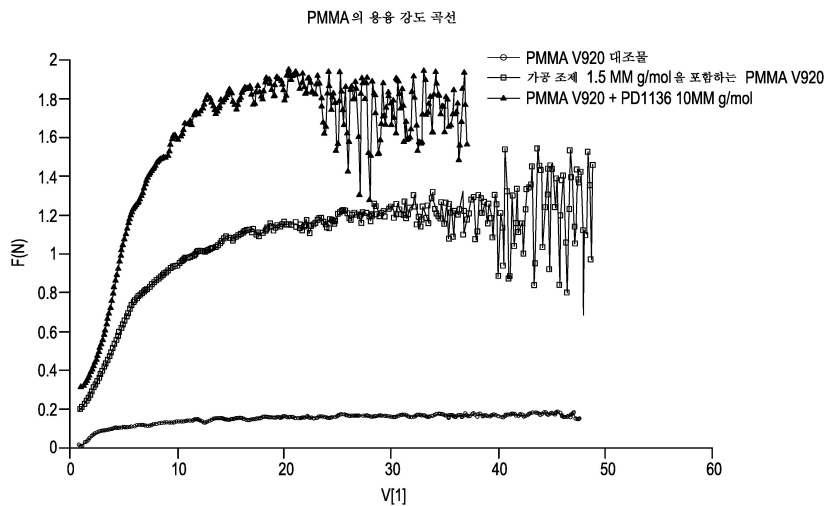
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 용융 강도의 아크릴 제형**

(57) 요약

본 발명은, 아크릴 매트릭스, 및 5,000,000Dalton 이상의 중량 평균 분자량을 갖는, 1 내지 20wt%의 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제를 갖는 아크릴 제형에 관한 것이다. 상기 제형은 높은 용융 강도를 갖지만, 통상적인 용융 가공 조건하에서 가공가능하다. 상기 제형은 압출된 생산물, 예를 들어 압출된 시트, 발포체, 공압출된 프로파일, 취입 필름을 포함하는 용융 가공 생산물, 및 통상적으로 열 가공 작업에 의해 형성되는 다른 물체에 대하여 유용하다. 유용한 아크릴 매트릭스는 Arkema Inc.사의 Plexiglas[®] 및 Solarkote[®] 수지를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)

C08L 27/16 (2013.01)

C08L 67/04 (2013.01)

(72) 발명자

요카 케빈 알.

미국 펜실베이니아주 19473 쉐크스빌 노스 리머릭 로
드 660

라이언스 제이슨 엠.

미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프러시아 와인딩
웨이 333

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 하나 이상의 아크릴 중합체를 포함하는 아크릴 매트릭스; 및
- b) 5,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 1 내지 40wt%를 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가 6,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가 8,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가 10,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 50 내지 100wt%로, 그리고 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 (메트)아크릴산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 0 내지 50wt%로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가 관능성 단량체 단위를 50wt% 이하로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 아크릴 가공 조제가 유화 중합 공정에 의해 형성되는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 아크릴 매트릭스 중합체가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 50 내지 100wt%로, 그리고 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 (메트)아크릴산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 0 내지 50wt%로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 아크릴 매트릭스가, 상기 아크릴 매트릭스 중의 중합체의 중량을 기준으로 하여 2 내지 95wt%의 하나 이상의 상용성 중합체를 추가로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 상용성 중합체가 폴리락트산 및 폴리비닐리덴 플루오라이드로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 아크릴 매트릭스가 5 내지 60wt%의 하나 이상의 충격 개질제를 추가로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 충격 개질제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 셀, 및 경질 코어를 갖는 코어 셀 충격 개질제인, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 충격 개질제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 셀, 및 -20℃ 이하의 Tg를 갖는 연질 코어를 갖는 코어 셀 충격 개질제인, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 높은 분자량의 가공 조제가 1.5, 바람직하게는 2 내지 40, 가장 바람직하게는 3 내지 30의 다분산성 지수를 갖는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 아크릴 중합체 매트릭스가, 안정제, 가소제, 충전제, 착색제, 안료, 염료, 항산화제, 정전기 방지제, 계면활성제, 토너, 굴절률 정합(refractive index matching) 첨가제, 소광제, 가교결합된 중합체 비드, 특정한 광회절, 광흡수, 또는 광반사 특성들을 갖는 첨가제, 및 분산 조제로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

청구항 16

제1항에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형으로 제조된, 물품(article).

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 물품이 시트, 필름, 로드(rod), 프로파일, 또는 공압출된 시트, 필름, 프로파일, 또는 기재 상에 공압출된 캡스톡(capstock)인, 물품.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 물품이 발포체를 포함하는, 물품.

청구항 19

제16항에 기재된 물품의 제조방법으로서, 압출, 공압출, 사출 성형, 압축 성형, 필름 압출, 및 취입 성형으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법인, 제16항에 기재된 물품의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 씨모플라스틱 매트릭스, 및 5,000,000Dalton 이상의 중량 평균 분자량을 갖는, 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 1 내지 40wt%를 포함하는 아크릴 제형에 관한 것이다. 상기 제형은 높은 용융 강도를 갖지만, 통상적인 용융 가공 조건하에서 가공가능하다. 상기 제형은 압출된 생산물(product), 예를 들어 압출된 시트, 발포 생산물, 공압출된 프로파일, 취입 필름을 포함하는 용융 가공 생산물, 및 통상적으로 열 가공 작업에 의해 형성되는 다른 물체(object)를 형성하는데 유용하다. 본 발명은 아크릴 매트릭스, 예를 들어 Arkema Inc.사의 Plexiglas[®] 및 Solarkote[®] 수지에 대해 특히 유용하다.

배경 기술

[0002] 씨모플라스틱은, 프로파일, 시트, 로드(rod)와 같은 다수의 상이한 형상으로 쉽게 용융 가공되며; 필름 및 물체로 쉽게 성형 및 취입 성형되며; 다수의 기타 씨모플라스틱 기재 위에 쉽게 압출 또는 공압출되는 매우 범용성인 중합체이다.

- [0003] 아크릴 중합체는 이의 선명도, 표면 광택 및 내후성으로 잘 알려진 특정 부류의 씨모플라스틱이다.
- [0004] 씨모플라스틱 중합체 제형의 용융 강도는 다수의 용융 공정 작업의 성공의 핵심 요소이다. 발포체에서, 보다 더 높은 용융 강도는 발포체 셀의 제어되지 않는 팽창을 방지하여, 작고 균일한 셀 크기를 제공한다. 보다 더 높은 용융 강도는 냉각 전에 발포체가 붕괴되는 것도 방지하고, 발포체 구조를 고정시킨다(lock). 다른 용융 가공 작업에서, 높은 용융 강도는 사이징(sizing) 또는 캘리브레이팅(calibrating) 장비를 통해 고온의 압출된 고형 또는 발포된 재료를 풀링(pulling)할 수 있게 한다. 씨모플라스틱 물질을 공압출할 때, 높은 용융 강도는 중합체 용융물에 완전성(integrity)을 제공하므로, 연속 재료가 겹 없이 형성된다.
- [0005] 중합체 제형의 용융 강도를 증가시키는 한가지 방법은 중합체의 평균 분자량을 증가시키는 것이다. 이러한 접근법은 높은 용융 강도를 야기하지만, 통상적인 용융 가공 장비에서 가공하기에는 용융물이 너무 두꺼워 지는 지점까지 용융 점도가 빠르게 증가할 수 있다. 보다 더 높은 용융 강도 또한, 매우 높은 분자량의 가공 조제에서 발견될 수 있는 보다 큰 정도의 장쇄 분지 및 네트워크/가교결합 구조의 존재로 인한 것으로 알려져 있다. 장쇄 분지는 방사선 조사를 통해 또는 중합 공정의 변형에 의해 중합체에 도입될 수 있다.
- [0006] 높은 분자량의 상용성 중합체인 용융 가공 조제는 PVC 산업에서 PVC 제형의 용융 강도를 증가시키기 위해 사용되어 왔다(US 2009/0093560).
- [0007] 문헌["Effect of High Molecular Weight Acrylic Copolymers on the Viscoelastic Properties of Engineering Resins", *Journal of Vinyl & Additive Technology* - 2006, p 143-150, N. Mekhilef et al.]에서, 아크릴 및 폴리카보네이트 제형에 대한 2,500,000 내지 4,900,000Dalton의 아크릴 가공 조제의 효과를 측정했다. 본 발명은 훨씬 더 높은 분자량의 아크릴 가공 조제를 사용하며, 이것은 가공 조제의 사용량을 감소시킨다. 가공 조제의 더 적은 사용량은, 본원의 출원인의 제형으로 제조된 물품(article)의 모듈러스 및 경도와 같은 기계적 성질에 덜 부정적인 영향을 미친다.
- [0008] 통상적인 용융 가공 조건 하에서 가공할 수 있도록 하기에 충분하게 낮은 용융 점도를 갖는 높은 용융 강도의 아크릴 제형에 대한 요구가 있다.
- [0009] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제를 낮은 수준으로 아크릴 매트릭스에 첨가하여, 용융 점도는 거의 또는 전혀 증가시키지 않으면서 아크릴 제형의 용융 강도를 상당히 증가시킬 수 있고, 이것이 높은 용융 강도의 제형이 통상적인 조건 하에서 통상적인 장비에서 용융 가공될 수 있게 하는 것을 발견했다. 상기 높은 분자량의 아크릴 가공 조제는 아크릴 매트릭스와 혼화성이다. 상기 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제는 5,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는다. 본 발명의, 가공 조제가 보다 낮은 수준으로 사용될 수 있는, 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 제형은, 본원의 출원인의 제형으로 제조된 물품의 모듈러스 및 경도와 같은 기계적 성질에 최소한으로 영향을 미친다. 본 발명의, 높은 다분산도를 갖는 매우 높은 분자량의 가공 조제의 보다 낮은 사용 수준 및 전단 박화 거동으로 인해, 통상적인 공정 조건에서 점도가 최소한으로 영향 받을 수 있다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명은,
- [0011] a) 아크릴 중합체를 포함하는 아크릴 매트릭스; 및
- [0012] b) 5,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 1 내지 40wt%를 포함하는, 높은 용융 강도의 아크릴 제형에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명은 또한, 상기 매트릭스가 임의로 충격 개질될 수 있는 고강도 아크릴 제형에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명은 또한, 상기 높은 충격 강도의 아크릴 제형으로 제조된 물품, 및 이들 물품을 형성하기 위한 용융 공정에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 보다 낮은 분자량의 가공 조제(1,500,000g/mol)를 포함하는 PMMA 매트릭스 제형의 용융 강도의 증가를, 매우 높은 분자량의 가공 조제(10,000,000g/mol)를 포함하는 PMMA 매트릭스 제형과 비교하여 도시한다.
- 도 2는, 향상된 용융 강도의, 본 발명의 제형에 대한 변형률 경화 거동 및 일시적 신장 점도 증가에 대한 영향

을 도시한다.

도 3은, 본 발명의 제형의 전단 속도에 대한 영향을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은, 높은 용융 강도를 갖지만, 통상적인 용융 가공 조건 하에서 가공할 수 있는 아크릴 제형에 관한 것이다. 상기 제형은 1 내지 40wt%, 바람직하게는 3 내지 25wt%, 가장 바람직하게는 5 내지 15wt%의 매우 높은 분자량의 아크릴 중합체 가공 조제, 및 임의로 충격 개질된 매트릭스 아크릴 중합체를 함유한다.
- [0017] "공중합체"는 둘 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 중합체를 의미하기 위해 사용된다. "중합체"는 단독중합체 및 공중합체 둘 다를 의미하기 위해 사용된다. 중합체는 직쇄, 분지, 스타(star), 콤(comb), 블록 구조 또는 임의의 다른 구조일 수 있다. 상기 중합체는 균질할 수 있거나 불균질할 수 있고, 공단량체 단위의 구배 분포를 가질 수 있다. 나타낸 모든 참고문헌은 인용에 의해 본원에 포함된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 달리 개시되지 않는 한, 퍼센트는 wt%를 의미한다. 분자량은 GPC로 측정된 중량 평균 분자량이다. 중합체가 약간의 가교 결합을 함유하고, 불용성 중합체 분획으로 인해 GPC를 적용할 수 없는 경우, 겔로부터의 추출 후 가용성 분획/겔 분획 또는 가용성 분획 분자량을 사용한다.
- [0018] 아크릴 가공 조제
- [0019] 본 발명의 아크릴 중합체 가공 조제는 매우 높은 분자량의 아크릴 중합체이다. 폴리락트산 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하지만 이로 제한되지 않는 폴리메틸 메타크릴레이트와 혼화성인 다른 중합체도, 높은 분자량의 아크릴 중합체와 관련하여 사용될 수 있다. "매우 높은 분자량"은 5,000,000Dalton 이상, 바람직하게는 6,000,000Dalton 이상, 보다 바람직하게는 8,000,000Dalton 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체를 의미한다. 약 10,000,000Dalton 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아크릴 중합체도 본 발명에 포함된다.
- [0020] 아크릴 가공 조제는 바람직하게는, 적어도 50wt%의 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위, 및 임의로 50wt% 이하의 공단량체를 함유한다. 상기 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위는, 50wt% 이상 내지 100wt%, 바람직하게는 70 내지 100wt%, 보다 바람직하게는 80 내지 100wt%의 단량체 혼합물로 구성된다. 0 내지 50wt% 이하의, 다른 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 또는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 및 낮은 수준의 가교결합제도 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 적합한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 공단량체는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트 및 이소-옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트, 메톡시 에틸 아크릴레이트 및 메톡시 메타크릴레이트, 2-에톡시 에틸 아크릴레이트 및 2-에톡시 에틸 메타크릴레이트, 및 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트 및 디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트 단량체를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. (메트)아크릴산, 예를 들어 메타크릴산 및 아크릴산이 단량체 혼합물에 대하여 유용할 수 있다. 카복실 관능성 이외에, 에폭시(예를 들어 글리시딜 메타크릴레이트), 하이드록실, 및 무수물 관능성 그룹을 포함하는 관능성 공단량체를 통하여, 다른 관능성이 높은 분자량의 아크릴 가공 조제에 추가될 수 있다. 관능성 단량체 단위(관능성 그룹을 갖는 단량체 단위)가 상기 아크릴 중합체의 70wt% 이하, 바람직하게는 50wt% 이하로 존재할 수 있다.
- [0021] 가장 바람직하게는, 상기 아크릴 중합체는, 70 내지 99.5wt%, 보다 바람직하게는 80 내지 99wt%의 메틸 메타크릴레이트 단위 및 0.5 내지 30wt%의 하나 이상의 C₁₋₈ 선형 또는 분지형 알킬 아크릴레이트 단위를 갖는 공중합체이다.
- [0022] 일양태에서, 상기 높은 분자량의 아크릴 가공 조제의 다분산성 지수는 1.5 내지 50, 바람직하게는 2 내지 40, 가장 바람직하게는 3 내지 30의 범위 내이다.
- [0023] 상기 높은 분자량의 아크릴 가공 조제는 -60 내지 140℃, 바람직하게는 0 내지 120℃의 Tg를 갖는다.
- [0024] 상기 아크릴 중합체는 ASA, PVDF 및 PLA를 포함하는 하나 이상의 상용성 중합체와의 알로이(alloy)일 수 있다. PMMA/폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 알로이, 및 PMMA/폴리락트산(PLA) 알로이가 바람직한 알로이이다. 상기 알로이는 20 내지 99wt%, 바람직하게는 50 내지 95wt%, 보다 바람직하게는 60 내지 90wt%의 상기 써모플라스틱 매트릭스, 및 5 내지 40wt%, 바람직하게는 10 내지 30wt%의 상기 상용성 중합체를 함유한다.
- [0025] 상기 높은 분자량의 아크릴 가공 조제가 유화, 현탁, 용액 및 역유화 중합과 같은 임의의 공지된 중합 방법에

의해 형성될 수 있지만, 유화 중합이 상기 매우 높은 분자량의 아크릴 중합체의 제조에 대하여 바람직한 방법이다.

[0026] 아크릴 중합체 매트릭스

[0027] 본 발명의 중합체 매트릭스는 하나 이상의 아크릴 중합체로 구성된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 아크릴 중합체 매트릭스는 중합체, 및 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트 단량체 및 이들의 혼합물로 형성된 둘 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 공중합체를 포함하는 것을 의미한다. 상기 알킬 메타크릴레이트 단량체는 바람직하게는, 상기 단량체 혼합물의 50wt% 이상 내지 100wt%, 바람직하게는 70 내지 100wt%, 보다 바람직하게는 80 내지 100wt%를 구성할 수 있는 메틸 메타크릴레이트이다. 0 내지 50wt% 이하의, 다른 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 또는 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 및 낮은 수준의 가교결합제도 상기 단량체 혼합물에 존재할 수 있다. 적합한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 공단량체는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트 및 이소-옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트, 메톡시 에틸 아크릴레이트 및 메톡시 메타크릴레이트, 2-에톡시 에틸 아크릴레이트 및 2-에톡시 에틸 메타크릴레이트, 및 디메틸아미노 에틸 아크릴레이트 및 디메틸아미노 에틸 메타크릴레이트 단량체를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. (메트)아크릴산, 예를 들어 메타크릴산 및 아크릴산이 상기 단량체 혼합물에 대하여 유용할 수 있다. 카복실 관능성 이외에, 에폭시(예를 들어 글리시딜 메타크릴레이트), 하이드록실, 및 무수물 관능성 그룹을 포함하는 관능성 공단량체를 통해, 다른 관능성이 상기 높은 분자량의 아크릴 가공 조제에 추가될 수 있다. 관능성 단량체 단위(관능성 그룹을 갖는 단량체 단위)는 상기 아크릴 중합체의 70wt% 이하, 바람직하게는 50wt% 이하로 존재할 수 있다.

[0028] 가장 바람직하게는, 상기 아크릴 중합체는 70 내지 99.5wt%, 보다 바람직하게는 80 내지 99 wt%의 메틸 메타크릴레이트 단위, 및 0.5 내지 30wt%의 하나 이상의 C₁₋₈ 선형 또는 분지형 알킬 아크릴레이트 단위를 갖는 공중합체이다.

[0029] 상기 아크릴 중합체는, ASA, PVDF 및 PLA를 포함하는 하나 이상의 상용성 중합체와의 알로이일 수 있다. 바람직한 알로이는 PMMA/폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 알로이, 및 PMMA/폴리락트산(PLA) 알로이이다. 상기 알로이는 2 내지 95wt%, 바람직하게는 5 내지 90wt%, 보다 바람직하게는 20 내지 80wt%의 PMMA 단독중합체 또는 공중합체, 및 5 내지 98wt%, 바람직하게는 10 내지 95wt%, 보다 바람직하게는 20 내지 80wt%의 상용성 중합체를 함유한다.

[0030] 아크릴 중합체 매트릭스는, 충격 개질제를 포함하는 첨가제, 및 안정제, 가소제, 충전제, 착색제, 안료, 염료, 향산화제, 정전기 방지제, 계면활성제, 토너, 굴절률 정합 첨가제, 소광제, 가교결합된 중합체 비드, 특정한 광 회절, 광흡수, 또는 광반사 특성들을 갖는 첨가제, 및 분산 조제를 포함하지만 이들로 제한되지는 않는, 중합체 제형에 통상적으로 존재하는 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 일양태에서, 고수준의 UV 방사선 또는 감마 방사선과 같은 방사선에 대한 노출시의 조성물의 분해의 방지를 돕기 위해, 첨가제가 제공된다. 유용한 방사선 안정제는, 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜), 부틸 락테이트, 및 카복실산 예를 들어 락트산, 옥살산, 아세트산, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는다. 발포에 대하여, 화학적 발포제, 예를 들어 일나트륨 시트레이트가, 특히, 발포제의 활성화 온도 이하에서의 컴파운딩 단계에서 써모플라스틱 제형 내로 직접 혼입될 수 있거나, 발포제 압출 직전에 제형 내로 건식 블렌딩될 수 있다.

[0031] 유용한 충격 개질제는 블록 공중합체, 그래프트 공중합체, 및 상기 매트릭스 중합체와 굴절률 정합되는 코어/셸 충격 개질제를 포함한다. 바람직한 양태에서, 충격 개질제는 적어도 50wt%의 아크릴 단량체 단위를 포함한다. 상기 충격 개질제는 매트릭스 중합체와 모든 첨가제의 전체 총을 기준으로 하여, 0 내지 80wt%, 바람직하게는 5 내지 45wt%, 보다 바람직하게는 10 내지 30wt% 수준으로 존재할 수 있다. 충격 개질제의 수준은 조성물의 최종 사용에 대해 요구되는 인성(toughness)을 충족시키도록 조정될 수 있다. 코어 셸 충격 개질제는, 적어도 2개 층의 코어/셸 입자 구조를 갖는 다중 스테이지의, 순차 제조되는 중합체이다. 일양태에서, 상기 코어 셸 충격 개질제는 연질(탄성) 코어, 및 경질 셸(20°C 이상의 Tg)을 갖는다. 바람직하게는, 상기 코어 셸 개질제는, 경질 코어 층, 하나 이상의 중간 탄성층, 및 경질 셸 층으로 이루어진 3개의 층을 포함한다. 바람직하게는, 상기 충격 개질제는 셸이 적어도 50wt%의 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 코어 셸 구조이다. 일양태에서, 상기 코어 셸 충격 개질제는 (30°C 이상, 보다 바람직하게는 50°C 이상의 Tg를 갖는) 경질 코어를 갖는다. 일양태에서, 코어 셸 충격 개질제는 전적으로 아크릴 단량체 단위로 이루어진다.

- [0032] 가공
- [0033] 아크릴 매트릭스 중합체, 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 및 임의의 충격 개질제 및 기타 첨가제를 용융물로 블렌딩한다. 먼저, 상기 써모플라스틱 제형의 상기 성분들 중 둘 이상의 성분을 건식 블렌딩한 다음, 용융 블렌딩할 수 있다. 일양태에서, 높은 분자량의 아크릴 중합체, 아크릴 매트릭스 중합체 및 임의의 충격 개질제를 함께 용융 블렌딩하고 펠렛으로 형성한다. 이후, 상기 펠렛을 용융 가공 장치 작업시에 염료, 충전제 및 발포제와 같은 다른 성분과 함께 첨가한다.
- [0034] 일양태에서, 아크릴 제형으로의 열 컴파운딩이 전형적인 트윈 스크류 압출에 의해 완수될 수 있다. 단일 스크류 압출기 및 다른 디자인의 압출기도 본 발명에 포함된다.
- [0035] 또 다른 양태에서, 하나 이상의 가공 조제, 아크릴 매트릭스 중합체 및/또는 충격 개질제의 에멀전이 액상 분산액으로 블렌딩될 수 있고, 상기 블렌드는 분무 건조, 응고 또는 동결 건조에 의해 건조되어 분말 블렌드를 형성할 수 있다. 이후, 상기 분말 블렌드는 건식 블렌딩 또는 용융 블렌딩에 의해 아크릴 제형의 다른 성분들과 추가로 컴파운딩될 수 있다. 분말-분말 블렌딩이 포함된다. 분무 건조된 분말(들)이 추가의 용융 컴파운딩을 위한 펠렛으로 압출 용융 컴파운딩되는 중간 단계도 포함된다.
- [0036] 관리가능한(manageable) 용융 점도를 갖는 본 발명의 높은 용융 강도의 아크릴 제형이 유용할 수 있는 통상적인 용융 가공 작업은, 압출, 공압출, 사출 성형, 압축 성형, 필름 압출 및 취입 성형 작업을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 본 발명의 매우 높은 분자량의, 매우 다분산성인 제형은 상당한 전단 박화를 겪기 때문에, 높은 전단 점도에 대한 이의 영향은 미미할 것이다. 보다 높은 수준의 장쇄 분지를 갖는 본 발명의 가공 조제는 용융 강도를 보다 효과적으로 증가시킬 수 있다.
- [0037] 용도:
- [0038] 본 발명의 아크릴 제형은, 용융 점도를 거의 증가시키지 않으면서 높은 용융 강도로부터의 이익을 얻을 수 있는 용융 가공 적용에 유용하다. 여기에는 발포체, 프로파일 공압출, 열성형 및 용융 취입 필름이 포함되지만, 이들로 제한되지는 않는다. 당업자는 제공되는 설명 및 실시예에 기초하여, 높은 용융 강도, 낮은 용융 점도의 아크릴 제형으로부터 이익을 얻을 수 있는 다른 공정을 쉽게 상상할 수 있다.
- [0039] 발포 공정에서, 화학적 또는 기계상 발포체가 중합체 용융물에 첨가되고, 용융물은 압출기에서 빠져나올 때 팽창된다. 높은 용융 강도 제형은 발포 작업에서 다수의 장점을 제공한다. 높은 용융 강도는 개별 셀의 팽창을 제어하여 보다 균일 한 셀 크기 및 보다 더 작은 셀 크기를 허용한다. 발포체의 다이 스웰(die swell)도 보다 잘 제어된다. 높은 용융 강도는, 일단 셀이 형성되면 셀의 붕괴를 방지하는 것도 돕는다. 또한, 압출된 발포체는 중합체 제형의 보다 높은 용융 강도로 인해, 발포된 물품을 변형시키지 않고 보다 용이하게 사이징되고/사이징되거나 캘린더링될 수 있다.
- [0040] 프로파일 공압출에서, 보다 높은 용융 강도의 아크릴 가공 조제는 써모플라스틱 제형에 보다 높은 연속성(continuity)을 제공하여, 아크릴 층에 갭 또는 피트 마크(pit mark)가 거의 또는 전혀 없게 하며, 또한 다이 스웰의 증가가 있어 공압출된 기재에 보다 잘 정합된다.
- [0041] 압출된 써모플라스틱의 보다 높은 용융 점도는, 다이를 벗어날 때, 로드, 시트 및 다른 물품에 대한 처짐량(amount of sag)을 감소시키고, 공압출에서 아크릴 층에 대한 처짐도 감소시킨다.
- [0042] 보다 더 높은 용융 점도의 아크릴 제형은 취입 필름 공정에서 보다 우수한 제어를 가능하게 하여 결함 없는 연속 박막을 보장한다.
- [0043] 실시예
- [0044] 실시예 1:
- [0045] 10wt%의 PD-1136, 중량 평균 분자량이 약 10,000,000Dalton인 아크릴 가공 조제(Arkema Inc.)를, 트윈 스크류 압출기에서 Arkema Inc.사로부터의 비충격 개질된 아크릴인 PLEXIGLAS V045와 용융 컴파운딩했다. 90% 폴리비닐리덴 플루오라이드 중의 10% 일나트륨 시트레이트의 마스터 블렌드 발포제를, 발포 직전에 상기 아크릴 용융물 내로 균질하게 건식 블렌딩한다. 상기 블렌드의 압출은 아크릴 발포체를 제공한다.
- [0046] 실시예 2:
- [0047] 5 내지 10wt%의 PD-1136을 트윈 스크류 압출기에서 충격 개질 아크릴 중합체인 SOLARKOTE H300-103(Arkema

Inc.) 내로 용융 컴파운딩하고, 캡스톡(capstock) 프로파일 압출물로서 써모플라스틱 올레핀 기재 상에 압출한다.

[0048] 본원 명세서에서, 양태들은 명료하고 간결한 명세서가 기재될 수 있게 하는 방식으로 설명되었지만, 양태들이 본 발명을 벗어나지 않고 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것이 의도되며 자명할 것이다. 예를 들어, 본원에 개시된 모든 바람직한 구성 요소가 본원에 개시된 본 발명의 모든 양태에 적용가능하다는 것을 이해할 것이다.

[0049] 실시예 3

[0050] Arkema Inc.사의 PMMA 등급 V920 및 10MMg/mol의 분자량을 갖는 10% PD 1136을 갖는 컴파운드(compound)를, 변형률 경화 거동 및 일시적 신장 점도 증가에 대한 향상된 용융 강도의 효과에 대하여 시험했다. 결과를 도 2에 도시한다. 향상된 용융 강도 성질로 인해 발생하는 효과는, 발포, 열성형, 중공 성형 및 취입 필름 가공과 같은 공정에서 발생하는 신장 변형 가공 동안 변형률 경화 거동을 증가시킴을 보여준다. 단기간에 걸친 점도의 급격한 증가인 "변형률 경화"는, 매우 높은 Mw의 첨가제 및 증가된 다분산도, 및 높은 장쇄 분지도의 존재로 인한 보다 더 높은 얽힘(entanglement) 정도와 관련이 있다. 변형률 경화는 발포 공정 동안의 셀 구조의 안정화를 도우며, 이는 얽힘의 존재에 기인하고, 결과적으로 거대 분자가 기하급수적 변형을 따라가도록 하기에 충분하게 신속하게 얽힘을 해제시킬 수 있는 능력을 상실하게 된다.

[0051] 실시예 4

[0052] Arkema Inc.사의 PMMA 등급 V045를 10%의 PD1136과 용융 블렌딩했다. 용융 점도에 대한 영향을 알아보기 위해 진동 용융 유동학(oscillatory melt rheology) vs. 진동수(frequency) 실험을 실시했다. 표 1 및 도 3은, 매우 높은 분자량의 가공 조제의 첨가에 의해, 낮은 전단 점도, 기계적 성질 및 크리프성과 같은 성질이 향상될 수 있지만, 가공 전단 속도(100rad/s)에서 점도는 대체로 영향을 받지 않는다는 것을 보여준다.

[0053] 표 1: 향상된 용융 강도의 PMMA 및 PMMA 대조물의 용융 점도

	230°C에서의 복합 점도 (Pa.s)	
	PMMA V045 대조물	PMMA V045 + 10% PD 1136
1 rad/s의 낮은 진동수	6837	13600
100 rad/s의 높은 진동수	1330	1420

[0054] 본원 명세서 내에서, 양태들은 명료하고 간결한 명세서가 기재될 수 있게 하는 방식으로 설명되었지만, 양태들이 본 발명을 벗어나지 않고 다양하게 조합되거나 분리될 수 있는 것이 의도되며 자명할 것이다. 예를 들어, 본원에 개시된 모든 바람직한 구성 요소가 본원에 개시된 본 발명의 모든 양태에 적용가능하다는 것을 이해할 것이다.

[0056] 실시예 5:

[0057] 아크릴 가공 조제의 제조

[0058] 8,600g의 물, 5.23g의 Na₂CO₃ 및 38.20g의 나트륨 라우릴 설페이트를 반응기에 교반하면서 충전했다. 이후, 상기 혼합물을 완전히 용해될 때까지 교반한다. 이어서 3번의 진공-질소 퍼징을 연속적으로 실시하고, 반응기를 약간의 진공 하에 방치한다. 이후, 상기 반응기를 가열할 것이다. 동시에, 44,687.2g의 메틸 메타크릴레이트 및 520.8g의 n-부틸 아크릴레이트를 포함하는 혼합물을 30분간 질소-디가싱한다(degassed). 다음으로, 펌프를 사용하여 상기 혼합물을 반응기에 신속하게 도입한다. 반응 혼합물의 온도가 55°C에 도달하면, 98.08g의 물에 용해된 7.81g의 과황산칼륨을 도입한다. 라인을 50g의 물로 세정한다. 반응 혼합물을 발열 피크까지의 온도로 상승될 때까지 방치한다. 발열 피크 후 60분간, 중합이 완료될 때까지 방치한다. 이후, 상기 반응기를 30°C까지 냉각시킨 후 라텍스를 제거한다. 이후, 라텍스를 분무 건조에 의해 단리하여 분말을 수득한다.

[0059] 본 실시예에 개시된 아크릴 가공 조제의 분자량은, 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 중합체의 질량 평균 분자량(Mw)으로서 측정하여 약 6,000,000g/mol이다.

[0060] 특허 EP 0367 198 B1에 개시된 것과 같은 특정 점착 방지(anti-sticking) 조성물을 포함하는 또 다른 가공 조제

도 상기 공정에서 사용할 수 있다. 10wt%의 점착 방지 가공 조제, 및 90wt%의 본 실시예 이전의 제조에 의해 설명된 가공 조제를 사용하는 두 가지 가공 조제를 공동 분무건조시킨다. 본 실시예에서 사용된 공동 분무 건조는, 두 가지 아크릴 가공 조제 라텍스를 블렌딩하는 단계, 및 이후 분무 건조에 의해 블렌드를 단리하는 과정으로 구성된다. 이는 가공 조제 둘 다로 구성된 최종 분말 입자 또는 과립을 생성한다.

- [0061] 아크릴 제형을 제조하기 위해, 2,000g(95wt%)의 아크릴 수지(Plexiglas[®] VS100, 미국 펜실베이니아주 킹 오브 러시아 소재 Arkema Inc.사 제조)를, 90wt%의 높은 분자량의 성분 및 10wt%의 점착 방지 가공 조제를 포함하는 상기 개시된 105g(5wt%)의 가공 조제 배합물에 첨가한다.
- [0062] 써모플라스틱 매트릭스와 가공 조제를 균질화하기 위해, 상기 아크릴 제형을 트윈 스크류 압출기에서 용융 컴파운딩할 것이다. 상기 아크릴 제형은 높은 용융 강도와 개선된 점착 방지성(보다 우수한 금속 이형) 둘 다를 가질 것이다.
- [0063] 본 발명의 양태는 다음을 포함한다:
- [0064] 1. a) 하나 이상의 아크릴 중합체를 포함하는 아크릴 매트릭스; 및
- [0065] b) 5,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는 매우 높은 분자량의 아크릴 가공 조제 1 내지 40wt%를 포함하는, 높은 용융 강도의 써모플라스틱 제형.
- [0066] 2. 상기 아크릴 가공 조제가 6,000,000Dalton 이상, 바람직하게는 8,000,000Dalton 이상, 보다 바람직하게는 10,000,000Dalton 이상의 분자량을 갖는, 양태 1에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0067] 3. 상기 아크릴 가공 조제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 50 내지 100wt%로, 그리고 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 (메트)아크릴산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체 단위를 0 내지 50wt%로 포함하는, 양태 1 또는 2에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0068] 4. 상기 아크릴 가공 조제가 관능성 단량체 단위를 50wt% 이하로 포함하는, 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0069] 5. 상기 아크릴 가공 조제가 유화 중합 공정에 의해 형성되는, 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0070] 6. 상기 아크릴 매트릭스 중합체가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 50 내지 100wt%로, 그리고 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 알파 메틸 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 (메트)아크릴산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 0 내지 50wt%로 포함하는, 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0071] 7. 상기 아크릴 매트릭스가, 상기 아크릴 매트릭스 중의 중합체의 중량을 기준으로 하여, 2 내지 95wt%의 하나 이상의 상용성 중합체를 추가로 포함하는, 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0072] 8. 상기 상용성 중합체가 폴리락트산 및 폴리비닐리덴 플루오라이드로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 양태 7에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0073] 9. 상기 아크릴 매트릭스가 5 내지 60wt%의 하나 이상의 충격 개질제를 추가로 포함하는, 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0074] 10. 상기 충격 개질제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 셸, 및 경질 코어를 갖는 코어 셸 충격 개질제인, 양태 9에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0075] 11. 상기 충격 개질제가, 메틸 메타크릴레이트 단량체 단위를 포함하는 셸, 및 -20℃ 이하의 Tg를 갖는 연질 코어를 갖는 코어 셸 충격 개질제인, 양태 10에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0076] 12. 상기 높은 분자량의 가공 조제가 1.5, 바람직하게는 2 내지 40, 가장 바람직하게는 3 내지 30의 다분산성 지수를 갖는, 양태 1에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.
- [0077] 12. 상기 아크릴 중합체 매트릭스가, 안정제, 가소제, 충전제, 착색제, 안료, 염료, 항산화제, 정전기 방지제, 계면활성제, 토너, 굴절률 정합 첨가제, 소광제, 가교결합된 중합체 비드, 특정한 광회절, 광흡수, 또는 광반사

특성들을 갖는 첨가제, 및 분산 조제로 구성되는 그룹으로부터의 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함하는, 양태 1 내지 11 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형.

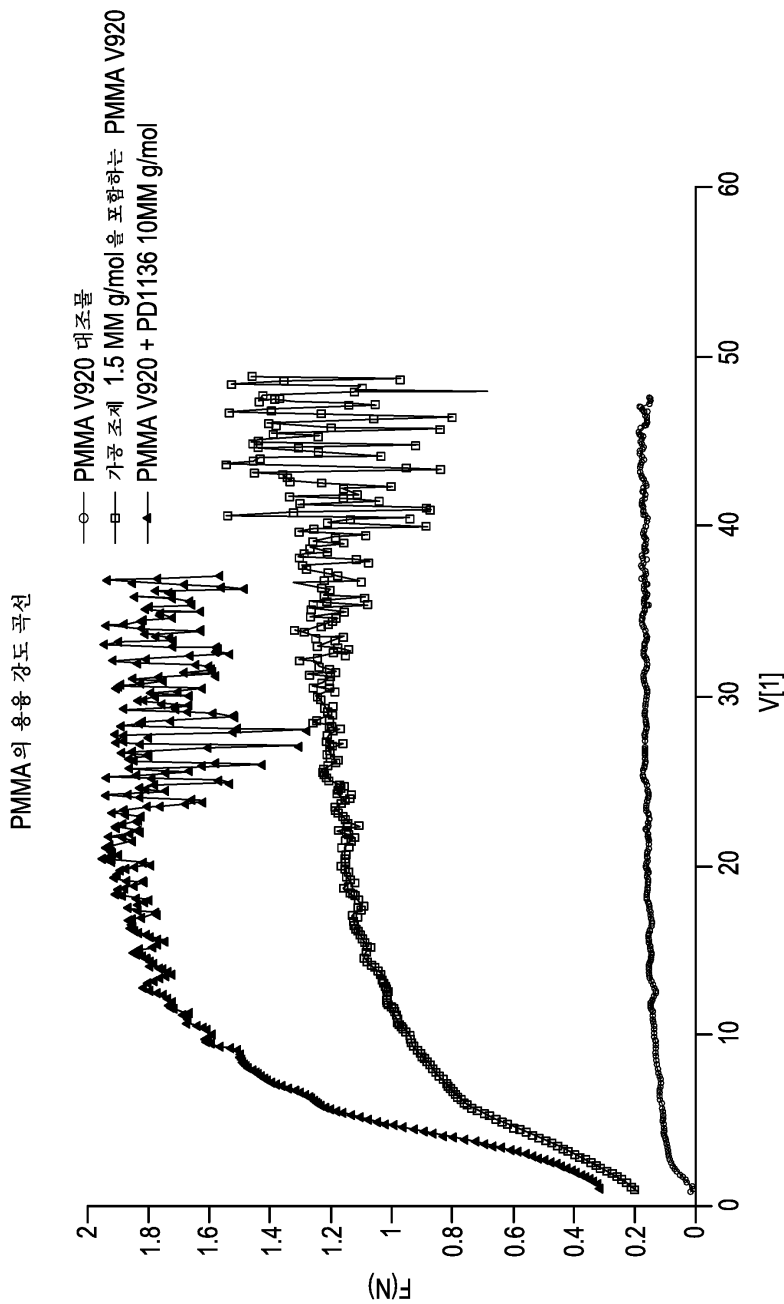
[0078] 13. 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 기재된 높은 용융 강도의 아크릴 제형으로 제조된, 물품.

[0079] 14. 상기 물품이 시트, 필름, 로드, 프로파일, 또는 공압출 시트, 필름, 프로파일, 또는 기재상에 공압출된 캡 스톱이거나, 고체 또는 발포체일 수 있는, 양태 13에 기재된 물품.

[0080] 15. 양태 13 또는 14에 기재된 물품의 제조방법으로서, 압출, 공압출, 사출 성형, 압축 성형, 필름 압출, 및 취입 성형으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법인, 양태 13 또는 14에 기재된 물품의 제조방법.

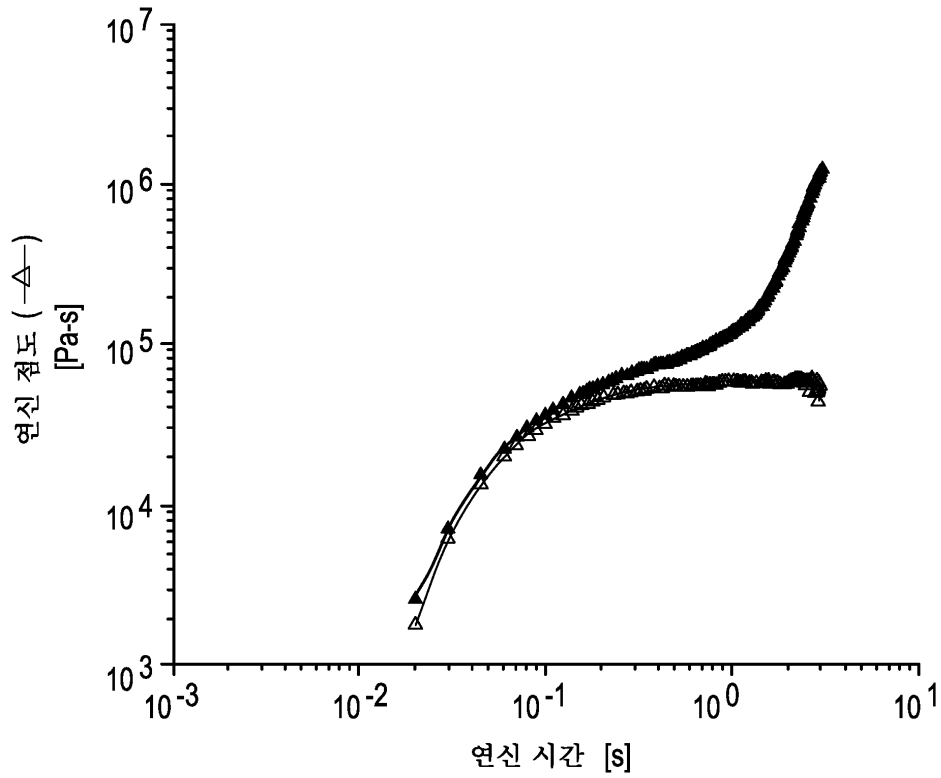
도면

도면1



도면2

변형률 경화 및 일시적 신장 점도 증가에
대한 높은 용융 강도의 효과



- △— PMMA V920NA 대조물
- ▲— PMMA V920NA +10% PD113b

도면3

230℃에서의 용융 점도 vs. 진동수

