



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 37/12 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0134919

(43) 공개일자 2006년12월28일

(21) 출원번호 10-2006-7006699

(22) 출원일자 2006년04월07일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년04월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/033440

국제출원일자 2004년10월07일

(87) 국제공개번호 WO 2006/038906

국제공개일자 2006년04월13일

(30) 우선권주장 60/509,178 2003년10월07일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 보겔, 랜달, 앨런
미국 198 델라웨어주 월밍톤 뉴게이트 레인 905
폴, 존, 더블유.
미국 77706 텍사스주 뷰몬트 애쉬다운 스트리트 4715
하우스만, 카를하인즈
스위스 아우베르니어 2012 아베세스 21

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 열성형성 다층 시트

(57) 요약

본 발명에 따르면, 이오노머 수지를 포함하는 제1 공압출된 투명 중합체층; 제2 공압출된 중합체층; 제2 공압출된 층 및 배킹층과 직접 접촉하는 제3 공압출된 열성형성 중합체 접착제층; 및 접착제층에 부착된 공압출된 배킹층을 포함하거나 그로부터 제조된 열성형성 다층 시트가 개시된다. 또한, 상기 다층 시트를 포함하거나 그로부터 제조될 수 있는 자동차 부품, 트럭 부품, 자동차 또는 트럭 차체 패널 또는 A등급 표면을 갖는 휴양용 차량의 부품 또는 패널과 같은 제품이 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- a. 에틸렌 및 공중합체의 중량을 기준으로 8 내지 25 중량%의, 35 % 이상이 금속 이온으로 중화된 C_3-C_8 α, β 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 공중합체의 결정성 이오노머 수지를 포함하며 비캣 (Vicat) 온도가 70 °C 이상이고 용융 지수가 5 미만인 제1층;
 - b. 이오노머 수지, 에틸렌 산 공중합체, 에틸렌 산 3원 공중합체, 또는 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하고, 안료, 염료, 플레이크 및 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 제2층;
 - c. 임의로, 제2 공압출된 층과 직접 접촉하고 에틸렌 산 공중합체, 에틸렌 산 3원 공중합체, 에틸렌 공중합체 또는 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 제3 접착제층; 및
 - d. 임의로, 접착제층에 부착된 배킹층
- 을 포함하거나 그로부터 제조된 열성형성 다층 시트.

청구항 2.

제1항에 있어서, 제1층의 이오노머 수지가 (1) 낮은 반응 온도, (2) 높은 반응기 압력, 또는 (3) 낮은 반응 온도 및 높은 반응기 압력의 조합에 의해 형성된 것인 시트.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2층이 (1) 이오노머 수지; (2) 에틸렌 산 공중합체; (3) 에틸렌 산 3원 공중합체; 또는 (4) 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하고, 안료, 염료, 플레이크 및 이들의 임의의 혼합물을 함유하며; 이들 각각은 제1층의 이오노머 수지와 가공 가능하며 안료, 염료, 플레이크 및 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 시트.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제3층이 (1) 이오노머 수지; (2) 에틸렌 산 공중합체; (3) 에틸렌 산 3원 공중합체; 또는 (4) 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 시트.

청구항 5.

제4항에 있어서, 제1층이 투명층이고, 에틸렌 및 공중합체의 중량을 기준으로 12 내지 18 중량%의 메타크릴산 또는 공중합체의 중량을 기준으로 10 내지 15 중량%의 아크릴산 (35 내지 75 %가 아연, 나트륨 또는 마그네슘을 포함하는 금속 이온으로 중화된)의 이오노머 수지를 주성분으로 하며; 제2층이 금속 이온으로 중화된 상기 이오노머 수지를 주성분으로 하고, 안료, 염료, 플레이크 및 이들의 혼합물을 함유하며; 제3층이 배킹층에 부착된 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌을 포함하고; 제4층이 폴리프로필렌의 랜덤 공중합체를 포함하는 시트.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 다층 시트를 포함하거나 그로부터 제조되는, 자동차 부품, 트럭 부품, 자동차 또는 트럭 차체 패널 또는 A등급 표면을 갖는 휴양용 차량의 부품 또는 패널을 포함하는 제품.

명세서

배경기술

본 발명은 고온 사용 등의 개선된 특성 및 개선된 내스크래치성을 갖고 자동차, 트럭, 휴양, 잔디 및 정원용 차량의 차체 패널 및 기타 부품으로서 유용할 수 있는 열성형성 시트에 관한 것이다.

장식용 차체 패널 제조 산업에서 자동차 및 트럭 패시어 (fascia) 부품 등의 부품 외형에 따라 형성되고, 사출 클래딩되어 강성도 및 취급성을 제공할 수 있으며, 추가의 도장이나 추가의 코팅의 도포를 필요로 하지 않는 만족스러운 피니시를 갖는 시트 재료가 바람직하다. 예를 들어 TPO (열가소성 폴리올레핀), 폴리에스테르, 폴리아미드, 벅슬로이 (BEXLOY; 등록 상표) W, 또는 다른 엔지니어링 수지 등의 재료로 사출 클래딩될 수 있는 투명한 상부층/채색된 층/접착제층/배킹층의 열성형성 다층 구조를 가져서, 부품의 트리밍을 벗어나 사출 클래딩된 부품의 추가의 도장 또는 피니시 처리를 필요로 하지 않고도 도어 패널, 후드, 패시어 부품, 예컨대 범퍼 또는 다른 자동차 또는 트럭 부품을 제조하는 것이 바람직하다.

WO 02/066249호는 자동차 외부 차체 패널과 같은 물품을 위한, 공압출된 안료/투명 코팅된 중합체 코팅을 개시하였다. JP 출원 소58(1983)-155953호는 자동차 및 트럭 외부 패널 및 부품을 위한 성형된 폴리올레핀 수지 적층체를 개시하였다. 또한, 착색된 층 상의 투명한 층에 대해 채색된 표면층의 내후성은 현저히 열등할 것으로 예상될 것이다.

고온 내성 및 개선된 스크래치, 손상 및 흠집 내성의 표면 특성을 갖는, 열성형 및 사출 클래딩될 수 있고, 내구성이고 내후성이며, 추가의 피니시 또는 코팅의 적용 없이 자동차 및 트럭의 외부에 사용될 수 있는 시트 재료에 대한 필요가 존재한다.

발명의 요약

본 발명은 이오노머 수지를 포함하는 제1 중합체층; 제2 중합체층; 제3 중합체 접착제층; 및 접착제층에 부착된 제4 또는 공압출된 배킹층을 포함하거나 그로부터 제조된 열성형성 다층 시트를 포함한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 다층 시트는,

a. 결정도를 증가시키는 조건 하, 예를 들어 비교적 낮은 오토클레이브 반응기 온도 및(또는) 높은 반응기 압력 하에 제조될 수 있는 이오노머 수지를 포함할 수 있는 제1층 또는 공압출된 투명 중합체층 (이오노머 수지는 공중합체의 중량을 기준으로 8 내지 25 중량%의 공단량체 함량을 갖는 에틸렌 및 35 % 이상의 산 잔기가 금속 이온, 바람직하게는 금속 이온의 혼합물로 중화되어 중합체층에 향상된 표면 특성을 제공하는 C_3-C_8 α, β 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 공중합체일 수 있고, 비캣 (Vicat) 온도가 70 °C 이상이고 용융 지수가 5 미만임);

b. 이오노머 수지, 에틸렌 산 공중합체, 에틸렌 산 3원 공중합체, 및 에틸렌 공중합체 또는 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리 에틸렌 (m-VLDPE)을 포함하거나 그로부터 제조될 수 있으며 안료, 염료, 플레이크, 첨가제 및 이들의 임의의 혼합물을 함유하는 제2층 또는 공압출된 중합체층;

c. 제2 공압출된 층 및 배킹층 (제4층)과 직접 접촉할 수 있고, 대안적 배킹층에 접착력을 제공하도록 제형될 수 있고 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리 에틸렌 (m-VLDPE)를 포함할 수 있는 제3 공압출된 열성형성 중합체 접착제층; 및

d. 접착제층에 부착된 공압출된 배킹층

을 포함하거나 그로부터 제조될 수 있다.

본 발명은 또한 다층 시트가 엔지니어링 중합체, 예컨대 TPO (열가소성 폴리올레핀), 이오노머 수지 및 폴리에틸렌의 블렌드, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 블렌드의 균 중 임의의 것과 열성형 및 클래딩되어 자동차 또는 트럭 부품 또는 패널, 휴양용 차량 등의 부품을 형성하는, 다층 시트로부터 형성 또는 제조된 성분을 포함할 수 있다.

"(메트)아크릴산"은 아크릴산 및 메타크릴산을 의미하고, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.

"화상 선영성" 또는 "DOI"는 실제 사물 그 자체에 비교한 착색된 피니시를 갖는 사물의 반사의 "해상도"의 척도이다. DOI는 ASTM 표준-284에서 표면에서의 반사에 의해 생성된 사물의 화상의 샤프니스로 특징되는 광택의 n-외관인 화상 광택 선영성으로 정의된다. DOI는 비와이케이-가드너 웨이브스캔 (BYK-Gardner Wavescan) DOI 기기로 측정할 수 있다. 자동차 산업에서, 평탄하거나 "A등급" 표면상의 만족스러운 피니시는 통상적으로 적어도 60, 바람직하게는 80 이상의 DOI값을 가질 것이다.

"광택"은 ASTM 표준-284에서 표면 반사광에 관련된 반사율의 n-각 선택도로써 정의되며, 사물의 반사된 하이라이트 또는 화상이 표면에 겹쳐질 수 있는 정도를 나타낸다.

중합체의 "비켓 온도"는 ASTM D 1525-70 등급 B에 따라 측정된다.

중합체의 "용융 지수" (MI)는 ASTM D 1238에 따라 조건 E (2190 g, 190 °C)를 이용하여 측정된다.

"헤이즈"는 ASTM 표준-284에서 표면으로부터의 반사의 관점에서 사물의 콘트라스트의 명확한 감소의 원인이 되는, 시편의 광택이 있는 표면에서 빛의 n-산란으로서 정의된다.

"A등급 표면"은 그 자체로 80 및 90 이상의 DOI 및 광택을 갖는 표면이다.

제1층 또는 공압출된 투명층은 통상적인 이오노머보다 더 높은 결정도를 갖도록 제조되며, 에틸렌, 및 공중합체의 중량을 기준으로 8 내지 25 중량%의 공단량체 함량을 갖고, 35 % 이상의 산기가 금속 이온으로 중화된 C₃-C₈ α,β 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 공단량체의 공중합체일 수 있으며 비켓 온도가 70 °C 이상이고 용융 지수가 5 미만인 이오노머 수지를 포함할 수 있다. 상기 층은 투명하지만, 투명하거나 층이 투명하게 보이도록 이오노머 수지와 동일한 굴절률을 갖는 안료를 함유할 수 있고, UV광 또는 기후에 노출되는 경우 1층 이상의 UV 흡수제 및 안정화제, 및 기타 첨가제 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 본 발명의 다층 시트 재료의 성형된 자동차 및 트럭 부품은 스크래치 및 흠집에 대해 내성이 있고 내고온성 및 내후성이며 통상 UV광 안정화제 및 흡수제를 함유하는 제1 투명층을 갖는다.

공압출된 중합체층의 제2층은 안료, 염료, 알루미늄 플레이크 등의 플레이크, 기타 첨가제 및 이들의 혼합물을 포함하는 착색되거나 채색된 층일 수 있다. 이오노머 수지가 상기 채색된 층을 위해 사용될 수 있다. 투명 및 채색된 층에 사용되는 이오노머 수지는 바람직하게는 제2층에 대해 동일한 수지이거나 매우 상용성인 이오노머 수지이고 우수한 층간 부착성을 갖는다. 상이한 2종의 수지가 투명층 및 채색층에 사용되는 경우, 수지들이 가공에 있어서 상용성이며 적합한 층간 부착성을 갖는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 다른 수지는 에틸렌 산 공중합체, 에컨대 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌/메타크릴산 공중합체; 에틸렌 공중합체, 에틸렌/산 3원 공중합체, 에컨대 에틸렌/비닐 아세테이트/아크릴산 중합체, 알킬기에 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌/(메트)아크릴산/알킬(메트)아크릴레이트 중합체, 에컨대 에틸렌/아크릴산/부틸 아크릴레이트 중합체이다. 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE)을 사용할 수 있다. 특히 적합한 m-VLDPE의 1종은 밀도 0.88 g/cm³의 옥탄 에틸렌 공중합체인 EXACT (등록상표) 8201 (엑손 모빌 코포레이션 (Exxon Mobil Corporation) 제조)이다. 또한, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체를 사용할 수 있다.

제2 착색층과 접촉할 수 있는 제3 공압출된 중합체층은 착색층을 배킹층에 결합시키는 접착제층일 수 있다. 이 접착제층을 위한 통상적으로 유용한 중합체는 상기 에틸렌/산 공중합체, 에틸렌/산 3원 공중합체, 에틸렌 공중합체, 에틸렌/(메트)아크릴산/알킬 (메트)아크릴레이트 중합체, 및 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE) 중 1종이다. 높은 수준의 접착력을 제공하기 때문에, 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE) 중합체가 특히 유용하다. 상기 EXACT (등록상표) 8201이 바람직한 중합체이다.

제4 공압출된 층은 열성형될 수 있도록 시트에 강성도 및 경직성을 제공하기 위한 임의의 다양한 엔지니어링 중합체일 수 있다. 대표적인 것은 폴리프로필렌 (TPO-열가소성 폴리올레핀), 폴리에스테르, 폴리아미드, 백슬로이 (등록상표) W (이오노머 수지와 폴리에틸렌의 블렌드)이다. 접착제층은 통상적으로 이오노머층 (제2층) 및 폴리프로필렌 공중합체 배킹층 (제4층) 사이에 높은 접착력을 제공하는 m-VLDPE 등의 특정 배킹층을 위해 맞춰질 필요가 있다.

본 발명의 시트 재료는 80 내지 450 μ 두께의 제1 중합체 투명층, 80 내지 600 μ 두께의 제2 중합체 채색층, 40 내지 500 μ 두께의 제3 접착제층 및 200 내지 800 μ 두께의 제4층을 가지며, 총 두께가 약 400 내지 1600 μ일 수 있다. 부품 형성

시, 상기 신규 시트 물질을 열성형한 후 비교적 두꺼운 엔지니어링 중합체의 층으로 클래딩하여 원하는 강성도 및 취급 능력을 갖는 생성 부품을 제공한다. 전형적으로 클래딩층은 자동차, 트럭, 정원 설비 등을 위한 것일 수 있는 부품 또는 패넌의 디자인에 따라 800 내지 4000 μ 두께일 수 있다.

제1 중합체층은 낮은 오토클레이브 반응 온도 및(또는) 높은 반응기 압력 조건을 이용하여 제조될 수 있는 이오노머 수지일 수 있으며, 금속 이온, 특히 아연, 나트륨, 마그네슘 및 이들의 임의의 혼합물로 중화되는 경우 종래의 방법을 사용하여 제조한 이오노머에 비해 개선된 스크래치 및 흠집 내성, 및 내온성을 갖는 표면층을 형성한다. 상기 제조 조건은 선형 알칸 폴리에틸렌 유사 분획 결정도를 증가시키며, 더 높은 전이 온도, 예컨대 비켓 온도 (적어도 70 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 75 내지 98 $^{\circ}\text{C}$ 임), 상승된 용점 및 목적하는 MI (용융 지수)를 제공한다. 통상적으로 이오노머는 0.7 % 초과 산 물 함량, 40 % 초과 산 관능기의 중화도, 및 5 미만, 바람직하게는 0.4 내지 4.0 범위의 MI (용융 지수)를 가질 수 있다.

잘 교반된 고압의 오토클레이브 반응기에서 제조된 이오노머는 통상적으로 높은 생산성을 제공하며 반응 용액의 용해도가 중합체 상 분리를 방지하기에 요구되는 용해도 파라미터 내이도록 조절된 조건하에 제조된다. 상기 기준을 충족하는 통상적인 반응 온도 및 압력 범위는 220 내지 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응 온도 및 26,000 내지 28,000 psi의 반응 압력이다. 이오노머 수지의 최종 사용 온도를 상승시키기 위해서, 중합체 중 선형 알칸 분획 결정도의 수준을 상승시킬 수 있으며, 이는 비켓 온도 등의 전이 온도 및 용점을 상승시킬 것이다. 220 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 반응기 온도, 28,000 psi 초과 압력, 또는 이들 조건의 조합하에, 다양한 최종 용도에 요구될 수 있는 상이한 수준의 결정도를 갖는 이오노머를 제조할 수 있다는 것이 당업자에게 공지되어 있다.

이오노머는 금속 이온으로 35% 이상 중화된, $\text{C}_3\text{-C}_8$ α,β 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 에틸렌의 직접 공중합체로부터 유도될 수 있다 (에틸렌-산 공중합체). "직접 공중합체"란 그 공중합체가 단량체들을 동시에 함께 중합하여 제조된 것임을 의미하는 것으로서, 이미 존재하는 중합체 쇄 상에 단량체를 부착시키거나 중합시키는 "그래프트 공중합체"와 구분된다. 그러한 이오노머의 제조 방법은 널리 공지되어 있고, US 3,264,272호에 기재되어 있다. 이오노머의 기초가 되는 직접 에틸렌-산 공중합체의 제조는 US 4,351,931에 기재되어 있다. 산 농도가 높은 에틸렌-산 공중합체는 단량체-중합체 상 분리 때문에 연속 중합으로 제조하기 어렵다. 그러나 이러한 어려움은 US 5,028,674호에 기재된 "공용매법 (co-solvent technology)"을 이용하거나, 산 농도가 보다 낮은 공중합체를 제조할 수 있는 압력보다 더 높은 압력을 사용함으로써 회피할 수 있다.

본 발명의 이오노머 공중합체를 제조하는데 사용되는 에틸렌-산 공중합체는 에틸렌과, $\text{C}_3\text{-C}_8$ α,β 에틸렌성 불포화 모노카르복실산, 특히 아크릴산 또는 메타크릴산의 공중합체이다. 바람직한 에틸렌-산 공중합체는 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌/메타크릴산이다.

이오노머 공중합체의 제조에 사용되는 에틸렌-산 공중합체는 사용되는 산 잔기, 특히 산 잔기의 분자량에 따라 많은 양의 산 잔기를 가질 수 있다. 에틸렌/(메트)아크릴산의 경우, 산 농도는 공중합체의 중량을 기준으로 10 내지 25 중량%, 또는 12 내지 20 중량%, 또는 12 내지 18 중량%일 수 있다. 특히 본 발명의 개시에 비추어, 당업자가 다른 산 잔기에 대해서도 목적하는 광택도 및 내마모성을 얻기 위한 "높은" 산 농도를 결정할 수 있다. 예를 들어, 유용한 산 공중합체는 에틸렌/12.5 % 아크릴산 및 에틸렌/15 % 메타크릴산을 포함한다. 일반적으로, 공중합체의 산 농도가 증가하면, 비켓 온도와 같은 전이 온도는 낮아지는 반면, 중화시켜야 할 산 잔기는 증가한다. 중화도 (산 농도와 중화도의 곱)가 높을수록, 정도 및 손상 내성이 개선될 수 있다. 표면 손상 및 내온성의 균형을 위해서 산 농도의 적당한 균형이 바람직하다.

중화 잔기는 금속 양이온, 예를 들어, 일가 및(또는) 이가 금속 양이온일 수 있다. 바람직한 금속 양이온에는 나트륨, 아연, 리튬, 마그네슘 및 칼슘, 또는 그러한 양이온들의 조합이 포함된다. 아연과 나트륨의 조합이 가장 바람직하다. 바람직한 중화도는 사용되는 에틸렌-산 공중합체 및 요구되는 특성에 따라 달라질 수 있다. 중화는 스크래치/손상 내성 및 경도를 만족스러운 수준으로 높일 수 있다. 산기의 중화율은 35 % 이상일 수 있다. 산의 농도 및 중화의 정도는 목적하는 구체적 특성의 달성을 위해 조정될 수 있다. 중화도가 높을수록 보다 경질의 생성물이 얻어지는 반면, 보다 온화된 중화는 보다 질긴 생성물을 제공한다.

이오노머는 또한 자외선 (UV) 광 안정화제, UV 흡수제, 산화방지제 및 열 안정화제, 투명 안료, 충전제, 미끄럼 방지제, 가소제, 기백제 등과 같은 성분을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 이들 성분은 이오노머 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 3.0 (바람직하게는, 약 1.0 내지 약 2.0) 중량부의 양으로 존재하지만, 보다 낮거나 높은 농도로 존재할 수 있다.

제2 공압출된 중합체층은 안료, 염료, 알루미늄 플레이크 등의 플레이크, 기타 첨가제 및 이들의 혼합물을 함유하는 착색된 또는 채색된 층일 수 있다. 이오노머 수지를 이러한 채색층에 사용할 수 있다. 채색층에 사용되는 이오노머 수지는 제1 투명층에 대해 상기한 임의의 것일 수 있고, 바람직하게는 제1층과 제2층간의 우수한 층간 접착성이 제공되는 것을 보장하도록 동일한 수지 또는 매우 가공 상용성인 이오노머 수지를 사용한다.

투명층 및 채색층에 2종의 상이한 수지를 사용하는 경우, 수지는 바람직하게는 가공시 상용성이고 적합한 층간 접착성을 갖는다. 이러한 채색층에 사용할 수 있는 다른 수지는 에틸렌 산 공중합체, 예컨대 에틸렌/아크릴산 및 에틸렌 메타크릴산 공중합체; 에틸렌/산 3원 공중합체, 예컨대 에틸렌/비닐 아세테이트/아크릴산 중합체, 에틸렌/아크릴산/부틸 아크릴레이트 중합체와 같이 알킬기에 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌/(메트)아크릴산/알킬(메트)아크릴레이트 중합체이다. 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE)을 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌/비닐 아세테이트 중합체를 사용할 수 있다. 상기 층에 사용되는 중합체는 투명층 뿐만 아니라 후속 도포되는 접착제층과 가공가능해야 한다.

제3 공압출된 중합체층은 제2 채색된 공압출된 중합체층 및 배킹층에 접착성을 제공할 수 있으며, 목적하는 특정 시스템에 맞춰질 수 있다. 유용한 중합체는 에틸렌/산 공중합체, 에틸렌/산 3원 공중합체, 에틸렌 공중합체, 에틸렌/(메트)아크릴산/알킬(메트)아크릴레이트 중합체 및 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE) 중 하나일 수 있다. 메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE) 중합체가 이오노머층과 폴리프로필렌층, 특히 폴리프로필렌의 랜덤 공중합체층간의 높은 수준의 접착력을 제공하기 때문에 특히 유용하다.

메탈로센 촉매된 초저밀도 폴리에틸렌 (m-VLDPE)은 연속 중합에 대한 당업계에 공지된 조건을 이용하여 제조된다. 통상적으로 0 내지 250 °C의 중합 반응 온도 및 대기압 내지 1000 기압 (110 MPa)의 압력이 사용된다. 현탁, 용액, 슬러리, 기상 또는 다른 중합 방법을 이용할 수 있다. 촉매에 대한 지지체를 사용할 수 있으나, 바람직하게는 촉매는 균일(가용성) 방식으로 사용된다. 본 발명에 사용되는 메탈로센 촉매된 폴리에틸렌을 제조하는 데 사용할 수 있는 적합한 공정 조건 및 촉매는 미국 특허 제5,324,800호, 동 제5,278,272호, 동 제5,272,236호, 동 제5,405,922호 및 동 제5,198,401호에 개시되어 있다. 바람직한 m-VLDPE는 0.86 내지 0.91 g/cm³의 밀도 및 0.5 내지 4.0 g/10분의 MI (ASTM D1238에 따라 측정됨)를 가질 수 있고, 이러한 m-VLDPE는 예를 들어 상기 개시된 EXACT (등록상표) 8021이다.

제4 공압출된 중합체 재료는 필요한 배킹 강성도 및 제3 중합체층이 부착되는데 요구되는 특성을 제공하는 임의의 다양한 중합체일 수 있다. 대표적으로 유용한 것으로는 TPO (열가소성 폴리올레핀), 폴리프로필렌, 벅슬로이 (등록상표) W 에틸렌/이오노머 수지, 폴리프로필렌 랜덤 중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 공중합체, PETG, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 블렌드, 폴리아미드, 및 폴리아미드 공중합체 등을 사용할 수 있다.

제조되는 생성물의 최종 용도, 즉 자동차 또는 트럭 부품에 요구되는 경우, 통상적으로 플라스틱 중에 배합되거나 코팅 조성물에 첨가되는 첨가제를 제1 및 제2 공압출 중합체층에 포함시킬 수 있다. 이들 요건 및 이들 요건을 충족시키기 위해 필요한 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다. 필요한 통상적인 재료는, 예를 들어 UV 흡수제, UV 힌더드 아민 광 안정화제, 산화방지제 및 열 안정화제, 가공 보조제, 안료 등이다. 이들 성분이 포함되는 경우, 이들은 바람직하게는 중합체 재료 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 3.0 (바람직하게는 약 1.0 내지 약 2.0) 중량부의 양으로 존재하지만, 보다 많거나 적은 양으로 존재할 수 있다.

부품이 자외선 (UV) 광에 노광되는 경우, 1종 이상의 UV 안정화제 및(또는) 흡수제를 포함하는 것이 바람직하다. 통상적인 UV 안정화제로는 힌더드 아민 광안정화제, 예컨대 비스(1,2,2,6,6 펜타메틸-4-피페리디닐 세바케이트) 및 디[4-(2,2,6,6-테트라메틸 피페리디닐)]세바케이트, 폴리[[6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸]아미노-s-트리아진-2,4-디일][2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜]이미노] 헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노], 치마소르브 (Chimassorb; 등록상표) 2020 (N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-1,4-피페리딜)-1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 중합체를 N-부틸-1-부탄아민 및 N-부틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘아민과 반응시킨 반응 생성물), 티누빈 (Tinubin; 등록상표) NOR 371, 트리아진 유도체 및 이들의 임의의 혼합물이 있다.

통상 유용한 UV 흡수제로는 벤조페논, 예컨대 히드록시 도데실옥시 벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 설펜기 함유 히드록시벤조페논 등; 트리아졸, 예컨대 2-페닐-4-(2',2'-디히드록시벤조일)-트리아졸; 치환 벤조티아졸, 예컨대 히드록시 페닐티아졸 등; 트리아진, 예컨대 트리아진의 3,5-디알킬-4-히드록시페닐 유도체, 디알킬-4-히드록시 페닐 트리아진의 황 함유 유도체, 히드록시 페닐-1,3,5-트리아진 등; 벤조에이트, 예컨대 디페닐을 프로판의 디벤조에이트, 디페닐을 프로

판의 3차 부틸 벤조에이트 등; 및 기타, 예컨대 저급 알킬 티오메틸렌 함유 페놀, 치환 벤젠, 예컨대 1,3-비스-(2'-히드록시벤조일)벤젠, 3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시 페닐 프로피온산의 금속 유도체, 비대칭 옥살산, 디아릴알라이드, 알킬히드록시-페닐-티오알칸산 에스테르, 및 비피페리딜 유도체의 힌더드 아민을 들 수 있다.

바람직한 UV 흡수제 및 힌더드 아민 광안정화제로는 이하 모두 시바 가이기가사(Ciba Geigy)가 시판하는 것인 티누빈(등록상표) 234 (2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀), 티누빈(등록상표) 327 (2-(3',5'-디-*tert*-부틸-2'-히드록시페닐)-5 클로로벤조트리아졸), 티누빈(등록상표) 328 (2-(2'-히드록시-3',5'-디-*tert*-아밀페닐)벤조트리아졸), 티누빈(등록상표) 329 (2-(2'-히드록시-5'-*tert*-옥틸페닐)벤조트리아졸), 티누빈(등록상표) 765 (비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트), 티누빈(등록상표) 770 (비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)테칸 디오에이트) 및 치마소르브 944 (2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 및 2,4,4-트리메틸-1,2-펜탄아민과의 N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산디아민 중합체가 있다.

열안정화제로는 이하 모두 시바 가이기가사가 시판하는 것인 이르가녹스(등록상표; IRGANOX) 259 (헥사메틸렌 비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 이르가녹스(등록상표) 1010 (3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시벤젠프로판산의 2,2-비스-3-3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐-1-옥소프로폭시메틸 1,3-프로판디일 에스테르), 이르가녹스(등록상표) 1076 (옥타데실 3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 이르가녹스(등록상표) 1098 (N,N-헥사메틸렌 비스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시히드로신나아미드), 이르가녹스(등록상표) B215 (이르가녹스(등록상표) 1010과 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트의 33/67 블렌드), 이르가녹스(등록상표) B225 (이르가녹스(등록상표) 1010과 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트의 50/50 블렌드) 및 이르가녹스(등록상표) B1171 (이르가녹스(등록상표) 1098과 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트의 50/50 블렌드)가 있다.

안료로는 투명 안료, 예컨대 무기 규산질 안료(예를 들면 실리카 안료) 및 통상적인 안료 모두를 들 수 있다. 통상적인 안료로는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 및 산화철; 금속 수산화물; 금속 플레이트, 예컨대 알루미늄 플레이트; 크로메이트, 예컨대 납 크로메이트; 설퍼드; 설페이트; 카르보네이트; 카본 블랙; 실리카; 활석; 고령토; 프탈로시아닌 블루 및 그린, 오르가노 레드; 오르가노 마룬 및 다른 유기 안료 및 염료를 들 수 있다. 고온에서 안정한 안료가 특히 바람직하다. 안료는 일반적으로 안료가 혼입될 재료와 동일하거나 상용성일 수 있는 분산 수지와 안료를 혼합하여 밀베이스(millbase)로 제형된다. 안료 분산액은 샌드 그라인딩, 볼 밀링, 마모기 그라인딩 또는 2롤 밀링과 같은 통상적인 수단에 의해 형성된다. 일반적으로 필요하거나 사용되지는 않지만, 다른 첨가제, 예컨대 유리 섬유 및 무기 충전제, 미끄럼 방지제, 가소제, 기백제 등을 혼입시킬 수 있다.

다층 시트 재료로부터 부품 또는 패널을 형성할 때, 클래딩 재료는 가공 가능하며 높은 수준의 접착력을 제공하는 재료를 제공하는, 상기 제4층에 사용되는 임의의 재료일 수 있다. 유용한 클래딩 재료는 TPO, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 상기 재료의 충전된 상대물, 및 자동차, 트럭 및 휴양용 차량의 부품 및 패널의 제조에 통상적으로 사용되는 높은 계수를 갖는 다른 수지를 포함할 수 있다.

시트 재료는 당업자에게 공지된 용융 공-압출 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 시트 재료는 그의 각종 층들을 위한 중합체 성분들의 각각을 별개의 압출기에 충전하고, 성분을 용융시키고, 용융된 성분을 파이프를 통해 상이한 흐름을 압출 다이 매니폴드로 들어가기 바로 직전에 단일 흐름 스트림으로 층으로 쌓는 공급 블록으로 펌핑함으로써 형성된다. 다층의 용융 커튼(curtain)은 압출 다이를 빠져나와, 냉각되는 다층 시트 재료를 틈 또는 간극을 통해 맞물림 회전 이동 롤로, 이어서 통상적으로 제3 냉각 롤러로 및 후속하여 분리(take-off) 시스템을 통해 시트를 분리 시스템으로 끌어당기는 두 롤러 사이의 또 다른 간극으로 전달하는 이동 롤 상에 퇴적된다. 이러한 배열은 고광택의 시트에 대해 일관된 피니시를 제공하고, 두께가 균일한 시트를 형성한다.

대안적인 방법을 이용하여 시트를 형성할 수 있다. 상기한 바와 같이, 시트의 다른 층은 공급 블록으로 펌핑되어 층들을 합한 후 압출 다이로 흘러보내진다. 이 경우, 다이는 압출 취입 성형 작업에 도움을 주어 원형 다이로부터 튜브가 형성되고 용융된 다층 튜브가 성형 도구 내에 포획된 상태로 가스가 주입되어 외형을 갖는 형상을 형성한다.

통상의 UV 안정화제 및 기타 첨가제를 첨가하여 시트 재료로 형성된 부품은 장기간 자외선광에 노출되었을 때 내후성이 고 안정할 수 있다. 상기 부품은 예를 들어 CIE 1976 (CIE LAB) 컬러 스케일을 이용하여 측정하여 외부 적용에 사용되는 성형품에 필요한 낮은 색 변화를 나타낸다. 이들은 크세논-아크 내후성 시험기(SAE J1960) 중에서 2500 kJ/m²에 노출되었을 때 약 3 미만(자동차 외부 적용에 적합한 것으로 간주되는 수준)의 AE 색 변화값을 나타낸다. 80 이상의 DOI 및 우수한 흡집 내성을 갖는 개선된 자동차 패시어를 제조할 수 있다.

본 발명의 신규한 다층 시트 재료의 표면 특성을 특정하는 데 나노 스크래치 시험이 이용되며, 시험 장치는 미국 특허 제 6,520,004호에 기재되어 있다. 나노 스크래치 시험은 특정할 표면을 침투 및 스크래치를 생성하기 위한 미소 압자를 이용하여, 인가된 힘 및 침투 깊이 및 길이를 함께 기록한다. 내과괴성은 표면을 특정하기 위해 사용되는 변수이다. 내과괴성은 표면 파괴가 일어날 때 인가된 수직력이다. 내과괴성은 주요 파라미터인데, 이는 표면 파괴가 비숙련자에게 보다 현저한 흠집을 야기하기 때문이다. 더 높은 내과괴성은 압자로 표면을 파괴하는 데 더 큰 힘이 필요하다는 것을 나타낸다.

실시예

이하의 실시예는 본 발명을 예시하며, 그의 범위를 한정하는 것은 아니다. 달리 지시되지 않는 한 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

2 또는 4개의 압출기를 갖는 압출 라인 상에서 실시예의 다층 시트를 제조하였다. 사용된 공압출기 라인은 흐름을 접촉된 층들로 합하기 위한 목적으로 공압출 공급 블록으로 배열되었다. 별법으로서, 개별적인 흐름은 미세한 메쉬의 편평한 스크린 필터 또는 뎀스 필터 (depth filter) 매질 요소로 여과한 후 공급 블록에 도입될 수 있다. 공급 블록으로부터 배출되어 코트 행어 (coat hanger) 유형의 압출 다이에 보내지기 전에 층들을 합하기 위해 공급 블록 내에서 흐름 경로를 설정하였다. 다이로부터 배출되는 합쳐진 층들은 제1 롤과 간극을 형성하는 제2의 고도 연마된 맛물림 회전 롤 직전에 금속 롤러 상으로 용융된 커튼으로서 흐른다. 시트는 고도 연마된 표면과 그의 원주의 대략 1/2로 접촉한 후 분리 롤러 시스템 중 제3 롤에 고형화 플라스틱을 놓는다. 이어서 시트는 롤러 사이의 다른 간극 시스템으로 보내져서 시스템 내에서 시트를 잡아당긴다. 시트는 이어서 코어 상으로 롤링되어 시트의 롤을 생성하거나 길이에 맞춰 절단 및 적층된다. 생성된 시트 구조물은 두께 3-5 mil (76-127 μ)의 투명층/두께 8-11 mil (203-279 μ)의 채색층을 갖는다. 상기 투명층 채색층 시트는 이하의 시험을 목적으로 형성되었다.

본 발명의 신규 시트 재료를 형성하기 위해 두께 2 내지 4 mil (51 내지 102 μ)의 접착제층/11-15 mil (203-381 μ) 배킹층을 상기 투명층 및 채색층과 공압출하였다. 생성된 전체 시트 구조물의 두께는 대략 30 mil (760 μ)이었다.

2층 공압출 구조물 중 투명 및 채색층에 이하의 수지를 사용하였다.

S 9910 (설린 (Surlyn; 등록상표) 9910) - 15 % 아크릴산/에틸렌 공중합체. 용융 지수 약 0.7로 아연 금속으로 중화되었으며, 비켓 온도 62 °C 및 용점 84 °C임.

S9910 (자주색) - 동일 중합체이며 자주색을 제공하도록 안료를 함유함.

S 8920 (설린 (등록상표) 8920) - 15 % 아크릴산/에틸렌 공중합체. 용융 지수 약 0.9로 나트륨 금속으로 중화되었으며, 비켓 온도 58 °C 및 용점 84 °C임.

S 8920 (자주색) - 동일 중합체이며 자주색을 제공하도록 안료를 함유함.

SEP699-1 및 SEP1068-1 - 12.5 % 아크릴산/에틸렌 공중합체. 용융 지수 1로 나트륨 금속으로 중화되었으며, 비켓 온도 75-80 °C이며 낮은 반응 온도 조건하에 제조됨.

SEP 1068-2 - 12.5 % 아크릴산/에틸렌 공중합체. 용융 지수 1로 중량비 75/25의 Zn/Na로 중화되었으며, 비켓 온도가 75-80 °C인 것을 제외하면 상기와 동일함.

실시예 1

이하의 10 개의 투명층/채색층 시트 구조물을 상기한 바와 같이 제조하여 내과괴성을 시험하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

| 시트 | 투명층 | 채색층 | 내과피성 (mN) |
|---------|------------|--------------|--------------|
| (621-6) | S 8920 | S 8920 (자주색) | 7.0 |
| 501-4 | S 9910 | S9910 (자주색) | 17.8 |
| 605-2 | S 9910 | S9910 (자주색) | 16.3 |
| 621-1 | S 9910 | S 9910 비채색 | 14.5 |
| 621-5 | S 9910 | S 8920 (자주색) | 16.5 |
| 621-2 | SEP1068-1 | S 9910 비채색 | 8.8 |
| 621-3 | SEP 1068-1 | S9910 (자주색) | 14.3 |
| 501-5 | SEP 699-1 | S 9910 (자주색) | 16.0 |
| 621-4 | SEP 1068-2 | S 9910 (자주색) | 27.0 |
| 621-4 | SEP 1068-2 | S 9910 (자주색) | 24.3 |

표 1은 낮은 반응 온도 및 혼합 이온 중화된 이오노머의 투명층 (SEP 1068-2)이 현저하게 높은 내과피성을 갖는다는 것을 나타낸다. 이 층에서 파괴를 유발하기 위해서는 훨씬 높은 수직력이 필요했다. 파괴는 표면 외관에서 감지할만한 흠집 결함을 더 많이 유발하기 때문에 중요하다. S9910 투명층은 중간 정도의 파괴 에너지를 갖는다. 나트륨 이온으로 중화시킨 이오노머 SEP 1068-1의 투명층이 SEP 1068-2 (Na/Zn의 블렌드로 중화시킴) 보다 더 낮은 내과피성을 갖는다는 것에 주목해야 한다. S 8920은 가장 낮은 성능의 재료였으며 낮은 내과피성을 가졌다.