

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08J 5/18

C08F 297/00

C08F 293/00

(11) 공개번호

10-2005-0114699

(43) 공개일자

2005년12월06일

(21) 출원번호 10-2005-7018110

(22) 출원일자 2005년09월26일

번역문 제출일자 2005년09월26일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2004/000713

국제출원일자 2004년03월23일

(87) 국제공개번호

WO 2004/087796

국제공개일자

2004년10월14일

(30) 우선권주장

03/03681

2003년03월26일

프랑스(FR)

03/11174

2003년09월24일

프랑스(FR)

(71) 출원인

아르코마

프랑스 92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자

게레 올리비에

프랑스 에프-64230 마제롤 루뜨 뒤 락 6

제라르 뻬에르

프랑스 에프-64230 드기 뒤편 데 마놀리아 8

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 아크릴 필름의 합성/제조를 위한 신규 방법

요약

본 발명은 치환된 니트록사이드의 알콕시아민 유도체의 존재하에 조절 라디칼 중합반응으로 수득되는 블록 공중합체의 용도에 관한 것으로, 구상중인 응용에 필수적인 기계적 물성을 갖는, 완전히 투명한 아크릴 필름의 제조를 위한 것이며, 이에 따라 상기 필름은 기계적 스트레스 및 넓은 온도 범위 하에서도 그 투명성을 유지한다. 총 두께는 40 내지 300 μm 의 범위에 있으며, 바람직하게는 70 내지 90 μm 이다. 상기 필름은 2 미만의 헤이즈 및 50 % 초과 파단신장을 갖는다.

대표도

도 1

색인어

아크릴 필름

명세서

기술분야

본 발명은 아크릴 물질 분야, 상세하게는, 임의의 열가소성 물질 코팅용으로 고안된 아크릴 물질, 더욱 상세하게는, 단일층 아크릴 필름 분야에 관한 것이다.

배경기술

아크릴 수지는 뛰어난 광학 특성과 제조의 용이성으로 인해 그 사용이 점차 증가 되어지고 있는 열가소성 중합체이다. 특히, 광택이 나는 외관, 고도의 투명성, 최소 90%의 광투과도, 경도, 열성형에 대한 적합성, 및 노화, 특히 대기 물질(atmospheric agent) (더욱 특히 UV 조사)에 대한 내성은 아크릴 수지의 주목할 만한 특성으로 언급될 수 있다.

이러한 이유로 인해, 노화에 대한 내성에 한계가 있는 플라스틱 성분을 보호하기 위한, 투명하면서도 연성의 아크릴 필름을 제조하는 것이, 기술적인 면과 심미적인 면 모두에서, 중요하다. 이는, 아크릴 필름이, 특유의 아크릴 성질로 인해, UV 조사 (내구성)에 대해 내성이 강하고, 그것이 증착된 성분에 이와 동일한 성질을 부여하는 것이 가능한면서도, 메타크릴 물질의 쉽게 부서지는 성질로 인해, 코팅되어 결합된 성분을 쉽게 부서지게할 위험성이 존재하기 때문이다.

따라서, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체), PVC(폴리(비닐 클로라이드)), PC(폴리카르보네이트), PP(폴리프로필렌) 및 PS(폴리스티렌)으로 이루어진 성분 상에 증착되기에 충분히 연성인 아크릴 물질을 제조하는 것은 매우 중요한 과제라 할 수 있겠다.

이러한 목적을 이루기 위한 적절한 제조 기술로, 인-몰드 데코레이션(in-mold decoration)기술이 특히 고려될 수 있다.

상기 기술에 따라, 바람직하게는 롤(roll)의 형태로 보관되는 아크릴 필름을 첫번째 단계(이른바 코라미네이팅 단계(colaminating stage)라 불리는 단계에서 또 다른 열가소성 필름 또는 기관과 연속적인 고온 결합에 의해 선택적으로 선행된다)에서 원하는 구조(geometry)로 예비성형하여, 바람직한 목적물 형성을 위해 고안된 몰드의 내부면에 부착되도록 한다.

두번째 단계에서는, 용융된 열가소성 수지를 몰드 내에 주입하고, 필름과 접촉시켜, 이 필름이 상기와 같이 형성된 목적물의 표면에 부착되도록 한다.

이 기술의 특히 바람직한 구현예에서는, 적합한 장치를 이용하여, 상기 두 단계를 동시에 실행하도록 한다. 이 구현예는 필름 삽입 몰딩(FIM, film insert molding)이란 개념으로 표시할 수 있다.

이 기술에서 사용되는 아크릴 필름은 있는 그대로, 즉 그 투명성을 유지한 채로 사용할 수 있다. 또한, 광택이 나는 외관을 유지하는 상태로, 착색할 수도 있다. 최종적으로, 아크릴 필름상에, 특정 인쇄 공정을 통해, 소비자에게 정보를 전달하는데 적합한 디자인, 패턴, 이미지 또는 캐릭터를 부여할 수 있다. 인쇄 예로서, 나무의 외관을 본뜬 디자인의 인쇄를 들 수 있다.

투명한 아크릴 필름상에 인쇄된 디자인 또는 패턴은, 특히 FIM에 의해, 열가소성 수지로 이루어진 목적물의 표면에 상기와 같이 적용될 수 있다. 이와 같이 인쇄된 필름은 이와 같이 코팅된 목적물의 노화를 개선시킨다. 더욱이 상기 필름의 두 표면 중 기관과 접촉하는 일면에 패턴 또는 디자인이 인쇄되기 때문에, 상기 패턴 역시 대기 물질의 접촉으로부터 보호되고, 특히 바람직한 디자인을 부각시키는 시각 효과가 추가된다.

현재 이러한 제품을 제조하는 여러 방법 중, 하기의 두 가지를 고려할 수 있다: 그 첫번째는 아크릴 수지와, 충분한 양의 코어-셸(core-shell) 형 충격 개질제(로엠 WO 99 29766 및 US 6 420 033 B1, 스미토모 EP 1000 978 A1, 미쓰비시 레이온 EP O 763 560 A1)를 블렌딩(blending)하여 연성이 되게 하는 방법이다.

미국 특허 6147162는 50 내지 95%의 특정 아크릴 수지와 탄성체 층을 포함하는, 5 내지 50 %의 다중층 아크릴 중합체를 포함하여 이루어진 조성물로부터 제조되는 단일층 아크릴 필름을 개시한다. 상기 중합체 (충격 개질제라는 명칭으로 당업계의 당업자에게 공지되어 있다)가 아크릴 수지 내에 분산된다. 이 필름은 FIM 기술에 적합하며, 이와 같이 코팅된, 우수한 표면 경도를 갖는 목적물을 제공한다.

EP 1000978 A1 역시 50 내지 95 %의 특정 아크릴 수지, 및 FIM 기술을 통한 코팅에 적합하고 향상된 표면 경도를 갖는, 5 내지 50 %의 충격 개질제를 포함하는 조성물로부터 제조되는 단일층 아크릴 필름을 개시한다. 더욱이, 이 문헌은 라미네이트된 필름(다시 말해, 다중층 필름)과, 더욱 특히, 내부층이 상기 조성물로 이루어지고, 외부층은 충격 개질제가 없는 아크릴 수지로 이루어진 이중층 필름을 개시한다. 뛰어난 표면 경도를 갖는 것으로 보이는 상기 이중층 필름은 더욱이 롤의 형태로부터 풀어 헤쳐질 수 있다.

미국 특허 644298 B1은 라미네이트된 (또는 대안적으로 다중층) 아크릴 필름, 즉 아크릴 수지와, 소위 유연층(flexible layer)이라 불리는 아크릴 탄성체(충격 개질제에 대응한다)의 분체를 함유하는 층을 포함하는 아크릴 필름을 개시한다. 또한, 두 개의 표면층이 유연층의 두 표면에 개별적으로 결합되는 삼중층 시스템을 개시한다. 이러한 다중층 필름은, 충격 개질제의 존재와 관련된 수지의 착색된 것이 표백되거나 바래는 것을 방지하면서, 착색 처리를 향상시켜 줄 수 있다. 이 특허는 필름의 총두께에 대한 유연층의 두께 비율이 50 내지 100 %, 바람직하게는 60 과 100 %의 사이에 있도록 주의할 것을 권장한다.

한편, 후자의 경우, 아크릴 필름 상의 인쇄를 위한 고도로 자동화된 산업 공정 과정에서, 아크릴 필름이 로터리 인쇄 기계를 통과하는 동안 매우 높은 인장 스트레스를 받게 되며, 따라서, 이를 극복하기 위해서는, 매우 높은 파단신장(주위의 대기 온도에서 측정된다.), 예를 들어, 50% 초과, 바람직하게는 60% 초과,의 파단신장이 반드시 요구된다.

인쇄 장치에서 필름이 롤들을 통과하고, 또한 그러한 장치에 연속적으로 투입되기 위해서 롤의 상태로 감기려면, 300 내지 1800 MPa, 바람직하게는 500 내지 1200 MPa의 인장 탄성률 (또는 영률 (young's modulus))에 해당하는 매우 높은 유연성이 요구된다.

충분한 양의 코어-셸형(core-shell type) 충격 개질제를 아크릴 수지와 블렌딩시키는 이 방법은, 코어-셸 분체의 크기가 50 nm 이상이기 때문에, 물질의 투명성이 상기 분체와 아크릴 수지의 굴절률의 적절성에 의해서만 확보된다는 제한이 있다. 상기 적절성은 오직 정해진 온도 범위 내에서만 유효하며, 이 온도 범위를 벗어나면 물질이 백화된다.

두번째 방법 역시 투명성의 문제를 해결하고자 한다: 이 방법은 $(A)_n-B$ 형 블록 공중합체를 이용하는 것으로 이루어지며, 여기서 A는 PMMA와 혼화성인 블록, 그리고, B는 낮은 유리 전이 온도를 갖는 아크릴 블록이다. 이러한 제품은 나노 규모의 아크릴레이트 영역과 메타크릴레이트 영역으로 구성된다고 할 수 있다. 이러한 영역들은 작은 크기로 인해 가시 파장(visible wavelength)에서 온도에 무관하게 높은 투명성을 갖는다.

따라서, Kaneka (특허 공보 JP2000-397401)는 필름으로 사용하기 위해 최대 95 %의 블록 공중합체로 이루어지는 물질을 청구한다. 하지만, 상기 특허가 이 블록 공중합체의 장점을 명시한다 할지라도, 이 발명은 이러한 물질의 제조 외에 PMMA 단일중합체의 블렌딩 및 블록 공중합체의 블렌딩을 요구하기 때문에, 상업적인 관심을 받는데에 한계가 있다. 게다가, 이 발명은 이러한 공중합체를 합성하기 위해 구리 착물을 이용한 촉매작용을 사용하는데, 이는 수지의 투명도가, 가능한 고도로 착색된 분자인 구리 착물만큼 좋아야 하는 응용에 매우 부적합하다. 더욱이, 이 발명에 개시된 블록 공중합체를 아크릴 필름의 제조에 사용하기 위해서는, 코어-셸 첨가제를 5 내지 95 % 사이의 양으로 블렌딩하여야 한다. 이러한 블렌딩은 필름의 제조에 있어 추가되는 단계로 구성될 뿐 아니며, 첫번째 필름 제조 방법(코어-셸 분체의 존재하에 광학 특성을 유지)에서 언급되었던 단점들과 동일한 이유로 인해, 발명의 범위를 제한하게 된다.

발명의 상세한 설명

출원인 회사는, 상기한 문제점을 해결하고자 하는 과정에서, 우수한 내구성, 외부의 충격에 대한 내성 및 기계적 특성, 우수한 투명성을 갖는 필름의 제조에 있어서, 공지된 블록 공중합체의 군에서 신중히 선택된 몇몇 블록 공중합체가 추가의 코어-셸 첨가제 없이 상기한 목적을 이루는 것을 가능하게 한다는 것을 알아내었다. 본 발명의 특이할 만한 사항은 적어도 95 %의 블록 공중합체를 포함하는 필름을 제조한다는 것이다.

본 발명의 공중합체는, 하기와 같이, 니트록사이드의 존재 하에 조절된라디칼 중합(controlled radical polymerization)을 통해 수득한다.

특히, 본 발명은 300 MPa 내지 1800 MPa의 모듈러스와 높은 투명성을 갖는 아크릴 필름을 제조하는 데 필요한 블록 공중합체의 화학적 조성물을 개시한다.

본 출원인 회사는 "화학적 조성물"이란 표현을 사용하여, 각 블록을 형성하는 데 관여하는 단량체들의 성질, 이 단량체들의 비율, 수평균 및 중량 평균 질량과 최종 물질(final material)중의 공중합체의 수준을 상술하고자 한다.

따라서, 본 발명의 목적은 필름을 물의 형태로 보관하는 데 요구되는 매우 양호한 유연성을 제공하는 탄성물과 함께, 투명성의 품질을 유지하면서, 동시에 매우 높은 파단신장(특히, 인쇄 장치의 통과를 견뎌낼 수 있도록 함)을 갖는 아크릴 필름을 제조하는 것이다.

본 발명의 필름은 하기를 포함하는 조성물로부터 출발하여, 압출과 같은 열가소성 물질의 전환 기술에 의해 수득되는 필름이다:

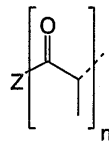
- 화학식 (A)_m-(B)_n-I 에 대응하는 하나 이상의 블록 공중합체 95 내지 100 중량% 및

- 공중합체의 A 블록에 대응하는 조성을 갖는 하나 이상의 중합체 0 내지 5 중량%

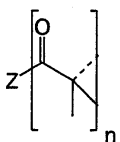
[여기서, n 은 2 이상의 정수이고, m 은 n 이하의 정수이고, B 는 아크릴 단량체 (b₁) 60 중량% 이상을 포함하는 단량체 혼합물 (B₀) 의 중합에 의해 수득되는, 공유 결합에 의해 코어 I 에 직접 결합된 중합체 블록이고, A 는 메타크릴 단량체 (a₁) 60 중량% 이상을 포함하는 단량체 혼합물 (A₀) 의 중합에 의해 수득되는, 공유 결합에 의해 B 블록에 직접 결합된 중합체 블록이다.].

코어 (I)는 n (2 이상)개의 탄소 원자를 갖는 유기기이며, 상기 탄소 원자에는 이들의 원자가 중 하나에 의해 B 블록이 결합된다. I 는 하기의 화학식 I a, I b 및 I c에 해당된다:

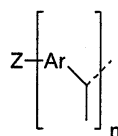
화학식 I a



화학식 I b



화학식 I c



식 중, I a, I b 및 I c는 후술될 해당 알콕시아민의 열 분해로부터 생성되며 (화학식 II), 여기서, Ar는 치환된 방향족기를 나타내고, Z는 분자 질량이 14 이상인 다관능성 유기 또는 무기 라디칼을 나타낸다. Z는, 화학식 I a에서 n개의 아크릴형 관능기이고, 화학식 I b에서는 n개의 메타크릴형 관능기이고, 화학식 I c에서 n개의 스티릴형 관능기이다. 본 발명의 비제한적 예로, Z는 폴리알콕시, 특히, 1,2-에탄디옥시, 1,3-프로판디옥시, 1,4-부탄디옥시, 1,6-헥산디옥시, 또는 1,3,5-트리스(2-에톡시)시아누르산 라디칼과 같은 디알콕시기; 폴리에틸렌아민과 같은 폴리아미노아민기; 또는 1,3,5-트리스(2-에틸아미노)시아누르산; 폴리티옥시기; 또는 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트기일 수 있다. Z는 무기기, 예를 들어 Mⁿ⁺O_n⁻과 같은 유기 금속 착물; Z와, 아크릴, 메타크릴 및 스티릴기 사이에 나타나는 결합에 대응하는 산소 원자의 두 번째 원자가일 수도 있다. M은 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 또는 주석 원자일 수 있다.

B는, 공유결합에 의해 코어 I에 직접 결합되고, 적어도 60 중량%의 아크릴 단량체 (b_1)를 함유하는 단량체 혼합물 (B_0)의 중합 반응에 의해 수득되는 중합체 블록이다. 이것은 0°C 미만의 유리전이온도 (T_g), 40000 내지 200000 g/mol의 중량 평균 질량 (M_w), 및 1.1 내지 2.5, 그리고 바람직하게는 1.1 내지 2.0의 다분산지수(PI)를 보인다. 본 발명에 따라, 단량체 혼합물 B_0 는 하기를 포함한다:

- 부틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트와 같은, 2 개 이상의 탄소 원자 및 바람직하게는 4 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬쇄를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴로부터 선택되는 아크릴 단량체 (b_1) 60 내지 100 중량%.

B 블록의 구조에 관여하는 다른 단량체 (B_2)는, 에틸렌, 비닐 및 이와 유사한 단량체들과 같은, 라디칼 경로에 의해 중합될 수 있는 단량체들로부터 선택된다.

A 블록은 필름으로 피복되는 것이 바람직한 물질과 우수한 친화력을 나타내야 한다.

본 발명에 따른 A 블록은 50°C 를 초과하는 T_g 를 낸다. 이는 하기를 포함하는 단량체 혼합물 (A_0)의 중합에 의해 수득된다:

- 메틸, 부틸, 옥틸, 노닐 또는 2-에틸헥실 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 또한 메타크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 또는 알콜, 아마이드 또는 아민 관능기를 포함하는 임의의 메타크릴레이트와 같은 관능성 메타크릴 유도체로부터 선택된 하나 이상의 메타크릴 단량체 (a_1) 60 내지 100 중량%,

- 말레산 무수물과 같은 무수물로부터 선택된 하나 이상의 단량체(a_2), 스티렌 또는 그 유도체, 특히 α -메틸스티렌과 같은 비닐방향족 단량체, (b_1)에 대응하는 단량체 0 내지 40 중량%.

게다가, 혼합물 A는 B 블록에 사용된 단량체의 일부를 포함할 수 있다. 혼합물 A에 포함된 일부는 A 블록에 사용된 단량체 혼합물의 최대 20 %를 넘지 않는다.

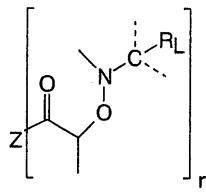
블록 공중합체 (A)_m-(B)_n-I의 중량 평균 분자량 (M_w)은 80000 g/mol 내지 300000g/mol 이고, 다분산도는 1.5 내지 2.5이다.

B 블록으로부터 얻어지는 단량체들이 A 블록의 성분일 수 있다면, 상기 공중합체를 충분히 상술하기 위해, B 블록에 적합한 단량체들의 총 함유량과, B 블록과 A 블록의 비율을 구체화하는 것이 바람직하다. 이 두 비율은 반드시 동일할 필요는 없다.

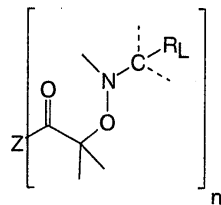
공중합체 (A)_m-(B)_n-I은 60 내지 10 중량%의 단량체(B_0)를, 바람직하게는 50 내지 25 중량%를 함유한다. 블록 공중합체 내 B 블록의 비율은 10 내지 50 %이고, 바람직하게는 20 내지 50 %이다.

따라서, 공중합체 (A)_m-(B)_n-I의 제조 공정은, 알콕시아민 형 개시제에 의해, B 블록에 필수적인 단량체(들) (B_0)의 중합 반응을 개시하는 것으로 이루어진다. 본 발명을 위한 개시제의 선택은 물질의 제조 성공여부를 가르는 데 필수요소가 된다: 이는 이러한 개시제들이 블록 공중합체에서 아암(arm)의 수와 그것의 성공적인 연쇄작용을 제어 가능하게 하기 때문이다. 후자의 특성은, 반응 개시용 알콕시아민의 분해에 의해 생성되는 니트록사이드 조절제의 선택에 의해 좌우된다. 그러므로, 본 발명에 따라 선택된 알콕시아민 개시제의 화학식은 하기와 같다:

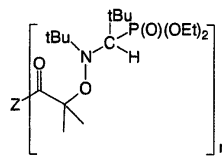
화학식 IIa



화학식 IIb



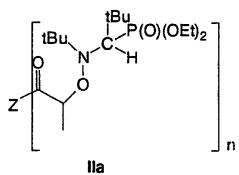
화학식 IIc



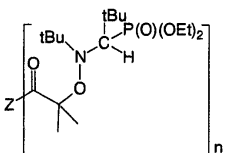
(식 중: Z는 상기와 동일한 의미를 가지며, N-O 결합에 대하여 알파 위치에 있는 탄소 원자는, 분자량이 16 g/mol 이상인, 적어도 하나의 유기기 R_L을 갖는다. 알파 위치에 있는 질소 또는 탄소의 다른 원자들은, 1,2-디메틸-2-히드록시에틸과 같이 임의 치환되는 t-부틸 또는 이소프로필과 같은 선형 또는 분지형 알킬기와 같은 유기기, 및 수소 원자, 또는 임의 치환된 페닐기와 같은 방향족 환을 갖는다.

본 발명의 바람직한 알콕시아민은 하기의 화학식에 대응되는 화합물이다:

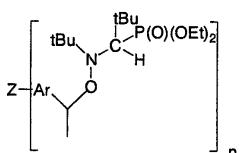
[화학식 IIa]



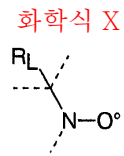
[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



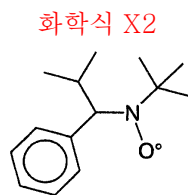
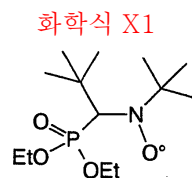
상기 분자 II는, 하기의 일반식에 대응되는 니트록사이드 X와 관련된다.



식 중, R_L 과, 질소 원자와 상기 질소에 대하여 알파 위치에 있는 탄소 원자에 결합된 그룹들은 상기과 같이 동일한 의미를 갖는다.

n 이 2 이상의 정수가 될 때, 특히 최종 물질에서 높은 수준의 블록 공중합체를 제공할 수 있으며, A의 형성 후, 미반응된 B 블록의 존재가 제한된다.

R_L 의 선택은 특히 중요하여, A의 재개시 동안 B가 높은 반응성을 유지 가능하게 만드는 중합 반응에 대한 우수한 제어력을, B의 형성에, 제공하게 된다. 바람직한 예로, 하기의 두 니트록사이드 X1과 X2를 들 수 있다.



이에 따라, 제조 공정은, 1 내지 10 바(bar) 범위의 압력하에, 60 °C와 150 °C 사이의 온도에서, 화학식 II의 개시제와, 선택적으로는, 추가의 화합물 X의 존재 하에, B 블록을 첫번째로 중합하는 것으로 이루어진다. 중합 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에, 또는 분산 매질(dispersed medium) 내에서 실시할 수 있다. 중합 반응은 전환도가 90 %가 되기 전에 정지된다. 합성 공정과 관련된 장비에 따라 B 블록의 잔류 단량체를 증발시키거나, 증발시키지 않을 수도 있다. 이후, A 블록을 위한 얼마의 단량체들을 첨가한다. A 블록의 중합 반응은 B 블록의 중합 반응과 유사한 조건하에서 실시한다. A 블록의 중합 반응은 목표 전환도에 이르기까지 계속된다. 생성물은 당업자에게 공지된 방법에 따라 중합체를 건조하는 것으로 간단히 회수한다. 이 단계에서, 아크릴 필름 응용에 요구되는 UV 및 열적 보호에 필요한 다양한 첨가제를 첨가하며, 플랫 다이를 이용한 압출에 의해 바람직한 두께의 필름을 제조한다.

수득된 물질은 95 % 이상의 공중합체를 포함한다. 선택적으로는, 얼마의 단일중합체 A를 첨가할 수 있어, 이 물질에서 나타나는 공중합체의 수준을 95 내지 100 %가 되도록 할 수 있다. 당업자는 단량체들의 최종 미량 잔류물(trace) 전환을 위해 잔류 단량체를 전환할 수 있도록 하는 초기(fresh) 개시제를 첨가할 수 있으므로, A 블록의 형성 동안, 이와 같이 A를 첨가하는 것은 바람직하다고 볼 수 있다. 이러한 범위 안에서, 이 물질의 특성은, 아크릴 필름으로서의 사용에 적합하게 된다.

본 발명의 필름은 초기에는, 유기 또는 무기 안료와 같이, 그것의 용도 및 착색에 필요한 모든 첨가제를 함유한다.

본 발명의 필름은 캘린더링, 압출 블로우-몰딩 및 압출 주조와 같은 공지된 압출법에 의해 수득될 수 있다.

본 발명의 필름은 50 내지 200 미크론, 바람직하게는 70 내지 90 미크론의 두께를 갖는 박막의 형태로 제공된다.

통상 본 발명에 따라 제조된 필름은, 50 nm 미만의 크기를 갖는 탄성 영역, 300 내지 1800 MPa의 탄성률, 60 %를 초과하는 파단신장, 2 미만의 헤이즈를 보인다.

본 발명의 필름은 ABS, PVC, PS, PP 또는 PC와 같은 물질의 보호를 위한 표면 처리에 사용할 수 있다. 보호 기술로는 (이에 한정되는 것은 아니지만) 인-몰드 데코레이션(in-mold decoration), 라미네이션 데코레이션(lamination decoration), 스크린 코팅 및 페인트 대체물(paint substitute)를 들 수 있다.

본 발명은 앞서 기술된 바와 같이 처리되는 성분에 관한 것이며, 또한 다양한 응용 분야, 그 중에서도 넓은 온도 범위에서의 우수한 안정성을 특히 필요로 하는 분야에서 상기 성분의 용도에 관한 것이다. 이는 본 발명의 필름이 -40 내지 100 °C 사이에서 선택된 어떤 조작 온도에서도 실질적으로 일정한 우수한 투명성 (2 미만의 헤이즈)을 보이는 데 기인한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 탄성 영역의 크기를 나타내는 AFM 사진

실시예

하기의 약어를 실시예의 기술에 사용한다:

BuA: 부틸 아크릴레이트

MMA: 메틸 메타크릴레이트

MAA: 메타크릴산

PI: 다분산지수

M_w : 중량 평균 질량

DTDDS: t-도데실 디설파이드

표준 분석 방법을 이용하여 상기 물질들을 분석하였다. 분자 질량은 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography)를 사용하여 결정하였고, 폴리스티렌 당량으로 표시하였다. 추가적으로 블록 공중합체의 함유량은 소위 액체 흡수 크로마토그래피(liquid absorption chromatography) 기술에 의해 측정하였다.

필름은 플랫 다이(flat die)를 통한 Rheocord 실험실 열가소성 물질 스크류 압출기를 이용해 제조하였다. 이어서 상기 필름을 열적으로 제어되는 3-롤 캘린더로 통과시킨 다음, 수조에서 냉각시켰다.

압출 전, 샘플을 최소 3 시간 동안 80 °C의 진공하에 보관하였다.

압출기 영역 1,2,3의 온도: 175 °C

다이 영역 4의 온도: 190 °C

스크류 속도: 33 회전/분

다이와 캘린더 롤 축 사이의 거리: 접촉

다이 갭(gap): 0.1 mm

필름 두께: 100 내지 150 μm

스크류는 회수 전에 1 호퍼(hopper)로 퍼징(purging)하거나, 장치를 분리하고, 세정하였다.

이와 같이 수득된 필름을, 각각의 기준에 따라, 기계적 및 광학적으로 평가하였다.

ASTM D882 기준: 필름에 대한 인장 물성의 측정

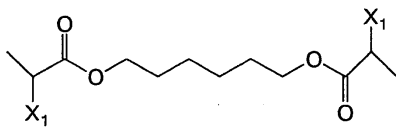
ASTM D882 기준: 총 광학 투과도 및 헤이즈(haze)의 측정

원자력 현미경(Digital Instrument, *Dimemsion 3100*)을 이용한 분석을 통해 저 T_g (사진 상에서 어둡게 나타남) 영역의 크기가 실제로 50 nm 미만임을 확인할 수 있었다.

블록 공중합체 합성 및 저(low) T_g 영역 크기의 실시예:

B 블록의 제조

6000 g의 n-부틸 아크릴레이트, 65 g의 개시제 II1(하기의 화학식에 대응)와 3.2g의 과량의 니트로사이드 X1(즉, 7 %의 II1/X1 몰비)를 기계적 교반기(stirrer) 및 자켓이 구비된 금속 반응기에 넣었다. 반응 매질의 온도는 115 °C가 되게 하였다.



225 분 후, n-부틸 아크릴레이트의 전환도는 55.3 %였다. 이와 같이 제조된 B 블록의 특징을, 입체 배제 크로마토그래피를 이용해, 회수한 샘플로부터 결정하였다.

수-평균 질량 M_n : 33000 Da중량-평균 질량 M_w : 44000 Da

다분산지수 $PI = M_w/M_n: 1.3$

A 블록의 제조

다음으로 2000 g의 메틸 에틸 케톤, 4000 g의 MMA와 444g의 메타크릴산을 반응기에 투입하였다. A 블록의 중합 반응을 90 °C의 온도에서 실시하였다.

달성된 전환도: 51 %

이어서, 입체 배제 크로마토그래피를 이용해, 공중합체를 하기와 같이 분석했다:

수-평균 질량 M_n : 77160 Da중량-평균 질량 M_w : 134000 Da다분산지수 $PI = M_w/M_n$: 1.75¹H-NMR에 의한 조성 분석은 하기를 나타냈다.

n-부틸 아크릴레이트의 함량: 42%

메틸 메타크릴레이트의 함량: 53%

메타크릴산의 함량: 5%

탄성 영역 크기: 도 1에 주어진 AFM 사진은 탄성 영역의 크기가 50 nm에 크게 미치지 못함을 보여준다.

실시예 1, 2 및 3의 합성

하기 실시예들의 합성 조건을 하기의 표에 도시하였다(이 실시예들에서, B 블록의 말단에 남아있는 부틸 아크릴레이트 (BuA)는 A 블록의 합성을 위해 보유한다.).

참고 1 2 3

공단량체 BuA/MMA BuA/MMA BuA/MMA

목표 조성 50/50 40/60 60/45

개시제 III1 III1 III1

B 블록

단량체 BuA BuA BuA

(+ 조성) 100 100 100

이론적 M_n 60000 45000 45000

과량의 X1/관능기 5 % 5 % 5 %

달성된 전환도 (%) 67 55.3 55.3

지속시간 (분) 180 180 180

M_n 40000 42000 43000

M_w 72000 76000 61150

PI 1.8 1.8 1.4

A 블록

단량체 MMA/BuA MMA/BuA MMA/BuA

(+ 조성) 75/25 100 100

목표 전환도 (%) 100 100 55

달성된 전환도 (%) 83 63 57

지속시간 (분) 130 145 140

DTDDS (ppm)

100 100 60

디(t-도데실)

설파이드

최종 조성 54 % PMMA 59 % PMMA 67 % PMMA

46 % PBuA 41 % PBuA 33 % PBuA

A 블록 62 % 61 % 70 %

B 블록 38 % 39 % 30 %

M_n 71000 71130 72220

M_w 139000 138600 143000

PI 1.9 1.9 1.95

실시예 1: 본 발명에 따름

조성: MMA 54 %; BuA 46 %; M_w = 139000 Da; PI = 1.9

헤이즈 (%) < 2

모듈러스 (MPa) = 368

플라스틱 항복점 (MPa) = 8.5

파단 시 변형 (%) = 125

실시예 2: 본 발명에 따름

조성: MMA 59 %; BuA 41 %; M_w = 138000 Da; PI = 1.9

헤이즈 (%) < 2

모듈러스 (MPa) = 451

플라스틱 항복점 (MPa) = 15.6

파단 시 변형 (%) = 79

실시예 3: 본 발명에 따름

조성: MMA 67 %; BuA 33 %; M_w = 143000 Da; PI = 1.95

헤이즈 (%) < 2

모듈러스 (MPa) = 921

플라스틱 항복점 (MPa) = 28.4

파단 시 변형 (%) = 56

실시예 4: (비교예)

특허 JP2000-397401에 따라, 48 %의 n-부틸 아크릴레이트와 52 %의 메틸 메타크릴레이트를 함유하는, M_n 이 83000 Da와 M_w 이 108000 Da인 블록 공중합체를 제조하였다. 수득된 생성물을 200 °C, 질소 대기 하의 오븐에 1 시간동안 두었다. 중합체는 흑화되었고, 분해되지 않은 상태에서는 압출시켜 필름으로 형성할 수 없었다.

실시예 5: (비교예)

공중합체: 성질 BuA/MMA

개시제 II1

첫번째 블록: 성질 BuA

(+ 조성) 100

M_n 60000

지속시간 (분) 240

M_n 54910

M_w 80000

PI 1.4

두번째 블록: 성질 MMA/MAA

(+ 조성) 99/1

전환도 (%) 55

지속시간 (분) 100

DTDDS (ppm) 100

최종 조성 44.5 % MMA

55 % BuA

0.5 MMA

0.44

M_n (PS 당량) 101600

M_w (PS 당량) 209500

PI 2

모듈러스: 7 MPa

이 생성물은 끈적끈적하여 압출을 통해 필름으로 형성하는 것이 불가능하였다. 이 실시예는 블록 공중합체에 존재하는 아크릴레이트의 양의 선택의 중요성 및 WO 97/27233에서 청구되는 공중합체 모두가 단일층 필름으로 사용될 수 없다는 사실을 명시한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 포함하는 조성물로부터 출발하여, 압출과 같은 열가소성 물질의 전환 기술에 의해 수득되는 필름:

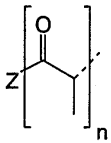
- 화학식 $(A)_m-(B)_n-I$ 에 대응하는 하나 이상의 블록 공중합체 95 내지 100 중량%, 및

- 하나 이상의 중합체 A 0 내지 5 중량%

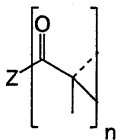
[상기 식 중, n 은 2 이상의 정수이고, m 은 n 이하의 정수이고, B 는 아크릴 단량체 (b_1) 60 중량% 이상을 포함하는 단량체 혼합물 (B_0) 의 중합에 의해 수득되는, 공유 결합에 의해 코어 I 에 직접 결합된 중합체 블록이고, A 는 메타크릴 단량체 (a_1) 60 중량% 이상을 포함하는 단량체 혼합물 (A_0) 의 중합에 의해 수득되는, 공유 결합에 의해 B 블록에 직접 결합된 중합체 블록이고,

코어 (I) 는 하기 화학식 중 하나에 대응하는 유기기이다:

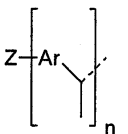
[화학식 Ia]



[화학식 Ib]



[화학식 Ic]



(식 중, Ar 은 치환된 방향족기를 나타내고, Z 는 분자 질량이 14 이상인 다관능성 유기 또는 무기 라디칼을 나타낸다)].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 다관능성 유기 라디칼이 1,2-에탄디옥시, 1,3-프로판디옥시, 1,4-부탄디옥시, 1,6-헥산디옥시, 1,3,5-트리스(2-에톡시)시아누르산, 폴리에틸렌아민과 같은 폴리아미노아민 또는 1,3,5-트리스(2-에틸아미노)시아누르산, 폴리티옥시, 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트 라디칼로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 다관능성 무기 라디칼이 화학식 $M^{n+}O_n^-$ (식 중, M 은 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 또는 주석 원자임) 의 착물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 4.

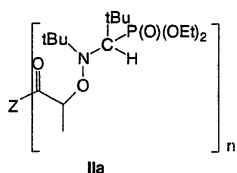
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 단계로 이루어진 조절된 중합 방법에 따라 수득되는 것을 특징으로 하는 필름:

- 60 내지 150℃ 의 온도에서, 중합을 90% 의 전환도 이하로 조절하기 위한 제제 및 알콕시아민의 존재 하, 상기 혼합물 B₀ 를 중합하는 단계,
- 미반응된 단량체 B₀ 의 일부 또는 전부를 제거하는 단계,
- 혼합물 A₀ 를 첨가하여 중합하는 단계,
- 미반응된 단량체의 전부를 제거하고, 형성된 공중합체의 회수하는 단계.

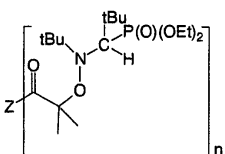
청구항 5.

제 4 항에 있어서, 알콕시아민이 하기 화학식 중 하나에 대응하는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필름:

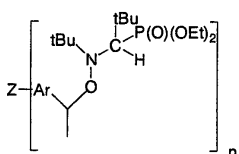
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]

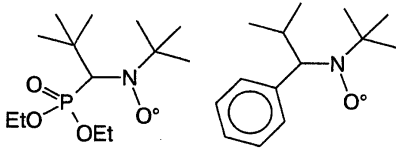


[화학식 IIc]



청구항 6.

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 조절제가 하기 화학식 중 하나에 대응하는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필름.

**청구항 7.**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 혼합물 B₀ 는 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름:

- 부틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트와 같은, 2 개 이상의 탄소 원자 및 바람직하게는 4 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬쇄를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴로부터 선택되는 아크릴 단량체 (b₁) 60 내지 100 중량%,

- 에틸렌, 비닐 및 유사한 단량체와 같은, 라디칼 경로에 의해 중합될 수 있는 단량체로부터 선택되는 단량체 (b₂) 0 내지 40 중량%.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물 A₀ 이 하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름:

- 메틸, 부틸, 옥틸, 노닐 또는 2-에틸헥실 메타크릴레이트와 같은 알킬 메타크릴레이트, 또한 메타크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 또는 알콜, 아마이드 또는 아민 관능기를 포함하는 임의의 메타크릴레이트와 같은 관능성 메타크릴 유도체로부터 선택된 하나 이상의 메타크릴 단량체 (a₁) 60 내지 100 중량%,

- 말레산 무수물과 같은 무수물, 스티렌 또는 특히 α-메틸스티렌과 같은 비닐방향족 단량체, 및 (b₁) 에 대응하는 단량체로부터 선택된 하나 이상의 단량체 0 내지 40 중량%.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체 B₀ 가 공중합체를 구성하는 단량체의 총 중량의 10 내지 60 중량%를 나타내는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, B 블록이 공중합체의 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%를 나타내는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, B 블록이 0℃ 미만의 T_g 를 나타내는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 크기가 50 nm 미만인 탄성체 영역 B 를 나타내는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 50 내지 200 미크론, 바람직하게는 70 내지 90 미크론의 두께를 나타내는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄성계수가 300 내지 1800 MPa 이고, 헤이즈 (haze) 가 2 미만이고, 파단 신장이 60% 초과인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 15.

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 또는 유기 안료를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 16.

아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (ABS), 폴리카르보네이트 (PC), 폴리(비닐 클로라이드) (PVC), 폴리스티렌 (PS), 고충격 폴리스티렌 (HIPS) 또는 폴리프로필렌 (PP) 형 물질의 보호를 위한 표면 처리로서의, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

청구항 17.

인몰드 데코레이션 (inmold decoration) 에 있어서의, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

청구항 18.

라미네이션 데코레이션 (lamination decoration) 에 있어서의, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

청구항 19.

스크린 코팅을 위한, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

청구항 20.

페인트 대체물로서의, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

청구항 21.

제 16 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같이 표면 처리된, PS, PC, PP, PVC 또는 ABS 를 기재로 한 성분.

청구항 22.

-40 내지 100℃ 범위의 온도에서의, 제 21 항에 기재된 성분의 용도.

도면

도면1

