



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0140764
(43) 공개일자 2015년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/12 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 33/12 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7031896
(22) 출원일자(국제) 2014년03월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년11월06일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2014/050711
(87) 국제공개번호 WO 2014/167202
국제공개일자 2014년10월16일
(30) 우선권주장
1353244 2013년04월10일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르코마 프랑스
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뒤 테스트엔느 도르브
420
(72) 발명자
베르탱 로르
프랑스 에프-27300 베르네 뒤 데 뒤소 8
로랑 다미앙
프랑스 에프-27270 생-장맹-데-이슬레 라 꼬쇼니
에르 54
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 투명한 대전방지성 PMMA 조성물

(57) 요약

본 발명은 전체 조성물 중량에 대하여,

- 55 중량% 내지 99.9 중량% 의 PMMA, 및

- 0.1 중량% 내지 45 중량% 의, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 을 포함하는 폴리아미드 (PA) 블록-함유 및 폴리에테르 (PE) 블록-함유 공중합체 (PEBA) 하나 이상

을 포함하는, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 기재의 투명한 대전방지성 조성물로서,

상기 공중합체가 공중합체의 전체 중량에 대해 50 중량% 내지 80 중량% 범위의 PEG 를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 하기 물품 중 적어도 일부를 제조하기 위한 상기 유형의 조성물의 용도에 관한 것이다: 산업용 부품, 자동차 부품, 안전 액세서리, 표지판, 발광 스트립, 신호 및 광고 패널, 디스플레이, 에칭, 가구, 솜뿔팅, 데코레이션, 콘택트 볼, 치과 보철, 안과 이식물, 혈액 투석용 막, 광학 섬유, 아트웍, 조각물, 카메라 렌즈, 일회용 카메라 렌즈, 인쇄 지지체, 특히 그림, 사진용 UV 잉크에 의한 직접 인쇄용 지지체, 창 유리, 파노라마 루프.

(52) CPC특허분류

C08L 71/00 (2013.01)

C08L 77/00 (2013.01)

(72) 발명자

로엔 카랭

프랑스 에프-27500 퐁-오드메 앙빠스 데 플라스 4

말레 프레드리크

프랑스 에프-69007 리옹 뒤 알폰스 도데 7

명세서

청구범위

청구항 1

전체 조성물 중량에 대하여,

- 55 중량% 내지 99.9 중량% 의 PMMA, 및
- 0.1 중량% 내지 45 중량% 의, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 을 포함하는 폴리아미드 (PA) 블록-함유 및 폴리에테르 (PE) 블록-함유 공중합체 (PEBA) 하나 이상

을 포함하는, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 기재의 투명한 대전방지성 조성물로서,

상기 공중합체가 공중합체의 전체 중량에 대해 50 중량% 내지 80 중량% 범위의 PEG 를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 전체 조성물 중량에 대하여

- 65 중량% 내지 97 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 80 중량% 내지 93 중량%, 바람직하게는 80 중량% 내지 88 중량%, 바람직하게는 85 중량% 내지 88 중량% 의 PMMA, 및
- 3 중량% 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 중량% 내지 15 중량% 의, PEG 포함 공중합체

를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 공중합체가 공중합체의 전체 중량에 대해 55 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 60 중량% 내지 70 중량% 의 PEG 를 포함하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 폴리아미드 블록이 하나 이상의 이하의 폴리아미드 단량체: 6, 11, 12, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T 및 그 혼합물 또는 공중합체를 포함하고, 바람직하게는 이하의 폴리아미드 단량체: 6, 11, 12, 6.10, 10.10, 10.12, 및 그 혼합물 또는 공중합체로부터 선택되는 것을 포함하는 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, PA 블록이 PA 블록의 전체 중량에 대해 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 바람직하게는 100 중량% 의 PA11 을 포함하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 PTMG, PPG, PO3G, 및 그 혼합물로부터 선택되는 PEG 이외의 다른 하나 이상의 폴리에테르를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 PA6-PEG, PA11-PEG, PA12-PEG, PA10.10-PEG, PA10.12-PEG 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 PEBA 를 포함하고; 바람직하게는 PA11-PEG 를 포함하는 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 PA 블록 및 PE 블록을 포함하는 공중합체가 3 가지 상이한 유형의 블록을 포함하는 세그먼트 블록 공중합체이고, 상기 공중합체가 코폴리에테르에스테르아미드 및 코폴리에테르아미드우레탄으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체가 2 이하; 바람직하게는 1.5 이하; 바람직하게는 1.4 이하; 바람직하게는 1.3 이하; 바람직하게는 1.2 이하의 고유 점도를 갖는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 PMMA, 상기 PA 블록 및/또는 상기 PE 블록이 재생가능한 출발 물질로부터 적어도 일부 수득되는 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 1.2×10^{-14} 이상의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소 비에 해당하는, 1% 이상의 양의 바이오탄소를 포함하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 5% 초과, 바람직하게는 10% 초과, 바람직하게는 25% 초과, 바람직하게는 50% 초과, 바람직하게는 75% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 유리하게는 실질적으로 100% 의 양의 바이오탄소를 포함하는 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 염을 포함하지 않는 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 조성물 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의, 하나 이상의 용융 상태의 유기 염을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 15

제 6 항에 있어서, 상기 하나 이상의 유기 염이 이하의 분자 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 양이온을 포함하는 조성물: 암모늄, 술포늄, 피리디늄, 피롤리디늄, 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 포스포늄, 리튬, 구아니디늄, 피페리디늄, 티아졸륨, 트리아졸륨, 옥사졸륨, 피라졸륨, 및 그 혼합물.

청구항 16

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 하나 이상의 유기 염이 하기 분자 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 음이온을 포함하는 조성물: 이미드, 특히 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드; 보레이트, 특히 테트라플루오로보레이트; 포스페이트, 특히 헥사플루오로포스페이트; 포스포네이트 및 포스포네이트, 특히 알킬-포스포네이트; 아미드, 특히 디시안아미드; 알루미늄네이트, 특히 테트라클로로알루미늄네이트, 브로마이드, 클로라이드, 요오다이드 음이온 등의 할라이드; 시아네이트, 아세테이트, 특히 트리플루오로아세테이트; 술포네이트, 특히 메탄술포네이트, 트리플루오로메탄술포네이트; 술페이트, 특히 에틸 술페이트, 히드로젠 술페이트, 및 그 혼합물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기로부터 선택되는 표면 전도성을 개선시키는 제제를 하나 이상 추가로 포함하는 조성물: 수분흡수제 (hygroscopic agent); 지방산; 윤활제; 금속; 금속 필름; 금속 분말; 금속 나노분말; 알루미늄실리케이트; 4 급 아민 등의 아민; 에스테르; 섬유; 카본 블랙; 탄소 섬유; 탄소 나노튜브; 폴리에틸렌 글리콜; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 유도체 등의 고유 전도성 고분자; 마스터배치; 및 그 혼합물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 또는 무기 충전제, 보강제, 가소제, 안정제, 산화방지제, UV 차단제, 난연제, 카본 블랙, 탄소 나노튜브; 무기 또는 유기 착색제, 안료, 착색제, 탈형제, 윤활제, 발포제, 충격 방지제, 수축 방지제, 난연제, 핵형성제, 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제 및/또는 아쥘반트를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 19

하기 물품 중 적어도 일부를 제조하기 위한 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도: 산업용 부품, 자동차 부품, 안전 액세서리, 표지판, 발광 스트립, 신호 및 광고 패널, 디스플레이, 에칭, 가구, 스펀팅, 데코레이션, 콘택트 볼, 치과 보철, 안과 이식물, 혈액 투석용 막, 광학 섬유, 아트워크, 조각물, 카메라 렌즈, 일회용 카메라 렌즈, 인쇄 지지체, 특히 그림, 사진용 UV 잉크에 의한 직접 인쇄용 지지체, 창 유리, 파노라마 루프.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 기재의 투명한 대전방지성 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 맥락에서:
- [0003] - "폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 기재의 조성물" 이란 55 중량% 내지 99.9 중량% 의 PMMA 를 포함하는 조성물을 의미한다.
- [0004] - "투명 조성물" 이란 표준 ASTM D1003 - 97 / ISO 13468 에 따른 88% 이상의 투과율, 및 표준 ASTM D1003 - 97 에 따른 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만의 헤이즈를 갖는 조성물을 의미하며, 상기 두 특성은 2 mm 두께의 판을 이용해 560 nm 에서 측정된다.
- [0005] - "대전방지성 조성물" 이란 표준 ASTM D257 에 따라 측정된 10^{12} ohm/square 미만의 표면 저항을 갖는 조성물을 의미한다.

배경 기술

- [0006] 대부분의 플라스틱 물질 표면은 정전기 전하를 형성하여 보유하는 것으로 알려져 있다. PMMA 의 경우, 특히 PMMA 과립의 이송시에, PMMA 과립 상에서의 정전기 형성은 이들 과립이 서로 달라붙어, 분리가 곤란해지고, 예를 들어, 과립의 업로딩에 있어 문제가 되는 블록을 형성한다는 것을 의미한다. 투명 PMMA 물품 상에 정전기가 존재하면, 이들 물품 상에 먼지의 축적을 야기할 수 있어, 그 용도 및 심미적 외관을 저해할 수 있다. 공업적 스케일에서, 잔존 PMMA 분말이 또한 기계 부품에 들러붙는 경향이 있다. 이러한 물품 표면 상의 먼지의 축적은 그의 투명성을 변화시킨다.
- [0007] 종래 문헌에는, 에폭실화 아민 또는 술포네이트 유형의 이온성 계면활성제와 같은 대전방지제를 중합체에 첨가하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 중합체의 대전방지 특성은 주위 습도에 따라 달라지고, 이러한 제제가 중합체의 표면으로 이동하여 사라지기 때문에 영구적이지 않다. 따라서, 친수성 폴리에테르 및 폴리아미드 블록을 갖는 공중합체가 제안되었다; 이들 제제는 이동하지 않는 바, 영구적인 대전방지 특성으로서 또한 주위 습도와도 독립적인 대전방지 특성을 제공한다는 이점을 지닌다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 투명 PMMA 를 투명성을 변화시키지 않으면서 영구적으로 대전방지시키는 것이다.
- [0009] 1985 년 2 월 6 일자로 공개된 일본 특허 출원 JP 60 023 435 A 는 5% 내지 80% 의 폴리에테르에스테르아미드, 및 95% 내지 20% 의, 특히 폴리스티렌, ABS 및 PMMA 로부터 선택되는, 열가소성 수지를 포함하는 대전방지성 조성물을 기재하고 있으며, 상기 수지는 아크릴산 또는 말레산 무수물에 의해 관능화된다. 일부 실시예에서는 60 내지 70 부의 카르복실화 PMMA 및 40 내지 30 부의 폴리에테르에스테르아미드 (100 부 당) 로 구성된 조성물을 제시한다. 다른 실시예에서는 30 내지 45 부의 카르복실화 PMMA, 40 내지 25 부의 PMMA 및 30 부의 폴리에테르에스테르아미드 (100 부 당) 로 이루어진 조성물을 제시한다. 여기서는 PMMA 계 조성물의 투명성에 관해 언급하고 있지 않으며, 또한, 대량의 카르복실화 PMMA 를 제공해야 한다.
- [0010] 1991 년 10 월 23 일자로 공개된 일본 특허 출원 JP 03 237 149 A 는 40% 내지 99% 의 아크릴 수지, 1% 내지 60% 의 폴리에테르에스테르아미드, 및 0.2% 내지 15% 의, 말레산 무수물 또는 에폭시 관능기를 및 상기 아크릴

수지에 가용성인 부분을 갖는 그래프트 중합체로 이루어진 대전방지성 조성물을 기재한다. 그래프트 중합체는 제조하기가 복잡하다.

- [0011] 1996 년 10 월 1 일자로 공개된 일본 특허 출원 JP 08 253640 A 및 1992 년 5 월 20 일자로 공개된 JP 04 146 947 A 는 아크릴 수지, 폴리에테르에스테르아미드 및 염으로 구성된 대전방지성 투명 조성물을 기재한다. 이러한 유형의 조성물에 염을 첨가하는 것은 바람직하지 않는데, 그 이유는 이들이 조성물의 사용시 이동할 수 있기 때문이다.
- [0012] 1993 년 11월 9 일자로 공개된 일본 특허 출원 JP 05 295 213 A 및 1993 년 11 월 2 일자로 공개된 JP 05 287 157 A 는 아크릴 수지, 폴리에테르에스테르아미드 및 염의 전해질 또는 술폰산으로 구성된 대전방지성 투명 조성물을 기재한다. 이들은 앞서의 조성물과 동일한 단점을 지닌다.
- [0013] 일본 특허 출원 JP 05 078 543 A 및 JP 04 146 974 A 는 아크릴 수지 및 폴리에테르에스테르아미드로 이루어진 대전방지성 투명 조성물을 기재한다. 기본 수지의 기계적 특성이 크게 변화된다.
- [0014] 특허 출원 EP 1144505 는, 100 중량부 당, 에틸렌 옥시드 모티프 $-(C_2H_4-O)-$ 를 본질적으로 포함하는 폴리아미드 블록-함유 및 폴리에테르 블록-함유 공중합체 5 내지 20 부; 및 (A)+(C) 95 내지 80 부를 포함하는, 개선된 내충격성을 갖는 대전방지성 조성물로서, 상기 (A) 가 아크릴 중합체이고, (C) 가, 아크릴 충격 개질제, 낮은 스티렌 함량 및 불포화 카르복실산 무수물을 갖는 공중합체 (C1), 에틸렌과 불포화 카르복실산 무수물의 공중합체 (C2), 에틸렌과 불포화 에폭시의 공중합체 (C3) 또는 그 혼합물로부터 선택되는 중합체인 조성물을 개시한다. 그러나, 표면 저항성 면에서 관찰된 특성은 불충분한 것으로 입증되었고 PMMA 의 투명성이 크게 변화된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서, 본 발명의 목적은 즉시 사용가능하고, 실행이 용이하며, 종래 기술의 단점을 지니지 않고, PMMA 와 비교해 변화되지 않은 기계적 특성을 갖는 영구적인 대전방지 특성을 갖는 PMMA 기재의 투명 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 신규 PMMA 조성물은 영구적으로 대전방지되고 투명한 것으로 발견되었다. 출원인은, 놀랍게도, PMMA 매트릭스에 대해 50 중량% 초과인 전체 PEG 함량을 포함하는 일종의 블록 공중합체를 첨가하면, PMMA 단독물과 동일한 투과율을 보유하고 또한 그 기계적 특성을 보유하면서 영구적인 개선된 대전방지 특성을 갖는 PMMA 가 얻어질 수 있음을 입증하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 따라서 본 발명은, 전체 조성물 중량에 대하여,
- [0018] - 55 중량% 내지 99.9 중량% 의 PMMA, 및
- [0019] - 0.1 중량% 내지 45 중량% 의, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 을 포함하는 폴리아미드 (PA) 블록-함유 및 폴리에테르 (PE) 블록-함유 공중합체 (PEBA) 하나 이상
- [0020] 을 포함하는, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 기재의 투명한 대전방지성 조성물로서, 상기 공중합체가 공중합체의 전체 중량에 대해 50 중량% 내지 80 중량% 범위의 PEG 를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물에 관한 것이다.
- [0021] 유리하게는, 상기 조성물은 전체 조성물 중량에 대하여
- [0022] - 65 내지 97 중량%, 바람직하게는 70 내지 95 중량%, 바람직하게는 80 내지 93 중량%, 바람직하게는 80 내지 88 중량%, 바람직하게는 85 내지 88 중량% 의 PMMA, 및
- [0023] - 3 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 7 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 15 중량% 의, PEG 포함 공중합체를 포함한다.

- [0024] 바람직하게는, 상기 공중합체는 공중합체의 전체 중량에 대해 55 내지 75 중량%, 바람직하게는 60 내지 70 중량%의 PEG를 포함한다.
- [0025] 용어 "PMMA"란 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 단독중합체 또는 공중합체 또는 그 혼합물을 말한다.
- [0026] 한 구현예에서, 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 단독- 또는 공중합체는 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 유리하게는 90 중량% 이상, 보다 유리하게는 95 중량% 이상의 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0027] 또다른 구현예에서, PMMA는 MMA의 하나 이상의 단독중합체 및 하나 이상의 공중합체, 또는 상이한 분자량을 갖는 2종 이상의 MMA 단독중합체 또는 공중합체 혼합물, 또는 상이한 단량체 조성을 갖는 2종 이상의 MMA 공중합체의 혼합물이다.
- [0028] 메틸 메타크릴레이트 공중합체 (MMA)는 70 중량% 내지 99.7 중량%의 메틸 메타크릴레이트 및 0.3 중량% 내지 30 중량%의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합할 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 함유하는 하나 이상의 단량체를 포함한다.
- [0029] 이들 단량체는 잘 알려져 있다: 특히 아크릴산 및 메타크릴산, 및 알킬기가 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트를 언급할 수 있다. 예시로서, 메틸 아크릴레이트 및 에틸, 부틸 또는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트를 언급할 수 있다. 바람직하게는, 공단량체는 알킬기가 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트이다.
- [0030] 바람직한 구현예에서, 메틸 메타크릴레이트 공중합체 (MMA)는 80 중량% 내지 99.7 중량%, 유리하게는 90 중량% 내지 99.7 중량%, 보다 유리하게는 90 중량% 내지 99.5 중량%의 메틸 메타크릴레이트, 및 0.3 중량% 내지 20 중량%, 유리하게는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 보다 유리하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%의, 메틸 메타크릴레이트와 공중합할 수 있는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 함유하는 하나 이상의 단량체를 포함한다. 바람직하게는, 공단량체는 메틸 아크릴레이트 또는 에틸 아크릴레이트 또는 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0031] (메트)아크릴 중합체의 질량 평균 분자 질량은 높을 수 있으며, 이는 50 000 g/mol 초과, 바람직하게는 100 000 g/mol 초과를 의미한다.
- [0032] 질량 평균 분자 질량은 크기 배제 크로마토그래피 (steric exclusion chromatography (SEC))에 의해 측정될 수 있다.
- [0033] (메트)아크릴 단량체와 관련해, 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 알킬 아크릴 단량체, 알킬 메타크릴 단량체 및 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0034] 바람직하게는, 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 알킬 아크릴 단량체, 알킬 메타크릴 단량체 및 그 혼합물로부터 선택되며, 상기 알킬기는 1 내지 22개의 선형, 분지형 또는 고리형 탄소를 함유하고; 알킬 기는 바람직하게는 1 내지 12개의 선형, 분지형 또는 고리형 탄소를 함유한다.
- [0035] 유리하게는, (메트)아크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메타크릴산, 아크릴산, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0036] 보다 유리하게는, (메트)아크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트 또는 아크릴산 및 그 혼합물로부터 선택된다.
- [0037] 바람직한 구현예에서, 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상의 단량체가 메틸 메타크릴레이트이다.
- [0038] 보다 바람직한 구현예에서, 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 보다 바람직하게는 70 중량% 이상, 유리하게는 80 중량% 이상, 보다 더 유리하게는 90 중량%의 단량체가 메틸 메타크릴레이트와 이소보르닐 아크릴레이트 및/또는 아크릴산의 혼합물이다.
- [0039] 언급할 수 있는 PMMA 첨가제는 유기 첨가제, 예컨대 통상 "충격 개질제"라고도 알려진 충격 강도 개질제, 또는 연속 공중합체 (sequenced copolymer), 열 안정제, UV 안정제, 윤활제 및 그 혼합물이다.
- [0040] 충격 개질제는 탄성중합체성 코어 및 하나 이상의 열가소성 외피 (envelope)를 포함하는 미세 입자 형태이며, 그 입자 크기는 통상 1 μm 미만, 유리하게는 50 내지 300 μm 범위이다. 충격 개질제는 에멀전 중합에 의해 제조된다. 액체 (메트)아크릴 시럽 중의 충격 개질제의 양은 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 25

중량%, 유리하계는 0 내지 20 중량% 이다.

- [0041] 언급할 수 있는 PMMA 충전제는 탄소 나노튜브, 또는 무기 나노충전제 (TiO₂, 실리카) 를 비롯한 무기 충전제이다.
- [0042] 폴리에테르 블록-함유 및 폴리아미드 블록-함유 공중합체는 "PEBA" 로 약기하며, 특히 하기와 같은, 반응성 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 반응성 말단을 갖는 폴리에테르 블록의 중축합의 결과 수득된다:
- [0043] 1) 디아민 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록과, 디카르복실 사슬 말단을 갖는 폴리옥시알킬렌 블록.
- [0044] 2) 디카르복실 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록과, 예를 들어 폴리에테르디올로서도 알려진 지방족 디히드록실화 알파-오메가 폴리옥시알킬렌 블록의 시아노에틸화 및 수소화에 의해 수득되는 디아민 사슬 말단을 갖는 폴리옥시알킬렌 블록.
- [0045] 3) 디카르복실 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록과, 폴리에테르디올 (이러한 특별한 경우에 얻어지는 생성물은 폴리에테르에스테르아미드임).
- [0046] 디카르복실 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록은, 예를 들어, 사슬-제한 디카르복실산의 존재 하에서 폴리아미드 전구체의 축합으로부터 기인한다. 디아민 사슬 말단을 갖는 폴리아미드 블록은, 예를 들어, 사슬-제한 디아민의 존재 하에서 폴리아미드 전구체의 축합으로부터 기인한다.
- [0047] 폴리아미드 블록의 수 평균 몰 질량 Mn 은 400 내지 20000 g/몰 범위, 바람직하게는 500 내지 10000 g/몰 범위이다.
- [0048] 폴리아미드 블록-함유 및 폴리에테르 블록-함유 중합체는 또한 랜덤하게 분포된 모티프를 포함할 수 있다.
- [0049] 유리하계는, 3 가지 유형의 폴리아미드 블록이 사용될 수 있다:
- [0050] 첫번째 유형으로는, 폴리아미드 블록은, 디카르복실산, 특히 4 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 것, 바람직하게는 6 내지 18 개의 탄소 원자를 함유하는 것과, 지방족 또는 방향족 디아민, 특히 2 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 것, 바람직하게는 6 내지 14 개의 탄소 원자를 함유하는 것의 축합으로부터 기인한다.
- [0051] 언급할 수 있는 디카르복실산의 예는 1,4-시클로헥실디카르복실산, 부탄디오산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 도데칸디카르복실산, 옥타데칸디카르복실산 및 테트라프탈산 및 이소프탈산, 또한 이량체화 지방산이다.
- [0052] 언급할 수 있는 디아민의 예는 테트라메틸렌 디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,10-데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌 디아민, 비스-(4-아미노시클로헥실)-메탄 (BACM), 비스-(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (BMACM), 및 2-2-비스-(3-메틸-4-아미노시클로헥실)-프로판 (BMACP), 및 파라-아미노-디-시클로-헥실-메탄 (PACM) 의 이성질체, 및 이소포론디아민 (IPDA), 2,6-비스-(아미노메틸)-노르보르난 (BAMN) 및 피페라진 (Pip) 이다.
- [0053] 유리하계는, 블록 PA4.12, PA4.14, PA4.18, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA6.18, PA9.12, PA10.10, PA10.12, PA10.14 및 PA10.18 이 이용된다.
- [0054] 두번째 유형으로는, 폴리아미드 블록은 4 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 디카르복실산, 또는 디아민의 존재 하에서의, 하나 이상의 알파-오메가 아미노카르복실산 및/또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 락탐의 축합의 결과물이다. 언급할 수 있는 락탐의 예는 카프로락탐, 오에난톨락탐 및 라우릴락탐이다. 언급할 수 있는 알파-오메가 아미노 카르복실산의 예는 아미노카프로산, 아미노-7-헵탄산, 아미노-11-운데칸산 및 아미노-12-도데칸산이다.
- [0055] 유리하계는, 두번째 유형의 폴리아미드 블록이 폴리아미드 11, 폴리아미드 12 또는 폴리아미드 6 이다.
- [0056] 세번째 유형에 따르면, 폴리아미드 블록은 하나 이상의 알파-오메가 아미노카르복실산 (또는 락탐), 하나 이상의 디아민 및 하나 이상의 디카르복실산의 축합으로부터 생성된다.
- [0057] 이 경우, PA 폴리아미드 블록은 하기의 중축합에 의해 제조된다:
- [0058] - 탄소수 X 의 선형 또는 방향족 지방족 디아민 또는 디아민들;
- [0059] - 탄소수 Y 의 디카르복실산 또는 디카르복실산들; 및

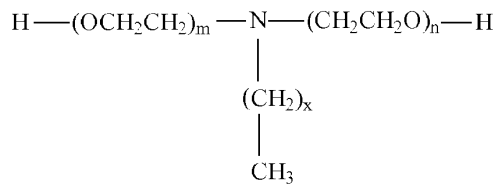
- [0060] - 탄소수 Z 의 락탐 및 알파-오메가 아미노카르복실산 및 탄소수 X1 의 하나 이상의 디아민과 탄소수 Y1 의 하나 이상의 디카르복실산의 등몰 혼합물로부터 선택되는, 공단량체 또는 공단량체들 {Z} (여기서 (X1, Y1) 은 (X, Y) 와 상이함),
- [0061] - 상기 공단량체 또는 공단량체들 {Z} 은 폴리아미드 전구체 단량체 전량에 대해 50% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 보다 더 유리하게는 10% 이하의 중량 비율로 도입되고;
- [0062] - 디카르복실산으로부터 선택되는 사슬 제한제가 존재한다.
- [0063] 유리하게는, 사용된 사슬 제한제는 탄소수 Y 의 디카르복실산이며, 이는 디아민 또는 디아민들의 화학양론에 대해 과량으로 도입된다.
- [0064] 이러한 세번째 유형의 변형으로서, 폴리아미드 블록은 사슬 제한제의 선택적인 존재 하에서 탄소수 6 내지 12 의 2 개 이상의 락탐 또는 2 개 이상의 알파-오메가 아미노카르복실산, 또는 탄소수가 동일하지 않는 락탐과 아미노카르복실산의 축합으로부터 생성된다. 언급할 수 있는 지방족 알파-오메가 아미노카르복실산의 예는 아미노카프로산, 아미노-7-헵탄산, 아미노-11-운데칸산 및 아미노-12-도데칸산이다. 언급할 수 있는 락탐의 예는 카프로락탐, 오에난톨락탐 및 라우릴락탐이다. 언급할 수 있는 지방족 디아민의 예는 헥사메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민 및 트리메틸헥사메틸렌 디아민이다. 언급할 수 있는 시클로지방족 2산의 예는 1,4-시클로헥실디카르복실산이다. 언급할 수 있는 지방족 2산의 예는 부탄디오산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 도데칸디카르복실산, 이량체화 지방산 (이들 이량체화 지방산은 바람직하게는 98% 이상의 이량체 함량을 가지며; 바람직하게는, 이들은 수소화되고; 이들은 "UNICHEMA" 로부터 상표명 "PRIPOL", 또는 HENKEL 로부터 상표명 "EMPOL" 하에 시판된다) 및 α, ω 폴리옥시알킬렌 2산이다. 언급할 수 있는 방향족 2산의 예는 테트라프탈산 (T) 및 이소프탈산 (I) 이다. 언급할 수 있는 시클로지방족 디아민의 예는 비스-(4-아미노시클로헥실)-메탄 (BACM), 비스-(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 (BMACM), 및 2-2-비스-(3-메틸-4-아미노시클로헥실)-프로판(BMACP), 및 파라-아미노-디-시클로-헥실-메탄 (PACM) 의 이성질체이다. 빈번히 사용되는 다른 디아민은 이소포론디아민 (IPDA), 2,6-비스-(아미노메틸)-노르보르난 (BAMN) 및 피페라진이다.
- [0065] 언급할 수 있는 세번째 유형의 폴리아미드 블록의 예는 다음과 같다:
- [0066] - 6.6/6, 여기서 6.6 은 아디프산과 축합된 헥사메틸렌디아민 모티프를 나타내고, 6 은 카프로락탐의 축합으로부터 생성되는 모티프를 나타낸다.
- [0067] - 6.6/6.10/11/12, 여기서 6.6 아디프산과 축합된 헥사메틸렌디아민을 나타내고, 6.10 은 세바스산과 축합된 헥사메틸렌디아민을 나타내고, 11 은 아미노운데칸산의 축합으로부터 생성된 모티프를 나타내고, 12 는 라우릴락탐의 축합으로부터 생성된 모티프를 나타낸다.
- [0068] 유리하게는, 상기 본 발명의 조성물에 사용되는 공중합체(들)의 하나 이상의 폴리아미드 블록은 하나 이상의 하기 폴리아미드 단량체: 6, 11, 12, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T 및 그의 혼합물 또는 공중합체를 포함하고; 바람직하게는 하기 폴리아미드 단량체: 6, 11, 12, 6.10, 10.10, 10.12, 및 그 혼합물 또는 공중합체로부터 선택되는 것을 포함한다.
- [0069] 바람직하게는, PA 블록은 PA 블록의 전체 중량에 대해 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 바람직하게는 100 중량% 의 PA 11 를 포함한다.
- [0070] 폴리에테르 블록은 폴리아미드 및 폴리에테르 블록-함유 공중합체의 50 중량% 내지 80 중량% 를 차지한다. 폴리에테르 블록의 질량 Mn 은 100 내지 6 000 g/몰 범위, 바람직하게는 200 내지 3 000 g/몰 범위이다.
- [0071] 폴리에테르 블록은 알킬렌 옥시드 모티프로 구성된다. 이들 모티프는 통상 에틸렌 옥시드 모티프, 프로필렌 옥시드 모티프 또는 테트라히드로푸란 (이는 폴리에테트라메틸렌 글리콜 연쇄물 (concatenation) 을 생성함) 일 수 있다. 본 발명의 조성물에서, PEG 블록 (폴리에틸렌 글리콜), 즉 에틸렌 옥시드 모티프로 이루어진 것이, PPG (프로필렌 글리콜) 블록, 즉 프로필렌 옥시드 모티프로 이루어진 것, P3G (폴리프로메틸렌 글리콜) 블록, 즉 폴리트리메틸렌 에테르 글리콜 블록으로 이루어진 것, 및/또는 PTMG 블록, 즉 테트라메틸렌 글리콜 블록 (폴리에테트라히드로푸란으로서도 알려짐) 으로 이루어진 것과 임의 조합되어 사용된다. PEBA 공중합체는 사슬 내 여러 유형의 폴리에테르를 포함할 수 있으며, 코-폴리에테르는 블록 또는 랜덤 공중합체인 것이 가능하다.

[0072] 유리하게는, 조성물의 공중합체는 또한 PTMG, PPG, PO3G 및 그 혼합물로부터 선택되는, PEG 이외의 폴리에테르를 하나 이상 포함한다.

[0073] 본 발명의 조성물에 사용되는 PEBA 는 PEBA 의 전체 중량에 대해 50 중량% 초과, 바람직하게는 55 중량% 초과, 또는 심지어 60 중량% 초과 PEG 폴리에테르 블록을 포함한다.

[0074] 또한 예를 들어 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A 의 옥시에틸화에 의해 수득되는 블록도 사용가능하다. 비스페놀 A 생성물은 특허 EP613919 에 기재되어 있다.

[0075] 폴리에테르 블록은 또한 1 급 에톡실화 아민으로 이루어질 수 있다. 언급될 수 있는 1 급 에톡실화 아민은 하기 식을 갖는 생성물이다:



[0076]

[0077] (식 중, m 및 n 은 1 내지 20 의 범위이고, x 는 8 내지 18 의 범위임).

[0078] 이들 생성물은 CECA 로부터의 상표명 NORAMOX® 및 CLARIANT 로부터의 상표명 GENAMIN® 로 시판되고 있다.

[0079] 가요성 폴리에테르 블록은 NH₂ 사슬 말단을 갖는 폴리옥시알킬렌 블록을 포함할 수 있으며, 이 유형의 블록은 지방족 디히드록실화 알파-오메가 폴리옥시알킬렌 블록 종결된 폴리에테르디올의 시아노아세틸화에 의해 수득 가능하다. 보다 특히, 제파민류를 사용할 수 있다 (예를 들어, Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, Huntsman 사의 시판품, 또한 특허 문헌 JP2004346274, JP2004352794 및 EP1482011 에 기재되어 있음).

[0080] 폴리에테르디올 블록은 그대로 사용되어 카르복실 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 공-중축합되거나, 또는 이들은 아민화되어 폴리에테르 디아민으로 변형되어, 카르복실 말단을 갖는 폴리아미드 블록과 축합된다. PA 블록과 PE 블록 간의 에스테르 결합을 갖는 PEBA 공중합체의 제조를 위한 일반적인 2-단계 방법이 알려져 있으며, 예를 들어 프랑스 특허 FR2846332 에 기재되어 있다. PA 블록과 PE 블록 간의 아마이드 결합을 갖는 본 발명의 PEBA 공중합체의 제조를 위한 일반적인 방법이 알려져 있으며, 예를 들어 유럽 특허 EP1482011 에 기재되어 있다. 폴리에테르 블록은 또한 랜덤하게 분포된 모티프들을 갖는 폴리아미드 블록-함유 및 폴리에테르 블록-함유 중합체를 제조하기 위한 폴리아미드 전구체 및 2산 사슬 제한제와 혼합될 수 있다 (1-단계 공정).

[0081] 분명히, 본 발명의 설명에서 명칭 PEBA 는 Arkema 사에서 판매되는 PEBAX®, Evonik® 사에서 판매되는 Vestamid®, EMS 사에서 판매되는 Grilamid®, 그리고 Sanyo 사에 판매되는 Pelestat® 유형 PEBA, 또는 다른 공급사로부터의 임의의 다른 PEBA 를 지칭한다.

[0082] 유리하게는, PEBA 공중합체는 PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.12, PA 6.6/6, PA 10.10 및/또는 PA 6.14, 바람직하게는 PA 11 및/또는 PA 12 블록인 PA 블록; 및 PEG 인 PE 블록을 가진다.

[0083] 바람직하게는, 본 발명의 공중합체는 PA6-PEG, PA11-PEG, PA12-PEG, PA10.10-PEG, PA10.12-PEG, PA6/12-PEG 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 PEBA 를 포함하고; 바람직하게는 PA11-PEG 를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 PA11-PEG 이다.

[0084] 상기 기재된 블록 공중합체는 하나 이상의 폴리아미드 블록 및 하나 이상의 폴리에테르 블록을 포함하지만, 실제로, 본 명세서에 기재된 것들로부터 선택되는 2, 3, 4 개 (또는 그 이상) 의 상이한 블록을 포함하는 공중합체의 모든 알로이는, 이들 블록 중 하나 이상이 폴리아미드 블록이기만 하면 본 발명에 포함되고, 그 공중합체는 50% 초과 PEG 를 포함한다는 점이 자명하다.

[0085] 유리하게는, 본 발명의 공중합체 알로이는 3 가지의 상이한 유형의 블록을 포함하는 세그먼트 블록 공중합체 (본 발명의 설명에서 "트리블록" 이라고 함) 를 포함하는데, 이는 상기 기재된 여러 블록의 축합의 결과 수득된다. 상기 트리블록은 바람직하게는 코폴리에테르에스테르아미드, 코폴리에테르아미드우레탄으로부터 선택되며, 여기에서

[0086] 트리블록의 전체 질량에 대해

- [0087] - 폴리아미드 블록의 중량 백분율이 10% 초과이고;
- [0088] - PEG 블록의 중량 백분율이 50% 초과이다.
- [0089] 즉, 본 발명의 조성물의 한 특정 구현예에 따르면, 상기 PA 블록 및 PE 블록을 포함하는 공중합체는 3 가지 상이한 유형의 블록을 포함하는 세그먼트 블록 공중합체이며, 상기 공중합체는 코폴리에테르에스테르아미드 및 코폴리에테르아미드우레탄으로부터 선택된다.
- [0090] 유리하게는, 공중합체는 2 이하, 바람직하게는 1.5 이하, 바람직하게는 1.4 이하, 바람직하게는 1.3 이하, 바람직하게는 1.2 이하의 고유 점도를 가진다. 조성물은 낮은 공중합체 점도에서 투명성이 개선됨 (투과율이 증가됨) 이 입증되었다. 본 설명에서, 고유 점도는 우벨로테 (Ubbelohde) 점도계를 이용해 20 °C 에서 용액의 전체 중량에 대해 메타크레졸 용액 중의 0.5 중량% 의 중합체 농도에서 측정한다. 유리하게는, 영구적인 대전방지 특성 및 10^{12} ohm/square 미만의 표면 저항으로 인해, 본 발명의 조성물은 유기 염이 요구되지 않고 따라서 이를 함유하지 않는다.
- [0091] 그럼에도, 대전방지 성능을 추가로 개선시키기 위하여, 본 발명의 조성물에는 유기 염 또는 이온성 액체를 혼입시키는 것이 가능하다. 유리하게는, 본 발명의 조성물은 전체 조성물 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의, 용융 상태의 하나 이상의 유기 염을 추가로 포함한다.
- [0092] 유기 염은 무기 또는 유기 음이온과 회합된 유기 양이온으로 이루어지는 염이다.
- [0093] 상기 하나 이상의 유기 염은 용융 상태로, 즉 유기 염이 그의 용해 온도 (fusion temperature) 이상의 온도인 상태에서 첨가된다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 유기 염은 300 °C 미만, 바람직하게는 200 °C 미만, 바람직하게는 100 °C 미만의 용해 온도를 가지며, 따라서 유리하게는 바람직하게는 30 °C 미만에서 이온성 액체를 이룬다. 이온성 액체의 기본 특성은 특히 이들이 비휘발성 (휘발성 유기 화합물이 주위로 확산하지 않음) 이고, 비-인화성 (따라서 취급 및 보관이 용이함) 이고, 고온 (특히 400 °C 까지) 에서 안정하고, 매우 양호한 전도체이고, 물과 산소에 대해 매우 안정적이란 점이다.
- [0094] 유리하게는, 상기 하나 이상의 유기 염은 하기 분자 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 양이온을 포함한다: 암모늄, 술포늄, 피리디늄, 피롤리디늄, 이미다졸륨, 이미다졸리늄, 포스포늄, 리튬, 구아니듐, 피페리디늄, 티아졸륨, 트리아졸륨, 옥사졸륨, 피라졸륨, 및 그 혼합물. 유리하게는, 상기 하나 이상의 유기 염은 하기 분자 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 음이온을 포함한다: 이미드, 특히 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (NTf₂⁻ 로 약기함); 보레이트, 특히 테트라플루오로보레이트 (BF₄⁻ 로 약기함); 포스페이트, 특히 헥사플루오로포스페이트 (PF₆⁻ 로 약기함); 포스포네이트 및 포스포네이트, 특히 알킬-포스포네이트; 아미드, 특히 디시안아미드 (DCA⁻ 로 약기함); 알루미늄에이트, 특히 테트라클로로알루미늄에이트 (AlCl₄⁻ 로 약기함), 할라이드 (예컨대 브로마이드, 클로라이드, 요오다이드 음이온 등), 시아네이트, 아세테이트 (CH₃COO⁻), 특히 트리플루오로아세테이트; 술포네이트, 특히 메탄술포네이트 (CH₃SO₃⁻), 트리플루오로메탄술포네이트; 술페이트, 특히 에틸 술페이트, 히드로젠 술페이트, 및 그 혼합물.
- [0095] 본 발명의 맥락에서 사용된 바와 같은 용어 "유기 염" 은 보다 특히 본 발명의 방법에 따라 블록 공중합체의 합성시 사용되는 온도에서 안정적인 임의의 유기 염을 의미한다. 숙련자는 유기 염의 데이터 시트를 참조할 수 있을 것이며, 이 데이터 시트는 각 유기 염의 한정적인 분해 온도를 제시한다.
- [0096] 특히 언급할 수 있는 본 발명의 합성 공정에 사용될 수 있는 유기 염의 예는 암모늄 양이온 기재, 이미다졸륨 또는 이미다졸리늄 양이온 기재, 피리디늄 양이온 기재, 디히드로피리디늄 양이온 기재, 테트라히드로피리디늄 양이온 기재, 피롤리디늄 양이온 기재, 구아니딘 양이온 기재, 포스포늄 양이온 기재의 유기 염이다.
- [0097] 암모늄 양이온 기재의 유기 염은 예를 들어 하기를 회합한다:
- [0098] - N-트리메틸-N-프로필암모늄 양이온과, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온;
- [0099] - N-트리메틸-N-부틸암모늄 또는 N-트리메틸-N-헥실암모늄 양이온과, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드로부터 선택되는 음이온;
- [0100] - N-트리부틸-N-메틸암모늄 양이온과, 요오다이드, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 또는 디시안아미드 음이온;
- [0101] - 테트라에틸암모늄 양이온과, 테트라플루오로보레이트 음이온;

- [0102] - (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 양이온과, 디메틸포스페이트 음이온;
- [0103] - 디(2-히드록시에틸)암모늄 양이온과, 트리플루오로아세테이트 음이온;
- [0104] - N,N-디(2-메톡시)에틸암모늄 양이온과, 술파메이트 음이온;
- [0105] - N,N-디메틸(2-히드록시에틸)암모늄 양이온과, 2-히드록시아세테이트 또는 트리플루오로아세테이트 음이온;
- [0106] - N-에틸-N,N-디메틸-2-메톡시에틸 암모늄 양이온과, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 음이온;
- [0107] - 에틸디메틸프로필암모늄 양이온 및 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 음이온;
- [0108] - 메틸트리옥틸암모늄 양이온 및 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 음이온;
- [0109] - 메틸트리옥틸암모늄 양이온 및 트리플루오로아세테이트 또는 트리플루오로메틸술포네이트 음이온;
- [0110] - 테트라부틸암모늄 양이온 및 비스(트리플루오로메틸 술포닐)이미드 음이온;
- [0111] - 테트라메틸암모늄 양이온 및 비스(옥살라토(2-))-보레이트 또는 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 음이온.
- [0112] 또한 이미다졸, 예컨대 이치환 이미다졸, 일치환 이미다졸, 삼치환 이미다졸 기재의 유기 염; 특히 이미다졸류 양이온 또는 이미다졸리늄 양이온 기재의 것을 언급할 수 있다.
- [0113] 언급할 수 있는 이미다졸류 양이온 기재의 유기 염의 예로는 예를 들어 하기를 들 수 있다:
- [0114] - H-메틸이미다졸류 양이온과, 클로라이드 음이온;
- [0115] - 1-에틸-3-메틸이미다졸류 양이온과, 클로라이드, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 테트라클로로알루미늄에이트, 에틸-포스포네이트 또는 메틸-포스포네이트, 메탄술포네이트, 에틸-술포에이트, 에틸-술포네이트 음이온;
- [0116] - 1-부틸-3-메틸이미다졸류 양이온과, 클로라이드, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 테트라클로로알루미늄에이트, 아세테이트, 히드로젠 술포에이트, 트리플루오로아세테이트, 메탄술포네이트 음이온;
- [0117] - 1,3-디메틸이미다졸류 양이온과 메틸-포스포네이트 음이온;
- [0118] - 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸류 양이온과, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온;
- [0119] - 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸류 양이온과, 테트라플루오로보레이트 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온;
- [0120] - 1-헥실-3-메틸이미다졸류 양이온과, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온 ;
- [0121] - 1-옥틸-3-메틸이미다졸류 양이온과, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온;
- [0122] - 1-에탄올-3-메틸이미다졸류 양이온과, 클로라이드, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 디시안아미드 음이온.
- [0123] 또한 언급할 수 있는 피리디늄 양이온 기재의 유기 염의 예는 다음과 같다: N-부틸-3-메틸피리디늄 브로마이드, N-부틸-메틸-4-피리디늄 클로라이드, N-부틸-메틸-4-피리디늄 테트라플루오로보레이트, N-부틸-3-메틸피리디늄 클로라이드, N-부틸-3-메틸피리디늄 디시안아미드, N-부틸-3-메틸피리디늄 메틸술포에이트, 1-부틸-3-메틸피리디늄 테트라플루오로보레이트, N-부틸피리디늄 클로라이드, N-부틸피리디늄 테트라플루오로보레이트, N-부틸피리디늄 트리플루오로메틸술포네이트, 1-에틸-3-히드록시메틸피리디늄 에틸술포에이트, N-헥실피리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, N-헥실피리디늄 트리플루오로메탄술포네이트, N-(3-히드록시프로필)피리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, N-부틸-3-메틸피리디늄 트리플루오로메탄술포네이트, N-부틸-3-메틸피리디늄 헥사플루오로포스페이트.
- [0124] 또한 언급할 수 있는 피롤리디늄 양이온 기재의 유기 염의 예는 다음과 같다: 부틸-1-메틸-1-피롤리디늄 클로라이드, 부틸-1-메틸-피롤리디늄 디시안아미드, 부틸-1-메틸-1-피롤리디늄 트리플루오로메탄술포네이트, 부틸-1-메틸-1-피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스[옥살라토(2-)]보레이트, 1-부틸

-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 디시안아미드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리플루오로아세테이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리플루오로메탄술포네이트, 부틸-1-메틸-1-피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 1,1-디메틸피롤리디늄 요오다이드, 1-(2-에톡시에틸)-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-헥실-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-(2-메톡시에틸)-1-메틸 피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 메틸-1-옥틸-1-피롤리디늄 클로라이드, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 브로마이드.

[0125] 또한 하기를 회합하는 유기 염을 언급할 수 있다:

[0126] - 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 양이온과, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄술포네이트 음이온;

[0127] - 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 양이온과, 클로라이드, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 디시안아미드, 아세테이트 또는 히드로겐 술페이트 음이온;

[0128] - N-프로필-N-메틸피롤리디늄 양이온과, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온;

[0129] - 1-메틸-1-프로필피롤리디늄 양이온과, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온.

[0130] 언급할 수 있는 구아니딘 양이온 기재의 유기 염의 추가 예는 다음과 같다: 구아니딘 트리플루오로메틸술포네이트, 구아니딘 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로 포스페이트, 헥사메틸구아니딘 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트.

[0131] 또한 포스포늄 양이온 기재의 유기 염, 예컨대: 트리헥실(테트라데실)포스포늄 비스[옥살라토(2-)]보레이트; 트리헥실(테트라데실)포스포늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드; 트리헥실(테트라데실)포스포늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트를 언급할 수 있다.

[0132] 본 발명에서 사용될 수 있는 유기 염의 조성물에 포함될 수 있는 상기 언급한 유기 염 및 양이온과 음이온의 리스트는 단지 예시로서만 주어지며, 배타적이거나 제한적이지 않다. 따라서, 유기 염이 존재하는 동안 유기 염의 분해 온도가 본 발명의 공정 단계의 온도보다 높다면, 물론 임의의 다른 유기 염의 첨가를 본 발명의 공정에서 고려할 수 있다.

[0133] 유리하게는, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 무기 염, 즉 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염을 추가로 포함하며; 특히 언급할 수 있는 것으로는 리튬, 나트륨, 칼륨 등과 같은 알칼리 금속 염; 마그네슘, 칼슘 등과 같은 알칼리 토금속과, 유기 산 (탄소수 1 내지 12 의 모노- 또는 디-카르복실산, 예를 들어 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 숙신산, 등; 탄소수 1 내지 20 의 술포산, 예를 들어 메탄술포산, p-톨루엔술포산, 티오시안산 등), 또는 무기 산 (할로수소산, 예를 들어, 염산, 브롬화수소산, 과염소산, 황산, 인산 등) 의 염을 들 수 있다. 하기를 언급할 수 있다: 아세트산칼륨, 아세트산리튬, 염화리튬, 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화나트륨, 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 브롬화마그네슘, 브롬화리튬, 과염소산리튬, 과염소산나트륨, 또는 과염소산칼륨, 황산칼륨, 인산칼륨, 티오시아네이트 등.

[0134] 이 중에서, 할라이드, 바람직하게는 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 아세트산칼륨 및 과염소산칼륨이 바람직하다. 무기 염의 양은 통상 조성물의 중량에 대해 0.001% 내지 3%, 바람직하게는 0.01% 내지 2% 범위이다.

[0135] 본 발명의 조성물은 또한 안정제, 가소제, 윤활제 또는 천연 또는 유기 충전제, 착색제, 안료, 진주층, 향균제, 난연제, 대전방지제, 공중합체의 점도 개질제, 및/또는 이미 인용되고 있으며 열가소성 중합체 분야의 당업자에게 익히 공지되어 있는 임의의 다른 첨가제 또는 아유반트가 보충될 수 있다.

[0136] 유리하게는, 본 발명의 조성물의 상기 PMMA, 상기 PA 블록 및/또는 상기 PE 블록이 재생가능 출발 물질로부터 적어도 일부 취득된다.

[0137] 유리하게는, 본 발명의 조성물은 1% 이상의 양의 바이오탄소를 포함하며, 이는 1.2×10^{-14} 이상의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 동위원소비에 해당한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 5% 초과, 바람직하게는 10% 초과, 바람직하게는 25% 초과, 바람직하게는 50% 초과, 바람직하게는 75% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 유리하게는 실질적으로 100% 의 양의 바이오탄소를 포함한다.

[0138] 본 발명의 특히 유리한 구현예에 따르면, 폴리아미드 블록 및/또는 폴리에테르 블록 및/또는 PMMA 는 전부 재생

가능 물질로부터의 수득된다.

[0139] 바이오물질로도 알려진 재생가능 기원의 물질은, 탄소가 대기로부터 광합성에 의해 (인간 척도로) 최근 고정된 CO₂로부터 유래하는 유기 물질이다. 육지 상에서, 이 CO₂는 식물에 의해 포획 또는 고정된다. 바다에서, CO₂는 박테리아 또는 플랑크톤에 의해 포획 또는 고정되어, 광합성이 진행된다. 바이오물질 (100% 천연 탄소 기원)은 10⁻¹² 초과, 전형적으로 1.2×10⁻¹² 정도의 ¹⁴C/¹²C 동위원소비를 갖는 한편, 화석 물질은 그 비율이 0이다. 실제로, ¹⁴C 동위원소는 대기 중에서 형성되어 있으며 이후 최대 수십년의 시간 스케일로 광합성에 의해 통합된다. ¹⁴C의 반감기는 5730년이다. 따라서, 광합성으로부터 수득된 물질, 즉 일반적으로 식물은, 반드시 최대량의 ¹⁴C 동위원소를 함유한다. 바이오물질 또는 바이오탄소 함량은 표준 ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) 및 ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04)을 적용하여 구해진다. 표준 ASTM D 6866은 "Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis"에 관련되고, 한편 표준 ASTM D 7026은 "Sampling and Reporting of Results for Determination of Biobased Content of Materials via Carbon Isotope Analysis"에 관련된다. 두번째 표준법은 그 첫번째 단락의 첫부분을 참조한다.

[0140] 첫번째 표준법은 샘플의 ¹⁴C/¹²C 비를 측정하는 시험을 기재하고 있으며, 이를 100% 재생가능 기원의 기준 샘플의 ¹⁴C/¹²C와 비교하여, 샘플 내 재생가능 기원의 C의 상대적 백분율을 수득한다. 표준법은 연대측정식을 적용하지 않지만, ¹⁴C 탄소 연대측정과 동일한 개념에 기초한다.

[0141] 이후 그 비를 산출하여, 이를 "pMC" (percent Modern Carbon)라고 한다. 분석 대상 물질이 바이오물질과 화석 물질 (방사성 동위원소 없음)의 혼합물이라면, 수득된 pMC의 값은 시료에 존재하는 바이오물질의 양과 직접 연관된다. ¹⁴C 연대측정에 사용되는 기준 값은 1950년부터 연대측정하는 값이다. 상기 년도는 그날 이후 대량의 동위원소가 도입된 대기 중에서 핵 시험이 존재하였기 때문에 선택되었다. 기준 1950은 pMC 값 100에 해당한다. 열핵 시험으로 인해, 사용하는 실제 값은 대략 107.5이다 (이는 보정 인자 0.93에 해당한다). 현대 식물의 방사성 탄소 표시는 즉 107.5이다. 54 pMC 및 99 pMC란 표시는 따라서 각각 50% 및 93%의 샘플 내 바이오물질의 양에 해당한다.

[0142] 표준 ASTM D 6866은 ¹⁴C 동위원소의 양을 측정하는 3가지 기법을 제안한다.

[0143] - 액체 신틸레이션을 이용한 LSC (Liquid Scintillation Counting) 분광분석. 이 기법은 ¹⁴C의 분해로부터 수득되는 "베타" 입자를 계수하는 것이다. 공기 질량 (공기의 C 원자수)을 갖는 샘플로부터 수득된 베타 방사선은 특정 시간에 걸쳐 측정된다. 이러한 "방사선"은 측정가능한 ¹⁴C 원자수에 비례한다. 샘플에 존재하는 ¹⁴C가 β선을 방출하고, 이것과 신틸레이팅 액체 (신틸레이터)와 접촉시, 광자가 생성된다. 이들 광자는 상이한 에너지 (0 내지 156 keV 범위)를 갖고 ¹⁴C 스펙트럼으로서 알려진 것을 형성한다. 이 방법의 두 변형예에서는, 적절한 흡수 용액 중의 탄소-함유 샘플에 의해 이미 생성된 CO₂, 또는 탄소-함유 샘플을 벤젠으로의 사전 전환 후의 벤젠 중 하나를 기반으로 하여 분석이 실시된다. 즉, 표준 ASTM D 6866은 LSC법에 기초한 두 가지 방법 A 및 C를 제공한다.

[0144] - AMS/IRMS (Accelerated Mass Spectrometry coupled with Isotope Radio Mass Spectrometry). 이 기법은 질량 분광분석에 기초한다. 샘플을 그래파이트 또는 기체 CO₂로 환원시키고, 질량 분광분석기로 분석한다. 이 기법은 가속기 및 질량 분광분석기를 이용하여 ¹²C 이온으로부터 ¹⁴C를 분리시켜, 두 동위원소의 비를 측정한다. 본 발명에 따른 조성물은 바이오물질로부터 적어도 일부 유래하며 따라서 바이오물질 함량이 1% 이상이고, 이는 1.2×10⁻¹⁴ 이상의 ¹⁴C 함량에 해당한다. 이 함량은 더 높은 것이, 특히 100%까지 높은 것이 바람직하며, 이것은 1.2×10⁻¹²의 ¹⁴C 함량에 해당한다. 따라서, 본 발명의 알로이는 100%의 바이오탄소를 포함할 수 있거나, 반대로 화석 기원과의 혼합물로부터 생성될 수 있다.

[0145] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물은 하기로부터 선택되는 표면 전도성을 개선시키는 하나 이상의 제제를 추가로 포함한다: 수분흡수제 (hygroscopic agent); 지방산; 윤활제; 금속; 금속 필름; 금속 분말; 금속 나노분말;

알루미늄실리케이트; 아민 예컨대 4 급 아민; 에스테르; 섬유; 카본 블랙; 탄소 섬유; 탄소 나노튜브; 폴리에틸렌 글리콜; 고유 전도성 고분자, 예컨대 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 유도체; 마스터배치; 및 그 혼합물.

[0146] 유리하게는, 본 발명의 조성물은 유기 또는 무기 충전제, 보강제, 가소제, 안정제, 산화방지제, UV 차단제, 난연제, 카본 블랙, 탄소 나노튜브; 무기 또는 유기 착색제, 안료, 착색제, 탈형제, 윤활제, 발포제, 충격 방지제, 수축 방지제, 난연제, 핵형성제, 및 그 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제 및/또는 아췌반트를 추가로 포함한다.

[0147] 본 발명은 또한 하기 물품 중 적어도 일부를 제조하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 용도에 관한 것이다: 산업용 부품, 자동차 부품, 안전 액세서리, 표지판, 발광 스트립, 신호 및 광고 패널, 디스플레이, 에칭, 가구, 솜뿔팅, 데코레이션, 콘택트 볼, 치과 보철, 안과 이식물, 혈액 투석용 막, 광학 섬유, 아트웍, 데코레이션, 조각물, 렌즈, 특히 카메라 렌즈, 일회용 카메라 렌즈, 인쇄 지지체, 특히 그림, 사진용 UV 잉크에 의한 직접 인쇄용 지지체, 창 유리, 파노라마 루프, 차량 헤드라이트, 등.

[0148] 본 발명의 PMMA 기재의 투명 조성물은 상기 정의된 바와 같은 PMMA 매트릭스의 적어도 일부에 본 발명에 따른 하나 이상의 블록 공중합체를 혼입시킴으로써 얻어진 표면 저항의 저하로 인하여, 대전방지 특성이 명백히 개선되었다. 상기 매트릭스에 상기 하나 이상의 공중합체를 첨가하는 것은, 중합체 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 방법을 이용하여, 특히 건식 혼합함으로써, 또는 각종 첨가 중합체의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서 혼합함으로써, 또는 각종 첨가 중합체의 유동화 온도와 실질적으로 동일한 온도에서 전단시킴으로써, 특히 롤링, 압출에 의해, 또는 용액 중의 혼합에 의해 실시될 수 있다.

[0149] 실시예

[0150] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며 이를 제한하는 것이 아니다. 실시예에서, 모든 백분율은 달리 지시하지 않는 한 중량 기준의 백분율이다.

[0151] 실시예에서 사용된 제품:

[0152] PEBA, 본 발명에 따르지 않음:

[0153] PEBA 1: 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PA12 블록 및 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PEG 블록을 갖고 고유 점도: 1.4 인, PA12 - PEG.

[0154] PEBA 1b, "b" 는 "저점도" 임: 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PA12 블록 및 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PEG 블록을 갖고 고유 점도: 1.1 인, PA12 - PEG.

[0155] PEBA, 본 발명에 따름:

[0156] PEBA 2: 수 평균 몰 질량 1000 g/mol 의 PA11 블록 및 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PEG 블록을 갖고 고유 점도: 1.4 인, PA11 - PEG.

[0157] PEBA 2b, "b" 는 "저점도" 임: 수 평균 몰 질량 1000 g/mol 의 PA11 블록 및 수 평균 몰 질량 1500 g/mol 의 PEG 블록을 갖고 고유 점도: 1.2 인, PA11 - PEG.

[0158] PMMA:

[0159] MFI = 2 g/10 min (230 °C, 3.8 kg) 및 +23 °C 에서의 샤르피 (노치) 충격 강도 = 2 kJ/ m² 를 특징으로 하는, PMMA1.

[0160] MFI = 14.5 g/10 min (230 °C, 3.8 kg) 및 +23 °C 에서의 샤르피 (노치) 충격 강도 = 2 kJ/ m² 를 특징으로 하는, PMMA2.

[0161] 아크릴 충격 개질제를 함유하고, MFI = 0.8 g/10 min (230 °C, 3.8 kg) 및 +23 °C 에서의 샤르피 (노치) 충격 강도 kJ/ m² 를 특징으로 하는, PMMA3.

표 1

	샘플	Pebax 의 양	투과율 (ASTM D1003) (%)	헤이즈 (ASTM D1003) (%)
100% PEBA	PEBA 1	100%	81	61
	PEBA 2	100%	75	74
	PEBA 2b	100%	81.7	46
PMMA / PEBA 조성물 (중량비)	PMMA3 100%	0%	93	0.4
	PMMA3/PEBA 2 (93/7)	7%	91.6	2
	PMMA3/PEBA 2 (90/10)	10%	91.1	2.1
	PMMA3/PEBA 2 (88/12)	12%	90.4	2.2
	PMMA3/PEBA 2 (85/15)	15%	89.5	2.7
	PMMA3/PEBA 2 (80/20)	20%	89.2	3.1
	PMMA3/PEBA 2b (93/7)	7%	91.8	2.2
	PMMA3/PEBA 2b (90/10)	10%	91.8	2.2
	PMMA3/PEBA 2b (88/12)	12%	91.2	3
	PMMA3/PEBA 2b (85/15)	15%	91	3.77
	PMMA3/PEBA 2b (80/20)	20%	90.1	5.12
	PMMA1/PEBA 2 (80/20)	20%	88.4	2.92
	PMMA1/PEBA 2b (80/20)	20%	90	5.5
	PMMA1/PEBA 1 (80/20)	20%	86.4	15.3
	PMMA1/PEBA 1b (80/20)	20%	86.2	25.2
	PMMA2/PEBA 2 (80/20)	20%	89.3	4.06
	PMMA2/PEBA 2b (80/20)	20%	90.9	5.48
	PMMA2/PEBA 1 (80/20)	20%	87.9	19.6
	PMMA2/PEBA 1b (80/20)	20%	87.4	25.3

[0162]

[0163]

도면의 간단한 설명

[0164]

도 1 (또는 그래프 1) 은 상이한 조성물, 즉 100% PMMA1 또는 80% PMMA1 / 20% PEBA 에 대한 표면 저항의 로그를 나타내는 것이다.

[0165]

PMMA 매트릭스의 표면 저항은 전체 조성물 중량에 대해 20 중량% 의 블록 공중합체 (PEBA) 를 혼입시킴으로써 10 의 2 거듭제곱 이상으로 감소되었다.

[0166]

도 2 (또는 그래프 2) 는 PMMA1 를 기재로 하는 조성물 중의 PEBA 함량 (PEBA 1 및 PEBA 2 의 경우) 에 따른 헤이즈 (%) 를 나타낸다.

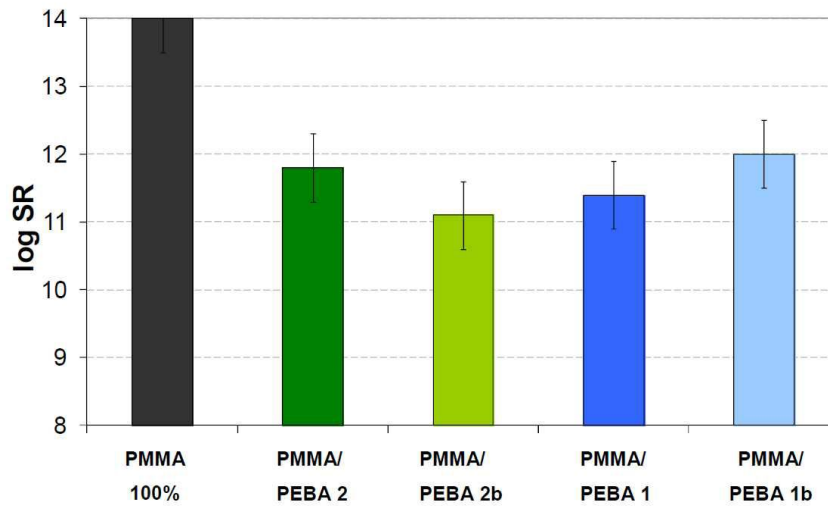
[0167]

PEBA1 을 포함하는 본 발명에 따르지 않는 조성물과는 대조적으로, 본 발명에 따른 PMMA 의 조성물의 경우에는 헤이즈가 4% 미만으로 유지된다.

도면

도면1

그래프 1 : 각종 조성물에 대한 표면 저항 (log SR):
100% PMMA 또는 80% PMMA/20% PEBA



도면2

그래프 2: 헤이즈 = f(공중합체의 양)

