(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092590
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 293/00 (2006.01) *C08L 1/14* (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01) *C08L 31/04* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 293/005 (2013.01)
C08L 1/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7017170
(22) 출원일자(국제) 2015년12월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/063073
(87) 국제공개번호 WO 2016/094112
국제공개일자 2016년06월16일
(30) 우선권주장
62/088,907 2014년12월08일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
야루소 데이비드 제이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
트란 투밴 티
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **아크릴 블록 공중합체 블렌드를 기재로 하는 조성물**

(57) 요 약

본 명세서에는 (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및 (ii) 폴리비닐 아세탈 수지, 폴리비닐 아세테이트, 및 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된 제2 중합체의 중합체 블렌드를 포함하는 조성물이 기술되며, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는 (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및 (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위를 포함하고; A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고; 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된다.

(52) CPC특허분류
C08L 29/14 (2013.01)
C08L 31/04 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)
C08L 2205/03 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

(ii) 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하는 제2 중합체

를 포함하는 중합체 블렌드로서, 상기 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체는

(a) 2개 이상의 A 블록 중합체 단위; 및

(b) 하나 이상의 B 블록 중합체 단위

를 포함하고, 상기 A 블록 각각은 90℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

상기 하나 이상의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 하나 이상의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

상기 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

상기 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는, 중합체 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 부티랄을 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 3

(i) 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

(ii) 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 하나 이상으로부터 선택된 제2 중합체

를 포함하는 중합체 블렌드로서, 상기 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체는

(a) 2개 이상의 A 블록 중합체 단위; 및

(b) 하나 이상의 B 블록 중합체 단위

를 포함하고, 상기 A 블록 각각은 90℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

상기 하나 이상의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 하나 이상의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된, 중합체 블렌드.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 셀룰로스 에스테르는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트로부터 선택된, 중합체 블렌드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 중합체는 20 내지 60 중량%의 상기 2개 이상의 A 블록 중합체 단위를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 중합체는 제1 아크릴 블록 공중합체 및 제2 아크릴 블록 공중합체를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 아크릴 블록 공중합체는 45 내지 60 중량%의 상기 2개 이상의 A 블록 중합체 단위를 포함하고; 상기 제2 아크릴 블록 공중합체는 20 내지 45 중량%의 상기 2개 이상의 A 블록 중합체 단위를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 중합체 블렌드를 포함하는 용품.

청구항 9

(i) 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 아크릴 블록 공중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법으로서, 상기 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체는

(a) 2개 이상의 A 블록 중합체 단위; 및

(b) 하나 이상의 B 블록 중합체 단위

를 포함하고, 상기 A 블록 각각은 90℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

상기 하나 이상의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 하나 이상의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

상기 제2 중합체는 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하고, 상기 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

상기 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는, 방법.

청구항 10

(i) 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

(ii) 상기 아크릴 블록 공중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법으로서, 상기 하나 이상의 아크릴 블록 공중합체는

(a) 2개 이상의 A 블록 중합체 단위; 및

(b) 하나 이상의 B 블록 중합체 단위

를 포함하고, 상기 A 블록 각각은 90℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

상기 하나 이상의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 상기 하나 이상의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

상기 제2 중합체는 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 하나 이상으로부터 선택된, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 바람직한 물성을 갖고, 할로겐이 존재하지 않는 아크릴 블록 공중합체 블렌드가 개시된다.

발명의 내용

[0002] 일부 가소화된 PVC(폴리(비닐 클로라이드)) 물질, 예컨대 그래픽 마킹 필름(graphic marking film)에서 사용되는 것과 유사한 물성(예컨대, 레올로지)을 보유하는 조성물을 발견하는 것이 바람직하다. 할로겐 기가 존재하

지 않고/않거나 가소제가 존재하지 않고/않거나 산이 존재하지 않는 물질이 또한 바람직하다. 이롭게는, 본 명세서에 개시된 조성물은 표준 PVC 물질을 초과하는 속성, 예컨대 광학 투명도, 내후성 능력(weathering ability), 인성 등을 제공할 수 있다.

[0003] 하나의 양태에서,

[0004] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

[0005] (ii) 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하는 제2 중합체

[0006] 를 포함하는 중합체 블렌드가 기술되며, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0007] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0008] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위

[0009] 를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0010] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0011] 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

[0012] 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는다.

[0013] 또 하나의 양태에서,

[0014] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

[0015] (ii) 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된 제2 중합체

[0016] 를 포함하는 중합체 블렌드가 기술되며, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0017] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0018] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위

[0019] 를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0020] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된다.

[0021] 또 하나의 양태에서,

[0022] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

[0023] (ii) 제1 중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

[0024] 를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법이 기술되며, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0025] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0026] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0027] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0028] 제2 중합체는 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하고, 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

[0029] 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는다.

[0030] 또 하나의 양태에서,

[0031] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

[0032] (ii) 제1 중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

[0033] 를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법이 기술되며, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0034] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0035] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0036] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0037] 제2 중합체는 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0038] 상기 발명의 내용은 각 실시형태를 기술하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 기술된다. 다른 특징, 목적 및 이점이 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형 용어는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고; "및/또는"은 하나 또는 양자 모두의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는 데 사용되며, 예를 들어, A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함하고; "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 그들의 유도체로부터 제조된 중합체 물질을 말한다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체"는 단일중합체 또는 공중합체인 중합체 물질을 말한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "단일중합체"는 1종의 단량체의 반응 생성물인 중합체 물질을 말한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "공중합체"는 적어도 2종의 상이한 단량체의 반응 생성물인 중합체 물질을 말한다.

[0041] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).

[0042] 또한 본 명세서에서, "적어도 하나"의 언급은 1 이상의 모든 수를 포함한다(예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등).

[0043] PVC(폴리(비닐 클로라이드))는 낮은 비용, 생물학적 저항성 및 화학적 저항성 및 작업성으로 인해서 매우 다양한 응용에서 사용되어 왔다. 그러나, PVC의 단점은 소각시 위험한 부산물 및/또는 산성 부산물을 생성하는 염소 함량이다. 따라서, PVC 대체에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0044] 아크릴 블록 공중합체, 및 (i) 폴리비닐 아세탈 수지, (ii) 폴리비닐 아세테이트, (iii) 셀룰로스 에스테르, 및 (iv) 그들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택된 제2 중합체를 포함하는 중합체 블렌드 조성물이 그래픽 마킹 필름 응용에서 사용되는 가소화된 PVC와 유사한 특성을 갖는 조성물을 생성한다는 것을 발견하였다.

[0045] **제1 중합체**

[0046] 중합체 블렌드의 제1 중합체는 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함한다. 중합체 블렌드는 하나의 아크릴 블록 공중합체, 2개의 상이한 아크릴 블록 공중합체, 또는 심지어는 3개의 상이한 블록 공중합체 또는 그 초과를 포함할 수 있다.

[0047] 본 개시의 "블록 공중합체"는 화학적으로 상이한 블록 또는 시퀀스가 서로에 공유 결합된 공중합체이다. 블록 공중합체는 A 블록 및 B 블록으로 지칭되는 적어도 2개의 상이한 중합체 블록을 포함한다. A 블록 및 B 블록은 일반적으로 상이한 화학 조성 및 상이한 유리 전이 온도를 갖는다.

[0048] 본 개시의 블록 공중합체는 3종의 주 부류, 즉 트라이-블록((A-B-A) 구조), 멀티-블록(-(A-B)$_n$- 구조), 및 스타(star) 블록 공중합체((A-B)$_n$- 구조)로 나뉠 수 있다. 트라이-블록, 및 멀티-블록 구조는 또한 선형 블록 공중합체로서 분류될 수 있다. 스타 블록 공중합체는 분지화된 구조를 갖는 블록 공중합체 구조의 일반적인 부류에 속한다. 스타 블록 공중합체는 또한 방사형 공중합체라 지칭되는데, 그 이유는 그것이 분지가 연장된 중심점을

갖기 때문이다.

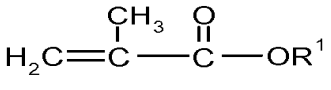
[0049] 본 개시의 블록 공중합체는 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위 및 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위를 포함하는 아크릴 블록 공중합체(즉, 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위가 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위에 각각 공유 결합됨)이다. A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래되고, B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된다.

[0050] A 블록은 B 블록보다 더 강성인 경향이 있다(즉, A 블록은 B 블록보다 더 높은 유리 전이 온도를 갖는다). 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유리 전이 온도" 또는 "Tg"는 중합체 물질이 유리질 상태(예를 들어, 취성, 경성, 및 강성)로부터 고무질 상태(예를 들어, 가요성 및 탄성중합체성)로 전이하는 온도를 말한다. Tg는, 예를 들어 시차 주사 열량계법(DSC) 또는 동적 기계적 분석(DMA)과 같은 기술을 사용하여 결정될 수 있다.

[0051] 블록 공중합체는 통상적으로 적어도 약 25℃ 내지 약 150℃ 범위의 온도에서 정돈된(ordered) 다상 형태를 갖는다. A 블록이 B 블록과 충분히 상이한 용해도 파라미터를 갖기 때문에, A 블록 상 및 B 블록 상은 통상적으로 분리된다. 블록 공중합체는 더 연성인 탄성중합체성 B 블록의 매트릭스 내에 강화 A 블록 도메인(예를 들어, 나노도메인)의 별개의 영역들을 가질 수 있다. 즉, 블록 공중합체는 흔히 실질적으로 연속인 B 블록 상 내에 분리된 불연속 A 블록 상을 갖는다.

[0052] A 블록 중합체 단위에서, (메트)아크릴레이트 단량체가 반응하여 A 블록을 형성한다. A 블록은 (메트)아크릴레이트 블록 공중합체에 구조 및 응집 강도를 제공하는 경향이 있다. 생성된 A 블록의 Tg가 적어도 90℃인 한 임의의 (메트)아크릴레이트 단량체가 사용될 수 있다. (메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, 하기 화학식 I의 알킬 메타크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 또는 아르알킬 메타크릴레이트일 수 있다.

[0053] [화학식 I]

[0054] 

[0055] 화학식 I에서, R^1은 알킬, 아릴, 또는 아르알킬(즉, 아릴 기로 치환된 알킬)이다. 적합한 알킬 기는 종종 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬 기가 2개를 초과하는 탄소 원자를 갖는 경우, 알킬 기는 분지형 또는 환형일 수 있다. 적합한 아릴 기는 종종 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 아르알킬 기는 종종 7 내지 18개의 탄소 원자를 갖는다.

[0056] 화학식 I에 따른 예시적인 알킬 메타크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 또는 그들의 조합을 포함한다. 화학식 I의 단량체에 더하여, 아이소보르닐 메타크릴레이트가 사용될 수 있다. 화학식 I에 따른 예시적인 아릴 메타크릴레이트는 페닐 메타크릴레이트를 포함한다. 화학식 I에 따른 예시적인 아르알킬 메타크릴레이트는 벤질 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 또는 그들의 조합을 포함한다.

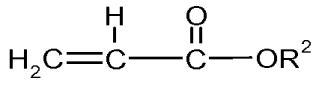
[0057] 블록 공중합체 내의 A 블록들은 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 블록 공중합체에서, A 블록 각각은 폴리(메틸 메타크릴레이트)이다. 보다 구체적인 예에서, 블록 공중합체는 트라이블록 또는 스타블록 공중합체일 수 있고, 여기서 각각의 블록은 폴리(메틸 메타크릴레이트)이다.

[0058] A 블록 각각의 중량 평균 분자량(Mw)은 통상적으로 적어도 약 5,000 g/몰이다. 일부 블록 공중합체에서, A 블록은 중량 평균 분자량이 적어도 약 8,000 g/몰 또는 적어도 약 10,000 g/몰이다. A 블록의 중량 평균 분자량은 통상적으로 약 30,000 g/몰 미만 또는 약 20,000 g/몰 미만이다. A 블록의 중량 평균 분자량은, 예를 들어 약 5,000 내지 약 30,000 g/몰, 약 10,000 내지 약 30,000 g/몰, 약 5,000 내지 약 20,000 g/몰, 또는 약 10,000 내지 약 20,000 g/몰일 수 있다.

[0059] A 블록 각각은 Tg가 적어도 90℃이다. 일부 실시형태에서, A 블록은 Tg가 적어도 95℃, 적어도 100℃, 또는 적어도 120℃이다. Tg는 종종 200℃ 이하, 190℃ 이하, 또는 180℃ 이하이다. 예를 들어, A 블록의 Tg는 100℃ 내지 200℃, 100℃ 내지 180℃, 또는 120℃ 내지 180℃일 수 있다.

[0060] B 블록 중합체 단위는 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된다. B 블록은 하기 화학식 II의 아크릴레이트 단량체로부터 유래될 수 있다.

[0061] [화학식 II]

[0062] 

[0063] 화학식 II에서, R^2는 1 내지 22개의 탄소를 갖는 알킬 또는 2 내지 20개의 탄소 및 산소 또는 황으로부터 선택된 1 내지 6개의 헤테로원자를 갖는 헤테로알킬이다. 알킬 또는 헤테로알킬 기는 선형, 분지형, 환형 또는 그들의 조합일 수 있다.

[0064] 일부 실시형태에서, 화학식 II에 따른 단량체는 4 내지 18개, 4 내지 10개, 4 내지 6개, 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트이다. 일부 예에서, 단량체는 아크릴레이트이다. 아크릴레이트 단량체로부터 제조된 중합체는 그의 메타크릴레이트 상대물(counterpart)보다 덜 강성인 경향이 있다.

[0065] B 블록 중합체 단위를 형성하는 데 사용될 수 있는 화학식 II의 예시적인 알킬 아크릴레이트는 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, 아이소아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 4-메틸-2-펜틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 아이소노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 아이소트라이데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 또는 그들의 조합을 포함한다.

[0066] B 블록 중합체 단위를 형성하는 데 사용될 수 있는 화학식 II의 예시적인 헤테로알킬 아크릴레이트는 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 또는 그들의 조합을 포함한다.

[0067] 일부 알킬 메타크릴레이트, 예컨대, 예를 들어 6개 초과 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는 알킬 메타크릴레이트가 B 블록을 제조하는 데 사용될 수 있다. 예시적인 알킬 메타크릴레이트는 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 아이소옥틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 아이소데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 또는 그들의 조합을 포함한다. 마찬가지로, 일부 헤테로알킬 메타크릴레이트, 예컨대, 예를 들어 2-에톡시에틸 메타크릴레이트가 또한 사용될 수 있다.

[0068] B 블록은 전형적으로 Tg가 -30℃ 이하이다. 일부 실시형태에서, B 블록은 Tg가 -40℃ 이하, -50℃ 이하, 또는 -60℃ 이하이다. Tg는 종종 -80℃ 이상, -70℃ 이상, 또는 -50℃ 이상이다. 예를 들어, B 블록의 Tg는 -70℃ 내지 -30℃, -60℃ 내지 -30℃, 또는 -50℃ 내지 -30℃일 수 있다.

[0069] B 블록의 중량 평균 분자량은 통상적으로 적어도 약 30,000 g/몰이다. 일부 블록 공중합체에서, B 블록은 중량 평균 분자량이 적어도 약 40,000 g/몰 또는 적어도 약 50,000 g/몰이다. 이 중량 평균 분자량은 일반적으로 약 200,000 g/몰 이하이다. B 블록은 통상적으로 중량 평균 분자량이 150,000 g/몰 이하, 약 100,000 g/몰 이하, 또는 약 80,000 g/몰 이하이다. 일부 블록 공중합체에서, B 블록은 중량 평균 분자량이 약 30,000 g/몰 내지 약 200,000 g/몰, 약 30,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰, 약 30,000 g/몰 내지 약 80,000 g/몰, 약 40,000 g/몰 내지 약 200,000 g/몰, 약 40,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰, 또는 약 40,000 g/몰 내지 약 80,000 g/몰이다.

[0070] 블록 공중합체는 통상적으로 블록 공중합체의 중량을 기준으로 20 내지 70 중량%의 A 블록 및 30 내지 80 중량%의 B 블록을 함유한다. 예를 들어, 공중합체는 20 내지 70 중량%의 A 블록 및 30 내지 80 중량%의 B 블록, 25 내지 65 중량%의 A 블록 및 35 내지 75 중량%의 B 블록, 30 내지 60 중량%의 A 블록 및 40 내지 70 중량%의 B 블록, 35 내지 60 중량%의 A 블록 및 40 내지 65 중량%의 B 블록, 또는 35 내지 55 중량%의 A 블록 및 45 내지 65 중량%의 B 블록을 함유할 수 있다. 더 많은 양의 A 블록은 공중합체의 강연성(stiffness) 또는 탄성률(modulus)을 증가시키는 경향이 있는데, 이것은 조성물의 특성, 예컨대 기계 강도 및 탄성률을 최적화하는 데 사용될 수 있다.

[0071] 특정 하나의 실시형태에서, 아크릴 블록 공중합체는 트라이-블록 공중합체이고, A 블록 각각은 알킬 메타크릴레이트 단량체의 반응 생성물을 포함하고, B 블록은 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 반응 생성물을 포함한다. 이들 A 및 B 블록 공중합체 및 단량체 선택의 추가 설명에 대해서는 예를 들어, 미국 특허 출원 제61/057532호(조셉(Joseph) 등)를 참고하기 바란다.

[0072] 블록 공중합체는 다른 작용성 단량체 단위를 포함할 수 있지만, 그것은 전형적으로 블록 공중합체 내의 하나 이상의 아크릴 블록 전체에 랜덤하게 분포된다. 블록 A 및/또는 B는 당업자에게 공지된 다양한 작용기, 예를 들어 산, 아미드, 아민, 하이드록실, 에폭시, 또는 알콕시 작용기를 갖는 다른 (메트)아크릴 공단량체를 포함할

수 있다. 예를 들어, 극성 단량체를 사용하여 Tg(Tg가 청구된 Tg 내에서 유지되는 한) 또는 블록의 응집 강도를 조정할 수 있다. 추가적으로, 극성 단량체는 필요하다면, 화학적 또는 이온 가교결합을 위한 반응성 부위로서 기능할 수 있다. 예시적인 극성 단량체는 (메트)아크릴산; (메트)아크릴아미드, 예컨대 N-알킬 (메트)아크릴아미드 및 N,N-다이알킬 (메트)아크릴아미드; 하이드록시 알킬 (메트)아크릴레이트; 및 N-비닐 락탐, 예컨대 N-비닐 피롤리돈 및 N-비닐 카프로락탐을 포함하지만, 그에 제한되는 것은 아니다. 하나의 실시형태에서, A 블록은 10, 8, 6, 또는 심지어는 4 중량% 이하의 극성 단량체를 함유할 수 있지만, B 블록은 약 30, 25, 20, 15, 또는 심지어는 10 중량% 이하의 극성 단량체를 포함할 수 있다.

[0073] 충분히 제어된 블록 및 블록 공중합체 구조를 생성하는 임의의 기술이 블록 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "충분히 제어된"은 하기의 특성들 중 적어도 하나를 갖는 블록 또는 블록 공중합체 구조를 말한다: 제어된 분자량, 낮은 다분산도(polydispersity), 명확히 한정된 블록, 또는 고순도를 갖는 블록.

[0074] 블록 및 블록 공중합체는 통상적으로 낮은 다분산도를 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "다분산도"는 분자량 분포의 척도이며, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)을 수 평균 분자량(Mn)으로 나준 것을 지칭한다. 전부가 동일한 분자량을 갖는 물질은 다분산도가 1.0인 반면, 하나 초과의 분자량을 갖는 물질은 다분산도가 1.0 초과이다. 다분산도는 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 결정될 수 있다. 일부 블록 및 블록 공중합체는 다분산도가 2.0 이하, 1.5 이하, 또는 1.2 이하이다.

[0075] 일부 블록 공중합체에서, A 블록을 함유하는 나노도메인과 B 블록을 함유하는 연속상 사이의 경계는 명확히 한정된다(즉, 경계에는 테이퍼된 구조-A 블록 및 B 블록 둘 모두에 사용된 단량체로부터 유도된 구조-가 본질적으로 존재하지 않는다).

[0076] 일부 A 블록 및 B 블록은 고순도를 갖는다. 예를 들어, A 블록에는 B 블록의 제조 동안 사용된 단량체로부터 유도된 세그먼트가 본질적으로 존재하지 않을 수 있다. 유사하게, B 블록에는 A 블록의 제조 동안 사용된 단량체로부터 유도된 세그먼트가 본질적으로 존재하지 않을 수 있다.

[0077] 아크릴 블록 공중합체의 제조 방법은 관련 기술 분야, 예를 들어, 미국 특허 제6,806,320호(에버애르츠(Everaerts) 등)에 공지되어 있고, 예를 들어, 상표명 "쿠라리티(KURARITY)" 하에 쿠라레이 컴퍼니(Kuraray CO.)(일본 도쿄 소재)로부터 구매가능하고, 아르케마 케미컬즈 컴퍼니(Arkema Chemicals Co.)(프랑스 콜롱브 소재)부터 구매가능하다.

[0078] 본 개시의 아크릴 블록 공중합체는 수 평균 분자량(Mn)이 적어도 46,000 달톤, 적어도 100,000 달톤, 적어도 300,000 달톤, 적어도 1,000,000 달톤, 또는 심지어는 적어도 1,600,000 달톤일 수 있다. 하나의 실시형태에서, 아크릴 블록 공중합체는 분자량이 75,000 내지 150,000 달톤이다.

[0079] 하나의 실시형태에서 아크릴 블록 공중합체는 적어도 25, 30 또는 심지어는 35 중량% 및 최대 70, 65, 60, 또는 심지어는 55 중량%의 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)를 포함한다.

[0080] 일부 실시형태에서, 하나 초과의 블록 공중합체가 사용된다. 예를 들어, 중량 평균 분자량이 상이한 2종 이상의 블록 공중합체 또는 블록 중합체 단위의 농도가 상이한 2종 이상의 블록 공중합체가 사용될 수 있다. 중량 평균 분자량이 상이하거나 블록 중합체 단위의 양이 상이한 다수의 블록 공중합체를 사용하여, 예를 들어, 조성물의 기계 특성을 개선시킬 수 있다.

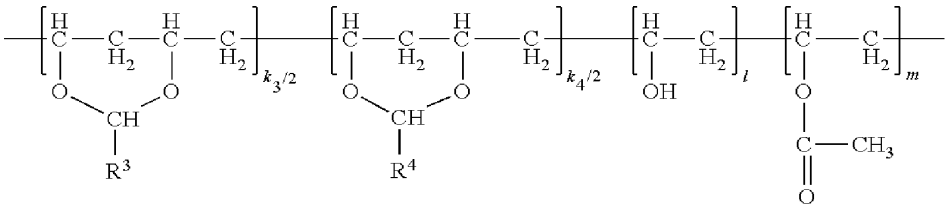
[0081] **제2 중합체**

[0082] 아크릴 블록 공중합체는 제2 중합체와 블렌딩되는데, 여기서 제2 중합체는 (i) 폴리비닐 아세탈 수지, (ii) 폴리비닐 아세테이트, 및 (iii) 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된다.

[0083] 제2 중합체는 그것이 제1 중합체와 상용성인 중합체 블렌드를 형성하도록 선택된다. 즉, 그것은 의도된 적용 조건 하에서 거시적으로 균질한 물성(그것은 통상적으로 성분 중합체들 간의 충분히 강한 상호 작용에 의해서 유발됨)을 나타내는 비혼화성 중합체 블렌드이다. 본 개시에서, 열거된 제2 중합체는 그의 Tg 및 분자량을 기초로 선택되었다.

[0084] 하나의 실시형태에서, 제2 중합체는 폴리비닐 아세탈 수지이다. 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 제조된다. 폴리비닐 아세탈 수지는 일반적으로 하기 화학식 1로 표현되는 반복 단위를 갖는다.

[0085] [화학식 1]

[0086] 

[0087] 화학식 1에서, R^3은 아세탈화 반응에서 사용된 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드의 알킬 잔기 또는 수소 원자를 나타내고; R^4는 아세탈화 반응에서 사용된 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드의 알킬 잔기를 나타내고(알킬 잔기 R^3 및 R^4의 탄소 원자의 수 각각은 아세탈화 반응에서 사용된 알데하이드의 탄소 원자의 수에서 1을 뺀 값으로부터 얻어진 정수 i이며, i가 0인 경우, R^3은 수소 원자를 나타냄을 주목하기 바람); k_3은 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화된 비닐 알콜 단위의 몰비를 나타내고; k_4는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화된 비닐 알콜 단위의 몰비를 나타내고; l은 아세탈화되지 않은 비닐 알콜 단위의 몰비를 나타내고; m은 비닐 아세테이트 단위의 몰비를 나타낸다. m은 0일 수 있음을 주목하기 바란다. 단위의 배열은 화학식 1에 표현된 배열 시퀀스로 특별히 제한되지 않는다. 폴리비닐 아세탈 수지는 전형적으로 랜덤 공중합체이지만, 블록 공중합체 및 테이퍼된 블록 공중합체가 랜덤 공중합체와 유사한 이득을 제공할 수 있다.

[0088] 폴리비닐 알콜 수지와 관련하여, 폴리비닐 알콜 수지는 특별히 제한되지 않는 임의의 방법, 예를 들어 폴리비닐 아세테이트 등을 알칼리, 산 또는 암모니아수로 비누화함으로써 제조될 수 있다. 추가로, 폴리비닐 알콜 수지로서, 비닐 알콜 및 비닐 알콜과 공중합가능한 단량체의 공중합체, 예컨대 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 수지 또는 부분적으로 비누화된 에틸렌-비닐 알콜 공중합체 수지가 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어, 카르복실산이 부분적으로 도입된 개질된 폴리비닐 알콜 수지가 사용될 수 있다. 이들 폴리비닐 알콜 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0089] 폴리비닐 아세탈 수지를 제조하는 데 사용되는 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드의 예는 포름알데하이드(파라포름알데하이드 포함), 아세트알데하이드(파라아세트알데하이드 포함), 프로피온알데하이드 등을 포함한다. 폴리비닐 아세탈 수지를 제조하는 데 사용되는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드의 예는 부틸 알데하이드, 아이소부틸 알데하이드, n-옥틸 알데하이드, 아밀 알데하이드, 헥실 알데하이드, 헵틸 알데하이드, 2-에틸헥실 알데하이드, 사이클로헥실 알데하이드, 푸르푸랄, 글라이옥살, 글루타르알데하이드, 벤즈알데하이드, 2-메틸벤즈알데하이드, 3-메틸벤즈알데하이드, 4-메틸벤즈알데하이드, p-하이드록시벤즈알데하이드, m-하이드록시벤즈알데하이드, 페닐아세트알데하이드, β-페닐프로피온알데하이드 등을 포함한다. 폴리비닐 아세탈 수지의 제조 방법은 관련 기술 분야에 공지되어 있으며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 공개 제2011/0112247호(토쿠치(Tokuchi) 등)를 참고하기 바란다.

[0090] 폴리비닐 아세탈 수지 중의 폴리비닐 알콜의 함량은 전형적으로 약 10 내지 30 중량% 범위이다. 일부 실시형태에서, 폴리비닐 알콜의 함량은 약 15 내지 25 중량% 범위이다. 따라서, "l"은 그에 맞춰 선택된다.

[0091] 폴리비닐 아세탈 수지 중의 폴리비닐 아세테이트의 함량은 0일 수 있거나 1 내지 8 중량% 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 폴리비닐 아세테이트의 함량은 약 1 내지 5 중량%이다. 따라서, "m"은 그에 맞춰 선택된다.

[0092] 폴리비닐 아세탈 수지 중의 폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄)의 함량은 전형적으로 65 중량% 내지 90 중량% 이하의 범위이다. 일부 실시형태에서, 폴리비닐 아세틸(예를 들어, 부티랄)의 함량은 약 70 또는 75 내지 80 또는 85 중량% 이하의 범위이다. 따라서, "$k_{3/2}$, $k_{4/2}$"는 그에 맞춰 선택된다.

[0093] 가장 일반적인 폴리비닐 아세탈 수지 중 하나는 폴리비닐 부티랄이지만, 다른 폴리비닐 아세탈 수지가 본 개시에서 고려된다. 폴리비닐 부티랄은 상표명 "모위탈(MOWITAL)" 하에 쿠라레이로부터 구매가능하고, 상표명 "부트바르(BUTVAR)" 하에 솔루티아(Solutia)로부터 구매가능하다.

[0094] 폴리비닐 아세탈 수지는 전형적으로 평균 분자량(Mw)이 적어도 10,000 g/몰; 15,000 g/몰; 20,000 g/몰; 또는 심지어는 25,000 g/몰; 및 150,000 g/몰; 100,000 g/몰; 75,000 g/몰; 또는 심지어는 70,000 g/몰 이하이다.

[0095] 일부 실시형태에서, 폴리비닐 아세탈 수지는 Tg가 60 내지 75℃ 또는 심지어는 80℃이다. 일부 실시형태에서,

폴리비닐 아세탈(예를 들어, 부티랄) 수지의 Tg는 적어도 65 내지 70℃이다. 다른 알데하이드가 폴리비닐 아세탈 수지의 제조 시에 사용되는 경우, Tg가 달라질 수 있다. 예를 들어, n-옥틸 알데하이드가 사용되는 경우, Tg는 65℃ 또는 60℃ 미만일 수 있다.

[0096] 하나의 실시형태에서, 제2 중합체는 폴리비닐 아세테이트이다. 폴리비닐 아세테이트(-CH_2-CH(OC(=O)CH_3)- 반복 단위를 포함함)는 비닐 아세테이트 단량체의 중합에 의해서 제조될 수 있다. 전형적으로, 이것은 단일중합체이지만, 소량(10, 5, 2, 1 또는 심지어는 0.5 mol% 미만)의 다른 중합된 단량체가 존재할 수 있다.

[0097] 폴리비닐 아세테이트는 전형적으로 평균 분자량(Mw)이 적어도 80,000 g/몰; 100,000 g/몰; 또는 심지어는 110,000 g/몰; 및 700,000 g/몰; 500,000 g/몰; 또는 심지어는 400,000 g/몰 이하이다. 일부 실시형태에서, 폴리비닐 아세테이트는 Tg가 30 내지 45℃이다.

[0098] 하나의 실시형태에서, 제2 중합체는 셀룰로스 에스테르, 바람직하게는 지방족 에스테르(즉, 지방족 아실 기를 갖는 에스테르)이다. 지방족 아실 기의 예는 아세틸 기, 프로피닐 기, 및 부티닐 기를 포함한다. 예시적인 셀룰로스 에스테르는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 벤조에이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 및 셀룰로스 부티레이트를 포함한다. 하이드록시 함량과 함께 아세틸, 프로피오닐 및 부티릴 함량은 ASTM-D817-96에 정의된 방법에 의해서 결정될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 셀룰로스 에스테르는 하이드록실 기 함량이 전체 제2 중합체의 0.8 내지 5 중량%이다.

[0099] 선택된 셀룰로스 에스테르에 따라서, 분자량 및 Tg 범위가 달라질 수 있다. 일부 실시형태에서, 셀룰로스 에스테르는 전형적으로 평균 분자량(Mw)이 적어도 15,000 g/몰; 25,000 g/몰; 50,000 g/몰; 또는 심지어는 75,000 g/몰; 및 300,000 g/몰; 240,000 g/몰; 또는 심지어는 200,000 g/몰 이하이다. 일부 실시형태에서, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트는 Tg가 85℃ 내지 140℃, 또는 심지어는 100℃ 내지 140℃이다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트는 Tg가 120℃ 내지 160℃, 또는 심지어는 140℃ 내지 160℃이다.

[0100] 본 개시에서, 제1 중합체를 관련 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 제2 중합체와 블렌딩하여 중합체 블렌드를 형성한다. 예를 들어, 혼합/혼련 장치, 예컨대 밴부리 혼합기(Banbury mixer), 압출기, 혼합 롤 등을 사용하여 중합체를 조합하여 균질한 조성물을 형성할 수 있다. 대안적으로, 중합체를 용액 중에 용해시키거나 현탁시키고, 이어서 필름으로 주조할 수 있다. 사용된다면, 첨가제를 제1 중합체 및 제2 중합체와 동시에 첨가할 수 있거나 첨가제를 중합체 중 하나와 미리 혼합하고, 이어서 나머지 중합체에 첨가할 수 있다.

[0101] 하나의 실시형태에서, 본 개시의 조성물은 필름으로 코팅되거나 압출될 수 있거나 부품으로 성형될 수 있다.

[0102] 하나의 실시형태에서, 제1 중합체 및 제2 중합체의 총 중량에 대해서 적어도 30, 40, 또는 심지어는 50% 및 60, 70 또는 80 중량% 이하의 제1 중합체(적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체)가 사용된다. 하나의 실시형태에서, 제1 중합체 및 제2 중합체의 총 중량에 대해서 적어도 20, 30, 또는 심지어는 40% 및 50, 60 또는 70 중량% 이하의 제2 중합체가 사용된다.

[0103] 하나의 실시형태에서, 제1 중합체는 적어도 2개의 상이한 아크릴 블록 공중합체를 포함한다.

[0104] 하나의 실시형태에서, 조성물은 제1 중합체 및 제2 중합체로 본질적으로 이루어지는데, 이는 제1 중합체 및 제2 중합체가 총 조성물의 적어도 90, 92, 95, 또는 심지어는 98 중량%를 포함한다는 것을 의미한다.

[0105] 하나의 실시형태에서, 제1 중합체 및 제2 중합체의 블렌드를 포함하는 조성물은 관련 기술 분야에 공지된 바와 같이 첨가제, 예컨대 난연제, 생리활성 충전제, 또는 다른 충전제(TiO_2)를 추가로 포함한다. 하나의 실시형태에서, 조성물은 제1 중합체 및 제2 중합체 100 부 당 30, 20, 10, 5, 또는 심지어는 1 부(pph) 미만의 충전제를 포함한다.

[0106] 하나의 실시형태에서, 아크릴 블록 공중합체 및 제2 중합체의 블렌드를 포함하는 조성물은 가소제를 추가로 포함한다. 가소제는 물질, 전형적으로 액체이고, 이것은 중합체 조성물의 가공성 또는 최종 특성(예를 들어, 가요성 또는 내구성)을 개질하기 위해서 사용된다. 가소제는 그와 중합체의 상용성, 및 분자량을 기초로 선택된다. 예시적인 가소제는 관련 기술 분야에 공지되어 있고, 예를 들어 프탈레이트 에스테르, 세바케이트(예를 들어, 폴리에스테르 세바케이트), 아디페이트(예를 들어, 폴리에스테르 아디페이트), 프탈레이트(예를 들어, 테레프탈레이트), 다이벤조에이트, 글루타레이트(예를 들어, 폴리에스테르 글루타레이트), 아젤레이트, 및 그들의 조합을 포함한다. 구매가능한 중합체 가소제는 할스타 컴퍼니(HallStar Co.)(미국 일리노이주 시카고 소재)에 의해서 상표명 "할스타(HALLSTAR)", "파라플렉스(PARAPLEX)" 및 "플라스탈(PLASTHALL)" 하에 입수가능한 것을

포함한다.

[0107] 일부 실시형태에서, 중합체 블렌드 조성물(및 중합체 블렌드를 포함하는 용품)에는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는다(즉, 중합체 블렌드의 양을 기준으로 1, 0.5 또는 심지어는 0.1 중량% 미만의 가소제가 사용되거나, 심지어는 조성물 중에서 가소제가 전혀 검출되지 않는다). 다른 실시형태에서, 가소제가 사용될 수 있다. 가소제가 사용되는 경우, 그것은 제1 중합체 및 제2 중합체의 1 내지 20 phh, 1 내지 10 phh, 심지어는 1 내지 3 phh(100 부 당 가소제의 부)의 수준으로 사용될 수 있다. 가소제의 사용은 예를 들어, 제1 중합체 및 제2 중합체의 선택, 및/또는 첨가된 추가 성분에 좌우될 수 있다. 예를 들어, 셀룰로스 에스테르 제2 중합체의 경우, 주어진 점도에서 셀룰로스 에스테르의 부티릴 함량이 높을 수록, 그의 가요성은 더 커지고, 주어진 가요성을 성취하기 위한 가소제에 대한 요구는 더 낮아진다. 일부 실시형태에서, 충전제, 예컨대 증백제(whitening agent)(예를 들어, TiO_2)가 중합체 블렌드에 첨가될 수 있다. 더 많은 충전제가 조성물에 첨가될 수록, 조성물은 뻑뻑해질 수 있고, 따라서 가소제를 사용하여 중합체 블렌드 조성물을 연화시키는 것을 도울 수 있다.

[0108] 하나의 실시형태에서, 중합체 블렌드 조성물(및 중합체 블렌드를 포함하는 용품)은 관련 기술 분야에 공지된 전통적인 점착 부여제(예를 들어, 로진 및 그들의 유도체; 폴리테르펜 및 방향족-개질된 폴리테르펜 수지; 쿠마론-인덴 수지; 탄화수소 수지, 예를 들어, 알파 피넨계 수지, 베타 피넨계 수지, 리모넨계 수지, 지방족 탄화수소계 수지, 방향족-개질된 탄화수소계 수지 등)를 추가로 포함한다. 중합체 블렌드 조성물이 비점착성인 한, 점착 부여제를 사용하여 특정 응용을 위한 중합체 블렌드 조성물의 연화 온도를 추가로 개질할 수 있다. 하나의 실시형태에서, 중합체 블렌드 조성물(및 중합체 블렌드를 포함하는 용품)은 제1 중합체 및 제2 중합체의 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5 pph(100 부 당 부) 미만을 포함한다.

[0109] 하나의 실시형태에서, 코팅을 가능하게 하고/하거나 스프레이를 제조하기 위해서 용매를 제1 중합체 및 제2 중합체의 블렌드에 첨가할 수 있다. 하나의 실시형태에서, 조성물은 제1 중합체, 제2 중합체 및 용매의 총 중량을 기준으로 적어도 60, 65 또는 심지어는 70 중량%, 및 최대 75 또는 심지어는 80 중량%의 용매를 포함한다. 예시적인 용매는 알콜(예를 들어, 아이소프로판올, 및 에탄올), 아세톤, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 알킬 아세테이트(예를 들어, 에틸 아세테이트, 및 사이클로헥산 3차 부틸 아세테이트), 및 그들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 하나의 실시형태에서, 용매는 출원일 현재의 40 CFR(Code of Federal Regulations) §51.100(s)에 따른 비-VOC(휘발성 유기 화합물) 용매이다. 예시적인 비-VOC 용매는 tert-부틸 아세테이트, 다이메틸 카르보네이트, 메틸 아세테이트, 아세톤, 및 그들의 혼합물을 포함한다.

[0110] 하나의 실시형태에서, 제1 중합체 및 제2 중합체를 포함하는 본 개시의 중합체 블렌드는 PVC와 유사한 특성을 갖는다. 예를 들어, 하나의 실시형태에서, 중합체 블렌드는 35℃에서 적어도 10^6 Pa, 5×10^6 Pa, 또는 심지어는 10^7 Pa의 제1 탄성률을 갖고; 150℃에서 제1 탄성률보다 적어도 한 자릿수 작은 제2 탄성률을 가지며; 여기서 tan 델타는 150℃에서 1.1, 1.0, 또는 심지어는 0.9 미만이다.

[0111] 블록 공중합체는 포화된 중합체 골격을 갖기 때문에, 하나의 실시형태에서, 이들 중합체 물질로부터 제조된 용품은 기후-유도된(예를 들어, 자외 방사선-유도 및 산화-유도) 분해에 대해 저항성인 경향이 있다.

[0112] 하나의 실시형태에서, 생성된 용품은 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 400 내지 700 nm 파장 범위에서, 광 투과율(luminous transmission)이 적어도 약 90%이고, 탁도(haze)가 약 2% 미만이고, 불투명도(opacity)가 약 1% 미만인 물질을 말한다. 광 투과율 및 탁도 양자 모두는, 예를 들어 ASTM-D 1003-95를 사용하여 결정할 수 있다. 광학적으로 투명한 물질은 육안으로 관찰할 때 버블이 존재하지 않는 경향이 있다.

[0113] 중합체 블렌드는 코팅 또는 주조를 통해서 필름으로 제조될 수 있거나; 용품으로 성형될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 중합체 블렌드는 그래픽 필름, 인쇄가능한 필름 또는 그래픽 보호 필름이다.

[0114] 예를 들어, 그래픽 필름은 예를 들어, 광고 또는 장식 목적을 위해서 건물, 보도, 창문 또는 차량, 예컨대 자동차, 밴, 버스, 트럭, 시내 전차 등에 디자인, 예를 들어, 이미지, 그래픽, 텍스트 및/또는 정보를 적용하는 데 사용된다. 다수의 표면, 예를 들어 차량은 불규칙하고/불규칙하거나 고르지 않다. 그래픽 필름을 위해서는, 필름이 기재(substrate) 표면 상의 만곡부, 함몰부(depression), 또는 돌출부를 수용하여, 필름의 파단 또는 탈층 없이 필름이 만곡부 또는 돌출부 주위에서 신장될 수 있거나 함몰부 내로 눌려 들어갈 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 특징은 일반적으로 일치성(conformability)으로 지칭된다. 필름 및 접착제 복합체는 적용 후에 기재 표면으로부터 떨어지지("팝핑-업(popping-up)") 않는 것이 또한 바람직하다. 그래픽 필름은 임의의

색상을 가질 수 있다. 그래픽 필름은 또한 이미지 형성가능하며(즉, 인쇄 및/또는 그래픽을 수용할 수 있으며) 실외 응용을 위한 양호한 내후성을 나타낸다.

[0115] 본원에 개시된 생성된 용품 및 중합체 블렌드 조성물은 접착제가 아니다. 생성된 용품은 바람직하게는 실온(25℃)에서, 바람직하게는 50℃(120°F) 이하 범위의 (예를 들어 저장 또는 이송) 온도에서 접촉 시 비점착성이다. 조성물은 무점착성(tack-free)인데, 이는 그것이 점착에 대한 달퀴스트 기준(Dahlquist criterion)을 충족하지 않음을 의미한다. 즉, 본 개시의 블렌드 조성물은 1 라디안/sec의 시험 주파수를 사용하는 경우 25℃에서 3×10^5 파스칼을 초과하는 저장 탄성률(G')을 갖는다. 따라서, 생성된 용품 및/또는 중합체 블렌드 조성물은 달퀴스트 기준에 따른 감압 접착제가 아니다.

[0116] 예시적인 실시형태는 다음을 포함한다:

[0117] 실시형태 1.

[0118] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

[0119] (ii) 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하는 제2 중합체

[0120] 를 포함하는 중합체 블렌드로서, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0121] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0122] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위

[0123] 를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0124] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0125] 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

[0126] 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는, 중합체 블렌드.

[0127] 실시형태 2. 실시형태 1에 있어서, 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 부티랄을 포함하는, 중합체 블렌드.

[0128] 실시형태 3.

[0129] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체; 및

[0130] (ii) 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된 제2 중합체

[0131] 를 포함하는 중합체 블렌드로서, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0132] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0133] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위

[0134] 를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0135] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된, 중합체 블렌드.

[0136] 실시형태 4. 실시형태 3에 있어서, 셀룰로스 에스테르는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트로부터 선택된, 중합체 블렌드.

[0137] 실시형태 5. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 제1 중합체는 20 내지 60 중량%의 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0138] 실시형태 6. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 제1 중합체는 제1 아크릴 블록 공중합체 및 제2 아크릴 블록 공중합체를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0139] 실시형태 7. 실시형태 6에 있어서, 제1 아크릴 블록 공중합체는 45 내지 60 중량%의 적어도 2개의 A 블록 중합

체 단위를 포함하고; 제2 아크릴 블록 공중합체는 20 내지 45 중량%의 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0140] 실시형태 8. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 제1 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 및 메틸 아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 선택된, 중합체 블렌드.

[0141] 실시형태 9. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 제2 (메트)아크릴레이트 단량체는 부틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 중 적어도 하나로부터 선택된, 중합체 블렌드.

[0142] 실시형태 10. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 제1 중합체 및 제2 중합체의 총 중량에 대해서 30 내지 80 중량%의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0143] 실시형태 11. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 제1 중합체 및 제2 중합체의 총 중량에 대해서 20 내지 70 중량%의 제2 중합체를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0144] 실시형태 12. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 점착 부여제를 추가로 포함하는 중합체 블렌드.

[0145] 실시형태 13. 실시형태 12에 있어서, 점착 부여제의 양은 제1 중합체의 30 pph 미만인, 중합체 블렌드.

[0146] 실시형태 14. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 실질적으로 무점착성인, 중합체 블렌드.

[0147] 실시형태 15. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 첨가제를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0148] 실시형태 16. 실시형태 15에 있어서, 첨가제는 난연제인, 중합체 블렌드.

[0149] 실시형태 17. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 용매를 추가로 포함하는, 중합체 블렌드.

[0150] 실시형태 18. 실시형태 17에 있어서, 중합체 블렌드는 제1 중합체, 제2 중합체 및 용매의 총 중량을 기준으로 60 내지 80 중량%의 용매를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0151] 실시형태 19. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 제1 중합체 및 제2 중합체로 본질적으로 이루어진, 중합체 블렌드.

[0152] 실시형태 20. 상기 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 35℃에서 적어도 10^6 Pa의 제1 탄성률을 갖고, 150℃에서 제1 탄성률보다 적어도 한 자릿수 작은 제2 탄성률을 갖고, tan delta는 150℃에서 1.1 미만인, 중합체 블렌드.

[0153] 실시형태 21. 실시형태 3 내지 실시형태 20 중 어느 하나에 있어서, 중합체 블렌드는 가소제를 추가로 포함하는, 중합체 블렌드.

[0154] 실시형태 22. 실시형태 21에 있어서, 중합체 블렌드는 제1 중합체 및 제2 중합체의 총 중량을 기준으로 20 pph 미만의 가소제를 포함하는, 중합체 블렌드.

[0155] 실시형태 23. 상기 실시형태 중 어느 하나의 중합체 블렌드를 포함하는 용품.

[0156] 실시형태 24.

[0157] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

[0158] (ii) 아크릴 블록 공중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

[0159] 를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법으로서, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0160] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0161] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0162] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0163] 제2 중합체는 폴리비닐 아세탈 수지를 포함하고, 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 알콜 수지를 4개 이상의 탄

소 원자를 갖는 알데하이드 및 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알데하이드로 아세탈화시킴으로써 수득되고;

[0164] 중합체 블렌드는 가소제가 실질적으로 존재하지 않는, 방법.

[0165] 실시형태 25. 실시형태 24에 있어서, 폴리비닐 아세탈 수지는 폴리비닐 부티랄을 포함하는, 방법.

[0166] 실시형태 26.

[0167] (i) 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체를 포함하는 제1 중합체를 제공하는 단계; 및

[0168] (ii) 아크릴 블록 공중합체를 제2 중합체와 블렌딩하는 단계

[0169] 를 포함하는 중합체 블렌드의 제조 방법으로서, 여기서 적어도 하나의 아크릴 블록 공중합체는

[0170] (a) 적어도 2개의 A 블록 중합체 단위; 및

[0171] (b) 적어도 하나의 B 블록 중합체 단위

[0172] 를 포함하고, A 블록 각각은 적어도 90℃의 유리 전이 온도를 갖고, A 블록 각각은 제1 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 독립적으로 유래되고;

[0173] 적어도 하나의 B 블록은 -30℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 적어도 하나의 B 블록은 제2 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래되고;

[0174] 제2 중합체는 폴리비닐 아세테이트 및 셀룰로스 에스테르 중 적어도 하나로부터 선택된, 방법.

[0175] 실시형태 27. 실시형태 26에 있어서, 셀룰로스 에스테르는 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트로부터 선택된, 방법.

[0176] **실시예**

[0177] 본 개시의 이점 및 실시형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 물질 및 그의 양과 더불어 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0178] 모든 물질은, 예를 들어 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)(위스콘신주 밀워키 소재)로부터 구매가능하거나, 달리 언급되거나 명백하지 않는 한, 당업자에게 공지되어 있다.

[0179] 이들 약어가 하기 실시예에서 사용된다: g = 그램, kg = 킬로그램, min = 분, hr = 시; mol = 몰; cm = 센티미터; mm = 밀리미터; Pa = 파스칼; psi=제곱인치 당 압력; phr = 고무 100 부 당 부(parts per hundred rubber); rpm = 분 당 회전수; MPa = 메가파스칼; wt = 중량.

[0180] 물질

물질	설명
산화방지제	알드리치로부터 상표명 “이르가녹스(IRGANOX) 1076” 하에 입수가능함
PVC	쓰리엠 컴퍼니(3M Co.) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터 입수가능한 “쓰리엠 콘트롤택 그래픽 필름(3M CONTROLTAC GRAPHIC FILM) IJ180”에서 사용되는 캐스트(cast) 폴리비닐 클로라이드 비닐 필름
ABC A	쿠라레이 컴퍼니 리미티드(Kuraray Co. Ltd.)로부터 상표명 “쿠라리티 LA4285” 하에 입수가능한 아크릴 블록 공중합체, 51 중량%의 PMMA 를 포함함
ABC B	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 “쿠라리티 LA2250” 하에 입수가능한 아크릴 블록 공중합체, 33 중량%의 PMMA 를 포함함
PVB A	시그마-알드리치로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄. PVOH 함량 18 내지 20 중량%, PVAC 함량 0 내지 1.5 중량%, Tg=72 내지 78℃, MW= 70 kg/mol 내지 100 kg/mol
PVB B	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 30 T”, PVOH 함량 24 내지 27 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=70℃, MW=33 kg/mol.
PVB C	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 45 H”, PVOH 함량 18 내지 21 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=69℃, MW=43 kg/mol.
PVB D	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 60 T”, PVOH 함량 24 내지 27 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=72℃, MW=55 kg/mol.
PVB E	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 60 H”, PVOH 함량 18 내지 21 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=70℃, MW=55 kg/mol.
PVB F	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 60 HH”, PVOH 함량 16 내지 21 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=65℃, MW=55 kg/mol.
PVB G	쿠라레이 컴퍼니 리미티드로부터 입수가능한 폴리비닐 부티랄 “모위탈 B 30 H”, PVOH 함량 18 내지 21 중량%, PVAC 함량 1.0 내지 4.0 중량%, Tg=68℃, MW=33 kg/mol.
PVA A	알드리치로부터 입수가능한 폴리비닐 아세테이트, Tg=30℃, MW=167 kg/mol.
PVA B	바커(Wacker)로부터 입수가능한 폴리비닐 아세테이트 “비나파스(Vinnapas) UW 1FS”, Tg=43℃, Mw=110 내지 115 kg/mol.
PVA C	바커로부터 입수가능한 폴리비닐 아세테이트 “비나파스 UW 4FS”, Tg=44℃, MW=270 내지 310 kg/mol.
PVA D	바커로부터 입수가능한 폴리비닐 아세테이트 “비나파스 UW 10FS”, Tg=44℃, MW=330 내지 430 kg/mol.
CA A	이스트만(Eastman)으로부터 “테니트 프로피오네이트(TENITE PROPIONATE) 380A40000018”로서 입수가능한 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, Tg=158℃, 약 18%의 가소제를 포함함
CA B	이스트만으로부터 “테니트 프로피오네이트 307E4000022”로서 입수가능한 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, Tg=153℃
CA C	이스트만으로부터 “캡(CAB)553-0.4”로서 입수가능한 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, Tg=136℃
CA D	이스트만으로부터 “캡 551-0.2”로서 입수가능한 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, Tg=101℃

[0181]

[0182] 컴파운딩 및 핫-멜트 혼합:

[0183] 표에 기술된 바와 같은 각각의 샘플(25 g)(CE0 제외, 이것은 입수된 그대로 사용하였음)을 0.2 phr의 산화방지제와 건식 블렌딩하고, 이어서 브라벤더(Brabender) 25-그램 용량의 용기 혼합기에 충전하였다. 성분을 165℃에서 5분 동안 50 rpm에서 혼합하였다. 이어서, 샘플을 165℃에서 유지되는 플래튼(platen)을 갖는 카버 플래튼 프레스(Carver platen press)를 사용하여 이형 코팅된 폴리에스테르 필름 시트들 사이에서 1분 동안 100 내지 175 마이크로미터 범위의 두께로 고온 압착하였다. 이어서, 시험 전에, 필름을 72°F 및 50% 상대 습도에서 유지되는 항온 항습실에서 밤새 컨디셔닝하였다.

[0184] 동적 기계적 분석:

[0185] 레오미터(rheometer)(AR2000EX 동적 기계적 분석기(Dynamic Mechanical Analyzer), 티에이 인스트루먼트 인코퍼레이티드(TA Instrument Inc.)(미국 델라웨어주 뉴 캐슬 소재))를 사용하여 8 mm 직경의 평행판 회전 전단 형태에서 동적 기계적 특성에 대해서 샘플을 시험하였다. 필름을 적층하여 1 내지 2 mm의 시험 샘플 두께를 성취하였다. 1 라디안/sec의 정각 진동 주파수(constant angular oscillation frequency)를 사용하여, 전단 응력이 1×10^5 Pa을 초과할 때까지 1%의 변형률로 샘플 온도를 3℃/분의 속도로 120℃ 온도에서 -20℃로 상승시켰다. 이어서, 장비를 일정 응력 모드로 전환하여 1×10^5 Pa을 유지하였고, 샘플 탄성률이 증가함에 따라서 변형률이 감소하게 하였다. 이어서, 5%의 일정한 응력으로 온도를 120℃에서 200℃로 상승시켰다. 저장

탄성률(G') 및 tan 델타(tan δ)를 기록하였다. 35℃, 및 150℃에서 이들 파라미터의 선택된 값을 표로 나타내었다.

[0186] 인장 강도 및 파단 신율 시험: 인스트론 코퍼레이션(Instron Corp.)(미국 메사추세스주 노르우드소재)으로부터 입수가능한 인스트론 4501 인장 시험기를 사용하여 샘플을 시험하였다. 1 인치(25.4 mm) 길이 × 0.5 인치(12.7 mm) 폭의 샘플을 인스트론의 상단 조(jaw) 및 하단 조에 고정시키고, 그것이 파괴될 때까지 12 in/min(304.8 mm/min)으로 당겼다. psi(및 Mpa) 단위의 인장 강도 및 백분율(%) 단위의 파단 신율을 기록하였다. 22℃ 및 50% 상대 습도의 제어된 실험실 조건에서 시험을 수행하였다.

[0187] 비교예(CE) 및 실시예(Ex)에 대한 아크릴 블록 공중합체 및 제2 중합체의 조성(중량% 단위) 및 인장 강도 및 파단 신율과 함께 다양한 온도에서의 생성된 저장 탄성률(G') 및 tan 델타(tan δ)를 하기 표에 나타낸다. 개방 셀은 성분이 첨가되지 않았음을 의미한다.

[0188] [표 1]

표 1 샘플	ABC A	ABC B	유형/ 양	G' (Pa) 35℃	G' (Pa) 150℃	Tan δ 150℃	인장 강도 psi (MPa)	파단 신율 (%)
CE O			PVC	1.41E+07	0.45E+06	0.27	3614 (24.91)	196
CE A			PVA A/ 100	5.04E+07	6.44E+02	3.29	5974 (41.18)	6
Ex 1		50	PVA A/ 50	1.80E+07	1.42E+04	1.01	1775 (12.23)	160
Ex 2	40	27	PVA A/ 30	2.50E+07	3.09E+04	0.84	4284 (29.53)	270
CE B			PVA B/ 100	5.58E+08	7.44E+02	5.20	6047 (41.69)	4
Ex 3	33.33	22.22	PVA B/ 44.44	6.40E+07	2.11E+04	0.95	3179 (21.91)	245
CE C			PVA C/ 100	5.80E+08	1.66E+04	1.22	5202 (35.86)	3
Ex 4	33.33	22.22	PVA C/ 44.44	4.20E+07	3.96E+04	0.93	3416 (23.55)	318
CE D			PVA D/ 100	5.30E+08	3.63E+04	0.82	4221 (29.10)	4
Ex 5	33.33	22.22	PVA D/ 44.44	2.80E+07	4.17E+04	0.80	3447 (23.76)	256

[0189]

[0190] [표 2]

샘플	ABC A	ABC B	유형/ 양	G' (Pa) 35℃	G' (Pa) 150℃	Tan δ 150℃	인장 강도 psi (MPa)	파단 신율 (%)
CE E	100			5.00E+07	1.12E+05	0.51	1353 (9.32)	302
CE F		100		4.09E+05	2.40E+04	0.86	1445 (9.96)	562
CE G	90	10		1.98E+07	1.16E+05	0.60	2370 (16.34)	254
CE H	50	50		3.10E+07	6.48E+04	0.60	2362 (16.28)	415
CE I			PVB B/ 100	x	6.75E+02	4.16	8539 (58.87)	9
Ex 6	50	5.56	PVB B/ 44.44	1.40E+08	8.01E+04	0.74	3225 (22.23)	104
Ex 7	33.33	33.33	PVB B/ 33.33	1.20E+07	2.25E+04	0.91	3018 (20.80)	171
Ex 8	33.33	33.33	PVB G/ 33.33	2.70E+07	3.88E+04	0.89	2570 (17.71)	165
CE J			PVB C/ 100	6.30E+08	1.73E+04	2.28	7214 (49.73)	9
Ex 9	50	5.56	PVB C/ 44.44	4.50E+07	4.76E+04	1.03	3506 (24.17)	126
CE K			PVB D/ 100	1.12E+08	2.70E+04	1.47	5801 (39.99)	7
Ex 10	50	5.56	PVB D/ 44.44	8.70E+07	8.66E+04	0.87	4203 (28.97)	143
CE L			PVB E/ 100	x	2.89E+04	1.53	5194 (35.81)	42
Ex 11	50	5.56	PVB E/ 44.44	1.08E+08	7.88E+04	0.88	4089 (28.19)	162
CE M			PVB F/ 100	x	1.99E+04	1.36	8495 (58.57)	8
Ex 12	50	5.56	PVB F/ 44.44	1.10E+08	4.17E+04	0.89	3654 (25.19)	152
Ex 13	33.33	33.33	PVB F/ 33.33	1.80E+07	6.72E+04	0.77	2424 (16.71)	125
CE N			PVB A/ 100	1.80E+08	9.32E+03	2.33	5120 (35.30)	32
Ex 14		50	PVB A/ 50	1.10E+07	1.56E+04	1.47	1619 (11.16)	97
Ex 15	50	5.53	PVB A/ 44.44	3.90E+07	4.21E+04	1.08	3583 (24.70)	189

[0191]

[0192] 여기서, x는 물질이 너무 뻑뻑하여 시험 고정구에 대한 결합을 유지할 수 없음을 나타낸다.

[0193] [표 3]

샘플	ABC A	ABC B	유형/ 양	G' (Pa) 35℃	G' (Pa) 150℃	Tan δ 150℃	인장, psi (MPa)	파단 (%)
Ex 16	33.33	33.33	CA A/ 33.33	4.70E+07	6.89E+04	0.81	1078 (7.43)	11
Ex 17	33.33	33.33	CA B/ 33.33	4.10E+07	6.95E+04	0.81	1602 (11.04)	39
Ex 18	33.33	33.33	CA C/ 33.33	1.50E+07	9.42E+04	0.76	2512 (17.31)	130
Ex 19	33.33	33.33	CA D/ 33.33	6.50E+07	3.22E+04	1.02	2105 (14.51)	178

[0194]

[0195] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시형태로 제한되어서는 안 된다.