 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2010-0099130 <b>(43) 공개일자</b> 2010년09월10일
<p>(51) Int. Cl.  <i>C08F 2/44</i> (2006.01) <i>C08F 2/24</i> (2006.01)  <i>C08K 5/5415</i> (2006.01) <i>C08J 3/20</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7011109</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월17일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년05월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/064075</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/053317          국제공개일자 2009년04월30일</p> <p>(30) 우선권주장          07119197.7 2007년10월24일          유럽특허청(EPO)(EP)</p>	<p>(71) 출원인  <b>바스프 에스이</b>          독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자  <b>로메이저, 바스</b>          독일 68199 만하임 그랄스스트라쎄 15/17  <b>투흐브레이터, 아르노</b>          독일 67346 슈파이어 쾰베르스트라쎄 36  <b>비에세, 하름</b>          독일 69514 라우덴바흐 리에슬링스트라쎄 26</p> <p>(74) 대리인  <b>양영준, 위혜숙</b></p>

전체 청구항 수 : 총 15 항

#### (54) 수성 복합물-입자 분산물의 제조 방법

#### (57) 요약

중합가능하지 않은 실란 화합물을 사용하여 수성 복합물-입자 분산물을 제조하는 방법을 개시한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

에틸렌계 불포화 단량체가, 수성 매질 중에 분산되어 분포하고, 1종 이상의 분산되어 분포하고 미분된 무기 고체 및 1종 이상의 분산제의 존재 하에 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제에 의해 자유-라디칼 수성 유화 중합으로 중합되는, 부가 중합체 및 미분된 무기 고체로 이루어진 입자의 수성 분산물 (수성 복합물-입자 분산물)의 제조 방법으로서,

- a) 무기 고체의 평균 입자 직경이 0 nm 초과 내지 100 nm 이하이고,
- b) 단량체 100 중량부 당 1 내지 1000 중량부의 무기 고체를 사용하고,
- c) 단량체 100 중량부 당 0.01 내지 10 중량부의 규소-함유 화합물 (실란 화합물)을 사용하고, 상기 실란 화합물은 하나 이상의 Si-OH기를 갖거나, 또는 100℃ 이하의 온도에서 탈이온수 중에서 가수분해되어 Si-OH 또는 Si-O-Si기를 형성하는 하나 이상의 관능기를 갖고, 상기 실란 화합물은 자유-라디칼 공중합성 에틸렌계 불포화기를 갖지 않고,
- d) 무기 고체의 적어도 일부는 고체의 수성 분산물의 형태로 수성 중합 매질 중 초기 충전물에 포함되고,
- e) 실란 화합물의 적어도 일부를 5분 이상 내지 240분 이하의 시간에 걸쳐 수성 중합 매질 중에 계량하고, 후속적으로
- f) 적절한 경우에 20 중량% 이하의 단량체를 수성 중합 매질에 첨가하고 자유-라디칼 중합하고, 후속적으로
- g) 무기 고체의 임의의 잔류물, 실란 화합물의 임의의 잔류물, 단량체의 총량 또는 임의의 잔류물을 중합 조건 하에 수성 중합 매질 중에 계량하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 d)에서, 무기 고체의 50 중량% 이상이 초기 충전물 중에 포함되는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 d)에서, 무기 고체의 총량이 초기 충전물 중에 포함되는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)가 50℃ 이상 내지 100℃ 이하의 온도에서 수행되는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)에서, 실란 화합물의 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하가 계량되는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 고체가 규소를 함유하는 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 고체로서 화성 (흙드) 실리카, 콜로이드성 실리카, 및/또는 필로실리케이트가 사용되는 방법.

### 청구항 8

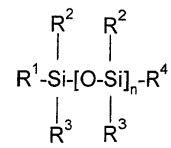
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)의 종결에서, 수성 중합 매질이 물의 총량을 기준으로 10 중량% 이하의 유기 용매를 함유하는 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (I)의 화합물 또는 화학식 (II)의 화합물을 사용하는

방법.

<화학식 I>



상기 식에서,

$\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$ 는 OH,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕시, 할로젠, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  시클로알킬,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬렌- $[\text{O-CH}_2\text{CH}_2]_x\text{-O-Z}$ , 비치환되거나 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  아릴, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  아르알킬이고,

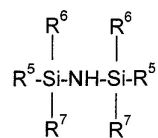
Z는 수소,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬이고,

n은 0 내지 5의 정수이고,

x는 1 내지 10의 정수이며,

라디칼  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$  중 적어도 하나는 OH,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕시 또는 할로젠이다.

<화학식 II>



상기 식에서

$\text{R}^5$  내지  $\text{R}^7$ 는 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  시클로알킬, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  아릴, 비치환되거나 치환된  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  아르알킬이다.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 실란 화합물로서, 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 3-아세톡시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 및/또는 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔이 사용되는 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 및/또는 비이온성 유화제가 분산제로서 사용되는 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체가 중합되어 유리 전이 온도가  $60^\circ\text{C}$  이하인 부가 중합체가 생성되도록 단량체의 조성이 선택되는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 복합물 입자의 수성 분산물.

#### 청구항 14

보호 코팅을 제조하기 위한 결합제로서, 또는 시멘트 제형물 또는 모르타르 제형물을 개질시키기 위한 접착제의

성분으로서, 또는 의료 진단에서의 제13항에 따른 복합물 입자의 수성 분산물의 용도.

## 청구항 15

제13항에 따른 복합물 입자의 수성 분산물을 건조시키는 것에 의해 수득가능한 복합물-입자 분말.

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은 에틸렌계 불포화 단량체가, 수성 매질 중에 분산되어 분포하고, 1종 이상의 분산되어 분포하고 미분된 무기 고체 및 1종 이상의 분산제의 존재 하에 1종 이상의 자유-라디칼 중합 개시제에 의해 자유-라디칼 수성 유화 중합으로 중합되는, 부가 중합체 및 미분된 무기 고체로 이루어진 입자의 수성 분산물 (수성 복합물-입자 분산물)의 제조 방법으로서,
- [0002] a) 무기 고체의 평균 입자 직경이 0 nm 초과 내지 100 nm 이하이고,
- [0003] b) 단량체 100 중량부 당 1 내지 1000 중량부의 무기 고체를 사용하고,
- [0004] c) 단량체 100 중량부 당 0.01 내지 10 중량부의 규소-함유 화합물 (실란 화합물)을 사용하고, 상기 실란 화합물은 하나 이상의 Si-OH기를 갖거나, 또는 100℃ 이하의 온도에서 탈이온수 중에서 가수분해되어 Si-OH 또는 Si-O-Si기를 형성하는 하나 이상의 관능기를 갖고, 상기 실란 화합물은 자유-라디칼 공중합성 에틸렌계 불포화기를 갖지 않고,
- [0005] d) 무기 고체의 적어도 일부는 고체의 수성 분산물의 형태로 수성 중합 매질 중 초기 충전물에 포함되고,
- [0006] e) 실란 화합물의 적어도 일부를 5분 이상 내지 240분 이하의 시간에 걸쳐 수성 중합 매질 중에 계량하고, 후속적으로
- [0007] f) 적절한 경우에 20 중량% 이하의 단량체를 수성 중합 매질에 첨가하고 자유-라디칼 중합하고, 후속적으로
- [0008] g) 무기 고체의 임의의 잔류물, 실란 화합물의 임의의 잔류물, 단량체의 총량 또는 임의의 잔류물을 중합 조건 하에 수성 중합 매질 중에 계량하는 방법에 관한 것이다.
- [0009] 마찬가지로 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물 및 이들의 용도, 및 또한 수성 복합물-입자 분산물로부터 수득가능한 복합물-입자 분말 및 이들의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0010] 수성 복합물-입자 분산물은 일반적으로 알려진 물질이다. 이들은 수성 분산물 매질 중에 분산 분포되고, 뒤섞인 복수의 부가-중합체 세로 이루어진 부가-중합체 코일 (중합체 매트릭스로 지칭됨), 및 미분된 무기 고체의 입자 (복합물 입자)를 포함하는 유체 계이다. 복합물 입자의 평균 직경은 일반적으로 10 nm 이상 내지 1000 nm 이하의 범위, 종종 50 nm 이상 내지 400 nm 이하의 범위, 빈번하게는 100 nm 이상 내지 300 nm 이하의 범위이다.
- [0011] 복합물 입자, 및 수성 복합물-입자 분산물의 형태로 이들을 제조하는 방법, 및 또한 이들의 용도는 당업자에게 공지되어 있고 예를 들어, 명세서 US-A 3,544,500호, US-A 4,421,660호, US-A 4,608,401호, US-A 4,981,882호, EP-A 104 498호, EP-A 505 230호, EP-A 572 128호, GB-A 2 227 739호, WO 01/18081호, WO 01/29106호, WO 03/000760호 및 WO 06/072464호, 및 또한 문헌 [Long et al., Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, pages 10 to 15], [Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, pages 105 to 122], [Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, pages 69 to 76, Plenum Press, New York, 1997] 및 [Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, No. 5, pages 408 to 410]에 개시되어 있다.
- [0012] 본 발명과 관련된 선행 기술은 다음과 같다.
- [0013] 문헌 [Van Herk et al., Macromolecules 2006, 39, pages 4654 to 4656]에는 유화제가 없는 조건 하에 "결핍-공급 (starved-feed)" 유화 중합이라 불리는 방법에 의해 라텍스 입자 중에서 실란 단량체로 공유결합적으로 개질된 필로실리케이트를 포함하는, 필로실리케이트의 캡슐화가 개시되어 있다. 필로실리케이트는, 유화 중합에 사용되기 전에, 디클로로메탄 중에서 개질되며 복수의 공정 단계에 걸쳐서 후처리된다.

- [0014] 문헌 [Bourgeat-Lami et al., Progress in Solid State Chemistry 2006, 34, pages 121 to 137]에는 톨루엔 중에서의 필로실리케이트의 소수성 공유 결합 개질, 및 이들의 정제 및 유화 중합에서의 후속적 사용이 기재되어 있다.
- [0015] WO 02/24756호에는 현탁 중합 및 미니유화 중합에서의 소수화된 필로실리케이트의 용도가 개시되어 있다.
- [0016] 또한, WO 02/24758호에는 유화 중합에서의 "용이하게 개질된" 소수화된 필로실리케이트의 용도가 개시되어 있으나, 구체적인 개질은 기재되어 있지 않다.
- [0017] US-A 2004/77768호에는 유기 실란 화합물로의 실리카 졸의 실란화가 개시되어 있다. 상기 실란화는 유기 실란 화합물의 수용액을 사용하여 50℃ 미만의 온도에서 수행된다. 사용되는 실리카 졸 및 유기 실란 화합물에 따라, 혼합 시간은 3시간 이하일 수 있으나, 5분 미만, 더욱 특히 1분의 혼합 시간이 바람직하다. 수득된 실란화된 실리카 졸은 하류 단계에서 유기 결합제와 블렌딩될 수 있고, 생성된 결합 혼합물은 폭넓은 다양한 다른 응용 영역에서 사용될 수 있다.
- [0018] 문서 참조번호가 07107552.7호인 공개되지 않은 유럽 특허 출원에는 수성 복합물-입자 분산물을 제조하기 위한, 규소-함유기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 용도가 개시되어 있다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 목적은 공중합이 가능하지 않은 유기 규소 화합물을 사용하여 안정한 수성 복합물-입자 분산물을 제조하는 신규한 방법을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 방법은 정화수, 예컨대 정화 음용수, 예를 들어 특히 유리하게는 탈이온수를 사용하며, 이의 총량은 수성 복합물-입자 분산물을 기준으로 30 중량% 이상 내지 99 중량% 이하, 유리하게는 35 중량% 이상 내지 95 중량% 이하, 특히 유리하게는 40 중량% 이상 내지 90 중량% 이하이다. 본 발명에 따라, 적어도 일부의 물이 방법의 단계 d)에서 중합 용기 중 초기 충전물에 포함되고 임의의 잔류물은 이후 방법의 단계 e) 내지 g) 중 적어도 한 단계에서 제거된다. 유리하게는, 물의 임의의 잔류물의 첨가는 방법의 단계 f) 및 g), 바람직하게는 방법의 단계 g)에서 수행된다.
- [0021] 본 발명의 방법에 적합한 미분된 무기 고체는 원칙적으로 평균 입자 직경이 0 nm 초과 내지 100 nm 이하인 모든 무기 고체이다.
- [0022] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 미분된 무기 고체는 원칙적으로 금속, 금속 화합물, 예컨대 금속 산화물 및 금속 염, 및 또한 반금속 화합물 및 비금속 화합물이다. 사용될 수 있는 미분된 금속 분말에는 귀금속 콜로이드, 예컨대 팔라듐, 은, 루테튬, 백금, 금 및 로듐, 및 예를 들어 이들의 합금이 있다. 언급될 수 있는 미분된 금속 산화물의 예에는 비정질 및/또는 이들의 상이한 결정 변형형태인 이산화티타늄 (예를 들어, 사흐틀레벤 케미 게엠베하 (Sachtleben Chemie GmbH)로부터 상업적으로 입수가 가능한 롬비테크 (Hombitec)<sup>®</sup> 등급), 산화지르코늄 (IV), 산화주석(II), 산화주석(IV) (예를 들어, 악조-노벨 (Akzo-Nobel)로부터 상업적으로 입수가 가능한 니아콜 (Nyacol)<sup>®</sup> SN 등급), 산화알루미늄 (예를 들어, 악조-노벨로부터 상업적으로 입수가 가능한 니아콜<sup>®</sup> AL 등급), 산화바륨, 산화마그네슘, 다양한 철 산화물, 예컨대 산화철(II) (뷔스타이트 (wuestite)), 산화철(III) (헤마타이트 (hematite)) 및 산화철(II/III) (마그네타이트 (magnetite)), 산화크롬(III), 산화안티몬(III), 산화비스무스(III), 산화아연 (예를 들어, 사흐틀레벤 케미 게엠베하로부터 상업적으로 입수가 가능한 사흐토테크 (Sachtotec)<sup>®</sup> 등급), 산화니켈(II), 산화니켈(III), 산화코발트(II), 산화코발트(III), 산화구리(II), 산화이트륨(III) (예를 들어, 악조-노벨로부터 상업적으로 입수가 가능한 니아콜<sup>®</sup> YTTRIA 등급), 산화세륨(IV) (예를 들어, 악조-노벨로부터 상업적으로 입수가 가능한 니아콜<sup>®</sup> CEO2 등급), 및 또한 비정질 및/또는 상이한 결정 변형형태인 이들의 하이드록시 산화물, 예를 들어, 산화하이드록시티타늄(IV), 산화하이드록시지르코늄(IV), 산화하이드록시알루미늄 (예를 들어, 콘데아-케미 게엠베하 (Condea-Chemie GmbH)로부터 상업적으로 입수가 가능한 디스퍼랄 (Disperal)<sup>®</sup> 등급) 및 산화하이드록시철(III)이 포함된다. 비정질 및/또는 이들의 상이한 결정구조인 다음 금속 염이 원칙적으로는 본 발명의 방법에 사용될 수 있다: 황화물, 예컨대 황화철(II), 황화철(III), 이황화철(II) (피라이트 (pyrite)), 황화주석(II), 황화주석(IV), 황화수은(II), 황화카드뮴(II), 황화아연, 황화구리(II), 황화은, 황화니켈(II), 황화코발트(II), 황화코발트(III), 황화망간(II), 황화크롬(III), 황화티타늄(II), 황화

티타늄(III), 황화티타늄(IV), 황화지르코늄(IV), 황화안티몬(III) 및 황화비스무스(III), 수산화물, 예컨대 수산화주석(II), 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화아연, 수산화철(II) 및 수산화철(III), 황산화물, 예컨대 황산칼슘, 황산스트론튬, 황산바륨 및 황산납(IV), 탄산화물, 예컨대 탄산리튬, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산아연, 탄산지르코늄(IV), 탄산철(II) 및 탄산철(III), 오르토인산화물, 예컨대 오르토인산리튬, 오르토인산칼슘, 오르토인산아연, 오르토인산마그네슘, 오르토인산알루미늄, 오르토인산주석(III), 오르토인산철(II) 및 오르토인산철(III), 메타인산화물, 예컨대 메타인산리튬, 메타인산칼슘 및 메타인산알루미늄, 피로인산화물, 예컨대 피로인산마그네슘, 피로인산칼슘, 피로인산아연, 피로인산철(III) 및 피로인산주석(II), 암모늄 인산화물, 예컨대 인산마그네슘암모늄, 인산아연암모늄, 히드록실아파타이트  $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$ , 오르토실리케이트, 예컨대 리튬 오르토실리케이트, 칼슘/마그네슘 오르토실리케이트, 알루미늄 오르토실리케이트, 철(II) 오르토실리케이트, 철(III) 오르토실리케이트, 마그네슘 오르토실리케이트, 아연 오르토실리케이트, 지르코늄(III) 오르토실리케이트 및 지르코늄(IV) 오르토실리케이트, 메타실리케이트, 예컨대 리튬 메타실리케이트, 칼슘/마그네슘 메타실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 마그네슘 메타실리케이트 및 아연 메타실리케이트, 필로실리케이트, 예컨대 나트륨 알루미늄 실리케이트 및 나트륨 마그네슘 실리케이트 (특히 자발적인 박리 형태), 예를 들어 옵티겔 (Optigel)<sup>®</sup> SH 및 옵티겔<sup>®</sup> EX 0482 (슈드케미 아게 (Suedchemie AG)의 상표명), 사포니트 (Saponit)<sup>®</sup> SKS-20 및 헤크토리트 (Hektorit)<sup>®</sup> SKS 21 (헵스트 아게 (Hoechst AG)의 상표명) 및 라포니트 (Laponite)<sup>®</sup> RD 및 라포니트<sup>®</sup> GS (록우드 홀딩스 인크 (Rockwood Holdings, Inc.)의 상표명), 알루미늄에이트, 예컨대 리튬 알루미늄에이트, 칼슘 알루미늄에이트 및 아연 알루미늄에이트, 보레이트, 예컨대 마그네슘 메타보레이트 및 마그네슘 오르토보레이트, 옥살레이트, 예컨대 칼슘 옥살레이트, 지르코늄(IV) 옥살레이트, 마그네슘 옥살레이트, 아연 옥살레이트 및 알루미늄 옥살레이트, 타르트레이트, 예컨대 칼슘 타르트레이트, 아세틸아세토네이트, 예컨대 알루미늄 아세틸아세토네이트 및 철(III) 아세틸아세토네이트, 살리실레이트, 예컨대 알루미늄 살리실레이트, 시트레이트, 예컨대 칼슘 시트레이트, 철(II) 시트레이트 및 아연 시트레이트, 팔미테이트, 예컨대 알루미늄 팔미테이트, 칼슘 팔미테이트 및 마그네슘 팔미테이트, 스테아레이트, 예컨대 알루미늄 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트 및 아연 스테아레이트, 라우레이트, 예컨대 칼슘 라우레이트, 리놀레이트, 예컨대 칼슘 리놀레이트, 및 올레에이트, 예컨대 칼슘 올레에이트, 철(II) 올레에이트 또는 아연 올레에이트.

[0023] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 본질적인 반금속 화합물로서, 비정질 이산화규소 및/또는 상이한 결정 구조로 존재하는 이산화규소를 언급할 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 이산화규소는 상업적으로 입수가능하며 예를 들어, 애로실 (Aerosil)<sup>®</sup> (데구사 아게 (Degussa AG)의 상표명), 레바실 (Levasil)<sup>®</sup> (바이엘 아게 (Bayer AG)의 상표명), 루독스 (Ludox)<sup>®</sup> (듀폰 (DuPont)의 상표명), 니아콜<sup>®</sup> 및 빈드질 (Bindzil)<sup>®</sup> (악조-노벨의 상표명) 및 스노우텍스 (Snowtex)<sup>®</sup> (닛산 케미칼 인더스트리스, 리미티드 (Nissan Chemical Industries, Ltd.)의 상표명)로 입수할 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 비금속 화합물은 예를 들어 콜로이드성 흑연 또는 다이아몬드이다.

[0024] 특히 적합한 미분된 무기 고체는 20℃ 및 1.013 bar (절대 압력)에서 물 중에서의 용해도가 1 g/l 이하, 바람직하게는 0.1 g/l 이하, 특히 0.01 g/l 이하인 무기 고체이다. 이산화규소, 산화알루미늄, 산화주석(IV), 산화이트륨(III), 산화세륨(IV), 산화히드록시알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 오르토인산칼슘, 오르토인산마그네슘, 메타인산칼슘, 메타인산마그네슘, 피로인산칼슘, 피로인산마그네슘, 오르토실리케이트, 예컨대 리튬 오르토실리케이트, 칼슘/마그네슘 오르토실리케이트, 알루미늄 오르토실리케이트, 철(II) 오르토실리케이트, 철(III) 오르토실리케이트, 마그네슘 오르토실리케이트, 아연 오르토실리케이트, 지르코늄(III) 오르토실리케이트 및 지르코늄(IV) 오르토실리케이트, 메타실리케이트, 예컨대 리튬 메타실리케이트, 칼슘/마그네슘 메타실리케이트, 칼슘 메타실리케이트, 마그네슘 메타실리케이트 및 아연 메타실리케이트, 필로실리케이트, 예컨대 나트륨 알루미늄 실리케이트 및 나트륨 마그네슘 실리케이트 (특히 자발적인 박리 형태), 예를 들어, 나노필 (Nanofil)<sup>®</sup>, 옵티겔<sup>®</sup>, 클로사이트 (Closite)<sup>®</sup> (슈드케미 아게의 상표명), 소마시프 (Somasif)<sup>®</sup>, 루센타이트 (Lucentite)<sup>®</sup> (CBC 재팬 컴파니, 리미티드 (CBC Japan Co., Ltd)의 상표명), 사포니트<sup>®</sup>, 헤크토리트<sup>®</sup> (헵스트 아게의 상표명) 및 라포니트<sup>®</sup> (록우드 홀딩스 인크의 상표명)를 포함하는 일련의 제품, 또는 산화철(II), 산화철(III), 산화철(II/III), 이산화티타늄, 히드록실아파타이트, 산화아연, 및 황화아연을 포함하는 군으로부터 선택되는 화합물이 특히 바람직하다.



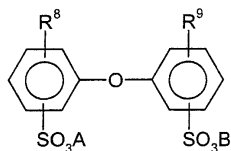
- [0025] 바람직하게는, 1종 이상의 미분된 무기 고체는 이산화규소, 필로실리케이트, 산화알루미늄, 산화히드록시알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 오르토인산칼슘, 오르토인산마그네슘, 산화철(II), 산화철(III), 산화철(II/III), 산화주석(IV), 산화세륨(IV), 산화이트륨(III), 이산화티타늄, 히드록실아파타이트, 산화아연 및 황화아연을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0026] 규소 화합물, 예컨대 화성 (흙드) 실리카, 콜로이드성 실리카, 및/또는 필로실리케이트가 특히 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 방법에서, 유리하게는 애로실<sup>®</sup>, 레바실<sup>®</sup>, 루독스<sup>®</sup>, 니아콜<sup>®</sup> 및 빈드질<sup>®</sup> 등급 (이산화규소), 나노 필<sup>®</sup>, 옵티젤<sup>®</sup>, 소마시프<sup>®</sup>, 클로사이트<sup>®</sup>, 루센타이트<sup>®</sup>, 사포니트<sup>®</sup>, 헤크토리트<sup>®</sup> 및 라포니트<sup>®</sup> 등급 (필로실리케이트), 디스퍼랄<sup>®</sup> 등급 (산화히드록시알루미늄), 니아콜<sup>®</sup> AL 등급 (산화알루미늄), 흙비테크<sup>®</sup> 등급 (이산화티타늄), 니아콜<sup>®</sup> SN 등급 (산화주석(IV)), 니아콜<sup>®</sup> YTTRIA 등급 (산화이트륨(III)), 니아콜<sup>®</sup> CEO2 등급 (산화세륨(IV)) 및 사흐토테크<sup>®</sup> 등급 (산화아연)의 상업적으로 입수가 가능한 화합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0028] 복합물 입자를 제조하는데 사용될 수 있는 미분된 무기 고체는 수성 중합 매질 중에 분산된 입자 직경이 100 nm 이하인 입자를 갖는다. 성공적으로 사용되는 미분된 무기 고체는 분산된 입자의 입자 직경이 0 nm 초과이나, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하 또는 10 nm 이하, 및 이 범위 사이의 모든 값인 것이다. 유리하게는, 입자 직경이 50 nm 이하인 미분된 무기 고체가 사용된다.
- [0029] 미분된 무기 고체의 입자 크기 및 또한 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 복합물 입자의 입자 크기의 측정은 본 발명을 위해 일반적으로 맬번 인스트루먼트 리미티드 (Malvern Instruments Ltd)로부터의 고성능 입도 분석기 (High Performance Particle Sizer: HPPS)를 사용한 준탄성 광산란의 방법 (DIN ISO 13321)에 의해 수행된다.
- [0030] 미분된 고체의 수득성은 원칙적으로는 당업자에게 공지되어 있으며 이들은 예를 들어, 침전 반응 또는 기체 상에서의 화학 반응에 의해 얻어진다 (이에 대해, 문헌 [E. Matijevic, Chem. Mater. 5 (1993) pages 412 to 426]; [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, pages 583 to 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992]; [D.F. Evans, H. Wennerstroem, The Colloidal Domain, pages 363 to 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994] 및 [R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Vol. I, pages 10 to 17, Clarendon Press, Oxford, 1991] 참조).
- [0031] 미분된 무기 고체는 본 발명에 따른 상기 경우에서 분말의 형태로 또는 줄로 알려진 고체의 안정한 수성 분산물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0032] 고체의 안정한 수성 분산물은 종종 수성 매질 중 미분된 무기 고체의 합성 동안 직접 제조되거나 그렇지 않으면 미분된 무기 고체를 수성 매질로 분산시키는 것에 의해 제조된다. 상기 미분된 무기 고체를 제조하는 방식에 따라, 이는, 예를 들어 침전 또는 화성 이산화규소, 산화알루미늄 등의 경우, 직접 수행되거나, 적절한 보조 장치, 예컨대 분산기 또는 초음파 발생기 (ultrasound sonotrode)를 사용하여 수행된다.
- [0033] 고체의 안정한 수성 분산물은, 고체의 수성 분산물을 기준으로 0.1 중량% 이상의 초기 고체 농도에서, 제조 후 또는 침강된 미분된 고체의 균질 분산 후 1시간 후, 추가의 교반 또는 진탕 없이, 본래 분산된 고체가 90 중량%를 초과하게 분산된 형태로 여전히 포함되는 고체의 수성 분산물을 의미하는 것으로 해석된다.
- [0034] 초기 고체 농도 및 1시간 후의 고체 농도의 정량적 측정은 본 발명의 목적을 위해 분석 초원심분리 (analytical ultracentrifugation)의 방법에 의해 수행된다 (이에 대해, 문헌 [S. E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell AUC Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Maehtle, pages 147 to 175] 참조).
- [0035] 사용되는 총 에틸렌계 불포화 단량체 (총 단량체량) 100 중량부를 기준으로, 본 발명에 따라 0.1 내지 1000, 유리하게는 1 내지 100, 특히 유리하게는 2 내지 70 중량부의 무기 고체가 사용된다.
- [0036] 본 발명의 방법의 단계 d)에서, 무기 고체의 총량의 적어도 일부, 유리하게는 10 중량% 이상, 30 중량% 이상

또는 50 중량% 이상, 특히 유리하게는 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상 또는 90 중량% 이상이 수성 중합 매질 중 초기 충전물로 포함되어 수성 고체 분산물을 형성한다. 무기 고체의 임의의 잔류물은 중합 조건 하에 방법의 단계 g)에서 수성 중합 매질에, 하나 이상의 분획으로 불연속적으로 또는 일정하거나 변화하는 부피 유속으로 연속적으로, 더욱 특히 안정한 수성 고체 분산물의 형태로 계량된다. 그러나, 유리하게는, 방법의 단계 d)에서 무기 고체의 총량이 수성 중합 매질 중 초기 충전물에 수성 고체 분산물의 형태로 포함된다. 무기 고체가 분말의 형태로 사용되는 경우, 적절한 보조 장치, 예를 들어 교반기, 분산기 또는 초음파 발생기를 사용하여 수성 중합 매질 중에 미분된 고체 분말을 분산시키는 것이 유리할 수 있다.

- [0037] 수성 복합물-입자 분산물을 제조하기 위해, 사용되는 분산제는 일반적으로 미분된 무기 고체 입자 뿐만 아니라, 단량체 액적 및 생성된 복합물 입자를 수성 중합 매질 중에 분산 분포되어 있는 것을 유지시켜, 제조되는 복합물 입자의 수성 분산물의 안정성을 보장하는 분산제이다. 적합한 분산제는 자유-라디칼 수성 유화 중합을 수행하는데 일반적으로 사용되는 보호 콜로이드, 및 유화제 모두를 포함한다.
- [0038] 적합한 보호 콜로이드의 철저한 설명은 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pages 411 to 420]에 개시되어 있다.
- [0039] 적합한 중성 보호 콜로이드의 예에는 폴리비닐 알콜, 폴리알킬렌 글리콜, 셀룰로스 유도체, 전분 유도체 및 젤라틴 유도체가 있다.
- [0040] 적합한 음이온성 보호 콜로이드, 즉 그의 분산성 성분이 1 이상의 음전하를 갖는 보호 콜로이드에는 예를 들어, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산, 및 이들의 알칼리 금속 염, 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산, 4-스티렌술포산 및/또는 말레산 무수물을 포함하는 공중합체, 및 이러한 공중합체의 알칼리 금속 염, 및 또한 고분자량 화합물, 예컨대 폴리스티렌의 술포산의 알칼리 금속 염이 있다.
- [0041] 적합한 양이온성 보호 콜로이드, 즉 그의 분산성 성분이 1 이상의 양전하를 갖는 보호 콜로이드에는 예를 들어, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐카바졸, 1-비닐이미다졸, 2-비닐이미다졸, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아미노-관능성 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드를 포함하는 단일중합체 및 공중합체의 N-양성자화 및/또는 N-알킬화 유도체가 있다.
- [0042] 물론 유화제 및/또는 보호 콜로이드의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 분산제로서, 그의 상대 분자량이 보호 콜로이드의 상대 분자량과 달리 통상적으로 1500 g/mol 미만인 유화제를 단독으로 사용하는 것이 일반적이다. 표면-활성 물질의 혼합물이 사용되는 경우, 물론 개별 성분들은 서로 상용성이어야 하며, 이는 의심되는 경우에 몇몇 예비 실험으로 확인할 수 있다. 적합한 유화제의 개요는 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pages 192 to 208]에 개시되어 있다.
- [0043] 통상적인 비이온성 유화제에는 예를 들어, 에톡실화 모노-, 디- 및 트리-알킬페놀 (EO 단위: 3 내지 50, 알킬: C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub>) 및 에톡실화 지방 알콜 (EO 단위: 3 내지 80; 알킬: C<sub>8</sub> 내지 C<sub>36</sub>)이 있다. 이들의 예에는 바스프 아게 (BASF AG)로부터의 루텐솔 (Lutensol)<sup>®</sup> A 등급 (C<sub>12</sub>C<sub>14</sub> 지방 알콜 에톡실레이트, EO 단위: 3 내지 8), 루텐솔<sup>®</sup> AO 등급 (C<sub>13</sub>C<sub>15</sub> 옥소 알콜 에톡실레이트, EO 단위: 3 내지 30), 루텐솔<sup>®</sup> AT 등급 (C<sub>16</sub>C<sub>18</sub> 지방 알콜 에톡실레이트, EO 단위: 11 내지 80), 루텐솔<sup>®</sup> ON 등급 (C<sub>10</sub> 옥소 알콜 에톡실레이트, EO 단위: 3 내지 11) 및 루텐솔<sup>®</sup> TO 등급 (C<sub>13</sub> 옥소 알콜 에톡실레이트, EO 단위: 3 내지 20)이 있다.
- [0044] 통상적인 음이온성 유화제에는 예를 들어, 알킬 황산화물 (알킬: C<sub>8</sub> 내지 C<sub>12</sub>)의 알칼리 금속 염 및 암모늄 염, 에톡실화 알카놀 (EO 단위: 4 내지 30, 알킬: C<sub>12</sub> 내지 C<sub>18</sub>)과 황산 모노에스테르 및 에톡실화 알킬페놀 (EO 단위: 3 내지 50, 알킬: C<sub>4</sub> 내지 C<sub>12</sub>)과 황산 모노에스테르의 알칼리 금속 염 및 암모늄 염, 및 알킬술포산 (알킬: C<sub>12</sub> 내지 C<sub>18</sub>) 및 알킬아릴술포산 (알킬: C<sub>9</sub> 내지 C<sub>18</sub>)의 알칼리 금속 염 및 암모늄 염이 있다.
- [0045] 또한, 추가의 음이온성 유화제로서 적합한 것으로 밝혀진 화합물은 하기 화학식 (III)의 화합물이다.



[0046] <화학식 III>



[0047]

[0048] 상기 식에서,  $R^8$  및  $R^9$ 는 수소 또는  $C_4$  내지  $C_{24}$  알킬이나 둘 모두가 동시에 수소는 아니며, A 및 B는 알칼리 금속 이온 및/또는 암모늄 이온일 수 있다. 화학식 (III)에서,  $R^8$  및  $R^9$ 는 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소, 특히 6, 12 및 16개의 탄소의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 -H이나,  $R^8$  및  $R^9$ 는 둘 모두가 동시에 수소는 아니다. A 및 B는 바람직하게는 나트륨, 칼륨 또는 암모늄, 특히 바람직하게는 나트륨이다. 특히 유리한 화합물 (III)는 A 및 B가 나트륨이고,  $R^8$ 이 12개의 탄소의 분지형 알킬 라디칼이고,  $R^9$ 가 수소 또는  $R^8$ 인 화합물이다. 빈번하게는, 50 내지 90 중량%의 모노알킬화 제품, 예를 들어, 도우팩스 (Dowfax)<sup>®</sup> 2A1 (도우 케미칼 컴패니 (Dow Chemical Company)의 상표)의 분획물을 함유하는 공업용 등급 혼합물을 사용한다. 화합물 (III)은 예를 들어, US-A 4,269,749호로부터 널리 공지되어 있으며 상업적으로 입수가 가능하다.

[0049]

적합한 양이온-활성 유화제에는 일반적으로  $C_6$ - $C_{18}$  알킬, 아르알킬 또는 헤테로시클릴-함유 1차, 2차, 3차 또는 4차 암모늄 염, 알카놀암모늄 염, 피리디늄염, 이미다졸리늄 염, 옥사졸리늄 염, 모르폴리늄 염, 티아졸리늄 염, 및 아민 산화물의 염, 퀴놀리늄 염, 이소퀴놀리늄 염, 트로필리움 염, 술포늄 염 및 포스포늄 염이 있다. 언급될 수 있는 예에는 도데실암모늄 아세테이트 또는 상응하는 히드로클로라이드, 다양한 파라핀산 2-(N,N,N-트리메틸암모늄) 에틸 에스테르의 클로라이드 또는 아세테이트, N-세틸피리디늄 클로라이드, N-라우릴피리디늄 술페이트, 및 또한 N-세틸-N,N,N-트리메틸암모늄 브로마이드, N-도데실-N,N,N-트리메틸암모늄 브로마이드, N-옥틸-N,N,N-트리메틸암모늄 브로마이드, N,N-디스테아릴-N,N-디메틸암모늄 클로라이드, 및 제미니형 계면활성제 N,N'-(라우릴디메틸)에틸렌디아민 디브로마이드가 포함된다. 많은 추가의 예를 문헌 [H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981] 및 [McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989]에서 찾아볼 수 있다.

[0050]

빈번하게는 수성 복합물-입자 분산물을 제조하기 위해 각 경우에 수성 복합물-입자 분산물의 총량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 종종 0.5 중량% 내지 7.0 중량%, 빈번하게는 1.0 중량% 내지 5.0 중량%의 분산제를 사용한다. 유화제, 특히 비이온성 및/또는 음이온성 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 음이온성 유화제를 사용하는 것이 특히 유리하다.

[0051]

본 발명에 따라 적절한 경우에 무기 고체의 일부 또는 전부를 포함하는 수성 중합 매질의 구성물로서, 중합 용기 중 초기 충전물에 분산제의 일부 또는 전부를 포함시키는 것이 가능하다 [방법의 단계 d)]. 별법으로 방법의 단계 e) 내지 g) 동안 분산제의 전부 또는 임의의 잔류물을 수성 중합 매질에 공급하는 것이 가능하다. 상기 경우에 분산제의 전부 또는 임의의 잔류물은 하나 이상의 분획으로 불연속적으로 또는 동일하거나 변화되는 부피 유속으로 연속적으로 수성 중합 매질에 계량될 수 있다. 분산제의 적어도 일부를 방법의 단계 g)에서 중합 반응 동안, 동일한 부피 유속으로 연속적으로, 더욱 특히 수성 단량체 유화액의 일부로서 계량하는 것이 특히 유리하다.

[0052]

본 발명에 따라 단량체 100 중량부 당 0.01 이상 내지 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 이상 내지 5 중량부 이하, 특히 바람직하게는 0.1 이상 내지 2 중량부 이하의 1종 이상의 규소-함유 화합물 (실란 화합물)이 사용되며, 실란 화합물은 하나 이상의 Si-OH기를 갖거나, 또는 100°C 이하의 온도에서 탈이온수 중에서 가수분해되어 Si-OH 또는 Si-O-Si기를 형성하는 하나 이상의 관능기를 갖고, 실란 화합물은 자유-라디칼 공중합성 에틸렌계 불포화기를 갖지 않는다.

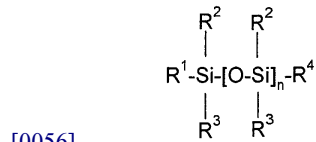
[0053]

더욱 특히, 하나 이상의  $C_1$ - $C_4$  알콕시 또는 할로젠기를 갖는 실란 화합물은 100°C 이하의 온도에서 탈이온수 중에서 완전히 가수분해된다. 매우 적합한 실란 화합물은 100 g의 탈이온수 중에 도입된 1 g의 양이 90°C에서 1 시간 이내에 완전히 가수분해되는 화합물이다. 가수분해의 과정은 예를 들어, IR 분광법을 사용하여 분광학적으로, 또는 기체 크로마토그래피로 관찰할 수 있다.

[0054]

실란 화합물로서 하기 화학식 (I)의 화합물 또는 화학식 (II)의 화합물을 사용하는 것이 유리하다.

[0055] <화학식 I>



[0056]

[0057] 상기 식에서,

[0058]  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$ 는 OH,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕시, 더욱 특히 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 또는 이소프로폭시, n-부톡시, 할로젠, 더욱 특히 플루오르, 염소, 브롬, 요오드; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬, 더욱 특히 비치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-옥틸, n-데실, 헥사데실, 또는 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬, 예를 들어 아미노, 아세톡시, 벤조일, 할로젠, 시아노, 글리시딜옥시, 히드록시, 이소시아나토, 메르캅토, 페녹시, 포스파토 또는 이소티오시아나토기에 의해 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬; 비치환되거나 치환된 (해당 치환기에 대해  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬 참조)  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  시클로알킬, 더욱 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실;  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬렌-[ $\text{O-CH}_2\text{CH}_2$ ] $_x$ -O-Z (알킬렌은 더욱 특히 에틸렌 또는 프로필렌임); 비치환되거나 치환된 (해당 치환기에 대해  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬 참조)  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  아릴, 더욱 특히 페닐, 할로페닐 또는 클로로술폰페닐; 비치환되거나 치환된 (해당 치환기에 대해  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬 참조)  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  아르알킬, 더욱 특히 벤질이고,

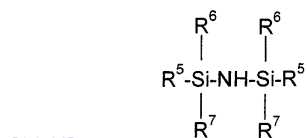
[0059] Z는 수소,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

[0060] n은 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 1, 특히 바람직하게는 0의 정수이고,

[0061] x는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 특히 바람직하게는 2 내지 4의 정수이며,

[0062] 라디칼  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$  중 적어도 하나는 OH,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알콕시 또는 할로젠이다.

[0063] <화학식 II>



[0064]

[0065] 상기 식에서

[0066]  $\text{R}^5$  내지  $\text{R}^7$ 은  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^4$ 에서 기재된 바와 같은 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_5\text{-C}_{15}$  시클로알킬, 더욱 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  아릴, 더욱 특히 페닐; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  아르알킬, 더욱 특히 벤질이다.

[0067] 본 발명에 따라 실란 화합물로서 유리하게는 2-아세톡시에틸트리클로로실란, 2-아세톡시에틸트리에톡시실란, 2-아세톡시에틸트리메톡시실란, 아세톡시메틸트리에톡시실란, 아세톡시메틸트리메톡시실란, 3-아세톡시프로필트리메톡시실란, 3-아세톡시프로필메틸디클로로실란, 4-아미노부틸트리에톡시실란, m-N-(2-아미노에틸)아미노메틸페네틸트리메톡시실란, p-N-(2-아미노에틸)-아미노메틸페네틸트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리히드록시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(6-아미노헥실)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리히드록시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-벤조일프로필트리메톡시실란, 벤질디메틸클로로실란, 벤질트리클로로실란, 벤질트리에톡시실란, 벤질트리메톡시실란, [1,3-비스(글리시딜옥시)프로필]테트라메틸디실록산, N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, o-브로모페닐트리메톡시실란, m-브로모페닐트리메톡시실란, p-브로모페닐트리메톡시실란, 3-브로모프로필트리클로로실란, 3-브로모프로필트리메톡시실란,

11-브로모우데실트리메톡시실란, 11-브로모우데실트리클로로실란, tert-부틸디페닐메톡시실란, tert-부틸디페닐 클로로실란, n-부틸트리클로로실란, tert-부틸트리클로로실란, n-부틸트리메톡시실란, tert-부틸트리메톡시실란, 메틸 3-트리클로로실릴프로피오네이트, 트리히드록시실릴아세트산 나트륨 염, 4-클로 로부틸디메틸클로로실란, 2-클로로에틸디클로로메틸실란, 2-클로로에틸메틸디메톡시실란, 2-클로로에틸트리클로 로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란, 클로로메틸디메틸에톡시실란, 클로로메틸디메틸이소프로폭시실란, 클로로 메틸디메틸클로로실란, 클로로메틸메틸디에톡시실란, 클로로메틸메틸디이소프로폭시실란, p-클로로메틸페닐트리 클로로실란, p-클로로메틸페닐트리메톡시실란, 클로로메틸트리클로로실란, 클로로메틸트리에톡시실란, 클로로메 킬트리메톡시실란, o-클로로페닐트리클로로실란, m-클로로페닐트리클로로실란, p-클로로페닐트리클로로실란, o- 클로로페닐트리에톡시실란, m-클로로페닐트리에톡시실란, p-클로로페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필디메틸클 로로실란, 클로로프로필디메틸메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디클로로실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리클로로실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 2-[4-클로로술 포닐페닐]에틸트리클로로실란, 2-[4-클로로술포닐페닐]에틸트리메톡시실란, 3-시아노부틸디메틸클로로실란, 3- 시아노부틸메틸디클로로실란, 3-시아노부틸트리클로로실란, 2-시아노에틸메틸디클로로실란, 2-시아노에틸트리클 로로실란, 2-시아노에틸트리에톡시실란, 2-시아노에틸트리메톡시실란, 3-시아노프로필디메틸클로로실란, 3-시아 노프로필메틸디클로로실란, 3-시아노프로필메틸디메톡시실란, 3-시아노프로필트리클로로실란, 3-시아노프로필트 리에톡시실란, 3-시아노프로필트리메톡시실란, 11-시아노우데실트리클로로실란, 11-시아노우데실트리메톡시실란, 시클로헥실디메틸클로로실란, 시클로헥실메틸디클로로실란, 시클로헥실메틸디 메톡시실란, (시클로헥실메틸)트리클로로실란, 시클로헥실트리클로로실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥 실트리클로로실란, 시클로헥실트리메톡시실란, n-데실디메틸클로로실란, n-데실메틸디클로로실란, n-데실트리클 로로실란, n-데실트리에톡시실란, 디-n-부틸디클로로실란, 디-n-부틸디메톡시실란, (디클로로메틸)메틸디클로로 실란, 1,3-디클로로테트라메틸디실록산, N,N-디에틸아미노메틸트리에톡시실란, 디에틸디클로로실란, 디에틸디에 톡시실란, 2-(디에틸포스포릴)에틸트리에톡시실란, 디메틸디히드록시실란, 디-n-헥실디클로로실란, 디이소프로 필디클로로실란, 디이소프로필디메톡시실란, 3-N,N-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 디메틸디클로로실란, 디 메틸디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 1,3-디메틸테트라메톡시디실록산, 3-(2,4-디니트로페닐아미노)프로필트 리에톡시실란, 디-n-옥틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐 디플루오로실란, 디페닐메틸클로로실란, 디페닐메틸에톡시실란, 디페닐디히드록시실란, 도코실메틸디클로로실란, 도코실트리클로로실란, 도데실디메틸클로로실란, 도데실메틸디클로로실란, 도데실메틸 디에톡시실란, 도데실트리클로로실란, 도데실트리에톡시실란, 3-N-에틸아미노이소부틸메틸디에톡시실란, 3-N-에 킬아미노이소부틸트리메톡시실란, 에틸디메틸클로로실란, 에틸메틸디클로로실란, m-에틸페네틸트리메톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 에틸트리클로로실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필디 메틸에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥 시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, n-헵틸메틸디클로로실란, n-헵틸트리클로로실란, n-헥사데실트리클로로실란, n-헥사데실트리에톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, n-헥 실메틸디클로로실란, n-헥실트리클로로실란, n-헥실트리에톡시실란, 히드록시메틸트리에톡시실란, 3-요오도프로 필트리메톡시실란, 이소부틸디메틸클로로실란, 이소부틸메틸디메톡시실란, 이소부틸트리클로로실란, 이소부틸트 리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필디메틸클로로실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡 시실란, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 이소옥틸트리클로로실란, 이소옥틸트리메톡시실란, 이소프로필디 메틸클로로실란, 이소프로필메틸디클로로실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시 실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-(p-메톡시페닐)프로필메틸디클로로실란, 3-(p-메톡시페닐)프로필트리 클로로실란, 2-[메톡시(폴리에틸렌옥시)]프로필트리메톡시실란, 3-메톡시프로필트리메톡시실란, 3-(N-메틸아미 노)프로필메틸디메톡시실란, 3-(N-메틸아미노)프로필트리메톡시실란, 메틸트리브로모실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리플루오로실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 트리스(메톡시에톡 시)메틸실란, n-옥타데실디메틸클로로실란, n-옥타데실디메틸메톡시실란, n-옥타데실디메틸(3-트리메톡시실릴프 로필)암모늄 클로라이드, n-옥타데실메톡시디클로로실란, n-옥타데실메틸디클로로실란, n-옥타데실메틸디에톡시 실란, n-옥타데실메틸디메톡시실란, n-옥타데실트리클로로실란, n-옥타데실트리에톡시실란, n-옥타데실트리메톡 시실란, S-(옥타노일)-메르캅토프로필트리에톡시실란, n-옥틸디메틸클로로실란, n-옥틸디메틸메톡시실란, n-옥 킬트리클로로실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-펜틸트리클로로실란, n-펜틸트리에톡시실란, 2-페닐에틸트리클로로실란, 2-페닐에틸트리메톡시실란, 3-페녹시프로필트리클로로실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 페닐메틸디클로로실란, 페닐메 킬디에톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리플루오로실란, 페닐 트리메톡시실란, n-프로필디메틸클로로실란, n-프로필메틸디클로로실란, n-프로필트리클로로실란, n-프로필트리

에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 테트라-n-프로폭시실란, 3-티오시아나토프로필트리메톡시실란, p-톨릴트리클로로실란, p-톨릴트리메톡시실란, 트리아콘틸디메틸클로로실란, 트리아콘틸트리클로로실란, 트리-tert-부톡시히드록시실란, 3-(2-술폰라닐옥시에톡시)-프로필트리메톡시실란, 3-(tert-부틸옥시카르보닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(에틸옥시카르보닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-[(2-히드록시폴리에틸렌옥시)-카르보닐아미노]프로필트리메톡시실란, 3-(트리메톡시실릴프로필)디히드로-3,5-푸란디온, (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란, 3-(히드록시술폰)프로필트리히드록시실란, 3-(메틸포스포닐)프로필트리히드록시실란, 트리이소프로필실란, N-[(5-트리메톡시실릴)-2-아자-1-옥시펜틸]카프로락탐, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민트리아세트산 트리나트륨 염, N-트리메톡시실릴프로필-N,N,N-트리메틸암모늄 클로라이드, 트리메틸클로로실란, 트리메틸브로모실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸플루오로실란, 트리메틸요오도실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸-n-프로폭시실란, 트리페닐클로로실란, 트리페닐에톡시실란, 트리페닐히드록시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔, 1,3-디-n-부틸-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 따라 실란 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다는 것을 인지할 것이다.

[0068] 실란 화합물로서 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 3-아세톡시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 및/또는 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0069] 방법의 단계 e)에서 실란 화합물의 적어도 일부는 5분 이상 내지 240분 이하, 유리하게는 30분 이상 내지 120분 이하, 특히 유리하게는 45분 이상 내지 90분 이하의 시간에 걸쳐 수성 중합 매질에 계량된다. 이 계량은 유리하게는 연속적인 동일한 부피 유속으로 수행된다. 방법의 단계 e)에서, 본 발명에 따라 실란 화합물의 총량을 기준으로 0.1 중량% 이상 내지 100 중량% 이하, 유리하게는 5 중량% 이상 내지 70 중량% 이하, 특히 유리하게는 10 중량% 이상 내지 50 중량% 이하의 실란 화합물이 수성 중합 매질에 계량된다.

[0070] 이 경우에 실란 화합물은 그 자체로 또는 수성 또는 유기 매질 중에 용해시켜 사용할 수 있다. 유리하게는, 실란 화합물은 어떠한 추가의 용매 없이 그 자체로 사용된다.

[0071] 일반적으로 말하면, 방법의 단계 e)는 20℃ 이상의 온도, 유리하게는 50 이상 내지 100℃ 이하의 온도, 특히 유리하게는 60 이상 내지 100℃ 이하의 온도, 보다 특히 유리하게는 75 이상 내지 95℃ 이하의 온도에서 수성 중합 매질을 사용하여 수행한다.

[0072] 실란 화합물의 임의의 잔류물은 방법의 단계 g)에서, 하나 이상의 분획으로 불연속적으로 또는 동일하거나 변하는 부피 유속으로 연속적으로, 수성 중합 매질에 계량될 수 있다. 실란 화합물의 계량을 방법의 단계 g)에서 중합 반응 동안, 동일한 부피 유속으로 연속적으로, 더욱 특히 수성 단량체 유화액의 일부로서 수행하는 것이 특히 유리하다.

[0073] 본 발명에 따라, 적합한 에틸렌계 불포화 단량체에는 수성 매질 중에서 용이하게 자유-라디칼 중합되며 수성 유화 중합의 당업자에게 친숙한 모든 단량체가 포함된다. 이들에는, 그 중에서도, 에틸렌, 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌, α-메틸스티렌, o-클로로스티렌 또는 비닐톨루엔; 비닐 알콜 및 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 모노카르복실산의 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 n-부티레이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트; 바람직하게는 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> α, β-모노에틸렌계 불포화 모노- 및 디카르복실산, 예컨대 특히 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산과 일반적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, 특히, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알카놀의 에스테르, 예컨대 특히, 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 디메틸 말레에이트 및 디-n-부틸 말레에이트; α, β-모노에틸렌계 불포화 카르복실산의 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴; 및 C<sub>4-8</sub> 공액 디엔, 예컨대 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 포함된다. 이들 단량체는 일반적으로 단량체 총량을 기준으로, 통상적으로 50 중량% 이상, 80 중량% 이상 또는 90 중량% 이상의 비율을 차지하는 주요 단량체를 구성한다. 일반적으로, 이들 단량체는 표준 조건 [20℃, 1 atm (절대 압력)] 하에 물 중에서의 용해도가 단지 중간 내지 열악하다.

[0074] 중합체 매트릭스의 필름의 내부 강도를 일반적으로 증가시키는 추가의 단량체는 통상적으로 1종 이상 히드록실, N-메틸을 또는 카르보닐기 또는 2개 이상의 비공액 에틸렌계 불포화 이중 결합을 함유한다. 이의 예에는 2개의 비닐 라디칼을 갖는 단량체, 2개의 비닐리덴 라디칼을 갖는 단량체 및 2개의 알케닐 라디칼을 갖는 단량체가 있

다. 이와 관련하여 2가 알콜과  $\alpha, \beta$ -모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산, 바람직하게는 아크릴산 및 메타크릴산의 디에스테르가 특히 유리하다. 2개의 비공액 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 이러한 종류의 단량체의 예에는 알킬렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 및 또한 디비닐벤젠, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 디알릴 푸마레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 시클로헥타디에닐 아크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 및 트리알릴 이소시아누레이트가 있다. 여기서, 메타크릴산 및 아크릴산  $C_1-C_8$  히드록시알킬 에스테르, 예컨대 n-히드록시에틸, n-히드록시프로필 또는 n-히드록시부틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 디아세톤 아크릴아미드 및 아세틸아세톡시에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 화합물이 또한 특히 중요하다. 본 발명에 따라, 상기 언급된 단량체는 중합을 위해 각 경우에 단량체 총량을 기준으로 5 중량% 이하, 빈번하게는 0.1 내지 3 중량%, 종종 0.5 내지 2 중량%의 양으로 사용된다.

[0075] 이들 이외에, 단량체로서 하나 이상의 산기 및/또는 그의 상응하는 음이온을 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 S, 또는 하나 이상의 아미노, 아미도, 우레이도 또는 N-헤테로시클릭기 및/또는 이들의 N-양성자화 또는 N-알킬화 암모늄 유도체를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 A를 사용하는 것이 추가로 가능하다. 단량체의 총량을 기준으로, 단량체 S 또는 단량체 A의 양은 각각 10 중량% 이하, 종종 0.1 중량% 내지 7 중량%, 빈번하게는 0.2 중량% 내지 5 중량%이다.

[0076] 사용되는 단량체 S는 하나 이상의 산기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 산기는 예를 들어, 카르복실산, 술폰산, 황산, 인산 및/또는 포스포산기일 수 있다. 이러한 단량체 S의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 4-스티렌-술폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸술폰산, 비닐술폰산 및 비닐포스폰산, 및 또한 n-히드록시알킬아크릴레이트 및 n-히드록시알킬 메타크릴레이트의 인산 모노에스테르, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트, n-히드록시프로필 아크릴레이트, n-히드록시부틸 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트, n-히드록시프로필 메타크릴레이트 또는 n-히드록시부틸 메타크릴레이트의 인산 모노에스테르가 있다. 그러나, 본 발명에 따라, 하나 이상의 산기를 함유하는 상기 언급된 에틸렌계 불포화 단량체의 암모늄 및 알칼리 금속염을 사용하는 것이 또한 가능하다. 특히 바람직한 알칼리 금속은 나트륨 및 칼륨이다. 이러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 4-스티렌술폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸술폰산, 비닐술폰산, 및 비닐포스폰산의 암모늄, 나트륨 및 칼륨 염, 및 또한 히드록시에틸 아크릴레이트, n-히드록시프로필 아크릴레이트, n-히드록시부틸 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트, n-히드록시프로필 메타크릴레이트 또는 n-히드록시부틸 메타크릴레이트의 인산 모노에스테르의 모노- 및 디-암모늄, -나트륨 및 -칼륨 염이 있다.

[0077] 단량체 S로서 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 4-스티렌술폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸술폰산, 비닐술폰산 및 비닐포스폰산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 단량체 A로서, 하나 이상의 아미노, 아미도, 우레이도 또는 N-헤테로시클릭기 및/또는 N-양성자화 또는 N-알킬화 암모늄 유도체를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체를 사용한다.

[0079] 하나 이상의 아미노기를 포함하는 단량체 A의 예에는 2-아미노에틸 아크릴레이트, 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 3-아미노프로필 아크릴레이트, 3-아미노프로필 메타크릴레이트, 4-아미노-n-부틸 아크릴레이트, 4-아미노-n-부틸 메타크릴레이트, 2-(N-메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N-메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N-에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N-에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N-n-프로필아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N-n-프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N-이소-프로필아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N-이소-프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N-tert-부틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (예를 들어, 엘프 아토켄 (Elf Atochem)으로부터 노르소크릴 (Norsocryl)<sup>®</sup> TBAEMA로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (엘프 아토켄으로부터 노르소크릴<sup>®</sup> ADAME로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (엘프 아토켄으로부터 노르소크릴<sup>®</sup> MADAME로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N,N-디-n-프로필아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N,N-디-n-프로필아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N,N-디-이소-프로필아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N,N-디-이소-프로필아미노)에



틸 메타크릴레이트, 3-(N-메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N-메틸아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N-에틸아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N-에틸아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N-n-프로필아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N-n-프로필아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N-이소-프로필아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N-이소-프로필아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N-tert-부틸아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N-tert-부틸아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N,N-디-n-프로필아미노)프로필 아크릴레이트, 3-(N,N-디-n-프로필아미노)프로필 메타크릴레이트, 3-(N,N-디-이소-프로필아미노)프로필 아크릴레이트 및 3-(N,N-디-이소-프로필아미노)프로필 메타크릴레이트가 있다.

[0080] 하나 이상의 아미도기를 포함하는 단량체 A의 예에는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N-n-프로필아크릴아미드, N-n-프로필메타크릴아미드, N-이소-프로필아크릴아미드, N-이소-프로필메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, N,N-디-n-프로필아크릴아미드, N,N-디-n-프로필메타크릴아미드, N,N-디-이소-프로필아크릴아미드, N,N-디-이소-프로필메타크릴아미드, N,N-디-n-부틸아크릴아미드, N,N-디-n-부틸메타크릴아미드, N-(3-N',N'-디메틸아미노프로필)메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N-(디페닐메틸)아크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, 및 또한 N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐이 있다.

[0081] 하나 이상의 우레이도기를 포함하는 단량체 A의 예에는 N,N'-디비닐에틸렌우레아 및 2-(1-이미다졸린-2-온일)에틸 메타크릴레이트 (예를 들어, 엘프 아토켄으로부터 노르소크릴® 100으로서 상업적으로 입수가가능함)가 있다.

[0082] 하나 이상의 N-헤테로시클릭기를 포함하는 단량체 A의 예에는 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 1-비닐이미다졸, 2-비닐이미다졸 및 N-비닐카르바졸이 있다.

[0083] 단량체 A로서 다음 화합물: 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-비닐이미다졸, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N-tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, N-(3-N',N'-디메틸아미노프로필)메타크릴아미드 및 2-(1-이미다졸린-2-온일)에틸 메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0084] 수성 반응 매질의 pH에 따라, 상기 언급된 질소-함유 단량체 A의 몇몇 또는 모두가 N-양성자화 4차 암모늄 형태로 존재하는 것이 가능하다.

[0085] 질소 상에서 4차 알킬암모늄 구조를 갖는 단량체 A로서 언급될 수 있는 예에는 2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드 (예를 들어, 엘프 아토켄으로부터 노르소크릴® ADAMQUAT MC 80으로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드 (예를 들어, 엘프 아토켄으로부터 노르소크릴® MADQUAT MC 75로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N-메틸-N,N-디에틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 2-(N-메틸-N,N-디에틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(N-메틸-N,N-디프로필암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 2-(N-메틸-N,N-디프로필암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드 (예를 들어, 엘프 아토켄으로부터 노르소크릴® ADAMQUAT BZ 80으로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드 (예를 들어, 엘프 아토켄으로부터 노르소크릴® MADQUAT BZ 75로서 상업적으로 입수가가능함), 2-(N-벤질-N,N-디에틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 2-(N-벤질-N,N-디에틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(N-벤질-N,N-디프로필암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 2-(N-벤질-N,N-디프로필암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N,N,N-트리메틸암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드, 3-(N,N,N-트리메틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N-메틸-N,N-디에틸암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드, 3-(N-메틸-N,N-디에틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N-메틸-N,N-디프로필암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드, 3-(N-메틸-N,N-디프로필암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드, 3-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N-벤질-N,N-디에틸암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드, 3-(N-벤질-N,N-디에틸암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드, 3-(N-벤질-N,N-디프로필암모늄)프로필 아크릴레이트 클로라이드 및 3-(N-벤질-N,N-디프로필암모늄)프로필 메타크릴레이트 클로라이드가 포함된다. 물론 명명된 클로라이드 대신 상응하는 브로마이드 및 술페이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0086] 2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드



이드, 2-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드 및 2-(N-벤질-N,N-디메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0087] 물론 상기 언급된 에틸렌계 불포화 단량체 S 및/또는 B의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0088] 빈번하게는 하나 이상의 구조 관능기를 함유하는 단량체 (실란 단량체), 예를 들어, 비닐알콕시실란, 예컨대 더욱 특히 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐트리스(디메틸실록시)실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리스(3-메톡시프로폭시)실란 및/또는 비닐트리스(트리메틸실록시)실란, 아크릴로일옥시실란, 예컨대 더욱 특히 2-(아크릴로일옥시에톡시)트리메틸실란, 아크릴로일옥시메틸트리메틸실란, (3-아크릴로일옥시프로필)디메틸메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)메틸비스(트리메틸실록시)실란, (3-아크릴로일옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-아크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란 및/또는 (3-아크릴로일옥시프로필)트리스(트리메틸실록시)실란, 메타크릴로일옥시실란, 예컨대 더욱 특히 (3-메타크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란, (3-메타크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란, (메타크릴로일옥시메틸)메틸디에톡시실란 및/또는 (3-메타크릴로일옥시프로필)메틸디에틸옥시실란을 추가로 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 특히 유리하게는 본 발명에 따라, 아크릴로일옥시실란 및/또는 메타크릴로일옥시실란, 더욱 특히 메타크릴로일옥시실란, 예컨대 바람직하게는 (3-메타크릴로일옥시프로필)트리메톡시실란, (3-메타크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란, (메타크릴로일옥시메틸)메틸디에톡시실란 및/또는 (3-메타크릴로일옥시프로필)메틸디에틸옥시실란을 사용한다. 실란 단량체의 양은 각 경우에 단량체 총량을 기준으로 10 중량% 이하, 유리하게는 0.01 중량% 이상 내지 5 중량% 이하, 특히 유리하게는 0.1 중량% 이상 내지 2 중량% 이하이다.

[0089] 이 경우에 상기 언급된 모든 에틸렌계 불포화 단량체는 방법의 단계 f) 및 g)에서, 분리된 개별적인 스트림으로서, 또는 하나 이상의 분획으로 불연속적으로 또는 동일하거나 변화되는 부피 유속으로 연속적으로 혼합물로서 계량될 수 있다. 유리하게는, 에틸렌계 불포화 단량체의 첨가는 혼합물로서, 특히 유리하게는 수성 단량체 유화액의 형태로 수행된다.

[0090] 특히 유리하게는 에틸렌계 불포화 단량체의 조성은 이들만의 중합으로 유리 전이 온도가 100°C 이하, 바람직하게는 60°C 이하, 특히 40°C 이하, 빈번하게는 -30°C 이상, 종종 -20°C 이상 또는 -10°C 이상인 부가 중합체를 생성하도록 선택된다.

[0091] 유리 전이 온도는 통상적으로 DIN 53 765 (시차 주사 열량계, 20 K/분, 중간점 측정)에 따라 결정된다.

[0092] 폭스 (Fox) 식 (문헌 [T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, page 123], 및 [Ullmann's Encyclopaedie der technischen Chemie, Vol. 19, page 18, 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1980]에 따름)에 따라, 낮은 가교도 이하의 공중합체의 유리 전이 온도  $T_g$ 의 경우 다음 식에 의해 근사값을 계산할 수 있다.

$$[0093] \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$

[0094] 상기 식에서,  $x^1, x^2, \dots x^n$ 은 단량체 1, 2,  $\dots n$ 의 질량 분율이고,  $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ 은 각 경우에 단량체 1, 2,  $\dots n$  중 하나만으로부터 합성된 부가 중합체의 유리 전이 온도 (켈빈 단위)이다. 대다수 단량체의 단일중합체에 대한  $T_g$  값은 공지되어 있으며 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A21, page 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992]에 열거되어 있고, 단일중합체 유리 전이 온도의 추가의 자료는 예를 들어 문헌 [J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1<sup>st</sup> Ed., J. Wiley, New York, 1966; 2<sup>nd</sup> Ed. J. Wiley, New York, 1975 and 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York, 1989]에 있다.

[0095] 본 발명에 따라, 방법의 단계 e) 이후, 적절한 경우에 20 중량% 이하, 유리하게는 1 중량% 이상 내지 15 중량% 이하, 특히 유리하게는 2 중량% 이상 내지 10 중량% 이하의 단량체를 수성 중합 매질에 첨가하고 자유-라디칼 중합한다.

[0096] 자유-라디칼 중합을 개시하는데 적합한 개시제에는 자유-라디칼 수성 유화 중합을 개시할 수 있는 모든 자유-라디칼 중합 개시제 (라디칼 개시제)가 포함된다. 개시제는 원칙적으로 과산화물 및 아조 화합물 모두를 포함할 수 있다. 물론 산화-환원 개시제 계가 또한 적합하다. 사용되는 과산화물은 원칙적으로 무기 과산화물, 예컨대 과산화수소 또는 과산화이황산염, 예컨대 과산화이황산의 모노- 또는 디-알칼리 금속 염 또는 암모늄 염, 예를 들어 모노- 및 디-나트륨 및 -칼륨 염, 또는 암모늄염, 또는 유기 과산화물, 예컨대 알킬 히드로과산화물,

예를 들어 tert-부틸, p-멘틸 및 쿠밀 히드로퍼옥시드, 및 또한 디알킬 또는 디아릴 과산화물, 예컨대 디-tert-부틸 퍼옥시드 또는 디쿠밀 퍼옥시드일 수 있다. 사용되는 아조 화합물은 주로 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(아미디노프로필) 디히드로클로라이드 (AIBA, 와코 케미칼스 (Wako Chemicals)로부터의 V-50에 상응함)이다. 산화-환원 개시제 계를 위한 적합한 산화제는 본질적으로 상기 언급된 과산화물이다. 사용되는 상응하는 환원제는 낮은 산화 상태를 갖는 황의 화합물, 예컨대 알칼리 금속 아황산염, 예를 들어 칼륨 및/또는 나트륨 술파이트, 알칼리 금속 수소 아황산염, 예를 들어 칼륨 및/또는 나트륨 수소 술파이트, 알칼리 금속 메타아황산염, 예를 들어 칼륨 및/또는 나트륨 메타비술파이트, 포름알데히드-술폭실레이트, 예를 들어, 칼륨 및/또는 나트륨 포름알데히드-술폭실레이트, 지방족 술폰산의 알칼리 금속염, 특히 칼륨 염 및/또는 나트륨 염, 및 알칼리 금속 수소 황화물, 예를 들어, 칼륨 및/또는 나트륨 수소 술파이트, 다가 금속의 염, 예컨대 황산철(II), 황산철(II)암모늄, 황산철(II), 에니디올 (enediol), 예컨대 디히드록시말레산, 벤조인 및/또는 아스코르브산, 및 환원 당류, 예컨대 소르보스, 글루코스, 프룩토스 및/또는 디히드록시아세톤일 수 있다. 일반적으로, 사용되는 자유-라디칼 개시제의 총량은 단량체 총량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 유리하게는 0.5 내지 2 중량%이다.

[0097] 중합 반응의 개시는 자유-라디칼 개시제에 의한 자유 라디칼의 형성 후 수성 중합 매질 중에 존재하는 단량체의 중합 반응의 시작을 의미한다. 중합 반응의 개시는 중합 조건 하에 수성 중합 매질에 자유-라디칼 개시제를 첨가하여 수행할 수 있다 [공정 단계 g)]. 별법으로 중합 반응을 개시하기에 적합하지 않은 조건 하에, 낮은 온도에서, 예를 들어 [공정 단계 e) 및 f)]에서 초기 충전물 중에 포함된 단량체를 포함하는 수성 중합 매질에 자유-라디칼 개시제의 일부 또는 전부를 첨가하고, 이후 수성 중합 혼합물 중에서 중합 조건을 설정하는 것이 가능하다. 일반적으로, 여기서 중합 조건은 자유-라디칼로 개시되는 수성 유화 중합이 충분한 중합 속도로 진행되는 온도 및 압력을 의미한다. 이들은 더욱 특히 사용되는 자유-라디칼 개시제에 따라 좌우된다. 유리하게는 자유-라디칼 개시제의 특성 및 양, 중합 온도, 및 중합 압력은 자유-라디칼 개시제의 반감기가 3시간 이하, 특히 바람직하게는 1시간 이하, 특히 유리하게는 30분 이하이고, 동시에 중합 반응을 개시하고 유지하기에 충분한 출발 자유 라디칼이 항상 제공되도록 선택된다.

[0098] 미분된 무기 고체의 존재 하에 자유-라디칼 수성 유화 중합 반응을 위한 적합한 반응 온도는 0 내지 170°C의 전체 범위가 포함된다. 일반적으로, 사용되는 온도는 50 내지 120°C, 빈번하게는 60 내지 110°C, 종종 70 내지 100°C이다. 자유-라디칼 수성 유화 중합은 1 atm (대기압)의 압력, 그보다 낮은 압력 또는 그보다 높은 압력에서 수행될 수 있으며, 중합 온도는 100°C를 초과할 수 있고 170°C 이하일 수 있다. 중합은 바람직하게는 고도로 휘발성인 단량체 B, 예컨대 에틸렌, 부타디엔 또는 비닐 클로라이드의 존재 하에, 증압 하에서 수행된다. 이 경우에 압력은 1.2, 1.5, 2, 5, 10 또는 15 bar 또는 그보다 높은 압력 값으로 선택될 수 있다. 유화 중합이 대기압 이하의 압력에서 수행되는 경우, 950 mbar, 빈번하게는 900 mbar, 종종 850 mbar (절대 압력)의 압력이 설정된다. 자유-라디칼 수성 유화 중합은 유리하게는 1 atm (절대 압력)에서 산소의 부재 하에, 더욱 특히 비활성 기체 분위기, 예를 들어 질소 또는 아르곤 하에 수행된다.

[0099] 이 경우에 자유-라디칼 개시제는 원칙적으로 불연속적으로 또는 하나 이상의 분획으로 또는 동일하거나 변화되는 부피 유속으로 연속적으로 계량될 수 있다. 자유-라디칼 개시제의 첨가 자체는 중요하지 않으며 당업자에게 친숙하거나 당업자는 몇몇 통상적인 예비 실험으로 적절한 중합 계로 조정할 수 있다.

[0100] 방법의 단계 f)에서 단량체가 초기 충전물에 도입되는 경우, 이들은 자유-라디칼 개시제의 적어도 일부의 첨가 및 중합 조건의 조정에 의해 적어도 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 더욱 특히 90 중량% 이상의 전환율까지 중합된다.

[0101] 후속적으로 무기 고체의 임의의 잔류물, 실란 화합물의 임의의 잔류물, 단량체의 임의의 잔류물 또는 전체를 중합 조건 하에, 하나 이상의 분획으로 불연속적으로 또는, 유리하게는 일정하거나 변화되는 부피 유속으로, 특히 유리하게는 일정한 부피 유속으로 연속적으로, 수성 중합 매질에 계량한다. 유리하게는 자유-라디칼 개시제의 하나 이상의 분획의 첨가는 일정한 부피 유속으로 연속적으로 수행된다. 이 경우에 중합 조건은 유리하게는 사용되는 단량체가 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 특히 98 중량% 이상의 전환율까지 중합 되도록 선택된다.

[0102] 본 발명의 방법에서 원칙적으로 용이한 수용성의 유기 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 뿐만 아니라, 아세톤 등이 또한 수성 중합 매질에 소량으로 첨가될 수 있는 것이 중요하다. 그러나, 첨가되는 유기 용매의 양이 방법의 단계 e)의 종결에서 각 경우에 본 발명에 따라 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물 중량의 총량을 기준으로, 10 중량% 이하, 유리하게는 5 중량% 이하, 특히 유리하게는 2 중량% 이하가 되도록

하는 것이 중요하다. 본 발명에 따라, 유리하게는, 이러한 용매가 전혀 존재하지 않는다.

- [0103] 수성 복합물-입자 분산물을 제조하기 위한 본 발명의 방법에서, 중합에 의해 수득가능한 부가 중합체의 분자량을 감소시키거나 조절하기 위해, 임의로는 상기 언급된 성분 이외에 자유-라디칼 사슬 이동 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 이 유형의 적합한 화합물에는 예를 들어, 본질적으로 지방족 및/또는 아르지방족 할로겐 화합물, 예컨대 n-부틸 클로라이드, n-부틸 브로마이드, n-부틸 요오다이드, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 클로로포름, 브로모포름, 브로모트리클로로메탄, 디브로모디클로로메탄, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 유기 티오 화합물, 예컨대 1차, 2차 또는 3차 지방족 티올, 예컨대 에탄티올, n-프로판티올, 2-프로판티올, n-부탄티올, 2-부탄티올, 2-메틸-2-프로판티올, n-펜탄티올, 2-펜탄티올, 3-펜탄티올, 2-메틸-2-부탄티올, 3-메틸-2-부탄티올, n-헥산티올, 2-헥산티올, 3-헥산티올, 2-메틸-2-펜탄티올, 3-메틸-2-펜탄티올, 4-메틸-2-펜탄티올, 2-메틸-3-펜탄티올, 3-메틸-3-펜탄티올, 2-에틸부탄티올, 2-에틸-2-부탄티올, n-헵탄티올 및 그의 이성질체, n-옥탄티올 및 그의 이성질체, n-노난티올 및 그의 이성질체, n-데칸티올 및 그의 이성질체, n-운데칸티올 및 그의 이성질체, n-도데칸티올 및 그의 이성질체, n-트리데칸티올 및 그의 이성질체, 치환된 티올, 예컨대 2-히드록시에탄티올, 방향족 티올, 예컨대 벤젠티올, 오르토-, 메타- 또는 파라-메틸 벤젠티올, 및 또한 문헌 [Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> edition, 1989, J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Section II, pages 133 to 141]에 기재되어 있는 모든 기타 황 화합물, 및 또한 지방족 및/또는 방향족 알데히드, 예컨대 아세트알데히드, 프로피온알데히드 및/또는 벤즈알데히드, 불포화 지방산, 예컨대 올레산, 비공액 이중 결합을 갖는 디엔, 예컨대 디비닐메탄, 또는 비닐시클로헥산, 또는 용이하게 제거될 수 있는 수소 원자를 갖는 탄화수소, 예컨대 톨루엔이 포함된다. 그러나, 서로 상용성인 상기 언급된 자유-라디칼 사슬 이동 화합물의 혼합물을 사용하는 것 또한 가능하다. 사용되는 자유-라디칼 사슬 이동 화합물의 총량은 임의로는, 단량체 총량을 기준으로 일반적으로 5 중량% 이하, 종종 3 중량% 이하, 빈번하게는 1 중량% 이하이다.
- [0104] 사용되는 고체의 수성 분산물의 안정성에 따라, 방법의 단계 e) 내지 g)는 산성, 중성 또는 염기성 pH 범위에서 수행될 수 있다. 필로실리케이트를 사용하는 경우, pH는 유리하게는 5 이상 내지 11 이하, 특히 바람직하게는 6 이상 내지 10 이하이다 (각각의 샘플은 20℃ 및 1 atm에서 측정됨). pH 범위의 조절은 당업자에게 친숙하며 특히 비산화 무기산, 예컨대 염산, 황산 또는 인산, 또는 무기 염기, 예컨대 암모니아, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨으로 수행된다.
- [0105] 물론, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물은 당업자에게 친숙한 추가의 임의의 보조제, 예컨대 증점제, 발포방지제, 완충 물질, 방부제 등으로 알려진 보조제를 통상적인 양으로 포함할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물은 통상적으로 총 고체 함량이 1 중량% 이상 내지 70 중량% 이하, 빈번하게는 5 중량% 이상 내지 65 중량% 이하, 종종 10 중량% 이상 내지 60 중량% 이하이다.
- [0107] 본 발명에 의해 수득가능한 복합물 입자는 일반적으로 입자 직경이 10 nm 초과 내지 1000 nm 이하, 빈번하게는 25 nm 이상 내지 500 nm 이하, 종종 50 nm 이상 내지 250 nm 이하이다. 본 명세서에서, 복합물 입자의 입자 크기의 측정은 일반적으로 맵빈 인스트루먼트 리미티드로부터의 고성능 입도 분석기 (HPPS)를 사용한 준탄성 광산란의 방법 (DIN ISO 13321)에 의해 수행한다.
- [0108] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 복합물 입자는 상이한 구조를 가질 수 있다. 이들 복합물 입자는 1종 이상의 미분된 무기 고체 입자를 포함할 수 있다. 미분된 무기 고체 입자는 중합체 매트릭스에 의해 완전히 감싸질 수 있다. 그러나, 미분된 무기 고체 입자의 일부가 중합체 매트릭스에 의해 감싸지면서, 미분된 무기 고체 입자의 다른 일부가 중합체 매트릭스의 표면 상에 배치되는 것이 또한 가능하다. 인식되는 바와 같이, 대부분의 미분된 무기 고체 입자가 중합체 매트릭스의 표면에 부착되는 것이 또한 가능하다.
- [0109] 중합 반응의 종결 후에 수성 중합 매질 중에 남아 있는, 반응하지 않은 단량체 또는 기타 쉽게 휘발되는 화합물의 잔류량은 수성 복합물-입자 분산물의 특성을 불리하게 변화시키지 않으면서, 스팀 스트리핑 (steam stripping) 및/또는 비활성 기체 스트리핑에 의해, 또는 예를 들어, 명세서 DE-A 4419518호, EP-A 767180호 또는 DE-A 3834734호에 기재되어 있는 바와 같은 화학적 탈취에 의해 제거될 수 있다.
- [0110] 무기 고체 입자를 포함하는 부가-중합체 필름은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물로부터 간단한 방식으로 제조할 수 있다. 무기 고체 입자를 포함하지 않는 부가-중합체 필름과 비교하여, 이들 부가-중합체 필름은 일반적으로 증가된 기계적 강도, 감소된 백화, 개선된 광물 표면에 대한 부착력, 개선된 내유기용매성, 및 증가된 내스크래치성, 내블로킹성 및 열안정성을 특징으로 한다.

- [0111] 따라서 본 발명의 방법에 따라 제조된 수성 복합물-입자 분산물은 예를 들어, 보호 코팅을 제조하기 위한 결합제로서, 또는 시멘트 제형물 및 모르타르 제형물을 개질시키기 위한 접착제의 성분으로서, 또는 의료 진단에 특히 적합하다 (예를 들어, 문헌 [K. Mosbach and L. Andersson, Nature 270 (1977), pages 259 to 261]; [P.L. Kronick, Science 200 (1978), pages 1074 to 1076]; 및 US-A 4,157,323호 참조). 또한, 복합물 입자는 다양한 수성 분산물 계에서 촉매로서 또한 사용될 수 있다.
- [0112] 본 발명에 따라 수득가능한 수성 복합물-입자 분산물이 간단한 방식으로 (예를 들어, 동결 건조 또는 분사 건조에 의해) 건조되어 재분산가능한 복합물-입자 분말을 형성할 수 있다는 것이 또한 주목된다. 이는 특히 본 발명에 따라 수득가능한 복합물 입자의 중합체 매트릭스의 유리 전이 온도가 50℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상, 더욱 바람직하게는 70℃ 이상, 매우 바람직하게는 80℃ 이상, 특히 바람직하게는 90℃ 이상 또는 100℃ 이상인 경우 그러하다. 복합물-입자 분말은 다른 것들 중에서, 플라스틱용 첨가제, 토너 제형물을 위한 성분 또는 전자사진 응용에서의 첨가제로서, 및 또한 시멘트 제형물 및 모르타르 제형물에서의 성분으로서 적합하다.
- [0113] 본 발명의 방법은 자유-라디칼로 공중합될 수 없는 실란 화합물을 사용하여, 수성 복합물-입자 분산물을 단일 단계로 용매 없이 제조할 수 있게 한다. 또한, 본 발명의 수성 복합물-입자 분산물로부터 수득가능한 필름은 개선된 파단 강도 및/또는 파단 신도를 특징으로 한다. 상기 필름은 또한 무기 고체의 상대적으로 균질한 분산을 나타낸다.
- [0114] 본 발명은 비제한적인 하기 실시예로 보다 상세하게 예시된다.
- [0115] <실시예>
- [0116] a) 수성 복합물-입자 분산물의 제조
- [0117] 실시예 1
- [0118] 환류 응축기, 온도계, 기계적 교반기 및 계량 장치가 장착된 2 ℓ 4-구 플라스크에, 20 내지 25℃ (실온) 및 1 atm (절대 압력)에서, 질소 분위기 하에 교반하면서 (200 회전/분), 489 g의 탈이온수, 20 g의 분말 형태 라포니트® RDS 필로실리케이이트 (록우드 홀딩스 인크의 상표명; 탈충되고, 분산된 상태에서의 평균 직경: 20 내지 50 nm)를 5분에 걸쳐서 충전하였다. 필로실리케이이트를 완전히 탈충시키기 위해, 초기 충전물을 15분 동안 추가로 교반시키고 (200 회전/분), 이어서 82℃로 가열하였다. 후속적으로 1.1 g의 n-옥틸트리메톡시실란을 1시간에 걸쳐서 공급 라인을 통해 연속적으로 계량하였다. 이어서 40 g의 탈이온수, 2.1 g의 10 중량% 농도 수산화나트륨 수용액 및 0.6 g의 나트륨 퍼옥소디술페이트로 이루어진 용액을 2분에 걸쳐 추가의 개별 공급 라인을 통해 첨가하고, 5분 동안 방치하였다. 후속적으로 반응 혼합물을 85℃로 가열하였다. 이와 동시에 공급물 1로서 401 g의 탈이온수, 8.9 g의 45 중량% 농도 도우팩스® 2A1의 수용액, 18.4 g의 10 중량% 농도 수산화나트륨 수용액, 4 g의 메타크릴산, 118 g의 n-부틸 아크릴레이트, 60 g의 메틸 메타크릴레이트, 16 g의 에틸 아크릴레이트 및 1.6 g의 n-옥틸트리메톡시실란으로 이루어진 균질한 유화액, 및 공급물 2로서 161 g의 탈이온수, 8.5 g의 10 중량% 농도 수산화나트륨 수용액 및 2.4 g의 나트륨 퍼옥소디술페이트의 혼합물을 제조하였다. 가열 과정 후, 2개의 공급물을 동시에 시작하여 동일한 부피 유속으로 2시간에 걸쳐서 연속적으로 계량하였다. 마지막으로, 반응 혼합물을 30분 동안 반응 온도에서 교반하고, 마지막으로 실온으로 냉각시켰다.
- [0119] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 18.8 중량%이었다.
- [0120] 고체 함량은 일반적으로 건조 오븐 중에 내부 직경이 대략 3 cm인 열린 알루미늄 도가니에서 150℃에서 약 1 g의 복합물-입자 분산물을 일정한 중량으로 건조시켜 측정하였다. 고체 함량을 결정하기 위해, 각 경우에 2개의 개별 측정을 수행하고 상응하는 평균을 구하였다.
- [0121] 복합물-입자 분산물의 pH는 9.4이었다.
- [0122] pH는 일반적으로 비센샤프틀리흐-테크니셰-베르크스타텐 게엠베하 (Wissenschaftlich-Technische-Werkstaetten (WTW) GmbH)로부터의 마이크로팔 (Micropal) pH538 장치를 사용하여 실온에서 측정하였다.
- [0123] 복합물 입자의 크기는 일반적으로 맵번 인스트루먼트 리미티드로부터의 고성능 입도 분석기 (HPPS)를 사용한 준탄성 광산란의 방법 (DIN ISO 13321)에 의해 측정하였다. 평균 입자 크기는 118 nm이었다.
- [0124] 실시예 2



- [0125] 실시예 2는 0.2 g의 n-옥틸트리메톡시실란이 초기 충전물에 포함되고 2.7 g의 n-옥틸트리메톡시실란이 단량체 유화액의 일부로서 계량되었다는 차이점을 제외하곤 실시예 1에서와 같이 제조하였다.
- [0126] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 19.0 중량%이었다.
- [0127] 복합물-입자 분산물의 pH는 9.1이었다.
- [0128] 평균 입자 크기는 128 nm이었다.
- [0129] 실시예 3
- [0130] 실시예 3은 0.1 g의 n-옥틸트리메톡시실란 및 0.1 g의 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란이 초기 충전물에 포함되고 1.5 g의 n-옥틸트리메톡시실란 및 1.0 g의 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란이 단량체 유화액의 일부로서 계량되었다는 차이점을 제외하곤 실시예 1에서와 같이 제조하였다.
- [0131] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 19.0 중량%이었다.
- [0132] 복합물-입자 분산물의 pH는 8.9이었다.
- [0133] 평균 입자 크기는 122 nm이었다.
- [0134] 분석 초원심분리를 사용하여, 수득된 복합물 입자의 균질 밀도 (homogeneous density)가  $1.13 \text{ g/cm}^3$ 임을 감지하는 것이 또한 가능하였다. 필로실리케이트 고체의 유리 입자는 감지할 수 없었다 (이에 대해 또한, 문헌 [S. E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell AUC Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Maechtle, pages 147 to 175] 참조).
- [0135] 비교예 1
- [0136] 비교예 1은 n-옥틸트리메톡시실란의 총량이 단량체 유화액의 일부로서 공급물 1에 계량되었다는 차이점을 제외하곤 실시예 1에서와 같이 제조하였다.
- [0137] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 18.3 중량%이었다.
- [0138] 복합물-입자 분산물의 pH는 8.9이었다.
- [0139] 평균 입자 크기는 115 nm이었다.
- [0140] 수성 복합물-입자 분산물의 고체 함량을 기준으로 대략 2 중량%의 유리 필로실리케이트의 분획을 분석 초원심분리를 사용하여 감지할 수 있었다.
- [0141] 비교예 2
- [0142] 비교예 2는 n-옥틸트리메톡시실란을 사용하지 않았다는 차이점을 제외하곤 실시예 1에서와 같이 제조하였다.
- [0143] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 18.5 중량%이었다.
- [0144] 복합물-입자 분산물의 pH는 9.0이었다.
- [0145] 평균 입자 크기는 103 nm이었다.
- [0146] 수성 복합물 입자 분산물의 고체 함량을 기준으로 대략 10 중량%의 유리 필로실리케이트의 분획을 분석 초원심분리로 감지할 수 있었다.
- [0147] 비교예 3
- [0148] 비교예 3은 n-옥틸트리메톡시실란의 총량이 1분에 걸쳐 필로실리케이트에 계량되었다는 차이점을 제외하곤 실시예 1에서와 같이 제조하였다.

- [0149] 이와 같이 수득된 수성 복합물-입자 분산물은 고체 함량이 수성 복합물-입자 분산물의 총 중량을 기준으로 18.7 중량%이었다.
- [0150] 복합물-입자 분산물의 pH는 8.8이었다.
- [0151] 평균 입자 크기는 117 nm이었다.
- [0152] 수성 복합물 입자 분산물의 고체 함량을 기준으로 대략 10 중량%의 유리 필로실리케이트의 분획을 분석 초원심 분리로 감지할 수 있었다.
- [0153] b) 성능 조사
- [0154] 파단 강도 및 파단 신장을
- [0155] 실시예 1, 2 및 3, 및 또한 비교예 1 내지 3의 수성 복합물-입자 분산물로부터 필름을 제조하고, 이들의 파단 강도 및 파단 신도를 확인하였다.
- [0156] 상기 언급된 복합물-입자 분산물 필름의 파손-기계적 특성을 DIN 53504에 따른 인장 시험으로 측정하였다. 분산물 필름의 두께는 0.4 내지 0.5 mm이었고 도약 속도 (take-off speed)는 25.4 mm/분이었다. 조사 시작 전에, 분산물 필름의 형성을 위해 복합물-입자 분산물의 해당하는 양을 테플론 (Teflon) 지지체 상에 도포하고, 조절-환경 챔버 (controlled-climate chamber) 중에서 23℃ 및 50% 상대 습도에서 14일 동안 저장하였다. 이어서 수득된 복합물 입자 분산물 필름을 테플론 지지체로부터 제거하였다. 하기 표에 기재된 수치는 각 경우 5 개의 개별 측정으로부터의 평균값이다.

실시예	파단 강도 BS (N/mm <sup>2</sup> )	파단 신도 BE (%)	인성 (BS x BE)
1	2.0	820	1640
2	1.9	850	1615
3	2.6	770	2002
비교예 1	1.7	760	1292
비교예 2	1.4	740	1036
비교예 3	1.3	750	975

[0157]