(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0079332
(43) 공개일자 2020년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/04 (2006.01) *C08F 6/22* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C25D 5/56* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 279/04 (2013.01)
C08F 6/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7017086
(22) 출원일자(국제) 2018년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년06월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/081528
(87) 국제공개번호 WO 2019/096979
국제공개일자 2019년05월23일
(30) 우선권주장
17201997.8 2017년11월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
리 데진
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008
로리 베른
네덜란드 6160 쥐에이 겔린 피오 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 표면 특성을 가지는 코어-쉘 그래프트 공중합체**

(57) 요 약

공중합체의 입자의 양 및 지방산 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성되며, 여기서 응집은 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염의 양의 첨가를 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체가 본원에 개시된다. 이러한 공중합체는, 표면 층에서의 겔 함량의 감소에 의해 입증되는 바와 같이, 이러한 공중합체로부터 제조된 성형 용품의 표면 특성의 개선을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08L 55/02 (2013.01)
C25D 5/56 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

≥ 10.0 중량% 내지 < 40 중량%의 공중합체의 입자 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성되며, 여기서 응집은 리튬염 또는 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염의 양의 첨가를 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체, 바람직하게는 코어-쉘 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 또는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염, 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄, 또는 아연으로부터 선택되는 적어도 하나; 바람직하게는 마그네슘, 알루미늄, 아연, 또는 칼슘으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 염은 할로겐화물(바람직하게는 염화물), 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중아황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 금속 염 또는 리튬염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 질산아연, 염화리튬, 질산리튬, 또는 황산리튬 중 적어도 하나로부터 선택되는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 금속 염은 알칼리 토금속의 염인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다가 금속 염은, 라텍스에 존재하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 응집을 위해 라텍스에 첨가되는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 라텍스의 응집에는 산화마그네슘이 없는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체는 엘라스토머 코어 입자를 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 트리모달(trimodal)이고, 바람직하게는, 엘라스토머 코어 입자는 < 200 nm에서 첫 번째 피크, 200 nm 내지 500 nm에서 두 번째 피크, 및 > 800 nm에서 세 번째 피크를 가지는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

청구항 12

공중합체의 입자의 양 및 지방산 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집을 포함하며, 여기서 응집은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 공중합체의 입자의 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 다가 금속 염의 첨가를 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

· 금속은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄, 또는 아연으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고; 바람직하게는 마그네슘, 알루미늄, 아연, 또는 칼슘 중 적어도 하나를 포함하고; 그리고/또는

· 염은 할로겐화물(바람직하게는 염화물), 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중아황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체, 및 아크릴로니트릴-스티렌-실리콘 고무 그래프트 공중합체로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 바람직하게는 하나를 포함하며, 다가 금속 염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 및 질산아연으로부터 선택되는 적어도 하나, 바람직하게는 하나를 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 코어-쉘 그래프트 공중합체, 또는 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 수득되는 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 표면 영역을 포함하는 용품.

청구항 16

제151항에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 표면 영역은 금속 코팅으로 코팅되고; 바람직하게는 전체 표면 영역이 금속 코팅으로 코팅되는, 용품.

청구항 17

제6항에 있어서, 금속 코팅은 전기도금에 의해 용품에 적용되는, 용품.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 코팅은 구리, 니켈, 금, 은, 백금, 또는 이들의 합금으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 용품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 EP 17201997.8(2017년 11월 16일)에 대한 우선권을 주장하며, 그 전문이 본원에 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 개선된 표면 특성을 가지는 코어-쉘 그래프트 공중합체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은, 금속 코팅으로 코팅할 경우 개선된 표면 특성을 가지는 코어-쉘 그래프트 공중합체에 관한 것이다. 나아가 본 발명은 이러한 코어-쉘 그래프트 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 코어-쉘 그래프트 공중

합체의 표면 영역을 포함하는 용품, 구체적으로 표면이 금속 코팅으로 코팅된, 이러한 코어-쉘 그래프트 공중합체의 표면 영역을 포함하는 용품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 외부 표면 구조는 많은 다양한 용품에서 중요한 특성으로 여겨진다. 용품 또는 용품의 부품이 중합체성 재료로부터 제조되는 경우에, 이러한 중합체성 재료로 제조된 이러한 용품의 표면이, 매우 적은 양의 표면 결함을 나타내는 것이 특히 바람직한 경향이 있다. 이는, 그러한 표면이 금속 코팅으로 덮인 상황의 경우에 확실하다. 예를 들어, 가전제품 및 차량 내장 부품을 포함하는 많은 용품에서, 금속 코팅이 적용되는 중합체성 재료로부터 제조된 부품이 널리 사용되고 있다. 그러한 부품은 금속 부품의 외관을 나타내지만, 여전히 중합체성 재료로부터 제조된 주요 부품을 위한 것이므로, 예를 들어 중량의 감소, 다양한 종류의 복잡한 형상을 생성하는 능력, 및 제조 비용의 절감을 포함하는, 그러한 중합체성 재료의 모든 장점을 제공한다.

[0006] 금속 코팅 용품에서 일반적으로 사용되는 중합체성 재료 중 하나의 군은 코어-쉘 그래프트 공중합체이다. 적합한 코어-쉘 그래프트 공중합체의 특정 예는, 열가소성 중합체가 그래프트 공중합되는 엘라스토머 코어 구조를 포함하는 공중합체이다. 그러한 공중합체는 우수한 충격 강도 특성 및 우수한 탄성계수(elastic modulus) 특성을 갖지만, 특정 표면 스크래치 저항성이 필요한 용품에서의 사용할 수 있도록 여전히 경도(hardness) 특성을 가진다. 품질 요구 사항들이 계속 증가함에 따라, 성형 부품으로 성형되고 금속 코팅과 함께 제공될 때 가능한 한 표면 결함이 거의 없는 균일한 표면을 나타내는 중합체성 재료에 대한 접근이 계속 요구되고 있다.

[0007] WO 2012/080407은, 성형 용품 디자인의 복잡성과 금속 도금 기법의 종류(예를 들어, 종래의 무전해, 물리적 증착, 직접 금속 도금)에 관계없이 충분한 열 안정성, 표면 품질, 기판과 금속 층 사이의 우수한 접착력을 유지하면서, 반복되는 충격에 대하여 개선된 저항성을 가지는 금속 도금된 완제품을 생성하는 금속 도금에 특히 적합한 열가소성 중합체에 관한 것이다. 열가소성 성형 조성물은, 그래프트 공중합체(A) 후처리 후 0 중량% 내지 27 중량%의 수분 함량을 가지는 열가소성 중합체(B)로부터 제조된다. 바람직하게는, 조성물은 추가로 열가소성 중합체(B)와 혼화하지 않거나, 제한된 양으로만 혼화하는 열가소성 중합체(C)를 포함한다.

[0008] JP 2006291051은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 열가소성 수지 조성물은, 반대 이온이 나트륨 이온인 지방산계 계면활성제(A)의 존재 하에 비닐 단량체를 고무로 그래프트 공중합하여 수득되며 칼슘염으로 응집된 고무질 그래프트 공중합체(B)와, 폴리아세탈 수지(C)를 포함한다.

[0009] WO 2006/127223은, 강성(rigid) 열가소성 상에 분산된 불연속적 엘라스토머 상을 포함하는 아크릴-스티렌-아크릴로니트릴(ASA) 수지를 포함하는 성형 조성물에 관한 것이며, 강성 열가소성 상의 적어도 일부는 엘라스토머 상으로 그래프트화되어 있고; 열가소성 상은 적어도 하나의 비닐 방향족 단량체, 적어도 하나의 단일 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체, 및 선택적으로 적어도 하나의 (C1-C12)알킬- 및 아릴-(메트)아크릴레이트 단량체로부터 유도된 구조 단위를 포함하며; 엘라스토머 상은, 적어도 하나의 (C1-C12)알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 폴리에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 적어도 하나의 가교제로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 고무 기재로부터 유도되며; 고무 기재는, 그래프팅 이전에 고무 기재의 건조 중량을 기준으로, 고무 기재의 그램 당 5.6 마이크로몰 미만의 미반응 가교제를 포함한다.

[0010] EP 2465883은, 중합체성 코어 및 적어도 2개의 중합체성 층(각 층은 상이한 중합체 조성을 가짐)을 포함하는 코어-쉘 공중합체 충격 개질제 입자의 형태인 충격 개질제에 관한 것이며, 여기서 적어도 하나의 중합체성 층은 구배 중합체인 중합체를 포함한다.

[0011] 추가로, 중합체성 재료로부터 제조된 용품의 표면 품질에 대한 개선된 요구 사항은 또한 금속 코팅을 갖는 용품 이외의 응용에 대해서도 지속적으로 요구된다. 더욱 감소된 표면 결함을 가지는 용품의 제조를 허용하는 재료의 공급이 계속하여 요구된다.

발명의 내용

[0012] 본원에는, 공중합체의 입자의 양 및 지방산 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성되는 코어-쉘 그래프트 공중합체가 개시되며, 여기서 응집은, 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염, 또는 리튬염의 양의 첨가를 포함한다.

[0013] 이러한 공중합체는, 표면 층에서의 겔 함량의 감소에 의해 입증되는 바와 같이, 이러한 공중합체로부터 제조된 성형 용품의 표면 특성의 개선을 제공한다.

[0014] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 엘라스토머 코어 입자 및 열가소성 중합체성 사슬을 포함할 수 있다. 코어-쉘 공중합체에서, 열가소성 중합체성 사슬의 적어도 일부가 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되어 그래프트 공중합체를 형성하는 것이 바람직하다. 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 열가소성 중합체성 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양, 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체성 사슬의 양을 포함할 수 있다.

[0015] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여 10.0 중량 퍼센트(중량%) 이상(≥), 바람직하게는 ≥ 20.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 30.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 ≥ 40.0 중량%의 엘라스토머 코어 입자를 포함할 수 있다.

[0016] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 80.0 중량% 이하(≤), 바람직하게는 ≤ 70.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 60.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 ≤ 50.0 중량%의 엘라스토머 코어 입자를 포함할 수 있다.

[0017] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 ≥ 10.0 중량% 내지 ≤ 80.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 20.0 중량% 내지 ≤ 70.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 30.0 중량% 내지 ≤ 60.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 ≥ 40.0 중량% 내지 ≤ 60.0 중량%의 엘라스토머 코어 입자를 포함할 수 있다.

[0018] 엘라스토머 코어 입자는, 예를 들어 ≥ 100 나노미터(nm), 바람직하게는 ≥ 150 nm, 더 바람직하게는 ≥ 200 nm, 더욱 더 바람직하게는 ≥ 250 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 엘라스토머 코어 입자는, 예를 들어 ≤ 1,000 nm, 바람직하게는 ≤ 500 nm, 더 바람직하게는 ≤ 400 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 엘라스토머 코어 입자는, 예를 들어 ≥ 100 nm 내지 ≤ 1000 nm, 바람직하게는 ≥ 150 nm 내지 ≤ 500 nm, 더 바람직하게는 ≥ 200 nm 내지 ≤ 400 nm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0019] 본원에 개시된 바와 같이, 평균 입자 크기는 ISO 9276-2(2014)에 따라 결정되는 바와 같은 D_{50} 입자 크기로 이해될 수 있다.

[0020] 엘라스토머 코어 입자는, 예를 들어 적어도 2개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물을 단량체로서 사용하여 생성된 중합체, 또는 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물을 단량체로서 사용하여 생성된 중합체, 또는 이러한 중합체들의 조합일 수 있다.

[0021] 적어도 2개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물의 예는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,2-프로파디엔, 1,4-펜타디엔, 1,2-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 또는 이들의 조합을 포함한다. 적어도 2개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물이 부타디엔인 것이 바람직하다.

[0022] 적어도 2개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물을 단량체로서 사용하여 생성된 중합체의 예는, 예를 들어 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-스티렌), 폴리(스티렌-이소프렌), 폴리(이소프렌-부타디엔), 또는 이들의 조합을 포함한다. 적어도 2개의 불포화 탄소-탄소 결합을 포함하는 화합물로부터 수득되는 중합체가 폴리부타디엔인 것이 바람직하다.

[0023] 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물의 예는, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함한다. 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물이 부틸 아크릴레이트인 것이 바람직하다.

[0024] 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물을 단량체로서 사용하여 생성된 중합체의 예는, 예를 들어 에틸렌 아크릴 엘라스토머 및 폴리(n-부틸 아크릴레이트)를 포함한다. 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물을 단량체로서 사용하여 생성된 중합체는 폴리(n-부틸 아크릴레이트)일 수 있다.

[0025] 엘라스토머 코어 입자가 폴리부타디엔 입자, 폴리아크릴레이트 입자, 예컨대 폴리부틸아크릴레이트 입자, 또는 폴리(스티렌-부타디엔) 입자로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0026] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 하나 이상의 단량체(들)의 양을 가지는 엘라스토머 코어 입자의 중합으로 생성될 수 있다. 단량체(들)는, 예를 들어 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 클로로벤젠, 비닐 브로모벤젠, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 말레산 무수물, 또는 N-페닐말레이미드 중의 하나 이상일 수 있다.

[0027] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬을 ≥ 5.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 10.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 15.0 중량% 포함할 수 있다.

[0028] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬을 ≤ 50.0 중량%, 바람직하게는 ≤ 40.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 30.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 ≤ 20.0 중량% 포함할 수 있다.

[0029] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬을 ≥ 5.0 중량% 내지 ≤ 50.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 5.0 중량% 내지 ≤ 30 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 10.0 중량% 내지 ≤ 20.0 중량% 포함할 수 있다.

[0030] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬을 ≥ 20.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 30.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 40.0 중량% 포함할 수 있다. 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬을 ≤ 75.0 중량%, 바람직하게는 ≤ 65.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 55.0 중량% 포함할 수 있다. 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체의 총 중량에 대하여, 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬을 ≥ 20.0 중량% 내지 ≤ 75.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 30.0 중량% 내지 ≤ 65.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 40.0 중량% 내지 ≤ 55.0 중량% 포함할 수 있다.

[0031] 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬은, 예를 들어 비닐 방향족 화합물, 비닐 시안화물 화합물, 또는 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 중합체성 사슬일 수 있다.

[0032] 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬은, 예를 들어 비닐 방향족 화합물, 비닐 시안화물 화합물, 또는 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도된 중합체성 사슬일 수 있다.

[0033] 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬은, 예를 들어 동일한 단량체(들)로부터 유도될 수 있다. 대안적으로, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬은, 예를 들어 상이한 단량체(들)로부터 유도될 수 있다. 바람직하게는, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬은 동일한 단량체(들)로부터 유도된다.

[0034] 비닐 방향족 화합물의 예는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, 할로스티렌, 예컨대 디브로모스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 부틸스티렌, p-히드록시스티렌, 메톡시스티렌, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특히, 비닐 방향족 화합물은, 예를 들어 스티렌 및 α-메틸스티렌을 포함할 수 있다. 비닐 방향족 화합물이 스티렌인 것이 바람직하다.

[0035] 비닐 시안화물 화합물의 예는, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, α-브로모아크릴로니트릴, 또는 이들의 조합을 포함한다. 비닐 시안화물 화합물이 아크릴로니트릴인 것이 바람직하다.

[0036] 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물의 예는, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특히, 하나 이상의 아크릴레이트 모이어티를 포함하는 화합물은 메틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트로부터 선택될 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬은 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸 스티렌, 또는 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되는 하나 이상의 단량체(들)로부터 유도된다. 엘라스토머 코어 입자 상에 그래프트 공중합된 중합체성 사슬 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 중합체성 사슬이 아크릴로니트릴 및 스티렌으로부터 유도되는 것이 특히 바람직하다. 중합체성 사슬은, 예를 들어 스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여

생성될 수 있으며, 여기서 스티렌 대 아크릴로니트릴의 몰비는 1.5 내지 4.0의 범위이다.

[0038] 예를 들어 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 엘라스토머 코어 입자와, 아크릴로니트릴, 스티렌, α-메틸스티렌, 또는 메틸 메타크릴레이트로부터 선택되는 하나 이상의 단량체(들)을 포함하는 반응 혼합물을 사용하여 생성될 수 있다. 엘라스토머 코어 입자 대 단량체(들)의 합계의 몰 비는, 예를 들어 0.1 내지 3.0의 범위, 바람직하게는 0.2 내지 2.0의 범위일 수 있다.

[0039] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 엘라스토머 코어 입자를 포함하는 반응 혼합물과 아크릴로니트릴 및 스티렌을 포함하는 단량체의 혼합물을 사용하여 생성될 수 있다. 코어-쉘 그래프트 공중합체가 엘라스토머 코어 입자를 포함하는 반응 혼합물과 아크릴로니트릴 및 스티렌으로 구성되는 단량체의 혼합물을 사용하여 생성되는 것이 특히 바람직하다. 더 나아가, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 엘라스토머 코어 입자가 폴리부타디엔 입자, 폴리(n-부틸)아크릴레이트 입자, 또는 폴리(스티렌-부타디엔) 입자 중 적어도 하나인 엘라스토머 코어 입자를 포함하는 반응 혼합물과, 아크릴로니트릴 및 스티렌을 포함하는 단량체의 혼합물을 사용하여 생성된다. 더 나아가 바람직하게는, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 엘라스토머 코어 입자가 폴리부타디엔 입자인 엘라스토머 코어 입자를 포함하는 반응 혼합물과, 아크릴로니트릴 및 스티렌을 포함하는 단량체 혼합물을 사용하여 생성된다.

[0040] 엘라스토머 코어 입자는, ISO 13320에 따라 Beckman Coulter 다중-파장 레이저 회절 입자 크기 분석기 유형 LS 13320에 의해 결정되는 입자 크기 분포상에서 적어도 2개의 구분되는 피크를 가질 수 있다. 첫 번째 피크는 < 200 나노미터(nm)에서 나타난다. 두 번째 피크는 200 nm 내지 500 nm에서 나타난다. 가능한 세 번째 피크는 > 0.1% 부피 백분율로 > 800 nm에서 나타날 수 있다. 그러한 엘라스토머 코어 입자의 입자 크기 분포는, 고압 기계 균질화기를 통해서 단일 분포의 입자 라텍스를 가공처리함으로써 생성될 수 있다. 이러한 이유로, 엘라스토머 코어 입자는 트리모달(trimodal)일 수 있다.

[0041] 선택적으로, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 엘라스토머 코어 입자가 폴리부타디엔 입자인 엘라스토머 코어 입자를 포함하는 반응 혼합물과, 스티렌 대 아크릴로니트릴의 몰 비가 1.5 내지 4.0의 범위, 바람직하게는 2.0 내지 3.0의 범위이고, 폴리부타디엔 대 스티렌 및 아크릴로니트릴의 합계의 몰 비가 0.1 내지 3.0의 범위, 바람직하게는 0.2 내지 2.0의 범위인 아크릴로니트릴 및 스티렌을 포함하는 단량체의 혼합물을 사용하여 생성될 수 있다.

[0042] 예를 들어, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 또는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체이다.

[0043] 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 ≥ 0.02 마이크로미터(μm), 바람직하게는 ≥ 0.05 μm, 더 바람직하게는 ≥ 0.10 μm의 평균 입자 크기 D_{50}을 가질 수 있다. 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 ≤ 3.00 μm, 바람직하게는 ≤2.00 μm, 더 바람직하게는 ≤ 1.00 μm의 평균 입자 크기 D_{50}을 가질 수 있다. 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 ≥ 0.02 μm 내지 ≤ 3.00 μm, 바람직하게는 ≥ 0.05 μm 내지 ≤ 2.00 μm, 더 바람직하게는 ≥ 0.10 μm 내지 ≤ 1.00 μm의 평균 입자 크기 D_{50}을 가질 수 있다.

[0044] 수성 라텍스는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 양을 포함한다. 수성 라텍스는, 예를 들어 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자를 ≥ 10.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 20.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 30.0 중량% 포함할 수 있다. 수성 라텍스는, 예를 들어 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 코어-쉘 그래프트 공중합체를 ≤ 70.0 중량%, 바람직하게는 ≤ 60.0 중량%, 더 바람직하게는 ≤ 50.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 (<) 40.0 중량%, 또는 ≤ 35.0 중량% 포함할 수 있다. 수성 라텍스는, 예를 들어 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 코어-쉘 그래프트 공중합체를 ≥ 10 중량% 내지 ≤ 70.0 중량%, 바람직하게는 ≥ 20.0 중량% 내지 ≤ 60.0 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 30.0 중량% 내지 ≤ 50.0 중량% 포함할 수 있다. 바람직하게는, 수성 라텍스는 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자를 ≥ 10.0 중량% 내지 < 40 중량%, 더 바람직하게는 ≥ 20.0 중량% 내지 ≤ 35.0 중량%, 또는 ≥ 25.0 중량% 내지 ≤ 35.0 중량% 포함할 수 있다. 예를 들어, 만일 코어-쉘 공중합체가 40 중량% 초과의 부타디엔 고무를 포함하면, 고무 코어에 대한 SAN의 적은 표면 커버 때문에, 컴파운딩 단계에서의 고무 응집이 그에 의해 초래될 수 있다. 이는, 금속 코팅을 제작하기 위한 공정 이후 완성 용품 표면에서의 보다 많은 결함을 야기할 수 있다.

[0045] 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 수성 라텍스는 추가로 계면활성제의 양을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수성 라텍스는 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3.0

중량%의 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0046] 계면활성제는, 예를 들어 지방산 또는 이의 염, 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물일 수 있다. 지방산 염은 칼륨염, 마그네슘염, 나트륨염, 또는 칼슘염일 수 있다. 바람직하게는, 지방산 염은 칼륨염이다.

[0047] 지방산은 단일 화합물 또는 지방산의 혼합물일 수 있다. 지방산은 포화 지방산, 단일 불포화 지방산, 다중 불포화 지방산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 지방산은, 예를 들어 도데칸산, 테트라데칸산, 헥사데칸산, 옥타데칸산, 에이코산산, 도코산산, 도데센산, 테트라데센산, 헥사데센산, 옥타데센산, 에이코센산, 도코센산, 도데카디엔산, 테트라데카디엔산, 헥사데카디엔산, 옥타데카디엔산, 에이코사디엔산, 도코사디엔산, 및 이러한 화합물들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0048] 예를 들어, 계면활성제는 우지(tallow) 지방산 또는 우지 지방산 칼륨염일 수 있다. 바람직하게는, 계면활성제는 우지 지방산 칼륨염이다.

[0049] 계면활성제는, 예를 들어 ≥ 14개 내지 ≤ 20개의 탄소 원자를 포함하는 지방산(바람직하게는 ≤ 5개의 불포화를 포함함), 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0050] 본원에 개시된 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있으며, 여기서 응집은 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염의 양의 첨가를 포함한다. 예를 들어, 다가 금속 염은 2가 금속 염일 수 있다.

[0051] 다가 금속 염은, 예를 들어 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄 또는 아연의 염일 수 있다. 바람직하게는, 다가 금속 염은 마그네슘, 알루미늄, 아연, 또는 칼슘의 염이다. 더 바람직하게는, 다가 금속 염은 칼슘염이다.

[0052] 다가 금속 염은, 예를 들어 할로겐화물(바람직하게는 염화물), 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염일 수 있다. 바람직하게는, 다가 금속 염은 금속 할로겐화물, 예를 들어 금속 염화물이다.

[0053] 다가 금속 염은, 예를 들어 알칼리 토금속의 염일 수 있다.

[0054] 예를 들어, 다가 금속 염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 및 질산아연으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 다가 금속 염은 염화칼슘이다.

[0055] 수성 라텍스의 총 중량에 대하여, 예를 들어 0.5 중량% 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 내지 2.0 중량%의 양의 다가 금속 염을 응집을 위하여 수성 라텍스에 첨가할 수 있다. 수성 라텍스의 총 중량에 대하여, 예를 들어 0.5 중량% 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 내지 2.0 중량%의 양의 다가 금속 염을 응집을 위해 수성 라텍스에 첨가할 수 있으며, 여기서 다가 금속 염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연 및 질산아연으로부터 선택된다. 바람직하게는, 수성 라텍스의 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 내지 2.0 중량%의 양의 다가 금속 염을 응집을 위해 수성 라텍스에 첨가하며, 여기서 다가 금속 염은 염화칼슘이다.

[0056] 공중합체의 입자의 양 및 지방산 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집을 포함하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 제조 방법이 본원에서 또한 개시되며, 여기서 응집은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 공중합체의 입자의 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 다가 금속 염을 첨가하는 것을 포함한다.

[0057] 본 방법에서, 금속은, 예를 들어 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄 및 아연으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 마그네슘, 알루미늄, 아연 및 칼슘이고; 그리고/또는 염은 할로겐화물, 바람직하게는 염화물, 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중아황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염일 수 있다.

[0058] 본 방법에서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 예를 들어 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체, 및 아크릴로니트릴-스티렌-실리콘 고무 그래프트 공중합체로부터 선택된 하나일 수 있고, 다가 금속 염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 및 질산아연으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0059] 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 표면 영역을 포함하는 용품이 본원에 추가로 개시된다. 구체적으로, 본

발명은 상기 표면 영역이 금속 코팅으로 코팅된 용품에 관한 것이다. 예를 들어, 이러한 금속 코팅은 전기도금을 통해 적용될 수 있다. 특정 바람직한 구현예에서, 금속 코팅은 구리, 니켈, 금, 은, 백금, 또는 이들의 합금으로부터 선택된다.

[0060] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있으며, 여기서 응집은 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이다.

[0061] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있으며, 여기서 응집은 다가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 다가 금속 염은 염화칼슘이며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이다.

[0062] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있고, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물이며, 여기서 응집은 다가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 다가 금속 염은 염화칼슘이며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이다.

[0063] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있고, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물이며, 여기서 응집은 다가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 다가 금속 염은 염화칼슘이며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이며, 다가 금속 염은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 수성 라텍스에 첨가된다.

[0064] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있고, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물이며, 여기서 응집은 다가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 다가 금속 염은 염화칼슘이며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이며, 다가 금속 염은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 수성 라텍스에 첨가되며, 수성 라텍스 중의 공중합체의 입자는 ≥ 0.02 μm 내지 ≤ 3.00 μm의 평균 입자 직경 D_{50}을 가진다.

[0065] 코어-쉘 그래프트 공중합체는 공중합체의 입자의 양 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성될 수 있고, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물이며, 여기서 응집은 다가 금속 염의 양의 첨가를 포함하며, 다가 금속 염은 염화칼슘이며, 코어-쉘 그래프트 공중합체는, 열가소성 중합체 사슬의 분획이 공유결합되는 엘라스토머 코어 입자의 양 및 엘라스토머 코어 입자에 공유결합되지 않은 열가소성 중합체 사슬의 양을 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 폴리부타디엔 입자이고, 열가소성 중합체 사슬은 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 사슬이며, 다가 금속 염은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 수성 라텍스에 첨가되며, 수성 라텍스 중의 공중합체의 입자는 ≥ 0.02 μm 내지 ≤ 3.00 μm의 평균 입자 직경 D_{50}을 가지며, 지방산은 ≥ 14개 내지 ≤ 20개 탄소 원자를 포함하고, ≤ 5개의 불포화를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 본 발명은 이제 하기의 비-제한적 실시예에 의해 설명될 것이다.

[0067] 중합체 라텍스의 응집

[0068] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그래프트 공중합체의 양을 포함하는 수성 라텍스를 일련의 응집 실험에 적용하였다. ABS 라텍스는 에멀젼 중합 방법으로부터 수득하였다. 라텍스는 고형물의 총 중량에 대하여 40.0 중량%의 고형물을 포함하였으며, 고형물은 97.7 중량%의 ABS 및 2.3 중량%의 우지 지방산 칼륨염으로 구성되었다. ABS는, ABS 공중합체의 총 중량에 대하여 폴리부타디엔 32.1 중량%, 스티렌 45.6 중량%으로부터 유도된 모이어티, 및 아크릴로니트릴 22.3 중량%로부터 유도된 모이어티를 포함하였다. 라텍스 중 ABS 공중합체의 평균 입자 크기는 0.05 μm 내지 0.50 μm의 범위였다.

[0069] 실험 1 내지 4의 각각에서, 42 리터(ℓ)의 양의 라텍스를 30 분(min)에 걸쳐 50 ℓ의 물을 포함하는 배치 응집 용기에 교반하면서 점차적으로 첨가하였고, 6분 후에는 온도가 79℃에 도달하고, 12분 후에는 온도가 82℃에 도달하고, 라텍스의 첨가가 완결되는 30분 후에는 온도가 85℃에 도달하도록 용기를 가열하였다. 온도를 추가로 90℃까지 승온하였다. 이 시점에서, 응집제의 양을 하기 표 I에 따라 첨가하였다:

[0070] [표 I]

[0071]

응집제 제제				
실험	1 (C)	2	3	4
응집제	H_2SO_4	$CaCl_2$	$CaCl_2$	$CaCl_2$
응집제의 양	1.5	1.0	2.0	3.0

[0072] 실험 1에서 사용된 H_2SO_4은 98% H_2SO_4였다. 응집제의 양을 라텍스 중 고형물 100 중량부 당 중량부로 나타내었다.

[0073] 혼합물을 90℃에서 10분 동안 교반하면서 유지하였고, 그 후 150 ℓ의 양의 물을 용기에 첨가하여 용기의 내용물을 38℃ 미만까지 냉각하였다.

[0074] 이어서, 응집 용기의 내용물을 원심분리기로 옮기고, 원심분리하여 물을 제거함으로써 약 50 중량%의 수분 함량을 가지는 습윤 케이크를 수득하였다. 습윤 케이크를 수집하고, 50℃의 75 ℓ 물과 함께 비어있는 응집 용기에 재공급하였다. 10분 후에, 상기 온도의 추가의 125 ℓ 물을 첨가하여 용기의 내용물을 38℃ 미만까지 냉각하였다. 응집 용기의 내용물을 원심분리기로 옮기고, 10분 동안 원심분리하여 약 35 중량%의 수분 함량을 가지는 습윤 케이크를 수득하였다. 수득한 습윤 케이크를, ≤ 0.2 중량%의 수분을 함유할 때까지 71℃ 온도의 공기 건조하였다. 그에 따라 ABS 샘플 1 내지 4를 수득하였다.

[0075] 수득한 ABS 샘플을, 7-구역 30 mm 2축-스크루 용융 압출기 내에서 첨가제와 함께 표 II의 제제에 따라 용융 컴파운딩하였다:

[0076] [표 II]

[0077]

컴파운딩 제제				
샘플	1 (C)	2	3	4
ABS	100.0	100.0	100.0	100.0
MgO	0.25	-	-	-
EBS 왁스	0.50	0.50	0.50	0.50
PEE	0.50	0.50	0.50	0.50
포스파이트	0.50	0.50	0.50	0.50

[0078] 상기 표에서:

[0079] - MgO는 황산을 중화시키기 위한 산화마그네슘(CAS 등록 번호 1309-48-4)이고;

[0080] - EBS 왁스는 에틸렌-비스-스테아르아미드 왁스(CAS 등록 번호 110-30-5)이고;

[0081] - PEE는 8800의 분자량을 가지는 폴리옥시에틸렌 에테르(CAS 등록 번호 9003-11-6)이고;

[0082] - 포스파이트는 Ultranox 626, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트(CAS 등록 번호 4122-20-3)임.

[0083] 용융 압출기는 250의 분당회전수(rpm)의 속도에서 작동시켰다. 4가지 예시 등급 각각에 대한 용융 압출기의 온도 세팅을 표 III에 나타낸다:

[0084] [표 III]

컴파운딩 압출기 세팅							
구역	1	2	3	4	5	6	7
온도 (°C)	180	200	210	220	220	230	230

[0085]

[0086] 컴파운딩 압출기로부터 수득된 생성물을 응집시키고 펠릿으로 절단하였다. 샘플 1 내지 4 각각의 펠릿으로부터, 표 IV에 제시된 조건 하에서 작동시킨 2.5 센티미터(cm) Sterling 시트 압출기를 사용하여, 필름을 제조하였다:

[0087] [표 IV]

필름 압출기 세팅					
구역	1	2	3	4	다이
온도 (°C)	227	238	154	249	249
스크루 속도	20 rpm		압력	203 kPa	
롤 속도	2.3 m/분		롤 온도	82°C	

[0088]

[0089] 샘플 1 내지 4 각각에 대해, 11.4 cm 폭, 75 μm 두께 및 53 미터(m) 길이의 필름을 수득하였다.

[0090] 필름 특성의 결정

[0091] 공중합체 샘플 1 내지 4로부터 제조된 필름을 시험하여 겔의 양을 검출하였다. 이와 관련하여, 겔은 필름의 표면으로부터 20 μm를 초과하여 돌출된 미분산 물질의 영역으로 이해되어야 한다. 겔 함량의 결정은, 5개의 1.27 cm 폭의 선형 가변 변위 변환기 센서가 장착된 시트 프로필로미터를 사용하여 수행하였다. 샘플 필름은 2.44 센티미터/초(cm/s)의 일정 속도로 센서를 따라 이송되었다. 겔은 변위 센서에 의해 기록된 피크로서 기록되었다. 각 샘플에 대해, 피크의 양, 즉 겔의 함량을 필름 길이 14.6 m와 동일한 10분간의 시험 실행 동안 계수하였다.

[0092] 추가로, 필름 중 잔류 칼슘의 양을 ASTM D7876(2013)에 따라 결정하였다. 결과를 표 V에 나타낸다.

[0093] [표 V]

샘플	1 (C)	2	3	4
겔 수	379	180	92	78
잔류 Ca	0	1430	1440	1560

[0094]

[0095] 겔을 감소시키는 목적은, 응집제가 컴파운딩 동안 산화금속 MgO로 계속 중화되는 산인 샘플 1에 비해, 응집제가 다가 금속 염인 샘플 2 내지 4 각각에 의해 달성되었다. 샘플 2 및 3의 필름은, 금속 염의 낮은 첨가량에서 낮은 겔 수의 특히 바람직한 균형을 나타내며, 이는, 공중합체 물질 내의 잔류 금속 함량뿐만 아니라, 공정의 경제성에 긍정적인 영향을 주기 때문에 바람직하다. 너무 높은 함량은 표면 결함의 발생에 기여하는 것으로 이해되기 때문에, 잔류 금속은 낮은 함량으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0096] 본원에 개시된 공중합체의 일부 양태들을 하기에 기재한다.

[0097] 양태 1: ≥ 10.0 중량% 내지 < 40 중량%의 공중합체의 입자 및 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집에 의해 생성되며, 여기서 응집은 리튬염 또는 다가 금속 염, 바람직하게는 2가 또는 3가 금속 염의 양의 첨가를 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체, 바람직하게는 코어-쉘 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체.

[0098] 양태 2: 양태 1에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 또는 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체이고; 바람직하게는 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0099] 양태 3: 양태 1 또는 2에 있어서, 계면활성제는 지방산 또는 이의 염, 또는 지방산 또는 이의 염의 혼합물, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0100] 양태 4: 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 금속은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄 및 아연으로부터 선택되고, 바람직하게는 마그네슘, 알루미늄, 아연 또는 칼슘인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0101] 양태 5: 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 염은 할로겐화물, 바람직하게는 염화물, 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중아황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0102] 양태 6: 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 다가 금속 염 또는 리튬염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 질산아연, 염화리튬, 질산리튬, 또는 황산리튬으로부터 선택되고; 바람직하게는 응집은 적어도 하나의 염화리튬, 질산리튬, 또는 황산리튬을 포함하는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0103] 양태 7: 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 다가 금속 염은 알칼리 토금속의 염인, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0104] 양태 8: 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 다가 금속 염은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 입자의 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 응집을 위해 라텍스에 첨가되는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0105] 양태 9: 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 수성 라텍스의 응집에는 산화마그네슘이 없는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0106] 양태 10: 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 공중합체는 엘라스토머 코어 입자를 포함하며, 여기서 엘라스토머 코어 입자는 트리모달이며, 바람직하게는, 엘라스토머 코어 입자는 < 200 nm에서 첫 번째 피크, 200 nm 내지 500 nm에서 두 번째 피크, 및 > 800 nm에서 세 번째 피크를 가지는, 코어-쉘 그래프트 공중합체.

[0107] 양태 11: 공중합체의 입자의 양 및 지방산 계면활성제의 양을 포함하는 수성 라텍스의 응집을 포함하며, 여기서 응집은 라텍스에 존재하는 코어-쉘 공중합체의 입자의 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 다가 금속 염의 첨가를 포함하는 코어-쉘 그래프트 공중합체의 제조 방법.

[0108] 양태 12: 양태 11에 있어서, 금속은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 알루미늄, 또는 아연으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 방법.

[0109] 양태 13: 양태 11 또는 12에 있어서, 금속은 마그네슘, 알루미늄, 아연, 또는 칼슘으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 방법.

[0110] 양태 14: 양태 11 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 염은 할로겐화물, 황산염, 이인산염, 인산수소염, 이황산염, 중아황산염, 중탄산염, 염소산염, 또는 질산염 중 적어도 하나를 포함하고; 바람직하게는, 염은 할로겐화물을 포함하고; 더 바람직하게는 염은 염화물을 포함하는, 방법.

[0111] 양태 15: 양태 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 다가 금속 염은 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질산마그네슘, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 염화아연, 황산아연, 또는 질산아연으로부터 선택되는 적어도 하나(바람직하게는 하나)를 포함하고; 바람직하게는, 다가 금속 염은 염화칼슘을 포함하는, 방법.

[0112] 양태 16: 양태 11 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 고무 그래프트 공중합체, 또는 아크릴로니트릴-스티렌-실리콘 고무 그래프트 공중합체로부터 선택되는 적어도 하나(바람직하게는 하나)를 포함하는, 방법.

[0113] 양태 17: 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 코어-쉘 그래프트 공중합체, 또는 양태 11 내지 16 중 어느 하나의 방법으로 수득되는 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 표면 영역을 포함하는 용품.

[0114] 양태 18: 양태 17에 있어서, 코어-쉘 그래프트 공중합체를 포함하는 표면 영역이 금속 코팅으로 코팅되고; 바람직하게는, 전체 표면 영역이 금속 코팅으로 코팅되는, 용품.

[0115] 양태 19: 양태 18에 있어서, 금속 코팅은 전기도금에 의해 용품에 적용되는, 용품.

[0116] 양태 20: 양태 17 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 금속 코팅은 구리, 니켈, 금, 은, 백금, 또는 이들의 합금으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 용품.

[0117] 용어 "a" 및 "an" 및 "the"는, 양의 제한을 나타내지 않으며, 본원에서 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. "또는"은, 문맥상 다르게 명시되지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 기술 및 과학 용어는, 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. "조합"은 배합물, 혼합물, 합금, 반응 생성물들 등을 포함한다. "전술한 것 중 하나 이상"은 나열된 물질 중 적어도 하나를 의미한다. 모든 양은 총 100 중량%이다. 본원에 개시되는 모든 범위는 종점을 포함하며, 종점은 서로 독립적으로 조합될 수 있다. 일반적으로, 본 개시 내용은 본원에 개시된 임의의 적절한 성분을 교대로 포함하거나, 그로 이루어지거나, 본질적으로 이루어질 수 있다. 본 개시 내용은 추가로 또는 대안적으로, 종래 기술의 조성물에 사용되거나 본 개시 내용의 기능 및/또는 목적의 달성에 필요하지 않은 임의의 구성 요소, 물질, 성분, 보조제 또는 화학종이, 없거나 실질적으로 존재하지 않도록 제형화될 수 있다.

[0118] 본원에서 반대로 명시되지 않는 한, 모든 시험 표준은 본원의 출원일 기준으로, 또는 우선권이 주장되는 경우, 시험 표준이 나타난 최초의 우선권 출원의 출원일을 기준으로, 유효한 가장 최근의 표준이다. 모든 인용된 특허, 특허 출원(임의의 우선권 출원 포함), 및 기타 참고 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 그러나, 본 출원의 용어가 포함된 참고 문헌의 용어와 모순되거나 상충되는 경우, 본 출원의 용어는 포함된 참고 문헌의 상충되는 용어보다 우선한다.