(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069679
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/00 (2006.01) *C08F 2/26* (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) *C08F 230/02* (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01) *C08F 6/22* (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/003 (2013.01)
C08F 2/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7013627
(22) 출원일자(국제) 2023년09월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/033650
(87) 국제공개번호 WO 2024/072763
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
63/411,648 2022년09월30일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 캄파니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
루오, 푸
미국 19426 펜실베니아 칼리지빌 에콜라 로드 400
에반스, 앤 이.
미국 19426 펜실베니아 칼리지빌 에콜라 로드 400
(74) 대리인
장훈

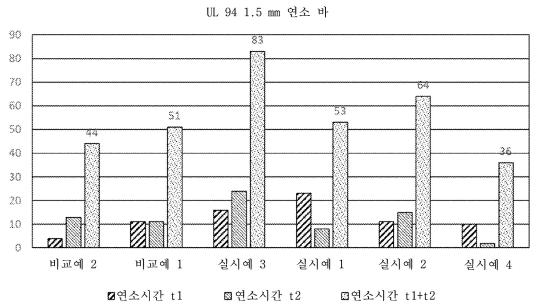
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **난연성 아크릴계 분말 조성물**

(57) 요 약

다단계 아크릴계 조성물은 제1 단계 아크릴계 중합체, 및 제1 단계 아크릴계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된 최종 단계 아크릴계 중합체를 포함한다. 최종 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 포함한다. 다단계 아크릴계 조성물은 분말 형태이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 230/02 (2013.01)
C08F 285/00 (2013.01)
C08F 6/22 (2013.01)
C08K 5/42 (2013.01)
C08L 27/18 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)
C08L 2207/53 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다단계 아크릴계 조성물로서,

(a) 제1 단계 아크릴계 중합체 및

(b) 제1 단계 아크릴계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된, 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 포함하는 최종 단계 아크릴계 중합체를 포함하고;

분말 형태인 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 단계 중합체는 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 더 포함하고, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 알킬은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬기에서 선택되는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 제1 단계 중합체는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 및 이소-옥틸아크릴레이트에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 구조 단위를 포함하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 단계 중합체는 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 프탈레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 구조 단위를 더 포함하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 단계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 더 포함하고, 제1 단계 아크릴계 중합체 내 적어도 하나의 유기-인 단량체는 최종 단계 아크릴계 중합체 내 적어도 하나의 유기-인 단량체와 동일하거나 상이한, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 단계 아크릴계 중합체 내 적어도 하나의 유기-인 단량체는 화학식 CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)$_n$-P(O)(OH)$_2$의 화합물이며, 상기 식에서, R은 H 또는 -CH_3이고, R'은 알킬이고, n은 1 내지 5 범위인, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, R은 -CH_3이고, R'은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기인, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 단계 아크릴계 중합체는 하나 이상의 아릴 (메트)아크릴레이트 또는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 더 포함하며, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 알킬은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬기에서 선택되는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 최종 단계 아크릴계 중합체는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로펜틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르필 메타크릴레이트, 및 벤질 (메트)아크릴레이트에서 선택되는 하나 이상의 단량체의 구조 단위를 포함하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 70 내지 98 중량%의 양으로 존재하고, 최종 단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 30 중량%의 양으로 존재하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 유기-인 단량체는 최종 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 양으로 최종 단계 중합체에 존재하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 적어도 하나의 유기-인 단량체는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 3 중량% 미만의 양으로 최종 단계 아크릴계 중합체에 존재하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 50 ppm 이상의 양으로 적어도 하나의 유기-인 비누를 더 포함하며, 유기-인 비누는 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염 중 하나 이상을 포함하는, 다단계 아크릴계 조성물.

청구항 14

하나 이상의 매트릭스 수지와 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 조성물의 혼합을 포함하는, 매트릭스 수지 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 매트릭스 수지는 하나 이상의 폴리카르보네이트, 하나 이상의 폴리에스테르와 배합된 하나 이상의 폴리카르보네이트, 및 하나 이상의 ABS 수지와 배합된 하나 이상의 폴리카르보네이트로 구성된 군에서 선택되는, 매트릭스 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 충격 개질제로서 유용한 다단계 아크릴계 중합체 조성물에 관한 것이다. 조성물은 다단계 아크릴계 중합체의 최종 단계에서 유기-인 단량체를 함유한다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴계 충격 개질제는 대개 더욱 경질의 그래프트된 쉘로 피복된 연질의 아크릴계 코어를 갖는 코어-쉘 고무(CSR: core shell rubber)의 형태로 제조된다. 코어-쉘 고무 아크릴계 충격 개질제는 전형적으로 통상적인 에멀션 중합에 의해 제조되고, 분말로 단리된다.

[0003] 아크릴계 충격 개질제는 폴리카르보네이트(PC)를 포함하는 다양한 열가소성 수지에 사용될 수 있다.

[0004] 난연성 모이어티, 분자, 또는 원자를 아크릴계 충격 개질제 내로 도입하고자 하는 요구가 오랫동안 있었다. 그러나, 이러한 노력은 이러한 난연성 모이어티, 분자, 또는 원자를 혼입하는 것과 관련된 어려움으로 인해 제한된 성공을 거두었다.

[0005] 미국 특허 제11,254,990호는 미크론 이하 크기의 입자 및 미크론 크기 중합체 비드의 수성 분산액을 포함하는

조성물을 개시하고 있으며, 중합체 입자 또는 비드 중 하나 또는 둘 모두는 아인산기로 작용화된다. 그러나, 상기 조성물은 분말보다는 수성 분산액이다.

[0006] 유럽 특허 EP 2 235 077 B1호는 인함유 단량체를 함유하는 에멀션 중합체 조성물을 포함하는 수인성 조성물을 개시하고 있다.

[0007] 미국 특허 제7,820,754호는 포스페이트, 포스포네이트, 또는 포스피네이트에서 선택되는 적어도 하나의 제2 작용성을 가지고 있는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 얻은 수성 중합체 조성물을 개시하고 있다.

[0008] 미국 특허 제7,803,858호는 안료 입자, 포스페이트 또는 포스포네이트기를 함유하는 아크릴계 중합체 입자, 및 피로포스페이트 연결을 함유하고 12% 이하의 탄소를 갖는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 수성 조성물을 개시하고 있다.

[0009] 이들 각각의 종래 기술은 분말보다는 수성 조성물을 제공한다.

[0010] 분말 형태의 난연성 다단계 아크릴계 조성물을 제공하는 것에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

[0011] 본 발명의 일 양태는 (a) 제1 단계 중합체 - 제1 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 포함함 -, 및 (b) 제1 단계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된 최종 단계 중합체를 포함하는 다단계 아크릴계 조성물을 제공한다. 다단계 아크릴계 조성물은 분말 형태이다.

[0012] 다른 양태에서, 본 발명은 (A) (a) 제1 단계 중합체 - 제1 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 포함함 -, 및 (b) 제1 단계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된 최종 단계 중합체를 포함하는 다단계 아크릴계 조성물 및 (B) 하나 이상의 매트릭스 수지를 포함하는 매트릭스 수지 조성물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도면은 본 발명의 실시형태에 따른 폴리카르보네이트 제형에 대한 토치(torch) 후 총 연소 시간을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명자들은 놀랍게도 다단계 아크릴계 중합체의 최종 단계에 유기-인 단량체를 혼입하면 아크릴계 중합체의 가연성을 개선할 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 다단계 아크릴계 중합체가 분말로 형성되고 폴리카르보네이트와 같은 수지에 사용될 때 소기의 내충격성을 제공할 수 있음을 발견하였다.

[0015] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"란, 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체성 화합물을 지칭한다. 일반 용어 "중합체"는 용어 "동종중합체", "공중합체", "삼원중합체", 및 "수지"를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "구조 단위"란, 언급된 단량체의 중합 후 남은 부분을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트"란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 지칭하고, 용어 "(메트)아크릴계"는 아크릴계 또는 메타크릴계 또는 이들의 조합을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "치환된"이란, 적어도 하나의 부착된 화학 기, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 비닐기, 하이드록실기, 카르복실산기, 기타 작용기, 및 이들의 조합을 갖는 것을 지칭한다.

[0016] 본원에서 사용되는 용어 "아크릴계 중합체"란, 중합체를 구성하는 구조 단위 중 50 중량% 초과가 (메트)아크릴산 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 중합체를 지칭한다. 바람직하게는, 아크릴계 중합체의 구조 단위 중 적어도 60 중량%가 (메트)아크릴산 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 보다 바람직하게는, 아크릴계 중합체의 구조 단위 중 적어도 70 중량%가 (메트)아크릴산 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 보다 더 바람직하게는, 아크릴계 중합체의 구조 단위 중 적어도 80 중량%가 (메트)아크릴산 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 더욱더 바람직하게는, 아크릴계 중합체의 구조 단위 중 적어도 90 중량%가 (메트)아크릴산 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 단량체이다.

[0017] 본원에서 사용되는 용어 "유기-인"이란, 인을 함유하는 유기 화합물을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "포스페이트"란, 인 및 산소 원자로 구성된 음이온을 지칭한다. 오르소포스페이트(PO_4^{-3}), 폴리포스페이트(P_nO_{3n+1}

$^{-(n+2)}$, 상기 식에서, n은 2 이상임), 및 메타포스페이트(화학식 $P_mO_{3m}^{-m}$을 갖는 원형 음이온(circular anion), 상기 식에서, m은 2 이상임)가 포함된다. 본원에서 사용되는 "알칼리성 포스페이트"란, 알칼리 금속 양이온과 포스페이트 음이온의 염을 지칭한다. 알칼리성 포스페이트는 알칼리 금속 오르소포스페이트, 알칼리 금속 폴리포스페이트, 및 알칼리 금속 메타포스페이트를 포함한다. 알칼리성 포스페이트는 또한 예를 들어 일나트륨 디하이드로젠 포스페이트 및 이나트륨 하이드로젠 포스페이트와 같은, 예를 들어 오르소인산의 부분적으로 중화된 염을 포함하는 포스페이트 산의 부분적으로 중화된 염을 포함한다.

[0018] 본원에서 사용되는 용어 "다단계 중합체"란, "제1 단계" 또는 "제1 단계 중합체"라 불리는 제1 중합체를 형성(즉, 중합)한 다음, 제1 단계의 존재 하에 제1 단계 상에 또는 그 주위에 중간 단계 또는 최종 단계일 수 있는 "제2 단계" 또는 "제2 단계 중합체"라 불리는 제2 중합체를 형성함으로써 제조되는 중합체를 지칭한다. 다단계 중합체는 적어도 제1 단계 및 최종 단계를 가질뿐만 아니라, 제1 단계와 최종 단계 사이에 형성된 선택적인 중간 단계를 갖는다. 각각의 중간 단계는 중간 단계 직전의 단계의 중합으로부터 비롯된 중합체의 존재 하에 형성된다. 각각의 후속 단계가 이전 단계로부터 남은 각각의 입자 주위에 부분적이거나 완전한 쉘을 형성하는 이와 같은 실시형태에서, 생성되는 다단계 중합체는 "코어/쉘" 중합체로서 알려져 있고, 제1 단계 중합체는 코어를 포함하고, 각각의 후속 단계는 이전 단계 상에 쉘을 포함하며, 최종 단계는 최외곽 쉘을 형성한다.

[0019] 본원에서 사용되는 용어 "중량 평균 분자량" 또는 "M_w"는, 이동상 및 희석제로서 테트라하이드로푸란("THF")을 사용하고, ASTM D5296-11 (2011)에 따라 아크릴계 중합체를 폴리스티렌 보정 표준물에 대해 겔 투과 크로마토그래피("GPC")로 측정한 중합체의 중량 평균 분자량을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "중합체 중량"은 중합체의 건조 중량을 의미한다.

[0020] 본원에서 사용되는 용어 "유리 전이 온도" 또는 "T_g"는 유리질 중합체가 중합체 사슬의 분절 움직임(segmental motion)을 일으킬 온도 또는 그 초과의 온도를 지칭한다. 공중합체의 유리 전이 온도는 다음과 같은 폭스 방정식에 의해 추정될 수 있다(문헌[*Bulletin of American Physical Society*, 1 (3) Page 123 (1956)]):

[0021] $1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$

[0022] 공중합체의 경우, w_1 및 w_2란, 2개의 공단량체의 중량 분율을 지칭하고, $T_{g(1)}$ 및 $T_{g(2)}$란, 단량체로부터 제조된 2개의 상응하는 동종중합체의 유리 전이 온도를 지칭한다. 3개 이상의 단량체를 함유하는 중합체의 경우, 추가적인 항이 추가된다($w_n/T_{g(n)}$). 동종중합체의 유리 전이 온도는 예를 들어 문헌["Polymer Handbook," edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾을 수 있다. 중합체의 T_g는 또한 예를 들어 시차 주사 열량계("DSC: differential scanning calorimetry")를 포함하는 다양한 기술에 의해 측정될 수 있다. 본원에서 사용되는 문구 "계산된 T_g"는 폭스 방정식에 의해 계산된 유리 전이 온도를 의미할 것이다. 다단계 중합체의 T_g가 측정될 때, 하나 초과의 T_g가 관찰될 수 있다. 다단계 중합체의 하나의 단계에 대해 관찰된 T_g는 해당 단계를 형성하는 중합체의 특징인 T_g와 동일할 수 있다(즉, 해당 단계를 형성하는 중합체가 형성되고 다른 단계로부터의 단리되어 측정되는 경우 관찰될 T_g). 단량체가 특정한 T_g를 갖는다고 할 때, 해당 단량체로부터 제조된 동종중합체는 해당 T_g를 갖는 것을 의미한다.

[0023] 본원에서 사용되는 바와 같이, 특정한 물질이 "중합체 조성물이 거의 함유하지 않거나 함유하지 않는" 것으로 명시될 때, 이는 중합체 조성물이 해당 물질을 함유하지 않거나, 임의의 해당 물질이 본 조성물에 존재하는 경우, 해당 물질의 양이 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하임을 의미한다. 특정한 물질이 "거의 없거나 없는" 것으로 본원에 기재된 실시형태 중에서는, 해당 특정한 물질이 없는 실시형태가 예상된다.

[0024] 본 발명의 중합체 조성물은 수성 에멀션 중합에 의해 제조된 다단계 아크릴계 중합체를 함유한다. 수성 에멀션 중합에서, 물은 중합이 일어나는 연속 매질을 형성한다. 물은 물과 혼화성이거나 물에 용해되는 하나 이상의 추가적인 화합물과 혼합될 수 있거나 혼합되지 않을 수 있다. 연속 매질은 연속 매질의 중량을 기준으로 30 중량% 이상의 물, 또는 50 중량% 이상의 물, 또는 75 중량% 이상의 물, 또는 90 중량% 이상의 물을 함유할 수 있다.

[0025] 에멀션 중합은 하나 이상의 개시제의 존재를 수반한다. 개시제는 하나 이상의 자유 라디칼을 형성하는 화합물이고, 중합 과정을 개시할 수 있다. 개시제는 통상적으로 수용성이다. 일부 적합한 개시제는 가열될 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 일부 적합한 개시제는 산화제이고, 하나 이상의 환원제와 혼합될 때 또는 가

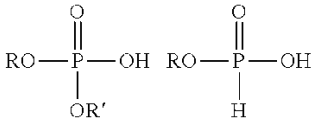
열될 때 또는 이들의 조합일 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 일부 적합한 개시제는 예를 들어 자외선 또는 전자 빔 방사선과 같은 방사선에 노출될 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 적합한 개시제의 조합이 또한 적합하다.

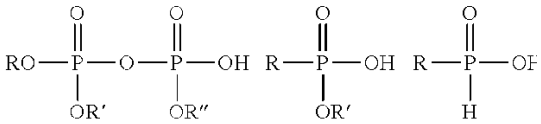
[0026] 바람직하게는, 다단계 아크릴계 중합체는 에멀션 중합에 의해 제조되어 라텍스를 형성한다. 라텍스는 바람직하게는 50 nm 이상, 또는 100 nm 이상의 평균 입자 크기를 갖는다. 라텍스는 바람직하게는 1 마이크로미터 미만, 또는 800 nm 미만, 또는 600 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는다.

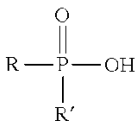
[0027] 에멀션 중합은 선택적으로 음이온성 포스페이트 계면활성제를 포함하는 적어도 하나의 유기-인 비누를 사용할 수 있다. 각각의 음이온성 포스페이트 계면활성제는 이와 회합되는 양이온을 가져서, 예를 들어 알킬 포스페이트 염 및 알킬 아릴 포스페이트 염을 포함하는 포스페이트 계면활성제의 알칼리 금속 염을 형성한다. 적합한 양이온은 예를 들어 암모늄, 알칼리 금속의 양이온, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 포스페이트 계면활성제의 적합한 알칼리 금속 염은 예를 들어 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염을 포함한다. 포스페이트 계면활성제의 알칼리성 금속 염은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염을 포함할 수 있다. 다단계 중합체의 에멀션 중합에 존재하는 포스페이트 계면활성제의 중량은, 중합에 첨가되는 총 단량체 중량을 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량으로 특징지어지는 바와 같이, 예를 들어 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1.0 중량% 이상, 그리고 보다 바람직하게는 1.5 중량% 이상의 범위일 수 있다. 다단계 아크릴계 중합체의 에멀션 중합에 존재하는 경우 포스페이트 계면활성제의 중량은 중합에 첨가되는 총 단량체 중량을 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량으로 특징지어지는 바와 같이, 예를 들어 5 중량% 이하, 바람직하게는 4 중량% 이하, 그리고 보다 바람직하게는 3 중량% 이하의 범위일 수 있다. 상기 기재된 음이온성 포스페이트 계면활성제 이외에 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 에멀션 중합에 활용될 수 있다. 적합한 추가적인 음이온성 계면활성제는 예를 들어 카르복실레이트, 설포숙시네이트, 설포네이트, 및 설페이트를 포함한다.

[0028] 본 발명의 다단계 아크릴계 중합체는 제1 단계 아크릴계 중합체, 및 제1 단계 아크릴계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된 최종 단계 아크릴계 중합체를 함유하며, 최종 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 함유한다.

[0029] 본원에서 사용되는 용어 "유기-인 단량체"란, 인 함유 단량체를 지칭한다. 유기-인 단량체는 산 형태이거나 아인산기의 염일 수 있다. 유기-인 단량체의 예는 다음을 포함한다:







[0030]

[0031] 상기 식에서, R은 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 또는 비닐기를 함유하는 유기 기이고, R' 및 R"은 H 및 제2 유기 기에서 독립적으로 선택된다. 제2 유기 기는 포화이거나 불포화일 수 있다. 적합한 유기-인 단량체는 디하이드로젠 포스페이트-작용성 단량체, 예컨대 알코올의 디하이드로젠 포스페이트 에스테르 - 알코올은 또한 중합성 비닐 또는 올레핀계 기를 함유함 -, 예컨대 알릴 포스페이트, 비스(하이드록시-메틸)푸마레이트 또는 이타코네이트의 모노- 또는 디포스페이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등을 포함하는 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 포스페이트와 같은 (메트)아크릴산 에스테르의 유도체를 포함한다.

[0032] 다른 적합한 유기-인 단량체는 $CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$를 포함하며, 상기 식에서, R=H 또는 $-CH_3$이고,

R'=알킬이고, n=1 내지 5이고, 예컨대 메타크릴레이트 SIPOMER™ PAM-100, SIPOMER™ PAM-200, SIPOMER™ PAM-400, SIPOMER™ PAM-600 및 아크릴레이트, SIPOMER™ PAM-300(Solvay로부터 입수 가능)이다.

[0033] 다른 적합한 유기-인 단량체는 국제공개 WO 99/25780 A1호에 개시된 포스포네이트 작용성 단량체이며, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 더 적합한 유기-인 단량체는 미국 특허 제4,733,005호에 개시된 1,2-에틸렌계 불포화 (하이드록시)포스피닐알킬 (메트)아크릴레이트 단량체이며, (하이드록시)포스피닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0034] 바람직하게는, 유기-인 단량체는 화학식 $CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, R은 $-CH_3$이고, R'은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이고, n=1이다.

[0035] 최종 단계는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 함유할 수 있다. 최종 단계는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2.5 중량% 이하, 또는 2.0 중량% 이하의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 최종 단계는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.25 내지 5 중량% 미만의 범위의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 함유한다. 보다 바람직하게는, 최종 단계는 최종 단계의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 중량%의 범위의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체의 구조 단위를 함유한다.

[0036] 최종 단계 아크릴계 중합체는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 더 포함한다. 바람직하게는, 최종 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 아릴 (메트)아크릴레이트 또는 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 포함하며, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 알킬은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬기에서 선택된다. 바람직하게는, 최종 단계 중합체는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로펜틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르필 메타크릴레이트, 및 벤질 (메트)아크릴레이트에서 선택되는 하나 이상의 단량체의 구조 단위를 포함한다. 보다 바람직하게는, 최종 단계 아크릴계 중합체는 메틸 메타크릴레이트의 구조 단위를 포함한다.

[0037] 최종 단계 아크릴계 중합체는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 스티렌의 구조 단위를 더 포함할 수 있다. 적합한 치환된 스티렌은 예를 들어 알파-알킬 스티렌(예컨대, 알파-메틸 스티렌)을 포함한다. 존재하는 경우, 하나 이상의 치환되거나 비치환된 스티렌의 구조 단위는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량의 최대 40 중량%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 치환되거나 비치환된 스티렌의 구조 단위는 최종 단계 아크릴계 중합체의 총 중량의 5 중량%, 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 또는 40 중량%를 포함할 수 있다.

[0038] 최종 단계 중합체는 50℃ 이상, 또는 90℃ 이상의 T_g를 가질 수 있다. 최종 단계 중합체는 200℃ 이하, 또는 150℃ 이하의 T_g를 가질 수 있다. 바람직하게는, 최종 단계 중합체는 최종 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로, 50℃ 이상의 T_g를 갖는 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.

[0039] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 2 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 양으로 최종 단계 중합체를 함유할 수 있다. 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 50 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 최종 단계 중합체를 함유할 수 있다.

[0040] 최종 단계는, 직접적으로 제1 단계 아크릴계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성되거나 간접적으로 중간 단계 상에 최종 단계를 형성하여, 제1 단계 아크릴계 중합체 상에 또는 그 주위에 형성된다. 바람직하게는, 최종 단계 아크릴계 중합체는 제1 단계 아크릴계 중합체를 형성하는 데 사용된 그래프트 링커를 통해 제1 단계 아크릴계 중합체에 그래프팅된다.

[0041] 제1 단계 아크릴계 중합체는 하나 이상의 치환되거나 비치환된 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 포함한다. 바람직하게는, 제1 단계 중합체는 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 구조 단위를 포함하며, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체의 알킬은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 및 분지형 알킬기에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 제1 단계는 부틸 아크릴레이트, 에틸 헥실 아크릴레이트(예컨대, 2-에틸 헥실 아크릴레이트), 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 및 이소-옥틸아크릴레이트

에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 구조 단위를 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 제1 단계는 부틸 아크릴레이트 및 에틸 헥실 아크릴레이트에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 구조 단위를 포함한다.

[0042] 제1 단계 아크릴계 중합체는 가교 또는 그래프트 연결 단량체의 존재 하에 중합될 수 있다. 제1 단계 아크릴계 중합체에 유용한 가교 및/또는 그래프트 연결 단량체의 예는 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 프탈레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 제1 단계 아크릴계 중합체는 알릴 메타크릴레이트의 구조 단위를 포함한다. 존재하는 경우, 제1 단계 중합체는 제1 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 가교 또는 그래프트 연결 단량체의 구조 단위를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제1 단계 단량체는 제1 단계 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 5 중량%의 양으로 가교 또는 그래프트 연결 단량체의 구조 단위를 포함한다.

[0043] 바람직하게는, 제1 단계 중합체는 40℃ 이하, 20℃ 이하, 0℃ 이하, -20℃ 이하, 또는 -35℃ 이하, 또는 -50℃ 이하의 T_g를 갖는다. 제1 단계 중합체는 바람직하게는 -150℃ 이상, 또는 -100℃ 이상의 T_g를 갖는다.

[0044] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 제1 단계 중합체를 함유할 수 있다. 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하, 또는 95 중량% 이하의 양으로 제1 단계 중합체를 함유할 수 있다.

[0045] 제1 단계 아크릴계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 더 포함할 수 있다. 제1 단계 아크릴계 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체는 최종 단계 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 제1 단계 아크릴계 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체 및 최종 단계 아크릴계 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체는 동일하다. 이론에 기대고자 하는 바 없이, 제1 단계 아크릴계 중합체와 최종 단계 아크릴계 중합체 둘 모두에 유기-인 단량체를 혼입하면 가연성을 더 개선할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0046] 존재하는 경우, 제1 단계 아크릴계 중합체 내 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위는 제1 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 제1 단계는 제1 단계 중합체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다.

[0047] 제1 단계 중합체 대 최종 단계 중합체의 중량비는 예를 들어 0.1:1 이상, 또는 0.2:1 이상, 또는 0.4:1 이상, 또는 1:1 이상, 또는 1.5:1 이상, 또는 3:1 이상, 또는 4:1 이상의 범위일 수 있다. 제1 단계 중합체 대 최종 단계 중합체의 중량비는 예를 들어 50:1 이하, 또는 25:1 이하, 또는 20:1 이하의 범위일 수 있다.

[0048] 다단계 중합체는 하나 이상의 중간 단계 중합체를 함유할 수 있다. 중간 단계 중합체의 총 합계는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 중간 단계 중합체의 총 합계는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 다단계 중합체의 최종 단계 중합체와 같이, 하나 이상의 중간 단계 중합체는 또한 하나 이상의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 공정에서, 다단계 중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조에 의해 단리되어 분말을 형성한다. 바람직하게는, 다단계 중합체 라텍스는 응고에 의해 단리된다.

[0050] 존재하는 경우, 유기-인 비누는 응고될 때 다단계 중합체의 표면 상에 잔류할 수 있다. 적합한 응고 방법은 예를 들어 2가 양이온에 의한 응고를 포함한다.

[0051] 적합한 2가 양이온은 예를 들어 2가 금속 양이온 및 알칼리 토류 양이온을 포함한다. 적합한 2가 양이온은 예를 들어 칼슘(+2), 코발트(+2), 구리(+2), 철(+2), 마그네슘(+2), 아연(+2), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 다가 양이온은 칼슘(+2) 및 마그네슘(+2)에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 존재하는 모든 2가 양이온은 칼슘(+2), 또는 마그네슘(+2), 또는 이들의 혼합물이다. 보다 더 바람직하게는, 2가 양이온은 칼슘(+2)을 포함한다. 2가 양이온은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 예를 들어 10 중량 ppm 이상, 또는 30 중량 ppm 이상, 또는 100 중량 ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 2가 양이온은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 예를 들어 3 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.3 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 조성물에 존재하는 2가 양이온의 대부분 또는 전부는 수불용성 포스페이트 염의 형태이다. 수불용성 포스페이트 염의 형태로 존재하는 2가 양이온의 몰량은 조성물에 존재하는 2가 양이온의 총 몰을 기준으로 예를 들어 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상, 또는 100%일 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 단리된 중합체와 함께 잔존하는 물의 대부분 또는 전부는 하기 작업 중 하나 이상에 의해 단리된 중합체로부터 제거된다: 여과(예를 들어, 진공 여과 포함) 및/또는 원심분리. 단리된 중합체는 선택적으로 물로 1회 이상 세척될 수 있다. 응고된 중합체는 복합 구조이며, 물이 응고된 중합체의 모든 부분과 용이하게 접촉할 수 없는 것으로 알려져 있다. 이론에 기대고자 하는 바 없이, 유의한 양의 2가 양이온 및 잔류 유기-인 비누가 남겨질 것으로 예상된다. 따라서, 본 발명의 조성물은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 50 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상의 양으로 유기-인 비누를 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 10,000 ppm 이하, 또는 7,500 ppm 이하 또는 5,000 ppm 이하의 양으로 유기-인 비누를 함유할 수 있다.

[0054] 바람직하게는, 건조된 다단계 중합체는 건조된 다단계 중합체의 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 물 함량을 갖는다.

[0055] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 안정화제는 예를 들어 라디칼 스캐빈저, 과산화물 분해제, 및 금속 불활성화제를 포함한다. 적합한 라디칼 스캐빈저는 예를 들어 힌더드 페놀(예컨대, 하이드록실기가 부착되는 탄소 원자에 인접한 방향족 고리의 각각의 탄소 원자에 부착된 3차 부틸기를 갖는 것들), 2차 방향족 아민, 힌더드 아민, 하이드록실아민, 및 벤조푸라논을 포함한다. 적합한 과산화물 분해제는 예를 들어 유기 설파이드(예컨대, 2가 황 화합물, 예컨대 티오도프로피온산의 에스테르), 인산(H_3PO_3)의 에스테르, 및 하이드록실 아민을 포함한다. 적합한 금속 불활성화제는 예를 들어 킬레이트제(예컨대, 에틸렌디아민테트라아세트산)를 포함한다.

[0056] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 일 양태는 다단계 중합체 조성물 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물에서 충격 개질제로서 본원에 기재된 중합체 조성물을 활용한다. 다단계 아크릴계 중합체 분말과 매트릭스 수지의 혼합물이 혼합되고 용융되고 고체 물품으로 형성된 후, 해당 물품의 내충격성은 다단계 중합체와 혼합되지 않았던 매트릭스 수지로 제조된 동일한 고체 물품보다 더 양호할 것이다. 다단계 중합체는 고체 형태, 예컨대 펠릿 또는 분말 또는 이들의 혼합물로 제공될 수 있다. 매트릭스 수지는 또한 고체 형태, 예컨대 펠릿 또는 분말 또는 이들의 혼합물로 제공될 수 있다. 고체 다단계 아크릴계 중합체 분말은 실온(20℃) 또는 승온(예컨대, 30℃ 내지 90℃)에서 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 대안적으로, 고체 다단계 아크릴계 중합체 분말은 예컨대 압출기 또는 기타 용융 혼합기 내에서 용융된 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 고체 다단계 아크릴계 중합체 분말은 또한 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있고, 고체 혼합물은 이어서 매트릭스 수지를 용융시키기에 충분하게 가열될 수 있고, 혼합물은 예컨대 압출기 또는 기타 용융 가공 장치 내에서 더 혼합될 수 있다.

[0057] 매트릭스 수지 대 본 발명의 다단계 아크릴계 중합체 분말의 중량비는 예를 들어 1:1 이상, 또는 1.1:1 이상, 또는 2.3:1 이상, 또는 4:1 이상, 또는 9:1 이상, 또는 19:1 이상, 또는 49:1 이상, 또는 99:1 이상의 범위일 수 있다.

[0058] 적합한 매트릭스 수지는 예를 들어 폴리올레핀, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 아세테이트), 아크릴계 중합체, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리아미드를 포함한다. 바람직하게는, 매트릭스 수지는 적어도 하나의 폴리카르보네이트를 함유한다. 적합한 폴리카르보네이트는 예를 들어 비스페놀 A("BPA")로부터 유래된 중합 단위의 동종중합체 및 하나 이상의 다른 중합 단위와 함께 BPA의 중합 단위를 포함하는 공중합체도 포함한다.

[0059] 매트릭스 수지는 적어도 하나의 폴리에스테르를 함유할 수 있다. 적합한 폴리에스테르는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

[0060] 매트릭스 수지는 중합체 블렌드를 함유할 수 있다. 중합체의 적합한 블렌드는 예를 들어 폴리카르보네이트와 스티렌 수지의 배합물 및 폴리카르보네이트와 폴리에스테르의 블렌드를 포함한다. 적합한 스티렌 수지는 예를 들어 폴리스티렌 및 스티렌과 다른 단량체, 예컨대 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌("ABS") 수지의 공중합체를 포함한다.

[0061] 다단계 아크릴계 중합체 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물은 혼합물에 첨가되는 하나 이상의 추가적인 재료를 함유할 수 있다. 임의의 하나 이상의 이러한 추가적인 재료는 모든 재료의 최종 혼합물의 형

성 이전에 다단계 중합체 또는 매트릭스 수지에 첨가될 수 있다. 매트릭스 수지가 고체 형태 또는 용융 형태일 때, 각각의 추가적인 재료(사용되는 경우)는 (단독으로 또는 서로 조합하여 그리고/또는 다단계 중합체와 조합하여) 매트릭스 수지에 첨가될 수 있다. 적합한 추가적인 재료는 예를 들어 염료, 착색제, 안료, 카본 블랙, 충전제, 섬유, 윤활제(예컨대, 몬탄 왁스), 난연제(예컨대, 붕산염, 삼산화안티몬, 또는 몰리브데이트), 및 본 발명의 다단계 중합체가 아닌 다른 충격 개질제를 포함한다.

[0062] 매트릭스 수지 조성물은 예를 들어 필름 취입, 프로파일 압출, 성형, 기타 방법, 또는 이들의 조합에 의해 유용한 물품을 형성하는 데 사용될 수 있다. 성형 방법은 예를 들어 취입 성형, 사출 성형, 압축 성형, 기타 성형 방법, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0063] 본 발명의 다단계 중합체는 매트릭스 수지 조성물의 가연성의 유의한 개선을 제공할 수 있다.

[0064] 이제, 본 발명의 일부 실시형태가 다음 실시예에서 상세하게 설명될 것이다.

[0065] **실시예**

[0066] ***다단계 아크릴계 중합체의 제조***

[0067] 기계식 교반기, 온도계, 응축기, 및 전기 가열 맨틀이 장착된 5 리터, 4구 둥근 바닥 플라스크에 1873 g의 탈이온수, 1.5 g의 사나트륨 피로포스페이트, 및 0.2 g의 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트를 충전하였다. 반응기 내용물을 질소로 스파징하고, 교반하면서 45℃로 가열하였다. 별도의 용기에서, 91 g의 부틸 아크릴레이트와 30 g의 2-에틸 헥실 아크릴레이트와 1 g의 알릴 메타크릴레이트를 혼합하였다. 이어서, 단량체 혼합물을 1 샷(shot)으로 케틀(kettle)에 첨가하였다. 이후 즉시 0.3 g의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.25 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 첨가하였다. 반응 발열이 완료될 때까지 반응 내용물을 유지한 후, 반응 내용물을 50℃로 올리고, 91 g의 부틸 아크릴레이트, 30 g의 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 및 1 g의 알릴 메타크릴레이트로 구성된 혼합물을 첨가한 다음, 0.1 g의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.1 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 첨가하였다. 반응 발열이 완료될 때까지 반응 내용물을 유지한 다음, 2.0 g의 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트를 반응기에 첨가한 후, 반응 내용물을 다시 50℃로 올렸다. 이어서, 327 g의 부틸 아크릴레이트, 109 g의 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 3 g의 알릴 메타크릴레이트로 구성된 혼합물을 첨가한 다음, 0.3 g의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.3 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 첨가하였다. 반응 발열이 완료될 때까지 반응 내용물을 유지한 다음, 4.0 g의 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트를 반응기에 첨가하고, 반응 내용물을 다시 50℃로 올렸다. 이어서, 327 g의 부틸 아크릴레이트, 109 g의 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 3 g의 알릴 메타크릴레이트로 구성된 혼합물을 첨가한 다음, 0.3 g의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.3 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 첨가하였다. 반응 발열이 완료될 때까지 반응 내용물을 유지한 후, 0.1 g tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.1 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트로 구성된 산화환원 반응쌍을 첨가한 다음, 1.3 g의 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트를 첨가하고, 20분의 기간 동안 유지하였다. 반응 내용물을 다시 50℃로 올린 후, 97 g의 메틸 메타크릴레이트를 반응기에 첨가한 다음, 0.3 g의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 0.3 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트를 첨가하였다. 발열이 완료된 후, 반응 내용물을 10분 동안 유지하였다. 유지 후, 팩아웃(pack out) 전에 배치를 40℃로 냉각시켰으며, 이때 에멀션은 특성분석되어 308 nm의 입자 크기 및 34.9%의 고형분을 갖는 것으로 측정되었다.

[0068] 포스페이트 단량체(SIPOMER™ PAM-600, 포스포에틸 메타크릴레이트)가 코어에 첨가된 실시예의 경우, 충전물의 절반을 세번째 및 네번째 단량체 혼합물 첨가에 각각 사용하고, 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트를 활성 기준으로 유기인 비누로 대체하였다. 포스페이트 단량체가 쉘에 첨가된 실시예에서, 충전물은 상응하는 양의 메틸 메타크릴레이트를 대체하였다.

[0069] 대조군 샘플(비교예 1) 및 본 발명의 샘플(실시예 1 내지 실시예 4)을 하기 표 1에 따른 조성물을 사용하여 제조하였으며, 값은 제1 단계 아크릴계 중합체 내 단량체의 중량%로 제공된다.

[0070] ***다단계 아크릴계 중합체의 응고***

[0071] 산화방지 에멀션 제조

[0072] 250 ml 플라스틱 용기에 1.5 g의 Dowfax 2A1(25%), 12.7 g의 Irganox 1076, 및 70.9 g의 탈이온수를 첨가하였다. 혼합물을 60℃로 가열하고, 10,000 rpm에서 5분 동안 균질화하였다.

[0073] 에멀션 제조

[0074] 1 L의 병에 85.1 g탈이온수로 30% TS로 희석된 481.6 g의 에멀션(CP7605 - "제1 비교예", EXL-2390 대조군)을 첨가하고, 수조 내에서 51℃로 가열하였다. 목표 온도에 다다르면, 희석된 에멀션에 34.2 g의 상기 열거된 산화방지 에멀션을 첨가하고, 철저히 혼합하였다. 에멀션을 응고가 준비될 때까지 51℃에서 저장하였다.

[0075] 응고

[0076] 3 리터 비커에 4.76 g의 염화칼슘 분말 및 1133.3 g의 탈이온수를 첨가하였다. 비커 내용물을 350 rpm에서 교반하면서 51℃로 가열하였다. 내용물이 51℃에 도달할 때, 상기 예열된 에멀션을 45 내지 60초에 걸쳐 천천히 비커에 첨가하였다. 이로 인해 혼합물은 수상과 고체 중합체상으로 상 분리되었다. 79.3 g의 10% 염화칼슘 수용액을 첨가하여 응고를 완료하였다. 1분 후, 30.6 g의 K-120(10% TS로 희석됨)을 천천히 비커에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 81℃로 가열하고, 81℃에서 30분 동안 유지하였다. 유지 후, 혼합물을 냉각시키고, 탈수시키고, 뷰흐너 깔때기에서 세척하였다. 여과액 전도도가 30 μS/m 미만일 때까지, 샘플을 탈이온수로 세척한 다음, 탈수시켰다. 탈수 후, 수득한 습윤케이크를 포스페이트 분무로 처리하였다. 포스페이트 분무는 0.9 g의 6% 인산일나트륨 용액 및 7.43 g의 20% 인산이나트륨 용액으로 구성되었다. 샘플을 65℃에서 밤새 진공 오븐 내에서 건조하였다. 분말의 입자 크기를 Malvern Mastersizer 2000에서 측정한다.

[0077] 다른 실시예에서는, 상기 공정이 수정되어, 첨가되는 추가적 성분이 혼입되었다.

[0078] [표 1]

	비교예 1(중량%)	실시예 1(중량%)	실시예 2(중량%)	실시예 3(중량%)	실시예 4(중량%)
제 1 단계:					
부틸 아크릴레이트	74.5	74.5	74.5	72.5	72.5
2-에틸 헥실 아크릴레이트	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8
알릴 메타크릴레이트	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
PAM-600	0	0	0	2	2
최종 단계:					
메틸 메타크릴레이트	100	98	98	98	98
PAM-600	0	2	2	2	2

[0079]

[0080] **비교예 2**

[0081] ***비교 중합체 조성물 M732의 제조***

[0082] 본 발명의 다단계 아크릴계 중합체 분말을 난연 특성을 갖는 상업적으로 입수 가능한 충격 개질제, Kaneka Corporation에 의해 제조된 상품명 M-732와 비교하였다. M-732의 고무 성분은 코어/쉘 유형의 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 공중합체이다.

[0083] ***폴리카르보네이트 제형***

[0084] 폴리카르보네이트 제형을 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3의 다단계 아크릴계 중합체 분말(AIM: acrylic polymer powder) 및 비교예 2의 M732 분말(MBS)로 제조하였다. 표 1에 따른 제형을 압출기 내에서 컴파운딩(compound)하여 사출 성형을 위한 펠릿을 생성하였다.

[0085] [표 2]

제형	설명	로딩 수준
PC (LEXAN 141)	MFI 10 g/10min	최대 100%
MBS/AIM	충격 개질제	2.5%
퍼플루오로 설포네이트	난연제	0.1%
적하 방지제	PTFE 50% MB	0.50%
Irganox 1076	BASF AO	0.10%
Irgafos 168	BASF AO	0.10%

[0086]

[0087] PC Lexan 141: SABIC으로부터의 폴리카르보네이트

[0088] AIM/MBS: 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1의 AIM 분말 또는 비교예 2의 M732 분말

[0089] FR-2025a: 3M으로부터의 100% 칼륨 퍼플루오로부탄 설포네이트

[0090] IRGANOX® 1076 및 IRGANOX® 168: BASF로부터의 산화방지제

[0091] 폴리카르보네이트 제형을 사출 성형하여 UL 94 가연성 시험 방법을 사용한 가연성 시험을 위한 이중 말단-게이트화(double end-gated) 1.5 mm ASTM 연소 바를 형성하였다. 사출 성형 조건은 하기 표 3에 나타나 있다.

[0092] [표 3]

배럴 온도 (구역 1, 2, 3, 4, 노즐)	°F	525 직선 프로파일
몰드 온도	°F	120
유지 시간	s	6
유지 압력	psi	17500
냉각 시간	s	18
배압	psi	1000
스크류 속도	rpm	25
사출 속도	cc/s	65
쿠션	cc	11
트랜스퍼(transfer)	cc	13
샷 크기	cc	36
석 백(suck back)	cc	1

[0093]

[0094] UL 94 시험 결과는 도 1의 그래프에 나타나 있으며, 이는 5개의 바에 대한 토치 이후 총 연소 시간을 나타낸다. 도 1의 그래프에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4의 다단계 아크릴계 분말 제형은 UL 94 시험에 대해 잘 수행하였으며, 각각의 샘플은 V-1 등급 이상을 받았다. 실시예 4는 UL 94 시험에서 가연성에 대해 V-0 등급을 받았고, 이는 비교예 1에 비해 개선된 것이며, 비교예 2와 비교하여 유의미하게 더 양호한 t2 및 t1+t2 연소시간을 가졌다.

[0095] 노치형 아이조드 충격 결과는 하기 표 4에 나타나 있다. 표 4에서 보이는 바와 같이, 발명예의 충격 강도는 비교예 2에 비해 개선을 입증하였다.

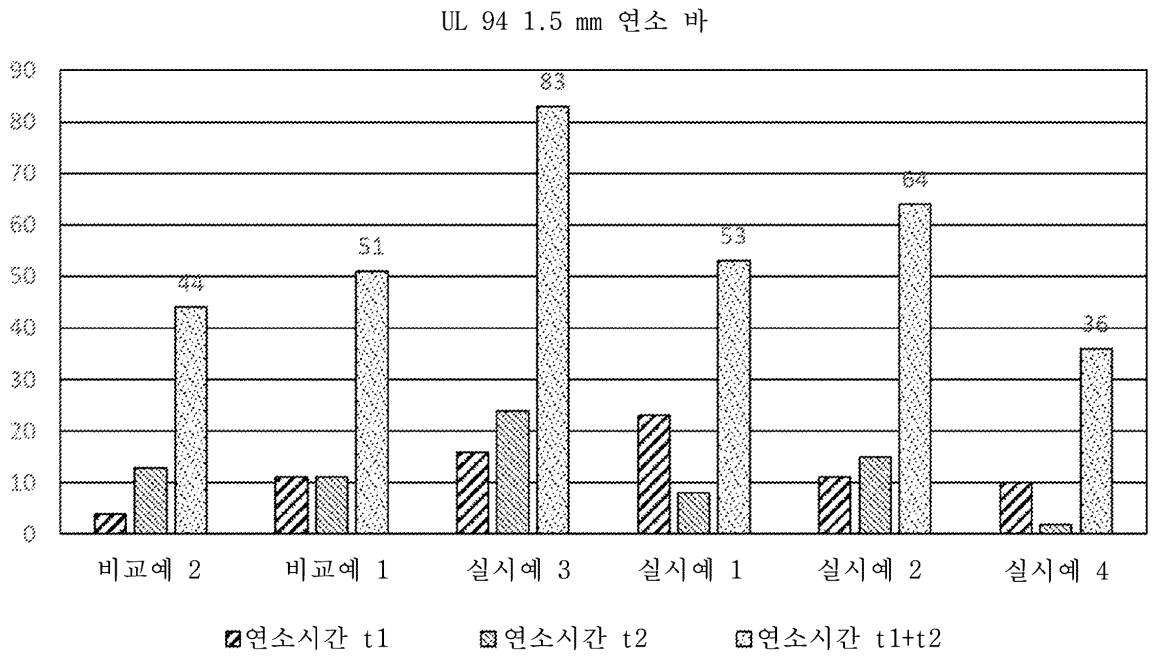
[0096] [표 4]

[0097]

샘플 ID	UL	충격 강도[Ft-lbf/in]			입자 크기 합성(nm)
		-20°C	0°C	RT	
비교예 1	V-1	11.37	14.41	15.95	308
실시예 1	V-1	8.30	14.46	14.74	168
실시예 2	V-1	9.92	14.66	14.86	124
실시예 3	V-1	2.58	3.3	13.27	190
실시예 4	V-0	2.40	3.33	14.40	240
비교예 2	V-0	2.73	5.14	13.23	-

도면

도면1


UL 94 1.5 ㎜ 연소 바
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
44
51
83
53
64
36
비교예 2
비교예 1
실시예 3
실시예 1
실시예 2
실시예 4
연소시간 t1
연소시간 t2
연소시간 t1+t2