



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0113842
(43) 공개일자 2024년07월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 279/02</i> (2006.01) <i>C08F 212/08</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/14</i> (2006.01) <i>C08F 230/02</i> (2006.01)
 <i>C08L 51/04</i> (2006.01) <i>C08L 69/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 279/02</i> (2013.01)
 <i>C08F 212/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7022120
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월07일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년07월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2022/052070
 (87) 국제공개번호 WO 2023/107524
 국제공개일자 2023년06월15일
 (30) 우선권주장
 63/287,157 2021년12월08일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 롭 앤드 하스 캄파니
 미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400</p> <p>(72) 발명자
 뤼, 푸
 미국 19426 펜실베이니아, 칼리지빌 아콜라 로드 400
 윌스, 모리스
 미국 19152 펜실베이니아, 필라델피아 랭던 스트리트 8398
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장훈</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **마지막 스테이지에 유기-인을 갖는 다단계 층격 개질제**

(57) 요약

(a) 최초 스테이지 중합체, 및 (b) 마지막 스테이지 중합체를 포함하는 다단계 중합체 조성물로서, 마지막 스테이지 중합체가 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함하는 다단계 중합체 조성물이 제공된다. 적어도 하나의 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염이다. 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 대 스티렌 단량체의 중량비는 50:50 내지 90:10의 범위이다. 또한 상기 중합체 조성물 및 매트릭스 수지를 포함하는 매트릭스 수지 조성물, 및 다단계 중합체 조성물의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/14 (2013.01)

C08F 230/02 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

(72) 발명자

로어바흐, 윌리엄

미국 18944 펜실베이니아, 퍼카시 틴스맨 드라이브
322

캐셀메이어, 마크 에이.

미국 19426 펜실베이니아, 칼리지빌 아콜라 로드
400

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 다단계 중합체 조성물:

(a) 최초 스테이지 중합체; 및

(b) 마지막 스테이지 중합체, 여기서 마지막 스테이지 중합체는 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 적어도 하나의 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염이고, 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 대 스티렌 단량체의 중량비는 5:95 내지 95:5의 범위임.

청구항 2

제1항에 있어서, 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 대 스티렌 단량체의 중량비가 10:90 내지 90:10의 범위인, 중합체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기-인 단량체가 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 의 화합물이고, 여기서 $\text{R}=\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{알킬}$, 및 $n=1$ 내지 5인, 중합체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, R 이 $-\text{CH}_3$ 이고, R' 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기인, 중합체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유기-인 단량체가 마지막 스테이지 중합체의 총 중량에 비해 0.5 내지 20 중량%의 범위의 양으로 마지막 스테이지 중합체에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 유기-인 단량체가 마지막 스테이지 중합체의 총 중량에 비해 2 내지 10 중량%의 범위의 양으로 마지막 스테이지 중합체에 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체가 메틸 메타크릴레이트를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

최초 스테이지 중합체가 부타디엔으로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 최초 스테이지 중합체가 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함하고, 최초 스테이지 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체가 마지막 스테이지 중합체의 적어도 하나의 유기-인 단량체와 동일 또는 상이한, 중합체 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 최초 스테이지 중합체가 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 98 중량%의 양으로 존재하고, 마지막 스테이지 중합체가 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 50 중

량%의 양으로 존재하는, 중합체 조성물.

청구항 11

하나 이상의 매트릭스 수지 및 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 다단계 중합체 조성물을 혼합하는 것을 포함하는 매트릭스 수지 조성물.

청구항 12

최초 스테이지 중합체의 존재 하에 마지막 스테이지 중합체를 에멀전 중합하는 것을 포함하는 다단계 중합체 조성물의 제조 방법으로서, 마지막 스테이지 중합체의 에멀전 중합이 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 4의 pH의 적어도 하나의 유기-인 단량체를 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하고, 적어도 하나의 유기-인 단량체가 산 형태 또는 아인산 기의 염인, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 유기-인 단량체가 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 의 화합물이고, 여기서 $\text{R}=\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{알킬}$, 및 $n=1$ 내지 5인, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, R 이 $-\text{CH}_3$ 이고, R' 이 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 충격 개질제로서 유용한 다단계(multistage) 중합체 조성물에 관한 것이다. 조성물은 마지막 스테이지(stage) 중합체에 중합된 유기-인 단량체를 함유한다.

배경 기술

[0002] 제품의 제조에 있어서, 제조의 용이성뿐만 아니라 경량화, 즉 제품 중량의 감소를 달성하려는 일반적인 요구가 존재한다. 이러한 목적 둘 모두는 금속 또는 세라믹의 사용에 비해 플라스틱의 사용을 통해 달성된다. 한편, 일반적으로 제조된 물품은 가연성이 낮은 것 내지 가연성이 없는 것이 바람직한데, 이는 금속 또는 세라믹의 사용에 의해 제공되지만 일반적으로 플라스틱의 사용에 의해서는 제공되지 않는다.

[0003] 최근, 개선된(즉, 더 낮은) 수준의 가연성을 갖는 플라스틱 제형이 개발되었다. 일반적으로, 이러한 제형은 점적 방지 첨가제 이외에 높은 수준의 난연성 첨가제를 함유한다. 이러한 제형은 전기 물품뿐만 아니라 자동차 후드 하에서의 사용을 위한 물품의 제조에서의 이의 사용을 가능하게 하는 UL(Underwriter Laboratories)에 의해 지정된 특정 기준을 달성할 수 있었다.

[0004] 이러한 플라스틱 제형은 일반적으로 사용 시의 상당한 충격 강도의 요건을 갖는다. 그러나, 더 낮은 가연성을 달성하는 데 사용된 첨가제는 전형적으로 성형품의 충격 강도를 감소시킨다. 필요한 수준의 충격 강도를 달성하기 위해 이러한 제형에 코어 셸 중합체 충격 개질제를 첨가하는 것이 매우 통상적이다. 그러나, 이러한 코어 셸 충격 개질제를 제조하는 데 사용되는 중합체는 높은 가연성일 수 있고, 제형에 이용된 양과 직접적 상관관계로 제형의 가연성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 플라스틱 제형의 영역에서의 과제 - 충격 강도와 가연성의 적절한 균형의 달성이 존재한다.

[0005] 미국 특허 제5,219,907호는 셸의 일부로서 포스페이트 단량체를 함유하는 코어 셸 에멀전 중합체의 사용을 개시하고 있고, 여기서 코어 셸 중합체는 폴리카르보네이트 제형에서 사용될 수 있다. 포스페이트 단량체는 포스페이트 기 상에 할로젠-비함유 C_1-C_8 알킬 또는 할로젠 비함유 비치환 또는 치환된 C_6-C_{20} 아릴 치환기를 필요로 한다. 충격 개질제는 폴리카르보네이트 제형에서 5 내지 40%로 사용되어야 한다.

[0006] 유럽 특허 EP 0 663 410호는 개선된 가연성을 제공하기 위한 셸에 배치된 고농도의 인 단량체의 사용을 개시하고 있다. 인 단량체는 포스페이트 기 상에 알킬 또는 아릴 치환기를 필요로 한다. 인 단량체는 최종 중합체의 총 중량을 기준으로 15 내지 25 중량%의 범위의 양으로 존재한다.

[0007] 미국 특허 제6,710,161호는 포스포에틸 메타크릴레이트(PEM)로 제조된 아크릴 중합체를 개시하고 있다. 그러나, 2 미만의 pH는 PEM과 아크릴 중합체의 공중합에 필요하다. 더 높은 pH에서, PEM은 너무 수용성이고 혈청상에서 호모-폴리PEM으로서 끝나는 중화된 형태이고, 이는 라텍스의 응고(coagulation) 또는 응집을 야기할 수 있다는 것이 제안된다.

[0008] 미국 특허 제9,346,970호는 비닐 아세테이트 중합체 및 통상적 에멀전 중합에서 PEM으로 제조되는 부틸 아크릴레이트와의 공중합체를 개시하고 있다. 비닐 아세테이트는 낮은 pH에서 빠르게 가수분해되고, 미국 특허 제6,710,161호에 요구된 조건에 따라 중합될 수 없다. 비닐 아세테이트는 혈청에서 호모-폴리PEM의 생성 없이 5 내지 7의 범위의 pH에서 백본 중합체에 성공적으로 혼입되었다. 비닐 아세테이트의 독특한 거동은 이의 높은 수용해도 및 부틸 아크릴레이트 및 PEM과의 매우 상이한 비닐 공중합체 반응성 비율로 인한 것으로 여겨진다.

[0009] 따라서, 선행 기술의 단점, 즉 알킬 또는 아릴 치환된 포스페이트 단량체의 사용 또는 높은 산성 조건의 사용을 겪지 않는 신규한 방법 및 충격 개질제 중합체 조성물을 개발하는 것을 필요로 한다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 한 양태는 하기를 포함하는 다단계 중합체 조성물을 제공한다: (a) 최초 스테이지 중합체; 및 (b) 마지막 스테이지 중합체. 마지막 스테이지 중합체는 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 적어도 하나의 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염이다.

[0011] 또 다른 양태에서, 본 발명은 (A) (i) 최초 스테이지 중합체, 및 (ii) 마지막 스테이지 중합체를 포함하는 다단계 중합체 조성물, 및 (B) 하나 이상의 매트릭스 수지를 포함하는 매트릭스 수지 조성물을 제공한다. 마지막 스테이지 중합체는 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 적어도 하나의 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염이다.

[0012] 보다 또 다른 양태에서, 본 발명은 최초 스테이지 중합체의 존재 하에 마지막 스테이지 중합체를 에멀전 중합하는 것을 포함하는 다단계 중합체 조성물의 제조 방법을 제공하고, 여기서 마지막 스테이지 중합체의 에멀전 중합은 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 스티렌 단량체, 및 적어도 4의 pH의 적어도 하나의 유기-인 단량체를 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 것을 포함하고, 적어도 하나의 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명자들은 놀랍게도, 산 형태 또는 아인산 기의 염으로서의 유기-인 단량체가 이전에 가능한 것으로 여겨진 것보다 더 높은 pH에서 다단계 중합체의 마지막 스테이지에 혼입될 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이러한 결과는 높은 산성 조건이 상기 단량체를 혼입하는 데 필요하다는 것이 통상적으로 이해되기 때문에 놀랍다. 본 발명자들은 본 발명의 다단계 중합체 조성물이 더 높은 pH 조건에서 개선된 안정성을 갖는다는 것을 관찰하였다. 유기-인 단량체의 혼입은 유의하게 개선된 가연성을 제공하는 것으로 예상된다.

[0014] 본원에서 사용된, 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합함으로써 제조된 중합체성 화합물을 나타낸다. 일반 용어 "중합체"는 용어 "단독중합체", "공중합체", "삼원중합체" 및 "수지"를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "~로부터 유래된 중합 단위"는 중합 기술에 따라 합성되는 중합체 분자를 나타내고, 여기서 생성물 중합체는 중합 반응을 위한 출발 물질인 구성 단량체 "로부터 유래된 중합 단위"를 함유한다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 나타내고, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴 또는 이들의 조합을 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "치환된"은 적어도 하나의 부착된 화학 기, 예를 들어 알킬 기, 알케닐 기, 비닐 기, 히드록실 기, 카르복실산 기, 다른 관능기 및 이들의 조합을 갖는 것을 나타낸다.

[0015] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "유기-인"은 인을 함유하는 유기 화합물을 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "포스페이트"는 인 및 산소 원자로 구성된 음이온을 나타낸다. 오르토포스페이트(PO_4^{3-}), 폴리포스페이트($\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}^{-(n+2)}$, 여기서 n은 2 이상임), 및 메타포스페이트(화학식 $\text{P}_m\text{O}_{3m}^{--m}$ 을 갖는 원형 음이온(circular anion), 여기서 m은 2 이상임)가 포함된다. 본원에서 사용된 바와 같은, "알칼리성 포스페이트"는 알칼리 금속

양이온과 포스페이트 음이온의 염을 나타낸다. 알칼리성 포스페이트는 알칼리 금속 오르토포스페이트, 알칼리 금속 폴리포스페이트 및 알칼리 금속 메타포스페이트를 포함한다. 알칼리성 포스페이트는 또한 예를 들어 1나트륨 디히드로젠 포스페이트 및 2나트륨 히드로젠 포스페이트와 같은 오르토포인산의 부분적으로 중화된 염을 포함하는 포스페이트 산의 부분적으로 중화된 염을 포함한다.

[0016] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "다단계 중합체"는 단계 또는 스테이지로 다중 중합체를 형성(즉, 중합)함으로써 제조되는 중합체를 나타낸다. 다단계 중합체는 둘 이상의 스테이지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 다단계 중합체는 제1 스테이지 및 제1 스테이지 상에 형성된 제2 스테이지를 포함하는 2개의 스테이지를 포함할 수 있다. 대안적으로, 다단계 중합체는 제1 스테이지, 하나 이상의 중간 스테이지, 및 이후 최종 스테이지를 포함할 수 있고, 여기서 최종 스테이지는 다단계 중합체의 최외각 층을 형성한다. 제1 중합체, 소위 "제1 스테이지 중합체" 또는 "최초 스테이지 중합체"는 다단계 중합체의 코어를 형성할 수 있다. 이후, 최초 스테이지 중합체의 존재 하에, 다단계 중합체의 중간 스테이지 또는 최종 스테이지일 수 있는 "마지막 스테이지"로 칭해지는 추가적 중합체는 최초 스테이지 중합체 상에 형성된다. 다단계 중합체는 마지막 스테이지 중합체 이전 또는 이후에 형성될 수 있는 추가적 스테이지를 포함할 수 있다. 각각의 중간 스테이지는 그 중간 스테이지 직전 스테이지의 중합으로부터 야기된 중합체의 존재 하에 형성된다. 각각의 후속 스테이지가 이전 스테이지로부터 남은 각각의 입자 주변에 부분적 또는 완전한 셸을 형성하는 상기 실시형태에서, 야기되는 다단계 중합체는 "코어/셸" 중합체로서 알려져 있고, 여기서 최초 스테이지 중합체는 코어를 포함하고 각각의 후속 스테이지는 이전 스테이지와 함께 최종 스테이지 상에 셸을 포함하여 최외각 셸을 형성한다. 따라서, 마지막 스테이지 중합체는 코어/셸 다단계 중합체에서 셸의 적어도 일부를 포함할 것이다.

[0017] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "중량 평균 분자량" 또는 " M_w "는 ASTM D5296-11(2011)에 따른 폴리스티렌 보정 표준에 대한 아크릴 중합체에 관한, 그리고 이동상 및 회석제로서 테트라히드로푸란("THF")을 사용하는, 겔 투과 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정된 중합체의 중량 평균 분자량을 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "중합체의 중량"은 중합체의 건조 중량을 의미한다.

[0018] 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "유리 전이 온도" 또는 " T_g "는 그 온도 이상에서 유리질 중합체가 중합체 사슬의 분절 움직임을 겪을 온도를 나타낸다. 공중합체의 유리 전이 온도는 하기와 같은 폭스(Fox) 방정식(문헌 [Bulletin of the American Physical Society, 1 (3) Page 123 (1956)] 참조)에 의해 추정될 수 있다:

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

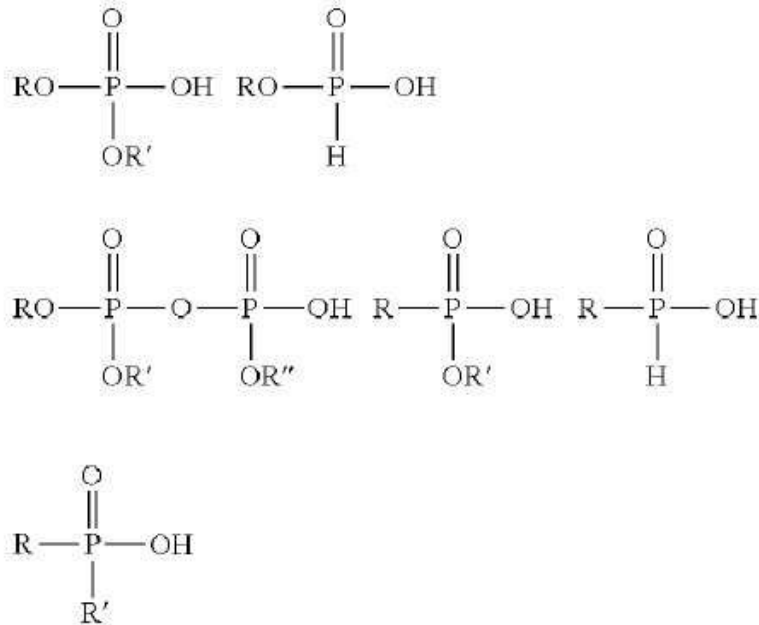
[0020] 공중합체의 경우, w_1 및 w_2 는 2개의 공단량체의 중량 분율을 나타내고, $T_{g(1)}$ 및 $T_{g(2)}$ 는 단량체로부터 제조된 2개의 상응하는 단독중합체의 유리 전이 온도를 나타낸다. 3개 이상의 단량체를 함유하는 중합체의 경우, 추가적 항이 추가된다($w_n/T_{g(n)}$). 단독중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어 문헌["Polymer Handbook," edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾을 수 있다. 중합체의 T_g 는 또한 다양한 기술, 예컨대 예를 들어 시차 주사 열량계("DSC")에 의해 측정될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은, 구절 "계산된 T_g "는 폭스 방정식에 의해 계산된 유리 전이 온도를 의미할 것이다. 다단계 중합체의 T_g 가 측정될 때, 하나 초과의 T_g 가 관찰될 수 있다. 다단계 중합체의 한 스테이지에 대해 관찰된 T_g 는 그 스테이지를 형성하는 중합체의 특징인 T_g 와 동일할 수 있다(즉, 그 스테이지를 형성하는 중합체가 형성되는 경우 관찰되고 다른 스테이지로부터의 단리에서 측정될 T_g). 단량체가 특정 T_g 를 갖는 것으로 이야기되는 경우, 그 단량체로부터 제조된 단독중합체는 그 T_g 를 갖는다는 것을 의미한다.

[0021] 화합물은 20℃에서 물에 용해될 수 있는 그 화합물의 양이 물 100 ml당 화합물 5 g이상인 경우 본원에서 "수용성"으로 간주된다. 화합물은 20℃에서 물에 용해될 수 있는 그 화합물의 양이 물 100 ml당 화합물 0.5 g 이하인 경우 본원에서 "수불용성"으로 간주된다. 20℃에서 물에 용해될 수 있는 화합물의 양이 물 100 ml당 0.5 g 내지 5 g인 경우, 그 화합물은 본원에서 "부분적으로 수용성"이라고 한다.

[0022] 본원에서 사용된 바와 같은, "중합체 조성물이 특정 물질을 거의 또는 전혀 함유하지 않음"이 언급되는 경우, 이는 중합체 조성물이 그 물질을 전혀 함유하지 않거나, 그 물질 중 어느 하나가 본 발명의 조성물에 존재하는 경우, 그 물질의 양이 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하임을 의미한다. 특정 물질이 "거의 또는 전혀 없음"으로 본원에 기재된 실시형태 중에서, 그 특정 물질이 존재하지 않는 실시형태가 예상된다.

[0023]

본 발명의 다단계 중합체는 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유하는 마지막 스테이지 중합체를 함유한다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "유기-인 단량체"는 인-함유 단량체를 나타낸다. 유기-인 단량체는 산 형태 또는 아인산 기의 염일 수 있다. 유기-인 단량체의 예는 하기를 포함한다:



[0024]

[0025]

식 중에서, R은 아크릴옥시 또는 메타크릴옥시 또는 비닐기를 함유하는 유기 기이고, R' 및 R"는 H 및 제2 유기 기로부터 독립적으로 선택됨. 제2 유기 기는 포화되거나 불포화될 수 있다. 적합한 유기-인 단량체는, 디히드로젠 포스페이트-관능성 단량체 예컨대 알코올의 디히드로젠 포스페이트 에스테르(여기서, 알코올은 또한 중합성 비닐 또는 올레핀 기를 함유함), 예컨대 알릴 포스페이트, 비스(히드록시-메틸)푸마레이트 또는 이타코네이트의 모노- 또는 디포스페이트, (메트)아크릴산 에스테르의 유도체, 예컨대 예를 들어 히드록시알킬(메트)아크릴레이트의 포스페이트 예컨대 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등을 포함한다.

[0026]

다른 적합한 유기-인 단량체는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 이고, 여기서 R=H 또는 $-\text{CH}_3$, R'=알킬, 및 n=1 내지 5이고, 예컨대 메타크릴레이트 SIPOMER™ PAM-100, SIPOMER™ PAM-200, SIPOMER™ PAM-400, SIPOMER™ PAM-600 및 아크릴레이트, SIPOMER™ PAM-300(Solvay사제)을 포함한다.

[0027]

다른 적합한 유기-인 단량체는 국제 공개 WO 99/25780 A1호에 개시된 포스포네이트 관능성 단량체이고, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 또한 적합한 유기-인 단량체는 미국 특허 제4,733,005호에 개시된 1,2-에틸렌적 불포화 (히드록시)포스포닐알킬 (메트)아크릴레이트 단량체이고, (히드록시)포스포닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0028]

바람직하게는, 유기-인 단량체는 적어도 하나의 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}'\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 의 화합물을 포함한다. 더 바람직하게는, R은 $-\text{CH}_3$ 이고, R'은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기이고, n=1이다.

[0029]

마지막 스테이지 중합체는 마지막 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로, 0.25 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 마지막 스테이지 중합체는 마지막 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 마지막 스테이지 중합체는 마지막 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 범위의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다. 더 바람직하게는, 마지막 스테이지는 마지막 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 10 중량%의 범위의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.

[0030]

마지막 스테이지 중합체는 또한 하나 이상의 치환 또는 비치환된 스티렌 및 하나 이상의 치환 또는 비치환된 알

킬 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다.

- [0031] 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체에서 적합한 알킬 기는 직쇄 또는 분지형 C_1 내지 C_{12} 알킬 기를 포함한다. 바람직한 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 및 옥틸 기를 포함한다. 바람직하게는, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0032] 적합한 치환된 스티렌은 예를 들어, 알파-알킬 스티렌(예를 들어, 알파-메틸 스티렌)을 포함한다.
- [0033] 바람직하게는, 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 대 스티렌의 중량비는 5:95 내지 95:5의 범위이다. 예를 들어, 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 대 스티렌의 중량비는 적어도 10:90, 적어도 20:80, 적어도 30:70, 적어도 40:60, 또는 적어도 50:50일 수 있고, 마지막 스테이지 중합체에서 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 대 스티렌의 중량비는 90:10 이하, 80:20 이하, 또는 70:30 이하일 수 있다.
- [0034] 마지막 스테이지 중합체는 50°C 이상, 또는 90°C 이상의 T_g 를 가질 수 있다. 마지막 스테이지 중합체는 200°C 이하, 또는 150°C 이하의 T_g 를 가질 수 있다.
- [0035] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 2 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 양으로 마지막 스테이지 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 마지막 스테이지 중합체를 함유할 수 있다.
- [0036] 바람직하게는, 마지막 스테이지 중합체는 마지막 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 50°C 이상의 T_g 를 갖는 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.
- [0037] 바람직하게는, 마지막 스테이지 중합체는 다단계 중합체의 최종 스테이지 중합체이다.
- [0038] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로, 예를 들어 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상의 양으로 최초 스테이지 중합체를 함유할 수 있다. 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하, 또는 95 중량% 이하, 또는 90 중량% 이하의 양으로 최초 스테이지 중합체를 함유할 수 있다.
- [0039] 다단계 중합체의 최초 스테이지는 하나 이상의 다관능성 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 다관능성 단량체는 중합 반응에 참여할 수 있는 둘 이상의 관능기를 함유한다. 적합한 다관능성 단량체는 예를 들어 디비닐벤젠, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌 디메타크릴레이트를 포함한다. 존재하는 경우, 최초 스테이지는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 이상, 또는 0.03 중량% 이상, 또는 0.1 중량% 이상의 양으로 다관능성 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 존재하는 경우, 최초 스테이지는 최초 스테이지 중합체의 총 중량의 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하의 양으로 다관능성 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다.
- [0040] 다단계 중합체의 최초 스테이지는 하나 이상의 디엔 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 적합한 디엔 단량체는 예를 들어 부타디엔 및 이소프렌을 포함한다. 최초 스테이지는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상의 양으로 디엔 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 최초 스테이지는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 100 중량% 이하, 또는 98 중량% 이하, 또는 90 중량% 이하의 양으로 디엔 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.
- [0041] 다단계 중합체의 최초 스테이지 중합체는 스티렌, 치환된 스티렌, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상으로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 최초 스테이지 중합체는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상의 양으로 스티렌 및 치환된 스티렌 중 하나 이상으로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 최초 스테이지 중합체는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하, 또는 25 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 스티렌 및 치환된 스티렌 중 하나 이상에서 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다.
- [0042] 다단계 중합체의 최초 스테이지 중합체는 산-관능성 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 산-관능성 단량체는 산 기, 예를 들어 술폰산 기 또는 카르복실산 기를 갖는 단량체이다. 적합한 산-관능성 단량체

는 예를 들어, 아크릴산 및 메타크릴산을 포함한다. 최초 스테이지 중합체는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 3 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하의 양으로 하나 이상의 산 관능성 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다.

[0043] 다단계 중합체의 최초 스테이지 중합체는 또한 마지막 스테이지 중합체에 관해 상기 기재된 바와 같은 인-유기 물로부터 유래된 중합 단위를 포함할 수 있다. 이론에 얽매이고자 함이 없이, 최초 스테이지 중합체 및 마지막 스테이지 중합체 둘 모두에의 유기-인 단량체의 혼입은 가연성을 추가로 개선시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0044] 존재하는 경우, 최초 스테이지 중합체는 최초 스테이지 중합체의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 적어도 하나의 유기-인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 최초 스테이지 중합체는 최초 스테이지 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.

[0045] 바람직하게는, 최초 스테이지 중합체는 부타디엔, 더 바람직하게는 가교된 부타디엔을 포함한다.

[0046] 최초 스테이지 중합체 대 마지막 스테이지 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. 최초 스테이지 중합체 대 마지막 스테이지 중합체의 중량비는 예를 들어, 50:1 이하, 또는 25:1 이하, 또는 20:1 이하의 범위일 수 있다.

[0047] 다단계 중합체는 하나 이상의 중간 스테이지 중합체를 함유할 수 있다. 중간 스테이지 중합체의 총 함량은 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 스테이지 중합체의 총 함량은 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 마지막 스테이지 중합체와 같이, 하나 이상의 중간 스테이지 중합체는 또한 하나 이상의 유기-인 단량체로부터 유래되는 중합 단위를 포함할 수 있다.

[0048] 다단계 중합체는 수성 에멀전 중합에 의해 제조된다. 수성 에멀전 중합에서, 물은 중합이 이루어지는 연속 매질을 형성한다. 물은 물과 혼화성이거나 물에 용해되는 하나 이상의 추가적 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.

[0049] 에멀전 중합은 하나 이상의 개시제의 존재를 포함한다. 개시제는 하나 이상의 자유 라디칼을 형성하는 화합물이고, 이는 중합 과정을 개시할 수 있다. 개시제는 일반적으로 수용성이다. 일부 적합한 개시제는 가열될 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 일부 적합한 개시제는 산화제이고 하나 이상의 환원제와 혼합되거나, 가열되거나, 이들의 조합인 경우 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.

[0050] 바람직하게는, 다단계 중합체는 에멀전 중합에 의해 제조되어 라텍스를 형성한다. 본원에서 사용된 바와 같은, 용어 "라텍스"는 중합체가 물에 분산된 작은 중합체 입자의 형태로 존재하는 중합체의 물리적 형태를 나타낸다. 라텍스는 예를 들어 50 nm 이상 또는 100 nm 이상의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 라텍스는 1,000 nm 이하, 또는 800 nm 이하, 또는 600 nm 이하의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0051] 에멀전 중합은 음이온성 포스페이트 계면활성제를 포함하는 적어도 하나의 유기-인 비누의 사용을 포함할 수 있다. 각각의 음이온성 포스페이트 계면활성제는 이와 회합된 양이온을 가져, 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 알칼리 금속 염은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염을 포함할 수 있다. 다단계 중합체의 에멀전 중합에 존재하는 포스페이트 계면활성제의 중량은, 중합에 첨가된 총 단량체 중량을 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량을 특징으로 하여, 예를 들어 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1.0 중량% 이상, 더 바람직하게는 1.5 중량% 이상의 범위일 수 있다. 다단계 중합체의 에멀전 중합에 존재하는 포스페이트 계면활성제의 중량은, 중합에 첨가된 총 단량체 중량으로 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량을 특징으로 하여, 예를 들어 5 중량% 이하, 바람직하게는 4 중량% 이하, 더 바람직하게는 3 중량% 이하의

범위일 수 있다. 상기 기재된 음이온성 포스페이트 계면활성제 이외의 하나 이상의 음이온성 계면활성제는 에멀전 중합에서 이용될 수 있다. 적합한 추가적 음이온성 계면활성제는 예를 들어, 카르복실레이트, 술포숙시네이트, 술포네이트, 및 술페이트를 포함한다.

[0052] 본 발명의 방법에서, 다단계 중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조에 의해 단리되어, 다단계 중합체의 표면 상에 유기-인 비누를 보유할 수 있다. 적합한 응고 방법은 예를 들어 2가 양이온에 의한 응고를 포함한다.

[0053] 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)으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 존재하는 모든 2가 양이온은 칼슘(+2), 또는 마그네슘(+2) 또는 이들의 혼합물이다. 보다 더 바람직하게는, 2가 양이온은 칼슘(+2)을 포함한다. 2가 양이온은 예를 들어 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 하는 중량에 의해 10 ppm 이상, 또는 30 ppm 이상, 또는 100 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.

[0054] 바람직하게는, 조성물에 존재하는 2가 양이온의 대부분 또는 전부는 수불용성 포스페이트 염의 형태이다. 수불용성 포스페이트 염의 형태로 존재하는 2가 양이온의 몰량은 예를 들어 조성물에 존재하는 2가 양이온의 총 몰을 기준으로 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상, 또는 100%일 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 단리된 중합체와 함께 잔존하는 물의 대부분 또는 전부는 하기 작업: 여과(예를 들어, 진공 여과를 포함함), 및/또는 원심 분리 중 하나 이상에 의해 단리된 중합체로부터 제거된다. 단리된 중합체는 선택적으로 물로 1회 이상 세척될 수 있다. 응고된 중합체는 복합 구조이며, 물이 응고된 중합체의 모든 부분과 쉽게 접촉할 수 없다는 것이 알려져 있다. 이론에 얽매이고자 함이 없이, 유의한 양의 2가 양이온 및 잔류 유기-인 비누가 남겨질 것임이 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.

[0056] 바람직하게는, 건조된 다단계 중합체는 건조된 다단계 중합체의 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 물 함량을 갖는다.

[0057] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 유동 보조제(flow aid)를 포함할 수 있다. 유동 보조제는 분말 형태(평균 입자 직경 1 마이크로미터 내지 1 mm)의 경질 물질이다. 적합한 유동 보조제는 예를 들어, 경질 중합체(즉, 80°C 이상의 T_g 를 갖는 중합체) 또는 미네랄(예를 들어, 실리카)을 포함한다.

[0058] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 안정화제는 예를 들어 라디칼 스캐빈저, 과산화물 분해제, 및 금속 탈활성화제를 포함한다. 적합한 라디칼 스캐빈저는 예를 들어 장애 페놀(hindered phenol)(예를 들어, 히드록실기가 부착되는 탄소 원자에 인접한 방향족 고리의 각각의 탄소 원자에 부착된 3차 부틸기를 갖는 것), 2차 방향족 아민, 장애 아민, 히드록실아민, 및 벤조푸라논을 포함한다. 적합한 과산화물 분해제는, 예를 들어 유기 술파이드(예를 들어, 2가 황 화합물, 예를 들어 티오도프로피온산의 에스테르), 인산(H_3PO_3)의 에스테르, 및 히드록실아민을 포함한다. 적합한 금속 탈활성화제는 예를 들어 킬레이트제(예를 들어, 에틸렌디아민테트라아세트산)를 포함한다.

[0059] 상기 나타난 바와 같은, 본 발명의 한 양태는 다단계 중합체 조성물 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물에서 충격 개질제로서 본원에 기재된 중합체 조성물을 이용한다. 다단계 중합체 및 매트릭스 수지의 혼합물이 혼합되고 용융되고 고체 물품으로 형성된 이후, 이 물품의 내충격성은 다단계 중합체와 혼합되지 않은 매트릭스 수지로 제조된 동일한 고체 물품보다 더 우수할 것이다. 다단계 중합체는 나트륨 형태, 예를 들어 펠릿 또는 분말 또는 이들의 혼합물로 제공될 수 있다. 매트릭스 수지는 또한 고체 형태, 예를 들어 펠릿 또는 분말 또는 이들의 혼합물로 제공될 수 있다. 고체 다단계 중합체는 실온(20°C) 또는 상승된 온도(예를 들어, 30°C 내지 90°C)에서 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 대안적으로, 고체 다단계 중합체는 예를 들어 압출기 또는 다른 용융 혼합기에서 용융된 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 고체 다단계 중합체는 또한 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있고, 고체의 혼합물은 이후 매트릭스 수지를 용융시키기 위해 충분히 가열될 수 있고, 혼합물은 예를 들어 압출기 또는 다른 용융-가공 장치에서 추가로 혼합될 수 있다.

[0060] 본 발명의 매트릭스 수지 대 다단계 중합체의 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.

[0061] 적합한 매트릭스 수지는 예를 들어 폴리올레핀, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 아세테이트), 아크릴 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 단독중합체, 및 또한 하나 이상의 다른 중합 단위와 함께 BPA의 중합 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다.

[0062] 매트릭스 수지는 적어도 하나의 폴리에스테르를 함유할 수 있다. 적합한 폴리에스테르는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

[0063] 매트릭스 수지는 중합체의 블렌드를 함유할 수 있다. 중합체의 적합한 블렌드는 예를 들어 폴리카르보네이트와 스티렌 수지의 블렌드, 및 폴리카르보네이트와 폴리에스테르의 블렌드를 포함한다. 적합한 스티렌 수지는 예를 들어 폴리스티렌 및 스티렌과 다른 단량체의 공중합체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌("ABS") 수지를 포함한다.

[0064] 다단계 중합체 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물은 혼합물에 첨가되는 하나 이상의 추가적 물질을 함유할 수 있다. 상기 추가적 물질 중 임의의 하나 이상은 모든 물질의 최종 혼합물의 형성 이전에 다단계 중합체 또는 매트릭스 수지에 첨가될 수 있다. 매트릭스 수지가 고체 형태 또는 용융 형태인 경우, 각각의 추가적 물질(사용되는 경우)은 매트릭스 수지에 (단독으로 또는 서로 조합하여 그리고/또는 다단계 중합체와 조합하여) 첨가될 수 있다. 적합한 추가적 물질은 예를 들어 염료, 착색제, 안료, 카본 블랙, 충전제, 섬유, 윤활제(예를 들어, 몬탄 왁스), 난연제(예를 들어, 브레이트, 안티몬 트리옥사이드, 또는 몰리브데이트), 및 본 발명의 다단계 중합체가 아닌 다른 충격 개질제를 포함한다.

[0065] 매트릭스 수지 조성물은 예를 들어 필름 블로잉(film blowing), 프로파일 압출, 성형, 다른 방법 또는 이들의 조합에 의해 유용한 물품을 형성하는 데 사용될 수 있다. 성형 방법은 예를 들어, 블로우 성형, 사출 성형, 압축 성형, 다른 성형 방법, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0066] 본 발명의 다단계 중합체는 매트릭스 수지 조성물의 가연성의 유의한 개선을 제공할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일부 실시형태가 이제 하기 실시예에서 상세하게 기재될 것이다.

[0068] 실시예

[0069] 입자 크기 측정

[0070] 올리고머의 입자 크기는 Malvern Zetasizer Nano S90 입자 크기 분석기에서 측정되었다.

[0071] 코어 셸 중합체 합성

[0072] 폴리부타디엔 최초 스테이지 에멀전의 제조

[0073] 진탕기 및 수 개의 유입 포트를 갖는 스테인레스-스틸 오토클레이브를 6300부의 탈이온수, 170부의 60 nm 중합체 프리폼(preform) 및 4부의 칼륨 올레이트로 충전하였다. 반응기를 소개시킨 후, 3200부의 부타디엔, 4부의 디비닐벤젠, 37부의 디이소프로필벤젠 히드로퍼옥사이드, 11부의 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트 및 추가적 30부의 칼륨 올레이트를 첨가하고, 더 이상 압력이 떨어지지 않을 때까지 혼합물을 65°C에서 반응시켰다. 반응 용기를 이후 환기시켜 임의의 남아있는 휘발성 물질을 제거하였다. 최종 에멀전은 32%의 고체 함량을 가졌다.

[0074] 코어 셸 중합체 에멀전 EX1의 제조

[0075] 상기 제조된 바와 같은, 32% 고체를 갖는 1000 부의 폴리부타디엔 에멀전에, 144 부의 탈이온수를 첨가하였고, 혼합물을 60°C로 가열하였다. 60°C에서 2.1 부의 Rhodafac® RS-610, 2.41 부의 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트(5% 수용액) 및 1.69 부의 tert-부틸 히드로퍼옥사이드(5% 수용액), 이후 84 부의 메틸 메타크릴레이트, 31.2 부의 스티렌, 4.3 부의 PAM600의 단량체 혼합물을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 동시에, 단량체 혼합물 공급이 시작되었고, 12 부의 나트륨 포름알데히드 술폭실레이트(5% 수용액) 및 8.45 부의 tert-부틸 히드로퍼옥사이드(5% 수용액)를 240분에 걸쳐 공급하면서, 60°C에서 반응 온도를 유지하였다. 모든 공급이 완료된 이후, 11.29 부의 Rhodafac® RS-610을 첨가하였다. 반응 혼합물을 이후 실온으로 냉각시켰고, 33.6%의 고체 함량을 갖는 것으로 측정되었다.

- [0076] 중합체 에멀전의 응고 과정
- [0077] **항산화제 에멀전 제조**
- [0078] 100 ml 플라스틱 용기에 6.3 g의 칼륨 올레이트, 3.4 g의 BNX® DLTPD, 3.4 g의 부틸화 히드록시톨루엔, 0.8 g의 Irganox 245, 및 23.3 g의 탈이온수를 첨가하였다. 혼합물을 60℃로 가열하고 10분 동안 10,000 rpm에서 균질화하였다.
- [0079] **에멀전 응고 제조**
- [0080] 1 리터 병에 804 g의 에멀전을 첨가하고, 96 g의 탈이온수로 희석시켰다. 이러한 혼합물을 수조에서 58℃로 가열하였다. 에멀전이 >50℃이면, 상기 열거된 31.7 g의 항산화제 에멀전을 첨가하고 완전히 혼합하였다. 에멀전을 응고가 준비될 때까지 58℃에서 저장하였다.
- [0081] **응고**
- [0082] 4 리터 비커에 3.6 g의 칼슘 클로라이드 분말 및 1796.4 g의 탈이온수를 첨가하였다. 비커 내용물을 350 rpm으로의 진탕 하에 58℃로 가열하였다. 내용물이 58℃에 도달했을 때, 상기 예열된 에멀전을 45초 내지 60초에 걸쳐 천천히 비커에 첨가하였다. 이는 혼합물의 수상 및 고체 중합체상으로의 상 분리를 야기하였다. 72 g의 10% 칼슘 클로라이드 수용액을 첨가하여 응고를 완료하였다. 혼합물을 이후 90℃로 가열하고, 30분 동안 90℃에서 유지하였다. 유지 이후, 혼합물을 냉각시키고, 탈수시키고, 뷰흐너 깔때기 (Büchner funnel)에서 세척하였다. 여과액 전도도가 30 $\mu\text{S}/\text{m}$ 미만일 때까지, 샘플을 탈이온수로 세척한 후, 탈수시켰다. 샘플을 65℃에서 밤새 진공 오븐 중에 건조시켰다. 분말의 입자 크기를 Malvern Mastersizer 2000에서 측정하였다.
- [0083] **제형**
- [0084] 표 1에 따른 폴리카르보네이트 제형을 압출기에서 배합하여, 사출 성형을 위한 펠릿을 생성하였다.
- [0085] [표 1]
- | 물 질 | 로딩 수준 |
|-----------|---------------|
| LEXAN 141 | 100%가 되게 하는 양 |
| MBS | 2.50% |
| FR-2025a | 0.10% |
| INP449 | 0.50% |
| Irg 1076 | 0.10% |
| Irg 168 | 0.10% |
- [0086]
- [0087] PC Lexan 141: SABIC사제의 폴리카르보네이트
- [0088] MBS: 본 발명예의 FR MBS 분말 또는 비교예의 M732 분말
- [0089] FR-2025a: 3M사제의 100% 칼륨 퍼플루오로부탄 술포네이트
- [0090] INP449: SABIC사제의 50% 폴리테트라플루오로에틸렌과 50% SAN의 블렌드
- [0091] IRGANOX® 1076 및 IRGANOX® 168: BASF사제의 항산화제
- [0092] 폴리카르보네이트 제형을 사출 성형하여, UL 94 가연성 시험 방법을 사용한 가연성 시험을 위한 이중 엔드-게이트(double end-gated) 1.0 mm ASTM 연소 바를 형성하였다.
- [0093] **비교예**
- [0094] 메틸 부타디엔 스티렌(MBS) 코어 셸 고무 충격 개질제를, MBS 충격 개질제의 조성물이 표 2에 나타난 제형을 갖는 것을 제외하고는 상기 기재된 방법에 따라 제조하였다. 비교예에 대한 결과를 아래 표 2에 나타낸다. 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 CE1 및 비교예 CE2 둘 모두는 마지막 스테이지(셸)의 중합 동안 응고되었다. 포

스포에틸 메타크릴레이트는 미국 특허 제6,710,161호의 교시에 따라 혈청에서 단독-중합되는 것으로 여겨졌다. 이러한 결과는 포스포에틸 메타크릴레이트의 중합이 중성 내지 높은 pH에서 수행되는 경우 당업계에서 관찰된 극심한 콜로이드성 안정성 문제와 일치하였다.

[표 2]

실시예	코어//셀	셀 조성				PAM 600 BOTP	최종 라텍스	
		MMA	Sty	DVB	PAM 600		고체	겔
CE1	77//23	96.3%	2.0%	1.7%	0.5%	0.12%	샘플에 너무 많은 겔	
CE2	77//23	96.3%	2.0%	1.7%	1.0%	0.23%	샘플에 너무 많은 겔	

본 발명예

메틸 부타디엔 스티렌(MBS) 코어 셀 고무 충격 개질제를 상기 기재된 방법에 따라 제조하였고, 여기서 본 발명예의 조성은 아래 표 3에 나타나 있다. 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명예는 높은 pH 조건에서 우수한 안정성을 나타냈고, 마지막 스테이지(셀) 중합체에 성공적으로 포스포에틸 메타크릴레이트를 혼입할 수 있었다. 본 발명예는 또한 UL-94 가연성 시험 하에 시험되는 경우 우수한 난연성을 나타냈다.

[표 3]

실시예	코어//셀	셀 조성			최종 라텍스	FR 시험
		MMA	스티렌	PAM 600	고체	UL-94
Ex. 1	73//27	71.5%	26.5%	2.0%	33.6%	V-0
Ex. 2	73//27	70.8%	26.2%	3.0%	34.0%	미시험
Ex. 3	73//27	69.4%	25.7%	5.0%	33.8%	V-0
Ex. 4	73//27	65.7%	24.3%	10.0%	32.1%	V-0
대조군	73//27	70.0%	30.0%	0.0%	35.5%	V-1/V-1
Ex. 5	73//27	67.5%	27.5%	5.0%	34.9%	V-0
Ex. 6	73//27	65.0%	25.0%	10.0%	34.6%	NR/V-1
Ex. 7	80//20	65.0%	25.0%	10.0%	34.0%	V-0