



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월20일

(11) 등록번호 10-1409098

(24) 등록일자 2014년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/07 (2006.01) C08J 3/14 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7013654

(22) 출원일자(국제) 2006년12월04일

심사청구일자 2011년12월02일

(85) 번역문제출일자 2008년06월05일

(65) 공개번호 10-2008-0077617

(43) 공개일자 2008년08월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/069240

(87) 국제공개번호 WO 2007/065866

국제공개일자 2007년06월14일

(30) 우선권주장

60/741,913 2005년12월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP06220210 A*

WO2004081088 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

솔베이(소시에떼아노님)

벨기에 왕국 비-1120 브뤼셀스 뤼 드 랑스비크 310

(72) 발명자

까이으 장-라빠엘

벨기에 비-5000 나무르 뤼 데 아르발르뜨리에 7

고띠 페르낭

벨기에 비-1780 위를 뤼 피. 드 아에 38

글로에스네 다니엘

벨기에 비-5380 샤르뜨 다브릴-페르넬몽 뤼 뒤 깡
보 73

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 미립 중합체에 고체 입자를 분산시키는 방법

(57) 요 약

하기 단계를 포함하는, 미립 중합체에 고체 입자를 분산시키는 방법:

(a) 유기 용매 (S) 중 중합체 (P1) 입자의 용액 (OS) 을 형성하는 단계;

(b) 고체 입자 (P2) 의 수성 분산액 (AD) 을 형성하는 단계;

(c) 중합체 (P1) 또는 입자 (P2) 의 실질적인 침전을 방지하면서, 상기 용액 (OS) 과 상기 분산액 (AD) 를 혼합하여 액체 혼합물 (M) 을 수득하는 단계;

(d) 상기 액체 혼합물 (M) 을 비-용매 (NS) 와 혼합하여, 입자 (P3) 를 포함하는 슬러리 (SL) 를 수득하는 단계;

상 이동체 (PTA) 가 단계 (b), (c) 및/또는 (d) 동안에 추가로 존재함.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 미립 중합체에 고체 입자를 분산시키는 방법:

- (a) 유기 용매 (S) 중 중합체 (P1) 입자의 용액 (OS) 을 형성하는 단계;
- (b) 고체 입자 (P2) 의 수성 분산액 (AD) 을 형성하는 단계;
- (c) 중합체 (P1) 또는 입자 (P2) 의 조기 침전을 방지하면서, 상기 용액 (OS) 과 상기 분산액 (AD) 를 혼합하여 액체 혼합물 (M) 을 수득하는 단계;
- (d) 상기 액체 혼합물 (M) 을 비-용매 (NS) 와 혼합하여, 중합체 (P1) 를 완전히 침전시킨 뒤, 고체 입자 (P2) 를 중합체 (P1) 표면에 갖고 있는 입자 (P3) 를 포함하는 슬러리 (SL) 를 수득하는 단계;

상기 수성 분산액 (AD) 이 이온성 계면 활성제를 포함하고, 상 이동제 (PTA) 가 계면 활성제를 수반하는 이온 반응을 통해 제자리에서 생성되고, 단계 (b), (c) 및 (d) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단계 동안에 추가로 존재함.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 용매 (S) 와 상용성이고, 단계 (d) 에서 사용되는 비-용매 (NS) 와 비상용성인 상-분리기 화합물 (PS) 이 용액 (OS) 의 형성 동안에 존재하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체 (P1) 이 합성 열가소성 중합체인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 입자 (P2) 가 나노입자인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 입자 (P2) 가 유기 수-분산성 중합체를 포함하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 중합체성 입자 (P2) 가 수성 매질에서 수행되는 하나 이상의 단계를 포함하는 중합 방법에 따라 합성되는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 이온성 계면활성제가 음이온성 계면활성제인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 용액 (OS) 가 수성 분산액 (AD) 에 첨가되고, 수성 분산액 (AD) 이 물로 회석되는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 물이 그와 혼화가능한 유기 용매 (S) 의 양으로 포화되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 비-용매 (NS) 가 물인 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 유기 용매 (S) 및 비-용매 (NS) 가 공비 혼합물을 형성하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서, 계면활성제가 4 차 암모늄 및 포스포늄 이온의 염에서 선택되는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 이온 교환 반응이 무기 브뢴스테드 산을 수반하는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, PTA 가 단계 (c) 동안에 액체 혼합물 (M) 에 첨가되는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 유기 용매 (S) 가 비-용매 (NS) 의 증기 첨가에 의해 액체 혼합물 (M)로부터 증류되는 방법.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 의해 제조된 중합체 (P1) 입자 (P3) 의 표면에 분산된 중합체 (P2) 입자를 갖는 중합체 (P1) 입자 (P3).

명세서

[0001] 본 출원은 2005 년 12 월 5 일에 출원된 미국 가출원 60/741913 의 우선권을 주장하고, 이를 본원에 참고로서 포함한다.

기술 분야

[0002] 본 발명은 중합체에서 고체 입자를 분산시키는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 제 2 중합체의 입자 표면 상에 고도로 분산된 방식으로 제 1 중합체의 고체 입자를 혼입시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 고체 입자의 표면에서 균일하게 분산된 또 다른 중합체의 고체 입자를 갖는 중합체의 고체 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 플라스틱 물질은 건축 산업, 실내 가구 및 자동차용 보닛 물품, 항공 산업, 의학 산업, 전기 및 전자 산업, 전기 가전 제품, 패키징, 파이프 및 삽입 전력 케이블, 물품 수송 등을 위한 물질과 같이, 다수의 영역에서 연질 또는 경질인 다양한 성형 입자를 제조하는데 널리 사용된다.

[0004] 고도의 기술적 적용을 위해, 공학 플라스틱을 포함한 일부 플라스틱 물질의 특성 (전기, 기계, 화학, 물리, 열 등) 을 항상 및/또는 개선하는 것이 유리할 수 있다. 이는 이러한 플라스틱 물질에 다양한 양의 유기 중합체를 포함한 유기 또는 무기 화합물을 혼입함으로써 달성될 수 있고, 상기 화합물은 높은 수준에서 필요한 특성을 갖고/갖거나 상기 플라스틱 물질에 부여되는 부가적인 특성을 가진다. 이러한 목적을 위해 플라스틱 물질에 혼입될 유기 또는 무기 화합물의 양은 이의 치수 (dimension) 및 분산 방법과 연관되고, 즉, 화합물이 플라스틱 물질 매트릭스에서 더욱 미세하고 더욱 분산될수록, 혼입될 양은 더욱 적어진다. 또한, 상기 유기 또는 무기 화합물의 입자가 나노입자, 즉 입자의 치수가 100 nm (100 나노미터) 미만인 경우, 이러한 화합물은 동일한 조성이나 더 큰 크기의 입자보다 이를 함유하는 플라스틱 물질에 대해 특정한 특성을 부여함에 있어서 더욱더 효과적이다.

[0005] 유기 중합체를 포함한 다양한 화합물 및 첨가제를, 혼련기, 압출기 등에 함께 용융 블렌드하는 것과 같은 기계적 방법으로 플라스틱 물질에 혼입하는 것은 잘 알려져 있다.

- [0006] 보다 최근에는, 플라스틱 물질 및 비닐 클로라이드를 포함한 중합체의 블렌드를, 통상적인 (유기) 용매에 모두 용해시키고, 이와 같이 형성된 용액에 통상적인 비-용매를 주입하여 모두를 공침전시키고, 형성된 블렌드의 고체 입자를 회수함으로써, 제조하는 것이 제안되고 있다 (예를 들어, 문헌 EP-A-1603968 참조).
- [0007] 플라스틱 물질, 및 이와 혼합되거나 블렌드될 화합물 및/또는 첨가제를 위한 통상적인 용매가 없다는 것을 알게 되었다. 이러한 상황에서, 예를 들어 문헌 WO 01/48060 에, 나노입자 및 중합체의 합성물을 제조하기 위한 기술적 용액이 제안되어 있다. 상기 문헌에 개시되어 있는 방법에 따르면, 나노 입자의 액체 혼탁액은 중합체-용매 용액과 혼합되는데, 상기 용매는 완전히 나노 입자가 혼탁된 액체와 혼화될 수 있고, 상기 중합체는 상기 액체에 불용성이다. 나노 입자 및 중합체의 균질 혼합물로 이루어진 고상은 상기 액체로부터 분리된다.
- [0008] 이러한 방법의 범주를 제한하는 문제는 실용적 관심의 중합체, 예를 들어 공학 중합체를 용해시킬 수 있고, 동시에 나노 입자가 혼탁되는 액체와 완전히 혼화될 수 있는 용매를 발견할 필요성이다.
- [0009] 또한, 문헌 EP-A-0718346 에는, 하기를 포함하는, 열가소성 합성 중합체의 입자에 고형의 첨가제를 혼입하는 방법이 기재되어 있다:
- [0010] 첨가제의 유체 혼합물을 제공하고;
- [0011] 중합체 수지의 용액을 제공하고;
- [0012] 상기 중합체 수지 용액과 상기 첨가제 혼합물을 혼합하고;
- [0013] 동시에 혼합물에서 유체 및 용매를 제거하여, 혼합물로부터 첨가제 및 중합체 수지 분말의 공침전.
- [0014] 통상적으로, 중합체 내로의 첨가제의 혼입 속도는 충분히 높지 않고, 중합체 내의 첨가제의 분산도 충분히 균질하지 않다.

발명의 상세한 설명

- [0015] 본 발명은 고도로 분산된 방식 및 높은 속도의 혼입으로 중합체에 고체 입자를 혼입하는 방법을 제공하여 이러한 단점을 극복하는 것을 목적으로 한다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 미립 중합체에 고체 입자를 분산시키는 방법에 관한 것이다:
- [0017] (a) 유기 용매 (S) 중 중합체 (P1) 입자의 용액 (OS) 을 형성하는 단계;
- [0018] (b) 고체 입자 (P2) 의 수성 분산액 (AD) 을 형성하는 단계;
- [0019] (c) 중합체 (P1) 또는 입자 (P2) 의 실질적인 침전을 방지하면서, 상기 용액 (OS) 과 상기 분산액 (AD) 를 혼합하여 액체 혼합물 (M) 을 수득하는 단계;
- [0020] (d) 상기 액체 혼합물 (M) 을 비-용매 (NS) 와 혼합하여, 입자 (P3) 를 포함하는 슬러리 (SL) 를 수득하는 단계;
- [0021] 상 이동제 (PTA) 가 단계 (b), (c) 및/또는 (d) 동안에 추가로 존재함.
- [0022] 본 발명의 방법의 단계 (a) 에 따르면, 중합체 (P1) 입자의 용액 (OS) 은 유기 용매 (S) 에서 형성된다. 용매 (S) 에 용해될 중합체 (P1) 는 분말 또는 펠렛의 형태, 즉 처리하는데 적합한 입자의 형태일 수 있다. 따라서, 사용되는 분말은, 예를 들어, 중합으로부터 "미정제" 분말, 즉 중합 및 생성물 회수 단계의 직접 결과인 미분 물질일 수 있다. 용어 "펠렛"은 압출기 배출구에서 절단된 중합체의 압출 가닥을 의미한다.
- [0023] 유기 용매에서 적어도 부분적으로 용해성이고, 바람직하게는 실질적으로 용해성인 임의의 중합체는 본 발명의 단계 (a) 에서 중합체 (P1) 로서 사용될 수 있다. 이러한 중합체의 예는 다음을 포함하는 합성 열가소성 중합체이다: 탄화수소 중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 기타 폴리올레핀 및 에틸렌과 1-올레핀의 공중합체; 폴리스티렌; 폴리비닐 할라이드; 폴리비닐리덴 할라이드; 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 폴리아크릴레이트; 선형 폴리카르본아미드; 폴리카르본이미드, 폴리카르보네이트; 폴리옥시알칼렌; 폴리페닐렌 에테르; 폴리알킬렌 테레프탈레이트; 폴리에테르이미드 에스테르; 폴리에테르 에스테르; 예컨대, 폴리솔폰, 폴리페닐솔폰 및 폴리에테르솔폰을 포함하는 방향족 솔폰 중합체; 예컨대, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리에테르케톤 케톤을 포함하는 방향족 에테르 케톤 중합체; 및 이러한 중합체의 임의의 공지된 블렌드. 바람직하게는, 중합체 (P1) 는 방향족 솔폰 중합체, 더욱 바람직하게는 폴리페닐솔폰이다.

- [0024] 중합체 (P1) 을 부분적으로, 바람직하게는 실질적으로 완전히 용해시킬 수 있는 유기 용매 (S) 는 일반적으로, 용해되고/되거나 중합체와 강한 상호작용 (예를 들어, 수소 결합) 을 갖는 중합체의 용해도 파라미터와 유사한 용해도 파라미터 ([*Properties of Polymers*], D. W. Van Krevelen, 1990 Edition, pp. 200-202] 및 [*Polymer Handbook*], J. Brandrup 및 E. H. Immergut, Editors, Second Edition, p. IV-337 to IV-359]에서 알려진 정의 및 실험치) 를 갖는 액체로부터 선택된다. 용어 "유사한"은 일반적으로 "6 단위 초과로 벗어나지 않음"과 동등하다 ($Mpa^{1/2}$ 로 표현됨). 일반적으로 유기 용매, 바람직하게는 MEK (메틸 에틸 케톤) 과 같은 극성 용매이고, 이는 다수의 중합체, 특히 PVC 와 같은 할로겐화 중합체로 양호한 결과를 생성한다. 용매가 단일 물질 및 물질의 혼합물 모두를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 특히, 연속 및/또는 폐쇄-루프 재순환 방법의 경우, 용매는 재순환된 액체의 스트림일 수 있고, 특정량의 비-용매를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 중합체 (P1) 및 용매 (S) 의 용해도 파라미터는 약 4 초과, 더욱더 바람직하게는 약 1.8 이하이고, 서로 상이하지 않다. 대기압에서 용매의 비점은 일반적으로 $150^{\circ}C$ 미만, 종종 $120^{\circ}C$ 미만이다. 본 명세서에서 후술되는 이유에 대해서, 이러한 용매는 다소 물에 혼화가능한 (즉, 상 분리 없이, 물의 약 5 중량% 또는 약 10 중량%을 허락함) 것이 유리할 수 있다. 이는 사실상 대부분 극성 용매에 대한 경우이고, 따라서 바람직하다.
- [0025] 중합체 (P1) 에 적합한 용매 (S) 의 예에는 에틸 아세테이트; 순수하거나 혼합된 메틸에틸 케톤; 디에틸 케톤, N-메틸피롤리돈; N,N-디메틸포름아미드; N,N-디메틸아세트아미드; 디메틸су폴라이드; 크레실산; 술플란 (sulfolane); 포름아미드; 시클로헥사논 등이 포함된다.
- [0026] 바람직하게는, 용매는 N-메틸피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC), 술플란, 시클로헥사논 및 이의 혼합물에서 선택된다.
- [0027] 본 발명의 방법의 유리한 구현예에 따르면, 일반적으로 용매 (S) 와 상용성인 (그리고 단계 (d) 에 사용된 비-용매 (NS) 와 비상용성임 (이후 참조)) 상-분리기 화합물 (PS) 은 또한 용액 (OS) 의 형성 동안 존재한다. 이의 주요 이유는, 중합체 (P1) 및 용매 (S) 의 비용 및 환경에서 이의 처리를 통해 상승될 수 있는 단점이 제공되어, 단계 (d) 에서 혼합된 액체 혼합물 (M)/비-용매 (NS) 를 처리하여, 각각의 성분이 분리되어 회수될 수 있다는 것이 바람직하다는 것이다.
- [0028] 용매 (S) 에 특정 상-분리기 화합물 (PS) 의 첨가는 용매 (S)/비-용매 (NS) 회수 및 재순환 동안 단계 (d) 의 종점에서 용매 (S)/비-용매 (NS) 의 후 분리를 용이하게 할 수 있다. 따라서, 상기 방법은 더욱 유동적이고, 덜 에너지 집약적이며, 그리 고비용이지 않다.
- [0029] 본 발명의 유리한 구현예에 따르면, 상-분리기 화합물 (PS) 은 단계 (d) 에서 용매 (S)/비-용매 (NS) 의 혼합물의 상 분리를 촉진시키는 화학적 화합물로서 정의된다. 상기 구현예에 따르면, 상-분리기 화합물 (PS) 은 유리하게는 용매 (S) 와 혼화성이고, 비-용매 (NS) 와 비혼화성이다. 따라서, 3 종의 화학적 화합물의 혼합물의 분리로부터 생성되는 비-용매-풍부 상은 실질적으로 부재할 것이고, 비-용매 (NS) 가 환경 (예를 들어, 비-용매 (NS) 가 물인 경우) 에서 처리되는 경우에 이는 유리할 수 있고, 또한 이러한 용매가 실질적으로 없는 슬러리 (SL) 를 수득하는 것이 더욱 용이하다. 상-분리기 화합물 (PS) 은 바람직하게는 용해도 파라미터가 용해될 중합체 (P1) 의 것과 상이하다.
- [0030] 용어 "용매 (S) 와 혼화성"은 실온에서 모든 부피 비율에서 일반적으로 용매에 용해성을 나타내는 것, 즉 균일한 액상이 형성되는 것으로 이해된다.
- [0031] 용어 "비-용매 (NS) 와 비혼화성"은 실온에서 5 % v/v 미만의 비용매에서의 용해도를 나타내는 것, 즉 상 분리가 5 % v/v 이상의 농도에서 발생하는 것으로 이해된다.
- [0032] 상-분리기 화합물 (PS) 은 바람직하게는 탄소수 5 내지 10 의, 임의로 할로겐 치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소에서 선택된다. 특히 용매 (S) 가 시클로헥사논인 경우, 상-분리기 화합물 (PS) 로서 톨루엔을 선택하여 우수한 결과를 수득한다. 또한, 특히 용매 (S) 가 술플란인 경우, 상-분리기 화합물 (PS) 로서 모노클로로벤젠을 선택하여 우수한 결과를 수득한다.
- [0033] 본 발명의 방법의 단계 (a) 에서 사용될 용매 (S) (또는 용매/상-분리기의 혼합물) 의 양은 통상적으로 처리의 양호한 수행 (여과 등) 을 방해하는 것으로부터 중합체 (P1) 를 용해시킴으로써 일어나는 점도 증가를 방지하도록 선택된다. 일부 경우에는, 용해 단계 (a) 동안, 중합체 (P1) 의 양이 용매 (S) 및 임의의 상-분리기 화합물 (PS) 의 1 리터 당 250 g/l, 특히 200 g/l, 바람직하게는 100 g/l 을 초과하지 않는 것이 바람직하다.

다른 경우에는, 상기 함량은 250 g/1 이상, 더욱 특히 350 g/1 이상일 수 있다.

- [0034] 본 발명의 방법의 단계 (a) 는 일반적으로 대기압 이상, 더욱 특히 1.5 bar 이상인 압력 하에서 일어난다. 이러한 압력은 유리하게는 10 bar, 바람직하게는 5 bar 를 초과하지 않는다.
- [0035] 본 발명의 방법의 단계 (a) 는 또한 일반적으로 75 °C 이상, 더욱 특히 100 °C 이상에서 수행되고; 상기 온도는 일반적으로 125 °C, 더욱 특히 110 °C를 초과하지 않는다.
- [0036] 또한, 비활성 대기, 예를 들어 질소 하에서 상기 단계 (a) 를 수행하는 것이 유리할 수 있고; 이는 일반적으로 용매의 폭발 또는 분해의 임의의 위험을 방지하기 위해 수행된다. [바람직하게는, 본 발명의 방법의 모든 단계 (a), (c) 및 (d) 는 비활성 대기 하에서 수행된다].
- [0037] 용매 (S) 중 중합체 (P1) 의 용해는 일반적으로 온도 및 압력을 조절하는데 적합한 장치를 통상적으로 장착한 용해 탱크 또는 용기에서 일어난다.
- [0038] 본 발명의 방법의 단계 (b) 에 따르면, 고체 입자 (P2) 의 수성 분산액 (AD) 이 형성된다. "수성 분산액"은 고체 입자 (P2) 가 수성 매질에 안정적으로 분산되어, 유리하게는 입자의 침전이 분산액이 사용될 시간 내에 일어나지 않는 것을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 목적에서, 용어 "입자"는 기하학적 관점에서 명확한 3 차원 부피 및 형상을 갖고, 3 차원을 특징으로 하는 다수의 고체 물질을 의미하고, 여기서 상기 차원 중 하나는 나머지 2 개의 다른 차원을 10 배 초과로 초과하지 않는다. 입자는 일반적으로 동차원이지 않고, 즉 다른 것보다 하나의 방향이 더 길다.
- [0040] 입자 (P2) 는 유리하게는 나노입자, 즉 나노크기의 차원을 갖는 입자 (즉, 평균 1 차 입자 크기가 100 nm 미만임) 일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 목적에 적합한 나노입자는 바람직하게는 평균 1 차 입자 크기가 90 nm 미만, 더욱 바람직하게는 80 nm 미만, 가장 바람직하게는 70 nm 미만이다. 이들은 평균 1 차 입자 크기가 2 nm 초과, 바람직하게는 10 nm 초과, 가장 바람직하게는 20 nm 초과이다.
- [0042] "평균 1 차 입자 크기"는 ISO 13321 표준에 따른 동적 레이저 광 산란 (DLSS) 기술에 의해 측정될 수 있다.
- [0043] ISO 13321 표준의 목적에 따라, 용어 1 차 입자의 "평균 입자 크기"가 ISO 13321 의 부록 C 의 식 (C.10) 에 의해 결정된 바와 같이, 고조파 강도-평균 입자 직경 X_{PCS} 를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 본 발명의 목적에서, 입자 (P2) 는 무기 및 유기 화합물로 이루어질 수 있다. 유기 화합물의 경우에, 단량체성 및 중합체성 화합물일 수 있다. 따라서, 입자 (P2) 는 열가소성 화합의 기술에서 사용되는 통상적인 첨가제, 예컨대 클레이, 탈크, 수산화마그네슘 등을 포함하는 무기 충전제; 충격 개질제; 방전제; 산화방지제; 가소제; 가공 보조제; 안정화제; 착색제; 성형 이형제; 금속산화물, 수산화물 및 염, 트리페닐 포스페이트 등을 포함하는 방화제 및 난연제; 자외선 차단제; 무기 및 유기 안료, 카본 블랙 등으로 이루어질 수 있다.
- [0045] 또한, 입자 (P2) 는 중합체 (P1) 와 상이한 유기 중합체를 포함할 수 있다. 입자 (P2) 에 포함된 유기 중합체는 임의의 수 (water)-분산성 중합체일 수 있다. 바람직하게는, 상기 유기 중합체는 수성 매질에서 수행된 하나 이상의 단계를 포함하는 중합 방법에 따라 합성된다. 입자 (P2) 에 포함된 유기 중합체는 일반적으로 그러한 방식으로 합성된 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유도되는 중합체에서 선택된다. 상기 유기 중합체가 유도되는 에틸렌성 불포화 단량체의 예는 아크릴성 단량체, 스티렌성 단량체 및 할로겐화 에틸렌성 불포화 단량체이다. 할로겐화 에틸렌성 불포화 단량체에서 유도된 유기 중합체가 바람직하다.
- [0046] 폴리에스테르 및 폴리우레탄은 본 발명의 방법에 따라 사용가능한 유기 수-분산성 중합체의 다른 예 중 하나이다.
- [0047] 아크릴성 단량체에서 유도된 중합체의 예에는 메틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에서 유도된 중합체가 포함된다.
- [0048] 스티렌성 단량체에서 유도된 중합체의 예에는 폴리스티렌 및 스티렌 공중합체, 예컨대 하나 이상의 폴리스티렌 블록, 및 알킬 폴리아크릴레이트 및 메타크릴레이트에서 선택된 또 다른 블록 공중합체 또는 비닐 폴리아세테이트를 포함하는 블록 공중합체가 포함된다.
- [0049] 할로겐화 에틸렌성 불포화 단량체에서 유도된 중합체는 일반적으로 이러한 단량체로부터 유도된 단량체성 단위 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상을 포함한다. 이러한 할로겐화 단량체는 바람직하게는 염소화

및 플루오르화 단량체, 더욱 바람직하게는 플루오르화 단량체에서 선택된다.

[0050] 본 발명의 목적에서, 정의 "할로겐화 단량체에서 유도된 중합체"에는 이러한 단량체에서 유도된 단독중합체, 및 하나 이상의 다른 할로겐화 및/또는 에틸렌성 불포화 비-할로겐화 단량체, 예컨대 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 아크릴성 단량체에서 유도된 공중합체가 포함된다.

[0051] 본 발명의 목적에서, 정의 "염소화 단량체"에는 지방족이고 단독 헤테로원자로서 하나 이상의 염소 원자를 포함하는 염소화 에틸렌성 불포화 단량체가 포함된다. 하나의 염소 원자를 포함하는 염소화 단량체의 예는 알릴 클로라이드, 크로틸 클로라이드 및 비닐 클로라이드이다. 2 개의 염소 원자를 포함하는 염소화 단량체의 예는 비닐리덴 클로라이드이다.

[0052] 본 발명의 목적에서, 정의 "플루오르화 단량체"에는 지방족이고 단독 헤테로원자로서 하나 이상의 플루오르 원자를 포함하는 플루오르화 에틸렌성 불포화 단량체가 포함된다. 하나의 플루오르 원자를 포함하는 플루오르화 단량체의 예는 알릴 플루오라이드 및 비닐 플루오라이드이다. 2 개의 플루오르 원자를 포함하는 플루오르화 단량체의 예는 비닐리덴 플루오라이드이다. 플루오르화 단량체의 다른 예는 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌이다. 테트라플루오로에틸렌에서 유도된 중합체로 매우 양호한 결과를 수득한다.

[0053] 입자 (P2) 가 유기 중합체를 포함하는 경우, 본 발명에 따른 방법의 단계 (b) 에서 형성된 수성 분산액 (AD) 은 분산 또는 에멀젼 중합 (즉, 라텍스) 후, 임의로 농축 및/또는 계면활성제의 추가적 첨가로서 당업계에 알려진 방법으로 직접 수득될 수 있거나, 임의로 적합한 계면활성제 또는 분산제의 존재 하에 물에서 건조 중합체-함유 입자 (P2) 를 재분산시켜 수득될 수 있다.

[0054] 상기와 같이 마이크로에멀젼 (microemulsion) 중합 단계를 포함하는 방법은 평균 1 차 입자 크기가 100 nm 미만인 중합체-함유 나노입자 (P2) 의 수성 분산액 (AD) 을 제조하는데 특히 적합하다.

[0055] 수성 분산액 (AD) 에 분산된 입자 (P2) 의 양은 중합체 (P1) 에 분산되도록 의도된 입자 (P2) 의 최종적인 양에 의존한다. 수성 분산액 (AD) 에 분산된 입자 (P2) 의 양은 일반적으로 50 중량% 미만, 바람직하게는 40 중량% 미만이다. 상기 양은 일반적으로 15 중량% 초과, 바람직하게는 25 중량% 초과이다.

[0056] 수성 분산액 (AD) 은 유리하게는 수성 매질에 입자 (P2) 의 분산을 향상시키는 계면활성제를 포함한다. 상기 계면활성제는 일반적으로 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양쪽 이온성 또는 양성 계면활성제에서 선택된다. 입자 (P2) 가 분산 또는 에멀젼 중합으로서 당업계에 알려진 방법으로 직접 수득된 유기 중합체를 포함하는 경우, 이러한 계면활성제는 상기 중합 동안 임의로 사용된 것과 동일한 종류일 수 있다.

[0057] 음이온성 계면활성제의 예는 나트륨 모노- 또는 디-알킬술포숙신네이트; 나트륨 또는 암모늄 노닐페닐포스페이트; 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 알킬카르복실레이트; 나트륨 또는 암모늄 알킬술페이트; 나트륨 1 차 또는 2 차 알킬술포네이트; 나트륨 또는 암모늄 n-도데실벤젠 및 테트라프로필벤젠 술포네이트와 같은 나트륨 또는 암모늄 알킬아릴술포네이트이다.

[0058] 이러한 음이온성 계면활성제는 알콕시화될 수 있다. 알콕시화 음이온성 계면활성제의 예는 에톡실화 나트륨 모노알킬술포숙시네이트; 알콕시화 나트륨 또는 암모늄 노닐페닐포스페이트; 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 알킬카르복실레이트; 나트륨 에톡실화 n-라우릴술페이트와 같은 나트륨 또는 암모늄 에톡실화 알킬술페이트; 알콕시화 옥틸- 및 노닐-페닐술포네이트와 같은 알콕시화 알킬아릴술포네이트이다.

[0059] 음이온성 계면활성제의 추가 예는 (페)플루오로폴리에테르 또는 (페)플루오로탄소 구조를 갖는, 예를 들어 암모늄 기로 비누화된 카르복실 또는 술폰 말단기, 또는 알칼리 또는 알칼리 토금속을 갖는 음이온성 (페)플루오르화 계면활성제이다.

[0060] 양이온성 계면활성제의 예는 예를 들어 옥타데실암모늄 클로라이드, 헥사테실트리메틸암모늄 클로라이드 및 옥타데실-트리메틸암모늄 클로라이드와 같은 1 차 및 2 차 아민 클로로하이드레이트 및 3 차 암모늄 염이다.

[0061] 이러한 양이온성 계면활성제는 알콕시화될 수 있다. 알콕시화 양이온성 계면활성제의 예는 에톡실화 1 차 및 2 차 아민 클로로하이드레이트이다.

[0062] 양이온성 계면활성제의 추가 예는 이미다졸륨 및 포스포늄 염이다.

[0063] 양성 계면활성제의 예는 카르복실기 (예를 들어, 산성 pH: $-COOH$ / 염기성 pH: $-COO^- Na^+$) 및 아민기 (예를 들어,

염기성 pH: $-\text{NH}_2$ / 산성 pH: $-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$) 를 포함하는 계면활성제이다.

[0064] 이러한 양성 계면활성제는 알콕실화될 수 있다. 알콕실화 양성 계면활성제의 예는 에톡실화 카르복실기 (예를 들어, 산성 pH: $-\text{COOH}$ / 염기성 pH: $-\text{COO}^- \text{Na}^+$) 및 에톡실화 아민기 (예를 들어, 염기성 pH: $-\text{NH}_2$ / 산성 pH: $-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$) 를 포함하는 계면활성제이다.

[0065] 이러한 계면활성제는 또한 혼합물로 사용될 수 있다. 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 이중에서, 특히 입자 (P2) 가 플루오르화 단량체에서 유도된 중합체를 포함하는 경우, 비누화된 카르복실 말단기를 갖는 음이온성 (페)플루오르화 계면활성제가 더욱 바람직하다. 입자 (P2) 가 PTFE 의 입자인 경우, 암모늄 퍼플루오로-옥타노에이트는 양호한 결과를 제공한다.

[0066] 본 발명의 방법의 단계 (c) 에 따르면, 용액 (OS) 는, 중합체 (P1) 또는 입자 (P2) 의 실질적인 침전을 방지하면서, 수성 분산액 (AD) 과 혼합되어, 액체 혼합물 (M) 을 수득한다.

[0067] 단계 (c) 는 특히 하기로 달성될 수 있다:

[0068] (c-1) 수성 분산액 (AD) 에 용액 (OS) 을 첨가함; 또는

[0069] (c-2) 용액 (OS) 에 수성 분산액 (AD) 을 첨가함.

[0070] 입자 (P2) 는 용액 (OS) 에 가용성이거나 불용성일 수 있고; 일반적으로, 입자 (P2) 는 상기 용액에 불용성이다.

[0071] 중합체 (P1) 또는 입자 (P2) 의 조기 침전은 높은 전단 교반을 제공하는 임의의 알려진 장치 또는 방법, 예를 들어 기계적 교반기 및/또는 기체의 주입 등으로 제공되는 혼합물의 격렬한 교반으로 구현예 (c-1) 또는 (c-2) 에서 방지될 수 있다.

[0072] 단계 (c) 가 구현예 (c-1) 에 따라 수행되는 경우, 물을 첨가하여 수성 분산액 (AD) 을 희석시키는 것을 도울 수 있다. 이는, 예를 들어, 입자 (P2) 가 중합체 나노입자인 경우, 마이크로에멀젼 중합 단계를 포함하는 방법으로부터 수득된 수성 분산액 (AD) 의 형태 하에서 타당하다. 이는 수성 분산액 (AD) 에 물을 첨가하거나, 바람직하게는 물에 수성 분산액 (AD) 을 첨가하여 수행될 수 있다. 또한, 중합체 (P1) 의 조기 침전은 이와 혼화성인 유기 용매 (S) 의 양으로 상기 첨가된 물을 포화시킴으로써 방지될 수 있다. 희석된 용액 (OS) 및 수성 분산액 (AD) 을 혼합하여, 수상에 분산된 유기상으로 이루어진 액체 혼합물 (M) 이 안정하게 된다.

[0073] 단계 (c) 가 구현예 (c-2) 에 따라 수행되는 경우, 입자 (P2) 의 조기 침전은 또한 이와 혼화성인 물의 양으로 유기 용매 (S) 를 포화시킴으로써 방지될 수 있다. 따라서, 용액 (OS) 및 수성 분산액 (AD) 을 혼합하여, 유기상에 분산된 수상으로 이루어진 액체 혼합물 (M) 이 안정하게 된다.

[0074] 구현예 (c-1) 에 따라 본 발명의 방법의 단계 (c) 를 수행하는 것이 바람직하다.

[0075] 함께 혼합될 수성 분산액 (AD) 및 용액 (OS) 의 각각의 양은 각 수성 분산액 (AD) 및 용액 (OS) 의 입자 농도와 미립 중합체 (P1) 에 혼입되는 입자 (P2) 의 최종적인 양에 의존한다.

[0076] 일반적으로, 수성 분산액 (AD) 및 용액 (OS) 은 입자 (P2) 및 중합체 (P1) 간의 중량비 [(P2) / (P1)] 가 0.001 내지 0.5, 바람직하게는 0.002 내지 0.2, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1 로 포함되도록 하는 비율로 혼합된다.

[0077] 본 발명의 방법의 본질적 양상은 단계 (b), (c) 및/또는 (d) 동안 상 이동제 (PTA) 의 존재 하에 있다. PTA 가 단계 (b) 에서 이미 존재하는 경우, 단계 (c) 및 (d) 에 잔류할 것이고, 단계 (c) 에서 존재하는 경우, 마찬가지로 단계 (d) 동안에 존재할 것이다. 바꾸어 말하면: 바람직하게는, PTA 가 본 발명의 방법에 첨가되는 경우, 이는 단계 (d) 가 수행될 때까지 적어도 잔류할 것이다.

[0078] 본 발명의 목적에서, 용어 "상 이동제"는, 수상 및 유기상 간의 경계에서 입자를 추출하여, 분산액 (AD) 의 수상으로부터 용액 (OS) 에 의해 형성된 유기상으로 상당한 부분 이상의 입자 (P2) 의 이동을 용이하게 할 수 있는 임의의 화합물을 정의하도록 이해되어야 한다. 이러한 이동 현상은 본 발명의 방법의 단계 (c) 동안 또는 단계 (c) 의 종점에서 주로 발생한다. 따라서, 상 이동제 (PTA) 는 본 발명의 방법의 단계 (c) 의 가장 종점에, 즉 용액 (OS) 및 분산액 (AD) 이 혼합되어 액체 혼합물 (M) 을 수득하고 고체 입자의 침전 전에, 존재

해야 한다.

- [0079] 본 발명의 목적에서, 상 이동제 (PTA) 는 무기 및 유기인 광범위한 액체 및 고체 화합물에서 선택될 수 있고, 단, 상기 제제는 분산액 (AD) 의 수상으로부터 용액 (OS) 에 의해 형성된 유기상으로 입자 (P2) 를 추출하는 작용을 수행할 수 있다. 이로 인해, PTA 는 일반적으로 수성 분산액에서 입자 (P2) 와 상호작용하고, 덜 친수성 (더욱 친유성) 이 되도록 이를 둘러싸서 (즉, 이의 표면을 커버함), 이러한 입자를 유기상 (중합체 (P1) 의 용액) 으로 이동시킬 수 있는 계면활성제이다.
- [0080] 본 발명에 따른 방법에서 주로 2 가지 가능성이 있다:
- [0081] A. PTA 는 분산액 (AD) 또는 액체 혼합물 (M) 에서 제자리에서 생성됨; 또는
- [0082] B. PTA 는 상기 분산액 (AD) 또는 액체 혼합물 (M) 에 첨가됨.
- [0083] 구현예 A.는 양호한 결과를 제공하고, 일반적으로 중합체 입자의 수성 분산액이 더욱 친유성으로 전환하는 (예를 들어, 이온 교환 반응을 통해) 것이 매우 용이한 이온성 계면활성제를 포함하기 때문에, 입자 (P2) 가 중합체 입자인 경우 사용하기에 편리하다.
- [0084] 여러 유형의 이온성 계면활성제는 예를 들어, 다음과 같이 상기 구현예에서 사용될 수 있다:
- [0085] (1) 암모늄, 이미늄, 이미다졸륨, 옥소늄, 플루오로늄, 포스포늄, 술포늄, 클로로늄, 아르소늄, 셀레노늄, 브로모늄, 스티보늄, 텔루로늄, 요오도늄 및 비스무소늄 (IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition, 1997 참조) 과 같은 오늄 이온에서 유도된 염. 이러한 염의 예는 다음과 같다:
- [0086] - 4 차 암모늄 이온의 염, 즉 테트라메틸-, 테트라부틸-, 테트라도데실-, 테트라헥사데실-, 트리에틸페닐-, 트리메틸헥실암모늄 등의 염;
- [0087] - 4 차 포스포늄 이온의 염, 즉 트리페닐메틸-, 트리페닐에틸-, 트리페닐 n-프로필-, 트리페닐 n-펜틸포스포늄 등의 염;
- [0088] - 3 차 술포늄 이온의 염, 즉 트리메틸술포늄 등의 염.
- [0089] 이러한 염의 반대 이온의 예는 다음과 같다: 할라이드, 니트레이트, 클로레이트, 망가네이트, 술페이트, 플루오로보레이트 등;
- [0090] (2) 마크로시클릭 에테르, 즉, 예를 들어 18-크라운-6 및 {2,2,2} 크립테이트와 같은 크라운 및 마크로비시클릭 에테르;
- [0091] (3) 예를 들어 N-도데실- 및 N-헥사데실포스포르아미드와 같은 N-알킬포스포르아미드;
- [0092] (4) 메틸렌-가교 인 및 황 산화물;
- [0093] (5) 폴리에틸렌 글리콜 등.
- [0094] 모든 상기 계면활성제 중에서, 4 차 암모늄 및 포스포늄 이온의 염, 특히 4 차 암모늄 이온의 염이 바람직하다.
- [0095] 이온 교환 반응은, 예를 들어, 분산액 (AD) 의 pH 를 변경함으로써 수행될 수 있다. 일반적으로, 이는 수성 분산액 (AD) 의 가능한 염기도 및 산도를 중성화함으로써 수행된다. 이러한 염기도 (각각 산도) 는 일반적으로 계면활성제의 특정한 특성에 의해 수성 분산액 (AD) 에 부여된다. 이어서, 수성 분산액 (AD) 의 중성화는 (상기 수성 분산액 또는 바람직하게는 상기 수성 분산액 및 용액 (OS) 을 혼합하여 생성된 액체 혼합물 (M) 에서) 적당량의 브뢴스테드 (Broensstedt) 산 (분산액 (AD) 가 염기성인 경우) 또는 염기 (분산액 (AD) 가 산성인 경우) 를 혼합하여 수득된다.
- [0096] 예를 들어, 수성 분산액 (AD) 및/또는 액체 혼합물 (M) 의 pH 를 미리 측정함으로써, 첨가하는 산 또는 염기의 양 및 특성을 결정하는 것은 통상적인 기술이다.
- [0097] 임의의 무기 또는 유기 브뢴스테드 산 또는 염기는, 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 상 이동제를 생성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 음이온성 계면활성제가 수성 분산액 (AD) 의 형성에 사용되는 경우 (이는 가장 통상적인 경우임), 적당량의 무기 또는 유기산을 사용하는 것이 바람직하다. 무기산의 예는 질산, 황산 및 할로히드릭산, 특히 클로로히드릭산이다. 유기산의 예는 포름산 및 아세트산과 같은 모노카르복실산이다.
- [0098] 반대로, 양이온성 계면활성제가 수성 분산액 (AD) 의 형성 동안에 사용되는 경우, 적당량의 무기 또는 유기 염

기가 사용된다. 무기 염기의 예는 알칼리 및 알칼리 토금속 수산화물, 특히 수산화난트륨 및 암모니아이다. 유기 염기의 예는 예를 들어 에틸아민과 같은 아민 및 페리딘이다.

[0099] 무기 또는 유기 브뢴스테드 산 또는 염기가 계면활성제와의 반응으로 상 이동제 (PTA)를 생성하는데 사용되는 경우, 일반적으로 수상의 포화를 초과하지 않는 양으로, 수성 분산액 (AD) 또는 액체 혼합물 (M)에 혼입된다.

바람직하게는, 존재하는 물의 1 몰 당 몰로 표현되는 무기 또는 유기 브뢴스테드 산 또는 염기의 양은 0.001 내지 1 몰/몰, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.1 몰/몰로 포함된다.

[0100] 제 2 구현예에 대해서, PTA가 매질에 첨가되는 경우, 바람직하게는 단계 (c)의 종점에서 또는 동안에 첨가된다. 수성 분산액이 일반적으로 상기와 같은 계면활성제를 이미 포함하기 때문에, 이는 PTA로 대체되어야 하고, 따라서 PTA는 그의 역할을 할 수 있다. 따라서, 이러한 구현예에서, PTA는 입자 (P2)의 표면 및 유기상 모두에 대한 친화도가 큰 계면활성제이어야 한다. 상기 계면활성제의 산 또는 염기 형태는 이러한 역할을 할 수 있다.

[0101] 본 발명의 방법의 단계 (d)에 따르면, 단계 (c)의 종점에서 수득된 액체 혼합물 (M)은 비-용매 (NS)와 혼합되어, 입자 (P3)를 포함한 슬러리 (SL)를 수득한다. 바람직한 구현예에서, 이러한 입자 (P3)는 중합체 (P1) 입자의 표면에 실질적으로 완전히 분산된 중합체 (P2) 입자를 갖는 중합체 (P1) 입자를 포함한다.

[0102] 본 발명의 목적에서, 용어 "비-용매 (NS)"는 중합체 (P1)의 비용매, 즉 중합체 (P1)의 용해도 파라미터와 현저하게 상이한 용해도 파라미터 (상기 정의된 바와 같음)를 특징으로 하는 임의의 액체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 "현저하게 상이한"은 비-용매 (NS) 및 중합체 (P1)의 각각의 용해도 파라미터가 서로 약 4 이상 상이하다고 이해되어야 한다.

[0103] 대부분 사용된 비-용매 (NS)는 물 및 무기 액체이다.

[0104] 유리하게는, 비-용매 (NS)는, 그 자체가 물이 아닌 경우, 물과 적어도 부분적으로 혼화성이다.

[0105] 비-용매 (NS)의 양은 용해된 중합체 (P1)의 완전한 침전을 일으키도록 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

[0106] 본 발명의 방법에서 성공적으로 사용되는 비-용매 (NS)의 예는 다음과 같다:

[0107] - 물;

[0108] - 물 및 아세톤 및/또는 메탄올을 포함하는 혼합물, 바람직하게는 물/(아세톤 및/또는 메탄올)의 부피비가 1/1이고;

[0109] - 아세톤 및 메탄올을 포함하는 혼합물, 바람직하게는 부피비가 1/1임.

[0110] 접근성 및 환경적 이유의 관점에서, 물이 비-용매 (NS)로서 바람직하다.

[0111] 본 발명의 방법의 단계 (d)에 따르면, 비-용매 (NS)는 액체 및 기체 형태 모두로 사용될 수 있다 [즉, 비-용매 (NS)의 액상 및 상응하는 기상은 액체 혼합물 (M)과 혼합된다]. 비-용매 (NS)가 액체 및 증기의 형태 하에서 단계 (d)에서 혼합되는 경우, 중합체 (P1)의 침전은 유리하게는 촉진되고, 특히 단계 (c)가 구현예 (c-2)에 따르는 경우, 용매 (S)는 증발될 수 있다고 발견하였다.

[0112] 단계 (d)의 또 다른 구현예에 따르면, 유기 용매 (S)는 유리하게는 비-용매 (NS)의 증기의 첨가로 혼합물 (M)로부터 증류된다.

[0113] 본 발명에 따라 진행되는 하나의 바람직한 방법에 따르면, 용매 (S) 및 비-용매 (NS)는 비-용매 (NS)의 비첨미만의 온도에서 증발시켜 혼합물 (M)에서 실질적으로 제거된다. 특히 비첨이 비-용매의 비첨보다 낮고/낮거나 이와 공비 혼합물을 생성하는 물질을 선택함으로써 제거할 수 있다.

[0114] 유리하게는, 용매 (S) 및 비-용매 (NS)는 공비 혼합물을 형성한다. 이러한 용매 (S)/비-용매 (NS) 혼합물의 예시적인 예는 용매 (S)로서 중량비가 90/10인 시클로헥사논/톨루엔 및 비-용매 (NS)로서 시클로헥사논으로 임의 포화된 물이고, 여기서, 톨루엔 및 시클로헥사논은 모두 물의 비첨보다 낮은 온도에서 증류될 수 있다.

[0115] 물이 비-용매 (NS)로서 사용되는 경우, 증기의 첨가로 유리하게는 용매 (S)로서 사용된 임의의 공비 혼합물을 증류시킬 수 있다.

[0116] 특정 경우에, 이러한 증류로부터 배출되고, 용매 (S) 및 비-용매 (NS)를 포함하는 증기는 축합 시 상 분리될

수 있고; 이로 인해 용매 및 비-용매의 회수 및 재순환이 용이해질 수 있다.

[0117] 따라서, 본 발명의 상기 바람직한 구현예에 따른 방법의 중요한 이점은 폐수를 생성하지 않고 폐쇄 루프에서 작동될 수 있고, 단, 용매 (S) 를 포함하는 상 및 비-용매 (NS) 를 포함하는 상 모두가 상기 방법에서 재순환 및 재사용될 수 있다는 점이다.

[0118] 본 발명에 따른 방법에서, 단계 (d) 는 바람직하게는 감압 하에서 수행된다.

[0119] 상기 단계 (d) 후, 입자 (P3) 가 수득된다. 일부 바람직한 구현예에서, 이는 중합체 (P1) 입자의 표면에 실질적으로 완전히 분산된 중합체 (P2) 입자를 갖는 중합체 (P1) 입자로 이루어진다.

[0120] 입자 (P3) 은 유리하게는 슬러리 (SL) 의 액체 매질로부터 분리되고, 상기 매질은 순수한 비 용매 (예를 들어, 용매가 공비 중류로 제거되는 경우) 또는 용매/비-용매 혼합물일 수 있다. 상기 액체 매질은 임의의 알려진 방법 (증발, 원심분리, 여과 등) 으로 제거될 수 있다.

[0121] 본 발명에 따른 방법은 슬러리 (SL) 로부터 입자를 세척 및/또는 건조시키는 추가적인 단계를 포함할 수 있다.

[0122] 슬러리 (SL) 로부터 분리되고 임의로 건조된 입자 (P3) 는 최종적으로 유리하게는 연속 또는 배치 장치에서, 임의로 중합체 (P1) 과 혼합물에서 용융 화합된다. 상기 분리되고 임의로 건조된 슬러리는 유리하게는 중합체 (P1) 과 혼합될 마스터배치 (masterbatch), 즉 농축된 첨가 조성물로서 사용될 수 있다. 마스터배치로서 사용되어야 하는 경우, 유리하게는 중합체 (P1) 및 입자 (P2), 바람직하게는 나노입자 (P2) 를 포함하는 고도로 분산된 조성물을 수득할 수 있다.

[0123] 용융 화합 장치는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0124] 슬러리 (SL) 로부터 분리되고 임의로 건조된 입자를 중합체 (P1) 과 임의로 혼합물에서 용융 화합하기 위한 적합한 연속 장치의 예는 특히 스크류 압출기이다. 따라서, 임의로 중합체 (P1) 와 혼합물 중 상기 슬러리 및 임의의 기타 성분, 예컨대 첨가제, 충전제, 안료, 가공 보조제 등은 유리하게는 압출기에 공급되고, 압출된다.

[0125] 이러한 수행 방법은, 예를 들어, 중공체, 파이프, 적층물, 기입 물품과 같은 완제품을 제조하기 위해, 또는 완제품으로의 후속 전환을 용이하게 하는 펠렛의 형태로 적합한 비율의 목적하는 중합체 조성물, 임의의 첨가제, 충전제, 안료, 가공 보조제를 함유하는 이용가능한 과립을 갖기 위해 적용될 수 있다. 후자의 목적에 대해서, 슬러리 (SL) 로부터 상기 입자는 유리하게는 가닥으로 압출되고, 상기 가닥을 펠렛으로 절단한다.

[0126] 또한, 본 발명은 중합체 (P1) 입자 (P3) 의 표면에 실질적으로 완전히 분산된 중합체 (P2) 입자를 갖는 중합체 (P1) 입자 (P3) 에 관한 것이다. 이미 상술된 바와 같이, 중합체 (P1) 및 입자 (P2) 의 특성에 따라, 상기 방법으로 원형이라고 생각되는 이러한 입자를 수득한다. 이는 일반적으로 크기가 수백 μm 의 범위이고, 그의 표면에, 크기가 수백 nm 의 범위인 입자 (P2) 를 가진다. 또한, P1 이 비결정성 중합체 (폴리카르보네이트 또는 폴리술폰) 인 경우, 일부 경우에, 본 발명의 방법으로 (적어도 부분적으로) 결정성이 될 수 있어서, 수득된 입자는 더 작은 것으로 (크기가 μm 의 범위임) 쪼개지게 쉽다. 따라서, 용융 처리 후, 수득된 블렌드는 (P1 이 다시 비결정성이 되더라도) 매우 균질성이다.

[0127] 본 발명은 하기 실시예를 참고하여 더욱 상세히 기재될 것이고, 이는 단지 설명하기 위해서이고, 본 발명 자체의 범주를 제한하지 않는다.

실시예

[0128] 실시예 1R

[0129] 본 실시예는 비교하기 위해 제공된다.

[0130] 2000 g의 용매 혼합물 중 200 g의 PPSU 를 100 °C에서 1 시간 동안 교반 하에 가열하여, 시클로헥사논/톨루엔 (90/10 중량/중량) 의 혼합물 중 상표명 RADEL® R 로 Solvay Advanced Polymers 에서 시판되는 폴리페닐술폰의 용액 (OS) 을 제조하였다. 이어서, 상기 용액을 70 °C로 냉각시켰다.

[0131] 기계적 교반기, 온도 및 압력 조절기 및 증기 도입용 장치를 장착한 이중 재킷 반응기에서, 2325 g의 탈기된 물 및 175 g의 시클로헥사논을 비-용매 액체 혼합물 (NS) 을 형성하기 위해 도입하고, 60 °C에서 교반 (600 rpm) 하에서 유지하였다. 600 rpm 에서 교반 하에 상기 혼합물을 유지하면서, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 나노입자 (명칭 ALGOFLON® BMP 76/2 하에 시판되고, 고체 함량이 33.6 중량%이고, 평균 1 차 입자 크기가 50

내지 60 nm인 암모늄 퍼플루오로 옥타노에이트인 계면활성제의 존재 하에 수행된 마이크로에멀젼 중합으로 수득됨) 의 수성 분산액 9.0 g을 첨가하였다.

[0132] 이어서, 교반 하에서 유지되는 상기 혼탁액에, 딥 (dip) 튜브를 통해 (OS) 용액을 첨가하였다. 5 분 후에 상기 첨가를 완료하였다.

[0133] 이어서, 압력을 400 mbar로 설정하고, 증기를 800 mbar의 ΔP 로 주입하고; 톨루엔/물 공비 혼합물을 그리고 이어서 시클로헥사논/물 공비 혼합물을 증류하고, 슬러리 (SL)를 수득하였다.

[0134] 이어서, 이와 같이 수득된 슬러리 (SL)를 폴리아미드 스크린 (75 μm)에 수상으로부터 여과하였다. 회수된 생성물을 일정한 중량까지 밤새 감압 하에 100 °C에서 건조시켰다.

[0135] 폴리페닐슬론 입자에 분산된 PTFE를 포함하는 건조된 조성물은 굵은 형상 (입자의 입도 분포가 약 2 mm 내지 수 μm 의 범위임)를 특징으로 하였다.

실시예 2 (본 발명에 따름)

[0137] (OS) 용액을 PTFE-기재 혼탁액에 첨가하여 수득된 혼합물을, 퍼플루오로-기재 계면활성제의 암모늄 카르복실레이트 부분을 중성화하고, PTFE 나노입자를 더욱 친유성으로 되게 하고, 유기 (OS) 상으로 이동하는 능력을 강화함으로써, 상 이동제 (PTA)로서 작용하는 HCl 수용액 (0.1 M) 10 mL로 산성화하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하였다.

[0138] 폴리페닐슬론 입자에 분산된 PTFE를 포함하는 건조된 조성물은 평균 크기가 약 100 μm 인 입자를 포함하는 균일한 형상을 특징으로 하였다. 전자 현미경은 이러한 입자가 그의 표면에 균등하게 분산된 PTFE 입자를 가진다는 것을 나타냈다.

[0139] 두 실시예로부터 생성된 입자의 폴루오르 함량 측정 (X-선 형광 기술을 사용함)은 본 발명의 방법이 상기 실시예에 나타낸 바와 같이 최종 조성물의 형상을 개선시키는 것 이외에도, 미립 폴리페닐슬론 중합체 중 PTFE 나노입자의 분산을 강화시킨다는 것을 나타냈다.