



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121296  
(43) 공개일자 2024년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08F 290/06 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01)  
 C08F 220/14 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
 C08F 230/08 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01)  
 C08L 51/08 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 C08F 290/068 (2013.01)  
 C08F 2/26 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7023175
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월15일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2022/052918
- (87) 국제공개번호 WO 2023/114344  
 국제공개일자 2023년06월22일
- (30) 우선권주장  
 63/290,675 2021년12월17일 미국(US)
- (71) 출원인  
 롬 앤드 하스 캄파니  
 미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
- (72) 발명자  
 루오, 푸  
 미국 19426 펜실베니아, 칼리지빌 아르콜라 로드 400  
 윌스, 모리스  
 미국 19152 펜실베니아, 필라델피아 랭돈 스트리트 8398
- (74) 대리인  
 장훈

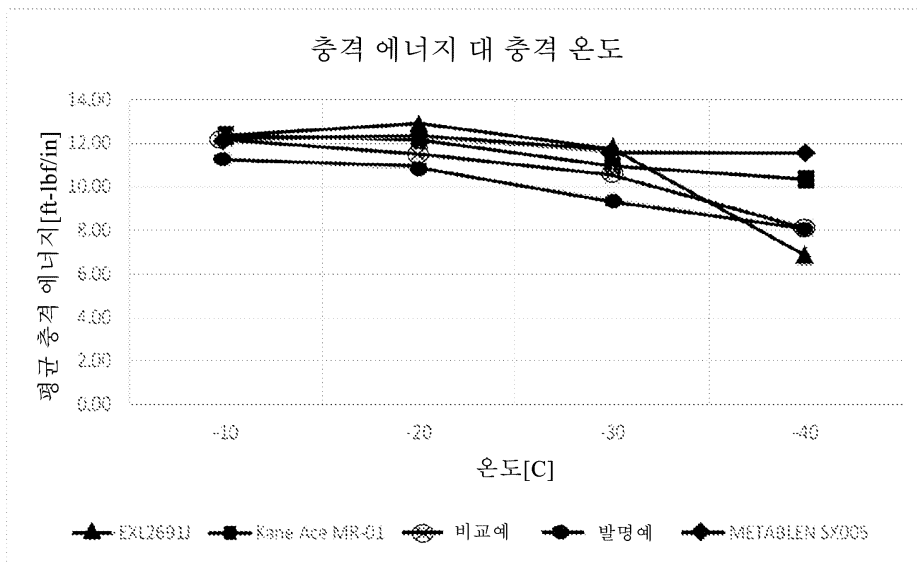
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정

(57) 요약

실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정은 반응 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하며, 반응 혼합물은 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘 및 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 220/14* (2013.01)

*C08F 220/1804* (2022.08)

*C08F 230/085* (2022.08)

*C08F 283/124* (2013.01)

*C08L 51/085* (2013.01)

*C08L 69/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

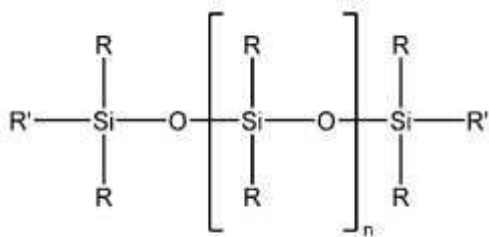
#### 청구항 1

실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정으로서,

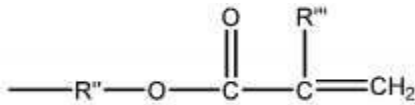
텔레켈릭(telechelic) 메타크릴레이트 작용성 실리콘 및 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 반응 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 하기 화학식의 화합물이며:



상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 탄화수소기이고, n은 0 내지 1,000이고, R'은 하기 구조를 갖는 기이고:



상기 식에서, 각각의 R''은 탄화수소기이고, 각각의 R'''은 수소 또는 메틸인, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 12개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기이고, 각각의 R''은 8개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기인, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 각각의 R은 독립적으로 4개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기인, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R''은 3개 이하의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소기인, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 각각의 R은 메틸기이고, 각각의 R''은 메틸기이고, 각각의 R'''은 메틸기인, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 반응 혼합물 내의 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 총 중량의 50 내지 95 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 반응 혼합물 내의 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 총 중량의 60 내지 90 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물은 유기인 단량체, 스티렌, 아크릴산, 및 메타크릴산으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 단량체를 추가로 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 적어도 하나의 단량체는 반응 혼합물 내의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트와 적어도 하나의 추가 단량체의 추가 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 직선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬기를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 및 옥틸기로 구성된 군으로부터 선택되는 알킬기를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물을 중합시키는 단계는 반응 혼합물을 에멀션 중합시키는 단계를 포함하는, 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 실리콘 충격 개질제의 제조를 위한 일단계 공정에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 실리콘 아크릴계 코어-셸 고무(CSR) 충격 개질제는 대개 폴리카르보네이트(PC)를 포함하는 다양한 열가소성 수지에 사용된다. 이들 충격 개질제는 대개 그래프팅된 메틸 메타크릴레이트(MMA) 셸을 갖는 가교된 실리콘 코어를 갖는다. 이들 실리콘 아크릴계 CSR 충격 개질제는 전형적으로 2단계 중합 공정에 의해 제조되며, 실리콘 고무 단계는 실란 또는 실리콘의 중합이고, 셸 단계는 종래의 에멀션 중합에 의해 제조되는 자유 라디칼 공정이다.

[0003] 대안적으로, 미국 특허출원공개 제2021/0317247호는 텔레켈릭(telechelic)( $\alpha$ ,  $\omega$ ) 메타크릴레이트 작용성 선형 폴리디메틸실록산(PDMS)의 용도를 개시하고 있다. 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 물질의 무시해도

될 정도의 수용성으로 인해 종래의 에멀션 중합에 의해 제조될 수 없다. 따라서, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘의 메타크릴레이트 말단기의 자유 라디칼 중합을 통해 라텍스 입자를 제조하기 위해, 미니-에멀션 중합이 이용되었다. 미니-에멀션 중합은 라텍스 크기의 액적(100 내지 500 nm)의 직접적인 중합을 수반한다. 미국 특허출원공개 제2021/0317247호에 개시된 공정에서는, 2단계 중합 공정이 실리콘 아크릴계 코어 셸 고무를 합성하는 데 필요하였다. 제1 단계에서, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 미니-에멀션에 의해 충격 개질제의 제1 고무 단계를 제조하기 위해 부틸 아크릴레이트(BA) 단량체로 희석되어야 했다. 제2 단계에서, 메틸 메타크릴레이트(MMA) 셸은 종래의 에멀션 중합에서 제조되었다. 제1 단계에서 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘을 희석할 필요가 있기 때문에, 높은 실리콘 로딩이 2단계 중합 공정으로는 가능하지 않다.

[0004] 실리콘 아크릴계 충격 개질제를 제조하기 위한 신규 공정을 개발하는 것이 필요하다.

### 발명의 내용

[0005] 본 발명의 일 양태는 실리콘 충격 개질제의 제조 공정을 제공한다. 공정은 반응 혼합물을 중합시키는 단계를 포함하며, 반응 혼합물은 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘 및 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은 본 발명의 공정에 따라 제조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제의 충격 성능을 상업적으로 입수 가능한 충격 개질제 및 비교예의 공정에 따라 제조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제와 비교하는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 본 발명자들은 놀랍게도 실리콘 코어 아크릴계 셸 충격 개질제가 일단계 공정에 제조될 수 있음을 발견하였다.

[0008] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체성 화합물을 지칭한다. 일반 용어 "중합체"는 용어 "동중합체", "공중합체", "삼원중합체", 및 "수지"를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "~로부터 유래된 중합 단위"는 중합 기술에 따라 합성되는 중합체 분자를 지칭하며, 생성물 중합체는 중합 반응을 위한 출발 물질인 구성 단량체"로부터 유래된 중합 단위"를 함유한다. 본원에 사용된 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 지칭하고, 용어 "(메트)아크릴계"는 아크릴계 또는 메타크릴계 또는 이들의 조합을 나타낸다. 본원에 사용된 용어 "치환된"은 적어도 하나의 부착된 화학 기, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 비닐기, 하이드록실기, 카르복실산기, 기타 작용기, 및 이들의 조합을 갖는 것을 지칭한다.

[0009] 본원에 사용된 용어 "다단계 중합체"는 다단계 중합체의 코어를 형성하는 "제1 단계" 또는 "제1 단계 중합체"로 불리는 제1 중합체를 형성(즉, 중합)하여 제조된 중합체를 지칭한다. 이어서, 제1 단계의 존재 하에, 제2 중합체를 형성하는 것은 다단계 중합체의 중간 단계 또는 최종 단계일 수 있는 "제2 단계" 또는 "제2 단계 중합체"로 불린다. 다단계 중합체는 제2 단계 중합체 전 또는 후에 형성될 수 있는 추가 단계를 포함할 수 있다. 각각의 중간 단계는 해당 중간 단계 직전의 단계의 중합으로부터 비롯된 중합체의 존재 하에 형성된다. 각각의 후속 단계가 이전 단계로부터 남은 각각의 입자 주변에 부분적 또는 완전한 셸을 형성하는 이러한 실시형태에서, 생성되는 다단계 중합체는 "코어/셸" 중합체로서 알려져 있고, 제1 단계 중합체는 코어를 포함하고 각각의 후속 단계는 이전 단계 상에 셸을 포함하며, 최종 단계는 최외곽 셸을 형성한다. 따라서, 제2 단계 중합체는 다단계 중합체의 셸의 적어도 일부를 포함할 것이다.

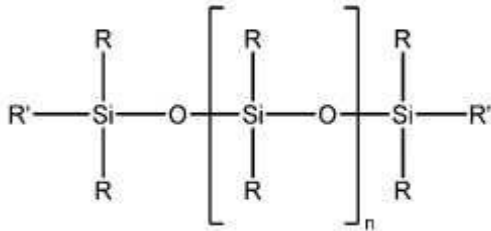
[0010] 실리콘 아크릴계 충격 개질제를 제조하기 위한 이전에 알려진 공정은 다단계 공정이 필요하였으며, 실리콘 중합체 또는 실리콘 아크릴계 공중합체가 먼저 제조된 다음 아크릴계 셸이 실리콘 코어 상에 중합되는 후속 단계가 이어졌다.

[0011] 본원에 사용된 용어 "중량 평균 분자량" 또는 " $M_w$ "는 이동상 및 희석제로서 테트라하이드로푸란("THF")을 사용하고 ASTM D5296-11 (2011)에 따른 폴리스티렌 보정 표준에 대하여 아크릴계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정된 중합체의 중량 평균 분자량을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "중합체의 중량"은 중합체의 건조 중량을 의미한다.

[0012] 본 발명에 따른 공정은 일단계 공정이며, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘 및 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 반응 혼합물이 중합된다. 이론에 구애됨이 없이, 심지어 아크릴계 중합체 및

실리콘이 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 말단기들 사이에 서로 공유 결합되더라도 중합 반응상에서 형성된 아크릴계 중합체, 예를 들어 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)(적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트가 메틸 메타크릴레이트일 때)는 실리콘으로부터 분리되며, 추가로 아크릴계 중합체는 알킬 (메트)아크릴레이트의 보다 친수성인 성질 및 실리콘의 보다 소수성인 성질로 인해 우선적으로 젤을 형성하는 것으로 여겨진다. 이는 원자현 현미경(AFM)에 의해 실험적으로 관찰되었으며, 이때 실리콘 및 PMMA 상은 분명하게 구별된다.

[0013] 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 바람직하게는 하기 화학식의 화합물이며:

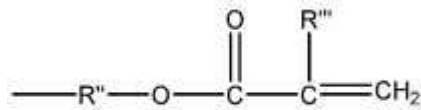


[0014]

[0015] 상기 식에서, 모든 R은 독립적으로 수소 또는 탄화수소기이고; n은 0 또는 1이고, 모든 R'은 독립적으로 하나 이상의 에틸렌계 불포화기를 함유하는 유기 기이다.

[0016] 바람직한 R 기는 수소 및 12개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기이고; 보다 바람직하게는 수소 및 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기이고; 보다 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기이고; 보다 바람직하게는 메틸기이다. 바람직하게는 모든 R' 기는 서로 동일하다.

[0017] 바람직한 -R' 기는 하기 구조를 가지며:



[0018]

[0019] 상기 식에서, R''은 탄화수소기, 바람직하게는 알킬기이다. 바람직하게는, R''은 8개 이하; 더욱 바람직하게는 5개 이하; 더욱 바람직하게는 3개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는, R''은 1개 이상의 탄소 원자; 보다 바람직하게는 2개 이상의 탄소 원자; 보다 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자를 갖는다. R'''은 수소 또는 메틸이고; 바람직하게는 메틸이다. 바람직하게는 모든 R' 기는 서로 동일하다.

[0020] 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘에서, n은 바람직하게는 10 이상; 보다 바람직하게는 20 이상; 보다 바람직하게는 50 이상; 보다 바람직하게는 100 이상이다. 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘에서, n은 바람직하게는 800 이하; 보다 바람직하게는 500 이하; 보다 바람직하게는 300 이하이다.

[0021] 실리콘 중합체는 또한 하나 이상의 모노비닐 아크릴 단량체의 중합 단위를 함유할 수 있다. 바람직한 모노비닐 아크릴 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이들의 비치환된 알킬 에스테르, 이들의 치환된 알킬 에스테르, 및 이들의 혼합물이다. 아크릴산, 메타크릴산, 이들의 비치환된 알킬 에스테르, 및 이들의 혼합물이 보다 바람직하다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 비치환된 알킬 에스테르가 보다 바람직하다. 아크릴산의 하나 이상의 비치환된 알킬 에스테르가 보다 바람직하다. 아크릴산 및 메타크릴산의 비치환된 알킬 에스테르 중에서, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기가 있는 것들이 바람직하고; 8개 이하의 탄소 원자가 보다 바람직하고; 6개 이하의 탄소 원자가 보다 바람직하고; 4개 이하의 탄소 원자가 보다 바람직하다. 아크릴산 및 메타크릴산의 비치환된 알킬 에스테르 중에서, 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬기가 있는 것들이 바람직하고; 4개 이상의 탄소 원자가 보다 바람직하다.

[0022] 바람직하게는, 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘은 반응 혼합물 내의 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 총 중량의 50 내지 95 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재한다. 예를 들어, 텔레켈릭 작용성 실리콘은 반응 혼합물 내의 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 총 중량의 적어도 60 중량% 또는 적어도 70 중량% 그리고 90 중량% 이하 또는 85 중량% 이하의 양으로 반응에 존재한다.

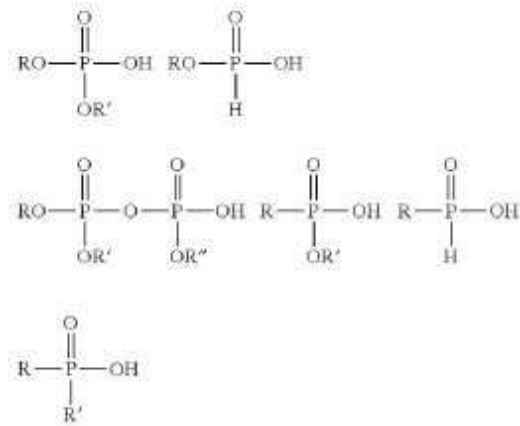
[0023] 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알킬기를 포함한다.

바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 및 옥틸기를 포함한다. 바람직하게는, 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0024] 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트는 둘 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0025] 반응 혼합물은 적어도 하나의 추가 단량체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물은 유기인 단량체, 스티렌(예를 들어, 스티렌 설포산, 아크릴산, 또는 메타크릴산)으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가 단량체를 포함할 수 있다.

[0026] 유기인 단량체의 예는 하기를 포함한다:



[0027] 상기 식에서, R은 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 또는 비닐기를 함유하는 유기 기이고, R' 및 R''은 H 및 제2 유기 기로부터 독립적으로 선택된다. 제2 유기 기는 포화이거나 불포화일 수 있다. 적합한 유기인 단량체는 디하이드로젠 포스페이트-작용성 단량체 예컨대 알코올의 디하이드로젠 포스페이트 에스테르 -이때, 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.

[0029] 다른 적합한 유기인 단량체는  $CH_2=C(R)-C(O)-O-(R'O)_n-P(O)(OH)_2$  (상기 식에서, R=H 또는  $-CH_3$ 이고, R'=알킬이고, n=1 내지 5임), 예컨대 Solvay로부터 입수 가능한 메타크릴레이트 SIPOMER™ PAM-100, SIPOMER™ PAM-200, SIPOMER™ PAM-400, SIPOMER™ PAM-600 및 아크릴레이트, SIPOMER™ PAM-300을 포함한다.

[0030] 다른 적합한 유기인 단량체는 국제공개 WO 99/25780 A1호에 개시된 포스포네이트 작용성 단량체이고, 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산을 포함한다. 추가로 적합한 유기인 단량체는 미국 특허 제4,733,005호에 개시된 1,2-에틸렌계 불포화 (하이드록시)포스포닐알킬 (메트)아크릴레이트 단량체이고, (하이드록시)포스포닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0031] 바람직하게는, 유기인 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.

[0032] 존재할 때, 적어도 하나의 추가 단량체는 반응 혼합물 내의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트와 적어도 하나의 추가 단량체의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 적어도 하나의 단량체는 반응 혼합물 내의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트와 적어도 하나의 추가 단량체의 총 중량의 적어도 0.25 중량%, 적어도 0.5 중량%, 또는 적어도 1 중량%를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재할 수 있다. 적어도 하나의 추가 단량체는 반응 혼합물 내의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트와 적어도 하나의 추가 단량체의 총 중량의 8 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 4 중량% 이하를 포함하는 양으로 반응 혼합물 내에 존재할 수 있다.

[0033] 조성물은 가교제를 추가로 포함할 수 있다. 가교제는 임의의 다작용성 불포화 단량체 - 즉, 부가 중합에 이용 가능한 둘 이상의 불포화기를 갖는 임의의 단량체일 수 있다. 적합한 2작용성 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디

(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 및 이들의 유도체를 포함한다. 3작용성 단량체의 예는 트리프로필렌 글리콜 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트를 포함한다. 4작용성 단량체, 예컨대 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트 및 6작용성 단량체, 예를 들어 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트가 또한 사용될 수 있다. 선택적으로, 다작용성 단량체는 하나 초과와 다작용성 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0034] 가교제는 텔레켈릭 메타크릴레이트 작용성 실리콘과 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0035] 반응 혼합물은 바람직하게는 에멀션 중합에 의해 중합되고, 보다 바람직하게는 미니-에멀션 중합에 의해 중합된다. 미니-에멀션 중합은 고압 균질기 또는 초음파 처리기를 사용하여 라텍스 크기 액적(예를 들어, 100 내지 500 nm 액적)의 직접적인 중합을 수반한다.

[0036] 바람직하게는, 실리콘 아크릴계 충격 개질제는 라텍스 형태로 제조된다. 본원에 사용된 용어 "라텍스"는 중합체가 수 중에 분산된 작은 중합체 입자의 형태로 존재하는 중합체의 물리적 형태를 지칭한다. 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. 라텍스는 응집 또는 분무 건조에 의해 분말로 단리될 수 있다.

[0037] 바람직하게는, 단리된 중합체와 함께 잔존하는 물의 대부분 또는 전부는 다음 작업 중 하나 이상에 의해 단리된 중합체로부터 제거된다: 여과(예를 들어, 진공 여과 포함) 및/또는 원심 분리. 단리된 중합체는 선택적으로 물로 1회 이상 세척될 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 건조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제는 건조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제의 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 물 함량을 갖는다.

[0039] 이어서, 건조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제는 충격 개질제와 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물에 혼합될 수 있다. 충격 개질제와 매트릭스 수지의 혼합물이 혼합되고 용융되고 고체 물질로 형성된 후, 해당 물질의 내충격성은 충격 개질제가 혼합되어 있지 않은 매트릭스 수지로 제조된 동일한 고체 물질보다 더 양호할 것이다. 충격 개질제는 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.

[0040] 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 동중합체 및 또한 하나 이상의 다른 중합 단위와 함께 BPA의 중합 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다.

[0041] 본 발명의 실리콘 아크릴계 충격 개질제의 제조 공정은 여전히 유사한 충격 성능을 제공하면서 실리콘 아크릴계 충격 개질제를 제조하는 데 필요한 시간 및 복잡도의 유의한 개선을 제공할 수 있다.

[0042] 이제 본 발명의 일부 실시형태가 다음 실시예에서 상세하게 설명될 것이다.

[0043] **실시예**

[0044] 입자 크기 측정

[0045] 울리고머의 입자 크기는 Malvern Zetasizer Nano S90 입자 크기 분석기로 측정하였다.

[0046] 비교예 - 실리콘 아크릴계 충격 개질제 합성

[0047] 2단계 방법을 사용하여 비교예를 제조하였다. 단계 1: 5 리터의 유리 4구 둥근 바닥 플라스트는 기계적 교반기, 온도계, 응축기, 및 전기 가열 맨틀이 장착되었다. 반응기에 480.22 g의 탈이온수와 0.075 g의 Sequestrene을 충전하였다. 반응기 내용물을 50°C로 가열하였다. 별도의 용기에서, 600 g의 텔레켈릭 메타크릴레이트화 실리콘(n=62)과 196 g의 부틸아크릴레이트와 4 g의 알릴 메타크릴레이트와 18.18 g의 나트륨 도데실벤젠 설포네이트의 23% 수용액과 790 g의 탈이온수를 배합하고 교반하여 단량체 에멀션 혼합물을 형성하였다.

이어서, 단량체 에멀션을 Misonix® 초음파 분쇄기를 사용하여 미니-에멀션으로 추가로 처리하였다. 이러한 단량체 미니-에멀션을 반응기에 첨가하여 반응기 온도를 50℃로 조절하였다. 이어서, 반응기 온도를 60℃로 조절 한 다음 30분 동안 유지하면서 20 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드의 2.5% 수용액과 20 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트의 2.5% 수용액을 첨가한 다음 또 다른 20 g의 각각의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 나트륨 포름알 데히드 설폭실레이트(둘 모두 2.5% 수용액)를 30분 동안 동시 공급하였다. 단계 2: 별도의 용기에서, 4 g의 부 틸 아크릴레이트와 196 g의 메틸 메타크릴레이트와 4.55 g의 나트륨 도데실벤젠 설포네이트의 23% 수용액과 50 g의 탈이온수로 단량체 에멀션을 제조하였다. 반응기 온도를 60℃로 유지한 다음 30분 동안 유지하면서, 이러 한 단량체 에멀션을 20 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드의 2.5% 수용액과 20 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레 이트의 2.5% 수용액과 함께 반응기에 첨가한 다음 또 다른 20 g의 각각의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트(둘 모두 2.5% 수용액)를 30분 동안 동시 공급하였다. 이어서, 반응물을 40℃로 냉 각시키고 여과하였다. 입자 크기는 340 nm인 것으로 측정되었고, 고형분 비율은 39.6%였다.

[0048] 비교예의 응집

[0049] 4 리터의 비커에 4.8 g의 고체 염화칼슘과 1162 g의 탈이온수를 첨가하였다. 비커 내용물을 500 rpm에서 교반 하면서 80℃로 가열하였다. 온도가 80℃에 도달하였을 때, 80℃에서 442 g의 상기 실리콘 아크릴계 에멀션과 133 g의 탈이온수의 예열된 혼합물을 용기에 천천히 첨가한 다음 45 g의 탈이온수에 용해된 0.9 g의 염화칼슘 용액을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 95℃로 가열하고, 95℃에서 30분 동안 유지하였다. 유지 후, 혼합물을 냉각시키고, 탈수시키고, 뷰흐너 깔때기에서 세정하였다. 여과액 전도도가 30 μS/m 미만일 때까지, 샘플을 탈 이온수로 세척한 다음 탈수시켰다. 샘플을 진공 오븐 내에서 분말로 건조하였다.

[0050] 발명에 - 실리콘 아크릴계 충격 개질제 합성

[0051] 일단계 방법을 사용하여 발명예를 제조하였다. 5 리터의 유리 4구 둥근 바닥 플라스트는 기계적 교반기, 온도 계, 응축기, 및 전기 가열 맨틀이 장착되었다. 반응기에 244 g의 탈이온수와 0.075 g의 Sequestrene을 충전하 였다. 반응기 내용물을 80℃로 가열하였다. 별도의 용기에서, 800 g의 텔레켈릭 메타크릴레이트화 실리콘 (n=62)과 4 g의 부틸 아크릴레이트와 196.00 g의 메틸 메타크릴레이트와 22.73 g의 나트륨 도데실벤젠 설포네이 트의 23% 수용액과 995 g의 탈이온수를 배합하고 교반하여 단량체 에멀션 혼합물을 형성하였다. 이어서, 단량 체 에멀션을 Misonix® 초음파 분쇄기를 사용하여 미니-에멀션으로 추가로 처리하였다. 수득된 미니-에멀션을 반응기에 첨가하고, 반응기 온도를 40℃로 조절하였다. 이어서, 80.0 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드의 2.5% 수용액과 80.0 g의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트의 2.5% 수용액의 90분 동안의 동시 공급을 시작하였다. 15분 후, 반응 온도를 65℃로 조절한 다음 또 다른 45분 후에 85℃로 조절하였다. t-부틸 하이드로퍼옥사이드 와 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트의 90분 공급의 종료 시, 반응기를 85℃에서 30분 동안 유지한 다음 40℃ 로 냉각시키고 여과하였다. 최종 에멀션 고형분 함량은 40.7%인 것으로 측정되었고, 입자 크기는 366 nm였다.

[0052] 발명예의 응집

[0053] 4 리터의 비커에 4.8 g의 고체 염화칼슘과 1162 g의 탈이온수를 첨가하였다. 비커 내용물을 500 rpm에서 교반 하면서 80℃로 가열하였다. 온도가 80℃에 도달하였을 때, 80℃에서 430 g의 상기 실리콘 아크릴계 에멀션과 152 g의 탈이온수의 예열된 혼합물을 용기에 천천히 첨가한 다음 45 g의 탈이온수에 용해된 0.9 g의 염화칼슘 용액을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 95℃로 가열하고, 95℃에서 30분 동안 유지하였다. 유지 후, 혼합물을 냉각시키고, 탈수시키고, 뷰흐너 깔때기에서 세정하였다. 여과액 전도도가 30 μS/m 미만일 때까지, 샘플을 탈 이온수로 세척한 다음 탈수시켰다. 샘플을 진공 오븐 내에서 분말로 건조하였다. AFM 이미징은 비교예 및 발 명예가 유사한 모폴로지를 가짐을 확인시켜 주었다.

[0054] [표 1]

샘플	코어//셸	실리콘 코어		아크릴계 셸		최종 라텍스	
		실리콘 (중량%)	BA/XL (중량%)	MMA (중량%)	BA (중량%)	고형분 함량 (중량%)	입자 크기 (nm)
비교예	80//20	75%	25%	98%	2%	39.6%	340
발명예	80//20	100%	0%	98%	2%	40.7%	366

[0055] 적용 시험 제형

[0057] 비교예 및 발명예의 방법에 의해 제조된 충격 개질제뿐만 아니라 EXL2691J, MBS CSR 충격 개질제를 포함하는

The Dow Chemical Company로부터 상업적으로 입수 가능한 충격 개질제; Kane Ace MR-01, Kaneka로부터의 실리콘 충격 개질제; 및 Metablen SX005, Mitsubishi Chemical로부터의 실리콘 충격 개질제를 혼입하여 폴리카르보네이트 수지를 제조하였다. 도 1의 그래프는 본 발명의 일단계 공정에 의해 제조된 실리콘 아크릴계 충격 개질제가 상업적으로 입수 가능한 충격 개질제와 비교하여 유사한 충격 성능을 나타냈음을 보여준다.

[표 2]

물질	로딩 수준
PC LEXAN 141	95%
충격 개질제	5%

로딩 수준 5%의 실험실에서 제조된 Si-AIM 샘플을 과립화 PC 펠릿 및 상기 표 2의 다른 성분과 백 혼합(bag mix)한 다음 하기 표 3에 열거된 처리 조건으로 30 mm Werner Pfleiderer 이축 압출기를 사용하여 컴파운딩하였다.

[표 3]

배럴 구역 온도(°C)							다이	압출기			진공	공급기	펠릿화기	스크류 유형
1	2	3	4	5	6	7	(°C)	용융(°C)	RPM	로딩%	inHg	lb/시간	%	
130	260	280	280	290	290	290	295	320+	175	65-75%	20 내지 25	24	80	고 전단

노치드 아이조드 충격 강도를 ASTM D256에 따라 완료하였다. 5개의 충격 바를 온도 제어된 환경(23°C/50% RH)에 적어도 40시간 동안 배치하였다. 샘플 제조가 완료되었을 때, 샘플을 23°C, 0°C, -20°C, 및 -30°C에서 시험하여 연성/취성 전이를 이해하였다.

**도면**

**도면1**

