


| | | |
|--|------------------------------------|---|
|  | (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2012-0127395 (43) 공개일자 2012년11월21일 |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 3/12 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7012688 (22) 출원일자(국제) 2010년10월18일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년05월16일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/065633 (87) 국제공개번호 WO 2011/045438 국제공개일자 2011년04월21일 (30) 우선권주장 09013117.8 2009년10월16일 유럽특허청(EPO)(EP) | | (71) 출원인 에보닉 나노레진스 게엠베하 독일 게스트하르트 살로텐부르거 슈트라쎄 9 (우:21502) (72) 발명자 지울, 베르너 독일 64297 다름슈타트 괴르텔러베크 17 랑어바인스, 클라우스 독일 21502 게스트하르트 트비테 7 퀴너, 우베, 디트리히 독일 20457 함부르크 암 카이저카이 17 (74) 대리인 남상선 |

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 폴리머 및 나노입자로 이루어진 하이브리드 입자

(57) 요약

본 발명의 대상은 2 이상의 비닐 폴리머(비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B)를 포함하는 하이브리드 입자로서, 상기 비닐 폴리머 A는 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 콜로이드 SiO₂ 입자를 포함하고, 상기 폴리머 B는 하이브리드 입자를 서로 가교시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

2 이상의 비닐 폴리머(비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B)를 포함하는 하이브리드 입자로서,
상기 비닐 폴리머 A가 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 콜로이드(colloidal) SiO₂ 입자를 포함하며,
상기 비닐 폴리머 B가 하이브리드 입자들을 서로 가교시킬 수 있는, 하이브리드 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B의 화학적 구성, 화학적 비균일성, 입체 규칙성(tacticity), 유리전이 온도, 분자량 및/또는 가교도가 상이한, 하이브리드 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비닐 폴리머 A가 화학적으로 가교되고,
상기 비닐 폴리머 B가 화학적으로 가교되지 않은, 하이브리드 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 SiO₂ 입자가 비반응성 기(unreactive group) 및/또는 반응성기(reactive group)에 의해 표면-개질된, 하이브리드 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
a) 반응성으로 개질된(reactively modified) SiO₂ 입자를 통해 화학적으로 가교된 비닐 모노머의 폴리머(비닐 폴리머 A); 및
b) 화학적으로 가교되지 않은 비닐 모노머의 폴리머(비닐 폴리머 B)를 포함하는, 하이브리드 입자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 비닐 모노머가 이소프렌 또는 부타디엔 등의 디엔계, 비닐 클로라이드 등의 비닐 할라이드, 비닐 아세테이트 및 α-분지형 모노카르복시산의 비닐 에스테르 등의 비닐 에스테르, 스티렌 및 치환된 스티렌, 아크릴산 및 메타크릴산 및 이들의 유도체, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴로니트릴, 및 (메타)아크릴산 무수물의 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 비닐 에스테르, 스티렌 및 치환된 스티렌, 및 아크릴산 및 메타크릴산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되며, 매우 특히 바람직하게는, 비닐 에스테르, 스티렌 및 아크릴산 및 메타크릴산 및 이들의 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하이브리드 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 비닐 폴리머 A 대 비닐 폴리머 B의 중량비가 10:1 내지 1:2, 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 특히 바람직하게는 3:1 내지 1.5:1의 범위인, 하이브리드 입자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

평균 입자 크기가 100 내지 5000 nm, 바람직하게는 150 내지 2000 nm, 특히 바람직하게는 200 내지 1500 nm 인, 하이브리드 입자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하이브리드 입자가 10개 이상의 SiO_2 입자, 바람직하게는 25개 이상의 SiO_2 입자, 특히 바람직하게는 50개 이상의 SiO_2 입자를 포함하는, 하이브리드 입자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SiO_2 입자는 응결(aggregated) 또는 응집(agglomerated)되지 않고, 분리된(separate) 주 입자(primary particle)를 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상 포함하는, 하이브리드 입자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SiO_2 입자의 함량이 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 8 중량%인, 하이브리드 입자.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

아크릴레이트가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 에틸헥실 아크릴레이트인, 하이브리드 입자.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B가 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 코폴리머인, 하이브리드 입자.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및/또는 에틸헥실 아크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트의 코폴리머인, 하이브리드 입자.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 입자를 제조하는 방법으로서,

- 제1 중합 단계에서는, 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 콜로이드 SiO_2 입자의 존재 하에서, 1 이상의 비닐 모노머가 중합되며; 및
- 제2 중합 단계에서는, 상기 제1 중합 단계에서 얻어지는 비닐 폴리머의 존재 하에서 1 이상의 비닐 모노머가 중합되는, 하이브리드 입자의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

제1 중합 단계에서 SiO_2 입자가 물 중에 유화된 비-수성 상, 특히, 비닐 모노머에 분산되는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 입자를 포함하는 수성 폴리머 분산액.

청구항 18

2 이상의 비닐 폴리머(비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B)를 포함하는 가교된 하이브리드 입자를 포함하는 폴리머 물질로서,

상기 비닐 폴리머 A가 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 콜로이달 SiO₂ 입자를 포함하며,

상기 폴리머 B가 하이브리드 입자들을 서로 가교시키는, 폴리머 물질.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 비닐 폴리머 B가 비닐 폴리머 A의 상 사이에 실질적으로 연속상을 형성하는, 폴리머 물질.

청구항 20

제17항에 따른 폴리머 분산액으로부터 물을 제거함으로써 얻어질 수 있는, 폴리머 물질.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노크기 SiO₂ 입자 및 2 이상의 상이한 비닐 폴리머에 기초한 하이브리드 입자, 상기 하이브리드 입자를 포함하는 분산액(dispersion) 또한 그로부터 얻어질 수 있는 폴리머 물질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트는 선행기술로 오래 전에 알려졌다. 이들은, 예를 들면, 플렉시글래스(plexiglass), 또는 소위 아크릴레이트 고무를 제조하는 데 사용된다.

[0003] 순수 화학적 가교된 폴리아크릴레이트는 상대적으로 낮은 강도만을 가진다. 폴리머의 기계적 물성은 충전제(filler)의 사용에 의하여 향상될 수 있다. 아크릴레이트기는 상대적으로 가수분해되기 쉬우므로, 폴리아크릴레이트와 함께 사용될 수 있는 충전제는 카본 블랙과 같이 소수에 불과하다. 그러나, 카본 블랙은 폴리아크릴레이트에서 주로 요구되는 투명성을 저하시킨다.

[0004] EP 1 216 262는 입자의 수성 분산액을 제조하는 공정에 대해 기술하고 있으며, 상기 입자는 폴리머 및 미세 무기 고형물(solid)을 포함한다.

[0005] EP 0 505 230 A1은 각각 SiO₂ 입자를 감싸고 있는 폴리머 매트릭스로 이루어진 복합 입자에 대해 기술하고 있다. 문헌 [Angewandte Makromolekulare Chemie 242 ((1996) 105-122)]는 관능화된(funtionalized) SiO₂ 입자 및 비-관능화된(non-funtionalized) SiO₂ 입자의 존재 하에서, 에틸 아크릴레이트의 유화 중합(emulsion polymerization)에 의한 라텍스(latex) 입자의 제조에 대해 기술하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명은 하이브리드 입자를 제공하는 문제점에 기초한 것으로, 상기 하이브리드 입자는 다용도이면서 그로부터 제조될 수 있는 폴리머 물질에 우수한 기계적 물성을 부여한다.

[0007] 따라서, 본 발명의 대상은 2 이상의 비닐 폴리머 (비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B)를 포함하는 하이브리드 입자에 관한 것이며, 상기 비닐 폴리머 A는 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 콜로이달 SiO₂ 입자를 포함하며, 상기 폴리머 B는 본 발명에 따른 하이브리드 입자들을 서로 가교시킬 수 있다.

[0008] 상기 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B는 서로 상이하다. 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B는 예를 들면, 이들의 화학적 구성, 화학적 비균일성, 입체 규칙성(tacticity) 유리전이 온도, 분자량 및/또는 가교도의 측면에서 서

로 다를 수 있다. 바람직하게는 폴리머 A 및 폴리머 B의 모노머 구성이 상이하다. 따라서, 상기 비닐 폴리머들은 존재하는 모노머를 달리하거나, 각 비닐 폴리머에 동일한 모노머가 존재하는 경우에는, 각각의 모노머의 구성비를 달리할 수 있다.

[0009] 용어 '비닐 폴리머'는 비닐 모노머의 중합을 통하여 얻어질 수 있는 폴리머를 의미하며, 이러한 폴리머는 바람직하게는 프리-라디칼(free-radical) 중합을 통해 얻어진다. 상기 비닐 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있으며, 바람직하게는 코폴리머이다. 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에 기초한 호모폴리머 및 코폴리머가 특히 매우 유용하다.

[0010] 비닐 모노머는, 바람직하게는 말단에, 에틸렌계 불포화 C-C 결합을 포함하는 모노머인 것으로 이해된다. 바람직하게는, 비닐 모노머는 프리-라디칼 중합될 수 있다.

[0011] 사용될 수 있는 비닐 모노머의 예로는 이소프렌 또는 부타디엔 등의 디엔계, 비닐 클로라이드 등의 비닐 할라이드, 비닐 아세테이트 및 α -분지형 모노카르복시산의 비닐 에스테르 등의 비닐 에스테르, 스티렌 및 치환된 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 유도체, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴로니트릴, 및 (메타)아크릴산 무수물의 에스테르를 들 수 있다. 아크릴산 에스테르 및 메타아크릴산 에스테르는 바람직하게 탄소수 1 내지 18, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 12인 알킬 사슬을 가진다. 알킬 사슬은 선형 또는 분지형일 수 있으며, 다른 관능기, 예를 들면 아미노기 또는 알코올기를 가질 수 있다.

[0012] 비닐 모노머의 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 스티렌, 1,3-부타디엔, 1,2-부타디엔, 이소프렌, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 부탄디올 모노아크릴레이트, 에틸디글리콜 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N-(3-디메틸아미노프로필)메타크릴아미드, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-클로로아크릴로니트릴, N-하이드록시메틸아크릴아미드, N-하이드록시메틸메타크릴아미드, 2-설포에틸메타크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산, 푸마르산, 말레산, 크로톤산(crotonic acid), 이타콘산(itaconic acid), 글리시딜 메타크릴레이트, 디아세톤아크릴아마이드, 디아세톤메타크릴아마이드, 아크릴아미도글리콜산, 메타아크릴아미도글리콜 메틸 에스테르 등이 있다.

[0013] 특히 바람직한 아크릴레이트 모노머로는 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 에틸헥실 아크릴레이트가 있다. 특히 바람직한 메타크릴레이트 모노머는 메틸 메타크릴레이트(MMA)이다. 또한, PVC 및 스티렌과 아크릴로니트릴의 코폴리머(SAN)도 특히 유용하다. 스티렌은 폴리머 A 또는 폴리머 B의 굴절률을 변화시키기 위하여, 코모노머로 사용될 수 있다.

[0014] 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B는 바람직하게는 이소프렌 또는 부타디엔 등의 디엔계, 비닐 클로라이드 등의 비닐 할라이드, 비닐 아세테이트 및 α -분지형 모노카르복시산의 비닐 에스테르 등의 비닐 에스테르, 스티렌 및 치환된 스티렌, 아크릴산 및 메타아크릴산 및 그의 유도체, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴로니트릴, 및 (메타)아크릴산 무수물의 에스테르에 기초한 폴리머로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직한 폴리머는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르의 폴리머이다.

[0015] 비닐 폴리머 A는 바람직하게는 공중합 파라미터(copolymer parameter)가 $r_1 > 1$ 인 제1 모노머와 공중합 파라미터가 $r_2 < 0.8$ 인 제2 모노머로 이루어진 코폴리머이다.

[0016] 또 다른 바람직한 구현예로, 비닐 폴리머 A는 비닐 아세테이트 또는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르 유닛을 포함하는 코폴리머이며, 특히, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및/또는 에틸헥실 아크릴레이트에 기초한 코폴리머이며, 매우 바람직하게는 1 이상의 상기 모노머와 MMA의 코폴리머이다.

[0017] 비닐 폴리머 A는 더욱 바람직하게는 부틸 아크릴레이트-메틸 메타크릴레이트 코폴리머이다. 코폴리머 A 내의 부틸 아크릴레이트 유닛 대 메틸 메타크릴레이트 유닛의 중량비는 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 2의 범위이다.

- [0018] 비닐 폴리머 B는 바람직하게는 공중합 파라미터가 $r_1 > 1$ 인 제1 모노머와 공중합 파라미터가 $r_2 < 0.8$ 인 제2 모노머로 이루어진 코폴리머이다.
- [0019] 또 다른 바람직한 구현예로, 비닐 폴리머 B는 MMA에 기초한 폴리머이며, 특히, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및/또는 에틸헥실 아크릴레이트와 혼합된 폴리머이다. 코폴리머 B 내의 아크릴레이트 유닛 대 메틸 메타크릴레이트 유닛의 중량비는 바람직하게는 2 : 1 내지 1 : 100의 범위이다. 마찬가지로, 비닐 폴리머 B는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴아마이드, 하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트 등의 극성 비닐 모노머를 부가적인 함량으로 포함한다. 예를 들면, 상기 비닐 폴리머 B는 (메타)아크릴산 유닛을 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%의 양을 포함한다. 일부 적용에서 관심있는 그 밖의 비닐 폴리머 B는 비닐 클로라이드에 기초한 비닐 폴리머이다.
- [0020] 바람직하게는, 본 발명에 따른 하이브리드 입자는 2 이상의 비닐 폴리머(비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B) 예를 들면, 유리 전이 온도 T_g 가 서로 상이한 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르, 스티렌 및/또는 비닐 에스테르를 포함한다. 비닐 폴리머 A의 유리 전이 온도 T_g 는 일반적으로 -100°C 내지 $+100^{\circ}\text{C}$ 의 범위이며, 바람직하게는 80°C 내지 $+50^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 대조적으로, (폭스(Fox) 방정식에 의하여 계산되거나 측정된) 비닐 폴리머 B의 유리 전이 온도 T_g 는 바람직하게는 비닐 폴리머 A의 유리 전이 온도보다 20°C 이상 더 높다.
- [0021] 용어 '유리 전이 온도 T_g '는 본 발명에 따른 하이브리드 입자 내에 존재하는 폴리머의 유리 전이 온도를 의미한다. 임의의 호모폴리머의 유리 전이 온도는 공지되었으며, 예를 들면, 문헌 [J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1st Ed. (J. Wiley, New York, 1975)]에 열거되어 있다. 코폴리머의 유리 전이 온도는 이를테면, 폭스 방정식(T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II), 1, 123 [1956])에 의하여 계산될 수 있다. 통상적으로 유리 전이 온도는 DSC(시차주사열량계) 또는 DMTA(동적기계열분석기)에 의하여 측정된다.
- [0022] 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B의 일부가 적어도 서로 양립가능한 경우, 즉 전부 또는 일부가 서로 혼합가능한 경우, 특히 유리한 이점이 얻어진다. 이 경우는, 예를 들면, 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B가 1개 이상의 공통된 비닐 모노머를 가지는 경우이다. 예로서, 공중합 파라미터가 일반적으로 $r_1 > 2$ 및 $r_2 < 0.6$ 인 메타크릴산 에스테르(모노머 1) 및 아크릴산 에스테르(모노머 2)로 이루어진 코폴리머 A 및 B를 들 수 있다. 일부 양립가능한 코폴리머 A 및 B의 예로는 30 중량%의 MMA 및 70 중량%의 부틸 아크릴레이트를 가지는 비닐 폴리머 A(배치 중합); 및 50 중량%의 MMA 및 50 중량%의 부틸 아크릴레이트를 가지는 비닐 폴리머 B(피드 중합)의 조성을 들 수 있다. 본 발명의 상기 목적으로, 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B가 물리적으로 서로 일부 관통하는 것이 바람직하다.
- [0023] 폴리머 A는 바람직하게는 폴리머 네트워크를 형성한다. 이러한 폴리머 A 네트워크는 물리적으로 포함되거나(이 경우 가교는 화학적 가교제로서 저분자의 통상의 가교제에 의하여 일어날 수 있음) 또는 가교제의 형태로 화학적으로 연결되는 나노크기의 SiO_2 입자를 포함한다. 바람직하게는, SiO_2 입자 표면에 메타크릴레이트기 또는 기타 중합가능한 기 예를 들면, 메타크릴레이트기를 통한 가교이다. 이 경우, 통상의 가교제는 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0024] 용어 '통상의 가교제'는 초기에 선형 또는 분지형 매크로분자 네트워크를 연결하여, 3 차원 폴리머 네트워크를 형성할 수 있는 중합 가능한 이중 결합을 2개 이상 가지는 저분자량(바람직하게는 모노머)의 분자를 의미한다. 통상의 가교제는 예를 들면, Rompp Chemie-Lexikon의 ["Rompp Chemical Encyclopedia", 10th edition, volume 6, page 4836]에 정의되어 있다. 이러한 가교제의 예로는 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 네오헥틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리사이클로데카닐 디아크릴레이트, 트리사이클로데카닐 디메타크릴레이트, N,N-메틸렌비스아크릴아마이드 및 N,N-메틸렌비스메타크릴아마이드가 있다.
- [0025] 가교에 영향을 미치는 SiO_2 입자를 사용하는 경우, 폴리머 A 제조시 바람직하게는 통상의 가교제 분자를 사용하지 않거나, 기껏해야 소량(2 중량% 이하)을 사용하며, 바람직하게는 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 이하로 사용한다. 바람직한 구현예로, 중합가능 벌크(bulk)는 기술적으로 유의한 함량의 통상의 가교제 분자를 포함하지 않는다. 가교제의 기능은 전적으로 SiO_2 입자의 표면기

(surface group)인 것으로 추정된다. 본 발명의 목적으로, 이와 함께 또한 네트워크를 개질하기 위하여 매우 소량의 통상의 가교제, 바람직하게는, 알릴 메타크릴레이트와 같은 그래프트-연결제(graft-linking agent)를 사용할 수 있다.

[0026] 또한, 폴리머 네트워크는 균일하게 분포된 나노크기의 SiO_2 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 단위 부피 (또는 현미경 섹션에서; 단위 면적 당) 당 SiO_2 입자의 수는 비닐 폴리머 A를 포함하는 하이브리드 입자의 그 영역(regions) 내의 것과 실질적으로 동일하다. 따라서, 시험되는 물질의 규격(dimension)은 일반적으로 SiO_2 입자의 8 배 이상이다. 따라서 네트워크 내의 SiO_2 입자 대부분은 도메인(domain)을 형성하지 않는다. 이러한 도메인의 예는, SiO_2 입자를 거의 포함하지 않거나 포함하지 않는 폴리머 코어 주변의 SiO_2 입자로 이루어진 셸(shell) 또는 폴리머로 둘러 싸여진 SiO_2 입자의 축적물(accumulation)이며, 상기 도메인 사이에는 SiO_2 입자를 포함되지 않거나, 매우 조금 포함된다. 상기 유형의 축적물 내에는, 개별의 SiO_2 입자가 비-응집된(non-agglomerated) 형태 및/또는 비-응결된(non-aggregated) 형태로도 존재할 수 있다.

[0027] 비닐 폴리머 A는 가교 없이도 일반적으로, 고분자량 폴리머이다. 가교점과 가교점 간의 절간장(internodal length)은 크로스링커(crosslinker) 분자 대 비닐 모노머 A의 정량비에 의하여 조절될 수 있으며, 사슬 길이는 개시제의 양에 의하여 조절될 수 있다. 일반적인 법칙은 가교제 또는 개시제의 양이 감소하면, 절간장은 증가하거나, 폴리머 사슬이 더 길어지고; 절간장이 증가하면, 네트워크의 신축성은 더 증가한다.

[0028] 비닐 폴리머 B는 본 발명에 따른 하이브리드 입자들을 서로 가교시킬 수 있다. 이는 화학적 및/또는 물리적 가교를 포함한다. 가교는 3-차원 네트워크의 형성을 의미한다(참조: Rompp Chemie Lexikon [Rompp Chemical Encyclopedia], 9th edition, volume 6 (1992), p. 4898).

[0029] 하이브리드 입자가 가교될 때, 비닐 폴리머 B에 의하여 다수의 개별 입자가 서로 간에 결합을 형성하여 네트워크를 형성한다. 이의 예로는, 예를 들면 분산제(dispersing agent)를 제거함으로써, 하이브리드 입자의 분산액으로부터 필름을 제조하거나 또는 예를 들면, 압출기를 통해 분말 또는 개별의 하이브리드 입자의 분산액으로부터 제품(workpiece)을 제조하는 것을 들 수 있다.

[0030] 화학적 가교의 예로는 공유 결합, 배위 결합 또는 이온 결합의 형성을 들 수 있다. 하이브리드 입자의 물리적 가교의 경우, 폴리머 네트워크 내의 도메인에 의해 네트워크가 형성된다. 이러한 도메인은 유리 전이 온도 미만에서 결정 영역 또는 비결정 영역일 수 있다. 가교는 비결정 도메인에 의해 발생하는 하는 것이 바람직하다. 물리적 가교는 예를 들면, (예를 들면, 하이브리드 입자의 수성 분산액으로부터 물을 제거함으로써) 하이브리드 입자를 서로 밀접하게 접촉하도록 함으로써 생성될 수 있으며, 여기서, 다양한 하이브리드 입자에서 비닐 폴리머 B의 폴리머 사슬은 물리적으로 서로 상호침투(예를 들면, 소위 상호침투 네트워크(interpenetration network))하여 안정한 연결을 형성한다. 폴리머 물질 내의 물리적 가교는, 실질적으로 SiO_2 입자가 없고, SiO_2 입자를 포함하는 폴리머 A의 도메인 사이에 위치하는 연속적 폴리머 상의 존재 여부에 의해 식별될 수 있다. 비닐 폴리머 B는 바람직하게는 우수한 필름-제조 특성(film-forming properties)을 가지는 가교 공정에 적합하다.

[0031] 하이브리드 입자의 물리적 및 화학적 가교는 조합될 수 있다. 예를 들면, 비닐 폴리머 B 내에 반응성기를 포함 시킴으로써, 물리적 가교를 통해 물질을 제조한 뒤, 추가적으로 화학적 가교를 수행할 수 있다. 비닐 폴리머 B 내의 적절한 코모노머의 예로는 축합에 의하여 가교될 수 있는 N-메틸올아크릴아마이드 및 N-메틸올메타크릴아마이드, 또는 염 형성에 의하여 가교될 수 있는 (메타)아크릴산을 들 수 있다.

[0032] 바람직하게는 물리적 가교이다. 화학적 가교를 수행하고자 하는 경우, 물리적 가교로 시작하는 것이 바람직하다.

[0033] 비닐 폴리머 B는 고립된(isolated) 하이브리드 입자 내에서 가교되지 않으며, 특히 화학적으로 가교되지 않는 것이 바람직하다. 비닐 폴리머 B는 바람직하게는 몰 질량 M_w 이 10,000 내지 5,000,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 범위이다. 비닐 폴리머 B의 적어도 30 중량% 초과량이 높은 몰 질량(예컨대, > 50,000 g/mol, 바람직하게는 > 100,000 g/mol)이며, 가교되지 않는 것이 더욱 바람직하다. 비닐 폴리머 B가 비닐 폴리머 A를 통과하지 않는 한, 비닐 폴리머 B는 실질적으로 SiO_2 입자를 포함하지 않는다.

[0034] 사슬 전달제(chain-transfer agents) 예를 들면, 알칸티올 또는 2-에틸헥실 티오글리콜레이트 등의 티오글리콜

산 에테르르는 비닐 폴리머 A 및 비닐 폴리머 B의 분자량, 특히 비닐 폴리머 B의 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다.

- [0035] 바람직한 일 구현예로, 본 발명은
- [0036] a) 평균 입자 크기가 1 내지 150 nm인 반응성으로 표면-개질된(reactively surface-modified), 콜로이드상 SiO₂ 입자에 의하여 화학적으로 가교되는 비닐 폴리머 A; 및
- [0037] b) 화학적으로 가교되지 않으며, 하이브리드 입자들을 서로 가교시킬 수 있는, 바람직하게는 물리적으로 서로 가교시킬 수 있는 비닐 폴리머 B를 포함하는 하이브리드 입자를 제공한다.
- [0038] 비닐 폴리머 A 대 비닐 폴리머 B의 중량비는 10 : 1 내지 1 : 2, 바람직하게는 5 : 1 내지 1 : 1, 특히 바람직하게 3 : 1 내지 1.5 : 1의 범위인 것이 바람직하다.
- [0039] 비닐 폴리머 B의 흡수율(water absorption)은 비닐 폴리머 A의 흡수율보다 높은 것이 바람직하다. 비닐 폴리머 B는 친수성 기, 예컨대, 메타크릴산 염 및/또는 하이드록시에틸 아크릴레이트 및/또는 접착력-매개기(adhesion-mediating groups) 또는 수용성 개시제의 친수성 잔기, 예컨대, K₂S₂O₈ 내의 -SO₃H를 0.1 내지 5 중량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 하이브리드 입자 내에 함유된 SiO₂ 입자의 평균 입자 크기는 일반적으로 1 내지 150 nm이다. 바람직한 SiO₂ 입자의 평균 크기의 하한치는 2 nm, 3 nm, 4 nm 및 5 nm이다. 바람직한 상한치는 100 nm, 75 nm, 50 nm, 30 nm 및 25 nm이다.
- [0041] SiO₂ 입자의 크기는 호리바 사(Horiba company)의 "동력 광산란 입자 크기 분석기 LB-550(Dynamic Light Scattering Particle Size analyzer LB-550)" 상의 동력 광산란을 통해, 입자 농도가 10 중량% 이하인 용액 내에서 측정될 수 있다. 여기서, 25 °C에서 최대 허용되는 분산액의 역학 점도(dynamic viscosity)는 3 mPas이다. 언급된 입자 크기는 입자 크기 분포의 중간값(D50 값)이다.
- [0042] 고체 상에서, SiO₂ 입자의 크기는 투과전자현미경(TEM)에 의하여 측정될 수 있다. 이 경우, 100개 이상의 SiO₂ 입자가 측정되고, 입자 크기 분포가 그려진다.
- [0043] SiO₂ 입자는 콜로이드 형태로 존재한다. 즉, 나노크기의 실리콘 디옥사이드는 일반적으로 50% 이상이 분리된(separate), 비-응결된(non-aggregated) 및 비-응집된(non-agglomerated) 주 입자(primary particle)로 존재한다. 응결체(aggregates) 및 응집체(agglomerate)와 달리, 주 입자는 구형의 모양을 가진다. 다른 바람직한 하한치는 70%, 80%, 90%, 95% 및 98%이다. 상기 백분율은 중량%이다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는 SiO₂ 입자의 응결체 및/또는 응집체를 실질적으로 포함하지 않는 하이브리드 입자를 제공한다.
- [0044] SiO₂ 입자는 표면-개질된 또는 표면-비개질된 입자일 수 있다. 바람직하게는, SiO₂ 입자는 예를 들면, 반응성기 또는 비반응성기에 의해 표면-개질된다. 특히 바람직하게는, 표면에 반응성기로서 중합가능 기를 포함하는, 표면-관능화된 SiO₂ 입자일 수 있다. 특히, SiO₂ 입자 표면의 중합가능 기는 비닐기, 알릴기, 헥세닐기, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 포함할 수 있다.
- [0045] 표면 개질을 위하여, 상응하는 기는 예를 들면, 적절한 실란화(silanization)를 통해 SiO₂ 입자의 표면에 화학적으로 결합될 수 있다. 적절한 실란은 바람직하게는 화학식 R¹_aSiX_{4-a}의 오르가노실란, 화학식 (R¹₃Si)_bNR¹_{3-b}의 오르가노실란 및 화학식 R¹_nSiO_{(4-n)/2}의 오르가노실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R¹은 서로 상이하며, 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 탄화수소 잔기 또는 탄소수 1 내지 18의 오르가노관능성 탄화수소 잔기로부터 선택되거나, 또는 수소 원자이며, 각각의 X는 서로 상이하며, 독립적으로 가수분해성 기(hydrolyzable group)이며, a = 0, 1, 2, 또는 3이며, b = 1, 2, 또는 3이며, n은 2 내지 3이다. 가수분해성 기의 예로는 할로젠, 알콕시기, 알켄옥시기, 아실옥시기, 옥시미노기 및 아미녹시기를 들 수 있다.
- [0046] 관능성 기 및 비 가수분해성 기의 예로는 비닐기, 아미노프로필기, 클로로프로필기, 아미노에틸아미노프로필기, 글리시딜옥시프로필기, 머프캅토프로필기 또는 메타크릴옥시프로필기를 들 수 있다. 적절한 것은 예를 들면, 알콕시실란, 실란잔 및 할로실란이다. SiO₂ 입자의 표면에 중합가능기를 결합시킬 수 있는, 언급가능한 실란의

예로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, 메틸비닐디에톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 디비닐디메톡시실란, 디비닐디에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리클로로실란, 메틸비닐디클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 디비닐디클로로실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 헥세닐트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리아세톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, (메타크릴옥시메틸)메틸디메톡시실란, (메타크릴옥시메틸)메틸디에톡시실란, 아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리클로로실란, 3-메타크릴옥시프로필디메틸클로로실란, 비닐벤질에틸렌디아미노프로필트리메톡시실란, 비닐벤질에틸렌디아미노프로필트리메톡시실란, 하이드로클로라이드, 알릴에틸렌디아미노프로필트리메톡시실란, 알릴에틸렌디아미노프로필트리에톡시실란, 알릴트리클로로실란, 알릴메틸디클로로실란, 알릴디메틸클로로실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴메틸디메톡시실란, 알릴메틸디에톡시실란, 알릴디메틸메톡시실란, 알릴디메틸에톡시실란, 디비닐테트라메틸디실라잔, 디비닐테트라메틸디실록산, 트리메틸트리비닐사이클로트리실록산, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 펜타메틸펜타비닐사이클로펜타실록산 및 헥사메틸헥사비닐사이클로헥사실록산을 들 수 있다. 표면을 개질시키는데 사용될 수 있는, 언급가능한 실란의 예로는, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 헥사메틸디실록산, 헥사메틸디실라잔, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 클로로프로필트리메톡시실란, 클로로트리메틸실란, 디메틸클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 메틸하이드로디메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리아세톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, 클로로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필메틸디메톡시실란, 클로로이소부틸메틸디메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필메틸디메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 트리페닐실라놀, n-헥실트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 이소옥틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 사이클로헥실메틸디메톡시실란, 사이클로헥실에틸디메톡시실란, 디사이클로펜틸디메톡시실란, tert-부틸에틸디메톡시실란, tert-부틸프로필디메톡시실란, 디사이클로헥실디메톡시실란, 머크캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필) 디설파이드, 비스(트리에톡시실릴프로필) 테트라설파이드, 머크캅토프로필메틸디메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, m-아미노페닐트리메톡시실란, 아미노프로필메틸디에톡시실란, 페닐아미노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 글리시드옥시프로필트리메톡시실란, 글리시드옥시프로필메틸디메톡시실란, 에폭시사이클로헥실에틸트리메톡시실란을 들 수 있다.

[0047] 표면에 중합가능 기를 가지는 실란화된 SiO_2 입자의 제조는 원래 선행기술로 이미 알려져 있다. 예를 들면, SiO_2 입자는 실리카 솔(silica sol)로부터 침전되고, 그 후, 오르가노실란, 예를 들면, 비닐실란으로 실란화될 수 있다. 습식(precipitated) 실리카에 의한 상기 제조 공정의 유형은 예를 들면 EP 0 926 170 B1에 의하여 기술되었다. 다른 예는 EP 1 366 112, EP 2 025 722, EP 08007625, EP 08007580, EP 08007581 및 EP 08007582에 기술되어 있다. 또 다른 가능성은 [J. Colloid Interface Sci 26:62 (1968)]에 기술되어 있다. 이들은 소위 나노입자들의 스토버 합성(Stober syntesis)에 관한 것이다.

[0048] SiO_2 입자 표면의 중합 가능기는 특히, 비닐기, 알릴기, 헥세닐기, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 포함할 수 있다.

[0049] 중합가능 기로 표면 관능화된 SiO_2 입자는 비닐 폴리머 A 제조 동안에 가교제로 작용할 수 있으며, 화학적 가교를 일으킬 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 또한, 임의의 가교를 일으키지 않는 SiO_2 입자 예를 들면, 비반응기로 표면 개질된 SiO_2 입자를 사용할 수 있다. 이러한 경우, 비닐 폴리머 A의 제조 동안에 통상의 가교제 분자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 또 다른 변형에서, 2 이상의 상이한 중합가능 기는 SiO_2 입자의 표면에 배열된다. 상기 상이한 중합가능 기는 한편으로는 바람직하게 메타크릴로일기, 아크릴로일기, 스티릴기 또는 이타코닐기이며, 다른 한편으로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기 또는 크로토닐(crotonyl)기일 수 있다. 또한, 상기 중합가능기는 한편으로는 특히 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 포함하며, 다른 한편으로는 비닐기, 헥세닐기 및/또는 알릴기를 포함할 수 있다.

- [0051] 상기 유형의 이중 표면 개질(dual surface modification)을 제조하기 위해, 상응하는 실란 및 실록산 각각은, 혼합물 중에서 또는 SiO₂ 입자의 실란화 동안에 연속적으로 반응할 수 있다.
- [0052] 중합가능 기의 SiO₂ 입자에 대한 표면 커버리지(coverage)는 바람직하게 0.01 내지 6 기(group)/nm²이며, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 4 기/nm²이다.
- [0053] 반응성기, 예를 들면 중합가능 기로 표면 관능화된 SiO₂ 입자는 비닐 폴리머 A 제조 동안에 가교제로 작용할 수 있으며, 화학적 가교를 일으킬 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 임의의 가교를 일으키지 않는 SiO₂ 입자 예를 들면, 비개질된 SiO₂ 입자, 또는 비반응성기로 표면 개질된 SiO₂ 입자도 사용할 있다. 이러한 경우에는, 비닐 폴리머 A의 제조 동안에 통상의 가교제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] SiO₂ 입자는 중합가능 기 외에, 중합 시 반응하지 않는 기를 포함할 수 있다. 특히, SiO₂ 입자의 개질은 2-상 시스템, 예를 들면 부틸 아크릴레이트-물 중에 존재하여야 하며, 상기 입자는 부틸 아크릴레이트 상 내에 남아 응집되지 않는다.
- [0055] 구형 입자인 경우, SiO₂ 입자의 표면적은 입자 크기로부터 계산될 수 있다. 계산하기 위해, 입자 크기 분포(D50)의 중간값이 사용된다. 그 후, 입자 밀도(ρ)를 사용하여 비표면적(A_0)이 계산될 수 있다.
- [0056]
$$A_0 = 6 / (\rho \times D50)$$
- [0057] 콜로이달 실리콘 디옥사이드의 밀도는 2.1 g/cm³이다.
- [0058] 단위 표면적 당 반응성 기의 수(n_R^A)는 단위 질량 당 반응성기의 수(n_R^M)를 비표면적으로 나눈 몫으로부터 계산된다:
- [0059]
$$n_R = (n_R^M / A_0)$$
- [0060] 단위 질량 당 반응성기의 수(n_R^M)는 적절한 분석 방법에 의하여 측정될 수 있다. 표면에 반응성기를 도입하기 위하여 알콕시, 아실옥시, 아세톡시, 알켄옥시 또는 옥시모실란 유형의 실란이 사용되는 경우, 실란의 완전한 가수분해가 예상된다. 이는 결국 사용된 모든 기가 SiO₂ 입자 표면에서 발견됨을 의미한다.
- [0061] 또한, SiO₂ 입자 표면의 중합가능 기의 수는 NMR 분광기 또는 DSC(시차주사열량계)에 의해서 측정될 수 있다. 상기 방법은 특히, 반응성기를 측정(예를 들면, 비닐기에서 요오드(iodine)의 수의 측정)할 수 있는 절적인 분석 방법이 없는 경우에 사용될 수 있다. DSC의 경우에, 중합열은 SiO₂ 입자 표면의 중합가능 기의 수의 수치에 의하여 측정될 수 있다. 상기 DSC 측정에서, 표면-개질된 SiO₂ 입자의 규제된 양이 표준화된 퍼옥사이드 용액으로 처리될 수 있으며, 반응열이 측정된다. 상기 방법은 예를 들면, DE 36 32 215 A1에 기술되어 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 하이브리드 입자의 평균 크기는 일반적으로 100 내지 5000 nm이며, 바람직하게는 150 내지 2000 nm이며, 더욱 바람직하게는 200 내지 1500 nm이며, 하이브리드 입자의 모양은 실질적으로 구형이다. 하이브리드 입자의 입자 크기 분포의 D50/(D90-D10)는 바람직하게는 > 2이다.
- [0063] 바람직한 하이브리드 입자는 필수적으로 비닐 폴리머 A 및 SiO₂ 입자로 이루어지는 중심부를 가진다. 따라서, SiO₂ 입자는 실질적으로 비닐 폴리머 A 내에서 균일한 분포를 가진다. 바람직한 하이브리드 입자의 외각부는 필수적으로 비닐 폴리머 B로 이루어지며, 실질적으로 SiO₂ 입자를 포함하지 않는다. 따라서, 비닐 폴리머 B는 예를 들면, 비닐 폴리머 A 주변의 셸을 형성할 수 있으며, 일부 다른 형태 예를 들면, 마찬가지로 비닐 폴리머 A 주변에 "라즈베리(raspberry)" 구조로 배열될 수 있다. 비닐 폴리머 B는 비닐 폴리머 A 내로 어느 정도 침투할 수 있으므로, 특히 비닐 폴리머 A에 의해 형성된 중심부의 가장자리에, 상기 두 비닐 폴리머 모두가 서로 인접하여 존재하는 영역을 제공한다. 비닐 폴리머 B에 의한 하이브리드 입자의 후속적인 (바람직하게는 물리적) 가교는 특히 강력한 결합을 형성한다.

- [0064] 하이브리드 입자는 일반적으로 10개 이상의 SiO_2 입자, 바람직하게는 25개 이상의 SiO_2 입자, 특히 바람직하게는 50개 이상의 SiO_2 입자를 포함한다. SiO_2 입자의 함량은 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 8 중량%이다.
- [0065] 하이브리드 입자는 전술한 구성과 함께, 기타 성분 예를 들면, UV 안정화제, 황산화제, 윤활제, 분리제(separating agents), 접착 부여제(tackifier), 접착 증진제, 레벨링제, 용매 또는 유기 물질 내 가용성인 염료를 바람직하게는 하이브리드 입자의 총량에 기초하여, 0 내지 5 중량%의 농도, 특히 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%의 농도로 포함한다.
- [0066] 또한, 하이브리드 입자는 특히 우수한 기계적 물성을 가진다. 하이브리드 입자는 특히, 파단 시, 높은 인장 강도 및 인장 변형도를 가질 뿐만 아니라 탁월한 탄성력을 가진다. 더욱이, 하이브리드 입자의 물성은 광범위하게 조절될 수 있다.
- [0067] 하이브리드 입자의 일 적용예는, 수성 분산액이다. 상기 분산액은 마찬가지로 본 발명의 대상이다. 분산액의 총량에 기초하여, 하이브리드의 함량이 20 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%인 분산액이 통상적이다. 분산액은 일반적으로 유화제, 예를 들면, 음이온성, 양이온성, 양쪽성 또는 비이온성 유화제를 포함한다. 바람직하게는, 음이온성 및 비이온성 유화제이며, 특히 바람직하게는 음이온성 유화제이다. 음이온성 유화제는 지방산 및 설폰산의 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염; C_{12} - C_{16} -알킬 설페이트의 알칼리 금속염; 에톡시화 및 황산화 지방 알코올 또는 설폰화 지방 알코올; 알킬 페놀 및 설포디카르복실레이트 에스테르를 포함한다. 비이온성 유화제는 에톡시화 지방 알코올 및 분자 당 2 내지 150 개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가지는 알킬페놀을 포함한다. 양이온성 유화제는 예를 들면, 1 이상의 장쇄 알킬기를 포함하는 소수성 잔기를 가지는 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물 및 설포늄 화합물을 포함한다. 바람직한 유화제로는 알킬벤젠설포네이트, 디알킬 설포석시네이트, C_{14} - C_{16} -알킬설포네이트 나트륨염 및 도데실 설페이트 나트륨염을 들 수 있다. 알킬 페놀의 에톡시화 및 황산화를 통하여 제조되는 유화제는 특히 우수한 적합성을 가진다. 예를 들면, 5 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가지는 노닐페놀 또는 트리이소부틸페놀의 유도체(예컨대, 6-폴드-에톡시화 트리이소부틸페놀), 황산화 나트륨염이 있다. 또한, 상기 분산액은 보호 콜로이드, 염료, 분리제, 윤활제, 안정화제(황산화제 UV), 용매, 레벨링제, 접착 증진제, 접착 부여제 및 보존제를 포함할 수도 있다.
- [0068] 또한, 하이브리드 입자는 TPE로 알려진 열가소적으로 공정가능한 엘라스토머(thermoplastically processable elastomer)로 사용될 수도 있다. 하이브리드 입자는 예를 들면, 사출 성형(injection-molding) 공정으로 처리되어, 엘라스토머 바디(elastomeric body)를 제공할 수 있다. 여기서 제조된 몰당의 특징은 우수한 기계적 물성 뿐만이 아니라, 특히, 양호한 햅틱(haptic)을 가진다는 것이다. TPE의 또 다른 이점은 재사용 가능하다는 것이다.
- [0069] 또한, 하이브리드 입자는 코팅제로 사용될 수 있다. 따라서, 하이브리드 입자는 (칼라) 안료 뿐만 아니라 페인트 및 코팅의 전형적인 첨가제, 예를 들면, 안정화제, 황산화제, 레벨링제, 탈기제(deaerating agents), 접착 증진제 및 계면활성제를 포함하는 필름을 형성한다.
- [0070] 또한, 하이브리드 입자는 접착제에 사용될 수 있다. 따라서, 하이브리드 입자는 바인더로 기능할 수 있으며, 무기 충전제 뿐만 아니라 접착 증진제 및 접착제의 전형적인 첨가제를 포함한다.
- [0071] 또한, 하이브리드 입자는 인성(toughness), 햅틱, 슬라이딩(sliding) 물성 및 마찰 물성을 향상시키기 위하여, (메타)아크릴레이트에 기초한 코팅 제조(coating formulation)에 사용될 수 있다.
- [0072] 하이브리드 입자는 예를 들면, 에폭시 또는 시아네이트 에스테르에 기초한 포팅 조성물(potting composition)에 있어서 취성(brittleness)을 감소시킬 수 있다.
- [0073] 또한, 하이브리드 입자는 건설 부분의 실링제(sealant)에 사용될 수 있다. 따라서, 이하는 하이브리드 입자와 함께 사용될 수 있다: 충전제, 안료, 기타 폴리머, UV 안정화제 및 황산화제, 접착 증진제 및 전형적인 실링제의 기타 성분.
- [0074] 또한, 하이브리드 입자는 실링제 재료로 사용될 수 있다. 하이브리드 입자는 우수한 기계적 물성 뿐만이 아니라, 오일 및 용매에 대하여 우수한 저항성(resistance)을 가진다.
- [0075] 제조공정
- [0076] 본 발명의 하이브리드 입자는 예를 들면, 본 발명의 대상이기도 한 2-상 중합 공정에 의하여 제조될 수 있다.

바람직하게는, 제1 중합 단계에서, 수-불용성 상 내의 나노크기의 SiO_2 입자의 존재 하에서, 1 이상의 모노머가 중합된다. 상기 SiO_2 입자는 수-불용성 상에 분산된다. 중합 공정에서 사용되는 수-불용성 상은 또한, 선택적으로 유기 용매 및 기타 성분, 예를 들면 개시제 또는 유화제와 함께 비닐 모노머 및 SiO_2 입자를 포함할 수 있다. 일 구현예로, 상기 수-불용성 상은 실질적으로 비닐 모노머 또는 비닐 모노머와 유기 용매의 혼합물로 구성된다. 바람직하게는, 상기 수-불용성 상은 실질적으로 모노머로 구성된다.

[0077] 제2 중합 단계에서, 비닐 모노머는 제1 중합 단계에서 얻어진 폴리머의 존재 하의 수성 매질 내에서 중합된다. 상기 중합의 혼합물은 선택적으로 기타 성분, 예를 들면 유기 용매, 개시제 또는 유화제와 함께 제1 중합 단계의 폴리머 및 비닐 모노머를 포함할 수도 있다.

[0078] 두 중합 단계는 모두 물 및 수-불용성 상으로 구성되는 2-상 시스템에서 실시되며, 본 목적으로 위해 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 중합은 바람직하게는 프리-라디칼(free-radical) 메카니즘으로 진행되므로, 선택적으로 적절한 개시제를 사용하는 것도 가능하다. 사슬 전달제(chain-transfer agents) 예를 들면, 알칸티올 또는 2-에틸헥실 티오글리콜레이트 등의 티오글리콜산 에스테르는 제1 및 제2 중합 단계, 특히, 제2 중합 단계에서 분자량을 조절하는데 사용될 수 있다.

[0079] 사용될 수 있는 유기 용매의 예로는, 케톤, 알데히드, 알코올, 에스테르, 에테르, 지방족, 방향족 및 할로젠화 탄화수소 뿐만 아니라 가스체를 들 수 있다. 일 구현예로, 상기 용매는 공정 후 쉽게 제거될 수 있는 것으로 선택될 수 있다. 바람직하게는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 톨루엔, 자일렌, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 메톡시프로판올이다. 다른 구현예로, 상기 용매는 하이브리드 입자에 남을 수 있는 장쇄 알코올일 수 있다.

[0080] 제1 중합 단계는 바람직하게는 현탁 중합(suspension polymerization)이며, 특히 바람직하게는 미세현탁 중합(microsuspension polymerization)이다. 예를 들면, 비닐 모노머, 모노머-가용성 개시제 및 SiO_2 입자는 물에 부유되고 중합될 수 있다. 유화(emulsification)는 바람직하게 유화제의 사용 및 고속 믹서기 등에 의한 높은 전단력의 작용 하에서 발생한다. 일단, 유화가 발생되면, 동일한 속도로 또는 바람직하게는 더 낮은 속도로 계속해서 교반될 수 있다. 중합은 일반적으로 20 내지 150 °C, 바람직하게는 30 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 50 내지 90°C의 온도에서 실시되며, 예를 들면, 피드 중합(feed polymerization) 또는 배치 중합(batch polymerization)에서 실시되는 것과 같다. 바람직하게는 배치 중합이다.

[0081] 중합 전 및 중합 동안에 SiO_2 입자는 수-불용성 상 예를 들면, 유기 용매 및/또는 비닐 모노머에 분산되는 되는 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 SiO_2 입자가 비닐 모노머에 분산된다.

[0082] 바람직한 구현예로, 제1 단계의 비닐 모노머, 콜로이달 SiO_2 입자 및 상기 모노머에 가용성인 개시제로 이루어지는 수-불용성 상은 유화제에 의하여 물에 유화되며, 바람직하게는 높은 전단력의 작용 하에서 미세입자 수중유(oil-in-water) 에멀전을 제공한다. 상기 오일 방울의 크기는 일반적으로 100 내지 5000nm 범위이며, 바람직하게는 150 내지 2000nm이며, 특히 바람직하게는 200 내지 1500nm이며, 예를 들면, 0.5 μm 이다. 따라서, SiO_2 입자는 수-불용성 상 내에 존재한다. 생성되는 에멀전이 중합 온도에 도달하면, 단지 낮은 전단력 하에서도 중합된다. 따라서, 중합 온도는 일반적으로 20 내지 150 °C의 범위이며, 바람직하게는 30 내지 100°C, 특히 바람직하게는 50 내지 90°C이다.

[0083] 여기서, 모노머-가용성 개시제는 선택된 중합 온도 및 사용되는 모노머에 의존하여 선택된다. 바람직하게는 퍼케탈(perketals), 퍼옥사이드, 퍼에스테르 등의 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물과 같이 열에 의해 분해되는 개시제이다.

[0084] t-부틸 퍼옥시퍼발레이트(butyl peroxy-pivalate) $\tau_{1/2}$ = 74°C에서 1시간

[0085] t-부틸 퍼옥시-2에틸헥사노에이트(t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate) $\tau_{1/2}$ = 92°C에서 1시간

[0086] 디라우로일 퍼옥사이드(dilauroyl peroxide) $\tau_{1/2}$ = 80°C에서 1시간

[0087] 아조 화합물의 예로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)이 있다.

[0088] 바람직하게는, 제1 단계의 중합은 약 80 °C에서 (메타)아크릴릭 에스테르와 개시제로서 디라우로일 퍼옥사이드를 사용할 수 있다. 기체성 모노머(gaseous monomer)가 사용되는 경우, 중합은 특히 상승된 압력 하에서 실시

된다.

- [0089] 사용될 수 있는 유화제의 예로는, 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및 비이온성 유화제를 들 수 있다. 바람직하게는, 음이온성 및 비이온성 유화제이며, 특히 바람직하게는 음이온성 유화제이다. 음이온성 유화제는 지방산 및 설포산의 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염; C_{12} - C_{16} -알킬 설페이트의 알칼리 금속염; 에톡시화(ethoxylated) 및 황산화(sulfated) 지방 알코올 또는 설포화(sulfonated) 지방 알코올; 알킬 페놀 및 설포디카르복실레이트 에스테르를 포함한다. 비이온성 유화제는 에톡시화 지방 알코올 및 분자 당 2 내지 150 개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가지는 알킬페놀을 포함한다. 양이온성 유화제는 예를 들면, 1 이상의 장쇄 알킬기를 포함하는 소수성 잔기를 가지는 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물 및 설포늄 화합물을 포함한다. 바람직한 유화제로는 알킬벤젠설포네이트(alkylbenzenesulfonate), 디알킬 설포석시네이트(dialkyl sulfosuccinates), C_{14} - C_{16} -알킬설포네이트 나트륨염(Na C_{14} - C_{16} -alkylsulfonates salt) 및 도데실 설페이트 나트륨염(Na dodecyl sulfate salt)을 들 수 있다. 알킬 페놀의 에톡시화 및 황산화를 통하여 제조되는 유화제는 특히 우수한 적합성을 가진다. 예를 들면, 5 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가지는 노닐페놀 또는 트리이소부틸페놀의 유도체(예컨대, 6-폴드-에톡시화 트리이소부틸페놀), 황산화 나트륨염이 있다. 유화제는 전형적으로 비닐 모노머에 기초하여 0.02 내지 5 중량%의 농도로 사용되며, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 농도로 사용된다.
- [0090] 제1 중합 단계에서는, 일반적으로 물 중에 부유된 폴리머 입자 및 그 내부에 포함된 SiO_2 입자를 포함하는 현탁액이 얻어진다. 제1 중합 단계에서 얻어진 비닐 폴리머는 그 후, 제2 중합 단계에서 사용된다. 따라서, 예를 들면, 제2 중합 단계의 성분을 제1 중합 단계의 중합 혼합물이 존재하는 반응 용기에 바로 추가함으로써, 제1 단계에서 얻어진 중합 혼합물은 바로 후속적으로 사용된다.
- [0091] 따라서, 일 구현예로, 제1 중합 단계의 폴리머는 수-불용성 상을 형성하며, 수-불용성 상은 또한 선택적으로 유기 용매 및 기타 성분, 예를 들면, 개시제 또는 유화제와 함께 제2 단계의 모노머도 포함할 수 있다.
- [0092] 바람직한 구현예로, 제2 중합 단계는 유화 중합일 수 있다. 예를 들면, 비닐 모노머, 유화제 및 선택적인으로 수용성 개시제가 포함되는 수성 에멀전이 제1 중합 단계에서 얻어진 폴리머에 첨가될 수 있다. 상기 중합은 단일 또는 다중 배치식(batchwise) 추가가 가능한, 피드 중합(반연속적인 중합) 또는 배치 중합으로 실시될 수 있다. 피드 중합이 바람직하다.
- [0093] 또 다른 구현예로, 높은 전단력의 작용 하에서, 비닐 모노머, 물, 수용성 개시제 및 유화제로부터 제조될 수 있는 에멀전이 중합온도에서 제1 중합 단계에서 얻어진 현탁액에 첨가된다. 원료는 바람직하게는 이를 테면, 피드 중합과 같이 각각의 경우, 반응 혼합물 내에 매우 소량의 비닐 모노머가 존재하도록 조절된다.
- [0094] 또 다른 구현예로, 제2 중합 단계의 비닐 모노머는 계량되고, 추가적 개시제 없이 제1 중합 단계로부터 유도되어 반응 용기에 존재하는 중합 혼합물에 첨가되어, 제1 중합 단계로부터 여전히 남아 존재하는 개시제의 존재 하에서 중합된다. 또한, 제1 중합 단계의 비닐 모노머가 80 내지 95 중량% 정도까지만 중합되었을 때, 제2 중합 단계의 비닐 모노머의 첨가를 개시하는 것이 유리할 수 있다.
- [0095] 제2 중합 단계에서 개시제가 첨가되는 경우, 일반적으로 수용성 개시제가 본 목적으로 사용된다. 수용성 개시제의 예로는 알칼리 금속 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트 및 과산화수소가 있다. 바람직하게는 개시제로서, 포타슘 퍼옥소디설페이트 등의 퍼옥소디설페이트를 사용할 수 있다. 또한, 산화 환원(redox) 개시제가 사용될 수 있다. 상기 산화 환원 개시제는 암모늄 퍼옥소디설페이트 등의 산화 성분(oxidizing component)과 함께 비설파이트, 롱갈리트(Rongalit) 또는 3차 방향족 아민 등의 환원 성분(reducing component)을 포함한다. 개시제의 함량은 바람직하게는 비닐 모노머에 기초하여 0.01 내지 2 중량%이다.
- [0096] 제2 중합 단계에서 사용될 수 있는 유화제의 예로는 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및 비이온성 유화제를 들 수 있다. 바람직하게는, 음이온성 및 비이온성 유화제일 수 있으며, 특히 바람직하게는 음이온성 유화제일 수 있다. 음이온성 또는 비이온성 유화제가 제1 중합 단계에서 사용되는 경우, 특히 바람직하게는 제 2 중합 단계에서 음이온성 또는 비이온성 유화제가 또한 사용된다. 더욱 바람직하게는 제1 중합 단계에서 사용된 유화제와 동일한 종류를 사용한다. 바람직한 유화제로는 알킬벤젠설포네이트, 디알킬 설포석시네이트, C_{14} - C_{16} -알킬설포네이트 나트륨염 및 도데실 설페이트 나트륨염을 들 수 있다. 알킬 페놀의 에톡시화 및 황산화를 통하여 제조되는 유화제는 특히 우수한 적합성을 가진다. 예를 들면, 5 내지 10개의 에틸렌 옥사이드 유닛을 가지는 노닐페놀 또는 트리이소부틸페놀의 유도체(예컨대, 6-폴드-에톡시화 트리이소부틸페놀), 황산화 나트륨염이 있다. 유화제는 전형적으로 비닐 모노머에 기초하여 0.02 내지 5 중량%의 농도로 사용되며, 바람직하게는 0.1 내지 2 중

량%로 사용된다.

- [0097] 제1 중합 단계에서, 음이온성 또는 비이온성 유화제가 사용되는 경우, 제2 중합 단계에서도 음이온성 또는 비이온성 유화제가 사용되는 것이 특히 바람직하다. 제2 중합 단계에서는 제1 중합 단계에서 사용된 것과 동일한 종류의 유화제, 예를 들면, 두 단계 모두 비이온성 유화제가 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0098] 제2 중합 단계에서의 중합이 실시되는 온도는 일반적으로 20 내지 150 °C이며, 바람직하게는 30 내지 100°C의 범위이며, 특히 바람직하게는 50 내지 90°C이다. 기체성 모노머가 사용되는 경우, 중합은 상승된 압력에서 실시된다.
- [0099] 분산액
- [0100] 본 발명에 따른 방법은 하이브리드 입자의 수성 분산액을 얻는데 적합하다. 얻어진 분산액은 바람직하게는 임의의 응고체(coagulate)를 포함하지 않거나, 매우 소량만을 포함하며, 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만으로 포함한다. 그 후, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진 분산액은 선택적으로, 일반적인 여과 단계, 예를 들면, 여과 공정으로 처리될 수 있다. 따라서, 본 발명은 20 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 본 발명에 따른 하이브리드 입자를 포함하는 수성 분산액을 추가로 제공한다.
- [0101] 본 발명에 따른 분산액은 추가 성분 예를 들면, 폴리머 또는 계면활성제, 유화제, 안료, 무기 충전제, 염료, 안정화제(UV, 항산화제), 레벨링제, 탈기제(deaerating agents), 보존제, 보호 콜로이드 및 분산액에 사용되는 전형적인 추가 첨가제를 포함할 수 있다. 이들은 본 발명에 따른 제조 공정에서 또는 특히, 가능한 여과 단계 후에 후속적으로 추가될 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 분산액은 다양한 유리한 물성 예를 들면, 일반적으로 30 °C 미만, 바람직하게는 20 °C 미만 범위의 유리한 필름-제조 온도(film-forming temperature)를 보인다.
- [0103] 본 발명에 따른 분산액은 예를 들면, 접착제, 예를 들면 건축 산업 또는 D.I.Y. 부문에 있어서, 강철용, 알루미늄용, 유리용, 플라스틱(PVC, PE, PP, 폴리우레탄)용, 건설 자재(플라스터보드(plasterboard))용, 스톤(stone)용, 가죽용, 고무용, 유리-섬유 복합체용 또는 탄소 섬유 복합체용 또는 실링제용 등, 다양한 용도에 있어 적절하다. 또 다른 용도는 코팅제이다.
- [0104] 폴리머 물질
- [0105] 본 발명은 본 발명에 따른 분산액으로부터 물을 제거함으로써 얻을 수 있는 폴리머 물질을 추가로 제공한다. 폴리머 물질은 분산액을 건조하여 예를 들면, 상온 또는 상승된 온도에서 건조하여, 농축시킴으로써, 용이하게 얻어질 수 있다. 20 내지 80 °C에서 상기 물질을 건조하는 것이 바람직하다. 남은 물은 예를 들면, 80 내지 140 °C, 바람직하게는 100 내지 130 °C의 온도에서 템퍼링(tempering)하여 제거될 수 있다. 감압 하에서, 건조하는 것도 가능하다. 폴리머 물질을 제조하는 또 다른 옵션은 예를 들면, DE 44 17 559에 기술된 바와 같이, 압출기에서 본 발명에 따른 분산액을 압축하는 것이다. 따라서, 압출기에서 분리된 분산액은 수성상 및 폴리머 멜트(polymer melt)를 제공한다. 특히 물에 용해되어 있는 보조물이 모두 수성상과 함께 제거되므로, 순수한 생성물이 얻어진다. 폴리머 물질을 제조하는 또 다른 옵션은, 동결 응고(freeze coagulation)등의 일반적인 응고 공정 또는 예를 들면, 알루미늄 이온 등의 다가 이온(polyvalent ion)을 사용하는 등 화학적 응고에 의하여 본 발명에 따른 분산액을 응고시키는 것이다. 분산액의 스프레이 드라이(spray drying)도 마찬가지로 가능하다.
- [0106] 본 발명에 따른 폴리머 물질은, 가교된 형태, 바람직하게는 물리적으로 가교된 형태의 하이브리드 입자를 포함한다. 물리적 가교는 화학적 결합을 형성하지 않고, 만들어진 고체상을 의미한다. 따라서, 여기서 비닐 폴리머 B는 비닐 폴리머 A 상 사이에 실질적으로 연속적인(continuous) 상을 형성하는 것이 바람직하다. 비닐 폴리머 A 및 SiO₂ 입자로 이루어진 하이브리드 입자의 영역은 따라서, 폴리머 B로 이루어진 연속상에 내포되는(embedded) 것이 바람직하다. 상기 연속상은 실질적으로 SiO₂ 입자를 포함하지 않는다. 바람직하게는, 물질 내에 비닐 폴리머 A 및 SiO₂ 입자를 포함하는 영역 간의 평균 간격은 20 내지 250 nm이다.
- [0107] 물을 제거한 뒤, 하이브리드 입자는 일반적으로 추가적으로 처리될 수 있는 형태 예를 들면, 분말 또는 과립(granulate) 형태이다. 상기 분말 또는 과립은 추가적인 처리에 의해 필름, 보드(board) 및 구성 성분 등, 폴리머 물질을 제조하는데 사용될 수 있다.

- [0108] 본 발명에 따른 폴리머 물질은, 일반적으로, 파단 시 > 200%, 바람직하게는 > 300%인 유리한 인장 변형도, 일반적으로, > 4 MPa, 바람직하게는 > 5 MPa인 인장 강도, 0.3 내지 3 MPa인 E-모듈러스(E-modulus) 및 20 내지 90 Shore A의 쇼어 경도(Shore hardness)와 같이 다양한 유리한 물성을 가진다.
- [0109] 폴리머 물질은 예를 들면, 열가소성 엘라스토머, 가스킷(gasket), 포일, 접착 포일, 성분의 재료 및 캐리어 필름(carrier film) 등 다양한 적용에서 사용될 수 있다.
- [0110] 실시예
- [0111] 본 발명은 본 발명에 따라 일부 실시예를 설명하나, 발명의 효과를 전혀 제한하지 않는다. 먼저, 이하에서 사용된 시험 방법을 기술하도록 한다.
- [0112] 분산액의 고체 함량은 120 °C에서 2 시간 동안 건조하기 전 및 후의 질량 차이를 측정함으로써 측정하였다.
- [0113] 인장 물성(파단 시의 인장 변형도, 인장 강도, (100% 인장 변형도에서의) 탄성(elasticity)의 E-모듈러스는 츠빅클 사(Zwick company)의 인장 테스터기에서 DIN 53504/ISO 37 (S2)에 기초한 시편(test specimen)을 사용하는 방법에 의하여 측정하였다. 시험 속도는 200 mm/분이었다.
- [0114] 평가를 위하여, 3개 이상의 시편을 시험하고, 평균값을 계산하였다.
- [0115] DIN 53505에 따라 쇼어 경도를 측정하였다.
- [0116] 저온 기구 및 솔리드 클램프(solids clamp)를 가진 하케 마스 II 레오미터(Haake Mars II rheometer)의 동적 기계열분석기(DMTA)로 유리 전이 온도 Tg를 측정하였다. 주기가 1 Hz인 (재료 및 시편 두께에 의존하나, 선형 점탄성 영역(linear viscoelastic region) 내에서) 일정한 진폭(amplitude)으로 시스템에 토션(Torsion)을 가하였다.
- [0117] SiO₂ 입자 크기는, 입자의 농도가 10 중량% 이하일 때, 호리바 사(Horiba company)의 동력 광산란 입자 분석기(Dynamic Light Scattering Particle Size analyzer) LB-550 내의 동력 광산란으로, 액체 상에서 측정하였다. 분산액의 역학 점도는 25°C에서 < 3 mPas이었다. 기재된 입자 크기는 입자 크기 분포의 중간값(D50 값)이다.
- [0118] 실시예 1
- [0119] 0.43 g 디라우로일 퍼옥사이드, 46 g 부틸 아크릴레이트, 25 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 비반응성으로 개질되며, 표면 상에 이중 결합이 없음)의 분산액, 0.5 g 알릴 메타크릴레이트, 0.3 g C₁₄-C₁₆-알칼설포산 나트륨염 및 58 g 물을 UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 15초 동안 유하시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 그 후, 생성된 에멀전을 80 °C로 가열되고, 150 g 물 중의 전술한 0.1 g의 유화제를 포함하는 수성상을 포함하는 반응기 내로 전달하고, 불활성 기체 하에서, 80 °C에서 천천히 교반하였다. 1 시간 뒤, 중합을 종결하였다. 그 후, UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 15초 동안 유하시켜 제조된, 0.44 g 메타크릴산, 21.2 g MMA, 21.2 g 부틸 아크릴레이트, 0.075 g 포타슘 퍼옥소디설페이트, 0.04 g C₁₄-C₁₆-알칼설포산 나트륨염 및 30.5 g 물을 포함하는 에멀전을 1 시간 이내에 적하하였다. 그 후, 80°C에서 계속해서 1시간 동안 교반하고, 25% 암모니아 용액 0.4 g을 첨가함으로써, 상기 혼합물을 중화시켰다. 냉각 및 여과시켜, 고체 함량이 31%인 안정한 수성 분산액을 얻었다. 생성된 하이브리드 입자의 크기는 약 1μm이었다. 분산액은 상온에서 필름-제조 특성을 가졌다.
- [0120] 필름을 제조하기 위하여, 상기 분산액을 디시(dish)에 부어서, 상온에서 5일 동안 건조하였다. 필름을 2 시간 동안 120°C에서 템퍼링하였다. 상기 필름은 하기의 기계적 물성을 나타냈다.

| | |
|------------------|------|
| 인장 강도 [MPa] | 5.69 |
| 파단 시의 인장 변형도 [%] | 386 |
| E-모듈러스 [MPa] | 0.34 |
| 쇼어 A 경도 | 62 |

[0121]

[0122] **실시예 2**

[0123] 0.44 g 디라우로일 퍼옥사이드, 46 g 부틸 아크릴레이트, 25 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 반응성으로 개질됨)의 분산액, 0.3 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염 및 58 g 물을 UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 15초 동안 유화시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 그 후, 생성된 에멀전을 80 °C로 가열되고, 150 g 물 중의 전술한 0.1 g의 유화제를 포함하는 수성상을 포함하는 반응기 내로 전달하고, 불활성 기체 하에서, 80 °C에서 천천히 교반하였다. 1 시간 뒤, 중합을 종결하였다. 그 후, UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 15초 동안 유화시켜 제조된, 0.44 g 메타크릴산, 21.2 g MMA, 21.2 g 부틸 아크릴레이트, 0.075 g 포타슘 퍼옥소디설페이트, 0.04 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염 및 30.5 g 물을 포함하는 에멀전을 1 시간 이내에 적하하였다. 그 후, 80°C에서 계속해서 1시간 동안 교반하고, 25% 암모니아 용액 0.4 g을 첨가함으로써, 상기 혼합물을 중화시켰다. 냉각 및 여과시켜, 고체 함량이 31%인 안정한 수성 분산액을 얻었다. 생성된 하이브리드 입자의 크기는 약 0.5 μm이었다. 분산액은 상온에서 필름-제조 특성을 가졌다.

[0124] 필름을 제조하기 위하여, 상기 분산액을 디시에 부어서, 상온에서 5일 동안 건조하였다. 필름을 2 시간 동안 120°C에서 템퍼링하였다. 상기 필름은 하기의 기계적 물성을 나타냈다.

| | |
|------------------|------|
| 인장 강도 [MPa] | 6.04 |
| 파단 시의 인장 변형도 [%] | 403 |
| E-모듈러스 [MPa] | 0.54 |
| 쇼어 A 경도 | 50 |

[0125]

[0126] **실시예 3**

[0127] 2.15 g 디라우로일 퍼옥사이드, 77.42 g MMA, 115.48 g 부틸 아크릴레이트, 163.6 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 반응성으로 개질됨) 분산액, 1.6 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염 및 282.5 g 물을 (UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 60초 동안) 유화시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 80°C로 예열되어 있는, 750 g 물 및 0.5 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염의 초기 충전(initial charge)에 상기 에멀전을 첨가하여, 80°C에서 천천히 교반하면서, 60분 동안 중합하였다. 그 후, 2.15 g 메타크릴산, 106 g MMA, 106 g 부틸 아크릴레이트, 0.2 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염, 0.25 g 포타슘 퍼옥소디설페이트 및 152.5 g 물로부터 제조된 에멀전을 80°C에서 90분 이내에, 상기 혼합물에 즉각적으로 첨가하였다. 그 후, 80°C에서 계속해서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 25% 암모니아 용액 2 g을 첨가함으로써, 상기 분산액을 중화시켰다. 이를 통해, 고체 함량이 32%인 수성 분산액을 얻었다. 상기 분산액은 상온에서 필름-제조 특성을 가졌다.

[0128] 필름을 제조하기 위하여, 상기 분산액을 디시에 부어서, 상온에서 5일 동안 건조하였다. 부분적으로, 생성된 필름의 물성을 직접 시험하였으며, 부분적으로 시험 전에 상기 필름을 2 시간 동안 120°C에서 템퍼링하였다. 상기 필름은 2개의 유리 전이 온도 및 하기의 기계적 물성을 나타냈다.

| | 템퍼링하지 않음 | 템퍼링함 |
|-----------------------|----------|------|
| 인장 강도 [MPa] | 8.0 | 7.8 |
| 파단 시의 인장 변형도 [%] | 382 | 397 |
| E-모듈러스 [MPa] | 0.60 | 0.53 |
| 쇼어 A 경도 | 41 | 37 |
| T _g 1 [°C] | -2.2 | -1.5 |
| T _g 2 [°C] | 37.5 | 37.8 |

[0129]

[0130] **실시예 4**

[0131] 2.15 g 디라우로일 퍼옥사이드, 77.42 g MMA, 115.48 g 부틸 아크릴레이트, 163.6 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 반응성으로 개질됨)의 분산액, 1.6 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨 염 및 282.5 g 물을 UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 60초 동안 유화시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 400 g 물 및 0.5 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염의 초기 충전에 상기 에멀전을 첨가하고, 80℃에서 60분 동안 중합하여, 미세현탁액을 제조하였다. 그 후, 2.15 g 메타크릴산, 106 g MMA, 106 g 부틸 아크릴레이트, 0.2 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염, 0.25 g 포타슘 퍼옥소디설페이트 및 152.5 g 물로부터 제조된 에멀전을 80℃에서 90분 내에, 상기 혼합물에 즉각적으로 첨가하였다. 그 후, 80℃에서 계속해서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 25% 암모니아 용액 2 g을 첨가함으로써, 상기 분산액을 중화시켰다. 이를 통해, 고체 함량이 40.3%인 수성 분산액을 얻었다. 상기 분산액은 상온에서 필름-제조 특성을 가졌다.

[0132] 필름을 제조하기 위하여, 상기 분산액을 디시에 부어서, 상온에서 5일 동안 건조하였다. 상기 필름은 하기의 기계적 물성을 나타냈다.

| | |
|-----------------|------|
| 인장 강도[MPa] | 6.1 |
| 파단 시의 인장 변형도[%] | 382 |
| E-모듈러스 [MPa] | 0.43 |
| 쇼어 A 경도 | 34 |

[0133]

[0134] **실시예 5**

[0135] 2.15 g 디라우로일 퍼옥사이드, 153.76 g MMA, 39.24 g 부틸 아크릴레이트, 163.60 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 반응성으로 개질됨)의 분산액, 1.6 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염 및 282.5 g 물을 (UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 60초 동안) 유화시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 750 g 물 및 C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염의 초기 충전에 상기 에멀전을 첨가하고, 80℃에서 60분 동안 중합하여, 미세현탁액을 제조하였다. 그 후, 2.19 g 메타크릴산, 106 g MMA, 106 g 부틸 아크릴레이트, 0.2 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염, 0.25 g 포타슘 퍼옥소디설페이트 및 152.5 g 물로부터 제조된 에멀전을 80℃에서 90분 이내에, 상기 혼합물에 즉각적으로 첨가하였다. 그 후, 80℃에서 계속해서 1시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 25% 암모니아 용액 2 g을 첨가함으로써, 상기 분산액을 중화시켰다. 이를 통해, 고체 함량이 32%인 수성 분산액을 얻었다. 상기 분

산액은 상온에서 필름-제조 특성을 가졌다.

[0136] 필름을 제조하기 위하여, 상기 분산액을 디시에 부어서, 상온에서 5일 동안 건조하였다. 상기 필름은 하기의 기계적 물성을 나타냈다.

| | |
|-----------------|------|
| 인장 강도[MPa] | 15.8 |
| 파단 시의 인장 변형도[%] | 290 |
| 탄성 E-모듈러스 [MPa] | 2.57 |
| 쇼어 A 경도 | 71 |

[0137]

[0138] **실시예 6**

[0139] 2.2 g of 디라우로일 퍼옥사이드, 170 g 부틸 아크릴레이트, 60 g 스티렌, 132 g 콜로이달 SiO₂ 입자(부틸 아크릴레이트 중의 30 중량%, 구형 25 nm 입자, 응집체가 없으며, 표면이 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 반응성으로 개질됨)의 분산액, 1.6 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염 및 281 g 물을 (UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 60초 동안) 유화시켜 미세-입자 에멀전을 제조하였다. 80℃로 예열되어 있는, 805 g 물 중의 0.5 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염의 초기 층에 상기 에멀전을 첨가하고, 불활성 기체 하의 80℃에서, 60분 동안 중합하였다. 그 후, UltraTurrax 내에서 24,000 rpm으로 30초 동안 유화시킴으로써, 200 g MMA, 4.2 g 부틸 아크릴레이트, 0.45 g 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 0.15 g C₁₄-C₁₆-알칼설펜산 나트륨염, 0.43 g 퍼옥소디설페이트 나트륨 및 153 g 물로부터 제조된 에멀전을 80℃에서 60분 이내에, 상기 혼합물에 즉각적으로 첨가하였다. 그 후, 80℃에서 계속해서 1시간 동안 교반하였다. 이를 통해, 입자 크기가 약 0.5 μ m이고, 고체 함량이 30%인 분산액을 얻었다.

[0140] 상기 분산액을 PE 병에 채우고, -25 ℃에서 동결시켰다. 냉동 후, 압축에 의하여 물을 제거함으로써, 각각의 PE 병에서 백색 탄성 블록(block)을 얻었다. 건조 후, 150℃에서 투명하고, 강한 플라스틱 시트로 형성될 수 있는 백색 소성체(plastic body)를 얻었다.