(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0113843
(43) 공개일자 2024년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 283/12 (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) *C08F 230/02* (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 283/124 (2013.01)
C08F 212/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7022124
(22) 출원일자(국제) 2022년12월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/052069
(87) 국제공개번호 WO 2023/107523
국제공개일자 2023년06월15일
(30) 우선권주장
63/287,550 2021년12월09일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 캄파니
미국 펜실베니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400
(72) 발명자
뤄, 푸
미국 19426 펜실베이니아, 칼리지빌 아콜라 로드 400
윌스, 모리스
미국 19152 펜실베이니아, 필라델피아 랭던 스트리트 8398
(74) 대리인
장훈

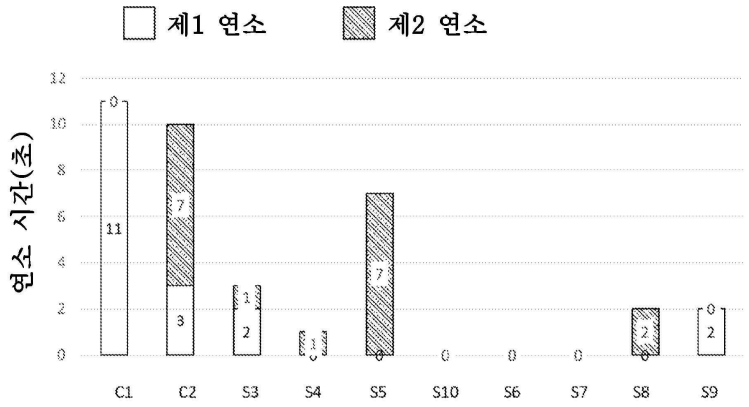
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **인 함유 실리콘 코어 아크릴계 쉘 충격 개질제**

(57) 요 약

(a) 실리콘 중합체를 포함하는 코어 및 (b) 실리콘 중합체를 포함하는 쉘을 포함하는 다단계 중합체 조성물이 제공된다. 코어 내의 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체 중 적어도 하나는 유기인(organo-phosphorus) 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 이러한 중합체 조성물 및 매트릭스 수지를 포함하는 매트릭스 수지 조성물이 또한 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 220/14 (2013.01)
C08F 230/02 (2013.01)
C08L 51/085 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다단계 중합체 조성물로서,

(a) 실리콘 중합체를 포함하는 코어; 및

(b) 아크릴계 중합체를 포함하는 쉘을 포함하며,

코어 내의 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체 중 적어도 하나는 유기인(organo-phosphorus) 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기인 단량체는 포스페이트 작용기 또는 포스포네이트 작용기를 포함하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 코어 내의 실리콘 중합체는 포스포-실란 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 포스포-실란 단량체는 실리콘 중합체의 총 중량 대비 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 실리콘 중합체에 존재하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 포스포-실란 단량체는 화학식 $Si(OR^2)_3-R^3-P(O)(OR^4)_2$의 화합물이며, 상기 식에서 R^2 및 R^4는 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬기로부터 선택되고, R^3은 C_1 내지 C_{12} 알킬기로부터 선택되는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, R^2, R^3, 및 R^4는 독립적으로 C_1 내지 C_6 알킬기로부터 선택되는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 쉘 내의 아크릴계 중합체는 유기인 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기인 단량체는 아크릴계 중합체의 총 중량 대비 0.5 내지 20 중량% 범위의 양으로 아크릴계 중합체에 존재하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 유기인 단량체는 아크릴계 중합체의 총 중량 대비 2 내지 10 중량% 범위의 양으로 아크릴계 중합체에 존재하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 쉘 내의 아크릴계 중합체 중의 유기인 단량체는 화학식 $CH_2=C(R^5)-C(O)-O-(R^6O)_n-P(O)(OH)_2$의 화합물이며, 상기 식에서, R^5는 H 또는 $-CH_3$이고, R^6=알킬이고, n=1 내지 5인, 다단계 중합체 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, R^5는 $-CH_3$이고, R^6은 C_1 내지 C_6 알킬기인, 다단계 중합체 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 98 중량%의 양으로 존재하고, 아크릴계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 98 중량%의 양으로 존재하는, 다단계 중합체 조성물.

청구항 13

하나 이상의 매트릭스 수지 및 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 다단계 중합체 조성물을 혼합하는 것을 포함하는 매트릭스 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 충격 개질제로서 유용한 인을 함유하는 다단계 중합체 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 조성물은 다단계 중합체 내에 실리콘 코어 및 아크릴계 쉘을 갖는 다단계 중합체 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 제품의 제조에 있어서, 제조의 용이성뿐만 아니라 경량화, 즉, 제품 중량의 감소를 달성하려는 일반적인 요구가 있다. 이러한 둘 모두의 목적은 금속 또는 세라믹의 사용에 비해 플라스틱의 사용을 통해 달성된다. 한편, 일반적으로 제조 물품은 가연성이 낮거나 없는 것이 바람직하며, 이는 금속 또는 세라믹의 사용에 의해서는 제공되지만 플라스틱의 사용에 의해서는 일반적으로 제공되지 않는다.

[0003] 최근에, 개선된(즉, 더 낮은) 수준의 가연성을 갖는 플라스틱 제형이 개발되었다. 일반적으로, 이러한 제형은 적하 방지 첨가제 이외에 높은 수준의 난연성 첨가제를 함유한다. 이러한 제형은 전기 물품뿐만 아니라 자동차 후드 아래에서 사용하기 위한 물품의 제조에서 이들의 사용을 가능하게 하는 UL(보험협회 안전시험소)에 의해 지정된 특정 기준을 달성할 수 있었다.

[0004] 이러한 플라스틱 제형은 일반적으로 사용 시 상당한 충격 강도 요건을 갖는다. 그러나, 더 낮은 가연성을 달성하는 데 사용되는 첨가제는 전형적으로 성형 제품의 충격 강도를 감소시킨다. 필요한 수준의 충격 강도에 도달하기 위해 이들 제형에 코어 쉘 중합체 충격 강화제를 첨가하는 것이 매우 일반적이다. 그러나, 이러한 코어 쉘 충격 강화제의 코어를 제조하는 데 사용되는 중합체는 고도로 가연성이고, 제형에 사용된 양과 직접적 상관관계로 제형의 가연성을 증가시킨다. 따라서, 충격 강도 및 가연성의 적절한 균형을 달성하려는 플라스틱 제형의 영역에서의 과제가 존재한다.

[0005] 미국 특허 제5,219,907호는 쉘의 일부로서 포스페이트 단량체를 함유하는 코어 쉘 에멀션 중합체의 사용을 개시하고 있으며, 코어 쉘 중합체는 폴리카르보네이트 제형에서 사용될 수 있다. 코어는 폴리부타디엔 또는 가교된 폴리아크릴레이트 고무로부터 선택되는 엘라스토머를 포함한다.

[0006] 유럽 특허 EP 0 663 410호는 개선된 가연성을 제공하기 위해 고무질 기재 상에서 그래프트 중합체에 배치된 고농도의 인 단량체의 사용을 개시하고 있다. 고무질 기재는 알킬 아크릴레이트 고무 또는 올레핀계 고무이다.

[0007] 개선된 가연성을 갖는 실리콘 코어를 포함하는 신규 공정 및 충격 개질제 중합체 조성물을 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 일 양태는 (a) 실리콘 중합체를 포함하는 코어 및 (b) 아크릴계 중합체를 포함하는 쉘을 포함하는 다단계 중합체 조성물이 제공된다. 코어 내의 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체 중 적어도 하나는 유기인(organo-phosphorus) 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다.

[0009] 또 다른 양태에서, 본 발명은 (i) 실리콘 중합체를 포함하는 코어 및 (ii) 아크릴계 중합체를 포함하는 쉘을 포함하는 (A) 다단계 중합체 조성물 및 (B) 하나 이상의 매트릭스 수지를 포함하는 매트릭스 수지 조성물을 제공한다. 코어 내의 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체 중 적어도 하나는 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 수지 조성물에 대한 연소 시간 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명자들은 놀랍게도 유기인 단량체가 실리콘 코어/아크릴계 쉘의 다단계 중합체에 혼입될 수 있으며 다단계 중합체의 가연성 내성을 증가시키는 것을 발견하였다.

[0012] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합하여 제조된 중합체성 화합물을 지칭한다. 일반 용어 "중합체"는 용어 "동종중합체", "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.

[0013] 본원에 사용된 용어 "유기인"은 인을 함유하는 유기 화합물을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "포스페이트"는 인과 산소 원자로 구성된 음이온을 지칭하며, 이때 인은 +5 산화 상태이다. 오르토포스페이트(PO_4^{-3}), 폴리포스페이트($P_nO_{3n+1}^{-(n+2)}$, 이때 n은 2 이상임), 및 메타포스페이트(화학식 $P_mO_{3m}^{-m}$을 갖는 원형 음이온(circular anion), 이때 m은 2 이상임)가 포함된다. 본원에 사용된 "알칼리성 포스페이트"는 알칼리 금속 양이온과 포스페이트 음이온의 염을 지칭한다. 알칼리성 포스페이트는 알칼리 금속 오르토포스페이트, 알칼리 금속 폴리포스페이트, 및 알칼리 금속 메타포스페이트를 포함한다. 알칼리성 포스페이트는 또한 예를 들어 모노나트륨 디하이드로겐 포스페이트 및 이나트륨 하이드로겐 포스페이트와 같은 오르토인산의 부분적으로 중화된 염을 포함하는 포스페이트 산의 부분적으로 중화된 염을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "포스포네이트"는 인과 산소 원자로 구성된 음이온을 지칭하며, 이때 인은 +3 산화 상태이다.

[0014] 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 쉘을 형성하는 이러한 실시형태에서, 생성되는 다단계 중합체는 "코어/쉘" 중합체로서 알려져 있고, 제1 단계 중합체는 코어를 포함하고 각각의 후속 단계는 이전 단계 상에 쉘을 포함하며, 최종 단계는 최외곽 쉘을 형성한다. 따라서, 제2 단계 중합체는 다단계 중합체의 쉘의 적어도 일부를 포함할 것이다.

[0015] 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.

[0016] 본원에 사용된 용어 "유리 전이 온도" 또는 "T_g"는 그 온도 이상에서 유리질 중합체가 중합체 사슬의 분절 움직임을 겪을 온도를 나타낸다. 공중합체의 유리 전이 온도는 다음과 같은 폭스 방정식(문헌[*Bulletin of*

American Physical Society, 1 (3) Page 123 (1956)] 참조)에 의해 추정될 수 있다:

[0017] $1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$

[0018] 공중합체의 경우, w_1 및 w_2는 2개의 공단량체의 중량 분율을 지칭하고, $T_{g(1)}$ 및 $T_{g(2)}$는 단량체로부터 제조된 2개의 상응하는 동종중합체의 유리 전이 온도를 지칭한다. 3개 이상의 단량체를 함유하는 중합체의 경우, 추가 항이 추가된다($w_n/T_{g(n)}$). 동종중합체의 유리 전이 온도는 예를 들어 문헌["Polymer Handbook," edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers]에서 찾을 수 있다. 중합체의 T_g는 또한 예를 들어 시차 주사 열량계("DSC")를 포함하는 다양한 기술에 의해 측정될 수 있다. 본원에 사용된 구절 "계산된 T_g"는 폭스 방정식에 의해 계산된 유리 전이 온도를 의미할 것이다. 다단계 중합체의 T_g가 측정될 때, 하나 초과의 T_g가 관찰될 수 있다. 다단계 중합체의 하나의 단계에 관찰된 T_g는 해당 단계를 형성하는 중합체의 특징인 T_g와 동일할 수 있다(즉, 해당 단계를 형성하는 중합체가 형성되는 경우 관찰되고, 다른 단계로부터의 단리에서 측정될 T_g). 단량체가 특정 T_g를 갖는다고 할 때, 해당 단량체로부터 제조된 동종중합체는 해당 T_g를 갖는 것을 의미한다.

[0019] 화합물은 20℃에서 물에 용해될 수 있는 해당 화합물의 양이 물 100 ml당 5 g 이상의 화합물인 경우 본원에서 "수용성"으로 간주된다. 화합물은 20℃에서 물에 용해될 수 있는 해당 화합물의 양이 물 100 ml당 0.5 g 이하의 화합물인 경우 본원에서 "수불용성"으로 간주된다. 20℃에서 물에 용해될 수 있는 화합물의 양이 물 100 ml당 0.5 g 내지 5 g인 경우, 해당 화합물은 본원에서 "부분적으로 수용성"이라고 한다.

[0020] 본원에 사용된 바와 같이, "중합체 조성물이 특정 물질을 거의 함유하지 않거나 함유하지 않는" 것으로 명시되는 경우, 이는 중합체 조성물이 해당 물질을 함유하지 않거나, 해당 물질 중 임의의 것이 본 조성물에 존재하는 경우, 해당 물질의 양이 중합체 조성물의 중량을 기준으로 1 중량% 이하임을 의미한다. 특정 물질이 "거의 없거나 없는" 것으로 본원에 기재된 실시형태 중에서, 해당 특정 물질이 전혀 없는 실시형태가 예상된다.

[0021] 본 발명의 다단계 중합체는 코어 및 쉘을 포함한다. 코어는 실리콘 중합체를 포함하고, 쉘은 아크릴계 중합체를 포함한다. 실리콘 중합체 및 아크릴계 중합체 중 하나 또는 둘 모두는 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.

[0022] 실리콘(즉, 폴리실록산) 중합체는 임의의 사슬 유기실록산 및 사이클릭 유기실란에 의해 합성될 수 있다. 특히, 사이클릭 유기실록산이 바람직하다. 이들 중에서, 3원 내지 7원 고리를 갖는 사이클릭 유기실록산이 바람직하다. 이의 구체적인 예는 헥사메틸사이클로트리실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 도데카메틸사이클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐사이클로트리실록산, 테트라메틸테트라페닐사이클로테트라실록산, 및 옥타페닐사이클로테트라실록산을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나, 이들의 둘 이상의 종류가 동시에 사용될 수 있다. 이들 중에서, 옥타메틸사이클로테트타실록산을 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 실리콘 중합체는 바람직하게는 더 양호한 탄성 및 충격 강도를 위해 실록산 가교제를 함유한다. 실록산계 가교제는 바람직하게는 실록시기를 갖는 이들로부터 선택된다. 실록산계 가교제의 사용은 가교된 구조를 갖는 폴리오르가노실록산을 수득할 수 있도록 한다. 실록산계 가교제의 구체적인 예는 3기능성 또는 4기능성 실란계 가교제, 예컨대 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시페닐실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 및 테트라부톡시실란을 포함한다. 이들 중에서, 4기능성 가교제가 바람직하고, 테트라에톡시실란이 보다 바람직하다.

[0024] 실리콘 중합체는 또한 하나 이상의 그래프트링커(graftlinker)의 중합 단위를 함유할 수 있다. 그래프트링커는 (메트)아크릴레이트 및 실록산과의 반응을 통해 (메트)아크릴계 중합체 및 실리콘 중합체 둘 모두와 결합할 수 있는 단량체이다. 바람직한 그래프트링커는 중합성 비닐 작용기를 갖는 실록산 화합물을 포함하고, 실록산 결합을 통해 디메틸실록산와 조합할 수 있다.

[0025] 중합성 비닐 작용기를 갖는 실록산의 예는 (메트)아크릴로일옥시실란, 예컨대 β-(메트)아크릴로일옥시에틸디메톡시메틸실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필메톡시디메틸실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필에톡시디에틸실란, γ-(메트)아크릴로일옥시프로필디에톡시메틸실란, 및 δ-(메트)아크릴로일옥시부틸디에톡시메틸실란; 비닐실록산, 예컨대 테트라메틸테트라비닐사이클로클로테트라실록산 및 메톡시디메틸비닐실란; 비닐페닐실란, 예컨대 p-

비닐페닐디메톡시메틸실란; 메르캅토실록산, 예컨대 γ-메르캅토프로필디메톡시메틸실란 및 γ-메르캅토프로필트리메톡시실란; 및 디실록산, 예컨대 1,3-비스(3-메타크릴로일옥시프로필)테트라메틸디실록산 및 1,3-비스(3-메르캅토프로필)테트라메틸실록산을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0026] 다단계 중합체에서, 코어 내의 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체 중 하나 또는 둘 모두는 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함한다. 따라서, 다단계 중합체는 코어 내의 인 함유 실리콘 중합체 및 쉘 내의 아크릴계 중합체, 코어 내의 실리콘 중합체 및 셀 내의 인 함유 아크릴계 중합체, 또는 쉘 내의 인 함유 실리콘 중합체 및 쉘 내의 인 함유 아크릴계 중합체를 포함할 수 있다.

[0027] 실리콘 중합체가 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함할 때, 유기인 단량체는 인-실란 단량체로부터 선택될 수 있다. 인-실란 단량체는 화학식 $Si(OR^2)_3$-R^3-$P(O)(OR^4)_2$의 화합물로부터 선택될 수 있다. R^2 및 R^4는 독립적으로 수소 및 C_1 내지 C_{12} 알킬기로부터 선택될 수 있다. R^3은 C_1 내지 C_{12} 알킬기로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, R^2, R^3, 및 R^4는 독립적으로 C_1 내지 C_6 알킬기로부터 선택된다.

[0028] 코어 내의 실록산 중합체가 인-실란 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함할 때, 인-실란 단량체는 실리콘 중합체의 총 중량 대비 0.1 내지 20 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 인-실란 단량체는 실리콘 중합체의 총 중량을 기준으로 적어도 0.25 중량%, 적어도 0.5 중량%, 또는 적어도 1 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 인-실란 단량체는 실리콘 중합체의 총 중량을 기준으로 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

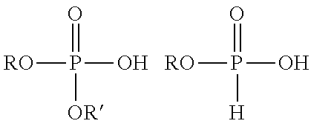
[0029] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상의 양으로 실리콘 중합체를 함유할 수 있다. 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하, 또는 95 중량% 이하, 또는 90 중량% 이하의 양으로 실리콘 중합체를 함유할 수 있다.

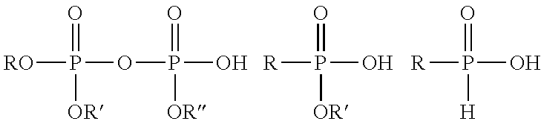
[0030] 본 발명의 다단계 중합체는 쉘 내에 아크릴계 중합체를 함유한다. 아크릴계 중합체는 치환 및 비치환된 알킬(메트)아크릴레이트 단량체로부터 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함할 수 있다.

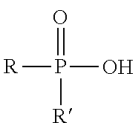
[0031] 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체에 적합한 알킬기는 직선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{12} 알킬기를 포함한다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 및 옥틸기를 포함한다. 바람직하게는, 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0032] 아크릴계 공중합체는 예를 들어 스티렌계 단량체와 같은 다른 단량체로부터 유래된 중합 단위를 추가로 포함할 수 있다.

[0033] 쉘 내의 아크릴계 중합체가 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 포함할 때. 유기인 단량체의 예는 하기를 포함한다:







[0034]

[0035] 상기 식에서, R은 아크릴옥시, 메타크릴옥시, 또는 비닐기를 함유하는 유기 기이고, R' 및 R"는 H 및 제2 유기 기로부터 독립적으로 선택된다. 제2 유기 기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 적합한 유기인 단량체는 디하이드로겐 포스페이트-작용성 단량체 예컨대 알코올의 디하이드로겐 포스페이트 에스테르(이때, 알코올은 또한 중

합성 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.

[0036] 다른 적합한 유기인 단량체는 $CH_2=C(R^5)-C(O)-O-(R^6O)_n-P(O)(OH)_2$(상기 식에서, R^5는 H 또는 $-CH_3$이고, R^6=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.

[0037] 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)포스피닐알킬 (메트)아크릴레이트 단량체이고, (하이드록시)포스피닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

[0038] 바람직하게는, 유기인 단량체는 화학식 $CH_2=C(R^5)-C(O)-O-(R^6O)_n-P(O)(OH)_2$의 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, R^5는 $-CH_3$이고, R^6은 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이고, n=1이다.

[0039] 쉘 내의 아크릴계 중합체는 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상의 양으로 적어도 하나의 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 제2 단계 중합체는 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 적어도 하나의 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 아크릴계 중합체는 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량% 범위의 양으로 적어도 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다. 보다 바람직하게는, 아크릴계 중합체는 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 2 내지 10 중량% 범위의 양으로 적어도 하나의 유기인 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.

[0040] 아크릴계 중합체는 추가 구성성분을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 중합체는 하나 이상의 가교제, 사슬 전달제, 또는 기능성 단량체를 포함할 수 있다.

[0041] 아크릴계 중합체는 50℃ 이상, 또는 90℃ 이상의 T_g를 가질 수 있다. 최종 단계 중합체는 200℃ 이하, 또는 150℃ 이하의 T_g를 가질 수 있다.

[0042] 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 2 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상의 양으로 아크릴계 중합체를 함유할 수 있다. 다단계 중합체는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 98 중량% 이하, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하의 양으로 아크릴계 중합체를 함유할 수 있다.

[0043] 바람직하게는, 아크릴계 중합체는 아크릴계 중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상, 또는 75 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상의 양으로 50℃ 이상의 T_g를 갖는 단량체로부터 유래된 중합 단위를 함유한다.

[0044] 다단계 중합체는 아크릴계 중합 이외에 쉘 내에 하나 이상의 중간 단계 중합체를 함유할 수 있다. 중간 단계 중합체의 총 합계는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 중간 단계 중합체의 총 합계는 다단계 중합체의 총 중량을 기준으로 60 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 다단계 중합체의 쉘 내의 아크릴계 중합체와 같이, 하나 이상의 중간 단계 중합체는 또한 하나 이상의 유기인 단량체로부터 유래되는 중합 단위를 포함할 수 있다.

[0045] 다단계 중합체는 임의의 종래의 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 중합체는 산 촉매작용된 수성 에멀션 중합에 의해 제조될 수 있다. 아크릴계 중합체는 라디칼 수성 에멀션 중합에 의해 제조될 수 있다. 수성 에멀션 중합에서, 물은 중합이 일어나는 연속 매질을 형성한다. 물은 물과 혼화성이거나 물에 용해되는 하나 이상의 추가 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. 실록산 단량체의 에멀션 중합은 산에 의해 촉매작용된다. 실록산 혼합물의 중합에 사용되는 산 촉매의 예는 설폰산, 예컨대 지방족 설폰산, 지방족 치환된 벤젠 설폰산, 및 지방족 치환된 나프탈렌

설폰산, 및 광산, 예컨대 황산, 염산, 및 질산을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 이들 산은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 종류의 조합으로 사용될 수 있다.

[0046] (메트)아크릴계 중합체의 에멀션 중합은 하나 이상의 개시제의 존재를 수반한다. 개시제는 하나 이상의 자유 라디칼을 형성하는 화합물이고, 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 혼합될 때 또는 가열될 때 또는 이들의 조합일 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 일부 적합한 개시제는 예를 들어 자외선 또는 전자 빔 방사선과 같은 방사선에 노출될 때 하나 이상의 자유 라디칼을 형성한다. 적합한 개시제의 조합이 또한 적합하다.

[0047] 바람직하게는, 다단계 중합체는 라텍스 형태를 생성하였다. 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.

[0048] 에멀션 중합은 음이온성 포스페이트 계면활성제를 포함하는 적어도 하나의 유기인 비누의 사용을 수반할 수 있다. 각각의 음이온성 포스페이트 계면활성제는 이와 회합되는 양이온을 가져서 예를 들어 알킬 포스페이트 염 및 알킬 아릴 포스페이트 염을 포함하는 포스페이트 계면활성제의 알칼리 금속 염을 형성한다. 적합한 양이온은 예를 들어 암모늄, 알칼리 금속의 양이온, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 포스페이트 계면활성제의 적합한 알칼리 금속 염은 예를 들어 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 포스페이트 염, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 포스페이트 염, 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염을 포함한다. 포스페이트 계면활성제의 알칼리성 금속 염은 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 포스페이트 염을 포함할 수 있다. 다단계 중합체의 에멀션 중합에 존재하는 포스페이트 계면활성제의 중량은 중합에 첨가되는 총 단량체 중량을 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량을 특징으로 하여 예를 들어 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1.0 중량% 이상, 그리고 보다 바람직하게는 1.5 중량% 이상의 범위일 수 있다. 다단계 중합체의 에멀션 중합에 존재하는 포스페이트 계면활성제의 중량은 중합에 첨가되는 총 단량체 중량으로 기준으로 하는 포스페이트 계면활성제의 중량을 특징으로 하여 예를 들어 5 중량% 이하, 바람직하게는 4 중량% 이하, 그리고 보다 바람직하게는 3 중량% 이하의 범위일 수 있다. 상기 기재된 음이온성 포스페이트 계면활성제 이외에 하나 이상의 음이온성 계면활성제가 에멀션 중합에 사용될 수 있다. 적합한 추가의 음이온성 계면활성제는 예를 들어 카르복실레이트, 설포숙시네이트, 설포네이트, 및 설페이트를 포함한다.

[0049] 본 발명의 공정에서, 다단계 중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조에 의해 단리되어 다단계 중합체의 표면 상에 유기인 비누를 잔류시킨다. 적합한 응고 방법은 예를 들어 2가 양이온에 의한 응고를 포함한다.

[0050] 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. 보다 바람직하게는, 존재하는 모든 2가 양이온은 칼슘(+2), 또는 마그네슘(+2), 또는 이들의 혼합물이다. 보다 더 바람직하게는, 2가 양이온은 칼슘(+2)을 포함한다. 2가 양이온은 예를 들어 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 10 중량 ppm 이상, 또는 30 중량 ppm 이상, 또는 100 중량 ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 2가 양이온은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 예를 들어 3 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.3 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0051] 바람직하게는, 조성물에 존재하는 2가 양이온의 대부분 또는 전부는 수불용성 포스페이트 염의 형태이다. 수불용성 포스페이트 염의 형태로 존재하는 2가 양이온의 몰량은 조성물에 존재하는 2가 양이온의 총 몰을 기준으로 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상, 또는 100%일 수 있다.

[0052] 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 원심분리. 단리된 중합체는 선택적으로 물로 1회 이상 세척될 수 있다. 응고된 중합체는 복합 구조이며, 물이 응고된 중합체의 모든 부분과 용이하게 접촉할 수 없는 것으로 알려져 있다. 이론에 기대고자 하는 바 없이, 유의한 양의 2가 이온 및 잔류 유기-인 비누가 남겨질 것으로 예상된다. 따라서, 본 발명의 조성물은 다단계 중합체의 건조 중량을 기준으로 50 ppm 이상, 또는 100 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상의 양으로 유기인 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 유기인 비누를 함유할 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 건조된 다단계 중합체는 건조된 다단계 중합체의 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 물 함량을 갖는다.

[0054] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 유동 보조제(flow aid)를 포함할 수 있다. 유동 보조제는 분말의 형태(1 마이크로미터 내지 1 ㎜의 평균 입자 직경)의 경질 물질이다. 적합한 유동 보조제는 예를 들어 경질 중합체(즉, 80℃ 이상의 T_g를 갖는 중합체) 또는 무기질(예를 들어, 실리카)을 포함한다.

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

[0056] 본 발명의 공정에서, 다단계 중합체 라텍스는 응고 또는 분무 건조에 의해 단리될 수 있다. 적합한 응고 방법은 예를 들어 2가 양이온에 의한 응고를 포함한다.

[0057] 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 원심분리. 단리된 중합체는 선택적으로 물로 1회 이상 세척될 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 건조된 다단계 중합체는 건조된 다단계 중합체의 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 물 함량을 갖는다.

[0059] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 유동 보조제를 포함할 수 있다. 유동 보조제는 분말의 형태(1 마이크로미터 내지 1 ㎜의 평균 입자 직경)의 경질 물질이다. 적합한 유동 보조제는 예를 들어 경질 중합체(즉, 80℃ 이상의 T_g를 갖는 중합체) 또는 무기질(예를 들어, 실리카)을 포함한다.

[0060] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 안정화제를 포함할 수 있다. 적합한 안정화제는 예를 들어 라디칼 스캐빈저, 과산화물 분해제, 및 금속 불활성화제를 포함한다. 적합한 라디칼 스캐빈저는 예를 들어 힌더드 페놀(예를 들어, 하이드록실기가 부착되는 탄소 원자에 인접한 방향족 고리의 각각의 탄소 원자에 부착된 3차 부틸기를 갖는 것들), 2차 방향족 아민, 힌더드 아민, 하이드록실아민, 및 벤조푸라논을 포함한다. 적합한 과산화물 분해제는 예를 들어 유기 설파이드(예를 들어, 2가 황 화합물, 예를 들어 티오도프로피온산의 에스테르), 인산(H_3PO_3)의 에스테르, 및 하이드록실 아민을 포함한다. 적합한 금속 불활성화제는 예를 들어 킬레이트제(예를 들어, 에틸렌디아민테트라아세트산)를 포함한다.

[0061] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 일 양태는 다단계 중합체 조성물 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물에서 충격 강화제로서 본원에 기재된 중합체 조성물을 사용한다. 다단계 중합체와 매트릭스 수지의 혼합물이 혼합되고 용융되고 고체 물품으로 형성된 후, 해당 물품의 내충격성은 다단계 중합체와 혼합되지 않았던 매트릭스 수지로 제조된 동일한 고체 물품보다 더 양호할 것이다. 다단계 중합체는 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℃) 또는 승온(예를 들어, 30℃ 내지 90℃)에서 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 대안적으로, 고체 다단계 중합체는 예를 들어 압출기 또는 다른 용융 혼합기 내에서 용융된 매트릭스 수지와 혼합될 수 있다. 고체 다단계 중합체는 또한 고체 매트릭스 수지와 혼합될 수 있고, 고체 혼합물은 이어서 매트릭스 수지를 용융시키기에 충분하게 가열될 수 있고, 혼합물은 예를 들어 압출기 또는 다른 용융-가공 장치 내에서 추가로 혼합될 수 있다.

[0062] 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.

[0063] 적합한 매트릭스 수지는 예를 들어 폴리올레핀, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 아세테이트), 아크릴계 중합체, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 및 폴리아미드를 포함한다. 바람직하게는, 매트릭스 수지는 적어도 하나의 폴리카르보네이트를 함유한다. 적합한 폴리카르보네이트는 예를 들어 비스페놀 A("BPA")로부터 유래된 중합 단위의 동종중합체 및 또한 하나 이상의 다른 중합 단

위와 함께 BPA의 중합 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다.

[0064] 매트릭스 수지는 적어도 하나의 폴리에스테르를 함유할 수 있다. 적합한 폴리에스테르는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

[0065] 매트릭스 수지는 중합체의 배합물을 함유할 수 있다. 중합체의 적합한 배합물은 예를 들어 폴리카르보네이트와 스티렌 수지의 배합물, 및 폴리카르보네이트와 폴리에스테르의 배합물을 포함한다. 적합한 스티렌 수지는 예를 들어 폴리스티렌 및 스티렌과 다른 단량체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌("ABS") 수지의 공중합체를 포함한다.

[0066] 다단계 중합체 및 매트릭스 수지를 함유하는 매트릭스 수지 조성물은 혼합물에 첨가되는 하나 이상의 추가 물질을 함유할 수 있다. 임의의 하나 이상의 이러한 추가 물질은 모든 물질의 최종 혼합물의 형성 이전에 다단계 중합체 또는 매트릭스 수지에 첨가될 수 있다. 매트릭스 수지가 고체 형태 또는 용융 형태일 때, 각각의 추가 물질(사용되는 경우)은 (단독으로 또는 서로 조합하여 그리고/또는 다단계 중합체와 조합하여) 매트릭스 수지에 첨가될 수 있다. 적합한 추가 물질은 예를 들어 염료, 착색제, 안료, 카본 블랙, 충전제, 섬유, 윤활제(예를 들어, 몬탄 왁스), 난연제(예를 들어, 붕산염, 삼산화안티몬, 또는 몰리브데이트), 및 본 발명의 다단계 중합체가 아닌 다른 충격 개질제를 포함한다.

[0067] 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.

[0068] 본 발명의 다단계 중합체는 매트릭스 수지 조성물의 가연성의 유의한 개선을 제공할 수 있다.

[0069] 이제 본 발명의 일부 실시형태가 다음 실시예에서 상세하게 설명될 것이다.

[0070] **실시예**

[0071] 입자 크기 측정

[0072] 올리고머의 입자 크기는 Malvern Zetasizer Nano S90 입자 크기 분석기로 측정하였다.

[0073] 대표적인 코어 쉘 중합체 합성

[0074] 대표적인 실리콘 코어 에멀션 합성(S1)

[0075] 기계식 교반기, 온도계, 응축기, 및 전기 가열 맨틀이 장착된 5 리터, 4구 둥근 바닥 플라스크에 2000 g의 탈이온수와10 g의 도데실 라우릴 설폰산을 충전하였다. 반응기 내용물을 85℃로 가열하였다. 별도의 용기에서, 650 g의 탈이온수와 975 g의 옥타메틸사이클로테트라실록산과 20 g의 테트라에톡시실란과 5 g의 메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란과 4.4 g의 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트를 혼합하였다. 이어서 단량체 혼합물을 60분에 걸쳐 주전자에 첨가하였다. 단량체 공급이 완료되었을 때, 반응 혼합물을 추가 3시간 동안 85℃에서 교반하였다. 유지 후, 배치를 40℃로 냉각시키고, 그 상태로 4시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다. 배치를 추가 18시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 45 g의 5% 수산화나트륨 수용액으로 중화하였다. 에멀션은 170 nm의 입자 크기 및 23.5 중량%의 고체 함량을 갖는 것으로 특성 규명되었다.

[0076] 실리콘 코어 아크릴계 쉘 에멀션 중합체 합성(샘플 2)

[0077] 상기 제조된 23.5% 고체를 갖는 2785 부의 실리콘 에멀션(S1)에 285 부의 탈이온수를 첨가하고, 혼합물을 60℃로 가열하였다. 60℃에서 4.1 부의 Rhodafac® RS-610과 3.2 부의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트(5% 수용액)와 2.3 부의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(5% 수용액)를 첨가하였다. 이후 106 부의 메틸 메타크릴레이트와 44 부의 스티렌과 14.32 부의 PAM600의 단량체 혼합물을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 단량체 혼합물 공급이 시작하는 동일한 시간에, 60℃에서 반응 온도를 유지하면서 16 부의 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트(5% 수용액)와 11 부의 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드(5% 수용액)를 240분에 걸쳐 공급하였다. 모든 공급이 완료된 후, 22.4 부의 Rhodafac® RS-610을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며, 24.3%의 고체 함량을 갖는 것으로 측정되었다.

[0078] 응고의 대표적인 절차(샘플 2)

[0079] **에멀션 제조**

[0080] 샘플 2 에멀션을 인산나트륨 용액으로 pH 6.9로 중화시키고, 5297 g의 중화된 샘플 2 에멀션을 교반하고 57℃에

서 유지하였다.

[0081] **응고**

[0082] 5 갤론 용기에 16.6 g의 고체 염화칼슘과 7203.4 g의 탈이온수를 첨가하였다. 용기 내용물을 500 rpm에서 교반하면서 57℃로 가열하였다. 내용물이 57℃에 도달하였을 때, 상기 예열된 에멀션을 용기에 천천히 첨가하였다. 200 g의 탈이온수에 용해된 49.7 g의 염화칼슘을 첨가하여 응고를 완료하였다. 이어서, 혼합물을 90℃로 가열하고, 90℃에서 30분 동안 유지하였다. 유지 후, 혼합물을 냉각시키고, 탈수시키고, 뷰흐너 깔때기에서 세정하였다. 여과물의 전도도가 30 μS/m 미만일 때까지, 샘플을 탈이온수로 세척한 다음 다시 탈수시켰다. 탈수 및 세척 후, 샘플을 진공 오븐 내 65℃에서 24시간 동안 건조하였다. 응고 슬러리의 입자 크기는 Malvern Mastersizer 2000으로 측정하였다.

[0083] **제형**

[0084] 표 1에 따른 폴리카르보네이트 제형을 압출기에서 컴파운딩하여 사출 성형을 위한 펠릿을 생성하였다.

[0085] [표 1]

물질	로딩 수준
LEXAN 141	100%가 되도록 첨가
MBS	2.50%
FR-2025a	0.10%
INP449	0.50%
Irg 1076	0.10%
Irg 168	0.10%

[0086]

[0087] PC Lexan 141: SABIC으로부터의 폴리카르보네이트

[0088] MBS: 실시예 1의 FR MBS 분말 또는 비교예의 M732 분말

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

[0090] INP449: SABIC으로부터부터의 50% 폴리테트라플루오로에틸렌과 50% SAN의 배합물

[0091] IRGANOX® 1076 및 IRGANOX® 168: BASF로부터의 산화방지제

[0092] 폴리카르보네이트 제형을 사출 성형하여 UL 94 가연성 시험 방법을 사용한 가연성 시험을 위한 이중 말단-게이트화(double end-gated) 1.0 mm ASTM 연소 바를 형성하였다.

[0093] [표 2]

실리콘 코어	조성(중량%)				최종 라텍스	
	D4	TEOS	MADS	인-실란	고체 함량(중량%)	입자 크기(nm)
S1	97.5%	2.0%	0.5%	0.0%	23.5%	170
S2	95.5%	2.0%	0.5%	2.0%	22.6%	165
S3	89.5%	10%	0.5%	0%	22.13%	171

[0094]

[0095] [표 3]

샘플	실리콘 코어	코어//쉘	쉘 조성			최종 라텍스	
			MMA	스티렌	PAM 600	고체 함량(중량%)	입자 크기(nm)
1	S1	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	24.0%	171
2	S1	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	24.3%	측정되지 않음
3	S2	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	23.5%	측정되지 않음
4	S2	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	23.4%	134

[0096]

[0097] [표 4]

샘플	실리콘 코어	코어//쉘	쉘 조성			최종 라텍스	
			MMA	스티렌	PAM 600	고체 함량 (중량%)	입자 크기 (nm)
5	S1	80//20	70.0%	30.0%	0.0%	24.0%	172
6	S1	80//20	71.0%	28.0%	1.0%	24.1%	174
7	S1	80//20	69.5%	28.0%	2.5%	24.0%	173
8	S1	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	24.0%	169
9	S1	80//20	64.0%	26.0%	10.0%	23.7%	173
10	S3	80//20	67.0%	28.0%	5.0%	23.9%	182

[0098]

[0099] 샘플 1 내지 샘플 10은 또한 UL-94 가연성 시험을 사용하여 내연성에 대해 시험하였다. 각각의 샘플은 탁월한 내연성(V-0)을 나타냈다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 샘플은 또한 인을 함유하지 않는 샘플과 비교하여 탁월한 연소 시간을 나타냈다. 비교예는 코어에 상업적으로 입수 가능한 실리콘 중합체를 함유하고(C1은 70//30 코어//쉘 중량 비를 갖고; C2는 80//20 코어//쉘 중량 비를 가졌음), 코어//쉘 중합체에 인을 함유하지 않았다.

도면

도면1

