



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월20일

(11) 등록번호 10-1890098

(24) 등록일자 2018년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 33/10 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01) C08F 220/26 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01) C08L 23/28 (2006.01)
C08L 27/04 (2006.01) C08L 27/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 33/10 (2013.01)
C08F 2/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7005926(분할)

(22) 출원일자(국제) 2011년12월28일

심사청구일자 2018년02월28일

(85) 번역문제출일자 2018년02월28일

(65) 공개번호 10-2018-0027616

(43) 공개일자 2018년03월14일

(62) 원출원 특허 10-2014-7017292

원출원일자(국제) 2011년12월28일

심사청구일자 2016년09월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/067655

(87) 국제공개번호 WO 2013/100997

국제공개일자 2013년07월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006274266 A

JP2007169630 A

KR1020090035443 A

(73) 특허권자

롭 앤드 하스 캄파니

미국 펜실베이니아 19426 칼리지빌 아콜라 로드 400

(72) 발명자

반 리넨 폴

미국 18974 펜실베이니아주 워민스터 텔리 호 드라이브 190

브로드워터 스티븐

미국 18974 펜실베이니아주 워민스터 포플러 로드 237

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 가공 보조제 및 그를 함유하는 중합체 제제 및 그의 제조 방법

(57) 요약

에멀전 중합 반응기 내에 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하고, 여기에서 작용기가 β-케토 에스테르, β-케토 아마이드, β-디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β-니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되며, 첫 번째 또는 두 번째 단계의 하나에서 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입되는, 다-단계 에멀전 중합체 보조제 중합체. 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체를 포함한 발포성 할로겐화 중합체가 또한 제공된다. 또한, 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체 및 발포성 할로겐화 중합체의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/005 (2013.01)

C08F 2/22 (2013.01)

C08F 220/26 (2013.01)

C08J 9/0023 (2013.01)

C08L 23/283 (2013.01)

C08L 27/04 (2013.01)

C08L 27/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에멀전 중합 반응기 내에 하나 이상의 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 단위 0 내지 99.6 몰% 및 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 단위 0.4 내지 100 몰%를 포함하는 첫 번째 단계 중합체(여기에서 작용기는 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 작용기는 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화(post functionalization)함으로써 중합체 내에 도입됨) 25 내지 75 중량%, 및

비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는 두 번째 단계 중합체 25 내지 75 중량%를 포함하며 700,000 이상의 Mw를 갖는 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트(AAEM)이고, 가공 보조제 중합체가 10 °C 내지 150 °C의 Tg를 갖는 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 AAEM이고, 가공 보조제 중합체가 55 °C 내지 150 °C의 Tg를 갖는 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 AAEM이고, 가공 보조제 중합체가 백육십만 이상의 Mw를 갖는 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체.

청구항 5

(a) 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 할로겐화 중합체, 및 염소화 폴리비닐 클로라이드 및 염소화 폴리에틸렌을 적어도 80 중량% 포함하는 단독중합체 또는 공중합체로부터 선택되는 하나 이상의 할로겐화 중합체(A) 20 내지 99 중량%, 및

(b) 하나 이상의 제1항에 따른 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체 0.5 내지 20 중량%

를 포함하는 제제로서, 상기 하나 이상의 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체는 할로겐화 중합체 100g 당 작용기화 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 물을 제공하기 위한 수준으로 제제 중에 사용되는, 제제.

청구항 6

제5항에 있어서, 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 β -케토 에스테르 및 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸 및 β -니트로 에스테르의 군으로부터 선택되는 제제.

청구항 7

제5항에 있어서, 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2,3-디(아세토아세톡시)프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, N-시아노아세틸-N-메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(2-프로피오닐아세톡시부틸)(메트)아크릴아미드의 군으로부터 선택되는 제제.

청구항 8

물, 하나 이상의 비-작용기화 에틸렌성 불포화 단량체, 및 계면활성제를 에멀전 중합 반응기에 공급하여 다-단계 에멀전 중합체의 첫 번째 단계 중합체를 형성하는 단계,

하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체를 에멀전 중합 반응기에 공급하여 첫 번째 단계 중합체의 존재 하에서 두 번째 단계 중합체를 형성하며, 작용기는 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 작용기는 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 중합체 내에 도입되는 단계, 및

다단계 에멀전 중합체를 건조시키거나 건조될 수 있도록 하여 다단계 에멀전 중합체 가공 보조제를 형성하는 단계

를 포함하며, 상기 첫 번째 단계 중합체는 다단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 중량% 내지 75 중량%를 차지하고, 상기 두 번째 단계 중합체는 다단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 중량% 내지 75 중량%를 차지하는, 다-단계 에멀전 중합 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체, 가공 보조제 중합체를 포함하는 발포성 할로겐화 중합체 제제, 가공 보조제의 제조 방법, 및 발포성 중합체 제제의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리비닐 클로라이드("PVC")와 같은 할로겐화 중합체는 주택 처마널, 내장 재료 및 장식용 몰딩 목가공 제품과 같은 다양한 응용에서 목재를 대체하기 위한 건축재로서 사용되고 있다. 본 명세서에서 사용된 "할로겐화 중합체"는 (1) 80% 초과와 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합을 함유하는 단독중합체 또는 공중합체 및 (2) 염소화 폴리비닐 클로라이드, 염소화 폴리에틸렌, 또는 이들의 조합을 의미한다. 산업적으로 이러한 중합체의 가장 일반적인 것은 폴리비닐 클로라이드(PVC)이고, 따라서 본 명세서의 개략적 설명은 일례로서 PVC 및 발포 PVC를 강조할 것이다. 또한, PVC 발포체는 신호판, 데크 보드를 위해, 그리고 일부 유형의 PVC 파이프의 심으로 사용된다.

[0003] 이러한 다양한 응용을 위한 발포 PVC는 전형적으로 연속 압출 공정으로 제조된다. 가장 일반적인 압출 실행은 형판 밖으로 자유로운 발포에 이어서 일부 유형의 보정 및 셀루카(Celuka) 또는 통합적 스킨(skin) 공정을 포함한다. 이러한 PVC 발포 공정 및 전형적인 제제 성분의 설명은 문헌 [D.Klempner and V.Sendjarevic, "PVC Foams", Chapter 9, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich(2004)]에서 찾아볼 수 있다.

[0004] 발포 PVC 제제의 주 성분은 PVC, 열 안정화제, 윤활제, 하나 이상의 발포제, 및 충격 개질제 및 가공 보조제 중합체와 같은 (공)중합체 첨가제이다. 가공 보조제 중합체는 PVC와 친화성인 물질이고, 메틸 메타크릴레이트 또는 PVC와 친화성인 기타 조성물에서 높은 공중합체, 예를 들어 스티렌 아크릴로니트릴 공중합체인 경향이 있다. 미국 특허 2,646,417, 3,975,315, 5,206,296 및 6,765,033 및 유럽 특허 EP 1153936은 PVC를 위한 가공 보조제로서 사용되는 중합체 조성물의 유형을 기재하고 있다. 본 명세서에서 사용되는 "친화성"은, 가공 보조제 중합체가 열 처리 동안에 PVC 내에 균일하게 혼합되거나 분산됨을 의미한다.

[0005] 고 분자량 가공 보조제는 가열된 중합체가 압출기 형판을 나올 때 중합체 처리 동안에 중합체 팽창 또는 형판 팽윤을 제공한다. 이러한 팽창은 공동을 채우기 위해 중합체 팽창이 요구되는 셀루카 공정과 같은 공정에서, 또는 특정한 시트 두께가 요구되는 자유 발포에서 중요하다. 이러한 가공 보조제 중합체는 고 분자량 및 PVC와의 친화성에 기인하여 용융 확장성 및 강도를 또한 증가시킨다. 이것은 다시 발포체 셀 팽창을 조절하는 것을 돕고 작은 균일한 셀 크기를 제공한다. 추가로, 고 용융 강도는 압출된 발포체 시트를 냉각하는 동안 발포체 붕괴를 막는 것을 돕고 발포체 구조를 고정시키는 것을 돕는다. 추가로, 고 용융 강도는 크기별 배열 또는 보정 장치를 통하여 고 압출 재료의 인발(pulling)을 가능하게 한다. 발포된 재료가 열가소성이고 가교된 열경화 재료가 아니라는 점에서, 어떠한 작은 조각 또는 내장 재료라도 압출 공정에서 분쇄하고 재사용할 수 있다. 재료를 재분쇄로서 재활용할 수 있는 것이 경제적으로, 그리고 폐기물 취급을 위해 중요하다.

[0006] 이러한 가공 보조제가 더 높은 효율을 나타내는 더 높은 MW 재료와 함께 0.5 내지 15백만 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 것은 이례적이 아니다 [B.Haworth et al., Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, vol.22, p. 159, 1994]. 사용 수준은 가공 보조제 MW, 바람직한 밀도 및 시트 두께에 의존하여

제제 중의 PVC에 대해 0.5 내지 20 백분율의 범위에 속할 수 있다. 더 낮은 밀도 및 더 높은 시트 두께는 더 높은 가공 보조제 사용 수준을 필요로 한다.

[0007] 발포를 가능하게 하기 위해 고 MW 가공 보조제의 사용에 대한 대안은 매트릭스 중합체를 위한 가교제를 사용하는 것이다. 가교제는 발포체를 응고시키기 위해 화학적 발포제의 분해와 유사한 온도 및 속도로 경화시켜야 한다. 이러한 접근법은 폴리우레탄, 에폭시 발포체 등을 제조하기 위해 산업에서 사용된다. [D.Klompner and V.Sendjarevic, Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich(2004)].

[0008] 이러한 경화 접근법은 또한 PVC와 같은 할로겐화 중합체를 위해 사용되어 왔다. 전형적인 접근법에서, PVC, 발포제 및 가교제를 함께 조합하고 압력 하에 금형에 놓아둔다. 발포제가 기체를 발생시키는 온도로 금형을 가열하고, 발포 및 경화가 동시 체계에 발생하도록 압력을 방출한다. 이러한 방식으로, 발포체 구조가 고정되고 높은 내열성 및 압축 경화 저항성을 가진 열경화 재료가 생성되지만, 발포체로부터의 작은 조각이 쉽게 재생될 수 없다. 또한, 경화가 압출기 내에서 발생하는 경향이 있기 때문에 이러한 유형의 접근법은 압출 유형 발포 공정에 적합하지 않다.

[0009] 이러한 유형의 접근법의 예는, PVC를 위한 가교제로서 비-중합체 다 작용성 술폰아지드가 사용되는 미국 특허 3,261,785를 포함한다. 미국 특허 4,956,222에서, PVC가 활성 수소 작용기를 함유하는 가소화 PVC와 함께 이소시아네이트 경화제를 사용하거나, 또는 활성 수소 작용기를 가진 아크릴 중합체를 PVC와 배합하고 이소시아네이트와 함께 경화시킨다. 문헌 [European Polymer Journal, vol. 36, p.2235 (2000)]에서, 퍼옥시드 및 트리메타크릴레이트 단량체의 사용을 통한 PVC 발포체의 가공이 기재되어 있다. 이러한 접근법은 작은 조각이 재가공될 수 없다는 한계를 갖는다. 또한, 이러한 유형의 접근법은 물질이 압출기에서 경화되지 않고 용융 점도 문제를 일으키지 않도록 경화 속도를 조절하는 것이 어렵기 때문에 압출 유형 발포 공정에 적합하지 않다.

발명의 내용

[0010] 발명의 요약

[0011] 본 발명은 가공 보조제, 가공 보조제를 함유한 발포성 할로겐화 중합체 제제, 및 가공 보조제 및 중합체 제제의 제조 방법이다. 본 발명자들은, 다-단계 중합의 하나의 단계에서 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체의 첨가를 단계화함으로써, 일정한 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체 수준에서 중합체의 분자량을 증가시키는 것에 의해 미국 가출원 60/997,880 (2007년 10월 5일 출원)의 우선권주장을 청구하는 미국 출원 12/283,934 (2008년 9월 17일 출원)의 효용을 더욱 증가시킬 수 있음을 알아내었다.

[0012] 본 발명은, 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 첫 번째 단계 중합체, 및 에틸렌 중합 반응기 내에 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 두 번째 단계 중합체 (여기에서 작용기는 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입된다)를 포함하는 다-단계 에틸렌 가공 보조제 중합체를 제공하고; 가공 보조제 중합체는 700,000 이상의 Mw를 갖는다. 이러한 실시양태에서, 첫 번째 단계는 작용기화 단량체로부터 유래된 단위를 함유하지 않는다.

[0013] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 작용기가 다-단계 중합체의 첫 번째 단계에 있는 가공 보조제 중합체, 본 발명의 가공 보조제를 함유한 발포성 할로겐화 중합체 제제, 및 가공 보조제 및 발포성 할로겐화 중합체 제제의 제조 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 다-단계 에틸렌 가공 보조제 중합체, 가공 보조제 중합체를 함유하는 발포성 할로겐화 제제, 가공 보조제의 제조 방법, 및 그를 함유한 발포성 할로겐화 중합체 제제의 제조 방법이다.

[0015] 다-단계 에틸렌 가공 보조제 중합체의 첫 번째 실시양태는, 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 첫 번째 단계 중합체; 및 에틸렌 중합 반응기 내에 하나 이상의 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 0 내지 99.6 몰% 단위 및 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 0.4 내지 100 몰% 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 두 번째 단계 중합체 (여기에서

작용기는 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입된다)를 포함하고; 가공 보조제 중합체는 700,000 이상의 Mw를 갖는다. 이러한 실시양태에서, 첫 번째 단계는 작용기화 단량체로부터 유래된 단위를 함유하지 않는다.

[0016] 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체의 두 번째 실시양태는, 에멀전 중합 반응기 내에 하나 이상의 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 0 내지 99.6 몰% 단위 및 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 0.4 내지 100 몰% 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 첫 번째 단계 중합체 (여기에서 작용기는 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진, 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이러한 작용기를 함유한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입된다); 및 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 단위를 포함하는 25 내지 75 중량%의 두 번째 단계 중합체를 포함하고; 가공 보조제 중합체는 700,000 이상의 Mw를 갖는다. 이러한 실시양태에서, 두 번째 단계는 작용기화 단량체로부터 유래된 단위를 함유하지 않는다.

[0017] 25 내지 75 중량%의 첫 번째 단계의 모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 포함되고 본 명세서에 개시된다; 예를 들어, 다-단계 중합체에서 첫 번째 단계는 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 또는 70 중량%의 하한 내지 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 또는 75 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 첫 번째 단계의 중량%는 25 내지 75 중량%, 또는 대안적으로 25 내지 50 중량%, 또는 대안적으로 40 내지 70 중량%의 범위일 수도 있다.

[0018] 25 내지 75 중량%의 두 번째 단계의 모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 포함되고 본 명세서에 개시된다; 예를 들어, 다-단계 중합체에서 두 번째 단계의 중량%는 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 또는 70 중량%의 하한 내지 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 또는 75 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 두 번째 단계의 중량%는 25 내지 75 중량%, 또는 대안적으로 50 내지 75 중량%, 또는 대안적으로 30 내지 60 중량%의 범위일 수도 있다.

[0019] 가공 보조제 중합체는 700,000 이상의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수도 있다. 700,000 이상의 모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 개시되고 본 명세서에 포함된다. 예를 들어, 가공 보조제 중합체의 Mw는 700,000; 800,000; 900,000; 1백만; 1.2백만; 1.4백만; 1.6백만; 또는 1.8백만의 하한일 수도 있다.

[0020] 본 발명은 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 β -케토 에스테르 및 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸 및 β -니트로 에스테르의 군으로부터 선택되는 상기 실시양태의 어느 것에 따른 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체를 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트(AAEM), 아세토아세톡시프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2,3-디(아세토아세톡시)프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, N-시아노아세틸-N-메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(2-프로피오닐아세톡시부틸)(메트)아크릴아미드의 군으로부터 선택되는 상기 실시양태의 어느 것에 따른 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체를 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 AAEM인 상기 실시양태의 어느 것에 따른 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체를 제공한다.

[0023] 가공 보조제 중합체에서 (상기 기재된 작용기화 단량체와 함께) 비작용성 공-단량체로서 사용하기 위해 적절한 것은 모노에틸렌성 불포화 단량체, 예컨대 알킬 기가 18개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬 아크릴레이트; 알킬 부분이 18개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 8개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 아크릴산; 메타크릴산; 스티렌; 및 치환된 스티렌, 특히 알킬 기가 14개 이하의 탄소 원자를 함유하는 알킬 치환된 스티렌, 및 비닐 클로라이드, 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 베르시테이트와 같은 기타 비닐 단량체이다. 적절한 공-단량체의 전형적인 것은 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, o-클로로스티렌 및 α -메틸 스티렌이다. 스티렌, 아크릴로니트릴,

부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 이들의 조합이 바람직한 단량체이다. 유사하게, 작용기가 폴리에틸렌의 공중합체로 중합될 수 있고, 이어서 염소화되어 PVC 또는 기타 할로겐화 중합체와 친화성인 가공 보조제 중합체를 제조할 수 있다.

[0024] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 물, 적어도 하나의 비-작용기화 에틸렌성 불포화 단량체 및 계면활성제를 에멀전 중합 반응기에 공급하고 이에 의해 다-단계 에멀전 중합체의 첫 번째 단계 중합체를 형성하고, 여기에서 첫 번째 단계 중합체가 다단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 내지 75 중량%를 차지하며; 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체를 에멀전 중합 반응기에 공급하여 첫 번째 단계 중합체의 존재 하에서 두 번째 단계 중합체를 형성하고, 여기에서 작용기가 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이러한 작용기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입되며, 여기에서 두 번째 단계 중합체가 다단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 중량% 내지 75 중량%를 차지하고; 다단계 에멀전 중합체를 건조시키거나 건조될 수 있도록 하여, 이에 의해 다단계 에멀전 중합체 가공 보조제를 형성하는 것을 포함하는, 다-단계 에멀전 중합 방법을 추가로 제공한다.

[0025] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 물, 하나 이상의 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체를 에멀전 중합 반응기에 공급하고, 여기에서 작용기가 β -케토 에스테르, β -케토 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸, β -니트로 에스테르, 술폰아지드, 티올, 티올-s-트리아진 및 아민으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기에서 이러한 작용기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하거나 중합 후에 추가의 반응으로 중합체를 후 작용기화함으로써 작용기가 중합체 내에 도입되며, 계면활성제를 에멀전 중합 반응기에 공급하고 이에 의해 다-단계 에멀전 중합체의 첫 번째 단계 중합체를 형성하고, 여기에서 첫 번째 단계 중합체가 다단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 중량% 내지 75 중량%를 차지하며; 적어도 하나의 비-작용기화 에틸렌성 불포화 단량체를 에멀전 중합체 반응기에 공급하여 첫 번째 단계 중합체의 존재 하에서 두 번째 단계 중합체를 형성하고, 여기에서 두 번째 단계 중합체가 다-단계 에멀전 중합체 총 중량의 25 중량% 내지 75 중량%를 차지하며, 다단계 에멀전 중합체를 건조시키거나 건조될 수 있도록 하여, 이에 의해 다단계 에멀전 중합체 가공 보조제를 형성하는 것을 포함하는, 다-단계 에멀전 중합 방법을 추가로 제공한다.

[0026] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 (a) 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드로부터 선택되는 하나 이상의 단량체의 할로겐화 중합체, 및 염소화 폴리비닐 클로라이드, 및 염소화 폴리에틸렌을 적어도 80 중량% 포함하는 단독중합체 또는 공중합체로부터 선택되는, 20 내지 99 중량%의 하나 이상의 할로겐화 중합체를; 본 발명의 방법의 실시양태에 따라 제조된 0.5 내지 20 중량%의 하나 이상의 다단계 에멀전 중합체 가공 보조제와 배합하는 것을 포함하는, 발포성 할로겐화 중합체 제제의 제조 방법을 추가로 제공한다.

[0027] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 β -케토 에스테르 및 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸 및 β -니트로 에스테르의 군으로부터 선택되는, 상기 실시양태의 어느 것에 따른 방법을 추가로 제공한다. 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 치환된 에틸렌성 불포화 단량체가 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2,3-디(아세토아세톡시)프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-시아노아세톡시에틸(메트)아크릴아미드, N-시아노아세틸-N-메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(2-프로피오닐아세톡시부틸)(메트)아크릴아미드의 군으로부터 선택되는 상기 실시양태의 어느 것에 따른 방법을 추가로 제공한다.

[0028] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 작용기화 에틸렌성 불포화 단량체가 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트(AAEM)인 상기 실시양태의 어느 것에 따른 방법을 추가로 제공한다.

[0029] 작용기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체를 이러한 가공 보조제 중합체를 제조하기 위해 사용되는 다른 에틸렌성 불포화 단량체와 공중합함으로써 작용기가 가공 보조제 중합체에 도입될 수 있다. 중합은 용액, 현탁액, 에멀전 또는 벌크 중합에 의해 일어날 수 있으며, 단 중합에 의해 랜덤 공중합체가 얻어진다. 이러한 작용기는 미카엘 부가 반응에 관련될 수 있는 활성화 메틸렌 또는 메틴 기이다. 이러한 작용기는 β -케토 에스테르 및 아마이드, β -디케톤, 시아노아세트 에스테르, 말로네이트, 니트로알칸 및 β -니트로 에스테르를 포함한다.

[0030] 대안적으로, 중합체를 제조한 다음 이것을 이후의 반응으로 후 작용기화함으로써 작용기를 가공 보조제 중합체에 도입할 수 있다. 예를 들어, 히드록실 함유 중합체를 디케톤으로 후 작용기화함으로써 β -케토 에스테르 작

용 기를 함유한 중합체가 제조될 수 있다.

- [0031] 중합을 위해 단량체에 도입될 수 있는 또 다른 유용한 첨가 작용 기는 술폰아지드, (a.k.a. 술폰아지드)이다. 이러한 술폰아지드-함유 단량체를 어떻게 제조하는지의 예는 GB 1138929에 제공된다. 술폰아지드 기를 함유하는 비닐, 비닐리덴 및 스티릴 화합물이 적절한 단량체이다. GB 1138929에서 이러한 단량체의 특히 흥미로운 예는 m- 및 p-메타크릴로일아미노페닐 술폰아지드, m- 및 p-아크릴로일아미노페닐 술폰아지드, 및 1 몰의 3- 또는 4-술폰아지도페닐 이소시아네이트와 히드록실 기를 함유한 1 몰의 비닐 또는 비닐리덴 단량체, 예를 들어 히드록시프로필(메트)아크릴레이트 또는 히드록시에틸(메트)아크릴레이트의 반응 생성물이다.
- [0032] 적절한 단량체에 의해 또는 중합 후에 중합체의 후 작용기화에 의해 가공 보조제 중합체에 도입되는 기타 반응성의 작용기는 티올, 티올-s-트리아진 및 아미노 작용기이다.
- [0033] 작용성 단량체는 작용성 단량체를 함유한 중합체 단계에서 0.4 내지 100 몰%의 수준으로 사용된다. 0.4 내지 100 몰%의 모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 개시되고 포함된다; 예를 들어, 작용성 단량체로부터 유래된 단위의 양은 0.4, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 몰%의 하한 내지 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 또는 100 몰%의 상한일 수도 있다. 예를 들어, 작용성 단량체로부터 유래된 단위의 양은 0.4 내지 100 몰%, 또는 대안적으로 10 내지 90 몰%, 또는 대안적으로 0.5 내지 20 몰%의 범위일 수도 있다.
- [0034] 하나 이상의 작용성 단량체(들)를 함유한 단계에서, 하나 이상의 비-작용성 단량체(들)를 0 내지 99.6 몰%의 수준으로 사용한다. 하나 이상의 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 0 내지 99.6 몰%의 모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 포함되고 본 명세서에 개시되며; 예를 들어 하나 이상의 비-작용성 불포화 단량체(들)로부터 유래된 단위의 양은 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 몰 퍼센트 (몰%)의 하한 내지 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 또는 99.6 몰%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 비-작용성 에틸렌성 불포화 단량체(들)의 양은 0 내지 99.6 몰%, 또는 대안적으로 20 내지 90 몰%, 또는 대안적으로 30 내지 80 몰%, 또는 대안적으로 0 내지 75 몰%의 범위일 수도 있다.
- [0035] 용융 점도를 조절하기 위해 계를 가볍게 가교시키는 수단으로서 가교 또는 경화 반응이 가공 보조제 및 할로젠화 중합체의 작용 기 사이에서 일어나는 것으로 생각되기 때문에, 할로젠화 중합체 100 그램 당 가공 보조제에 의해 제공되는 작용기의 몰로 환산하여 작용기의 바람직한 범위가 존재한다.
- [0036] 너무 낮은 수준의 작용기 및 용융 점도의 바람직한 증가가 일어나지 않을 것이다. 너무 높은 수준의 작용기 및 너무 많은 불용성 겔이 일어날 것이고, 할로젠화 중합체가 열가소성물질로서 더 이상 가공될 수 없을 것이다. 바람직한 범위는 할로젠화 중합체 100 그램 당 하나 이상의 기재된 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 몰이다. 작용기를 전달하기 위하여 가공 보조제의 할로젠화 중합체를 기준으로 하여 0.5 내지 20 백분율의 부하 수준이 사용될 수 있고, 여기에서 사용 퍼센트는 가공 보조제의 작용기의 수준에 의존할 것이다.
- [0037] 일부 실시양태에서, 가공 보조제 중합체는 0.7 내지 13백만, 또는 대안적으로 1 내지 13백만, 또는 대안적으로 1.6 내지 13백만의 중량 평균 분자량을 가진 물질이다. 중량 평균 분자량의 정의는 문헌 [The Elements of Polymer Science and Engineering, Alfred Rudin, Academic Press, p. 42, 1982]에서 찾아볼 수 있다. 분자량 측정의 방법은 하기 실험 시험 방법 항목에 주어진다.
- [0038] 가공 보조제 중합체는 바람직하게는 10 °C 초과 150 °C 미만의 Tg를 갖는다. 더욱 더 바람직한 범위는 55 °C 내지 150 °C이며, 이 온도가 분말 또는 펠릿으로서 중합체를 단리하는 것을 더욱 쉽게 만들기 때문이다. "Tg"는 중합체 상의 "유리 전이 온도"이다. 중합체의 유리 전이 온도는 Tg 미만의 온도에서 경질, 유리질 상태에서부터 Tg 초과 온도에서 유체 또는 고무질 상태로 중합체 전이되는 온도이다. 중합체의 Tg는 Tg 값으로서 온도 전이에 대해 열 흐름에서의 중간점을 사용하여 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 측정된다. 이러한 측정을 위하여, DSC 측정을 위한 가열 속도는 분 당 20 °C이다.
- [0039] 가공 보조제 중합체는 발포되어질 기본 할로젠화 중합체(들)와 친화성이어야 한다. "친화성"이란, 가공 보조제 중합체가 열 처리 동안에 기본 중합체 내에 균일하게 혼합되거나 분산됨을 의미한다. 혼합물이 광학적으로 투명하지 않을 수도 있지만, 배합된 중합체를 위해 단일 유리 전이 온도 Tg가 일반적으로 관찰된다. 적어도, 배합된 중합체에 대해 별개의 Tg가 관찰된다면, 이것은 다른 중합체(들)의 존재에 의해 변화된 것이다.
- [0040] 자유-유동 분말 또는 펠릿을 형성하기 위하여 전형적으로 가공 보조제 중합체를 단리하며, 분말 입자는 50-500 마이크로미터 평균 직경을 갖는다. 이러한 가공 보조제 중합체를 이어서 열가소성 발포체 제제에 첨가한다.
- [0041] 본 발명의 발포성 중합체 제제는 임의로 0.1 내지 6 중량%의 발포제를 추가로 포함한다. 0.1 내지 6 중량%의

모든 개개의 값 및 부분범위가 본 명세서에 포함되고 본 명세서에 개시된다; 예를 들어, 제제에서 발포제의 양은 0.1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.8, 4, 4.5, 5 또는 5.8 중량%의 하한 내지 0.5, 1.2, 2.6, 3.9, 4, 5.3 또는 6 중량%의 상한일 수 있다. 예를 들어, 중합체 제제에서 발포제의 양은 0.1 내지 6 중량%, 또는 대안적으로 1 내지 5 중량%의 범위일 수도 있다.

[0042] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 할로겐화 중합체, 및 염소화 폴리비닐 클로라이드, 및 염소화 폴리에틸렌을 적어도 80 중량% 포함하는 단독중합체 또는 공중합체로부터 선택된, 20 내지 99 중량%의 하나 이상의 할로겐화 중합체 (A)를, (b) 두 번째 단계에 도입된 작용 기 단량체를 갖는 하나 이상의 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체와 배합하는 것을 포함하고, 여기에서 하나 이상의 가공 보조제 중합체가 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 물을 제공하기 위한 제제 중의 수준으로 사용되는, 발포성 할로겐화 중합체 제제의 제조 방법을 제공한다.

[0043] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 할로겐화 중합체, 및 염소화 폴리비닐 클로라이드, 및 염소화 폴리에틸렌을 적어도 80 중량% 포함하는 단독중합체 또는 공중합체로부터 선택된, 20 내지 99 중량%의 하나 이상의 할로겐화 중합체 (A)를, (b) 첫 번째 단계에 도입된 작용 기 단량체를 갖는 하나 이상의 다-단계 에멀전 가공 보조제 중합체와 배합하는 것을 포함하고, 여기에서 하나 이상의 가공 보조제 중합체가 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 물을 제공하기 위한 제제 중의 수준으로 사용되는, 발포성 할로겐화 중합체 제제의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 물의 모든 값 및 부분범위가 본 명세서에 포함되고 본 명세서에 개시되며; 예를 들어, 발포 할로겐화 가공 보조제를 형성할 때 사용되는 가공 보조제의 수준은 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040, 0.00095, 0.0015, 0.0025, 0.0035, 0.0045 또는 0.005 물의 하한 내지 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00095, 0.0015, 0.0025, 0.0035, 0.0045, 0.005 또는 0.0056 물의 상한일 수도 있다. 예를 들어, 발포성 할로겐화 중합체 제제에서 사용된 가공 보조제 중합체의 양은 할로겐화 중합체 100g 당 하나 이상의 작용기의 단량체 반복 단위 0.00040 내지 0.0056 물, 또는 대안적으로 0.00065 내지 0.0015 물, 또는 대안적으로 0.00095 내지 0.005 물일 수도 있다.

[0045] 화학적 발포제는 열 분해 시에 기체를 방출하는 다양한 화학적 발포제의 어느 것일 수 있다. 발포제 또는 발포제의 혼합물이 아조, N-니트로소, 카르복실레이트, 카르보네이트, 헤테로시클릭 질소-함유 및 술포닐 히드라지드 기와 같이 분해가능한 기를 함유하는 화학물질로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 이들은 화학 반응에 의해 가열될 때 또는 분해 시에 기체(들)를 유리시키는 고체 물질이다. 대표적인 화합물은 문헌 [*Plastics Additives Handbook*, Ch.16, eds. R. Gachter, H.Muller, and P.P.Klemchuk, Hanser Gardner Publishers, Cincinnati (1996)]에 제시된 바와 같이 아조디카르본아미드 및 유도체, 비카르보네이트, 히드라진 유도체, 세미카르바지드, 테트라졸, 벤조사진 및 붕수화물을 포함한다. 이러한 발포제의 예는 아조디카르본아미드, 4,4-옥시비스(벤젠술포히드라지드), 디페닐술포-3,3-디술포히드라지드, 트리히드라진노트리아진, p-톨루일렌술포닐 세미카르바지드, 5-페닐테트라졸, 이소타의 안히드라이드, 중탄산나트륨, 및 붕수소화나트륨이다. 화학적 발포제에 추가로, 기체 및 휘발성 액체와 같은 물리적 발포제가 또한 사용될 수 있다. 압출기에 주입되는 CO₂와 같은 초 임계 기체에 의해 발포가 발생할 수 있다.

[0046] 용융된 플라스틱에서 약제의 균일한 분산을 획득하기 위하여 당업자에게 공지된 여러 상이한 방식으로, 예를 들어 수지가 용융된 상태일 때 고체 분말, 액체 또는 기체상 약제를 압출기에서 수지에 직접 첨가함으로써 발포제를 중합체에 첨가할 수도 있다. 바람직하게는, 발포제를 압출 공정 전에 첨가하고 이것이 고체 형태로 존재한다. 발포 조성물을 제공하기 위해 본 발명의 발포성 중합체를 처리하는 온도 및 압력은 사용되는 발포제의 양 및 종류에 의존하여 넓은 범위에서 변할 수 있다.

[0047] 매트릭스 할로겐화 중합체, 작용성 중합체 가공 보조제 및 발포제에 추가로, 제제는 열 안정화제, 광 안정화제, 산화방지제, 충격 개질제, 윤활제, 왁스, 가소제, 충전제, 섬유, 안료, 통상적 또는 비작용성 가공 보조제 중합체, 및 기타 일반적인 첨가제를 포함할 수 있다.

[0048] **실시예**

[0049] 하기 실시예들은 본 발명을 예증하지만 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.

[0050] 본 발명의 실시예 1 및 3은 다단계 에멀전 중합의 첫 번째 단계에서 첨가된 AAEM을 갖는 가공 보조제 중합체를 합성함으로써 제조되었다. 다단계 에멀전 중합은 다음과 같이 수행되었다:

[0051] **본 발명의 실시예 1: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000224 몰 AAEM**

[0052] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 °C로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 81.16g BA, 569.54g MMA 및 77.66g AAEM의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 63분에 걸쳐 41.2 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 103.29g BA 및 724.86g MMA의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.08g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥시드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 33분에 걸쳐 45.3 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75°C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 °C로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 °C에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 °C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 °C로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.5% 고체).

[0053] **본 발명의 실시예 3: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000112 몰 AAEM**

[0054] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 °C로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 92.55g BA, 575.23g MMA 및 38.83g AAEM의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 61분에 걸쳐 39.3 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 117.79g BA 및 732.11g MMA의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.08g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥시드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 39분에 걸쳐 49.0 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75°C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 °C로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 °C에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 °C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 °C로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.8% 고체).

[0055] 다단계 에멀전 중합의 두 번째 단계에서 첨가된 AAEM을 가진 가공 보조제 중합체를 합성함으로써 본 발명의 실시예 2 및 4를 제조하였다. 다단계 에멀전 중합을 다음과 같이 수행하였다:

[0056] **본 발명의 실시예 2: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000224 몰 AAEM**

[0057] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 °C로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 81.16g BA 및 569.54g MMA의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 88분에 걸쳐 37.9 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 103.29g BA, 724.86g MMA 및 77.66g AAEM의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.08g 소듐 포름알데히드 술폭실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥시드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 42분에 걸쳐 49.6 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75°C로

냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 ℃로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 ℃에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 ℃로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 ℃로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.2% 고체).

[0058] 본 발명의 실시예 4: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000112 몰 AAEM

[0059] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 ℃로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 92.55g BA 및 575.23g MMA의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 82분에 걸쳐 38.6 ℃만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 ℃로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 117.79g BA, 732.11g MMA 및 38.83g AAEM의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.08g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥시드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 35분에 걸쳐 49.2 ℃만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75℃로 냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 ℃로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 ℃에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 ℃로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 ℃로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.8% 고체).

[0060] 다단계 에멀전 중합의 첫 번째 및 두 번째 단계 양쪽 모두에서 첨가된 AAEM을 가진 가공 보조제 중합체를 합성함으로써 비교예 1 및 2를 제조하였다. 다단계 에멀전 중합을 다음과 같이 수행하였다:

[0061] 비교예 1: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000224 몰 AAEM

[0062] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 ℃로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 81.16g BA, 569.54g MMA 및 34.17g AAEM의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 75분에 걸쳐 42.4 ℃만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 ℃로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 103.29g BA, 724.86g MMA 및 43.49g AAEM의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.08g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥시드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 34분에 걸쳐 47.4 ℃만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75℃로 냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 ℃로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 ℃에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 ℃로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 ℃로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.5% 고체).

[0063] 비교예 2: 가공 보조제 중합체 1.0g 당 0.000112 몰 AAEM

[0064] 5L 둥근 바닥 플라스크에 교반기, 온도 조절기, 질소 라인 및 응축기를 설치하였다. 1245g의 탈이온(DI) 수, 0.1g 수산화나트륨 (50% 수성) 및 9.84g 다우팩스(DOWFAX) 2A1 (46% 활성제)을 병에 넣었다. 혼합물을 질소 살포 하에서 40 ℃로 가온하였다. 살포를 일소시켰다. 27.05g BMA, 92.55g BA, 575.23g MMA 및 17.09g AAEM의 단량체 혼합물을 제조한 다음 병에 첨가하였다. 이어서, 0.30g 세퀘스트렌 (5% 활성제), 0.11g 디소듐 EDTA 및 10g DI 수의 용액을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.83g 과황산나트륨을 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.10g 리코폰 및 0.09g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트의 혼합물을 첨가하였다. 반응은 80분에 걸쳐 40.3 ℃만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 피크 발열에 도달한 후에, 반응을 40 ℃로 냉각하였다. 이어서, 20g DI 수 중의 39.38g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 병에 첨가하였다. 이어서, 34.43g BMA, 117.79g BA, 732.11g MMA 및 21.75g AAEM의 단량체 혼합물을 제조하고 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의

0.08g 소듐 포름알데히드 술폰실레이트를 병에 첨가하였다. 이어서, 10g DI 수 중의 0.13g의 t-부틸히드로퍼옥사이드 (70% 활성제)를 병에 첨가하였다. 반응은 42분에 걸쳐 49.2 °C만큼의 온도 상승이 관찰되었다. 반응을 75 °C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 10.82g 다우팩스 2A1 (46% 활성제)을 첨가하였다. 반응을 60 °C로 냉각하고 10g DI 수 중의 0.70g 과황산나트륨을 첨가하고 반응을 60 °C에서 30분 동안 유지하였다. 반응을 50 °C로 냉각하고, 10g DI 수 중의 0.63g 황산나트륨을 첨가하였다. 반응을 40 °C로 냉각하고 그물 천을 통해 여과하였다 (52.6% 고체).

[0065] 60 °C에서 오픈 건조함으로써 에멀전을 분말로 전환하였다. 유사하게, 당업자에 공지된 임의의 방법, 예컨대 분무 건조, 유체층 건조, 응결 이후의 건조 등에 의해 에멀전을 건조할 수 있다.

[0066] 본 발명의 실시예 및 비교예의 각각을 표 1에 제시된 바와 같이 제조된 마스터배치와 배합하였다.

표 1

물질	입수처	PHR
PVC (포르몰론(FORMOLON) F614 (K=59))	포르모사 플라스틱스(Formosa Plastics)	100
안정화제 (애드바스탭(ADVASTAB) TM-181)	더 다우 케미칼 컴퍼니(The Dow Chemical Company)	2.5
칼슘 스테아레이트	콤프톤(Compton)	1.3
파라핀 왁스 (아메틸루브(AMERILUBE) XL 165)	아메리칸 신톨(American Synthol)	0.8
산화된 PE 왁스 (AC-629)	허니웰(Honeywell)	0.20
윤활제 (애드밸루브(ADVALUBE) B3310)	더 다우 케미칼 컴퍼니	0.60
파라로이드(PARALOID) K175 (가공 보조제)	더 다우 케미칼 컴퍼니	2
발포제 (피셀(FICEL) ES55 HVC)*	란세스 컴퍼니(Lanxess Co.)	0.7
이산화티타늄 (티오나(TIONA) RCL-4)	밀레니엄 케미칼스(Millennium Chemicals)	2.5
탄산칼슘 (오야카르브(OMYACARB) UFT)	오야 인크. (Omya Inc.)	10

[0068] * 발포제는 아조디카르본아미드 및 중탄산나트륨의 배합물이다.

[0069] 헨셸(Henschel) 배합기에서 성분들을 배합하여 마스터 배치를 제조하였다. PVC를 넣고 블레이드 회전을 시작한 후에, 배합기 온도가 대략 3-5 °C/분으로 마찰 가열로부터 상승하였다. PVC를 넣은 후에, 온도가 하기 기재된 온도에 도달하였을 때 나머지 성분을 첨가 구멍을 통해 첨가하였다.

[0070] 25 °C에서 배합기에 PVC를 넣고 뚜껑을 닫는다. 약 1000 rpm에서 혼합 블레이드를 작동시킨다. 온도를 감시한다. 냉각하지 않는다. 52 °C에서 애드바스탭 TM-181 안정화제를 첨가한다. 애드밸루브 B3310, 파라핀 왁스, XL-165, AC-629A 및 칼슘 스테아레이트를 66 °C에서 첨가한다. 윤활 가공 보조제, 파라로이드 K-175 및 발포제, 피셀 ES55 HVC를 77 °C에서 첨가한다. 이산화티타늄 및 탄산칼슘을 90 °C에서 첨가한다. 100 °C에서 냉각 수 흐름을 시작한다. 블레이드 속도를 최소 (약 200 rpm) 근처로 감소시킨다. 45 °C로 냉각하고 블레이드를 멈추고 배합기로부터 마스터배치 분말을 제거한다.

[0071] 제형된 PVC를 하케(Haake), 폴리랩(Polylab) 이중 나사, 카운터 회전 압출기에서 압출하였다. 대역 1을 1550 °C로 설정하였다. 대역 2를 175 °C로 설정하였다. 대역 3을 180 °C로 설정하였다. 형판은 50 mm 폭 개구부 및 립 사이에 1 mm의 간격을 가진 코트 행거 유형 형판이었다. 형판 온도를 150 °C로 설정하였다. 압출기를 45 rpm에서 작동시키고, PVC 분말을 공동 공급에 의하여 압출기의 좁은 통로에 공급하였다. 압출기에서 나오면, 발포된 PVC를 20 °C로 설정된 3 물 적층된 냉각 설비를 통해 이동시켰다. 냉각 물 사이의 간격은 2.79 mm이었다.

[0072] 실시예 가공 보조제를 PVC (PHR) 수준에 대해 10 백분율로 마스터배치에 후 첨가하고, 주머니에서 진탕함으로써 혼합하여 실시예 제제를 제조하였다.

표 2

샘플	AAEM (wt %)	AAEM 배치	M _w	용액 점도 (cps)	100g PVC 당 물 AAEM	밀도 (g/mL)	광택 (75°)
비교예 1	4.8%	단계 1 & 2	1,370,000	122	0.00224	0.53	27
본 발명의 실시예 1	4.8%	단계 1	2,234,250	186	0.00224	0.54	36

본 발명의 실시예 2	4.8%	단계 2	4,050,150	434	0.00224	0.52	44
비교예 2	2.4%	단계 1 & 2	1,571,050	202	0.00112	0.57	40
본 발명의 실시예 3	2.4%	단계 1	2,318,800	278	0.00112	0.57	41
본 발명의 실시예 4	2.4%	단계 2	3,987,150	1362	0.00112	0.57	47

* 모든 데이터는 10 phr 가공 보조제에서 수집되었다.

정의:

- AAEM 수준: 중합체 조성물 중의 AAEM의 총 량, 중합체 가공 보조제의 중량%로 표현됨.
- AAEM 배치: AAEM이 중합에 첨가되는 경우에, 단계 1, 단계 2 또는 양쪽 모두 (이것은 2 단계 중합체 예이다).

시험 방법

시험 방법은 다음을 포함한다:

크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의한 분자량 측정을 다음과 같이 수행하였다. 샘플을 약 1.0 mg/mL의 농도로 테트라히드로푸란에서 제조하였다. 샘플을 실온에서 적어도 밤새 진탕기에서 진탕하였다. SEC 분석 전에 0.45 μ m PTFE 필터를 사용하여 샘플 용액을 여과하였다.

아질런트(Agilent) (미국 캘리포니아주 산타 클라라) 1100 시리즈 펌프, 자동샘플러, 및 굴절율(RI) 검출기로 구성된 액체 크로마토그래피에서 40 °C에서 분리를 수행하였다. chemstation 소프트웨어(Chemstation software) (아질런트)를 사용하여 시스템 제어, 데이터 획득 및 데이터 처리를 수행하였다.

폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) (아질런트의 부서)로부터 구입된 폴리스티렌-디비닐벤젠 겔로 충전된 2개의 PLGel 혼합 A 컬럼 (300×7.5mm ID)을 사용하여 1.0 mL/분의 유동 속도로 테트라히드로푸란 중에서 SEC 분리를 수행하였다. 약 1.0 mg/mL의 농도를 가진 샘플 용액 100 μ l를 SEC 분리를 위해 처리하였다. 각각의 실시예를 위하여 중량 평균 및 수 평균 분자량을 기록하였다.

보정: 분석된 샘플의 상대 M을 평가하기 위하여 사용되는 10개 점 보정 곡선 (1차)을 만들기 위하여, 테트라히드로푸란 중의 약 0.5 mg/mL의 농도와 580 내지 7,500,000g/mol 범위의 M.sub.p를 갖는 폴리스티렌(PS) 표준을 사용하였다.

아세톤 중의 용액 점도: 156g 아세톤을 함유하는 8oz 단지에 40.5% 고체 에멀전 24g을 혼합하면서 첨가하였다. 2시간 혼합 후에, 실온에서 60 rpm에서 #3 스피들을 사용하여 브룩필드 DV-II 점도계에서 점도를 측정하였다. 용액 점도는 더 높은 분자량에 상응하는 더 높은 점도를 가진 분자량의 또 다른 표시이다.

긴 조각으로부터 발포체의 0.75 인치×1.25 인치 조각을 절단함으로써 압출된 발포체 긴 조각에서 밀도를 측정하였다. ASTM D792의 방법을 사용하여 밀도를 결정하였다. 디지털 캘리퍼스를 사용하여 긴 조각의 최대 두께를 측정함으로써 발포체 긴 조각의 두께를 결정하였다. 가드너(Gardner)로부터의 75도 마이크로-광택 측정계를 사용하여 광택을 측정하였다.

본 발명은 본 발명의 의도 및 필수 특성에서 벗어나지 않으면서 다른 형태로 구현될 수도 있고, 따라서 본 발명의 범위를 나타낼 때 상기 명세서보다는 첨부된 청구의 범위를 참조해야 한다.