



등록특허 10-2544308



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월15일

(11) 등록번호 10-2544308

(24) 등록일자 2023년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 51/00 (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *C08F 279/02* (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 51/00 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7003945

(22) 출원일자(국제) 2018년07월12일

심사청구일자 2021년07월01일

(85) 번역문제출일자 2020년02월10일

(65) 공개번호 10-2020-0028990

(43) 공개일자 2020년03월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/068968

(87) 국제공개번호 WO 2019/012052

국제공개일자 2019년01월17일

(30) 우선권주장

17 56647 2017년07월12일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP4739956 B2*

WO2016102682 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 다단 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물, 이의 제조 방법 및 용도

(57) 요 약

본 발명은 다단 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 다단 공정에 의해 제조된 중합체 입자 형태의 다단 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물로서, (메트)아크릴 중합체는 중간 분자량을 갖는 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 2 개의 단을 포함하는 다단 공정에 의해 제조된 중합체 입자 및 중간 분자량을 갖는 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물, 이의 제조 방법, 열경화성 수지 또는 열가소성 중합체 및 조성물을 포함하는 복합재용 중합체 조성물에서 충격 개질제로서의 이의 용도 및 이를 포함하는 물품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 265/06 (2013.01)

C08F 279/02 (2013.01)

C08F 283/12 (2013.01)

C08L 33/08 (2013.01)

C08L 51/04 (2013.01)

C08L 51/085 (2013.01)

C09J 151/00 (2013.01)

C08F 2810/20 (2013.01)

(72) 발명자

이누블리 라비

프랑스 69100 빌뢰르반 아브뉘 페아동 14

쿠뱅 아린

프랑스 12510 벨자끄 르 부르

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1)를 포함하는 하나의 단 (A),
- b) 90°C 내지 150°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1)를 포함하는 하나의 단 (B) 및
- c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

를 포함하고, 적어도 조성물 (PC1)의 성분 a) 및 성분 b)는 다단 중합체 (MP1)의 일부이고, 중합체 (C1)는 적어도 100 000 g/mol의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c)는 a), b) 및 c)를 기준으로 조성물의 최대 40 wt%를 나타내고, 중합체 (B1)는 가교되는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체 (C1)가 100 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분 c)가 a), b) 및 c)를 기준으로 조성물의 5 wt% 내지 35 wt%를 나타내는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단 (A)가 제 1 단이고 중합체 (B1)를 포함하는 단 (B)가 중합체 (A1)를 포함하는 단 (A)에 그래프트되는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 5

제 1 항에 있어서, 중합체 (C1)가 관능성 공단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 중합체 (B1) 및 (C1)가 아크릴 또는 메타크릴 중합체인 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합체 (A1)가 단량체로서 부타디엔을 포함하는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 9

제 1 항에 있어서, 중합체 (A1), (B1) 및 (C1)가 아크릴 또는 메타크릴 중합체인 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1).

청구항 10

- a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m)을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1)를 포함하는 단 (A)에 하나의 층을 수득하는 단계,
- b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m)을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 90°C 내지 150°C의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1)를 포함하는 단 (B)에 층을 수득하는 단계,

c) 단량체 또는 단량체 혼합물 (C_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 총을 수득하는 단계

를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고, 중합체 (B1) 는 가교되는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 11

a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 총을 수득하는 단계,

b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 90°C 내지 150°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 총을 수득하는 단계,

단계 a) 및 b) 모두 함께 다단 중합체 (MP1) 를 제공함, 및

c) 다단 중합체 (MP1) 를 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 와 블렌딩하는 단계

를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 단계 a), b) 및 c) 에서 수득된 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고, 중합체 (B1) 는 가교되는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 (PC1) 의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 방법은 중합체 조성물을 회수하는 추가 단계 d) 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 방법은 중합체 조성물을 회수하는 추가 단계 d) 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서, 중합체 (C1) 가 100 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서, 중합체 (C1) 가 100 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 16

충격 개질제로서 사용되는 제 1 항 내지 제 5 항 및 제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 (PC1).

청구항 17

i) 중합체 (P2) 및

ii) a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A),

b) 90°C 내지 150°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B), 및

c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)

를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고, 중합체 (B1) 는 가교되는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성

물 (PC2).

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

발명의 설명**기술 분야****[발명의 기술 분야]**

[0001] 본 발명은 다단 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

[0003] 특히, 본 발명은 다단 공정에 의해 제조된 중합체 입자 형태의 다단 중합체 및 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물로서, (메트)아크릴 중합체는 중간 분자량을 갖는 조성물에 관한 것이다.

[0004] 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 2 개의 단을 포함하는 다단 공정에 의해 제조된 중합체 입자 및 중간 분자량을 갖는 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 조성물, 이의 제조 방법, 열경화성 수지 또는 열가소성 중합체 및 조성물을 포함하는 복합재용 중합체 조성물에서 충격 개질제로서의 이의 용도 및 이를 포함하는 물품에 관한 것이다.

[기술적 과제]

[0006] 사용 중에 높은 응력을 흡수해야 하는 기계 또는 구조화 부품 또는 제품 또는 구조적 접착제는 중합체 재료로 널리 제조된다. 기계적 또는 구조화 부품 또는 물품은 일반적으로 복합 재료이지만, 구조적 접착제는 순수한 중합체일 수 있다. 복합 재료는 둘 이상의 비혼화성 재료의 거시적 조합이다. 복합 재료는 구조의 응집을 위해 연속 상을 형성하는 매트릭스 재료 및 기계적 특성에 대한 다양한 구조를 갖는 보강 재료를 구성한다.

[0007] 복합 재료를 사용하는 목적은 단독으로 사용되는 경우 별도의 구성 요소에서 사용할 수 없는 복합 재료의 성능을 달성하는 것이다. 결과적으로 복합 재료는 건축물, 자동차, 항공 우주, 운송, 레저, 전자 및 스포츠와 같은 여러 산업 분야에서 균일한 재료와 비교하여 특히 우수한 기계적 성능 (높은 인장 강도, 높은 인장 모듈러스, 높은 파괴 인성) 및 낮은 밀도로 인해 널리 사용된다.

[0008] 상업적인 산업 규모에서 부피의 관점에서 가장 중요한 부류는 유기 매트릭스를 갖는 복합재이며, 이때 매트릭스 재료는 일반적으로 중합체이다. 중합체 복합 재료의 주요 매트릭스 또는 연속 상은 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체이다.

- [0009] 열경화성 중합체는 가교된 3 차원 구조로 이루어진다. 가교는 소위 예비중합체 내에서 반응성 기를 경화시킴으로써 수득된다. 경화는 예를 들어 재료를 영구적으로 가교 및 경화시키기 위해 중합체 사슬을 가열함으로써 수득될 수 있다.
- [0010] 중합체 복합 재료를 제조하기 위해, 예비중합체는 유리 비드 또는 섬유와 같은 다른 성분 또는 이후에 습윤 또는 함침 및 경화되는 다른 성분과 혼합된다. 열경화성 중합체를 위한 예비중합체 또는 매트릭스 재료의 예는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르, 에폭시 또는 폐놀계 중합체이다.
- [0011] 열경화성 수지는 경화되면 치수 안정성, 기계적 강도, 전기 절연 특성, 내열성, 내수성 및 내 화학성 측면에서 우수한 특성을 갖는다. 이러한 열경화성 수지는 예를 들어 에폭시 수지 또는 폐놀계 수지이다. 그러나, 이러한 경화된 수지는 작은 파괴 인성을 가지며 취성이다.
- [0012] 열가소성 중합체는 가교되지 않은 선형 또는 분지형 중합체로 이루어진다. 열가소성 중합체는 복합 재료를 제조하기 위해 필요한 성분 (예를 들어 섬유질 기재 및 매트릭스용 열가소성 중합체) 을 혼합하기 위해 가열될 수 있고 경화를 위해 냉각될 수 있다. 열가소성 중합체에 의한 섬유의 습윤 또는 정확한 함침은 열가소성 수지가 충분히 유체인 경우에만 달성될 수 있다.
- [0013] 섬유질 기재를 함침시키는 다른 방법은 열가소성 중합체를 유기 용매에 용해시키거나 단량체 또는 혼합물 또는 단량체 및 중합체를 기반으로 하는 시럽을 사용하는 것이다.
- [0014] 넓은 온도 범위에서 만족스러운 기계적 성능을 보장하고 수득하기 위해서는 열가소성 중합체 매트릭스의 충격 성능을 증가시켜야 한다.
- [0015] 일반적으로 코어-쉘 입자 형태의 충격 개질제는 다단 공정에 의해 제조되며, 적어도 고무 유사 중합체를 포함하는 단을 갖는다. 그 후, 입자는 최종 제품의 내충격성을 증가시키기 위해 복합 재료용 취성 중합체 또는 구조적 접착제용 상 중 하나에 혼입된다.
- [0016] 그러나, 이러한 종류의 다단 중합체는 특히 균일한 분포 및/또는 중요한 양으로 모든 종류의 수지 또는 중합체, 예를 들어 에폭시 수지 또는 메타크릴 수지, 뿐만 아니라 복합재 및 구조적 접착제를 위한 중합체 상 또는 단량체의 다른 전구체에 분산되기 쉽지 않다.
- [0017] 충격 성능을 만족시키기 위해서는 우수한 균일한 분산이 필요하다.
- [0018] 본 발명의 목적은 요구되는 용도에 적합한 점도를 가지면서 반응성 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 또는 (메트)아크릴 수지/중합체 또는 액체 단량체 또는 수지에 쉽게 분산되는 다단 중합체 조성물을 제안하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 목적은 또한 반응성 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 또는 (메트)아크릴 수지/중합체 또는 액체 단량체 또는 중합체 분말 형태의 수지에 쉽게 분산되는 다단 중합체 조성물을 제안하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 반응성 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 또는 (메트)아크릴 수지/중합체 또는 액체 단량체 또는 수지에 쉽게 분산되는 건조 중합체 분말 형태의 다단 중합체 조성물을 제안하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 다른 목적은 반응성 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 또는 (메트)아크릴 수지/중합체 또는 액체 단량체 또는 수지에 쉽게 분산되는 다단 중합체 조성물의 제조 방법을 제안하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적은 반응성 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 또는 (메트)아크릴 수지/중합체 또는 액체 단량체 또는 수지에 쉽게 분산되는 건조한 다단 중합체 조성물의 제조 방법이다.
- [0023] 또 다른 목적은 충격 특성을 만족시키는 충격 개질된 경화된 수지 또는 접착제 조성물을 제안하는 것이다.

배경기술

- [0024] 문현 WO2016/102666 은 다단 중합체를 포함하는 조성물 및 이의 제조 방법을 개시하고 있다. 조성물은 또한 질량 평균 분자량이 100 000 g/mol 미만인 (메트)아크릴 중합체를 포함한다.
- [0025] 문서 WO2016/102682 는 다단 중합체 조성물 및 이의 제조 방법을 개시하고 있다. 다단 중합체는 질량 평균 분자량이 100 000 g/mol 미만인 (메트)아크릴 중합체를 포함하는 마지막 단을 포함한다.
- [0026] 문현 FR 2934866 은 친수성 단량체를 포함하는 관능성 쉘을 갖는 특정 코어 쉘 중합체의 중합체 제조를 개시하

고 있다. 코어 셀 중합체는 열경화성 중합체에서 충격 개질제로서 사용된다.

[0027] 문헌 EP 1 632 533 은 개질된 애폐시 수지의 제조 방법을 기재하고 있다. 애폐시 수지 조성물에는 입자를 고무 입자를 분산시키는 유기 매질과 접촉시키는 공정에 의해 고무 유사 중합체 입자가 분산되어 있다.

[0028] 문헌 EP 1 666 519 는 고무 중합체 입자의 제조 방법 및 이를 함유하는 수지 조성물의 방법을 개시하고 있다.

[0029] 문헌 EP 2 123 711 은 고무 중합체 입자가 분산되어 있는 열경화성 수지 조성물 및 이의 제조 방법을 개시하고 있다.

[0030] 문헌 EP 0066382A1 은 벌크 유동성 충격 개질제 입자를 개시하고 있다. 응고된 충격 개질제 입자는 경질의 비-엘라스토머 고분자량 중합체로 코팅되거나 응집된다. 경질 비-엘라스토머 고분자량 중합체는 바람직하게는 800 000 초과의 점도 평균 분자량을 가지며 이의 중량비는 0.1 내지 10 wt% 이다.

[0031] 종래 기술 문헌 중 어느 것도 선택 중량비로 중간 분자량을 갖는 (메트)아크릴 중합체와 조합된 다단 중합체를 개시하지 않고 있다.

발명의 내용

[발명의 간단한 설명]

놀랍게도,

a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A)

b) 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및

c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

를 포함하고, 적어도 조성물 (PC1) 의 성분 a) 및 성분 b) 는 다단 중합체 (MP1) 의 일부이고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고; 열경화성 중합체 또는 열가소성 중합체 또는 이의 전구체를 위한 중합체 매트릭스 물질에 쉽게 분산될 수 있는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1) 이 발견되었다.

놀랍게도,

a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

c) 단량체 또는 단량체 혼합물 (C_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 층을 수득하는 단계

를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고; 열경화성 중합체 또는 열가소성 중합체 또는 이의 전구체를 위한 중합체 매트릭스 물질에 쉽게 분산될 수 있는 중합체 입자 형태의 중합체 조성물이 수득되는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1) 의 제조 방법이 발견되었다.

놀랍게도,

a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

단계 a) 및 b) 모두 함께 다단 중합체 (MP1) 를 제공함, 및

c) 다단 중합체 (MP1) 를 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 와 블렌딩하는 단계

[0048] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 단계 a), b) 및 c) 에서 수득된 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고; 열경화성 중합체 또는 열가소성 중합체 또는 이의 전구체를 위한 중합체 매트릭스 물질에 쉽게 분산될 수 있는 중합체 입자 형태의 중합체 조성물이 수득되는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1) 의 제조 방법이 또한 발견되었다.

[0049] 놀랍게도,

[0050] i) 중합체 (P2) 및

[0051] ii) a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A),

[0052] b) 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B), 및

[0053] c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

[0054] 를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)

[0055] 를 포함하고, 적어도 조성물 (PC1) 의 성분 a) 및 성분 b) 는 다단 중합체 (MP1) 의 일부이고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내고; 만족스러운 충격 특성을 갖는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC2) 가 또한 발견되었다.

[발명의 상세한 설명]

[0056] 제 1 양태에 있어서, 본 발명은

[0058] a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A),

[0059] b) 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및

[0060] c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

[0061] 를 포함하고, 적어도 조성물 (PC1) 의 성분 a) 및 성분 b) 는 다단 중합체 (MP1) 의 일부이고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내는 것을 특징으로 하는, 조성물 (PC1) 에 관한 것이다.

[0062] 제 2 양태에 있어서, 본 발명은

[0063] a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

[0064] b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

[0065] c) 단량체 또는 단량체 혼합물 (C_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 층을 수득하는 단계

[0066] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC1) 의 제조 방법에 관한 것이다.

[0067] 제 3 양태에 있어서, 본 발명은

[0068] a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

[0069] b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 에멀젼 중합에 의해 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

[0070] 단계 a) 및 b) 모두 함께 다단 중합체 (MP1) 를 제공함, 및

[0071] c) 다단 중합체 (MP1) 를 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 와 블렌딩하는 단계

- [0072] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 단계 a), b) 및 c) 에서 수득된 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물 (PC1) 의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0073] 제 4 양태에 있어서, 본 발명은
- [0074] i) 중합체 (P2) 및
- [0075] ii) a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A)
- [0076] b) 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및
- [0077] c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)
- [0078] 를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)
- [0079] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타내는 것을 특징으로 하는, 중합체 조성물 (PC2) 에 관한 것이다.
- [0080] 사용된 용어 "중합체 분말" 은 나노미터 범위의 입자를 포함하는 1차 중합체의 응집에 의해 수득된 1 μm 이상의 범위의 분말 입자를 포함하는 중합체를 의미한다.
- [0081] 사용된 용어 "1차 입자" 는 나노미터 범위의 입자를 포함하는 구형 중합체 입자를 의미한다. 바람직하게는 1차 입자는 20 nm 내지 800 nm 의 중량 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0082] 사용된 용어 "입자 크기" 는 구형으로 간주되는 입자의 부피 평균 직경을 의미한다.
- [0083] 사용된 용어 "열가소성 중합체" 는 가열될 때 액체로 변하거나 보다 액체 또는 덜 점성이되고 열 및 압력의 적용에 의해 새로운 형상을 취할 수 있는 중합체를 의미한다.
- [0084] 사용된 용어 "중간 분자량" 은 100 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol 범위의 질량 평균 분자량 M_w 을 의미한다.
- [0085] 사용된 용어 "열경화성 중합체" 는 경화에 의해 비가역적으로 불용해성, 불용성 중합체 네트워크로 변하는 연질, 고체 또는 점성 상태의 예비중합체를 의미한다.
- [0086] 사용된 용어 "중합체 복합재" 는 하나 이상의 유형의 상 도메인이 연속 상이고 하나 이상의 성분이 중합체인 다수의 상이한 상 도메인을 포함하는 다성분 재료를 의미한다.
- [0087] 사용된 용어 "공중합체" 는 중합체가 둘 이상의 상이한 단량체로 이루어짐을 의미한다.
- [0088] 사용된 "다단 중합체" 는 다단 중합 공정에 의해 순차적인 방식으로 형성된 중합체를 의미한다. 제 1 중합체가 제 1-단 중합체이고 제 2 중합체가 제 2-단 중합체이며, 즉, 제 2 중합체는 제 1 에멀젼 중합체의 존재 하에 에멀젼 중합에 의해 형성되고, 조성이 상이한 적어도 둘의 단을 포함하는 다단 에멀젼 중합 공정이 바람직하다.
- [0089] 사용된 용어 "(메트)아크릴" 은 모든 종류의 아크릴 및 메타크릴 단량체를 의미한다.
- [0090] 사용된 용어 "(메트)아크릴 중합체" 는 (메트)아크릴 중합체가 본질적으로 (메트)아크릴 중합체의 50 wt% 이상을 구성하는 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 중합체를 포함함을 의미한다.
- [0091] 사용된 용어 "건조" 는 잔류 물의 비가 1.5 wt% 미만, 바람직하게는 1 wt% 미만임을 의미한다.
- [0092] 본 발명에서 x 내지 y 의 범위는 이 범위의 상한 및 하한이 포함됨을 의미하며, x 이상 y 이하와 같다.
- [0093] 본 발명에서 x 와 y 사이의 범위는 이 범위의 상한 및 하한이 제외됨을 의미하고, x 초과 y 미만과 같다.
- [0094] 본 발명에 따른 중합체 조성물 (PC1) 과 관련하여, 이는 a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1), b) 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 및 c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함한다.
- [0095] 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 40 wt% 를 나타낸다. 바람직하게는 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 35 wt%; 보다 바람직하게는 최대 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 30 wt% 미만, 유리하게는 25 wt% 미만, 보다 유리하게는 20 wt% 미만을 나타낸다.
- [0096] 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 4 wt% 초과를 나타낸다. 바람직하게는 성분 c) 는 a), b)

및 c) 를 기준으로 조성물의 5 wt% 초과; 보다 바람직하게는 6 wt% 초과, 보다 더 바람직하게는 7 wt% 초과, 유리하게는 8 wt% 초과, 보다 유리하게는 10 wt% 초과를 나타낸다.

[0097] 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 4 wt% 내지 40 wt% 를 나타낸다. 바람직하게는 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 5 wt% 내지 35 wt%; 보다 바람직하게는 6 wt% 내지 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 7 wt% 내지 30 wt% 미만, 유리하게는 7 wt% 내지 25 wt% 미만, 보다 유리하게는 10 wt% 내지 20 wt% 미만을 나타낸다.

[0098] 적어도 조성물 (PC1) 의 성분 a) 및 성분 b) 는 다단 중합체 (MP1) 의 일부이다.

[0099] 적어도 성분 a) 및 성분 b) 는 적어도 2 개의 단을 포함하는 다단 공정에 의해 수득되고; 이들 두 중합체 (A1) 및 중합체 (B1) 는 다단 중합체를 형성한다.

[0100] 본 발명에 따른 조성물의 다단 중합체 (MP1) 는 그 중합체 조성이 상이한 2 개 이상의 단을 갖는다.

[0101] 다단 중합체 (MP1) 는 바람직하게는 구형 입자로 간주되는 중합체 입자의 형태이다. 이러한 입자는 코어 웰 입자로도 지칭된다. 제 1 단은 코어를 형성하고, 제 2 또는 모든 후속 단은 각각의 웰을 형성한다. 코어/웰 입자로도 지칭되는 이러한 다단 중합체가 바람직하다.

[0102] 1차 입자인 본 발명에 따른 입자는 15 nm 내지 900 nm 의 중량 평균 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는 중합체의 중량 평균 입자 크기는 20 nm 내지 800 nm, 보다 바람직하게는 25 nm 내지 600 nm, 보다 더 바람직하게는 30 nm 내지 550 nm, 여전히 보다 더 바람직하게는 35 nm 내지 500 nm, 유리하게는 40 nm 내지 400 nm, 보다 더 유리하게는 75 nm 내지 350 nm, 유리하게는 80 nm 내지 300 nm 이다. 1차 중합체 입자는 응집되어 본 발명의 중합체 분말이 수득될 수 있다.

[0103] 본 발명에 따른 1차 중합체 입자는 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 적어도 하나의 단 (A), 60°C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 적어도 하나의 단 (B) 및 30°C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 적어도 하나의 단 (C) 을 포함하는 **다층 구조를 갖는다**.

[0104] 바람직하게는, 단 (A) 는 적어도 2 개의 단계 중 제 1 단이고, 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 는 중합체 (A1) 또는 다른 중간층을 포함하는 단 (A) 에 그래프트된다.

[0105] 단 (A) 전에 또 다른 단이 존재할 수도 있으므로, 단 (A) 도 웰이 될 수 있다.

[0106] 제 1 구체예에서, 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하고, 단 (A) 는 다층 구조를 갖는 중합체 입자의 가장 내부 층이다. 즉, 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 는 중합체 입자의 코어이다.

[0107] 제 1 의 바람직한 구체예의 중합체 (A1) 와 관련하여, 이는 아크릴 단량체로부터 유래된 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하는 (메트)아크릴 중합체이다. 바람직하게는 중합체 (A1) 의 60 wt%, 보다 바람직하게는 70 wt% 가 아크릴 단량체이다.

[0108] 중합체 (A1) 의 아크릴 단량체는 C1 내지 C18 알킬 아크릴레이트 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 단량체를 포함한다. 보다 바람직하게는 중합체 (A1) 의 아크릴 단량체는 C2 내지 C12 알킬 아크릴 단량체 또는 이의 혼합물의 단량체를 포함한다. 보다 더 바람직하게는 중합체 (A1) 의 아크릴 단량체는 C2 내지 C8 알킬 아크릴 단량체 또는 이의 혼합물의 단량체를 포함한다.

[0109] 중합체 (A1) 가 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 한, 중합체 (A1) 는 아크릴 단량체와 공중합될 수 있는 공단량체 또는 공단량체들을 포함할 수 있다.

[0110] 중합체 (A1) 의 공단량체 또는 공단량체들은 바람직하게는 (메트)아크릴 단량체 및/또는 비닐 단량체로부터 선택된다.

[0111] 가장 바람직하게는, 중합체 (A1) 가 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 한, 중합체 (A1) 의 아크릴 또는 메타크릴 공단량체는 메틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0112] 특정 구체예에서, 중합체 (A1) 는 부틸 아크릴레이트의 단독중합체이다.

[0113] 보다 바람직하게는 C2 내지 C8 알킬 아크릴레이트에서 유래하는 중합체 단위 적어도 70 wt% 를 포함하는 중합체

(A1) 의 유리 전이 온도 Tg 는 -100°C 내지 10°C, 보다 더 바람직하게는 -80°C 내지 0°C, 유리하게는 -80°C 내지 -20°C, 보다 유리하게는 -70°C 내지 -20°C 이다.

[0114] 제 2 의 바람직한 구체예에서, 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 는 이소프렌 또는 부타디엔에서 유래하는 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하고, 단 (A) 는 다층 구조를 갖는 중합체 입자의 가장 내부 층이다. 즉, 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 는 중합체 입자의 코어이다.

[0115] 예를 들어, 제 2 구체예의 코어의 중합체 (A1) 로서, 이소프렌 단독중합체 또는 부타디엔 단독중합체, 이소프렌-부타디엔 공중합체, 이소프렌과 최대 98 wt% 의 비닐 단량체의 공중합체 및 부타디엔과 최대 98 wt% 의 비닐 단량체의 공중합체가 언급될 수 있다. 비닐 단량체는 스티렌, 알킬스티렌, 아크릴로니트릴, 알킬 (메트)아크릴레이트, 또는 부타디엔 또는 이소프렌일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 코어는 부타디엔 단독중합체이다.

[0116] 보다 바람직하게는, 이소프렌 또는 부타디엔에서 유래하는 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하는 중합체 (A1) 의 유리 전이 온도 Tg 는 -100°C 내지 10°C, 보다 더 바람직하게는 -90°C 내지 0°C, 유리하게는 -80°C 내지 0°C, 가장 유리하게는 -70°C 내지 -20°C 이다.

[0117] 제 3 바람직한 구체예에서, 중합체 (A1) 는 실리콘 고무계 중합체이다. 실리콘 고무는 예를 들어 폴리디메틸 실록산이다. 보다 바람직하게는 제 2 구체예의 중합체 (A1) 의 유리 전이 온도 Tg 는 -150°C 내지 0°C, 보다 더 바람직하게는 -145°C 내지 -5°C, 유리하게는 -140°C 내지 -15°C, 보다 유리하게는 -135°C 내지 -25°C 이다.

[0118] **중합체 (B1) 와 관련하여**, 이중 결합을 갖는 단량체 및/또는 비닐 단량체를 포함하는 단독중합체 및 공중합체가 언급될 수 있다. 바람직하게는 중합체 (B1) 는 (메트)아크릴 중합체이다.

[0119] 바람직하게는 중합체 (B1) 는 C1 내지 C12 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 단량체 적어도 70 wt% 를 포함한다. 보다 더 바람직하게는 중합체 (B1) 는 단량체 C1 내지 C4 알킬 메타크릴레이트 및/또는 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체 적어도 80 wt% 를 포함한다.

[0120] 가장 바람직하게는 중합체 (B1) 의 아크릴 또는 메타크릴 단량체는, 중합체 (B1) 가 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 한, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0121] 유리하게는 중합체 (B1) 는 메틸 메타크릴레이트에서 유래하는 단량체 단위 적어도 70 wt% 를 포함한다.

[0122] 바람직하게는 중합체 (B1) 의 유리 전이 온도 Tg 는 60°C 내지 150°C 이다. 중합체 (B1) 의 유리 전이 온도 Tg 는 보다 바람직하게는 80°C 내지 150°C, 유리하게는 90°C 내지 150°C, 보다 유리하게는 100°C 내지 150°C 이다.

[0123] 바람직하게는 중합체 (B1) 는 이전 단계에서 제조된 중합체에 그래프트된다.

[0124] 특정 구체예에서, 중합체 (B1) 는 가교된다. 일 구체예에서, 중합체 (B1) 는 관능성 공단량체를 포함한다. 관능성 공중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산, 이를 산으로부터 유도된 아미드, 예컨대 예를 들어 디메틸아크릴아미드, 2-메톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 임의로 4차화된 2-아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 수용성 비닐 단량체, 예컨대 N-비닐 피롤리돈 또는 이의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 폴리에틸렌 글리콜 기는 400 g/mol 내지 10 000 g/mol 범위의 분자량을 갖는다.

[0125] **중합체 (C1) 와 관련하여**, 이는 적어도 100 000 g/mol, 바람직하게는 100 000 g/mol 초과, 보다 바람직하게는 105 000 g/mol 초과, 보다 더 바람직하게는 110 000 g/mol 초과, 유리하게는 120 000 g/mol 초과, 보다 유리하게는 130 000 g/mol 초과, 보다 더 유리하게는 140 000 g/mol 초과의 질량 평균 분자량 Mw 을 갖는다.

[0126] **중합체 (C1)** 는 1 000 000 g/mol 미만, 바람직하게는 900 000 g/mol 미만, 보다 바람직하게는 800 000 g/mol 미만, 보다 더 바람직하게는 700 000 g/mol 미만, 유리하게는 600 000 g/mol 미만, 보다 유리하게는 550 000 g/mol 미만, 보다 더 유리하게는 500 000 g/mol 미만, 가장 유리하게는 450 000 g/mol 미만의 질량 평균 분자량 Mw 을 갖는다.

[0127] 중합체 (C1) 의 질량 평균 분자량 Mw 은 100 000 g/mol 내지 1 000 000 g/mol, 바람직하게는 105 000 g/mol 내지 900 000 g/mol, 보다 바람직하게는 110 000 g/mol 내지 800 000 g/mol, 유리하게는 120 000 g/mol 내지 700

000 g/mol, 보다 유리하게는 130 000 g/mol 내지 600 000 g/mol, 가장 유리하게는 140 000 g/mol 내지 500 000 g/mol 이다.

[0128] 바람직하게는 중합체 (C1) 는 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 공중합체이다. 보다 바람직하게는 중합체 (C1) 는 (메트)아크릴 중합체이다. 보다 더 바람직하게는 중합체 (C1) 는 C1 내지 C12 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 단량체 적어도 70 wt% 를 포함한다. 유리하게는 중합체 (C1) 는 단량체 C1 내지 C4 알킬 메타크릴레이트 및/또는 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체 적어도 80 wt% 를 포함한다.

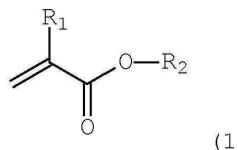
[0129] 바람직하게는 중합체 (C1) 의 유리 전이 온도 T_g 는 30°C 내지 150°C 이다. 중합체 (C1) 의 유리 전이 온도는 보다 바람직하게는 40°C 내지 150°C, 유리하게는 45°C 내지 150°C, 보다 유리하게는 50°C 내지 150°C 이다.

[0130] 바람직하게는 중합체 (C1) 는 가교되지 않는다.

[0131] 바람직하게는 중합체 (C1) 는 중합체 (A1) 또는 (B1) 중 임의의 것에 그래프트되지 않는다.

[0132] 일 구체예에서 중합체 (C1) 는 또한 관능성 공단량체를 포함한다.

[0133] 관능성 공단량체는 하기 화학식 (1) 을 갖는다:



[0134]

식 중, R_1 은 H 또는 CH_3 로부터 선택되고 R_2 는 H 또는 C 또는 H 가 아닌 적어도 하나의 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

[0135] 바람직하게는 관능성 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴산 또는 메타크릴산, 이를 산으로부터 유도된 아미드, 예컨대, 예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 2-메톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 임의로 4차화된 2-아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 폴리에틸렌 글리콜 기는 400 g/mol 내지 10 000 g/mol 범위의 분자량을 갖는다.

[0136] 제 1 의 바람직한 구체예에서, 중합체 (C1) 는 80 wt% 내지 100 wt% 메틸 메타크릴레이트, 바람직하게는 80 wt% 내지 99.8 wt% 메틸 메타크릴레이트 및 0.2 wt% 내지 20 wt% 의 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 유리하게는 C1 내지 C8 알킬 아크릴레이트 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트로부터 선택된다.

[0137] 제 2 의 바람직한 구체예에서, 중합체 (C1) 는 0 wt% 내지 50 wt% 의 관능성 단량체를 포함한다. 바람직하게는 (메트)아크릴 중합체 (C1) 는 0 wt% 내지 30 wt%, 보다 바람직하게는 1 wt% 내지 30 wt%, 보다 더 바람직하게는 2 wt% 내지 30 wt%, 유리하게는 3 wt% 내지 30 wt%, 보다 유리하게는 5 wt% 내지 30 wt%, 가장 유리하게는 5 wt% 내지 30 wt% 의 관능성 단량체를 포함한다.

[0138] 바람직하게는 제 2 의 바람직한 구체예의 관능성 단량체는 (메트)아크릴 단량체이다. 관능성 단량체는 하기 화학식 (2) 또는 (3) 을 갖는다:



[0139]

화학식 (2) 및 (3) 에서, R_1 은 H 또는 CH_3 로부터 선택되고; 화학식 (2) 에서 Y 는 O 이고, R_5 는 H 또는 C 또

는 H 가 아닌 적어도 하나의 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 라디칼이고; 화학식 (3) 에서 Y 는 N 이고 R₄ 및/또는 R₃ 는 H 또는 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

- [0142] 바람직하게는 관능성 단량체 (2) 또는 (3) 은 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴산 또는 메타크릴산, 이들 산으로부터 유도된 아미드, 예컨대, 예를 들어, 디메틸아크릴아미드, 2-메톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 임의로 4차화된 2-아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 포스포네이트 또는 포스페이트 기를 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 알킬 이미다졸리디논 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 폴리에틸렌 글리콜 기는 400 g/mol 내지 10 000 g/mol 범위의 분자량을 갖는다.
- [0143] 본 발명에 따른 1차 중합체 입자는 적어도 2 개의 단을 포함하는 다단 공정에 의해 수득된다. 적어도 조성물 (PC1) 의 성분 a) 및 성분 b) 는 다단 중합체 (MP1) 의 일부이다.
- [0144] 바람직하게는 단 (A) 동안 제조되는 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 는 단 (B) 전에 제조되거나 다단 공정의 제 1 단이다.
- [0145] 바람직하게는 단 (B) 동안 제조되는 60°C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 는 다단 공정의 단 (A) 후에 제조된다.
- [0146] 제 1 의 바람직한 구체예에서, 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 는 다층 구조를 갖는 중합체 입자의 중간층이다.
- [0147] 바람직하게는 단 (C) 동안 제조되는 30°C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 는 다단 공정의 단 (B) 후에 제조된다.
- [0148] 보다 바람직하게는 단 (C) 동안 제조되는 30°C 초과의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 는 다층 구조를 갖는 1차 중합체 입자의 외층이다.
- [0149] 단 (A) 와 단 (B) 사이 및/또는 단 (B) 와 단 (C) 사이에 추가적인 중간 단이 있을 수 있다.
- [0150] 중합체 (C1) 및 중합체 (B1) 는 이들의 조성이 매우 유사하고 이들의 특성 중 일부가 겹칠 수 있더라도 동일한 중합체는 아니다. 본질적인 차이점은 중합체 (B1) 가 항상 다단 중합체 (MP1) 의 일부라는 것이다.
- [0151] 이는 중합체 (C1) 및 다단 중합체를 포함하는 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법에서 더 설명된다.
- [0152] 전체 중합체 입자와 관련하여 단 (C) 에 포함된 외층의 중합체 (C1) 의 중량비 r 은 적어도 5 wt%, 보다 바람직하게는 적어도 7 wt%, 보다 더 바람직하게는 적어도 10 wt% 이다.
- [0153] 전체 중합체 입자와 관련하여 중합체 (C1) 를 포함하는 외부 단 (C) 의 중량비 r 은 최대 30 wt% 이다.
- [0154] 바람직하게는 1차 중합체 입자와 관련하여 중합체 (C1) 의 비는 5 wt% 내지 30 wt%, 바람직하게는 5 wt% 내지 20 wt% 이다.
- [0155] 제 2 의 바람직한 구체예에서, 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 는 다층 구조, 즉, 다단 중합체 (MP1) 를 갖는 1차 중합체 입자의 외층이다.
- [0156] 바람직하게는, 층 (B) 의 중합체 (B1) 의 적어도 일부는 이전 층에 제조된 중합체에 그래프트된다. 중합체 (A1) 및 중합체 (B1) 를 각각 포함하는 2 개의 단 (A) 및 (B) 만 존재하는 경우, 중합체 (B1) 의 일부는 중합체 (A1) 에 그래프트된다. 보다 바람직하게는 중합체 (B1) 의 50 wt% 이상이 그래프트된다. 그래프트 비는 그래프트되지 않은 양을 결정하기 위해 중합체 (B1) 에 대한 용매로 추출하고 추출 전후의 중량 측정에 의해 결정될 수 있다.
- [0157] 각각의 중합체의 유리 전이 온도 Tg 는 열적 기계적 분석과 같은 동적 방법에 의해 추정될 수 있다.
- [0158] 각각의 중합체 (A1) 및 (B1) 의 샘플을 수득하기 위해, 이들은 각각의 단의 각각의 중합체의 유리 전이 온도 Tg 를 개별적으로 보다 쉽게 추정 및 측정하기 위해 다단 공정이 아닌 단독으로 제조될 수 있다. 유리 전이 온도 Tg 를 추정 및 측정하기 위해 중합체 (C1) 를 추출할 수 있다.
- [0159] 바람직하게는 본 발명의 중합체 조성물은 용매를 포함하지 않는다. 용매가 없다는 것은 존재하는 용매가 조성물의 1 wt% 미만을 구성한다는 것을 의미한다. 각각의 중합체의 합성 단량체는 용매로 간주되지 않는다.

조성물 중의 잔류 단량체는 조성물의 2 wt% 미만으로 존재한다.

- [0160] 바람직하게는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 건조하다. 건조는 본 발명에 따른 중합체 조성물이 3 wt% 미만의 습도, 바람직하게는 1.5 wt% 미만의 습도, 보다 바람직하게는 1.2 wt% 미만의 습도를 포함함을 의미한다.
- [0161] 습도는 중합체 조성물을 가열하고 중량 손실을 측정하는 열 천칭에 의해 측정될 수 있다.
- [0162] 본 발명에 따른 조성물은 임의의 자발적으로 첨가된 용매를 포함하지 않는다. 궁극적으로 각각의 단량체의 중합으로부터의 잔류 단량체 및 물은 용매로 간주되지 않는다.
- [0163] 본 발명에 따른 중합체 조성물 (PC1) 을 제조하는 제 1 의 바람직한 방법과 관련하여, 이는 하기 단계를 포함하고:
- a) 예열전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 총을 수득하는 단계,
 - b) 예열전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 총을 수득하는 단계,
 - c) 예열전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 (C_m) 을 중합하여 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 총을 수득하는 단계,
- [0164] 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖고, 성분 c) 는 a), b) 및 c) 를 기준으로 조성물의 최대 30 wt% 를 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0165] 바람직하게는 단계 a) 는 단계 b) 전에 수행된다.
- [0166] 보다 바람직하게는 단계 b) 는 단계 a) 에서 수득된 중합체 (A1) 의 존재 하에 수행된다.
- [0167] 유리하게는 본 발명에 따른 중합체 조성물 (PC1) 을 제조하기 위한 제 1 의 바람직한 방법은 하기 단계를 순차적으로 포함하고:
- a) 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m) 을 예열전 중합에 의해 중합하여 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 총을 수득하는 단계,
 - b) 단량체 또는 단량체 혼합물 (B_m) 을 예열전 중합에 의해 중합하여 적어도 60°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 총을 수득하는 단계,
 - c) 단량체 또는 단량체 혼합물 (C_m) 을 예열전 중합에 의해 중합하여 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 총을 수득하는 단계,
- [0168] 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 M_w 을 갖는 것을 특징으로 하는 다단 공정이다.
- [0169] 바람직하게는 단계 a), b) 및 c) 는 이 순서로 수행된다.
- [0170] 중합체 (A1), (B1) 및 (C1) 을 각각 포함하는 총 (A), (B) 및 (C) 를 각각 형성하기 위한 각각의 단량체 또는 단량체 혼합물 (A_m), (B_m) 및 (C_m) 은 앞서 정의된 바와 동일하다. 중합체 (A1), (B1) 및 (C1) 각각의 특징은 앞서 정의된 바와 동일하다.
- [0171] 바람직하게는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제조하기 위한 제 1 의 바람직한 방법은 중합체 조성물을 회수하는 추가 단계 d) 를 포함한다.
- [0172] 회수는 수성 상과 고체 상 (후자는 중합체 조성물을 포함함) 사이의 분할(partial) 또는 분리를 의미한다.
- [0173] 보다 바람직하게는 본 발명에 있어서 중합체 조성물의 회수는 응집 또는 분무 건조에 의해 수행된다.
- [0174] 분무 건조는, 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 가 알킬 아크릴레이트에서 유래하는 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하고 단 (A) 가 다층 구조를 갖는 중합체 입자의 가장 내부 층인 경우, 본 발명에 따른 중합체 분말 조성물의 제조 방법에 바람직한 회수 및/또는 건조 방법이다.
- [0175] 응집은, 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 가 이소프렌 또는 부타디엔에서 유래하는 중합체 단위 적어도 50 wt% 를 포함하고 단 (A) 가 다층 구조를 갖는 중합체 입자의 가장 내부 층인 경우, 본 발명에 따른

중합체 분말 조성물의 제조 방법에 바람직한 회수 및/또는 건조 방법이다.

[0182] 본 발명에 따른 중합체 조성물의 제조 방법은 임의로 중합체 조성물을 건조시키는 추가 단계 e)를 포함할 수 있다.

[0183] 바람직하게는 건조 단계 e)는 중합체 조성물을 회수하는 단계 d)가 응고로 수행되는 경우 수행된다.

[0184] 바람직하게는 건조 단계 e) 이후 중합체 조성물은 3 wt% 미만, 보다 바람직하게는 1.5 wt% 미만, 유리하게는 1 % 미만의 습도 또는 물을 포함한다.

[0185] 중합체 조성물의 습도는 열 천칭으로 측정될 수 있다.

[0186] 중합체의 건조는 오븐 또는 진공 오븐에서 50°C에서 48시간 동안 조성물의 가열에 의해 수행될 수 있다.

[0187] 중합체 (C1) 및 다단 중합체 (MP1)를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)을 제조하는 제 2의 바람직한 방법과 관련하여, 이는 하기 단계를 포함한다:

a) 중합체 (C1)와 다단 중합체 (MP1)를 혼합 또는 블렌딩하는 단계,

b) 이전 단계의 수득된 혼합물을 중합체 분말의 형태로 임의로 회수하는 단계,

이때, 단계 a)에서의 중합체 (C1) 및 다단 중합체 (MP1)는 수성상 중 분산물의 형태이다.

[0191] 중합체 조성물 (PC1)의 제 2의 바람직한 제조 방법의 다단 중합체 (MP1)는 상기 제 1의 바람직한 방법의 단계 c)를 수행하지 않고 제 1의 바람직한 방법에 따라 제조된다.

[0192] 중합체 (C1)의 수성 분산물 및 다단 중합체 (MP1)의 수성 분산물의 양은 다단 중합체의 중량비가 수득된 혼합물 중 고체 부분만을 기준으로 적어도 5 wt%, 바람직하게는 적어도 10 wt%, 보다 바람직하게는 적어도 20 wt%, 유리하게는 적어도 50 wt%가 되도록 선택된다.

[0193] 중합체 (C1)의 수성 분산물 및 다단 중합체 (MP1)의 수성 분산물의 양은 다단 중합체의 중량비가 수득된 혼합물 중 고체 부분만을 기준으로 최대 99 wt%, 바람직하게는 최대 95 wt%, 보다 바람직하게는 최대 90 wt%가 되도록 선택된다.

[0194] 중합체 (C1)의 수성 분산물 및 다단 중합체의 수성 분산물의 양은 다단 중합체의 중량비가 수득된 혼합물 중 고체 부분만을 기준으로 5 wt% 내지 99 wt%, 바람직하게는 10 wt% 내지 95 wt%, 보다 바람직하게는 20 wt% 내지 90 wt%가 되도록 선택된다.

[0195] 회수 단계 b)가 수행되지 않는 경우, 중합체 조성물 (PC1)은 중합체 입자의 수성 분산물로서 수득된다. 분산물의 고체 함량은 10 wt% 내지 65 wt%이다.

[0196] 일 구체예에서, 중합체 (C1) 및 다단 중합체 (MP1)를 포함하는 중합체 조성물의 제조 방법의 회수 단계 b)는 임의적이 아니며, 바람직하게는 응고 또는 분무 건조에 의해 수행된다.

[0197] 중합체 (C1) 및 다단 중합체를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)을 제조하기 위한 제 2의 바람직한 방법의 공정은 중합체 조성물을 건조시키기 위한 추가 단계 c)를 임의로 포함할 수 있다.

[0198] 건조는 본 발명에 따른 중합체 조성물이 3 wt% 미만의 습도, 바람직하게는 1.5 wt% 미만의 습도, 더 바람직하게는 1.2 wt% 미만의 습도를 포함함을 의미한다.

[0199] 습도는 중합체 조성물을 가열하고 중량 손실을 측정하는 열 천칭에 의해 측정될 수 있다.

[0200] 중합체 (C1) 및 다단 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제조하기 위한 제 2의 바람직한 방법은 바람직하게는 중합체 분말을 생성한다. 본 발명의 중합체 분말은 입자의 형태이다. 중합체 분말 입자는 다단 공정에 의해 제조된 응고된 1차 중합체 입자 및 중합체 (C1)를 포함한다.

[0201] 이미 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체 조성물 (PC1)은 또한 보다 큰 중합체 입자: 중합체 분말의 형태일 수 있다. 중합체 분말 입자는 제 1의 바람직한 방법에 따라 다단 공정에 의해 제조된 응집된 1차 중합체 입자 또는 제 2의 바람직한 방법에 따라 중합체 (C1)로 제조된 중합체 입자에 의해 다단 공정에 의해 수득된 다단 중합체 (MP1)를 블렌딩하여 제조된 응집된 1차 중합체 입자를 포함한다.

[0202] 본 발명의 중합체 분말에 관하여, 이는 1 μm 내지 500 μm 의 부피 중간 입자 크기 D50를 갖는다. 바람직하게 중합체 분말의 부피 중간 입자 크기는 10 μm 내지 400 μm , 보다 바람직하게 15 μm 내지 350 μm , 유리하게는

20 μm 내지 300 μm 이다.

[0203] 부피에서 입자 크기 분포의 D10은 적어도 7 μm , 바람직하게 10 μm 이다.

[0204] 부피에서 입자 크기 분포의 D90은 최대 500 μm , 바람직하게는 400 μm , 보다 바람직하게는 최대 350 μm , 유리하게는 최대 250 μm 이다.

[0205] 본 발명은 또한 충격 개질된 중합체 조성물을 수득하기 위해 중합체에서 충격 개질제로서 본 발명에 따른 중합체 분말 형태의 중합체 조성물 (PC1)의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 중합체는 열경화성 중합체 또는 열가소성 중합체 또는 이의 전구체이다.

[0206] 본 발명은 또한 구조적 접착제에서 충격 개질제로서 본 발명에 따른 중합체 분말 형태의 중합체 조성물 (PC1)의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 접착제는 에폭시 유형 또는 (메트)아크릴 유형의 열경화성 중합체이다.

[0207] 본 발명에 따른 충격 개질된 중합체 조성물 (PC2)과 관련하여, 이는

[0208] i) 중합체 (P2) 및

[0209] ii) a) 10°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1)를 포함하는 하나의 단 (A),

[0210] b) 적어도 60°C의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1)를 포함하는 하나의 단 (B) 및

[0211] c) 적어도 30°C의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

[0212] 를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)

[0213] 를 포함하고, 중합체 (C1)는 적어도 100 000 g/mol의 질량 평균 분자량 M_w을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0214] 다단 공정 또는 블렌딩에 의해 수득된 중합체 조성물 (PC1)의 제조 방법의 바람직하고 유리한 변형은 이전에 정의된 바와 동일하다.

[0215] 각각의 단 (A) 및 (B) 및 중합체 (A1), (B1) 및 (C1)는 각각 이전에 정의된 바와 동일하다.

[0216] 본 발명에 따른 충격 개질된 중합체 조성물 (PC2)는 1 wt% 내지 50 wt%의 중합체 조성물 (PC1)을 포함한다.

[0217] 중합체 (P2)는 열경화성 중합체 또는 이의 전구체 또는 열가소성 중합체일 수 있다. 중합체 (P2)는 또한 접착제, 보다 바람직하게는 구조적 접착제일 수 있다.

[0218] 열경화성 중합체와 관련하여 예를 들어 경화제에 의해 가교된 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리아크릴, 폴리우레탄, 시아노아크릴레이트, 비스말레이미드 및 에폭시 수지가 언급될 수 있다.

[0219] 열가소성 중합체와 관련하여 예를 들어 (메트)아크릴 중합체 또는 폴리에스테르가 언급될 수 있다.

[0220] 에폭시 수지 중합체와 관련하여, 하기가 언급될 수 있다: 레조르시놀 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 트리글리시딜-p-아미노-페놀, 브로모비스페놀 F 디글리시딜 에테르, m-아미노-페놀의 트리글리시딜 에테르, 테트라글리시딜메틸렌디아닐린, (트리하이드록시-페닐)메탄의 트리글리시딜 에테르, 페놀-포름알데하이드 노불락의 폴리글리시딜 에테르, 오르토-크레졸 노불락의 폴리글리시딜 에테르 및 테트라페닐-에탄의 테트라글리시딜 에테르. 이들 수지 중 2종 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0221] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 다단 공정에 의해 수득된 중합체의 1 wt% 내지 50 wt%, 바람직하게는 2 wt% 내지 30 wt%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 wt%를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0222] [평가 방법]

[0223] 유리 전이 온도

[0224] 중합체의 유리 전이 온도 (Tg)는 열적 기계적 분석을 실현할 수 있는 장비로 측정된다. Rheometrics Company에서 제안한 RDAII "RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER"가 사용되었다. 열적 기계적 분석은 적용된 온도, 스트레인 또는 변형의 함수로 샘플의 점탄성 변화를 정확하게 측정한다. 이 장비는 온도 변화의 제어된 프로그램 동안 스트레인을 고정된 상태로 유지하면서 샘플 변형을 연속적으로 기록한다.

- [0225] 결과는 온도, 탄성 모듈러스 (G'), 손실 모듈러스 및 탄 텔타의 함수로 드로잉하여 수득된다. T_g 는 $\tan \delta$ 텔타의 미분값이 0 일 때 $\tan \delta$ 텔타 곡선에서 읽은 가장 높은 온도 값이다.
- [0226] **분자량**
- [0227] 중합체의 질량 평균 분자량 (M_w) 은 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) 로 측정된다.
- [0228] **입자 크기 분석**
- [0229] 다만 중합 후 1 차 입자의 입자 크기는 Zetasizer 로 측정된다.
- [0230] 회수 후 중합체 분말의 입자 크기는 MALVERN 의 Malvern Mastersizer 3000 으로 측정된다.
- [0231] 중량 평균 분말 입자 크기, 입자 크기 분포 및 미세 입자의 비를 추정하기 위해, 0.5-880 μm 범위를 측정하는 300 mm 렌즈를 갖는 Malvern Mastersizer 3000 장비를 사용한다.