



(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\*  
W02016102682 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
아르끄마 프랑스  
프랑스 에프-92700 팔롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420  
(72) 발명자  
아지 필리쁘  
프랑스 69380 샤띠용 다제르그 리외 디 비에르  
베리 로상젤라  
프랑스 64121 몽파르동 슈맹 로마 7  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
특허법인코리아나

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) 요약

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 아브뉴 피아똥 14

---

**쿠뎡 아린**

프랑스 12510 발자끄 르 부르

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A),
- b) 90℃ 내지 150℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및
- c) 적어도 30℃ 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, 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/mol 의 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 에멀전 중합에 의해 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,
- b) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 90℃ 내지 150℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

c) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $C_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 30℃ 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, 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 에멀전 중합에 의해 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

b) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 90℃ 내지 150℃ 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℃ 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℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A),

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

c) 적어도 30℃ 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**

[0001] [발명의 기술 분야]

[0002] 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.

[0005] [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 페놀계 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 페놀계 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-셸 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 혼합된다.
- [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 빠르고 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.

## 배경 기술

- [0024] 문헌 W02016/102666 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 W02016/102682 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] 문헌 FR 2934866 은 친수성 단량체를 포함하는 관능성 셀을 갖는 특정 코어 셀 중합체의 중합체 제조를 개시하

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

[0027] 문헌 EP 1 632 533 은 개질된 에폭시 수지의 제조 방법을 기재하고 있다. 에폭시 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 초과와 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]

[0032] 놀랍게도,

[0034] a) 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A)

[0035] b) 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및

[0036] c) 적어도 30℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)

[0037] 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 Mw 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.

[0038] 놀랍게도,

[0039] a) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $A_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

[0040] b) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

[0041] c) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $C_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 30℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 층을 수득하는 단계

[0042] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량 Mw 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.

[0043] 놀랍게도,

[0044] a) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $A_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,

[0045] b) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,

[0046] 단계 a) 및 b) 모두 함께 다단 중합체 (MP1) 를 제공함, 및

[0047] c) 다단 중합체 (MP1) 를 적어도 30℃ 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.
- [0056] **[발명의 상세한 설명]**
- [0057] 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 에멀전 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 에멀전 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 에멀전 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 에멀전 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 에멀전 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℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 하나의 단 (A)
- [0076] b) 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및
- [0077] c) 적어도 30℃ 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  $\mu\text{m}$  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 에멀전 중합체의 존재 하에 에멀전 중합에 의해 형성되고, 조성이 상이한 적어도 둘의 단을 포함하는 다단 에멀전 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℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1), b) 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 및 c) 적어도 30℃ 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 셸 입자로도 지칭된다. 제 1 단은 코어를 형성하고, 제 2 또는 모든 후속 단은 각각의 셸을 형성한다. 코어/셸 입자로도 지칭되는 이러한 다단 중합체가 바람직하다.

[0102] 1차 입자인 **본 발명에 따른 입자** 는 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 입자** 는 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 적어도 하나의 단 (A), 60℃ 초과인 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 적어도 하나의 단 (B) 및 30℃ 초과인 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 단계이고, 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 셸이 될 수 있다.

[0106] 제 1 구체예에서, 10℃ 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℃ 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℃ 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  $T_g$ 는  $-100^{\circ}\text{C}$  내지  $10^{\circ}\text{C}$ , 보다 더 바람직하게는  $-80^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$ , 유리하게는  $-80^{\circ}\text{C}$  내지  $-20^{\circ}\text{C}$ , 보다 유리하게는  $-70^{\circ}\text{C}$  내지  $-20^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0114] 제 2의 바람직한 구체예에서,  $10^{\circ}\text{C}$  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  $T_g$ 는  $-100^{\circ}\text{C}$  내지  $10^{\circ}\text{C}$ , 보다 더 바람직하게는  $-90^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$ , 유리하게는  $-80^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$ , 가장 유리하게는  $-70^{\circ}\text{C}$  내지  $-20^{\circ}\text{C}$ 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  $T_g$ 는  $-150^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$ , 보다 더 바람직하게는  $-145^{\circ}\text{C}$  내지  $-5^{\circ}\text{C}$ , 유리하게는  $-140^{\circ}\text{C}$  내지  $-15^{\circ}\text{C}$ , 보다 유리하게는  $-135^{\circ}\text{C}$  내지  $-25^{\circ}\text{C}$ 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  $60^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도를 갖는 한, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이들의 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  $T_g$ 는  $60^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 이다. 중합체 (B1)의 유리 전이 온도  $T_g$ 는 보다 바람직하게는  $80^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ , 유리하게는  $90^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ , 보다 유리하게는  $100^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 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, 이들 산으로부터 유도된 아미드, 에컨대 예를 들어 디메틸아크릴아미드, 2-메톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 임의로 4차화된 2-아미노에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 수용성 비닐 단량체, 에컨대 N-비닐 피롤리돈 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트의 폴리에틸렌 글리콜 기는  $400\text{ g/mol}$  내지  $10\,000\text{ g/mol}$  범위의 분자량을 갖는다.

[0125] **중합체 (C1)와 관련하여**, 이는 적어도  $100\,000\text{ g/mol}$ , 바람직하게는  $100\,000\text{ g/mol}$  초과, 보다 바람직하게는  $105\,000\text{ g/mol}$  초과, 보다 더 바람직하게는  $110\,000\text{ g/mol}$  초과, 유리하게는  $120\,000\text{ g/mol}$  초과, 보다 유리하게는  $130\,000\text{ g/mol}$  초과, 보다 더 유리하게는  $140\,000\text{ g/mol}$  초과,의 질량 평균 분자량  $M_w$ 을 갖는다.

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

[0127] 중합체 (C1)의 질량 평균 분자량  $M_w$ 은  $100\,000\text{ g/mol}$  내지  $1\,000\,000\text{ g/mol}$ , 바람직하게는  $105\,000\text{ g/mol}$  내지  $900\,000\text{ g/mol}$ , 보다 바람직하게는  $110\,000\text{ g/mol}$  내지  $800\,000\text{ g/mol}$ , 유리하게는  $120\,000\text{ g/mol}$  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.

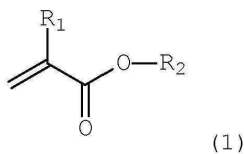
[0129] 바람직하게는 중합체 (C1) 의 유리 전이 온도  $T_g$  는 30℃ 내지 150℃ 이다. 중합체 (C1) 의 유리 전이 온도는 보다 바람직하게는 40℃ 내지 150℃, 유리하게는 45℃ 내지 150℃, 보다 유리하게는 50℃ 내지 150℃ 이다.

[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]

[0135] 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.

[0136] 바람직하게는 관능성 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴산 또는 메타크릴산, 이들 산으로부터 유도된 아마이드, 에스테르, 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.

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] 바람직하게는 제 2 의 바람직한 구체예의 관능성 단량체는 (메트)아크릴 단량체이다. 관능성 단량체는 하기 화학식 (2) 또는 (3) 을 갖는다:



[0140]

[0141] 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 R<sub>4</sub> 및/또는 R<sub>3</sub> 는 H 또는 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

- [0142] 바람직하게는 관능성 단량체 (2) 또는 (3) 은 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴산 또는 메타크릴산, 이들 산으로부터 유도된 아마이드, 에컨대, 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 이미다졸리딘은 (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 초과와 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 초과와 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 는 다단 공정의 단 (B) 후에 제조된다.
- [0148] 보다 바람직하게는 단 (C) 동안 제조되는 30°C 초과와 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 T<sub>g</sub> 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 T<sub>g</sub> 를 개별적으로 보다 쉽게 추정 및 측정하기 위해 다단 공정이 아닌 단독으로 제조될 수 있다. 유리 전이 온도 T<sub>g</sub> 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 조성물은 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:
- [0164] a) 에멀전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $A_m$ ) 을 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,
- [0165] b) 에멀전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 중합하여 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,
- [0166] c) 에멀전 중합에 의해 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $C_m$ ) 을 중합하여 적어도 30℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 층을 수득하는 단계,
- [0167] 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.
- [0168] 바람직하게는 단계 a) 는 단계 b) 전에 수행된다.
- [0169] 보다 바람직하게는 단계 b) 는 단계 a) 에서 수득된 중합체 (A1) 의 존재 하에 수행된다.
- [0170] 유리하게는 본 발명에 따른 중합체 조성물 (PC1) 을 제조하기 위한 제 1 의 바람직한 방법은 하기 단계를 순차적으로 포함하고:
- [0171] a) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $A_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 10℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (A1) 를 포함하는 단 (A) 에 하나의 층을 수득하는 단계,
- [0172] b) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $B_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 60℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 단 (B) 에 층을 수득하는 단계,
- [0173] c) 단량체 또는 단량체 혼합물 ( $C_m$ ) 을 에멀전 중합에 의해 중합하여 적어도 30℃ 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1) 를 포함하는 단 (C) 에 층을 수득하는 단계,
- [0174] 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량  $M_w$  을 갖는 것을 특징으로 하는 다단 공정이다.
- [0175] 바람직하게는 단계 a), b) 및 c) 는 이 순서로 수행된다.
- [0176] 중합체 (A1), (B1) 및 (C1) 을 각각 포함하는 층 (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.
- [0177] 바람직하게는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제조하기 위한 제 1 의 바람직한 방법은 중합체 조성물을 회수하는 추가 단계 d) 를 포함한다.
- [0178] 회수는 수성 상과 고체 상 (후자는 중합체 조성물을 포함함) 사이의 분할(partial) 또는 분리를 의미한다.
- [0179] 보다 바람직하게는 본 발명에 있어서 중합체 조성물의 회수는 응집 또는 분무 건조에 의해 수행된다.
- [0180] 분무 건조는, 10℃ 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.
- [0181] 응집은, 10℃ 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℃ 에서 48 시간 동안 조성물의 가열에 의해 수행될 수 있다.
- [0187] 중합체 (C1) 및 다단 중합체 (MP1) 를 포함하는 중합체 조성물 (PC1) 을 제조하는 제 2 의 바람직한 방법과 관련하여, 이는 하기 단계를 포함한다:
- [0188] a) 중합체 (C1) 와 다단 중합체 (MP1) 를 혼합 또는 블렌딩하는 단계,
- [0189] b) 이전 단계의 수득된 혼합물을 중합체 분말의 형태로 임의로 회수하는 단계,
- [0190] 이때, 단계 a) 에서의 중합체 (C1) 및 다단 중합체 (MP1) 는 수성 상 중 분산물의 형태이다.
- [0191] 중합체 조성물 (PC1) 의 제 2 의 바람직한 제조 방법의 다단 중합체 (MP1) 는 상기 제 1 의 바람직한 방법의 단계 c) 를 수행하지 않고 제 1 의 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 2 의 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 2 의 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 1 의 바람직한 방법에 따라 다단 공정에 의해 제조된 응집된 1차 중합체 입자 또는 제 2 의 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  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$  의 부피 중간 입자 크기 D50 를 갖는다. 바람직하게 중합체 분말의 부피 중간 입자 크기는 10  $\mu\text{m}$  내지 400  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게 15  $\mu\text{m}$  내지 350  $\mu\text{m}$ , 유리하게는



20  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$  이다.

- [0203] 부피에서 입자 크기 분포의 D10 은 적어도 7  $\mu\text{m}$ , 바람직하게 10  $\mu\text{m}$  이다.
- [0204] 부피에서 입자 크기 분포의 D90 은 최대 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 400  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 최대 350  $\mu\text{m}$ , 유리하게는 최대 250  $\mu\text{m}$  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°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (B1) 를 포함하는 하나의 단 (B) 및
- [0211] c) 적어도 30°C 의 유리 전이 온도를 갖는 중합체 (C1)
- [0212] 를 포함하는 중합체 조성물 (PC1)
- [0213] 를 포함하고, 중합체 (C1) 는 적어도 100 000 g/mol 의 질량 평균 분자량  $M_w$  을 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 노볼락의 폴리글리시딜 에테르, 오르토-크레졸 노볼락의 폴리글리시딜 에테르 및 테트라페닐-에탄의 테트라글리시딜 에테르. 이들 수지 중 2 종 이상의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0221] 본 발명에 따른 **에폭시 수지 조성물**은 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 ( $T_g$ ) 는 열적 기계적 분석을 실현할 수 있는 장비로 측정된다. Rheometrics Company 에서 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 델타의 함수로 드로잉하여 수득된다.  $T_g$  는  $\tan$  델타의 미분값이 0 일 때  $\tan$  델타 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] 다단 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  $\mu m$  범위를 측정하는 300 mm 렌즈를 갖는 Malvern Mastersizer 3000 장비를 사용한다.