

	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0009442 <b>(43) 공개일자</b> 2014년01월22일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>C08F 222/08</i> (2006.01) <i>C08F 212/08</i> (2006.01) <i>C08L 35/00</i> (2006.01) <i>B29C 41/00</i> (2006.01) <i>B29C 67/00</i> (2006.01)		<b>(71) 출원인</b> 에보닉 웹 게엠베하 독일 데-64293 다름슈타트 키르헨알레
<b>(21) 출원번호</b> 10-2013-7026041		<b>(72) 발명자</b> 헤르메스, 플로리안 독일 60313 프랑크푸르트 브라이흐스트라쎄 48
<b>(22) 출원일자(국제)</b> 2012년03월13일 심사청구일자 없음		<b>베른하르트, 스테판</b> 독일 63075 오펜바흐 라흐비젠 88 (뒷면에 계속)
<b>(85) 번역문제출일자</b> 2013년10월02일		<b>(74) 대리인</b> 김영, 양영준
<b>(86) 국제출원번호</b> PCT/EP2012/054306		
<b>(87) 국제공개번호</b> WO 2012/143182 국제공개일자 2012년10월26일		
<b>(30) 우선권주장</b> 11163199.0 2011년04월20일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **용융 침착 모델링 (FDM) 인쇄기용 가용성 지지체 물질로서의 말레산 무수물 공중합체**

**(57) 요약**

본 발명은 3차원 대상물을 생성하기 위한 용융 침착 모델링 과정에 사용되는 신규 지지체 물질에 관한 것이다. 본 발명은 보다 특히, 선행 기술의 것 보다 제거하기가 쉬운 지지체 물질을 사용하는 3D 인쇄 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 지지체 물질은, 예를 들어, 스티렌-말레산 무수물 공중합체이다.

(72) 발명자

**포페, 디르크**

독일 60599 프랑크푸르트 암 마인 부흐라인스트라  
제 9

**슈미트, 쿤테어**

독일 64291 다름스타트 나흐 템 비헨 3

**프리델, 마르쿠스**

독일 63538 그로썬크로첸부르크 로베르트-코흐-베  
크 7

**뢰덴, 게르트**

독일 45136 에센 쿤스트베르크스트라제 185

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

말레산 무수물 30 중량% 내지 60 중량% 및 말레산 무수물과 공중합가능한 단량체 30 중량% 내지 60 중량%를 함유하는 공중합체를 60 중량% 이상으로 함유하며, pH 6 내지 14의 수성 매질에 60 중량% 이상 가용성인 것을 특징으로 하는, FDM 3D 인쇄 방법을 위한 지지체 물질.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 스티렌 30 중량% 내지 60 중량% 및 말레산 무수물 30 중량% 내지 60 중량%를 함유하는 공중합체를 60 중량% 이상으로 함유하는 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체가 (메트)아크릴산 2 중량% 내지 20 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 분자량 Mw 250 내지 2000의 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 2 중량% 내지 40 중량%를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 유리 전이 온도가, 사용되는 빌드 물질의 유리 전이 온도와 25℃ 이하로 상이한 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 유리 전이 온도가 83 내지 133℃인 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, pH 7 내지 9의 수성 매질에 가용성인 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 분자량 Mw가 50,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 스티렌 또는 이소부틸렌 50 중량% 내지 60 중량% 및 말레산 무수물 40 중량% 내지 50 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 10

제3항에 있어서, 스티렌 또는 이소부틸렌 40 중량% 내지 55 중량%, 말레산 무수물 35 중량% 내지 50 중량% 및 (메트)아크릴산 4 중량% 내지 16 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 11

제4항에 있어서, 스티렌 또는 이소부틸렌 35 중량% 내지 55 중량%, 말레산 무수물 30 중량% 내지 50 중량% 및 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 4 중량% 내지 35 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 레올로지 개질제, 가소제, 침전 또는 발열원성 실리카, 안정화제,

안료 및/또는 충격 개질제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 지지체 물질.

## 명세서

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 3차원 대상물을 제조하기 위한 용융 침착 모델링 과정에 사용되는 신규 지지체 물질에 관한 것이다. 본 발명은 보다 특히 선행 기술의 것 보다 제거하기 쉬운 지지체 물질을 포함하는 3D 인쇄 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 지지체 물질은, 예를 들어, 스티렌-말레산 무수물 공중합체이다.

### 배경 기술

- [0002] 급속 프로토타이핑 또는 급속 제작 과정은 존재하는 3차원 CAD 데이터를 이상적인 방법으로 수동 전환이나 성형 없이 직접적이고 신속하게 제작품으로 변환시키도록 설계된 제작 방법이다.
- [0003] 급속 프로토타이핑 방법은 여러 형태로 분화되었으며, 이들은 두 군, 즉, 레이저-기반 방법 및 레이저를 사용하지 않는 방법으로 분류될 수 있다.
- [0004] 스테레오리소그래피 (SLA)는 가장 잘 알려진 레이저-기반의 가장 오래된 3D 인쇄 방법이다. 이는 레이저에 의해 층층이 경화되는 방사선-경화성 중합체의 액체 조성물을 포함한다. 이 과정은 그의 용도에 있어서 상당한 제한이 있다.
- [0005] 유사한 방법은 선택적 레이저 소결 (SLS) 방법으로, 여기서는 분말상 원료, 예컨대, 열가소성 중합체, 모래 또는 소결될 수 있는 금속이 SLA 과정에서와 마찬가지로 레이저에 의해 층층이 선택적으로 소결된다. SLS도 마찬가지로 단지 매우 특수한 3D 대상물만을 구현할 수 있다. 제3의 레이저-기반 과정인 적층 대상물 제작에 있어서도 같은 상황이며, 여기서, 접착제-코팅된 종이 또는 플라스틱의 층이 함께 연속적으로 결합되며, 레이저로 절단되어 형태를 나타낸다.
- [0006] UV 잉크젯 방식은 잘 알려진 다기능 3D 인쇄 방법이다. 이것은 3단계 과정으로서, 분말상 물질이 박층에 적용되고, UV-경화성 액체가 나중의 3차원 제작물의 특정 층의 형태로 인쇄된 다음, 최종적으로 인쇄된 층이 UV 공 급원으로 경화된다. 이와 같은 공정 단계가 층층이 반복된다.
- [0007] 또한, 3차원 인쇄 (TDP) 방법이 있다. 이 방식은 분말상 물질을 사용한다는 점에서 잉크젯 방식과 유사하나, 이들 물질은 바람직하게는 세라믹이고, 열가소성 중합체의 용융물로 층층이 선택적으로 포화된다. 매번 층을 인쇄한 후에, 분말상 물질의 새로운 층이 적용되어야 한다. 열가소성 중합체는 교체되어 3차원 대상물을 형성한다. 이 방식은 비용이 많이 들고, 불편하며, 진행도 느리다.
- [0008] 용융 침착 모델링 (FDM)은 또한 선택적 부착 모델링 (SDM)의 약간 변형된 형태로서, 인쇄에 의해 3차원 대상물을 생성하는데 필요한 물질 및 장치의 측면에서 가장 경제적인 방법이다.
- [0009] FDM에서, 두 가지 상이한 중합체가 노즐 속에서 용해되어 선택적으로 인쇄된다. 중합체 중 한 가지는, 예컨대, 일시적인 기재로서 필요한 지지체 물질이다. 이 지지체 물질은 후에, 예컨대, 수성계 (예를 들어, 염기성 또는 산성 매질) 중에서 완전히 또는 부분적으로 용해됨으로써 제거될 수 있다. 기타 중합체 (빌드(build) 물질)는 실제의 3D 대상물을 형성한다. 마찬가지로, 인쇄는 층층이 일어난다. FDM 방식은 US 5,121,329에 최초로 기재되었다.
- [0010] 제1 실시양태에서, ABS 삼원공중합체가 빌드 및 지지체 물질로 사용되었다. 인쇄 후, 지지체 물질은 소정의 파쇄점을 사용하여 제거되었다.
- [0011] 보다 최근의 개발은 지지체 물질로서 가용성 중합체를 사용하며, 이는 후에 상기한 바와 같이 용해된다. 인쇄의 열적 유형에 따라, 선택할 수 있는 지지체 물질은 유리 전이 온도 또는 용융 온도의 측면에서 상당한 제약이 있다.
- [0012] US 5,503,785는 가용성 물질로서 폴리에틸렌 옥사이드, 글리콜-계 중합체 또는 폴리비닐피롤리돈을 개시하고 있다. 그러나, 이들 물질은 모두 급속한 인쇄를 보장하기에는 너무 낮은 연화 온도 또는 너무 낮은 용해도를 갖는다.
- [0013] EP 1,105,828은 지지체 물질로서 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)을 제안하고 있다. 그러나, 이 물질은 58℃의 낮은 유리 전이 온도를 가지므로, 인쇄 조작에 거의 유용하지 않다. 따라서, 인쇄는 유사하게 감도가 높은 빌드 물

질을 사용하여 낮은 온도에서 이루어져야 할 것이다.

- [0014] EP 1 773 560 및 EP 1 194 274는 가소제와 산-함유 고도의 수용성 중합체의 조합물을 제안하고 있다. 그러나, 인쇄 중 고온에서의 무수물 형성은 이들 지지체 물질의 용해도 및 용융 점도에 불리한 영향을 끼친다.
- [0015] WO 2010 045 147은 이노사이클링 게엠베하 운트 코. 카게(Innocycling GmbH & Co. KG)의 상표명 벨란드(Belland)<sup>®</sup> 88140으로 입수할 수 있는, 스티렌, 메타크릴산 및 부틸 아크릴레이트의 충격-개질된 삼원공중합체를 개시하고 있다. 그러나, 이들 물질은 불충분하게 개선된 열적 안정성과 함께 이상적이지 않은, 지연된 용해도를 나타낸다.
- [0016] 선행 기술의 지지체 물질은 높은 유리 전이 온도, 높은 열적 안정성 및, 예컨대, pH 8에서의 비교적 약한 염기성 매질 중에서의 제거능의 요건을 동시에 만족시키지 못한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0017] <문제점>
- [0018] 본 발명에 의해 해결되어야 할 문제는 신규 FDM 3D 인쇄 방법을 제공하는 것이었다. 이러한 방법은 열적으로 안정하고, 한편으로는 인쇄 후 용해에 의해 신속하고 완벽하게 제거될 수 있는 적절한 지지체 물질을 포함하여야 할 것이다.
- [0019] 이 문제는 보다 특히 이러한 방법을 위해, 200℃에서 적어도 1시간 이상 안정하고, 그 시간 동안 기계적 및 용해도 특성이 영구적으로 변하지 않는 지지체 물질을 제공하는 것이다. 인쇄는 따라서 100℃를 초과하는 온도에서 이루어질 수 있으며, 빌드 물질의 선택의 폭은 넓어질 것이다.
- [0020] 본 발명에 의해 해결되어야 할 또 다른 문제는 지지체 물질이 선행 기술에 비하여 - 예컨대, pH 및/또는 용해 온도에 있어서- 보다 온화한 조건 하에 제거될 수 있는 FDM 공정을 제공하는 것이었다.
- [0021] 지지체 물질은 유사한 조건 하에 선행 기술보다 더욱 급속하게 제거되어야 한다.
- [0022] 이와 관련하여, 본 발명에 의해 해결되어야 할 문제는, 보다 특히 특정 실시양태로서 인쇄기의 사용자에게 비교적 무비판적으로 수용되는 pH 범위 6 내지 9에서의 용해 과정을 제공하는 것이었다.
- [0023] 본 발명에 의해 해결되어야 할 또 다른 문제로서 명확히 언급되지 않은 것은 하기 상세한 설명, 특허청구범위 및 실시예의 전체적인 맥락을 통하여 명백해질 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0024] <해결책>
- [0025] 상기 문제점은 신규 지지체 물질을 사용하는 것을 포함하는 신규 FDM 3D 인쇄 방법에 의해 해결되었다. 이 지지체 물질은 말레산 무수물 30 중량% 내지 60 중량% 및 말레산 무수물과 공중합가능한 단량체 30 중량% 내지 60 중량%를 함유하는 공중합체를 60 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상으로 함유하는 조성물이다. 이 지지체 물질은 pH 6 내지 14의 수성 매질에 60 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상 가용성이다.
- [0026] 말레산 무수물이 높은 전환율과 분자량으로 자유-라디칼 단독중합되는 것은 드물다. 그러나, 말레산 무수물은 다양한 비닐 단량체와 공중합가능하다. 특히, 높은 반응 속도, 전환율 및 분자량은 전자-풍부 단량체와의 공중합에서 얻어질 수 있다. 본 발명에 따른 말레산 무수물과 공중합가능한 단량체는 그와 같은 전자-풍부 단량체이다. 단량체가 전자-풍부 단량체인지 여부는 당업자에게 잘 알려져 있는 알프레드와 프라이스(Alfred and Price)의 Q/e 시험으로 판단할 수 있다. e가 0 이하인 화합물은 전자가 풍부하며, 따라서, 본 발명에 따라서 말레산 무수물과 공중합할 수 있는 단량체로서 적절하다.
- [0027] 말레산 무수물과 공중합할 수 있는 단량체는 다른 단량체 없이 그 자체로 말레산 무수물과 공중합할 수 있는 단량체만을 의미한다. 그의 예는 스티렌, 이소부틸렌 또는 이소부틸 비닐 에테르이다. 스티렌 및 이소부틸렌이 특히 바람직하다. 또 다른 예는 문헌 ["Handbook of Polymer Synthesis -Part A" (edited by H.R. Kricheldorf), Marcel Dekker, Inc., New York, Basle, Hong Kong 1992 in the chapter "Maleic acid and

related monomers"]에 주어져 있다.

- [0028] 본 발명의 목적상 FDM 3D 인쇄 방법이란 1종 이상의 빌드 물질과 1종 이상의 지지체 물질이 초기에 각각 고체 중합체로 존재하고, 이후 용융된 다음 인쇄되는 방법이다.
- [0029] 본 발명의 목적상 지지체 물질은 인쇄 과정 중에 상기한 바와 같이 인쇄되어, 예컨대, 베이스 구조를 형성하거나 다른 보조 기능을 하고, 인쇄 후에는 용해되어 다시 제거되는 물질이다.
- [0030] 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 FDM 3D 인쇄 방법을 위한 상기 정의된 바와 같은 지지체 물질만을 포함한다.
- [0031] 놀랍게도, 이들 공중합체는 pH 8과 같은 낮은 pH에서 가용성인 것으로 나타났다.
- [0032] 바람직한 제1 실시양태에서, 지지체 물질은 스티렌 50 중량% 내지 60 중량%와 말레산 무수물 40 중량% 내지 50 중량%의 공중합체이다.
- [0033] 확립된 FDM 3D 인쇄 방법 및 그에 사용되는 온도를 고려하여, 공중합체의 유리 전이 온도는 사용된 특정 빌드 물질의 유리 전이 온도와 25℃ 이하, 바람직하게는 10℃ 이하, 보다 바람직하게는 5℃ 이하 만큼 차이나는 것이 특히 바람직하다. 유리 전이 온도가 108℃인 ABS를 빌드 물질로 사용하는 FDM 3D 인쇄 방법에 있어서, 지지체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 83 내지 133℃, 보다 특히 98 내지 118℃, 특히 103 내지 113℃이다.
- [0034] 인쇄 후, 지지체 물질은 바람직하게는 pH가 6 내지 14, 보다 바람직하게는 7 내지 9인 수성 매질에 용해된다. 여기서 놀라운 것은 기계적 및 열적으로 안정한 지지체 물질에 대하여 사용자에게 의해 비판없이 수용되는 pH 범위 6 내지 9에서 충분한 용해 속도가 얻어질 수 있다는 것이다.
- [0035] 본 발명과 관련하여 언급된 pH 값은 지지체 물질을 용해시키기 전의 용액 매질에 관한 것이다. 이 pH가 용해 동안 변하는 것이 이해될 것이다. 이러한 변화를 적어도 어느 정도 상쇄하기 위하여, 용액 매질은 또한 완충된 상태일 수 있다.
- [0036] 지지체 물질로 사용되는 공중합체의 분자량 Mw는 일반적으로 25,000 내지 500,000, 바람직하게는 50,000 내지 300,000, 보다 바람직하게는 100,000 내지 200,000이다.
- [0037] 또한, 추가의 단량체를 첨가함으로써 이와 같이 이미 적절한 물질이 특히 가요성 및 가공 온도의 측면에서 더욱 개선될 수 있다는 것은 또 다른 놀라움이다. 이를 위해 두 가지 바람직한 실시양태가 밝혀졌다.
- [0038] 특히 바람직한 제1 실시양태에서, 공중합체는 추가로 (메트)아크릴산 2 중량% 내지 20 중량%를 포함한다. 공중합체는 이 경우에 보다 특히 바람직하게는 스티렌 40 중량% 내지 55 중량%, 특히 44 중량% 내지 51 중량%; 말레산 무수물 35 중량% 내지 50 중량%, 보다 특히 39 중량% 내지 46 중량%; 및 (메트)아크릴산 3 중량% 내지 18 중량%, 보다 특히 4 중량% 내지 16 중량%로 이루어진다.
- [0039] 특히 바람직한 제2 실시양태에서, 공중합체는 추가로 분자량 Mw가 250 내지 2000, 바람직하게는 400 내지 800인 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 2 중량% 내지 40 중량%를 포함한다. 이 경우에 공중합체는 매우 특히 바람직하게는 스티렌 35 중량% 내지 55 중량%, 보다 특히 37 중량% 내지 51 중량%; 말레산 무수물 30 중량% 내지 50 중량%, 보다 특히 32 중량% 내지 46 중량%; 및 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 3 중량% 내지 35 중량%, 보다 특히 4 중량% 내지 32 중량%로 이루어진다.
- [0040] 실시양태와 무관하게, 공중합체는 용액 또는 벌크 중합을 통해 획득될 수 있다. 벌크 중합 공정은 혼련기 또는 압출기 중에서 실시되는 연속식 공정일 수 있다. 바람직하게는, 지지체 물질 내에 또는 지지체 물질로서 사용하기 위한 본 발명의 공중합체는 용매 중합에 의해 생성되고, 추후에 용매가 제거된다.
- [0041] 또한, 공중합체는 스티렌과 공중합될 수 있는 또 다른 비-관능화 단량체를 최대 40 중량%, 바람직하게는 20 중량% 이하로 함유할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트이다.
- [0042] 제1 실시양태에서, 지지체 물질 중의 공중합체는 보다 특히 스티렌 또는 이소부틸렌 50 중량% 내지 60 중량%와 말레산 무수물 40 중량% 내지 50 중량%의 공중합체이다.
- [0043] 제2 실시양태에서, 지지체 물질 중의 공중합체는 보다 특히 스티렌 또는 이소부틸렌 40 중량% 내지 55 중량%, 말레산 무수물 35 중량% 내지 50 중량% 및 (메트)아크릴산 4 중량% 내지 16 중량%의 공중합체이다.
- [0044] 제3 실시양태에서, 지지체 물질 중의 공중합체는 보다 특히 스티렌 또는 이소부틸렌 35 중량% 내지 55 중량%, 말레산 무수물 30 중량% 내지 50 중량% 및 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 4 중량% 내지 35 중량%의

공중합체이다.

- [0045] 지지체 물질은 추가로 레올로지 개질제, 안정화제, 침전 또는 발열원성 실리카, 가소제, 안료 및/또는 충격 개질제를 함유할 수 있다. 또한, 다른 첨가제가 목적하는 용도에 따라서 사용될 수 있으며, 이는 각 경우의 공정 조건으로부터 명백할 것이다.
- [0046] 안료는 인쇄 전 또는 인쇄 동안에 지지체 물질을 빌드 물질과 구별하는 것을 더욱 쉽게한다는 장점을 가질 수 있다.
- [0047] 레올로지 개질제는 인쇄 중 용융 점도를 특정 값으로 조절하기 위해 사용될 수 있다.
- [0048] 침전 또는 발열원성 실리카도 마찬가지로 용융 점도를 조절하여, 예컨대, 유사-가소성을 증가시키는 작용을 한다.
- [0049] 가소제는 지지체 물질의 가요성 및 용융 점도를 특정 값으로 조절하는데 유용하다. 전형적인 가소제는 당업자에게 알려져 있으며, 그 예는 시트르산의 에스테르 및/또는 에테르, 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 프탈레이트, 아디프산의 에스테르, 알킬 및/또는 아릴 포스페이트, 폴리에테르, 글리세롤의 에스테르 및 그들의 조합을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가소제는 지지체 물질의 총 질량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 내지 10 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0050] 안정화제는, 예를 들어, 열적 안정성을 추가로 개선하기 위해 사용될 수 있다. 저장 안정성을 개선하기 위한 안정화제, 예컨대, UV 안정화제가 가해질 수 있다.
- [0051] 또한, 지지체 물질은 최대 40 중량%, 바람직하게는 30 중량% 이하의 가요성 개선용 성분을 함유할 수 있다. 이들 성분들은 가소제일 뿐만 아니라 충격 개질제일 수 있다.
- [0052] 충격 개질제로서 일반적으로 사용되는 성분들은 각종 건축 재료, 특히, PVC 및 PMMA 뿐만 아니라 스티렌-말레산 무수물 공중합체에 사용될 수 있으며, 당업자에게 잘 알려져 있다. 본 발명의 목적상 충격 개질제로서 일반적인 용도를 갖는 것으로서 수용성, 적어도 수분산성인 성분을 사용하는 것이 특히 적절하다. 그러나, 지지체 물질 내에 미세하게 분포되는 성질로 인해, 충격 개질제로서 일반적인 용도를 갖는 것으로서 완전히 수불용성인 성분이 또한 이러한 목적에 적절하다.
- [0053] 올레핀계 충격 개질제가 하나의 가능한 실시양태에서 사용된다. 당업자는 올레핀으로 개질된 스티렌-말레산 무수물 공중합체가 개선된 내충격성을 갖는다는 것을 알고 있을 것이다. 각종 조성물 및 제조 방법이 DE 2246726에 기재되어 있다. 중합 동안 고무의 존재는 스티렌-말레산 무수물 공중합체로의 공유적 부착을 제공한다. 적절한 고무는 바람직하게는 65 중량% 이상의 부타디엔을 함유한다.
- [0054] 바람직한 기재는 부타디엔 단독중합체 또는 스티렌과 부타디엔으로 이루어지는 A-B 또는 A-B-A 형의 블록 공중합체이다.
- [0055] WO 2005 016 978은  $\alpha$ -올레핀 중합체 및 공중합체, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 중합체 및 공중합체를 스티렌-말레산 무수물 공중합체용 충격 개질제로 사용하는 것을 기재하고 있다. 이들 충격 개질제는 열적 안정성의 향상이라는 장점이 있다. 이러한 특성은 스티렌과 부타디엔의 수소화 블록 공중합체에 의해서도 나타난다.
- [0056] 본 발명에 따른 말레산 무수물 공중합체의 중합은 바람직하게는 고무의 존재 하에 일어난다. 유리한 것은 고무의 연화점을 넘는 반응 온도 및/또는 고무에 대한 용매의 존재이다. 이는, 예를 들어, 벌크 중합의 경우에는 스티렌일 수 있다. 반응은 열 개시를 통해 또는 자유 라디칼을 형성하는 개시제를 첨가하여 시작된다.
- [0057] 적절한 충격 개질제는 또한 관능성 공중합체, 예를 들어, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 기재로 한 에폭시-또는 말레산-관능화된 폴리올레핀을 포함한다. 에틸렌과 글리시딜 메타크릴레이트 또는 말레산 무수물과의 공중합체가 특히 고려된다. 이들 성분은 추가의 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 이들 성분은 바람직하게는, 예를 들어, 압출기 중에서 혼련하여 분산된다. 또 다른 가능성은 본 발명의 말레산 무수물 공중합체를 관능화 폴리올레핀의 존재 하에 중합시키는 것이다.
- [0058] 코어-셸 입자는 충격 개질제의 또 다른 군이다. 코어-셸 입자의 코어는 통상적으로 제2 성분이 그래프트되어 있는 가공 열가소성 플라스틱 또는 엘라스토머이다. 바람직하게는 코어-셸 입자를 2단계 유화 중합으로 생성한다. 사용되는 코어 물질은 전형적으로 유리 전이 온도가 0°C 미만인 무정형 공중합체, 예를 들어, 부틸 또는

에틸헥실 아크릴레이트를 포함한다. 셀은 통상적으로는 유리 전이 온도가 70℃를 초과하는 경질 성분으로 이루어진다. 이들 중합체는 보다 특히 일반적으로 충격 개질제로서 사용되는 성분으로서 PMMA 또는 PVC로 알려져 있다. 유화 중합체의 적절한 입자 크기는 25 nm 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 nm 내지 600 nm, 보다 바람직하게는 80 nm 내지 400 nm이다.

[0059] 코어-셀 입자의 셀은, 예를 들어, 스티렌의 공중합체, 또는 폴리스티렌-코-메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트로 이루어지며, 이들은 지지체 물질의 주된 성분인 공중합체에 대하여 우수한 상용성을 나타낸다. 바람직하게는, 입자의 코어 및/또는 셀은 가교된 상태이다. 이는 입자의 안정화를 가져와, 충격 개질제로 일반적으로 사용되는 성분의 특성을 확연히 개선시킨다.

[0060] 코어-셀 입자는 바람직하게는, 예를 들어, 단축 또는 이축 압출기에서 기계적으로 혼련되어 분산된다. 또 다른 실시양태에 있어서, 코어-셀 입자가 용매 중에 분산되며, 이의 존재 하에 말레인 무수물 공중합체가 중합된다.

[0061] 충격 개질제로서 일반적으로 사용되는 성분은 지지체 물질의 총 질량을 기준으로 하여 3 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 22 중량%, 보다 더 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0062] 다른 첨가제는, 예를 들어, 정전기 발생을 방지하거나 표면 특성을 개질하는 첨가제일 수 있다. 첨가제는 또한 빌드 물질에의 접착을 개선시키는 접착 촉진제일 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] <실시예>

[0064] <측정 방법>

[0065] 합성된 샘플의 건조:

[0066] 샘플을 진공 건조 캐비닛 중 50℃에서 6시간 동안, 이어서 150℃에서 밤새 건조시켰다.

[0067] GPC:

[0068] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 폴리스티렌 표준 (제조사: 폴리머 레보라토리즈 리미티드(Polymer Laboratories Ltd.))을 사용하여 중량 평균 분자량을 측정하였다. 측정은 오븐 온도 35℃에서 이루어졌다. 다 음과 같은 조립 칼럼을 사용하였다: PL 가드(Guard) 칼럼, 10 μm, 5 cm, 7.5 mm 직경, PLgel 10<sup>6</sup> Å, 10 μm, 30 cm, 7.5 mm 직경, PLgel 10<sup>5</sup> Å, 10 μm, 30 cm, 7.5 mm 직경, PLgel 10<sup>4</sup> Å, 5 μm, 30 cm, 7.5 mm 직경, PLgel 10<sup>3</sup> Å, 5 μm, 30 cm, 7.5 mm 직경 (제조사: 폴리머 레보라토리즈 리미티드). 사용된 용출제는 0.1 부피%의 트리플루오로아세트산을 함유하는 THF였다.

[0069] DSC

[0070] DSC 측정은 메틀러 톨레도(METTLER TOLEDO)의 DSC1 상에서 질소 5.0 기압 중에서 실시되었다.

[0071] 유리 전이 온도는 DIN ISO 11357에 따라 측정하였다.

[0072] 용융 유동 지수 (MFI)

[0073] MFI를 괴트페르트(Goettfert)로부터의 용융 유동 지수 테스터, 타입 MPS-D 상에서 측정하였다. 다이의 직경은 1 mm였다. 달리 언급이 없는 한, 측정은 200℃의 온도에서 이루어졌으며, 하중은 10 kg였다. 샘플은 측정 전에 상기한 바와 같은 방법으로 건조시켰다.

[0074] 용해도의 측정:

[0075] 상기 방법으로 건조시킨 50 mg의 물질을 교반하면서 10 mL의 75℃ 가열 용액 (pH 8: 포스페이트 완충액 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O; c = 0.2 몰/l. pH 14: NaOH, 0.1M)에 첨가하였다.

[0076] 완전히 용해되었을 때, 투명한 균질 용액 또는 유백색 분산액이 나타난다.

[0077] <사용된 출발 물질>

[0078] 스티렌: 합성용으로서, 10 내지 20 ppm의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀로 안정화

- [0079] 말레산 무수물, 디라우로일 퍼옥시드, 2-부타논 및 기타 단량체: 합성용
- [0080] 바이소머(Bisomer) MPEG550MA: 코그니스 유케이 리미티드(Cognis UK Ltd.), (메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모이어티에 대한 분자량 550 g/몰)
- [0081] 2-에틸헥실 티오글리콜레이트: 닥터 스피이스 케미슈 파브리크(Dr. Spiess Chemische Fabrik), 99.8% 순도
- [0082] 실시예 1
- [0083] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 273 g의 2-부타논, 66 g의 스티렌 및 59 g의 말레산 무수물을 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 199 g의 스티렌, 176 g의 말레산 무수물, 228 g의 2-부타논, 5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 2.5 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.
- [0084] 실시예 2
- [0085] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 383 g의 2-부타논, 56 g의 스티렌, 50 g의 말레산 무수물 및 19 g의 바이소머 MPEG550MA를 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 169 g의 스티렌, 150 g의 말레산 무수물, 56 g의 바이소머 MPEG550MA, 118 g의 2-부타논, 5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 1 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.
- [0086] 실시예 3
- [0087] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 373 g의 2-부타논, 56 g의 스티렌 및 56 g의 말레산 무수물, 19 g의 바이소머 MPEG550MA 및 6 g의 메타크릴산을 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 169 g의 스티렌, 169 g의 말레산 무수물, 56 g의 바이소머 MPEG550MA, 19 g의 메타크릴산, 379 g의 2-부타논, 5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 2.5 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.
- [0088] 실시예 4
- [0089] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 349 g의 2-부타논, 44 g의 스티렌 및 40 g의 말레산 무수물 및 36 g의 바이소머 MPEG550MA를 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 178 g의 스티렌, 158 g의 말레산 무수물, 144 g의 바이소머 MPEG550MA, 251 g의 2-부타논, 5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 3 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.
- [0090] 실시예 5
- [0091] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 349 g의 2-부타논, 54 g의 스티렌, 48 g의 말레산 무수물 및 18 g의 아크릴산을 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 216 g의 스티렌, 192 g의 말레산 무수물, 72 g의 아크릴산, 251 g의 2-부타논, 6 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 3 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.
- [0092] 실시예 6
- [0093] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 334 g의 2-부타논, 53 g의 이소부틸 비닐 에테르 및 49 g의 말레산 무수물을 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 214 g의 이소부틸 비닐 에테르, 198 g의 말레산 무수물, 181 g의 2-부타논, 5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 2.5 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.

[0094] 실시예 7 및 8의 전구체

[0095] 블레이드 교반기, 온도계 및 환류 냉각기가 장착된 Witt 포트 내에 75 g의 에틸렌-프로필렌 공중합체 (55:45, 부나 (BUNA)<sup>®</sup> EP G 2050, 랑세스(Lanxess)) 및 252 g의 부틸 아세테이트를 먼저 넣고, 280 rpm으로 교반한 다음, 110℃로 가열한 후 드라이 아이스로 탈휘발시켰다. 2시간 후에, 초기 충전물에 1.5 g의 tert-부틸 퍼옥토에이트를 첨가한 다음, 148 g의 메틸 메타크릴레이트, 148 g의 부틸 메타크릴레이트 및 4.5 g의 tert-부틸 퍼옥토에이트를 혼합물로 첨가하기 시작하였다. 3시간 동안 첨가한 다음 종료 후 1시간이 지난 후, 0.6 g의 tert-부틸 퍼옥토에이트를 첨가하고, 온도를 그 후 7시간 동안 105 내지 110℃로 유지시켰다. 반응 시간 전체를 통하여, 일정한 흐름의 가스상 질소를 배치 위로 통과시켰다. 중합이 완료된 후에 실온으로 냉각된 용액을 부틸 아세테이트로 약 35%로 희석하였다. 생성물은 청색빛이 돌며, 우유와 같이 뿌연 것이었다. 점도 (약 35% 농도)는 약 1000 내지 2000 mPa·s이었다.

[0096] 실시예 7

[0097] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 195 g의 2-부타논 및 274 g의 상기 전구체를 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 142 g의 스티렌, 127 g의 말레산 무수물, 115 g의 바이소머 MPEG550MA, 347 g의 2-부타논, 4 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 2 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.

[0098] 실시예 8

[0099] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 284 g의 2-부타논 및 137 g의 상기 전구체를 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 160 g의 스티렌, 143 g의 말레산 무수물, 130 g의 바이소머 MPEG550MA, 347 g의 2-부타논, 4.5 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 2.2 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.

[0100] 실시예 9

[0101] 온도계, 환류 냉각기 및 질소 유입 튜브가 장착된 더블-셸 용기 중에, 349 g의 2-부타논, 54 g의 스티렌, 48 g의 말레산 무수물 및 18 g의 에틸 아크릴레이트를 먼저 넣고, N<sub>2</sub> 분위기 하에 75℃ 내부 온도로 30분 내에 교반하면서 가열하였다. 이어서, 216 g의 스티렌, 192 g의 말레산 무수물, 72 g의 에틸 아크릴레이트 및 251 g의 2-부타논, 6 g의 디라우로일 퍼옥시드 및 3 g의 2-에틸헥실 티오글리콜레이트를 반응기 내로 3시간에 걸쳐 일정 속도로 계량투입하였다. 마지막으로, 배치를 75℃ 내부 온도에서 3시간 동안 사후 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켰다.

## 표 1

실시예					
실시예	용해도		T <sub>g</sub> [°C]	M <sub>w</sub> [g/몰]	용융 유동 지수 [g/10분]
	pH 8에서 [분]	pH 14에서 [분]			
1	180	25	157	91 700	1.1
2	100	15	132	180 000	31
3	65	10	133	133 000	n.d.
4	82	10	97	130 000	47
5	110	12	125	85 000	0.3
6	30	10	98	47 000	62
7	120	80	41/113	n.d.	76
8	80	20	113	n.d.	61
9	250	40	110	n.d.	42

[0102]