



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년03월23일  
 (11) 등록번호 10-0889446  
 (24) 등록일자 2009년03월11일

(51) Int. Cl.  
*C08L 33/04* (2006.01) *C08F 220/10* (2006.01)  
*C08J 5/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-7016908  
 (22) 출원일자 2007년07월23일  
 심사청구일자 2007년10월24일  
 번역문제출일자 2007년07월23일  
 (65) 공개번호 10-2007-0095358  
 (43) 공개일자 2007년09월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/013514  
 국제출원일자 2005년12월15일  
 (87) 국제공개번호 WO 2006/079394  
 국제공개일자 2006년08월03일  
 (30) 우선권주장  
 10 2005 003 302.4 2005년01월24일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02004056892 A3\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**에보닉 웹 게엠베하**  
 독일 데-64293 다름슈타트 키르헨알레 45  
 (72) 발명자  
**슐데스, 클라우스**  
 독일 65193 비에스바덴 플라터 베크 51  
**알브레히트, 클라우스**  
 독일 55129 마인츠 포겔스베르크스트라쎄 20  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김영, 양영준**

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김종섭

**(54) 열안정성이 높은 내충격성 폴리(메트)아크릴레이트 성형조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 청구항 1에 따른 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)로부터 제조된 중합체 혼합물에 관한 것이며, 이 중합체 혼합물로부터 제조된 시험편은 2,500 MPa 이상의 인장 모듈러스 (ISO 527), 110℃ 이상의 비캣(Vicat) 연화점 (VSP, ISO 306-B50), 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 내충격성(ISO 179-2D, 평면 방향) 및 1.0 cm<sup>3</sup>/10분 이상의 용융 지수(MVR, ISO 1133, 230℃/3.8kg)의 특성을 갖는다. 본 발명은 또한 사출 성형물 및 사출 성형물을 제조하기 위한 중합체 혼합물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**라인하이머, 에릭**

독일 64846 그로쓰-치메른 수텐덴스트라쎄 13

**콜다커, 토르스텐**

독일 64380 로쓰도르프 암 휘네르부쉬 7베

**웨이스, 베르너**

중국 200237 상하이 루오시우 로드 레인 1980 알엠  
1001

**빅커, 미하엘**

독일 64342 제하임-유겐하임 스탓트바허 탈 2아

**할브렌더, 토니**

독일 64347 그리스하임 마리아-테레시아-스트라쎄  
12

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 55ml/g 이하인 것을 특징으로 하는, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 이루어지는 저분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 25 내지 75 중량%, 및

(b) 가교결합된 폴리(메트)아크릴레이트 기재 내충격 개질제 7 내지 60 중량%, 그리고

(c) 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 65ml/g 이상인 것을 특징으로 하는, 고분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 10 내지 50 중량% 또는, (d) 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 50 내지 55 ml/g 인 것을 특징으로 하는, (a)가 아닌 추가의 고분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 10 내지 50 중량%

를 포함하는 중합체 혼합물이며,

여기서, 각각의 성분 (a), (b), 및 (c) 또는 (d)가 각각 개별 중합체 또는 중합체의 혼합물로 처리될 수 있고, 성분 (a), (b), 및 (c) 또는 (d)의 총량이 100 중량%이고, 상기 중합체 혼합물이 또한 통상적인 첨가제, 보조제, 충전제, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 중합체 혼합물로부터 제조된 시험편이,

- 2,500 MPa 이상의 인장 모듈러스 (ISO 527),
- 110℃ 이상의 비캣(Vicat) 연화점 (VSP, ISO 306-B50),
- 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 내충격성(IR, ISO 179, 모서리 방향), 및
- 1.0 cm<sup>3</sup>/10분 이상의 용융 지수(MVR, ISO 1133, 230℃/3.8kg)의 특성을 동시에 갖는 것인 중합체 혼합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 성분 (a)가 메틸 메타크릴레이트 70 중량% 내지 80 중량%, 스티렌 10 중량% 내지 20 중량%, 및 말레산 무수물 5 중량% 내지 15 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 3**

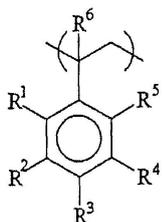
제1항에 있어서, 성분 (b)가 코어/셸/셸 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 성분 (b)가 코어, 제1 셸 및 제2 셸을 포함하는 코어-셸 입자를 가지며, 여기서,

- 코어가 그의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 반복 단위 75.0 중량% 이상을 포함하고,
- 제1 셸의 유리 전이 온도가 30℃ 미만이고,
- 제2 셸이 그의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 반복 단위 75.0 중량% 이상을 포함하고,
- 제1 셸이 그의 총 중량을 기준으로 하여, E) (메트)아크릴레이트 반복 단위 92.0 내지 98.0 중량%, 및 F) 하기 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위 2.0 내지 8.0 중량% (여기서, E) 및 F)의 총 중량%는 100 중량%임)를 포함하는 것을 특징으로 하고,

<화학식 I>



(상기 식에서, 각각의 라디칼  $R^1$  내지  $R^5$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠,  $C_{1-6}$ -알킬기 또는  $C_{2-6}$ -알케닐기이고, 라디칼  $R^6$ 는 수소 또는 탄소 원자수가 1 내지 6개인 알킬기임)

- 제2 셀을 포함하는 코어-셀 입자의 반경은 쿨터(Coulter)법으로 측정하는 경우 160.0 초과 내지 250.0 nm 인, 중합체 혼합물.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 성분 (b)에서 각각의 경우, 그의 총 중량을 기준으로 하여, 코어가 5.0 내지 50.0 중량%를 구성하고, 제1 셀이 20.0 내지 75.0 중량%를 구성하고, 제2 셀이 0.0 내지 50.0 중량%를 구성하는(여기서, 총 중량%는 100.0 중량%임) 것을 특징으로 하는, 중합체 혼합물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (c)가 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 이루어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 성분 (c)가 메틸 메타크릴레이트 70 중량% 내지 80 중량%, 스티렌 10 중량% 내지 20 중량%, 및 말레산 무수물 5 중량% 내지 15 중량%로 이루어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 8**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (d)가 메틸 메타크릴레이트 80 중량% 이상으로 이루어지는 단독중합체 또는 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 성분 (d)가 메틸 메타크릴레이트 95 중량% 내지 99.5 중량% 및 메틸 아크릴레이트 0.5 중량% 내지 5 중량%로 이루어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 10**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제가 보조제로 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 스테아릴 알코올이 금형-이형제로 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체 혼합물.

**청구항 12**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 중합체 혼합물로 이루어진 사출 성형물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 하기 특성을 갖는 사출 성형물.

- I. 2,500 MPa 이상의 인장 모듈러스 (ISO 527),
- II. 110℃ 이상의 비캣(Vicat) 연화점 (VSP, ISO 306-B50),
- III. 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 내충격성(ISO 179-2D, 평면 방향), 및
- IV. 1.0 cm<sup>3</sup>/10분 이상의 용융 지수(MVR, ISO 1133, 230℃/3.8kg)

**청구항 14**

제12항에 있어서, 가정용 장치, 통신용 장치, 취미용 장치 또는 스포츠용 장치의 부품, 또는 자동차, 선박 또는 항공기를 구성하는 차체 부품 또는 차체 부품의 일부로부터 선택되는 사출 성형물.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 내열성이 높은 내충격성 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 (PMMA) 성형 조성물 및 사출 성형에서 그의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 점차로 보다 낮은 연료 소비가 요구됨에 따라, 자동차 산업에서는 자동차의 사중량(deadweight)을 계속적으로 감소시키고자 한다. 자동차 외장재에 사용된 부품이 과거에는 거의 실질적으로 강철로 이루어져 있었기 때문에, 경제적인 이유로 이러한 부재들을 저밀도의 재료로부터 제조하는 동시에 제조 비용을 감소시키는 것이 요망된다.
- <3> 이러한 성형물의 특성 프로파일은 높은 내후성, 높은 강성, 양호한 내충격성, 및 특히 장기 사용 온도 범위에서의 가열시 우수한 치수 안정성, 예를 들어, 세척제에 관한 양호한 내약품성 및 양호한 내스크래치성 및 높은 광택도와 더불어 보다 낮은 사중량을 통해 결정된다.
- <4> 강철 시트의 사중량과 함께 사용에 있어서의 또 다른 단점으로는, "A 등급" 표면을 이루기 위하여 제조 후 도장 공정을 거쳐야만 한다는 문제점이 있다. 따라서, 중량을 줄임과 동시에 부품의 입체적 형태 면에서 자동차 설계자들의보다 자유로운 설계에 대한 요구가 반영되어 강철 부품은 점차로 플라스틱 부품으로 대체되고 있다.
- <5> 다양한 열가소성 물질, 예를 들어, 폴리카르보네이트 (PC), ASA, ASA/PC, PMMA 및 유리 섬유-충진 중합체, 예컨대 GF 폴리아미드가 지금까지 이 분야에서 사용되어 왔다. 성형물은 일반적으로 사출-성형 공정으로 제조되기 때문에, 열가소성 물질이 사용되는 경우, 부품의 입체적 형태(층 두께는 낮으면서 긴 유동 경로)와 관련하여 또 다른 요건이 존재한다. 즉, 불량인 부품을 줄이기 위하여 플라스틱 용융물의 양호한 유동성이 요구된다. 자동차 생산자에게 실질적으로 색상 선택의 자유를 제공하기 위하여, 플라스틱은 더욱이 고유색을 거의 갖지 않아야 하며, 높은 투광율을 가져야 한다.
- <6> 유리 섬유-강화 플라스틱을 사용함으로써 양호한 기계적 특성을 갖는 성형물을 얻을 수 있지만, 광택이 있는 A 등급 표면 품질을 달성하기 위해서는 강철에서와 같이 후속의 도장 공정이 요구된다.
- <7> 폴리카르보네이트는 내열성이 높을 뿐만 아니라 매우 양호한 인성을 갖는다. 그러나, 여기에서도 황변을 야기하는 내후성의 부족 및 낮은 표면경도로 인해 표면 도장 공정이 또한 필요하다. 상기한 용도에 있어서 또 다른 문제점은 이러한 물질이 불충분한 강성을 갖는다는 것이다.
- <8> 열가소성 재료, 예컨대 ASA, PMMA 및 ASA와 PC의 블렌드는 폴리카르보네이트 보다 양호한 내후성을 갖는다. 그러나, ASA 및 ASA/PC의 경우, 재료의 강성은 그것의 표면경도와 마찬가지로 상기한 부품들에 대한 요건을 충족시키기에 불충분하며, 이는 불충분한 내스크래치성을 초래한다. PMMA는 높은 강성, 높은 표면경도, 양호한 내열성 및 양호한 용융 유동성과 더불어 우수한 내후성 및 광학 품질을 갖는 재료이다. 그러나, 상기한 용도에 있어서 PMMA의 인성은 너무 낮다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, PMMA를 선행 기술로부터 공지된 내충격 개질제와 블렌딩시킴으로써 최적화할 수 있다. 그러나, 이러한 개질은 오히려 내충격성 개질된 PMMA가 상기한 요건들을 충족시키지 못할 정도로 내열성 및 표면 경도를 감소시킨다.
- <9> 폴리메틸 (메트)아크릴레이트를 기재로 하는, 양호한 특성을 갖는 매우 다양한 성형 조성물이 시판되고 있다.

**발명의 상세한 설명**

**<10> 목적 및 목적의 달성**

<11> 각종 시판되는 폴리메틸 (메트)아크릴레이트 기재 성형 조성물은 본질적으로 매우 만족스러운 특성을 갖지만, 고품질 사출 성형물, 예를 들어 자동차 외장재의 제조에 요구되는 특성 프로파일의 개별적 요건 모두를 일관되게 달성하기 어렵다는 문제점이 있다. 이로 인해 지금까지 이러한 종류의 부품 사용에 대한 가능성이 상당히 제한되어 왔다. 성형물은 흔히 불투명한 어두운 색을 띠기 때문에, 일광에 의해 심하게 가열된다. 따라서, 성형물이 적절한 기후-조건 시험에 합격하기 위하여 PMMA 성형 조성물에 대해 높은 내열성이 추가로 요구된다. 이때, 성형물의 어떠한 연화도 허용되지 않는다. 또한, 성형물은 종종 내충격성이 있어야 한다. 상기 요건들의 충족은 자동차에 성형물을 설치하는 경우 뿐만 아니라 자동차의 수명 기간 동안의 장기간에 걸친 기계적 하

중(석재에 의한 충격, 풍화 효과)에 있어서도 필요하다. 양호하다고 알려진 특성, 예를 들어, 가공성 및 기계적 특성도 또한 유지되어야 한다.

<12> 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 문제점들 없이 균형잡힌 특성 프로파일을 갖는 열가소성 재료를 제공하는 것이다. 이러한 목적은,

<13> (a) 25°C에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 55ml/g 이하인 것을 특징으로 하는 저분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체,

<14> (b) 가교결합된 폴리(메트)아크릴레이트 기재 내충격 개질제, 및

<15> (c) 25°C에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 65ml/g 이상인 것을 특징으로 하는 비교적 고분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 및/또는

<16> (d) 25°C에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 50 내지 55ml/g인 것을 특징으로 하는 (a)가 아닌 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 포함하며, 여기서, 각각의 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)는 개별 중합체 또는 중합체의 혼합물로 처리될 수 있고, 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)의 총량은 100 중량%이고, 상기 중합체 혼합물은 또한 통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전제를 포함할 수 있으며, 상기 중합체 혼합물로부터 제조된 시험편은,

<17> - 2,500 MPa 이상의 인장 모듈러스 (ISO 527),

<18> - 110°C 이상의 비켓(Vicat) 연화점 (VSP, ISO 306-B50),

<19> - 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 내충격성(ISO 179, 모서리 방향(edgewise)), 및

<20> - 1.0 cm<sup>3</sup>/10분 이상의 용융 지수(MVR, ISO 1133, 230°C/3.8kg)

<21> 의 특성을 동시에 갖는 중합체 조성물을 통해 달성된다.

<22> **본 발명의 간단한 설명**

<23> **중합체 혼합물**

<24> 본 발명은 성분 (a)와 (b), 및 (c) 및/또는 (d)를 포함하는 중합체 혼합물을 제공한다. 따라서, 중합체 혼합물은 성분 (a), (b) 및 (c)로 이루어지거나 성분 (a), (b) 및 (d)로 이루어지거나 상기 4가지 성분 모두로 이루어질 수 있다. 각각의 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)는 그 자체가 각각 개별 중합체 형태로 존재하거나 정의된 중합체에 상응하는 2종 이상의 혼합물 형태로 존재할 수 있다.

<25> **중합체 혼합물의 특성**

<26> 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)의 정량적 비율 및 구성은 중합체 혼합물로부터 제조된 시험편이 하기 특성을 동시에 갖도록 선택된다:

<27> - 2,500 MPa 이상, 바람직하게는 2,600 MPa 이상, 특히 바람직하게는 2,700 또는 2,800 MPa의 인장 모듈러스 (ISO 527),

<28> - 110°C 이상, 바람직하게는 111°C 이상, 특히 112°C 이상, 예를 들면, 110 내지 125°C의 비켓 연화점 (VSP, ISO 306-B50),

<29> - 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 32, 34, 37 또는 40kJ/m<sup>2</sup> 이상의 내충격성(ISO 179, 모서리 방향), 및

<30> - 1.0 cm<sup>3</sup>/10분 이상, 바람직하게는 1.2, 1.5 또는 2.0cm<sup>3</sup>/10분 이상의 용융 지수(MVR, ISO 1133, 230°C/3.8kg).

<31> 통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전제는 가급적 상기한 특성 프로파일을 손상시키지 않거나 손상시키더라도 아주 경미한 손상이 되도록 선택된다.

<32> **기타 특성**

<33> 또한, 성분 (a), (b), 및 (c) 및/또는 (d)의 정량적 비율 및 구성은 중합체 혼합물로부터 제조된 시험편이 또한 하기 특성 중 적어도 일부를 갖도록 선택될 수 있다:

<34> 용매에 노출시 응력 균열 실험

<35> 두께 d의 시험 스트립을 반경 r의 원형 곡선의 지그(jig) 상에 켜다. 이로써 시험편의 표면에 장력이 가해져 외부 섬유 스트레인  $\epsilon_{ps} = d/(2r+d)$ 이 생성된다. 배열은 ISO 4599에 있는 구조에 상응한다. 장력이 가해지는 시험편의 표면이 용매로 적셔진다. 균열이 발생하는데 필요한 시간은 육안(즉, 현미경 등 없이)에 의한 시각적 관찰로 측정한다. 상이한 반경 r을 가진 다양한 지그가 사용되는 경우, 균열이 발생하는데 필요한 시간은 상이한 외부 섬유 스트레인에 대하여 측정될 수 있다. 이값은 일반적으로 외부 섬유 스트레인이 증가함에 따라 감소한다.

<36> 다음과 같은 일정한 외부 섬유 스트레인에서 이소프로판올로 표면 습윤시 파열 시간:

<37> - 0.39%: 1,800 초 초과

<38> - 0.50%: 700 초 초과

<39> 다음과 같은 일정한 외부 섬유 스트레인에서 에탄올/물 혼합물 (70:30)로 표면 습윤시 파열 시간:

<40> - 0.39%: 1,800 초 초과

<41> - 0.50%: 200 초 초과

<42> 표면 경도

<43> 다음과 같은 힘 인가시 테이버(Taber) 스크래치 경도:

<44> 0.7 N: 감지되는 표면 손상 없음,

<45> 1.5 N: 2.0  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 1.6  $\mu\text{m}$  미만,

<46> 3.0 N: 6  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 5  $\mu\text{m}$  미만,

<47> 표면 광택도

<48> R(60° ): 48% 초과, 바람직하게는 50% 초과

<49> 성분들의 정량적 비율

<50> 성분들의 정량적 비율은 다음과 같으며, 총 100 중량%이다:

<51> 성분 (a): 25 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%, 특히 45 중량% 내지 57 중량%,

<52> 성분 (b): 7 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 7 중량% 내지 20 중량%, 및

<53> 성분 (c) 및/또는 (d): 10 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 12 중량% 내지 44 중량%.

<54> VSP 값이 116 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높은 시험편은 성분 (c)가 30 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 35 중량% 내지 40 중량%로 존재하고, 성분 (d)가 바람직하게는 존재하지 않는 경우에 얻어질 수 있다.

<55> VSP 값이 114 내지 118 $^{\circ}\text{C}$ 로 높은 시험편은 성분 (c) 및 (d)가 둘 다 존재하고, 그것들의 정량적 비가 바람직하게는 성분 (c)가 10 중량% 내지 15 중량%이고, 성분 (d)가 15 중량% 내지 25 중량%로 존재하는 경우에 얻어질 수 있다.

<56> VSP 값이 109 내지 113 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 동시에 고유색이 거의 존재하지 않는 시험편은 성분 (d)가 30 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 33 중량% 내지 38 중량%로 존재하고, 성분 (c)가 바람직하게는 존재하지 않는 경우에 얻어질 수 있다.

<57> 중합체 혼합물은 또한 통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전제를 포함할 수 있다.

<58> 중합체 혼합물의 제조

<59> 중합체 혼합물은 분말, 결정립 또는 바람직하게는 펠렛형일 수 있는 성분들의 건조 블렌딩을 통해 제조될 수 있다.

<60> 중합체 혼합물은 또한 개별 성분들의 용융 및 용융 상태의 혼합, 또는 개별 성분의 건조 프리믹스의 용융을 통해 바로 사용가능한 성형 조성물을 제공하도록 가공될 수 있다. 예를 들어, 이는 일축 또는 이축-스크류 압출기에서 수행될 수 있다. 이어서, 생성된 압출물은 펠렛화될 수 있다. 통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전

제는 바로 부가혼합되거나 최종 사용자에 의해 필요에 따라 후속적으로 첨가될 수 있다.

<61> 성분 (a)

<62> 성분 (a)는 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 55 ml/g 이하, 바람직하게는 50 ml/g 이하, 특히 45 내지 55 ml/g인 것을 특징으로 하는 저분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체이다.

<63> 이는 물 질량 Mw (중량 평균) 95,000 g/mol (Mw은 보정 표준으로서 폴리메틸 메타크릴레이트를 기준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정됨)에 상응할 수 있다. 분자량 Mw은, 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피 또는 광산란법으로 측정할 수 있다[참조: 예를 들어, H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 10, pp. 1 et seq., J. Wiley, 1989].

<64> 성분 (a)는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 이루어진 공중합체이다.

<65> 예를 들어, 적절한 정량적 비율은, 메틸 메타크릴레이트 50 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%; 스티렌 10 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 중량% 내지 18 중량%; 및 말레산 무수물 5 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 12 중량%일 수 있다.

<66> 상응하는 공중합체는 유리 라디칼 중합을 통해 자체 공지된 방식으로 얻어질 수 있다. 예를 들어, EP A 264 590호에는 메틸 메타크릴레이트, 비닐방향족 화합물, 말레산 무수물, 및 적절한 경우, 저급 알킬 아크릴레이트로 이루어진 단량체 혼합물로 구성된 성형 조성물의 제조 방법이 기재되어 있는데, 여기서 중합 공정은 비-중합성 유기 용매의 존재 또는 부재하에서 50 %의 전환율로 수행되고, 중합 공정은 75 내지 150℃의 온도에서 유기 용매의 존재하에 50 % 이상으로부터 80 % 이상의 전환율로 계속된 다음, 저분자량 휘발성 성분이 증발된다.

<67> JP A 60 147 417호에는 내열성이 높은 폴리메타크릴레이트 성형 조성물의 제조 방법을 기재되어 있는데, 여기서 메틸 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및 1종 이상의 비닐방향족 화합물로 이루어진 단량체 혼합물을 용액 중합 또는 벌크 중합에 적절한 중합 반응기내로 공급되어 100 내지 180℃의 온도에서 중합된다. DE-A 44 40 219호에는 또 다른 제조 방법이 기재되어 있다.

<68> 예를 들어, 성분 (a)는, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 6355 g, 스티렌 1271 g 및 말레산 무수물 847 g으로 이루어진 단량체 혼합물을 중합 개시제로서 tert-부틸 퍼네오테카노에이트 1.9 g과 tert-부틸 3,5,5-트리메틸퍼옥시헥사노에이트 0.85 g 및 분자량 조절제로서 2-메르캅토에탄올 19.6 g, 및 팔미트산 4.3 g과 혼합함으로써 제조될 수 있다. 생성된 혼합물은 중합 셀에 충전되어, 예를 들어, 10 분 동안 탈휘발화될 수 있다. 그 후, 혼합물은, 예를 들어, 60℃ 수욕에서 6 시간, 그 다음 55℃ 수욕에서 30 시간 동안 중합될 수 있다. 약 30 시간 후, 중합체 혼합물은 그의 최고온도인 약 126℃에 도달한다. 일단 중합 셀이 수욕으로부터 제거되면, 그 다음 성분 (a)에 상응하는 중합체는 중합 셀에서 약 7 시간 동안, 예를 들어, 117℃의 공기 캐비닛에서 열처리된다.

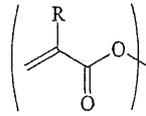
<69> 성분 (b)

<70> 성분 (b)는 가교결합된 폴리(메트)아크릴레이트 기재 내충격 개질제이다. 성분 (b)는 바람직하게는 코어/셸/셸 구조를 갖는다.

<71> 폴리메타크릴레이트 플라스틱용 내충격 개질제는 공지되어 있다. 내충격성 개질된 폴리메타크릴레이트 성형 조성물의 제조 및 구조는, 예를 들어, EP A 0 113 924호, EP A 0 522 351호, EP A 0 465 049호, EP A 0 683 028호 및 US 3,793,402호에 기재되어 있다.

<72> 바람직한 내충격 개질제는 코어-셸-셸 구조를 가지며, 에멀전 중합을 통해 얻어질 수 있는 중합체 입자이다(참조: 예를 들어, EP A 0 113 924호, EP A 0 522 351호, EP A 0 465 049호 및 EP A 0 683 028호). 상기 에멀전 중합체의 전형적인 입자 크기(직경)은 100 내지 600 nm, 바람직하게는 200 내지 500 nm이다. 1개의 코어 및 2개의 셸을 갖는 3층 또는 3상 구조는 다음과 같이 형성될 수 있다. 최내부 (경질) 셸은 실질적으로 메틸 메타크릴레이트, 매우 작은 비율의 에틸 아크릴레이트와 같은 공단량체, 및 예를 들어, 알릴 메타크릴레이트와 같은 일부의 가교제로 이루어질 수 있다. 중앙(연질) 셸은, 예를 들어, 부틸 아크릴레이트와 스티렌으로 이루어질 수 있는 반면, 최외곽 (경질) 셸은 실질적으로 대개 매트릭스 중합체에 해당하여, 매트릭스와의 상용성 및 양호한 결합성을 제공한다.

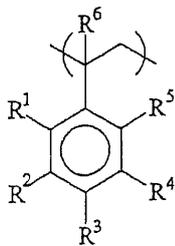
<73> 본 발명의 목적상, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 본 명세서에서 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이 둘의 혼



합물을 나타낸다. 따라서, 이는 화학식 (여기서, R은 수소 또는 메틸 라디칼임)의 기를 하나 이상 갖는 화합물을 포함한다. 이는 특히, 알킬 아크릴레이트 및/또는 알킬 메타크릴레이트를 포함한다.

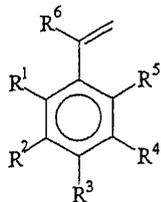
- <74> 코어는 바람직하게는, 각각의 경우, 그의 총 중량을 기준으로 하여,
- <75> A) 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 8개인 알킬 메타크릴레이트 반복 단위 50.0 중량% 내지 99.9 중량%, 유리하게는 60.0 중량% 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 75.0 중량% 내지 99.9 중량%, 특히 바람직하게는 80.0 중량% 내지 99.0 중량%, 특히 85.0 중량% 내지 99.0 중량%,
- <76> B) 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 특히 바람직하게는 1 내지 8, 특히 1 내지 4개인 알킬 아크릴레이트 반복 단위 0.0 중량% 내지 40.0 중량%, 바람직하게는 0.0 중량% 내지 24.9 중량%, 유리하게는 1.0 중량% 내지 29.9 중량%, 특히 1.0 중량% 내지 14.9 중량%,
- <77> C) 가교결합 반복 단위 0.1 중량% 내지 2.0 중량%, 및
- <78> D) 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위 0.0 중량% 내지 8.0 중량%을 포함(여기서, 언급한 중량%의 총합은 100.0 중량%임)한다.

**화학식 I**



- <79>
- <80> 이들 화합물 A), B), C) 및 D)는 당연히 서로 상이하고, 특히 화합물 A) 및 B)는 가교결합 단량체 C)를 전혀 포함하지 않는다.
- <81> 각각의 라디칼 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>5</sup>는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 불소, 염소 또는 브롬, 또는 탄소 원자수가 1 내지 6개인 알킬기이고, 바람직하게는 수소이다. 라디칼 R<sup>6</sup>는 수소 또는 탄소 원자수가 1 내지 6개인 알킬기이고, 바람직하게는 수소이다. 특히 적절한 탄소 원자수가 2 내지 6개인 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실기 및 시클로펜틸 및 시클로헥실기이다.
- <82> 이러한 방식으로 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위는 화학식 (Ia)의 단량체를 중합시켜 얻을 수 있는 반복 구조 단위를 포함한다.

**화학식 Ia**



- <83>
- <84> 화학식 (Ia)의 적절한 단량체는 특히 스티렌, 측쇄에 알킬 치환체를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들어, α-메틸스티렌 및 α-에틸스티렌, 환에 알킬 치환체를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들어, 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로젠화 스티렌, 예를 들어, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌을 포함한다.
- <85> 상기한 알킬 메타크릴레이트 반복 단위 (A)는 메타크릴산의 에스테르를 중합시켜 얻을 수 있는 반복 구조 단위

를 포함한다. 적절한 메타크릴산의 에스테르는 특히, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-옥틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 노닐 메타크릴레이트, 2-메틸옥틸 메타크릴레이트, 2-tert-부틸헵틸 메타크릴레이트, 3-이소프로필헵틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 운데실 메타크릴레이트, 5-메틸운데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-메틸도데실 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 5-메틸트리데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트, 펜타데실 메타크릴레이트, 헥사데실 메타크릴레이트, 2-메틸헥사데실 메타크릴레이트, 헵타데실 메타크릴레이트, 5-이소프로필헵타데실 메타크릴레이트, 5-에틸옥타데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 노나데실 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트, 시클로알킬 메타크릴레이트, 예를 들어, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 3-비닐-2-부틸시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로헵틸 메타크릴레이트, 시클로옥틸 메타크릴레이트, 보르닐 메타크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트를 포함한다.

<86> 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에서, 코어는 그의 총 중량을 기준으로 하여, 메틸 메타크릴레이트 반복 단위를 50 중량% 이상, 유리하게는 60 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 특히 85 중량% 이상 포함한다.

<87> 상기한 알킬 아크릴레이트 반복 단위 (B)는 아크릴산의 에스테르를 중합시켜 얻을 수 있는 반복 구조 단위를 포함한다. 적절한 아크릴산의 에스테르는 특히, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-옥틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 2-메틸옥틸 아크릴레이트, 2-tert-부틸헵틸 아크릴레이트, 3-이소프로필헵틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 운데실 아크릴레이트, 5-메틸운데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-메틸도데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트, 5-메틸트리데실 아크릴레이트, 테트라데실 아크릴레이트, 펜타데실 아크릴레이트, 헥사데실 아크릴레이트, 2-메틸헥사데실 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 5-이소프로필헵타데실 아크릴레이트, 5-에틸옥타데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 노나데실 아크릴레이트, 에이코실 아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트, 예를 들어, 시클로펜틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 3-비닐-2-부틸시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헵틸 아크릴레이트, 시클로옥틸 아크릴레이트, 보르닐 아크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트를 포함한다. 상기한 가교결합 반복 단위 (C)는 가교결합 단량체를 중합시켜 얻을 수 있는 반복 구조 단위를 포함한다. 적절한 가교결합 단량체는 특히, 중합 조건하에서 가교결합을 이룰 수 있는 모든 화합물을 포함한다. 이들은 특히 다음을 포함한다:

<88> (a) 이관능성 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 화학식

<89> 
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
 의 화합물 (여기서 R은 수소 또는 메틸이고, n은 2 이상, 바람직하게는 3 내지 20의 양수임), 특히, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 노난디올, 데칸디올, 및 에이코산

디올의 디(메트)아크릴레이트; 화학식 
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{H})_n-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
 의 화합물 (여기서 R은 수소 또는 메틸이고, n은 1 내지 14의 양수임), 특히, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 도데카에틸렌 글리콜, 테트라데카에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필 글리콜, 및 테트라데카프로필렌 글리콜의 디(메트)아크릴레이트; 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 2,2'-비스[p-(γ-메타크릴옥시-β-히드록시프로폭시)페닐프로판] 또는 비스-GMA, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 분자당 2 내지 10개의 에톡시기를 갖는 2,2'-(4-메타크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판 및 1,2-비스(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로폭시)부탄;

<90> (b) 트리- 또는 다관능성 (메트)아크릴레이트, 특히 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트;

<91> (c) 반응성이 상이한 2 이상의 C-C 이중결합을 갖는 그래프트 가교제, 특히 알릴 메타크릴레이트 및 알릴 아크릴레이트;

<92> (d) 방향족 가교제, 특히 1,2-디비닐벤젠, 1,3-디비닐벤젠 및 1,4-디비닐벤젠.

<93> 코어의 구성성분 A) 내지 D)의 중량 비율의 선택 방법은 바람직하게는 코어의 유리 전이 온도 Tg가 10°C 이상, 바람직하게는 30°C 이상이 되도록 하는 것이다. 여기서, 중합체의 유리 전이 온도 Tg는 시차 주사 열량계(DS

C)에 의해 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 유리 전이 온도 Tg는 또한 문헌[Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, p. 123 (1956)]에 따라 폭스식(Fox equation)으로 근사치를 계산할 수도 있다:

**수학식 1**

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

<94>

<95>

상기 식에서,  $x_n$ 은 단량체 n의 중량비(중량%/100)이고,  $T_{g_n}$ 은 단량체 n의 단독중합체의 유리 전이 온도(켈빈, K)이다. 당업자는 추가의 유용한 정보를 가장 일반적으로 접하는 단독중합체에 대한 Tg 값이 제시되어 있는 문헌[Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975)]으로부터 얻을 수 있다.

<96>

본 발명의 코어-셸-셸 입자의 **제1 셸**의 유리 전이 온도는 30°C 미만, 바람직하게는 10°C 미만, 특히 0 내지 -75°C이다. 본 발명에서 중합체의 유리 전이 온도 Tg는 상기한 바와 같이, 시차 주사 열량계(DSC)로 측정하고/하거나 폭스식에 의하여 근사치를 계산할 수 있다.

<97>

제1 셸은 그의 총 중량을 기준으로 하여, 하기 구성성분을 포함한다:

<98>

E) (메트)아크릴레이트 반복 단위 92.0 중량% 내지 98.0 중량%, 및

<99>

F) 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위 2.0 중량% 내지 8.0 중량% (여기서, 총 중량%는 100 중량%임).

<100>

본 발명의 매우 특히 바람직한 실시태양의 목적상, 제1 셸은 다음을 포함한다:

<101>

E-1) 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 3 내지 8개인 알킬 아크릴레이트 반복 단위 및/또는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 7 내지 14개인 알킬 메타크릴레이트 반복 단위, 특히 부틸 아크릴레이트 반복 단위 및/또는 도데실 메타크릴레이트 반복 단위 90.0 중량% 내지 97.9 중량%,

<102>

E-2) 가교결합 반복 단위 0.1 중량% 내지 2.0 중량%, 및

<103>

F) 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위 2.0 중량% 내지 8.0 중량% (여기서, 중량부는 바람직하게는 총 100.0 중량부임).

<104>

이들 화합물 E-1), E-2) 및 F)는 당연히 서로 상이하고, 특히 화합물 E-1)는 가교결합 단량체 E-2)를 전혀 포함하지 않는다.

<105>

**제2 셸**은 그의 총 중량을 기준으로 하여, (메트)아크릴레이트 반복 단위 75 중량% 이상을 포함한다. 바람직하게는 다음을 함유한다:

<106>

G) 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 8개인 알킬 메타크릴레이트 반복 단위 50.0 중량% 내지 100.0 중량%, 유리하게는 60.0 중량% 내지 100.0 중량%, 특히 바람직하게는 75.0 중량% 내지 100.0 중량%, 특히 85.0 중량% 내지 99.5 중량%,

<107>

H) 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 특히 1 내지 8개인 알킬 아크릴레이트 반복 단위 0.0 중량% 내지 40.0 중량%, 바람직하게는 0.0 중량% 내지 25.0 중량%, 특히 0.1 중량% 내지 15.0 중량%,

<108>

I) 화학식 (I)의 스티렌계 반복 단위 0.0 중량% 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.0 중량% 내지 8.0 중량% (여기서, 언급한 총 중량%는 바람직하게는 100.0 중량%임).

<109>

본 발명의 특히 바람직한 실시태양에서, 제2 셸은 그의 총 중량을 기준으로 하여, 메틸 메타크릴레이트 반복 단위 50 중량% 이상, 유리하게는 60 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 특히 85 중량% 이상을 포함한다.

<110>

또한, 제2 셸의 구성성분 선택 방법은 유리하게는 제2 셸의 유리 전이 온도 Tg가 10°C 이상, 바람직하게는 30°C 이상이 되도록 하는 것이다. 본 명세서에서 중합체의 유리 전이 온도 Tg는 상기한 바와 같이 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정하고/거나 폭스식에 의하여 근사치를 계산할 수 있다.

<111>

입자의 제2 셸을 포함하여 코어-셸 입자의 전체 반경은 160 초과 내지 260 nm, 바람직하게는 170 내지 255 nm, 특히 175 내지 250 nm이다. 이 전체 반경은 쿨터(Coulter)법으로 측정된다. 입자 크기 측정에 대한 문헌으로부터 공지된 당해 방법은 입자가 좁은 측정 개구를 통과할 때 특징적인 방식으로 변화하는 전기 저항의 측정을 기본으로 한다. 보다 상세한 내용은, 예를 들어, 문헌[Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995)]에서

찾을 수 있다.

- <112> 본 발명의 목적상, 또한, 각각의 경우, 이의 총 중량을 기준으로 하여,
- <113> i) 코어의 비율이 5.0 중량% 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 15.0 중량% 내지 50.0 중량%, 유리하게는 25.0 중량% 내지 45.0 중량%, 특히 30.0 중량% 내지 40.0 중량%이고,
- <114> ii) 제1 셸의 비율이 20.0 중량% 내지 75.0 중량%, 바람직하게는 30.0 중량% 내지 60.0 중량%, 유리하게는 35.0 중량% 내지 55.0 중량%, 특히 40.0 중량% 내지 50 중량%이고,
- <115> iii) 제2 셸의 비율이 0.0 중량% 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 5.0 중량% 내지 40.0 중량%, 유리하게는 10.0 중량% 내지 30.0 중량%, 특히 15.0 중량% 내지 25.0 중량% (여기서, 총 중량%는 바람직하게는 100.0 중량% 임)인 경우, 특히 유리한 것으로 입증되었다.
- <116> 본 발명의 코어-셸 입자는 자체 공지된 방법, 예를 들어, 단단계 에멀전 중합에 의해 제조될 수 있다. 이는 유리하게는 물 및 유화제를 사용하여 초기 충전물을 형성하는 방법을 사용한다. 이러한 초기 충전물은 바람직하게는 물 90.00 내지 99.99 중량부 및 유화제 0.01 내지 10.00 중량부 (여기서, 언급된 총 중량부는 유리하게는 100.00 중량부임)를 포함한다.
- <117> 이어서, 다음 순서를 상기 초기 충전물에 단계적으로 적용한다.
- <118> b) 코어에 대한 단량체를 목적하는 비율로 가하고, 각각의 경우, 그들의 총 중량을 기준으로 하여, 85.0 중량% 이상, 바람직하게는 90.0 중량% 이상, 유리하게는 95.0 중량% 이상, 특히 99 중량% 이상의 전환율로 중합시키고,
- <119> c) 제1 셸에 대한 단량체를 목적하는 비율로 가하고, 각각의 경우, 그들의 총 중량을 기준으로 하여, 85.0 중량% 이상, 바람직하게는 90.0 중량% 이상, 유리하게는 95.0 중량% 이상, 특히 99 중량% 이상의 전환율로 중합시키고,
- <120> d) 적절한 경우, 제2 셸에 대한 단량체를 목적하는 비율로 가하고, 각각의 경우, 그들의 총 중량을 기준으로 하여, 85.0 중량% 이상, 바람직하게는 90.0 중량% 이상, 유리하게는 95.0 중량% 이상, 특히 99 중량% 이상의 전환율로 중합시킨다.
- <121> 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 "중합체"는 분자량이 단량체로 알려진 각각의 출발 화합물 A) 내지 I)의 10배 이상인 화합물이다.
- <122> 각 단계로의 중합 반응 공정은 공지된 방법, 예를 들어, 중량 측정 또는 기체 크로마토그래피로 모니터링할 수 있다.
- <123> 본 발명에 따르면, 단계 b) 내지 d)에서 중합은 0 내지 120°C, 바람직하게는 30 내지 100°C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <124> 본 발명에서 매우 특히 유리한 것으로 입증된 중합 온도는 60°C 초과 90°C 미만, 유리하게는 70°C 초과 85°C 미만, 바람직하게는 75°C 초과 85°C 미만이다.
- <125> 중합은 에멀전 중합에서 일반적으로 사용되는 개시제를 사용하여 개시한다. 적절한 유기 개시제의 예로는 히드로퍼옥시드, 예컨대 tert-부틸 히드로퍼옥시드 또는 쿠멘 히드로퍼옥시드가 있다. 적절한 무기 개시제는 과산화수소 및 퍼옥소이황산의 알칼리 금속 및 암모늄염, 특히 나트륨 퍼옥소디술페이트 및 칼륨 퍼옥소디술페이트이다. 적절한 산화환원 개시제 시스템은, 예를 들어, 3급 아민과 과산화물 또는 나트륨 디술파이트 및 알칼리 금속 및 암모늄의 퍼옥소디술페이트, 특히 나트륨 퍼옥소디술페이트 및 칼륨 퍼옥소 디술페이트, 또는 특히 바람직하게는 과산화물과의 조합이다. 보다 상세한 내용은 기술 문헌, 특히, 문헌[H. Rauch-Puntigam, Th. Volker, "Acryl- und Methacrylverbindungen"[Acrylic and methacrylic compounds], Springer, Heidelberg, 1967; Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol. 1, pp.386 et seq., J. Wiley, New York, 1978]에서 찾을 수 있다. 본 발명의 목적상, 유기 및/또는 무기 개시제의 사용이 특히 바람직하다
- <126> 상기한 개시제는 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 그것들의 사용량은 각각의 단계에 대한 단량체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 중량% 이다. 중합하는 동안 또는 다양한 중합 온도에서 일정한 유리 라디칼의 공급을 유지하기 위하여, 상이한 반감기를 갖는 다양한 중합 개시제들의 혼합물을 사용하여 중합을 수행하는 것 또한 가능하고 바람직하다.

- <127> 반응 혼합물은 바람직하게는 유화제 및/또는 보호 콜로이드에 의해 안정화된다. 저분산 점도를 얻기 위하여 유화제로 안정화시키는 것이 바람직하다. 유화제의 총량은 단량체 A) 내지 I)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 3 중량% 이다. 특히 적절한 유화제는 음이온성 또는 비이온성 유화제 또는 그들의 혼합물이며, 특히 다음과 같다:
- <128> - 알킬 술페이트, 바람직하게는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 18개인 알킬 술페이트, 및 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 18개이고, 1 내지 50개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 알킬 및 알킬-아릴 에테르 술페이트;
- <129> - 술포네이트, 바람직하게는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 18개인 알킬술포네이트, 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 18개인 알킬아릴술포네이트, 술포숙신산과 1가 알코올의 에스테르 및 반에스테르 또는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 4 내지 15개인 알킬페놀 (적절한 경우, 이러한 알코올 또는 알킬페놀은 1 내지 40개의 에틸렌 옥시드 단위로 에톡시화시킬 수도 있다);
- <130> - 인산의 부분 에스테르 및 그의 알칼리 금속염 및 암모늄염, 바람직하게는 각각 알킬 및 알킬-아릴 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 20개이고, 1 내지 5개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 알킬 및 알킬-아릴 포스페이트;
- <131> - 알킬 폴리글리콜 에테르, 바람직하게는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 20개이고, 8 내지 40개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 알킬 폴리글리콜 에테르;
- <132> - 알킬-아릴 폴리글리콜 에테르, 바람직하게는 각각 알킬 및 알킬-아릴 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 20개이고, 8 내지 40개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 알킬-아릴 폴리글리콜 에테르;
- <133> - 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체, 유리하게는 각각 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위를 8 내지 40개 갖는 블록 공중합체이다.
- <134> 본 발명에 따라, 음이온성 유화제 및 비이온성 유화제로 이루어진 혼합물이 바람직하다. 본 발명에서 매우 특히 성공적인 것으로 입증된 혼합물은 음이온성 유화제로서 술포숙신산과 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 4 내지 15개인 1가 알코올 또는 알킬페놀의 에스테르 또는 반에스테르, 및 비이온성 유화제로서 알킬 폴리글리콜 에테르, 바람직하게는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 8 내지 20개이고, 8 내지 40개의 에틸렌 옥시드 단위를 갖는 알킬 폴리글리콜 에테르가 8:1 내지 1:8의 중량비로 이루어진 혼합물이다.
- <135> 적절한 경우, 유화제는 또한 보호 콜로이드와의 혼합물에 사용될 수 있다. 적절한 보호 콜로이드는, 특히, 부분 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 카르복시-, 메틸-, 히드록시에틸-, 히드록시프로필셀룰로스, 전분, 단백질, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리비닐술포산, 멜라민-포름알데히드술포네이트, 나프탈렌-포름알데히드술포네이트, 스티렌-말레산 공중합체 및 비닐 에테르-말레산 공중합체를 포함한다. 보호 콜로이드를 사용하는 경우, 그 사용량은 단량체 A) 내지 I)의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 중량% 이다. 보호 콜로이드는 중합 개시 전에 초기 충전물을 형성시키는데 사용될 수 있거나 계량 첨가될 수 있다.
- <136> 개시제는 중합 개시 전에 초기 충전물을 형성시키는데 사용될 수 있거나 계량 첨가될 수 있다. 또한, 개시제의 일부를 사용하여 초기 충전물을 형성시키고, 그 나머지를 계량 첨가할 수도 있다.
- <137> 중합은 바람직하게는 반응 혼합물을 중합온도로 가열하고, 개시제를 계량 첨가하고, 바람직하게는 수용액 중에서 개시된다. 유화제 및 단량체 공급물은 개별적이거나 혼합물의 형태일 수 있다. 유화제 및 단량체로 이루어진 혼합물을 계량 첨가하는 경우, 유화제 및 단량체를 중합 반응기의 상류에 설치된 혼합기에서 예비혼합시키는 공정이 포함된다. 초기 충전물을 형성하는데 사용되지 않는 유화제 잔여물 및 단량체 잔여물을 중합 개시 후에 서로 개별적으로 계량 첨가하는 것이 바람직하다. 공급은 바람직하게는 중합을 개시한지 15 내지 35분 후에 시작한다.
- <138> 본 발명의 목적상, 또한, 초기 충전물이 바람직하게는 알킬 (메트)아크릴레이트의 중합에 의해 얻을 수 있고, 더욱이 유리하게는 입자 반경이 3.0 내지 20.0 nm인 "씨드 라텍스(seed latex)"로 공지된 것을 포함하는 것이 특히 유리하다. 이러한 작은 반경은 셸이 씨드 라텍스 주위에 형성되는, 씨드 라텍스로 정의된 중합을 수행하고, 생성된 입자의 반경을 코울터법으로 측정 한 후에 계산될 수 있다. 문헌으로부터 공지된 이러한 입자 크기 측정 방법은 입자가 좁은 측정 개구를 통과할 때 특징적인 방식으로 변화하는 전기 저항의 측정을 기본으로 한다. 보다 상세한 내용은, 예를 들어, 문헌[Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995)]에서 찾을 수 있다.

- <139> 실제 코어의 단량체 성분, 즉, 제1 조성물을 바람직하게는 새로운 입자가 형성되지 않도록 하는 조건하에 씨드 라텍스에 가한다. 그 결과, 공정의 제1 단계에서 형성된 중합체가 씨드 라텍스 주위의 셸의 형태로 축적된다. 유사하게, 제1 셸 물질의 단량체 구성성분(제2 조성물)을 새로운 입자가 형성되지 않도록 하는 조건하에 에멀전 중합체에 가한다. 그 결과, 제2 단계에서 형성된 중합체가 기존의 코어 주위의 셸의 형태로 축적된다. 이러한 공정은 각각의 추가 셸에 대하여 적절하게 반복된다.
- <140> 본 발명의 다른 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 코어-셸 입자는 씨드 라텍스 대신에 장쇄 지방족 알코올, 바람직하게는 탄소 원자수 12 내지 20개의 유화된 알코올을 사용하여 초기 충전물을 형성하는 에멀전 중합 공정에 의해 얻어진다. 이 공정의 바람직한 실시태양에서, 사용되는 장쇄 지방족 알코올은 스테아릴 알코올을 포함한다. 상기한 공정과 유사하게, 코어-셸 구조는 새로운 입자가 형성되지 않도록 하면서 상응하는 단량체를 단계적으로 가하고 중합시켜 얻어진다. 당업자는 중합 공정에 대한 보다 상세한 내용을 특허 명세서 DE 3343766호, DE 3210891호, DE 2850105호, DE 2742178호 및 DE 3701579호에서 찾을 수 있다.
- <141> 그러나, 본 발명의 목적상, 특정 공정과 관계없이, 제2 및 제3 단량체 혼합물을 소비에 의해 필요한 만큼 계량 첨가하는 것이 매우 특히 유리한 것으로 입증되었다.
- <142> 특히, 제2 셸의 (공)중합체의 쇠 길이는 단량체 또는 단량체 혼합물을 분자량 조절제, 예를 들어, 특히 이러한 목적으로 공지된 메르캅탄, 예를 들어, n-부틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, 2-메르캅토에탄올 또는 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨 테트라티오글리콜레이트 존재하에 중합시켜 조절할 수 있으며, 분자량 조절제의 사용량은 일반적으로 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 중량%이다[참고: 예를 들어, H. Rauch-Puntigam, Th. Volker, "Acryl- und Methacrylverbindungen"[Acrylic and methacrylic compounds], Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Vol. XIV/1. p. 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961; Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol. 1, pp. 296 et seq., J. Wiley, New York, 1978]. 사용되는 분자량 조절제는 바람직하게는 n-도데실 메르캅탄을 포함한다.
- <143> 중합이 종료된 후, 잔여 단량체를 제거하기 위하여 공지된 방법, 예를 들어, 개시된 후중합을 사용하여 후중합을 수행할 수 있다.
- <144> 본 발명의 방법은 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 50 중량%를 초과하는 높은 고형분 함량을 갖는 수성 분산액의 제조에 특히 적절하므로, 모든 물질의 상대적 비율의 선택 방법은 단량체의 총 중량이 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 50.0 중량% 초과, 유리하게는 51.0 중량% 초과, 바람직하게는 52.0 중량% 초과하도록 하는 것이 유리하다. 이와 관련하여 고려되는 단량체 이외의 물질에는, 사용되는 다른 물질 모두, 예를 들어, 물, 유화제, 개시제, 적절한 경우, 조절제 및 보호 콜로이드 등도 포함된다.
- <145> 본 발명의 방법으로 얻을 수 있는 수성 분산액은 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5.0 중량% 미만, 유리하게는 3.0 중량% 미만, 특히 1.5 중량% 미만인 낮은 응집물 함량을 특징으로 한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에서, 수성 분산액은 그의 총 중량을 기준으로 하여, 응집물을 1.0 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 유리하게는 0.25 중량% 미만, 특히 0.10 중량% 미만으로 포함한다.
- <146> 이와 관련하여, 용어 "응집물"은 바람직하게는 분산액을 유리하게는 0.90 DIN 4188호 필터 직물을 고정시킨 필터 러플을 통해 여과시킬 경우, 여과제거될 수 있는, 수불용성 성분을 의미한다.
- <147> 본 발명의 코어-셸 입자는, 예를 들어, 분무 건조, 냉동 응집에 의하거나, 전해질 첨가로 침전시키거나, 기계적 또는 열적 응력에 노출시켜 분산액으로부터 수득할 수 있으며, 후자의 방법은 DE 27 50 682 A1호 또는 US 4110 843호에 따른 배기(vented) 압출기에 의해 수행할 수 있다. 분무 건조 공정이 가장 일반적으로 사용되지만, 언급한 기타의 공정은 중합체로부터 수용성 중합 보조제를 적어도 일부 분리하는 잇점이 있다.
- <148> **성분 (c)**
- <149> 성분 (c)는 단독으로 또는 성분 (d)와 함께 존재할 수 있는 임의의 성분이다.
- <150> 성분 (c)는 단량체 구성에 관하여 성분 (a)와 동일할 수 있다. 제조는 중합 파라미터가 비교적 고분자량 중합체를 얻도록 선택되는 점을 제외하고는 실질적으로 유사하게 수행될 수 있다. 이는, 예를 들어, 분자량 조절제의 사용량을 감소시킴으로써 이를 수 있다.
- <151> 성분 (c)는 25°C에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 65 ml/g 이상, 바람직하게는 68 내지 75ml/g인 것을 특징으로 하는 비교적 고분자량 (메트)아크릴레이트 (공)중합체이다. 예를 들어, 플렉시글라스

(Plexiglas)<sup>®</sup> hw 55 성형 조성물 (제조사: Rohm GmbH & Co. KG)을 사용하는 것이 가능하다.

- <152> 이는 몰 질량 Mw (중량 평균) 160,000 g/mol에 상응할 수 있다(Mw는 보정 표준으로서 폴리메틸 메타크릴레이트를 기준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정됨). 분자량 Mw은, 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피 또는 광산란법으로 측정될 수 있다[참조: 예를 들어, H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 10, pp. 1 et seq., J. Wiley, 1989].
- <153> 성분 (c)는 단량체 구성에 관하여 성분 (a)와 동일할 수 있다. 성분 (c)는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 말레산 무수물로 이루어진 공중합체이다.
- <154> 적절한 정량적 비율은, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 50 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 80 중량%; 스티렌 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 중량% 내지 18 중량%; 및 말레산 무수물 5 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 12 중량%일 수 있다.
- <155> **성분 (d)**
- <156> 성분 (d)는 단독으로 사용되거나 성분(c)와 함께 사용될 수 있는 임의의 성분이다.
- <157> 성분 (d)는 25℃에서 클로로포름 중 용액 점도(ISO 1628 - 제6부)가 50 내지 55 ml/g, 바람직하게는 52 내지 54 ml/g인 것을 특징으로 하는, 성분 (a)가 아닌 (메트)아크릴레이트 (공)중합체이다. 예를 들어, 플렉시글라스(Plexiglas)<sup>®</sup> 8 n 성형 조성물 (제조사: Rohm GmbH & Co. KG) 또는 성형 조성물을 사용하는 것이 가능하다.
- <158> 이는 몰 질량 Mw (중량 평균) 80,000 내지 200,000 (g/mol), 바람직하게는 100,000 내지 150,000 (g/mol)에 상응할 수 있다. 분자량 Mw은, 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피 또는 광산란법으로 측정될 수 있다[참조: 예를 들어, B.H.F.Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 10, pp. 1 et seq., J. Wiley, 1989].
- <159> 성분 (d)는 메틸 메타크릴레이트 80 중량% 이상 및, 적절한 경우, 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 다른 단량체 20 중량% 이하로 이루어진 단독중합체 또는 공중합체이다. 성분 (d)는 유리 라디칼 경로에 의해 중합된 메틸 메타크릴레이트 단위 80 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 99.5 중량%, 및, 적절한 경우, 유리 라디칼 중합할 수 있는 다른 공단량체, 예를 들어, C1-C4-알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 부틸 아크릴레이트 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%로 이루어진다. 매트릭스의 평균 몰 질량 Mw은 바람직하게는 90,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 특히 100,000 g/mol 내지 150,000 g/mol이다.
- <160> 성분 (d)는 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 95 중량% 내지 99.5 중량% 및 메틸 아크릴레이트 0.5 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 4 중량%로 이루어진 공중합체이다.
- <161> 성분 (d)는 비켓 연화점(VSP, ISO 306-B50)이 107℃ 이상, 바람직하게는 108 내지 114℃일 수 있다. 용융 지수 (MVR, ISO 1133, 230℃/3.8kg)는, 예를 들어, 2.5 cm<sup>3</sup>/10분 이상일 수 있다.
- <162> **통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전제**
- <163> 중합체 혼합물은 또한 자체 공지된 방식으로 통상적인 첨가제, 보조제 및/또는 충전제, 예를 들어, 열안정화제, UV 안정화제, UV 흡수제, 향산화제를 포함할 수 있다.
- <164> 사출 성형 공정에 있어서, 윤활제 또는 금형-이형제는 특히 중요하며, 이로써 혼합물의 사출 금형에 대한 접촉 가능성을 완전히 방지하거나 감소시킬 수 있다.
- <165> 따라서, 사용될 수 있는 보조제는, 예를 들어, 탄소 원자수 20개 미만, 바람직하게는 16 내지 18개의 포화 지방산기 또는 탄소 원자수 20개 미만, 바람직하게는 16 내지 18개의 포화 지방 알코올기로부터 선택되는 윤활제이다. 중합체 혼합물을 기준으로 하여, 0.25중량% 이하, 예를 들어, 0.05 내지 0.2 중량%의 매우 작은 정량적 비율이 바람직하다.
- <166> 적절한 물질의 예로는 스테아르산, 팔미트산, 스테아르산과 팔미트산의 공업용 혼합물이 있다. 기타 적절한 물질의 예로는 n-헥사데칸올, n-옥타데칸올 및 n-헥사데칸올과 n-옥타데칸올로 이루어진 공업용 혼합물이 있다.
- <167> 스테아릴 알코올이 특히 바람직한 윤활제 또는 금형-이형제이다.

- <168> **사출 성형물**
- <169> 본 발명의 중합체 혼합물은 그 자체로 공지된 방식으로 사출 성형 공정에서 상응하는 사출 성형물을 제조하는데 사용될 수 있다.
- <170> **용도**
- <171> 중합체 혼합물은 하기의 특성을 갖는 사출 성형물을 제조하는데 사용될 수 있다:
- <172> - 인장 모듈러스 (ISO 527)가 2,500 MPa 이상, 바람직하게는 2,600 MPa 이상, 특히 바람직하게는 2,700 MPa이고,
- <173> - 비켓 연화점(VSP, ISO 306-B50)이 110℃ 이상, 바람직하게는 111℃ 이상, 특히 112℃ 이상, 예를 들어, 110 내지 125℃이고,
- <174> - 내충격성 (IR, ISO 179, 모서리 방향)이 30 kJ/m<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 40 kJ/m<sup>2</sup> 이상이고,
- <175> - 용융 지수 (MVR, ISO 1133, 230℃/3.8 kg)가 1.0 cm<sup>3</sup>/10 분 이상, 바람직하게는 1.5 cm<sup>3</sup>/10 분 이상.
- <176> 사출 성형물은 가정용 장치, 통신용 장치, 취미용 장치 또는 스포츠용 장치의 부품, 또는 자동차, 선박 또는 항공기를 구성하는 차체 부품 또는 차체 부품의 일부로서 사용될 수 있다. 자동차의 차체 부품 또는 차체 부품의 일부의 전형적인 예로는 스포일러(spoiler), 패널, 지붕 모듈 또는 외장 거울 등이 있다.
- <177> **본 발명의 유리한 효과**
- <178> 본 발명의 중합체 혼합물 또는 본 발명의 성형 조성물은, 예를 들어, 자동차 외장 부품에 대한 요건과 같이 엄격한 재료 요건을 충족하는 성형물, 특히 사출 성형물을 제조하는데 사용될 수 있다. 특히 중요한 4가지 요건, 즉, 인장 모듈러스, 비켓 연화점, 내충격성 및 용융 지수는 가공 및 사용을 위한 적절한 값으로 본 발명에서 동시에 성공적으로 충족된다. 특히, 양호한 유동성은 부품의 형상이 정교한 경우에도, 사출 성형에서 요구되는 가공성을 제공한다. 놀랍게도, 본 발명에서 높은 인성, 높은 내후성 및 높은 내열성을 동시에 갖는 사출 성형물을 얻을 수 있다. 또한, 다수의 기타 바람직한 특성, 예를 들어, 내약품성, 황변지수 및 고유색이 매우 만족스럽게 달성된다. 특성 프로파일은 성분 (a) 내지 성분 (d)의 혼합비로 특정 경우의 요건에 따라 개별적으로 조절될 수 있다.

**실시예**

- <179> **성분 (a)의 제조:**
- <180> 메틸 메타크릴레이트 6355 g, 스티렌 1271 g 및 말레산 무수물 847 g로 이루어진 단량체 혼합물을 중합 개시제로서 tert-부틸 퍼네오데카노에이트 1.9 g 및 tert-부틸 3,5,5-트리메틸퍼옥시헥사노에이트 0.85 g, 및 분자량 조절제로서 2-메르캅토에탄올 19.6 g, 및 팔미트산 4.3 g로 처리하였다. 생성된 혼합물을 중합 셀에 충전시켜, 10 분 동안 탈휘발시켰다. 이어서, 60℃ 수욕에서 6 시간 동안, 그 다음, 55℃ 수욕에서 30 시간 동안 중합시켰다. 약 30 시간 후, 중합 혼합물은 그의 최고 온도인 126℃에 도달하였다. 일단 중합 셀을 수욕으로부터 제거하고, 중합체를 117℃의 공기 캐비닛에서 추가로 7 시간 동안 중합 셀내에서 열처리하였다.
- <181> 생성된 공중합체는 투명하고, 거의 무색이며 V.N. (ISO 1628-6에 따른 용액 점도, 25℃, 클로로포름)이 48.7 ml/g 이었다. 공중합체의 유동성은 ISO 1133에 따라 230℃, 3.8 kg에서 MVR = 3.27 cm<sup>3</sup>/10 분으로 측정되었다.
- <182> 성분 (a)는 메틸 메타크릴레이트 75 중량%, 스티렌 15 중량% 및 말레산 무수물 10 중량%로 이루어진 상기한 공중합체이다.
- <183> 성분 (b) 는 다음과 같이 제조하였다:
- <184> 하기의 코어-셸-셸 입자는 하기의 일반적인 제조 명세서에 따라 에멀전 중합으로 제조하였다. 표 1에 기재된 에멀전 I 내지 III을 본 발명에서 사용하였다.
- <185> 물 19.416 kg을 83℃ (내부 탱크 온도)의 중합 탱크에서 초기 충전물로서 사용하였다. 나트륨 카르보네이트 16.2 g 및 씨드 라텍스 73 g을 가하였다. 그 다음, 에멀전 I을 1 시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 에멀전 I의 공급 종료 10분 후, 에멀전 II를 약 2 시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 에멀전 II의 공급 종료 약 90분 후, 에멀

전 III을 약 1 시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 에멀전 III의 공급 종료 30분 후, 혼합물을 30℃로 냉각시켰다.

<186> 코어-셸 입자를 분리하기 위하여, 분산액을 2 일에 걸쳐 -20℃에서 동결시킨 다음, 다시 해동시키고 응집된 분산액을 필터 직물로 분리해냈다. 고형분을 50 ℃의 건조 캐비넷 속에서 건조시켰다 (기간: 약 3 일).

<187> 코어-셸 입자의 크기는 코울터 N4 장비를 사용하여 측정할 경우 234 nm 이었고, 당해 측정치는 분산액 중 입자에 관한 것이다.

**표 1**

각각의 에멀전의 조성(모든 데이터의 단위는 g이다)

<188>

<b>에멀전 I</b>	
물	8109.65
과황산나트륨	8.24
에어로졸 OT 75	65.88
메틸 메타크릴레이트	14 216.72
에틸 아크릴레이트	593.6
알릴 메타크릴레이트	29.68
<b>에멀전 II</b>	
물	7081.18
과황산나트륨	18.59
에어로졸 OT 75	84.71
부틸 아크릴레이트	17 744.4
스티렌	954
알릴 메타크릴레이트	381.6
<b>에멀전 III</b>	
물	2992.59
과황산나트륨	8.24
에어로졸 OT 75	10.59
메틸 메타크릴레이트	7632
에틸 아크릴레이트	848

<189>

<190> 사용된 성분 (c)는 메틸 메타크릴레이트 75 중량%, 스티렌 15 중량% 및 말레산 무수물 10 중량%로 이루어진, 25℃에서 클로로포름 중 ISO 1628-6에 따른 용액 점도수가 68 ml/g인 시판되는 공중합체를 포함하였다.

<191> 사용된 성분 (d)는 메틸 메타크릴레이트 99 중량%, 메틸 아크릴레이트 1 중량%로 이루어진, 25℃에서 클로로포름 중 (ISO 1628 - 제6부) 용액 점도가 약 52 내지 54 ml/g인 시판되는 공중합체를 포함하였다.

<192> **본 발명의 실시예 1 내지 3**

<193> 실시예 1:

<194> 하기 성분으로 이루어진 중합체 혼합물:

<195> 성분 (a): 50 중량%

<196> 성분 (b): 15.6 중량%

<197> 성분 (c): -

<198> 성분 (d): 34.4 중량%

<199> 윤활제 : 스테아릴 알코올 0.1 중량% (성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함)

<200> 실시예 2:

<201> 하기 성분으로 이루어진 중합체 혼합물:

<202> 성분 (a): 50 중량%

<203> 성분 (b): 13 중량%

- <204> 성분 (c): 37 중량%
- <205> 성분 (d): -
- <206> 유효제 : 스테아릴 알코올 0.2 중량% (성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함)
- <207> 실시예 3:
- <208> 하기 성분으로 이루어진 중합체 혼합물:
- <209> 성분 (a): 52 중량%
- <210> 성분 (b): 9 중량%
- <211> 성분 (c): 39 중량%
- <212> 성분 (d): -
- <213> 유효제 : 스테아릴 알코올 0.2 중량% (성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함)
- <214> **비교 실시예 (비교 실시예 4-5)**
- <215> 비교 실시예 4:
- <216> 하기 성분으로 이루어진 중합체 혼합물:
- <217> 성분 (a): 48 중량%
- <218> 메타블렌(Metablen) IR441: 19 중량% (내충격 개질제, 제조사:Mitsubishi)
- <219> 성분 (d): 33 중량%
- <220> 유효제 : 스테아릴 알코올 0.1 중량% (성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함)
- <221> 비교 실시예 5:
- <222> 하기 성분으로 이루어진 중합체 혼합물:
- <223> 성분 (a): 50 중량%
- <224> 메타블렌(Metablen) IR441: 13 중량%
- <225> 성분 (c): 37 중량%
- <226> 성분 (d): -
- <227> 유효제 : 스테아릴 알코올 0.2 중량% (성분 (a) 내지 (d)의 전체를 기준으로 함)

**표 2**

성질	본 발명의 실시예 1	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3	비교 실시예 4	비교 실시예 5
VSP (°C)	112.1	118.76	119.9	109.2	116.1
IR [kJ/m <sup>2</sup> ]	63	68	57	34.4	16.1
MVR [cm <sup>3</sup> /10 분 ]	3.0	1.5	1.9	3.3	2.2

- <228>
- <229> 상기 결과는 본 발명의 내충격 개질제의 상대적으로 작은 내충격 개질제 농도에서 내충격성 (IR)이 보다 크고, 비켓 연화점(VSP)이 상승된다는 것을 나타낸다.