(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 283/08

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0185667
(24) 등록일자 1998년12월28일

(21) 출원번호 10-1990-0009013
(22) 출원일자 1990년06월19일
(65) 공개번호 특1991-0000926
(43) 공개일자 1991년01월30일

(30) 우선권주장 89144703 1989년06월23일 네덜란드(NL)
9001975.3 1990년01월29일 네덜란드(NL)

(73) 특허권자 셀 인터나쇼 나아레 레사아치 마아츠 샤피 비이부이 오노 알버어스
네덜란드왕국 헤이그시 엔엘-2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 라우렌티우스 니콜라스 이다 후베르투스 넬리쎈
네덜란드왕국 아인트호벤 5612 에이제트 덴도레히 2
게라르두스 요하네스 마리아드 코닝
네덜란드왕국 아인트호벤 5612 에이제트 덴도레히 2
요 하네스 마리아 지예데르 벨트
네덜란드왕국 브레다 4825 비이쥐 린돈크 25

(74) 대리인 차윤근, 차순영

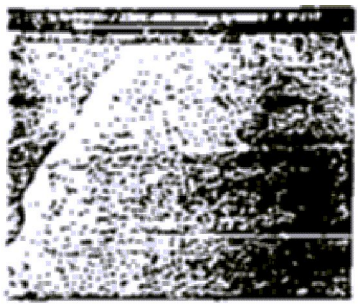
심사관 : 조성신

(54) 폴리(알케닐 치환 방향족) 및 탄성체 함유의 중합체 조성물 및 그 제조 방법

요약

내용없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

폴리(알케닐 치환 방향족) 및 탄성체 함유의 중합체 조성물 및 그 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 및 제2도는 본 발명에 따라 수득된 조성물의 전자 현미경 사진.

제3도는 종래의 기계적 혼합에 의해 수득된 조성물의 전자 현미경 사진.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 폴리(알케닐 치환 방향족) 및 탄성체 함유 중합체 조성물 및, 특히 폴리페닐렌 에테르류 또는 구조적 관련 중합체들, 폴리(알케닐 치환 방향족) 및 탄성체를 함유한 중합체 조성물들 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

폴리페닐렌 에테르 수지 및 폴리(알케닐 방향족) 수지조성물의 기계적 특성을 향상시키기 위해, 폴리페닐렌 에테르 수지, 탄성체 및 폴리(알케닐 방향족)수지를 함유한 조성물을 제조하는 다양한 방법들이 과거에 많이 제안되어 왔다.

예를 들면, 미합중국 특허 제3,664,977호는, 크레프 고무, 부타디엔-스티렌 공중합체 고무, 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 고무, 폴리이소프렌 고무, 폴리부타디엔 고무 및 에틸렌 프로필렌 고무로부터 선택된 고무 물질 30 내지 10중량부를 함유하며, 주로 알킬렌 방향족 화합물(78-85 중량부)로 구성된 혼합물을 70-170℃의 온도에서 열 벌크 중합화에 계속 수반시키고, 고무 중합체의 분산체 형성 직후 단계로

부터 총 중합체의 농도가 40중량%에 도달할때까지의 단계까지 한꺼번에 최종 중합체의 총 중량에 대해 4.0 내지 20중량%의 폴리페닐렌 에테르를 상기 중합 혼합물에 첨가하고, 중합이 완결되도록 70-170℃의 온도에서 충분한 교반 조건하에 결과의 혼합물을 계속 벌크 중합화함으로써 수득되는 내충격성이 향상된 수지에 대해 기술하고 있다.

또한, 독일 특허 제2,342,119호는 내성이 높은 열가소성 조성물에 대해 기술하고 있는 바, 이 조성물은 (a) 바람직하게는 조성물에 대해 20-80중량%의 폴리페닐렌 에테르 수지, 및 (b) 고무 개질 폴리스티렌 수지를 포함하며, 상기 고무 개질 폴리스티렌 수지는 폴리스티렌 매트릭스를 나타내며, 디엔 고무막에 싸여진 스티렌 호모중합체 입자로 구성된 불연속상은 규칙적으로 분산되며, 상기 입자는 약 0.1 내지 0.7㎛의 평균 크기를 지니며, 막의 두께는 평균입자 직경의 약 ¼ 이상이며, 디엔 고무 함량은 고무 개질 폴리스티렌의 1 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 8중량%이다.

또한, 미합중국 특허 제4,118,348호는, 페놀과 폴리페닐렌 에테르 수지의 산화 커플링에 대한 용매로서 알케닐 방향족 단량체를 사용하고 고무를 첨가한 후 혼합물을 중합화하여 고무, 알케닐 방향족 부가 중합체 및 폴리페닐렌 에테르 수지의 혼합물을 형성하는 것을 포함하는 고무, 폴리페닐렌 에테르 수지 및 알케닐 방향족 부가 중합체를 포함하는 조성물의 제조 방법에 대해 기술하고 있다.

고무 성분의 함량은 1 내지 25중량부이며, 알케닐 방향족 부가 중합체의 함량은 5 내지 95중량부이며, 폴리페닐렌 에테르 수지 함량은 10 내지 90중량부이다.

미합중국 특허 제4,148,843호는 (a) 산할라이드, 산무수물 및 케톤군 중에서 선택된 화합물로 캡화된 폴리페닐렌 옥사이드 수지; 및 (b) 알케닐 방향족 수지를 포함하는 조성물의 제조 방법에 대해 기술하고 있는데, 상기 방법은 알케닐 방향족 단량체에서 캡화된 폴리페닐렌 옥사이드의 혼합물을 형성한 후 승온에서 충분한 시간동안 상기 혼합물을 가열하여 상기 조성물을 형성하는 것으로 이루어진다.

상기 특허의 3 컬럼, 제35-47 라인에 따르면, 상기 조성물에 많은 고무성 충격 개질제들이 첨가될 수 있다고 서술하고 있지만, 현대의 엔지니어링 플라스틱상에 부과되는 요건을 충족하기 위해 바라는 바의 특성을 보여주는 최종 조성물을 달성하는 것에 대해서는 어떠한 시사도 한 적이 없다.

또한, 영국특허 제1,494,759호는 두 단계의 물질 현탁 방법에 의해 에틸렌/프로필렌/ 세성분 고무의 존재하에서 알케닐 방향족 화합물을 중합화하는 것을 포함하는 중합체의 제조방법에 대해 기술하고 있는데, 이 방법에서 제1단계는 산소의 존재하에서 수행되는 물질 중합화를 포함하며, 제1단계의 압력은 0.05 내지 10대기압 게이지이다.

특히, 70 내지 30중량%의 에틸렌, 30 내지 70중량%의 프로필렌, 및 5-에틸렌 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 2,2,1-비시클로헵타디엔 및 1,4-헥사디엔과 같이 삼성분화합물로서 0.5 내지 15중량% (에틸렌 및 프로필렌의 총량을 기준으로 했을때)의 디올레핀의 중합화에 의해 수득된 고무들이 사용되는 반면, 고무성분은 비닐 방향족 화합물 및 고무성분을 기준으로 했을 때 1 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 4 내지 15중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

후자의 방법에 대한 개선 방법이 예를 들면 영국특허 제1,514,408호에 기술되어 있는데, 이에 따르면 상기 방법의 제2단계를 퍼옥시 카르복실산 에스테르의 특정기, 및 바람직하게는 클로로포름산 에스테르피 및 하이드로퍼옥사이드로부터 형성된 기의 존재하에서 수행하는 것이다.

또한, 유럽 특허 출원 제0095098호에는 고충격 스티렌 중합체 및 폴리페닐렌 에테르류의 개선된 열가소성 물질이 기술되어 있는데, 열가소성 물질은 상기 성분 외에도 하기 (a) 및 (b)의 조합물을 포함한다 :

(a) 90 내지 10중량부의 AB, ABA' 및/또는 $(AB)_n$-X 타입의 탄성체블록 공중합체 (상기식에서, A 및 A'는 중합화된 비닐 방향족 탄화수소 블록이며, B는 수소화 및/또는 비-수소화 중합화 콘쥬게이트된 블록이며, X는 다가의 커플링제의 잔기이며, n은 적어도 3의 정수이다), 및 (b) 10 내지 90중량부의 에틸렌 공중합체 (밀도 d=0.910-0.945(g/㎤)를 가지며, b_1) 80 내지 99중량%의 에틸렌, 및 b_2) 적어도 4개의 탄소원자를 지닌 1 내지 20중량%의 1-올레핀으로 구성됨).

상기 유럽 특허 출원으로부터, 두개의 상 구조 입자가 분산된 매트릭스를 제공하기 위해 예를 들면 압출기에서와 같은 기계적 혼합에 의해 중합체 혼합물을 제공할 수 있음을 명백히 알 수 있다.

상기 특허 출원의 17 페이지 표에서 기술된 결과를 참조로 했을 때, 현재의 필요조건에 부합될 수 있는 향상된 특성을 보여주는 중합체 혼합물의 제조에 관한 문제에 대해 관련 기술자들은 에틸렌/프로필렌 공중합체를 포함하는 조성물에 대한 연구를 더 이상 분명히 하지 않았다.

유럽 특허 출원 제0009638호는, 임의적으로 니트릴 또는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 및/또는 천연 또는 합성 고무의 존재하에서 알케닐 방향족 화합물 또는 알케닐 방향족 화합물들의 혼합물을 열적으로 또는 자유 라디칼 개시제에 의해 개시화하고, 하나, 둘 또는 다단계의 연속 예비중합화 및 후속의 하나, 둘 또는 다단계의 연속 주중합화를 거친 후 최종적으로 반응을 진행시키는 연소 중합화에 의해 알케닐 방향족 호모 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법에 대해 서술하고 있는데, 상기 중합 혼합물은 주중합화 단계 동안 열 교환 및 균일한 정적 혼합에 놓여진다. 상기 방법은 특히 스티렌의 호모- 또는 공중합에 사용되며, 더더욱 특히, 임의적으로 EPDM (에틸렌-프로필렌-5-에틸리덴-노르보르넨-2) 고무의 존재하에서 알파-메틸스티렌과의 공중합화에 사용된다.

또한, 유럽 특허 출원 제0209874호는 하기 (a), (b), (c) 및 (d)를 포함하는 고무로서 65% 또는 그 이하의 압축세트(JIS K 6301; 100℃×22시간; 및 25%의 압축도)를 보여주는 수소화 블록 공중합체 조성물에 대해 서술하고 있다 :

(a) 주로 비닐-치환 방향족 탄화수소로 구성되는 적어도 두개의 중합체 블록 A 및 주로 콘쥬케이트디엔으로 구성되는 적어도 하나의 중합체 블록 B를 포함하는 블록 공중합체를 수소화함으로써 수득된 수소화 블록 공중합체 100중량부; (b) 35℃ 및 0.5g/dl 클로로포름 용액에서 측정했을 때 0.15 내지 0.70의 감

소된 점도를 지니는 호모 중합성 및/또는 공중합성 폴리페닐렌 에테르 수지 11 내지 233중량부; (c) 고무에 대한 비-방향족 연화제 10 내지 500중량부, 바람직하게는 100 내지 500중량부; 및 (d) 폴리올레핀 수지 및/또는 폴리스티렌 수지 5 내지 150 중량부.

이러한 조성물은 단일-스크루 압출기, 1쌍의 스크루 압출기, 밴버리 혼합기, 가열롤 등과 같은 용융-혼합기를 사용하는 상용의 화합 기술에 의해 제조된다.

또한, 유럽특허 출원 제297,633호는 폴리페닐렌 에테르, 폴리아미드 및 충격 강도 향상용 시약을 포함하는 중합체 혼합물에 대해 서술하고 있는 바, 후자의 물질은 하기 (a) 및 (b)를 포함한다 :

(a) 부분적으로 수소화된 디엔-비닐 방향족 디블록 공중합체 10-90중량부, 및 (b) 적어도 3개의 블록을 지닌 부분적으로 수소화된 디엔-비닐 방향족 폴리블록 공중합체 90-10중량부.

또한, 이 중합체 혼합물은 충진제, 보강 섬유, 난연제, 안정제, 염료 및/또는 착색제 및 폴리페닐렌 에테르와 폴리아미드 사이의 부합성을 향상시키기 위한 시약을 포함한다.

예를 들면, 일본 특허 출원 제63,289,060호; 제63,289,061호; 제63,256,650호 및 제63,251,457호로부터 명백히 추론할 수 있는 바와 같이, 최근의 연구 및 개발 노력은 현재의 필요로 하는 열 및 기계적 특성 및 연소성을 얻기 위해 폴리페닐렌 에테르 수지 및 고무 개질화 폴리(알케닐 치환 방향족) 수지를 포함하는 조성물에서 카르복실산 라디칼 또는 그 유도체를 그 단위에 결합시킴으로써 또는 수소화에 의해 임의적으로 추가 전환된, 폴리 알케닐 방향족(예, 스티렌) 및 콘쥬게이트화 디엔의 개질화 블록 공중합체에 주로 관한 것이다.

상기 일본 특허 출원에 따라 비교적 다양한 개질화 블록 공중합체가 최종 조성물의 중요한 특성을 얻는데 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

또한, 유럽 특허 출원 제0,298,365호는 기본적으로 하기 (a), (b), (c) 및 (d)의 성분들을 포함하는 열가소성 조성물에 대해 서술하고 있다 :

(a) 폴리아미드 5 내지 95중량%, (b) 폴리페닐렌 에테르 5 내지 94중량%, (c) 부분적으로 수소화된 PQP'-블록 공중합체 1 내지 20중량%, 여기서, α) 블록 P 및 P'는 비닐-치환 방향족 단량체로부터 제조되며, 블록 공중합체에서 이러한 블록의 총분율은 25 내지 40중량%이고, β) 블록 P의 수평균 분자량은 최대 8000으로서 블록 P'의 수평균 분자량보다 작으며, γ) 블록 Q는 콘쥬게이트 디엔 단량체로부터 제조되며, 블록 공중합에의 총 60 내지 75중량%이며, δ) 블록 Q에서 5 내지 30중량%의 이중결합은 수소화되지 않으며, 그리고 (d) 비닐 방향족 중합체 0 내지 50중량%.

유럽 특허 출원 제 0300178호에 있어서, 하기, (a), (b), (c), (d), (e) 및 (f)를 포함하는 중합체 혼합물이 기술되어 있다 :

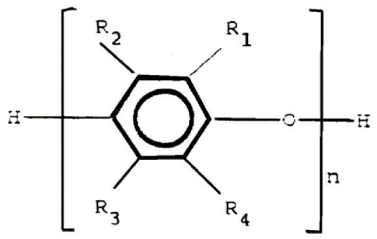
(a) 10 내지 90중량%의 폴리페닐렌 에테르, (b) 10 내지 90중량%의 불소-함유 올레핀 호모 중합체 또는 공중합체 (A 및 B의 중량은 A+B의 중량의 합에 대해 계산했을 때임), (c) 1 내지 80중량부의 비닐 방향족 알킬 (메타) 아크릴레이트 공중합체, (d) 1 내지 20중량부의 임의적 및 부분적으로 수소화된 블록공중합체(콘쥬게이트 디엔 단위로부터 유도된 하나 또는 그 이상의 블록을 지니며, 또한 비닐-방향족 단위로부터 유도된 하나 또는 그 이상의 블록을 지님), (e) 0 내지 200중량부의 스티렌 호모 중합체 및/또는 고무-개질화 스티렌 중합체, 및 (f) 0 내지 50중량부의 상용의 첨가제 (C, D 및 E의 중량부는 A 및 B의 100중량부당 계산한 값이다).

집중적인 연구 및 개발에도 불구하고, 필요로하는 열 및 기계적 특성 및 연소성을 보여주는 중합체 조성물을 제조하는 것에 대한 경제적인 필요가 여전히 존재한다.

따라서, 본 발명의 목적은 향상된 특성을 지닌 폴리 (비닐 치환 방향족)-함유 중합체 조성물의 제공 및 이 조성물을 경제적인 방법으로 제조하는 방법의 제공에 관한 것이다.

광범위한 연구 및 실험 결과로서 바라는 바의 폴리 (알케닐 치환 방향족) 함유 중합체 조성물은 하기 (a), (b), (c), (d) 및 (e)를 포함하는 방법에 의해 수득될 수 있음을 알게 되었다 :

(a) 적어도 하나의 알케닐 치환 방향족 단량체 내에서 산 할라이드, 산 무수물 또는 커텐으로 완전한 최종 조성물의 중량에 대해 5 내지 30중량% (바람직하게는 10 내지 25중량%)의 하기식(I)의 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 구조적 관련 중합체를 전환시키고;



(I)

상기식에서 R_1 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_1 및 R_4는 각각 알킬기 또는 알콕시기인데, 후자의 각각은 12 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며 각각 할로겐, 시아노, 히드록시, 페닐 또는 아미노에 의해 임의적으로 치환되는 반면, 사슬의 말단 페놀 핵에 부착된 알킬 또는 알콕시기는 아미노, 디알킬아미노 또는 디(알카노일)아미드기에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 알킬기 각각은 4 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며, R_2 및 R_3 각각은 수소, 할로겐, 페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_2 및 R_3 각각은 할로겐, 시아노, 히드록시, 페닐

에 의해 임의적으로 치환된, 상기 R_2 및 R_4에서 정의된 바와 같은 1차 또는 2차 알킬기 또는 알콕시기이며, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 하나의 반복 단위에서 서로 상이하거나 동일한 기이며, n은 적어도 50, 바람직하게는 100 내지 500의 정수이며; (b) 0.85 내지 0.95의 비밀도(specific density), 30 내지 80의 Mooney 점도 (ML(1+4) 125℃) 및 50 내지 70중량%의 에틸렌 함량을 지닌 5 내지 20중량% (바람직하게는 7 내지 15중량%)의 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(EPDM) 고무, 및 -20℃ 또는 이 이하의 유리 전이온도 및 10,000 내지 1,000,000의 수평균 분자량을 지니는 1 내지 5중량%(완전한 최종 조성물의 중량에 대해)의 임의적으로 부분적 수소화된 디블록 공중합체 A-B (소량의 트리블록 공중합체) ABA가 임의적으로 혼합됨) (식 중, A는 폴리(알케닐 방향족) 블록이며, B는 임의적으로 부분적 수소화된 폴리콘쥬게이트디엔블록이다)를 용해시키고; (c) 5 내지 20%(바람직하게는 8 내지 15%)의 중합도가 달성될 때까지 수득된 혼합물을 예비-중합화하고; (d) 예비-중합화 물질을 수용성 매체속에서 현탁시키고; (e) 임의적으로 확전제(expanding agent)의 존재하에서 적어도 하나의 자유라디칼 개시제에 의한 개시 또는 열 개시에 의해 중합화한다.

(a) 단계에서의 전환은 스티렌, α-메틸 스티렌, 2,4-디클로로스티렌, p-메톡시스티렌, p-니트로스티렌, p-메틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌, m-3차-부틸스티렌, p-도데실스티렌, p-페닐스티렌, p-아세톡시스티렌, 디비닐벤젠, p-아미노스티렌, p-(클로로메틸)스티렌, m-시아노스티렌, o-히드록시스티렌, p-비닐벤조산, α-프로필스티렌, 3,5-디에틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-p-톨릴스티렌, 3,5-디페닐스티렌, 3-에틸-비닐나프탈렌, α-운데실스티렌, o-메틸-α-메틸스티렌, m-메틸-α-메틸스티렌, p-메틸-α-메틸스티렌, p-메톡시-α-메틸스티렌, p-시아노-α-메틸스티렌, m-브로모-α-메틸스티렌, p-클로로-α-메틸스티렌, 페닐-1-비닐나프탈렌 및 1,1-디페닐에틸렌으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 비닐-치환 방향족 단량체 또는 그 혼합물에서 수행될 수 있다.

바람직하게는 이러한 전환은 스티렌, 임의적으로는 α-메틸 스티렌과 혼합된 스티렌에서 수행된다.

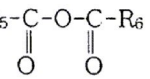
단계 (a)에서 사용되는 캡화제의 전형적인 예들은 예를 들면 유럽 특허 출원 제0,261,574호 및 제0,264,623호 및 미합중국 특허제 4,048,143호; 제4,189,417호; 제4,156,773호 및 제4,156,422호에 기술되어 있다.

단계 (a)의 바람직한 구체예에 있어서, 상기 전환은 하기식(III)의 촉매 존재하, 임의적으로는 중화제의 존재하에서 하기식(IIA) 및 (IIB)의 화합물로부터 선택된 캡화제로서 산 할라이드 또는 비-고리형 산 무수물로 수행된다 :

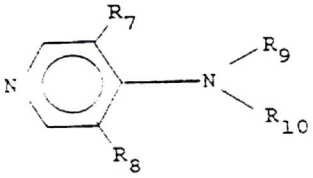
(IIA)



(IIB)



(III)



상기식에서, X_1은 할로겐, 또는 할로겐에 의해 임의적으로 치환된 1 내지 4(더욱 바람직하게는 1 또는 2)개의 탄소원자를 함유한 알킬기이며; X_2는 할로겐이며; R_5 및 R_6 각각은 1 내지 12개의 탄소원자를 함유하며 임의적으로 히드록시, 할로겐(바람직하게는 브롬), 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한 알킬기 또는 자유 또는 에스테르화 카르복실기에 의해 치환된 알킬, 알케닐, 아릴(바람직하게는 페닐)또는 아르알킬(바람직하게는 아릴 저급 알킬)기이며; R_9 및 R_{10}은 모두 최대한 하나의 페닐기에 의해 임의적으로 치환된 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한 알킬기와 같은 비-전자 주개이며, R_7 및 R_8은 수소, 할로겐 또는 저급알킬기인데, R_9 및 R_{10}은 한 분자내에서 서로 상이하거나 동일한 기일 수 있다.

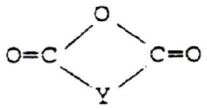
바람직한 캡화제는 X_1이 브롬, 또는 브롬에 의해 치환된 메틸 또는 에틸기이고, X_2X가 브롬 또는 염소인 파라 치환 페닐설포닐할라이드로부터 선택된 식(IIa)에 따른 화합물(이중, 파라브로모메틸페닐설포닐 브로마이드 또는 파라브로모메틸페닐설포닐 클로라이드가 가장 바람직함); 또는 R_5 및 R_6이 동일기인 기로부터 선택된 식(IIb)에 따른 화합물(이중, 아세트산 무수물, 벤조산 무수물 및 브로모아세트산 무수물이 특히 바람직하며, 아세트산 무수물이 가장 바람직함)이다.

바람직한 촉매는 R_9 및 R_{10}이 모두 메틸기 또는 에틸기이고, R_7 및 R_8이 바람직하게는 수소, 염소 또는 메틸기인 식(III)의 화합물이다. 가장 바람직하게 N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP)이 촉매로서 사용된다.

산 중화제로는, 원칙적으로 반응 매체에 충분히 용해될 수 있는 어떤 염기성 화합물이라도 사용할 수 있지만, 특히 N,N'-디(t-부틸)-에틸렌디아민, N,N'-디메틸부릴아민, 디(n-부틸)아민, 트리에틸아민, 디에틸아민, 피콜린, 퀴놀린, 피리딘, 피리미딘, 퀴녹살린, 트리-n-프로필아민, 트리이소프로필아민, 디메틸이소프로필아민 등과 같은 유기 염기가 사용되며, 이중 트리에틸아민 또는 트리-n-프로필아민이 바람직하다.

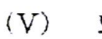
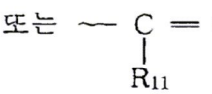
산 중화제는 일반적으로 산 할라이드가 캡화제로서 사용될 때만 사용된다.

단계(a)의 또다른 바람직한 구체예에 있어서, 전환은 비 친핵성 염기(바람직하게는 금속 수소화물, 더욱 바람직하게는 수소화나트륨 또는 수소화칼륨)의 존재하에서 하기식(IV)로부터 선택된 고리형 산 무수물을 캡화제로해서 수행할 수 있다.



(IV)

상기식에서,

Y는  (V) 또는  (VI)

구조를 갖는 이가의 라디칼인데, 여기에서, m은 2 내지 8, 바람직하게는 2 내지 4의 정수이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 1 내지 4개의 탄소원자의 알킬기, 페틸기 또는 아르알킬기(바람직하게는 벤질)이거나, 혹은 R_{11} 및 R_{12}는 이중 탄소-탄소 결합중의 탄소 원자와 함께 시클로알케닐, 시클로알카디에닐 또는 아릴기를 형성한다.

더욱 바람직하게는 말레산 무수물 및 수소화나트륨의 조합물이 사용된다.

본 발명의 방법에 따라 수득된 조성물은, 화학적 혼합에 의해 향상된 기계적 및 열 특성을 야기하는 연속 미세 구조를 형성한다는데 그 특징이 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 식(Ⅰ)의 폴리페닐렌 에테르 또는 구조적 관련 중합체의 전형적인 예로는, 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르(PPE); 폴리-2,6-디에틸-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디프로필-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2-메틸-6-알릴-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-디-3차-부틸-디메톡시-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디클로로메틸-1,4-페닐렌 에테르, 폴리-2,6-디브로모메틸-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디(2-클로로에틸)-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디톨릴-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디클로로-1,4-페닐렌 에테르; 폴리-2,6-디페닐-1,4-페닐렌 에테르 및 폴리-2,5-디메틸-1,4-페닐렌 에테르를 들 수 있는데, 상기 열거된 화합물들의 말단 페놀핵은 오르토 위치에서 아미노알킬 또는 디(알킬)아미노 알킬기를 품는다.

바람직하게는, 식(Ⅰ)에서 심볼 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 수소, 또는 임의적으로 치환될 알킬(1 내지 4개의 탄소 원자 함유)이며, 특히 R_1 및 R_4는 폴리페닐렌 에테르 사슬의 말단 페놀핵에 부착될 때 아미노알킬 또는 (디알킬아미노) 알킬기(알킬기는 1 내지 4개의 탄소원자 함유)이다.

더욱 바람직하게는 심볼 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 수소 및 메틸(임의적으로 전술된 바와 같이 치환됨)인데, 사슬의 말단 페놀 핵에 부착될 때 R_1 및 R_4는 아미노메틸 또는 (디알킬아미노)메틸(알킬기는 1 내지 4개의 탄소원자 함유), 예를 들면 디(n-부틸)아미노이며, R_2 및 R_3는 수소이다.

식(Ⅰ)에 따른 출발 화합물의 가장 바람직한 구체예는 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르인데, 사슬의 말단 페놀 핵에 부착되는 하나 또는 물의 메틸기는 아미노 또는 디알킬 아미노기에 의해 치환되며 이때 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다.

본 발명에 따라 제조되는 조성물에 포함하는 EPDM 고무는 에틸렌, 프로필렌 및 하는 또는 그 이상의 노르보르넨 유도체(예; 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨)로부터 유도된 공중합체로부터 선택될 수 있다.

일반적으로, 5 내지 70중량%의 에틸렌 및 0.5 내지 12중량%(바람직하게는 4 내지 9중량%)의 노르보르넨 유도체를 함유한 공중합체는 40 내지 90kg/몰의 수평균 분자량(Mn) 및 2.0 내지 4 (더욱 바람직하게는 3.0 내지 3.5)의 Mw/Mn 비를 갖는다.

EPDM 고무는 사용되는 비닐 치환 방향족 단량체, 특히 스티렌에서의 용해도에 따라 선택되는 것으로 생각된다.

이러한 목적에 적합한 것은 Keltan K 312, Keltan 514, Keltan 740 및 Keltan K 470 (상표명)이다.

블록 공중합체와 관련하여 본 명세서에서 사용된 임의적으로 부분 수소화된의 의미는 단지 폴리(콘쥬게이트 디엔)블록만이 우선적으로 수소화되고 폴리(알케닐 치환 방향족) 블록은 거의 수소화되지 않는다는 것을 의미한다.

소량의 트리블록 공중합체 A-B-A는 이러한 공중합체가 최대 20중량% (바람직하게는 5중량% 이하)로 존재하는 것을 의미한다.

본 발명에 따라 제조된 조성물에서 디블록 공중합체 A-B 및 임의적 소량의 트리블록 공중합체 A-B-A는 바람직하게는 50,000 내지 800,000의 수평균 분자량 및 20 내지 40중량% (더욱 바람직하게는 25 내지 35중량%)의 알케닐 치환 방향족 함량을 지닌 공중합체로부터 선택된다.

더욱 바람직하게는 주로 스티렌 및 소량의 콘쥬게이트 디엔으로부터 유도된 폴리스티렌 한 블록 또는 랜덤 중합체 한 블록 및 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록에서 적어도 80몰%의 원(original) 불포화도, 더욱 바람직하게는 적어도 95몰% 불포화도로 중합화 후 수소화된 폴리이소프렌 또는 폴리-1,3-부타

디엔 한블록을 포함하는 디블록 공중합체가 사용된다.

바람직한 블록 공중합체는 70,000 내지 500,000의 수평균 분자량 1.0 내지 1.5(더욱 바람직하게는 1.01 내지 1.10)의 분자량 분포도를 갖는다.

가장 바람직한 디블록 AB는 결합된 스티렌 25-40중량% 함량 및 수소화 반응전의 폴리부타디엔의 1,2-비닐 결합 25 내지 40중량% (바람직하게는 30 내지 35중량%)함량을 지니는데, 상기에서 블록 A는 15,000 내지 50,000(더욱 바람직하게는 15,000 내지 20,000)의 수평균 분자량을 지닌다.

적합한 중합체 블록 A는 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디클로로스티렌, p-메톡시스티렌, p-메틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌, m-3차 -부틸스티렌, p-페닐스티렌, p-아세톡시스테렌, 디비닐벤젠, 1-비닐나프탈렌, 3,5-디에틸스티렌, 4-n-프로필스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-p-톨릴스티렌, 3,5-디페닐스티렌, 3-에틸-비닐나프탈렌 또는 8-페닐-1-비닐나프탈렌 떠는 이들의 혼합물들로부터 제조된다.

스티렌이 바람직한 주 알케닐 치환 방향족 화합물인데, 이는 임의적으로 소량의 한 또는 그 이상의 다른 알케닐 치환 방향족 화합물과 혼합되기도 한다.

적합한 중합체 블록 B는 예를 들면, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 1,3-펜타디엔(피페릴렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 2-페닐-1.3-부타디엔 또는 1-페닐-1,3-부타디엔 또는 이것들의 혼합물로부터 제조된다. 이소프렌 및 1,3-부타디엔 또는 이것의 혼합물이 바람직한 콘쥬게이트된 디엔인데, 이중 1,3-부타디엔이 주단량체로서 가장 바람직하며, 임의적으로 소량의 기타 콘쥬게이트화 디엔 단량체와 혼입되기도 한다.

본 발명의 조성물에 결합되는 적합한 블록 공중합체의 예로는, Kraton D-1118X 및 Kraton G1701X (Kraton은 상표명)를 들 수 있는데, 기타 유사한 블록 공중합체도 또한 만족하게 사용될 수 있다.

폴리페닐렌 에테르 또는 구조적관련 중합체의 전환 및 고무 성분의 용해는 0 내지 60℃의 온도, 더욱 바람직하게는 10 내지 30℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌 에테르 또는 구조적 관련 중합체의 전환동안, 촉매는 폴리페닐렌 에테르 및 비닐-치환 방향족 단량체(들)을 포함하는 완전한 반응 혼합물의 중량을 기준으로 했을 때 0.0025 내지 0.1 중량% (가장 바람직하게는 0.01 내지 0.075중량%)의 (출발 반응 혼합물에서의)농도로 사용되는 것이 바람직하다.

식(IIa) 또는 식(IIb)에 따른 캡화제는 완전한 반응 혼합물의 중량을 기준으로 했을 때 0.05 내지 0.5중량%(가장 바람직하게는 0.1 내지 3중량%)의 출발 반응 혼합물(예, 스티렌)에서의 농도로 사용된다.

말단 유리 히드록시기를 품는 폴리페닐렌 에테르가 사용되는 경우에 있어서 대응하는 초과량의 캡화제가 또한 사용될 수 있다.

단계(C)의 예비 중합화는 열에 의해 혹은 라디칼 형성 개시제의 의한 개시화에 의해 수행될 수 있는데, 110 내지 150℃의 온도를 사용하여 열에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

수용성 현탁 중합화에 의해 비이드를 형성하기 위해 예비중합화 반응 혼합물은 물에 현탁된다. 상기 비이드는 중합 과정동안 혹은 중합과정후에 n-펜탄 또는 할로겐화 탄화수소와 같은 물리적 및/또는 화학적 불로윙제에 의해 임의적으로 함침될 수 있다. 만일 함침이 중합화동안 일어나야 한다면 함침은 적합한 양의 블로윙제 존재 및 압력하에서 수행된다. 중합단계 (b) 및 (c)동안, 충진제, 섬유 또는 비편직 웨브, 염료, 안정제 또는 난연제와 같은 하나 또는 그 이상의 보조제가 첨가될 수 있다.

수성 현탁 중합화의 바람직한 구체예에 있어서, 물의 양은 개질된 폴리페닐렌 에테르 또는 구조적 관련 중합체 및 비닐-치환 방향족 단량체(들)을 함유한 반응 혼합물 1중량부당 1 내지 10중량부, 바람직하게는 반응 혼합물 1중량부당 1 내지 2중량부이다. 사용되는 수용성 현탁액은 분산액 안정제 및/ 또는 그 이상의 중합촉매를 임의적으로 함유할 수 있다.

이러한 분산액 안정제의 예로는, 폴리비닐 알콜, 젤라틴, 아가, 전분, 글리세틴, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산의 나트륨 염, 폴리에틸렌 글리콜, 히드록시에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸렌 글리콜, 폴리아크릴아미드 및 스티렌과 말레산 무수물의 1 : 1 공중합체를 들 수 있다. 분산액 안정제의 사용량은 사용된 물의 중량을 기준으로 했을 때 일반적으로 0.0001 내지 3중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1.5중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.7중량%이다.

중합 촉매의 전형적인 예로는, 데칸오일퍼옥사이드; 벤조일퍼옥사이드; 라우릴 퍼옥사이드; 옥타노일퍼옥사이드; 스테아릴퍼옥사이드; 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드; 3차-부틸퍼벤조에이트; 3차-부틸퍼아세테이트; 3차-부틸퍼발레이트; 디이소프로필페닐하이드로퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디-3차-부틸퍼옥시헥산; 디-3차-부틸퍼옥사이드; 시클로헥사논퍼옥사이드; 디쿠밀퍼옥사이드; α,α'-아조비스(이소부티로니트릴), 3차-부틸퍼옥시이소부티레이트 및 3차-부틸퍼옥시라우레이트 등을 들 수 있다.

이러한 라디칼 개시제들은 바람직하게는 고온 분해 타입 촉매들이거나, 혹은 2 또는 그 이상의 촉매들의 조합물 형태, 예를 들면 저온 분해 타입 촉매와 고온 분해 타입 촉매의 조합물 형태이다. 저온 분해 타입 촉매와 고온 분해 타입 촉매의 조합물이 사용되는 경우, 85℃ 내지 95℃의 온도에서 중합이 개시되고, 어느 정도의 중합 수율이 달성된 후 시스템의 온도는 110℃ 내지 130℃의 고온에서 중합이 거의 완전히 수행되도록 상승한다.

사용되는 촉매의 바람직한 조합물은 라우로일퍼옥사이드와 디쿠밀퍼옥사이드의 조합물; 라우로일퍼옥사이드와 디-3차-부틸옥사이드의 조합물; 라우로일퍼옥사이드와 3차-부틸옥시벤조에이트의 조합물; 라우로일퍼옥사이드와 2,5-디메틸-2,5-디-3차-부틸퍼옥시헥산의 조합물; 라우로일퍼옥사이드와 벤조일퍼옥사이드 조합물; 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드와 디쿠밀퍼옥사이드의 조합물; 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드와 3차-부틸퍼옥시벤조에이트의 조합물; 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드와 벤조일퍼옥사이드의 조합물; 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드와 디-3차-부틸퍼옥사이드의 조합물; 3차-부틸퍼옥시피발레이트와 디-3차-부틸퍼옥사이드의 조합물; 3차-부틸퍼옥시피발레이트와 디쿠밀퍼옥사이드의 조합물; 3

차-부틸퍼옥시피발레이트와 3차-부틸퍼옥시벤조에이트의 조합물; 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드와 3차-부틸퍼옥시벤조에이트의 조합물; 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드와 디쿠밀퍼옥사이드의 조합물; 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드와 디-3차-부틸퍼옥사이드의 조합물; 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드와 2,5-디메틸-2,5-디-3차-부틸퍼옥시헥산의 조합물; 옥타노일퍼옥사이드와 디쿠밀퍼옥사이드의 조합물; 옥타노일퍼옥사이드와 디-3차-부틸퍼옥사이드의 조합물; 및 벤조일퍼옥사이드와 디-3차-부틸퍼옥사이드의 조합물이다.

본 발명에 있어서, 촉매는 알케닐 치환 방향족 화합물의 중합에 적합한 양으로 사용될 수 있다. 본 발명의 적절한 실시에 있어서, 촉매는 주입된 단량체들의 중량을 기준으로 했을 때 0.01 내지 1중량%, 바람직하게는 0.3 내지 0.7중량%의 양으로 사용된다.

본 발명의 또 다른 면은 상술된 바의 방법에 의해 수득되고 예를 들면 사출 성형 또는 압출에 의해 형성화된 물체의 제조에 사용될 수 있는 팽창성 또는 비-팽창성 비이드 형태의 중합체 조성물의 제공에 관한 것이다.

상기의 중합체 조성물은 하기 (a), (b), (c) 및 (d)를 포함한다.

(a) 적어도 하나의 폴리페닐렌 에테르 또는 구조적 관련 중합체(원래의 유리 히드록시기은 캡화제로의 전환에 의해 캡화됨) 5 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 25중량% (b) 폴리(알케닐 치환 방향족), (c) 에틸렌, 프로필렌 및 노르보르넨 유도체의 단량체들로부터 유도된 적어도 하나의 EPDM 고무(0.85 내지 0.95의 비밀도, 30 내지 80의 Mooney점도(ML(1+4) 125℃), 50 내지 70중량%의 에틸렌 함량) 5 내지 20중량%, 바람직하게는 7 내지 15중량%, 및 (d) 임의적으로 소량의 트리블록 공중합체 ABA와 혼합된 디블록 공중합체 AB (상기에서 A는 폴리(알케닐 치환 방향족) 블록, 바람직하게는 폴리스티렌이며, B는 임의적으로 수소화된 폴리콘쥬게이트 디엔 블록, 바람직하게는 폴리부타디엔 또는 폴리(이소프렌)이며, 상기 공중합체는 10,000 내지 1,000,000의 수평균 분자량을 지님).

1 내지 5중량%, 바람직하게는 2 내지 4중량%.

상기 조성물은 매우 흥미있는 기계적 및 열적 특성을 지니며, 특히 우수한 충격 강도(DIN 53453 (IZO norm 179)에 따라 측정했을 때 4.7 내지 6.0KJ/m^2의 A_{ko}(0℃, 노치화)를 지닌다는데 그 특징이 있다.

이러한 특징 및 우수한 충격 강도는, 전술된 바의 방법에 의해 얻어지며 수시간 동안 혼합물의 재처리후에도 유지될 수 있는 화학적 중합체 혼합물의 특징적 연속 미세 구조에 의해 야기된다고 추정된다.

이러한 특징적중합체 혼합물의 미세 구조와 수반되는 흥미있는 특성은 EPDM 고무성분; 예비-중합화 단계동안의 스티렌 중합체 전환; 및 폴리페닐렌 함량의 작은 범위의 조합에서만 얻어질 수 있다고 기대되는 바, 상기 각각은 임계 범위내의 값을 가져야만 한다.

종래의 혼합기술, 예를 들면 단일-또는 한쌍의 스크루압출기와 같은 용융-혼합기를 사용함으로써 수득된 불연속의 분산 기계적 혼합물 구조와 다르게, 상기와 같은 연속 화학적 혼합물 구조는 첨부된 도면인 전자 현미경 사진으로부터 명백히 알 수 있다.

본 발명은 하기 실시예들에 의해 예시되나 이러한 실시예들에 의해 본 발명의 범주가 제한되지 않는다.

[실시예 1]

Mn 20,000 내지 30,000의 수평균 몰 퍼센트를 지니는 15g의 폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르(PPE; 예를 들면 25℃의 클로로포름 중에서 0.46 및 0.40의 고유점도(IV)를 지니는 제네랄 일렉트릭 플라스틱의 PPE 타입 800 및 타입 808)을 실온에서 약 1시간동안 72g의 스티렌에 용해시킨다. 그후, 아세트산 무수물 및 N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP)를 총 반응 혼합물의 중량에 대해 0.1 중량% 및 0.01 중량%의 양으로 각각 첨가한다. 1시간동안 실온에서 교반시킨 후, 반응 혼합물 중 약간의 샘플을 실온에서 메탄올 중에 침전시키고, 적외선 흡광 스펙트럼을 측정하면 1765cm^{-1}에서 특징적 최대 흡광도를 보이며, 자유 말단 히드록실기의 존재하에서는 특징적 최대 흡광은 사라진다.

그후, 66중량%의 에틸렌 단량체 및 1%의 에틸리덴 노르보르넨 단량체를 함유한 10g의 EPDM 고무(Keltan K 740, Keltan은 상표명임), 및 3g의 폴리스티렌-수소화 폴리이소프렌 디블록 중합체(Kraton G1701 X, Kraton은 상표명임)을 반응, 혼합물에 첨가한다.

상기 고무들의 용해후 온도를 약 70℃로 증가시켜 15%의 중합도로 130℃에서 교반하에 예비 중합화를 수행한다. 반응 혼합물을 70℃에서 0.2중량%의 Natrorsol 250 G (Natrosol은 상표명임)을 함유한 150g의 물에 첨가한다.

다음, 수득된 현탁액을 93℃로 가열하고 디벤조일 퍼옥사이드(DBPO)의 존재하에서 5시간 동안 라디칼 중합화한 후 3차-부틸퍼옥시벤조에이트(TBPB)의 존재하에서 그리고 120℃에서 3시간동안 반응을 계속시킨다.

약 110℃의 Tg 및 DIN 53453 (Izo norm 179)에 따라 측정했을 때 4.9 kJ/m^2의 충격 강도 A_{ko}(0℃, 노치화됨)를 지닌 규칙적 구형의 비이드가 수득된다.

[실시예 2]

아세트산 무수물 및 DMAP를 사용하여 상기 실시예 1에 기술된 바의 방법에 따라 캡화 PPE를 제조하고, 55중량%의 에틸렌 및 4중량%의 중합화 에틸리덴 노르보르넨을 함유한 10g의 EPDM 고무(Keltan K 312; Keltan은 상표명임) 및 3g의 Kraton D-1118 X (Kraton은 상표명임)(폴리스티렌-수소화폴리부타디엔 디블록, 약 30 : 70 중량비의 스티렌/부타디엔, 15,000 내지 20,000의 수평균 분자량을 지닌 스티렌 블록)를

반응 혼합물에 첨가한다.

상기 실시예 1에 기술된 바의 방법에 따라 예비 중합화 단계 및 후속의 현탁 중합화 단계를 수행하면 약 110℃의 Tg 및 DIN 53453 (Izo norm 179)에 따라 4.8kJ/m^2의 충격 강도(노치화) A_{ko}(0℃)를 지니는 규칙적 구형 비이드가 수득된다.

[실시예 3]

20,000 내지 30,000의 수평균 몰중량을 지닌 15g의 PPE를 실온에서 약 1시간동안 72g의 스티렌에 용해시킨다. 그후, 말레산 무수물 및 수소화 나트륨을 총 반응 혼합물의 중량에 대해 각각 0.1중량% 양으로 첨가한다.

실온에서 1시간 동안 교반시킨 후, 반응 혼합물중의 소량의 샘플을 실온에서 메탄올에 침전시키고, 적외선 흡광 스펙트럼을 조사하면 3500-2700cm^{-1} 및 1710cm^{-1} 및 1725cm^{-1}에서 특징적 최대 흡광이 나타난다.

그후, 55중량%의 에틸렌 및 4.5중량%의 중합화 디시클로펜타디엔을 함유한 10g의 EPDM 고무(Keltan K 7410)(Keltan은 상표명임) 및 3g의 Kraton D-1118 X (Kraton은 상표명임)을 반응 혼합물에 첨가한다.

실시예 1에 기술된 바의 방법에 따라 중합을 수행하면, 111℃의 Tg 및 DIN 53453 (Izo norm 179)에 따라 5.0kJ/m^2의 충격 강도(노치화) A_{ko}(0℃)를 지니는 규칙적 구형의 비이드가 수득된다.

[실시예 4]

10g PPE (제네랄 일렉트릭 플라스틱, 타입 800, IV±I.V. 0.46($CHCl_3$, 25℃))을 약 1시간동안 실온에서 80g의 스티렌에 용해시킨다.

그후, 아세트산 무수물 및 DMAP(디메틸아미노피리딘)의 혼합물을 총 반응 혼합물의 중량에 대해 각각 0.15중량% 및 0.017중량%의 양으로 첨가한다.

PPE를 말단-캡화한 후, 온도를 70℃까지 증가시킨다. 다음 실시예 1에서 명시된 바의 5g의 EPDM 고무를 반응 혼합물에 첨가한다. 130℃에서 10%의 중합도가 이루어질 때까지 예비중합화를 계속하고 90℃에서 5시간의 현탁 중합후 7%의 펜탄올 혼합물에 첨가하여 7-8바아의 반응기 압력을 수득하는 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 바에 따라 중합화를 수행한다.

90℃에서 1시간후 TBPB를 사용하여 반응을 계속한다.

펜탄을 함유한 규칙적 구형의 비이드가 수득된다. 상기 혼합물로부터 적합한 포옴이 수득될 수 있다.

[실시예 5]

20,000 내지 30,000의 수평균 몰중량을 지닌 10g의 PPE (제네랄 일렉트릭 플라스틱 타입 800)을 실온에서 약 1시간동안 100g의 스티렌에 용해시킨다.

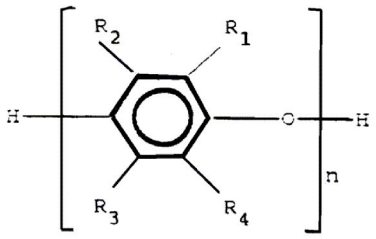
다음, 토실클로라이드, 트리에틸아민 및 DMAP를 각각 0.2중량% 및 0.05중량% (총 반응 시스템의 중량에 대해)의 농도를 수득하는 양으로 첨가한다. 1시간동안 실온에서 교반시킨 후, 반응 혼합물을 70℃까지 가열시키고 10g의 EPDM 고무 (Keltan K 740)(Keltan은 상표명임)을 첨가한다. 그후, 용액을 130℃에서 가열하고 10%의 폴리스티렌 전환이 수득될 때까지 예비중합화한다. 상기 반응 혼합물을 0.2%의 Natrosol 250 G (Natrosol은 상표명임)을 함유한 70℃의 물 130g에 첨가한다.

실시예 1에 기술된 바에 따라 표준 반응 조건하에서 중합 단계를 수행하여 110℃의 Tg 및 DIN 53453에 따라 5.0kJ/m^2의 충격 강도(노치화)를 지니는 규칙적 구형의 비이드를 얻는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 하나 이상의 알케닐 치환 방향족 단량체내에서 산 할라이드, 산 무수물 또는 케텐으로, 완전한 최종 조성물의 중량에 대해 5 내지 30중량%의 하기식(I)의 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 구조적 관련 중합체를 전환시키고;



(I)

상기식에서 R_1 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_1 및 R_4는 각각 알킬기 또는 알콕시기인데, 후자의 각각은 12 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며 각각 할로겐, 시아노, 히드록시, 페닐 또는 아미노에 의해 치환되거나 치환되지 않는 반면, 사슬의 말단 페놀핵에 부착된 알킬 또는 알콕시기는 아미노, 디알킬아미노 또는 디(알카노일) 아미드기에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 알킬기 각각은 4 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며, R_2 및 R_3 각각은 수소, 할로겐,

페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_2 및 R_3 각각은 할로겐, 시아노, 히드록시, 페닐에 치환되거나 치환되지 않은, 상기 R_1 및 R_4에서 정의된 바와 같은 1차 또는 2차 알킬기 또는 알콕시기이며, 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 하나의 반복 단위에서 서로 상이하거나 동일한 기이며, n은 50이상의 정수이며; (b) 0.85 내지 0.95의 비밀도, 30 내지 80의 Mooney 점도 (ML (1+4) 125℃) 및 50 내지 70중량%의 에틸렌 함량을 지닌, 5 내지 20중량%의 하나 이상의 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(EPDM) 고무, 및 -20℃ 또는 이 이하의 유리 전이 온도 및 10,000 내지 1,000,000의 수평균 분자량을 지니는 1 내지 5중량%(완전한 최종 조성물의 중량에 대해)의 부분적으로 수소화되거나 되지 않은 디블록 공중합체 A-B (소량의 트리블록 공중합체 ABA가 임의적으로 혼합될 수 있음) (식중; A는 폴리 (알케닐 방향족) 블록이며, B는 부분적으로 수소화되거나 되지 않은 폴리(콘쥬게이트 디엔)블록이다)를 용해시키고; (c) 5 내지 20%의 중합도가 달성될 때까지 수득된 혼합물을 예비-중합화하고; (d) 예비-중합화 물질을 수성 매질속에서 현탁시키고; (e) 확전제의 존재 또는 부재하에서 하나 이상의 자유 라디칼 개시제에 의한 개시 또는 열 개시에 의해 중합화하는 것을 포함하는 방법에 의해 수득되는 폴리(알케닐 치환 방향족) 함유 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(a)가 우선적으로 스티렌 단량체 함유 혼합물에서 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

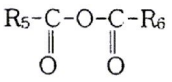
청구항 3

제1항에 있어서, 단계(a)가 하기식(III)의 촉매 존재 및 중화제의 존재 혹은 부재하에서 하기식(IIA) 또는 하기식(IIB)의 화합물로부터 선택된 산 할라이드 또는 비-고리형 산 무수물을 캡화제로 사용하여 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

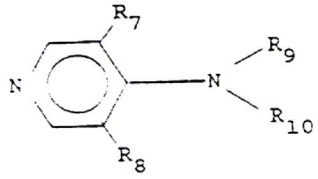
(IIA)



(IIB)



(III)



상기식에서, X_1은 할로겐, 또는 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한 알킬기이며; X_2는 할로겐이며; R_5 및 R_6 각각은 1 내지 12개의 탄소원자를 함유하며 히드록시, 할로겐, 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한 알킬 또는 자유 또는 에스테르화 카르복실기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알케닐, 아닐 또는 아르알킬기이며; R_9 및 R_{10}은 모두 최대한 하나의 페닐기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 알킬기와 같은 비-전자 주개기이며, R_7 및 R_8은 수소, 할로겐 또는 저급 알킬기인데, R_9 및 R_{10}은 한 분자내에서 서로 상이하거나 동일한 기일 수 있다.

청구항 4

제3항에 있어서, 단계(a)가 파라브로모메틸페닐 설포닐브로마이드 또는 파라브로모메틸페닐설포닐 클로라이드, 아세트산 무수물, 벤조산 무수물 또는 브로모아세트산 무수물을 수행되는 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계(a)가 아세트산 무수물로 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어는 한 항에 있어서, 단계(a)가 촉매로서 N,N-디메틸-4-아미노 피리딘을 사용하여 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)가 산 할라이드 및 부가의 산 중화제를 사용하여 수행되는 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

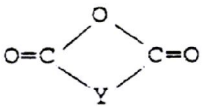
청구항 8

제7항에 있어서, 단계(a)가 파라브로모메틸페닐 설포닐 브로마이드, N,N-디메틸-4-아미노 피리딘 및 트

리에틸아민 또는 트리-n-프로필아민을 사용하여 수행되는 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계(a)가 비친핵성 염기의 존재하에서 하기식(IV)의 화합물들로부터 선택된 캡화제를 사용하여 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.



(IV)

상기식에서,

Y는 $\sim\sim(CH_2)_m\sim\sim$ (V) 또는 $\sim\sim C(R_{11})=C(R_{12})\sim\sim$ (VI)

구조를 갖는 이가의 라디칼인데, 여기에서, m은 2 내지 8의 정수이며, R_{11} 및 R_{12}는 각각 1 내지 4개의 탄소원자의 알킬기, 페틸기 또는 아르알킬기이거나, 혹은 R_{11} 및 R_{12}는 이중 탄소-탄소 결합의 탄소 원자와 함께 시클로알케닐, 시클로알카디에닐 또는 아릴기를 형성한다.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계(a)가 말레산 무수물 및 수소화 나트륨을 사용하여 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, R_1 및 R_4가 가 말단 페놀 핵에 부착될 때 아미노 또는 디알킬아미노로 치환되거나 치환되지 않은 메틸기이고, R_2 및 R_3가 수소인 식(I)의 폴리페닐렌 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 단계(a)에서 폴리페닐렌 에테르 또는 이것의 구조적 관련 중합체를 완전한 최종 조성물의 중량에 대해 10 내지 25중량%의 양으로 첨가하는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 단계(c)에서 8 내지 15%의 예비-중합도로 수행되는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 14

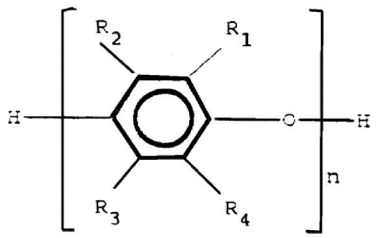
제1항에 있어서, 단계(b)에서 사용되는 EPDM 공중합체는 50 내지 70중량%의 에틸렌 및 0.5 내지 12중량%의 노르보르넨 유도체를 함유하며, 40 내지 90kg/몰의 수평균 분자량 및 2.0 내지 4.0의 Mw/Mn 비를 나타내는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계(b)에서 사용되는 디블록 AB 공중합체는 50,000 내지 800,000의 수평균 분자량을 지니며 20 내지 40중량%의 알케닐 치환 방향족을 지니는, 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 16

(a) 하나 이상의 알케닐 치환 방향족 단량체내에서, 산 할라이드, 산 무수물 또는 케텐으로, 완전한 최종 조성물의 중량에 대해 5 내지 30중량%의 하기식(I)의 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 구조적 관련 중합체를 전환시키고;



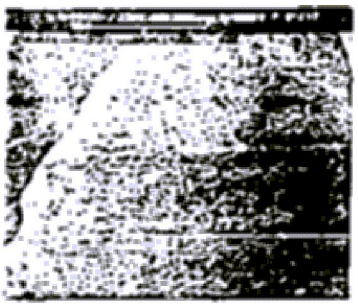
(I)

상기식에서 R_1 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_1 및 R_4는 각각 알킬기 또는 알콕시기인데, 후자의 각각은 12 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며 각각 할

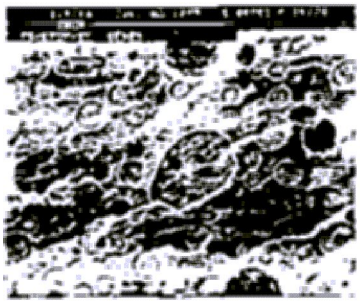
로겐, 시아노, 히드록시, 페닐 또는 아미노에 의해 치환되거나 치환되지 않는 반면, 사슬의 말단 페놀핵에 부착된 알킬 또는 알콕시기는 아미노, 디알킬아미노 또는 디(알카노일) 아미드기에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 알킬기 각각은 4 또는 그 이하의 탄소원자를 함유하며, R_2 및 R_3 각각은 수소, 할로겐, 페닐기, 알케닐기, 알카디에닐기, 아릴옥시기이거나, 혹은 R_2 및 R_3 각각은 할로겐, 시아노, 히드록시, 페닐에 치환되거나 치환되지 않은, 상기 R_1 및 R_4에서 정의된 바와 같은 1차 또는 2차 알킬기 또는 알콕시기이며, 여기서 상기 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 하나의 반복 단위에서 서로 상이하거나 동일한 기이며, n은 50 이상의 정수이며; (b) 0.85 내지 0.95의 비밀도, 30 내지 80의 Mooney 점도 (ML (1+4) 125℃) 및 50 내지 70중량%의 에틸렌 함량을 지닌, 5 내지 20중량%의 하나 이상의 EPDM 고무, 및 -20℃ 또는 이 이하의 유리 전이 온도 및 10,000 내지 1,000,000의 수평균 분자량을 지니는 1 내지 5중량%(완전한 최종 조성물의 중량에 대해)의 부분적으로 수소화되거나 되지 않은 디블록 공중합체 A-B (소량의 트리블록 공중합체 ABA가 혼합될 수 있음) (식중; A는 폴리 (알케닐 방향족) 블록이며, B는 부분적으로 수소화되거나 되지 않은 폴리(콘쥬게이트 디엔) 블록이다)를 용해시키고; (c) 5 내지 20%의 중합도가 달성될 때까지 수득된 혼합물을 예비-중합화하고; (d) 예비-중합화 물질을 수성 매체속에서 현탁시키고; (e) 확전제의 존재 또는 부재하에서 하나 이상의 자유 라디칼 개시제에 의한 개시 또는 열 개시에 의해 중합화하는 것을 포함하는, 폴리(알케닐 치환 방향족) 함유 중합체 조성물의 제조방법.

도면

도면1



도면2



도면3

