



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월16일
(11) 등록번호 10-1908028
(24) 등록일자 2018년10월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/347 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)
C07C 69/65 (2006.01) *C08F 12/08* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7010751
(22) 출원일자(국제) 2011년09월30일
심사청구일자 2016년09월28일
(85) 번역문제출일자 2013년04월26일
(65) 공개번호 10-2013-0137176
(43) 공개일자 2013년12월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/054307
(87) 국제공개번호 WO 2012/044981
국제공개일자 2012년04월05일
(30) 우선권주장
61/388,930 2010년10월01일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP07206905 A*
KR1020040081477 A*
JP2000198749 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

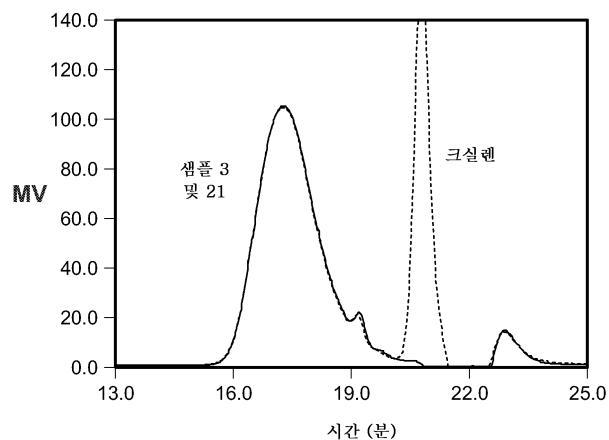
심사관 : 김정현

(54) 발명의 명칭 스티렌 (메트)아크릴 올리고머

(57) 요 약

통상적인 고체 등급 올리고머보다 낮은 온도에서 제조되거나, 또는 수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 관례적인 고온 방법으로 제조된 그러한 통상적인 스티렌 (메트)아크릴 올리고머와 비교할 때 더 적은 말단 비닐 불포화 부분을 함유한다. 더 적은 말단 비닐 불포화 부분을 함유하는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 통상적인 스티렌 (메트)아크릴 올리고머 및 수소화되지 않은 스티렌 (메트)아크릴 올리고머에 비해 개선된 열안정성을 나타내고, 개선된 UV 내후성을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



명세서**청구범위****청구항 1**

20 중량% 내지 79.75 중량%의, 스티렌 단량체 및 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 비닐계 단량체,

0.25 중량% 내지 5 중량%의 중합 개시제, 및

20 중량% 내지 79.75 중량%의 반응 용매

를 포함하는 혼합물을 반응기에 연속 충전하고;

반응기를 120°C 내지 165°C의 온도에서 유지시켜 비닐계 단량체로부터 올리고머를 제조하고,

올리고머를 단리시키는 것

을 포함하며,

여기서 올리고머는 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖고, 반응기 내의 올리고머의 체류 시간이 15분 내지 60분이며, 상기 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분은 올리고머가 1645 cm^{-1} 내지 1610 cm^{-1} 범위에서의 유의한 IR 흡수의 부재 및 테트라메틸실란을 기준 물질로 사용하는 ^1H NMR에서 4.5 내지 5.5 ppm 범위에서의 유의한 공명의 부재를 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 올리고머가 스티렌 (메트)아크릴 올리고머인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 중합 개시제가 아조 화합물, 퍼옥시드, 또는 그의 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, (메트)아크릴 단량체가 에틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 아크릴산, (메트)아크릴산, 히드록시 프로필 (메트)아크릴레이트 또는 히드록시 부틸(메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 스티렌 단량체가 스티렌 또는 α -메틸스티렌을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서, 스티렌 단량체가 스티렌을 포함하고, (메트)아크릴 단량체가 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 있어서, 올리고머가 1,000 g/mol 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(M_n)을 갖는 것인 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항에 있어서, 반응기가 140°C 내지 160°C의 온도에서 유지되는 것인 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

제1항의 방법에 의해 제조된 올리고머를 포함하는 인쇄 잉크, 표면 코팅 및 오버프린트 바니시로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

제1항의 방법에 의해 제조된 올리고머; 및

생분해성 플라스틱, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리(락틱)산, 폴리(글리콜릭)산, 폴리(락틱-글리콜릭)산, 폴리히드록시부티레이트 또는 폴리히드록시부티레이트-코-밸레이트

를 포함하는 사슬 연장된 조성물.

청구항 35

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원 상호 참조

[0002]

본 출원은 2010년 10월 1일에 출원된 미국 특허 가출원 61/388,930의 우선권을 주장하고, 이 가출원은 그 전문이 모든 목적으로 본원에 참고로 포함된다.

[0003]

분야

[0004]

일반적으로, 본 기술은 통상적으로 제조되는 대응물보다 더 큰 안정성을 나타내는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머 제조 방법에 관한 것이다. 이 기술은 저온에서 제조된 (메트)아크릴 및 스티렌 (메트)아크릴 올리고머 및 수소화 스티렌 (메트)아크릴 올리고머, 및 그의 제조 방법을 포함한다.

배경 기술

[0005] 배경

고온에서 비닐계 단량체의 연속 별크 중합에 의해 제조된 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 약간의 잔류 말단 비닐 불포화 부분 또는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 저분자량 공중합체이다. 이러한 잔류 불포화 부분은 이들 올리고머 및 그로부터 제조된 생성물 및 물품의 안정성 및 다른 특성에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 잔류 불포화 부분은 스티렌(메트)아크릴 올리고머의 열안정성을 감소시킬 수 있고, 이 중합체를 고온 조건에 노출시키는 것을 요구하는 일부 응용에서 그의 유용성을 제한할 수 있다.

[0007] 예를 들어, 고온 별크 중합 조건 하에서 제조된 글리시딜 메타크릴레이트(GMA) 고함량 스티렌-GMA 올리고머는 많은 플라스틱, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리락트산(PLA), 폴리카르보네이트(PC), 및 시클로헥산 디메탄올과 공중합된 PET(PETG)의 우수한 사슬 연장체이다. 그러나, 스티렌-GMA 올리고머는 그의 감소된 열 안정성 때문에 식품과 접촉을 요구하는 일부 응용에 적당하지 않다.

[0008] 스티렌(메트)아크릴 올리고머가 식품과 접촉해야 하는 응용의 경우, 최종 물품 중의 잔류 단량체 존재에 관해서 엄격한 지침을 충족시켜야 한다. 잔류 단량체에 대한 이러한 엄격한 제한 때문에, 중합체 첨가제는 2 가지 기본 요건을 만족시켜야 한다: 첫째로, 그것은 잔류 단량체를 거의 또는 전혀 가지지 않아야 하고, 컴파운딩 및 최종 물품 제조 동안에 단량체 및 다른 유해 화학물질을 최소한으로 생성하거나 또는 전혀 생성하지 않아야 한다.

[0009] 대표적인 스티렌-GMA 올리고머 응용에서는, 소량의 이 올리고머를 호스트 플라스틱과 컴파운딩하여 최종 물품, 예컨대 병을 제조한다. 컴파운딩 온도는 PLA의 경우에는 200°C 내지 220°C의 범위이고, PET의 경우에는 270°C 정도로 높을 수 있다. 컴파운딩 사이클은 보통 5 분 이하 동안 지속된다. 그러나, 이러한 조건 하에서는, 스티렌-GMA 올리고머가 분해하기 시작할 수 있다. 스티렌(메트)아크릴 올리고머 제조에 이용되는 고온에서는, 말단 이중 결합 또는 말단 비닐 불포화 부분이 생성된다. 이 말단 불포화 부분은 일반적으로 이러한 스티렌(메트)아크릴 올리고머 및 특히, GMA 고함량 스티렌-GMA 올리고머가 열에 불안정할 수 있는 이유 중 하나이다. 통상적인 스티렌-GMA 올리고머는 200°C 내지 250°C 범위의 온도에서 분해하기 시작할 수 있다. 스티렌-GMA 올리고머의 열 불안정성 및 수반되는 그의 분해 때문에, 식품 제품과 직접 접촉하는 생성물에서의 그의 이용 뿐만 아니라 많은 다른 응용에서의 그의 이용이 제한된다.

[0010] 통상적인 고온에서 제조된 (메트)아크릴 올리고머는 유사한 결점을 가지지만, 반드시 동일한 이유 때문만은 아니다. 예를 들어, (메트)아크릴 올리고머가 아크릴 기반 올리고머인 경우에는, 약간의 양의 불포화 부분이 존재할 수 있고, 이는 스티렌-GMA 올리고머에 대해서 상기한 바와 같은 열 불안정성을 초래한다. 메타크릴레이트 올리고머의 경우에는 불포화 부분은 거의 존재하지 않지만, 고온이 약간의 고유한 불안정성을 부여한다. 모든 메타크릴레이트계는 중합의 열역학 때문에 고온에서 중합되지는 않지만, 결과적으로 얻는 중합체는 고온에서 또는 부담이 되는 조건 하에서 이용될 때 여전히 불리한 점을 갖는다.

[0011] 통상적인 스티렌(메트)아크릴 및 아크릴 올리고머에 잔류 불포화 부분의 존재는 올리고머에 의한 자외선(UV) 흡수 및 그 결과로 일어나는 올리고머 또는 이 올리고머를 함유하는 코팅 같은 생성물의 열화를 초래할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

발명의 개요

[0013] 스티렌(메트)아크릴 및 (메트)아크릴 올리고머 제조 방법이 제공되고, 여기서 올리고머는 통상적인 별크 중합 방법에 의해 제조된 것에 비해서 더 큰 온도 안정성을 나타낸다. 이러한 올리고머는 통상적인 별크 중합에 비해 저온 중합에 의해 제조되거나, 또는 통상적인 방법에 의해 제조된 스티렌(메트)아크릴 올리고머가 수소화 방법에 의해 개질된다. 대체로, 이러한 올리고머는 어떤 조건 하에서는 관례적인 고온 방법에 의해 제조되거나 또는 수소화되지 않는 통상적인 올리고머보다 더 안정하다.

[0014] 한 측면에서, 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체, 또는 이러한 비닐계 단량체의 혼합물을 포함하는 비닐계 단

량체, 5 중량% 이하의 중합 개시제, 및 5 중량% 내지 80 중량%의 반응 용매를 포함하는 혼합물을 반응기에 연속 충전하고, 수지 혼합물을 120°C 내지 165°C의 반응 온도에서 유지시키고, 올리고머를 수지 혼합물로부터 단리시킴으로써 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖는 올리고머를 제조하는 방법이 제공된다. 일부 실시양태에서, 올리고머는 1645 cm^{-1} 내지 1610 cm^{-1} 범위에서의 유의한 IR 흡수의 부재를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 올리고머는 테트라메틸실란을 기준 물질로 사용하는 ^1H NMR에서 4.5 내지 5.5 ppm 범위에서의 유의한 공명의 부재를 특징으로 한다.

[0015] 일부 실시양태에서, 비닐계 단량체는 스티렌 단량체 및 (메트)아크릴 단량체를 포함한다. 일부 실시양태에서, (메트)아크릴 단량체는 에틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 또는 아크릴산 (AA)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 스티렌 단량체는 스티렌 또는 α -메틸스티렌을 포함한다. 일부 실시양태에서, 비닐계 단량체는 40 내지 65 중량%의 스티렌 단량체; 및 35 내지 60 중량%의 (메트)아크릴 단량체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합 개시제는 아조 화합물, 퍼옥시드, 또는 이러한 개시제 임의의 둘 이상의 혼합물이다.

[0016] 일부 실시양태에서, 반응 혼합물의 체류 시간은 5 분 내지 60 분이다.

[0017] 일부 실시양태에서, 올리고머는 1000 g/mol 내지 10000 g/mol의 수평균 분자량(M_n)을 갖는다. 일부 실시양태에서, 올리고머는 1500 g/mol 내지 30000 g/mol의 중량평균 분자량(M_w)을 갖는다.

[0018] 또 다른 측면에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체, 및 5 중량% 이하의 중합 개시제를 포함하는 혼합물을 반응기에 충전하고, 혼합물을 175°C 내지 300°C의 반응 온도에서 유지시키고, 혼합물로부터 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 분리시키고, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 수소화하는 것을 포함하는 연속 중합 방법에 의해 제조되고, 여기서 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖는다. 일부 실시양태에서, 수소화는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 수소 및 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0019] 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 1645 cm^{-1} 내지 1610 cm^{-1} 의 범위에서 유의한 IR 흡수의 부재를 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 테트라메틸실란을 기준 물질로 사용하는 ^1H NMR에서 4.5 내지 5.5 ppm의 범위에서 유의한 공명의 부재를 특징으로 한다.

[0020] 일부 실시양태에서, (메트)아크릴 단량체는 에틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 또는 (메트)아크릴산을 포함한다. 일부 실시양태에서, 스티렌 단량체는 스티렌 또는 α -메틸스티렌을 포함한다. 일부 실시양태에서, 혼합물은 40 내지 65 중량%의 스티렌 단량체; 및 35 내지 60 중량%의 (메트)아크릴 단량체를 포함한다.

[0021] 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 1000 g/mol 내지 10000 g/mol의 수평균 분자량(M_n)을 갖는다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 1500 g/mol 내지 30000 g/mol의 중량평균 분자량(M_w)을 갖는다.

[0022] 또 다른 측면에서, 상기 올리고머 중 어느 것도 인쇄 잉크, 표면 코팅, 또는 오버프린트 바니시에 이용될 수 있거나, 또는 안료 분산제로서 이용될 수 있거나, 또는 사슬 연장된 중합체 조성물에 이용될 수 있다. 또 다른 측면에서, 상기 올리고머 중 어느 것이든 그로부터 제조된 물품이 제공된다. 한 실시양태에서, 물품은 식품과 직접 접촉에 이용된다. 예를 들어, 물품은 물품이 250°C 이하의 온도에 노출될 수 있는 식품 접촉 응용에 이용될 수 있다.

[0023] 또 다른 측면에서는, 상기 올리고머 중 어느 것이든 그것을 유동 개질제, 상용화제, 가소제, 반응성 가소제, 응력 이완제 또는 분산제로서 포함하는 중합체 조성물이 제공된다. 또 다른 측면에서는, 상기 올리고머 중 어느 것이든 그것을 시트, 필름, 밸포체, 병, 또는 압출 코팅으로서 포함하는 플라스틱 물품이 제공된다. 또 다른 측면에서는, 상기 올리고머 중 어느 것이든 그것은 사슬 연장된 조성물에 포함될 수 있고, 이 조성물은 또한 생분해성 플라스틱, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리(락틱)산, 폴리(글리콜릭)산, 폴리(락틱-글리콜릭)산, 폴리히드록시부티레이트, 또는 폴리히드록시부티레이트-코-밸레이트도 포함한다.

[0024] 상기 올리고머 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머 중 어느 것이든 그것은 담체와 조합해서 마스터배치 컴파운

드를 생성할 수 있다. 마스터배치 컴파운드는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 올리고머 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 올리고머 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 마스터배치에 약 15 중량% 내지 약 35 중량% 존재한다. 담체는 반응성 또는 비반응성 담체일 수 있다.

[0025] 또 다른 측면에서는, 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 포함하는 조성물이 제공되고, 이 조성물은 조성물을 UV 시험에 500 시간 이상 노출한 후의 Δb^* 가 통상적으로 제조된 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 포함하는 조성물을 동일 UV 시험으로 시험할 때의 그의 Δb^* 값보다 작다. 예를 들어, UV는 하기 실시예에 기술된 바와 같을 수 있다. 한 실시양태에서, UV 시험은 50°C에서 0.89 방사조도로 340 전구를 4 시간 켜 후 4 시간 끄는 조사 사이클을 포함하는 QUV A 시험이다. 또한, 이 UV 시험은 UV-B 시험 또는 내후도 시험일 수 있다. 한 실시양태에서는, 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체 또는 그의 혼합물을 포함하는 비닐계 단량체 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 중합 개시제 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%, 및 반응 용매 약 20 중량% 내지 약 80 중량%를 포함하는 혼합물을 반응기에 연속 충전하고; 반응기를 약 120°C 내지 약 165°C의 온도에서 유지시켜 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 생성하고; 올리고머를 단리시키는 것을 포함하는 방법에 의해 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 또는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머가 제조되고; 여기서, 올리고머는 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖는다. 한 실시양태에서, 조성물은 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체 및 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%의 중합 개시제를 포함하는 혼합물을 반응기에 연속 충전하고, 혼합물을 약 175°C 내지 약 300°C의 온도에서 유지하고, 혼합물로부터 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 분리하고, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 수소화하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조된 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖는 수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 실시예에 따른, 고온에서 제조된 생성물의 겔 투과 크로마토그램(GPC)을 그의 수소화된 유사체와 비교한 도면이다.

도 2는 실시예에 따른, 고온에서 제조된 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼을 그의 수소화된 유사체와 비교한 도면이다.

도 3은 실시예에 따른, 예시 샘플 및 비교 샘플의 열중량 분석(TGA) 플롯을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예에 따른, 고온에서 제조된 샘플 및 그의 수소화된 유사체의 UV-VIS 스펙트럼이다.

도 5는 실시예에 따른, 고온에서 제조된 샘플 및 그의 수소화된 유사체의 TGA 트레이스를 표준 예와 비교한 도면이다.

도 6은 실시예에 따른, 샘플 2와 샘플 18의 비교 TGA 그래프를 나타낸 도면.

도 7은 실시예에 따른, 기준이 되는 물질 수지 및 압출기를 통한 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후의 PLA 중에 1 중량% 컴파운딩된 스티렌 단량체의 그래프이다.

도 8은 실시예에 따른, 기준이 되는 물질 수지 및 압출기를 통한 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후의 PLA 중에 1 중량% 컴파운딩된 GMA 단량체의 그래프이다.

도 9는 실시예에 따른, 기준이 되는 물질 수지 및 압출기를 통한 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후의 PLA 저온 수지 중에 1 중량% 컴파운딩된 스티렌 단량체의 그래프이다.

도 10은 실시예에 따른, 기준이 되는 물질 수지 및 압출기를 통한 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후의 PLA 저온 수지 중에 1 중량% 컴파운딩된 GMA 단량체의 그래프이다.

도 11은 실시예에 따른, 기준이 되는 물질 수지 및 압출기를 통한 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후의 PET 중에 0.5 중량% 컴파운딩된 스티렌 단량체의 그래프이다.

도 12는 실시예에 따른, 황변 변화의 함수로서 2 쌍의 샘플의 QUV-B 노출의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 발명의 상세한 설명

[0028] 다음 정의가 적용된다:

[0029]

본원에서 이용되는 "(메트)아크릴 단량체"는 아크릴산 또는 메타크릴산, 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 염, 아미드, 및 다른 적당한 유도체, 및 그의 혼합물을 의미한다. 적당한 아크릴 단량체의 예는 비제한적으로 다음 메타크릴레이트 에스테르를 포함한다: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트(BMA), 이소프로필 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-술포에틸 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트(GMA), 벤질 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, sec-부틸-메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 메탈릴 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 프로파르길 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 테트라하이드로파라닐 메타크릴레이트. 적당한 아크릴레이트 에스테르의 예는 비제한적으로 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트(BA), n-데실 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-술포에틸 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, sec-부틸-아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 신나밀 아크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로펜틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 메탈릴 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 프로파르길 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트 및 테트라하이드로파라닐 아크릴레이트를 포함한다.

[0030]

다른 적당한 아크릴 단량체의 예는 비제한적으로 메타크릴산 유도체, 예컨대 메타크릴산 및 그의 염, 메타크릴로니트릴, 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드 및 메타크롤레인을 포함한다. 아크릴산 유도체의 예는 비제한적으로 아크릴산 및 그의 염, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메틸 α -클로로아크릴레이트, 메틸 2-시아노아크릴레이트, N-에틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드 및 아크롤레인을 포함한다.

[0031]

일부 다른 적당한 아크릴산 또는 메타크릴산 유도체의 예는 비제한적으로 가교성 관능기, 예컨대 히드록시, 카르복실, 아미노, 이소시아네이트, 글리시딜, 에폭시, 알릴 등을 함유하는 것을 포함한다.

[0032]

히드록시 관능성 단량체의 예는 비제한적으로 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 아크릴레이트(HEA), 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시-부틸 아크릴레이트, 6-히드록시헥실 아크릴레이트, 2-히드록시메틸 메타크릴레이트(HMMA), 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 (HPMA), 6-히드록시헥실 메타크릴레이트, 및 5,6-디히드록시헥실 메타크릴레이트를 포함한다.

[0033]

"가교성" 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 가교제와 함께 가열함으로써 가교되는 관능기를 가지고 열경화성인 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 의미한다. 중합체는 중합체의 가교를 허용하기에 충분한 관능기 함유 단량체, 예컨대 가교성 관능기 함유 단량체를 함유한다.

[0034]

예를 들어, 가교성 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 10 중량% 내지 약 80 중량%의 스티렌 단량체, 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르 및 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트를 함유할 수 있다. 스티렌 단량체는 스티렌 및/또는 α -메틸 스티렌일 수 있다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 가지고, 예를 들어, 비제한적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소부틸, 이소아밀, 2-에틸헥실 및 옥틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함한다.

[0035]

히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 히드록시 기가 부착된 2 내지 6 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 기를 함유할 수 있다. 이를 단량체의 예는 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 히드록시프로필

아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 및 히드록시헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트이다. 또한, 다른 공중합가능한 단량체도 이용될 수 있다. 열경화성 중합체의 예는 비제한적으로 삼원공중합체, 예컨대 스티렌/2-에틸헥실 아크릴레이트/히드록시에틸 메타크릴레이트, 스티렌/메틸 메타크릴레이트/히드록시에틸 메타크릴레이트 및 스티렌/부틸 아크릴레이트/히드록시에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 스티렌 단량체는 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 이용되고, 아크릴산 또는 메타크릴산의 일킬 에스테르는 약 10 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 이용되고, 히드록시 단량체는 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 이용된다.

[0036] 중합체 생성물을 가교시키는 데 이용될 수 있는 경화제 또는 가교제의 예는 비제한적으로 폴리에폭시드, 폴리이소시아네이트, 우레이-알데히드, 벤조구아나민 알데히드, 멜라민-알데히드 축합 생성물 등을 포함한다. 가교제로 작용하는 멜라민-포름알데히드 축합 생성물의 예는 비제한적으로 폴리메톡시메틸 멜라민, 예컨대 핵사메톡시메틸 멜라민을 포함한다. 멜라민-포름알데히드 또는 우레이-포름알데히드 가교제가 이용될 때는, 가교 속도를 증가시키기 위해 산 촉매, 예컨대 톨루엔 술폰산이 이용될 수 있다. 대표적으로, 이러한 가교제는 멜라민 또는 우레이와 포름 알데히드 및 4 개 이하의 탄소 원자를 함유하는 다양한 알콜의 반응 생성물이다.

[0037] 또한, 가교제는 "시멜"(Cymel)이라는 상표명으로 판매되는 것을 포함한다. 비제한적으로, 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지인 시멜 301, 시멜 303 및 시멜 1156이 유용한 가교제이다.

[0038] "에폭시 관능화된 스티렌 (메트)아크릴 공중합체"는 글리시딜 메타크릴레이트를 포함하는 아크릴 단량체 및 에폭시 기를 함유하는 다른 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 의미한다.

[0039] "에틸렌 단량체"는 비닐 아세테이트, 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, 나트륨 크로토네이트, 메틸 크로토네이트, 크로톤산, 무수 말레산 등을 의미한다.

[0040] "수소화"는 어떤 화합물에 수소 분자를 화학적으로 첨가하는 것을 의미한다. 올레핀 또는 탄소-탄소 이중결합($C=C$)은 수소화될 수 있거나 또는 수소화를 겪을 수 있다. 다양한 수소 공급원이 수소화에 이용될 수 있지만, 편리한 공급원은 분자 수소이다. 다양한 촉매가 수소화를 촉매하는 데 유용하다. 촉매의 예는 비제한적으로 다양한 지지체 상에 분산된 Pt, Pd, PtO₂, Pd(OH)₂, Rh 및 많은 다른 적당한 중금속을 포함한다. 적당한 지지체는 비제한적으로 탄소, 활성탄, 알루미나 등을 포함한다. 수소화는 대기압 및 더 높은 압력에서 수소를 이용해서 수행할 수 있다.

[0041] "수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머"는 별크 중합 방법에 의해 비닐계 단량체로부터 얻는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머에 존재하는 것보다 더 낮은 수준의 불포화 부분 또는 더 적은 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머를 의미한다. 수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머에서는 스티렌 (메트)아크릴 올리고머에 존재하는 말단 이중결합 중 많은 이중결합이 수소화되고; 그 차이 외에, 수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 대표적으로 상응하는 수소화되지 않은 스티렌 (메트)아크릴 올리고머와 동일한 구성 단량체를 갖는다. 말단 C=C 결합은 240 nm 내지 275 nm의 범위의 UV 방사선 및 1645 cm⁻¹ 내지 1610 cm⁻¹의 범위의 IR 방사선을 흡수한다. 따라서, 240 nm 내지 275 nm의 UV 흡수 및 1645 cm⁻¹ 내지 1610 cm⁻¹의 IR 흡수는 수소화된 스티렌 (메트)아크릴 올리고머가 상응하는 수소화되지 않은 스티렌 (메트)아크릴 올리고머에 비해 낮다. 본원에서 이용되는 바와 같이, 보통의 기술을 가진 자는 상기한 바와 같이 두 중합체(또는 그로부터 제조된 물품)의 UV 또는 IR 흡광도를 비교할 때, 중합체 필름의 두께 또는 이용되는 중합체 용액의 농도가 그 결과에 영향을 미칠 것이라는 점을 인식할 것이다. 따라서, 얻은 흡광도 값은 두께, 농도, 또는 중합체 또는 그로부터 제조된 물품의 이러한 다른 파라미터에 관해서 정규화해야 한다.

[0042] "흡광도"는 조사된 샘플이 흡수한 방사선의 양을 의미한다. 흡광도 A는 양 E, c 및 1(여기서, E는 물 또는 질량 흡광 계수이고, c는 필름 또는 용액 또는 분산액 중의 샘플(예를 들어, 중합체 또는 올리고머)의 농도이고, 1은 경로 길이(필름의 두께, 또는 용액 또는 분산액이 함유된 큐벳의 폭)임)의 곱과 같다. 따라서, 상이한 두 중합체 또는 올리고머의 흡광도를 적절히 비교하기 위해서는, 농도, 및 필름의 두께 또는 경로 길이 같은 파라미터를 적당히 고려해야 한다.

[0043] "스티렌 단량체"는 α -메틸 스티렌(AMS), 스티렌(Sty), 비닐 톨루엔, 3급 부틸 스티렌, o-클로로스티렌 등을 의미한다.

[0044] "다분산성 비" 또는 "다분산성 지수"는 M_w/M_n , 또는 중량평균 분자량 대 수평균 분자량의 비를 의미한다. 동일한 평균 분자량을 가지지만 상이한 분자 다분산성을 갖는 중합체 또는 올리고머는 상이한 용액 점도를 갖는다. 고분자량 분획이 저분자량 분획보다 점도에 상당히 더 큰 기여를 하기 때문에, 더 높은 다분산성을 갖는 생성물

이 더 높은 용액 점도를 갖는다.

[0045] "수지"는 어떤 양의 중합체 또는 올리고머를 포함하는 조성물을 의미한다.

[0046] "스티렌 (메트)아크릴 올리고머"는 스티렌 단량체 및 (메트)아크릴 단량체로부터 유래된 중합체 단위를 갖는 중합체 및 올리고머를 의미한다. 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 75% 내지 약 99%의 비휘발성 성분을 함유할 수 있다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 90% 내지 약 99%의 비휘발성 성분을 함유한다. 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 1.5 내지 약 5의 다분산성 비 또는 지수를 갖는다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 1.5 내지 약 3의 다분산성 비를 갖는다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 1.5 내지 약 2의 다분산성 비를 갖는다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 약 1000 g/mol 내지 약 10000 g/mol의 수평균 분자량(M_n)을 갖는다. 일부 실시양태에서, M_n 은 약 5000 g/mol 미만이다. 일부 실시양태에서, M_n 은 약 1000 g/mol 내지 약 3000 g/mol이다. 일부 실시양태에서, M_n 은 약 1000 g/mol 내지 약 2500 g/mol이다. 좁은 분자량 분포는 상당히 더 낮은 함량의 고분자량 분획 및 저분자량 분획을 갖는 중합체의 제조를 허용한다. 이러한 고분자량 분획 및 저분자량 분획의 감소는 주어진 분자량 범위에서 개선된 성능 및 더 낮은 점도를 초래한다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 스티렌 단량체를 함유하지 않는다.

[0047] 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 예를 들어 미국 특허 4,414,370, 미국 특허 4,529,787, 미국 특허 4,546,160 및 미국 특허 6,984,694에 기술된 바와 같은 고온(즉, 약 180°C 초과) 연속 별크 중합 방법에 의해 제조되었다. 조성 면에서, 이러한 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 배치(batch)간 일관성을 나타낸다. 다양한 비닐계 단량체가 스티렌 (메트)아크릴 올리고머 제조에 유용하다. 관례적으로, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 용매를 이용하지 않고 제조된다. 그러나, 관례적인 고온 방법에 의해 제조된 통상적인 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 잔류 비닐 불포화 부분 또는 비방향족 탄소-탄소 이중결합을 함유한다. 이러한 불포화 부분은 말단 비닐 이중결합이다.

[0048] 스티렌 (메트)아크릴 올리고머의 응용은 비제한적으로 캔, 코일, 직물, 비닐류, 종이, 자동차, 가구, 자석 전선, 가전제품, 금속 부품, 목재 패널 및 바닥재의 코팅 및 마감재를 포함한다. 예를 들어, 미국 특허 4,414,370, 4,529,787 및 4,546,160을 참조한다. 스티렌 (메트)아크릴 올리고머의 다른 응용은 페인트, 잉크, 접착제, 점착성 부여제 및 분산제로서의 용도를 포함한다. 이러한 응용은 공중합체가 경성 단량체, 연성 단량체, 산 단량체 및/또는 다른 가교성 관능기를 갖는 단량체로부터 형성되어야 하는 것을 필요로 할 수 있다. 더 경성인 중합체를 생성하는 경향이 있는 단량체는 예를 들어 스티렌 단량체 및 C_1 - C_3 알킬 메타크릴레이트 같은 경성 단량체이다. 더 연성인 중합체를 생성하는 경향이 있는 단량체는 예를 들어 아크릴레이트 및 C_4 이상의 메타크릴레이트, 예컨대 n -부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 n -옥틸 아크릴레이트 같은 연성 단량체이다. 또한, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 사슬 연장제로 유용하다. 예를 들어, 미국 특허 6,984,694호를 참조한다. 일부 실시양태에서, 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 물질이 식품과 직접 접촉하는 상기 응용 중 어느 것에도 이용된다. 또한, 스티렌 아크릴 공중합체는 식품이 예를 들어 마이크로파 가열, 오븐, 뜨거운 표면 및 식품과의 접촉에 의해 열 처리되는 식품 접촉 응용에 이용하기 위한 잉크, 오버프린트, 코팅, 안료 분산 수지에 유용하다.

[0049] 사슬 연장제 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 다음 특성 중 어느 하나 이상을 가질 수 있다. 그것은 에폭시, 무수물 및 산의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 관능기를 갖는다. 관능기가 에폭시일 때, 그것은 30 이하, 및 몇몇 경우에서는, 심지어 30 초과의 높은 수평균 에폭시 관능기(Efn) 값을 갖는다. 이것은 1 내지 20의 Efn 값을 포함한다. 또한, 그것은 3 내지 10의 Efn 값을 포함한다. 사슬 연장제 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 1.5 내지 5의 다분산성 지수(PDI) 값을 갖는다. 이것은 1.75 내지 4의 PDI 값을 포함한다. 또한, 그것은 2 내지 3.5의 PDI 값을 포함한다. 사슬 연장제 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 2800 내지 180의 낮은 에폭시 당량(EEW)을 갖는다. 이것은 1400 내지 190의 EEW를 포함한다. 또한, 이것은 700 내지 200의 EEW를 포함한다.

[0050] 사슬 연장제 스티렌 (메트)아크릴 올리고머는 6000 g/mol 미만의 M_n 및 25000 g/mol 미만의 중량평균 분자량 (M_w)을 가지고, 컴파운딩 동안 사슬 연장제의 높은 분자 이동성 및 중축합 용융물에의 신속한 혼입을 허용한다. 상기 분자량 범위는 M_n 이 약 1500 g/mol 내지 4000 g/mol을 포함하고 추가로 약 2000 g/mol 내지 약 3000 g/mol 을 포함하는 약 1000 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 범위인 다양한 실시양태를 포함한다. 또한, 상기 분자량 범

위는 M_w 가 약 3000 g/mol 내지 약 13000 g/mol을 포함하고 추가로 약 4000 g/mol 내지 약 8500 g/mol을 포함하는 약 1500 g/mol 내지 약 18000 g/mol의 범위인 다양한 실시양태를 포함한다. 게다가, 사슬 연장제 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 중축합물에서의 높은 용해도에 맞춘 폭넓은 범위의 용해도 파라미터를 갖는다. 다양한 실시양태에서, 사슬 연장제는 180 내지 300의 EEW, 4 내지 12의 Efn 값, 및 1.5 내지 2.8의 PDI를 갖는다. 다른 실시양태에서, 사슬 연장제는 300 내지 500의 EEW, 4 내지 12의 Efn 값, 및 2.8 내지 3.2의 PDI를 갖는다. 다른 실시양태에서, 사슬 연장제는 500 내지 700의 EEW, 4 내지 12의 Efn 값, 및 3.2 내지 4.5의 PDI를 갖는다.

[0051] 저온 방법

한 측면에서, 올리고머는 저온 조건 하에서 제조된다. 본원에서 이용되는 저온은 그것이 상당히 더 높은 온도를 이용해서 중합을 달성하는 통상적인 고온 제조 방법과 비교해서 이용될 때의 상대적인 용어이다. 이러한 방법은 연속 별크 중합 방법, 및 배치 및 반배치 중합 방법을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 이들 방법은 (메트)아크릴 단량체, 스티렌 단량체, 또는 둘 이상의 이러한 비닐계 단량체의 혼합물을 포함하는 비닐계 단량체를 반응기에 연속 충전하는 것을 포함할 수 있다.

[0053] 저온 중합 방법의 한 실시양태에 따르면, 비닐계 단량체 및 중합 개시제를 반응 용매와 함께 반응기에 연속 충전하여 반응 혼합물을 형성한다. 이어서, 반응 혼합물을 비닐계 단량체의 중합을 일으키기에 충분한 온도에서 유지시킨다. 반응 혼합물은 반응물질의 혼합을 달성하기 위해 교반할 수 있다. 상기 방법 중 어느 것을 따르든 비닐계 단량체의 중합을 일으키기에 충분한 온도는 약 120°C 내지 약 165°C일 수 있다. 일부 실시양태에서, 저온 중합 방법 중 어느 것에서든 이용될 수 있는 온도는 약 140°C이다. 일부 다른 실시양태에서, 저온 중합 방법 중 어느 것에서든 이용될 수 있는 온도는 약 150°C이다. 이러한 방법에 의해 제조되는 올리고머는 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 나타낸다.

[0054] 본원에서 이용되는 "비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분"은 아마도 소량을 제외하고는, 수지에서 올리고머에 올레핀계 불포화 부분이 본질적으로 없다는 것을 의미한다. 일부 실시양태에서, 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분은 IR 또는 NMR 분광 기술에 의해 측정된다. 일부 실시양태에 따르면, 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분은 1645 cm^{-1} 내지 1610 cm^{-1} 의 범위에서 유의한 IR 흡수의 부재를 특징으로 한다. 다른 실시양태에서, 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분은 트리메틸실란을 기준 물질로 사용하는 ^1H NMR에서 4.5 내지 5.5 ppm의 범위에서 유의한 공명의 부재를 특징으로 한다. 본원에서 이용되는 "유의한" IR 흡광도 또는 공명은 스티렌 아크릴 수지의 지시된 위치에서 확정적인 신호로 간주되는 것이다. 본원에서 이용되는 바와 같이, 그것은 대표적으로 스티렌 아크릴 수지가 올레핀계 불포화 부분을 전혀 가지지 않거나 또는 적어도 미량 갖는다는 것을 지시하는 실질적 신호의 결여, 또는 부재를 의미하는 데 이용된다. 역 귀결은 신호의 존재는 스티렌 아크릴 수지의 올레핀계 불포화 부분을 지시한다는 것이다.

[0055] 이 방법에 이용하기에 적당한 비닐계 단량체는 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체, 히드록시알킬 아크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 및 에틸렌 단량체를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 적당한 스티렌 단량체는 α -메틸 스티렌, 스티렌, 비닐 톨루엔, 3급 부틸 스티렌, α -클로로스티렌, 또는 이러한 스티렌 단량체 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 적당한 (메트)아크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n -프로필 메타크릴레이트, n -부틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n -아밀 메타크릴레이트, n -헥실 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, N,N -디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N -디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t -부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-술포에틸 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 2- n -부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, sec-부틸-메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 메탈릴 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트, n -옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 프로파르길 메타크릴레이트, 테트라하드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라하드로파라닐 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n -프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n -부틸 아크릴레이트, n -데실 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n -아밀 아크릴레이트, n -헥실 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴

레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-술포에틸 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, sec-부틸-아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 신나밀 아크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로펜틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 메탈릴 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 프로파르길 아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라히드로페라닐 아크릴레이트, 및 이러한 (메트)아크릴 단량체는 에틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 또는 아크릴산을 포함한다. 일부 실시양태에서, (메트)아크릴 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0056] 비닐계 단량체는 스티렌 단량체, (메트)아크릴 단량체, 또는 이러한 단량체의 혼합물을 포함할 수 있다. 비닐계 단량체가 이러한 혼합물을 포함하는 경우, 비닐계 단량체는 약 40 중량% 내지 약 65 중량%의 스티렌 단량체; 및 약 35 중량% 내지 약 60 중량%의 (메트)아크릴 단량체를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 비닐계 단량체는 스티렌 및 글리시딜 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 비닐계 단량체는 약 40 내지 약 65 중량%의 스티렌 및 약 35 내지 약 60 중량%의 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0057] 이 방법에 따르면, 반응기에 중합 개시제를 연속 충전할 수 있다. 이 방법을 수행하기에 적당한 개시제는 1차 반응으로 라디칼로 열 분해될 수 있다. 적당한 개시제는 90°C 이상의 온도에서 1시간의 라디칼 분해 과정의 반감기를 갖는 것을 포함하고, 추가로, 100°C 이상의 온도에서 10시간의 라디칼 분해 과정의 반감기를 갖는 것을 포함한다. 또한, 100°C 미만의 온도에서 10시간의 반감기를 갖는 다른 것들도 이용될 수 있다. 예를 들어, 비제한적으로, 중합 개시제는 2,2'-아조디-(2,4-디메틸발레로니트릴); 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN); 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴); 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴); 3급 부틸페벤조에이트; tert-아밀 퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트; 1,1-비스(tert-아밀페옥시)시클로헥산, tert-아밀페옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-아밀페옥시아세테이트, tert-부틸페옥시아세테이트, tert-부틸페옥시벤조에이트(TBPB), 2,5-디-(tert-부틸페옥시)-2,5-디메틸헥산, 디-tert-아밀 퍼옥시드(DTAP); 디-tert-부틸페옥시드(DTBP); 라우릴 퍼옥시드; 디라우릴 퍼옥시드(DLP), 숙신산 퍼옥시드; 또는 벤조일 퍼옥시드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 중합 개시제는 2,2'-아조디-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 또는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 다른 실시양태에서, 중합 개시제는 디-tert-아밀 퍼옥시드(DTAP), 디-tert-부틸페옥시드(DTBP), 라우릴 퍼옥시드, 숙신산 퍼옥시드, 또는 벤조일 퍼옥시드를 포함한다. 이용되는 중합 개시제의 양은 반응 조건에 의존하고, 그에 맞춰 조정될 수 있다. 그러나, 일부 실시양태에서는 중합 개시제의 양이 비닐계 단량체의 중량을 기준으로 0 중량% 내지 5 중량%의 범위임에 반해, 다른 실시양태에서는 그 양이 2 중량% 내지 5 중량%의 범위이다.

[0058] 반응 용매는 단량체와 함께 또는 별도의 공급물로서 반응기에 연속 공급될 수 있다. 용매는 본원에 기술된 중합 방법의 온도에서 비닐계 단량체(들)와 반응하지 않는 것을 포함해서 당업계에 잘 알려진 어떠한 용매도 될 수 있다. 적당한 반응 용매는 아세톤, 방향족 100, 방향족 150, 방향족-200, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메틸 아밀 케톤, 메틸에틸케톤, 메틸-이소-부틸케톤, N-메틸 피롤리돈 (NMP), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 크실렌, 툴루엔, 에틸 벤젠, 카르비톨, 시클로헥산을, 디프로필렌 글리콜 (모노)메틸 에테르, n-부탄올, n-헥산을, 헥실 카르비톨, 이소-옥탄을, 이소-프로판을, 메틸 시클로헥산 메탄올, 테실 알콜, 라우릴 알콜, 미리스탈 알콜, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 베헤닐 알콜, 또는 이소파라핀이다. 일부 실시양태에서, 반응 용매는 크실렌, 툴루엔, 에틸 벤젠, 방향족-100, 방향족-150, 방향족-200, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸아밀케톤(MAK), 메틸-이소-부틸케톤(MIBK), N-메틸피롤리디논, 이소프로판을 또는 이소파라핀을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 용매는 반응기 조건 및 단량체 공급물을 고려해서 요망되는 양으로 존재한다. 한 실시양태에서는, 하나 이상의 용매가 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서는, 하나 이상의 용매가 약 30 중량% 내지 약 75 중량%의 양으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서는, 하나 이상의 용매가 약 35 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재한다.

[0059] 저온에서 올리고머를 제조하는 방법은 연속 반응기 방법일 수 있다. 이러한 방법에 따르면, 체류 시간, 즉, 특정 반응물질이 반응기에 평균적으로 있는 시간은 반응기 디자인 및 일부 특성을 달성하기 위한 반응 조건에 의

존한다. 일부 실시양태에서, 반응 혼합물의 체류 시간은 5 분 내지 60 분이다. 적당한 반응기는 연속 교반 탱크 반응기("CSTR"), 관 반응기, 루프 반응기, 압출기 반응기, 그의 임의의 둘 이상의 조합, 또는 연속 작업에 적당한 어떠한 반응기도 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0060] 적당한 형태의 CSTR은 냉각 코일 및/또는 냉각 자켓이 제공된 탱크 반응기이다. 냉각 코일 및/또는 냉각 자켓은 그 안에서 중합을 위한 미리 선택된 온도를 유지하기 위해 연속 충전되는 단량체 조성물의 온도를 올림으로써 흡수되지 않는 중합열의 충분한 제거를 제공한다. 이러한 CSTR에는 잘 혼합되는 반응 대역을 제공하기 위해 적어도 하나, 및 보통은 더 많은 교반기가 제공될 수 있다. 이러한 CSTR은 약 20% 내지 100% 충만(full)(액체 충만 반응기 LFR)의 다양한 충전 수준에서 작동될 수 있다. 한 실시양태에서, 반응기는 50% 충만 초과 100% 충만 미만이다. 또 다른 실시양태에서, 반응기는 100% 액체 충만이다.

[0061] 연속 중합은 이러한 올리고머를 제조하는 관례적인 별크 중합 방법에 이용되는 것보다 낮은 온도에서 수행된다. 한 실시양태에서, 중합 온도는 약 120°C 내지 약 165°C의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 중합 온도는 약 130°C 내지 약 165°C의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 중합 온도는 약 120°C 내지 약 150°C의 범위이다. 또 다른 실시양태에서, 중합 온도는 약 140°C 내지 약 150°C의 범위이다.

[0062] 상기 방법에 따라서 저온에서 제조된 올리고머는 약 1000 g/mol 내지 약 10000 g/mol 범위의 수평균 분자량(M_n)을 범위로 하는 수평균 분자량(M_n)을 갖는다. 예를 들어, 올리고머가 스티렌(메트)아크릴 올리고머인 경우, 그것은 약 1000 g/mol 내지 약 10000 g/mol의 M_n 을 갖는다.

[0063] 수소화 방법

[0064] 또 다른 측면에서는, 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 제조 방법이 제공된다. 이러한 올리고머는 통상적인, 즉, 고온, 방법에 의해 제조될 수 있고, 제조된 올리고머가 수소화 방법으로 처리되어 저올레핀 특성을 갖는 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 제공한다. 예를 들어, 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 저온 방법에 의해 제조된 올리고머에 대해 상기한 바와 같은 비닐계 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 혼합물을 반응기에 충전하는 것을 포함하는 연속 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 그 다음, 단량체를 올리고머화하기에 충분한 시간 동안 반응기를 175°C 내지 300°C의 온도로 유지시킨다. 그 다음, 올레핀계 불포화 부분을 함유하는 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 단리시키고 수소화하여 비실질적 양의 올레핀계 불포화 부분을 갖는 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 형성한다. 일부 실시양태에서, 수소화는 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 수소 및 수소화 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0065] 일부 실시양태에서, 수소화 촉매는 불포화된 분자의 수소화를 달성하는 것으로 알려진 것을 포함한다. 예를 들어, 이러한 촉매는 팔라듐, 백금, 니켈, 로듐, 이리듐 등의 촉매를 포함할 수 있고, 이러한 촉매 임의의 둘 이상의 혼합물 또는 그의 협금을 포함한다. 일부 실시양태에서, 수소화 촉매는 팔라듐, 백금 또는 니켈을 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 수소화 촉매는 탄소 상의 팔라듐, 탄소 상의 백금, 또는 라네이 니켈일 수 있다.

[0066] 저온 방법으로 제조된 올리고머와 마찬가지로, 일부 실시양태에 따르면, 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 1645 cm^{-1} 내지 1610 cm^{-1} 의 범위에서 유의한 IR 흡수의 부재를 특징으로 할 수 있다. 다른 실시양태에서, 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 테트라메틸실란을 기준 물질로 사용하는 $^1\text{H NMR}$ 에서 4.5 ppm 내지 5.5 ppm의 범위에서 유의한 공명의 부재를 특징으로 할 수 있다. 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 약 1000 g/mol 내지 약 10000 g/mol의 수평균 분자량(M_n) 및/또는 약 1500 g/mol 내지 약 30000 g/mol의 중량평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다.

[0067] 또 다른 실시양태에서는, (메트)아크릴, 스티렌, 또는 스티렌(메트)아크릴 올리고머가 사슬 연장제 올리고머이다. 또한, (메트)아크릴, 스티렌, 또는 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 인쇄 잉크, 표면 코팅, 오버프린트 바니시, 안료 분산제, 발포체, 필름, 시트, 압출 코팅, 압출 플라스틱, 병에 이용될 수 있고, 중축합을 위한 반응기내 사슬 연장제로서 이용될 수 있거나, 또는 폭넓고 다양한 다른 물품에 포함될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이러한 용도 및 물품은 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 포함한다.

[0068] 상기 올리고머 또는 스티렌(메트)아크릴 올리고머 중 어느 것도 담체와 조합해서 마스터배치 컴파운드를 생성할 수 있다. 마스터배치 컴파운드는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 올리고머 또는 스티렌(메트)아크릴 올리고머를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 올리고머 또는 스티렌(메트)아크릴 올리고머는 마스터배치 컴파

운드에 약 15 중량% 내지 약 35 중량% 존재한다. 담체는 반응성 또는 비반응성 담체일 수 있다. 본원에서 이용되는 마스터배치 컴파운드는 올리고머 첨가제 및 담체를 함유하는 미리 혼합된 조성물로 정의된다. 본원에서 이용되는 반응성 담체는 가공 동안에 올리고머 첨가제와 반응할 수 있는 반응성 기를 추가로 함유할 수 있는 희석 매트릭스이고, 예시적인 예는 PET, PETG 및 PLA를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본원에서 이용되는 비반응성 담체는 가공 동안에 올리고머 첨가제와 반응할 수 있는 반응성 기를 함유하지 않는 희석 매트릭스이고, 예시적인 예는 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0069] 저온에서 제조된 올리고머 및 수소화된 올리고머의 안정성

본 기술의 올리고머는 그의 개선된 열안정성을 특징으로 할 수 있다. 이러한 열안정성은 아래에서 더 논의되지만, 도 3 및 5를 간단히 참고하면, 올레핀계 불포화 부분이 없거나, 또는 겨우 최소량의 올레핀 특성을 갖는 올리고머는 통상적으로 제조된 올리고머보다 열에 훨씬 더 안정하다. 도 3 및 5는 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머, 또는 다시 말해서, 올레핀 특성이 결여된 이러한 스티렌(메트)아크릴 올리고머가 수소화되지 않은 통상적인 스티렌(메트)아크릴 올리고머보다 높은 열 분해 프로필을 갖는다는 것을 명료하게 보여준다. 이론에 의해 얹매이지는 않지만, 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 및 저온에서 제조된 올리고머는 상응하는 수소화되지 않은 스티렌(메트)아크릴 올리고머보다 적은 말단 또는 비닐 탄소-탄소 이중 결합을 함유한다. 말단 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 중합체는 가열시 해중합하고 궁극적으로 분해될 수 있다. 따라서, 수소화된 스티렌-아크릴 올리고머 및 저온 올리고머는 가열시 더 적은 해중합을 겪고, 상응하는 수소화되지 않은 스티렌(메트)아크릴 올리고머보다 열에 더 안정하다.

[0071] 상기 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 스티렌(메트)아크릴 올리고머, 또는 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 중 어느 것도 중축합물, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리(락트)산(PLA), 폴리(글리콜)산(PGA), PLA 블렌드, 폴리(락티-글리콜릭)산, 폴리히드록시부티레이트(PHB), 폴리히드록시부티레이트-코-발레레이트(PHBV), PHB 블렌드 등의 사슬 연장체로서, 플라스틱에서 유동 개질체로서, 플라스틱에서 분산체로서, 및 플라스틱에서 상용화제로서 이용될 때 개선된 특성을 제공하기 위해 이용될 수 있다. 특히, 상기 올리고머를 함유하는 사슬 연장된 조성물은 통상적인 고온 중합 방법에 의해 제조된 올리고머보다 개선된 열안정성을 나타낸다. 특히, 열분해 개시 온도 증가 및 열 분해시 방출되는 휘발성 물질의 양의 감소가 있다.

[0072] 상기 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 스티렌(메트)아크릴 올리고머, 또는 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 중 어느 것이라도 포함하는 코팅 조성물은 통상적인 고온 중합 방법에 의해 제조된 올리고머를 포함하는 조성물에 비해 개선된 내후성을 나타낸다.

[0073] 상기 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 스티렌(메트)아크릴 올리고머, 또는 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 중 어느 것이라도 포함하는 에멀전 중합체 및 콜로이드계는 에멀전 중합의 지지체로 이용될 때 통상적인 고온 중합 방법에 의해 제조된 올리고머를 포함하는 조성물에 비해 개선된 특성을 나타낸다.

[0074] 상기 스티렌 올리고머, (메트)아크릴 올리고머, 스티렌(메트)아크릴 올리고머, 또는 수소화된 스티렌(메트)아크릴 올리고머 중 어느 것이라도 이용하는 상기한 에멀전 중합체 및 콜로이드계는 인쇄 잉크, 코팅, 접착제 등의 결합체로서 및 분산체로서 이용될 때 통상적인 고온 중합 방법에 의해 제조된 올리고머를 포함하는 조성물에 비해 개선된 특성을 나타낸다.

[0075] 이렇게 일반적으로 기술한 본 발명은 다음 실시예를 참고로 더 쉽게 이해될 것이고, 이 실시예는 예시로서 제공된 것이고 본 발명의 제한을 의도하지 않는다.

[0076] 실시예

[0077] 일반 절차. GPC에 의한 중합체 분자량 측정. 하기 실시예 중합체의 분자량을 측정하기 위해, 먼저, 중합체 수지를 테트라히드로푸란(THF) 용매의 용액에 용해한 후 젤 투과 크로마토그램(워터스(Waters) 2410 반사율 검출기와 커플링된 워터스 2695 기기)에 주입하였다. 1 쌍의 PLGEL MIXED B 컬럼을 하나의 가드 컬럼과 함께 이용하였고, 밀레늄(Millennium) 소프트웨어를 이용해서 중합체의 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w) 및 z 평균 분자량(M_z)을 측정하였다.

[0078] 중합체 샘플의 NMR 분석. 수지 샘플을 적당한 중수소 치환 용매, 예컨대 $CDCl_3$ 또는 $(CD_3)S(O)CD_3$ 에 약 2 중량%로 용해하였다. 브루커(Bruker) 300 MHz NMR을 이용해서 양성자 NMR 스펙트럼을 기록하였다.

- [0079] 중합체의 열중량 분석. 다음 절차에 의해 Q50 기기(티에이 인스트루먼츠(TA Instruments)를 이용한 열중량 분석(TGA)으로 중합체를 분석하였다. 대표적으로 10 내지 15 mg의 중량을 갖는 샘플을 용기 무게를 공제한 Pt 도가니에 넣었다. 실온에서부터 시작해서 20°C/분씩 550°C의 최종 근사 온도까지 온도를 경사 증가시켰다. 온도에 대한 중량, 1차 미분계수 곡선을 기록하였다.
- [0080] 중합체의 UV 분석. HP8453 UV-Vis 분광광도계를 이용해서 이소시아누레이트로 경화된 아크릴 폴리올 필름의 UV 스펙트럼 특성을 기록하였다. 아크릴 폴리올의 수소화 전 및 후의 흡광도 곡선을 비교하였다.
- [0081] 가드너(Gardner) 견조 시간. 폴 엔. 가드너 코.(Paul N. Gardner Co.)에서 제공하는 가드너 견조 시간 기록기 (쿼드사이클(Quadcycle) cat DT-5040 및 멀티사이클(Multicycle) cat DT-5020)로 견조 시간을 측정하였다. 방금 코팅된 샘플을 기기 아래에 놓고, 테플론 볼을 갖는 스타일러스를 낮추어서 표면과 접촉시켰다. 스타일러스는 시간이 지남에 따라 회전하였고, 코팅의 표면을 검사하였다. 작업자가 지속 견조 시간, 고착 견조 시간, 고화 견조 시간 및 경화 견조 시간을 기록하였다.
- [0082] 쾨니히 경도(Konig Hardness). 쾨니히 진자 경도 시험기 모델(바이크-가드너 펜들럼 쾨니히(Byk-Gardner Pendulum Konig) cat No 5856)로 쾨니히 경도를 측정하였다. 멈추기 전에 필요한 스윙의 수를 측정하는 3 회 시험의 평균을 이용하였다.
- [0083] UV 노출 시험. 큐-랩 코프(Q-Lab Corp) 기계로 UV 노출 시험을 수행하였다. QUV A 시험은 4 시간 동안 60°C에서 UVA 340 전구로 0.89 방사 조도로 조사한 후 4 시간 동안 50°C에서 빛 없이 유지함으로써 수행하였다. QUV B 시험은 8 시간 동안 70°C에서 UVB 313 전구로 0.48 방사 조도로 조사한 후 4 시간 동안 50°C에서 빛 없이 유지함으로써 수행하였다.
- [0084] 내후도 시험. J-2527 사이클을 실행하는 아틀라스(Atlas) CI4000 내후도측정기에서 패널의 촉진 내후도 시험을 수행하였다. 사이클 조건은 아래에 나타내었다.

파라미터/세그먼트	1	2	3	4
명/암	암	명	명	명
시간 (시간)	1	0.66	0.33	1
방사 노광량 (줄 /m ²)	0	1320	660	1980
방사 조도 (W/m ²)	0.00	0.55	0.55	0.55
팩 패널 온도* (°C)	0.0	70.0	70.0	70.0
캡버 온도 (°C)	38.0	47.0	47.0	47.0
상대 습도 (%)	95.0	50.0	50.0	50.0
시편 분사기	온	오프	온	오프
팩 분사기	온	오프	오프	오프

- [0085] [0086] 실시예 1: 통상적인 고온 중합 방법에 의한 스티렌-아크릴 중합체 수지 제조. 표 1에 나타낸 조성물을 연속 교반 탱크에 연속 충전하고, 동시에 생성물을 회수하였다. 생성물을 가열된 증발기에 연속 충전하여 가능한 한 많은 잔류 단량체 및 용매를 제거하였다. 표 1은 제조된 샘플을 나타낸다.

표 1

고온에서 생성된 샘플에 대한 생성물 조성

	샘플 번호							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Sty (wt%)	43.6	44.5	99.5	0	31.8	14.86	12.7	61.23
BA (wt%)	0	0	0	64.6	0	19.62	7.64	
GMA (wt%)	46.1	47	0	29.4	0	0	0	29.22
MMA (wt%)	1	1	0	0		22.3	51.85	0.95
EHA (wt%)	0	0	0	1	27.4			
HEMA (wt%)					31.7	23.3	7.77	
AMS (wt%)						2.44		
AA (wt%)							1.64	
용매 (wt%)	7.8	4		4	8.2	17.3	17.9	6.1
DTBP (wt%)	1.5	3.5	0.5	1	1	0.21	0.46	2.39
반응기 온도 (°C)	192	178	273	207	236	212	183	203
체류 시간 (min)	15	30	12		12	12	15	12
Mn	2400	2310	1520	1920	1444	2933	2970	2377
Mw	6650	6940	3230	6040	2580	8195	11908	5633
Mw/Mn	2.8	3.0	2.1	3.1	1.8	2.8	4.0	2.37

[0087]

실시예 2: 낮은 반응 온도에서 스티렌-아크릴 및 히드록시 관능성 스티렌-아크릴 중합체 수지 제조. 이 실시예는 낮은 반응 온도에서 연속 방법에 의한 스티렌-아크릴 수지 제조를 기술한다. 각 실행에서, 단량체를 용매 및 개시제와 혼합한 후 연속 교반 탱크 반응기에 연속 충전하고, 동시에 생성물을 회수하였다. 생성물을 가열된 증발기에 충전하여 가능한 한 많은 잔류 단량체 및 용매를 제거하였다. 표 2는 제조된 샘플을 나타낸다.

표 2

저온에서 생성된 샘플

	샘플									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Sty (wt%)	24.8	24.8	24.8	12.06	10.66		27.7	32.63	22.9	32.8
GMA (wt%)	24.2	24.2	24.2				28.3	33.7	23.6	33.8
MMA (wt%)	0.5	0.5	0.5	18.11	43.53	16.63	0.5	0.67	0.5	0.4
BA (wt%)				15.93	6.41					
HEMA (wt%)				18.92	6.52	23.28				
AMS (wt%)				1.98						
AA (wt%)					1.38					
BMA (wt%)						26.6				
DTAP (wt%)				3	1.5	3.5	3.5			3.00
비조 67 (wt%)	2							50		
비조 88 (wt%)		2								
TBPB (wt%)							3			
DTBP									3	
DLP (wt%)			2							
용매 (wt%)	48.5	48.5	48.5	30	30	30	20	30	50	30.0
온도 (°C)	140	140	140	150	150	150	150	150	150	160
체류 시간 (min)	15	15	15	30	30	30	25	15	15	15
Mn	3525	3510	6460	2691	4236	2634	2496	3231	2366	3470
Mw	7850	8570	16840	6499	13428	6183	4773	8195	8948	7010
Mw/Mn	2.2	2.4	2.6	2.4	3.2	2.3	1.9	2.5	3.78	2.02

[0089]

샘플 12 및 13은 샘플 6 및 7을 본질적으로 재제조한 것으로서, DTAP와 대조적으로 디-tert-아밀페옥시드(DTA P)를 이용해서 더 낮은 온도 조건에서 제조된 것이다. 샘플 6과 12 및 7과 13의 비교는 DTAP 개시제를 이용해서 더 낮은 온도에서는 M_w/M_n 으로 측정되는 다분산성이 더 낮지만 본질적으로 동일한 M_w 를 나타내는 중합체가 생성된다는 것을 알려준다. 샘플 7에 비해 샘플 13에서의 다분산성이 낮다는 것이 주목할 만하다. 샘플 7 및 13은 둘 모두 산 및 히드록시 관능기를 함유하고, 이들은 일부 조건 하에서 에스테르화 반응에 의해 반응하여 가교된 중합체 사슬을 형성할 수 있다. 따라서, 저온 방법은 더 좁은 분자량 분포의 이중 관능성 중합체의 제조를 허용한다.

[0091]

실시예 3: 고온에서 제조한 스티렌-아크릴 수지의 수소화. 이 실시예에서는, 수지 샘플 1 ~ 5를 수소화하여 C-C 불포화 부분을 복원하였다. 수소화는 다음과 같이 실험실 규모로 수행하였다. 먼저, 크릴렌 용매에 약 50

중량% 고형물이 되도록 수지를 용해하였다. 1 L 용기에 수지/용매 용액 및 수소화 촉매를 표 3에 나타낸 바와 같이 충전하였다. 모든 실험에 이용된 촉매는 Pd/C였다. 용기를 가온하였고, 약 1500 RPM의 연속 고속 교반 하에서 가압 하에서 수소를 첨가하였다. 다양한 기간 후에, 반응이 중지되었고, 촉매를 제거하기 위해 내용물을 여과하였다. 크실렌 용매는 표준 부에치(Buechi) 실험실 회전 증발기를 이용하여 온도 및 진공 하에서 추가의 가공 단계에서 제거하였다.

표 3

수소화된 스티렌-아크릴 수지 샘플

	샘플					
	19	20	21	22	23	24
수지	1	2	3	4	5	8
수지 (g)	300	300	300	400	333	300
크실렌 (g)	200	200	200	0	167	200
촉매 (wt%)	1	1	1	1	1	1
T (°C)	100	100	75	100	100	100
P (psig)	100	100	100	100	100	100
시간 (h)	3	2	2	2	2	2

[0092]

[0093] 실시예 4: 수소화가 수지 특성에 미치는 영향 수소화 전 및 후에 생성된 수지 특성을 측정하였다. 검사한 특성은 GPC로 측정되는 분자량, NMR에 의한 백본 이중결합 함량을 포함하는 구조, 및 TGA(열중량 분석)에 의한 열안정성을 포함하였다. 도 1에서 예시하는 바와 같이, GPC 트레이스 오버레이는 샘플 3의 체류 시간을 그의 수소화된 유사체인 샘플 21과 비교하였다. 수소화의 결과로 수지에 실질적인 분자량 변화가 없다는 것이 쉽게 분명하다. 약 21분에서 수소화된 샘플의 크로마토그램에서의 큰 피크는 수소화 방법을 위해 수지를 용해하는 데 이용된 용매(크실렌)이다.

[0094]

수소화 방법이 고온에서 생성된 백본 불포화 부분의 제거에 성공하였음을 확증하기 위해, NMR 또는 IR 분광법 같은 구조를 탐색할 수 있는 분석 기술을 이용하는 것이 필요하다. 도 2에서는 고온에서 제조된 샘플 3의 양성자 NMR 트레이스를 그의 수소화 생성물인 샘플 21의 양성자 NMR 트레이스와 비교하였다. 두 NMR 트레이스에서 비교되는 바와 같이, 방향족 양성자 또는 백본 양성자 공명 면에서, 일반적인 벌크 구조는 변함이 없었지만, 수소화의 결과로 올레핀계 양성자와 관련된 더 작은 피크는 사라진다는 것을 쉽게 알 수 있다.

[0095]

개선된 최종 용도 특성의 중요한 한 예는 샘플 3 및 21의 TGA 트레이스의 오버레이를 나타내는 도 3에 도시되어 있다. 약 125 내지 200°C에서 휘발하는 샘플 21 중의 잔류 용매 외에, 주 분해 피크가 388°C에서 430°C로 이동하였다. 게다가, 300°C 근처에서 출발 물질의 1차 미분계수 프로필에서 분해 피크가 완전히 제거되었다. 흥미롭게도, 이제는 수소화된 물질의 TGA 프로필이 유사하지만 훨씬 더 좁은 분자량의 음이온 중합에 의해 제조된 분자량 2200을 갖는 폴리스티렌 수지의 TGA 프로필과 거의 일치하였다.

[0096]

[0096] 실시예 5: 아크릴 폴리올 코팅의 수소화의 결과로 인한 UV 흡수의 변화. 크실렌 원액 및 추가의 n-부틸 아세테이트에서 1:1의 OH:NCO 관능기 물비로 샘플 5 또는 23과 헥사메틸렌 디-이소시아네이트 삼량체(HDI-3)를 혼합해서 약 60 중량% 고형물의 용액을 형성하였다. 제제에 0.01 pHR(part per hundred)의 촉매 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL)를 첨가하고 균일하게 혼합하였다. 코팅 제제를 겔화점 직전에 템플론 시트 상에 캐스팅하고, 24시간 동안 에어 플래시(air flash)하고, 마지막으로, 오븐에서 100°C에서 90분 동안 베이킹하였다. 필름을 템플론으로부터 제거하고, 34 진조 마이크론으로 측정한 후 UV-Vis 분광광도계에 놓고 수소화 전 및 후의 빛 흡수 특성을 비교하였다. 도 4는 수소화된 샘플 23의 수지에 비해서 샘플 5로부터의 수지에서 상당히 더 많은 UV 흡광이 있다는 것을 나타낸다. 게다가, 흡광 개시를 위한 파장이 299 nm에서 279 nm로 더 높은 에너지로 이동하였다. 그 밖에는 두 수지가 동일하게 거동하여 동일한 겔 시간, OH 함량 및 최종 필름 경도를 갖는다는 것을 주목하는 것이 중요하다.

[0097]

[0097] 실시예 6: 스티렌-메타크릴레이트 공중합체의 열안정성. 온도에 대한 샘플 1, 9 및 19의 중량 손실 및 1차 미분계수 곡선을 도 5에 나타내었다. 샘플 9 및 19의 방법 둘 모두가 샘플 1의 고온에서 제조된 수지에 비해서 열에 대해 더 안정한 스티렌-(메트)아크릴레이트 조성물을 생성한다는 것을 쉽게 알 수 있다. 또한, 도 6은 더 높은 온도에서 제조된 동등한 중합체(샘플 2)와 비교한 DTAP 개시제를 이용하여 저온에서 제조된 중합체(샘플 18)의 비교를 나타내고, 열안정성의 개선을 나타낸다.

[0098] 실시예 7: 폴리락트산(PLA)에서의 사슬 연장. 3 쌍의 대조 수지 및 상응하는 수소화된 유사체를 1.0 중량%의 수지 로딩으로 PLA(인지오(Ingeo) 4042D, 네이처웍스(Natureworks))와 컴파운딩하였다. 물질들을 건식 블렌딩하고, 넘칠 정도로 공급하고, 브라벤더(Brabender) 원추형 이축 스크류 압출기를 이용해서 펠렛으로 압출하였다. PLA의 경우, 피크 가공 온도는 230°C이었고, 체류 시간은 약 90 초였다. 일부 물질을 획득하였고(첫 번째 통과), 나머지는 두 번째 통과를 위해 압출기를 통해 돌려보냈다.

[0099] 이어서, 첫 번째 통과 및 두 번째 통과 물질을 다음과 같이 스티렌 및 GMA 단량체에 대해 분석하였다. 펠렛을 디클로로메탄에 용해하고, 디클로로메탄 중의 스티렌 및 GMA의 표준 용액 여러 개에 대해서 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 그 결과를 질량을 기준으로 한 ppm(parts-per-million)으로 스티렌에 대해서는 도 7에 제공하고, GMA에 대해서는 도 8에 제공하였다. 실시예 1의 고온 방법(샘플 1 및 2)의 잔류물을 기준으로, 물질 수지로부터 예상되는 단량체의 양 이상의 것은 고온 가공에 의해 생성된 단량체의 순(net) 양을 나타낸다. 도 7은 "수소화된" 실시예 3(샘플 19, 20 및 24) 수지의 더 적은 스티렌 생성을 명료하게 나타낸다. 또한, 도 7은 모든 출발 잔류 단량체를 제거하는 수소화의 추가 이익을 나타낸다. 수소화에 의한 수지의 추가 소거, 및 GMA 함량에 대한 그의 영향을 도 8에 나타내었다.

[0100] 사슬 연장된 PLA의 분자량을 GPC(겔 투과 크로마토그래피)로 평가하였다. 샘플을 THF에 용해하고, 유동-컬럼에 주입하고, 폴리스티렌 표준물에 대해 검량하고, 그 결과를 표 4에 제공하였다. PLA 그 자체는 각각 약 100 킬로달톤(kD) 및 200 킬로달톤(kD)의 수평균 분자량 M_w 및 중량평균 분자량 M_n 으로 시작하였다. 표는 사슬 연장의 분명한 증거를 나타낸다. 데이터는 수소화된 수지의 경우에 첫 번째 통과에서는 다소 더 낮은 M_w 값을 나타내고 두 번째 통과에서는 대등한 값을 나타내며, 즉, 이러한 추세는 수소화의 결과로 예상시 함량이 약간 감소하지만 더 나은 열안정성을 반영한다.

표 4

사슬 연장된 PLA에 대한 M_w 및 M_n

샘플	kD (첫 번째 통과)		kD (두 번째 통과)	
	M_w	M_n	M_w	M_n
1	282	142	309	148
19	223	115	317	141
2	268	131	309	144
20	240	122	318	144
8	247	132	271	136
24	223	120	249	124

[0101]

[0102] 실시예 2의 대조 수지 및 실시예 9 및 11 및 17의 3 가지 "저온" 수지를 이용해서 유사한 브라벤더 연구를 착수하였다. 샘플 2와 비교한 결과(역시, PPM으로 제공됨)를 스티렌에 대해서는 도 9에, GMA에 대해서는 도 10에 제시하였다. 도 10은 흥미있는 원리를 예시한다: 수지가 매우 열안정성일 때, 최종 물품(PLA)에서 출발 수지의 물질 수지를 기준으로 계산한 것보다 더 적은 단량체를 측정할 수 있었다. 이것은 반응한(간단한 산기 말단 캡핑에 의해) GMA의 총량에 휘발 손실량을 더한 것이 생성된 GMA를 초과한다는 간단한 사실 때문이다.

[0103]

실시예 8: 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 사슬 연장. 별개의 두 연구에서 샘플 9, 11 및 17의 세 가지 "저온" 수지와 함께 샘플 19, 20 및 24의 세 가지 수소화된 수지를 PET(9921, 이스트만 코포레이션(Eastman Corp.))에 0.5 중량%의 수지 로딩으로 컴파운딩하였다. 각 경우에서, 대조 수지인 샘플 2도 컴파운딩하였다. 조건은 대표적 PET 사슬 연장 조건을 모방하도록 선택하였다. 물질을 건식 블렌딩하고, 넘칠 정도로 공급하고, 브라벤더 원추형 이축 스크류 압출기를 이용해서 펠렛으로 압출하였다. 피크 가공 온도는 280°C였고, 체류 시간은 약 90초였다. 일부 물질을 획득하였고(첫 번째 통과), 나머지는 두 번째 통과를 위해 압출기를 통해 돌려보냈다. 첫 번째 통과 후 및 두 번째 통과 후 둘 모두에서의 얻은 스티렌 단량체의 결과(PPM으로 표현함)를 도 11에 나타내었다.

[0104]

실시예 9: 우레탄 코팅 제조 및 시험. 이 실시예에서는 먼저 MAK 또는 부틸 아세테이트에 수지를 용해하여 용매 중에 약 60% 고형물의 "컷"(cut)을 제조함으로써 실시예 1 및 2로부터의 샘플을 코팅으로 제제화하였다. "컷"에 추가의 MAK 용매, 균전체, 촉매 및 이소시아네이트를 첨가하였다. 제제를 표 5에 나타내었다.

[0105]

코팅을 ACT B1000 CRS 패널 상에 44 마이크론 권선 봉으로 적용한 후, 표 5에 요약한 바와 같이 가드너 건조 시간 및 케니히 경도에 대해 시험하였다. 그 결과는 저온 방법에 의해 제조된 코팅이 더 높은 통상적인 반응 온

도에서 제조된 물질을 이용한 코팅에 비해서 대등하게 우수하거나 또는 더 나은 기계적 시험 특성을 갖는다는 것을 나타낸다.

표 5

코팅에 대해 사용된 배합

샘플	수지 (부)	BA (부)	MAK (부)	Cat. (부)	Lev (부)	Iso (부)	GDT1 (시간)	GDT2 (시간)	코너히 14 시간 (스윙)
25	6	39.58	18.63	24.22	0.45	0.23	17.26	4.1	11.5
26	7	39.35	0	53.74	0.37	0.23	6.34	3.2	8.9
27	12	40.56	0	41.87	0.44	0.23	16.02	0.9	9.5
28	13	40.07	0	53.02	0.36	0.23	5.71	0.7	7.9
29	14	46.37	0	42.91	0.48	0.23	16.69	3.5	10.1
									117

[0106]

[0107] 사용된 촉매(Cat)는 MAK 용매 중의 1 중량% 디부틸주석 라우레이트 용액이다.

[0108] 사용된 이소시아네이트(Iso)는 바소나트(Basonat) HI 100이다.

[0109] 사용된 균전제(Lev) 첨가제는 Byk 361N이다.

[0110] GRD1 = 가드너 건조 시간(고착 건조)

[0111] GRD2 = 가드너 건조 시간(경화 건조)

[0112] 내후 데이터. 44 마이크론 무선 봉으로 알루미늄 Q 패널(A-36 3003 H14 A1) 상에 상기 코팅을 적용하였다. 코팅을 적용하기 전에, 패널에 백색 베이스 코트를 코팅함으로써 패널을 준비하였다. 백색 베이스 코트는 100부의 글라수리트(Glasurit) L-55 화이트, 10부의 글라수리트 355-55 활성제 및 40부의 글라수리트 352-50 희석제를 혼합한 후 44 마이크론 무선 봉으로 Q 패널 상에 적용하여 건조하도록 둠으로써 제조하였다. 코팅된 패널을 내후도 시험 캐비넷에 넣고, 시간에 따른 색 변화(Δb^*) 및 황변 지수 파라미터(ΔYI)를 분석하였다. 3 개의 캐비넷을 이용하였다. 한 캐비넷에서는, 패널을 UV-A 방사선에 노출시켰고, 또 다른 캐비넷에서는 UV-B에 노출시켰다. 세 번째 캐비넷에서는, 내후도측정기를 이용하였다. 표 6은 시간에 따른 b^* 의 변화 및 황변 지수 파라미터의 변화의 결과를 나타낸다. 표 6에 제시된 값은 CIE 1976 색 공간 (L^* , a^* 및 b^* ; "Lab: 색 공간") 값을 기초로 한다. Lab 색 공간에서, b^* 값은 청색-황색 좌표를 나타내고, Δb^* 는 시간에 따른 청색-황색 좌표의 변화의 측정값(예를 들어, 시간 0에서의 b^* 와 시간 t에서의 b^* 의 차이)이다. Δb^* 의 양의 변화는 노출/노화에 따른 코팅의 황변 증가와 상관 있다. 표 6에 나타낸 YI (또는 ΔYI 값)은 시간에 따른 투명 또는 백색 시험 샘플의 황변 지수 파라미터의 변화를 나타낸다. 이러한 값은 ASTM E 313 방법에 따라 분광광도법 데이터로부터 계산하였다.

표 6

내후 데이터

샘플	시간 (hr)	UVA		UVB		내후도측정기	
		Δb^*	ΔYI	Δb^*	ΔYI	Δb^*	ΔYI
25	250	0.32	0.59	3.68	6.57	0.30	0.51
25	500	0.41	0.72	4.89	8.71	0.39	0.66
26	250	0.16	0.24	2.21	3.91	-0.02	-0.15
26	500	0.12	0.14	3.01	5.34	0.03	-0.06
27	250	0.18	0.30	2.83	5.03	0.10	0.12
27	500	0.13	0.21	4.15	7.39	0.13	0.15
28	250	0.28	0.51	1.90	3.35	-0.01	-0.09
28	500	0.07	0.04	2.77	4.91	-0.01	-0.10
29	250	-0.05	-0.12	0.48	0.82	-0.13	-0.28
29	500	-0.10	-0.25	0.50	0.86	-0.20	-0.43

[0113]

[0114] 도 12는 표 6의 데이터를 그래프로 나타낸 것이다. 도 12는 저온 증합에 의해 제조된 샘플들의 경우 황변 지수

변화가 상당히 더 낫다는 것을 나타낸다.

[0115] 동등물

[0116] 여기서 다르게 지시하지 않거나 또는 문맥상 분명히 상반되지 않으면, 요소를 기술하는 것과 관련해서(특히, 다음 특허 청구 범위를 기술하는 것과 관련해서) 단수 표현 및 유사한 지시어의 사용은 단수 및 복수 둘 모두를 포함하는 것으로 해석해야 한다. 용어 "포함하는", "갖는", "수반하는" 및 "함유하는"은 다르게 지적하지 않으면 제한이 없는 용어(즉, "포함하지만, 이에 제한되지 않는"을 의미함)로 해석해야 한다. 게다가, 여기서 사용되는 용어 및 표현은 제한하는 것이 아니라 설명하는 것으로 사용하였고, 이러한 용어 및 표현 사용에 있어서 나타내고 기술된 특징 또는 그의 일부의 어떠한 동등물도 배제하는 의도는 없고, 청구된 발명의 범위 내에서 다양한 변형이 가능하다는 것을 인식한다. 게다가, 어구 "...로 본질적으로 이루어지는"은 구체적으로 언급된 요소 및 청구된 발명의 기본적인 신규 특성에 크게 영향을 미치지 않는 추가 요소를 포함한다는 것을 이해할 것이다. 어구 "...로 이루어지는"은 구체적으로 명시되지 않은 어떠한 요소도 배제한다.

[0117] 본 명세서에 언급된 모든 공개, 특히 출원, 등록 특허 및 다른 문헌은 마치 개개의 공개, 특히 출원, 등록 특허 또는 다른 문헌 각각이 그 전문이 참고로 포함된다고 구체적으로 개별적으로 지시하는 것처럼 본원에 참고로 포함된다. 참고로 포함된 문서에 함유된 정의는 그것이 본 게재물의 정의와 상반되는 한에서 배제된다.

[0118] 본 게재물은 본 출원에 기술된 특정 실시양태에 의해서 제한되지 않아야 한다. 당업자에게 분명한 바와 같이, 본 게재물의 정신 및 범위에서 벗어남이 없이 많은 변경 및 변화를 가할 수 있다. 여기서 열거된 것 이외에, 본 게재물의 범위 내의 기능적으로 동등한 방법 및 장치는 상기 설명으로부터 당업자에게 분명할 것이다. 이러한 변경 및 변화는 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 드는 것을 의도한다. 본 게재물은 첨부된 특허청구범위가 자격을 부여하는 동등물의 전 범위와 함께, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되어야 한다. 본 게재물은 특정 방법, 시약, 화합물, 조성물 또는 생물계에 제한되지 않고, 물론 다양할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 여기서 사용된 용어는 특정 실시양태를 기술하는 것만을 목적으로 하고 제한하는 것을 의도하지 않는다는 점을 이해해야 한다.

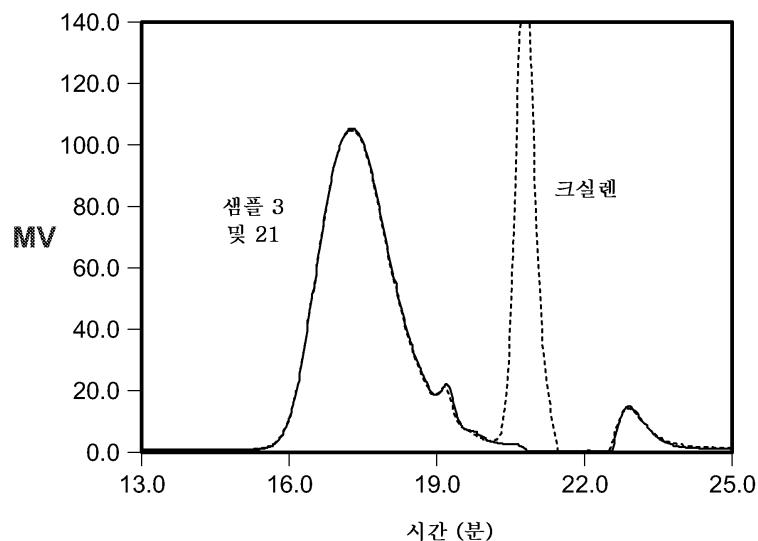
[0119] 게다가, 본 게재물의 특징 또는 측면을 마르쿠시(Markush) 그룹으로 기술하는 경우, 당업자는 그 게재가 마르쿠시 그룹의 어떠한 개개의 구성원 또는 하위 그룹에 관해서도 기술하는 것임을 인식할 것이다.

[0120] 당업자가 이해하는 바와 같이, 모든 목적에서, 특히, 설명을 제공하는 것과 관련해서, 여기에 게재된 모든 범위는 또한 모든 가능한 하위 범위 및 그의 하위 범위들의 조합을 포함한다. 목록에 실은 어떠한 범위도 동일 범위를 적어도 똑같이 절반씩, 1/3씩, 1/4씩, 1/5씩, 1/10씩 등으로 쪼개는 것을 충분히 기술하고 가능하게 한다는 점을 쉽게 인식할 것이다. 비제한적인 예로서, 여기에서 논의되는 각 범위는 하위 1/3, 중간 1/3 및 상위 1/3 등으로 쉽게 쪼갤 수 있다. 또한, 당업자가 이해하는 바와 같이, "이하", "적어도", "초과", "미만" 등 같은 모든 언어는 언급된 수치를 포함하고, 뒤이어, 위에서 논의한 바와 같이 하위 범위로 쪼갤 수 있는 범위를 의미한다. 마지막으로, 당업자가 이해하는 바와 같이, 한 범위는 개개의 각 구성원을 포함한다.

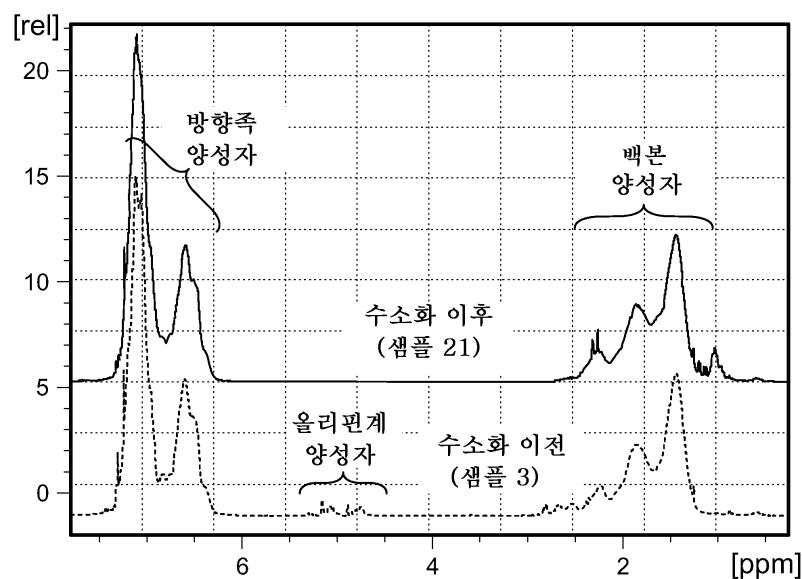
[0121] 다양한 측면 및 실시양태를 여기에 게재하였지만, 다른 측면 및 실시양태들이 당업자에게 명백할 것이다. 여기에 게재된 다양한 측면 및 실시양태는 예시하는 것을 목적으로 하고 제한하는 의도는 없으며, 진정한 범주 및 취지는 다음 특허청구범위에 의해 지시된다.

도면

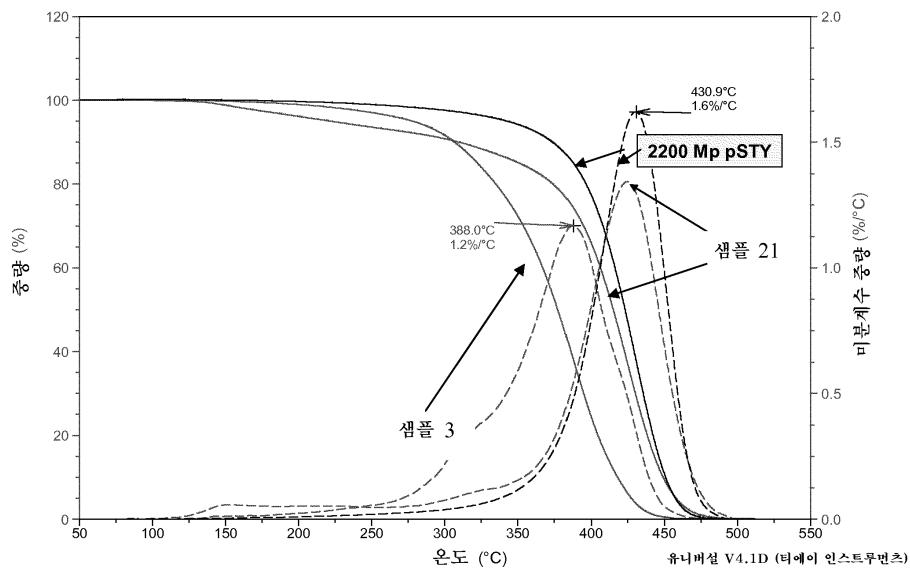
도면1



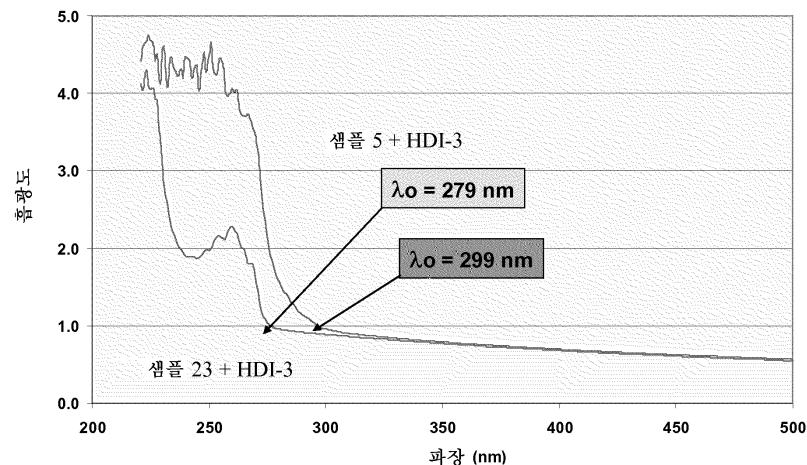
도면2



도면3

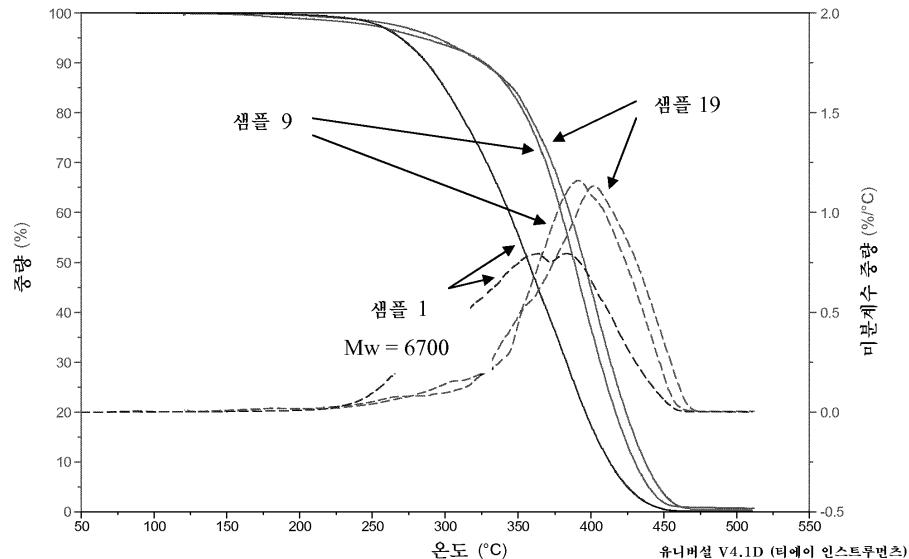


도면4

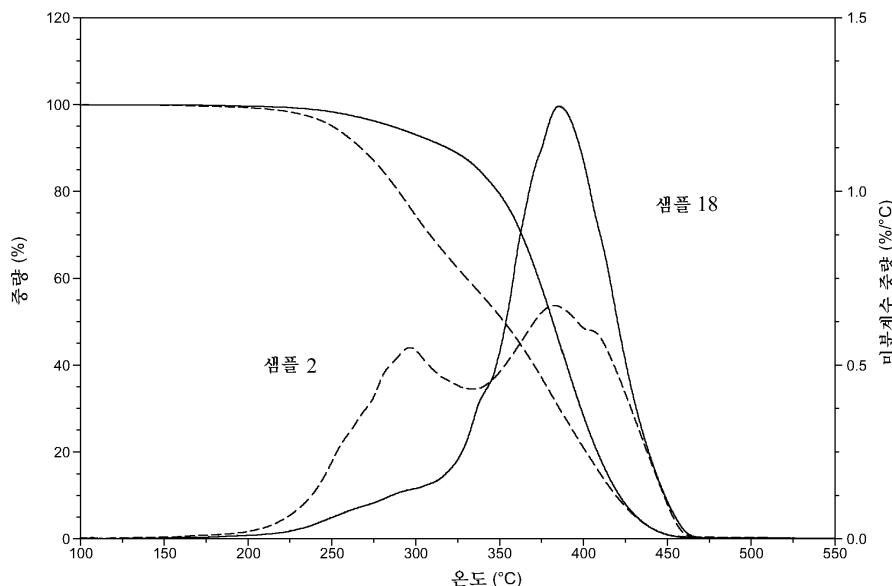


도면5

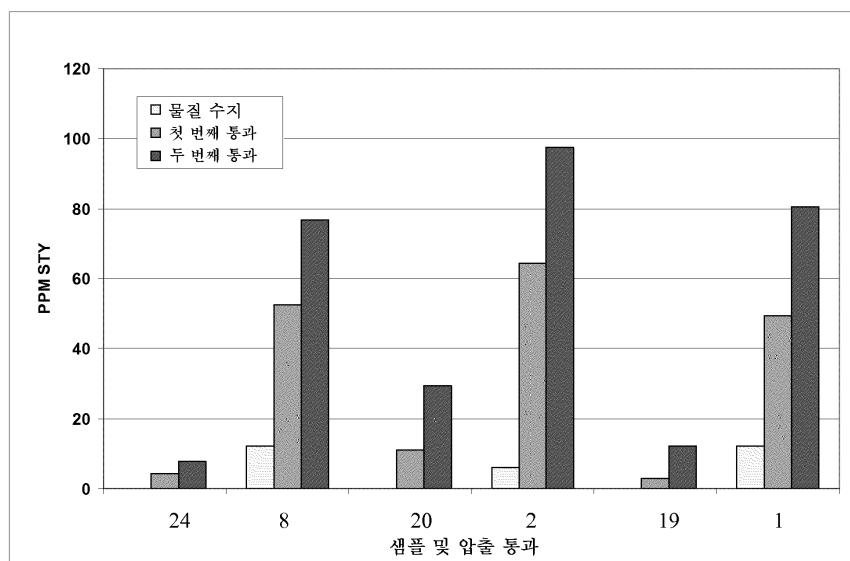
동일 조성의 스티렌-메타크릴레이트 수지의 TGA 오버레이는 수소화로부터의 Ex 3A 및 저온 방법으로부터의 Ex 2F의 개선된 열안정성을 나타냄



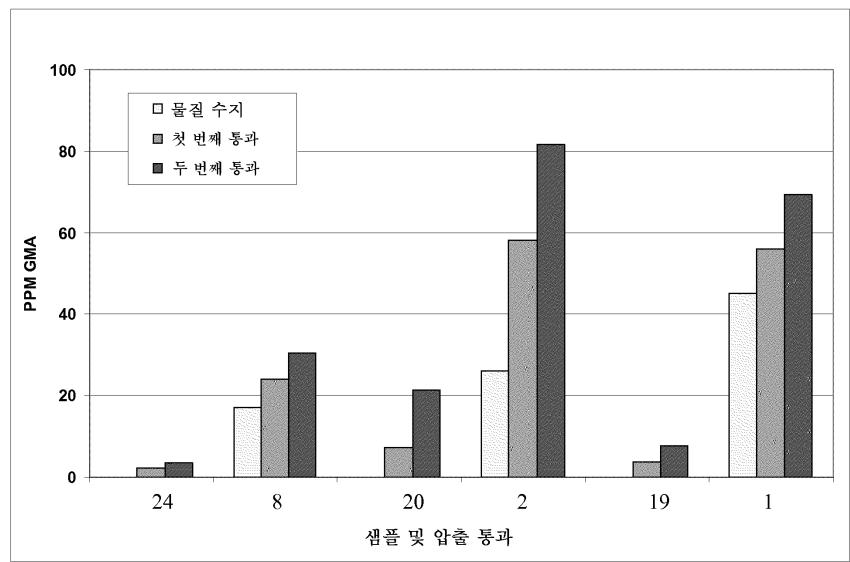
도면6



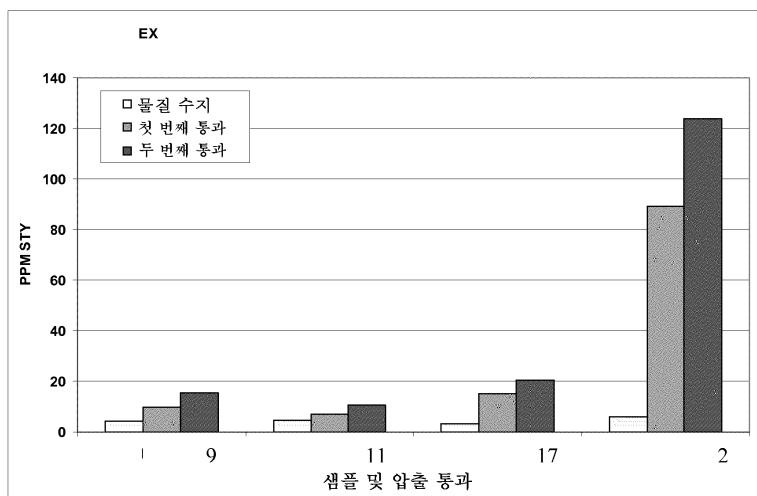
도면7



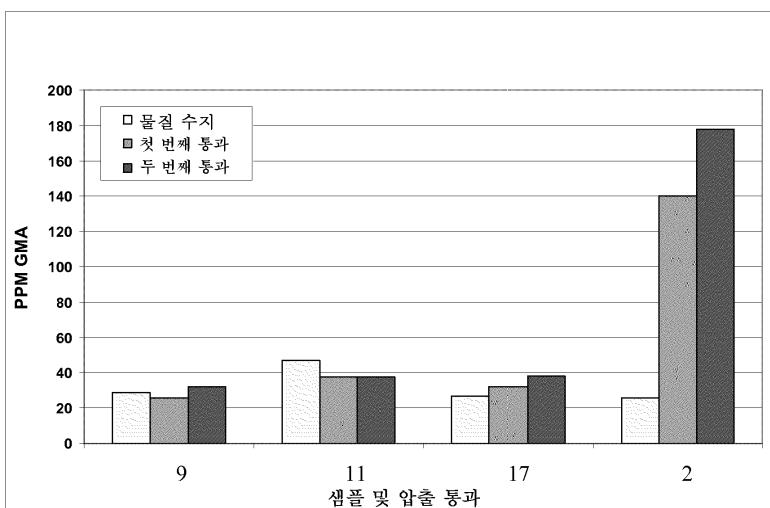
도면8



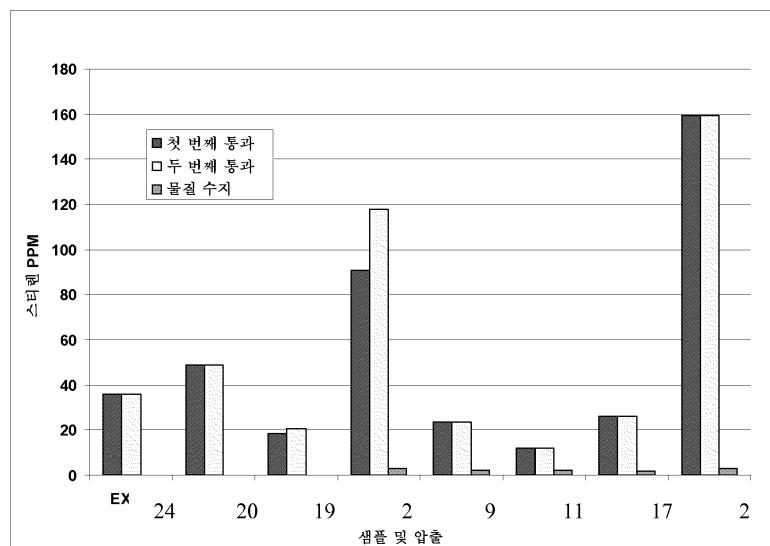
도면9



도면10



도면11



도면12

