

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08L 101/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년 12월 15일 10-0275079 2000년 09월 19일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1993-0006857 1993년 04월 23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특 1994-0005755 1994년 03월 22일
(30) 우선권 주장	872,478 1992년 04월 23일 미국(US) 988,548 1992년 12월 10일 미국(US)	
(73) 특허권자	롬 앤드 하스 캠페니 마크 에스. 아들러	
(72) 발명자	미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100 로버트 마크 아미시 미국 펜실바니아 도일즈 타운, 리머키를 로우드 14 에드워드 에워트 라 플레르 미국 펜실바니아, 와민스터, 크릭우드 드라이브 1190 윌리엄 제임스 워크 미국 펜실바니아, 헌팅턴 밸리, 버넷 로우드 1288	
(74) 대리인	김종윤, 손원, 전준항	

**심사관 : 권오식**

**(54) 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물**

**요약**

비닐알콜 단위체의 함량이 큰 중합체를 알킬메타크릴레이트와 불포화 유기산의 공중합체와 혼합하여 공정 처리하여 시이트, 필름, 섬유 및 기타 제품을 제조하면 차폐성 및 강도가 유용하게 조화를 이루게 되며, 본 발명에서는 이같은 용융 공정처리 가능한 중합체 혼합물 및 그 제조방법이 제공된다.

**명세서**

[발명의 명칭]

용융-공정처리 가능한(melt-procdssable) 중합체 혼합물

[발명의 상세한 설명]

본발명은 혼합물에 관한 것이며, 보다 상세히는 메타크릴산과 같은 불포화 유기산과 알킬메타크릴레이트의 공중합체와 혼합된 고함량의 비닐 알콜 단위체를 함유한 용융-처리 가능한 중합체 혼합물에 관한 것이다.

나아가 본 발명은 양호한 내가스침투성, 낮은 흡습도 및 인성(toughness)/모듈러스 평형등과 같이 포장용으로 유익한 차폐평형성 및 강도를 나타내는 시이트, 필름, 섬유 및 기타 성형물 형태로된 상기 중합체의 용융-처리가능한 혼합물에 관한 것이다.

산소, 이산화탄소, 물 등에 대한 저항성과 같은 유익한 내가스침투성을 갖는 물질로써 여겨지는 합성 중



합체 중에서, 출발 중합체가 구조 - CH<sub>2</sub> -

(단, 여기서 R은 탄소원자수 1~ 8인 알킬, 바람직하게는 메틸) 구조를 갖는 단위체인 비닐아세테이트나 관련 비닐에스테르의 호모중합체를 전(全) 가수분해(total hydrolysis)하여 일반적으로 제조되고 -CH<sub>2</sub> -



-OH - 구조의 단위체로 이루어진 폴리(비닐알콜)(PVOH)는 작은 분자들에 대하여 가장 불침투성을 갖는 것으로 알려져 있다.

PVOH는 히드록실기의 극성과 높은 응집에너지 밀도로 인해 이같은 성질을 나타내는 것이다.

히드록실기 네트워크의 존재는 중합체(PVOH)에게 가스에 대한 불침투성을 부여하나 습기에 민감한 부수적 효과를 갖는다.

-OH 관능기의 높은 극성의 결과 생긴 강한 분자간 상호작용은 용융온도를 PVOH의 감성(degradat ion) 온도 부근으로 이끈다.

그결과 용융은 감성을 수반한다.

이 감성은 PVOH는 그 자체 용융압출되거나 사출성형될 수 없다는 점에서 심각한 것이다.

상기 문제점은 비닐에스테르가 아닌 단량체와 비닐아세테이트 공중합체, 특히 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1등과 같은 올레핀과의 공중합체를 제조하고 이어서 가수분해함으로써 극복되었다.

에틸렌/비닐아세테이트 공중합체의 가수분해는 PVOH의 바람직한 특성은 유지하면서 습윤강도 및 용융처리성과 같은 친수성환경에서는 PVOH보다 우수한 성질을 나타내는 중합체를 제공한다.

그러나 이들 공중합체는 작은 분자에 대한 침투성이 현저하게 증가됨을 보인다.

약 5~25몰 퍼어센트와 같이 낮은 몰 퍼어센트의 에틸렌을 갖는 중합체는 가소제의 도움없이 필름으로 용융-처리될 수 없다는 점에서 폴리(비닐알콜)과 비슷하다.

PVOH를 용융(용해)처리가능하게 하기 위하여, 외부가소제를 첨가하여 결정화도를 파괴시키는 단계가 취해졌다.

PVOH의 가소제로써 가장 많이 알려진 것으로는 폴리올(polyols)류이며, 이들의 예로서는 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 네오펜틸 글리콜을 들 수 있다.

PVOH에 대한 가소제로써 소분자 혹은 올리고머의 사용은 고유의 한계 및 결점을 갖는다.

이 기술분야의 현재 상태로는 PVOH 100부의 대하여 가소제 10~25부를 사용한다.

가소제의 농도를 보다 높게 하면 상분리 및 가소화된 기질의 메침성(embrittlement)이 야기된다.

반면 가소제의 농도를 낮게 하면 용융공정처리 및 압출동안 너무 점도가 높아져 압출불가능하게 되는 것이다.

가소화된 PVOH의 다른 문제점은 가소제 이동이 일어나는 것이며, 이는 PVOH 필름의 압출 및 가열밀폐와 같은 열처리 공정동안 야기된다.

압출동안 저분자량 가소제가 형틀 입술(die lips)에 부착할 수도 있다.

가열밀폐동안 저분자량 가소제가 이동하여 필름의 가열부분으로 부터 증발하게 된다.

가소제가 없는 경우 PVOH는 급속히 재결정화되어 필름의 가열밀폐된 부위를 부스러지기 쉽게 만든다.

포장제로서의 사용에 있어서 이 메침성은 균열이나 핀홀을 만들어 포장제의 원모습을 훼손시킬 수 있다.

가소화된 PVOH 수지가 알칼리나 산성 용제와 접촉될때 야기되는 외적으로 가소화된 PVOH의 다른 문제점은 가소화된 PVOH 물질에 흔히 사용되는 부분적으로 가수분해된 PVOH의 가수분해 및 연이은 메침성이다.

이같은 문제점을 해결하기 위하여 가소제 혹은 제 2 중합체의 존재하에 비닐 아세테이트를 중합하여 내부적으로 가소화된 PVOH를 제조하는 방법이 연구되었으나, 이같은 중합(특히 에멀전 중합)은 현저한 정도의 수용성을 갖는, 중합하는 비닐에스테르와 친밀하게 혼합되는 곳에서 가소제 혹은 예비 형성된 제 2중합체를 분산시키기 어려운 것에서 비롯된 여러가지 문제점을 갖고 있는 것이다.

상기 언급된 모든 기술들이 PVOH의 용융공정처리 특성을 개선시키는 효과를 갖고 있음에도 불구하고, 이들은 또한 저분자에 대한 수지의 침투성을 현저하게 증대시키고, 수지의 감성(stiffness) 및 열 비틀림온도를 낮추는 역효과도 갖고 있는 것이다.

이에 따라 완전히 가수분해되었거나 많이 가수분해된 비닐에스테르 중합체와 같이 비닐알콜함량이 높은 중합체의 용융공정처리가 가능하면서도 비닐알콜함량이 높은 중합체의 차폐성(barrier properties)의 대부분을 그대로 유지시키는 수단이 필요한 것이다.

나아가 차폐성을 거의 손실시키지 않고 필름이나 피막제의 성질이 개선된 필름 및 코팅제를 형성할 수 있도록 비닐알콜 함량이 높은 중합체와 혼합될 수 있는 부가 중합체가 필요한 것이다.

본발명의 발명자 및 출원인과 같은 발명자 및 출원인이 출원한 미국특허 출원 07/781,715에는 상기 언급된 폴리(비닐알콜)물질의 물리적 성질 및 차폐성을 크게 변화시키지 않고도 용융공정처리를 가능하게 하는 부가중합체가 개시되어 있다.

이들 부가중합체는 저급 알킬메타크릴레이트와 여러가지 질소질 단량체, 특히 아미노기를 갖는 단량체, 특히 N-비닐피리돈의 공중합체들이다. 보다 유익한 부가제로써 개시되어 있는 것은 저급알킬 메타크릴레이트, 질소질 공단량체(co-monomers) 및 메타크릴산과 같은 공중합된 불포화 카복실산을 함유한 삼원중합체이다.

또한 이들 삼원중합체는 폴리(비닐알콜) 기질 중합체와 혼합시 분할된 공중합체를 형성하는 것으로 개시되어 있다.

그러나 상기 출원 781,715의 중합체는 질소질 단량체를 필요로 하며, 이로 인해 제조 단가가 상승되며, 에멀전중합으로 효과적으로 편입시키기 어려울뿐 아니라, 그 결과 혼합물이 착색되는 문제점이 있는 것이다.

이들 및 기타 이유로 인해 폴리(비닐알콜)과의 혼합물에서 비슷한 결과를 얻을 수 있다면 이 질소 단량체를 사용하지 않는 것이 바람직할 것이다.

Chiang등에 부여된 미국 특허 5010134 에 있어서는 30~90몰% 메틸메타크릴레이트와 10~70% 무수말레산으로된 공중합체와 폴리(비닐알콜)의 그래프트 공중합체에 대하여 개시하고 있으며, 이 그래프트 공중합물은 본 발명의 공정처리온도까지 가열시 불용화되어 열가소성수지로 사용될 수 없고 용융공정처리 할수 없

는 것이다.

중합체 분야에서 잘 알려진 바와같이, 중합체는 그것이 제조된 단량체 따라 화학적 구조를 달리한다.

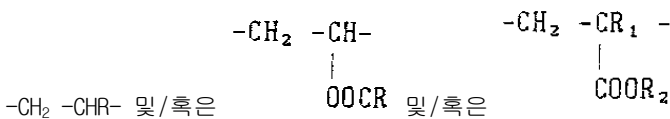
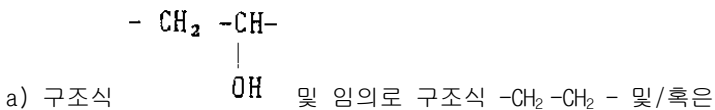
메틸메타크릴레이트 중합체 혹은 폴리(에틸렌글리콜테레프탈레이트)라고 자칭 될수는 있으나, 메틸 메타크릴레이트를 함유한 중합체 혹은 에틸렌글리콜과 테레프탈산을 함유한 중합체라고 지칭하는 것은 정확한 것은 아니다.

이와같이 본 발명자들은 메틸메타크릴레이트로 부터 유도된 단위체 혹은 지방족 디올(diol)과 방향족 디카르복실산으로 부터 유도된 단위체를 함유한 중합체와 같이 "~로 부터 유도된 단위체"라는 용어를 사용하기로 하였다.

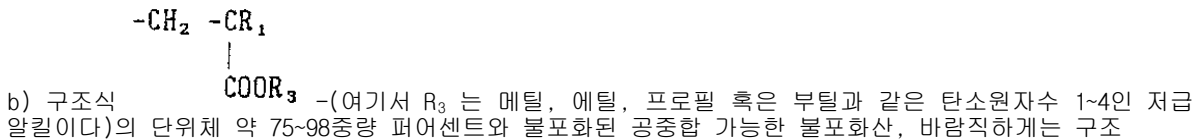
이렇게 함으로써 복잡한 IUPAC 명명법이나 일련의 구조식을 필요로 하는 중합체의 조성물을 정확히 나타낼 수 있는 것으로 믿어진다.

본발명자들은 용융-공정처리가능한 중합체 혼합물을 발견하였는바,

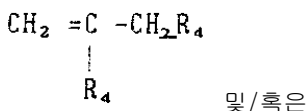
그 혼합물은 :



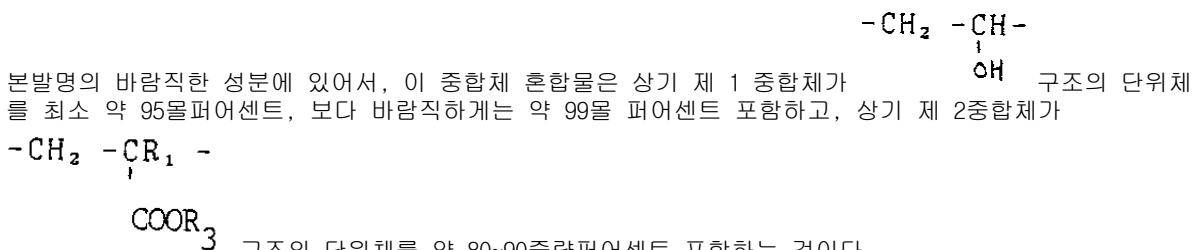
(단, 상기식에서 R은 탄소원자수 1~8인 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub>이며, R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다)의 단위체를 최소 약 50몰퍼센트 함유한 제 1중합체 약 70~98부; 및



CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub> = CHR<sub>4</sub> 및/혹은 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub> 및/혹은



CH<sub>2</sub>=CR<sub>1</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub> (여기서, R<sub>4</sub>는 COOH이다)를 갖는 불포화산에서 유도된 약 2~25 중량부,를 함유한 제 2중합체 약 2~30부; 를 포함한다.



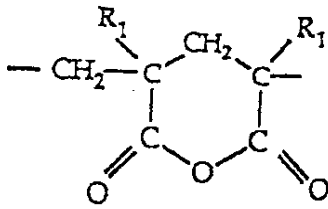
(다만, 상기 구조식에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>3</sub>는 -CH<sub>3</sub>이다).

이 경우 공정처리와 혼합물의 성질이 가장 잘 조화를 이루게 된다.

알켄옥시기(알킬렌옥시기)가 존재한다면, 그 알켄옥시기가 1~20 알켄옥시단위체를 포함하고 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>6</sub> 아릴 혹은 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 알카릴기로 끝나는 것이 바람직하다.

본발명자들은 주로 저급 알킬메타크릴레이트 단위체로된 중합체로 원상태(in-situ) 형성된 카르복실산 안하이드리드 단위체 역시 폴리(비닐알콜)에 열공정처리가능한 성질을 부여할 것이라는 것을 발견하였다.

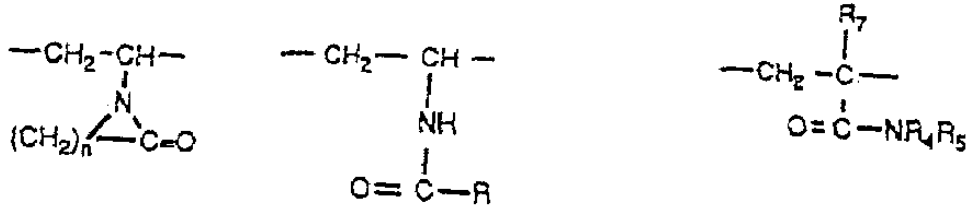
특히 폴리(메틸 메타크릴레이트)는 압출기내에서 Hallden-Abberton등의 미국특허 4,874,824에 기재된 방법에 따라 디메틸아민으로 처리하여 글루타릭 안하이드리드 단위체(무수글루타르산 단위체), 즉



단위체를 약 2~25 중량 퍼센트 함유한 중합체를 제조할 수 있다.

그 결과물인 공중합체를 글루타릭 안하이드리드 단위체 약 2~30 중량부 수준에서 상기 폴리(비닐알콜)호모 및 공중합체와 결합하여 용융-공정처리가능한 혼합물을 제조할 수 있는 것이다.

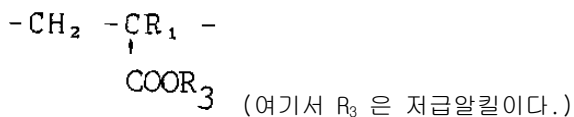
본발명의 조성물은 효율의 감소없이 그 제2중합체에 미국특허 5189097에서는 탈수적인 것으로 개시된 질소질단량체가 거의 없게 할 수 있다는 것이다. 다시말해서 이 제 2중합체는 하기 질소질 단량체가 없거나 단지 5중량 퍼센트 이하만을 함유하는 것이다.



(단, 상기 식들에서 n은 2,3,4, 혹은 5, R<sub>4</sub> 와 R<sub>5</sub> 는 같거나 다른 H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 알킬이거나 고리형태의

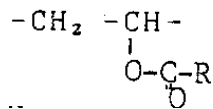
-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-이며, R<sub>6</sub>는 -NH-CO-NHR<sub>1</sub> 혹은  $\begin{array}{c} -N-CO-NH \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \quad \quad CH_2 \end{array}$  이다)

특히 관심있는 한가지 조성물 그룹은 상기 제 2중합체가 상기된 질소성 단량체가 거의 없고,



구조의 단량체를 90~98 중량 퍼센트; 및

(a) 불포화된 공중합가능한 안하이드리드 단량체로부터 유도된 단량체, 혹은



(b) 제 1중합체가 .. 구조의 단위체를 5~50 몰퍼센트

혹은  $\begin{array}{c} -CH_2 - CH_2 - \\ | \\ R \end{array}$  구조의 단위체를 5~25 몰퍼센트

혹은  $\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ | \\ OH \end{array}$  구조의 단위체를 95몰퍼센트 이상 함유할때

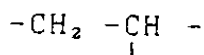
불포화된 공중합가능한 카복실산으로부터 유도된 단위체,

를 2~10 중량 퍼센트;

함유하는 상기한 바와 같은 혼합물을 포함한다.

본 발명자들은 또한 산 및/혹은 안하이드리드 기능도(functionality)를 갖는 스티렌 중합체 역시 폴리(비닐 알콜)의 용융공정처리성을 개질하는데 사용될 수 있다는 것을 발견하였다.

보다 상세히 설명하면, 본 발명자들이 발견한 용융-처리가능한 중합체 혼합물은:

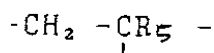


(a) 구조의 단위체, 및 임의로 다음 구조식  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ;



$\text{-CH}_2\text{-CHR-}$ ; 또는

하나 혹은 그이상선택된 단위체를 최소 약 50몰% 함유한 제 1중합체 약 80~98부 (단, 상기식에서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub> 이고 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다); 및



b) 구조의 단위체를 약 60~ 98 중량% (단, 상기식에서 Ar은 아릴, 할로겐-치환된 아릴, 혹은 아릴-치환된 아릴이며, R<sub>5</sub>는 -H 혹은 -CH<sub>3</sub> 이다)와 불포화된 공중합 가능한 카르복실산이나 안하이드리드로부터 유도된 단위체 약 2~15중량% 함유하는 제 2 중합체 약 2~20부;

를 포함한다.

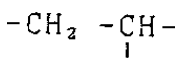
상기 제 2 중합체는 메타크릴로니트릴 혹은 아크릴로니트릴을 약 25중량%까지 포함할 수 있다.

이같은 중합체로는 스티렌/말레산, 스티렌/무수말레산, 스티렌/메타크릴산, 스티렌/ $\alpha$ -메틸스티렌/아크릴산, 스티렌/ $\alpha$ -메틸스티렌/메틸메타크릴레이트/메타크릴산, 스티렌/메틸메타크릴레이트/메타크릴산, 스티렌/시트라콘산, 스티렌/부타디엔/메타크릴산, 스티렌/아크릴산/무수말레산등의 공중합체를 포함한다.

카르복실산이 아니더라도, 비닐 방향족단량체와 불포화술폰산의 공중합체를 사용할 수 있다.

본발명자들은 이들 혼합물을 호일, 시이트, 필름, 섬유, 포장재, 다층라미네이트, 혹은 성형물형태로 공정처리 하였을때 유용한 물품을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다.

또한 혼합/공정처리 조작동안 일어나는 몇가지 성분상호간의 화학적 상호작용을 발견하였으며, 그리하여 본 발명자들은 용융공정처리 가능한 열가소성 세그먼트 중합체를 발견하였는바, 그 용융처리가능한 열가소성 세그먼트 중합체는,

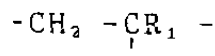


구조의 단위체와 임의로  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  및/혹은

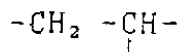


$\text{-CH}_2\text{-CHR-}$  및/혹은

(단, 여기서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub> 이며 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다)를 최소50몰% 함유하는 최소하나의 제 1 중합체 세그먼트 약 70~98부; 및



이에 화학적으로 결합되고 구조(단, 여기서 R<sub>3</sub>는 저급알킬이다)의 단위체 약 75~98중량%와 불포화 공중합 가능한 카복실산이나 안하이드리드(무수물)로부터 유도된 단위체 약 2~25 중량%를 함유하는 최소하나의 제 2 중합체 세그먼트 약 2~30부;를 포함한다.



바람직한 조성물은 최소하나의 제 1중합체 세그먼트가 구조의 단위체를 약 85몰% 이상 함유하고, 최소 하나의 제 1중합체 세그먼트가 세그먼트 중합체의 약 70~90중량부 인 것이다.

이조성물은 세그먼트 공중합체의 성질과 공정처리가 가장 잘 조화를 이루게한다는 점에서 바람직한 것이다.

이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

비닐 알콜 중합체와 (메트)아크릴레이트/공중합된 산중합체의 혼합물은 용액으로 부터 주조, 파우더 혼합물의 압축성형, 라티스(latices)와 수용성중합체의 혼합물로부터 필름 및 시이트의 제조, 용융혼합물의 압출등과 같은 많은 기술을 이용하여 유용한 제품으로 만들어질 수 있다.

본발명의 범위는 공정처리 수단으로 제한되지 않는 것이다.

그러나 본 발명의 주요 잇점은 비닐알콜단독으로는 공정처리 불가능한 실시조건하에서 그 혼합물이 용융

공정처리 될 수 있다는 것이다.

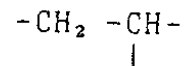
여기서 "용융공정처리가 될수 있다"란 의미는 중합체나 혼합물이 압출기 혹은 기타 가열/혼합 기구내에서 펠릿, 파우더등과 같은 고체형태로 부터 열가소성 점탄성용융물로 변환될 수 있으며, 그 용융물이 열감성에 견디기에 충분할 정도로 열에 안정되어 있고, 그 용융물을 압출, 카렌더링, 라미네이팅, 성형등으로 공정처리하여 유용한 제품을 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

용융물은 액체 상태로 아니기 때문에 압출기내에 함유되어질 수 없고 압출기 내로 부터 고체형태로 나올 수도 없으며, 점성이 있기 때문에 용기를 손상시킴이 없이 이를 공정처리 할 수 없을 뿐만아니라, 열에 대하여 불안정하므로 그 용융물로부터 공정처리된 제품의 물성이나 외관이 저하될 것이다.

또한 이 용융물 및 그 결과 압출된 압출물은 외관에 있어서 균일하여야 한다. 나아가 열가소성은 그 물질이 비슷한 조작에 의해 재처리되어 그 혼합물의 첫번째 열가소성 처리로 얻은 것과 같은 물리적 및 화학적 성질을 갖는 제품을 산출한다.

이 혼합물의 제 1중합체, PVOH로 지칭될 것이다,는 "비닐알콜"과 비닐에스테의 호모중합체 또는 공중합체이다.

비닐알콜은 단량체 형태로 존재하지 않으며 또한 이같은 단위체를 함유한 중합체는 다른 단량체로부터 유도된 중합체의 화학적 변성으로 강제 유도될 수 있어야 한다.



이같은 중합체를 제조하는 가장 일반적인 수단은 비닐포르메이트, 비닐아세테이트 및 구조를 갖는것(여기서 R은 수소 혹은 알킬이며, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~8, 가장 바람직하게는 1인 지방족 탄소체인으로 정하며, 그 체인은 선형, 분지형 혹은 고리형이다)과 같은 비닐에스테르를 중합시키는 것이다.

가장 바람직한 것은 R이  $-CH_3$  인 비닐아세테이트이다.

이같은 중합체는 거의 완전히 비누화되거나 가수분해되어 "비닐알콜" 99몰% 이상의 중합체를 형성한다.

가수분해되지 않은 비닐에스테르로부터 유도된 소량의 단위체가 존재할 수 있다.

가수분해나 비누화의 조건을 제어함으로써, 비닐에스테르와 비닐알콜의 공중합체를 형성할 수 있다.

이같은 조성범위는 상업적으로 이용가능하다.

약 50몰% ~ 100몰%의 비닐알콜이 본발명에 포함된다.

다른 공-단량체(co-monomers)가 제 1중합체내에 존재할 수 있으나 약 10몰% 이하의 저수준이다.

이같은 공-단량체로는 에틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트등과 같은 알킬에스테르와 같은 (메트)아크릴에스테르, 베타-히드록시에틸 메타크릴레이트와 같은 히드록시알킬(메트)아크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌, 부탄-1등과 같은 올레핀, 비닐클로라이드, N-비닐락탐, 무수말레산, 디알킬 말레이트, 디알킬 푸마레이트등과 같은 비닐 할라이드(vinyl halides)를 들 수 있다.

식  $CH_2=CHR$  혹은  $CH_2=CH_2$  를 갖는 공중합 가능한 올레핀 가운데 에틸렌을 사용하는 것이 바람직하다.

언급한 바와같이, 비닐알콜함량이 비교적 낮고 차폐성이 감소된 가장 상업적인 에틸렌과 비닐알콜의 공중합체는 본발명의 목적에 부합되지 않으나, 약 5~25몰%, 바람직하게는 5~15몰% 에틸렌의 공중합체는 여기에 개시된 저급알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체와 혼합되었을 때 용융-공정처리 될 수 있다.

본발명에 사용될 수 있는 부분적으로 혹은 전체적으로 가수분해된 PVOH는 13,000~2,000,000의 분자량을 가지나 31,000~50,000의 분자량 범위가 이 범위내에서 부가중합체의 존재하에 PVOH 공정처리가 보다 쉽게 할 수 있어 바람직하다.

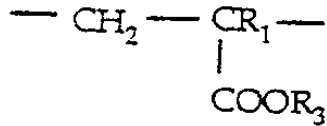
이들 2가지 범위의 평균분자량의 정도는 용액상태로 측정가능하며, 3~50 cPs(4% 수용액, 20°C), 바람직하게 22~26 cps 범위내에서 변화한다.

비누화도가 보다 높은 (87 ~99.9몰%)의 PVOH가 사용되면 PVOH 중합체는 약 2,000,000 정도의 높은 분자량을 가질 수 있다.

상기 제 1중합체는, 미국특서 4,618,648에 기술된 바와같은 알킬렌옥시(메트)아크릴레이트로 부터 유도된 단위체를 또한 포함할 수 있다.

이같은 알킬렌 옥시(메트)아크릴레이트들은 "알콜" 부분으로써  $-CH_2 - CHY - O -$  단위체(여기서 Y는 수소 또는 메틸이다)의 올리고머를 갖는 (메트) 아크릴산의 에스테르이며, 에틸렌 및/혹은 프로필렌 옥사이드의 올리고머로부터 유도된다.

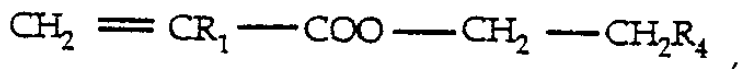
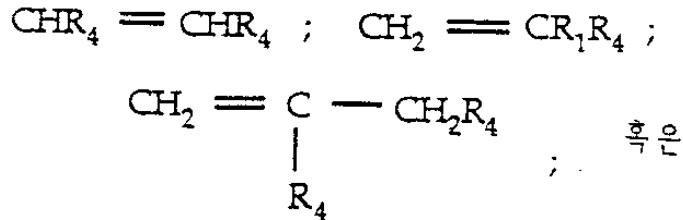
이들은 그 일단이  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_6$ 아릴 혹은  $C_7-C_{20}$ 알카릴기와 같이 알킬, 아릴 혹은 알카릴기로 끝날 수 있다.



그 식은 로 나타낼 수 있다.

단, 상기 식에서  $R_1$  과  $R_2$  는 앞에서 정한 바와 같다.

용융-공정처리 가능한 혼합물의 제2 성분은 아크릴 혹은 메타크릴산의  $C_1 \sim C_4$  알킬에스테르, 바람직하게는 메타크릴산의  $C_1$  에스테르, 즉 메틸메타크릴레이트 75 ~ 98부와 불포화된 공중합 가능한 카르복실산 약 2~25부로 된 공중합체이며, 상기 산은 바람직하게는,



구조를 갖는다. (단, 상기식에서  $R_4$  는  $\text{-COOH}$  이다.)

이같은 산으로서는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 무수말레산, 이타콘산, 모노알킬 말레이트, 모노알킬 푸마레이트, 모노알킬 이타코네이트, 아크릴옥시프로피온산등을 포함한다.

비닐벤조산, 알릴옥시아세트산등과 같은 산 역시 사용될 수 있다.

무수말레산과 무수이타콘산과 같은 공중합 가능한 무수물(안하이드리드) 역시 본 발명을 실시하는데 효과적이다.

t-부틸에스테르에 대한 열분해에 의해 도입된 산기들과 같은,

t-부틸메타크릴레이트로부터 유도된 단위체의 산기들과 같이

후-중합반응으로 부터 얻은 혹은 Hallden Abberton에 부여된 미국특허 4,874,824에 개시된 바와같이 에스테르-함유 중합체를 디메틸아민으로 처리하여 얻은 산/무수물 기 역시 사용될 수 있다.

산들중에서 가격 및 편입의 용이성 면에서 가장 바람직한 것은 메타크릴산이다.

다른 단량체 역시 이들이 공중합 반응이나, 혼합물의 공정처리 혹은 혼합물의 물성에 악영향을 끼치지 않는 한 제2 중합체를 구성하는 상기 열거된 것들과 공중합 될 수 있다.

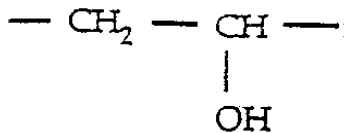
이 같은 단량체는 비닐아세테이트 같은 비닐 에스테르, 스티렌 같은 비닐 방향족 물질, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트등과 같은 (메트) 아크릴산의 기타 에스테르 등을 약 10부 까지 포함한다.

다-단계 혹은 코어/셸 공중합체 형태로된 산-혹은 안하이드리드 함유 중합체를 사용하는 것이 가능하다.

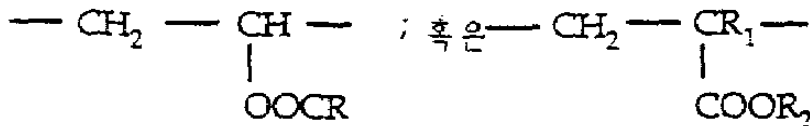
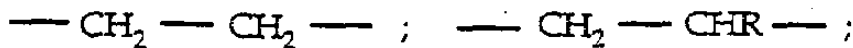
이같은 중합체는, 특히 매트릭스 중합체가 산 혹은 안하이드리드와 결합시키기 위한 기(group)를 함유할 때, 여러가지 매트릭스 극성 플라스틱에 대한 충격 조절제로써 잘 알려져 있다.

이와 같이 하여 Owens등에 부여된 미국 특허 3,668,247에 개시된 바와같은 중합체가 본 발명의 열공정 처리 가능한 혼합물에 유용한 것이다.

보다 상세히 본 발명은

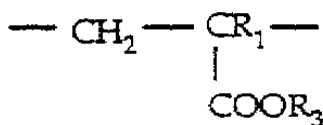


a) 구조의 단위체와



구조중 하나 이상으로 부터 임의로 선택된 단위체를 최소 약 50 몰% 포함하는 제1 중합체 약 80-98부(단, 상기식에서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub>이며 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다); 및

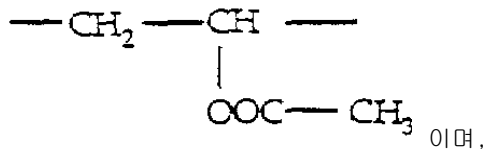
b) ①코어전체 중량 기준으로 75중량% 이상의 부타디엔 및/혹은 아크릴산의 하나 혹은 그 이상의 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알킬에스테르를 함유하는 고무상의 교차 결합된 코어 중합체;



② 구조(여기서 R<sub>1</sub>은 CH<sub>3</sub>이고 R<sub>3</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 저급 알킬이다)의 단위체를 약 90-98% 및 불포화된 공중합 가능한 카복실한 혹은 안하이드리드로부터 유도된 단위체를 약 2-10중량% 포함하는 제2, 코어/셸, 중합체 2-20부;

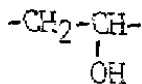
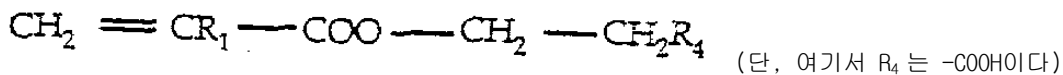
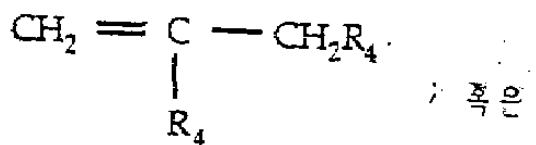
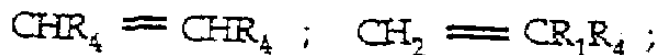
를 포함하는 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물은 본 발명에 포함된다.

이같은 조성물중 바람직한 것은 상기 코어 중합체가 코어/셸 중합체의 최소 56중량%이고, 제1 중합체의 임의의 단위체가



R<sub>1</sub>과 R<sub>3</sub>가 CH<sub>3</sub>이고 R<sub>5</sub>가 -H인 것이며,

상기 불포화된 공중합 가능 불포화산이 다음 구조중 하나를 갖는 것이다.



특히 바람직한 것은 제1 중합체가 구조의 단위체를 최소 약 95몰%, 바람직하게는 약 98%이상 포함하고, 제2 중합체가 CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)R<sub>4</sub> 구조의 불포화 카복시산에서 유도된 단위체를 약 2-10중량% 포함하는 것이다.

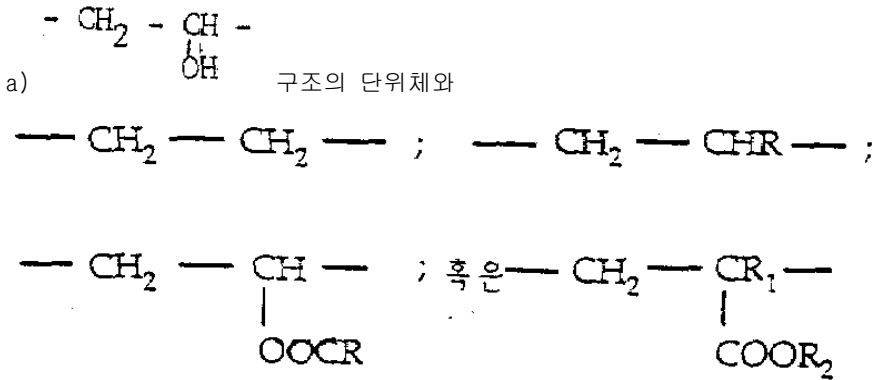
이 같은 혼합물을 호일, 시이트, 필름, 섬유, 포장물질, 다층 라미네이트 혹은 성형물 형태로 제조될 수 있다.

이같은 산-함유 메타크릴 에스테르 중합체는 폴리올레핀의 존재하에 중합시는 폴리(비닐 알콜)과 함께 용융-공정 처리 가능한 혼합물을 형성하는데 별 효과가 없는 것으로 보인다.

다-단계 혹은 코어/셸 중합체 형태로 된 비닐 방향족 중합체 함유 산-혹은 안하이드리드를 사용하는 것 역시 가능하다.

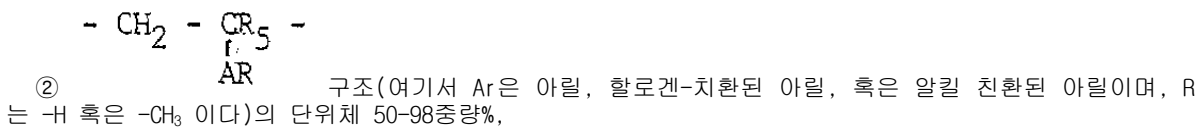


보다 상세히는 이같은 본 발명의 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물은:



구조들에서 임의로 선택된 하나 혹은 그 이상의 단위체를 최소 약 50 몰% 함유한 제1 중합체 약 80-98부(단, 상기식에서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub> 이고 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다); 및

b) ①코어 전체 중량 기준으로 75중량% 이상의 부타디엔 및/혹은 아크릴산의 하나 혹은 그 이상의 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알킬에스테르를 함유하는 고무상의 교차 결합된 코어 중합체;



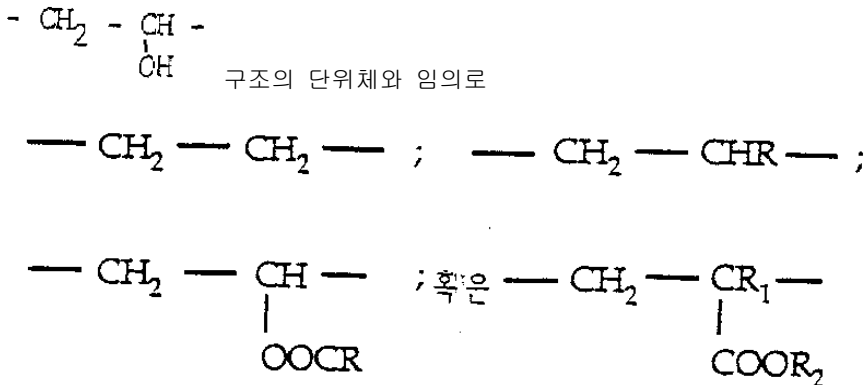
임의로 (메트) 아크릴로니트릴에서 유도된 단위체 약 30중량% 이하, 및 불포화된 공중합 가능한 카르복실산 혹은 안하이드리드에서 유도된 단위체 2-25중량%,를 포함하는 셀 중합체;

를 포함하는 제2, 코어/셀, 중합체 2-20부;

를 포함한다.

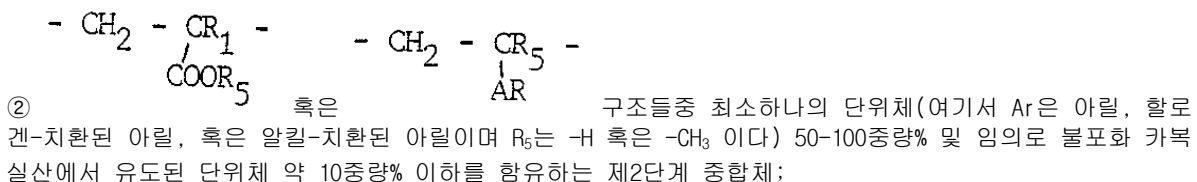
이같은 산-함유 비닐 방향족 중합체는, 폴리올레핀의 존재하에 중합될 때에는, 폴리(비닐 알콜)과 함께 용융-공정 처리가능한 혼합물을 형성하는데는 별 효과가 없는 것으로 보인다.

나아가 본 발명에 속하는 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물은,



구조들에서 선택된 하나 이상의 단위체(여기서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다)를 약 50몰% 이상 함유하는 제1 중합체 약 80-98부; 및

① 제1단계의 전체 중량을 기준으로 75중량% 이상의 부타디엔 및/혹은 아크릴산의 하나 혹은 그 이상의 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르를 함유하고, 나아가 불포화 카르복실산으로부터 유도된 단위체를 0.5-5중량% 함유하는 고무상의 교차 결합된 제1 단계 중합체;



를 포함하는 제2 단계, 중합체 2-20부;를 포함한다.

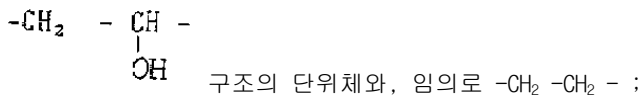
이같은 중합체는 미국특서 4,184,373에 기술된 중합체와 형태학적으로 유사하게 제2 단계가 제1 단계에 포함된 영역(domain)과 같을 수 있으므로 반드시 코어/셀 중합체일 필요는 없다.

특히 알킬 아크릴레이트가 제1 단계에 있고 비닐 방향족 단량체가 제2 단계에 있을 때, 폴리(비닐 알콜)과 그리고 알킬 메타크릴레이트와 무수물 혹은 카복실산과, 바람직하게는 알킬 메타크릴레이트, 락탐이나 아미드 관능기를 갖는 단량체 및 산기로된 부가 삼원 중합체인 부가 중합체와 결합될때, 이들 다단계 중합체는 용융 공정 처리성을 나타내며 인장강도 및 인성이 개선된 3원 혼합물을 제공한다.

바람직한 부가 3원 중합체는 메틸 메타크릴레이트/N-비닐 피롤리돈/메타크릴산 3원 중합체이다.

이같은 중합체는 미국 특허 출원 781,715에 기술되어 있다.

이와 같이 본 발명에 속하는 용융-공정처리 가능한 삼원 중합체 혼합물은:



$-\text{CH}_2 - \text{CH} -$   $\text{OOCR}$  혹은  $-\text{CH}_2 - \text{CR}_1 -$   $\text{COOR}_2$  중 임의로 선택된 하나 이상의 단위체(단, 상기 식에서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub>이며 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다)를 최소 약 50몰% 함유한 제1 중합체 약 55-90부;

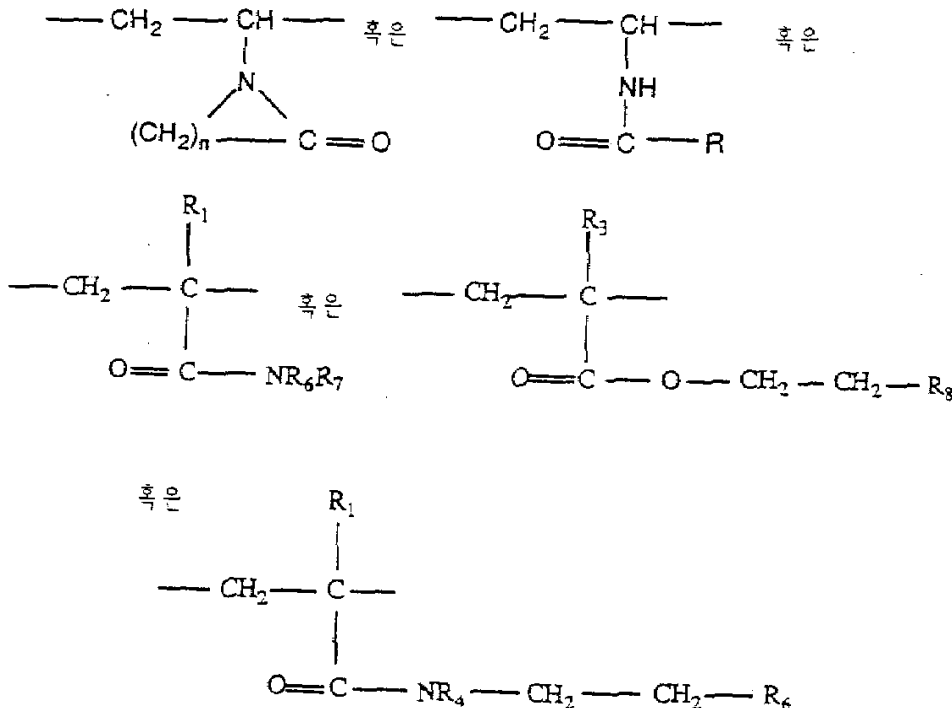
① 제1 단계인 전체중량을 기준으로 75중량% 이상의 부타디엔 및/혹은 하나 혹은 그 이상의 아크릴산의 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 에스테르를 함유하고 나아가 약 0.5-5중량%의 불포화 카르복실산에서 유도된 단위체를 포함하는 고무상의 교차-결합된 제1 단계 중합체

②  $-\text{CH}_2 - \text{CR}_1 -$   $\text{COOR}_5$  혹은  $-\text{CH}_2 - \text{CR}_5 -$   $\text{AR}$  (여기서 Ar은 아릴, 할로겐 치환된 아릴 혹은 알킬-치환된 아릴이며, R는 -H 혹은 -CH<sub>3</sub>이다)

구조중 최소하나의 단위체를 약 50-100중량% 및 임의로 불포화

카르복실산에서 유도된 단위체 약 10중량% 이하를 포함하는 제2 단계

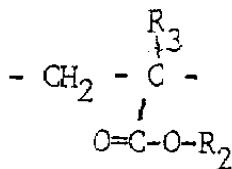
중합체를 포함하는 제2, 다-단계, 중합체 약 5-30부;



(단, 여기서 n은 2,3,4 혹은 5이고, R는 같거나 다른 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 혹은 고리형태의 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

이때, R<sub>6</sub>은 식  $-\text{NH-CO-NHR}_1$  혹은  $\begin{array}{c} -\text{N-CO-NH} \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$ 의 사이클릭 우레아도 구조 혹은 우레아이다)

구조의 단위체 약 5-25중량%와,

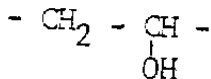


식  $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}_2 \end{array}$ 의 단위체 약 94-4중량%(단,  $\text{R}_2$ 는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  알킬이다) 및 공중합 가능한 불포화산, 안하이드리드 혹은 글리시딜-함유 에스테르 약 1-10중량%를 함유한 제3 중합체 약 5-15부;

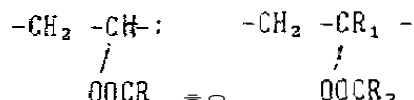
를 포함한다.

또한 다른 비닐 혹은 비닐리덴 디비닐 단량체와의 공중합체인 산-혹은 안하이드리드-함유 중합체와의 혼합물을 제조함으로써 폴리(비닐알콜) 중합체를 용융 공정처리 가능하게 변형시키는 것도 가능하다.

이같은 견지에서 본 발명의 다른 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물은,



a) 구조의 단위체와,



$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ ;  $-\text{CH}_2 - \text{CHR} -$ ;  $-\text{CH}_2 - \text{CH} -$  구조에서 임의로 선택된 하나 혹은 그 이상의 단위체를 최소 약 50몰% 함유하는 제1 중합체 약 80-98부(여기서 R은 알킬,  $\text{R}_1$ 은 H 혹은  $\text{CH}_3$ 이며,  $\text{R}_2$ 는 알킬렌옥시기이다); 및

b)  $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 \text{CN}$ ;  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ;  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})_2$ ;

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ ;  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}$ ;  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Pyr}$ ;

$\text{CH}_2 = \text{CR}_1 \text{R}_5$ ;  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 혹은  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CR}_1 = \text{CH}_2$

구조(여기서 Pyr은 피리디닐 혹은 알킬-치환된 피리디닐이다)의

단위체 약 60-98중량%, 와

불포화 공중합 가능한 카복실산 혹은 안하이드리드로부터 유도된 단위체 약 2-15중량% 함유 하는 제2 중합체 약 2-20부;

를 포함한다.

이같은 단량체는 이소부틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 클로로프렌, 부타디엔, 이소프렌, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐아세테이트, 비닐에테르, 비닐 피리딘, 2-비닐-5-메틸피리딘 등과 같은 비닐 에스테르와 같은 단량체를 하나 이상 함유한 공중합체를 포함한다.

카르복실산 혹은 안하이드리드 수준이 약 2-15중량%인 이같은 중합체로는, 폴리(아크릴로니트릴-메타아크릴레이트-이타콘산),

에틸렌-(메트)아크릴산/퓨마르산/이타콘산/무수말레산 공중합체,

폴리(부타디엔-아크릴로니트릴-메타크릴산) 삼원중합체,

이소부틸렌-말레산 공중합체,

비닐클로라이드-비닐아세테이트-불포화 이염기산 삼원 중합체,

클로로프렌-아크릴산 공중합체,

아크릴로니트릴- $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 카복실산 공중합체,

폴리(비닐에테르-말레산)공중합체

폴리(비닐아세테이트-크로톤산)공중합체,

이소프렌-불포화 카복실산 공중합체,

폴리(메틸비닐 에테르-말레산)공중합체

폴리((메트)아크릴레이트-비닐 아세테이트-디카르복실산)삼원중합체

폴리(에틸렌-에틸아크릴레이트-말레익 안하이드리드)삼원중합체

폴리(메타크릴산-에틸 아크릴레이트-메타크릴 아마이드),

폴리(이소부틸렌-메타크릴산/안하이드리드)공중합체

폴리(아크릴산-2-메틸-5-비닐 피리딘)공중합체

폴리(비닐리덴 클로라이드-(메트)아크릴산)공중합체

폴리(에틸렌-비닐 아세테이트-말레익 안하이드리드)삼원중합체

폴리(비닐 클로라이드-비닐 아세테이트-말레익 안하이드리드)삼원중합체

등을 포함한다.

제2 공중합체내에 존재하는 산기는 폴리(비닐 알콜)과의 화학반응에 참여하여 상기한 바와같은 구조의 세그먼트 공중합체(segmented copolymer)를 형성하는 것으로 믿어진다.

이 세그먼트 공중합체의 바람직한 대양은, 트렁크(trunk)가 비닐알콜로부터 유도된 단위체를 약 85% 이상 함유하고, 그래프트된 혹은 측쇄중합체가 불포화 카복실산 혹은 안하이드리드로부터 유도된 단위체를 약 2-25, 바람직하게는 10-20 중량부 함유하고 나머지는 메틸 메타크릴레이트로부터 유도된 단위체이며, 트렁크 중합체가 약 70-90중량% 그래프트 공중합체인 세그먼트 중합체를 포함한다.

상기 설명은 중량비에 있어서 원래의 그래프트되지 않은 혼합물내에서와 비슷한 조성비에 근거하고 있다.

그러나 선택된 그래프팅이 일어나는 것이 가능함으로써 그래프트 공중합체는 원래 혼합물에서 보다 많거나 적은 트렁크 성분을포함할 수 있다.

그래프팅이 이루어지지 않더라도 본 발명의 부가제는 적절한 관능기 사이의 상호 작용을 쌍극-쌍극(dipole)과 수소결합을 통해 화합화(compatibilization)시킴으로써 비닐-알콜 함유 중합체의 내적 및 외적 가소화를 개선시킨다.

이같은 가소화는 중합체를 용점 이상의 온도 그리고 분해 온도이하의 온도에서 처리 가능하게 하는 것이다.

필요한 경우 공정성을 개선시키기 위해 부가적인 가소제를 첨가시킬수 있다.

그래프팅의 정도는 산 혹은 안하이드리드기와 알콜기 사이의 에스테르화 반응을 위한 촉매의 존재에 따라, 혹은 에폭시기와 산기의 반응을 위한 촉매에 따라 증진될 수 있다.

이같은 촉매로는 산, 염기, 유기주석(organotin)촉매, 유기티타늄 촉매등을 포함한다.

에스테르화 반응은 압출기상의 진공배기공과 같이 반응기에 진공을 가함에 의해서 그래프트 반응 동안 형성된 수분을 제거함에 의해서도 증진될 수 있다.

물론 이 반응은 그래프트 공중합체가 용융 공정처리 될 수 없는 물질로 되는 전까지 반응을 진행시키지 않는 것이 중요하다.

제2 공중합체는 벌크, 서스펜션, 용액등과 같이 이 분야에서 알려진 어떠한 방법에 의해서 제조될 수 있으나, 중합의 용이성, 보다 고분자량의 시용 및 파우더 형태로의 분리 용이성을 위해 바람직한 것은 에멀션 중합이다.

제2 중합체의 중량 평균 분자량은 약 10,000-500,000 이나, 공정처리의 용이성, 열안정성 및 형태성을 위해 바람직한 것은 약 10,000-200,000이다.

그러나, 제1 중합체의 분자량이 비교적 높은 경우, 제2 중합체의 바람직한 분자량 범위는 약 200-100,000 이다.

이같은 저분자량 중합체 혹은 올리고머는 알콕시드-기새된 메틸메타크릴레이트의 중합후 부분 가수분해, 메틸메타크릴/메타크릴산 혼합물의 열 이합체화(heat dimerization)와 같은 여러가지 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다.

후술하는 실험절차에 따라 이 분야에서 숙련된 이는 공정처리 및 압출이 어려울 정도까지 용융물의 점도를 증대시키지 않고 적절한 용융강도가 얻어졌는지를 쉽게 측정할 수 있다.

약 80-98부의 제1 중합체와 이에 상응하게 약 2-20부의 제2 중합체로 된 조성범위가 의도된다.

부가제 수준이 2부 이하인 경우 열안정성이 크게 개선되지 않고 혼합물은 황변되며; 반면 25부 이상인 경우 부가 중합체가 잘 분산되지 않고 확장 및 충격강도와 같은 성질이 약간 감소됨을 나타낸다.

바람직한 것은 10-20부 첨가제이다.

용융 공정처리성을 얻는데 필요한 부가제량이 적으면 적을수록 산소차폐성과 같은 PVOH의 바람직한 성질이 보다 잘 유지될 것이다.

제1 중합체로서 물-분산성 필름에 바람직한 것은 약5-13몰% 비닐아세테이트 단위체를 보지할 정도까지 가수분해 혹은 비누화된 비닐아세테이트의 공중합체이다.

가스에 대한 차폐성과 같은 특정성질을 위하여는, 제1 중합체가 필수적으로 완전히 가수분해되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용된 (메트) 아크릴레이트 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 같이 상업적으로 구입 가능한 아크릴 혹은 메타크릴에스테르를 불포화 카복실산과 함께 에멀션 중합시켜 제조하였다.

카르복실산의 수준은, 특히 산이 아크릴산일때, 에멀션 중합에 문제점을 부여하는 경향이 있고, 그 결과 물인 중합체는 다소 수용성이다.

기타 용액, 서스펜션 혹은 벌크 중합과 같이 적절히 채택한 중합법 역시 이 공중합체를 제조하는데 이용할 수 있다.

주시한 바와같이, 제2 중합체가 불포화산 혹은 안하이드리드(무술부)로부터 유도된 단위체를 함유할때, 공정조건 하에서 제1 및 제2 중합체 간에는 화학적 부착이 자주 일어난다.

이들 화학적으로 합쳐진 중합체를 세그먼트 중합체 라고 하며,

상기한 바와같은 제1 중합체의 최소 하나의 세그먼트가 제2 중합체의 최소 하나의 세그먼트 화학적으로 합쳐진다.

화학적으로 합쳐지기 전에 이들 2가지 타입의 세그먼트는 하나 이상의 반응기를 갖기 때문에, 연구단계에서, 통상의 "그래프트 공중합체"용어로 세그먼트 중합체의 구조를 설명하기는 어렵다.

제1 및 제2 중합체의 상대적인 량 및 반응정도에 따라 어느 중합체가 트렁크이고 어느 중합체가 그래프트 인지를 말하는 것은 어렵다.

폴리(비닐 알콜) 트렁크와 (메트)아크릴레이트-기초 그래프트 혹은 측쇄를 갖는 그래프트 공중합체는 여러해 동안 알려졌으며 세륨(+IV) 촉매를 사용하여 폴리(비닐 알콜)상에 래디컬 부위(radical site)를 형성시킨 후 이 부위로부터 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합을 개시함으로써 제조될 수 있다.

그러나 종래 기술 그래프트 공중합체가 열가소성 혹은 용융-공정처리 가능한지 여부에 대한 개시는 없었다.

2가지 공중합체의 혼합은 단일-혹은 트윈-스크류 압출기내에서 용융화합시키기 전에 미세하게 과립화된 중합체를 건조 혼합시킴으로써 아주 간편하게 수행될 수 있다.

건조혼합 공정에 있어서, 혼합물의 물성을 개선시키기 위하여 소량의 첨가제를 입자 혼합물에 첨가할 수 있다.

첨가제의 예로서는 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제, 정전방지제, 윤활제(slip agents), 착색제, 충전제 및 기타 성분들을 들 수 있다.

또한 약 3%량의 물과 같은 퇴행(fugitive) 가소제를 혼합물을 화합하고 공정처리하는데 도우도록 첨가시킬 수 있다.

본 발명의 혼합물은, 특히 용융-공정처리 가능한 것들은, 여러가지 용도에 유익하게 사용된다.

비닐 알콜 중합체가 수용성일때, 이 혼합물로 제조한 필름은 수중에 파괴되어 처리된다.

필름형태로 된 이같은 혼합물은 분사되는 농약등과 같이 수중에서 사용되는 특성, 부식성 혹은 피부 민감성 화학제용 용기로서도 유익한 것이다.

취입 성형된 필름형태의 혼합물은 포장용 특히 식품 포장용 가스차폐 필름으로써 유익한 것이다.

이 혼합물로 제조한 필름은 기질상에 라미네이트되어 음식이나 음료의 용기나 포장을 위해 유익한 차폐 구조를 형성한다.

산소와 같은 기체를 제거하거나 혹은 이산화탄소와 같은 가스를 함유하기 위하여 필름, 병 등과 같은 용기 형태로 이 혼합물을 사용할 수 있다.

열 비틀림성이 개선된 혼합물은 뜨거운 내용물의 포장이나 가열 살균 가능한 용기 포장용으로 유익한 것이다.

이 혼합물 혹은 라미네이트는 내부 공기의 청정 및 장기간 유지가 필요한 미술관 등에도 또한 유익한 것이다.

이 혼합물은 의료세탁물용 가방으로 그리고 종이에 대한 필름 라미네이션에 대하여도 유익한 것이다.

본 발명의 혼합물은 유익한 섬유를 형성하는데 사용될 수 있다.

이 혼합물은 용융물 혹은 용제-팽윤될 겔로부터 공정처리될 수 있다.

용융-공정처리 가능한 이 혼합물을 적절한 형틀에 통과시켜 다양한 두께를 갖는 단일 혹은 다중 스트랜드 섬유로 제조될 수 있는 필라멘트로 제조할 수 있다.

그 후 이 섬유는 다시 처리되어 포장재, 지저귀등과 같은 수용성 의류 등과 같은 적절한 물품으로 된다.

이 섬유는 형성후 폴리(비닐 알콜)을 불용화시키는 화학제로써 후처리되어 물에 용해되지 않는 수분함유량이 큰 물품으로 제조될 수 있다.

또한 이 중합체는 고체상태에서 섬유가 배향되는 고체상태 공정으로 방사되어 인장율이 아주 큰 섬유로 제조될 수 있다.

본 발명의 혼합물로 제조한 필름은 라미네이트, 동시 압출 혹은 동시 사출성형되어 투명도, 인성 및 차폐성이 조화를 이룬 라미네이트 구조를 이룰 수 있다.

예를 들어 폴리(비닐 알콜)과 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산의 9:1 공중합체를 50/50으로 혼합한 혼합물을 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)와 함께, 폴리(메틸 메타크릴레이트)와 함께, 폴리(비닐 클로라이드)와 함께, 혹은 폴리카보네이트와 함께 동시 압출시켜 층간의 접착력이 우수한 연속 라미네이트 필름을 형성 할 수가 있는 것이다.

PET와 함께 동시 압출된 필름을 박리가 없는 유용한 목적물로 제조 열성형될 수 있다.

이 혼합물은 60//40 이나 80//20과 같이 조성비를 달리할 수 있으며, 다른 조성비의 공중합체, 폴리(비닐 알콜) 및 기타 중합체를 이 분야에서 알려진 기술을 사용하여 동시 압출 시킬 수 있다.

다층(multi-layer) 라미네이트 역시 제조할 수가 있다.



인식할 수 없다고 말할 수 있다.

이와 같이 이 에스테르 관능기는 PV0H의 -OH와 산기를 함유한 아크릴 중합체의 -COOH 사이의 에스테르화 반응에서 비롯된 것이라고 결론 내릴 수 있다.

그래프팅의 다른 증거는 그래프트 퍼센트가 증가함에 따라 인장-모듈러스가 증가 하는데서 인식 가능하다.

[실시에 1-58]

본 실시예들은 표 I 에 보고된 혼합물에 대한 전형적인 혼합조건을 개시하고 있다.

PV0H와 메틸메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체를 폴리에틸렌 백 내에서 건조 혼합하여 메틸-메타크릴레이트-co-MAA 공중합체에 대한 PV0H의 % 중량비가 80 : 20인 혼합물을 제조하였다.

Airvol<sup>®</sup> 205-기초 혼합물(표 I)에 대하여, 이 혼합물을 단일 스크류 Killion 압출기의 호퍼내에 이송하여 혼합물을 용융 혼합 시키고 다음 압출조건에 따라 압출하였다.

압출구역-1, 180℃; 구역 2, 193℃; 구역 3, 193℃; 다이(die)-1과 다이-2, 193℃; 스크류 속도 80rpm

펠릿화된 시료를 강제공기 오븐내에서 건조시켰으며, 그후 시험편 제조를 위하여 가열된 ASTM 페밀리 주형을 갖는 Arburg 사출성형기내에서 성형하였다.

성형조건은 다음과 같았다.

노즐; 199℃, 구역 1,2 및 3; 200℃, 사출압력 6.2MPa; 배압(back pressure) 1.4MPa; 주형 온도 24℃

Airvol<sup>®</sup> 107-기초한 혼합물(표 I)에 대하여, 혼합물을 단일 스크류 Killion 압출기의 호퍼내에 공급하여 혼합물을 용융 혼합시켰으며, 다음 압출조건으로 압출시켰다.

압출구역-1, 199℃; 구역2, 216℃; 구역 3, 216℃; 다이-1과 다이-2, 210℃; 스크류 속도 80rpm

펠릿화된 시료를 강제 공기 오븐내에서 건조하였으며, 그후 시험편 제조를 위해 가열된 ASTM 페밀리 주형을 갖춘 Argurg 사출성형기내에서 성형하였다.

성형 조건은 다음과 같았다.

노즐; 226℃, 구역 1,2 및 3; 245° ~ 240℃ 사출압력 6.6MPa, 배압 1.4MPa, 주형 온도 35℃ 혼합물의 점도에 따라 조건들을 사용할 수 있다.

Tg와 % 결정화도(% Crys.)는 차등 주사 열계량법(differential scanning calorimetry)에 의해 측정되었다.

표 II 와 III은 혼합물의 물성을 요약한 것이다.

표 IV는 완전히 분석된 한가지 혼합물내에서 그래프트 정도를 나타낸다.

다음 표는 출발물질과 혼합물을 식별하여 이에 대한 데이터는 후속하는 표에 나타나있다.

[표 1] 호모중합체와 혼합물의 열성질

시스템: P(MMA MAA)/AIRVOL®-107 (PVOH  
homopolymer) 및 P(MMA-MAA)/AIRVOL®-205 (87-89% 가수분해된 PVOH/VAc.  
M<sub>w</sub> : 31-50,000

No.	중합체 혼합물	조성비 %w/w	M <sub>w</sub>	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	결정화도 (%)
1.	AIRVOL®-107	100	31-50k	75.29	221.58	47.57
2.	P(MMA-MAA=99/01)	100	168k	124.24		
3.	P(MMA-MAA=97/03)	100	182k	127.69		
4.	P(MMA-MAA=95/05)	100	152k	129.10		
5.	P(MMA-MAA=93/07)	100	172k	136.71		
6.	P(MMA-MAA=90/10)	100	179k	142.29		
7.	P(MMA-MAA=85/15)	100	179k	151.24		
8.	P(MMA-MAA=80/20)	100	199k	159.60		
9.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=99/01)	80/20	(Ex.2)	74.28	217.67	39.46
10.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=97/03)	80/20	(Ex.3)	73.46	218.33	40.04
11.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.4)	73.71	218.88	36.27
12.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=93/07)	80/20	(Ex.5)	75.08	219.78	39.45
13.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=80/20)	80/20	(Ex.6)	75.30	219.94	39.72
14.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.7)	75.30	221.20	43.89
15.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=80/20)	80/20	(Ex.8)	74.59	220.60	40.73
16.	AIRVOL®-205		31-50k	68.26	173.42	13.75
17.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=99/01)	80/20	(Ex.2)	69.69	185.21	21.43
18.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=97/03)	80/20	(Ex.3)	69.22	188.06	22.67
19.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.4)	69.64	190.85	22.78
20.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=93/07)	80/20	(Ex.5)	69.18	193.06	26.17
21.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.6)	70.24	191.37	24.81
22.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.7)	69.93	192.58	24.23
23.	P(MMA-MAA=95/05)	100	126k	129.90		
24.	P(MMA-MAA=95/05)	100	78.6k	125.90		
25.	P(MMA-MAA=95/05)	100	66.4k	126.10		
26.	P(MMA-MAA=95/05)	100	37.1k	120.00		
27.	P(MMA-MAA=90/10)	100	122.0k	138.10		
28.	P(MMA-MAA=90/10)	100	78.9k	136.50		
29.	P(MMA-MAA=90/10)	100	63.1k	134.20		



30.	P(MMA-MAA=90/10)	100	42.3k	130.70		
31.	P(MMA-MAA=85/15)	100	80.1k	149.30		
32.	P(MMA-MAA=85/15)	100	76.0k	148.00		
33.	P(MMA-MAA=85/15)	100	60.6k	143.60		
34.	P(MMA-MAA=85/15)	100	39.3k	139.10		
35.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.23)	69.92	180.18	19.62
36.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.24)	70.99	177.31	20.18
37.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.25)	71.02	183.81	19.72
38.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.26)	72.03	183.37	18.57
39.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.27)	69.79	189.86	22.84
40.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.28)	70.70	188.93	24.61
41.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.29)	70.81	189.24	22.45
42.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.30)	71.52	187.70	22.38
43.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.31)	70.72	192.00	23.80
44.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.32)	70.63	190.88	23.79
45.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.33)	71.25	191.66	24.14
46.	AIRVOL®-205/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.34)	71.88	192.04	24.13
47.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.23)	75.96	225.02	48.16
48.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.24)	75.28	222.77	48.50
49.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.25)	75.96	222.50	47.55
50.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=95/05)	80/20	(Ex.26)	75.71	222.94	46.34
51.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.27)	78.24	223.99	49.94
52.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.28)	77.10	223.65	47.22
53.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.29)	76.08	222.98	47.12
54.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=90/10)	80/20	(Ex.30)	80.85	223.47	44.67
55.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.31)	77.92	224.30	48.38
56.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.32)	76.91	224.52	45.93
57.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.33)	77.98	223.85	46.85
58.	AIRVOL®-107/P(MMA-MAA=85/15)	80/20	(Ex.34)	76.61	224.26	46.37

상기 표 1의 데이터에 의하면 PVCH 호모중합체에 대하여 부가중합체의 첨가는 결정화 융점만 약간 낮추고 유리질 온도를 약간 감소시키나 여전히 고도의 결정도가 유지되는 것을 보여준다.

PVOH/PVAc 공중합체에 대하여는 부가 중합체를 첨가함으로써 결정화 융점 및 유리질 온도가 높아지는 반면 결정화도는 증진되는 것을 보여준다.

[표 II] PV0H 호모중합체와의 혼합물의 물성

물성	변형체의 MAA 함량변화				
	10	12	13	14	15
비중		1.28	1.28	1.28	1.29
인장-항복, mPa		127	129	---	131
신장율 @ 파괴%	4.16	12.66	10.78	3.52	4.44
인장-모듈러스, mPa	3458	5925	5967	5884	5870
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	36575	96692	82819	63691	57595
Dynatup 충격강도 (Joules)	1.50	1.93	1.71	1.60	1.31
노치 아이조드 @ 0 °C (Joules/M)		20.82	22.42	23.49	24.55
노치 아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	21.35	23.49	22.95	21.35	21.35
비노치 아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	530	414	496	385	367
비노치 Charpy (Joules/0.5M <sup>2</sup> ) @ 23°C	112919	96019	95515	88494	79918
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링되지 않음) °C	582	574	570	630	671
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링됨 4 hrs. @80°C), °C	633	640	660	656	647
Clash-Berg 비틀림 모듈러스 mPa @ 40°C		5094	5094	5377	4993
mPa @ 80°C		1169	955	936	1311
mPa @ 120 °C		330	297	312	397

변형제의 MAA 함량 및 분자량 변화

실시예

<u>물성</u>	<u>47</u>	<u>50</u>	<u>54</u>	<u>58</u>
신장율 @ 파괴 %	116.95	129.4	3.62	3.62
인장-모듈러스, mPa	5874	6009	6173	6102
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	70837	46034	54442	42460
Dynatup, 충격강도 (Joules)	1.76	2.08	1.88	2.01
노치아이조드 @ 0 °C (Joules/M)	20.82	13.88	16.55	15.48
노치아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	22.95	14.41	15.48	14.41
비노치 Charpy (Joules/0.5 M <sup>2</sup> ) @ 23°C	77816	53559	4666	41872
DTUFL(264 kPa, 2°C/min.) (어닐링되지않음) °C	600	594	593	634
Clash-Berg 비틀림 모듈러스				
mPa @ 40°C		5426	5610	5240
mPa @ 80°C		1221	1122	1135
mPa @ 120°C		326	421	401

다음표는 폴리(메틸메타크릴레이트-메타크릴산)의 여러가지 첨가 공중합체와 일부 가수분해된 PVOH (Airvol<sup>®</sup> -205) 와의 혼합물의 성질을 요약한 것이다.

일반적으로 혼합물에서 공중합체에 의해 공급된 산의 양이 증가함에따라 인장 모듈러스는 개선되는 반면 인장충격강도는 감소된다.

[표 III] 일부 가수분해된 PV0H 와의 혼합물의 물성

변형제의 MAA 함량 및 분자량 변화실시예

<u>물성</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
비 중	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
인장 항복, mPa	85.64	82.82	82.68	82.89	82.20	81.99
신장율 @ 파괴 %	60.40	28.80	75.20	62.10	61.90	59.50
인장-모듈러스, mPa	4719	4445	4620	4755	4781	4837
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	90596	87674	84711	77774	58856	60327
Dynatup 충격 강도 (Joules)	4.12	3.41	3.16	2.60	2.79	2.31
노치아이조드 @ 0 °C (Joules/M)	17.62	17.08	19.75	21.89	22.95	22.42
노치아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	22.95	24.02	21.89	21.89	21.35	16.01
비노치아이조드( Unnotched Izod)@23°C (Joules/M)	378	360	492	358	354	349
비노치 Charpy (Joules/0.5 M <sup>2</sup> ) @23°C	80759	73192	80338	79582	67979	70249
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링되지않음)	433	459	443	463	444	446
DTUFL(264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 4hrs.@80°C), °C	469	452	464	450	461	449
Clash-Berg 비틀림 모듈러스 mPa @ 40°C	3617	3185	3204	3270	3996	3872
mPa @ 80°C	217	171	181	200	200	235
mPa @ 120°C	55	58	61	67	69	77

실시예

물성	35	36	37	38
비 중	1.26	1.26	1.26	1.26
인장 항복, mPa	95.22	95.22	97.15	99.84
신장율 @ 파괴 %	68.70	94.50	63.10	44.70
인장-모듈러스, mPa	5540	5312	5602	5815
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	124228	83239	74831	46664
Dynatup 충격 강도 (Joules)	2.26	1.80	2.20	1.01
노치아이조드 @ 0 °C (Joules/M)	23.49	20.28	12.81	13.35
노치아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	19.75	11.21	11.74	14.41
비노치아이조드( Unnotched Izod)@23°C (Joules/M)	637	558	399	135
비노치 Charpy (Joules/0.5 M <sup>2</sup> ) @23°C	87191	99214	46307	70837
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링되지않음)	461	452	464	452
DTUFL(264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 4hrs.@80°C), °C	473	463	486	470
Clash-Berg 비틀림 모듈러스 mPa @ 40°C	3764	3597	3850	3587
mPa @ 80°C	194	195	205	166
mPa @ 120°C	56	37	35	29

실시예

<u>물성</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
비중	1.26	1.26	1.26	1.26
인장 항복, mPa	94.39	94.46	95.36	99.15
신장율 @ 파괴 %	68.7	79.4	58.5	33.9
인장-모듈러스, mPa	5388	5409	5519	5753
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	68105	151344	152185	31740
Dynatup 충격 강도 (Joules)	3.70	2.82	1.75	1.12
노치아이조드 @ 0 °C (Joules/M)	18.15	14.41	14.41	13.35
노치아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	16.55	13.35	10.68	13.88
비노치아이조드( Unnotched Izod)@23°C (Joules/M)	420	469	515	106
비노치 Charpy (Joules/0.5 M <sup>2</sup> ) @23°C	95683	95977	96440	49313
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 되지않음)	460	455	464	459
DTUFL(264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 4hrs.@80°C), °C	467	471	484	484
Clash-Berg 비틀림 모듈러스				
mPa @ 40°C	3872	3645	3574	3496
mPa @ 80°C	242	208	223	235
mPa @ 120°C	68	60	66	69

## 실시예

물성	43	44	45	46
비중	1.26	1.27	1.26	1.26
인장 항복, mPa	95.56	95.56	94.94	96.12
신장율 @ 파괴 %	72.30	92.40	69.90	60.20
인장-모듈러스, mPa	5340	5409	5422	5519
인장충격강도 (Joules/M <sup>2</sup> )	73780	86813	130955	86392
Dynatup 충격 강도 (Joules)	1.86	1.47	1.59	1.20
노치아이조드 @ 0 °C (Joules/M)	20.82	20.82	13.35	17.62
노치아이조드 @ 23 °C (Joules/M)	17.08	19.75	12.28	16.01
비노치아이조드( Unnotched Izod)@23°C (Joules/M)	429	501	562	357
비노치 Charpy (Joules/0.5 M <sup>2</sup> ) @23°C	90554	88242	84542	72309
DTUFL (264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 되지않음)	451	446	464	447
DTUFL(264 kPa, 2°C/min.) (어닐링 4hrs.@80°C), °C	476	461	476	467
Clash-Berg 비틀림 모듈러스 mPa @ 40°C	3872	3645	3573	3496
mPa @ 80°C	242	208	223	235
mPa @ 120°C	68	60	66	69

[표 IV] AIRVOL<sup>®</sup> - 107상에 P(MMA-MAA)의 그래프팅

실시예	PVOH의 초기중량 (g)	그래프트결합후 PVOH의 중량	그래프트퍼센트 (%)	그래프트효율 (%)
13	2.4093	2.6927	11.76	61.30
14	2.4048	2.7312	13.57	49.00

[실시예 59]

하기 실시예 60 내지 90에서 다음의 폴리(비닐 알콜)중합체 및 공정조건이 사용된다.

실시예에 사용된 특정한 PVOH 물질은 Air Product로부터 얻었다.

이들은 다음과 같다.

AIRVOL-107은 20°C에서 4% 수용액으로 측정시 용액점도가 5.4~6.5 cPs인 완전히 가수분해된 (98.0~98.8몰%)수지이다.

이 PVOH의 분자량은 31,000~5,000이다.

사용된 다른 PVOH 수지인 Air Product AIRVOL -205는 20°C에서 4% 수용액으로 측정시 용액점도가 5~6 cPs인 일부 가수된 (87~89몰%) 수지이다.

AIRVOL -205의 분자량은 31,000~51,000이다.

2가지 다른 PVOH 중합체인 AIRVOL -103과 AIRVOL -325 중에서, AIRVOL -103은 20°C에서 4% 수용액에서 측정시 용액점도가 3.2~4.2 cPs(Mw=13~23k)인 완전히 가수분해된 (98.0~98.8몰%) 수지이며 AIRVOL -325 역시 완전히 가수분해 수지이다.(Mw=85~146K)

상기 PVOH(AIRVOL-205)와 아크릴 혹은 스티렌 공중합체를 폴리에틸렌 액내에서 건조혼합하여 양호하게 균질화된 혼합물을 얻었다.

이 혼합물을 단일 스크류 Killion 압출기의 호퍼내에 넣고 혼합물을 용융 혼합한후 다음 압출조건으로 압출하였다.

압출기 바렐온도 :

구역 -1 : 180℃

구역 -2 : 193℃

구역 -3 : 193℃

다이온드 다이-1 : 193℃

다이-2 : 193℃

스크류 속도 80 RPM

혼합물의 기계적 성질을 다음 절차에 따라 사출성형된 부품의 도움으로 평가하였다.

펠릿화된 압출물을 가열된 ASTM 페밀리 주형을 갖는 ARBURG 사출성형기내에서 사출성형하기 전에 강제 공기오븐내에서 건조시켰다.

사출성형기온도 :

노즐 : 199℃

구역-1 : 200℃

구역-2 : 200℃

구역-3 : 200℃

사출압력 : 6.2 MPa

배압(Back Pressure) : 1.4 MPa

성형온도 : 24℃

상기 PV0H(AIRVOL-107)과 아크릴 혹은 스티렌 공중합체를 건조혼합하여 균질혼합물을 얻었다.

이 혼합물을 단일 스크류 Killion 압출기의 호포내에 넣고 199~216℃ 온도로 및 80 RPM의 스크류속도로 용융혼합, 압출 및 펠릿화되었다.

압출기 바렐온도 :

구역 -1 : 199℃

구역 -2 : 216℃

구역 -3 : 216℃

다이온드 다이-1 : 210℃

다이-2 : 210℃

스크류 속도 : 80 RPM

다음 절차에 따라 사출성형하여 제조된 부품의 도움으로 혼합물의 기계적 성질을 조사하였다.

사출성형기 온도

노즐 : 226℃

구역-1 : 235℃

구역-2 : 240℃

구역-3 : 240℃

사출압력 : 6.6 MPa

배압 : 1.4 MPa

성형온도 : 35℃

그들만으로 공정처리시 AIRVOL-107, 205 및 325는 황색의 불안정한 용융물을 생성하였으며 용융공정처리에 적합하지 못하였다.

AIRVOL 103은 이 시리즈에서 그것만으로도 시험되지 않았다.

[실시에 60-70]

본 실시예들은 글루타릭 안하이드리드 단위체를 함유한 메틸메타크릴레이트 중합체(MMA-GAH)의 특정 폴리(비닐알콜) 중합체 혹은 스티렌/말레익 안하이드리드(St-MAH) 공중합체와의 혼합물에 대한 열 및 물리적 성질을 나타낸다.

상기 후자의 화합물은 Dylark(R) 232로써 상업적으로 구입가능하며 말레익 안하이드리드에서 유도된 단위체를 약 8몰% 함유하는 것으로 믿어진다.

앞의 중합체는 폴리(메탈메타크릴레이트) 호모중합체(분자량: 약 150000)로 부터 Halliden-Abberton등의 미국특허 4,874,824 방법에 따라 제조하였다.

[표 V] 안하이드리드기를 포함한 아크릴 및 스티렌공중합체와 이들과 AIRVOL -107 및 AIRVOL-205와의 혼



## 합물에 대한 열적 성질

실시예	중합체/혼합물	조성 (중량%)	분자량	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	결정화도 (%)
60	P(ST-MAH=92/08)	100	270k	122.8		
61	P(MMA-GAH=91.4/8.6)	100	150k	121.3		
62	AIRVOL-107/P(ST-MAH=92/8)	80/20		116.7; 76.4	225.2	39.7
63	AIRVOL-205/P(ST-MAH=92/8)	80/20		110.8; 68.4	186.4	16.2
64	AIRVOL-107/P(MMA-GAH=91.4/8.6)	80/20		74.5	223.5	36.3

표 VI : AIRVOL-205와 아크릴 및 스티렌계 공중합체 P(MMA-GAH)와 P(스티렌-co-말레이크 안하이드리드)로 구성되는 혼합물의 물성

중합체	실시예			
	65	64	66	67
AIRVOL-205	90	80	70	90
P(MMA-GAH=91.4/8.6)	10	20	30	
P(ST-MAH=92/8)				10
<u>물성</u>				
신장-항복, MPa	96.9	93.0	89.4	95.2
신장을 @ 파괴%	66.0	53.5	61.3	92.4
인장-모듈러스, GPa	5.4	5.2	4.9	5.5
<u>DYNATUP 충격</u>				
강도, J	2.2	2.4	1.3	3.6
노치아이조드 @23°C J/m	24.0	23.5	23.5	28.8
비노치아이조드 @23°C J/m	577.0	489.0	407.0	828.0
DTUFL(1.8 MPa, 2°C/min)				
(어닐링되지않음) °C	63.8	65.4	64.8	65.0
DTUFL(1.8 MPa, 2°C/min)				
(어닐링 4시간 @80°C), °C	64.7	66.9	65.8	66.1

[표 VI] AIRVOL-107, AIRVOL-205 및 아크릴과 스티렌공중합체 P(MMA-GAH)와 P(ST-MAH)로 구성되는 혼합물의 물성

중합체	실시예			
	68	69	64	70
AIRVOL-107	90	90	80	70
P(MMA-GAH=91.4/8.6)	10		20	30
P(ST-MAH=92/8)		10		
물성				
인장-항복, MPa	132.0	127.0	130.0	127.0
신장율 ②파괴%	3.4	4.6	10.1	10.6
인장-모듈러스, GPa	6.6	6.8	6.9	6.9
DYNATUP 충격강도, J	1.9	2.9	2.0	2.5
노치아이조드 ④23℃ J/m	24.0	25.6	21.4	22.4
비노치아이조드 ④23℃ J/m	339.0	452.0	555.0	512.0
DTUFL(1.8 MPa, 2℃/min) (어닐링되지 않음)℃	86.6	89.2	91.5	94.8
DTUFL(1.8 MPa, 2℃/min) (어닐링 4시간 80℃),℃	90.9	92.2	96.4	96.0

## [실시예 70-81]

본 실시예들은 폴리올레핀 트렁크에 그래프트결합시 산기를 함유한 스티렌 중합체의 그래프트가 폴리(비닐알콜)을 변형시켜 그 용융공정처리를 개선시키는데 별효과가 없음을 나타낸다. 이는 아크릴산은 폴리올레핀트렁크에 직접 그래프트 결합시킬때와 같다.

미리 제조한 폴리프로필렌의 존재하에 적절한 단량제 혼합물을 중합하여 스티렌/(메트)아크릴 그래프트 공중합체를 제조하였으며 (mfr=4), 중합개시전 폴리프로필렌을 팽윤시켰다.

비슷한 방법으로 MMA/N-VP(N-비닐피롤리돈)의 그래프트 결합물을 제조하였다.

그래프트 중합체(폴리프로필렌/스티렌/(메트)아크릴산)//PVOH 시스템으로된 중합체의 열성질을 단일 스�크류 Killion 압출기내에서 용융혼합하여 조사하였다.

표 VII에 열거된 혼합물 및 호모중합체를 일부 가수분해된 PVOH(AIRVOL-205)에 대하여는 180~200℃ 범위로 온도 그리고 완전히 가수분해된 PVOH (AIRVOL-107과 AIRVOL-325)에 대하여는 200~216℃ 범위로 온도로 압출 및 펄릿화하였다.

표 VII의 모든 조성은 중량%를 나타낸다.

실시예 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>는 변형되지 않은 폴리(비닐알콜)의 기준이다.(비교예) 표VII에 나타난 바와같이, 여러가지 폴리(비닐알콜)과 그래프트 삼원중합체와의 용융혼합결과 그 혼합물은 용융안정화도가 다른 것을 보여준다.

여기서 "UNSTABLE MELT(안정되지 않는 용융)"은 용융된 PVOH 혹은 PVOH/그래프트 삼원중합체 혼합물이 있음을 의미한다.

"Unstable Melt"란 혼합 및 압출공정동안 감성, 성분리 및 교차 결합의 조합을 나타낸다.

용융상태에서 혼합물의 열안정성은 압출물의 표면 양상으로 부터 정성적으로 측정될 수 있다.

표 VII에 열거된 조성물로 부터 유도된 압출물은 담황색 부터 황백색까지의 색상 범위를 갖는다.

담황색은 그래프트 삼원 중합체내에서의 -MMA 혹은 AA의 중량%가 5 중량%이하인 경우의 조성물에서 관찰되었다.

특히 표 VII의 그래프트 삼원 중합체, PP-g-MMA-NVP에 있어서 산 및/혹은 안하이드리드가 없는 것은 산관능화된 폴리프로필렌 그래프트 공중합체를 함유한 혼합물보다 혼합물을 보다 밝은 색상으로 만든다는 것을 주목해야한다.

모든 혼합물이 현저한량의 용융열곡(melt fracture)을 나타내는 것이 관찰되었다.

이 용융물의 비균질성은 또한 낮은 용융물점도 형태로도 반영되어 용융공정처리동안 압출기 토크를 감소시키게 되는 것이다.

이 토크감소는 혼합성분간의 혼합을 불량하게 한다.

그래프트 공중합체(폴리프로필렌-g-아크릴산)(PP-g-AA)가 PVOH(AIRVOL-107)과 AIRVOL-325)와 용융혼합되었을때 비슷한 관찰이 얻어졌다. (표 VIII)

그 그래프트 공중합체는 상업적 제품이며; 그 트렁크 중합체 성질이나 아크릴산 그래프트된 사슬길이는 알려져 있지 않다.

[표 VIII] 그래프트 삼원중합체(PP-g-ST-MAA와 PP-g-ST-AA)/AIRVOL-107 시스템에서 중합체 혼합물의 열 성

질

실시예	중합체/혼합물	조성비	색상	열안정성
C1.	AIRVOL-107	100	황색	UNSTABLE MELT
C2.	AIRVOL-325	100	황색	UNSTABLE MELT
C3.	AIRVOL-205	100	황색	UNSTABLE MELT
70	AIRVOL-107(PP-g-MMA-NVP= ca. 80/19/1)	80/20	황색	UNSTABLE MELT
71.	AIRVOL-107/PP-g-ST-AA= 79.5/13.6/6.8)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
72.	AIRVOL-107/PP-g-ST-AA= 81.4/14.0/4.6)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
73.	AIRVOL-107/PP-g-ST-AA= 81.4/14/0/4.6)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT

표 VIII : 그래프트 공중합체(PP-g-AA)/AIRVOL-107 과 AIRVOL-325  
시스템에서 혼합물의 열성질

실시예	중합체/혼합물	조성비	색상	열안정성
74.	AIRVOL-107/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=12 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
75.	AIRVOL-107/(PP-g-AA= 94/06, Mfr=20 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
76.	AIRVOL-107/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=120dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
77.	AIRVOL-107/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=40 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
78.	AIRVOL-325/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=12 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
79.	AIRVOL-325/(PP-g-AA= 94/06, Mfr=20 dg/min.)	80/20	황색	UNSTABLE MELT
80.	AIRVOL-325/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=20 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT
81.	AIRVOL-325/(PP-g-AA= 98/02, Mfr=40 dg/min.)	80/20	담황색	UNSTABLE MELT

[실시예 82-90]

이들 실시예는 부틸아크릴레이트/아크릴산 제 1단계와 스티렌 혹은 스티렌/메틸메타크릴레이트 제 2단계를 갖는 다단계 중합체(multistage polymer)를 사용하여 폴리(비닐알콜)의 용융 공정처리성을 개선시킴을 예시한다.

하기 표 IX에서 실시예 85로 기술된 조성물은

중간 분자량( $M_w=85\sim 146$  k)PVOH (AIRVOL-325), 실시예 82의 충격조절제, 및 아크릴 삼원 중합체 P(MMA-NVP-MAA=73/25/02)를 포함하는 삼원 혼합물을 나타낸다.

실시예 82의 충격 조절제는 부틸 아크릴레이트/에틸아크릴레이트/메타크릴산(60/16/4)을 먼저 에멀전 중합한후 스티렌/디비닐벤젠(9/1)을 중합한후 저수준의 도데실 메르캅탄과 함께 스티렌(10)을 중합하여 얻은 다단계 중합체이다.

이 중합체는 응고에 의해 에멀전으로 부터 분리된다.

에멀전에서 아크릴 삼원 중합체의 제조는 실시예 1에 기술된 것과 아주 비슷한 공정에 의한다.

이 혼합물은 "melt stable" 이외에도 실시예 82의 충격조절제가 없이 비슷하게 제조된 합금보다 그 인성이 훨씬 큰 것을 나타내었다.

합금의 열성질  $T_g$ ,  $T_m$  및 결정화 퍼센트는 기질 중합체 AIRVOL-325의 것과 비슷하다.

이는 충격조절제와 P(MMA-NVPOMAA-73/25/02)의 결합효과가 PVOH의 열역학적 성질을 크게 해치지 않고 PVOH 혼합물의 기계적 성질을 개선시킨 것을 나타낸다.

[표 IX] 실시예82/AIRVOL-107, AIRVOL-205 및 AIRVOL-325 시스템으로 된 혼합물과 호모중합체의 열 성질

실시예	중합체/혼합물	조성비	Mw	Tg(°C) g/m <sup>3</sup>	Tm(°C)	결정화도 (%)
C1.	AIRVOL-107	100	31-50k	75.29	221.58	47.57
C2.	AIRVOL-325	100	35-145k	77.55	225.77	44.23
C3.	AIRVOL-205	100	31-50k	69.29	167.11	23.77
82	충격조절제	100				
83	AIRVOL-107/Ex. 82	80/20		72.93	222.36	42.45
84	AIRVOL-205/Ex. 82	80/20		67.94	193.63	22.22
85	AIRVOL-325/Ex. 82/ P(MMA-NVP-MAA=73/25/2)	80/4/16		76.56	225.94	40.39

충격조절제 실시예 86은 실시예 82의 충격 조절제와 다소 유사하다.

이는 부틸아크릴레이트/에틸아크릴레이트/디알릴말레이트/부틸렌 글리콜 디아크릴레이트/메타크릴산 (74.5/20/0.4/0.1/5.0) 80부를 먼저 중합시킨후 메틸메타크릴레이트/스티렌/디비닐벤젠/부틸렌글리콜디아크릴레이트(69/30/0.7/0.3) 20 부를 중합하고 응고로서 분리시켜 제조된다.

PVOH/P(MMA-NVP-MAA)/실시예 86 시스템으로된 이원 및 삼원 혼합물의 기계적 성질을 표 X에 나타내었다.

표 X에서 실시예 87과 88을 비교해보면 AIRVOL-107과 P(MMA-NVP-MAA) 삼원 중합체로된 이원혼합물내에 실시예 86의 충격조절제를 편입함으로써 최종 혼합조성물의 인장 항복강도를 개선시키는 점이 주목된다.

이 혼합물의 충격성에서도 약간의 개선이 보인다.

실시예 89로 표시된 혼합물 역시 실시예 86의 충격조절제가 없는 혼합물에서보다 기계적 성질이 약간 개선됨을 나타낸다.

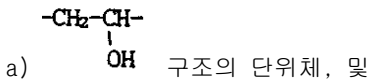
저분자량(Mw=13-23k)의 완전히 가수분해된 PVOH(AIRVOL-103)과 실시예 86의 충격조절제의 혼합물은 놀랍게도 전체적인 기계적 성질이 나쁜것을 나타낸다.

[표 X] AIRVOL-107, AIRVOL-205 및 아크릴삼원중합체 P(MMA-NVP-MAA) 시스템으로 된 삼원중합체의 물성

중합체	실시예			
	87	88	89	90
AIRVOL-107	85	78.7		
AIRVOL-103				85
AIRVOL-205			78.7	
P(MMA-NVP-MAA=70/25/5)	15	13.8		
P(MMA-NVP-MAA=73/25/2)			13.8	
실시예 86		7.4	7.4	15
<b>물성</b>				
비중	1.29	1.27	1.25	1.24
인장-항복, MPa	0.00	100.94	78.61	0.00
신장율 @파괴%	2.29	6.70	127.30	1.12
인장-모듈러스, GPa	6.42	5.75	5.10	5.22
인장-충격, kJ/m <sup>2</sup>	101.99	93.79	219.34	13.59
DYNATUP 충격강도, J	1.82	2.19	2.96	1.56
노치아이조드 @0°C J/m	20.83	22.43	19.22	10.68
노치아이조드 @23°C J/m	18.16	24.56	22.43	9.61
비노치아이조드 @23°C J/m		432.01	504.10	71.56
DTUFL(1.8 MPa, 2°C/min) (여닐링되지 않음) °C		81.00	64.65	75.65
DTUFL(1.8 MPa, 2°C/min) (여닐링 4시간 @80°C), °C		95.80	67.80	76.25

## (57) 청구의 범위

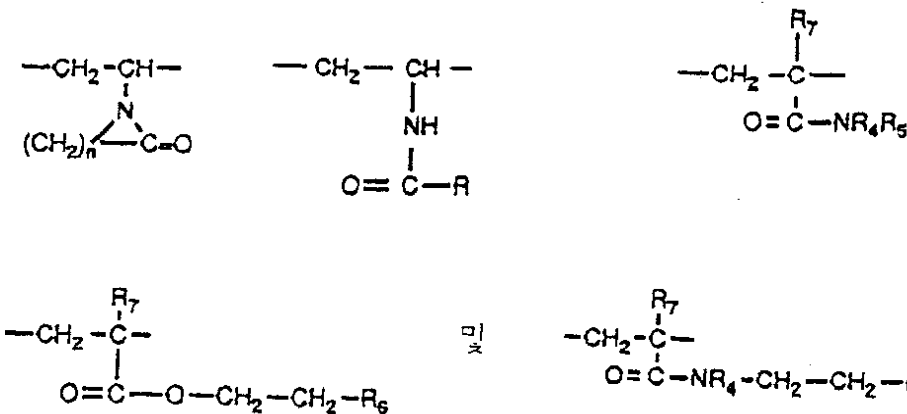
## 청구항 1



$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ;  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OOCR} \end{array}$  혹은  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CR}_1- \\ | \\ \text{COOR}_2 \end{array}$  (단, 식중  $R_1$ 은 H 혹은  $\text{CH}_3$ 이며  $R_2$ 는 알킬렌옥시기이다.)구조의 단위체들에서 선택된 하나 혹은 그 이상의 임의의 단위체를 최소 약 50몰%함유한 제 1중합체 약 89-98부; 및

$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CR}_1- \\ | \\ \text{COOR}_3 \end{array}$  구조의 단위체 90-98중량%(단, 식중  $R_3$ 는 저급알킬이다)와 불포화된 공중합가능한 카복실한 혹은 안하이드리드(무수물)로부터 유도된 단위체 2-10중량%를 포함하고, 하기 질소질 단량체를 5중량%이하로 함유하는 제 2중합체 2-20부;

를 포함하는 용융-공정처리 가능한 중합체 혼합물.



(단, 상기 식에서  $n$ 은 2,3,4, 혹은 5이며,  $R_4$  및  $R_5$ 는 같거나 다른 H,  $(\text{C}_1-\text{C}_4)$ 알킬이거나 고리형태의

$-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-$ 이며,  $R_6$ 은  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHR}_1$  혹은  $\begin{array}{c} -\text{N-CO-NH-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  이다.)

## 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 2중합체는  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CR}_1- \\ | \\ \text{COOR}_3 \end{array}$  (단, 여기서  $R_3$ 는 저급알킬이다.)구조의 단위체 90-98중량%; 및

(a) 불포화된 공중합가능한 안하이드리드 단량체로부터 유도된 단위체, 혹은

$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{O-C-R} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  구조의 단위체를 5-50몰% 혹은  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{R} \end{array}$  구조의 단위체를 5-25몰% 혹은

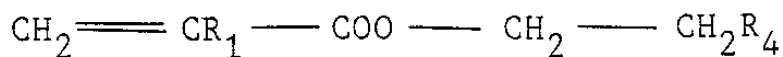
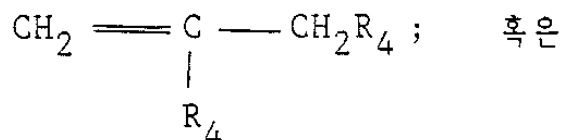
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  구조의 단위체를 95몰%이상 포함할때는 불포화된 공중합가능한 카르복실산에서 유도된 단위체,

를 2-10중량%;

포함함을 특징으로 하는 혼합물.

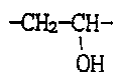
## 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제 1중합체의 임의의 단위체는  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OOC-CH}_3 \end{array}$  이고,  $R_1$  및  $R_3$ 는  $-\text{CH}_3$ 이며, 상기 불포화된 공중합가능한 불포화산은 다음 구조들중 하나를 가짐을 특징으로 하는 혼합물.



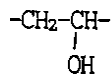
(단, 상기 식에서  $\text{R}_4$  는  $-\text{COOH}$ 이다.)

#### 청구항 4



제 1항에 있어서, 상기 제 1중합체는  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  구조의 단위체를 최소 약 95몰% 포함하고, 상기 제 2중합체는  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}_4$  구조의 불포화된 카르복실산에서 유도된 단위체를 약 2-10 중량% 포함함을 특징으로 하는 혼합물.

#### 청구항 5



제 1항에 있어서, 상기  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  구조를 갖는 단위체의 몰퍼센트는 약 99%이상임을 특징으로 하는 혼합물.

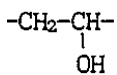
#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 알킬렌옥시기는 약 1-20의 알킬렌옥시 단위체를 포함하여, 알킬렌옥시사슬(chain)은 수소,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬,  $\text{C}_6$  아릴 혹은  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 알카릴기로 종결됨을 특징으로 하는 혼합물.

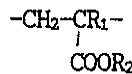
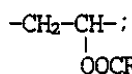
#### 청구항 7

호일, 시이트, 필름, 섬유, 포장재, 다층라미네이트 혹은 성형물 형태로된 청구항 1, 2, 3, 4, 5, 혹은 6 항의 중합체 혼합물.

#### 청구항 8

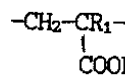


구조의 단위체와,



임의로  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ; 혹은 (단, 식중  $\text{R}$ 은 알킬,  $\text{R}_1$ 은  $\text{H}$  혹은  $\text{CH}_3$ 이며  $\text{R}_2$ 는 알킬렌옥시기이다)에서 선택된 단위체,

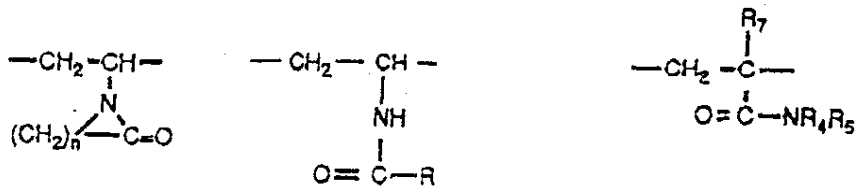
를 최소 50몰% 함유하는 최소 하나의 제 1중합체 세그먼트 약 80-98부; 및



이에 화학적으로 결합되고 (단, 식중  $\text{R}_3$ 는 저급알킬이다.)구조의 단위체 약 90-98중량%와 불포화 공중합가능한 카복실산이나 안하이드리드(무수물)로부터 유도된 단위체 약 2-25중량%를 포함하며,

하기식의 질소단량체를 5중량%이하로 포함하는 최소하나의 제 2중합체 세그먼트 2-20부;

를 포함하는 용융-공정처리가능한 세그먼트(segmented) 중합체.



(단, 상기식에서  $n$ 은 2,3,4 혹은 5이며,  $R_4$  및  $R_5$ 는 같거나 다른 H,  $(C_1-C_4)$ 알킬 혹은 고리형태의  $-C_2H_4-$

$(O-C_2H_4)-$ 이며,  $R_6$ 은  $-NH-CO-NHR_1$  혹은  $\begin{array}{c} -N-CO-NH- \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  이다.)

#### 청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 최소 하나의 제 1중합체 세그먼트는  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ OH \end{array}$  구조의 단위체를 약 85몰% 이상 함유하며,

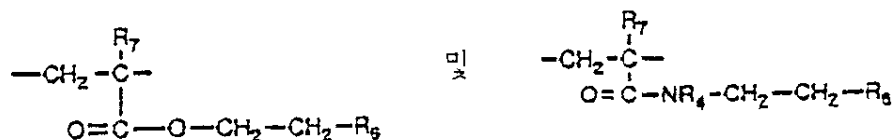
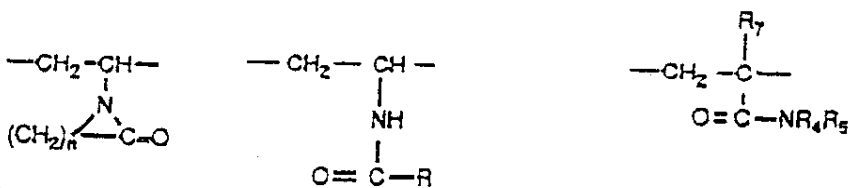
상기 최소 하나의 제 1중합체 세그먼트는 세그먼트 중합체의 약 89-90중량부를 차지함을 특징으로 하는 세그먼트 중합체.

#### 청구항 10

a)  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ OH \end{array}$  구조의 단위체, 및

$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ OOCR \end{array}$  혹은  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CR}_1\text{---} \\ | \\ COOR_2 \end{array}$  (단, 상기 식에  $R$ 은 알킬,  $R_1$ 은 H 혹은  $CH_3$ 이며  $R_2$ 는 알킬렌옥시기이다)구조를 갖는 임의의 단위체들에서 선택된 하나 혹은 그 이상의 단위체를 최소 약 50 몰%함유한 제 1중합체 약 70-98부; 및

b)  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CR}_1\text{---} \\ | \\ COOR_3 \end{array}$  (단, 식중  $R_3$ 는 저급알킬이다.) 구조의 단위체 약 75-98중량%와 불포화된 공중합가능한 카복실산 혹은 안하이드리드(무수물)로부터 유도된 단위체 2-25중량%를 포함하고, 하기 질소질 단량체를 5중량%이하로 함유하는 제 2중합체 2-30부,



(단, 상기 식에서  $n$ 은 2,3,4 혹은 5이고,  $R_4$  및  $R_5$ 는 같거나 다른 H,  $(C_1-C_4)$  알킬 혹은 고리형태의  $-C_2H_4-$

$(O-C_2H_4)-$ 이며,  $R_6$ 은  $-NH-CO-NHR_1$  혹은  $\begin{array}{c} -N-CO-NH- \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  이다.)

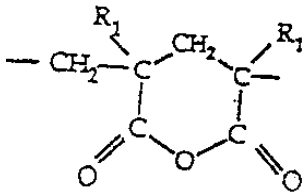
를 포함하여 구성하는 열가소성 혼합물의 제조방법에 있어서,

- (i) 제 1중합체와 제 2중합체를 분리된 고체로써 각각 제조하여  
(ii) 적절한 중량의 고체 제 1중합체와 고체 제 2중합체를 고체, 비-용융 상태로 합하고나서,  
(iii) 이들을 용융 혼합물로 만들기엔 충분한 열 및 전단력을 가하고  
(iv) 그 용융혼합물은 압출기나 기타 수단에 의해 다이(die)나 형틀로 이송한 후  
(v) 그 용융혼합물을 냉각시켜 압출 혹은 성형물로 형성하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 제조방법.

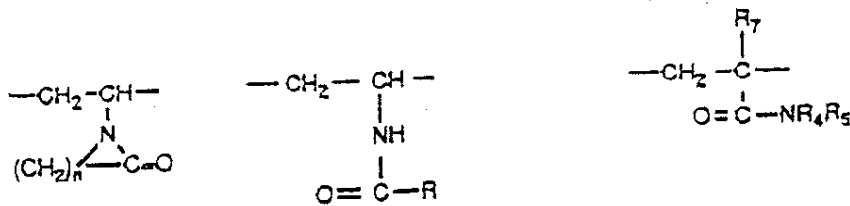
#### 청구항 11

- a) 구조식  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  및 임의로 구조식  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ;  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OOCR} \end{array}$  혹은  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CR}_1- \\ | \\ \text{COOR}_2 \end{array}$  (단, 상기 식에서 R은 알킬, R<sub>1</sub>은 H 혹은 CH<sub>3</sub>이며 R<sub>2</sub>는 알킬렌옥시기이다.)의 단위체를 최소 약 50몰%함유한 제 1중합체 약 80-98부; 및

- b) 구조식  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CR}_1- \\ | \\ \text{COOR}_3 \end{array}$  (단, 여기서 R<sub>3</sub>는 저급알킬이다.) 구조의 단위체 75-98중량%와



구조의 카복실산 안하이드리드를 함유한 단위체 2-25중량%를 함유하고, 하기 식의 질소질 단량체를 5중량%이하로 함유하는 제 2중합체 약 2-20부;를 포함하는 용융처리 가능한 중합체 혼합물.



(단, 상기 식에서 n은 2,3,4 혹은 5이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 같거나 다른 H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 알킬 혹은 고리형태의 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-(O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-이며, R<sub>6</sub>은 -NH-CO-NHR<sub>1</sub> 혹은  $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CO}-\text{NH}- \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  이다.)