(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0095264
(43) 공개일자 2011년08월24일

(51) Int. Cl.
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7010982
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063443
(87) 국제공개번호 WO 2010/054909
국제공개일자 2010년05월20일
(30) 우선권주장
10 2008 057 438.4 2008년11월14일 독일(DE)

(71) 출원인
에보니크 룀 게엠베하
독일 데-64293 다름슈타트 키르쉔알레
(72) 발명자
디트리히, 게랄트
독일 64665 알스바흐-핸라인 임 섀퍼스가르텐 36
카를로프, 뤼디거
독일 64291 다름슈타트 말벤베크 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 22 항

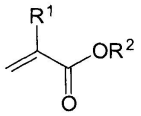
(54) 성형 화합물 또는 캐스트 유리로부터, 열에 대해 치수적으로 안정한 성형체를 제조하기 위한 공중합체

(57) 요 약

본 발명은

A) 하기 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

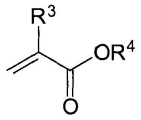
<화학식 I>



(식 중, R^1은 수소 또는 메틸이고, R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기임),

B) 하기 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

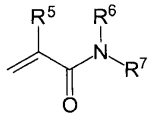
<화학식 II>



(식 중, R^3은 수소 또는 메틸이고, R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 기임) 및

C) 하기 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물:

<화학식 III>



(식 중, R^5는 수소 또는 메틸이고, R^6 및 R^7은 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 기임)

의 공중합으로부터 수득가능한, 열에 대한 치수 안정성이 증가된 성형체의 제조용 성형 화합물 또는 캐스트 유리의 제조를 위한 공중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

칸브로크, 빌헬름

독일 64625 벤스하임 블라이흐스트라쎄 3

크네벨, 요아힘

독일 64665 알스바흐-헨라인 알스바허 스트라쎄 11

셴, 종

중국 201108 상하이 주쳉 로드 99 13#-602

하오, 츄-치앙

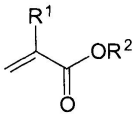
대만 104 타이페이 네이후 타 후 샨 추앙 스트리트 넘버2 레인 168 3층

특허청구의 범위

청구항 1

A) 하기 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

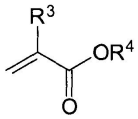
<화학식 I>



(식 중, R^1은 수소 또는 메틸이고, R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기임),

B) 하기 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

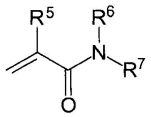
<화학식 II>



(식 중, R^3은 수소 또는 메틸이고, R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 잔기임) 및

C) 하기 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물:

<화학식 III>



(식 중, R^5는 수소 또는 메틸이고, R^6 및 R^7은 각각 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 잔기임)

의 공중합에 의해 수득가능한, 내열성이 증가된 성형 조성물 또는 투명한 캐스트(cast) 시트의 제조를 위한 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, R^1, R^3 및 R^5가 메틸인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, R^1, R^3 및 R^5가 수소인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R^2가 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 5

제4항에 있어서, R^2가 메틸인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R^4가 지환족 탄화수소 잔기인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, R^4가 적어도 바이시클릭 잔기인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, R^4가 이소보르닐인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, R^6 및 R^7이 수소인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, R^6이 수소이고, R^7이 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, R^7이 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, R^7이 이소프로필인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

A) 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물 40.0 중량% 내지 92.0 중량%,

B) 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물 4.0 중량% 내지 30.0 중량% 및

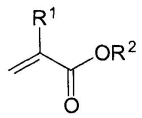
C) 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물 4.0 중량% 내지 30.0 중량%

의 공중합에 의해 수득가능한 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 14

A) 하기 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

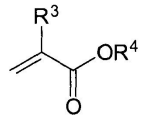
<화학식 I>



(식 중, R^1은 수소 또는 메틸이고, R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기임),

B) 하기 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

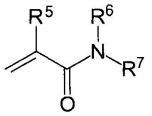
<화학식 II>



(식 중, R^3은 수소 또는 메틸이고, R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 잔기임) 및

C) 하기 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물:

<화학식 III>



(식 중, R^5는 수소 또는 메틸이고, R^6 및 R^7은 각각 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 잔기임)

을 포함하는, 내열성 성형 조성물 또는 투명한 캐스트 시트 생성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 중량-평균 몰 질량 (M_W)이 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 성형 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 중량-평균 몰 질량 (M_W)이 500,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol의 범위인 것을 특징으로 하는 투명한 캐스트 시트 생성물.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 중량-평균 몰 질량 (M_W)이 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol의 범위인 것을 특징으로 하는 공중합체.

청구항 18

압출 또는 사출-성형 공정에 의해 성형물을 제조하기 위한 성형 조성물에서의, 제17항에 따른 공중합체의 용도.

청구항 19

제1항 내지 제13항 및 제18항 중 어느 한 항에 따른 공중합체를 포함하는 내열성 성형물.

청구항 20

제19항에 있어서, ISO 1628-6에 따라 측정된 점도 수가 30 ml/g 내지 90 ml/g의 범위인 것을 특징으로 하는 성형물.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, ISO 306에 따라 측정된 비캣점(Vicat point)이 112℃ 초과인 것을 특징으로 하는 성형물.

청구항 22

가정용 기기, 통신 기기, 취미용 장비 또는 스포츠 장비의 부분으로서의, 또는 자동차 구조물, 조선 또는 항공기 구조물의 차체 부품 또는 차체 부품의 부분으로서의, 또는 발광체, 간판 또는 표지, 소매점 또는 화장품 판매대, 콘테이너, 가정 장식용 품목 또는 사무실 장식용 품목, 가구 용품, 욕실 도어 및 사무실 도어용 부품으로서의, 또는 그 밖의 건설 산업에서의 부품으로서의, 또는 벽으로서의, 또는 윈도우 프레임, 벤치 의자, 램프 커버, 확산기 시트로서의, 또는 LED 렌즈, LED 본체 또는 LED 반도체 커버로서의, 또는 태양전지용 모듈에서의, 또는 렌즈로서의 자동차 헤드라이트, 반사경, 홀더 또는 커버, 또는 센서 커버에서의 및/또는 자동차 유리에 대한, 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 성형물의 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내열성 성형 조성물 또는 투명한 캐스트(cast) 시트의 제조를 위한 공중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리알킬 메타크릴레이트 성형 조성물, 특히 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 성형 조성물은 높은 투명성, 탁월한 광학적 품질 및 낮은 물 흡수율을 갖는 플라스틱 성형물 또는 플라스틱 시트에 흔히 사용된다. 상기 성형 조성물의 내열성은 비교적 낮다. PMMA 성형 조성물에 대해, 이는 중합 온도에 따라 105 내지 114℃의 비캣점(Vicat point)에 의해 정의된다.

[0003] PMMA 성형 조성물은 흔히 아크릴레이트의 존재하에 중합된다. 아크릴레이트는 유동 특성을 변경시켜 PMMA의 열적 안정성의 증가 및 보다 용이한 가공처리를 야기한다. 그러나, 이들은 내열성을 더욱 저하시키는 단점을 갖는다.

[0004] 따라서, 폴리알킬 메타크릴레이트 성형 조성물, 특히 PMMA 성형 조성물이 가능한 적용 분야에 대해 제약이 있다. 여기서, "사용 온도(service temperature)"는 연화점보다 매우 낮으며, 그 결과, 예를 들어 PMMA의 경우, 95℃ 초과의 임의의 온도는 중합체의 사용성(serviceability)에서 결함을 유발하는 것으로 여겨질 수 있다.

[0005] 따라서, 다른 플라스틱이 고온에서의 적용에 대해 사용되어야 한다. 사용될 수 있는 투명한 플라스틱의 예는 비캣점이 약 150℃인 폴리카르보네이트이지만, 폴리카르보네이트의 사용 온도 역시 물질의 비캣점인 150℃까지는 미치지 않으며, 이보다 약 20℃ 낮은 약 130℃이다. 폴리카르보네이트는 PMMA보다 훨씬 더 스크래칭에 대해 민감하며, 훨씬 덜 내후적이다.

[0006] 공지된 대안물은 MMA 및 부피가 큰 공단량체의 공중합에 의해 중합체 쇄 이동의 자유도를 감소시킨다. 이러한 작용의 결과는 PMMA의 내열성의 증가이다.

[0007] 메타크릴레이트를 사용하는 중합 반응에서 공단량체로서의 메타크릴아미드는 내열성의 증가를 야기하는 것으로 또한 공지되어 있다.

[0008] 예로써, 공개 CN 1314423 A는 메틸 메타크릴레이트 및 N-일치환된 메타크릴아미드, 예를 들어 N-이소보르닐메타크릴아미드의 공중합을 제시하고 있다. 생성된 공중합체의 유리 전이 지점은 120℃ 내지 123℃의 범위인 것으로 알려져 있다.

[0009] 유사하게, 공개 EP 1767376 A1에는 에스테르 기에 7개 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 지환족 (메트)아크릴레이트 및 공중합성 단량체로 이루어진 공중합체를 포함하는, 잉크젯(ink-jet) 매질용 유기 입자가 기재되어 있다.

[0010] 에스테르 기에 7개 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 바람직한 지환족 (메트)아크릴레이트로서 이소보르닐 메타크릴레이트가 언급된다.

[0011] 언급된 공중합성 단량체의 예는 메틸 메타크릴레이트, N-아미노알킬아크릴아미드 및 N-아미노알킬메타크릴아미드이다. 언급된 화합물은 공중합성 단량체로서 단독으로 또는 2종 이상의 조합물로 선택될 수 있음이 또한 주목된다.

[0012] 특정한 한 변형의 목적상, 2종의 공중합체의 블렌드가 사용되며, 여기서, 제1 공중합체는 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 단위 및 이소보르닐 메타크릴레이트 단위를 포함할 수 있고, 제2 공중합체는 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 단위 및 메타크릴아미드 단위를 포함할 수 있다.

[0013] 이러한 접근의 해결책이 기본적으로 PMMA 성형 조성물의 내열성을 증가시키는 적합한 방법이지만, 그럼에도 불구하고, 이는 수많은 단점을 갖는다. 첫째로, (메트)아크릴아미드의 사용은 생성된 공중합체의 물 흡수율을 현저하게 증가시킨다. 추가로, 메타크릴아미드의 질소 기로 인해, 공중합체의 황변 지수는 직쇄 메틸 (메트)아크릴레이트보다 현저하게 높다. 마지막으로, 요구되는 공단량체는 또한 상당히 고가이다.

[0014] JP2008-024843 A에는 아크릴아미드-시클로헥실 메타크릴레이트-2-에틸헥실 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트-메타크릴산-메틸 메타크릴레이트 공중합체가 개시되어 있다.

[0015] EP 716344 A1에는 벤질 메타크릴레이트-N-(p-히드록시페닐)메타크릴아미드-아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-메타크릴산 공중합체가 기재되어 있다.

발명의 내용

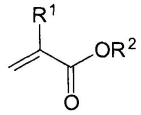
[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 성형 조성물, 특히 PMMA 성형 조성물의 내열성을 증가시키는 보다 만족할 만한 방법을 제공하는 것이다. 본 발명은 폴리알킬 (메트)아크릴레이트의 유리한 특성 (투명성, 내후성, 가공성) 면에서 적어도 동등하고, 내열성 측면에서 탁월한 중합체성 출발 물질을 언급하기 위한 것이다. 또한, 신규 플라스틱 물질은 캐스팅 공정에 의한 성형물의 제조에 대해, 또는 사출-성형 및/또는 압출 공정에서의, 내열성이 증가된 성형물을 제조하는데 사용될 수 있는 플라스틱 성형 조성물의 가공처리에 대해 적합해야 한다. 성형 조성물은 또한 물 흡수율이 상당히 낮고, 변색에 대해 비교적 저항적이도록 의도된다.

[0017] 이러한 목적은 특허청구범위의 제1항의 특징을 모두 가진 공중합체에 의해 달성되며, 개별적으로 열거되지 않은 다른 목적 또한 달성된다. 공중합체의 특히 유리한 실시양태는 종속항에 기재되어 있다. 나머지 청구항들은 투명한 내열성 캐스트 시트 생성물, 성형 조성물에서의 상기 공중합체의 용도, 본 발명의 공중합체를 포함하는 내열성 성형물 및 이의 용도를 보호한다.

[0018] 놀랍게도, 단쇄 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트가 (메트)아크릴아미드 및 시클릭 (메트)아크릴레이트와 공중합되는 경우에 내열성이 특히 현저하게 증가하는 것으로 밝혀졌다. 삼원공중합체에서 내열성의 증가는, 개별적 공중합체의 유리 전이 지점을 근거로 하여 예상된 것보다 눈에 띄게 두드러졌다.

[0019] A) 하기 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

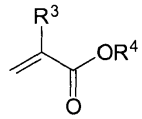
[0020] <화학식 I>

[0021] 

[0022] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸이고, R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기임),

[0023] B) 하기 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

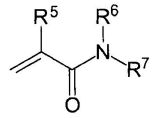
[0024] <화학식 II>

[0025] 

[0026] (식 중, R^3은 수소 또는 메틸이고, R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 잔기임) 및

[0027] C) 하기 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물:

[0028] <화학식 III>

[0029] 

[0030] (식 중, R^5는 수소 또는 메틸이고, R^6 및 R^7은 각각 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 잔기임)

[0031] 의 공중합에 의해 수득가능한 공중합체의 제공은 폴리알킬 (메트)아크릴레이트 성형 조성물의 유의한 내열성 개선을 달성하기 위한, 비교적 간단하지만 쉽게 예측할 수 없는 방법을 제공한다.

[0032] 이와 같이 수득가능한 공중합체는 눈에 띄게 개선된 특성 프로파일을 갖는다. 첫째로, 이는 폴리알킬 (메트)아크릴레이트의 유리한 특성 (투명성, 내후성, 가공성) 면에서 적어도 동등하고, 둘째로, 이는 상당히 높은 내열

성을 갖는다. 이는 캐스팅 공정으로의 성형물의 제조에 대해, 또는 사출-성형 및/또는 압출 공정에서의, 내열성이 증가된 성형물을 제조하는데 사용될 수 있는 플라스틱 성형 조성물의 가공처리에 대해 특히 적합하다. 목적하는 내열성을 달성하기 위해 공중합체의 성분 B) 및 C)의 조합시 필요한 (메트)아크릴아미드의 양은 블렌드에 비해 적으며, 이에 따라 성형 조성물은 비교적 낮은 물 흡수율 및 상당히 높은 견뢰도(colourfastness)를 갖는다.

[0033] 본 발명의 목적상, 잔기 R^1, R^3 및 R^5가 동일하도록 선택되는 것이 특히 성공적인 것으로 입증되었다. 따라서, 제1 특히 바람직한 실시양태의 목적상, R^1, R^3 및 R^5는 메틸이다. 제2 특히 바람직한 실시양태의 목적상, R^1, R^3 및 R^5는 수소이다.

[0034] 화학식 I의 에스테르 화합물의 R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기, 특히 메틸이다.

[0035] 화학식 I의 에스테르 화합물의 예는 포화된 알콜로부터 유도된 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트 및 옥틸 (메트)아크릴레이트이다.

[0036] 화학식 II의 에스테르 화합물의 R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 잔기, 바람직하게는 지환족 탄화수소 잔기이며, 바람직하게는 적어도 바이시클릭이다.

[0037] 화학식 II의 에스테르 화합물의 예는 1-나프틸 (메트)아크릴레이트, 2-나프틸 (메트)아크릴레이트, 1-데칼린 (메트)아크릴레이트, 2-데칼린 (메트)아크릴레이트, 3-데칼린 (메트)아크릴레이트, 2,4,5-트리-tert-부틸-3-비닐시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2,3,4,5-테트라-tert-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트 및 아다만틸 (메트)아크릴레이트이다.

[0038] 이소보르닐 (메트)아크릴레이트가 본 발명의 목적상 특히 바람직하게 사용된다.

[0039] 화학식 III의 아미드 화합물의 R^6 및 R^7은 각각 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 1개 내지 20개의 탄소 원자, 특히 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 잔기, 바람직하게는 지방족 잔기이다.

[0040] 본 발명의 제1 바람직한 실시양태의 목적상, R^6 및 R^7은 동일하며, 특히 바람직하게는 수소이다.

[0041] 본 발명의 제2 바람직한 실시양태의 목적상, R^6은 수소이고, R^7은 1개 내지 20개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 1개 내지 8개의 탄소 원자, 특히 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기이다.

[0042] 화학식 III의 아미드 화합물의 예는 (메트)아크릴아미드, 메틸(메트)아크릴아미드, 디메틸(메트)아크릴아미드, 에틸(메트)아크릴아미드, 디에틸(메트)아크릴아미드, n-프로필(메트)아크릴아미드, 디-n-프로필(메트)아크릴아미드, 이소프로필(메트)아크릴아미드, 디이소프로필(메트)아크릴아미드, n-부틸(메트)아크릴아미드, 디-n-부틸(메트)아크릴아미드, sec-부틸(메트)아크릴아미드, 디-sec-부틸(메트)아크릴아미드, tert-부틸(메트)아크릴아미드, 디-tert-부틸(메트)아크릴아미드, 벤질(메트)아크릴아미드, N-(3-디메틸아미노프로필)(메트)아크릴아미드, 헥실(메트)아크릴아미드 및 디헥실(메트)아크릴아미드이다.

[0043] 이소프로필(메트)아크릴아미드가 본 발명의 목적상 특히 바람직하게 사용된다.

[0044] 본 발명에 따른 공중합체 중의 공단량체 단위의 상대적 분율은 그다지 중요하지 않다. 그러나, 이를 이용하여 제어된 방식으로 공중합체의 특성 프로파일에 영향을 미칠 수 있다. 이와 관련하여, 특히 성공적인 것으로 입증된 공중합체는

[0045] A) 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물 40.0 중량% 내지 92.0 중량%,

[0046] B) 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물 4.0 중량% 내지 30.0 중량% 및

[0047] C) 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물 4.0 중량% 내지 30.0 중량%

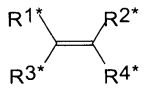
[0048] 의 공중합에 의해 수득가능한 것이며, 상기 성분 A), B) 및 C)의 분율은 단량체 조성물의 중량을 기준으로 한

것이고, 바람직하게는 총 100.0 중량%를 나타낸다.

[0049] 본 발명의 공중합체는 적절한 경우, 화학식 I 및/또는 II 및/또는 III의 화합물과 공중합할 수 있는 다른 에틸렌성 불포화된 단량체로부터 유도된 추가의 반복 단위를 포함할 수 있다. 공단량체의 분율은 바람직하게는, 본 발명의 공중합체를 제조하기 위한 단량체 조성물의 중량을 기준으로 0 내지 40 중량%, 특히 1 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 범위이다.

[0050] 여기서, 본 발명에 따른 중합 반응에 특히 적합한 공단량체는 하기 화학식 IV에 상응한다:

[0051] <화학식 IV>

[0052] 

[0053] 식 중,

[0054] R^{1*} 및 R^{2*}는 수소, 할로겐, CN, 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 6개, 특히 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 가지고, 치환기로서 1개 내지 (2n+1)개 (여기서, n은 알킬기의 탄소 원자의 수임)의 할로겐 원자를 가질 수 있는 (예를 들어, CF_3) 선형 또는 분지형 알킬기, 2개 내지 10개, 바람직하게는 2개 내지 6개, 특히 바람직하게는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 가지고, 치환기로서 1개 내지 (2n-1)개 (여기서, n은 알킬기의 탄소 원자의 수임)의 할로겐 원자, 바람직하게는 염소를 가질 수 있는 (예를 들어, CH_2=CCl-) α,β-불포화된 선형 또는 분지형 알케닐 또는 알키닐기, 3개 내지 8개의 탄소 원자를 가지고, 치환기로서 1개 내지 (2n-1)개 (여기서, n은 시클로알킬기의 탄소 원자의 수임)의 할로겐 원자, 바람직하게는 염소를 가질 수 있는 시클로알킬기; 6개 내지 24개의 탄소 원자를 가지고, 1개 내지 (2n-1)개 (여기서, n은 아릴기의 탄소 원자의 수임)의 할로겐 원자, 바람직하게는 염소, 및/또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 치환기로서 가질 수 있는 아릴기; $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$, SOR^{5*}, SO_2R^{5*}, OSO_2R^{5*}, $NR^{8*}SO_2R^{5*}$, PR^{5*}_2, $P(=Y^*)R^{5*}_2$, $Y^*PR^{5*}_2$, $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$, NR^{8*}_2 {이들은 추가의 R^{8*} 기, 아릴기 또는 헤테로시클릴기로 4급화될 수 있음}로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, Y^*는 NR^{8*}, S 또는 O, 바람직하게는 O일 수 있고; R^{5*}는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬티오, OR^{15} (여기서, R^{15}는 수소 또는 알칼리 금속임), 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 아릴옥시 또는 헤테로시클릴옥시이고; R^{6*} 및 R^{7*}은 독립적으로 수소, 또는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이거나, 또는 R^{6*} 및 R^{7*}은 함께, 2개 내지 7개, 바람직하게는 2개 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 형성할 수 있으며, 이들은 3-원 내지 8-원, 바람직하게는 3-원 내지 6-원 고리를 형성하고; R^{8*}은 수소이거나, 또는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 또는 아릴기이고;

[0055] R^{3*} 및 R^{4*}는 수소, 할로겐 (바람직하게는 불소 또는 염소), 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 $COOR^{9*}$ (여기서, R^{9*}는 수소, 알칼리 금속, 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬기임)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R^{3*} 및 R^{4*}는 함께, 치환기로서 1개 내지 2n'개의 할로겐 원자 또는 C_1-C_4-알킬기를 가질 수 있는 화학식 $(CH_2)_{n'}$ 또는 화학식 $C(=O)-Y^*-C(=O)$ (식 중, n'은 2 내지 6, 바람직하게는 3 또는 4이고, Y^*는 상기 정의한 바와 같음)의 기를 형성할 수 있되;

[0056] 상기 잔기 R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} 및 R^{4*} 중 적어도 2개는 수소 또는 할로겐이다.

[0057] 바람직한 공단량체로는 특히,

[0058] 비닐 할라이드, 예컨대 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드;

[0059] 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트;

[0060] 스티렌, 측쇄에 알킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들어 α-메틸스티렌 및 α-에틸스티렌, 고리 상에 알

킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들어 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로겐화 스티렌, 예를 들어 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌;

[0061] 헤테로시클릭 비닐 화합물, 예를 들어 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 3-에틸-4-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 비닐피리미딘, 비닐피페리딘, 9-비닐카르바졸, 3-비닐카르바졸, 4-비닐카르바졸, 1-비닐이미다졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, N-비닐피롤리돈, 2-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리딘, 3-비닐피롤리딘, N-비닐카프로락탐, N-비닐부티로락탐, 비닐옥솔란, 비닐푸란, 비닐옥사졸 및 수소화된 비닐옥사졸;

[0062] 비닐 및 이소프레닐 에테르;

[0063] 말레산 및 말레산 유도체, 예를 들어 말레산 무수물, 메틸 말레산 무수물, 말레이미드, 메틸말레이미드;

[0064] 푸마르산 및 푸마르산 유도체;

[0065] 아크릴산 및 메타크릴산;

[0066] 디엔, 예컨대 디비닐벤젠;

[0067] 아릴 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 벤질 메타크릴레이트 또는 페닐 메타크릴레이트 (여기서, 아릴 잔기는 각각 비치환될 수 있거나, 또는 4개 이하의 치환기를 가질 수 있음);

[0068] 할로겐화 알콜의 메타크릴레이트, 예를 들어 2,3-디브로모프로필 메타크릴레이트, 4-브로모페닐 메타크릴레이트, 1,3-디클로로-2-프로필 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 2-요오도에틸 메타크릴레이트, 클로로메틸 메타크릴레이트;

[0069] 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3,4-디히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2,5-디메틸-1,6-헥산디올(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올(메트)아크릴레이트;

[0070] 카르보닐-함유 메타크릴레이트, 예를 들어 2-카르복시에틸 메타크릴레이트, 카르복시메틸 메타크릴레이트, 옥사졸리디닐에틸 메타크릴레이트, N-(메타크릴로일옥시)포름아미드, 아세토닐 메타크릴레이트, N-메타크릴로일모르폴린, N-메타크릴로일-2-피롤리디논, N-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-피롤리디논, N-(3-메타크릴로일옥시프로필)-2-피롤리디논, N-(2-메타크릴로일옥시펜타데실)-2-피롤리디논, N-(3-메타크릴로일옥시헵타데실)-2-피롤리디논;

[0071] 글리콜 디메타크릴레이트, 예를 들어 4-부탄디올 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트;

[0072] 에테르 알콜의 메타크릴레이트, 예를 들어 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 비닐옥시에톡시에틸 메타크릴레이트, 메톡시에톡시에틸 메타크릴레이트, 1-부톡시프로필 메타크릴레이트, 1-메틸-(2-비닐옥시)에틸 메타크릴레이트, 시클로헥실옥시메틸 메타크릴레이트, 메톡시메톡시에틸 메타크릴레이트, 벤질옥시메틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시부틸 메타크릴레이트, 메톡시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시메틸 메타크릴레이트 및 에톡실화 (메트)아크릴레이트 (바람직하게는, 1개 내지 20개, 특히 2개 내지 8개의 에톡시기를 가짐);

[0073] 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 3-디에틸아미노펜틸 메타크릴레이트, 3-디부틸아미노헥사데실 (메트)아크릴레이트;

[0074] (메트)아크릴산의 니트릴;

[0075] 기타 질소-함유 메타크릴레이트, 예를 들어 N-(메타크릴로일옥시에틸)디이소부틸 케티민, N-(메타크릴로일옥시에틸)디헥사데실 케티민, 메타크릴로일아미도아세토니트릴, 2-메타크릴로일옥시에틸메틸시안아미드, 시아노메틸 메타크릴레이트;

[0076] 헤테로시클릭 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-(1-이미다졸릴)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(4-모르폴리닐)에틸 (메트)아크릴레이트 및 1-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-피롤리돈;

[0077] 옥시라닐 메타크릴레이트, 예를 들어 2,3-에폭시부틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 메타크릴레이트, 10,11-

에폭시운데실 메타크릴레이트, 2,3-에폭시시클로헥실 메타크릴레이트, 10,11-에폭시헥사데실 메타크릴레이트;

[0078] 글리시딜 메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0079] 이들 단량체는 개별적으로, 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

[0080] 공중합체를 수득하기 위한 중합은 그 자체로 공지된 방식으로 수행할 수 있다. 일반적으로 중합 개시제 및 사슬-이동제를 사용한 자유 라디칼 중합 공정, 특히 벌크 중합, 용매 중합, 현탁 중합 및 에멀젼 중합이 특히 성공적인 것으로 입증되었다.

[0081] 사용될 수 있는 개시제로는 특히, 당업자에게 잘 알려진 아조 개시제, 예를 들어 AIBN 및 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 또한 퍼옥시 화합물, 예를 들어 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 아세틸아세톤 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, tert-부틸 2-에틸퍼헥사노에이트, 케톤 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥시드, 시클로헥사논 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트, tert-부틸 3,5,5-트리메틸퍼옥시헥사노에이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 상기 언급된 화합물 중 2종 이상의 서로와의 혼합물, 및 상기 언급된 화합물 및 언급되지는 않았지만 역시 자유 라디칼을 형성할 수 있는 화합물과의 혼합물을 들 수 있다.

[0082] 적합한 사슬-이동제는 그 자체로 공지된 황-무함유 및 황-함유 화합물이다. 황-무함유 화합물로는 예로써, 및 어떠한 의도적인 제약 없이, 이량체성 α-메틸스티렌 (2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐), 지방족 및/또는 지환족 알데히드의 엔올 에테르, 테르펜, α-테르핀, 테르피놀, 1,4-시클로헥사디엔, 1,4-디히드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라히드로나프탈렌, 2,5-디히드로푸란, 2,5-디메틸푸란 및/또는 3,6-디히드로-2H-피란을 들 수 있으며, 바람직하게는 이량체성 α-메틸스티렌이다.

[0083] 황-함유 화합물로는 예를 들어, 및 어떠한 의도적인 제약 없이, 티오글리콜산, 2-메르캅토에탄올, 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, n-부틸 메르캅탄, 옥틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, tert-도데실 메르캅탄, 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 들 수 있다.

[0084] 이들 사슬-이동제는 상업적으로 입수가능하다. 그러나, 이들은 또한 당업자에게 공지된 방식으로 제조할 수 있다. 예로써, 특허 DE 966 375에는 이량체성 α-메틸스티렌의 제조가 기재되어 있다. 지방족 및/또는 지환족 알데히드의 엔올 에테르는 특허 DE 3 030 373에 개시되어 있다. EP 80 405는 테르펜의 제조를 설명한다. 공개 명세서 JP 78/121 891 및 JP 78/121 890은 α-테르핀, 테르피놀, 1,4-시클로헥사디엔, 1,4-디히드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라히드로나프탈렌의 제조를 설명한다. 공개 명세서 DE 2 502 283은 2,5-디히드로푸란, 2,5-디메틸푸란 및 3,6-디히드로-2H-피란의 제조를 기재하고 있다.

[0085] 단량체는 대기압에서, 또는 대기압 미만 또는 대기압 초과의 압력에서 중합될 수 있다. 중합 온도 역시 중요하지 않다. 그러나, 중합 온도는 일반적으로, -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 0℃ 내지 160℃, 특히 바람직하게는 70℃ 내지 130℃의 범위이다.

[0086] 중합 반응은 또한 용매 중에서 또는 용매 없이 수행될 수 있다. 용매라는 용어는 본원에서 폭넓게 해석된다.

[0087] 자유 라디칼 중합에 대한 추가 정보는 기술 문헌, 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition]에서 발견될 수 있다. 벌크 중합에 대한 유용한 정보는 예로써, 문헌 [Houben-Weyl Vol. E20, Part 2 (1987), page 1145 ff]에서 발견될 수 있다. 현탁 중합에 대한 유용한 정보 또한 상기 공개 [Houben-Weyl, Vol. E20, Part 2 (1987), page 1149 ff]에 제시되어 있다.

[0088] 공중합체의 구성성분과 함께, 그의 분자량은 또한 내열성 성형물의 제조를 위한 공중합체의 후속적 가공처리에 대해서도 중요할 수 있다. 예로써, 분자량의 제어된 조정은 몇몇 유형의 가능한 후속적 가공처리에 유리할 수 있다.

[0089] 실제 공중합 공정에서, 본 발명의 범주 내에서의 하나의 가능성은, 임의의 다운스트림 열적 성형 공정을 방지할 수 있도록 충분히 높은 분자량을 설정하는 것이다. 또다른 가능성은, 추가의 열적 공정에서 다운스트림 성형을 견딜 수 있는 공중합체를 수득할 수 있도록 비교적 낮은 분자량을 선택하는 것이다.

[0090] 구체적으로, 본 발명이, 본 발명의 공단량체가 압출 또는 사출-성형에 의해 가공처리되는 것인 경우, 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 유리하게는 60,000 g/mol 내지 200,000 g/mol의 비교적 낮은 몰 질량 (M_W)이 본 발

명의 공중합체에 대해 바람직하다. 이러한 유형의 공중합체는 기본적으로, 가열에 의해 열가소적으로 가공가능한 용융물로 전환될 수 있다.

[0091] 분자량은 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예로써, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)가 사용될 수 있다. 분자량을 측정하기 위해 사용될 수 있는 또다른 방법은 삼투압측정법, 예를 들어 "증기상 삼투압측정법"이다. 언급된 방법은 예로써 문헌 [P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953), Chapter VII, 266-316], ["Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F.A. Bovey and F.H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), 296-312] 및 [W.W. Yau, J.J. Kirkland and D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979]에 기재되어 있다. 겔 투과 크로마토그래피가 본원에서 제공된 중합체의 분자량을 측정하는데 바람직하다. 사용되는 기준물질은 바람직하게는, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트 기준물질이어야 한다.

[0092] 본 발명의 공중합체는 기본적으로 내열성이 개선된 성형물의 제조에 대한, 당업자에게 친숙한 임의의 성형 공정에 채택될 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 공중합체는 유리하게 가공처리되어 펠렛 형태의 플라스틱 성형 조성물을 제공할 수 있다. 상기 성형 조성물 펠렛은 압출 또는 사출-성형에 의한 추가 가공처리에 특히 적합하다. 성형 조성물 펠렛은 예를 들어, 압출기에서 탈휘발화를 통해 중합체로부터 저분자량의 부차적 구성성분을 제거하면서 중합체 시럽 형태 또는 비드 형태로 제조된 플라스틱을 압출하고 펠렛화시켜 제조한다. 이러한 유형의 공정은 예로써, 문헌 [Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik (Handbook of Plastics Extrusion Technology), Vol. I and II (Eds.: F. Heusen, W. Kappe, H. Potente; Hauser Verlag 1986 and 1989)]에 기재되어 있다.

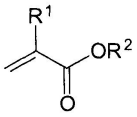
[0094] 실제 중합 절차가 충분히 높은 분자량으로 설정되어 추가의 다운스트림 열적 가공처리가 어려운 경우, 본 발명에 따르면, 바람직하게는 적합한 몰드에서, 중합 절차가 완료되기 전에 성형 공정이 일어나도록 주의를 기울여야 한다.

[0095] 본 발명에 따른 일 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 공중합체는 용액 중합에 의해, 예를 들어 용매 중에서 또는 단량체 그 자체에서 제조되며, 중합체 시럽의 의도된 사용의 기능으로서 탈휘발화된다. 현탁 중합 또한, 공중합체를 제조하기 위한 매우 접근가능한 경로이다. 투명한 캐스트 시트 형태의 중합체를 제조하는 것이 또한 가능하다. 투명한 캐스트 시트의 제조에서, 중합체 시럽은 1개 또는 2개의 금속 각각과 유리판 사이에 중합된다.

[0096] 이에 따라, 본 발명은 또한, 특히

[0097] A) 하기 화학식 I의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

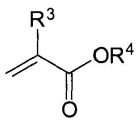
[0098] <화학식 I>

[0099] 

[0100] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸이고, R^2는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 잔기임),

[0101] B) 하기 화학식 II의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 에스테르 화합물:

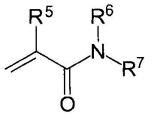
[0102] <화학식 II>

[0103] 

[0104] (식 중, R^3은 수소 또는 메틸이고, R^4는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 잔기임) 및

[0105] C) 하기 화학식 III의 1종 이상의 에틸렌성 불포화된 아미드 화합물:

[0106] <화학식 III>

[0107] 

[0108] (식 중, R^5는 수소 또는 메틸이고, R^6 및 R^7은 각각 서로 독립적으로, 수소이거나 또는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 잔기임)

[0109] 을 포함하는 내열성 성형 조성물을 제공한다.

[0110] 일 바람직한 실시양태에서, 성형 조성물은 바람직하게는 500,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol의 평균 몰 질량(M_W)을 갖는 투명한 캐스트 시트 생성물의 형태를 취한다.

[0111] 이와 같이 수득가능한 성형물은 바람직하게는 하기 특성을 특징으로 한다:

[0112] ISO 1628-6에 따라 측정된 성형물의 점도 수는 바람직하게는 30 ml/g 내지 90 ml/g의 범위이다.

[0113] ISO 306에 따라 측정된 성형물의 비캣점은 바람직하게는 112℃ 초과, 특히 115℃ 초과이다.

[0114] 본 발명에 따른 성형물은 특히, 가정용 기기, 통신 기기, 취미용 장비 또는 스포츠 장비의 부분으로서, 또는 자동차 구조물, 조선 또는 항공기 구조물의 차체 부품 또는 차체 부품의 부분으로서, 또는 발광체, 간판 또는 표지, 소매점 또는 화장품 판매대, 콘테이너, 가정 장식용 품목 또는 사무실 장식용 품목, 가구 용품, 욕실 도어 및 사무실 도어용 부품으로서, 또는 그 밖의 건설 산업에서의 부품, 특히 시트로서, 또는 벽, 특히 방음 장치를 한 벽으로서, 또는 윈도우 프레임, 벤치 의자, 램프 커버, 확산기 시트로서, 또는 LED 렌즈, LED 본체 또는 LED 반도체 커버로서, 또는 태양전지용 모듈에서, 또는 렌즈로서의 자동차 헤드라이트, 반사경, 홀더 또는 커버, 또는 센서 커버에서 및/또는 자동차 유리에 대해 사용될 수 있다. 통상적인 자동차 외장 부품의 예로는 스포일러, 패널, 루프 모듈 또는 외부-미러 하우징이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0115] 본 발명은 본 발명의 기초가 되는 개념에 대해 어떠한 의도적인 제약 없이, 실시예를 사용하여 하기에 보다 상세하게 설명하였다.

[0116] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 물질에 대해 사용되는 약어의 목록:

[0117] MMA: 메틸 메타크릴레이트

[0118] MAA: 메타크릴아미드

[0119] IBOMA: 이소보르닐 메타크릴레이트

[0120] NIPMA: N-이소프로필메타크릴아미드

[0121] TBPND: tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트

[0122] TBPEH: tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트

[0123] DDM: n-도데실 메르캅탄

[0124] MMP: 메틸 3-메르캅토프로피오네이트.

[0125] 다른 세부사항이 제시되지 않는다면, % 및 부는 항상 중량% 및 중량부이다.

[0126] 하기 분석 방법을 사용하여 명세서 실시예 및 하기 표에서의 중합체를 특징짓기 위해 사용되는 특성을 측정하였고, 이는 공중합 반응에 대한 조건의 요약을 보여준다:

[0127] - ISO 306에 따른 미니비캣(MiniVicat)

[0128] - ISO 1628-6에 따른 점도 수

[0129] - 열적 중량 측정에 의한 열안정성 (2% 중량 손실, 가열 속도 5 K/분; 질소 분위기).

[0130] 1) MMA/IBOMA 공중합체의 제조

[0131] 단량체 중 80% 및 n-도데실 메르캅탄을 교반 반응기 내의 초기 충전물로서 사용하였다. 용매의 존재하에 80℃에서 300분 동안 중합을 수행하였고, 이 시간 동안 단량체의 나머지 분율, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 및 추가량의 용매를 표 1 및 2에 제시된 바와 같이 계량 첨가하였다. 계량 공정 후, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트의 첨가 후에 95℃에서 추가 120분 동안 반응이 계속되도록 하였다. 최종 전환률은 93%였다. 이어서, 250℃ 및 20 mbar에서 용매를 추출하여 중합체를 배기된 압출기에서 단리하였다. 생성된 중합체의 점도 수를 측정하였고, 그의 열적 안정성 및 미니비캣도 측정하였다. 표 3에 생성물의 특성을 열거하였다.

[0132] 2) MMA/MAA 공중합체의 제조

[0133] 단량체 전부 및 n-도데실메르캅탄을 교반 반응기 내의 초기 충전물로서 사용하였다. 용매의 존재하에 80℃에서 360분 동안 중합을 수행하였고, 이 시간 동안 tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 및 추가량의 용매를 표 1 및 2에 제시된 바와 같이 계량 첨가하였다. 계량 공정 후, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트의 첨가 후에 87℃에서 추가 120분 동안 반응이 계속되도록 하였다. 최종 전환률은 99%였다. 이어서, 270℃ 및 20 mbar에서 용매를 추출하여 중합체를 배기된 압출기에서 단리하였다. 생성된 중합체의 점도 수를 측정하였고, 그의 열적 안정성 및 미니비캣도 측정하였다. 표 3에 생성물의 특성을 열거하였다.

[0134] 3) MMA/MAA/IBOMA 공중합체의 제조

[0135] 단량체 중 70% 및 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 교반 반응기 내의 초기 충전물로서 사용하였다. 용매의 존재하에 80℃에서 360분 동안 중합을 수행하였고, 이 시간 동안 단량체의 나머지 분율, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 및 추가량의 용매를 표 1 및 2에 제시된 바와 같이 계량 첨가하였다. 계량 공정 후, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트의 첨가 후에 85℃에서 추가 120분 동안 반응이 계속되도록 하였다. 최종 전환률은 95%였다. 이어서, 260℃ 및 20 mbar에서 용매를 추출하여 중합체를 배기된 압출기에서 단리하였다. 생성된 중합체의 점도 수를 측정하였고, 그의 열적 안정성 및 미니비캣도 측정하였다. 표 3에 생성물의 특성을 열거하였다.

[0136] 4) MMA/NIPMA 공중합체의 제조

[0137] 단량체 중 60% 및 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 교반 반응기 내의 초기 충전물로서 사용하였다. 용매의 존재하에 80℃에서 360분 동안 중합을 수행하였고, 이 시간 동안 단량체의 나머지 분율, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 및 추가량의 용매를 표 1 및 2에 제시된 바와 같이 계량 첨가하였다. 계량 공정 후, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트의 첨가 후에 95℃에서 추가 120분 동안 반응이 계속되도록 하였다. 최종 전환률은 89%였다. 이어서, 270℃ 및 20 mbar에서 용매를 추출하여 중합체를 배기된 압출기에서 단리하였다. 생성된 중합체의 점도 수를 측정하였고, 그의 열적 안정성 및 미니비캣도 측정하였다. 표 3에 생성물의 특성을 열거하였다.

[0138] 5) MMA/NIPMA/IBOMA 공중합체의 제조

[0139] 단량체 중 60% 및 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 교반 반응기 내의 초기 충전물로서 사용하였다. 용매의 존재하에 80℃에서 360분 동안 중합을 수행하였고, 이 시간 동안 단량체의 나머지 분율, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트 및 추가량의 용매를 표 1 및 2에 제시된 바와 같이 계량 첨가하였다. 계량 공정 후, tert-부틸 2-에틸퍼옥시헥사노에이트의 첨가 후에 95℃에서 추가 120분 동안 반응이 계속되도록 하였다. 최종 전환률은 98%였다. 이어서, 250℃ 및 20 mbar에서 용매를 추출하여 중합체를 배기된 압출기에서 단리하였다. 생성된 중합체의 점도 수를 측정하였고, 그의 열적 안정성 및 미니비캣도 측정하였다. 표 3에 생성물의 특성을 열거하였다.

표 1

단량체 구성성분의 개관

실시예 번호	1	2	3	4	5
MMA	85	90	80	85	76
MAA	---	10	10	---	---
IBOMA	15	---	10	---	12
NIPMA	---	---	---	15	12

[0140]

표 2

농도 및 보조제

실시예 번호	1	2	3	4	5
TBPND	0.38	0.30	0.30	0.30	0.30
TBPEH	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
DDM	0.40	0.30	---	---	---
MMP	---	---	0.22	0.16	0.16
n-부틸 아세테이트 [%]	50	---	---	30	30
4:1의 1-프로판올/물 [%]	---	20	20	---	---

[0141]

표 3

중합체 특성의 개관

실시예 번호	1	2	3	4	5	PMMA
VSP [°C]	116	132	139	121	129	115
V.N. [ml/g]	53	55	53	63	45	52
T_d [°C]	286	287	286	276	측정되지 않음	측정되지 않음

[0142]

[0143] 6) MMA/NIPMA/IBOMA 블렌드의 제조

[0144] 공중합에 의해 제조된 중합체 5)와의 비교를 위해, 동일한 구성성분을 갖는 블렌드를 연구하였다. 이들은 혼련기에서 MMA 및 IBOMA (75-25)로 구성된 공중합체 및 MMA 및 NIPMA (75-25)로 구성된 공중합체를 동등한 비로 블렌딩시켜 수득하였다.

[0145] 생성된 중합체는 그의 VSP가 단지 123℃인 점에서, 삼원공중합체 5)와 대조를 이룬다.