(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 8/14

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0183393
(24) 등록일자 1998년12월16일

(21) 출원번호 10-1990-0006385
(22) 출원일자 1990년05월07일
(65) 공개번호 특1990-0018201
(43) 공개일자 1990년12월20일

(30) 우선권주장 349,545 1989년05월09일 미국(US)
349,574 1989년05월09일 미국(US)

(73) 특허권자 셀 인터나쵸 나아레 레사아치 마아츠 샤피 비이부 이 오노 알버어스
네델란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아트 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자 퓌관웡
미합중국 텍사스주 77540 케이티시 파아크 요오크 드라이브 21119
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 백영란

# (54) 관능화된 탄성 중합체 및 이를 제조하기 위한 방법

## 요약

내용없음.

## 명세서

[발명의 명칭]

관능화된 탄성 중합체 및 이를 제조하기 위한 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 특정한 관능화된 탄성 중합체에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 선택된 팬던트 에스테르기의 존재에 의해 관능화된 탄성 중합체, 그러한 중합체의 제조 방법 및 이를 기재로 하는 열경화된 생성물에 관한 것이다.

탄성 중합체, 단일 중합체 및 공중합체 모두는 당분야에 잘 알려져 있으며, 천연고무 및 많은 다양한 합성 탄성체 물질들을 포함한다.

많은 탄성 중합체의 성질은 중합체를 경화 또는 가교시킴으로써, 전형적으로 가교제 또는 경화제를 가하고 고온에서 결과 혼합물을 유지시킴으로써 종종 개질되는 것으로 알려져 있다.

황 또는 황-함유 화합물과의 가열에 의한 천연 고무의 가교는 많은 상업적 용도로 적합한 고무를 만드는데 필요한 상업적 가황(加黃)이다. 과산화물과의 가열에 의해서와 같은 다른 종류의 경화제가 이용가능하다. 이러한 방법들은 상업적으로 허용가능한 수준까지 경화 속도를 가속 또는 증진시키기 위해 부가물질이 필요한 낮은 경화속도, 경화과정 중 생성된 자유 라디칼의 존재에 의해 야기된 바람직하지 못한 부반응의 존재 또는 경화 동안 휘발성 부산물의 방출과 같은 단점을 종종 갖는다. 열-경화가능한 탄성 중합체, 즉 휘발성 물질의 방출이 없고, 경화제 및 가속제를 첨가할 필요 없이 적합한 속도로 경화가능한 관능화된 탄성 중합체를 제공하는 것이 유리할 것이다.

광범위한 연구 및 실험의 결과로서, 새로운 부류의 열 경화가능한 탄성 중합체가 발견되었으며, 이러한 중합체는 상기 언급한 바와 같은 하나 이상의 단점을 갖지 않으며 에스테르가 특정한 유형의 반응성 불포화를 포함하는 팬던트 에스테르기의 존재로 인해 관능화된다.

따라서, 본 발명은 적어도 하나의 팬던트 카르복실산 에스테르기 $\sim C(=O)-OR^1$ (여기서 에스테르 부분은 특정한 유형의 반응성 불포화를 포함하는 $R^1$기이다)를 갖는 탄성 중합체를 함유하는 열-경화가능한 고무 탄성 중합체를 제공한다.

보다 상세하게 본 발명은 적어도 하나의 팬던트 에스테르기(여기서 각 $R^1$ 은 독립적으로 프로파르길, 비닐벤질(공식명칭 스티릴메틸) 또는 4-(2-옥사졸리닐) 벤질기어거나, 아릴 시클로부텐기를 함유한다)의 존재를 특징으로 하는 탄성 중합체에 관한 것이다.

$$\sim CO\text{-}R\text{-}Z$$
$$\parallel$$
$$O$$

아릴시클로 부텐기-함유 에스테르기들의 바람직한 기는 일반식 (여기서 R은 4개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이고, Z는 아릴시클로부텐기이다)의 기를 함유한다. 특히 바람직한 본 발명의 탄성 중합체는 비닐벤질 에스테르 부분, 보다 바람직하게는 4-비닐 벤질기와 같은 탄소 원자에 다리(bridging) 부분을 통해 간접적으로 부착되 있거나 탄성 중합체의 사슬 탄소원자에 직접적으로 부착되어 있는 다수의 팬던트 에스테르기를 함유한다.

본 발명의 탄성 중합체를 기재로 한 것으로 여겨질 수 있는 카르복실산 기-함유 고무탄성 중합체의 성질은, 그러한 중합체가 적어도 하나의 카르복실산기 또는 카르복실레이트기와 같은 그것의 유도체를 함유한다면, 중요하지 않다.

카르복실산기-함유 탄성 중합체들은 잘 알려져 있으며, 카르복실산 관능가가 탄성 중합체의 제조 후 도입되는 중합체 뿐만 아니라, 중합체 공보(Polymer Bulletin 1986, 16, 35-41)에 기술된 바와 같은 카르복실산 관능가가 1,3-부타디엔-아크릴산 공중합체와 같은 중합체의 제조 중 도입되는 중합체를 포함한다.

카르복실산 관능가를 베이스 고무탄성 중합체 분자에로 도입시키는 것을 돕는 많은 방법들이 당분야에 알려져 있다. 한가지 개질에서, 카르복실산기는, 금속화, 카르복실화, 및 산성화의 연속적 과정에 의해 중합체의 일부를 형성하는 단량체의 탄소원자 상으로 직접적으로 도입된다. 금속화 방법은 당분야에 알려져 있으며, 예를 들면 미국 특허 제4,145,298호에 보다 충분히 기술되어 있다.

금속화된 탄성중합체에 적용되는 카르복실화 방법은 당 분야에 또한 잘 알려져 있으며, 예를 들면 미국 특허 제4,145,490호, 제3,976,628호 및 공개 유럽 특허 출원 제215,501호에 보다 충분히 기술되어 있다. 금속화 방법은 중합체 상으로, 특히 탄성 중합체 분자의 임의의 방향족 부분 내에, 예컨대 중합체 사슬로부터 달려있는 방향족 고리의 탄소원자 상으로, 알칼리 금속을 도입시키는 것을 도우나, 또한 지방족 탄소원자, 특히 중합체 분자의 임의의 지방족 부분 내에서 탄소-탄소 불포화에 알릴성인 탄소원자 상으로 알칼리 금속을 도입시킬 수 있다. 금속화된 중합체는 카르복실화된 탄성중합체의 알칼리 금속염을 제조하기 위해 이산화탄소와 반응한다. 마지막으로, 알칼리 금속염은 희석 미네랄산, 예컨대 염산과의 접촉에 의해 산성화되고, 카르복실산-개질 탄성중합체로서 회수된다. 금속화된 탄성 중합체의 또 다른 공급원은 유기 알칼리 금속 촉매를 사용하는 음이온성 중합체 공정을 통해 제조되는 탄성 중합체이고, 이 중합체는 중합체 사슬 말단에 알칼리 금속원자를 갖고 있다.

대안적 개질에서, 카르복실레이트-개질 탄성 중합체는 카르복실산 관능기가 가교기 또는 연결기를 통해 간접적으로 탄성 중합체의 일부를 형성하는 단량체에 부착되 있는 중합체이다. 그와 같은 카르복실산-개질 중합체는 카르복실산 관능기를 도입하기 위한 활성부위로서, 분자의 지방족 부분의 탄소-탄소 불포화, 또는 여기에 인접한 탄소원자를 사용함으로써 전형적으로 제조된다. 이러한 방법의 통상적 유형은, 사실상, 탄성 중합체 분자의 지방족 부분의 탄소-탄소 이중결합을 통한 메르갑토 카르복실산의 원소들의 첨가를 수반한다.

메르캅토 카르복실산 첨가는 당분야에 잘알려져 있으며, 예컨대, 미국 특허 제 3,052,657호 및 공개된 일본 특허 출원 제54050590호에 기술되어 있다.

고무탄성 중합체 상으로 팬던트 카르복실산기 또는 그 전구체를 도입시키는 대안적 방법은 산 단량체를 중합체의 지방족 부분으로 그라프트 시키는 것이다. 일반적으로 바람직한 방법에 있어서, 지방족 부분에 탄소-탄소 불포화를 갖는 탄성 중합체는 말레산 화합물과 반응하여 말레이트화 중합체로 보통 언급되는 것을 형성한다. 이러한 말레산 화합물-개질 탄성 중합체의 생성은 당분야, 예로써 미국 특허 제4,292,414호; 제4,427,828호; 제4,033,888호; 제4,628,072호; 제4,659,970호 및 제4,657,921호에 잘 알려져 있다. 다른 관련된 방법들은 미국 특허 제4,578,429호 및 제4,670,173호에 기술되어 있다.

카르복실산기-함유 탄성 중합체를 생성할 수 있는 베이스 중합체로서 유용한 탄성 중합체는 보통 고무로 알려진 물질이며, 많은 합성 탄성 중합체는 물론 천연 고무도 포함한다. 합성 탄성 중합체는, 부타디엔 또는 이소프렌과 스티렌, 아크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌 및 메타크릴로니트릴과의 공중합체 및 에틸렌, 프로필렌 및 시클로펜타디엔과 같은 디엔 단량체와 같은 EPDM 중합체로 알려진 삼원공중합체 뿐만 아니라 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 폴리클로로부타디엔(클로로프렌)과 같은 단일 중합체로 예시된다. 그러한 중합체는 단일 중합체가 아닌 경우, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무의 경우와 같이 적절히 랜덤하거나 또는 대안적으로 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 형의 열가소성 탄성 중합체의 경우와 같이 블럭 공중합체이다. 그와 같은 탄성 중합체는, 예를 들면, 빌리메이어 2세에 의한 Textbook of Polymer Sicience, 제3판, 9184, 371-84 및 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1965, Vol. 7. 677-716, Vol. 17, 543-684 및 부록, 1971, 910-32에 보다 충분히 기술되어 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태에 있어서, 관능화될 탄성 중합체는 선택적으로 수소화되는 개질된 블럭 공중합체이다. 선택적 수소화에 적합한 바람직한 블럭 공중합체 베이스 중합체는 적어도 우세하게 중합화된 비닐 방향족 탄화수소의 적어도 하나의 블럭(A 블럭) 및 적어도 우세하게 중합화된 공역 알카디엔의 적어도 하나의 블럭(B 블럭)을 특징으로 하는 열가소성 탄성 중합체이다. 바람직한 비닐 방향족 화합물은 스티렌 및 스티렌 동족체들이다. 바람직한 알카디엔은 부타디엔 및 이소프렌, 특히 부타디엔이다.

이들 블럭 공중합체는 당 분야에 잘 알려져 있으며 그러한 중합체의 특징 및 제조는 미국 특허 제3,251,905호; 제3,390,207호; 제3,598,887호; 제4,219,627호; 제4,408,357호; 제4,497,748호 및 제4,426,495호에 예증되어 있다.

SBS(폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌)형의 블럭 공중합체가 특히 바람직하다. 이들 블럭 공중합체는 현재 통상적이고 많은 수가 상업용이며, 크라톤(KRATON, KRATON은 상표임) 열가소성 고무로서 쉘 케미컬

캄파니에 의해 시판된다.

이러한 종류의 선택적으로 수소화된 블럭 공중합체는 많은 수가 상업용으로 당분야에 또한 잘 알려져 있다. 예를 들면, 선택적으로 수소화된 블럭 공중합체 중 어떤 것은 크라톤 G 열가소성 고무로서 쉘 케미컬 캄파니에 의해 시판된다.

중합체가 적절하게 말레이트화되거나 메르캅토 카르복실산과 반응하여 팬던트 카르복실산기를 도입한다 할지라도, 관능가를 도입하는 바람직한 방법은 상기 기술한 바와 같이 금속화/카르복실화 방법을 통해서이다.

바람직하게, 카르복실화된 중합체는 중합체 분자 당 다수, 적어도 2의 카르복실산 부분을, 보다 바람직하게는 적어도 5의 카르복실산 부분을, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 10의 카르복실산 부분을 포함할 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 열-경화가능한 탄성 중합체의 제조 방법이며, 이것은 카르복실산-개질 탄성중합체의 중화 후, 일반식 $YR^1$(여기서 Y는 할로겐 또는 설포닉에스테르이고 $R^1$은 특정 유형의 반응성 불포화를 갖는 기이다) 과의 반응으로 구성된다. 특히, $R^1$ 은 프로파르길, 비닐벤젠, 4-(2-옥사졸리닐)-벤질 또는 ~R-Z (여기서, Z은 아릴시클로부텐이기이다.) 기를 나타낸다.

상기 일반식으로 적절한 기 Y는 친핵성 치환 반응에서 좋은 이탈기로서 보통 언급되는 기, 예를 들면, 클로로, 브로모, 또는 요오도, 바람직하게는 클로로 또는 브로모; 또는 아릴 설포네이트와 같은 설폰산 에스테르, 예를 들면, 토실레이트, 브로실레이트, 또는 노실레이트; 알킬 설포네이트, 예를 들면, 메실레이트; 플루오로알킬 설포네이트, 예를 들면, 트리플레이트, 노나플레이트 또는 트레실레이트 등이다. R은 메틸렌 또는 에틸렌이 바람직하다.

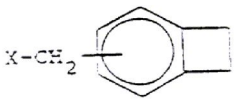
바람직한 실시양태에 있어서, 화합물 $YR^1$의 기 Y는 할로겐, 즉 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이고 $R^1$은 프로파르길, 비닐벤질, 바람직하게는 4-비닐벤질 또는 4-(2-옥사졸리닐) 벤질이거나; Y는 할로겐 또는 설폰산 에스테르이고 $R^1$은 아릴시클로 부텐기를 포함한다. Y가 할로겐을 나타낼 때, 클로로 및 브로모가 바람직한 할로겐이다.

일반식 $YR^1$의 불포화 유기 할로겐화물은 프로파르길 브로마이드, 프로파르길 클로라이드, 4-비닐벤질클로라이드 및 4-(2-옥사졸리닐) 벤질 브로마이드를 포함한다. 바람직한 $R^1$기는 프로파르길이며 바람직한 불포화 할로겐화물은 프로파르길 브로마이드이다.

바람직하게, 아릴시클로부텐기는 일반시 ~R-Z (여기서 R은 탄소원자 4개 이하의 알킬렌이고 Z은 아릴시클로부텐기이다.)의 기이다.

아릴시클로부텐기 Z은 방향족 고리에 융합된 하나 이상의 시클로부텐 고리를 함유하는 아릴기이다. 아릴기는 20개 이하의 탄소원자 및 1내지 3개 방향족 고리의 임의의 방향족 부분을 의미한다. 적합한 아릴기는 단일고리기 벤젠, 융합-고리 방향족 화합물(예컨대, 나프탈렌, 페난트렌 또는 안트라센), 직접적으로 결합된 아릴화합물 (예컨대, 비페닐) 또는 디페닐 알칸과 같은, 알킬렌기에 의해 결합된 2개 이상의 방향족 부분을 함유하는 간접적으로 결합된 아릴 화합물을 포함한다. 치환체가 본 발명의 방법 조건 하에서 불활성이라면, Z은 -R-Y 기 이외의 방향족 부분상의 치환체, 예컨대 저급 알킬(예컨대, 메틸 또는 에틸), 또는 시아노를 함유할 수 있다. 시클로부텐 고리가 그와 같은 치환체를 또한 포함할 수 있으나, 시클로부텐 고리 상 치환은 아릴시클로부텐이 개환(開環)으로 반응성 O-퀴노디메탄 구조물을 제공할 수 있는 열유도 경화가 진행될 온도에 영향을 미칠 수 있다는 것을 주목해야 한다. 시클로부텐 고리의 치환은 일반적으로 개환이 일어나는 온도를 낮춘다. 시클로부텐고리가 비치환된 경우, 개환은 전형적으로 200℃ 이하에서는 일어나지 않는다. 바람직한 아릴시클로부텐은 수소 및 -R-Y 기에 의해서가 아니면 치환되지 않으며, 바람직한 아릴 시클로부텐기 Z은 벤조시클로부텐이다.

바람직한 아릴 시클로 부텐 화합물 Y-R-Z은 하기 일반식 :



(이때, X는 상급 할로이나, 바람직하게는 클로로 또는 브로모이고 가장 바람직하게는 클로로이다)의 할로 메틸 벤조 시클로부텐이다.

할로 메틸벤조시클로부텐의 제조는, 예를 들면 J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 207로부터 공지되었으며, 선택된 벤조시클로부텐 화합물의 제조는 뒤에 기술될 것이다.

중화는 액체상 비-수성 용액 내에서 카르복실산-개질 탄성 중합체와 실질적으로 동량의 염기를 접촉시킴으로써 편리하게 수행된다. 중화에서 사용되는 적절한 염기는 알칼리 금속 수산화물(예컨대, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨) 또는 알칼리 금속 탄산염 및 중탄산염(예컨대 중탄산 나트륨, 탄산칼륨, 중탄살리륨 및 탄산나트륨) 과 같은 알칼리 금속 염기를 포함한다. 그러나, 바람직한 염기는 4차 수산화 암모늄, 특히 수산화  사알킬 암모늄과 같은 유기염기이다. 구체적인 수산화사알킬암모늄은 각 알킬이 독립적으로 10개 이하의 탄소원자, 바람직하게는 4개 이하의 탄소원자를 포함하는 알킬, 예컨대 수산화사메틸암모늄, 수산화 사부틸암모늄, 수산화 삼메틸 프로필암모늄 및 수산화 메틸트리헥실암모늄이다. 중화는 불활성 반응 희석액 내에서 실질적으로 중성 액상 용액 내에서 수행된다. 적절한 희석제는 유기희석제이며, 디에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 환형 또는 비환형의 에테르; 디메틸 설폭사이드 및 설폴란과 같은 황-함유 희석제;

및 N, N-디메틸 포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 아미드 질소 상에 수소치환이 없는 아미드 등을 포함한다. 바람직한 희석제는 테트라히드로푸란 및 디옥산이다. 중화는 반응 희석제에 카르복실산-개질 탄성 중합체를 용해시키고 그 결과 혼합물에 중화점까지 염기를 가함으로써 전형적으로 수행된다. 중화 중 과량의 염기를 가하지 않도록 주의한다면, 후속적인 에스테르화 과정에서 좋은 결과가 얻어진다. 실질적인 과량의 염기, 예를 들면, 중화에 요구되는 것보다 5내지 10% 과량의 염기의 첨가를 피하기 위해, 페놀프탈레인과 같은 지시약의 사용을 통하거나 전위차개법에 의하여 중화의 과정을 따르는 것이 가능하며 일반적으로 바람직하다.

카르복실산-개질 탄성 중합체의 중화는 카르복실레이트기의 존재에 의해 개질된 상응하는 탄성 중합체의 전환을 야기한다. 염기와 팬던트 카르복실산기의 반응은 카르복실산의 카르복실레이트기로의 전환을 야기한다. 탄성 중합체가 말레산 무수물로부터 유도된 말레이트화 중합체인 경우, 다소 보다 복잡한 반응이 일어난다. 상기한 바대로 형성된 팬던트 무수물기는 염기와의 반응에 의해 개환되어, 카르복실레이트기 및 중화 동안 어떤 물질이 존재하는 가에 그 성질이 달려있는 두번째 기를 형성한다. 그와 같은 예에서, 무수물 부분의 개환에 따라 카르복실레이트기는 물론 에스테르기를 생성하기 위한 중화 과정에서, 알카놀, 예를 들면, 에탄올 또는 메탄올의 일정량을 사용하는 것이 도움이 된다. 그와 같은 알카놀은 염기의 알콜성 용액을 사용함으로써 편리하게 제공된다.

카르복실레이트 개질 탄성 중합체는 액상 용액 내에서 높은 온도에서, 불포화 유기 할로겐화물 또는 불포화 설폰산 에스테르 반응물과 개질된 중합체를 접촉시킴으로써 에스테르화된다. 카르복실레이트-개질 중합체가 제조된 실질적으로 중성인 용액 내에서 카르복실레이트-개질 탄성 중합체에 불포화 유기 할로겐화물 또는 설폰산 에스테르 반응물을 가함으써, 가장 좋은 결과가 얻어진다. 반응을 가속화하거나 에스테르화 수율을 높이기 위해, 테트라알킬 암모늄 할로겐화물과 같은 적절한 에스테르화 촉진제가 용액에 첨가될 수 있다. 적합한 반응 온도는 20℃ 내지 150℃, 바람직하게는 50℃ 내지 100℃ 이다. 적합한 반응 압력은 반응 혼합물을 액상으로 유지시키는데 충분한 압력이다. 그러한 압력은 전형적으로는 20 기압 이하이나 보다 흔히는 1 내지 10 기압이다.

사용되는 불포화 유기 할로겐화물 또는 설폰산 에스테르 반응물의 양은 탄성 중합체가 관능화되어지는 정도 및 그것이 팬던트 카르복실레이트기를 포함하는 정도에 따라 다소 변화할 것이다. 일반적으로, 카르복실레이트-개질 탄성 중합체의 몰 당 불포화 유기 할라이드 또는 설폰산 에스테르 반응물의 양은 1몰 내지 100몰이 만족스럽다.

보다 특별한 실시양태에 따라서, 카르복실레이트-개질 탄성중합체의 몰당 아릴시클로부텐 화합물의 양은 10몰 내지 50몰이 바람직하다. 반응 후, 에스테르-개질 탄성중합체는 비-용매를 사용하는 침전 또는 선택적 추출과 같은 통상적인 방법으로 회수된다.

본 발명의 에스테르-개질 탄성 중합체는 이들이 생성될 수 있는 탄성 중합체와 연관된 유용성을 제공한다. 이 중합체들은 기어 및 밸브 성형을 포함한 많은 성형 적용에 유용하며 접착제의 생산에 부가적 유용성이 있다. 상대적으로 저급인 탄소-탄소 지방족 불포화 중합체는 조형품이 바람직하고 게다가 좋은 색체성 및 인쇄성을 나타내는 적용에 있어서 산화적 붕해 및 화학적 붕해에 좋은 저항성을 보인다. 그러나, 대부분의 통상적인 탄성 중합체와는 달리, 본 발명의 에스테르-개질 탄성 중합체는 175℃ 이상, 바람직하게는 200℃의 온도로 가열할 경우, 휘발물의 방출 및 부가적 경화제 또는 가속제의 요구없이 열-경화 가능하거나 열-가교 가능하다. 결과 생성되는 경화된 중합체 생성물은 인성 및 인장강도 뿐만 아니라 가교 물질과 보통 연관된 수치안정성을 제공한다. 이들은 접착 배합물에서 및 열경화인성으로서 특히 유용하다.

본 발명은 발명을 제한하는 것으로 여겨져서는 안되는 하기 실시예에 의해 보다 예증되며, 하기 정보가 제공된다.

사용되는 물질 :

중합체 A : 주로 블럭 공중합체의 지방족 부분 내에 중합체 g 당 그라프트된 말레산 무수물 0.12 meg을 함유하도록 개질된(이 개질화는 추출기 말레이트화를 통해 수행됨) 선택적으로 수소화된 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블럭 공중합체(크라톤 G 1652).

중합체 B : 중합체 A와 유사하고, 주로 스티렌 블럭내에, 중합체 g 당 산관능가 0.22 mmol을 함유하며, 개질은 금속화를 통해 얻어짐.

중합체 C : 중합체 A와 유사하나, 고 분자량의 선택적으로 수소화된 블럭 공중합체(크라톤 G 1650)를 기재로 하며, 주로 스티렌 블럭 내에 중합체 g 당 산 관능가 0.9 mmol을 함유하고, 금속화를 통해 도입됨.

4-클로로 메틸 벤조시클로부텐 : J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979,207에 지이. 더블유, 에웡 및 브이, 보에클하이드에 의해 보고된 절차에 따라 두 단계로 p-메틸 벨질클로라이드로부터 제조됨. p-메틸벤질클로라이드는 $ZnCl_2$ 및 촉매량의 HCl 존재 하에 파라포름 알데히드로 첫번째 알킬화되어 2,4-비스(클로로메틸) 톨루엔을 생성한다. 벤조시클로부텐을 형성키 위해 HCl의 제거와 함께 후속적 폐환을 700℃ 및 1 torr 미만에서 진공 열분해에 의해 수행하여, 4-클로로메틸 벤조시클로부텐을 제조했다.

4-클로로메틸벤조시클로부텐의 제조는 o-메틸 벤질클로라이드로 시작하는 유사 절차에 의해 또한 실시되었으나, 이 절차는 3-클로로메틸벤조시클로부텐 및 4-클로로메틸벤조시클로부텐의 약 1 : 2 혼합물을 생성했다.

[실시예 1]

중합체 A의 샘플을 테트라히드로푸란 내에 용해시키고 1N 메탄올성 테트라-N-부틸암모늄 수산화물로 페놀프탈레인 종말점까지 적정하였다. 결과 생성되는 중합체 용액을 4시간 동안 무수물 당량 당 프로파르길 브로마이드, 비닐벤질 브로마이드 또는 4-(2-옥사졸리닐)벤질 브로마이드 2 당량으로 환류시켰다. 에스테르화된 중합체 생성물을 메탄올의 첨가시 침전물로서 회수했다. 모든 경우, 핵자기 공명 스펙트럼들

은 중합체 내의 원하는 반응성 불포화기의 존재와 일치했다. 본 발명의 방법은 아니나, 이 방법에 의해 팬던트 벤질 및 알릴에스테르기를 갖는 중합체들이 또한 제조됐다. (하기에 비교실시예로서 언급됨)

[실시예 2]

비교 실시예의 중합체 에스테르 뿐 아니라, 실시예 1에 따라 제조된 중합체 에스테르의 열적 가교성을 측정키 위해, 중합체를 10분 동안 250℃에서 압축성형시켰다. 팬던트 4-(2-옥사졸리닐)벤질 에스테르기를 함유하는 중합체 에스테르의 경우, 중합체 A와 동등량을 갖는 중합체의 혼합물이 사용되며, 이 샘플은 1시간 동안 200℃에서 성형되었다. 결과 생성된 필름을 레오비브론(Rheobibron) 동적기계 분석기를 사용하여 폴리스티렌 블럭의 유리전이 온도 및 용해성에 대해 평가했다. 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

*[표 1]*

| 팬던트 에스테르기 | THF 내 용해성 | 폴리스티렌 블럭의 유리전이 온도 |
|---|---|---|
| 벤질 | 용해됨 | 104℃(비교 실시예) |
| 알릴 | 분해됨 | -(비교 실시예) |
| 프로파르길 | 용해되지 않음 | 112℃ |
| 비닐벤질 | 용해되지 않음 | 115℃ |
| 중합체 A | 용해됨 | 128℃(비교 실시예) |
| 중합체 A+ 4-(2-옥사졸리닐)-벤질 | 용해되지 않음 | 128℃ |

[실시예 3]

중성화된 무수물 0.36 mmol 당 4-클로로메틸 벤조시클로부텐 5.9 mmol이 사용되고 24시간 동안 계속 환류시키는 것을 제외하고 실시예 1의 과정이 반복되었다. 에스테르-개질 생성물을 아세톤 및 이소프로판올의 혼합물로 침전시켜 회수했다. 적외선 스펙트럼에서 대략 1740 cm에서 강한 카르보닐 흡수가 나타나고 1550 cm에서 카르복실레이트 흡수가 사라지는 것으로 에스테르 결합의 존재가 확인되었다.

[실시예 4]

중합체 A 및 실시예 3의 에스테르-개질 중합체 생성물을 각각 5분 동안 250℃에서 압축 성형시켰다. 결과 생성된 중합체 A의 성형품은 테트라히드로푸란 내에 용해되었으나, 결과 생성된 에스테르-개질 중합체의 성형품은 테트라히드로푸란 내에 용해되지 않았으므로, 압축 성형 동안 벤조시클로 부텐의 혼입 및 중합체의 가교를 확인하였다.

[실시예 5]

중합체 B 50 g을 22.2 mol의 4-클로로벤조시클로부텐과 함께 사용하고, 에스테르화 촉진제로서 1.16 mmol의 요오드화 테트라 부틸 암모늄의 존재하에 에스테르화를 수행한 것을 제외하고, 실시예 3의 절차를 반복하였다. 미량의 겔을 제거하기 위해 냉각된 혼합물을 여과하고, 이 여과액을 휘저어섞으면서 이소프로판올 2 리터에 가했다. 침전된 생성물을 여과에 의해 회수하고 이소프로판올로 세척하고 진공하에 건조시켜 45 g의 생성물을 얻었다. H-NMR 스펙트럼은 벤조시클로부텐 메틸 에스테르기의 존재와 일치했다.

에스테르화된 중합체 및 크라톤 G 1652의 샘플을 5분 동안 250℃에서 압축성형시켰다. 두개의 압축 성형 샘플의 70℃에서의 응력-변형도(stress-strain) 및 응력-완화계(strress-relaxation)가 비교되었다. 응력 완화 시험이 125 psi의 초기 응력 하에 시행되는 동안 응력 변형도 곡선이 0.5 in/min의 변형 속도로 측정되었다. 결과는, 스티렌 블럭의 가교가 인장특성 및 70℃에서의 응력 완화에 대한 저항성을 증진시켰음을 보인다. 인장특성의 경우, 가교는 유동 응력 및 연성을 증가시켰고; 응력 완화의 경우, 동등한 응력감소에 대한 변형 속도 감소가 더 증가되었다.

[실시예 6]

중합체 B 대신 중합체 C를 사용하고 반응 혼합물을 4시간 동안 환류시킨 것을 제외하고, 실시예 5의 과정이 반복되었다. 중합체 생성물을 휘저어 섞으면서 이소프로판올의 첨가로 침전시켰다. 침전된 생성물은 여과로 회수하고, 이소프로판올로 세척하고, 진공하에서 건조시켰다. 카르복실레이트 이온의 4-벤조시클로부텐 메틸 에스테르로의 거의 양적인 전환은 적외선 스펙트럼 1560 cm에서 카르복실레이트 흡수가 사라지고 약 1720 cm에서 강한 카르보닐 흡수가 나타남에 의해 확인되었다.

[실시예 7]

5분 동안 250℃에서 실시예 6의 중합체의 압축 성형은 톨루엔이나 THF 중 하나에 불용성인 가교필름(30분간 150℃에서 성형된 필름은 용해됨)을 생성했다.

동적 열기계적 분석은, 벤조시클로부텐을 통한 가교가 8℃까지 폴리스티렌계의 유리 전이 온도를 높여주었으나 고무상의 유리 전이 온도에서 영향을 미치지 못했음을 보여주었다. 이것은 가교가 대부분 폴리스티렌 상에서 일어남을 제시해 준다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

에스테르 부분이 프로파르길, 비닐벤질 또는 4-(2-옥사졸리닐)벤질, 또는 R이 4개 이하의 탄소원자의 알킬렌기이고 Z이 아릴시클로부텐기인 R-Z기로부터 선택되는 $R^1$기인, 팬던트 카르복실산 에스테르기 하나 이상을 갖는 탄성 중합체를 포함하는 열-경화 가능한 탄성 중합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서 탄성 중합체가, $R^1$이 프로파르길, 비닐벤질, 또는 4-(2-옥사졸리닐)벤질인 팬던트 에스테르기를 2개 이상 갖는 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 3

제1항에 있어서, $R^1$이 R이 4개 이하의 탄소원자의 알킬렌이고 Z이 아릴시클로부텐기인 일반식 -R-Z의 기를 나타내는 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄성 중합체가 우세하게 중합화된 비닐 방향족 화합물의 하나 이상의 블럭 및 우세하게 중합화된 공역 알카디엔의 하나 이상의 블럭을 포함하는 블럭 공중합체를 기재로 하는 선택적으로 수소화된 블럭 공중합체인 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 수소화된 블럭 공중합체가 SEBS-형 중합체인 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 팬던트 에스테르기가, 탄성 중합체의 부분을 형성하는 방향족 단량체 실재물에 직접적으로 부착된 말레산 관능가를 기재로 하는 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 팬던트 에스테르기가, 탄성 중합체의 부분을 형성하는 지방족 단량체 실재물에 직접적으로 부착된 말레산 무수물기를 기재로 하는 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 8

제4항에 있어서, $R^1$이 프로파르길인 열-경화 가능한 중합체.

### 청구항 9

제4항에 있어서, R이 메틸렌 또는 에틸렌이고 Z이 벤조시클로부텐인 열-경화가능한 중합체.

### 청구항 10

카르복실산-개질 탄성 중합체의 중화에 이은, Y가 할로겐 또는 설폰산 에스테르이고, $R^1$이 프로파르길, 비닐벤질 또는 4-(2-옥사졸리닐)벤질, 또는 R이 4개 이하의 탄소원자의 알킬렌기이고 Z이 아릴시클로부텐기인 R-Z 기로부터 선택되는 기인 일반식 $YR^1$의 화합물과의 반응으로 구성되는 제1항의 청구된 바와 같은 역-경화가능한 탄성 중합체의 제조 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, Y가 할로겐인 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서, $R^1$이 기 -R-Z 아릴시클로부텐기인 방법.

### 청구항 13

제10항 내지 12항 중 어느 한 항에 있어서, Y가 클로로 또는 브로모인 방법.

### 청구항 14

제1항에서 청구한 바와 같은, 175℃ 이상의 온도까지 가열한 열-경화 가능한 중합체를 기재로 하는 열-경화된 탄성 중합체.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 중합체가 200℃ 이상의 온도까지 가열된 열-경화된 탄성 중합체.