

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08F 212/06
C08F 297/04

(45) 공고일자 1986년07월28일
(11) 공고번호 86-001032

(21) 출원번호	특1984-0005069	(65) 공개번호	특1985-0001776
(22) 출원일자	1984년08월22일	(43) 공개일자	1985년04월10일
(30) 우선권주장	525, 336 1983년08월22일 미국(US) 630, 906 1984년07월13일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 고든 워터맨 미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로드 다우센터 2030		
(72) 발명자	그레이스 와이-에스. 로 미합중국 미시간 48640 미들랜드 스코트 스트리트 1032		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김학수 (책자공보 제1181호)

(54) 이소프로페닐 방향족 단량체와 비닐 방향족 단량체와의 공중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

이소프로페닐 방향족 단량체와 비닐 방향족 단량체와의 공중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 이소프로페닐 방향족 단량체와 비닐 방향족 단량체와의 중합체 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

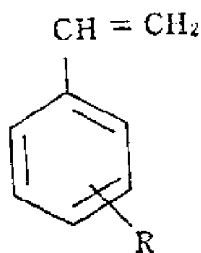
영국 특허 제1,444,680호 및 하기 문헌에 ABA 배열(여기서 A는 α -메틸스티렌 블록이고 B는 부타디엔 블록이다)를 갖는 부타디엔과 α -메틸 스트렌과의 블록중합체(block polymer)가 기술되고 있다 [참조 : Journal of Applied Polymer Science, Volume 22, 2907-2913(1978)]. α -메틸스티렌은 약 61°C의 비교적 낮은 시일링 온도(ceiling temperature)를 가지고 있는데, 이 온도에서는 해중합 반응 속도가 중합반응의 속도와 동일하다. 일반적으로 α -메틸스티렌은 낮은 시일링 온도를 가지고 있기 때문에 서서히 중합되며, 이 반응은 비교적 낮은 온도에서 수행되어야 한다.

스티렌과 α -메틸스티렌의 공중합체는, 이들의 유용성이 미합중국 특허 제4,431,777호 및 제 4,427,837호에 기술되어 있긴 하지만, 경제적인 측면에서 제조하기가 매우 어렵다. 스티렌과 α -메틸스티렌의 반응비율을 1 : 1로 만들기 위해서는 경제적으로 터무니 없는 양의 α -메틸스티렌을 사용하여야 한다. 음이온성 중합반응에 있어서, 목적인 블록 공중합체를 수득하기 위해서는 많은 양의 용매를 사용하여야 한다. 이러한 공중합체 제조시에는 단지 10 내지 15%의 고형물질만이 통상적으로 제조될 수 있다.

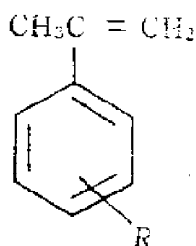
디엔블록의 존재 또는 부재시에, 이와 함께 랜덤(random) 이소프로페닐 방향족-비닐방향족 공중합체 혼합물(blend)을 제조하는 방법, 특히 랜덤 스티렌/ α -메틸 스티렌 공중합체의 중합체 혼합물과 블록중합체가 제조될 수 있는 액상 중합법에 의한 개선된 방법이 바람직하다. 또한, 20중량 % 이상의 고형물질을 함유하는 중합체 용액을 제공하기 위해 음이온성 중합반응에 대한 개선된 방법이 바람직하다.

본 발명에 따른 이러한 잇점들은 하기 단계로 이루어지는 열가소성 방향족 중합체 혼합물을 제조방법으로 수득된다. :

(a) 1종 이상의 하기 일반식 (I)의 비닐 방향족 단량체를 임의로 부타디엔 또는 이소프렌, 또는 이들의 혼합물과 함께 하기 일반식 (II)의 이소프로페닐 방향족 단량체에 용해시켜 용액을 형성시킨 후, 유기리튬 개시제를 첨가하여 중합 반응을 개시시켜 이소프로페닐 단량체내에서 비닐 방향족 단량체, 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물 적어도 대부분을 중합시켜 이소프로페닐 방향족 단량체에 용해된 중합체 제 1 용액을 제조한 후, 중합반응을 종결시키고 ;



(I)



(II)

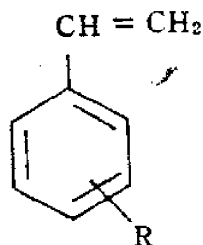
(상기 일반식에서

R은 수소 또는 탄소수 4 이하의 저급 알킬 그룹이다.)

(b) 상기 중합체 제 1 용액에 추가의 비닐 방향족 단량체, 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 용해시킨 후, 중합반응을 개시시켜 이소프로페닐 방향족 단량체내에서 혼합된 중합체용액을 제조한 후, 재차 중합반응을 종결시키고 ;

(c) 임의로 상기 증량단계(incremental step) (b)를 반복 실시하여 동일반응계 내에서 추가분의 중합체 혼합물을 제조한다.

본 발명의 실시예에 적절한 비닐 방향족 단량체는 하기 일반식(I)의 단량체이다.



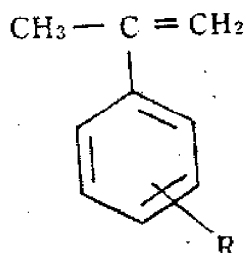
(I)

상기 일반식에서,

R은 수소 또는 탄소수 4이하의 저급 알킬 그룹이다.

이러한 단량체의 예로는 스티렌, 파라-메틸스티렌, 메타-에틸스트렌 및 파라-3급-부틸스티렌이 있다.

본 발명의 실시예에 적합한 이소프로페닐 방향족 단량체는 α -메틸스티렌 또는 파라-메틸- α -메틸스티렌과 같은 하기 일반식(II)의 단량체이다.



(II)

상기 일반식에서,

R은 상기에서 정의한 바와 같다.

이소프로페닐 방향족 단량체는 활성단량체와 용매로서 사용되지만, 사이클로헥산, 헥산, 헵탄, 벤젠 및 톨루엔 등의 불활성 탄화수소 용매중에 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량을 기준으로 0 내지 50중량% 정도 함유될 수 있다.

본 명세서에서 사용한 "랜덤"이라는 용어는 공중합체내의 2종의 단량체들이 1 : 1 방식으로 교체되거나 랜덤통계(random statistics)에 완전히 순응하는 것을 의미하는 것으로 사용된 것이 아니라, 중합화된 비닐 방향족 단량체 또는 중합화된 이소프로페닐 방향족 단량체의 거대 불력과 같은 구조가 존재하지 않는다는 의미로 사용된다.

수득된 불력 공중합체는 선택된 성분의 비율에 따라 탄성체이거나 수지일 수 있다. 소량의 디엔, 즉

5 내지 40중량 퍼센트의 폴리부타디엔을 사용하여 제조된 트리블럭 중합체는 대개 수지와 같은 투명한 물질로서, 특히 포장에 적합하다. 본 발명에 따른, 다량의 폴리디엔 블럭, 예를 들어 50 내지 98, 바람직하게는 50 내지 90중량 퍼센트의 폴리디엔을 함유하는 중합체는 바람직한 열가소성 탄성체 또는 개선된 생강도(green strength)를 갖는 탄성체를 제공한다. 약 40 내지 50 중량퍼센트의 디엔을 함유하는 중합체는 연질 플라스틱으로 간주된다. 본발명에 따른 블럭 공중합체의, 겔투과 크로마토그래피로 측정된, 분자량은 5,000 내지 800,000일 것이다. 특히 최상의 적용에 바람직한 중합체는 10,000 내지 500,000의 분자량을 갖는다.

바람직하게는 중합체 블럭 B는 부타디엔, 이소프렌 또는 이의 혼합물과 같은 불포화 디엔의 탄성중합체 블럭이고 ; 중합체블럭 A는 α -메틸스티렌 및 스티렌 또는 α -메틸스티렌 및 파라-메틸스티렌의 랜덤 공중합체와 같은 가소성 중합체 블럭이다. 본 발명의 블럭 공중합체는 선상 AB 또는 ABA 배열이거나 $AB(BA)_n$ 과 같은 측쇄 배열일 수 있다.

ABA 배열과 같은 선상 중합체의 제조에 이작용성 리튬 개시제가 사용되는 반면, $AB(BA)_n$ 구조를 갖는 측쇄 또는 반경 중합체의 제조에는 다작용성 또는 복합작용성 리튬 중합화 개시제를 사용한다. 올레핀성 불포화 탄화수소 단량체들의 중합 반응에서 개시제를 함유하는 복합작용성 리튬 및 이의 용도는 미합중국 특허 제 3,660,536, 3,734,973, 3,787,510, 4,172,190 및 4,205,016호에 당분야에 공지되어 있다. 매우 바람직한 리튬 개시제는 두 개의 1,1-디페닐에틸렌 그룹을 함유하는 화합물 1 몰에 2몰의 유기리튬 화합물(예 : 2급-부틸리튬)을 부가하여 제조할 수 있다.

본 발명의 공정을, 유기리튬 중합화 개시제 존재시 랜덤 공중합체 또는 랜덤 공중합체-폴리디엔 또는 그레이디드(graded)디엔 중합체 블럭으로서, 이소프로페닐 방향족 단량체와 비닐 방향족 단량체와의 랜덤 공중합체 제조에사용할 경우, 반응은 온도 증가에 따라 지체-중결 속도가 증가하여 자체 중결된다. 비록 이 중결메카니즘이 잘 이해되진 않지만, 종종 뒤따른 중합화 단계로 나아가기 전에 중결을 야기시키기 위해서 활성 수소 화합물을 가할 필요가 없다. 그러나 중결제(terminator)를 부분적으로 또는 중합체 생성물을 비활성화시키기에 충분한 양을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 중결에 요구되는 이론적 양의 60 내지 90 퍼센트를 함유하는 중결제를 사용한다.

본 발명의 방법은 여러가지로 사용할 수 있다. 가장 간단한 실시양태로부터 목적인 분자량 분포의 중합체를 제조할 수 있다. 뒤따른 유기리튬으로 개시된 단량체 부하의 중합반응에서, 밀집되어 있거나 광범한 분자량 분포는 적절한 양의 유기리튬 개시제의 사용으로 쉽게 수득된다. 단량체 부하를 변화시킴으로써, A, AB 및 $AB(BA)_n$ 중합체의 어떤 배합의 혼합물로 통상의 기계적 혼합없이 쉽게 수득된다. 예를 들어 2급-부틸 리튬 또는 n-부틸리튬과 같은 개시제를 사용하여 AB 블럭 공중합체를 제조할 경우 여러 공정을 사용할 수 있다. 테이퍼된(tapered) AB 블럭 공중합체는 α -메틸스티렌, 부타디엔 및 스티렌 단량체를 혼합시키고, 개시제를 가하여 테이퍼된 AB 중합체를 형성시켜 제조할 수 있다. 이와 달리 α -메틸스티렌 및 디엔을 혼합시키고 개시제를 가하여 디엔을 중합시키고, 이어서 스티렌 단량체를 반응 혼합물에 가하여 스티렌- α -메틸스티렌-메틸스티렌 공중합체 블럭에 폴리부타디엔 블럭이 부착된 중합체를 수득한다. 유사한 블럭 공중합체는 α -메틸스티렌을 스티렌과 혼합시킨 직후에 스티렌- α -메틸스티렌 공중합 반응을 완결시키고, 디엔을 가하여 폴리디엔 블럭 및 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체블럭으로 이루어진 AB 중합체를 수득한다. ABA 중합체는 본 발명의 방법을 사용하여, 즉 이작용성 유기리튬 개시제를 사용하여, 예를 들어 α -메틸스티렌, 스티렌 및 부타디엔을 혼합시키고 개시제를 가하여중합반응시켜 테이퍼된 ABA α -메틸스티렌-스티렌 디엔 중합체를 수득함으로써 쉽게 제조된다. 이와 달리, α -메틸스티렌 및 부타디엔을 혼합시키고 개시제를 가하여 부타디엔의 중합화 완결시 스티렌과 같은 스티렌 타입의 단량체를 가하여, ABA α -메틸스티렌-스티렌 말단 블럭 및 폴리부타디엔 중심 블럭을 수득한다. 또한 ABA 배열의 중합체는, 2급-부틸리튬 또는 n-부틸리튬과 같은 일작용성 개시제를 사용하여 α -메틸스티렌 및 스티렌 단량체를 혼합시키고 개시제를 가하여, 단량체의 공중합 반응 완결시 디엔 단량체를 가하고 디엔의 중합반응 완결시 커플링제를 반응 혼합물에 도입시켜, ABA 배열의 중합체를 수득함으로써 제조된다. ABA 중합체 제조의 또 다른 방법은 방향족 단량체를 일작용성 개시제와 혼합시키고, 방향족 단량체의 공중합반응을 완결시 디엔 단량체를 가하고, 디엔 단량체의 중합반응을 완결시 추가의 비닐 방향족 단량체를 반응 혼합물에 가하여, 폴리디엔 중심 블럭 및 방향족 공중합체 말단 블럭으로 이루어진 ABA 중합체를 수득하는 것이다. 이와 달리, 비닐 방향족 단량체-이소프로페닐 방향족 단량체 혼합물을 개시시키고, 공중합반응 완결이전에 디엔 단량체를 가하여, 역시 ABA 배열을 갖는 중합체를 수득할 수 있다.

소위 반경의, 스타(star) 또는 멀티-암드(multi-armed) 중합체는, 바람직하게는 다작용성 개시제를 사용하여, 일련의 단량체부가에 따라 테이퍼된 블럭 공중합체가 수득되거나 폴리디엔 블럭이 수득될 수 있는 상기 일반공정으로 제조한다. 이와 달리, AB 배열의 리빙(living) 중합체를 제조한 후 복합작용성 커플링제(예 : 사염화 규소 또는 디비닐벤젠)를 사용하여 반경의 블럭 공중합체를 제조한다.

본 발명의 공정을 사용하여, 예를 들어 스티렌 및 개시제를 단속적으로 반응 혼합물에 가하여 α -메틸스티렌과의 공중합화를 허용하고, 상기 부가는 중합반응이 명백히 중단되어 비활성이 되었을 때 수행한다. 유리하게는 중합반응의 열을 통상적 방법으로, 예를 들어 재킷(jacketed) 반응기를 사용하여 수행하거나 목적인 중합화 온도에서 비동하는 용매를 기화시킴으로써 제거시킨다.

본 발명에 따른 중합반응은 일반적으로 약 20° 내지 160°C, 가장 바람직하게는 40° 내지 120°C의 온도에서 수행한다. 비닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체 사이의 반응성 차이에 기인하여, 이소 프로페닐 방향족 단량체는 일반적으로 수득된 중합체보다 중합반응 용액중에 훨씬 다량으로 존재한다. 또한 본 발명은 중합화 혼합물 중에 고체 함유물을 단지 혼합물의 점도에만 한정된 유의 수준으로 높히도록 허용시키며, 이는 상기 공정으로 쉽게 수행할 수 있다.

본 발명은 다음 실시예로써 더 상세히 설명된다.

[실시예 1]

1ℓ의 플라스크에 168g의 α -메틸스티렌을 넣고, 산소 및 다른 바람직하지 않은 불순물들을 비활성화시키기 위해서 시클로헥산중의 0.109mM의 s-부틸리튬을 실온에서 가한다. 상기 플라스크 및 함유물을 57 내지 70℃의 수욕에서 약 15분간 가열시킨 후에 9.2ml의 스티렌 및 시클로헥산중의 0.147mM의 s-부틸리튬을 가한다. 플라스크내의 함유물은 약 10분내에 무색에서 오렌지 레드로 또한 레드로, 또한 오렌지 옐로우로 변색된다. 반응성 색을 자체 중결시키기 위해서 15분 더 가열한 후에, 8.8ml의 스티렌 단량체 및 시클로헥산중의 0.136mM의 s-부틸리튬을, 두번째 중합반응을 위해서 가한다.

네개의 추가량은 스티렌 단량체 및 s-부틸리튬의 부가는 하기 표에서와 같이 각기 반응성 색을 자체 중결시킨 후에 이루어진다.

부 가 번 호	스 티 렌(ml)	s-Buli(mM)	세 간(분)*	부 가 시 기
3	8.3	0.131	40	2 및 3
4	7.9	0.125	15	3 및 4
5	7.5	0.120	25	4 및 5
6	7.2	0.115	25	5 및 6

* 자체중결을 허용하는 시간이다.

20분 후에 6번째 스티렌 단량체 및 s-부틸리튬을 부가하고 2ml의 이소프로필 알코올을 부가하여 중합체를 말단시킨다. 중합체 용액 시료 1.823g을 진공하에, 170℃에서 30분간 가열하여 0.805g의 잔류 중합체(44.2중량 퍼센트)를 수득한다. 나머지 반응 혼합물을 메탄올로 희석시켜 중합체를 침전시킨다. nmr 분석으로부터, 상기 중합체는 51중량 퍼센트의 α -메틸스티렌 및 49중량 퍼센트의 스티렌을 함유한 것으로 나타났다. 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 중량 평균 분자량은 143,000이고 수평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비는 1.43이다.

[실시예 2]

트리블록 공중합체는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

17.1ml의 시클로헥산중의 9.542mM의 s-부틸리튬을 40ml의 톨루엔중의 4.776mM의 1,3-디(1-페닐에테닐)벤젠과 실온에서 약 20시간 동안 반응시켜, 이 작용성 리튬 개시제를 제조한다.

중공 오거식(hollow auger)교반기를 갖는 재킷 반응기에 1400ml의 α -메틸스티렌을 넣고, 존재하는 산소 및 다른 활성 수소 불순물을 비활성화시키기 위해서 시클로헥산중의 0.67mM의 s-부틸리튬을 실온에서 가한다. 54.2g의 1,3-부타디엔 및 63.5g의 스티렌을 가하여 약 55℃로 가열시킨다.

26ml(2.12mM)의 이작용성 리튬 개시제 용액을 가하고 재킷의 온도를 약 55℃로 높인다. 약 90분 후에 반응기 함유물의 색이 옐로우에서 레드로 변하고 반응 혼합물의 온도가 약 70℃로 오른다. 이작용성 리튬 개시제를 부가한 후에 재킷의 온도를 약 55℃로 약 110분간 유지시킨 후, 75℃로 30분간 올려 반응성 색이 자체 중결되도록 한다. 분석용으로 약 130g의 반응 혼합물을 취한다. 이 용액으로부터 회수된 중합체(13.8 중량 퍼센트의 고체)를 중합체 A라 명명한다.

반응기의 함유물을 약 25℃로 냉각시키고 부타디엔 46.4g 및 스티렌 54.5g을 가한 다음 약 55℃로 가열한다. 개시제 1.72 밀리몰을 함유하는 이작용성 리튬 개시제용액 21밀리리터를 가한다. 110분 후에 재킷의 온도를 65℃까지 올린다. 스티렌 및 부타디엔을 재차 첨가한 후 약 135분 후에 반응 혼합물의 온도를 약 77℃로 가온하고 30분 후에 이소프로필 알코올 3ml를 가해 반응을 중결시킨다. 반응 혼합물은 고체(중합체 B) 24.8 중량 퍼센트를 함유한다. 중합체 A 및 B의 혼합물을 반응 혼합물로부터 회수하고 여기에 이오놀(2,6-디 3급 부틸-4-메티페놀) 소량을, 메탄올중의 침전에 대한 안정화제로 첨가한다. 겔투과 크로마토그래피로 측정한, 중합체 A 및 B의 분자량은 각기 114,000 및 106,000이다. 중합체 A 및 B를 nmr로 분석한 결과 중량 조성은 하기와 같다.

중합체 A : α -메틸스티렌	32.2%	중합체 B : α -메틸스티렌	32.3%
스티렌	35.7%	스티렌	34.9%
부타디엔	32.1%	부타디엔	32.8%

압축 성형시료로부터 측정한 중합체 B의 특성은 다음과 같다.

인장 항복 강도	22.4MPa	이조드 충격강도	46J/m 노치(notch)
극대 신도	45%	비켓 연화점	116℃
인장 탄성율	1120MPa		

[실시예 3]

테이퍼된(tapered)스티렌- α -메틸스티렌 이소프렌 스티렌- α -메틸스티렌-트리블록 공중합체를 부타디엔 대신에 이소프렌을 사용하여 실시예 2의 방법으로 제조한다. 중합체 C를 제조하는 최초의 중합반응 단계에 다음 성분을 사용한다 :

α -메틸스티렌	1271g	이소프렌	49g
스티렌	76g	다리튬 개시제	2.84mM

70℃에서 약 50분 후에 자체 중결된다.

중합체 D를 제조하는 중합반응의 두번째 단계에는 다음의 반응물을 사용한다 :

C의 중합체 용액	1274g	이소프렌	40.8g
스티렌	63.5g	디리튬 개시제	2.03mM

이소프로필 알콜 1ml로 종결시키면, 반응 혼합물의 고체는 약 24.1 중량 퍼센트이다.

생성된 트리블록 공중합체의 조성, 분자량 및 특성은 하기와 같다.

조성(중량비)

중합체 C : α -메틸스티렌	36.7%	중합체 D : α -메틸스티렌	37.1%
스티렌	38.6%	스티렌	38.0%
이소프렌	24.7%	이소프렌	24.9%

겔투과 크로마토그래피로 측정한 결과, 중합체 C의 분자량은 117,000 ; 중합체 D의 분자량은 95,000 이다. 중합체 D의 물리적 성질은 다음과 같다 :

파괴 인장 강도	15.4MPa	이조드 충격 강도	20J/m (노치)
극대 신도	0.9%	비켓 연화점	114℃
인장 탄성률	1760MPa		

[실시에 4]

테이퍼된 스티렌- α -메틸스티렌 부타디엔-이소프렌 스티렌- α -메틸스티렌 트리블록 공중합체는 실시 예 2의 방법으로 제조하는데 단, 부타디엔 대신에 부타디엔 및 이소프렌의 1 : 1(중량비) 혼합물을 사용한다.

중합체 E는 다음 성분을 사용하여 제조한다.

α -메틸스티렌	1271g	부타디엔	31g
스티렌	76g	디리튬 개시제	2.90mM
이소프렌	31g		

70℃에서 약 30분 후에 자체 종결된다. 중합체 F는 다음성분을 사용한다.

E의 중합체 용액	1309g	부타디엔	25.8g
스티렌	63.5g	디리튬 개시제	2.17mM
이소프렌	25.9g		

이소프로필 알콜 1ml로 종결시키면 반응 혼합물의 고체는 25.9중량%이다.

겔투과 크로마토그래피로 측정한 결과, 각 트리블록 공중합체의 분자량은 110,000이다. 중합체 E 및 F의 조성(중량%)은 α -메틸 스티렌 33.7%, 스티렌 36.5%, 이소프렌 14.9% 및 부타디엔 14.9%이다. 중합체 F의 물리적 성질은 다음과 같다 :

인장 항복 강도	25.0MPa	이조드 충격 강도	28J/m (노치)
극대 신도	27.2%	비켓 연화점	116℃
인장 탄성률	1020MPa		

[실시에 5]

테이퍼된 스티렌- α -메틸스티렌 부타디엔-이소프렌 스티렌- α -메틸스티렌 트리블록 공중합체 및 스티렌- α -메틸스티렌 공중합체는 다음을 제외하여 실시예 2를 반복하여 제조한다 : 중합체 G는 부타 디엔 대신에 부타디엔 및 이소프렌의 1 : 1(중량비) 혼합물을 사용하여 제조한 트리블록공중합체이 다. 중합체 H는, 중합반응의 제 2 단계에 디엔이 없는 스티렌- α -메틸스티렌공중합체 및 중합체 G의 혼합물이다.

중합체 G의 제조에는 하기 반응물을 사용한다 :

α -메틸스티렌	1271g	부타디엔	23.2g
스티렌	33.6g	디리튬 개시제	2.20mM
이소프렌	22.5g		

70℃에서 약 40분간 반응시켜 자체 종결시킨다.

중합체 H에서는 하기 반응물을 사용한다.

G의 중합체 용액	1256g	s-부틸리튬	1.19mM
스티렌	59g		

중합체 G는 겔투과 크로마토그래피로 측정한 분자량이 106,000이고, 중량조성은 α -메틸스티렌이 34.1%, 스티렌이 27.9%, 이소프렌이 18.7%이며 부타디엔이 19.3%이다.

중합체 H는 겔투과 크로마토그래피로 측정한 분자량이 97,000이고, 중량 조성은 α -메틸스티렌이

42.4%, 스티렌이 39.1%, 이소프렌이 9.1%이며 부타디엔이 9.4%이다. 중합체 H의 물리적 성질은 압축 성형물에 대해서 다음과 같이 측정되었다.

인장 항복 강도	40.1MPa	이조드 충격강도	26J/m (노치)
극대 신도	3.6%	비켓 연화점	132℃
인장 탄성률	2300MPa		

[실시에]

테이퍼된 스티렌- α -메틸스티렌 부타디엔- α -메틸스티렌 트리블럭 공중합체는 하기 방법으로 제조한다 :

30갈론 반응기에 활성 알루미늄에 통과시켜 정제한 α -메틸 스티렌 61.10kg을 넣고, α -메틸 스티렌을 20℃의 진공하에서 질소로 유리시키면서 탈산소화시킨다. 잔류 불순물에 1.4318N 2급-부틸리튬 용액 44ml (63mM)를 가하여 비활성화시킨다. 이어서, 억제되지 않은 무산소 스티렌 1.65kg 및 1,3-부타디엔 6.62kg을 도웁스(DOWEX) * MSC-1K⁺ 형 이온 교환 비이드의 베드에 통과시켜 정제한 다음 활성알루미늄을 가한다. 충전물의 분취량 1.9kg을 반응기로부터 취한다. 이 용액 1.8kg에 정제된 테트라하이드로푸란 10ml를 가하고, 시클로 헥산중의 0.1663N 2급-부틸리튬 용액을 발색할 때까지 가한다. 이 적정에 의거하여 잔여공급물 α -메틸스티렌 59.43kg, 부타디엔 6.44kg 및 스티렌 1.61kg 중의 불순물의 양은 이작용성 리튬 개시제 5mM과 동등하게 측정되었다. 반응기의 함유물을 38℃로 가열하고, 실시예 2에서와 같이 제조된 이작용성 리튬 개시제 용액 5mM을 가하여 불순물을 비활성화시킨다. 약 5분 후, 이작용성 리튬 개시제 용액 91mM(용액 g당 0.0919mM)을 가하여 개시시킨다. 2시간내에 반응 혼합물의 온도를 87℃로 상승시킨다. 2.5시간 후에 톨루엔 20ml 중의 9.5ml의 이소프로필 알콜 용액을 사하여 중합체 쉘을 종결시킨다. 반응 혼합물 약 1.2kg을 분석용으로 취한다. 이 용액으로부터 회수된 중합체(고체 15.5 중량%)를 중합체 I로 표시한다.

반응기의 함유물을 20℃로 냉각시키고, 부타디엔 6.05kg 및 스티렌 1.55kg을 가한다. 반응기를 47℃로 가열하고, 이작용성 리튬 개시제 용액 83mM(용액 g 당 0.899mM)을 가한다. 반응 혼합물의 온도를 70분내에 95℃로 상승시킨다. 100분후에 이소프로필 알콜 30ml를 가한다. 반응 혼합물은 26.8중량%의 고체(중합체 J)를 함유한다. 중합체 I 및 J를, 소량의 이오놀을 메탄올중의 침전에 대한 안정화제로서 가한 반응 혼합물의 분취량(약 100g)으로부터 회수한다. 중합체 I 및 J는 겔투과 크로마토그라피로 측정한 분자량이 각각 125,000 및 132,000이다. 중합체 I 및 J의 중량 조성%는 nmr 분석에 의해 α -메틸스티렌이 23.9%, 스티렌이 15.0%, 및 부타디엔이 61.1%로 나타났다. 압축 성형 시료로부터 측정한 중합체 I 및 J의 특성은 다음과 같다.

중합체 I : 인장 파괴강도 21.3MPa

파단 신도 730%

중합체 J : 인장 파괴강도 22.3MPa

파단 신도 780%

[실시예 7]

테이퍼된 스티렌- α -메틸스티렌 부타디엔 스티렌- α -메틸스티렌 트리블럭 공중합체를 하나 이상의 단량체 및 개시제를 가하여 실시예 6의 방법에 따라 제조한다.

중합체 K는 하기 성분을 사용하여 제조한다 :

α -메틸스티렌	58.28kg	부타디엔	2.61kg
스티렌	3.00kg	디리튬 개시제	128mM

반응이 종결된 후, 톨루엔 20ml 중의 12.9ml의 이소프로필 알콜용액을 가하여 중합체 쉘을 말단시킨다. 이 용액은 14.25중량%의 고체를 함유한다.

중합체 L은 하기 성분을 사용하여 제조한다 :

K의 중합체 용액	64.33kg	부타디엔	2.37kg
스티렌	2.77kg	디리튬 개시제	121mM

반응이 완결된 후, 톨루엔 20ml에 이소프로필 알콜 12.6ml가 용해되어 있는 용액을 가하여 반응성 쉘을 종결시킨다. 이 용액은 고체를 24.63중량% 함유한다.

중합체 M은 다음의 성분을 사용하여 제조하였다 :

L의 중합체 용액	68.94kg	부타디엔	1.99kg
스티렌	2.33kg	디리튬 개시제	103mM

톨루엔 25ml에 아세트산 43ml가 용해되어 있는 용액을 가하여 종결시킨다. 반응 혼합물은 고체를 32.44중량% 함유한다.

생성된 트리블록 공중합체 조성(중량비)은 nmr 분석결과 다음과 같다 :

중합체 K : α -메틸스티렌	33.9%	중합체 L : α -메틸스티렌	33.1%
스티렌	34.3%	스티렌	35.2%
부타디엔	31.8%	부타디엔	31.7%
중합체 M : α -메틸스티렌	33.4%		
스티렌	35.4%		
부타디엔	31.2%		

겔투과 크로마토그래피로 측정한 중합체 K, 중합체 L 및 중합체 M의 분자량은 각각 100,000, 95,000 및 95,000이다.

[실시예 8]

조성이 상이한 스티렌- α -메틸스티렌 부타디엔 스티렌- α -메틸스티렌 트리블록 공중합체와 스티렌- α -메틸스티렌 랜덤 공중합체로 이루어진 중합체 혼합물을 제조한다. 실시예 6의 방법을 반복하면서 스티렌 단량체와 개시제를 3회 이상 가한다.

중합체 N,O,P,Q 및 R의 제조에 사용한성분은 다음과 같다 :

중합체 N의 제조용 성분

α -메틸스티렌	58.99kg	부타디엔	1.52kg
스티렌	1.78kg	디리튬 개시제	108mM

반응이 완결된 후, 용액을 62℃에서 15시간 동안 유지하여 반응성 쇄를 자체중결시킨다. 이 용액은 고체를 8.72 중량% 함유한다.

중합체 O의 제조용 성분

N의 중합체 용액	63.12kg	부타디엔	4.27kg
스티렌	0.68kg	디리튬 개시제	86mM

반응이 완결된 후, 용액을 65℃에서 13시간동안 유지하여 반응성 쇄를 자체중결시킨다. 이 용액은 고체를 18.46 중량% 함유한다.

중합체 P의 제조용 성분

O의 중합체 용액	68.74kg	2급-부틸리튬	40mM
스티렌	2.81kg		

반응이 완결된 후, 용액을 75℃에서 40분동안 유지하여 반응성 쇄를 자체중결시킨다. 이 용액은 고체를 26.48 중량% 함유한다.

중합체 Q의 제조용 성분

P의 중합체 용액	71.55kg	2급-부틸리튬	36mM
스티렌	2.30kg		

반응이 완결된 후, 용액을 75℃에서 40분 동안 유지하여 반응성 쇄를 자체중결시킨다. 이 용액은 고체를 32.48 중량% 함유한다.

중합체 R의 제조용 성분

Q의 중합체 용액	73.85kg	2급-부틸리튬	37mM
스티렌	1.59kg		

반응이 완결된 후, 이소프로필알콜 50ml를 가한다. 용액은 고체를 37.13 중량% 함유한다.

생성된 중합체 N, O, P, Q 및 R의 조성은, nmr 분석결과 다음과 같다 :

조성(중량 %)			
중 합 체	부 타 디 엔	스 티 렌	α -메틸스티렌
N	28.1	31.5	40.4
O	45.9	22.5	31.6
P	31.7	30.7	37.6
Q	25.1	33.8	41.1
R	21.5	35.1	43.4

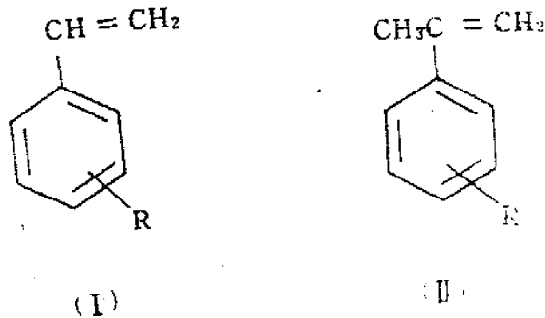
사출성형 시료로부터 측정한 중합체 R의 특성은 다음과 같다 :

인장 항복 강도	36.5MPa	이조드 충격 강도	25J/m (노치)
극대 신도	16%	비켓 연화점	122℃
인장 탄성율	2480MPa		

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 일반식 (I)의 비닐방향족 단량체 1종 이상을, 임의로 부타디엔 또는 이소프렌 또는 이들의 혼합물과 함께 하기 일반식 (II)의 이소프로페닐 방향족 단량체에 용해시켜 용액을 형성시키고, 유기리튬 개시제를 가함으로써 중합반응을 개시시켜, 이소프로페닐 단량체내에서 비닐방향족 단량체, 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물 적어도 대부분을 중합시켜 이소프로페닐 방향족 단량체에 용해된 중합체 제 1 용액을 제조한 후, 중합반응을 종결시키고 ; (b) 상기 중합체 제 1 용액에 추가의 비닐 방향족 단량체, 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물을 용해시키고 중합반응을 개시시켜, 이소프로페닐 방향족 단량체에 용해된 혼합중합체 용액을 제조한 후, 다시 중합 반응을 종결시키고 ; (c) 임의로 상기 (b)단계를 반복하여 동일반응계내(in situ)에서 추가의 중합체 혼합물을 제조함을 특징으로 하여, 중합체 혼합물을 제조하는 방법.



상기 일반식에서

R은 수소 또는 탄소수 4 이하의 저급알킬 그룹이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 동일반응계내에서 제조된 중합체 혼합물이 주로, 비닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체와의 랜덤(random) 공중합체로 이루어진 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 중합체 혼합물이 주로, 5 내지 90중량%의 폴리디엔을 함유한 블록공중합체로 이루어진 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 중합체 혼합물이 주로, 비닐 방향족-이소프로페닐 방향족 랜덤 공중합체와, 5 내지 40중량%의 폴리디엔이 함유되어 있는 블록 공중합체로 이루어진 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 폴리디엔이 블록공중합체의 40 내지 90중량%를 차지하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 이소프로페닐 방향족 단량체가 α -메틸스티렌이고, 비닐 방향족단량체가 스티렌인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 비닐 방향족 단량체가 파라-메틸스티렌인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 디엔이 부타디엔인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 동일 반응계내에서 제조된 중합체 혼합물이 열가소성 탄성체인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 생성된 중합체 용액이, 동일반응계 내에서 음이온적-개시된 중합반응에 의해 형성된 중합체를 20중량%이상 함유하는 방법.

