(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 297/00

(45) 공고일자 2002년11월04일
(11) 등록번호 10-0351031
(24) 등록일자 2002년08월20일

(21) 출원번호 10-1995-0013468
(22) 출원일자 1995년05월26일

(65) 공개번호 특1995-0032339
(43) 공개일자 1995년12월20일

(30) 우선권주장 250409 1994년05월27일 미국(US)

(73) 특허권자 셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 로널드제임스혹스메이어
미합중국텍사스주77082휴스턴시웨이파아크드라이브2823
브리지트앤스펜스
미합중국텍사스주77098휴스턴시브래너어드아바뉴2142

(74) 대리인 차순영
차윤근

심사관 : 김장강

(54) 비대칭방사상중합체생성방법

요약

음이온 중합가능한 단량체를 중합시켜 제 1 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하고, 규소-기재 커플링제로써 리빙 중합체의 제 1 세트를 커플링시키고, 커플링재 상의 커플링 부위중 약간이 미반응된 채로 남아 있도록 커플링 반응을 완료시키고, 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암의 존재하에, 상이한 음이온 중합가능한 단량체(들)를, 음이온 중합시켜 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계고, 커플링 활성화제를 첨가하고 제 2 세트이 리빙 중합체 아암을 커플링제 상의 미반응 커플링 부위를 통하여 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암에 커플링시키는 것으로 구성되는 비대칭 방사상 중합체 생성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비대칭 방사상 중합체의 생성 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 공액 디엔 및/또는 비닐 방향족 탄화수소 및 또한 아크릴산 단량체와 같은 기타 음이온 중합가능한 단량체의 비대칭 방사상 중합체를 생성하기 위한 한 반응기 방법에 관한 것이다.

지금까지, 비대칭 방사상 중합체를 제조하기 위한 몇가지 방법들이 제안되었다. 선행 기술로 널리 공지된 바와 같이, 방사상 중합체는 핵으로부터 외부로 뻗어 있는 세개 이상의 아암으로 구성된다. 비대칭 방사상 중합체는 2개이상의 상이한 중합체인 아암을 함유하며, 이 중합체들은 화학적 조성,구성 및/또는 분자량에 대해 변할 수 있다. 비대칭 방사상 중합체를 제조하기 위해 빈번하게 사용된 방법들의 주요한 차이는 라디칼 중합체의 핵을 형성하는 커플링제의 선택에 있다. 사염화탄소와 같은 다관능성 커플링제가 세개 또는 네개의 아암을 갖는 비대칭 방사상 중합체를 형성하는데 사용되었다. 보다 많은 아암을 갖는 별모양 방사상 중합제가 카나다 특허 716,545호에 기재된 바의 커플링제로서 디비닐 벤젠과 같은 폴리알케닐 방향족 화합물을 사용하여 형성되었다.

1988년 이전에, 상기 비대칭 방사상 중합체는 원하는 비율로 상이한 중합체 아암의 블렌드를 형성한 다음 커플링제를 첨가하여 아암을 커플링제에 커플링시킴으로써 제조되었다. 이 방법은 평균적으로 비대칭 중합체내에 원하는 수의 각종 아암을 갖는 생성물을 초래했다. 이런 방식으로 비대칭 중합체를 생성하는데 관련된 문제점은 얻어진 생성물이 모든 가능한 생성물의 실제적으로 통계적 분포라는 점이다. 불행히도,이는 생성된 중합체의 특정 퍼센트가 중합체의 특성들에 불리하게 작용할 수 있는 유일한 한 유형의 중합체 아암을 함유하는 대칭 방사상 중합체를 구성할 것이다.

1988년에,본 출원인중 한명이 미국 특허 제 4,879,349호가 된 특허 출원을 출원하였다. 여기에서 원하지 않는 호모폴리디엔 중합체 및 기타 원하지 않는 종들의 생성이라는 문제점을 피하는 비대칭 방사상 중합체를 생성하기 위한 2-반응기 공정이 기재되어 있다. 이 방법은 두가지 상이한 유형의 아암을 따로따로 창출하기 위해 단량체들을 따로따로 중합하는 것을 수반한다 (동일 반응기내에서 아암들을 중합하고 여전히 통계적 볼렌드가 아닌 생성물을 성취하는 것이 가능하다고 생각되지 않았다). 그다음 중합 아암들 중 하나를 커플링제에 커플링시키고 이 커플링 반응이 완료되면, 중합체 아암의 제 2 세트를 커플링제에 커플링시킨다. 이는 원하는 종들의 비대칭 방사상 블록 공중합체의 생성을 최대화한다. 상기 서술된 2-반응 공정은 매우 이롭고 매우 우수한 성질을 가지며 접착제 조성물에 및 광범위하게 다양한 기타 용도를 위해 유용한 중합체를 생성한다. 그러나, 2-반응기 방법은 수행하기에 보다 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이것은 제 2 반응기에 대한 부가적인 자본 경비 및 최종 중합체를 생성하기 위한 부가적인 시간이 필요하다.

따라서, 생성되는 원하는 종의 중합체 양을 최대화하는 비대칭 방사상 중합체를 한 반응기에서 생성할 수 있는 방법을 갖는 것이 매우 이로울 것이다. 본 발명은 상기 방법을 제공하고 상기 중합체를 생성한다.

본 발명은 하기 (a) - (e)로 구성되는, 비대칭 방사상 블록 중합체를 생성하기 위한 방법이다 :

(a) 하나 이상의 음이온 중합가능한 단량체를 음이온 중합시켜 제 1세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계,

(b) 규소-기재 커플링제로써 리빙 중합체의 제 1 세트를 커플링시키는 단계,

(c) 커플링제 상의 커플링 부위 중 약간이 미반응된 채로 남이있도록 커플링 반응을 완료시키는 단계,

(d) 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암의 존재하에, 상이한 음이온 중합가능한 단량체를, 그 자체에 의해 또는 미커플링된 제 1 중합체 아암의 말단 상에서, 또는 다른 세트의 음이온 중합가능한 단량체를 음이온 중합시켜 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계, 및

(e) 커플링 활성화제를 첨가하고 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암에 커플링시키는 단계.

바람직한 실시양태에서,제 1 세트의 중합체 아암은 공액 디엔, 바람직하게 이 소프렌을 중합시켜 형성하고 제 2 세트의 리빙 중합체 아암은 비닐 방향쪽 탄화수소 블록, 바람직하게 스티렌을 중합시키고, 그다음 공액 디엔 볼록, 바람직하게 이소프렌 블록을 중합시켜 형성한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 제 1 세트의 아암은 공역 디엔을 중합시켜 형성하고 제 2 세트의 아암은 아크릴산 단량체, 바람직하게 t-부틸 메타크릴레이트를 단독으로 또는 비닐방향족 탄화수소, 바람직하게 스티렌과 조합으로 중합시켜 형성한다.

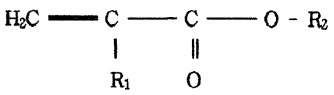
단계(e)에 사용하기 위해 바람직한 커플링 활성화제는 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 오르토디메톡시벤젠, N,N,N'N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디에틸에테르 등이다.

일반적으로, 본 발명의 방법을 사용하여 선택된 커플링제내에 함유된 하나 이상의 관능기와 반응할 반응성 말단기를 함유하는 임의 중합체를 갖는 비대칭 방사상 중합체를 제조할 수 있다. 이 방법은 특히 단일 말단 금속 이온을 함유하는 소위 " 리빙" 중합체로부터의 비대칭 방사상 중합체의 제조에 적합하다. 선행 기술에 널리 공지된 바와 같이, " 리빙" 중합체는 탄소 원자에 직접 결합된 금속원자와 같은 하나 이상의 활성기를 함유하는 중합체이다. " 리빙" 중합체는 음이온 중합에 의해 용이하게 제조된다. 아암을 형성하기 위해 " 리빙" 중합체를 사용한 비대칭 방사상 중합체의 제조에 본 발명이 특히 매우 적합하므로, 본 발명은 상기 중합체를 참고로 하여 서술될 것이다. 그러나, 커플링제가 중합체 내에 함유된 반응성 부위와 반응성인 관능기를 함유하는 한, 상이한 반응성 기를 갖는 중합체와 동등하게 유용할 것이다.

일반적으로, 앞서 언급된 선행 기술 특허에 기재된 방법으로 생성된 중합체는 1,3-부타디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔 등과 같은 4-12개 탄소원자를 함유하는 하나 이상의 공액 디엔, 바람직하게 4-8개 탄소원자를 함유하는 공액 디올레핀의 중합체일 수 있다.

또한 이들 방법에 의해 생성된 중합체는 하나 이상의 상기 공액 디올레핀 및 하나이상의 단량체, 특히 비닐 방향족 탄화수소 단량체, 예컨대 스티렌, 다양한 알킬치환 스티렌, 알콕식 치환 스티렌, 비닐 나프탈렌등의 공중합체일 수 있다. 또한 모노알케닐 방향족 탄화수소의 단독 중합체 및 공중합체도 본 발명의 중합체 아암으로서 유용할 수 있다.

또한 아크릴산 단량체 중합체도 혼입될 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용된 아크릴산 단량체는 다음의 구조를 갖는다 :



여기서 R_1 은 수소, 페닐 또는 선형 또는 분지된 알킬 라디칼이고 1-10개 탄소원자 및 바람직하게 1-4개 탄소원자를 갖고 R_2 는 1-14개 탄소원자, 및 바람직하게 1-4개 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼이고 3차 아민 또는 에테르 결합을 함유할 수 있고 환형 탄화수소일 수 있다.

본원의 용도로 알킬 메타크릴레이트가 바람직하고 본원에 사용된 것들은 알킬기가 14개 이하 및 바람직하게 1-4개의 탄소원자를 갖는 메타크릴레이트를 포함한다. 이들 중합체의 유도체, 예컨대 부분적으로 또는 완전하게 산성화된 메타크릴레이트기, 그의 무수물, 그의 이오노머, 알콜 및 아민과 그외 반응 생성물 등도 본원에 포함된다. 알킬 메타크릴레

이트의 유도체는 메타크릴산, 메타크릴산 염 (예컨대, 아연,나트륨 및 4차 암모늄염) 및 가열에 의해 인접한 산 단위들 사이에 형성된 무수물을 포함한다. 메타크릴레이트 기의 유도체화가 커플링 반응을 방해하지 않도록 커플링제와 메타크릴레이트 중합체의 반응 후에 수행되어야 함을 주목해야 한다. 상기 메타크릴레이트 에스테르의 실례는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, i-아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 데실 메타크실레이트 및 도데실 메타크릴레이트이다. 주로 중합의 용이성 때문에, 바람직한 알킬 메타크릴레이트는 분지된-부틸 메타크릴레이트, 즉 이소부틸 메타크릴레이트 및 t-부틸 메타크릴레이트이다. 원하는 폴리(알킬 메타크릴레이트)는 상응하는 알킬 메타크릴레이트 단량체를 직접 중합시킴으로써 생성되거나 대안적으로 원하는 볼록은 보다 용이하게 중합가능한 메타크릴레이트를 중합시키고 차후에 생성물을 트랜스 에스테르화 시켜 원하는 알킬기를 도입시킴으로써 얻는다. 삼차 부틸 메타크릴레이트 (TBMA)가 정제 및 중합이 용이하여 바람직하다.

하나의 말단기를 함유하는 리빙 중합체는 물론 당업계에 널리 공지되어 있다. 상기 중합체 제조 방법은 예컨대 미국 특허 번호 3,150,209; 3,496,154; 3,498,960; 4,145,298 및 4,238,202 에 기재되어 있다. 본 발명의 방법에 사용하기 적합한 것들과 같은 공중합체 제조 방법도 또한 예컨대, 미국 특허 번호 3,231,635; 3,265,765 및 3,322,856 에 기재되어 있다. 중합체 생성물은 램덤 또는 테이퍼드 공중합체이고, 일반적으로 단량체들은 동시에 첨가되고 더 빠르게 반응하는 단량체가 몇몇 경우에 천천히 첨가될 수 있으며, 생성물이 볼록 공중합체일때, 분리된 블록을 형성하는데 사용된 단량체를 차후에 첨가한다.

일반적으로, 본 발명의 두 방법에서 아암으로서 유용한 중합체 및 본 발명의 비대칭 방사상 중합체는 -150℃ 내지 300℃ 의 온도 범위내에서, 바람직하게 0℃ 내지 100℃ 의 온도 범위내에서 적당한 용매내에서 단량체 또는 단량체들을 유기알카리 금속 화합물과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 특히 효자적인 중합 개시제는 하기 일반식을 갖는 유기리튬 화합물이다 :

RLi

상기식에서 R은 1 내지 20개 탄소원자 및 바람직하게 1 내지 4개 탄소원자를 함유하는, 지방족, 지환식, 알킬-치환 지환식, 방향족 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소 라디칼이다. 보다 바람직하게, 3차-부틸리튬 또는 sec-부틸리튬이 사용된다.

일반적으로, 본 발명의 비대칭 방사상 중합체내 아암으로서 유용한 중합체는 커플링제와 접촉될 때 용액상태일 것이다. 적당한 용매는 중합체의 용액 중합에 유용한 것들을 포함하고 지방족, 지환식, 알킬-치환 지환식, 방향족 및 알킬-치환 방향족 탄화수소, 에테르 및 그의 혼합물을 포함한다. 그리고, 적당한 용매는 지방족 탄화수소, 예컨대 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등, 지환식 탄화수소, 예컨대 시클로헥산, 시클로헵탄 등, 알킬-치환 지환식 탄화수소 예컨대 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 등, 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠 및 알킬-치환 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌 등 및 에테르 예컨대 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디-n-부틸 에테르 등을 포함한다. 본 발명의 비대칭 방사상 중합체 제조시에 유용한 중합체는 단일 말단 반응기를 함유할 것이므로, 비대칭 방사상 중합체의 제조시에 사용된 중합체는 반응성 (리빙) 부위를 불활성화시키지 않고 제조 후에 용액내에 보유될 것이다. 일반적으로, 커플링제가 중합체 용액에 첨가되거나 중합체 용액이 커플링제에 첨가된다.

본 발명의 방법은 통계학적 커플링을 위해 동시에 또는 상기 논의된 선형 기술에 서술된 바와 같이 순차적으로, 상이한 반응 용기내에 상이한 2개 세트의 리빙 중합체를 제조한 다음 그들을 함께 가지고 가지 않고 수행되었다. 본 발명에서, 중합체 아암의 제 1 세트를, 1개 이상의 음이온 중합된 단량체를 중합한 다음 커플링시켜 제조했다. 이 제 1 커플링 반응을 완료시켰다. 그다음, 커플링된 중합체 아암, 즉 커플링된 중간체 종의 존재하에, 상이한 음이온 중합가능한 단량체

또는 음이온 중합가능한 단량체의 세트를 중합하여 형성하고 리빙 중합체 아암의 제 2 세트를 중합체 아암의 커플링된 제 1 세트에 커플링시켜 원하는 비대칭 방사상 블록 공중합체를 형성한다.

중합체 아암의 제 2 세트를 제 1 커플링 단계후에 반응기에 첨가된 단량체들로 부터 완전히 중합시킬 수 있다. 그러나, 아암의 제 2 세트도 또한 커플링 후에 반응기내에 존재하고 여전히 리빙 상태인, 즉 여전히 부가적인 단량체와 반응할 수 있는 임의 과량의 미커플링된 제 1 중합체 아암으로부터 성장될 수 있다. 이것이 ALi^+ 종이다.

비대칭 방사상 중합체 제조를 위한 선행 기술, 아암들의 앞선 세트 및 커플링제의 커플링 반응 생성물의 존재하에 중합체 아암들의 차후 세트중 하나를 중합하는 것이 불가능하다고 생각되었다. 아암들의 차후 세트들이 커플링제와 신속하게 커플링을 개시하여 원하는 아암 길이가 성취될 수 없고 아암 길이의 분포가, 즉 통계학적인 블렌드가 얻어질 것이다. 본 발명의 방법이 이 통상적인 지식에 거슬러 수행된다는 것은 매우 주목할만하고 예기치 못했던 것이다. 본 출원인은 커플링제 (A가 중합체 아암의 제 1 세트를 나타내고 ClSiEthSiCl이 비스(트리클로로실릴) 에탄 커플링제의 잔기인 $A_2ClSiEthSiClA_2$로 표현됨) 및 중합체 아암의 제 1 세트의 커플링 반응 생성물이 커플링 활성화제의 부재하에 과량의 리빙 중합체 아암($A^- Li^+$)의 존재하에 비교적 안정하다는 것을 발견했다. 이 반응 생성물은 또한 제 2 중합 단계 중에 형성된 리빙 중합체 아암의 존재하에도 안정하다.

$A_2ClSiEthSiClA_2$ 커플링 반응 생성물과 리빙 중합체 아암의 제 2 세트의 유의한 반응은 커풀링 활성화제의 첨가 후에만 일어날 것이다. 이것이 1-반응기 방법으로 비대칭 방사상 블록 공중합체를 생성하는 유일하고 신규한 단계 조합법이다.

제 1 커플링 반응이 완료된 후에, 커플링제 상의 커플링 부위중 몇몇이 반응하지 않고 남아 있어서 리빙 중합체 아암의 제 2 세트와의 부가적인 반응에 이용될 수 있다. 이는 과량의 활성 커플링 부위가 제 1 리빙 아암의 양에 비례하여 사용가능한 정도의 커플링제 양을 투여하거나, 완전한 반응이 일어나지 않을 정도로 제 1 리빙 중합체 아암 및 커플링제의 반응을 위한 커플링 조건을 선택함으로써 도달될 수 있다. 커플링 활성화제가 차후에 리빙 중합체 아암의 제 2 세트의 중합에 첨가되는 경우에는, 리빙 중합체 아암의 제 2 세트가 커플링제 상의 미반응 커플링 부위를 통하여 중합체 아암의 커플링된 제 1 세트에 커플링되도록 남아있는 커플링 부위와 (실릴 할로겐화물 커플링제의 경우에 Si-할로겐화물기) 아암의 제 2 세트의 커플링 반응을 촉매하여 커플링 반응을 활성화시킨다.

폴리(모노비닐방향족 탄화수소)아암이 남아있는 커플링 부위에 커플링되는 경우에, 공액 디엔 및 바람직하게 부타디엔의 작은 "말단 캡핑" 양 ($\leq$ 10중량%)이 상기 아암($PS^- Li^+$)의 말단에서 중합되어 차후의 커플링을 증진시킬 수 있다.

본 발명의 규소-기재 커플링제는 $X_3Si-R-SiX_3$, $RSiX_3$, SiX_4, $C(R-SiX_3)_4$ 등으로서, 여기서 R 은 $(CH_2)n$, $n \geq 0$이고, 바람직하게 1-6의 범위이고, R' 은 알킬 또는 아릴이고 X 는 할로겐, 알콕시, 수소화물일 수 있다. 구체예는 비스(트리메톡시실릴)에탄, 비스(트리클로로실릴)에탄, 1,6-비스(트리클로로실릴)헥산, 및 헥사클로로디실록산을 포함하여 6개의 아암 중합체를 만든다. 본원은 또한 3-12개 아암을 갖는 중합체도 고려한다. 바람직한 커플링제는 비스(트리클로로실릴)에탄 및 사염화규소로 이는 최소의 커플링 수율을 제공하기 때문이다. 이들 커플링제를 사용하여 본 발명의 원하는 4 또는 6개 아암의 비대칭 라디칼 중합체를 생성한다. 이들 특정 커플링제가 이로운데, 이는 이것들을 사용할 때, 커플링 반응이 마지막 X기(보통 할로겐화물) 앞에서 본질적으로 멈춰 중합체 아암의 제 2 세트가 부분적으로 반응된 커플링제/중합체 아암 반응 생성물의 존재 하에 중합될 수 있다. 그다음 중합체 아암의 제 2 세트는 커플링 활성화제 (촉매)를 첨가함으로써 이 반응 생성물에 커플링될 수 있다.

일반적으로, 디올레핀 중합체내 비닐 함량을 증가시키기 위해 적당하다고 공지된 임의 극성 화합물은 본 발명의 방법에서 사용된 커플링제의 후반 반응 부위의 활성을 증가시키기 위한 커플링 활성화제로서 사용하기에 적당할 것이다. 적당한 극성 화합물은 루이스 염기를 포함한다. 그다음 적당한 극성 화합물은 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌 글러콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 1,2-프

로판디올 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디옥산, 트리에틸렌 글리콜 에테르, 1,2-디메톡시 벤젠, 1,2,3-트리메톡시벤젠, 1,2,4-트리메토시 벤젠, 1,2,3-트리에톡시 벤젠, 1,2,3-트리부톡시 벤젠, 1,2,4-트리에톡시 벤젠 등을 포함한다. 적당한 극성 화합물은 또한 3차 아민, 예컨대 트리에틸 아민, 트리부틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌 디아민등을 포함한다. 적당한 극성 화합물은 다양한 피리딘 및 피롤리덴 화합물, 예컨대 디피리디노에탄,디피롤리디노에탄 등을 포함한다.

일반적으로, 커플링 활성화제는 10 내지 1000ppm 범위내의 농도로 사용될 것이다. 바람직한 커플링 활성화제는 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 오르토디메톡시벤젠, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 디에틸에테르 등이고, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르가 가장 바람직하다.

일반적으로, 리빙 중합체 아암의 제 1 세트의 중합은 20 내지 100℃, 바람직하게 50 내지 70℃에서 5 내지 60분, 바람직하게 30 내지 60분동안 수행될 수 있다. 일반적으로, 제 1 커플링 반응의 조건은 20 내지 70℃, 바람직하게 50 내지 70℃, 및 1 내지 60분, 바람직하게 5 내지 30분이다. 일반적으로, 리빙 중합체 아암의 제 2 세트의 중합 조건은 20 내지 100℃, 바람직하게 50 내지 70℃, 5 내지 60분, 바람직하게 30 내지 60분동안이다. 일반적으로, 최종 커플링 반응의 조건은 커플링 활성화제 10 내지 1000ppm을 사용하여 50 내지 80℃, 바람직하게 70 내지 80℃, 10 내지 60분, 바람직하게 30 내지 60분동안이다.

본 발명이 비대칭 라디칼 볼록 공중합체는 광범위한 범위에 걸쳐 변하는 분자량을 가질 수 있다. 일반적으로, 이들 블록 공중합체의 분자량은 약 1000 내지 250,000 범위일 것이다. 본 발명의 바람직한 블록 공중합체 아암은 1000 내지 50,000의 분자량 범위에 해당한다.

커플링 전에 별모양 중합체의 모노-, 디-, 트리볼록 등의 아암과 같은 중합체의 선형 중합체 또는 조립되지 않은 선형 분절의 분자량을 적절하게 조정된 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 장치에 의해 측정된다. 본원에 서술된 유형의 중합체의 경우에, 적절한 기준은 좁은 분자량 폴리스티렌 기준이다. 음이온 중합된 선형 중합체의 경우에, 중합체는 본질적으로 단일 분산물이고 관찰된 좁은 분자량 분포의 " 피크" 분자량을 나타내는데 편리하고 적당히 묘사한다. 피크 분자량은 보통 크로마토그래피 상에 도시된 주종들의 분자량이다. GPC의 컬럼내에 사용될 물질에 있어, 스티렌-디비닐 벤젠 겔 또는 실리카 겔이 보통 사용되는 우수한 재료이다. 테트라히드로푸란이 본원에 서술된 유형의 중합체에 대한 탁월할 용매이다. 자외선 또는 굴절을 감지기도 사용될 수 있다.

커플링된 별모양 중합체의 참분자량 측정은 간단하지 않고 GPC를 사용하여 측정하기가 쉽지 않다. 이는 별모양 분자가 조정을 위해 사용된 선형 중합체처럼 동일한 방식으로 충진 GPC 컬럼을 통하여 분리 및 용출되지 않기 때문이다. 따라서, 자외선 또는 굴절율 감지기의 도착 시간은 분자량에 대한 우수한 지침계가 아니다. 별모양 중합체에 대해 사용하기 좋은 방법은 광산란 기술에 의해 중량 평균 분자량을 측정하는 것이다. 표본을 용매 100 밀리리터 당 표본 1.0g 미만의 농도로 적당하 용매에 용해시키고 0.5 미크론 미만의 기공 크기의 다공성 막 여과기 및 시린지를 사용하여 광 산란 셀 내로 직접 여과시킨다. 광 산란 측정은 산란 각도, 중합체 농도 및 중합체 크기의 함수로서 표준 기술을 사용하여 수행된다. 표본의 차등 굴절율(DRI)을 광 산란을 위해 사용된 동일 파장에서 및 동일 용매내에서 측정한다. 다음의 참고문헌들이 참고로 본원에 병합된다:

1.Modern size-Exclusion Liquid Chromatography , M. W. Yan, J. J. Kirkland, D. D. Bly, John Wiley and Sons, New York, New York, 1979.

2.Light Scattering From Polymer Solutions, M. B. Huglin, ed., Academic Press, New York, New York, 1979.

3. W. K. Kai and a. J. Havlik, Applied Optics, 12, 541 (1973).

4. M. L. McConnell, American Laboratory, 63, May, 1978.

이들 중합체는 커플링된 후에 수소첨가될 수 있다. 또한 중합체의 일부는 수소첨가되고 다른 부분은 수소첨가되지 않도록 부분적으로 수소첨가될 수 있다. 예컨대, 스티렌-부타디엔 아암은 또한 이소프렌 아암과 함께 제조될 수 있다. 스티렌-부타디엔 아암내 부타디엔을 선택적으로 수소첨가시키고 이소프렌 아암을 유의하게 수소첨가시키지 않을 수 있다. 수소첨가는 재특허 27,145, 미국 특허 4,001,099에 서술된 것들과 같은 적당한 촉매 및 조건 또는 미국 특허 5,039,755에 기재된 바와 같은 티타늄 촉매로써 선택적 방식으로 일어날 수 있다.

본 발명의 비대칭 방사상 중합체는 상기 관련 아암 구조를 갖는 비대칭 방사상 중합체가 사용될 수 있는 임의 용도에 사용될 수 있다. 그 다음 적당한 최종 용도는 공학용 열가소수지의 내충격성 개질, 불포화 열경화성 폴리에스테르의 내충격성 개질, 접착제, 아스팔트 개질등을 포함한다.

실 시 예 1

이소프렌(I) 144g을 시클로헥산 1620g내에 sec-부틸리튬 7.2 밀리몰과 60℃에서 60분동안 중합시켰다. 그 다음, 리빙 이소프렌 중합체 아암을 1.8밀괴몰의 비스(트리클로로실릴) 에탄(Cl_3-Si-Eth-Si-Cl_3)와 60℃에서 30분 동안 커플링시켰다. 중간 물질을 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분석하고 약 80% I_2ClSiEthSiClI_2 및 약 20 중량% I_2ClSiEthSiCl_2I (I=폴리이소프렌 중합체 아암)이라고 측정되었다.

제 1 커플링 단계가 완료된 후에, 스티렌을 커플링된 폴리이소프렌 아암의 존재하에 중합시켰다. 스티렌 43.2g 및 sec-부틸리튬 4.32 밀리몰을 반응 혼합물에 첨가시키고 스티렌을 50℃에서 30분동안 중합시켰다. 겔 투과 크로마토그래피에 의한 이 물질의 분석은 폴리스티릴리튬 분자량이 7400이며 1.02의 현저하게 낮은 분자량 분포(다분산도)를 가짐을 나타냈다. GPC는 또한 폴리스티렌 중합 반응 중에 2% 미만의 PS$^-$ Li^+ 가 I_2ClSiEthSiClI_2에 커플링되었음을 보였다. 이렇게 적은 PS$^-$ Li^+ 가 중합중에 커플링되었다는 것은 주목할만 하며 또한 분자량 분포가, 중합이 커플링제의 존재하에 발생한 반응의 경우에 그렇게 좁다는 것도 주목할만하다. 중합이 완료된 후에, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 백만당 1000부를 반응 혼합물에 첨가시켰다. 온도를 80℃로 상승시키고 커플링 반응을 60분동안 계속했다. 커플링 반응을 메탄올로써 종결시켰다. 최종 생성물은 겔 투과 크로마토그래피 분석에 의해 측정한 바, 실질적으로 4개의 폴리이소프렌 아암 및 2개의 폴리스티렌 아암 및 4개의 폴리이소프렌 아암 및 1개의 폴리스티렌 아암을 함유하는 비대칭 방사상의 커플링된 볼록 공중합체였다.

실시예 2

이소프렌 20g을 시클로헥산 270g에서 4mmole의 S-buLi와 60℃에서 60 분동안 커플링시켰다. 그 다음 1mmole의 $SiCl_4$를 활성화제 없이 첨가하고 50℃에서 15분동안 커플링시켜 다른 겉보기 생성물없이 (GPC에 의해) I_3SiCl 및 I$^-$ Li^+를 얻었다. 그 다음 스티렌 단량체 8g을 제 1 커플링 단계 후에 남은 과량의 I$^-$ Li^+로부터 I_3SiCl의 존재하에 IS$^-$ Li^+ 블록을 성장시켰다. GPC는 4% 미만의 커플링이 PS 블록의 중합 중에 일어났음을 보였다. IS$^-$ Li^+ 중합이 완료된 후에, 부타디엔 1g을 첨가하고 60℃에서 30분동안 중합시켜 덜 입체 장애된 사슬 말단(B-Li$^+$)을 갖는 IS$^-$ Li^+를 덮어 제 2 커플링 단계를 위한 커플링 효율을 향상시켰다. 그 다음 300ppm 에틸렌글리콜디에틸에테르를 첨가하여 제 2 커플링 단계를 개시하고 촉매하고 용액을 60℃에서 30분동안 반응시켰다. GPC에 의한 생성물의 최종 조성은 I_3SiCl 50 중량% 미만 및 실질적으로 동량의 원하는 생성물 I_3Si(SI) 및 IS 디블록 중합체가 있다고 측정되었다.

실시예 3

시클로헥산 270g내 이소프렌 20g을 4mmole의 S-buLi와 60℃에서 60분 동안 커플링시켰다. 그 다음 리빙 I^-Li^+ 아암을 약 1.33mmole (Li Si = 3 : 1)의 $SiCl_4$와 50℃에서 15분동안 커플링시켜 약 2:1:0.5중량비(GPC에 의해)의 I_3SiCl, I_2SiCl_2 및 $ISiCl_3$를 제공했다. 제 1 커플링 단계를 완료한 후에, 스티렌 단량체 10g을 첨가하고 50℃에서 30분동안 제 1 커플링 단계로부터 초래된 부분적으로 커플링된 생성물의 존재하에 1.4mmole의 s-buLi와 중합시켰다. 부분적으로 커플링된 중합체에 대한 성장중인 PS Li^+ 사슬 17% 미만의 PS^-Li^+ 블록의 중합중에 일어났다(GPC에 의해 측정). 그 다음 에틸렌글리콜-디에틸에테르 300ppm을 첨가하여 60℃에서 30분동안 반응되는 제 2 커플링을 개시하고 촉매했다. 최종 생성물의 GPC 분석은 실질적으로 모든 최종 생성물이 제 1 커플링 단계의 생성물에 대해 표시된 실질적으로 동일 비율의 I_3SiS, I_2SiS_2, 및 $ISiS_3$의 조성을 갖는 PS 블록을 함유함을 나타냈다.

실시예 4

시클로헥산 64g내 이소프렌 16g을 S-BuLi와 중합시켜 MW=18,000을 갖는 I^-Li^+를 얻었다. 이를 활성화제 없이 $SiCl_4$와 커플링시켜(Li:Si = 2:1) I_2SiCl_2를 얻었고 이의 조성을 GPC에 의해 측정하여 I_2SiCl_2 41 중량%, $ISiCl_3$ 46% 및 I_3SiCl 13% 였다. 이에 TBMA (삼차부틸메타크릴레이트) 단량체 10.7g 및 16mmole 의 1,1-디페닐에틸렌과 6mmole의 s-부틸리튬을 60℃에서 3시간동안 시클로헥산 60ml에서 반응시켜 얻어진 개시제 용액 10.61ml를 첨가했다. 이 개시제 용액은 용액 ml당 개시제 0.1mmole을 함유한다.

TBMA를 5분동안 주변 온도에서 I_2SiCl_2의 존재하에 중합시켜 TBMA-Li^+를 얻었다. 그 다음 1000ppm 디에틸렌글리콜 디에틸에테르를 첨가시켜 제 2 커플링 단계 (I_2SiCl_2에로 TBMA-Li^+의 커플링)을 활성화하고 촉매하고 커플링 반응을 70℃에서 30분동안 계속했다. 최종 용액을 아세톤내로 응고시켜 TBMA 단독중합체를 제거하고 비대칭 방사상 중합체를 여과에 의해 수집했고 건조된 양성자 NMR 분석은 생성물이 그라프팅된 폴리-TBMA 약 14 중량%를 함유함을 나타냈다.

실시예 5

제 2 커플링 단계를 위한 PS-PTBMA 블록 공중합체에 대한 개시제 합성을 다음과 같이 수행했다. 시클로헥산 100g내 스티렌 3g을 buLi 3mmole과 50℃에서 30분동안 중합시켰다. GPC는 PS^-Li^+ 개시제=1000MW임을 보였다.

PI-PS-PTMA 비대칭 방사상 중합체의 1-포트 합성이 아래에 서술된다. 반응기 A에서, 시클로헥산 80g내 이소프렌 20g을 s-BuLi 2.5mmole과 60℃에서 1시간동안 중합시켰다. 이를 (활성화제없이) 1.25mmole $SiCl_4$와 커플링시켜 (Li:Si = 2:1) I_2SiCl을 얻었다. GPC 분석은 조성이 I_2SiCl_2 약 65 중량% 및 대략 동량의 $ISiCl_3$ 및 I_3SiCl로 구성되는 나머지 33%임을 나타냈다. 이 용액에 TBMA 단량체 15g 및 상기 서술된 PS^-LI^+ 개시제 용액 모두를 첨가했다. TBMA를 5분동안 주위 온도에서 중합시켰다. 이 용액의 GPC 표본은 PS-PTBMA 블록이 폴리스티렌 동량 MW=1900 대 PS 블록만에 대해 1000MW를 가짐을 보였다.

그 다음 디에틸렌글리콜 디에테르 1000ppm을 첨가하여 제 2 커플링 단계를 활성화하고 촉매시키고 용액을 60℃에서 30분동안 커플링시켰다. 최종 용액을 아세톤내에 응고시켜 그라프팅안된 PS-PTBMA를 제거하고 PI-(PS-PTBMA) 비대칭 방사상 중합체를 여과에 의해 수집하고 건조시켰다. GPC 분석은 정제 생성물내에 그라프팅 안된 PS-PTBMA 아암이 없음을 나타냈고 또는 (UV 감지장치) I_2SiCl_2의 모든 세 성분(즉, I_2SiS_2, 및 $ISiCl_3$, 및 I_3SiCl)이 최종 커플링 단계 생성물에 그라프팅된 실질적인 양의 PS-PTBMA 블록 공중합체 아암을 가짐을 나타냈다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 (a)-(e)로 구성되는, 비대칭 방사상 블록 중합체를 생성하기 위한 방법 :

(a) 하나 이상의 음이온 중합가능한 단량체를 중합시켜 제 1 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계,

(b) 규소-기제 커플링제로써 리빙 중합체의 제 1 세트를 커플링시키는 단계,

(c) 커플링제 상의 커플링 부위중 몇몇이 미반응된 채로 남아 있도록 커플링 반응을 완료시키는 단계,

(d) 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암의 존재하에, 상이한 음이온 중합가능한 단량체를, 그 자체에 의해 또는 미커플링된 제 1 중합체 아암의 말단 상에서, 또는 다른 세트의 음이온 중합가능한 단량체를 음이온 중합시켜 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계, 및

(e) 커플링 활성화제를 첨가하고 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 커플링제 상의 미 반응 커플링 부위를 통하여 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암에 커플링시키는 단계.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 하기 (a) - (e)로 구성됨을 특징으로 하는 방법 :

(a) 공액 디엔 및/또는 비닐 방향족 탄화수소를 음이온 중합시켜 제 1 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계,

(b) 규소 - 기제 커플링제로써 리빙 중합체의 제 1 세트를 커플링시키는 단계,

(c) 커플링제 상의 커플링 부위중 몇몇이 미반응된 채로 남아 있도록 커플링 미반응을 완료시키는 단계,

(d) 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암의 존재하에 단계 (c) 후에 남은 리빙 중합체에 의해 개시되거나 제 2 양의 개시제에 의해 개시된, 비닐 방향족 탄화수소, 임의로 이어서 소량의 " 말단 캡핑" 공역 디엔, 또는 아크릴 단량체 또는 아크릴 단량체 및 모노비닐 방향족 탄화수소를 음이온 중합시켜 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 형성하는 단계, 및

(e) 커플링 활성화제를 첨가하고 제 2 세트의 리빙 중합체 아암을 커플링제 상의 미 반응 커플링 부위를 통하여 커플링된 제 1 세트의 중합체 아암에 커플링시키는 단계.

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 커플링제가, R이 $(CH_2)n$이고, N≥0이고, R이 알킬 또는 아릴이고, X가 할로겐, 알콕시 또는 수소화물인, $X_3Si-R-SiX_3$, $RSiX_3$, SiX_4, 및 $C(R-SiX3)_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 커플링제가 비스(트리클로로실릴)에탄 및 사염화규소로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5.

제 1 또는 2 항에 있어서, 커플링 활성화제는 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 오르토디메톡시벤젠, N,N,N',N' - 테트라메틸에틸디아민 및 디에틸 에테르로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6.

제 1 또는 2 항에 있어서, 제 1 세트의 중합체 아암은 스티렌, 이소프렌, 또는 이소프렌 및 스티렌 모두로 구성되고, 아암의 제 2 세트는 임의로 부타디엔이 말단에 캡핑된 스티렌, 또는 이소프렌 및 스티렌, 또는 삼차 부틸 메타크릴레이트로 구성되며, 상기 제 2 아암의 다분산도가 1.05 미만인 방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 커플링제가 $X_3Si-R-SiX_3$인 방법.

청구항 8.

제 1 또는 2 항에 있어서, 중합체 아암의 제 1 세트가 폴리이소프렌이고 중합체 아암의 제 2 세트가 이소프렌 및 스티렌의 블록 공중합체인 방법.

청구항 9.

제 1 또는 2 항에 있어서, 중합체 아암의 제 1 세트가 스티렌 및 이소프렌 및/또는 부타디엔 블록 공중합체로 구성되고, 중합체 아암의 제 2 세트가 삼차 부틸 메타크릴레이트 단독으로 또는 스티렌과 함께 구성되는 방법.

청구항 10.

제 1 또는 2 항에 있어서 단계 (a)는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 5 내지 60분동안 수행되고; 단계 (b)는 20℃ 내지 70℃의 온도에서 1 내지 60분 동안 수행되고; 단계 (d)는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 5 내지 60분동안 수행되고; 단계 (e)는 50℃ 내지 80℃의 온도에서 10 내지 60분동안 수행되는 방법.