(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 297/04

(45) 공고일자 2005년02월24일
(11) 등록번호 10-0453662
(24) 등록일자 2004년10월11일

(21) 출원번호	10-1997-0709490	(65) 공개번호	10-1999-0023020
(22) 출원일자	1997년12월17일	(43) 공개일자	1999년03월25일
번역문 제출일자	1997년12월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/001670	(87) 국제공개번호	WO 1997/40079
국제출원일자	1997년04월03일	국제공개일자	1997년10월30일

(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼,

(30) 우선권주장 196 15 533.9 1996년04월19일 독일(DE)

(73) 특허권자
바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자
크놀, 콘라트
독일 데-67069 루드빅샤펜 호스트-쇼르크-스트라쎄 184

가우제폴, 헤르만
독일 데-67112 무터쉬타트 메다르두스링 74

니스너, 노베르트
독일 데-67159 프리델샤임 불셔 호프 10

나에겔레, 파울
독일 데-67166 오터쉬타트 찬더스트라쎄 43

피셔, 볼프강
독일 데-67067 루드빅샤펜 린덴베르거 스트라쎄 4

(74) 대리인
김영
위혜숙

심사관 : 김장강

(54) 열가소성성형화합물

명세서

비닐방향족 화합물 (예를 들어, 스티렌) 및 디엔 (예를 들어, 부타디엔)의 블록 공중합체는 직렬로 배열되거나 또는 다른식으로 연결되는 복수개의 중합체 분자 세그먼트 (즉, 블록)의 공중합체이며, 다소 균일한 조성을 갖는다. 이들은 디엔 단량체의 구조 및 함량에 따라 전체적으로 -특정 온도에서- 탄성 또는 강성, 비탄성, 즉 전체로서 폴리디엔과 유사한 탄성 거동을 나타내어 예를 들어, SB 고무로서 중요하거나, 또는 투명한 내충격성 스티렌 중합체로서 거동한다. 강화 폴리스티렌 경우의 정의와 유사하게, 연질상으로서의 탄성 거동을 결정하는 잔기 및 경질상으로서의 경질 잔기 (순수한 폴리스티렌 분획)를 말하는 것이 일반적이다. SB 고무를 사용하기 위해서는 일반적인 디엔 중합체와 같은 방식으로 가황처리하여야 하며, 그로 인하여 이들의 용도가 크게 제한되고 가공처리 비용이 더욱 많이 들게 된다.

본 발명은 비닐방향족 화합물 및 디엔의 일반적으로 투명한 블록 공중합체에 관한 것이며, 이 블록 공중합체는 순수한 열가소성 방법에 의해 처리되어 탄성 거동 및 특정한 기계적 특성과 향상된 열적 특성을 가질 수 있다.

따라서 이와 관련하여 하기의 내용이 언급되어야 한다.

리빙 중합체를 생성하고 연쇄 말단에서 연쇄 분자가 성장하는 음이온 중합은 자발적인 연쇄 종결 또는 전이 반응의 부재하에 이론적으로 무한 시간 동안 살아있으며 (중합가능하게 잔존하며), 리빙 중합체와 1관능성 또는 다관능성 반응물과의 반응은 블록 공중합체를 합성하는데 있어서 다양한 가능성있는 방법으로서 공지되어 있으며, 물론 이 때 단량체의 선택이 한정되기는 하며, 실제로 비닐방향족 화합물의 블록 공중합체 즉, 한쪽은 스티렌 및 그의 유도체이고 다른 쪽은 디엔, 본질상 부타디엔 또는 이소프렌인 이들 블록 공중합체는 그 중요성이 증가되어 왔다. 블록 공중합체는 각각의 경우 단량체 원료가 실제적으로 소진된 후 단량체 또는 단량체들로 변화될 때까지 중합을 수행함으로써 얻어진다. 이 방법은 수 회 반복될 수 있다.

선형 블록 공중합체는 예를 들어, 미국 특허 제3,507,934호 및 동 제4,122,134호에 기재되어 있다. 스타 블록 공중합체는 예를 들어, 미국 특허 제4,086,298호, 동 제4,167,545호 및 동 제3,639,517호에 개시되어 있다.

이들 블록 공중합체의 특성 프로파일은 본질적으로 중합 디엔 단량체의 함량 즉, 폴리디엔 및 폴리스티렌 블록의 길이,배열 및 비율을 그 특징으로 한다. 더욱이, 상이한 블록들 사이의 전이 유형은 중요한 역할을 한다. 급격한(crisp) 전이 및 점진적(tapered) 전이의 영향 (단량체 변화가 갑작스러운가 또는 점진적인가에 따라 달라짐)은 DE-A1-4420 952호에 상세히 기재되어 있으므로, 더 상세한 설명은 본원에서 불필요하다.

점진적 블록 전이를 갖는 블록 공중합체에서 반복열 길이가 결코 랜덤하게 분포되지 않지만, 폴리스티렌 상과 비교하여 순수 디엔 상의 반복열 길이 및 그에 따른 부피비는 디엔 상쪽으로 편이된다는 것을 지적할 필요는 있다. 이것은 디엔 중합체의 열등한 특성이 가공처리 동안 재료 거동에 있어서 불필요하게 강하게 드러나는 단점을 갖는다.

특히, 35 wt% 보다 큰 디엔 함량을 갖는 물질은 이들의 특성 프로파일 (인성, 투명성, 기체 투과성) 때문에 주입 튜브, 주입 강하실(drip chamber) 및 신축 필름과 같은 의학적 적용에 적합할 것이고, 프로파일 압출, 사출 성형 또는 튜뷸러 필름 압출에 의해 처리될 수 있으며 이 때 매우 큰 난점이 존재하며, 이들은 산화방지제 및 자유 라디칼 수용체를 사용한 안정화에도 불구하고 매우 열에 민감하고 점착성이 있게 되는 경향이 있어 비용이 드는 첨가제 처리를 요한다. 블록킹 (필름 및 튜브의 롤에 대한 점착) 및 열등한 주형 이형성은 사출 성형에 의한 가공처리를 완전히 불가능하게 할 수도 있다.

따라서, 이와 관련하여 DE-A1-44 20 952호는 비닐방향족 단량체의 중합 단위를 갖고 경질상을 형성하는 1개 이상의 블록A 및(또는) 디엔 단량체를 함유하고 제1 탄성 (연질) 상을 형성하는 블록 B 및 비닐방향족 단량체 및 디엔의 중합 단위를 갖고 연질상 또는 추가의 연질 상을 형성하는 1개 이상의 탄성 블록 (B/A)로 구성되며, 블록 A의 유리 전이 온도 T_g는 25℃ 보다 높고 블록 (B/A)의 T_g는 25 ℃ 미만이며 블록 (B/A)에 대한 블록 A의 상 부피비는 총 블록 공중합체 중 경질상의 비율이 1 내지 40 vol%이고 디엔의 양이 50 wt% 보다 작도록 선택되는, 탄성 블록 공중합체의 제조를 제안하고 있다. 이 블록 공중합체는 점진적 블록 전이를 갖는, 이전에 공지된 블록 공중합체를 능가하는 상당한 진전을 이미 이루었다.

그러나, 35% 이하의 디엔 함량을 갖는 물질은 또한 특히 압출 동안 발생하는 연장된 열적 응력 및 전단 응력을 받을 때 겔 (올레핀적으로 불포화된 연쇄 요소를 통한 가교 결합)을 형성하려는 경향이 있다. 특히 필름의 제조에서, 겔 입자는 귀찮은 흠점으로서 나타날 수 있다. 가교결합하려는 경향은 특히, 폴리디엔 내에 존재하는 단쇄 분지 즉, >CH-CH=CH_2의화학식을 갖는 측쇄에 기인한다.

본 발명의 목적은 분자 구조를 적합하게 선택하여 거대한 공업 규모로 용이하게 생산될 수 있고, 낮은 디엔 함량으로 최대 인성을 가지며, 간단한 방법으로 특히 겔이 형성됨이 없이, 압출기 및 사출 성형기에서의 열가소성 물질과 같은 방식으로 제조될 수 있는 탄성 블록 공중합체를 얻는 것이다.

본 발명자들은 본 발명에 따라 이 목적이 일반적으로 만약 경질상 (블록 형태 A)을 형성하는 블록과 연질상을 형성하는 블록을 포함하는 비닐방향족 화합물/디엔 블록 공중합체에서, 연질상으로서의 순수한 폴리디엔 블록 (블록 형태 B)이 엄격히 랜덤한 구조를 갖는 디엔 및 비닐방향족 화합물 단위의 블록 (B/A)에 의해 대체되고, 폴리디엔의 1,2 결합의 상대적인 양은 1,2- 및 1,4-시스/트랜스-결합의 합을 기준으로 항상 약 12 내지 15% 미만인 경우 달성된다는 것을 드디어 발견하였다. 통계적인 평균으로서, 이 구조는 연쇄를 따라 균일 또는 불균일할 수 있다.

본 발명은 직접적으로, 비닐방향족 단량체의 중합 단위를 갖고 경질상을 형성하는 1개 이상의 블록 A 및 비닐방향족 단량체 및 디엔의 중합 단위를 갖고 연질상을 형성하는 1개 이상의 탄성 블록 (B/A)를 포함하며, 블록 A의 유리 전이 온도 T_g가 25 ℃ 보다 높고 블록 (B/A)의 T_g가 25 ℃ 미만이며, 블록 (B/A)에 대한 블록 A의 상 부피비가 전체 블록 공중합체 중경질상의 비율이 1 내지 40 vol%이고 디엔의 양이 50 wt% 보다 작도록 선택되며, 폴리디엔의 1,2 결합의 상대적 양이 1,2- 및 1,4-시스/트랜스-결합의 합을 기준으로 약 12 내지 15% 보다 작은 탄성 블록 공중합체에 관한 것이다.

비닐방향족 단량체는 바람직하게는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 1,1-디페닐에틸렌으로부터 선택되고 디엔은 부타디엔 및 이소프렌으로부터 선택된다.

만약 상기 변수내에서 연질상이 비닐방향족 화합물과 디엔과의 랜덤 공중합체로부터 형성된다면, 가교결합하려는 경향이 덜한 신규한 탄성 블록 공중합체가 얻어지며, 비닐방향족 화합물과 디엔과의 랜덤한 공중합체는 비극성 용매에서 가용성 칼륨염의 존재하에 중합에 의해 얻어진다. 가용성 칼륨염의 존재하에 시클로헥산에서 스티렌 및 부

타디엔의 랜덤 공중합은 에스. 디. 스미스 (S.D. Smith), 에이. 아쉬라프 (A. Ashraf) 등에 의한 문헌 (Polymer Preprints 34(2) (1993), 672, 및 35(2) (1994), 466)에 기재되어 있다. 칼륨 2,3-디메틸-3-펜타놀레이트 및 칼륨 3-에틸-3-펜타놀레이트는 가용성 칼륨염으로서 언급된다.

원칙적으로, DE-A1-44 20 952호에 기재된 바와 같이 고비율의 1,2 결합으로 극성 배위 용매를 첨가하므로써 랜덤 공중합체를 제조하는 것은 가능하다. 상기 문헌에 기재된 방법에 대해 본 발명에 따른 방법의 차이점은 디엔의 1,2- 내지 1,4 결합의 비율이 칼륨염을 첨가해도 변하지 않는다는 것이다. 예를 들어, 스티렌 및 부타디엔의 엄격한 랜덤 공중합에 요구되는 양의 칼륨염이 첨가될 때, 1,2-비닐 및 1,4-시스/트랜스 미세구조의 합을 기준으로 1,2-비닐 구조의 상대적인 비율은 15% 미만, 유리하게는 약 11 내지 12% 미만이 된다. 시클로헥산에서 부틸리튬으로 개시한 중합의 경우에는, 리튬 대 칼륨의 몰비는 약 10:1 내지 40:1이다. 만약 조성 구배 (즉, 본 발명의 관점에서 부타디엔으로부터 스티렌으로 다소 거침없이 변하는 조성)를 랜덤 블록에 따라 목적하는 경우 Li/K비가 40:1 보다 크도록 선택하여야하고, 스티렌으로부터 부타디엔으로의 구배의 경우에는 10:1 보다 작은 비율이 되도록 선택하여야 한다.

신규의 블록 공중합체는 예를 들어, (1) $(A-(B/A))_n$, (2) $(A-(B/A))_n-A$, (3) $(B/A)-(A-(B/A))_n$, (4) $X-[(A-(B/A))_n]_m+1$, (5) $X-[((B/A)-A)_n]_m+1$, (6) $X-[(A-(B/A))_n-A]_m+1$, (7) $X-[((B/A)-A)_n,-(B/A)]_m+1$, (8) $Y-[(A-(B/A))_n]_m+1$, (9) $Y-[((B/A)-A)_n]_m+1$, (10) $Y-[(A-(B/A))_n-A]_m+1$, 및 (11) $Y-[((B/A)-A)_n-(B/A)]_m+1$ 중 어느 하나에 의해 나타낼 수 있다. 식 중, A는 비닐방향족 화합물 블록이고, (B/A)는 연질상 즉, 랜덤 디엔 및 비닐방향족 화합물 단위를 포함하는 블록이며, X는 n-관능성 개시제의 라디칼이고, Y는 m-관능성 커플링제의 라디칼이며, m 및 n은 1 내지 10의 자연수이다.

바람직한 블록 공중합체는 A-(B/A)-A, $X-[-(B/A)-A]_2$ 및 $Y-[-(B/A)-A]_2$ (약어의 의미는 상기 참조)중의 하나이고, 특히 바람직한 블록 공중합체는 이들의 연질상이, 상이한 조성을 갖거나, 또는 개별 블록 (B/A) 중 블록의 비닐방향족 화합물/디엔 비율이 조성 구배 $(B/A)_{p1} << (B/A)_{p2} << (B/A)_{p3}$ ……가 각각의 세그먼트 (부분-블록)에서 발생하는 방식으로 변하고, 각각의부분-블록의 유리 전이 온도 T_g는 25℃ 미만인, 블록 (12) $(B/A)_1-(B/A)_2$, (13) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_1$, 및 (14) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$으로 세분화되는 블록 공중합체이다. 블록 (B/A)내에 예를 들어, p 개의 반복 세그먼트(부분-블록)(여기서 단량체 조성은 다르다)를 갖는 블록 공중합체는 단량체들을 p 회 (portions) 첨가함으로써 형성될 수 있으며 이때 p는 2 내지 10의 정수이다 (또한 하기 실시예 참조). 한번에 약간씩 첨가하는 것은 예를 들어, 반응 혼합물에서 열 평형을 조절하는데 도움을 줄 수 있다.

각각 분자당 상이한 분자량을 갖는 복수개의 블록 (B/A) 및(또는) A를 갖는 블록 공중합체도 마찬가지로 바람직하다.

중요한 모든 것은 탄성 블록 공중합체가 형성되는 것이므로, 오직 비닐방향족 화합물 단위로 이루어진 블록 A가 블록 B로 대체되는 것이 또한 가능하다. 이러한 공중합체는 예를 들어, (15) B-(B/A), (16) (B/A)-B-(B/A), (17) $(B/A)_1-B-(B/A)_2$ 또는 (18) $B[(B/A)_1-(B/A)]_2$의 구조를 가질 수 있다.

신규한 블록 공중합체는 예를 들어, 필름, 발포체, 열형성 성형, 사출 성형 또는 압출 프로파일과 같은 열가소성 물질을처리하는 통상적인 방법에 의해 탄성 형상품을 제조하는 데 매우 적합하다.

본 발명의 목적을 위해, 바람직한 비닐방향족 화합물은 스티렌이고, 더 바람직하게는 *α*-메틸스티렌과 비닐톨루엔 및 이들 화합물의 혼합물이다. 바람직한 디엔은 부타디엔 및 이소프렌이고, 더 바람직하게는 피페릴렌, 1-페닐부타디엔 및 이들 화합물의 혼합물이다.

특히 바람직한 단량체 조합은 부타디엔 및 스티렌을 포함한다. 하기 언급될 모든 중량 및 부피는 이 조합을 기준으로 하며, 스티렌 및 부타디엔의 기술적 등가물이 사용되는 경우에는, 데이타를 적합하게 변환시키는 것이 요구될 수 있다.

(B/A) 블록은 예를 들어, 스티렌 75 내지 40 wt% 및 부타디엔 25 내지 60 wt%로 이루어진다. 특히 바람직하게는, 연질 블록은 부타디엔 함량이 35 내지 70 wt%이고 스티렌 함량이 65 내지 30 wt%이다.

단량체 조합 스티렌/부타디엔의 경우, 총 블록 공중합체 중 디엔의 중량은 15 내지 65 wt%이고, 따라서 비닐방향족 성분의 중량은 85 내지 35 wt%이다. 디엔 25 내지 60 wt% 및 비닐방향족 화합물 75 내지 40 wt%를 포함하는 단량체 조성을 갖는 부타디엔/스티렌 블록 공중합체가 특히 바람직하다.

블록 중합체는 비극성 용매 중에서 음이온 중합에 의해 제조되며, 개시는 유기금속 화합물에 의해 영향받는다. 알칼리금속 화합물 특히, 리튬이 바람직하다. 개시제의 예로는 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬 및 tert-부틸리튬이 있다. 유기금속 화합물은 화학적으로 불활성인 탄화수소 중의 용액으로서 첨가된다. 투여량은 중합체의 목표 분자량에 따라 달라지지만, 대체로 단량체를 기준으로 0.002 내지 5 mol%이다. 바람직하게 사용되는 용매로는시클로헥산 및 메틸시클로헥산과 같은 지방족 탄화수소가 있다.

본 발명에 따라, 블록이 동시에 비닐방향족 화합물 및 디엔을 함유하는 블록 공중합체의 랜덤 블록은 가용성 칼륨염 특히, 칼륨 알콜레이트를 첨가하여 제조된다. 칼륨염은 리튬-카르보음이온 이온쌍과의 금속 교환을 겪으며, 칼륨 카르보음 이온이 형성되어 바람직하게는 스티렌과의 부가 반응을 겪는데 반해, 리튬 카르보음이온은 바람직하게는 부타디엔과의 부가 반응을 겪는 것으로 믿어진다. 칼륨 카르보음이온이 사실상 더욱 반응성이 있으므로, 작은 분율 즉, 1/10 내지 1/40은 우세한 리튬 카르보음이온과 함께 평균적으로, 스티렌 및 부타디엔의 혼입을 동등하게 가능성 있게 만들기에 충분하다. 더더욱, 금속 교환이 리빙 연쇄들 사이 및 리빙 연쇄와 용해된 염 사이에서 중합이 진행

되는 동안 빈번히 발생하여 동일한 연쇄가 바람직하게는 한 쪽으로 스티렌과의 부가 반응이 일어나고, 이 때 다른 쪽으로 부타디엔과의 부가 반응이 일어나는 것으로 믿어진다. 결과적으로, 공중합 변수들은 스티렌 및 부타디엔에 대해 사실상 동일하다. 특히, 적합한 칼륨염은 칼륨 알콜레이트, 이 경우에 특히 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 3차 알콜레이트이다. 전형적으로 상응하는 알콜은 예를 들어, 3-에틸-3-펜탄올 및 2,3-디메틸-3-펜탄올이다. 테트라히드롤리날룰 (3,7-디메틸-3-옥탄올)은 특별히 적합한 것으로 입증되었다. 칼륨 알콜레이트에 추가하여, 금속 알킬에 대해 불활성인 다른 칼륨염들도 원칙적으로 적합하다. 이들의 예로는 디알킬 칼륨 아미드, 알킬화 디아릴 칼륨 아미드, 알킬 티올레이트 및 알킬화 아릴 티올레이트가 있다.

칼륨염이 반응 매개물에 첨가되는 시점은 중요하다. 일반적으로, 적어도 용매의 일부 및 제1 블록을 위한 단량체를 초기에 반응 용기내로 취한다. 칼륨염이 미량의 양성자성 불순물에 의해서 적어도 부분적으로 KOH 및 알콜로 가수분해될 때 칼륨염을 첨가하는 것은 권장하고 싶지 않다. 이어서, 칼륨 이온은 중합에 대해 비가역적으로 불활성화된다. 따라서, 칼륨염이 첨가되기 전에 리튬 오르가닐이 먼저 첨가되어 혼합되어야 한다. 만약 제1 블록이 단독중합체라면, 랜덤 블록의 중합 직전에 칼륨염을 첨가하는 것이 적합하다.

칼륨 알콜레이트는 과량의 칼륨-나트륨 합금의 존재하에 시클로헥산 용액을 교반하여 상응하는 알콜로부터 용이하게 제조될 수 있다. 25 ℃에서 24시간 후에 수소의 이전 및 반응이 완결된다. 그러나, 반응은 또한 80 ℃에서 환류에 의해 수시간까지 단축될 수 있다. 대안의 반응은 데칼린 또는 에틸벤젠과 같은 고비점 불활성 용매의 존재하에 알콜에 조금 과량의 칼륨 메틸레이트, 칼륨 에틸레이트 또는 칼륨 tert-부틸레이트를 첨가하고, 저비점 알콜, 이 경우 메탄올, 에탄올, 또는 tert-부탄올을 증류제거시키고, 잔류물을 시클로헥산으로 희석하며, 과량의 약간 가용성인 알콜레이트로부터 용액을 여과하는 것을 포함한다.

칼륨 화합물의 첨가 결과로써, 디엔의 1,2 및 1,4 결합의 합의 비율로서의 1,2 결합의 비율은 일반적으로 11 내지 9%에 이른다. 비교하자면, DE-A1-44 20 952 호에 따른 루이스 염기가 사용된다면, 디엔 단위의 1,2 및 1,4 결합의 비율은 각각의 경우 중합된 디엔 단위의 총량을 기준으로 예를 들어, 1,2 결합이 15 내지 40%, 1,4 결합이 85 내지 60%에 이른다.

중합 온도는 0 내지 130 ℃, 바람직하게는 30 내지 100 ℃일 수 있다.

고체내에서 연질상의 부피량은 기계적 특성에 대해 결정적으로 중요하다. 본 발명에 따르면 디엔 및 비닐방향족 화합물 배열로 이루어진 연질상의 부피량은 60 내지 95 vol%, 바람직하게는 70 내지 90 vol%, 특히 바람직하게는 80 내지 90vol%이다. 비닐방향족 단량체로부터 형성된 블록 A는 따라서 5 내지 40 vol%, 바람직하게는 10 내지 30 vol%, 특히 바람직하게는 10 내지 20 vol%의 부피비를 갖는 경질상을 형성한다.

비닐방향족 화합물 및 디엔의 상술된 비율, 유리 전이 온도의 신규한 범위로부터 초래된 상 부피 및 조성의 상술된 한계들 사이에 완전한 일치가 이루어지지 않는다는 것이 지적되야만 하는데, 이는 이들이 각각의 경우 10 단위로 사사오입한 수치값이기 때문이다. 오히려, 이런 관계성은 단지 우연일 수 있다.

두 상들간의 부피량은 고-대비 전자 현미경 또는 고체상 NMR 분광기에 의해 측정될 수 있다. 비닐방향족 화합물 블록의 양은 폴리디엔 분획의 오스뮴 분해 후에 침전 및 칭량에 의해 결정될 수 있다. 중합체의 추가 상 비율은 각각의 경우에 완전한 중합이 허용된다면, 사용된 단량체의 양으로부터 계산될 수도 있다.

본 발명의 목적을 위해, 블록 공중합체는 스티렌/부타디엔 조합물에 대해 25 내지 70 wt%인, (B/A) 블록으로부터 형성된 연질상의 디엔 단위의 분율 및 연질상의 백분율로서의 부피 분율의 지수에 의해 명백히 정의된다.

유리 전이 온도 (T_g)는 블록 공중합체의 연질 블록에 비닐방향족 화합물의 랜덤 혼입 및 중합 동안의 칼륨 알콜레이트의 사용에 의해 영향받는다. 유리 전이 온도는 -50 내지 + 25 ℃, 바람직하게는 -50 내지 + 5 ℃가 전형적이다. 신규한 칼륨에 의해 촉매된 랜덤 공중합체의 경우에는 유리 전이 온도가 루이스 염기에 의해 촉매된 상응하는 생성물의 경우 보다 평균적으로 2 내지 5 ℃ 낮은데, 이는 후자가 더 높은 1,2-부타디엔 결합 비율을 갖기 때문이다. 1,2-폴리부타디엔은 1,4-폴리부타디엔 보다 70 내지 90 ℃ 더 높은 유리 전이 온도를 갖는다.

블록 A의 분자량은 일반적으로 1,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 3,000 내지 80,000 g/mol이다. 분자내에서 A 블록은 상이한 분자량을 가질 수 있다.

블록 (B/A)의 분자량은 일반적으로 2,000 내지 250,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 150,000 g/mol이다.

블록 A의 경우에서처럼, 블록 (B/A)인 경우도 분자내에서 상이한 분자량을 가질 수 있다.

커플링 중심 X는 리빙 음이온 연쇄 말단과 2관능성 또는 다관능성 커플링제와의 반응에 의해 형성된다. 이런 화합물의 예는 미국 특허 제3,985,830호, 동 제3,280,084호, 동 제3,637,554호 및 동 제4,091,053호에 기재되어 있다. 예를 들어, 에폭시화된 아마인유 또는 대두유와 같은 에폭시화된 글리세리드가 바람직하게 사용되고, 디비닐벤젠도 적합하다. 디클로로디알킬실란, 테레프탈알데히드와 같은 디알데히드 및 에틸 포르메이트 또는 에틸 벤조에이트와 같은 에스테르는 2량체화에 특히 적합하다.

바람직한 중합체 구조는 랜덤 블록 (B/A) 자체가 교대로 블록 (B_1/A_1)-(B_2/A_2)-(B_3/A_3)-……으로 세분화될 수 있는 A-(B/A)-A, X-[-(B/A)-A] $_2$ 및 Y-[-(B/A)-A]$_2$이다. 랜덤 블록은 바람직하게는 2 내지 15, 특히 바람직하게는 3 내지 10의 랜덤 부분-블록으로 구성된다. 랜덤 블록 (B/A)의 매우 수 많은 부분-블록 B_n/A_n으로의 세분은 전체로서의 (B/A) 블록이 부분-블록 B_n/A_n내에서 조성이 연속적으로 변하는 (구배) 경우에 조차 사실상 완전한 랜덤

중합체와 같이 거동하는 중대한 잇점을 갖지만, 실제 조건에서의 음이온 중합에서 피하는 것은 어렵다(하기 참조). 따라서 칼륨 알콜레이트의 이론상의 양보다 적게 첨가하는 것이 유용하다. 높은 디엔 함량이 부분-블록의 더 많은 또는 더 적은 비율에 제공될 수 있다. 이렇게 함으로써 상기 중합체는 인성(toughness)을 일정부분 유지하여, 우세한 (B/A) 블록의 유리 전이 온도 미만에서도 완전히 부서지지(brittle) 않게 된다.

신규한 블록 공중합체는 연질 PVC의 특성 스펙트럼과 매우 유사한 특성 스펙트럼을 갖지만, 이동가능한 저분자량 가소체가 전혀 없는 상태에서 제조될 수 있다. 일반적인 처리 조건 (180 내지 220 ℃)하에서 이들은 가교결합에 대해 안정하다. 신규한 중합체의 가교결합에 대한 우수한 안정성은 레오그래피에 의해 명백히 입증될 수 있다. 실험적 구성은 MVR 측정의 구성에 대응한다. 일정한 용융 흐름 속도에서, 시간의 함수로서의 압력의 증가가 기록된다. 신규한 중합체는 250 ℃에서 20분 후에도 압력의 증가를 보이지 않고 평활한 용융 압출물을 제공하는데 반하여, 같은 조건하에서 DE-A1-44 20 952호에따라 THF를 사용하여 생성된 비교 시료는 3배의 압력을 나타내고 그 압출물은 전형적인 가교결합인 미늘 와이어 외양을 갖는다.

신규한 블록 공중합체는 2,000[㎤·100 mm/㎡·d·bar] 보다 큰 높은 산소 투과율 PO 및 10 [g 100 mm/㎡·d·bar] 보다큰 수증기 투과율 PW에 의해 더더욱 구별되고, 여기서 PO는 1일당 분압차 1 bar 당 표준 두께 100 mm를 갖는 필름 1 ㎡를 통과하는 산소의 ㎤ 단위의 양이며, PW는 1 일당 분압차 1 bar 당 표준 두께 100 mm를 갖는 필름 1 ㎡를 통과하는 수증기의 g 단위의 양이다.

열가소성 탄성체의 경우에 관찰되는 변형에 대한 높은 복원력, 높은 투명도(층 두께 10 mm에서 90% 보다 큼), 120 ℃ 보다 낮은 저용접 온도, 넓은 용접 범위(5 ℃가 넘음) 및 중간 정도의 점착성으로 인해 신규한 블록 공중합체는 고 투명도 및 인성을 가져야하는 신축 필름, 주입 튜브 및 다른 압출된, 사출 성형된, 열형성되거나 또는 취입 마무리된 품목의 제조, 특히 의학 분야용의 출발 물질로서 적합하게 된다.

중합은 복수개의 단계를 거쳐 수행되고, 1관능성 개시일 경우에는 예를 들어, 경질 블록 A의 제조와 함께 시작된다. 단량체의 일부분은 초기에 반응기내에 도입되고 개시제를 첨가함으로써 중합이 개시된다. 단량체 및 개시제 투여량으로부터 계산될 수 있는 한정된 연쇄 구조를 달성하기 위해, 이 공정을 제2 단량체의 첨가전에 높은 전환률 (99% 이상)로 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 이것이 절대적 필요조건은 아니다.

단량체 첨가의 순서는 선택된 블록 구조에 따라 달라진다. 1관능성 개시의 경우, 예를 들어, 비닐방향족 화합물은 초기에 취해지든지 또는 직접 계량, 투입된다. 이어서 칼륨 알콜레이트의 시클로헥산 용액이 첨가된다. 이어서 디엔 및 비닐방향족 화합물은 가능한 동시에 첨가되어야 한다. 이 첨가는 예를 들어, 열 제거를 용이하게 하기 위해 여러 부분으로 나누어 수행될 수 있다. 블록 (B/A)의 랜덤 구조 및 조성은 비닐방향족 화합물에 대한 디엔의 비율, 칼륨염의 농도 및 온도에 의해 결정된다. 본 발명에 따르면, 디엔의 중량은 비닐방향족 화합물을 포함하는 총량에 대해 25 내지 70 wt%이다. 이어서 블록 A는 비닐방향족 화합물을 첨가하여 중합될 수 있다. 대신에, 요구되는 중합 블록은 커플링 반응에 의해 서로 결합될 수도 있다. 2관능성 개시의 경우에는 (B/A) 블록이 최초로 합성되고 이어서 A 블록이 합성된다.

추가 마무리는 통상적인 방법으로 수행된다. 이는 교반 중합기내에서 수행하고 카르보음이온을 이소프로판올과 같은 알콜로서 양성자화하며, CO_2/물을 사용하여 통상의 방법으로 추가 마무리에 앞서 혼합물을 약산성으로 만들고, 중합체를 산화 방지제 및 자유 라디칼 수용체 (트리스노닐페닐 포스파이트 (TNPP) 또는 알파-토코페롤 (비타민 E 또는 상표명 이르가녹스 (Irganox) 1076 또는 이르가녹스 3052로 입수가능한 생성물)과 같은 상업적 생성물)로서 안정화시키며, 통상적인 방법으로 용매를 제거하고 압출 및 과립화를 수행하는 것이 바람직하다. 과립들은 다른 고무 등급의 경우와 같이, 아크라왁스 (Acrawax (등록상표)), 베스퀘어 (Besquare (등록상표)) 또는 에어로질 (Aerosil (등록상표))과 같은 블록킹 방지제를 사용하여 점착으로부터 보호될 수 있다.

실시예

각각의 실시예에서, 크로스-아암 (cross-arm) 교반기가 장착된 동시에 가열 및 냉각이 가능한 50 리터 스테인레스 스틸오토클레이브를 질소로 플러쉬하고 시클로헥산 중 1:1 몰비의 sec-부틸리튬 및 1,1-디페닐에틸렌의 용액을 끓여 세정시키고 건조하므로써 준비하였다.

이어서 시클로헥산 22.8 ℓ를 각각의 경우에 도입하고 하기 표 1에 나타낸 양의 개시제, 단량체 및 칼륨 알콜레이트를 첨가하였다. 중합 기간 및 시작 및 최종 온도 TI 및 TF도 언급하며, 단량체 공급 기간은 항상 중합 기간에 비해 작았다.

반응 혼합물의 온도를 반응기 재킷을 가열 또는 냉각시켜 조절하였다. 반응의 종결 (단량체의 소모) 후에, 실시예 1 내지 7 및 비교실험에서 에탄올, 실시예 8에서는 에틸 포르메이트, 실시예 9에서는 에폭시화된 아마인유를 사용하여 색이 사라질 때까지 적정하거나, 또는 실시예 11 및 12에서는 미황색이 나타날 때까지 적정하였고, 혼합물을 1.5배 과량의 포름산으로 산화시켰다. 마지막으로, 상업용 안정화제 (이르가녹스 (등록상표) 3052; 시바-가이기/바젤 (Ciba-Geigy/Basle)) 34 g 및 트리스노닐페닐 포스파이트 82 g을 첨가하였다.

이 용액을 탈휘발화 압출기 (탈휘발화 전방 및 후방으로 3개의 돔 (dome)을 가짐)에서 200 ℃에서 마무리하였고 과립화를수행하였다. 아크라왁스 (등록상표) 10 g을 외부 윤활유로서 유체 혼합기내의 과립에 첨가하였다.

기계적 측정을 위해, 2 mm 두께의 시트를 압축 성형에 의해 제조하였고 (200 ℃, 3분) 표준 시험 표본을 천공하였다.

표 1.

선형 S-SB-S 블록 공중합체 및 스타 블록 공중합체의 중합 및 분석 (실시예 9; 표 1a)

실시예 번호	1	2	3	4	5	6
s-BuLi [mmol]	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3
스티렌 1 [g]	1048	1048	1048	1048	1048	1048
T_I/T_F [℃]	40/70	40/70	40/70	40/70	40/70	40/70
시간 [분]	30	30	30	30	30	30
K염 [mmol]	1.09	2.18	3.27	4.37	6.55	8.73
Li:K 비율	80:1	40:1	26.7:1	20:1	13.3:1	10:1
부타디엔 1 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
스티렌 2 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	52/75	52/75	52/75	52/75	52/75	52/75
시간 [분]	13	13	13	13	13	13
부타디엔 2 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
스티렌 3 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	55/76	55/76	55/76	55/76	55/76	55/76
시간 [분]	13	13	13	13	13	13
부타디엔 3 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
스티렌 4 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	54/75	54/75	54/75	54/75	54/75	54/75
시간 [분]	17	17	17	17	17	17
스티렌 5 [g]	1148	1148	1148	1148	1148	1148
T_I/T_F [℃]	70/72	70/72	70/72	70/72	70/72	70/72
시간 [분]	40	40	40	40	40	40
M_n [g/mol.10^{-3}]	130	136	134	131	131	132
M_p [g/mol.10^{-3}]	155	156	155	150	150	155
M_w[g/mol.10^{-3}]	162	169	172	166	173	186
$T_{g.1}$ [℃][a]	-72/-30	-50/0	-48/0	-45/0	-40/-5	-40/-5
$T_{g.2}$ [℃][b]	30/89	50/90	50/90	50/90	50/90	50/90
a), b)는 각 경우에 상술된 범위를 넘어 연장되고 아마도 화학적으로 상이한 중합체 영역에 할당될 수 있는 2개의 유리 전이 단계임.						

표 1a.

실시예/비교예	7	8	9	비교예
s-BuLi [mmol]	87.3	174.6	261.9	87.3
스티렌 1 [g]	1048	2096	2096	1048
T_I/T_F [℃]	40/70	30/75	30/75	40/70
시간 [분]	30	25	20	30
K염 [mmol]	17.46	4.37	4.37	42 ㎖ THF
Li: K 비율	5:1	20:1	20:1	(K염 대신)
부타디엔 1 [g]	1172	1172	1172	1172
스티렌 2 [g]	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	52/75	52/75	52/75	52/78
시간 [분]	13	10	10	11
부타디엔 2 [g]	1172	1172	1172	1172
스티렌 3 [g]	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	55/76	50/71	50/72	55/77
시간 [분]	13	10	10	12
부타디엔 3 [g]	1172	1172	1172	1172
스티렌 4 [g]	1477	1477	1477	1477
T_I/T_F [℃]	54/75	50/70	50/71	54/76
시간 [분]	17	14	12	15
스티렌 5 [g]	1148	-	-	1148
T_I/T_F [℃]	70/72			65/67
시간 [분]	40			30
커플링제 [g]	-	6.46[c)]	21.34[d)]	-
M_n [g/mol.10^{-3}]	124	121	90	117
M_p [g/mol.10^{-3}]	147	151	-	159
M_w[g/mol.10^{-3}]	174	150	175	181
$T_{g.1}$ [℃][a)]	-40/-5	-45/0	-45/0	-32/-2
$T_{g.2}$ [℃][b)]	50-90	50-90	50-90	50-90
a), c) 상기 참조. c) 에틸 포르메이트, d) 헨켈 (Henkel)사로부터의 에데놀 (Edenol (등록상표)) B 316				

표 2.

기계적 특성 (모든 수치는 [N/㎟]단위임)

실시예 번호	1	2	3	4	5	6
항복 응력	4.8	2.2	1.8	1.50	1.35	1.42
파단 응력	25.5	25.1	23.3	21.3	21.5	20.2
파단 응력 (%)	718	750	767	803	840	865
응력 200 %	4.5	4.0	3.5	2.9	2.7	2.7
응력 400 %	10.5	8.7	7.6	6.4	5.8	5.5
응력 600 %	18.1	15.3	13.5	11.3	10.5	9.8

실시예/비교예	7	8	9	비교예
항복 응력	1.56	1.51	1.42	1.39
파단 응력	16.4	20.2	18.5	20.4
파단 신도 (%)	738	880	832	851
응력 200 %	3.1	2.6	2.5	2.7
응력 400 %	6.9	5.4	5.2	5.6
응력 600 %	11.6	9.7	9.4	10.2

표 3.

250℃에서의 레오그래피 측정 (열 안정성 결정)

시간 [분]	실시 4 압력 [bar]	비교 실험 압력 [bar]
0	9	10
10	9.5	21
20	10	38
30	14.5	80
40	20	측정 범위 초과

레오그래피 측정은 패트페르트 (Goettfert)사로부터의 MFI 장치에서 수행하였다. 선택된 온도에서 시료의 증가하는 가교결합의 척도인 압력 증가는 일정한 유동에서 모니터하였다. 재료는 또한 얇은 필름에 특히 적합하기 때문에, 극도로 낮은 겔 함량, 즉 예를 들어, 200 내지 220 ℃의 처리 온도에서 가교결합하려는 경향이 거의 없는 것이 중요하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비닐방향족 단량체의 중합 단위를 가지며, 경질상을 형성하는 1개 이상의 블록 A, 그리고 비닐방향족 단량체와 디엔의 중합 단위를 가지며, 연질상을 형성하는 1개 이상의 탄성 블록 (B/A)를 포함하며, 여기서 블록 A의 유리 전이 온도 T_g는 25 ℃보다 높고, 블록 (B/A)의 유리 전이 온도 T_g는 25 ℃ 미만이며, 블록 (B/A)에 대한 블록 A의 상 부피비는 총 블록 공중합체 중 경질상의 비율이 1 내지 40 vol%이고, 디엔의 양이 50 wt% 미만이 되도록 선택되며, 폴리디엔의 1,2 결합의 상대적 양은 1,2- 및 1,4-시스/트랜스 결합의 합을 기준으로 하여 15% 미만인 탄성 블록 공중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리디엔의 1,2 결합의 상대적 양이 12% 미만인 블록 공중합체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 경질상의 T_g가 50 ℃ 보다 높고, 연질상의 T_g가 5 ℃ 미만인 블록 공중합체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 비닐방향족 단량체가 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 1,1-디페닐에틸렌으로부터 선택되고, 디엔이 부타디엔 및 이소프렌으로부터 선택된 블록 공중합체.

청구항 5.

제1항에 있어서, B/A 블록의 분자량이 2,000 내지 250,000 [g/mol]이고, A 블록의 분자량이 1,000 내지 200,00 [g/mol]인 블록 공중합체.

청구항 6.

제1항에 있어서, 디엔 25 내지 60 wt% 및 비닐방향족 화합물 75 내지 40 wt%를 포함하는 단량체 조성을 갖는 블록 공중합체.

청구항 7.

제6항에 있어서, 스티렌 75 내지 40 wt% 및 부타디엔 25 내지 60 wt%를 포함하는 총 단량체 조성을 갖는 블록 공중합체.

청구항 8.

제1항에 있어서, 연질 블록 (B/A)가 35 내지 70 wt%의 부타디엔 함량 및 65 내지 30 wt%의 스티렌 함량을 갖는 것인 블록 공중합체.

청구항 9.

제1항에 있어서, 연질상 (B/A)가 비닐방향족 화합물 및 디엔의 랜덤 공중합체인 블록 공중합체.

청구항 10.

제1항에 있어서, 화학식 (1) $(A-(B/A))_n$, (2) $(A-(B/A))_n-A$, (3) $(B/A)-(A-(B/A))_n$, (4) $X-[(A-(B/A))_n]_m+1$, (5) $X-[((B/A)-A)_n]_m+1$, (6) $X-[(A-(B/A))_n-A]_m+1$, (7) $X-[((B/A)-A)_n,-(B/A)]_m+1$, (8) $Y-[(A-(B/A)_n]_m+1$, (9) $Y-[((B/A)-A)_n]_m+1$, (10) $Y-[(A-(B/A))_n-A]_m+1$, 및 (11) $Y-[((B/A)-A)_n-(B/A)]_m+1$ 중 어느 하나를 갖는 블록 공중합체.

식 중, A는 비닐방향족 화합물 블록이고, (B/A)는 랜덤하게 디엔 및 비닐방향족 화합물 단위로 이루어진 블록이며, X는 n-관능성 개시제의 라디칼이고, Y는 m-관능성 커플링제의 라디칼이며, m 및 n은 1 내지 10의 자연수이다.

청구항 11.

제1항에 있어서, 화학식 A-(B/A)-A, $X-[-(B/A)-A]_2$ 및 $Y-[-(B/A)-A]_2$ 중 어느 하나를 갖는 블록 공중합체.

청구항 12.

제1항에 있어서, 연질상 (B/A)가 각각 화학식이 (12) $(B/A)_1-(B/A)_2$, (13) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_1$, 및 (14) $(B/A)_1-(B/A)_2-(B/A)_3$인 복수개의 블록으로 세분화되며 이 블록들은 제1항의 범위내의 상이한 조성을 갖는 블록 공중합체.

청구항 13.

제1항에 있어서, 복수개의 블록 (B/A)가 존재하고, 개별 블록 (B/A)에서 비닐방향족 화합물/디엔의 비율이 상이한 블록 공중합체.

청구항 14.

제1항에 있어서, 단량체들을 p 회(p는 2 내지 10의 정수임) 첨가함으로써 형성된, 블록 (B/A)내에 단량체 조성이 다른 p 개의 반복 세그먼트 (부분-블록)가 존재하는 블록 공중합체.

청구항 15.

제14항에 있어서, 블록내의 조성이 제1항의 한계내에서 조성 구배 $(B/A)_{p1} << (B/A)_{p2} << (B/A)_{p3}$ ……이 각 세그먼트 (부분 블록)에서 발생하는 방식으로 변화하고, 각 부분-블록의 유리 전이 온도 T_g가 25 ℃ 미만인 블록 공중합체.

청구항 16.

제1항에 있어서, 각각 1 분자당 상이한 분자량을 갖는 복수개의 블록 (B/A) 또는 A가 존재하는 블록 공중합체.

청구항 17.

적어도 연질상 (B/A)의 중합을 가용성 칼륨염의 존재하에 수행하는, 비극성 용매 중 리튬 알킬에 의한 음이온 중합에 의해 제1항 기재의 블록 공중합체를 제조하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 사용되는 칼륨염이 탄소 원자수 7 이상의 3차 알콜의 칼륨 알콜레이트인 방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 사용되는 가용성 칼륨염이 칼륨 2,3-디메틸-3-펜탄올레이트, 칼륨 3,7-디메틸-3-옥탄올레이트 또는 칼륨 3-에틸-3-펜탄올레이트인 방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 리튬 대 칼륨의 몰비가 10:1 내지 40:1인 방법.

청구항 21.

제17항에 있어서, 블록 (B/A)에 따른 조성 구배를 달성하기 위해, 리튬 대 칼륨의 몰비를 40:1 보다 크게 또는 10:1 보다 작게 선택하는 방법.

청구항 22.

제17항에 있어서, 칼륨염을 랜덤 블록의 중합 직전에 첨가하고, 필요한 경우 1차 (추가) 리튬 오르가닐에 이어서 칼륨염을 추가하는 방법.

청구항 23.

제1항 기재의블록 공중합체로 제조한 필름, 발포체, 열형성품, 사출 성형품 또는 압출 프로파일 형태의 성형품.

요약

스티렌 단량체로 구성되는 1개 이상의 경질 블록 A 및 스티렌 단량체 및 디엔으로 구성되는 1개 이상의 탄성 블록 (B/A)로 이루어지고, 여기서 블록 A의 유리 전이 온도 T_g는 25 ℃ 보다 높고 블록 B/A의 유리 전이 온도 T_g는 25 ℃ 미만이며, 블록 A와 블록 B/A 사이의 상 부피비는 전체 블록 공중합체 중 경질상의 비율이 1 내지 40 vol%이고, 디엔의 중량비가 50 wt%미만인 고무-탄성 블록 공중합체가 개시되어 있다. 폴리디엔의 1,2 결합의 상대적인 비율은 1,2 및 1,4 시스/트랜스 결합의 합에 대해 15% 미만이다. 가용성 칼륨염의 존재하에 비극성 용매 중에서 리튬 알킬에 의한 음이온 중합에 의해 이들을 제조하는 방법, 및 성형품 제조를 위한 이들의 용도도 개시되어 있다.