

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08F 36/04
C08F 4/46

(11) 공개번호 10-2004-0104575
(43) 공개일자 2004년12월10일

(21) 출원번호	10-2004-7016883		
(22) 출원일자	2004년10월21일		
번역문 제출일자	2004년10월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2003/003900	(87) 국제공개번호	WO 2003/091296
(86) 국제출원출원일자	2003년04월15일	(87) 국제공개일자	2003년11월06일

(30) 우선권주장 10218161.6 2002년04월23일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 데스보이스, 필립
독일 67487 마이카머 이멘가르텐스트라쎄 31에이

 쉐이드, 크리스티안
독일 67063 루드빅샤펜 코페르니쿠스스트라쎄 107

 데페옥스, 알라인
프랑스 에프-33000 보르데옥스 뤼 조지스 만델 70

 메노레트, 스테판
프랑스 에프-33800 보르데옥스 뤼 제이. 메트 12

 데미터, 쥐르겐
독일 67069 루드빅샤펜 브루데베그 25

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 개시제 조성물 및 음이온 중합 방법

요약

본 발명은 LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 유기알루미늄 화합물을 포함하는 개시제 조성물 및 음이온 중합 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 개시제 조성물을 사용하는 스티롤 또는 디에닐 단량체의 음이온 중합 방법에 관한 것이다.

색인어

음이온 중합, 개시제 조성물, 알칼리금속 수소화물, 오르가닐알루미늄 화합물.

명세서

기술분야

본 발명은 LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는, 음이온 중합을 위한 개시제 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 개시제 조성물의 제조 방법, 및 개시제 조성물 존재 하의 스티렌 단량체 또는 디엔 단량체의 음이온 단일중합 또는 공중합 방법과, 개시제 조성물의 중합체를 제조하기 위한 용도에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은 이 방법에 의해 제조할 수 있는 중합체, 이들의 성형물, 필름, 섬유 또는 발포물을 제조하기 위한 용도, 및 중합체로부터 제조된 성형물, 필름, 섬유, 및 발포물에 관한 것이다.

배경기술

음이온 중합은 매우 신속하게 진행되며, 발생하는 상당한 양의 열은 공업적 규모에 대한 조절을 어렵게 한다. 중합 온도를 저하시키면, 특히 농축 용액에서 점도가 과도하게 상승된다. 개시제 농도를 감소시키면, 형성되는 중합체의 분자량이 상승된다. 단량체의 적절한 희석을 통해 반응을 조절하는 것은 보다 많은 양의 용매를 필요로 하고 낮은 공간-시간 수율을 야기한다.

그러므로, 중합 속도에 영향을 미치는, 음이온 중합 개시제에 대한 다양한 첨가제가 제안되었다.

스티렌의 음이온 중합 속도에 대한 루이스 산 및 루이스 염기의 효과가 웰치(Welch)의 문헌[Journal of the American Chemical Society, Vol. 82(1960), pp. 6000-6005]에 보고되어 있다. 소량의 루이스 염기, 예컨대 에테르 및 아민이, 벤젠 중 30°C에서의 스티렌의 n-부틸리튬 개시 중합을 촉진하는 반면에, 루이스산, 예컨대 알킬아연 및 알킬알루미늄 화합물은 중합 속도를 저하시키거나, 화학양론적인 양을 초과하여 사용하면 중합을 정지시킨다는 것이 발견되었다.

미국 특허 제3,655,790호는 유기마그네슘 알칼리금속 수소화물 착물 $M_n MgR^{1}R^{2}H_n$ (여기에서, M = Na, K, Li, Cs; R^1 및 R^2 = C₃₋₁₅-알킬, -아릴, -아르알킬; n = 1/2, 1, 2, 3이다) 및, 그의 환원제 및 금속화제로서의 용도를 기술한다.

미국 특허 제3,691,241호 및 제3,817,955호는 미국 특허 제3,655,790호에 기술된 유기마그네슘-알칼리금속 수소화물 착물을 사용하는, 부타디엔, 이소프렌, 및 스티렌을 비롯한 다양한 단량체의 중합 방법을 개시한다.

상기한 금속 착물들과의 차이점은 마그네슘 및 오르가닐마그네슘 화합물 어느 것도 본 발명의 개시제 조성물에 존재하지 않는다는 것이다.

DE-A 19806772는 오르가닐 알칼리금속 화합물(즉, 알킬, 아릴, 아르알킬 알칼리금속 화합물), 예를 들면 s-부틸리튬 및 오르가닐알루미늄 화합물, 예를 들면 트리이소부틸알루미늄(TIBA)으로부터 제조된 개시제 조성물, 및 그의 비닐방향족 및 디엔을 중합시키기 위한 용도를 개시한다.

미국 특허 제3,716,495호는 a) 유기리튬 화합물 RLi_x (여기에서, R = C₁₋₂₀-알킬, -아릴, -시클로알킬, -알크아릴, 또는 -아르알킬이다), 예를 들면 n- 또는 s-부틸리튬, b) 오르가닐금속 화합물 R_nX (여기에서, R은 상기한 바와 같고, M = 2a족(알칼리토금속), 2b족(아연족), 및 3a족(붕소족) 금속이다), 예를 들면 디에틸아연 또는 오르가닐알루미늄 화합물, 및 c) 극성 화합물, 예컨대 테트라히드로푸란(THF)으로부터 제조된 개시제 조성물을 교시한다. 이들은 디엔 및 비닐방향족의 중합에 사용된다.

유기리튬 화합물(오르가닐리튬 화합물), 예를 들면 n-, s- 또는 t-부틸리튬을 포함하는 개시제를 사용하는 경우의 단점은 오르가닐리튬 화합물이 고가여서 최종 제품의 가격을 높인다는 점이다.

상기 개시된 2종의 개시제 조성물들과의 차이점은 본 발명의 개시제가 오르가닐 라디칼이 없는 알칼리금속 수소화물을 포함한다는 것이다.

WO-A 98/07765는 음이온 중합을 위한 개시제 조성물을 개시하는데, 다음의 오르가닐금속 화합물을 포함한다.

R^1M^1 (여기에서, M^1 = Li, Na, K이고, R^1 = 수소, C₁₋₁₀-알킬, C₆₋₂₀-아릴, C₇₋₂₀-알킬 치환 아릴이다) 및

$R^2_n M^2$ (여기에서, M^2 = 주기율표 2a, 2b, 또는 3a족의 n-가 원소이고, R^2 = 수소, 할로젠, C_{1-20} -알킬, C_{6-20} -아릴이다).

스티렌 단량체 또는 디엔 단량체의 상응하는 중합 방법도 또한 개시된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 WO-A 98/07765에 대한 선택 발명인데, R^1 에 대해서는 수소만 선택되고, M^2 에 대해서는 알루미늄만 선택되는 것이다.

본 발명의 목적은 (특히 스티렌 단량체 또는 디엔 단량체의) 음이온 중합을 위한 대안의 개시제 조성물을 제공하는 것이다. 스티렌 및 디엔에 대한 대안의 음이온 중합 방법도 제공되어야 한다. 개시제 조성물 및 방법은 선행 기술의 방법들에 비해서 보다 나은 비용 효율을 가져야 한다.

본 발명자들은 이러한 목적이 처음에 언급된 개시제 조성물, 방법 및 용도에 의해 달성된다는 것을 발견했다. 상기 중합체 및 그의 성형물, 필름, 섬유 및 발포물로서의 용도도 발견되었다.

본 발명의 바람직한 실시태양이 다음에 기술된다.

본 발명의 개시제 조성물은 수소화리튬 LiH, 수소화나트륨 NaH, 및 수소화칼륨 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물(유기알루미늄 화합물)을 포함한다.

알칼리금속 수소화물은, 용매(통상적으로 비극성, 비활성 탄화수소) 중의 용액으로 존재하는 한, 예를 들면 스티렌 단량체의 음이온 중합을 위한 개시제로서 작용할 수 있다. 오르가닐알루미늄 화합물은 용매 중 알칼리금속 수소화물의 용해도를 아마도 착물화에 의해 개선하므로, 알칼리금속 수소화물의 활성을 개선한다. 게다가, Al 오르가닐 화합물은 단량체의 중합 속도를 지연시킨다('지연제' 작용).

알칼리금속 수소화물은 해당 금속 및 기체상 수소로부터 초대기압 및 승온에서 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 그러나, 이들은 화학약품 시장에서, 예를 들면 순수한 고체 또는 용매 중에 현탁된 형태로 구입할 수도 있다.

알칼리금속 수소화물의 필요량은 특히 제조되는 중합체의 원하는 분자량(몰 질량), 사용되는 오르가닐알루미늄 화합물의 유형 및 양, 그리고 중합 온도에 의존한다. 사용되는 양은 사용되는 단량체들의 총량을 기준으로 하여 일반적으로는 0.0001 내지 10몰%, 바람직하게는 0.001 내지 1몰%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.2몰%의 알칼리금속 수소화물이다.

사용될 수 있는 오르가닐알루미늄 화합물은 모노오르가닐 화합물 RH_2Al , 디오르가닐 화합물 R_2HAL , 그리고 -바람직하게는- 트리오르가닐 화합물 R_3Al 이다. 이들 라디칼 R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1-C_{20} -알킬, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_7-C_{20} -알킬 치환된 아릴이다. 바람직한 오르가닐알루미늄 화합물은 트리알킬알루미늄 화합물, 예컨대 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄이다. 트리이소부틸알루미늄(TIBA)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

오르가닐알루미늄 화합물은 또한 알킬- 또는 아릴알루미늄 화합물의 부분 또는 완전 가수분해, 가알콜분해, 가아민 분해, 또는 산화에 의해서 제조된 것들 또는 알콜레이트, 티올레이트, 아마이드, 이미드, 또는 포스피드기를 포함하는 것들일 수도 있다. 예를 들면, 디에틸알루미늄(N,N-디부틸아미드), 디에틸알루미늄 에톡시드, 디이소부틸알루미늄 에톡시드, 디이소부틸-(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄(CAS No. 56252-56-3), 메틸알루미늄옥산, 이소부틸화 메틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 테트라이소부틸디알루미늄옥산 및 비스(디이소프로필)알루미늄 옥사이드이다.

오르가닐알루미늄 화합물은 자체 공지된 방법으로 제조할 수도 있고 또는 상업적으로 구입할 수 있는 제품 형태로 구입할 수도 있다.

오르가닐알루미늄 화합물의 필요량은 특히 사용되는 알칼리금속 수소화물의 유형 및 양과 중합 온도에 의존한다. 사용량은 사용되는 단량체의 총량을 기준으로 하여 보통 0.0001 내지 10몰%, 바람직하게는 0.001 내지 1몰%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.2몰%의 오르가닐알루미늄 화합물이다.

알칼리금속 수소화물(개시제) 대 오르가닐알루미늄 화합물(지연제)의 몰비는 광범위한 범위 내에서 변화될 수 있다. 이것은, 예를 들어 원하는 지연 작용, 중합 온도, 사용되는 단량체들의 성질 및 양(농도), 및 중합체의 원하는 분자량에

의존한다.

상기 몰비는 알루미늄 대 알칼리금속의 몰비, Al/Li 또는 Al/Na, 또는 Al/K로 나타내는 것이 유용하다. 한 바람직한 실시태양에 있어서는, 0.01:1 내지 5:1, 특히 바람직하게는 0.1:1 내지 2:1, 특히 0.5:1 내지 1:1이다.

개시제 조성물을 제조하기 위해서는, 알칼리금속 수소화물 및 오르가닐알루미늄 화합물을, 바람직하게는 용매 또는 현탁액 매질(알칼리금속 수소화물 또는 오르가닐알루미늄 화합물의 용해도에 따름, 하기에는 간략하게 용매로 언급한다)을 동시에 사용하면서 혼합하는 것이 통상적이다.

특히 적합한 용매는 비활성 탄화수소, 더 구체적으로 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산, 메틸 시클로헥산, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 데칼린 또는 파라핀유, 또는 이들의 혼합물이다. 톨루엔이 특히 바람직하다.

바람직한 한 실시태양에 있어서, 알칼리금속 수소화물은 그 자체로, 즉 건조한 고체 형태로 사용된다. 또 하나의 바람직한 실시태양에 있어서, 오르가닐알루미늄 화합물은 비활성 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 중의 용액으로 사용된다.

개시제 조성물 제조 동안의 온도는 농도, 금속 화합물의 성질, 및 용매에 의존한다. 혼합물의 동결점 및 비점 사이의 온도 범위 전체가 통상적으로 적합하다. 0 내지 250°C의 범위, 바람직하게는 20 내지 200°C의 범위에서 조작하는 것이 유리하다.

새롭게 제조된 개시제 조성물의 보존 또는 숙성(aging)이 음이온 중합에서의 재현 가능한 사용에 중요하다. 실험은 서로 개별적으로 사용되거나 중합 개시 직전에 혼합되는 개시제 성분들은 열등한 재현성을 갖는 중합 조건 및 중합체 성질을 초래한다는 것을 증명했다. 관찰된 숙성 과정은 아마도 금속 화합물의 착물화에 기인하는데, 이것은 혼합 과정에서 천천히 진행된다.

일반적으로 약 2분의 숙성 시간이 상기한 농도 및 온도 범위에 대해 충분하다. 균질한 혼합물을 바람직하게는 5분 이상, 특히 20분 이상 숙성시킨다. 그러나, 균질한 혼합물을 수시간, 예를 들면 1 내지 480시간 동안 숙성시킨다 해도 역시 일반적으로 부작용을 나타내지 않는다.

또 다른 가능성은 스티렌도 개시제 조성물에 첨가된다는 것이다. 이러한 경우에는, 사슬 말단에서 착물화된 오르가닐 금속 화합물을 갖는 올리고머 폴리스티릴 음이온이 형성된다. 스티렌을 알칼리금속 수소화물을 기준으로 하여 10 내지 1000몰%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

개시제 성분들을, 바람직하게는 비활성 기체로 충전될 수 있는 임의의 혼합 장치 중에서 혼합할 수 있다. 적합한 장치의 예는 앵커(anchor) 교반기가 장착되어 있는 교반 반응기 또는 진동 반응기이다. 정적 혼합 소자가 장착된 가열할 수 있는 관이 연속 제조에 특히 적합하다. 혼합 과정은 개시제 성분의 균질한 혼합을 위해 필요하다. 혼합물을 숙성시키는 동안 혼합을 계속할 수는 있지만, 필수적인 것은 아니다. 물질이 연속적으로 흐르는 교반 탱크 중에서 또는 그의 용적과 처리 속도가 숙성 시간을 결정하는 관 부분 중에서 혼합물을 숙성시킬 수도 있다.

그러므로, 본 발명은 또한 비활성 탄화수소 중에 현탁 또는 용해된 알칼리금속 수소화물 및 오르가닐알루미늄 화합물을 혼합하고 혼합물을 적어도 2분간 0 내지 120°C에서 숙성시키는, LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는 개시제 조성물의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 개시제 조성물 존재 하의 스티렌 단량체 또는 디엔 단량체 또는 이들의 혼합물의 음이온 단일중합 또는 공중합 방법을 제공하는데, 여기에서 개시제 조성물은 LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함한다. 그러므로, 이것은 본 발명의 개시제 조성물이 사용되는 방법이다.

적합한 스티렌 단량체는 임의의 비닐방향족 단량체, 예를 들면 스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐스티렌, 비닐나프탈렌 및 1,1-디페닐에틸렌이다. 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.

사용될 수 있는 디엔 단량체의 예는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 이소프렌 및 피페릴렌이다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌, 특히 1,3-부타디엔(하기에는 부타디엔으로 약칭한다)이 바람직하다. 사용되는 단량체들은 본 방법에서 전형적으로 요구하는 순도를 가지는 것이 유리한데, 잔류 수분, 극성 물질 및 산소와 같은 문제가 되는 불순물은 중합 직전에 공지된 방법으로 제거한다.

한 유형의 단량체 또는 2종 이상의 유형의 단량체들을 사용할 수 있는데, 즉 본 방법은 단일중합 및 공중합에 적합하다.

중합 반응 도중에, 극성 화합물 또는 루이스 염기를 동시에 사용할 수도 있다. 음이온 중합에 대한 문헌으로부터 알 수 있는 임의의 첨가제가 원칙적으로 적합하다. 첨가제는 일반적으로 자유 전자쌍을 갖는 1개 이상의 O, N, S 또는 P 원자를 포함한다. 바람직하게는 에테르 및 아민인데, 예를 들면 테트라히드로푸란, 디에틸 에테르, 테트라히드로피란, 디옥산, 크라운 에테르, 알킬렌 글리콜 디알킬 에테르, 예를 들면 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민, 1,2-비스(피페리디노)에탄, 피리딘, N,N,N',N',N'-헥사메틸트리에틸렌트리아민 및 헥사메틸포스포르아미드이다.

극성 화합물 또는 루이스 염기는 활성화제로서 작용하며, 대부분의 경우에 있어서 중합 반응의 전환율을 상승시키거나 반응 속도를 높인다. 이들은 또한 하기와 같이 부타디엔 중합체 또는 이소프렌 중합체 중의 여러 비닐 결합의 비율을 조절하므로, 고무의 미세구조에 영향을 미칠 수 있다. 그들이 반응 속도를 상승시키는 경우에, 그의 양은 전체 혼합물의 반응 속도가 지연 성분을 첨가하지 않는 혼합물의 반응 속도보다 낮도록 유리하게 결정된다. 이러한 목적을 위해서, 개시제 조성물을 기준으로 해서 500몰% 미만, 바람직하게는 200몰% 미만, 특히 100몰% 미만의 양으로 극성 화합물 또는 루이스 염기를 사용한다.

본 발명의 방법은 용매 존재 하에(용액 중합) 또는 부재 하에(벌크 중합) 수행될 수 있다. 용매가 없다면, 조작은 일반적으로 100°C 초과에서 수행되는데, 이것은 중합체가 용융되는 온도이지만 역시 다를 수 있다.

음이온 중합을 위한 적합한 용매는 통상적으로 탄소수 4 내지 12의 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 이소옥탄, 데칼린, 벤젠, 알킬벤젠, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 또는 쿠멘 또는 적합한 혼합물이다. 용매의 순도는 방법에서 전형적으로 요구하는 정도여야 한다. 활성 양성자를 갖는 물질을 제거하기 위해서, 예를 들어 산화알루미늄 또는 분자체 상에서 건조시키고(건조시키거나) 사용 전에 증류시킬 수 있다. 방법으로부터의 용매는 바람직하게는 용매 증기의 응축 및 상기 정제 이후에 재사용된다.

용액 중합은 통상적으로 0 내지 250°C, 바람직하게는 20 내지 200°C 온도에서 조작된다.

오르가닐알루미늄 화합물의 조성 및 양을 선택해서 광범위한 온도 범위 내에서 지연제 작용을 조정할 수 있다. 예를 들면, 중합을 위해 50 내지 100부피%, 특히 70 내지 100부피%의 범위의 출발 단량체 농도를 사용할 수도 있다. 이것에 의해 고점도 중합체 용액이 형성되며, 적어도 비교적 높은 전환율을 위해서는, 비교적 고온을 필요로 한다.

일단 중합이 종결되면, 활성 중합체 사슬을 사슬 종결제에 의해 캡핑(capping)할 수 있다. 적합한 사슬 종결제는 활성 양성자를 갖는 물질 또는 루이스산, 예를 들면 물, 알콜, 예컨대 메탄올 또는 이소프로판올, 지방족 또는 방향족 카르복실산과 무기산, 예컨대 탄산 또는 붕산이다.

본 발명의 방법은 압력 및 열을 견딜 수 있는 임의의 반응기 중에서 수행될 수 있는데, 원칙적으로는 역혼합 또는 비-역혼합 반응기(즉, 교반 탱크 특성 또는 관형 반응기 특성을 갖는 반응기)를 사용할 수 있다. 개시제 농도 및 개시제 조성물, 사용되는 특정 방법 순서 및 기타 변수, 예컨대 온도 및 원한다면 온도 프로그램의 선택에 따라, 본 방법은 고- 또는 저분자량 중합체를 형성한다. 적합한 장치의 예는 내부가 있거나 없는, 교반 탱크, 타워 반응기, 루프 반응기, 및 관형 반응기 또는 관다발 반응기이다. 내부는 정지 또는 이동성 내부일 수 있다.

상기한 중합 방법 및 개시제 조성물의 중합체를 제조하기 위한 용도 이외에, 본 발명은 또한 중합 방법에 의해 얻을 수 있는 중합체를 제공한다.

이들 중합체의 예는 단일중합체, 예컨대 폴리스티렌(PS 또는 다목적 폴리스티렌 GPPS), 폴리부타디엔(PB), 및 폴리이소프렌(PI)이다. 공중합체의 예는 고충격 폴리스티렌(HIPS) 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(S-B 중합체, SBP로 약칭할 수 있다)이다.

그러므로, 본 발명의 방법으로 열가소성 성형 조성물(예를 들면, PS 또는 HIPS) 및 엘라스토머(예를 들면, PB, PI, S-BP)를 제조할 수 있다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는, 예를 들면 선형 2블록 S-B 공중합체 또는 3블록 S-B-S 또는 B-S-B 공중합체(S=스티렌 블록, B=부타디엔 블록)일 수 있으며, 이들은 본 발명의 방법에 의한 음이온 중합에 의해 제조된다. 블록 구조 형성 방식은 본질적으로 스티렌만 먼저 음이온 중합시켜서 스티렌 블록을 형성하는 것이다. 일단 스티렌 단량체가 소비되면, 단량체 부타디엔을 공급해서 단량체를 교체하고 이것을 음이온 중합시켜서 부타디엔 블록을 형성한다('순차 중합'). 형성된 2블록 S-B 중합체를, 바람직하다면 다시 단량체를 스티렌으로 교체해서 중합시켜서, 3블록 S-B-S 중합체를 형성한다. 동일한 원칙이 B-S-B 3블록 공중합체에도 적용된다.

3블록 공중합체에 있어서, 두 스티렌 블록은 동일한 크기(동일한 분자량, 즉 대칭 S_1-B-S_1 구조) 또는 상이한 크기(상이한 분자량, 즉 비대칭 S_1-B-S_2 구조)일 수 있다. 동일한 원칙이 B-S-B 블록 공중합체의 두 부타디엔 블록

에도 적용된다. 블록 순서 S-S-B 또는 S_1-S_2-B 또는 S-B-B 또는 $S-B_1-B_2$ 도 물론 가능하다. 상기 지수는 블록 크기(블록 길이 또는 분자량)를 나타낸다. 블록 크기는, 예를 들어 사용되는 단량체의 양 및 중합 조건에 의존한다.

탄성 '연질' 부타디엔 블록 B 대신에, 또는 블록 B에 더해서, B/S 블록도 존재할 수 있다. 이들도 연질이며, 부타디엔 및 스티렌을, 예를 들면 무작위 분포로 또는 점감 구조(점감 = 스티렌 풍부에서 스티렌 부족으로의 또는 그 역의 구배)의 형태로 포함한다. 블록 공중합체가 2개 이상의 B/S 블록을 포함한다면, B/S 블록 각각에서의 스티렌 및 부타디엔의 절대량과 상대 비율은 동일하거나 다를 수 있다(여러 가지 블록 $(B/S)_1$, $(B/S)_2$ 등이 형성됨).

기타 적합한 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는 4블록 및 다블록 공중합체이다.

상기 블록 공중합체는 (상기한 바와 같은) 선형 구조를 가질 수 있다. 그러나, 분지쇄 또는 별모양 구조도 또한 가능하며, 특정 용도에 바람직하다. 분지쇄 블록 공중합체는 공지된 방법으로, 예를 들면 중합체 '측쇄'의 중합체 주쇄로의 그래프트 반응에 의해 형성된다.

별모양 블록 공중합체를 형성하는 방법의 한 예는 활성 음이온성 사슬 말단과 2개 이상의 커플링제와의 반응이다. 이들 커플링제에 대한 설명은, 예를 들면 미국 특허 제3,985,830호, 제3,280,084호, 제3,637,554호 및 제4,091,053호에서 찾을 수 있다. 바람직하게는, 에폭시드와 글리세라이드(예를 들면, 에폭시드와 아마인유 또는 공기름), 규소 할로겐화물, 예컨대 $SiCl_4$, 또는 디비닐벤젠, 그렇지 않으면 다가 알데히드, 케톤, 에스테르, 무수물 또는 에폭시드이다. 이량체화에 특히 적합한 기타 화합물은 디클로로디알킬실란, 디알데히드, 예컨대 테레프탈알데히드, 및 에스테르, 예컨대 에틸 포르메이트이다. 동일하거나 상이한 중합체 사슬의 커플링을 이용해서 대칭 또는 비대칭 별 구조를 제조할 수 있는데, 즉 별의 각각의 분지쇄는 동일하거나 상이할 수 있으며, 특히 여러 가지 블록 S, B, B/S, 또는 여러 가지 블록 서열을 포함할 수 있다. 별모양 블록 공중합체에 대한 보다 상세한 설명은, 예를 들면 WO-A 00/58380에서 찾을 수 있다.

상기 사용되는 단량체 명칭 스티렌 및 부타디엔은 예로 든 것이며, 기타 비닐방향족 및 디엔도 각각 포함한다.

1개 이상의 블록이 본 발명의 방법에 의해서 제조된다면, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체가 본 발명에 따라서 제조되는 것이다. 이것은 블록 모두가 본 발명의 방법으로 제조될 필요는 없다는 것을 의미한다. 예를 들면, 1개 이상의 블록을 알칼리금속 수소화물 및 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는 본 발명의 개시제 조성물을 사용해서 중합시키고, 동일한 블록 중합체의 1개 이상의 다른 블록을, 예를 들면 유기리튬 화합물 또는 유기마그네슘 화합물을 사용해서 본 발명이 아닌 다른 방법으로 제조하는 것이 가능하다.

본 발명의 고충격 폴리스티렌(HIPS)은 폴리스티렌 매트릭스 이외에, 고무 성분, 예컨대 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 바람직하게는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 포함한다.

고무 성분은 본 발명의 방법 또는 그렇지 않으면 선행 기술의 방법, 예를 들면 유기리튬 화합물을 사용하는 음이온 중합, 또는 자유 라디칼 중합에 의해 제조할 수 있다.

음이온 중합에 의해 제조된 고무의 경우에 있어서, 고무는 일반적으로 용매 중의 용액 또는 단량체 스티렌으로 존재한다. 본 발명의 방법에 있어서, (가능하긴 하지만) 고무를 용매로부터 제거할 필요는 없다. 대신에, 고무의 용매와의 용액을 차후 가공에 직접 사용해서 HIPS를 제조할 수 있다.

이러한 목적을 위해서, 단량체 스티렌 및 본 발명의 개시제 조성물을, 적절하다면, 사슬 종결제를 첨가해서 반응을 이미 완결시킨 고무 용액에 첨가하고, 혼합물을 본 발명의 방법에 의해 음이온 중합(즉, 스티렌을 고무 존재 하에 중합)시킨다.

본 발명의 중합체는 본 발명에 따라서 제조된 고무를 포함하는 HIPS를 포함하는데, 여기에서 스티렌 매트릭스는 고무 존재 하에 본 발명의 방법이 아닌 방법에 의해 중합된 것이다.

그러므로, 본 발명의 HIPS는 고무 성분 또는 스티렌 매트릭스 또는 둘 다의 성분이 본 발명의 방법에 의해 제조된 HIPS 중합체를 포함한다.

본 발명에 따르면, 존재하는 고무가 다음을 포함하는 내충격성 폴리스티렌 성형 조성물이 특히 바람직하다:

a) 2블록 공중합체를 기준으로 해서 30 내지 70중량%, 바람직하게는 40 내지 60중량%의 스티렌 함량의 스티렌-부타디엔 2블록 S_1-B_1 공중합체, 또는

b) a)에 기술된 2블록 공중합체와, 2블록 공중합체를 기준으로 해서 10 내지 50중량%, 바람직하게는 20 내지 40중량%의 스티렌 함량의 제2 스티렌-부타디엔 2블록 S_2-B_2 공중합체의 혼합물, 또는

c) a)에 기술된 2블록 공중합체와, 3블록 공중합체를 기준으로 해서 5 내지 75중량%, 바람직하게는 20 내지 50중량%의 스티렌 함량의 스티렌-부타디엔-스티렌 3블록 $S-B-S$ 공중합체의 혼합물. 사용되는 3블록 공중합체는 특히 바람직하게는 스티렌 블록 S_1 이 20,000 내지 200,000, 바람직하게는 50,000 내지 120,000의 중량 평균 분자량 M_w 를 가지며, 부타디엔 블록 B 가 30,000 내지 300,000, 바람직하게는 100,000 내지 200,000의 M_w 를 가지고, 스티렌 블록 S_2 가 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 5,000 내지 30,000의 M_w 를 갖는 S_1-B-S_2 중합체를 포함한다.

스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 폴리부타디엔, 및 폴리이소프렌의 경우에 있어서, 본 발명의 방법은 또한 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 중의 1,2-비닐 결합 함량을 조절한다. 이들 중합체의 기계적 성질들은 또한 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌의 1,2-비닐 함량에 의해 결정되므로, 본 방법에 의해 맞춤 성질을 가진 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

예를 들어, 본 발명에 따르지 않고, 본 발명의 개시제 조성물 대신에 테트라히드로푸란 중의 금속 나트륨이 사용될 경우, 이러한 방법으로 제조된 폴리이소프렌은 고함량의 1,2-비닐 결합을 가지며, 다른 성질 프로파일, 특히 다른 기계적 성질들이 야기된다.

본 발명의 중합체는 또한 저함량의 잔류 단량체 또는 잔류 올리고머를 갖는다. 이러한 장점은 스티렌 함유 중합체인 PS, HIPS 및 P-S-B의 경우에 특히 중요한데, 저함량의 잔류 스티렌 단량체 및 스티렌 올리고머는 보다 비용이 높고 및 불리한 중합체의 열 분해(탈중합)와 연관된 차후의-예를 들면, 배기 압출기 중에서의-탈휘발화를 수행할 필요가 없도록 하기 때문이다.

중합체는 종래의 첨가제 및 가공 보조제, 예를 들면 윤활제, 이형제, 착색제, 예를 들면 안료 또는 염료, 난연제, 항산화제, 광안정제, 섬유 및 분말 충전제, 섬유 및 분말 보강제, 또는 대전방지제 또는 기타 첨가제, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

적합한 윤활제 및 이형제의 예는 스테아르산, 스테아릴 알콜, 스테아르산 에스테르, 스테아르아미드, 금속 스테아레이트, 몬탄 왁스, 및 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 기재로 하는 것들이다.

안료의 예는 이산화티타늄, 프탈로시아닌, 울트라마린 블루, 산화철, 및 카본 블랙과 기타 유기 안료이다. 본 발명의 목적을 위한 염료는 중합체의 투명, 반투명 또는 불투명 착색을 위해 사용할 수 있는 임의의 염료, 특히 스티렌 공중합체의 착색에 적합한 것들이다. 이런 유형의 염료는 당업계의 숙련인에게 잘 알려져 있다.

사용될 수 있는 난연제의 예는 당업계의 숙련인에게 알려져 있는 할로겐 포함 또는 인 포함 화합물, 수산화마그네슘, 및 기타 일반적으로 사용되는 화합물, 또는 이들의 혼합물이다.

적합한 항산화제(열안정제)의 예는 입체적으로 차폐된 페놀, 히드로퀴논, 이들 군의 다양하게 치환된 대표물, 및 이들의 혼합물이다. 이들은, 예를 들면 토파놀(Topanol)(등록상표) 또는 이르가녹스(Irganox)(등록상표)의 형태로 상업적으로 구입할 수 있다.

적합한 광안정제의 예는 다양한 치환 레조르시놀, 살리실레이트, 벤조트리아졸, 벤조페논, HALS(차폐된 아민 광안정제), 예를 들면 티누빈(Tinuvin)(등록상표) 형태로 상업적으로 구입할 수 있는 것들이다.

언급할 수 있는 섬유 또는 분말 충전제의 예는 탄소 섬유, 또는 유리 부직포, 유리 매트, 또는 유리 실크 로빙(roving) 형태의 유리 섬유, 절단 유리, 유리 비드 및 규회석, 특히 바람직하게는 유리 섬유이다. 유리 섬유가 사용될 경우, 혼합물 성분들과의 혼화성을 개선하도록 하는 사이즈(size) 및 커플링제가 이들에 제공될 수 있다. 혼입된 유리 섬유는 짧은 유리 섬유 또는 연속 필라멘트 스트랜드(로빙)일 수 있다.

적합한 입상 충전제는 카본 블랙, 무정형 실리카, 탄산마그네슘, 초크, 분말 석영, 운모, 벤토나이트, 탈크, 장석, 또는 특히 규산칼슘, 예컨대 규회석, 및 카올린이다.

적합한 대전방지제의 예는 아민 유도체, 예컨대 N,N-비스(히드록시알킬)알킬아민 또는 -알킬렌아민, 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 또는 글리세롤 모노- 및 디스테아레이트와, 이들의 혼합물이다.

각각의 첨가제들은 각각의 통상적인 양으로 사용되므로, 본 명세서에 보다 상세한 설명은 기재되어 있지 않다.

본 발명의 성형 조성물은 자체 공지되어 있는 혼합 방법, 예를 들면 압출기, 반버리(Banbury) 혼합기, 혼련기 또는 롤 밀(roll mill) 또는 캘린더(calender) 중에서의 용융에 의해 제조할 수 있다.

그러나, 성분들을 '냉' 혼합할 수도 있는데, 분말 또는 펠릿으로 구성된 혼합물이 가공이 시작될 때까지 용융 및 균질화되지 않는다.

성분들을, 적절하다면 상기 첨가제와 함께, 압출기 또는 임의의 기타 혼합 장치 중에서 100 내지 320°C에서 용융시키면서 혼합하고 배출하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 압출기를 사용한다.

성형 조성물을 사용해서 임의 형태(반제품, 필름, 시트 및 발포물 포함)의 성형물을 제조할 수 있다.

그러므로, 본 발명은 본 발명 중합체의 성형물, 필름, 섬유, 및 발포물을 제조하기 위한 용도와 상기 중합체로부터 제조할 수 있는 성형물, 필름, 섬유, 및 발포물을 제공한다.

실시에

1. 개시제 조성물의 제조

하기 화합들을 사용했다:

알드리치(Aldrich)의 고체 형태의 수소화리튬(LiH) 및 수소화나트륨(NaH),

알드리치의, 톨루엔 중 1.0몰 용액의 즉시 사용할 수 있는 형태의 트리이소부틸알루미늄(TIBA),

바스프(BASF)의, 정제하고 산화알루미늄을 사용하여 건조시킨 톨루엔.

실시에 I1 내지 I6에 대한 전반적인 설명

알칼리금속 수소화물(유형 및 양, 표 1 참고)을 25°C에서 교반하면서 톨루엔 중 TIBA의 1.0몰 용액(용액의 양은 표 1 참고)에 첨가하고, 톨루엔(양, 표 1 참고)을 첨가한 후에 혼합물을 50°C에서 24시간 동안 교반했다. 이것으로 더 이상의 처리 없이 사용되는 개시제 용액을 얻었다. 알루미늄 대 알칼리금속의 몰비를 표 1에 기재했다. 질소 하에서 글로브박스 중의 수분을 배제하고 조작을 수행했다.

[표 1]

개시제 조성물				
실시에	알칼리금속 수소화물	TIBA 용액	톨루엔	몰비 Al/Li 또는 Al/Na
I1	0.8g LiH	40ml	960ml	0.4:1
I2	0.8g LiH	70ml	930ml	0.7:1
I3	0.8g LiH	90ml	910ml	0.9:1
I4	2.4g NaH	40ml	960ml	0.4:1
I5	2.4g NaH	70ml	930ml	0.7:1
I6	2.4g NaH	90ml	910ml	0.9:1

2. 단량체의 중합

표 1에 기재되어 있는 화합물과 하기 화합물을 사용했다:

바스프의 스티렌, 이소프렌, 및 1,3-부타디엔 (각각의 경우에, 정제 및 알루미늄을 사용해서 건조시킴),

FMC의 s-부틸리튬,

바스프의 메탄올 및 이소프로판올,

바스프의, 정제 및 알루미늄산을 사용해서 건조시킨 시클로헥산,

바스프의 테트라히드로푸란(THF).

모든 중합은 질소 하에서 글로브박스 중의 수분을 배제하고 수행했다.

중합체에 대한 하기 분자량(중량 평균 M_w 및 수평균 M_n)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다. 상세한 내용은 다음과 같다: 용출제 테트라히드로푸란; 유속 1.2ml/분; RI 또는 UV 검출기; 3개의 스티렌-디비닐벤젠 겔 분리 컬럼(35°C, 각각 300 x 8 mm) 폴리머 러버토리스 PL겔 믹스드 B(Polymer Laboratories PLgel Mixed B); 제조되는 중합체에 따라서, 폴리스티렌 표준, 폴리이소프렌 표준 또는 폴리부타디엔 표준을 사용하여 보정.

다분산성 M_w/M_n 은 M_w 및 M_n 으로부터 계산했다.

고무의 스티렌 함량은 1H 핵자기 공명(NMR) 스펙트럼을 평가해서 측정했다. 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 중, 또는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 부타디엔 중 1,2-비닐 결합의 함량은 ^{13}C 핵자기 공명 분광법에 의해 측정했다.

2a) 폴리스티렌(PS)의 제조

실시에 PS1 내지 PS9c에 대한 전반적인 설명

실시에 I1 내지 실시에 I6에서 미리 제조된 개시제 조성물 중 1종-또는, 실시에 PS8c 내지 PS9c의 경우에는 고체 개시제-(성질 및 양, 표 2 참고) 및 단량체 스티렌(양, 표 2 참고)을 100°C에서 교반시키면서 27ml의 톨루엔에 첨가했다. 스티렌 농도의 강하는 중량 측정에 따랐다. 일정 반응 시간(표 2 참고) 후에 1ml의 메탄올을 첨가해서 중합을 종결시켰다. 표 2는 연결 시에 달성된 전환율을 포함한다. GPC 분석을 사용해서 형성된 중합체 혼합물의 분자량 M_w 및 M_n 을 측정했으며, 다분산성 M_w/M_n 을 계산했는데, 표 2를 참고한다.

[표 2]

폴리스티렌(n.d. 측정안됨, c 비교용)						
실시에	개시제 용액 *	스티렌	반응시간	전환율	M_n [g/몰]	M_w/M_n
PS1	3ml I1	3.5ml	5h	13%	1800	1.3
PS2	3ml I2	3.5ml	5h	8%	1000	1.2
PS3	3ml I3	3.5ml	24h	15%	1600	1.1
PS4	3ml I3	35ml	260h	95%	120000	1.2
PS5	3ml I4	3.5ml	2h	82%	6800	1.3
PS6	3ml I5	3.5ml	2h	41%	6800	1.3
PS7	3ml I6	3.5ml	2h	20%	2000	1.2
PS8c	0.1g LiH	3.5ml	24h	<1%	n.d.	n.d.
PS9c	0.1g NaH	3.5ml	24h	<1%	n.d.	n.d.
*실시에 PS8c 및 PS9c: 고체 개시제						

본 실시에들은 낮은 다분산성 및 '맞춤' 분자량을 갖는 폴리스티렌이 형성되었다는 것을 보여준다.

예측한 바와 같이, 계열 PS1 내지 PS3 및 PS5 내지 PS7의 전환율은 개시제 조성물 중 오르가닐알루미늄 화합물 함량이 상승함에 따라 감소되었는데(몰비 Al/Li 또는 Al/Na, 실시에 PS1 및 PS5 0.4:1, PS2 및 PS6 0.7:1, PS3 및 PS7 0.9:1), 오르가닐알루미늄 화합물이 지연제로서 작용하였기 때문이다. (실시에 PS3의 경우에, 보다 높은 전환율은

단지 5h 대신의 24h의 상당히 더 긴 중합 시간 때문이었다).

실시에 PS4는 보다 다량의 단량체 및 보다 긴 반응 시간에서 실시예 PS3과 차이가 있다. 이 방법을 사용해서 고 분자량의 중합체를 제조할 수 있다.

LiH(계열 PS1 내지 PS3)와 NaH(계열 PS5 내지 PS7)를 비교하면 - 보다 짧은 중합 시간에도 불구하고 - NaH가 LiH에 비해서 보다 높은 전환율 및 보다 높은 분자량을 야기했다는 것을 알 수 있다.

비교예 PS8c 및 PS9c는 - 본 발명에 따르지 않고 - LiH 또는 NaH가 오르가닐알루미늄 화합물없이 사용될 경우 단량체가 중합되지 않는다는 것을 설명한다.

2b) 폴리이소프렌(PI)의 제조

실시에 PI1 내지 PI3에 대한 전반적인 설명

개시제 용액(성질 및 양, 표 3 참고) 및 단량체 이소프렌(양, 표 3 참고)을 80°C에서 교반하면서 27ml의 톨루엔에 첨가했다. 이소프렌 농도 강하는 중량 측정에 따랐다. 일정 반응 시간(표 3 참고) 후에 1ml의 메탄올을 첨가해서 중합을 종결시켰다. 표 3은 연결 시에 달성된 전환율을 포함한다. GPC 분석을 사용해서 형성된 중합체 혼합물에 대한 분자량 M_w 및 M_n 을 측정했으며, 다분산성 M_w/M_n 을 계산했는데, 표 3을 참고한다. ^{13}C NMR 분석을 사용해서 여러 비닐 결합의 비율을 측정했다.

[표 3]

폴리이소프렌							
실시에	개시제 용액	이소프렌	반응시간	전환율	M_n [g/몰]	M_w/M_n	비닐 결합
PI1	3ml I1	8ml	7일	9%	49000	1.2	0% 1,2-비닐 90% 1,3-트랜스 10% 3,4-트랜스
PI2 *	3ml I1	8ml	7일	76%	47000	1.2	1.6% 1,2-비닐 59.6% 1,4-트랜스 38.9% 3,4-트랜스
PI3	2.5ml I4	8ml	4일	70%	46000	1.3	3.5% 1,2-비닐 43% 1,4-트랜스 53.5% 3,4-트랜스

*10몰 eq/Li의 THF도 혼합물에 첨가했다.

본 실시예들은 폴리이소프렌이 낮은 다분산성 및 맞춤 분자량을 갖는다는 것을 보여준다.

실시에 PI1과 비교해 볼 때, 실시예 PI2에서 THF를 첨가하면 1,2-, 1,4-트랜스 및 3,4-트랜스 결합의 비율이 변화되므로, 중합체의 미소구조의 조절 및 전환율 상승이 가능했다.

개시제 조성물 중에 LiH 대신에 NaH가 사용된다면 보다 높은 전환율이 달성될 수 있는데, 실시예 PI3(NaH 사용)에서 실시예 PI1(LiH 사용)보다 상당히 짧은 반응 시간에도 불구하고 전환율이 더 높았다.

2c) 폴리부타디엔(PB)의 제조

실시에 PB1

3ml의 개시제 용액 I5 및 혼합물 중 부타디엔 농도를 1mol/l로 하가에 충분한 단량체 부타디엔을 80°C에서 교반하면서 27ml의 톨루엔에 첨가했다. 부타디엔 농도의 강하는 중량 측정에 따랐다. 2일의 반응 시간 후에 1ml의 메탄올을 첨가해서 중합을 종결시켰다. 달성된 전환율은 10%였다. ^{13}C NMR을 사용해서 25%의 1,2-비닐 결합 및 55%의 1,

4-트랜스 결합을 측정했다.

2d) 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBP)의 제조

실시에 PSB1 내지 PSB4에 대한 전반적인 설명

스티렌 및 부타디엔-스티렌 혼합물의 순차 중합에 의해 선형 블록 공중합체를 제조했다. 이를 위해, 500ml의 시클로헥산을 교반해서, 초기 충전물을 형성했다. 표 4a에 각각의 블록에 대해 사용된 개시제, 단량체 및 온도를 기재했다. 앞선 블록에 대한 단량체가 소비될 때까지 다음 블록에 대한 단량체 및 개시제를 첨가하지 않았다. 실시에 PSB1 및 PSB2의 경우, 이소프로판올을 사용해서 반응을 최종적으로 종결시켰다. 표 4b는 형성된 중합체의 블록 구조와 블록 중합체 중 각 블록의 중량 비율도 포함한다.

표 4a에 있어서

I5는 실시에 I5의 개시제 용액이고,

1M TIBA는 톨루엔 중 TIBA의 1.0몰 용액이고,

B는 단량체 부타디엔이고,

S는 단량체 스티렌이며,

}는 공동 첨가이다.

표 4b에 있어서:

S_1, S_2, S_3 은 스티렌 블록이고

$(B/S)_1, (B/S)_2$ 는 부타디엔-스티렌 블록이다.

[표 4a]

스티렌-부타디엔 블록 공중합체				
실시에	PSB1	PSB2	PSB3	PSB4
블록 1				
- 개시제 1	16ml I5	16ml I5	13ml I5	13ml I5
- 단량체	36g S	16g S	78g S	79g S
- 온도	100°C	100°C	100°C	100°C
블록 2				
- 개시제	0.3ml 1M TIBA	0.3ml 1M TIBA	45ml I5	45ml I5
- 단량체	23g B } 23g S	23g B } 23g S	46g S	50g S
- 온도	120°C	120°C	120°C	120°C
블록 3				
- 개시제	-	-	1ml 1M TIBA	1ml 1M TIBA
- 단량체	23g B } 23g S	23g B } 23g S	23g B } 23g S	34g B } 34g S
- 온도	120°C	120°C	120°C	120°C

블록 4				
- 개시제	-	-	-	-
- 단량체	74g S	90g S	26g S	-
- 온도	120°C	120°C	120°C	-

[표 4b]

블록 공중합체의 블록 구조	
실시에	블록 구조 및 블록 공중합체 중 블록의 중량 비율[중량%]
PSB1	$S_1 - (B/S)_1 - (B/S)_2 - S_2$ 18-23-23-36
PSB2	$S_1 - (B/S)_1 - (B/S)_2 - S_2$ 8-23-23-46
PSB3	$S_1 - S_2 - (B/S)_2 - S_3$ 39-23-25-13
PSB4	$S_1 - S_2 - (B/S)_2$ 40-26-34

활성 중합체 사슬들의 커플링 반응을 이용해서 선형 블록 공중합체 PSB3 및 PSB4로부터 별모양 블록 공중합체를 제조했는데, 사용된 커플링제는 에폭시드화 아 마인유(에데놀(Edenol)(등록상표)B316, 헨켈(Henkel))이었다. 이 방법에 대한 상세한 설명은 WO-A 00/58380, 8 내지 9면의 실시예 6 내지 8에 기술되어 있다.

실시예는 적절한 단량체 변화 및 개시제를 사용해서 맞춤 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 제조할 수 있다는 것을 보여준다. 이들을 별모양 중합체로 전환시킬 수 있다.

모든 블록이 본 발명의 방법으로 제조될 필요는 없다. 오히려, 한 블록을 본 발명에 따라서 알칼리금속 수소화물-오르가닐알루미늄 화합물 개시제를 사용해서 제조하고, 다른 블록은 기타 방법에 의해 제조할 수 있다.

2e) 고충격 폴리스티렌(HIPS)의 제조

사용된 고무 성분은 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 K를 포함하였는데, 이들 블록 공중합체들 K1, K2 및 K3은 본 발명에 따르지 않고 s-부틸리튬을 사용해서 제조한 것이다.

고무 K1 및 K2: 단량체 스티렌 중에 용해된 선형 부타디엔-스티렌 2블록 B-S 공중합체

K1에 대한 방법은 DE-A 100 22 504, 4면 10-25행의 실시예 K1에 기술되어 있다. K2에 대한 방법은 DE-A 100 22 504, 4면 42-56행의 실시예 K3에 기술되어 있다. 고무 K1에 대한 분자량 M_w 는 다음과 같았으며: 폴리부타디엔 블록 100,000, 폴리스티렌 블록 85,000, 고무 K2에 대한 분자량은 다음과 같았다: 폴리부타디엔 블록 160,000, 폴리스티렌 블록 95,000.

고무 K3: 단량체 스티렌 중에 용해된 선형 스티렌-부타디엔-스티렌 3블록 S-B-S 공중합체

방법은 DE-A 100 22 504, 5면 6-20행의 실시예 K5에 기술되어 있다. 분자량 M_w 는 다음과 같았다: 제1 스티렌 블록 15,000, 부타디엔 블록 120,000, 제2 스티렌 블록 70,000.

HIPS는 하기 설명에 따라서, 상기 고무 K1, K2 또는 K3 존재 하에 본 발명의 방법에 의해 스티렌을 중합시키는 연속 중합에 의해 제조했다.

실시에 HI1 내지 HI3

스티렌 및

HI1에 대해서는, 653g/h의 고무 용액 K1,

HI2에 대해서는, 661g/h의 고무 용액 K2,

HI3에 대해서는, 688g/h의 고무 용액 K3

을 1.9 L의 교반 탱크로 교반하면서 연속적으로 계량해서 공급하는데,

HI1에 대해서는 363g/h, HI2에 대해서는 380g/h, HI3에 대해서는 361g/h로,

HI1에 대해서는 개시제 I3,

HI2에 대해서는 개시제 I6,

HI3에 대해서는 개시제 I3을

35ml/h로 공급하고, 혼합물을 90°C(HI2: 93°C)에서 유지했다. 혼합물의 고체 함량은 HI1에 대해서는 41중량%, HI2에 대해서는 43중량%, HI3에 대해서는 40중량%였다.

혼합물을 동일한 크기의 두 개의 가열 구역(제1 구역의 내부 온도 120°C, 제2 구역 160°C)을 갖는 4 L 탭 반응기로 이동시켰다. 반응기로부터의 배출물을 10g/h의 10중량% 농도의 톨루엔 중 메탄올 용액으로 처리한 다음, 반응 혼합물을 기준으로 해서 2.5중량%의 광유가 계량 첨가되는 혼합기를 통과시키고, 최종적으로 240°C로 가열된 관 부분을 통과시켰다. 마지막으로, 혼합물을 유동-조절 밸브를 통해서 10mbar에서 조작되는 진공 반응기내로 감압시켰다. 용융물을 컨베잉 스크류(conveying screw)를 통해서 배출하고, 펠릿화하였다. 전환율은 정량적이었다.

폴리스티렌 매트릭스는 HI1에 대해서는 168,000, HI2에 대해서는 163,000, HI3에 대해서는 175,000의 분자량 M_w 및 HI1에 대해서는 2.8, HI2에 대해서는 2.6, HI3에 대해서는 2.7의 다분산성 M_w/M_n 을 가졌다.

3개의 실시예 모두에 있어서, 잔류 단량체 함량은 스티렌 < 5ppm 및 에틸벤젠 < 5ppm이었다.

실시에 HI4:

개시제 I6이 사용되었다는 것을 제외하고는 실시예 HI3을 반복했다.

4. 제조된 HIPS 중합체의 성질.

HIPS 펠릿을 사용해서 DIN 16770 부분 1에 따른 압축 시험 견본 및 ISO 3167에 따른 사출 성형 시험 견본을 제조했다.

항복 응력 및 파괴 인장 변형을 23°C에서 DIN 53455에 따라서 측정했다.

표면 광택을 비와케이-가드너(BYK-Gardner)의 마이크로-트리-글로스(micro-TRI-gloss) 반사기로 광택을 측정함으로써 결정하여, 60도 및 20도 관찰각에서 DIN 67530에 따른 반사기 수치를 얻었다.

중공 노치 충격 강도를 DIN 53753에 따라서 23°C에서 중공 직경 3mm의 50x6x4mm의 압축 플라크에서 측정했다.

견본의 비켓(Vicat) B 열 변형 온도를 비켓 연화점을 통해서 측정했다. 비켓 연화점은 DIN 53 460, 방법 B에 따라서, 49.05N의 힘 및 시간당 50K의 온도 상승을 사용해서 표준 소형 견본에 대해서 측정했다.

성형 조성물의 유동성을 DIN 53 735에 따라서 5kg의 하중으로 260°C에서 용융 부피 지수(MVI)로서 측정했다.

표 5에 결과를 기록했다.

[표 5]

HIPS 성질(n.d. 측정 안 됨)				
실시에	HI1	HI2	HI3	HI4
항복 응력 [N/mm^2]	32.1	32.5	30.3	29.5
60도/20도에서 표면 광택 [%]	91/62	n.d.	n.d.	n.d.
파괴 인장 변형 [%]	11	23	25	32
중공 노치 충격 강도 [KJ/m^2]	4.5	12.6	15.1	14.7
MVI [ml/10분]	7.6	6.4	4.8	5.2
비켓 B [$^{\circ}\text{C}$]	89	91	91	90

맞춤 기계적 및 열적 성질들을 갖는 중합체가 본 발명의 방법에 의해 제조할 수 있다는 것을 실시예에 의해 확인했다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는, 음이온 중합을 위한 개시제 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 대 알칼리금속의 몰비가 0.01:1 내지 5:1인 개시제 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 트리이소부틸알루미늄이 오르가닐알루미늄 화합물로서 사용되는 개시제 조성물.

청구항 4.

비활성 탄화수소 중에 현탁되거나 용해된 알칼리금속 수소화물 및 오르가닐알루미늄 화합물을 혼합하고 혼합물을 2분 이상 0 내지 120°C 에서 숙성시키는, LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는 개시제 조성물의 제조 방법.

청구항 5.

LiH, NaH 및 KH로부터 선택된 1종 이상의 알칼리금속 수소화물 및 1종 이상의 오르가닐알루미늄 화합물을 포함하는 개시제 조성물 존재 하의 스티렌 단량체 또는 디엔 단량체 또는 이들의 혼합물의 음이온 단일중합 또는 공중합 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 알루미늄 대 알칼리금속의 몰비가 0.01:1 내지 5:1인 방법.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 트리이소부틸알루미늄이 오르가닐알루미늄 화합물로서 사용되는 방법.

청구항 8.

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌이 스티렌 단량체로서 사용되는 방법.

청구항 9.

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 부타디엔 또는 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 디엔 단량체로서 사용되는 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 개시제 조성물의 중합체를 제조하기 위한 용도.

청구항 11.

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 중합체.

청구항 12.

제11항에 있어서, 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체로부터 선택되는 것인 중합체.

청구항 13.

제11항 또는 제12항에 따른 중합체의 성형물, 필름, 섬유 또는 발포물을 제조하기 위한 용도.

청구항 14.

제11항 또는 제12항에 따른 중합체로부터 제조된 성형물, 필름, 섬유 또는 발포물.