



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월15일
(11) 등록번호 10-0830024
(24) 등록일자 2008년05월08일

(51) Int. Cl.
C08F 297/04 (2006.01) C08F 293/00 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7020176
(22) 출원일자 2006년09월28일
심사청구일자 2006년11월14일
번역문제출일자 2006년09월28일
(65) 공개번호 10-2007-0008610
(43) 공개일자 2007년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/006283
국제출원일자 2005년03월01일
(87) 국제공개번호 WO 2005/092936
국제공개일자 2005년10월06일
(30) 우선권주장
60/549,570 2004년03월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP01275891 B1
EP1002813 A1
WO2001081808 A1

(73) 특허권자
크레이튼 폴리머즈 리서치 비.브이.
네덜란드, 암스테르담 1031 에이치엘, 애스터웨그 19에이1
(72) 발명자
헨들린 데일 주니어.
미국 텍사스 77077 휴스턴 헤더힐 플레이스 14211
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이수형

(54) 흐름성 및 탄성이 높은 블록 공중합체

(57) 요약

높은 탄성과 낮은 영구 경화성을 모두 보유하며 최소량의 첨가제를 사용하여 직접 압출 또는 성형될 수 있는 탄성중합체성 수소첨가된 블록 공중합체가 개시된다. 이러한 수소첨가된 블록 공중합체는 용융 흐름성이 높아서, 압출 및 성형과 같은 용융법에서 수소첨가 블록 공중합체의 가공을 용이하게 할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

S 블록 및 E 또는 E_1 블록을 보유하고, 하기 화학식중 어느 하나로 표시되는 선택적 수소첨가된 블록 공중합체:

$S-E-S$, $(S-E_1)_n$, $(S-E_1)_nS$, 또는 $(S-E_1)_nX$ 또는 이의 혼합물

상기 식에서,

- (a) 수소첨가 전, S 블록은 폴리스티렌 블록이고;
- (b) 수소첨가 전, E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며;
- (c) 수소첨가 전, E_1 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고;
- (d) n은 2 내지 6 범위 값의 정수이고 X는 커플링제 잔기이며;
- (e) 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13 내지 25중량% 범위이고;
- (f) 수소첨가 전 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 70 내지 85 mol% 범위이며;
- (g) 상기 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 S- E_1 (여기서, S, E 및 E_1 은 전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 0 내지 15중량%로 함유하며;
- (h) 수소첨가 후 스티렌 이중 결합의 0 내지 10%가 수소첨가되었고, 공액 디엔 이중 결합의 90 내지 100%가 수소첨가되었으며;
- (i) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이고;
- (j) 블록 공중합체의 용융 지수는 230℃에서 2.16kg 중량으로 ASTM D1238에 따라 측정 시 12 grams/10분 내지 100 grams/10분인 것이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

사출 성형, 삽입 성형, 과도 성형(over molding), 침지(dipping), 압출, 회전 성형, 슬러시 성형, 섬유 방적, 막 제조법 및 발포법 중에서 선택되는 방법에 의해 제조되고 제1항에 기재된 수소첨가된 블록 공중합체를 사용

하여 제조한 필름, 시트, 코팅, 밴드, 스트립, 프로필, 튜브, 몰딩, 발포체, 테이프, 직물, 실, 필라멘트, 리본, 섬유, 복수의 섬유 및 섬유상 웹 중에서 선택되는 물품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

S 블록 및 E 또는 E_1 블록을 보유하고 하기 화학식중 어느 하나로 표시되는 블록 공중합체:

$S-E-S$, $(S-E_1)_n$, $(S-E_1)_nS$, 또는 $(S-E_1)_nX$ 또는 이의 혼합물

상기 식에서,

(a) S 블록은 폴리스티렌 블록이고;

(b) E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며;

(c) E_1 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고;

(d) n은 2 내지 6 범위 값의 정수이고 X는 커플링제 잔기이며;

(e) 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13 내지 25 중량% 범위이고;

(f) 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 70 내지 85 mol% 범위이며;

(g) 상기 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 S- E_1 (여기서, S, E 및 E_1 은 전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 0 내지 15중량%로 함유하며;

(h) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이다.

명세서

기술분야

<1> 본 출원은 "흐름성 및 탄성이 높은 블록 공중합체"라는 표제로 2004년 3월 3일에 출원된 미국 가특허출원 60/549,570의 우선권을 주장하는 출원이다.

<2> 본 발명은 모노알케닐 아렌류와 공액 디엔류의 수소첨가된 음이온 블록 공중합체, 및 이러한 블록 공중합체로 제조된 물품에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 스티렌과 부타디엔 또는 이소프렌의 수소첨가된 블록 공중합체에 관한 것이다.

배경기술

<3> 모노알케닐 아렌류와 공액 디엔류의 블록 공중합체를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 스티렌과 부타디엔으로 제조한 선형 ABA 블록 공중합체에 대한 최초 특허들 중 하나는 미국 특허 3,149,182이다. 이러한 블록 공중합체들의 용도에는 사출 성형, 압출, 블로우 성형, 접착제 등이 있다. 또한 지붕 및 도로를 만들 때 역청(아스팔트) 변형과 같은 용도들에도 사용되어왔다. 블록 공중합체의 다른 용도에는 필름, 섬유 및 부직포 생산이 포함된다.

<4> 이러한 블록 공중합체의 일 예는 미국 특허 4,188,432(Holden et al.)에 개시되어 있다. 여기에 개시된 것은 고충격 스티렌-부타디엔 그래프트 공중합체 또는 이것과 스티렌 단독중합체 약 55% 이하의 혼합물로 주로 구성된, 지방 물질의 공격에 저항성인 성형 물품이다. 이러한 성형 물품은 또한 작은 비율의 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 블록 공중합체 X-Y-X를 함유하는데, 이 공중합체에서 각 X는 분자량이 약 5,000 내지 10,000인 폴리스티렌 블록이고, Y는 분자량이 25,000 내지 50,000인 수소첨가된 폴리부타디엔 블록이다.

- <5> 블록 공중합체의 다른 예는 미국 특허 5,705,556(Djiauw, et al.)에서 찾아볼 수 있다. 이 문헌에는 탄성중합체 성 블록 공중합체, 폴리페닐렌 에테르, 폴리올레핀 및 점착 강화 수지를 사용하여 제조할 수 있는 탄성 섬유 또는 필름 제조용 압출성 탄성중합체 조성물이 개시되어 있다. 이 문헌은 또한 적어도 2개의 모노알케닐 아렌 블록이 수소첨가된 공액성 디엔 블록에 의해 분리되어 있는 블록 공중합체를 25중량% 내지 75중량% 보유하는 예를 개시하고 있다.
- <6> 사출 성형, 압출 및 섬유 방직을 사용하여 중합체로부터 물품을 제조하는 기술에서 사용되는 중합체의 부적절한 성질을 저하시키기 위하여 가공 보조제를 사용하는 방안은 공지되어 있다. 예컨대, 섬유 압출 후 기계적 처리 및 열 처리 조작 시 승온의 사용 조건에서 연기에 대한 안정성이 뛰어난 섬유 윤활제는 미국 특허 4,273,946(Newkirk et al.)에 개시되어 있다.
- <7> 상기 언급된 블록 공중합체 및 오늘날 통용되는 여타 고도 탄성 블록 공중합체는 바람직한 많은 성질을 갖고 있지만 특히 압출, 성형 및 섬유 방직 용도 등에서 가공하기가 곤란할 수 있다. 예컨대, 종래의 블록 공중합체를 압출시키기 위하여 실질적인 양의 폴리올레핀, 증량 오일, 점착 강화 수지 및 왁스 및/또는 다른 가공 보조제를 사용하는 것은 통상적인 관례이다. 이러한 첨가제들은 첨가하기가 곤란하고 종종 탄성 성질의 저하를 유도하며 연기 및 다이 강화와 같은 적당하지 않은 가공 중의 문제를 일으킬 수 있다. 한편, 종래의 블록 공중합체는 가공성이 양호한 것으로 제조될 수 있으나, 이들의 기계적 성질은 성형 및 압출 물품에 일반적으로 유용하지 않은 정도로 불량할 수 있다. 따라서, 블록 공중합체로부터 성형, 압출 및 방직 물품을 제조하는 당업계에서는 임의의 가공 보조제를 상당량 필요로 하지 않거나 심지어 가공 보조제 자체를 필요로 하지 않지만 우수한 탄성 성질을 갖는 블록 공중합체를 사용하여 상기 물품을 제조하는 방법이 필요로 되고 있다.

발명의 상세한 설명

<8> 발명의 개요

- <9> 일 관점으로서, 본 발명은 S 블록 및 E 또는 E_1 블록을 보유하고, 하기 화학식으로 표시되는 선택적 수소첨가된 블록 공중합체에 관한 것이다:
- <10> $S-E-S$, $(S-E_1)_n$, $(S-E_1)_nS$, $(S-E_1)_nX$ 또는 이의 혼합물
- <11> 상기 식에서, (a) 수소첨가 전, S 블록은 폴리스티렌 블록이고; (b) 수소첨가 전, E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며; (c) 수소첨가 전, E_1 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고; (d) n은 2 내지 6 범위의 값이고 X는 커플링제 잔기이며; (e) 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13% 내지 25% 범위이고; (f) 수소첨가 전 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 60 내지 85 mol% 범위이며; (g) 상기 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 $S-E_1$ (여기서, S, E 및 E_1 은 전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 15중량% 미만으로 함유하며; (h) 수소첨가 후 스티렌 이중 결합의 약 0 내지 10%가 수소첨가되었고, 공액 디엔 이중 결합의 적어도 80%가 수소첨가되었으며; (i) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이고; (j) 상기 블록 공중합체의 용융 지수는 230℃에서 2.16kg 중량으로 ASTM D1238에 따라 측정 시 12g/10분 이상인 것이다.
- <12> 다른 관점에서, 본 발명은 필름, 시트, 코팅, 밴드, 스트립, 프로필, 튜브, 물딩, 발포체, 테이프, 직물, 실, 필라멘트, 리본, 섬유, 복수의 섬유 및 섬유상 웹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 하기 화학식으로 표시되는 바와 같이 S 블록과 E 또는 E_1 블록을 보유하는 선택적 수소첨가된 블록 공중합체를 사용하여 제조되는 물품에 관한 것이다:
- <13> $S-E-S$, $(S-E_1)_n$, $(S-E_1)_nS$, $(S-E_1)_nX$ 또는 이의 혼합물
- <14> 상기 식에서, (a) 수소첨가 전, S 블록은 폴리스티렌 블록이고; (b) 수소첨가 전, E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며; (c) 수소첨가 전, E_1 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고; (d) n은 2 내지 6 범위의 값이고 X는 커플링제 잔기이며; (e) 상기 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13% 내지 25% 범위이고; (f) 수소첨가 전 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 60 내지 85 mol% 범위이며; (g) 상기 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 $S-E_1$ (여기서, S, E 및 E_1 은

전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 15중량% 미만으로 함유하며; (h) 수소첨가 후 스티렌 이중 결합의 약 0 내지 10%가 수소첨가되었고, 공액 디엔 이중 결합의 적어도 80%가 수소첨가되었으며; (i) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이고; (j) 상기 블록 공중합체의 용융 지수는 230℃에서 2.16kg 중량으로 ASTM D1238에 따라 측정 시 12g/10분 이상인 것이다.

<15> 또 다른 본 발명의 관점은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 복수의 다른 층과 적층 구조로 사용될 수 있는 직접 압출 제조된 필름, 테이프, 튜브, 스트립, 섬유 또는 필라멘트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 물품; 또는 사출 성형, 슬러시 성형, 회전 성형, 압축 성형 및 침지로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법에 의해 제조된 투명한 가요성 부품으로서, S 블록과 E 또는 E₁ 블록을 보유하며 하기 화학식으로 표시되는 선택적 수소첨가된 블록 공중합체를 사용하여 제조되는 물품에 관한 것이다:

<16> S-E-S, (S-E₁)_n, (S-E₁)_nS, (S-E₁)_nX 또는 이의 혼합물

<17> 상기 식에서, (a) 수소첨가 전, S 블록은 폴리스티렌 블록이고; (b) 수소첨가 전, E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며; (c) 수소첨가 전, E₁ 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고; (d) n은 2 내지 6 범위의 값이고 X는 커플링제 잔기이며; (e) 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13% 내지 25% 범위이고; (f) 수소첨가 전 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 60 내지 85 mol% 범위이며; (g) 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 S-E₁(여기서, S, E 및 E₁은 전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 15중량% 미만으로 함유하며; (h) 수소첨가 후 스티렌 이중 결합의 약 0 내지 10%가 수소첨가되었고, 공액 디엔 이중 결합의 적어도 80%가 수소첨가되었으며; (i) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이고; 수소첨가된 블록 공중합체의 용융 지수는 50보다 크고 이력(hysteresis) 회복은 60%보다 크다.

<18> 또 다른 관점에서, 본 발명은 S 블록 및 E 또는 E₁ 블록을 보유하고 하기 화학식으로 표시되는 블록 공중합체에 관한 것이다:

<19> S-E-S, (S-E₁)_n, (S-E₁)_nS, (S-E₁)_nX 또는 이의 혼합물

<20> 상기 식에서, (a) S 블록은 폴리스티렌 블록이고; (b) E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이며; (c) E₁ 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고; (d) n은 2 내지 6 범위의 값이고 X는 커플링제 잔기이며; (e) 블록 공중합체의 스티렌 함량이 13% 내지 25% 범위이고; (f) 수소첨가 전 폴리디엔 블록의 비닐 함량이 60 내지 85 mol% 범위이며; (g) 블록 공중합체는 화학식 S-E 또는 S-E₁(여기서, S, E 및 E₁은 전술한 바와 같다)으로 표시되는 저분자량 단위를 15중량% 미만으로 함유하며; (h) 각 S 블록의 분자량은 5,000 내지 7,000 범위이다.

<21> **바람직한 양태의 상세한 설명**

<22> 일 양태에서, 본 발명은 S 블록과 E 또는 E₁ 블록을 보유하고 하기 화학식으로 표시되는 선택적 수소첨가된 블록 공중합체이다:

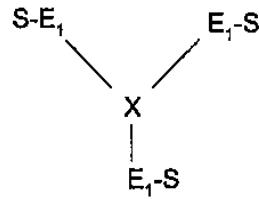
<23> S-E-S, (S-E₁)_n, (S-E₁)_nS, (S-E₁)_nX 또는 이의 혼합물

<24> 이 식에서, (a) 수소첨가 전, S 블록은 폴리스티렌 블록이고; (b) 수소첨가 전, E 블록 또는 E₁ 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 폴리디엔 블록이다. 블록 공중합체는 선형이거나 3 내지 6개의 아암을 보유한 방사형일 수 있다. 선형을 나타내는 화학식에는 다음과 같은 것이 포함된다:

<25> S-E-S 및/또는(S-E₁)_n 및/또는 (S-E₁)_nS

<26> 이 식에서, E 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 40,000 내지 70,000 범위인 폴리디엔 블록이고; E₁ 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이며; n은 2 내지 6 사이의

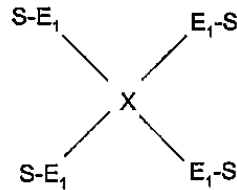
정수, 바람직하게는 2 내지 4 사이의 정수, 더욱 바람직하게는 평균 약 3이다. 방사형을 나타내는 화학식에는 다음과 같은 것이 포함된다:



<27>

<28>

및



<29>

<30>

이 식에서, E₁ 블록은 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 분자량이 20,000 내지 35,000 범위인 폴리디엔 블록이고; X는 커플링제 잔기이다.

<31>

본 명세서에 사용된 바와 같은 "분자량"이란 용어는 공중합체의 블록이나 중합체의 진정한 분자량(g/mol)을 의미한다. 본 명세서 및 청구의 범위에 언급한 분자량은 ASTM 3536에 따른 방법과 같이 폴리스티렌 보정 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정할 수 있다. GPC는 중합체가 분자 크기에 따라 분리되는 공지의 방법으로서, 가장 큰 분자가 가장 먼저 용출된다. 이러한 크로마토그래피는 시중에서 입수용이한 폴리스티렌 분자량 표준물을 사용하여 보정되어진다. 이와 같이 보정된 GPC를 사용하여 측정된 중합체의 분자량은 스티렌 당량의 분자량이다. 스티렌 당량의 분자량은 중합체의 스티렌 함량과 디엔 분질의 비닐 함량이 공지된 경우 진정한 분자량으로 전환될 수 있다. 검출기는 자외선 및 굴절률 검출기를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 나타난 분자량은 GPC 추적 피크에서 측정하고, 진정한 분자량으로 전환한 것으로서, 통상 "피크 분자량"이라 불리는 것이다.

<32>

본 발명의 블록 공중합체는 부타디엔, 이소프렌 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 디엔과 스티렌의 음이온 중합체에 의해 제조된다. 이러한 중합은 스티렌 및 디엔 단량체를 유기알칼리 금속 화합물과 적당한 용매 중에서 약 150℃ 내지 약 300℃ 범위의 온도, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 접촉시켜 수행한다. 특히 효과적인 음이온 중합 개시제는 화학식 RLi_n (여기서, R은 탄소 원자 1 내지 20개인 지방족, 고리지방족, 방향족 또는 알킬 치환된 방향족 탄화수소 라디칼이고, n은 1 내지 4 범위의 값이다)으로 표시되는 유기리튬 화합물이다. 음이온 중합 방법은 공지되어 있고, 미국 특허 4,039,593 및 미국 재발행 특허 Re27,145와 같은 문헌에서 찾아볼 수 있다.

<33>

본 발명의 블록 공중합체는 2 내지 6개의 "아암" 혼합물을 보유한 방사형, 선형 또는 선형 커플링된 블록 공중합체일 수 있다. 선형 블록 공중합체는 스티렌의 중합으로 제1 S 블록을 제조한 뒤, 부타디엔을 첨가하여 E 블록을 만든 다음 추가 스티렌을 첨가하여 제2 S 블록을 만들어 제조할 수 있다. 선형 커플링된 블록 공중합체는 제1 S 블록과 E 블록을 만든 다음, 이러한 이원블록을 이작용기성 커플링제와 접촉시켜 제조한다. 방사형 블록 공중합체는 적어도 삼작용기성인 커플링제를 사용하여 제조한다.

<34>

선형 블록 공중합체의 제조에 유용한 이작용기성 커플링제에는 예컨대 미국 특허 3,766,301에 개시된 바와 같은 메틸 벤조에이트가 있다. 방사형 블록 공중합체를 제조하는데 유용한, 2개, 3개 또는 4개의 작용기를 보유한 다른 커플링제에는 예컨대 미국 특허 3,244,664, 3,692,874, 4,076,915, 5,075,377, 5,272,214 및 5,681,895에 개시된 바와 같은 사염화규소 및 알콕시 실란류; 미국 특허 3,281,383에 개시된 바와 같은 폴리에폭사이드류, 폴리이소시아네이트류, 폴리이민류, 폴리알데하이드류, 폴리케톤류, 폴리안하이드라이드류, 폴리에스테르류, 폴리할라이드류; 미국 특허 3,594,452에 개시된 바와 같은 디에스테르류; 미국 특허 3,880,954에 개시된 바와 같은 메톡시 실란류; 미국 특허 3,985,830에 개시된 바와 같은 디비닐 벤젠; 미국 특허 4,104,332에 개시된 바와 같은 1,3,5-벤젠트리카르복시산 삼염화물; 미국 특허 4,185,042에 개시된 바와 같은 글리시독시트리메톡시 실란류; 미국 특허 4,379,891에 개시된 바와 같은 옥시디프로필비스(트리메톡시 실란)이 있다.

- <35> 본 발명의 일 양태에서, 사용된 커플링제는 화학식 $R_x-Si-(OR')_y$ 로 표시되는 알콕시 실란으로서, 이 식에서 x 는 0 또는 1이고, $x+y$ 는 3 또는 4이고, R 및 R' 는 동일하거나 상이한 것으로서, R 은 아릴, 선형 알킬 및 분지형 알킬 탄화수소 라디칼이고, R' 는 선형 및 분지형 알킬 탄화수소 라디칼 중에서 선택된다. 아릴 라디칼은 탄소원자가 6 내지 12개인 것이 바람직하다. 알킬 라디칼은 탄소원자가 1 내지 12개, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개인 것이 바람직하다. 용융 조건 하에서, 이러한 알콕시 실란 커플링제는 작용기가 4개보다 많아지도록 추가 커플링을 수행할 수 있다. 바람직한 테트라 알콕시 실란은 테트라메톡시 실란("TMSi"), 테트라에톡시 실란("TESi"), 테트라부톡시 실란("TBSi") 및 테트라키스(2-에틸헥실옥시)실란("TEHSi")이다. 바람직한 트리알콕시 실란은 메틸 트리메톡시 실란("MTMS"), 메틸 트리에톡시 실란("MTES"), 이소부틸 트리메톡시 실란("IBTMO") 및 페닐 트리메톡시 실란("PhTMO")이다. 이 중에서 더욱 바람직한 것은 테트라에톡시 실란 및 메틸 트리메톡시 실란이다.
- <36> 본 발명의 중요한 일 관점은 중합체의 미세구조이다. 본 발명과 관련된 미세구조는 E 및/또는 E_1 블록에 존재하는 다량의 비닐에 의한 것이다. 이러한 구성은 디엔의 중합 중에 조절제의 사용을 통해 달성할 수 있다. 전형적인 조절제는 디에틸 에테르이다. 본원에 참고인용된 미국 특허 Re27,145 및 미국 특허 5,777,031을 참조한다. 블록 공중합체를 제조하는 기술 분야의 당업자에게 유용한 것으로 공지된 미세구조 조절제는 본 발명에 따른 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있다.
- <37> 본 발명의 실시예에 있어서, 블록 공중합체는 수소첨가 전에 E 및/또는 E_1 블록 중의 비닐 함량이 약 60 내지 약 85mol% 범위이도록 제조한다. 다른 양태에 따르면, 비닐 함량이 약 65 내지 약 85mol% 범위이도록 블록 공중합체가 제조된다. 또 다른 양태에 따르면, 비닐 함량이 약 70 내지 약 85mol% 범위이도록 블록 공중합체가 제조된다. 본 발명의 또 다른 양태는 E 및/또는 E_1 블록 중에 비닐 함량이 약 73 내지 약 83mol% 범위이도록 제조된 블록 공중합체를 포함한다.
- <38> 일 양태에서, 본 발명은 수소첨가된 블록 공중합체이다. 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 당업계에 공지된 여러 수소첨가 방법 중 임의의 방법에 의해 선택적으로 수소첨가된다. 예컨대, 수소첨가는 본원에 참고인용된 미국 특허 3,494,942; 3,634,594; 3,670,054; 3,700,633; 및 Re27,145에 교시된 바와 같은 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체의 제조에는 폴리스티렌 블록 중의 방향족 불포화를 실질적으로 그대로 두고 공액 폴리디엔 블록 중의 이중 결합에 대해서만 선택적인 임의의 수소첨가 방법이 사용될 수 있다.
- <39> 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체를 제조하는데 유용하고 종래 기술에 공지된 방법들은 적당한 촉매, 특히 철 그룹 금속 원자, 구체적으로 니켈 또는 코발트를 함유하는 촉매 또는 촉매 전구체, 및 알루미늄 알킬과 같은 적당한 환원제의 사용을 수반한다. 또한, 티타늄계 촉매 시스템도 유용하다. 일반적으로, 수소첨가는 약 20°C 내지 약 100°C 범위의 온도에서 약 100psig(689kPa) 내지 약 5,000psig(34,473kPa) 범위의 수소 부분압 하에 적당한 용매 중에서 수행될 수 있다. 촉매 농도는 총 용액을 기준으로 철 그룹 금속이 약 10중량ppm 내지 약 500중량ppm 범위인 농도가 일반적으로 사용되고, 수소첨가 조건에서의 접촉은 약 60 내지 약 240분의 범위의 시간 동안 지속되는 것이 일반적이다. 수소첨가가 완료된 후, 수소첨가 촉매와 촉매 잔류물은 중합체로부터 분리하는 것이 일반적이다.
- <40> 본 발명의 실시예에서, 수소첨가된 블록 공중합체는 수소첨가도가 80%보다 크다. 이것은 E 또는 E_1 블록에 존재하는 공액 디엔 이중 결합의 80% 초과량이 알켄에서 알칸으로 수소첨가되었음을 의미한다. 일 양태에서, E 또는 E_1 블록은 수소첨가도가 약 90%보다 큰 것이다. 다른 양태에서, E 또는 E_1 블록은 수소첨가도가 약 95%보다 큰 것이다.
- <41> 본 발명의 실시예에서, 블록 공중합체의 스티렌 함량은 약 13중량% 내지 약 25중량% 범위이다. 일 양태에서, 블록 공중합체의 스티렌 함량은 약 15% 내지 약 24% 범위이다. 이 범위 내이면 어떠한 스티렌 함량이라도 본 발명에 사용할 수 있다. 수소첨가 후, S 블록에 존재하는 스티렌 이중 결합의 0 내지 10%는 본 발명의 실시예에 따라 수소첨가되었다.
- <42> 본 발명의 블록 공중합체 중 각 S 블록의 분자량은 본 발명의 블록 공중합체 중 약 5,000 내지 약 7,000 범위이다. 일 양태에서, 각 S 블록의 분자량은 약 5,800 내지 약 6,600 범위이다. 본 발명의 블록 공중합체의 S 블록은 이러한 범위에 속하는 임의의 분자량을 갖는 폴리스티렌 블록일 수 있다.
- <43> 본 발명의 실시예에 있어서, E 블록은 폴리디엔 단독 블록이다. 이러한 폴리디엔 블록은 분자량이 약 40,000 내지

약 70,000 범위일 수 있다. E₁ 블록은 분자량 범위가 약 20,000 내지 약 35,000 범위인 폴리디엔 블록이다. 일 양태에서, E 블록의 분자량 범위는 약 45,000 내지 약 60,000 범위이고, 커플링된 블록 공중합체의 커플링되기 전 각 E₁ 블록의 분자량 범위는 약 22,500 내지 약 30,000 범위이다.

<44> 종래의 수소첨가된 블록 공중합체에 비해 본 발명의 한가지 장점은 용융 흐름이 높아서 성형체 또는 필름으로 용이하게 성형되거나 연속적으로 압출될 수 있거나 섬유로 방적될 수 있다는 점이다. 이러한 성질은 최종 사용자가 물성 분해, 지역 오염 유발, 연기 발생 및 심지어 몰드 및 다이의 강화를 유도하기 위한 첨가제의 사용을 필요치 않게 하거나 적어도 제한할 수 있게 한다. 또한, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 그러한 부적절한 효과를 유발할 수 있는 불순물, 예컨대 비효율적 커플링에 의한 이원블록 등이 매우 낮다. 본 발명의 블록 공중합체 및 수소첨가된 블록 공중합체는 이원블록 함량이 15중량% 미만이며, 이러한 이원블록은 화학식 SE 또는 SE₁으로 표시되는 것이다(여기서, S, E 및 E₁은 전술한 바와 같다). 일 양태에서, 이원블록의 농도는 10% 미만이고, 다른 양태에서는 8% 미만이다. 예컨대, 수소첨가된 블록 공중합체의 구조가 (S-E₁)₂X인 경우, 블록 공중합체는 10% 미만의 S-E₁ 종을 함유한다. 모든 백분율은 중량 기준이다.

<45> 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체의 1가지 특징은 규칙-불규칙 온도(ODT)가 낮다는 점이다. 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체의 규칙-불규칙 온도는 일반적으로 약 250℃ 미만이다. 250℃ 이상에서 중합체는 가공하기가 더욱 어렵지만, 물론 250℃ 초과 ODT가 사용될 수 있는 몇몇 용도의 경우도 있다. 이러한 경우 중 하나는 블록 공중합체의 가공성을 높이기 위해 다른 성분을 혼합하는 경우이다. 그러한 다른 성분은 열가소성 중합체, 오일, 수지, 왁스 등일 수 있다. 일 양태에서, ODT는 약 240℃ 미만이다. 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체의 ODT는 약 210℃ 내지 약 240℃ 범위인 것이 바람직하다. 이러한 성질은 ODT가 210℃ 이하일 때 강도가 부적당하게 지나치거나 낮은 크리프성을 나타낼 수 있기 때문에 일부 용도에서는 중요한 것일 수 있다. 본 발명의 목적에서, 규칙-불규칙 온도는 영점 전단 점도가 모세관 유동성 또는 동적 유동성을 통해 측정될 수 있는 온도 이상의 온도로서 정의된다.

<46> 본 발명의 목적 상, "용융 지수"란 용어는 ASTM D1238에 따라 230℃에서 2.16kg 중량을 사용하여 측정한 중합체의 용융 흐름의 척도이다. 용융 지수는 10분 후에 용융 유동계(rheometer) 오리피스를 통해 흐르는 중합체의 그램 단위로 나타낸다. 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 바람직한 높은 용융 흐름 지수를 갖는 것으로서, 용융 지수가 더 높은 유사한 수소첨가된 블록 공중합체보다 더 용이하게 가공될 수 있다. 일 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 용융 지수가 약 12 이상인 것이다. 다른 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 용융 지수가 20 이상인 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 용융 지수가 40 이상인 것이다. 본 발명의 다른 양태는 용융 지수가 약 20 내지 약 100 범위인 수소첨가된 블록 공중합체를 포함한다. 본 발명의 또 다른 양태는 용융 지수가 약 50 내지 약 85 범위인 수소첨가된 블록 공중합체를 포함한다.

<47> 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 용융물을 기반으로 한 가공을 필요로 하는 물품의 제조에 사용하기에 특히 적합하다. 예컨대, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 사출 성형, 과도 성형(over molding), 삽입 성형(insert molding), 침지(dipping), 압출, 회전 성형, 슬러시 성형, 섬유 방적, 막 제조법 및 발포법으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법에 사용될 수 있다. 이러한 방법을 사용하여 제조한 물품으로는, 필름, 시트, 코팅, 밴드, 스트립, 프로필, 튜브, 몰딩, 발포체, 테이프, 직물, 실, 필라멘트, 리본, 섬유, 복수의 섬유, 섬유상 웹 및 복수의 필름 및/또는 섬유 층을 함유하는 적층체가 있다.

<48> 본 발명의 수소첨가된 공중합체는 전술한 바와 같이 규칙-불규칙 온도가 낮고 용융 지수가 높아서 가공 보조제의 사용 없이도 물품의 제조에 사용될 수 있지만, 때로는 그러한 보조제 및 다른 첨가제를 사용하는 것이 바람직한 경우가 있다. 그러한 첨가제의 예는 다른 블록 공중합체, 올레핀 중합체, 스티렌 중합체, 점착 강화 수지, 말단 블록 수지, 중합체 증량 오일, 왁스, 충전제, 보강제, 윤활제, 안정제, 공학용 열가소성 수지 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분이다.

<49> 첨가제가 올레핀 중합체인 경우에, 이러한 중합체의 예에는 에틸렌 단독중합체, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 프로필렌 단독중합체, 프로필렌/알파-올레핀 공중합체, 고충격 폴리프로필렌, 부틸렌 단독중합체, 부틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 다른 알파-올레핀 공중합체(copolymer) 또는 혼성중합체(interpolymer)가 포함된다. 대표적인 폴리올레핀에는 예컨대 실질적으로 선형인 에틸렌 중합체, 동종성 분지가 결합된 선형 에틸렌 중합체, 이종성 분지가 결합된 선형 에틸렌 중합체, 예컨대 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 또는 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE 또는 VLDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 고압 저밀도 폴리에틸렌(LDP

E)가 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 이하에 포함되는 다른 중합체는 에틸렌/아크릴산(EAA) 공중합체, 에틸렌/메타크릴산(EMAA) 이오노머(ionomer), 에틸렌/비닐 아세테이트(EVA) 공중합체, 에틸렌/비닐 알콜(EVOH) 공중합체, 에틸렌/고리 올레핀 공중합체, 폴리프로필렌 단독중합체 및 공중합체, 프로필렌/스티렌 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부틸렌, 에틸렌 카본 모노옥사이드 혼성중합체(예컨대, 에틸렌/일산화탄소(ECO) 공중합체, 에틸렌/아크릴산/일산화탄소 삼원공중합체) 등이다. 바람직한 것은, 투명도가 높고 연성인 올레핀 중합체, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 공중합체, 플라스틱머, 탄성중합체 및 혼성중합체이다. 그 예에는 다우 케미칼 제품인 Affinity, Engage 및 Versify 중합체, 및 엑손 모빌 제품인 Exact 및 Vistamaxx 중합체가 있다. 또 다른 중합체에는 폴리비닐 클로라이드(PVC) 및 PVC와 다른 재료와의 배합물이 있다.

<50> 본 발명의 수소첨가된 공중합체는 또한 스티렌 중합체와 혼합될 수 있다. 스티렌 중합체에는 결정성 폴리스티렌, 고충격 폴리스티렌, 중간 충격 폴리스티렌, 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌/아크릴로니트릴/부타디엔(ABS) 중합체, 신디오택틱 폴리스티렌 및 스티렌/올레핀 공중합체가 있다. 대표적인 스티렌/올레핀 공중합체는 실질적으로 랜덤 에틸렌/스티렌 또는 프로필렌/스티렌 공중합체, 바람직하게는 공중합된 스티렌 단량체 20중량% 이상을 함유하는 공중합체이다. 또한, 스티렌/그래프트화된 폴리프로필렌 중합체, 예컨대 상표명 Interloy®(본래 Himont, Inc.(현재 Basell)에서 개발된 것)으로 공급되는 것이 포함된다. 본 발명의 수소첨가된 공중합체는 또한 다른 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-디엔-스티렌 삼원블록, 방사형 또는 별형 블록 중합체, 스티렌-디엔 이원블록 중합체, 및 이러한 중합체들의 수소첨가된 형태와 혼합될 수도 있다. 사용될 수 있는 고도 비닐 중합체의 예에는 쿠라레이(Kuraray) 제품인 Hybrar® 및 JSR 제품인 Dynaron이 있다.

<51> 본 발명의 명세서 및 청구의 범위에서 사용된 "공학용 열가소성 수지"란 용어는 이하 표 A에 정리된 클래스들에서 찾아볼 수 있고 본원에 참고인용된 미국 특허 4,107,131에 더 상세히 설명되어 있는 다양한 중합체들을 포함한다.

<52> 표 A

<53>	열가소성 폴리에스테르
	열가소성 폴리우레탄
	폴리(아릴 에테르) 및 폴리(아릴 설펜)
	폴리카보네이트
	아세탈 수지
	폴리아미드
	할로젠화된 열가소성 물질
	니트릴 배리어 수지
	폴리(메틸 메타크릴레이트)
	고리형 올레핀 공중합체

<54> 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체에 사용되는 첨가제가 점착 강화 수지일 때, 그러한 수지의 예에는 폴리스티렌 블록 상용성 수지 및 중간블록 상용성 수지가 포함된다. 폴리스티렌 블록 상용성 수지는 쿠마론-인덴 수지, 폴리인덴 수지, 폴리(메틸 인덴) 수지, 폴리스티렌 수지, 비닐톨루엔-알파메틸스티렌 수지, 알파메틸스티렌 수지 및 폴리페닐렌 에테르, 구체적으로 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 그러한 수지는, 예컨대 상표명 "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" 및 "PICCOTEX"로 시판되는 것이다. 수소첨가된 (중간)블록과 상용성인 수지는 상용성 C5 탄화수소 수지, 수소첨가된 C5 탄화수소 수지, 스티렌화된 C5 수지, C5/C9 수지, 스티렌화된 테르펜 수지, 완전 수소첨가된 또는 부분 수소첨가된 C9 탄화수소 수지, 로진 에스테르, 로진 유도체 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 이러한 수지는 예컨대 상표명 "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" 및 "ARKON"으로 시판되는 것이다. 또한, 폴리스티렌 블록 상용성 수지와 중간블록 상용성 수지가 모두 사용될 수도 있다.

<55> 첨가제가 탄성중합체성 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 공중합체인 경우, 그 예에는 다우 케미칼 제품인 Affinity, Engage 및 Versify 중합체, 및 엑손 모빌 제품인 Exact 및 Vistamaxx 중합체가 포함된다.

<56> 전술한 첨가제가 사용될 수 있기는 하지만, 발연, 다이 강화, 몰드 강화, 지역 오염 등을 비롯하여 이에 국한되지 않는 고유의 문제를 방지하기 위하여 그 사용은 제한하는 것이 종종 바람직하다. 일 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체로 제조된 물품에 존재하는 첨가제의 총 농도는 약 0.001중량% 내지 약 25중량% 범위이다. 다른 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체로 제조된 물품에 존재하는 첨가제의 총 농도는 약

0.001 내지 약 10중량% 범위이다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체로 제조된 물품에 존재하는 첨가제의 총 농도는 약 0.001 내지 약 5중량% 범위이다. 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체로 제조된 물품에 존재하는 첨가제의 총 농도가 약 0.001 내지 약 1중량% 범위인 것을 포함한다.

<57> 본 발명의 중합체는 순수 중합체로서 또는 혼합물로서 다양한 용도들에 사용될 수 있다. 다음에 제시하는 각종 최종 용도 및/또는 방법들은 본 발명에 예시적인 것들로 이에 국한되는 것은 아니다.

<58> · 중합체 변형 용도

<59> · 장난감, 의료 장비의 사출 성형

<60> · 자동차 표면의 슬러시 성형

<61> · 압출 필름, 관류, 프로필류

<62> · 개인 위생용, 그립용, 소프트터치용, 자동차 부품용, 예컨대 에어백, 스티어링 휠 등의 용도의 과도 성형 용도

<63> · 침지 제품, 예컨대 장갑

<64> · 열경화성 용도, 예컨대 트레이의 시트 성형 화합물 또는 벌크 성형 화합물

<65> · 장난감 및 다른 물품의 회전 성형

<66> · 코팅의 열 분무

<67> · 의료 장비의 블로운 필름

<68> · 핫멜트 접착제

<69> · 자동차/공업용 부품의 블로우 성형

<70> · 개인 위생용의 필름 및 섬유

<71> · 작용기화된 중합체의 접속 층

<72> · 지붕재료 시트

<73> · 지오멤브레인 용도

<74> 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 탄성이 매우 좋고, 용융 지수 또한 매우 높다. 일 양태에서, 본 발명의 수소첨가된 블록 공중합체는 이력 회복률이 50%보다 크고, 300%까지 신장 후 1차 수축 사이클에서 영구 경화율이 20% 미만이다. 예컨대, 본 발명의 바람직한 양태는 용융 지수가 50보다 크고 이력 회복률이 60%를 넘는 수소첨가된 블록 공중합체이다. 이러한 양태는 단독으로 사용되거나 다른 복수의 층과 적층 구조로 사용될 수 있는, 직접 압출로 제조된 필름, 테이프, 튜브, 스트립, 섬유 또는 필라멘트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 물품; 또는 사출 성형, 슬러시 성형, 회전 성형, 압축 성형 및 침지로 이루어진 그룹 중에서 선택된 방법에 의해 제조된 투명한 가요성 부품을 제조하는데 특히 유용하다.

<75> 이러한 물품들은 경우에 따라 안정제, 증량제 오일, 왁스, 점착 강화 수지, 말단 블록 수지, 표면 개질제 및 폴리올레핀을 포함하는 그룹 중에서 선택되는, 흐름, 강도 또는 탄성 향상용 첨가제를 0.001 내지 10중량% 첨가함으로써 제조될 수 있다. 첨가되는 경우 첨가제(들)로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체가 포함될 수 있다. 일 양태에서, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 단독중합체 또는 공중합체는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 플라스틱, 탄성중합체 또는 혼성중합체일 수 있는 고투명도 폴리프로필렌 공중합체이다.

실시예

<76> 다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니며, 이와 같이 해석되어서도 안된다. 양은 다른 표시가 없는 한 중량부 또는 중량백분율이다.

<77> 실시예 1

<78> 수소첨가된 블록 공중합체는 미세구조 조절제의 존재하에 스티렌 및 그 다음 부타디엔을 음이온 중합하고, 커플링한 뒤 수소첨가하여 제조했다: 이원블록 중합체 음이온, S-B-Li는 시클로헥산 361kg과 스티렌 16.7kg을 반응기에 첨가하여 제조했다. 반응기 온도는 약 40℃까지 증가시켰다. 불순물은 1차적인 색 증거가 나타날 때까지

s-부틸리튬 소량을 첨가하여 제거했다. 시클로헥산에 약 12wt% s-부틸리튬 용액을 용해시킨 용액 1,900밀리리터를 첨가하고, 약 60℃에서 스티렌을 완전 중합시켰다. 이 반응에서 생산된 폴리스티렌의 분자량은 GPC에 의해 6,400으로 측정되었다. 1,2-디에톡시프로판 320g을 첨가한 후, 부타디엔 72.6kg을 온도가 약 60℃로 유지되는 속도로 첨가했다. 부타디엔 중합 말에 수거된 시료는 ¹H NMR에 근거할 때 스티렌 함량이 21.3wt%이고 비닐 함량이 69%이며, 총 분자량은 GPC 측정 시 35,000이었다. 부타디엔의 대부분이 중합된 후 이소프렌 623g을 첨가했다. 이소프렌을 중합시킨 후, TESI 257g을 첨가하고, 커플링 반응을 60℃에서 60분 동안 진행시켰다. 반응 종결을 위해 메탄올(8.5g, Li 1mol 당 0.1mol)을 첨가했다. 최종 산물의 커플링 효율은 91%였고, 커플링된 중의 72%는 선형이고 나머지 28%는 3아암 방사형이었다.

<79> 중합체 시료를 코발트 네오데카노에이트-알루미늄 트리에틸 촉매 용액(Al/Co=1.7mol/mol)의 [Co]로서 20ppm의 존재하에 잔류 올레핀 농도가 0.09meq/g이 될 때까지 수소첨가했다. 이러한 조건 하에서 수소첨가 후, 중합체는 91%가 커플링된 상태였다. 촉매는 인산 수용액으로 세척하여 제거하고, 중합체를 수소첨가된 중합체에 전형적인 조건 하에서 증기 스트리핑을 통해 회수했다.

<80> 스티렌 블록 및 부타디엔/이소프렌 블록의 분자량을 측정할 수 있도록 시료를 취했다. 수소첨가 전 1,2 배열의 부타디엔 양 및 커플링 효율도 측정했다. 수소첨가된 블록 공중합체의 용융 흐름 및 ODT를 검사했다. 검사 결과는 이하 표 1에 정리했다.

<81> 실시예 2

<82> 수소첨가된 블록 공중합체는 미세구조 조절제의 존재하에 스티렌 및 그 다음 부타디엔을 음이온 중합하고, 커플링한 뒤 수소첨가하여 제조했다: 이원블록 중합체 음이온, S-B-Li는 시클로헥산 348kg과 스티렌 26kg을 반응기에 첨가하여 제조했다. 반응기 온도는 약 40℃까지 증가시켰다. 불순물은 1차적인 색 증거가 나타날 때까지 s-부틸리튬 소량을 첨가하여 제거했다. 시클로헥산에 약 12wt% s-부틸리튬 용액을 용해시킨 용액 3,160밀리리터를 첨가하고, 약 60℃에서 스티렌을 완전 중합시켰다. 이 반응에서 생산된 폴리스티렌의 분자량은 GPC에 의해 6,200으로 측정되었다. 온도는 60℃로 유지시키면서, 1,2-디에톡시프로판 450g을 첨가한 후, 부타디엔 90kg을 온도가 약 60℃로 유지되는 속도로 첨가했다. 부타디엔 중합 말에 수거된 시료는 ¹H NMR에 근거할 때 스티렌 함량이 22wt%이고 비닐 함량이 81%이며, 총 분자량은 GPC 측정 시 30,200이었다. 부타디엔을 중합시킨 후 TESI 363g을 첨가하고, 커플링 반응을 60℃에서 60분 동안 진행시켰다. 반응 종결을 위해 메탄올(15g, Li 1mol 당 0.1mol)을 첨가했다. 최종 산물의 커플링 효율은 89%였고, 커플링된 중의 65%는 선형이고 나머지 35%는 3아암 방사형이었다.

<83> 중합체 시료를 니켈 옥타노에이트-알루미늄 트리에틸 촉매 용액(Al/Ni=2.1mol/mol) 중의 Ni 20ppm의 존재하에 잔류 올레핀 농도가 0.17meq/g이 될 때까지 수소첨가했다. 이러한 조건 하에서 수소첨가 후, 중합체는 89%가 커플링되었다. 촉매는 인산 수용액으로 세척하여 제거하고, 중합체를 수소첨가된 중합체에 전형적인 조건 하에서 증기 스트리핑을 통해 회수했다.

<84> 스티렌 블록 및 부타디엔 블록의 분자량을 측정할 수 있도록 시료를 취했다. 수소첨가 전 1,2 배열의 부타디엔 양 및 커플링 효율도 측정했다. 수소첨가된 블록 공중합체의 용융 흐름 및 ODT를 검사했다. 검사 결과는 이하 표 1에 정리했다.

<85> 실시예 3

<86> 수소첨가된 블록 공중합체는 미세구조 조절제의 존재하에 스티렌 및 그 다음 부타디엔을 음이온 중합하고, 커플링한 뒤 수소첨가하여 제조했다: 이원블록 중합체 음이온, S-B-Li는 시클로헥산 243kg과 스티렌 20kg을 반응기에 첨가하여 제조했다. 반응기 온도는 약 40℃까지 증가시켰다. 불순물은 1차적인 색 증거가 나타날 때까지 s-부틸리튬 소량을 첨가하여 제거했다. 시클로헥산에 약 12wt% s-부틸리튬 용액을 용해시킨 용액 2,500밀리리터를 첨가하고, 약 60℃에서 스티렌을 완전 중합시켰다. 이 반응에서 생산된 폴리스티렌의 분자량은 GPC에 의해 6,100으로 측정되었다. 온도를 60℃로 유지시키고, 1,2-디에톡시프로판 210g을 첨가한 후, 부타디엔 60kg을 온도가 약 60℃로 유지되는 속도로 첨가했다. 부타디엔 중합 말에 수거된 시료는 ¹H NMR에 근거할 때 스티렌 함량이 22wt%이고 비닐 함량이 76%이며, 총 분자량은 GPC 측정 시 27,700이었다. 부타디엔을 중합시킨 후 TESI 243g을 첨가하고, 커플링 반응을 60℃에서 60분 동안 진행시켰다. 최종 산물의 커플링 효율은 94%였고, 커플링된 중의 62%는 선형이고 나머지 38%는 3아암 방사형이었다.

<87> 중합체 시료를 니켈 옥타노에이트-알루미늄 트리에틸 촉매 용액(Al/Ni=2.1mol/mol) 중의 Ni 10ppm의 존재하에

잔류 올레핀 농도가 0.17meq/g이 될 때까지 수소첨가했다. 이러한 조건 하에서 수소첨가 후, 중합체는 89%가 커플링되었다. 촉매는 인산 수용액으로 세척하여 제거하고, 중합체를 수소첨가된 중합체에 전형적인 조건 하에서 증기 스트리핑을 통해 회수했다.

<88> 스티렌 블록 및 부타디엔 블록의 분자량을 측정할 수 있도록 시료를 취했다. 수소첨가 전 1,2 배열의 부타디엔 양 및 커플링 효율도 측정했다. 수소첨가된 블록 공중합체의 용융 흐름 및 ODT를 검사했다. 검사 결과는 이하 표 1에 정리했다.

<89> 실시예 4

<90> 스티렌 블록의 분자량이 6,200이 되고, 커플링 전의 총 분자량이 33,200, 비닐 함량이 78%, 커플링 효율 97%가 되게 스티렌 및 부타디엔의 첨가량을 변화시켜 실시예 2 및 3의 방법에 따라 중합체를 제조했다. 수소첨가 후, 커플링 효율은 96%이고 잔류 불포화도는 0.1meq/g이었다.

<91> 실시예 5

<92> 커플링제로서 메틸 트리메톡시 실란을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 및 3의 방법에 따라 중합체를 제조했다. 스티렌 블록의 분자량이 6,200이고, 커플링 전의 총 분자량이 32,800, 비닐 함량 76%, 커플링 효율 94%가 되도록 스티렌 및 부타디엔 첨가량을 조정했다.

<93> 실시예 6

<94> 커플링제로서 테트라메톡시 실란을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2 및 3의 방법에 따라 중합체를 제조했다. 스티렌 블록의 분자량이 6,100이고, 커플링 전의 총 분자량이 34,500, 비닐 함량 76%, 커플링 효율 95%가 되도록 스티렌 및 부타디엔 첨가량을 조정했다.

<95> 비교예 I, II 및 III

<96> 비교용 수소첨가된 블록 공중합체 I 및 II는 스티렌 블록 분자량이 본 발명의 최대 분자량보다 큰 것을 제외하고는 실시예 2와 거의 동일하게 제조하고 검사했다. 비교 실시예 III은 스티렌과 그 다음 부타디엔, 그 다음 스티렌을 순차 중합한 뒤 수소첨가하여 제조했다. 검사 결과는 이하 표 1에 제시했다.

<97> 표 1

실시예 #	S 블록 mwt (k)	E 블록 mwt (k)	커플링 효율	E 블록 중의 1,2-부타디엔 %	ODT °C	용융 지수
1	6.4	27.7	91	68	250	18
2	6.2	24.0	89	81	230	81
3	6.1	21.6	94	76	230	72
4	6.2	27.0	97	78	240	17
5	6.2	26.6	94	76	<250	31
6	6.1	28.5	95	76	<250	20
I	7.5	30.8	84	67	260	10
II	7.9	26.8	92	69	300+	6
III	7.2	55.8	8.5*	68	300+	7

<98>

<99> 열거된 분자량 값들은 겔 투과 크로마토그래피 및 폴리스티렌 표준물을 사용하여 측정된 진정한 분자량이다.

<100> ODT는 뵈링(Bohlin) VOR 유동계를 사용하여 측정했다.

<101> 용융 지수 검사 방법[230°C, 2.16KG, ASTM D-1238]

<102> 실시예 1 내지 4 및 비교예 I 내지 III은 S 블록의 분자량이 용융 지수 및/또는 ODT에 유의적인 영향을 미칠 수 있다는 것을 보여주었다.

<103> 실시예 5 내지 7

<104> 박리제 0.15%, Ethanox 330 안정제 0.02%를 첨가한 후, 230°C에서 Davis Standard 주조 필름 라인에서의 압출

을 통해 표 1의 중합체 일부로부터 필름을 제조했다. 중합체 2 및 3은 낮은 압출 압력을 나타냈고, 높은 흐름성 때문에 유연하고 투명한 필름을 형성했다. 비교예 III은 압출 배압이 높은 더 강한 필름을 형성했다. 이러한 필름들의 인장 및 이력 성질은 ASTM D412에 따라 압출 방향에서 측정했을 때 표 2에 정리한 바와 같다. 300%까지 신장 후 1차 사이클 회복율이 높고 영구 경화율이 낮은 것을 볼 때 모두 강도 및 탄성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 2

실시에 번호	5	6	7
중합체	2	3	III
성질	MD	MD	MD
2 in/min에서의 응력-변형율			
파단 시 최대 응력 (psi)	1887	1584	2044
파단시 변형율 (%)	970	938	922
100%에서의 응력, psi	206	177	205
300%에서의 응력, psi	440	382	429
300%, 3 사이클 후 이력			
사이클 1 후의 회복율	74	75	81
영구 경화율 (%)	9	8	10
최대 응력 (psi)	404	358	346

실시에 8 내지 16

실시에 3의 중합체를 용융 흐름 30의 폴리프로필렌 공중합체, 다우케미칼 6D43, 저분자량 폴리프로필렌 단독중합체, 이스트만 케미칼 제품인 Estaflex P1010, 이스트만 케미칼에서 REGALREZ 1126으로서 입수용이한 수소첨가된 탄화수소 수지 및 노바 케미컬에서 NOVA555로서 입수용이한 폴리스티렌과 표 3에 제시한 비율로 220℃에서 브라벤버 혼합기를 약 65RPM으로 작동시켜 혼합했다. 혼합된 수소첨가된 공중합체를 앞에서와 같이 검사하고 그 결과를 이하 표 3에 제시했다.

<109> 표 3

실시에	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	비율	비율	비율	비율	비율	비율	비율	비율	비율
중합체 3	1	0.95	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
Dow 6D43 PP		0.05	0.1	0.2					0.07
Regalrez 1126						0.1	0.1	0.13	0.13
Eastoflex P1010					0.1			0.07	
Nova 555 PS							0.1		
Ethanox 330	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
합계 (g)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	42.43	42.43	43.2	43.2
성질									
투명도	투명	투명	투명	흐림	투명	투명	흐림	투명	투명
2 in/min에서의 응력-변형율									
파단 시 최대 응력, psi	1678	1406	1401	1239	1152	1350	1304	1266	1336
파단 시 변형율 %	936	915	932	747	951	1028	832	1082	1032
100%에서의 응력, psi	224	233	244	321	180	178	132	130	175
300%에서의 응력, psi	450	451	465	666	359	348	327	272	356
300%, 3 사이클 후 이력									
사이클 1 후의 회복율	73	65	60	52	68	70	84	75	65
영구 경화율 (%)	16	20	21	26	20	20	20	18	22
최대 응력 (psi)	338	348	329	497	302	281	220	212	289

<110>

<111>

실시에 9, 10 및 11은 이력 회복 대신에 100% 및 300% 신장율에서의 탄성률을 통해 확인되듯이 강도 증가를 위해 폴리프로필렌을 첨가할 수 있음을 보여주었다. 실시예 12는 결정성이 적은 P1010 폴리프로필렌의 첨가가 점착 강화 수지 Regalrez 1126의 첨가와 마찬가지로 탄성률을 감소시킨다는 것을 보여주었다. 점착 강화 수지와 PS 또는 PP의 조합은 투명도를 유지하면서 흐림 또는 강도를 증가시키는데 사용될 수 있지만, 변형 없는 기본 중합체도 대부분의 화합물과 비교했을 때 우수한 성질의 균형을 유지했다. 이것은 첨가제가 최소량인 순수 중합체를 사용한 실제 공정에서 물품 제조의 중요성을 증명했다.