(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 297/04

(45) 공고일자 1999년12월15일
(11) 등록번호 10-0235553
(24) 등록일자 1999년09월27일

(21) 출원번호 10-1994-0032740
(65) 공개번호 특1995-0018108
(22) 출원일자 1994년12월01일
(43) 공개일자 1995년07월22일
(30) 우선권주장 8/162,735 1993년12월02일 미국(US)

(73) 특허권자 휘립프스피트 로오리암 캄파니 린다 에스 잘리
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자 조오지 에이 모크지겜바
미합중국 오크라호우마주 74006 바아틀즈빌시 사우스 이이스트크 레스트랜드 드라이브 824
윌리엄 제이 트레프카
미합중국 오크라호우마주 74003 바아틀즈빌시 함362-비이1 루우트 1
낸시 아아르 나이트
미합중국 오크라호우마주 74051 오첼타시 사서함 30
나산 이이 스테이시
미합중국 오크라호우마주 74006 바아틀즈빌시 필슨 파암 로오드 5101

(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 백영란

(54) 모노 비닐방향족 공액 디엔 공중합체 및 제조방법

요약

(1) 랜덤화제 존재하에 개시제 및 모노비닐 방향족 단량체 ; (2) 개시제 및 모노비닐 방향족 단량체; (3) 모노비닐 방향족 및 공액 디엔 단량체의 혼합물; (4) 모노비닐 방향족 및 공액 디엔 단량체의 혼합물; (5) 공액 디엔 단량체; 및 (6) 커플링제를 순차적으로 적하시킨으로써 중합 방법으로 테이퍼드 블록 종중합체를 제조하는 방법; 및 그로써 제조되는 다정형 테이퍼드 블록 공중합체. 본 발명의 공중합체는 투명도 및 우수한 내환경응력균열성을 필요로 하는 음식 또는 음료수 용기 및 포장물과 같은 적용에 블렌드로 또는 단독으로 특히 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

모노비닐 방향족/공액 디엔 공중합체 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 모노비닐아렌 및 공액 디엔의 테이퍼된 블록 공중합체 및 상기 테이퍼된 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

중합체 분야에서, 특히 포장 및 관련 산업에서, 양호한 내환경 응력 균열성과 높은 내충격 강도를 갖는 투명한 물품으로 형성될 수 있는 열가소성 중합체에 대한 요구가 있어 왔다. 다른 흔히 사용되는 중합체로부터 제조되는 물품의 성질을 개선하기 위해 블렌드 내에서 사용될 뿐만 아니라 단일 성분으로서도 유용한 중합체에 대한 요구가 있다. 이러한 요구를 충족시키는 중합체는 종래의 압출, 사출 및 취입 성형 장비에 사용하기에 적합하여야 하고 또한 플라스틱을 용기, 튜브, 필름, 섬유 등으로 성형하는 다른 방법에서 사용하기에 적합해야 한다. 폴리스티렌, 고내충격성 폴리스티렌, 분지된 블록 공중합체 등이 다양한 만족 정도로 상기기준을 충족시키기 위해 개발되었다.

많은 노력이 다양한 단량체 첨가 순서 및 다양한 커플링제에 의해 생성되는 다양한 블록 구조를 갖는 실질적으로 투명한 블록 공중합체를 제조하기 위해 기울여졌다.

하나 이상의 비탄성 중합체 블록이 하나 이상의 탄성 중합체 블록에 결합된 블록 공중합체를 생성하기 위해 스티렌 및 부타디엔과 유기 리튬 개시제를 중합시키는 것이 개시되었다. 블록 공중합체는 단량체를 순차적으로 충전한 후, 때때로 하나 이상의 커플링제를 반응에 도입함으로써 형성되었다. 스티렌/부타디엔 블록 공중합체내 테이퍼된 블록은 중합 구역으로 단량체들을 동시에 충전함으로써 제조되었다. 커플링제 및 단량체들의 충전 순서는 그야말로 수천개의 다양한 조합이 가능하다.

모노비닐방향족-공액 디엔 블록 공중합체를 제조함에 있어서 당면하는 문제는, 공중합체 내에 큰 블록을 형성하기 위해 큰 단량체 충전을 하는 겨우 순식간에 최대치에 도달될 수 있는 발열 반응의 온도 및 압력을 조절하는 것이다.

본 발명은 단독으로 또는 블렌드에서 사용되어 개선된 내환경 응력 균열성 및 우수한 내충격 강도를 갖는

물품을 제조할 수 있는 비닐-치환된 방향족 탄화수소 및 공액 디엔의 개선된 수지성 테이퍼된 블록 공중합체를 제공한다.

본 발명은 또한 비닐-치환된 방향족 탄화수소 및 공액 디엔의 수지성 테이퍼된 블록 공중합체의 제조 방법을 제공한다. 이러한 방법의 한 목적은 바람직한 성질을 갖는 공중합체내에 모노비닐 방향족/공액 디엔 테이퍼된 블록을 형성하면서 조절하기 어려운 온도 및 압력 극한을 피하는 것이다.

본 발명에 따르면 발명 공중합체는 반응 구역내 용액 중합 조건하에서,

(a) 모노비닐 방향족 단량체 및 개시제를 랜덤화제(randonizer)의 존재하에 충전하고 본질적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 중합이 진행되도록 한 다음;

(b) 모노비닐 방향족 단량체 및 개시제를 충전하고, 본직적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 중합되도록 한 후;

(c) 모노비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔 단량체의 혼합물을 충전하고, 본질적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 중합되도록 한 다음;

(d) 모노비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔 단량체의 혼합물을 충전하고, 본질적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 중합되도록 한 후;

(e) 공액 디엔 단량체를 충전하고 본질적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 본질적으로 완전하게 중합되도록 한 다음;

(f) 상기 반응 혼합물에 커플링제를 충전함으로써 제조된다.

본 발명가들은 개선된 내환경응력 균열성 및 우수한 내충격성을 갖는 물품으로 성형될 수 있는 수지를 생성하기 위해 단독으로 또는 스티렌 중합체와 배합되어 사용될 수 있는 개선된 모노비닐 방향족/공액 디엔 테이퍼된 블록 공중합체를 개발했다.

본 발명의 중합체는 적어도 두개의 랜덤-테이퍼된 블록을 갖는 적어도 하나의 모노비닐아렌과 적어도 하나의 공액 디엔의 수지성 비-고무 다정형(polymodal) 블록 공중합체임을 특징으로 하며, 커플링제의 선택이 허용될 경우 적어도 최종 생성물의 일부가 분지되거나 커플링된 특성을 갖도록 제조된다.

본 발명에 따라 제조된 중합체는 사용된 단량체의 총중량을 기준으로 약 55-약 95, 바람직하게 약 60-약 90, 보다 바람직하게 약 65-약 85 중량%의 공중합된 모노지닐 치환된 방향족 탄화수소 단량체를 함유한다. 대응하여, 본 발명의 공중합체는 공중합체내 단량체의 총중량을 기준으로 약 45-약 5, 바람직하게 약 40-약 10, 보다 바람직하게 약 35-약 15 중량%의 공중합된 공액 디엔 단량체를 함유한다.

본 발명의 수지성 다정형 블록 공중합체의 커플링된 부분은 선형 또는 방사상의 공중합체 분자 각각의 연장 아암(arms) 상에 말단 폴리모노비닐아렌 블록을 가지며, 또한 모노비닐아렌 및 공액 디엔의 중앙 내부의 테이퍼된 블록을 적어도 두개 함유한다. 수지성 공중합체 다정형 생성물은 또한 폴리(모노비닐아렝)/폴리(공액 디엔)의 선형의 커플링되지 않은 블록 공중합체의 부분을 함유하는데, 상기 선형의 커플링되지 않은 블록 공중합체 함량은 그것의 전체 성질과 관련하여 수지 생성물이 중요한 부분인 것으로 고려된다.

[성분]

본 발명의 방법은 일반식 rm인 임의의 유기모노알칼리 금속 화합물로 수행될 수 있다(상기 식에서 4은 4-8개 탄소 원자를 함유하는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴카보 음이온이고 M은 알킬 금속 양이온이다). 현재 바람직한 개시제는 알킬모노리튬 화합물, 특히 n-부틸리튬 또는 sec-부틸리튬이다.

사용될 수 있는 공액 디엔 단량체는 4-6개 탄소 원자를 함유하고, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 및 1,3-펜타디엔 및 상기의 혼합물을 포함한다. 동일한 순서의 충전물에서 공액 디엔을 함유하는 충전물 각각은 반드시 동일할 필요는 없지만, 동일한 공액 디엔 또는 공액 디엔의 동일한 혼합물일 수 있다. 현재 바람직한 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔이다.

사용될 수 있는 모노비닐방향족 단량체는 8-12개 탄소 원자를 함유하고, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 3-에틸스티렌, 2-에틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌 및 비닐 나프탈렌과 같은 축합 방향족 및 이들의 혼합물을 포함한다. 동일 순서의 충전물에서 모노비닐방향족 단량체를 함유하는 충전물 각각은 반드시 동일할 필요는 없지만, 동일한 모노비닐 방향족 단량체 또는 모노비닐 방향족 단량체들의 혼합물일 수 있다. 현재 바람직한 모노비닐 방향족 단량체는 스티렌이다.

본 발명에서 랜덤화제 및 개시 촉진제로서 유리하게 사용될 수 있는 극성 화합물의 예는 에테르, 티오에테르(설파이드) 및 삼차아민이다. 보통 산소 또는 황 원자에 부착된 라디칼이 탄화수소 라디칼인 에테르 및 설파이드를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 극성 물질의 특정한 예는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 에틸 메틸 에테르, 에틸 프로필 에테르, 디-n-프로필 에테르, 디-n-옥틸 에테르, 아니솔, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디벤질 에테르, 디페닐 에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 테트라메틸렌 옥사이드(테트라히드로푸란), 칼륨 알콕사이드, 디메틸 설파이드, 디에틸 설파이드, 디-n-프로필 서파이드, 디-n-부틸 설파이드, 메틸 에틸 설파이드, 디메틸에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, 펜타메틸-디에틸렌아민, n,n-디메틸아닐린, n-메틸-n-에틸아닐린, n-메틸모르폴린 등을 포함한다. 또한 이러한 극성 화합물들의 혼합물이 본 발명의 실행에서 사용될 수 있다. 테트라히드로푸란 또는 디에틸 에테르가 현재 바람직하다.

적합한 커플링제에는 디- 또는 멀티비닐방향족 화합물, 디- 또는 멀티에폭사이드, 디- 또는 멀티이소시아네이트, 디- 또는 멀티아민, 디- 또는 멀티알데히드, 디- 또는 멀티케톤, 알콕시틴 화합물, 디- 또는 멀티할로겐화물(특히 할로겐화 규소 및 할로실란), 모노-, 디- 또는 멀티무수물, 또는 모노-, 디- 또는 멀티에스테르, 바람직하게 모노알콜과 폴리카르복실산의 에스테르, 일가 알콜과 디카르복실산의 에스테르인 디에스테르, 락톤 등이 있으며, 둘 이상의 기를 함유한 화합물 및 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함하는

커플링제가 있다.

적합한 비닐방향족 커플링제의 예는 이에 제한되는 것은 아니지만 디비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐벤젠, 1,3-디비닐나프탈렌, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 2,4-디비닐비페닐, p-디이소프로페닐벤젠 등을 포함한다. 상기 중 디비닐방향족 탄화수소, 특히 오르토, 메타 또는 파라 이성질체인 디비닐벤젠이 바람직하다. 세개의 이성질체 및 다른 화합물의 혼합물인 시판용 디비닐벤젠이 만족스럽다.

1,2; 5,6; 9,10-트리에폭시데칸 등과 같은 에폭시 화합물 및 에폭시화된 액체 폴리부타디엔과 같은 에폭시화된 탄화수소 중합체가 커플링제로서 사용될 수 있다.

유기알킬 아인사염, 아릴 아인산염 및 아릴알킬 아인산염이 본 발명에서 유용한 커플링제인 것으로 판단된다.

적합한 멀티이소시아네이트 커플링제의 예는 벤젠-1,2,4-트리이소시아네이트, 나프탈렌-1,2,5,7-테트라이소시아네이트 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. PAPI-1으로 알려진 상업적으로 구입가능한 생성물인, 분자당 평균 세개의 이소시아네이트기를 갖고 약 380의 평균 분자량을 갖는 폴리아릴폴리이소시아네이트가 적합하다.

멀티아지리디닐 화합물로도 알려진, 예컨대 분자당 세개 이상의 아지리딘 고리를 갖는 멀티이민의 커플링제로서 유용하다. 커플링제로서 유용한 다른 화합물은 테트라비닐 실란, 트리비닐 포스핀, 트리아지리디닐 포스핀 옥사이드 또는 설파이드(예를 들면 트리(1-아지리디닐)포스핀 옥사이드, 트리(2-메틸-1-아지리디닐)포스핀 옥사이드, 트리(2-에틸-3-데실-1-아지리디닐)포스핀 설파이드)등 및 이의 혼합물을 포함한다.

멀티알데히드 커플링제는 1,4,7-나프탈렌트리카르복시알데히드, 1,7,9-안트라센트리카르복시알데히드, 1,3,5-펜탄트리카르복시알데히드 및 유사한 멀티알데히드-함유 지방족 및 방향족 화합물과 같은 화합물이 있다. 멀티케톤은 1,4,9,10-안트라센테트론, 2,3-디아세토닐시클로헥사논 등과 같은 화합물로 대표된다. 멀티무수물의 예는 피로멜리트산 이무수물, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 등을 포함한다. 멀티에스테르의 에는 디에틸아디페이트, 트리에틸시트레이트, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 트리에틸 에스테르 등을 포함한다. 멀티알데히드의 혼합물이 사용될 수 있다.

멀티할로겐화물 커플링제에는 사염화규소, 사브롬화 규소 및 사요오드화 규소와 같은 사할로겐화 규소; 트리클로로실란, 트리클로로에틸실란, 트리브로모벤질실란 등과 같은 트리할로실란; 및 1,3,5-트리(브로모메틸)벤젠, 2,5,6,9-테트라클로로-3,7-데카디엔 등과 같은 멀티할로겐-치환 탄화수소가 해당되며, 상기에서 할로겐은 에테르 결합, 카르보닐기 또는 탄소-탄소 이중 결합과 같은 활성기에 대해 알파 위치에 있는 탄소원자에 부착된다. 말단이 반응성인 중합체내에서 리튬 원자에 대해 불활성인 치환체가 또한 활성 할로겐-함유 화합물에 존재할 수 있다. 대안적으로, 상기 서술된 할로겐과 다른 기타의 적합한 반응성기가 존재할 수 있다.

기타의 금속 멀티할로겐화물, 특히 주석, 납 또는 게르마늄의 멀티할로겐화물이 커플링제 및 분지제로서 사용될 수 있다. 삼- 및 사-알콕시 주석 화합물이 사용될 수 있다. 규소 사에톡사이드와 같은 규소 또는 다른 금속 멀티알콕사이드 또한 적합한 커플링제이다.

한가지 유형 이상의 관능기를 함유하는 화합물의 실례는 1,3-디클로로-2-프로파논, 2,2-디브로모-3-데카논, 2,4-디브로모-3-펜타논, 1,2; 5-디에폭시-3-펜타논, 1,2; 4,5-디에폭시-3-헥사논, 1,2; 11,12-디에폭시-8-펜타데카논, 1,3; 18,19-디에폭시-7,14-에이코산디온 등을 포함한다.

유용한 다관능가 커플링제는 에폭시화된 대두유, 에폭시화된 아마인유 등과 같은 에폭시화된 식물성유 또는 상기의 혼합물을 포함한다.

현재 바람직한 커플링제는 에폭시화 식물성유이다. 에폭시화 대두유가 가장 바람직하다.

[방법]

중합체의 독특한 다정형 테이퍼된 브록 특성 및 그 중합체로부터 제조된 물품의 개선된 내환경 응력 균열성은 모노비닐방향족 단량체 및 개시제의 초기 충전, 개시제 및 모노비닐방향족 단량체의 제2충전, 뒤이은 모노비닐 방향족 단량체 및 공액 디앤의 혼합물의 두번의 별도 충전, 뒤이은 공액 디앤 단량체의 별도 충전, 및 후속되는 커플링 단계의 독특한 순서에 의해 형성된다.

제1개시제 충전은 적어도 하나의 말단에 (개시제로부터) 알칼리 금속 원자를 갖는 활성의 리빙 모노비닐 방향족 성분 중합체 블록을 생성하여 활성 반응 부위를 형성하도록 한다. 각각의 후속하는 단량제의 충전은 단량체를 알칼리 금속 반응에서 상기 리빙 중합체 사슬에 첨가한다. 충전의 각 단계에서, 중합은 본질적으로 유리 단량체가 존재하지 않을 때까지 계속 진행된다.

개시제를 포함하여 후속적으로 각각 충전함에 따라 새로운 중합체-리튬 종이 생성될 것이며, 각 후속 단량체의 충전은 충전물의 일부가 존재하는 중합체-리튬 금속 종 각각과 중합되는 기회를 갖는다. 각각의 활성의 리빙 중합체 사슬은 모노비닐 방향족을 함유하는 각 단량체 충전물을 중합한 후 모노비닐 방향족 블록을 갖는 양 말단에서 종결된 것이다. 모노비닐 방향족 단량체와 공액 디엔의 혼합물이 충전되면, 상기 중합체 사슬은 커플링에 앞서 테이퍼된 블록의 모노비닐 방향족 풍부한 말단으로 종결될 것이다. 최종 단량체 충전물이 실질적으로 완전히 중합된 후, 활성의 리빙 선형 블록 공중합체에 적어도 하나의 이관능성 또는 다관능성 커플링제를 충전하여, 각각의 리빙 종이 각각의 다른 리빙 종 또는 동일한 리빙종의 다른 것들과 커플링되도록 함으로써 원하는 다정형 테이퍼된 블록 공중합체가 형성되도록 한다. 커플링제가 100% 효과적이지 않고/거나 화학양론적 양보다 적거나 많은 양이 사용된다면, 최종 생성물 혼합물 내에는 상기 종들 각각의 커플링되지 않은 종결된 중합체 사슬이 다소 존재할 수 있다.

이관능성 커플링제의 사용은 우세하게 선형 중합체 사슬을 생성할 것이다. 관능성에 따라, 다관능성 커플링제로 다양한 종류의 분지가 성취될 수 있다. 특정 다관능성 커플링제의 양을 변화시키는 것이 또한 커플링 부위에서의 분지의 정도 및 종류를 조정하기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 충전 순서 및 각 단계에서 결과 얻어지는 중합체는 선택된 모노비닐 방향족 단량체, 공액 디엔 및 다관능성 커플링제를 사용하여 하기 표에 예시된다.

[표 1]

발명 충전 순서

단계	충전물 성분	결과 얻어진 중합체 사슬
(a)	랜덤화제, 개시제$_1$ 및 스티렌$_1$	S_1-Li_1
(b)	개시제$_2$ 및 스티렌$_2$	S_1-S_2-Li_1 S_2-Li_2
(c)	부타디엔$_1$ 및 스티렌$_3$	S_1-S_2-B_1/S_3-Li_1 S_2-B_1/S_3-Li_2
(d)	부타디엔$_2$ 및 스티렌$_4$	S_1-S_2-B_1/S_3-B_2/S_4-Li_1 S_2-B_1/S_3-B_2/S_4-Li_2
(e)	부타디엔$_3$	S_1-S_2-B_1/S_3-B_2/S_4-B_3-Li_1 S_2-B_1/S_3-B_2/S_4-B_3-Li_2
(f)	에폭시드화된 식물성유	스티렌 말단 블록을 갖는 다정형 테이퍼된 블록 중합체

상기에서 s = 스티렌

b = 부타디엔

b/s = 테이퍼된 블록

li = 종결 또는 커플링에 앞서 중합 사슬의 말단에 잔류하는 모노알칼리 금속 개시제로부터의 잔기

아래 첨자 = 상기 특정 성분이 충전되거나 형성된 순서를 수로 나타낸 표시

랜덤화제는 보통 초기에 반응기로 충전되는 희석제와 함께 첨가된다. 2개의 단량체를 갖는 제3 및 제4 충전물 (c) 및 (d)는 상기 2개의 단량체의 혼합물 또는 2개의 별도의 단량체의 동시 충전물일 수 있다.

상기 충전 순서 표에 나열된 중간체 생성물로부터 알 수 있는 바와 같이, 커플링 정에 적어도 2개의 구별되는 종의 중합체 사슬이 있다. 따라서, 비교적 높은 분자량 및 낮은 분자량 종으로 구성된 다정형 테이퍼된 블록 공중합체가 생성될 수 있다.

성장하는 중합체 사슬 각각에서의 테이퍼된 블록은 대표적인 발며의 충전 순서에 대한 상기 표의 제3 및 제4 단계에서 2개의 단량체를 동시에 충전함으로써 생성된다.

랜덤화제는 혼합된 단량체 충전물에서 모노비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔의 랜덤 중합 또는 테이퍼링을 조절한다. 랜덤화제의 선택은 단량체 혼합물의 충전으로 인하여 얻어지는 블록내 테이퍼의 방향을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 테이퍼는 어느 단량체가 사슬내로 보다 빨리 들어가느냐에 따라서 공액 디엔 풍부 사슬로부터 모노비닐 방향족 풍부 사슬로의 변화 또는 모노비닐 방향족 풍부 사슬로부터 공액 디엔 풍부 사슬로의 변화일 수 있다. 예를 들어 테트라히드로푸란을 랜덤화제로 사용할 경우 디엔이 모노비닐 치환 방향족 보다 더 빨리 사슬내로 도입되므로, 모노비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔이 모두 존재할 경우 블록은 본질적으로 폴리부타디엔 블록으로부터 본직적으로 모노비닐 치환된 방향족 중합체 부분으로 점차적으로 테이퍼링된다.

단계(c) 및 (d)에서 충전된 모노비닐 치환 방향족 단량체 대 공액 디엔 단량체의 중량비는 전형적으로 약 1:0.63 - 약 1:2, 바람직하게 약 1:0.67-약 1:1.8, 보다 바람직하게 약 1:08-약 1:1.5이다. 동일한 중합체 사슬에서 두개의 테이퍼된 블록 각각에서의 모노비닐 치환 방향족 단량체 대 공액 디엔 단량체의 중량비는 같거나 다를 수 있다.

일반적으로 단계(c) 및 (d)에서 제조된 2개의 테이퍼된 블록 각각은 대략 같은 크기일 수 있으나, 두개의 테이퍼된 블록의 실제 크기는 제3 및 제4의 단량체 충전물 각각에서 충전된 단량체의 양에 따라 동일 공중합체 내에서 변할 수 있다.

커플링에 앞서, 모든 리빙 중합체 사슬은 개시제와 함께 이루어진 초기 모노비닐 방향족 충전(a)및 충전(b) 때문에 하나의 말단에 모노비닐 방향족 말단 블록을 가지며, 커플링 전에 상기 사슬의 리빙 말단은 공액 디엔 단량체만을 함유하는 제5충전 (e)로 인하여 공액 디엔 블록을 가질 것이다.

단량체 및 개시제의 첨가 순서 외에, 적합한 블록 크기의 비율 및 다정형성 비율을 얻기 위해 각 단계에서의 각 단량체 및 개시제의 첨가량 및 증가량을 조절하는 것이 중요하다. 일반적으로, 공중합체의 총중량을 기준으로 75 중량%의 중합된 모노비닐-방향족 함량을 갖는 공중합체를 얻기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에서, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 27-약 80 중량%가 단계 (a)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 7-약 33 중량%가 단계 (b)에서 충전되며, 모노비닐 방향족 단량체 종중량의 약 5-약 47 중량%가 단계 (c)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 5-약 47 중량%가 단계 (d)에서 충전된다. 일반적으로 보다 바람직하게 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 40-약 67 중량%가

단계 (a)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 13-약 27 중량%가 단계 (b)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 야 8-약 33 중량%가 단계 (c)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약8-약 33 중량%가 단계 (d)에서 충전된다. 일반적으로 현재 가장 바람직하게, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 47-약 60 중량%가 단계 (a)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 야 16-약 24 중량%가 단계 (b)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약11-약 29 중량%가 단계 (c)에서 충전되고, 모노비닐 방향족 단량체 총중량의 약 11-약 29 중량%가 단계 (d)에서 충전된다.

시간 간격을 두고 하나 이상의 개시제의 증가량을 첨가하고/거나 적당한 모노비닐아렌 단량체 충전물을 유입시켜, 커플링시 결과적으로 얻어지는 생성물의 다정형성을 더 증가시키는 것이 가능하다.

중합 과정은 약 -10℃내지 약 150℃ 범위, 바람직하게 약 0℃-약 100℃ 범위내 임의의 적합한 온도에서, 반응 혼합물을 실질적으로 액상으로 유지하기에 충분한 압력에서 탄화수소 희석제 내에서 수행된다. 온도 및 압력은 각각의 단량체 충전물을 중합하는 동안 절정에 달하고, 그 다음 반응할 유리 단량체가 본질적으로 남아있지 않을 때 감소할 것이다. 적당한 탄화수소 희석제는 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 시클로헥산, 시클로펜탄 및 이의 혼합물과 같은 선형 및 환형 파라핀을 포함한다. 시클로헥산이 현재 바람직하다. 일반적으로 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물 및 온도는 결과 얻어지는 중합체가 용액내에 존재하도록 선택한다.

소량의 극성 화합물이 n-부틸리튬과 같은 알킬모노알칼리 금속 개시제의 효과를 개선하기 위해 사용되며, 일킬모노알칼리 금속 개시제의 분리(dissociation)는 개시 및 중합 속도에 영향을 준다.극성 화합물은 또한 모노비닐아렌/공액 디엔의 부분적 랜덤화에 영향을 주어 테이퍼된 블록의 랜덤 부분을 증가시킨다. 극성 화합물은 일반적으로 탄화수소 희석제와의 혼합물로 사용한다.

본 발명에서는 개시제의 효과 촉진제 및 랜덤화제로서 사용되는 극성 화합물의 양은 사용된 특정 랜덤화제의 효과 및 반응성에 따라 변할 것이다. 예를 들면, 1,2-디메톡시에탄, 테트라메틸에틸렌디아민 및 1,2-디메톡시벤젠은 하기 서술된 본 발명의 실행에서 사용되는 특정의 개지제 및 단량제와 함께 사용될 경우, 상기 나열된 다른 랜덤화제 대부분 보다 훨씬 효과적인 랜덤화제이다. 그러나, 종종 테트라히드로푸란이 사용되는데 이는 단량체 풍부 환경에서 개시반응이 이루어진 후에 보다 짧은 시간내에 반응이 완결에 보다 가깝게 진행되기 때문이다. 또한, 요구되는 상기 가장 효과적인 랜덤화제 각각의 양에는 상당한 변화가 있다. 예를 들면, 본 명세서의 표4에 있는 본 발명의 실행 실시예에서 제시된 바와 같은 중합의 경우, 1,2-디메톡시에탄 보다 훨씬 많은 테트라히드로푸란이 필요할 것이다.

랜덤화제로서 사용되는 극성 화합물의 양은 또한 공액 디엔의 첨가로 인해 결과되는 테이퍼된 블록의 부분들의 요구되는 분자 구조에 따라 변할 것이다. 예를 들어 테트라히드로푸란을 사용하고, 1,2 첨가보다 과량의 1,4 첨가가 요구될 경우, 보다 소량의 테트라히드로푸란이 사용될 것이다. 상기 예에서, 중합체의 테이퍼된 블록이 거의 동일량의 부타디엔 1,4 첨가와 부타디엔 1,2 첨가를 가지거나 또는 부타디엔의 1,2 첨가보다 단지 조금 더 많은 1,4 첨가를 가지는 것이 요구될 경우, 보다 많은 테트라히드로푸란을 사용할 수 있다.

1,2 첨가보다 과도한 1,4 첨가로부터 초래된 보다 높은 비닐 특성을 갖는 중합체가 요구될 경우, 필요한 테트라히드로푸란의 유효량은 보다 커질 것이다. 그러나, 너무 많은 양의 랜덤화제를 사용하면, 랜덤화제의 선택에 따라, 중합 중에 과량의 중합체-리튬 종결이 얻어지거나 중합체의 열등한 안정성 또는 바람직하지 않은 부반응이 초래될 수 있다. 너무 적은 양의 랜덤화제를 사용하면 비효율적인 개시제의 사용, 보다 넓은 분자량 분포 및 조성의 변화가 초래될 것이다.

초기 모노비닐 방향족 충전은 각각의 개시제 충전으로 인해 결과되는 모노비닐 방향족 성분이 비교적 좁은 분자량 분포가 되도록 하는 부가의 효과를 위해 존재하는 랜덤화제와 함께 이루어진다. 개시제를 포함하는 2개의 충전물 각각에서의 개시제의 양을 변화시킴으로써, 2개의 충전물 각각으로부터 얻어지는 모노비닐 방향족 성분의 분자량 차이를 증가시킬 수 있다.

사용된 개시제의 양은 최저 청색도, 우수한 내충격 강도, 우수한 내환경 응력 균열성 및 만곡 탄성율을 포함하는 특성들이 잘 균형을 이룬 물품을 제조하기 위해 블렌드로 또는 단독으로 사용될 수 있는 바람직한 용융 흐름을 갖는 수지를 생성할 만큼의 양이다. ASIM D1238-73, 200℃/5.0㎏의 조건에 의해 결저오디는 바와 같이, 약 2-약 50g/10분, 보다 바람직하게 약 3-약 40g/10분, 가장 바람직하게 약 4-약 30g/10분 범위의 용융 흐름을 갖는 블록 공중합체를 얻기에 충분한, 2개의 개시제 충전물 각각에서의 개시제의 양이 현재 바람직하다. 개시제를 포함하는 2개의 충전물 각각에서 유용한 것으로 고려되는 개시제의 양이 표 2에 제시된다.

너무 적은 양의 재시제를 사용하면 높은 분자량의 중합체가 초래될 것이다. 반대로, 너무 많은 양의 개시제를 사용하면 짧은 사슬 중합체 종 및 저분자량을 갖는 중합체가 초래될 것이다.

개시제를 포함하는 충전물 각각에서의 개시제 양의 중량비는 1:0.25-300으로 표시될 수 있다.

$$Ii_1 : Ii_2 = 1 : 0.25\text{-}300$$

상기에서 Ii_1 = 제1 충전물내 개시제

Ii_2 = 제2 충전물내 개시제

대부분의 적용에서 보다 바람직하게 개시제의 제2충전에서의 개시제의 양은 중량 기준으로 제1개시제 충전물내 개시제 양의 약 0.75-약 10.0배이다. 중량기준으로 제1개시제 충전물내 개시제 양의 약 0.9-약 5배인 제2충전물내 개시제의 양이 현재 가장 바람직하다.

개시제 충전물의 중량비를 변화시키면 공중합체에 존재하는 종들의 비례적인 양의 변화가 초래될 것이다. 공중합체에 존재하는 종의 비례적인 양에 영향을 미치는 다른 인자는 반응기내의 불순물 및/또는 포착제(scavenger)의 존재, 촉진제로서의 극성 랜덤화제의 효과, 커플링제(들)의 선택 및 중합 온도를

포함한다.

중합은 산소 및 물이 실질적으로 없는 상태에서, 바람직하게 불활성 기체 분위기 하에서 수행된다. 커플링 단계에 앞서, 반응물을 매우 높은 퍼센트의 분자(중합체 사슬)를 함유하는데 여기서 알칼리 금속 양이온은 각 중합체 사슬의 한 끝단에 위치한다. 물 또는 알콜과 같은 공급물내 불순물은 반응물내 모노알칼리 금속 중합체의 양을 감소시킨다.

중합 반응에 첨가되는 최종 충전물을 본질적으로 완전히 중합한 후에, 하나 이상의 적합한 이관능성 또는 다관능성 커플링제가 첨가된다. 본원에 사용된 바의 용어 "커플링"이란 하나 이상의 중앙 커플링 원자 또는 커플링 부분에 의해 둘이상의 리빙 모노알칼리 금속-종결된 중합체 사슬을 함께 연결하는 것을 의미한다. 상기 목적을 위해 광범위하게 다양한 화합물이 사용될 수 있다.

임의의 유효량의 커플링제가 사용될 수 있다. 양이 특별히 중요하다고 생각되지는 않으나, 활성의 중합체-알칼리 금속에 대한 화학양론적 양은 일반적으로 최대의 커플링을 촉진하는 경향이 있다. 활성의 중합체-알칼리 금속에 대한 화학 양론적 양 보다 약간 많은 양의 커플링제를 사용하는 것이 현재 바람직하다.그러나, 넓은 분자량 분포의 특정 생성물이 요구되는 고도의 커플링을 위하여는 화학양론적 양보다 더 적은 양이 사용될 수 있다.

전형적으로, 커플링제의 총량은 약 0.005-10phm(중합에 사용된 총 단량체의 100부당 부)의 범위이다. 단량체 및 커플링제의 조합이 사용되는 경우, 사용된 개시제의 양에 따라 약 .2-약 0.6phm의 커플링제가 현재 바람직하다. 사용된 개시제의 양에 따라 약 0.3-약 0.5phm이 현재 가장 바람직하다. 이들 범위내의 타당하게 매우 효율적인 커플링제의 양을 사용하면 적당하게 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체가 제공된다. 불충분한 양의 커플링제를 사용하면 리빙 중합체 사슬의 덜 완전한 커플링이 초래될 것이고, 커플링제의 선택에 따라 보다 많은 분지가 초래될 것이며, 과도한 양의 커플링제를 사용할 경우 동일한 결과가 초래될 것이다.

커플링 공정이 종료되면, 커플링된 중합체는 사용된 커플링제의 유형에 따라 결합된 중합체 알칼리 금속 알콕사이드를 여전히 함유할 수 있다. 이러한 시스템을 물, 알콜, 페놀, 이산화탄소 또는 선형 포화 지방족 모노- 및 디카르복실산과 같은 활성 화합물로 처리하여 공중합체 사슬로부터 잔류 알칼리 금속이 제거되도록 한다.

중합체 생성물이 여전히 용액내에 있는 도안 안정화제를 첨가할 수 있다. 부가적인 안정화제가 펠릿화하기 전 마무리 도중에 첨가될 수 있다. 이러한 처리는 공정 및 취급하는 중에 그리고 나중에 장기간 사용하는 동안 중합체에 대하여 산화 안정성을 제공할 것이다.

흔히 사용되는 안정화 공정은 입체장해된(hindered) 페놀 및 유기아인산염을 포함하나 이에 제한되지 않는 화합물의 조합을 사용할 수 있는데, 이들의 특정 예는 옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트 및 트리스-노닐페닐포스파이트이다.

안정화한 다음 탄화수소 희석제를 중합체 용액으로부터 플래싱시켜 고형물 함량을 증가시킨다. 중합체 시멘트, 즉 중합 용매내의 중합체는 보통 약 10-40, 특히 20-35 중량%의 고형물과 나머지의 용매를 함유한다. 필수적이지는 않지만 바람직하게, 중합체 시멘트는 용매의 일부를 증발에 의해 제거하기 위해 플래싱되어 용매 함량이 약 0-50, 특히 약 0-10 중량%(고형물 함량 약 100-50, 특히 약 100-90 중량%에 대응함) 농도로 감소되도록 한다.

중합체 시멘트의 플래싱에 이어, 상업적 생산에서는 진공으로 용매제거 압출을 하거나 또는 다른 진공화 공정을 거쳐 0.3 중량% 미만의 일정한 용매 함량이 얻어지도록 한다.

수지상 공중합체 생성물은 업계에 공지된 바와 같이 항산화제, 항블록킹제, 이형제 및 기타 첨가제와 배합될 수 있고 보통 배합된다.

충전물의 전형적인 충전 순서 및 유용한 충전량 범위가 표2에 제공된다.

[표 2]

전형적인 발명 충전 순서에서 성분들의 양 범위 [a]

단계	성분[b]	넓은 범위[c]	바람직한 범위[c]	더 바람직한 범위[c]
(a)	랜덤화제[d]	0.001-3	0.005-1.5	0.015-0.3
	개시제 및	0.005-1.5	0.01-1.0	0.02-0.1
	모노비닐아렌 단량체	20-60	30-50	35-45
(b)	개시제 및	0.005-1.5	0.01-1.0	0.02-0.1
	모노비닐아렌	5-25	10-20	12-18
	단량체			
(c)	모노비닐아렌 단량체 및	4-35	6-25	8-22
	공액 디엔 단량체	4-35	6-25	8-22
(d)	모노비닐아렌 단량체 및	4-35	6-25	8-22
	공액디엔 단량체	4-35	6-25	8-22
(e)	공액디엔 단량체	1-10	2-8	4-6
(f)	커플링제	0.005-10	0.2-0.6	0.3-0.5

[a] 단량체와 개시제의 충전은 반응의 과잉 열을 방지하기에 충분한 양의 희석제 또는 용매의 존재하에 이루어진다.

[b] 하나 이상의 단량체를 갖는 각 충전물내 단량체는 동시에 또는 혼합물로서 천천히 또는 신속히 첨가될 수 있다. 충전물 (a)내 랜덤화제는 희석제내에 이미 존재하거나 또는 별도의 충전물로서 첨가될 수 있다.

[c] 양의 범위는 총 단량체 100 중량부 당 중량부(phm)로 주어진다.

[d] 높은 비닐 함량을 얻기 위해, 3phm 이하의 랜덤화제가 첨가될 수 있다.

커플링 후, 적어도 하기의 커플링 및 커플링되지 않은 중합체 종들이 본 발명의 중합체 내에 존재한다:

$s_1-s_2-b_1/s_3-b_2-x-b_3-s_4/b_2-s_3/b_1-s_2-s_1$

$s_1-s_2-b_1/s_3-b_2/s_4-b_3-x-b_3-s_4/b_2-s_3/b_1-s_2$

$s_2-b_1/s_3-b_2/s_4-b_3-x-b_3-s_4/b_2-s_3/b_1-s_2$

$s_2-b_1/s_3-b_2/s_4-b_3$

$s_1-s_2-b_1/s_3-b_2/s_4-b_3$

여기서

s = 모노비닐방향족 블록

b = 공액 디엔 블록

b/s = 테이퍼된 블록

x = 잔류 커플링제 또는 커플링 부위

첨자 = 중합체 블록 공급원인 충전물을 나타냄

커플링제 또는 커플링제들의 선택과 양에 따라 그리고 커플링제가 혼합물로서 충전되느냐 또는 증분으로 충전되느냐에 따라 다양한 분지 정도를 가지는 다른 중합체 존이 존재할 수 있다.

[블렌드]

본 발명의 수지상 다정형 공중하바체 생성물은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN) 및 기타 스티렌 공중합체와 같은 기타 스티렌계 공중합체와 블렌딩될 수 있다. 투명도가 덜 요구되거나 투명도를 원치 않을 경우 본 발명의 공중합체는 폴리올레핀 및/또는 올레

핀 공중합체와 블렌딩될 수 있다.

스티렌 중합체와 본 발명 공중합체의 블렌드는 본 발명의 개선된 테이퍼된 블록 공중합체에 특히 유용하게 적용된다. 이들 블렌드로 제조된 물품은 놀랍게도 우수한 내환경 응열 균열성 및 다른 유리한 성질, 예컨대 투명도 및 내충격 강도를 갖는다. 예컨대, 스티렌 단독 중합체 및 본 발명의 중합체의 브렌드로부터 제조된 물품은 전형적으로 투명하고 양호한 내충격 강도를 갖고 상당히 개선된 내환경 응력 균열성을 갖는다.

본 발명의 블랜드에 사용된 현재 바람직한 스티렌의 중합체는 보통 (a) 스티렌의 단독 중합체; 또는 (b) 주성분으로서의 스티렌 및 스티렌 이외의 기타 소량의 공중합 가능한 모노비닐 방향족 화합물, 예를 들어 알파-메틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 파라-t-부틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 등이 스티렌과 공중합될 수 있다.

본 발명의 공중합체는 괴상 중합으로 제조된 스티렌 수지와 블렌딩될 수 있다. 이들 수지는 필요할 경우 단량체들을 결합시키기 위해 압력을 적용하면서 100℃-200℃의 온도 범위에서 스티렌과 임의의 공단량체를 가열함으로써 보통 제조된다. 또한 중합은 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드 등과 같은 자유 라디칼 발생 퍼옥사이드 촉매를 첨가함으로써 더 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 중합은 현탁액에서 수행되어 건조 분말을 생성하거나, 유탁액에서 수행되어 폴리스티렌의 라텍스를 생성할 수 있는데, 이는 보통 응고되어 고체 분말 폴리스티렌을 생성할 수 있다. 또한 중합은 원한다면 용액에서 수행되어 생성물이 침전될 수 있다. 용매는 스팀스트리핑(steam stripping) 또는 용매 증발과 같은 표준 기술을 사용하여 제거될 수 있다.

고내충격성 폴리스티렌 (hips; high impact polystyrene)은 본 발명의 공중합체와의 블렌드로 성공적으로 사용될 수 있다. 적당한 고내충격성 폴리스티렌은 엘라스토머, 전형적으로 폴리부타디엔 고무의 존재하에 스티렌을 중합함으로써 제조될 수 있다. 이들 수지에서 스티렌은 고무 입자들이 분산되는 연속상을 형성한다.

본 발명의 블렌드는 블렌딩, 텀블링 미 압출과 같은 임의 적당한 수단에 의해 제조될 수 있다. 이들 방법의 실례는 분말 또는 펠릿 형태로의 건조 혼합, 용액 또는 슬러리 형태로의 습식 혼합 및 용융 압출 배합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

중합체 및 임의의 기타 성분 또는 첨가제가 예컨대 차동 롤밀, 벤버리 혼합기 또는 압출기와 같은 고무 또는 플라스틱을 혼합하기 위해 편리하게 사용되는 임의의 적당한 혼합 장치의 도움으로 원하는 분량으로 기계적으로 함께 블렌딩될 수 있다.

이러한 유형의 방법에서 사용된 중합체 및 임의의 기타 성분 및 첨가제는 임의의 형태, 예컨대 플러프(fluff), 분말, 과립, 펠릿, 용액, 슬러리 및/또는 유탁액일 수 있다. 임의의 첨가제는 당업계에 공지된 임의 방법에 따라 중합체와 배합될 수 있다. 배합 방법의 실례로는 분말 형태로의 건조 혼합 및 용액 또는 슬러리 형태로의 습식 혼합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

용융 압출 배합은 중합체의 용융점 또는 유리 전이 온도 이상의 온도에서 일축 또는 이축 압출기 또는 기타의 용융 압출기와 같은 임의의 적당한 방법을 사용하여 수행될 수 있다.

현재 바람직한 방법은 중합체를 분말 또는 과립 형태로 블렌딩하고 시이트 형태로 상기 블렌드를 압출하여 열성형 또는 직접 공급물을 사출 또는 위입 성형기에 공급하는 것으로 구성된다.

중합체들의 완전한 혼합을 용이하게 하고 원하는 물리적 성질의 조합을 얻기 위하여, 펠릿은 일반적으로 펠릿의 연화를 피하기에 충분히 낮은 온도에서 중량 감소 공급기 또는 스크류 공급기에 의해 계량된다. 계량된 펠릿은 압출기내로 낙하되는데, 여기서 성불들을 용융시키고 블렌딩하여 균질한 용융물을 제공하게 된다.

대안적으로, 당업계에 공지된 용액 블렌딩 방법을 사용할 수 있다.

블렌드에서 유용한 중합체들의 양의 범위는 요구되는 성질과 경제성에 따라 다르다. 예컨대, 본 발명의 공중합체가 스티렌 중합체와 블렌딩될 경우, 실제적 범위는 예를 들어 스티렌 중합체 약 5 내지 약 95 중량%, 특히 스티렌 중합체 약 15 내지 약 90 중량%, 가장 바람직하게 스티렌 중합체 약 30 내지 80 중량% 및 나머지 양의 본 발명의 하나 이상의 다정형 수지상 공중합체 생성물을 사용하는 것을 포함한다. 보다 구체적인 예로서, 본 발명의 공중합체가 일반용도의 폴리스티렌과 함께 블렌딩될 경우, 광범위한 범위로 예를 들어 폴리스티렌 약 10 내지 약 90 중량%, 특히 폴리스티렌 약 20 내지 약 85 중량%, 가장 바람직하게 폴리스티렌 약 40 내지 약 70 중량% 및 나머지 양의 본 발명의 하나 이상의 다정형 수지상 공중합체 생성물을 사용하는 것을 포함한다. 일반적으로, 블렌드내에 지나치게 많은 양의 본 발명 공중합체를 사용하면 우수한 성질이 얻어지기는 하나 경제적 손실도 얻어질 것이다. 블렌드내에 지나치게 적은 양의 본 발명 공중합체를 사용하면 내충격성의 손실을 초래할 것이다. 이들 블랜드는 블렌드로부터 제조되는 물품에서 양호한 내환경 응력 균열성을 유지하는 동시에 폴리스티렌 및 본 발명의 중합체 모두의 원하는 속성을 얻는 경제적인 방법일 수 있다.

본 발명의 조성물 또는 그 블렌드는 압출, 열성형, 시출 성형, 취입 성형되거나 필름 또는 시이트로 제조될 수 있다. 본 발명의 조성물로부터 제조되는 물품은 투명하고, 지방 및 오일에 대해 우수한 내환경 응력 균열성을 가지며, 음료컵, 뚜껑, 병, 기타 식품 용기, 의료 배설 장치, 수축 랩 및 오버 랩과 같은 용도에 대해 허용 가능한 범위내에서 기타의 물리적 성질을 가진다. 본 발명의 블렌드로부터 제조된 물품은 유사한 용도에 대해 경제적으로 이로운 성질을 제공한다.

[시험 절차]

블록 공중합체의 내환경 응력 균열 가능성을 파괴시험으로 언급되는 가속 시험으로 측정했다. 약 2인치(50㎜) 제곱의 시험 검체를 압출 시이트의 코일 또는 로울로부터의 약 0.015인치(0.4㎜) 두께의 내부층으로부터 절단했다. 코일 또는 로울 중앙으로부터 떨어져 있거나 가장 멀리 있는 필름 또는 시이트의 면은, 코일 또는 로울의 중앙에 가장 인접한 면보다 더 멀리 "뻗어 있거나" 더 먼 거리를 포함하여야 한다.

로울 층의 외부로부터 얻어진 결과물은 "컬 다운(curl down)"이라 하며 내부로부터 얻어진 결과물은 "컬 업(curl up)"이라 칭한다.

각각의 검체를 직경 약 25㎜의 구멍으로 죄고 대두유 4 방울을 구멍 위의 검체상에 떨어뜨렸다. 직경 약 1/2㎝의 끝이 둥근 스테인레스 스틸 막대를 2㎏ 하중으로 무게를 달아 검체와 접촉하게 했다. 시간 손실(분)을 기록했다. 각 실행의 10개 검체를 시험하고 결과를 평균했다.

파괴 시험 결과는 다른 내환경 응력 균열성 시험과 잘 관련된 것으로 보이며, 보다 신속하게 얻어진다.

실시에에 지시된 것을 제외하고, 용융 흐름은 4.9㎏ 중량으로 200℃에서 tinius olson testing machine co.로부터의 압출 플라스토미터(plastometer)를 사용하여 측정되었다.

시험 검체의 다른 성질은 표3에 제시된 ASTM 절차를 사용하여 시험되었다.

[표 3]

사용된 시험 절차

성질	ASTM 방법
유속, g/10분 조건 200℃/5.0kg	D 1238-88
흐림도, %	D 1003-61 (1990)
투과율, %	D 1003-61 (1990)
쇼어(Shore) D 경도	D 2240-91
항복 및 파괴시 인장강도, MPa	50 mm/분에서 D 638-91 유형 I 시험 검체
항복 및 파괴시 연신율, %	50 mm/분에서 D 638-91
만곡 탄성율, MPa	D 790-86
아이조드 내충격 강도, 금이 있는(notched), J/m	D 256-88
비캣(Vicat) 연화점, ℃	D 1525-91
총 에너지 낙창(落槍), J	D 4272-85

[실시예]

하기 실시예는 사용된 실험 방법 및 그 방법의 결과로서 얻어진 비닐아렌 말단 블록을 갖는 수지성 다정형 테이퍼된 블록 공중합체, 및 본 발명의 공중합체로 제조된 블렌드를 보다 상세히 기재할 것이다. 이들 실시예는 예시로서 취해진 것이며 제한적인 것이 아니다.

본 발명을 예시하기 위해 스티렌 및 부타디엔을 단량체로서 선택하였고, 이들 단량체에 대해 적당한 랜덤화제, 개시제, 커플링제 및 희석제를 사용했다. 시약의 양은 대개 사용된 공액 디엔 및 모노비닐아렌의 총중량 기준으로 단량체 100부당 부(phm)로 표현된다.

[실시예 1]

이 실시예는 수지성 말단 블록을 갖는 수지성 다정형 커플링된 테이퍼된 블록 스티렌/부타디엔 공중합체를 생성하기 위해 실시된 네가지의 본 발명 중합 실행(실행 1,2,3,4)을 기재한다. 스티렌(stirling chemical 사로부터) 및 1,3-부타디엔 (Texas el paso 로부터)은 활성 알루미나 (kaiser a-201)를 통화하면서 건조된 다음 n-부틸리튬 개시제 (lithium corporation of america 사로부터)를 사용하여 6단계 공정으로 공중합되고 커플링되었다.

중합 실행은 본질적으로 무수 반응물 및 무수 조건을 사용하여 교반 쟈켓 스테일레스 스틸 7.6ℓ 반응기내에서 질소하에 실시했다. 중합 과정 동안 무수 혼합물은 계속 교반되었다. 실시예 IV를 제외하고 각 중합에서 0.04 phm의 테트라히드푸란 (thf)을 함유하는 시클로헥산 희석제는 단량체를 반응기로 충전하기 전에 약 50℃로 예열했다. n-부틸리튬은 시클로헥산 내 2 중량% 용액으로서 충전되었다. 부타디엔 및 스티렌 모두가 충전되는 중합 단계에서, 이들은 혼합물로서 동시에 충전되었다.

커플링 단계에서, 사용된 Vikoflex® 7170 커플링제는 Viking Chemical Company로부터 구입가능한 에폭시화된 식물성 오일이었다. 종결 단계에서 가압 용기로부터의 이산화탄소는 반응기로 도입되어 약 0.4 phm의 이산화탄소를 제공했다. 또한 중합체 사슬로부터 리튬 잔기를 분리하기 위해 개시제보다 약간 화학양론적 과량의 양으로 물을 첨가했다.

안정화 단계에서 첨가되는 항산화제 혼합물은 입체장해된 페놀 (Ciba-Geigy로부터 Irganox® 1076으로 구입가능한 옥타데실 3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트) 및 유기 포스파이트(GE Specialty Chemicals로부터 TNPP로서 구입가능한 트리스-노닐페닐 포스파이트)를 함유했다. 각각의 안정화제는 각각 시클로헥산에 용해되었다가 함께 혼합되었다. 충분한 혼합물이 0.25 phm의 입체장해된 페놀 및 1 phm의 유기 포스파이트를 제공하기 위해 반응기에 첨가되었다. 실행 1 및 2에서, 항블록킹제로서 미소결정성 왁스 (BE Square® 195)를 또한 첨가했다.

단량체, 개시제 또는 첨가제를 각각 첨가한 후, 공급 라인을 대략 10-20phm의 시클로헥산 용매로 세척하고 질소 살포로 세정했다.

안정화 단계에 이어, 각 공중합체 용액을 178-180℃에서 플래싱하여 희석제 일부를 제거했다. 실질적으로 모든 잔여 희석제는 진공 오븐에서 90℃에서 1시간 동안 건조시킴으로써 제거되었다. 결과는 중합체를 조

파기내에서 부스러기 크기로 절단한 후 진공 오븐에서 1시간 더 건조시켰다.

네개의 실행(1,2,3 및 4) 각각에서, 총 2000g의 단량체 (부타디엔 및 스티렌)를 사용했다. 시클로헥산 희석제 총량의 약 76 중량% (3130 g)를 초기에 충전했다. 나머지 시클로헥산 희석제는 다음 단계에서 첨가되는 다양한 반응물에 대한 플러싱제 또는 희석제로서 실행 중에 첨가되었다. 이들 네 중합에서, 충전된 단량체의 중량비는 75/25 스티렌/부타디엔이었다.

충전물 및 실행 결과는 표4에 요약되어 있다. 테이퍼된 부타디엔/스티렌 부분들은 단계 3 및 4에서 부타디엔 및 스티렌 단량체 모두를 충전함으로써 형성되었다.

사용된 충전 순서는 i, si, i, s_2, b_1/s_3, b_2/s_4, b_3, 커플링제였다. s_1, s_2, b_1/s_3, b_2/s_4, b_2 순서에 대응하는 단량체 중량비는 40, 15, 10/10, 10/10, 5 이었다. 네개의 실행 각각의 처음 두 중합 단계에서 사용된 개시제의 양의 중량비는 1:2.33으로 일정하게 유지했다.

실행 1,2,3 및 4로부터 휘발되지 않은 공중합체를 본 발명의 공중합체 1,2,3 및 4로 지정했으며, 각각 8.4, 7.5, 7.2 및 7.1g/10분의 용융 흐름을 가졌다.

발명 수지 a는 실행 1,2,3, 및 4로부터의 공중합체 샘플을 동일량으로 건조 브렌딩시킴으로써 제조했다. 수지 a는 7.7g/10분의 용융 흐름을 가졌다.

[표 4]

발명 실행-중합체 A

성분[a]	실행 1	실행 2	실행 3	실행 4
단 계 1				
시클로헥산, phm	152	152	152	152
테트라히드로푸란, phm	0.04	0.04	0.04	0.04
n-부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03	0.030
스티렌, phm	40	40	40	40
중합시간, 분	12	12	12	12
최고 중합 온도, ℃	94.6	88.7	90.8	88.3
최고 중합 압력, psi	30	30	30	30
단 계 2				
n-부틸리튬 개시제, phm	0.07	0.07	0.07	0.07
스티렌, phm	15	15	15	15
중합시간, 분	12	12	14	12
최고 중합 온도, ℃	84.4	77.8	78.1	78.3
최고 중합 압력, psi	40	30	40	40
단 계 3				
부타디엔, phm	10	10	10	10
스티렌, phm	10	10	10	10
중합시간, 분	20	20	20	20
최고 중합 온도, ℃	96.7	84.8	86.7	84.8
최고 중합 압력, psi	50	40	40	40
단 계 4				
부타디엔, phm	10	10	10	10
스티렌, phm	10	10	10	10
중합시간, 분	20	20	20	20
최고 중합 온도, ℃	103.7	104.1	104.6	104.8
최고 중합 압력, psi	60	55	60	60
단 계 5				
부타디엔, phm	5	5	5	5
중합시간, 분	12	19	10	10
최고 중합 온도, ℃	92.9	89.5	96	91.4
최고 중합 압력, psi	100	100	100	100
단 계 6 (커플링)				
Vikoflex 7170, phm	0.3	0.3	0.3	0.3
시간, 분	12	16	16	16
온도, ℃	93.5	99	95	86
압력, psi	100	80	100	100
단 계 7 (중결)				
물, phm	0.2	0.2	0.2	0.2
이산화탄소, phm	0.4	0.4	0.4	0.4
시간, 분	25	25	25	25
온도, ℃	97	95	98	99
압력, psi	90	70	75	90
단 계 8 (안정화)				
안정화제 혼합물, phm	1.25	1.25	1.25	1.25
BE Square 195, phm	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
시간, 분	5	5	5	5
온도, ℃	94	101	95	100
압력, psi	125	125	125	125
회수된 수지				
용융 흐름, g/10 분	8.4	7.5	7.2	7.1

[a] 단량체, 개시제 또는 첨가제를 각각 첨가한 후, 공급 라인을 대략 3-20 phm의 시클로헥산 희석제로 세척하고 질소로 세정했다.

[실시예 2]

내환경 응력 균열성에 대한 본 발명의 공중합체의 구조적 특징의 중요성을 증명하기 위해 2개의 비교 공중합체를 제조했다. 이들 2가지 비교 중합체에서, 충전된 단량체의 스티렌 대 부타디엔 중량비는 74.4 대 25.5였다.

공중합체 5,6,7, 및 8은 한번의 초기 스티렌 충전, 두번의 테이퍼된 부타디엔/스티렌 블록으로 제조되었으며, 커플링 전에 말단 부타디엔 부분은 없었다. 중합 충전물 및 결과는 표5에 요약되어 있다. 이들 4개의 공중합체를 건조 블렌딩시켜 7.2g/10분의 용융 흐름을 갖는 비교 수지 b를 형성했다.

공중합체 9,10,11 및 12는 스티렌, 스티렌, 부타디엔, 스티렌 및 부타디엔 부분으로 순서대로 제조한 후 커플링했다. 이들 공중합체는 테이퍼된 블록을 함유하지 않는다. 중합 충전물 및 결과는 표6에 요약되어 있다. 이들 4개의 공중합체를 건조 블렌딩시켜 7.7g/10분의 용융 흐름을 갖는 비교 수지 c를 생성했다.

[표 5]

비교 실행-중합체 B

성분[a]	실행 5	실행 6	실행 7	실행 8
단 계 1				
시클로헥산, phm	205	205	205	205
테트라히드로푸란, phm	0.04	0.04	0.04	0.04
n-부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03	0.030
스티렌, phm	40.1	40.1	40.1	40.1
중합시간, 분	12	12	12	12
최고 중합 온도, ℃	83	85	82	76
단 계 2				
부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03	0.03
부타디엔, phm	8	8	8	8
스티렌, phm	19.7	19.7	19.7	19.7
중합시간, 분	40	40	40	40
최고 중합 온도, ℃	86	86	87	79
단 계 3				
n-부틸리튬 개시제, phm	0.05	0.05	0.05	0.05
부타디엔, phm	17.5	17.5	17.5	17.5
스티렌, phm	14.6	14.6	14.6	14.6
중합시간, 분	40	40	40	40
최고 중합 온도, ℃	106	106	109	100
단 계 4				
Vikoflex 7170, phm	0.4	0.4	0.4	0.4
시간, 분	16	16	16	16
온도, ℃	90	88	90	95
단 계 5 (종결)				
물, phm	0.2	0.2	0.2	0.2
이산화탄소, phm	0.4	0.4	0.4	0.4
시간, 분	25	25	25	25
온도, ℃	88	82	85	85
단 계 6 (안정화)				
안정화제 혼합물, phm	1.25	1.25	1.25	1.25
시간, 분	5	5	5	5
온도, ℃	87	83	85	88
회수된 수지				
용융 흐름, g/10분	7.3	6.8	7.1	7.5

[a] 단량체, 개시제 또는 첨가제를 각각 첨가한 후, 공급 라인을 대략 3-20phm의 시클로헥산 희석제로 세척하고 질소로 세정했다.

[표 6]

비교 실행-중합체 C

성분[a]	실행 9	실행 10	실행 11	실행 12
단 계 1				
시클로헥산, phm	145	145	145	145
테트라히드로푸란, phm	0.04	0.04	0.04	0.04
n-부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03	0.030
스티렌, phm	40.1	40.1	40.1	40.1
중합시간, 분	12	12	12	12
최고 중합 온도, ℃	79	80	81	85
단 계 2				
n-부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03	0.03
스티렌, phm	19.7	19.7	19.7	19.7
중합시간, 분	12	12	14	12
최고 중합 온도, ℃	77	76	76	76
단 계 3				
부타디엔, phm	8	8	8	8
중합시간, 분	16	16	16	16
최고 중합 온도, ℃	79	72	72	72
단 계 4				
n-부틸리튬, phm	0.105	0.105	0.105	0.105
스티렌, phm	14.6	14.6	14.6	14.6
중합시간, 분	12	12	12	12
최고 중합 온도, ℃	79	94	92	81
단 계 5				
부타디엔, phm	17.5	17.5	17.5	17.5
중합시간, 분	16	16	16	16
최고 중합 온도, ℃	94	95	95	94
단 계 6 (커플링)				
Vikoflex 7170, phm	0.39	0.39	0.39	0.39
시간, 분	16	16	16	16
온도, ℃	84	81	80	86
단 계 7 (종결)				
물, phm	0.2	0.2	0.2	0.2
이산화탄소, phm	0.4	0.4	0.4	0.4
시간, 분	25	25	25	25
온도, ℃	81	81	85	86
단 계 8 (안정화)				
안정화제 혼합물, phm	1.25	1.25	1.25	1.25
시간, 분	5	5	5	5
온도, ℃	88	82	83	82
압력, psi	125	125	125	125
회수된 수지				
용융 흐름, g/10 분	6.4	7.2	7.7	6.7

[a] 단량체, 개시제 또는 첨가제를 각각 첨가한 후 공급 라인을 대략 3-20phm의 시클로헥산 희석제로 세척하고 질소로 세정했다.

[실시예 3]

테이퍼된 스티렌 부타디엔 블록을 갖지 않는 또 다른 비교 공중합체 13을 본 발명의 수지와 비교하기 위해 사용했다 스티렌 및 부타디엔의 비교 다정형 커플링 블록 공중합체는 순차적인 부타디엔 및 스티렌 충전물이 본 발명의 공중합체에 사용된 부타디엔 및 스티렌의 혼합물 대신 사용되는 것을 제외하고 본 발명의 공중합체와 본질적으로 동일하였다. 이러한 비교 공중합체는 약 75 중량% 스티렌 및 약 25 중량% 부타디엔으로부터 제조되었고 커플링 이전에 다정형이었다. 개시제 및 랜덤화제의 유사한 충전물이 사용되었다. 단량체 첨가 순서는 각각 40, 20, 7.5, 15, 17.5의 중량비인 S, S, B, S, B였으며, 그리고 나서 커플링을 했다. 비교 공중합체 13은 7.0g/10분의 용융 흐름을 가졌으며 수지 d로 지정되었다.

[실시예 4]

세개의 비교 공중합체(14,15 및 16)가 본 발명의 공중합체에서 커플링 단계에 앞서 단량체 혼합물을 1회 충전하기 보다 2회 충전하는 것이 중요하다는 것을 증명하기 위해 제조되었다. 두 중합 모두 1500g의 총 단량체 충전으로 실시되었다. 약 79 중량%의 시클로헥산 희석제(3720g)를 먼저 충전했다. 희석제의 나머지는 실행도중 다른 반응물을 위한 희석제 또는 플러시로서 첨가되었다. 이들 중합에서 n-부틸리튬은 개시제로 사용되었고 THF는 랜덤화제로서 사용되었다.

공중합체 14,15 및 16은 두번의 초기 스티렌 충전, 하나의 스티렌/부타디엔 테이퍼된 블록 및 최종 부타디엔 부분 후 커플링 단계에 의해 제조되었다. 표7은 이들 중합의 충전물 및 결과를 기재한다. 충전된 단량체들의 스티렌 대 부타디엔의 중량비는 75 대 25이었다.

실행 14,15 미 16으로부터의 공중합체 샘플을 같은 양으로 건조 블렌딩함으로써 비교 수지 e를 제조했다. 수지 e는 7.2g/10분의 용융 흐름을 가졌다.

[표 7]

비교 실행-수지 E

성분[a]	실행 14	실행 15	실행 16
단계 1			
시클로헥산, phm	152	152	152
테트라히드로푸란, phm	0.04	0.04	0.04
n-부틸리튬 개시제, phm	0.03	0.03	0.03
스티렌, phm	40	40	40
중합 시간, 분	10	10	10
최고 중합 온도, ℃	86.7	82.4	83.6
최고 중합 압력, psi	30	40	30
단계 2			
n-부틸리튬 개시제, phm	0.07	0.07	0.07
스티렌, phm	15	15	15
중합 시간, 분	10	10	10
최고 중합 온도, ℃	78.1	78.1	76.9
최고 중합 압력, psi	40	40	40
단계 3			
부타디엔, phm	20	20	20
스티렌, phm	20	20	20
중합 시간, 분	20	20	20
최고 중합 온도, ℃	120.3	115.0	113.3
최고 중합 압력, psi	60	70	80
단계 4			
부타디엔, phm	5	5	5
중합 시간, 분	19	10	10
최고 중합 온도, ℃	92.8	88	85.9
최고 중합 압력, psi	100	90	100
단계 5 (커플링)			
Vikoflex 7170, phm	0.4	0.4	0.4
시간, 분	16	16	16
온도, ℃	92.5	92	96
압력, psi	70	90	100
단계 6 (종결)			
물, phm	0.2	0.2	0.2
이산화탄소, phm	0.4	0.4	0.4
시간, 분	25	25	25
온도, ℃	94.1	96	92
압력, psi	70	50	50
단계 7 (안정화)			
안정화제 혼합물, phm	1.25	1.25	1.25
시간, 분	5	5	5
온도, ℃	95	97.2	93
압력, psi	125	125	125
회수된 수지			
용융 흐름, g/10 분	8.8	7.0	6.5

a 단량체, 개시제 또는 첨가제를 각각 첨가한 후, 공급 라인을 대략 3-20 phm 시클로헥산 희석제로 세척하고 질소로 세정했다.

[표 V]

수지 A(실행 1,2,3,4,로부터), B(실행 5,6,7,8로부터), C(실행 9,10,11,12로부터), D(상업용 수지) 및 E(실행 14,15,16으로부터) 각각을 스티렌 및 부타디엔 함량에 대해 분석했다.

시험된 수지 각각의 1g 샘플을 톨루에 10㎖에 용해시키고 이소프로판올 약 25㎖로 침전시켰다. 각 샘플로부터의 고체를 분리한 후, 중수소 치환 클로로포름 약 10㎖에 재용해시켰다. 클로로포름 용액을 40℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 그리고 나서, 각각의 건조된 샘플의 반을 더 중수소 치환된 클로로포름에 재용해시키고, 40℃에서 4-5시간 동안 오븐 건조시켰다. 그리고 나서, 재건조된 샘플을 15 중량% 용액을 형성하기에 충분한 양의 중수소 처리된 클로로포름내에 재용해시켰으며, 이를 연속 웨이브 모드의 ^{1}H 주파수 90㎒를 갖는 Varian EM-390 장치내 주변 온도의 5㎜ NMR 시험관 내에서 실행했다. 스티렌 및 부타디엔의 농도는 샘플내 성분들의 양성자 농도를 나타내는 피이크 아래 면적을 적분함으로써 계산되었다.

NMR 분석 결과가 표8에 중량%로 기록되어 있다 :

[표 8]

수지 분석 [a]

	발명 수지 A	비교 수지 B	비교 수지 C	비교 수지 D	비교 수지 E
용융 흐름, g/10 분	7.7	7.2	7.7	7.0	7.2
Mw/Mn, 천배	--	184/124	160/160	--	--
불균질도 지수	--	1.84	1.51	--	--
총 스티렌, 중량%	75.9	76.2	76.1	--	74.9
블록 스티렌, 중량%	66.3	64.0	71.9	--	65.2
1,2-부타디엔, 중량%	3.5	4.7	3.3	--	3.7
1,4-부타디엔, 중량%	19.9	19.1	20.5	--	20.5

[a] NMR 분석에 의해 측정된 중량%

[실시예 6]

이 실시예는 실시예 1로부터의 발명 수지 A로부터 제조된 필름의 파괴 시험 결과와 실시예 2로부터의 비교 수지 B 및 C, 및 실시예III 및 IV로부터의 D 및 E로부터 제조된 필름의 파괴 시험결과를 비교한다. 각각의 샘플을 시이트 다이 및 냉각된 광택 로울을 사용하여 약 175-185℃의 온도에서 용융 압출시킴으로써 시이트 형태로 전환시켰다. 파괴 시험을 앞서 기술된 바와 같이 수행하였다. 보다 긴 시험 시간은 그 샘플이 보다 짧은 시험 시간을 갖는 샘플보다 더 큰 내환경 응력 균열성을 갖는다는 것을 지시한다.

비교 시험 결과는 표9에 제시된다. 이들 결과는 발명 수지 A가 테이퍼된 스티렌/부타디엔 부분을 갖지 않는 비교 수지(수지 C 및 D), 커플링에 앞서서 최종 부타디엔 블록 및 단지 하나의 테이퍼된 블록을 갖는 비교 수지 E, 및 두개의 테이퍼된 블록, 그러나 단지 하나의 개시제 충전물을 갖고, 커플링에 앞서서 부타디엔 블록을 갖지 않는 비교 수지 B에 비해 증가된 내환경 응력 균열성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[표 9]

단일 수지의 파괴 시험 결과

수지	공급원	유형	MF, g/10 분	두께, mils	파괴시험, 분[a] 컬 업	컬 다운
A	실시예 I	발명	7.1	15	178	190
B	실시예 II	비교	7.2	15	3.0	5.0
C	실시예 II	비교	7.7	16	6.0	8.2
D	실시예 III	비교	7.0	16	4.4	4.6
E	실시예 IV	비교	7.2	20	11	14.7

[a] 시험 방법은 명세서에 기재되어 있음. 큰 수는 보다 큰 내환경 응력 균열성을 지시함.

이 실시예에서는 실시예 1로부터의 발명 수지, 실시예2, 3 및 4로부터의 비교 수지의 샘플을 일반적 용도의 폴리스티렌과 각각 배합하여 블렌드 성질이 비교되도록 하였다. 블렌드 각각은 40 중량%의 일반 용도 폴리스티렌 (Novacor로부터 구입가능한Novacor ®555) 및 60 중량%의 모노비닐 방향족-공액 디엔 공중합체를 함유했다.

중합체 펠릿을 건조 블렌딩시킨 후 개방 배출구 및 배럴 온도 210℃를 사용하여 스크루 공급기(장치)를 갖는 Wemer-Pfleiderer ZSK-30 배출 쌍-스크루 압출 기내에서 용융 압출시켰다. 압출된 중합체 블렌드는 시이트 다이 및 냉각된 광택로울을 사용하여 약 175-185℃의 온도에서 용융 압출시킴으로써 시이트 형태로 전환시켰다.

샘플 시이트 각각의 파괴 시험을 상술한 파괴 시험 절차와 같이 수행했다. 보다 긴 시험 시간은 그 샘플이 보다 짧은 시험 기간을 갖는 샘플보다 더 큰 내환경 응력 균열성을 갖는것을 지시한다. 비교 시험 결과는 표10에 제시된다. 이들 결과는 발명 수지 A로 제조된 블렌드가 테이퍼된 스티렌/부타디엔 블록을 갖지 않는 비교 수지 D, 및 하나의 큰 테이퍼된 스티렌/부타디엔 블록을 갖는 수지 E로 제조된 블렌드에 비해 증가된 내환경 응력 균열성을 갖는다는 것을 나타낸다.

다른 샘플은 이들의 초기 단일 파괴 시험 값이 매우 낮고, 폴리스티렌과 블렌딩되면 그 값이 항상 상당히 떨어지기 때문에 블렌드로서 시험하지 않았다.

[표 10]

블렌드의 파괴 시험 결과 [a]

60:40 발명수지:GPPS 블렌드	유형	두께, mils	파괴시험, 분[b] 컬 업	컬 다운
A	발명	14	11	9.9
D	비교	16.5	1.2	1.4
E	비교	17	1.2	1.4

[a] 블렌드는 수지 B 및 수지 C로 제조되지 않음.

[b] 시험 방법은 명세서에 기재되어 있음. 큰 수는 보다큰 내환경 응력 균열성을 지시함.

본 발명의 중합체 및 방법은 예시목적으로 상세히 기재되었으며, 본 발명의 중합체 및 방법이 이에 의해 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 본 특허는 그 정신 및 범주 내에서의 모든 변화 및 변경을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

반응 구역내 중합 조건하에서 모노비닐 방향족/공액 디엔 공중합체를 제조하는 방법으로서, (a)모노비닐 방향족 단량체 및 개시제를 충전하고, 랜덤화제의 존재하에 유리 단량체가 본질적으로 존재하지 않을 때까지 중합시킨 후; (b)모노비닐 방향족 단량체 및 개시제를 충전하고, 유리 단량체가 본질적으로 존재하지 않을 때까지 중합시킨 후; (c)모노비닐 방향족 단량체와 공액 디엔 단량체의 혼합물을 충전하고, 유리 단량체가 본질적으로 존재하지 않을 때까지 중합시킨 후; (d)모노비닐 방향족 단량체와 공액 디엔 단량체의 혼합물을 충전하고, 유리 단량체가 본질적으로 존재하지 않을 때까지 중합시킨 후; (e)공액 디엔 단량체를 충전하고, 유리 단량체가 본질적으로 존재하지 않을 때까지 본질적으로 완전히 중합시킨 후; (f)반응 혼합물에 커플링제를 충전하는 것으로 구성되며; 여기서 단지 두번의 개시제 충전이 존재하고 단계(a) 및 (b)에서 언급된 바와 같이 수행되는 모노비닐 방향족/공액 디엔 공중합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 모노비닐 방향족 단량체 각각은 8-12개의 탄소원자를 함유하고, 상기 공액 대엔 각각은 4-6개의 탄소원자를 함유하며, 상기 단량체는 5-95 중량%의 모노비닐 방향족 단량체 및 5-45 붕량%의 공액 디엔 단량체의 비율(상기 비율은 모든 단계에서의 합으로서 첨가되는 단량체의 양을 가리킴)로 첨가되어, 수지성 테이퍼된 블록 공중합체를 형성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단량체는 65-85 중량%의 모노비닐 방향족 단량체 및 15-35 중량%의 공액 디엔 단량체의 비율로 첨가되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계(c) 및 (d) 각각에서 상기 모노비닐 방향족 단량체 및 상기 공액 디엔 단량체의 중량비는 1:0.63-1:2 범위내인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계(c) 및 (d) 각각에서 상기 모노비닐 방향족 단량체 및 상기 공액 디엔 단량체의 중량비는 1:0.8-1:1.5 범위내인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 27-80 중량%이고; 단계(b)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 7-33 중량%이고; 단계(c)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 5-47 중량% 이고; 단계(d)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 5-47 중량%인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단계(a)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 모노비닐 방향족 단량체의 47-60 중량%이고; 단계(b)에서 충정된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 16-24 중량%이고; 단계(c)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 11-29 중량%이고; 단계(d)에서 충전된 상기 모노비닐 방향족 단량체는 본 방법에서 충전된 전체 모노비닐 방향족 단량체의 11-29 중량%인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 단계(a) 및 (b)에서 상기 개시제는 2-50g/10분 범위내의 용융 흐름을 갖는 중합체를 제공하기에 효과적인 양으로 충전되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 단계(a) 및 (b)에서 상기 개시제는 상기 중합체로부터 제조된 물품이 향상된 내환경 응력 균열성을 갖도록, 상기 중합체 내에 중합체 종들의 지레적 양을 제공하기에 효과적인 양으로 충전되는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 단계(a) 및 (b)에서 상기 개시제는 스티렌 중합체와 상기 중합체의 블렌드로부터 제조된 물품이 향상된 내환경 응력 균열성을 갖도록, 상기 중합체 내에 중합체 종들의 비례적 양을 제공하기에 효과적인 양으로 충전되는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있엇, 단계(b)에서 사용된 개시제의 양은 중량 기준으로 단계 (a)에서 사용된 상기 개시제의 양의 0.25-300배인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계(b)에서 사용된 상기 개?의 양은 중량 기준으로 단계(a)에서 사용된 상기 개시제의 양의 1-300배인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 단계(b)에서 사용된 상기 개시제의 양은 중량 기준으로 단계(a)에서 사용된 상기 개시제의 양과 동일하거나 더 많은 방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔이고, 상기 모노비닐 방향족 단량체는 스티렌이며, 상기 유기 모노알칼리 금속 개시제는 n-부틸리튬이고, 상기 랜덤화제는 테트라히드로푸란 또는 디에틸 에테르이며, 상기 커플링제는 에폭시화된 식물성유인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합은 실질적으로 산소 및 물의 부재하에 -10℃내지 150℃범위의 온도에서 탄화수소 희석제내에서 수행되고; 상기 커플링제가 상기 중합 생성물과 반응한 후, 이렇게 생성된 커플링된 공중합체 사슬이 안정화제이며; 상기 종결제로 종결된 후, 잔류 탄화수소 희석제를 플래싱하는 방법.

청구항 16

모노비닐 방향족 화합물 및 공액 디엔의 다정형 커플링된 수지성 블록 공중합체로서,

s-s-b/s-b/s-b-li

s-b/s-b/s-b-li

(사이에서 s = 모노비닐 방향족 블록 b = 공액 디엔 블록 b/s = b 및 s의 테이퍼된 블록 li = 리빙 중합제 부위 또는 커플링 부위) 의 커플링으로부터 결과되는 중합체 사슬을 갖는 공중합체.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 공중합체내 단량체의 총 중량을 기준으로 55-95 중량%의 중합된 모노비닐 방향족 화합물을 갖는 공중합체.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 공중합체내 단량체의 총 중량을 기준으로 65-85 중량%의 중합된 모노비닐 방향족 화합물을 갖는 공중합체.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌 중합체 또는 공중합체와 블렌딩되거나 폴리올레핀 또는 올레핀 공중합체와 블렌딩되는 공중합체.

청구항 20

제19항에 있어서, 하나 이상의 스티렌 중합체로 더 구성되는 공중합체.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 스티렌의 단독 중합체이거나 또는 주성분으로서의 스티렌과 스티렌 이외의 기타 소량의 공중합 가능한 모노비닐 방향족 화합물의 공중합체인 공중합체.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 스티렌의 단독 중합체인 공중합체.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 알파-메틸스티렌, 파라-t-부틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 상기 중합체들의 2이상의 혼합물인 공중합체.

청구항 24

제20항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 고내충격성 폴리스티렌인 중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메틸-아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸-메타크릴레이트 공중합체 또는 상기 중합체들의 2이상의 혼합물로 구성되는 공중합체.

청구항 25

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된, 스티렌 중합체 또는 공중합체와 블렌딩되거나 폴리올레핀 또는 올레핀 공중합체와 블렌딩되는 공중합체.

청구항 26

제25항에 있어서, 하나 이상의 스티렌 중합체로 더 구성되는 공중합체.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 스티렌의 단독 중합체이거나 또는 주성분으로서의 스티렌가 스티렌 이외의 소량의 기타 공중합 가능한 모노비닐 방향족 화합물의 공중합체인 공중합체.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 스티렌의 단독 중합체인 공중합체.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 알파-메틸스티렌, 파라-t-부틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 상기 중합체들의 2 이상의 혼합물은 공중합체.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 스티렌 중합체는 고내충격성 폴리스티렌인 중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메틸-아클리레이트, 스티렌-메틸-케타크릴레이트 공중합체 또는 상기 중합체들의 2 이상의 혼합물로 구성되는 공중합체.