



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0008263
(43) 공개일자 2017년01월23일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 212/00</i> (2006.01) <i>A61L 29/00</i> (2006.01)
 <i>A61L 31/00</i> (2006.01) <i>C08F 297/00</i> (2006.01)
 <i>C08F 297/02</i> (2006.01) <i>C08F 4/6592</i> (2006.01)
 <i>C08F 6/08</i> (2006.01) <i>C08L 25/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 212/00</i> (2013.01)
 <i>A61L 29/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7034842</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년05월14일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년12월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/063873</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/174485
 국제공개일자 2015년11월19일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2014-101130 2014년05월15일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 덴카 주식회사
 일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
 초메, 1-1</p> <p>(72) 발명자
 아라이, 토루
 일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
 초메, 1-1 덴카 주식회사 내
 츠카모토, 아유무
 일본국 도쿄 마치다시 아사히마치 3초메 5-1 덴카
 주식회사 덴카이노베이션 센터 내
 사사키, 에리
 일본국 도쿄 마치다시 아사히마치 3초메 5-1 덴카
 주식회사 덴카이노베이션 센터 내</p> <p>(74) 대리인
 특허법인우인</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **크로스 공중합체 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 잔류 촉매 성분이 감소되어, 투명성과 의료기기 적합성, 내황변성이 향상된 크로스 공중합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명에 의하면, 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하고, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 후, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합하여 얻어지는 크로스 공중합체로서,

상기 크로스 공중합체에 포함되는 잔류 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하인 것을 특징으로 하는 크로스 공중합체가 제공된다.

(52) CPC특허분류

A61L 31/00 (2013.01)

C08F 297/00 (2013.01)

C08F 297/02 (2013.01)

C08F 4/6592 (2013.01)

C08F 6/08 (2013.01)

C08L 25/00 (2013.01)

C08L 2203/204 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀 방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에 서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻어지는 크로스 공중합체로서,

상기 크로스 공중합체에 포함되는 잔류 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하인 것을 특징으로 하는 크로스 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

이하의 (1) ~ (4)의 모든 조건을 만족하는 크로스 공중합체인 것을 특징으로 하는 크로스 공중합체

(1) 상기 배위 중합 공정은 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 에틸렌 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 방향족 비닐 화합물 유닛 함량 15몰% 이상 30몰% 이하, 방향족 폴리엔 유닛 함량 0.01몰% 이상 0.2몰% 이하이고, 나머지가 에틸렌 유닛 함량인 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성하는 배위 중합 공정이다

(2) 상기 배위 중합 공정에서 얻어지는 상기 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 중량 평균 분자량은 3만 이상 20만 이하이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)는 1.8 이상 4 이하이다

(3) 상기 크로스 공중합체의 0℃ ~ 150℃에서 관측되는 결정 용해열 (ΔH)의 총합이 25J/g 이하이다

(4) 상기 크로스 공중합체 중에 포함되는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함유량이 70질량% 이상 95질량% 이하이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 크로스 공중합체를 사용하는 의료용 튜브.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 크로스 공중합체를 사용하는 의료용 다층 시트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

이하의 (a) ~ (e)의 모든 조건을 만족하는 크로스 공중합체인 것을 특징으로 하는 크로스 공중합체

(a) 상기 배위 중합 공정은 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 에틸렌 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 방향족 비닐 화합물 유닛 함량 10몰% 이상 35몰% 이하, 방향족 폴리엔 유닛 함량 0.01몰% 이상 0.2몰% 이하이고, 나머지가 에틸렌 유닛 함량인 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성하는 배위 중합 공정이다

(b) 상기 배위 중합 공정에서 얻어지는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 중량 평균 분자량은 3만 이상 15만 이하이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)는 1.8 이상 3 이하이다

(c) 상기 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 0℃ ~ 150℃까지 관측된 결정 용해열(ΔH)이 30 J/g 이하이다

(d) 상기 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 TUS (공중합체에 포함되는 중합성 불포화기의 총합이며, 디비닐벤젠 유닛 유래의 이중 결합 + 말단 이중 결합의 총합을 나타냄)와 DOU (공중합체의 디비닐벤젠 유닛 함량)의 비율값이 $1.3 \leq TUS / DOU \leq 10$ 이다

(e) 상기 크로스 공중합체에서 차지하는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함유량이 40질량% 이상 90질량% 이하이다.

청구항 6

제 1 항 또는 제 5 항에 기재된 크로스 공중합체를 사용하는 태양 전지 봉지재.

청구항 7

크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 공정과,

상기 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 생성하고, 상기 액체를 유화 분산하는 공정과,

상기 유화 분산하는 공정 후에, 상기 중합액으로부터 물을 분리제거하는 공정과, 상기 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정을 포함하고,

상기 크로스 공중합체는, 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 이용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻어지는 크로스 공중합체이고,

상기 유기산은 pKa가 1 이상 7 이하이며,

상기 유기산은 20℃의 물 100g에 대한 용해도가 5g 이상인, 크로스 공중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 크로스 공중합체를 합성할 때에 사용한 촉매 성분의 함유량이 적은 크로스 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 사슬 및 폴리스티렌 사슬을 가지는, 분기 구조를 갖는 블록 공중합체인 크로스 공중합체 수지가 제안되어 있다 (특허 문헌 1, 2).

[0003] 이 수지는 연질이고 내열성이 양호한 엘라스토머이다. 또한, 이 수지는 매크로단량체(macromonomer)인 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 사슬을 얻는 배위 중합 공정과, 이 매크로단량체의 존재하에서 폴리스티렌 사슬을 제조하고, 매크로단량체에 결합시키는 크로스화 공정에 의해 제조된다.

[0004] 또한, 종래 리빙 음이온 중합(living anionic polymerization)에 의해 얻어지는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 그 수소화물로부터 리튬 촉매 성분을 제거하는 방법이 개시되어 있다. 예를 들어, 음이온 중합에 의해 얻어진 중합액에 산성수를 더하여 세정하는 방법과, 공액 디엔계 중합체를 포함하는 중합액에 미리 알코올 및/또는 산을 첨가한 중합액을 물과 함께 특정의 회전 분산기를 통해 고전단분산(高剪斷分散)시킴으로써 중합액 중에서 리튬 성분을 제거하는 방법이 알려져 있다(특허 문헌 3, 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) [특허 문헌 1] W000/37517호 공보
(특허문헌 0002) [특허 문헌 2] W02007/139116호 공보
(특허문헌 0003) [특허 문헌 3] 일본 특개평 11-335432호 공보
(특허문헌 0004) [특허 문헌 4] 일본 특개평 6-136034 호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 상기 문헌에 기재된 종래 기술은 다음과 같은 점에서 개선의 여지를 가지고 있다.
- [0007] 특허 문헌 1, 2는, 배위 중합 공정에서 사용되는 메탈로센 촉매에 사용되는 알루미늄 조 촉매 성분과 크로스화 공정에서 사용되는 음이온 중합 개시제인 리튬 성분이, 상당량 크로스 공중합체 중에 잔류한다. 또, 잔류하는 이러한 촉매 성분은 수지에 첨가되는 안정제와의 상호 작용에 의해 수지의 황변을 일으킬 수 있다.
- [0008] 또한, 수지에 잔류하는 촉매 함유량이 많은 경우, 의료용 재료나 특성의 전자, 전력 재료에 사용시 안전성 향상이나 성능 향상의 관점에서 걱정이 남는다.
- [0009] 특허 문헌 3은 특성의 블록 공중합체 및 잔류 촉매를 포함하는 중합액을 산성수로 세정하는 것만 기재되어 있고, 공업적으로 유리한 세정 방법에 관한 기재는 없다.
- [0010] 특허 문헌 4에는 공액 디엔계 중합체를 포함하는 중합액을 특성의 고전단(高剪斷) 조건하에서 물로 세정함으로써 공업적으로 유리하게 리튬을 제거하는 방법이 기재되어 있다. 또한 유기층에 미리 산, 알코올을 첨가함으로써 제거 효율이 높아지는 것이 기재되어 있다.
- [0011] 그러나 이러한 공지의 방법으로는 그 제거 효율은 충분하다고는 할 수 없고, 보다 효율적인 제거 방법이 요구되고 있다.
- [0012] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 잔류 촉매 성분이 감소되어 투명성이나 의료 재료로서의 적합성, 내황변성이 향상된 크로스 공중합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 의하면, 배위 중합 공정으로, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻어지는 크로스 공중합체로서,
- [0014] 상기 크로스 공중합체에 포함되는 잔류 촉매 성분인 알루미늄과 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하인 것을 특징으로 하는 크로스 공중합체가 제공된다.
- [0015] 또한, 본 발명에 의하면, 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 공정과,
- [0016] 상기 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 생성하고, 상기 액체를 유화 분산하는 공정과,
- [0017] 상기 유화 분산 공정 후에, 상기 중합액으로부터 물을 분리제거하는 공정과, 상기 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정을 포함하고,
- [0018] 을 포함하고,
- [0019] 상기 크로스 공중합체는, 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음에, 음이온 중합 공정으로, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합하여 얻어지는 크로스 공중합체이고,
- [0020] 상기 유기산은 pKa가 1 이상 7 이하이며,
- [0021] 상기 유기산은 20℃의 물 100g에 대한 용해도가 5g 이상인,
- [0022] 크로스 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 특정량 이하로 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체를 제공할 수 있다. 이 크로스 공중합체는 잔류 촉매 성분이 감소되어 있기 때문에, 예를 들어 의료용 재료로서의 적합성이 우수하고, 산화 방지제의 첨가에 의한 황변이 억제되며 투명성도 향상된다.

[0024] 또한, 본 발명에 의하면, 공업적으로 유리한 높은 효율로 중합액으로부터 금속 촉매를 제거할 수 있기 때문에, 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시 형태를 상세하게 설명한다.

[0026] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 배위 중합 공정으로, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음에, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻어지는 크로스 공중합체로서, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하이다.

[0027] 종래 기술의 크로스 공중합체 및 그 제조 방법은, WO2000/37517, US 6559234 또는 WO2007/139116 등에 기재되어 있다.

[0028] 배위 중합에 사용되는 단일 사이트 배위 중합 촉매로서, 전이 금속 화합물과 조(助)촉매인 메틸 알루미늄옥산(또는 메틸알루미늄옥산 또는 MAO로 표기함) 등의 알루미늄옥산을 포함하는 촉매를 이용한 경우, 이러한 단일 사이트 배위 중합 촉매는, 높은 중합활성과 중합 안정성이 특징이지만, 비교적 다량의 촉매를 사용할 필요가 있기 때문에, 최종적으로 얻어지는 폴리머 중에 비교적 많은 잔류 촉매, 특히 알루미늄이 포함되어 버린다.

[0029] 또한, 배위 중합에 사용되는 알루미늄옥산은, 이후의 음이온 중합 공정에서 사용하는 음이온 중합 개시제와 반응한다. 따라서, 음이온 중합 공정에서 알루미늄옥산과의 반응으로 소비되는 분의 음이온 중합 개시제를 여분으로 첨가해야 한다. 즉, 배위 중합에서 알루미늄옥산을 이용한 경우에 음이온 중합 공정에서 비교적 많은 음이온 중합 개시제를 사용해야 한다.

[0030] 또한, 음이온 중합 개시제로서, 부틸리튬 등의 리튬 화합물이 사용되기 때문에, 최종적으로 얻어지는 폴리머 중에 비교적 많은 리튬이 포함되어 버리는 문제가 있었다.

[0031] 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위해, 다양한 중합 방법이나 촉매 성분 제거 방법을 사용하여 보았지만, 상기 배위 중합 공정과 음이온 중합 공정으로부터 얻어지는 크로스 공중합체는 상당량의 촉매 성분을 갖고 있기 때문에, 종래의 촉매 성분 제거 방법을 이용했다고 해도 상대적으로 그 제거량이 적고, 결과적으로 많은 촉매 성분이 크로스 공중합체에 남아 버렸다.

[0032] 그러나 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 유화 분산기에서 처리함으로써 중합액으로부터 효율적으로 촉매를 제거할 수 있는 것을 발견하였다.

[0033] 그리고, 본 발명자들은 처음으로, 상기의 배위 중합 공정과 이에 뒤따르는 음이온 중합 공정으로부터 얻어지는 크로스 공중합체에 있어서, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하라고 하는, 잔류 촉매 성분이 매우 감소된 크로스 공중합체를 제조하는 데 성공하였다.

[0034] 본 실시 형태의 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계는, 바람직하게는 100ppm 이하이다. 보다 바람직하게는 50ppm 이하이다.

[0035] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체이기 때문에, 예를 들어 의료용 재료로서의 적합성이 더욱 우수한 특징이 있다. 예를 들어, 의료용 튜브나 의료용 백(medical bag)의 소재로 사용하는 경우에 적합하다. 의료용 재료로서의 규격에는, 끓는 물에서의 추출 처리 후의 물의 pH 변화 범위가 규정되어 있다. 즉, 추출되는 촉매 성분이 많으면 의료용 재료로서 이용할 수 없게 되는 경우가 있다.

[0036] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 촉매를 제거하지 않아도 의료용 재료의 기준 범위를 만족시킬 수 있다. 의료 용도에서 더 작은 pH 변화 및 추출 촉매량이 바람직하다는 것은 당연하기 때문에, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 의료 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

[0037] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체이기 때문에 투명성이 향상된다는 특징이 있다.

[0038] 크로스 공중합체 자체는, 그 구조적 파라미터에 따라 다양한 레벨의 투명성을 나타내기 때문에, 촉매를 제거함에 있어서의 투명성 기준을 일률적으로 규정할 수 없지만, 본 발명자는 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하의 잔류 촉매량까지 촉매가 제거된 크로스 공중합체의 투명성이 향상되는 것을 처음으로

발견하였다. 구체적으로는 촉매 제거 전과 비교하여 전체 광선 투과율은 1% 이상 향상하고, 헤이즈 값은 3% 이상 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 고도의 투명성이 요구되는 용도, 예를 들어 태양 전지 봉지재에 적합하다.

[0039] 또한, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체이기 때문에 특정의 산화 방지제의 첨가에 의한 황변이 억제되는 특징이 있다.

[0040] 종래의 크로스 공중합체에 페놀계 산화 방지제를 첨가하면, 혼련(混練) 이후 또는 내후성 시험 이후 누르스름함이 증가한다고 하는 문제가 있었다. 여기서 페놀계 산화 방지제는, 분자 내에 단수 또는 복수의 페놀 골격 또는 퀴논 골격을 갖는 산화 방지제이다. 예를 들어, 각종의 힌더드(hindered) 페놀계 산화 방지제나 BHT 를 들 수 있다.

[0041] 그러나, 잔류 촉매량이 감소된 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 페놀계 산화 방지제를 첨가해도 혼련 이후, 혹은 내후성 시험 이후의 황변을 억제할 수 있다. 따라서, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 특히 태양 전지의 봉지재 용도나 각종 표피재 용도에 있어서 페놀계 산화 방지제를 사용해도 황변을 억제하는 것이 가능해진다.

[0042] 또한, 최근 수요가 늘고 있는 리튬 이온 2차 전지용 부재, 예를 들면 라미네이션용의 패키징이나 세퍼레이터에는 리튬 이온 함량을 감소시킨 재료가 필요하다. 더 나아가서, 리튬 이온이 실질적으로 포함되지 않은 재료, 구체적으로는 함량이 50ppm 이하인 재료가 요구되고 있다. 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체이기 때문에 리튬 이온 2차 전지용의 부재에 적합하게 사용할 수 있다.

[0043] <본 실시 형태의 크로스 공중합체>

[0044] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 배위 중합에 의해 얻어지는 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 및 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합을 행함으로써 얻어지는 공중합체이며, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 사슬(주쇄로 기재되는 경우도 있다)과 방향족 비닐 화합물 중합체 사슬(측쇄로 기재되는 경우도 있다)를 갖는 공중합체로서, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄과 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하이다.

[0045] 여기에서 방향족 비닐 화합물로는, 특별히 한정하지 않지만, 스티렌 및 각종의 치환 스티렌, 예를 들면 p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, o-t-부틸스티렌, m-t-부틸스티렌, p-t-부틸스티렌, p-클로로스티렌, o-클로로스티렌 등을 들 수 있다. 공업적으로 바람직하게는 p-메틸스티렌, p-클로로스티렌이며, 특히 바람직하게는 스티렌이다.

[0046] 여기에서 올레핀으로는 특별히 한정하지 않지만, 에틸렌, 탄소수 3 ~ 20의 α-올레핀, 즉 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐을 들 수 있다. 본 명세서에서 올레핀의 범주에 환상 올레핀도 포함된다. 본 환상 올레핀으로서, 예를 들어 비닐 시클로헥산 또는 시클로펜텐, 노보넨 등을 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서 사용되는 올레핀은 1 종류여도 되고 2 종류 이상이어도 된다.

[0047] 본 실시 형태에서 사용되는 올레핀으로 바람직하게는 에틸렌 또는 에틸렌과 α-올레핀(즉 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등)의 혼합물이며, 더욱 바람직하게는 에틸렌이다.

[0048] 본 실시 형태에서 사용되는 방향족 폴리엔은 특별히 한정하지 않지만, 10 이상 30 이하의 탄소수를 가지고, 복수의 이중 결합(비닐기)과 단수 또는 복수의 방향족기를 갖는 배위 중합 가능한 단량체이며, 이중 결합(비닐기) 중 하나가 배위 중합에 이용되고 중합한 상태에서 남아 있는 이중 결합이 음이온 중합 가능한 방향족 폴리엔이다. 바람직하게는 오르토 디비닐벤젠, 파라 디비닐벤젠 및 메타 디비닐벤젠 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 바람직하게 사용된다.

[0049] 본 실시 형태에서 가장 바람직한 크로스 공중합체는, 배위 중합에 의해 얻어지는 에틸렌-방향족 비닐 화합물(이하, 대표로서 스티렌이라고 기재)-방향족 폴리엔(이하, 대표로서 디비닐벤젠이라고 기재) 공중합체 및 방향족 비닐 화합물(이하, 대표로서 스티렌이라고 기재) 단량체의 공존 하에서 음이온 중합을 행함으로써 얻어지는 공중합체이며, 에틸렌-스티렌-디비닐 벤젠 공중합체 사슬(주쇄라고 기재되는 경우도 있고, 또한 연결 성분임)과 폴리스티렌 사슬(측쇄라고 기재되는 경우도 있고, 또한 경질 성분임)을 갖는 공중합체로서, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하이다.

[0050] 특히 크로스 공중합체의 연결성은, 그 연결 폴리머 사슬 성분(소프트 세그먼트)인 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 사슬의 스티렌 함량, 연결 성분 및 경질 성분이 포함되는 비율, 연결 성분 사슬 및 경질 성분 사슬이 결

합되는 디비닐벤젠 성분의 함량, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 사슬이나 폴리스티렌 사슬의 분자량과 상기 디비닐벤젠 함량에 의해 규정되는 크로스 공중합체 전체의 분자 유동성(MFR 값) 등의 다양한 파라미터에 의해 결정된다.

- [0051] 저장 탄성률은 주로, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 사슬의 스티렌 함량이 높아져서 에틸렌 사슬의 결정성이 떨어질수록, 또는 연질 성분인 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 사슬의 함량이 증가할수록 감소한다.
- [0052] 이상으로부터, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 크로스 공중합체에 관한 상기 출처(W000/37517 호 공보, W02007/139116호 공보 등)에 기재되어 있는 정보도 모아 당업자들이 용도에 따라 연질성 및 저장 탄성률 등을 조정할 수 있다.
- [0053] 종래 기술로서, 크로스 공중합체는 용도마다 바람직한 물성과 그러한 물성을 부여할 수 있는 구조가 개시되어 있다. 예를 들어, 투명 연질의 의료용 부재, 예를 들어 의료용 튜브, 의료용 백, 시트, 다층 시트에 관해서는 W02007/139116, W02013/137326, W099/45980, 일본 특개2001-316431의 각 공보, 팜플렛에 기재되어 있다. 또한, 태양전지 봉지재와 백 시트에 관해서는, 일본 특개2010-150442, 일본 특개 2012-081732, 일본 특개 2012-084842, 일본 특개 2013-032425의 각 공보에 기재되어 있다. 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 이들에 개시된 구조를 가질 수 있다.
- [0054] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 W02013/137326에 기재되어 있는 다음의 (1) ~ (4)의 모든 조건을 만족하는 크로스 공중합체이다. 이렇게 하면, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 의료용 튜브에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0055] (1) 배위 중합 공정과 이에 뒤따르는 음이온 중합 공정을 포함하는 중합 공정으로 이루어지는 제조 방법에 의해 얻어진, 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 에틸렌 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하고, 방향족 비닐 화합물 유닛 함량 15몰% 이상 30몰% 이하, 방향족 폴리엔 유닛 함량 0.01몰% 이상 0.2몰% 이하이고, 나머지가 에틸렌 유닛 함량인 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한다. 다음으로 음이온 중합 공정으로, 이 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻을 수 있다.
- [0056] (2) 배위 중합 공정에서 얻어지는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 중량 평균 분자량이 3만 이상 20만 이하, 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.8 이상 4 이하이다.
- [0057] (3) 크로스 공중합체의 0℃ ~ 150℃에서 관측되는 결정 용해열(ΔH)의 총합이 25J/g 이하이다.
- [0058] (4) 크로스 공중합체 중에 포함되는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체의 함량이 70 질량% 이상 95 질량% 이하의 범위에 있다.
- [0059] 본 실시 형태의 크로스 공중합체는, 크로스 공중합체에 포함되는 촉매 성분인 알루미늄 및 리튬의 질량의 합계가 200ppm 이하이면 특별히 한정하지 않지만, 바람직하게는, 일본 특개 2010-150442호 공보에 기재되어 있는 다음의 (a) ~ (e)의 모든 조건을 만족하는 크로스 공중합체이다. 이렇게 하면, 본 실시 형태의 크로스 공중합체는 태양전지 봉지재에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0060] (a) 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 에틸렌 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하고, 방향족 비닐 화합물 유닛 함량 10몰% 이상 35몰% 이하, 방향족 폴리엔 유닛 함량 0.01몰% 이상 0.2몰% 이하이고, 나머지가 에틸렌 유닛 함량인 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체를 합성한다. 다음으로 음이온 중합 공정으로서, 이 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합한다.
- [0061] (b) 배위 중합 공정에서 얻어지는 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체의 중량 평균 분자량은 3만 이상 15만 이하, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.8 이상 3 이하이다.
- [0062] (c) 이 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체의 0℃ ~ 150℃에서 관측되는 결정 용해열(ΔH)의 총합이 30J/g 이하이다.
- [0063] (d) 이 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체의 TUS (매크로단량체에 포함되는 중합성 불포화기의 총합이며, 디비닐벤젠 유닛 유래의 이중 결합+말단 이중 결합의 총합을 나타냄)와 DOU (매크로단

량체의 디비닐벤젠 유닛 함량)의 관계가 $1.3 \leq TUS / DOU \leq 10$ 의 범위이다.

- [0064] (e) 최종적으로 얻어지는 크로스 공중합체 중의 에틸렌-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체 매크로단량체의 질량 비율이 40 질량% 이상 90 질량% 이하이다.
- [0065] <본 실시 형태의 크로스 공중합체의 제조 방법>
- [0066] 본 실시 형태의 크로스 공중합체의 제조 방법은,
- [0067] 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 공정과,
- [0068] 상기 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 만들고, 상기 액체를 유화 분산하는 공정과,
- [0069] 상기 유화 분산하는 공정 후에, 상기 중합액으로부터 물을 분리제거하는 공정과, 상기 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정을 포함하고,
- [0070] 상기 크로스 공중합체는, 배위 중합 공정으로서, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하고, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성한 다음에, 음이온 중합 공정으로서, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 얻어지는 크로스 공중합체이고,
- [0071] 상기 유기산은 pKa가 1 이상 7 이하이며,
- [0072] 상기 유기산은 20℃의 물 100g에 대하여 용해도가 5g 이상인, 크로스 공중합체의 제조 방법이다.
- [0073] 중합액으로부터 잔류 촉매를 제거하는 방법으로서, 공지된 방법, 예를 들면, 일본 특개평11-335432호 공보, 일본 특개평6-136034호 공보에 기재된 방법이 있다. 그러나 이러한 방법에서는, 중합액으로부터 잔류 촉매의 제거량이 충분하지 않았다. 본 실시 형태의 크로스 공중합체의 제조 방법에 의해 효율적으로, 공업적으로 유리하게 촉매 성분이 제거된 크로스 공중합체를 제조하는 것이 가능하다.
- [0074] <본 실시 형태의 제조 방법에 있어서 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 공정>
- [0075] 본 실시 형태의 제조 방법에 있어서 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 공정은, 예를 들어, 배위 중합 공정의 다음에 음이온 중합 공정이 행해지는 중합에 의해, 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 것, 또는 크로스 공중합체에 용매를 첨가하여 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 것을 들 수 있다.
- [0076] 크로스 공중합체에 용매를 첨가하여 크로스 공중합체를 포함하는 중합액을 얻는 경우에, 용매는 크로스 공중합체가 용해되면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 중합에 사용되는 공지된 용매를 사용할 수 있다. 바람직한 예는 시클로헥산, 메틸 시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, C6 ~ C12의 혼합 알칸 등이다.
- [0077] <본 실시 형태의 제조 방법에 있어서 배위 중합 공정>
- [0078] 배위 중합 공정은, 단일 사이트 배위 중합 촉매를 사용하여 올레핀 단량체, 방향족 비닐 화합물 단량체 및 방향족 폴리엔을 공중합하여, 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체를 합성하는 배위 중합 공정이다.
- [0079] 배위 중합 공정에서 사용되는 단일 사이트 배위 중합 촉매는, 특별히 한정되지 않지만 예를 들면, 전이 금속 화합물과 조촉매인 메틸 알루미늄산(또는 메틸알루미늄산 또는 MAO로 표기함) 등의 알루미늄산을 포함하는 촉매를 들 수 있다. 이러한 단일 사이트 배위 중합 촉매는, 그 높은 중합 활성과 중합 안정성이 특징이지만, 비교적 다량의 촉매를 사용해야 하기 때문에, 최종적으로 얻어지는 폴리머 중에는 비교적 많은 잔류 촉매, 특히 알루미늄이 포함된다.
- [0080] 또한, 배위 중합 공정에 사용되는 알루미늄산은, 이후의 음이온 중합 공정에서 사용하는 음이온 중합 개시제와 반응한다. 따라서, 음이온 중합 공정에서의 반응으로 소비하는 분의 음이온 중합 개시제를 여분으로 첨가해야 하며, 이 때문에 비교적 많은 음이온 중합 개시제를 사용할 필요가 있다.
- [0081] <본 실시 형태의 음이온 중합 공정>
- [0082] 본 실시 형태의 음이온 중합 공정은, 이 올레핀-방향족 비닐 화합물-방향족 폴리엔 공중합체와 방향족 비닐 화합물 단량체의 공존 하에서 음이온 중합 개시제를 사용하여 중합하는 음이온 중합 공정이다.
- [0083] 본 실시 형태의 음이온 중합 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 부틸리튬 등의 리튬 화합물을 들 수 있다. 또한, 일반적으로 음이온 중합 개시제로서 리튬 화합물을 사용한 경우, 최종적으로 얻어지는 폴리머 중에는 비

교적 많은 리튬이 포함된다.

- [0084] 본 실시 형태의 배위 중합 공정 및 음이온 중합 공정은 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, W000/37517, W02000/37517, USP6559234, W02007/139116, W02013/137326, W099/45980, 일본 특개2001-316431, 일본 특개 2010-150442, 일본 특개 2012-081732, 일본 특개 2012-084842 또는 일본 특개 2013-032425에 기재된 중합 방법을 이용할 수 있다.
- [0085] 본 실시 형태의 배위 중합 공정은, W02013/137326에 기재되어 있는 배위 중합 공정 및 음이온 중합 공정이어도 된다.
- [0086] 본 실시 형태의 배위 중합 공정은, 특개 2010-150442호 공보에 기재되어 있는 배위 중합 공정 및 음이온 중합 공정이어도 된다.
- [0087] 배위 중합 공정 이후에 음이온 중합 공정이 수행되는 중합에 의해, 얻어지는 중합액에는 통상, 용매와 10 ~ 50 질량% 정도의 중합체가 포함된다. 용매로서는 통상 중합에 사용되는 공지의 용매가 사용 가능하지만, 바람직하게는 시클로헥산, 메틸 시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, C6 ~ C12의 혼합 알칸 등이다.
- [0088] <상기 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 만들고, 상기 액체를 유화 분산하는 공정>
- [0089] 종래에는, 중합액을 물로 세정하여 금속 촉매 성분, 예를 들면 리튬과 알루미늄을 제거하는 경우, 이러한 유기 용매와 물이 서로 분리되어 버려, 보통의 교반 방법으로 촉매 제거 효율을 높이는 것이 곤란하였다.
- [0090] 그러나, 본 실시 형태의 제조 방법에서는 유기상(organic phase)과 수상(water phase)의 분산을 양호하게 하고, 촉매 제거 효율을 높이기 위해 유화 분산 처리를 행하기 때문에, 금속 촉매 성분의 제거 효율을 높일 수 있다.
- [0091] 상기 액체를 유화 분산하는 공정에서, 유화 분산은, 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 유화 분산시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 유화 분산기를 사용하는 것이 바람직하다. 유화 분산은, 예를 들어, 고속 회전하는 회전자(로터)와 그에 맞물리는 고정자(스테이터)에 의해 유화 분산을 행하는 회전식 유화 분산기가 있고, 예를 들면 상품명 캐비트론(CAVITRON; 주식회사 유로테크이나 수프톤(독일의 Krupp GmbH 제조)이 있다. 이 로터/스테이터의 형태는 임의이며, 빗살형(sinking comb-type)이어도 구멍형(hole-type)이어도 된다. 또한, 그 외의 회전식 유화 분산기로는, 회전식의 습식 미세분쇄기나 회전식의 호모지나이저(homogenizer)를 들 수 있다. 회전식 이외의 유화 분산기로서는 호모지나이저를 들 수 있다. 호모지나이저로서는, 예를 들어 고압 호모지나이저 또는 초음파 호모지나이저를 들 수 있다. 유화 분산기를 이용함으로써 유화 분산 처리 효율이 향상된다. 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체를 제조함에 있어서, 이 유화 분산 처리가 중요하며, 크로스 공중합체의 잔류 촉매 성분량에 관련된 하나의 요인이 된다.
- [0092] 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체를 생성하고, 상기 액체를 유화 분산하는 공정에서는 중합액과 물(이하, 세정수라고 기재)을 상기 유화 분산기에서 처리하지만, 그 때에 유기산을 첨가한다. 또한, 유기산은 미리 세정수에 첨가하여도 좋고, 또는 미리 중합액에 첨가해도 된다. 즉, 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체는, 중합액 성분과 물 성분과 유기산 성분을 포함하고 있으면 된다. 예를 들어, 중합액과 유기산 수용액을 포함하는 액체의 경우나 중합액과 유기산 현탁액을 포함하는 액체의 경우도, 중합액과 물과 유기산을 포함하는 액체에 해당한다.
- [0093] · 유기산에 대하여
- [0094] 사용되는 유기산은 pKa가 1 이상 7 이하이다. 바람직하게는 pKa가 1 이상 4 이하의 유기산이다. 유기산이 다산인 경우에는 본 명세서의 pKa는 가장 낮은 쪽의 pKa 값인 pKa 1을 의미한다.
- [0095] 유기산의 pKa가 상기 조건을 만족함으로써 촉매의 제거 효율이 더 향상되고, 또한 최종적으로 얻어지는 크로스 공중합체에 특정의 폐놀계 안정제를 첨가해도 황변하는 것을 억제할 수 있는 장점도 있다.
- [0096] 또한, 20℃에서의 물 100g에 대한 용해도가 5g 이상, 바람직하게는 10g 이상의 유기산을 이용하는 것이 바람직하다. 유기산의 용해도가 상기 조건을 채우는 것으로, 촉매 금속의 제거 효율이 더 향상되고, 크로스 공중합체에 혼입되는 유기산의 양을 줄일 수 있다.
- [0097] 유기산은 pKa가 1 이상 7 이하이며, 0℃에서의 물 100g에 대한 용해도가 5g 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 구연산, 주석산, 사과산, 초산, 젖산, 아코니트산, 이타콘산을 들 수 있으며, 바람직하게는 구연산, 주석산이다.

- [0098] 유기산의 사용량은, 크로스 공중합체를 포함하는 중합액에 포함되는 금속의 몰당량의 합계의 0.5배 이상 20배 이하의 몰당량에 해당하는 양이다. 이보다 낮은 경우에는 촉매 금속의 제거 효율이 저하되고, 또한 이보다 높은 경우에는 얻어지는 중합체 중에 잔류하는 유기산이 증가해 버려, 중합체의 투명성 등이 저하될 우려가 있다. 얻어진 중합체를 의료 용도로 사용하는 경우, 중합체로부터 유기산의 용출에 의해 끓는 물 시험에 있어서의 물의 pH 변화가 커질 우려가 있다.
- [0099] 유기산의 사용량은, 바람직하게는 크로스 공중합체를 포함하는 중합액에 포함되는 금속의 몰당량의 합계의 1배 이상 5배 이하의 몰당량에 해당하는 양이다.
- [0100] 본 실시 형태의 제조 방법에 있어서, 얻어진 중합액에 미리 물, 알코올, 이산화탄소 등의 촉매 불활성화 작용제를 첨가해도 좋다.
- [0101] 본 실시 형태의 제조 방법의 유화 분산 공정에서, 예를 들면, 중합액에 유기산을 첨가하거나, 세정수에 유기산을 첨가하여, 유화 분산기에서 함께 처리 및 세정된다.
- [0102] <유화 분산 공정 후, 상기 중합액으로부터 물의 분리 제거를 행하는 공정과, 상기 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정>
- [0103] 본 실시 형태의 제조 방법의 유화 분산하는 공정 후에, 상기 중합액으로부터 물의 분리 제거를 행하는 공정과, 상기 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정을 실시하는 것으로, 잔류 촉매 성분이 감소된 크로스 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0104] 중합액으로부터 물의 분리 제거를 행하는 공정은, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 중합액으로부터 물(세정수)의 분리 제거가 가능하다면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 분리 제거는, 중합체 용액/세정수의 혼합액을 정지, 가열, 원심 분리 등의 수단에 의해 중합액 상(polymer solution phase)과 세정수 상(washing water phase)으로 나누어, 세정수 상을 제거하는 조작을 들 수 있다. 유화 분산 및 세정수의 분리는, 촉매의 제거 정도에 따라 1회나 복수 회 실시해도 된다. 바람직하게는 2회 이상이다. 세정수 상을 제거한 후, 더는 유기산을 포함하지 않는 세정수와 중합액을 마찬가지로 유화 분산기에서 처리하고, 수상의 분리를 행하는 것으로, 더욱 중합액으로부터 촉매나 유기산을 제거할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0105] 세정수 상을 제거한 중합액은, 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정에 보내는 것이 바람직하다.
- [0106] 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정은, 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수할 수 있다면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 탈용매 등의 폴리머 회수에 사용되는 조작이나 방법도 포함할 수 있다.
- [0107] 중합액으로부터 크로스 공중합체를 회수하는 공정으로서의 공지의 공정을 이용하는 것이 가능하고, 예를 들면 증기 스트리핑(steam stripping), 크럼프 포밍(crumb-forming)이나 탈기 압출기에 의한 탈기, 감압탈기가 적합하게 사용된다. 증기 스트리핑법, 크럼프 포밍법은 공지 문헌, 예를 들면 일본 특개평 6-136034호 공보, W02007/139116호 공보에 기재되어 있는 방법이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0108] [실시예]
- [0109] 이하, 실험예에 의해 본 발명을 설명하지만, 이러한 실험예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0110] 실험예에 사용된 원료 수지는 다음과 같다.
- [0111] 하기의 크로스 공중합체는, 출처 명시에 의해 전체 내용을 여기에 원용하는 W02000/37517, W02007/139116호, W02013/137326, 일본 특개2010-150442호 공보에 기재된 제조 방법으로 제조한 것으로, 하기의 조성은, 마찬가지로 이러한 공보에 기재된 방법으로 얻어진다.
- [0112] 이러한 크로스 공중합체는, 배위 중합에 의해 얻어지는 에틸렌-스티렌-디비닐 벤젠 공중합체와 스티렌 단량체의 공존 하에서 음이온 중합을 행함으로써 얻어지는, 에틸렌-스티렌-디비닐 벤젠 공중합체 사슬과 폴리스티렌 사슬을 갖는 공중합체이다.
- [0113] <참고예 1: 크로스 공중합체 A 중합액의 합성>
- [0114] 촉매로서 rac-디메틸 메틸렌비스(4,5-벤조-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드를 이용하여 다음과 같이 실시하였다.
- [0115] 용량 50L, 교반기 및 가열냉각용 재킷을 갖춘 오토클레이브(autoclave)를 사용하여 중합하였다.

- [0116] 메틸 시클로헥산(마루젠 석유화학사 제조의 SWACLEAN) 21kg, 스티렌 (전기 화학 공업사 제조) 3kg 및 신일본제 철주금화학사 제조의 디비닐벤젠(메타, 파라 혼합품, 디비닐벤젠으로 70mmol)을 넣고, 내부 온도 60℃로 조정하고 교반(220rpm)했다. 건조 질소 가스를 30L/분의 유량으로 10분, 액중에 버블링하여 시스템 내 및 중합액의 수분을 퍼지(purge)했다. 이어서, 트리이소부틸 알루미늄 50mmol, 메틸 알루미늄옥산(Tosoh Akzo Corporation 제조의 MMAO-3A/헥산 용액)을 Al 기준으로 60mmol (표에서는 MAO라고 기재)을 추가하고, 즉시 에틸렌으로 시스템 내를 퍼지했다. 충분히 퍼지한 후, 내부 온도를 90℃로 승온하여 에틸렌을 도입하고, 압력 0.34MPaG (3.4Kg/cm2G)로 안정된 후에, 오토 클레이브에 설치한 촉매 탱크로부터, rac-디메틸 메틸렌비스(4,5-벤조-1-인데닐) 지르코늄 디클로라이드를 100 μmol, 트리이소부틸 알루미늄 1mmol을 녹인 톨루엔 용액 약 50ml을 오토 클레이브 내에 추가했다. 그리고, 내부 온도를 90℃, 압력을 0.34MPaG로 유지하면서 100분간 중합을 실시했다(배위 중합 공정). 중합액의 소량(수십 ml)을 샘플링하고, 메탄올에 혼합하여 폴리머를 석출시킴으로써 배위 중합 공정의 폴리머 샘플을 얻었다. 이 샘플링으로부터 배위 중합 공정에서의 폴리머 수득율, 조성, 분자량을 구하였다.
- [0117] 중합 베슬(vessel)에 에틸렌을 공급하는 것을 정지하고, 급속히 에틸렌의 압력을 방출함과 함께 내부 온도를 60℃까지 냉각했다. 이어서, n-부틸리튬 250mmol을 촉매 탱크로부터 질소 가스에 동반시켜 중합 베슬에 도입하였다. 즉시 음이온 중합이 개시되고, 내부 온도는 60℃에서 일시에 75℃까지 상승하였다. 그대로 60 분간 온도를 70 ~ 80℃로 유지하고, 교반을 계속하여 중합을 계속하였다(음이온 중합 공정).
- [0118] 중합 종료 후, 중합액 (이하, 중합액 A라고 기재)을 얻었다. 이 중합액 A를 이용하여 각 실험예에 사용하였다. 또한, 중합액 A의 소량(수십 ml)을 샘플링하고, 드래프트 챔버 내에서 바람으로 건조하고, 그리고 60℃에서 8시간 진공 건조시킴으로써 크로스 공중합체 A의 샘플을 얻었다. 이 샘플로부터 크로스 공중합체 수득율, 조성, 분자량, 잔류 촉매량 등을 구하였다.
- [0119] 본 실시예에서 얻어진 크로스 공중합체를 규정하는, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 스티렌 함량, 디비닐벤젠 함량, 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn), 크로스 공중합체 중의 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 함량, 폴리스티렌 사슬의 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn), DSC에 의한 결정 융해열(ΔH)의 총합, 알루미늄 함량 및 리튬 함량을 나타낸다.
- [0120] 크로스 공중합체 A: 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 스티렌 함량 20 몰%, 디비닐벤젠 함량 0.07 몰%, Mw (중량 평균 분자량)=121,000, Mw/Mn=2.5, 크로스 공중합체 중의 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 함량 70 질량%, 폴리스티렌 사슬의 Mw = 31,000, Mw/Mn = 1.2, DSC에 의한 결정 융해열 (ΔH)의 총합이 10J/g 이하, 알루미늄 함량 750ppm, 리튬 함량 400ppm.
- [0121] <참고예 2; 크로스 공중합체>
- [0122] 크로스 공중합체 B: 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 스티렌 함량 1몰%, 디비닐벤젠 함량 0.04몰%, Mw (중량 평균 분자량) = 91,000, Mw/Mn = 2.2, 크로스 공중합체 중의 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 함량 88 질량%, 폴리스티렌 사슬의 Mw = 30,000, Mw/Mn = 1.2, DSC에 의한 결정 융해열(ΔH)의 총합이 10J/g 이하, 알루미늄 함량 620ppm, 리튬 함량 350ppm.
- [0123] 이는, W02013/137326호 공보에 기재된 원료 수치 크로스 공중합체 1이다.
- [0124] <모의 중합액 B의 제작>
- [0125] 가온한 시클로헥산에 크로스 공중합체 B를 교반용해하여, 공중합체 농도 20 질량%의 모의 중합액 B를 제조하였다.
- [0126] <실시예 3; 크로스 공중합체>
- [0127] 크로스 공중합체 C: 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 스티렌 함량 2몰%, 디비닐벤젠 함량 0.08몰%, Mw (중량 평균 분자량) = 90,000, Mw/Mn = 2.4, 크로스 공중합체 중의 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 함량 69 질량%, 폴리스티렌 체인의 Mw = 23,000, Mw/Mn = 1.2, DSC에 의한 결정 융해열(ΔH)의 총합이 10J / g 이하, TUS / DOU = 1.7, 알루미늄 함량 700ppm, 리튬 함량 250ppm.
- [0128] 이는, 일본 특개 2010-150442 호 공보에 기재된 제조예 1의 크로스 공중합체이다.
- [0129] <모의 중합액 C의 제작>
- [0130] 가온한 시클로헥산에 본 크로스 공중합체 C를 교반 용해하여, 공중합체 농도 20질량%의 모의 중합액 C를 제조하

였다.

[0131] · 크로스 공중합체를 규정하는 측정 방법

[0132] <공중합체의 조성>

[0133] 공중합체 중의 스티렌 유닛 함량의 결정은, $^1\text{H-NMR}$ 로 행하고, 기기는 일본전자사 제조의 α -500 및 BRUCKER사 제조의 AC-250을 사용하였다. 중(重) 1,1,2,2-테트라클로로에탄에 용해하고, 측정은 80 ~ 100℃에서 실시하였다. TMS(테트라메틸 실란)를 기준으로 페닐기 유래의 양성자 피크(6.5 ~ 7.5ppm)과 알킬기 유래의 양성자 피크(0.8 ~ 3ppm)의 면적강도를 비교하였다.

[0134] 크로스 공중합체에 포함된 배위 중합 공정에서 얻어지는 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 비율은, 크로스 공중합체와 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 중의 각각의 스티렌 함량을 비교하는 것으로 산출하였다.

[0135] <공중합체의 분자량>

[0136] 분자량은 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(M_w)과 수 평균분자량(M_n)을 구하였다. 측정은 다음의 조건에서 실시하였다.

[0137] 칼럼(column) : TSK-GEL MultiporeHXL-M $\Phi 7.8 \times 300\text{mm}$ (Tosoh Corporation제조)를 2개 직렬로 연결하여 사용하였다.

[0138] 칼럼 온도: 40℃

[0139] 검출기: RI, UV (파장 254nm)

[0140] 용매: THF (테트라히드로푸란)

[0141] 송액 유량: 1.0ml/min.

[0142] 샘플 농도: 0.1 질량/부피%

[0143] 샘플 주입량: 100 μL

[0144] 실온에서 THF 용매에 불용성인 폴리머의 분자량은, 고온 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균분자량을 구하였다. Tosoh Corporation 제조의 HLC-8121GPC / HT를 이용하여, 칼럼은 TSKgelGMHHR-H (20) HT, $\Phi 7.8 \times 300\text{mm}$ 3 개, 오르토 디클로로벤젠을 용매로 하여 140℃에서 측정하였다.

[0145] 검출기: RI

[0146] 샘플 농도: 0.1 질량/부피%

[0147] 샘플 주입량: 100 μL

[0148] 송액 유량: 1.0ml/min.

[0149] 크로스 사슬의 분자량은 직접 구하는 것이 곤란하기 때문에, 본 명세서에서는 크로스 공중합화되지 않은 방향족 비닐 화합물 호모 폴리머의 분자량과 동일하다고 하고, 용매 분별로 얻은 방향족 비닐 화합물 호모 폴리머의 분자량을 사용하였다.

[0150] <결정 용해열 (ΔH)>

[0151] 결정 용해열의 측정은, 시차 주사 열량계 「세이코전자사 제조의 DSC6200」을 이용하여, 질소 기류하에서 실시했다. 즉, 수지 10mg을 이용하여, 알루미늄 10mg을 레퍼런스로서 알루미늄 팬을 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 10℃/분으로 실온에서 240℃까지 승온한 후에 20℃/분으로 -120℃까지 냉각했다. 그 후, 240℃까지 승온 속도 10℃/분으로 승온하면서 시차 주사 열량을 측정하고, 융점, 결정 용해열 및 유리 전이점을 구하였다.

[0152] <TUS/DOU>

[0153] TUS는 매크로단량체에 포함되는 중합성 불포화기의 총합이며, 방향족 폴리엔(디비닐벤젠 유닛) 유래의 이중 결합+폴리머 말단 이중 결합의 총합을 나타내고, 매크로단량체의 $^1\text{H-NMR}$ 측정으로 구할 수 있다.

[0154] DOU는 매크로단량체의 디비닐벤젠 유닛 함량이다. US 6096849호 공보, W094/10216호 공보에 따라 구할 수

있다.

- [0155] TUS/DOU 값이 보다 큰 경우, 방향족 폴리엔 유닛 함량이 너무 적어서, 혼합물로서의 성질이 높아지기 때문에, 그 물성, 특히 투명성이 없어져 버린다.
- [0156] 또한, TUS/DOU 값이 더 낮은 경우, 방향족 폴리엔 유닛 함량이 너무 많아서, 주쇄 (매크로단량체)에서 유래되는 기능, 예를 들면 연질성을 잃어버리기 쉬워진다. 또한, 얻어지는 크로스 공중합체의 성형 가공성이 악화되거나, 크로스 공중합체 중에 젤 성분이 생성되어 버리는 경우가 있다.
- [0157] <잔류 촉매량의 정량 분석>
- [0158] 공중합체 중의 잔류 촉매량에 대하여, 분해법은 RoHS, BS EN1122:2001 「플라스틱-카드뮴의 정량-습식 분해법」, RoHS 지령 분석 방법: IEC62321에 준거하여 정량 분석을 실시하였다.
- [0159] 구체적으로는, 샘플 1g을 황산, 질산 존재 하에서 가열분해하여 ICP 발광 분석(SPECTRO사 CIROS)으로 정량 분석을 실시하였다.
- [0160] <전광선 투과율, 헤이즈>
- [0161] 투명도는 가열 프레스법에 의해 1mm 두께로 시트를 성형하고, JIS K-7375 플라스틱의 광학적 특성 시험 방법에 준하여 NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD. 제조의 탁도계NDH2000를 사용하여 전광선 투과율 및 헤이즈를 측정하였다.
- [0162] <YI (엘로우 인덱스) 측정>
- [0163] JIS K 7105에 따라, NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD. 제조의 ZE-2000을 이용하여 측정하였다.
- [0164] [실험예 1] (호모지나이저로 검토, 산 첨가)
- [0165] 중합액 A 100ml에, 세정수로서 구연산 0.19질량% 수용액(pH 약 2.9) 100ml를 가하고, 유화 분산기로서 호모지나이저를 사용하여 실온 분위기하에서 소정시간 분산을 실시하였다.
- [0166] 또한, 구연산 0.19질량% 수용액 100ml 중의 구연산의 당량수(equivalent weight)는, 중합액 A 100ml 중에 포함되는 리튬과 알루미늄의 당량수의 합계에 대하여 1.53 배가 된다.
- [0167] 사용한 호모지나이저 및 조건은 다음과 같다.
- [0168] 호모지나이저: TK 호모믹서 MarkII 2.5 인치 (PRIMIX Corporation)
- [0169] 교반부: 터빈 직경 30mm 전류관 직경 : 50mm
- [0170] 사용 용기: 300ml (Φ80 × 높이 100mm)
- [0171] 교반부 설치 위치 액깊이(液深) : 50mm 터빈 설치 위치 (용기 바닥에서 15mm)
- [0172] 전류관 설치 위치: 액면 바로 아래
- [0173] 세정 회전수 8000rpm
- [0174] 분산 시간 3 분
- [0175] 분산 후, 액을 정치하고 세정수 상을 분리하였다. 필요에 따라서 원심 분리에 의해 중합액 상과 세정수 상을 분리하였다. 중합액 상을 트레이에 얇게 펼쳐 드래프트 챔버 내에서 풍건(風乾)한 후, 진공 건조기 내에서 60℃, 10시간 건조하고, 폴리머를 회수했다. 얻어진 폴리머의 Li, Al 함량을 정량했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0176] [실험예 2 ~ 4]
- [0177] 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0178] 실험예 2에서는, 구연산을 세정수가 아니라 중합액 A에 직접 첨가하였고, 그 후 물(100ml)과 함께 호모지나이저에 의해 분산처리를 실시한 것 외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0179] 실험예 3에서는, 분산 시간을 6분간으로 변경한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0180] 실험예 4에서는 구연산 함량을 변경하여 세정수로서 구연산 0.57질량% 수용액 (pH 약 2.9)을 이용한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.

- [0181] [실험예 5 ~ 8]
- [0182] 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0183] 실험예 5에서는, 세정수로서 주석산 0.21질량% 수용액으로 변경한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0184] 실험예 6에서는, 세정수로서 주석산 0.42질량% 수용액으로 변경한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0185] 실험예 7에서는, 유기산을 주석산(0.21g)으로 변경한 것 이외에는 실험예 2와 동일하게 시험을 실시했다.
- [0186] 실험예 8에서는, 세정수로서 사과산 0.18질량% 수용액으로 변경한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0187] [실험예 9]
- [0188] 모의 중합액 B를 이용한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다. 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0189] [실험예 10]
- [0190] 모의 중합액 C를 이용한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다. 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0191] [실험예 11]
- [0192] 참고예에서 얻어진 크로스 공중합체 A 그 자체이다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0193] [실험예 12]
- [0194] 유기산을 첨가하지 않은 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다. 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0195] [실험예 13 ~ 15]
- [0196] 조건 및 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0197] 실험예 13에서는, 세정수로서 벤조산 0.4질량% 현탁액으로 변경한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다.
- [0198] 실험예 14에서는, 유기산을 벤조산(0.4g)으로 변경한 것 이외에는, 실험예 2와 동일하게 시험을 실시했다.
- [0199] 실험예 15에서는, 유기산을 스테아린산(0.78g)으로 변경한 것 이외에는, 실험예 1과 동일하게 시험을 실시했다. 벤조산 및 스테아린산은 물에 난용성이므로 현탁액 상태로 사용하였다.
- [0200] 실험예 11, 12와 실험예 1 ~ 8, 13 ~ 15를 비교하면, 실험예 1 ~ 8, 13 ~ 15가 폴리머 중의 촉매 함량이 적은 것을 알 수 있다. 또한, 실험예 1 ~ 8의 경우, 폴리머 중의 촉매 함량이 보다 적은 것을 알 수 있다.

표 1

	중합액	유기산종류	pKa1	pKa2	pKa3	을100g에 대한 용해도(20℃) g	세정수 중의 유기산 농도 질량%	유기산/니, 시금 속물당량비	분산시간 min.	폴리머 중 의 니 함량 / pom	폴리머 중 의 시 함량 / pom
실험예 1	중합액 A	구연산					0.19	1.53	3	24	76
실험예 2	중합액 A	구연산	3.1	4.75	6.41	73	(유기산0.19g을 중합액에 첨가)	1.53	3	16	80
실험예 3	중합액 A	구연산					0.19	1.53	6	20	54
실험예 4	중합액 A	구연산					0.57	4.58	3	11	37
실험예 5	중합액 A	주석산					0.21	1.44	3	35	60
실험예 6	중합액 A	주석산	3.2	4.8	-	20.6	0.42	2.88	3	15	33
실험예 7	중합액 A	주석산					(유기산0.21g을 중합액에 첨가)	1.44	3	24	60
실험예 8	중합액 A	사과산	3.4	5.1	-	55.8	0.18	1.38	3	48	130
실험예 9	모의중합액B	구연산					0.19	1.53	3	19	65
실험예 10	모의중합액C	구연산	3.1	4.75	6.41	73	0.19	1.53	3	18	53
실험예 11	크로스링크중합체 A	미처리	-	-	-	-	-	-	-	400	750
실험예 12	중합액 A	- (중류수)	-	-	-	-	0	0.0	3	340	530
실험예 13	중합액 A	벤조산	4.2	-	-	0.3	0.4	1.69	3	300	490
실험예 14	중합액 A	벤조산	4.2	-	-	0.3	(유기산0.40g을 중합액에 첨가)	1.69	9	160	450
실험예 15	중합액 A	스티아라산	5	-	-	난용	0.78	1.44	3	210	290

[0201]

[0202]

[실험예 16]

[0203]

회전 유화 분산기인 캐비트론(CAVITRON) CD1010 모델을 사용했다. 이 분산기는 고속 회전하는 회전자와 그에 맞물리는 고정자에 의해 액체에 충격을 가해서, 유화 분산 효과를 얻는 형식이다. 회전수 112,000/분, 배압 0.15MPa의 조건으로 상기 중합액 A 5L, 구연산 0.19질량% 수용액 5L를 함께 2L/분의 속도로 캐비트론에 흐르게 하고, 수용 탱크에 쌓인 혼합액은 교반하여, 상분리되지 않도록 하면서, 다음으로 2L/분의 속도로 같은 조건 하에서 캐비트론을 추가로 2회 통과시켰다(표 2에서 캐비트론의 통과 횟수는 상기 혼합액을 캐비트론에 통과시킨 횟수를 나타낸다).

[0204] 캐비트론 통과 횟수가 총 3회인 액을 수용 탱크에서 정치하여, 유기상(organic phase)과 수조가 분리되는 것을 기다려서 수상(aqueous phase)을 제거하였다(표 2에서 경사분리에 의한 세정수상 제거에 해당). 그리고 나서, 유기상과 그 3배량의 순수를 각각 2L/분과 6L/분으로 같은 조건하에서 캐비트론을 통과시켜, 수용 탱크에 쌓인 혼합액은 교반하여 상분리하지 않도록 하면서, 다음으로 2L/분의 속도로 같은 조건 하에서 캐비트론을 2회 통과 시켰다. 캐비트론 통과 횟수 총 3회의 액을 수용 탱크에서 정치하여, 유기상과 수조가 분리하는 것을 기다려서 수상을 제거 하였다(표 2에서 물세정 및 경사분리에 해당). 유기상의 일부를 샘플링하여 풍건과 진공탈기에 의해 공중합체를 회수했다. 얻어진 폴리머 중의 Li, Al 함량을 정량했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0205] [실험예 17]

[0206] 구연산 0.19질량% 수용액 대신에, 주석산 0.21질량% 수용액을 이용한 것 이외에는 실시예 11과 동일하게 처리했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0207] [실험예 18]

[0208] 구연산 0.19질량% 수용액 대신에 증류수를 이용한 것 이외에는 실시예 11과 동일하게 처리했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0209] 실험예 18와 실험예 16, 17과 비교하면, 실험예 16, 17 이 폴리머 중의 촉매 함량이 적은 것을 알 수 있다

표 2

	유기산종류	유기산농도 질량%	캐비트론 통과 횟수	경사분리에 의한 세 정수상 제거	물세정 및 경사분리	Li함량 ppm	Al함량 ppm
실험예 16	구연산	0.19	3	1 회	1 회	8	77
실험예 17	주석산	0.21	3	1 회	1 회	5	41
실험예 18	증류수만	0	3	1 회	1 회	170	430

[0210]

[0211] [실험예 19]

[0212] 브라벤더 플라스틱코더(Brabender Inc. 제조의 PL2000 모델)를 사용하여, 본 참고예 1에서 얻어진 크로스 공중합체 A (알루미늄 함량 750ppm, 리튬 함량 400ppm)를 이하에 나타내는 배합(질량부)으로, 합계 45g (100 질량부)을 200℃, 100rpm, 5분간 혼련하여 샘플을 제작했다. 광안정제는 LA57(주식회사 ADEKA 제조)을 0.3 질량부, 자외선 흡수제는 Uvinul3035 (BASF 사 제조)를 0.1 질량부 사용하고, 산화 방지제는 치바 재팬 주식회사 제조의 Irganox1010을 0.1 질량부 사용하였다.

[0213] 얻어진 조성물로부터 상기 가열 프레스법에 의해 성형한 두께 0.5mm의 시트를 이용하여, 투명성(전광선 투과율, 헤이즈), 황색도(YI)의 측정을 실시했다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.

[0214] [실험예 20, 21]

[0215] 실험예 16, 17에서 얻은 크로스 공중합체(잔류 촉매 성분을 감소시킨 크로스 공중합체 A)를 이용하여 실험예 19와 동일하게 하여, 조성물, 시트를 작성하고 같은 평가를 실시했다. 조건 및 결과를 표 3에 나타낸다.

[0216] [실험예 22]

[0217] 실험예 9에서 얻은 크로스 공중합체(잔류 촉매 성분을 감소시킨 크로스 공중합체 B)를 이용하여 실험예 19와 동일하게 하여, 조성물, 시트를 만들고, 같은 평가를 실시했다. 조건 및 결과를 표 3에 나타낸다.

[0218] [실험예 23]

[0219] 실험예 10에서 얻은 크로스 공중합체 (잔류 촉매 성분을 감소시킨 크로스 공중합체 C)를 이용하여 실험예 19와 동일하게 하여, 조성물, 시트를 만들고, 같은 평가를 실시했다. 조건 및 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	폴리머	헤이즈/%	전광선투과율 / %	YI
실험예 19	실험예 11	12	80	8.2
실험예 20	실험예 16	7	82	5.8
실험예 21	실험예 17	6.5	83	6.2
실험예 22	실험예 9	6.3	84	5.3
실험예 23	실험예 10	5.7	85	5.1

[0220]

[0221] 실험예 20, 21, 22, 23의 시트는 실험예 19의 시트와 비교하여 전광선 투과율은 높고, 헤이즈 값은 낮고, YI도 낮은 결과가 되었다.

[0222] <촉매의 추출 시험>

[0223] [실험예 24]

[0224] 실험예 19의 크로스 공중합체 A의 시트(두께 0.5mm)를 폭 약 2mm, 길이 약 6mm로 재단했다. 환류기 부착 플라스크에 재단한 크로스 공중합체 A를 10g, 증류수 200ml (초기 pH 6.8)을 넣고, 비등수욕(沸騰水浴)에 100℃에서 8시간 추출하였다. 얻어진 추출액의 pH를 측정하여 pH 변화량을 구했다. 또한 ICP 발광 분석에 의해 추출액 중의 Li와 Al의 정량 분석을 실시했다.

[0225] [실험예 25]

[0226] 시판의 비(非)염화비닐수지로 이루어진 의료용 튜브(직경 4mm)를 폭 약 2mm로 재단하고, 비교예 7과 마찬가지로 추출 시험을 실시하여, pH 변화량과 추출액 중 Li, Al 양을 구했다. 별도로, 본 의료용 튜브의 잔류 촉매(Li, Al) 양을 상기 잔류 촉매량의 정량 분석에 의해 구한 결과, Li는 20ppm, Al은 120ppm이었다.

[0227] [실험예 26]

[0228] 실험예 20(잔류 촉매 성분을 감소시킨 크로스 공중합체 A)의 시트(두께 0.5mm)를 이용한 것 이외에는, 실험예 24와 동일하게 추출 시험을 실시하여, pH 변화량과 추출액 중의 Li, Al 양을 구했다.

[0229] [실험예 27]

[0230] 실험예 22의 시트(두께 0.5mm)를 이용한 것 이외에는 실험예 24와 동일하게 추출 시험을 실시하여, pH 변화량과 추출액 중의 Li, Al 양을 구했다.

[0231] [실험예 28]

[0232] 실험예 23의 시트(두께 0.5mm)를 이용한 것 이외에는 실험예 24와 동일하게 추출 시험을 실시하여, pH 변화량과 추출액 중의 Li, Al 양을 구했다.

[0233] 실험예 24 ~ 28의 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

	pH변화	추출액 중의 Li 농도 / ppm	추출액 중의 Al 농도 / ppm
실험예 24	1.0	0.4	1.2
실험예 25	0.3	<0.1	<0.1
실험예 26	0.3	<0.1	<0.1
실험예 27	0.3	<0.1	<0.1
실험예 28	0.3	<0.1	<0.1

[0234]

[0235] 실험예 26, 27, 28의 결과로부터, 실험예 20, 22, 23의 시트는 실험예 25의 시판의 의료용 튜브와 동등한 pH 변화량과 추출액 중 금속 농도를 나타내었다.

[0236] 즉, 실험예 26, 27, 28의 결과로부터, 실험예 16, 실험예 9, 실험예 10의 크로스 공중합체는 의료용 재료에 적합하게 사용할 수 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0237] 본 발명의 잔류 촉매량이 저감된 크로스 공중합체는 투명성이 향상되고, 내황변성이 저하하기 때문에, 태양 전지의 봉지재 용도에 적합하다. 또한, 잔류 촉매량이 저감된 크로스 공중합체이기 때문에 안전성이 보다 향상되어 의료용 수지 재료에 적합하다.