

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08F 12/04

(45) 공고일자 1989년 10월 18일
(11) 공고번호 특1989-0004065

(21) 출원번호	특1986-0009480	(65) 공개번호	특1987-0011157
(22) 출원일자	1986년 11월 11일	(43) 공개일자	1987년 12월 21일
(30) 우선권주장	60-252531 1985년 11월 11일 일본(JP) 61-101927 1986년 05월 06일 일본(JP)		
(71) 출원인	이데미쓰 고산가부시기가이샤 이데미쓰 쇼스게 도쿄 지요다구 마루노우찌 3쵸메 1-1		
(72) 발명자	이시하라 노부히데 지바겐 기미쓰군 소데가우라마찌 가미이즈미 1660 구라모도 마사히코 지바겐 기미쓰군 소데가우라마찌 가미이즈미 1218-2 우오이 미지다께 지바겐 이찌하라시 고이 5336-40		
(74) 대리인	남계영		

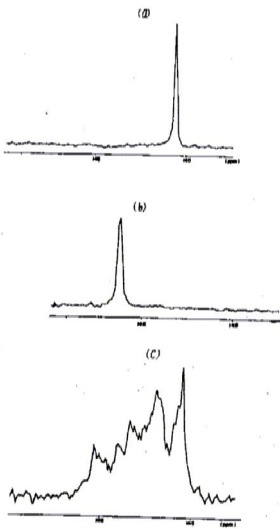
심사관 : 양영환 (책자공보 제1666호)

(54) 스티렌 중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

스티렌 중합체의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1(a)도 내지 제1(c)도는 각각 실시예 1에서 얻은 중합체, 이소택틱 및 어택틱폴리스틸렌의 ¹³C-NMR에서의 방향족고리C₁ 탄소시그널을 나타낸다.

제2(a)도와 제2(b)도는 각각 실시예 1에서 얻은 중합체 및 이소택틱폴리스틸렌의 X-선회절 패턴을 나타내며 여기서는 θ 는 브라그(Bragg) 각 (*)를 나타낸다.

제3(a)도와 제3(b)도는 각각 실시예 1에서 얻은 중합체 및 이소택틱폴리스틸렌의 $^1\text{H-NMR}$ 을 나타낸다.

제4도는 실시예 35에서 얻은 중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의한 방향족고리 C_1 탄소시그널을 나타낸다.

제5(a)도와 제5(b)도는 각각 실시예 36에서 얻은 중합체와 어택틱폴리(P-클로로스티렌)의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의한 방향족고리 C_1 탄소시그널을 나타낸다.

제6, 7, 8 및 9도는 각각 실시예 37, 실시예 38, 실시예 39 및 실시예 40에서 얻은 중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의한 방향족고리 C_1 탄소시그널을 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 스티렌 중합체의 제조방법에 관한 것으로 특히 중합체 측쇄가 주로 신디오택틱(입체규칙성)구조로된 스티렌 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 치환기를 가진 비닐화합물의 중합체는 그 중합체의 치환기(측쇄)의 입체배치에 따라 어택틱, 이소택틱 및 신디오택틱의 세가지군으로 나눌수 있으며 이소택틱, 어택틱 구조의 중합체가 많이 제조되어 왔다.

스티렌 중합체에 있어서 통상의 래디컬 중합개시제를 사용하면 신디오택틱 구조가 풍부한 스티렌 중합체가 극히 제한된 거의 대부분의 어택틱 구조인 스티렌 중합체가 생성되며, 지글러 촉매를 사용하여 이소택틱 구조를 가지는 스티렌 중합체가 제조된다.

그러나 아직 어떠한 통상적 방법에 의하여서도 고도의 신디오택틱 구조의 스티렌 중합체는 제조하지 못하였으며, 고도 신디오택틱 구조의 스티렌 중합체 제조방법이 아직 알려지지 않았다.

본 발명의목적은 중합체 측쇄가 주로 신디오택틱 구조로 되어있는 스티렌 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

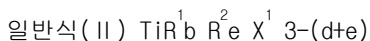
본 발명에서는 고도 신디오택틱 구조의 스티렌 중합체를 특수한 전이금속화합물 및 유기알루미늄 화합물 성분을 함유하는 촉매를 사용하여 스티렌 또는 그 유도체를 중합하여 얻을 수 있었다.

본 발명에서는 스티렌 또는 스티렌 유도체를 (A)티타늄화합물 및 (B)유기알루미늄 화합물과 촉합제의 접촉 생성물을 함유하는 촉매를 사용하여 중합함으로써 스티렌 중합체를 제조한다.

본 발명의 방법에 사용하는 촉매는 (A)티타늄화합물 및 (B)유기알루미늄 화합물과 촉합제의 접촉 생성물을 주성분으로 한것이다.

(A)성분으로 여러가지 티타늄 화합물을 사용할 수 있다.

이들 화합물은 티타늄화합물 및 티타늄키레이트 화합물로서 바람직한 것은



(여기에서 R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기, 탄소 1내지 20의 아실옥시기, 시클로펜타디에닐기, 치환시클로 펜타디에닐기 또는 인데닐기를 나타내며, X^1 은 할로겐 원자를 나타낸다. a, b 및 c는 각각 0 내지 5의 정수이며, d 및 e는 각각 0내지 3의 정수를 나타낸다)로서 표시되는 것이다.

일반식(I) 및 (II)중의 R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 수소원자 탄소수 1내지 20의 알칼기(구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 아밀기, 이소아밀기, 이소부틸기, 옥틸기 및 2-에틸헥실기임).

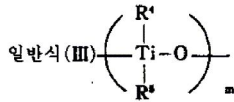
탄소수 1 내지 20의 알콕시기(구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 아밀옥시기, 헥실옥시기 및 2-에틸헥실옥시기), 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기(구체적으로는 페닐기, 톨릴기, 그실릴기 및 벤질기), 탄소수 1 내지 20의 아실옥시기(구체적으로는 헵타데실카보닐옥시기), 시클로펜타디에닐기, 치환 시클로펜타디에닐기(구체적으로 메틸시클로 펜타디에닐기, 1, 2- 디메틸 시클로펜타디에닐기 및 펜타메틸 시클로펜타디에닐기) 또는 인데닐기를 나타내며, 이들 R^1 , R^2 및 R^3 는 동일하여도 달라도 좋다.

X^1 은 염소, 브롬, 요오드 또는 불소와 같은 할로겐 원자를 표시하며, a, b 및 c는 각각 0 내지 4의 정수를 표시하고 d와 e는 각각 0 내지 3의 정수이다.

상기 일반식(I)로표시할 수 있는 4가 티타늄 화합물 및 티타늄키레이트 화합물의 구체예로서는 3염화메틸티탄, 티탄테트라 메톡시드, 티탄테트라에톡시드, 티탄모노이소프로폭시 트리클로라이드, 티탄디이소프로 폭시디클로라이드, 티탄트리이소프로폭시 모노클로라이드, 테트라(2-에틸헥실옥시)티탄, 시클로펜타디에닐티탄 트리클로라이드, 비스시클로 펜타디에닐티탄디클로라이드, 4염화티탄, 4브롬화티탄, 비스(2,4-펜타디온네이트)티탄옥사이드, 비스(2,4-펜타디온네이트)티탄디클로라이드. 및 비스(2,4-펜타디

온네이트)티탄디부록시드를 들 수 있다.

상기(A)성분의 화합물로서는



여기에서 R^4 와 R^5 는 각각 할로겐원자, 탄소수 1내지 20의 알킬기, 탄소수 1내지 20의 아실옥시기를 나타내며 m 은 2 내지 20의 정수이다)으로 표시되는 축합티타늄 화합물을 사용할 수 있다.

상기 티타늄화합물은 마그네슘화합물, 실리카및 알루미늄과 같은 담체에 흡착 담지된 상태 또는 에스테르 또는 에테르와의 착체를 형성한 것을 사용할 수 있다.

(A)성분으로서 사용하는 일반식(II)로 표시되는 3가 티타늄화합물의 전형적인 예는 3염화티타늄의 3할로겐화티탄 및 시클로펜타 디에닐 티타늄디클로라이드등의 시클로펜타 디에닐티탄 화합물이 있으며, 또한 4가티타늄화합물을 환원하여 얻은 3가티타늄화합물이 사용된다.

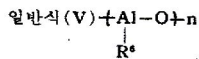
이들 3가티타늄 화합물은 에스테르, 에테르등과의 착체의 형태로 사용할 수 있다.

상기(A)성분과 함께 조합하여 사용하는 (B)성분은 유기알루미늄 화합물을 축합제와 접촉시켜 얻은 접촉 생성물이다.

유기알루미늄 화합물로서는 일반식(IV) AlR_3^6 (여기에서는 R^6 는 탄소수 1내지 8의 알킬기를 나타낸다.)으로 표시되는 유기알루미늄 화합물로서 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄및 트리이소부틸알루미늄 등이 있으며, 트리메틸 알루미늄이 가장 바람직하다.

상기 유기알루미늄 화합물을 축합하는 축합제의 전형적인 예는 물이며, 또한 알킬알루미늄과 축합 반응을 일으키는 어떠한 화합물을 사용할 수 있다.

(B)성분의 전형적 예로서 알킬알루미늄 화합물과 물과의 반응생성물의 대표적 예는



(여기에서 n 은 2-50)으로 표시되는 알킬알루미늄옥산을 들 수 있다.

여기에서 유기알루미늄 화합물과 물과의 반응은 특별한 제한이 없으며, (1)유기알루미늄 화합물을 먼저 유기용매에 용해한후 물과 접촉시키는 방법. (2)중합시에 미리 유기알루미늄 화합물을 가하고 그 다음에 물을 가하는 방법 및 (3)금속염등에 함유된 결정수, 무기도는 유기화합물에 흡착된 흡착수를 반응시키는 방법과 같은 공지의 방법으로 유기알루미늄 화합물과 물을 반응시켜도 좋다.

본 발명의 방법에서는 축합의 (B)성분을 단독으로 사용할 수가 있으며 또한 (B)성분을 유기알루미늄 화합물(일반식(IV)로서 표시되는 것등) 또는 다른 유기금속 화합물과의 혼합물 혹은 (B)성분을 무기물등에 흡착또는 담지한 상태로써 사용할 수도 있다.

본 발명의 방법에 사용하는 축합은 상기(A)(B)성분을 주성분으로 한것이며, 그외에 필요하면 다른 축합 성분을 첨가할 수 있다.

이 축합을 사용함에 있어서 축합중의 (A)성분과 (B)성분의 비율은 각 성분의 종류, 출발물질의 종류 및 조건에 따라 달라지나 보통(B)성분중의 알루미늄과(A)성분중의 티타늄의 비, 즉 알루미늄/티타늄의 몰비로서 1/1 내지 $1 \times 10^6/1$ 이며, 10/1내지 $1 \times 10^4/1$ 의 범위가 바람직하다.

본 발명의 방법에서 중합하는 모노머는 스티렌 또는 그 유도체이며, 스티렌 유도체로서는 메틸스티렌, 에틸스티렌, 부틸스티렌, *p*-터셔리-부틸스티렌 및 디메틸스티렌과 같은 알킬스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌 및 플로오로스티렌과 같은 할로겐화스티렌, 클로로메틸스티렌과 같은 할로겐치환 알킬스티렌, 메톡시스티렌과 같은 알콕시스티렌, 카복시메틸스티렌, 알킬에테르스티렌, 알킬실릴스티렌비닐벤젠 설폰산 에스테르 및 비닐벤질디 알콕시포스파이드 등을 들 수 있다.

본 발명의 방법에서는 상기 스티렌 또는 그 유도체를 상기(A)성분 및 (B)성분을 함유하는 축합의 존재하에서 중합한다.

중합은 과상중합 또는 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥산과 같은 지환족탄화수소 또는 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족탄화수소등의 용매를 사용하여 용액중합할 수 있다.

중합 온도는 특별한 제한은 없으나 일반적으로 0 내지 90°C이며 바람직하기는 20 내지 70°C이다.

본 발명에 의하여 종래에는 얻을 수가 어려웠던 신규한 입체 구조를 가지는 축합이 주로 신디오택틱 구조로 되어있는 스티렌계 중합체 예를 들면 폴리스티렌, 폴리알킬스티렌, 폴리할로겐화스티렌 또는 상기 스티렌계 중합체를 함유하는 폴리스티렌계 중합체를 제조할 수 있다.

축합이 주로 신디오택틱 구조로 되어있는 스티렌 중합체는 모노머의 종류에 따라 약간 다르나 핵자기공명(NMR)스펙트럼내의 라세미다이어드에서의 신디오택틱성의 도가 종래의 래디칼 중합에서 제조할 수 있는 것보다 높으며 예를들면 폴리스티렌에 있어서 메틸에틸케톤 불용성 중합체 함량이 75%이상이며, 폴리메틸스티렌에 있어서는 85% 이상의 메틸에틸케톤 불용성 중합체 함량을 가지는 것을 의미한다.

측쇄가 주로 신디오택틱 구조인 스티렌계중합체는 결정성 띠는 무정형이다.

결정성스티렌 중합체는 일반적으로 사용하는 어택틱폴리스티렌 보다 내열성이 높고 내용재성이 좋으므로 내열성과 내약품성이 요구되는 분야의 소재로서 또는 다른 수지와 혼합개질 재료로서 유용하다.

무정형스티렌 중합체의 경우에 있어서도 측쇄벤젠 고리에 여러가지 관능기를 도입하여 얻은 중합체를 기능성 중합체 제조용 중간원료로서 광범하게 이용할 수 있다.

[실시예 1]

(1)알루미늄 화합물 성분(B)의 조제

200밀리리터의 톨루엔용매중에서 47.4밀리리터(0.492몰)의 트리메틸 알루미늄과 35.5그램(0.142몰)의 황산구리 5수화물을 20℃에서 24시간 반응시킨다.

반응혼합물로 부터 고체분을 제거하여 알루미늄 화합물성분(B)인 메틸알미녹산 12.4g을 함유하는 톨루엔 용액을 수득한다.

(2)스티렌의중합

용적 500ml의 반응용기에 톨루엔 100ml와 4염화티탄 0.05밀리몰 및 상기(1)에서 얻은 메틸알루미늄옥산 40밀리몰(알루미늄원자로서)을 가하고 20℃에서 180ml의 스티렌을 반응용기에 도입시켜 1시간 중합반응을 행한다. 반응종료후 반응생성물을 염산/메탄올 혼합액으로 세정하여 측쇄성분을 분해 제거하고 건조시켜 중합체 7.0g을 수득한다.

이리하여 얻은 중합체를 메틸에틸케톤을 용매로 사용하여 속슬레(soxlet)추출하여 추출잔사 95중량%를 얻는다.

얻은 중합체의 중량평균 분자량은 350,000이며 수평균 분자량160,000이고, 시차열 분석에서 융점은 270℃ 이소택틱폴리스티렌의 융점인 220℃ 부근에서는 흡열피크가 검지되지 않았다.

또한 $^{13}\text{C-NMR}$ (동위체 탄소에 의한 핵자기공명 스펙트럼)에서 방향족고리(폴리스티렌의 경우는 페닐기)의 C_1 탄소 시그널(제1(a)도) 중합체의 X선회전페턴(제2(a)도)과 이소택틱 폴리스티렌의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서의 방향족고리 C^1 탄소시그널(제1(b)도)어택틱폴리스티렌의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의한 방향족고리 C^1 탄소시그널(제1(c)도) 및 이소택틱폴리 스티렌의 X선회전 페턴(제2(b)도)을 비교하고 또한 중합체의 양자 NMR($^1\text{H-NMR}$) (제3(a)도) 및 이소택틱폴리스티렌의 $^1\text{H-NMR}$ (제3(b)도)를 해석한 결과 중합체는 라세미다이어드에서의 택티시티(tacticity)가 적어도 90%로서 종래에 얻을 수 없는 높은 신디오택틱 구조의 폴리스티렌인 것을 알 수 있다.

[실시예 2]

500밀리리터 중합반응을 용기에 실온에서 톨루엔 100밀리리터와 트리메틸알루미늄 40밀리몰을 넣고 0.72ml의 물을 적가하여 60분간 반응시킨다.

다음 4염화티탄 0.05밀리몰을 가하고 50℃로 승온시킨후 스티렌 180ml을 가하여 2시간 중합시킨다.

반응종료후 반응물을 다량의 염산 1메탄올로 세척 건조하여 중합체 1.0g을 수득한다.

얻은 중합체를 속슬레 수출기를 사용하여 메틸에틸케톤으로 추출한다. 추출잔사는 98중량%이었다.

메틸에틸케톤 추출후 남은 중합체의 중량평균 분자량은 246,000이며 수평균 분자량은 117,000이었다.

또한 융점은 269℃이다.

이 중합체의 X선회절 패턴과 NMR 패턴은 실시예1과 비슷하다.

[실시예 3]

티탄화합물 성분으로 4브롬화티탄 0.05밀리몰을 사용하는것 외에는 실시예1의 (2)와 같은 과정을 반복한다.

중합체의 수득량은 3.5g이며 속슬레 추출후 잔사는 78중량%이다. 중합체의 중량평균 분자량은 370,000이며 수평균 분자량은 160,000이다.

중합체의 융점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석 결과는 실시예 1과 비슷한 것 이었다.

[실시예 4]

티탄화합물 성분으로서 티타늄테트라에톡시드 0.05밀리몰을 사용하여 실시예 1의 (2)의 과정을 반복하였다.

중합체의 수득량은 18.0g이며 속슬레 추출후 추출잔사는 97중량%이고, 중합체의 중량평균 분자량은 430,000 수평균분자량은 210,000이었다.

중합체의 융점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정결과는 실시예 1과 비슷하였다.

[실시예 5]

티탄화합물 성분으로서 티타늄테트라에톡시드 0.05밀리몰 메틸알루미늄옥산의 알루미늄원자로서의 양을 5

밀리몰 스틸렌도입량을 120ml, 톨루엔 사용량을 20ml, 중합온도를 0℃, 중합시간을 5시간으로하는 외에는 실시예 1의(2)와 같은 과정을 행하여 중합체 0.8g을 얻었다.

속슬레 추출후 잔사는 92중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 3,085,000, 수평균 분자량은 1,387,000이었다.

이 중합체의 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하였다.

[실시예 6]

티탄화합물 성분으로 티타늄테트라에톡시드 0.05밀리몰, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄원자로서의 양을 5밀리몰, 스틸렌의 도입량은 150ml 사용 용매로서의 톨루엔 20ml 중합온도 20℃, 중합시간 9시간으로하는 것외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 3.0g의 중합체를 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 84중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 2,480,000이며 수평균 분자량은 995,000이었다.

중합체의 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정결과는 실시예 1과 비슷하였다.

[실시예 7]

0.05밀리몰의 티타늄테트라에톡시드를 티탄화합물 성분으로 알루미늄 원자로서의 메틸알루미늄옥산의 양을 25밀리몰, 도입스틸렌의 양은 50ml, 용매로 사용하는 벤젠 100ml, 중합온도 50℃중합시간 4시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 중합체 1.9g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 89중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 301,000, 수평균 분자량 96,000이었다.

중합체의 용점 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하였다.

[실시예 8]

중합용매로서 100ml의 크실렌을 사용하고 중합시간을 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 7의 과정을 반복한다. 1.8g의 중합체를 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 92중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 201,000이고 수평균 분자량은 101,000이었다. 중합체의 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하였다.

[실시예 9]

티탄화합물 성분으로 티타늄 테트라에톡시드 0.05밀리몰, 메틸알루미늄옥산의양(알루미늄원자로서) 5밀리몰, 스틸렌 도입량 150ml, 용매로서의 헥산 50ml, 중합온도 50℃, 중합시간 1.5시간으로 하는 것 이외에는 실시예1(2)의 과정을 행하여 8.2g의중합체를 얻었다.

속슬레 추출후 잔사는 92.7 중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 756,000, 수평균 분자량은 77,000이다.

중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1에서와 마찬가지로이다.

[실시예 10]

티탄화합물로서 티타늄테트라이소프로폭시드 1밀리몰, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄원자로서 양 40밀리몰, 스틸렌 도입량 50몰, 톨루엔 200ml, 중합온도 50℃중합시간을 2시간으로 하는 것외에는 실시예1(2)의 과정을 행한다.

중합체 0.9g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 78중량%이며, 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 마찬가지로였다.

실시예 11

티탄화합물로서 티타늄테트라메톡시드 0.01 밀리몰, 메틸알루미늄옥산(알루미늄 원자로서의 양) 8밀리몰, 스틸렌 도입량 100ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50℃, 중합시간 2시간으로하는 것외에는 실시예 1(2)의 과정을 행하여 중합체 6.2g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 91중량%이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 마찬가지로이다.

[실시예 12]

티탄화합물로서 티타늄테트라-n-부톡시드 1밀리몰, 메틸알루미늄옥산(알루미늄 원자로서의 양) 40밀리몰, 스틸렌 도입량 180ml, 톨루엔 100ml 중합온도 50℃, 중합시간 2시간으로하는 것외에는 실시예1(2)의 과정을행하여 10.5g의 중합체를 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 86중량%이며 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 마찬가지로였다.

[실시예 13]

티탄화합물로서 테트라(옥타데실옥시)티타늄 1밀리몰, 메틸알루미늄옥산(알루미늄 원자로서의 양) 40밀리몰, 스틸렌 도입량 100ml, 톨루엔 200ml 중합온도 50℃, 중합시간 2시간으로하여 실시예 1(2)의 과정을 반복해서 2.6g의 중합체를 얻는다.

속슬레 추출후의 잔사는 87중량%이며, 중합체의 용점과 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 마찬가지로였다.

[실시예 14]

티타늄화합물 성분으로 0.05밀리몰의 테트라(2-에틸헥실옥시)티타늄을 사용한 것 외에는 실시예1(2)의 과정을 행하여 20.0g의 중합체를 수득한다.

속슬레 추출후의 잔사는 90중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 450,000, 수평균 분자량은 210,000이다.

중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 동일하다.

[실시예 15]

티타늄화합물 성분으로 0.05 밀리몰의 티타늄모노이소 프로폭시 트리클로라이드를 사용하는것 외에는 실시예 1(2)의 과정으로 행하여 10.0g의 중합체를 수득한다.

속슬레 추출후 잔사는 97중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 360,000 수평균 분자량은 160,000이다.

중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 마찬가지로이다.

[실시예 16]

티타늄 성분으로 0.05밀리몰의 티타늄디이소프로폭시 디클로라이드를 사용하는 것 외에는 실시예1(2)의 과정을 행하는 중합체 20.0g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 97중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 400.000 수평균 분자량은 210,000이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 17]

티타늄 성분으로 0.05밀리몰의 티타늄트리이소 프로폭시 모노클로라이드를 사용하는 것 외에는 실시예 1(2)와 같은 행하여 중합체 17.0g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔량은 97중량%이다.

중합체의 중량평균 분자량 380,000, 수평균 분자량은 170,000이며 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 18]

티타늄 화합물 성분으로 0.01밀리몰이 비스(2.4-펜탄디오 네이트)티타늄 디부톡시디 및 9밀리몰의 메틸알루미늄산(알루 미늄 원자로서)을 사용하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복한다.

중합체 1.5g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔량은 55중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 380,000, 수평균 분자량은 170,000이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 19]

티탄화합물 성분으로 0.05밀리몰의 이소프로 폭시티타늄 트리스 테아레이트, 메틸알루미늄산(알루미늄 원자로서) 40밀리몰, 스틸렌도입량 100ml, 톨루엔 200ml, 중합온도 50°C, 중합시간 2시간으로 하는 것외에는 실시예1(2)의과정을 반복하여 중합체 1.1g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 89중량%이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 20]

티탄화합물 성분으로 메틸티타늄 트리클로라이드 0.05밀리몰을 사용하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 중합체 3.5g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 75중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 360,000 수평균 분자량은 150,000이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 21]

티탄화합물 성분으로 비스시클로 펜타디에닐 티타늄 디클로라이드 0.05밀리몰을 사용하는 것외에는 실시예1(2)의 과정을 반복하여 중합체 3.0g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 60중량%이다. 중합체의 중량평균 분자량은 150,000수평균분자량은 71,000이다.

중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 22]

티탄화합물 성분으로 시클로펜타디에닐 티타늄트리클로라이드 0.05밀리 몰을 사용하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복한다.

중합체 16.5g을 수득한다.

속슬레 추출후 잔사는 97중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 280,000 수평균 분자량 57,000이며, 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 23]

톨루엔 100ml과 트리메틸 알루미늄 40밀리몰이 혼합물을 500밀리리터 중합반응 용기에 넣고 물 0.72ml를 적가하고 생성물을 실온에서 40분간 교반한다. 다음 시클로펜타디에닐 티타늄트리클로라이드 0.05밀리몰을 가하고 생성 혼합물의 온도를 50°C로 올리고 180ml의 스틸렌을 도입하여 2시간 중합시킨다.

중합체 17.6g을 수득한다. 속슬레 추출후 잔사는 95중량%이다.

중합체의 중량평균 분자량은 110,000이며, 수평균 분자량은 49,000이다.

중합체의 용점 및 ^{13}C -NMR측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 24]

중합 용매로 톨루엔 대신 헥산 100ml를 사용하는 것 외에는 실시예 22의 과정을 반복한다.

중합체 수득량은 16.3g이며, 속슬레 추출후 잔사는 95중량% 중합체의 중량평균 분자량은 307,000, 수평균 분자량은 80,000이며, 용점 및 ^{13}C -NMR 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 25]

알루미늄 화합물 성분으로 실시예 1(1)에서 얻은 메틸알루미늄옥산(알루미늄 원자로서) 20밀리몰과 트리메틸 알루미늄(알루미늄 원자로서) 20밀리몰의 혼합물을 사용하는 것 외에는 실시예 22의 과정을 반복한다.

중합체 16.3g을 수득한다. 속슬레 추출후 잔사는 95중량%이고 중합체의 중량평균 분자량은 43,000, 수평균 분자량은 22,000이며 용점 및 ^{13}C -NMR 측정결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 26]

알루미늄화합물 성분으로서 실시예 1(1)에서 얻은 메틸 알루미늄옥산(알루미늄 원자로서) 20밀리몰과 트리아이소부틸 알루미늄(알루미늄 원자로서) 20밀리몰의 혼합물을 사용하는 것 외에는 실시예 22의 과정을 반복한다. 중합체 15.5g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔사는 84.3중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 130,000수평균분자량은 73,000이며, 용점 및 ^{13}C -NMR 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 27]

중합 온도를 0°C로 하여 실시예 22의 과정을 반복한다.

중합체 11.6g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔사는 93중량%이다.

중합체의 중량평균 분자량은 410,000이며, 수평균 분자량 210,000이고, 용점 및 ^{13}C -NMR측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 28]

촉매 성분으로서 시클로펜타디에닐 티타늄트리클로라이드 0.02밀리몰 및 메틸알루미늄옥산의 알루미늄 원자로서의 사용량을 20밀리몰로 하는것 외에는 실시예 22의 과정을 반복한다.

중합체 23.8g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔사는 93중량%이며, 중합체의, 중량평균 분자량은 140,000이며, 수평균 분자량은 69,000이다.

중합체의 용점 및 ^{13}C -NMR 측정결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 29]

티타늄화합물 성분으로서 티타늄테트라 클로라이드/메틸벤조에이트 착체 0.02밀리몰, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄 원자로서의 양 10밀리몰, 스틸렌 도입량 50ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50°C중합시간 2시간으로 하는것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복한다.

중합체 0.4g을 수득한다. 속슬레 추출후 잔사는 63중량%이다.

중합체의 용점 및 ^{13}C -NMR 측정 결과는 실시예 1과 같다.

[실시예 30]

티타늄화합물 성분으로서 마그네슘디에톡시드 1g당에 4염화 티탄을 티타늄원자로서 146mg 담지한것 0.2 밀리몰, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄 원자로서의 양 10밀리몰, 스틸렌 도입량 50ml, 톨루엔 100ml, 중합온도 50°C 중합시간 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)와 같이 행하여 중합체 0.5g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔사는 41중량%이며 용점 및 ^{13}C -NMR 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 31]

티타늄화합물 성분으로 마그네슘 디클로라이드 1g당 4염화티탄(티타늄 원자로서) 80mg을 담지한것으로서의 양 10밀리몰, 스틸렌 도입량 50ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50°C, 중합시간 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)와 같이 행하여 중합체 1.2g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 88중량%이며 중합체의 용점 및 ^{13}C -NMR 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 32]

티탄화합물 성분으로 스테아린산마그네슘/4염화티탄(1/0.1몰) 혼합물(티탄 원자로서) 0.05밀리몰, 메탈알루미늄의 알루미늄 원자로서의 양 40밀리몰, 스틸렌 도입량 180ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50°C, 중합시간 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 중합체 3.8g을 수득한다. 속슬레 추출후 잔량은 86중량%이다.

중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 33]

티탄화합물 성분으로 스테아린산마그네슘/티타늄 테트라에톡시드(1/0.1몰) 혼합물(티탄 원자로서) 0.05몰리몰, 메탈알루미늄(알루미늄 원자로서) 40밀리몰, 스틸렌 도입량 180ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50°C 중합시간 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 중합체 1.2g을 수득한다. 속슬레 추출후 잔사는 20중량%이며, 중합체의 용점 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 34]

티타늄화합물 성분으로 3염화 티타늄 0.02밀리몰, 메탈알루미늄(알루미늄 원자로서) 20밀리몰, 스틸렌 도입량 50ml, 톨루엔 사용량 100ml, 중합온도 50°C, 중합시간 2시간으로 하는 것 외에는 실시예 1(2)의 과정을 반복하여 중합체 0.41g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 30중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 871,000, 수평균 분자량 413,000이며 용점은 270°C이다.

중합체 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널 측정 결과로 부터 라세미펜 다드(racemicpendad)에서의 텍티시티는 58%이었다.

[실시예 35]

원료 모노머로서 스틸렌 대신에 P-메틸스틸렌 80ml을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 22의 과정을 반복하여 중합체 16.0g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 55중량%이다. 중합체의 중량평균 분자량은 38,000 수평균 분자량은 2,000이며 용점은 168°C이다.

중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널의 측정 결과로부터 중합체가 라세미펜다드에서 적어도 90%의 텍티시티를 가지는 신디오택틱 구조의 중합체 이었다.

[실시예 36]

원료 모노머로서 스틸렌 대신에 P-클로로스틸렌 40ml를 사용하는 것외에는 실시예 22의 과정을 반복한다.

중합체 3.0g을 얻으며 속슬레 추출후 잔사는 90중량%이다.

중합체의 중량평균 분자량은 20,000, 수평균 분자량은 2,000이며 용점은 295°C이다.

중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널(제5(a)도)과 참고 중합체로서 어택폴리(P-클로로스틸렌)의 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널(제5(b)도)을 비교 해석한 결과 라세미펜타드가 적어도 90%의 텍티시티로서 지금까지 제조할 수 없었던 고도의 신디오택틱 구조의 폴리(P-클로로스틸렌)이었다.

[실시예 37]

원료 모노모로서 m-클로로스틸렌 24.8ml을 사용하고 티탄화합물 성분으로서 0.05밀리몰의테트라 에톡시 티타늄을 사용하는 것외에는 실시예 2의 과정을 반복하여 중합체 1.8g을 수득하였다.

속슬레 추출후 잔사는 51중량%이었다.

중합체의 중량평균 분자량은 47,000, 수평균 분자량은 13,000이다.

중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널의 측정 결과(제6도)로부터 이 중합체는 라세미펜타드에서 적어도 80%의 텍티시티를 가지는 신디오택틱 구조의 중합체 이었다.

[실시예 38]

원료 단량체로서 m-메틸스틸렌 17ml을 사용하고, 메탈알루미늄의 알루미늄 원자로서의 사용량을 30밀리몰, 중합시간을 2시간으로 하는 것외에는 실시예 35의 과정을 반복하여 중합체 15.1g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 98중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 59,000 수평균 분자량은 26,000이며, 용점은 206°C이다.

중합체의 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 방향족 고리 C_1 탄소시그널의 측정결과(제7도)중합체는 라세미펜타드에서 적어도 92%의 텍티시티를 나타내는 신디오택틱 구조의 중합체 이었다.

[실시예 39]

원료 단량체로서 P-플루오로스티렌 23.9ml를 사용하고 메틸알루미늄옥산의 알루미늄원자로서의 양을 30밀리몰 사용하여 50℃에서 5시간 동안 중합을 실시해 35와 같은 방법으로 행하여 중합체 0.2g을 얻는다.

이리하여 얻는 중합체의 중량평균 분자량은 29,000이며, 수평균 분자량은 8,800이다. 중합체의 ¹³C-NMR의 방향족 고리 C₁ 탄소시그널(제8도) 측정 결과로부터 이 중합체는 라세미펜타드에서 적어도 70%의 택티시트를 가진 신디오택틱 구조의 중합체이었다.

[실시예 40]

원료 단량체로서 P-터셔리-부틸스티렌 27g을 사용하고 시클로펜타디에닐티타늄 트리클로라이드 0.02밀리몰, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄 원자로서의 양 30밀리몰, 50℃에서 4시간 동안 중합 반응을 실시해 22의 과정으로 행하여 중합체 25.3g을 수득한다.

속슬레 추출후 잔량은 99중량%이다. 중합체의 중량평균 분자량은 71,000 수평균 분자량은 21,000이며, 용점은 310℃이다.

중합체의 ¹³C-NMR의 방향족 고리 C₁탄소시그널(제9도)측정 결과로부터 이 중합체는 라세미펜타드에서 적어도 94%의 택티시트를 가진 신디오택틱 구조의 중합체 인것이 측정되었다.

[실시예 41]

원료 단량체로서 스티렌 29.5ml와 P-메틸스티렌 26ml의 혼합물을 사용하고 시클로펜타디에닐 티타늄트리클로라이드 0.02밀리몰, 메틸알루미늄옥산 10밀리몰, 50℃에서 2시간 중합하는 것을 제외하고는 실시예 22의 과정을 반복하여 공중합체 7g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔량은 70중량%이다.

[실시예 42]

원료 단량체로서 스티렌 53.1ml와 P-메틸스티렌 5.2ml의 혼합물을 사용하는 것외에는 실시예 41의 과정을 반복하여 공중합체 17.8g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔량은 76중량%이다.

공중합체 ¹³C-NMR 측정 결과로부터 폴리스티렌세그먼트가 라세미펜타드에서 72%의 택티시트를 가지는 신디오택틱 구조를 가지는 공중합체 이었다.

[실시예 43]

원료 단량체로서 P-메틸스티렌 39.4ml, 메틸알루미늄옥산의 알루미늄 원자로서의 사용량 30밀리몰, 50℃에서 3시간 중합하는 것외에는 실시예 35의 과정으로 중합체 34g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔량은 56중량%이며 중합체의 메틸에틸케톤 추출분의 중량 평균 분자량은 33,000, 수평균 분자량은 14,000이며 용점은 168℃이다.

메틸에틸케톤 추출잔사의 중량평균 분자량은 48,000, 수평균 분자량은 23,000이며 용점은 173℃이다.

[실시예 44]

트리메틸알루미늄 대신 트리에틸알루미늄 40밀리몰을 사용하여 제조한 에틸알루미늄옥산을 사용하는 것외에는 실시예 23의 과정을 반복하여 중합체 0.1g을 얻는다. 중합체의 ¹³C-NMR 측정 결과로부터 라세미펜타드에서 80%의 택티시트를 가지는 신디오택틱 구조의 중합체 이었다.

[실시예 45]

티타늄화합물 성분으로 시클로펜타디에닐 티타늄디클로라이드 0.05밀리몰 메틸알루미늄옥산(알루미늄원자로서) 30밀리몰, 스티렌 도입량 25ml, 톨루엔 사용량 50ml, 50℃에서 중합시간 2시간으로 하는 것외에는 실시예 1(2)의과정을 반복하여 중합체 9.2g을 얻는다.

속슬레 추출후 잔사는 93.6중량%이며 중합체의 중량평균 분자량은 41,000 수평균 분자량은 24,000이다.

중합체의 용점 및 ¹³C-NMR 측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

[실시예 46]

티타늄화합물 성분으로 비스펜타메틸시클로펜타 디에닐티타늄 디클로라이드 0.05밀리몰을 사용하고 메틸알루미늄옥산(알루미늄 원자로서) 30밀리몰, 스티렌 도입량 25ml, 톨루엔 사용량 50ml, 중합온도 50℃, 중합시간 2시간으로 하는 것외에는 실시예1(2)와 동일하게 행하여 중합체 1.6g을 얻는다. 속슬레 추출후 잔사는 95.3중량%이며, 중합체의 중량평균 분자량은 167,000이며 수평균 분자량은 94,000이다.

용점 및 ¹³C-NMR측정 결과는 실시예 1과 비슷하다.

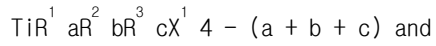
(57) 청구의 범위

청구항 1

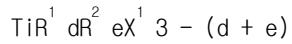
(A) 티탄화합물 및 (B) 유기알루미늄 화합물과 촉합제와의 접촉 생성물로서된 촉매를 사용하여 스티렌 또는 스티렌 유도체를 중합하여 스티렌계 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

티탄화합물이



일반식



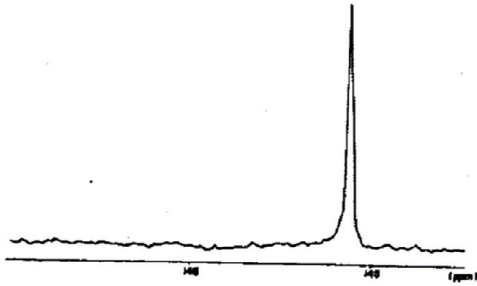
(여기에서 R¹, R² 및 R³는 각각 수소원자, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소원자수 1내지 20의 알콕시기, 탄소원자수 6 내지 20의 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 아실옥시기, 시클로펜타디에닐기, 치환시클로펜타디에닐기 또는 인데닐기를 나타내며 X₁은 할로겐 원자를 나타내고, a, b 및 c는 각각 0 내지 4의 정수를 나타내고, d와 e는 각기 0 내지 3의 정수를 나타냄)으로 표시되는 티탄화합물 및 티탄키레이트 화합물로부터 선택한 적어도 하나의 화합물인 제 1 항의 제조방법.

청구항 3

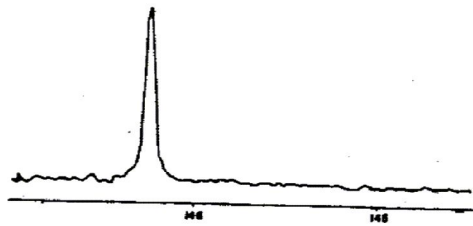
(B) 성분이 트리메틸알루미늄을 물로 변성시켜서 얻은 생성물인 제 1 항의 제조방법.

도면

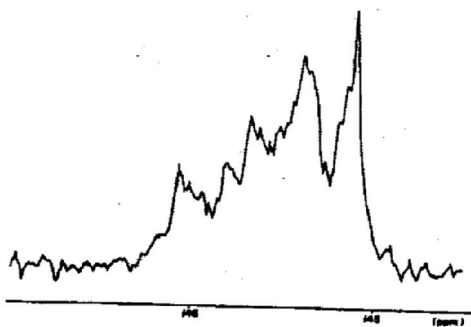
도면 1a



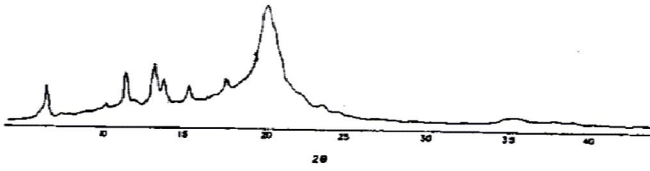
도면 1b



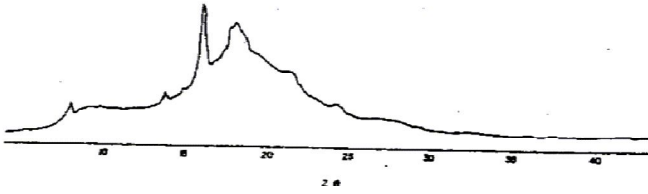
도면 1c



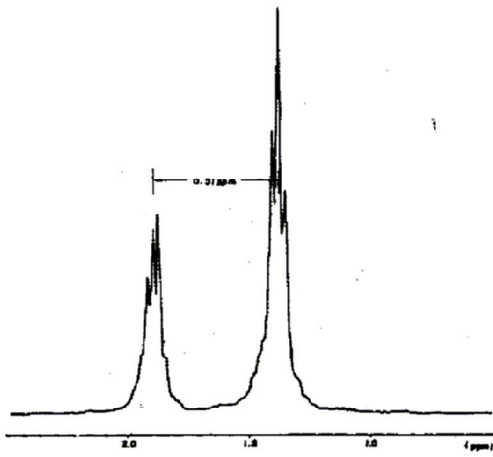
도면2a



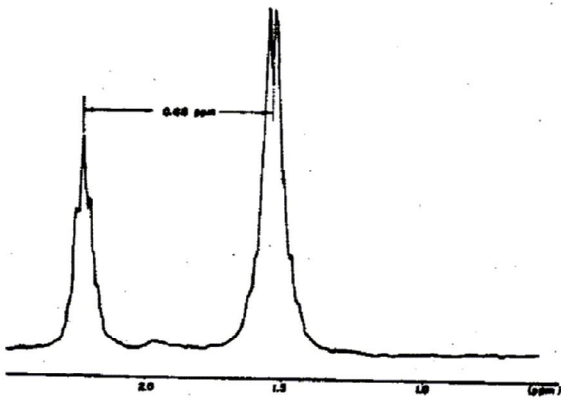
도면2b



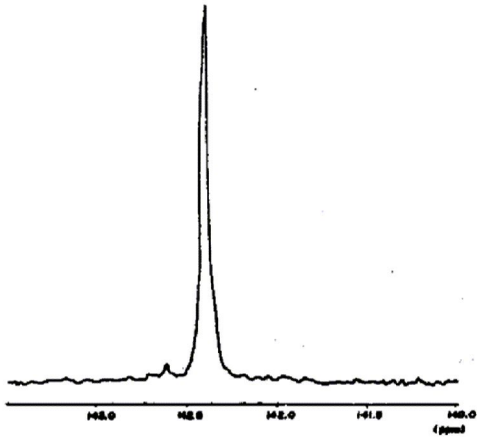
도면3a



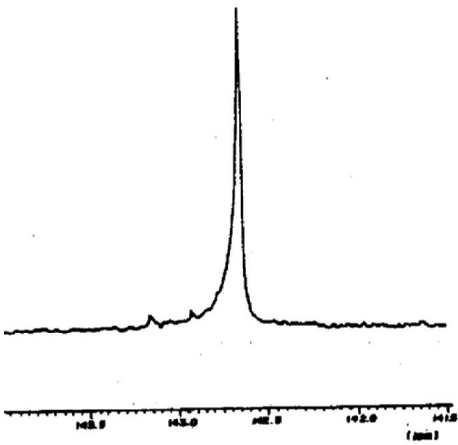
도면3b



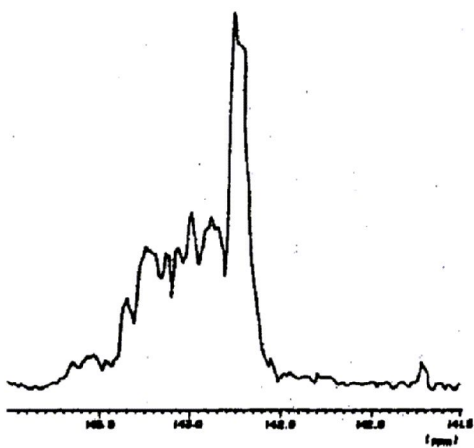
도면4



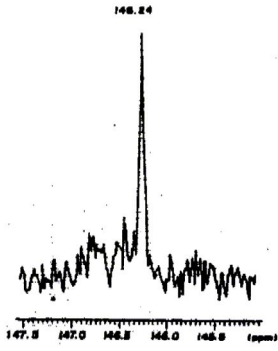
도면5a



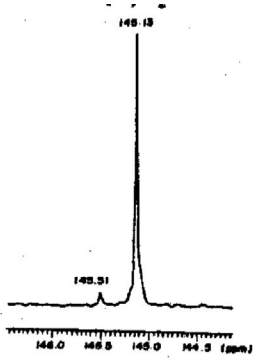
도면5b



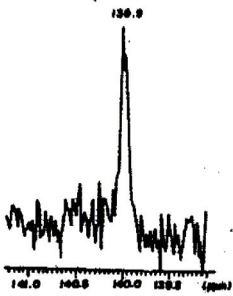
도면6



도면7



도면8



도면9

