

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08L 25/16
C08L 53/02

(45) 공고일자 1986년07월28일
(11) 공고번호 86-001036

(21) 출원번호	특1984-0005068	(65) 공개번호	특1985-0001778
(22) 출원일자	1984년08월22일	(43) 공개일자	1985년04월01일
(30) 우선권주장	525,335 1983년08월22일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 리차드 고든 워터맨 미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로드 다우센터 2030		
(72) 발명자	루호팅 미합중국 미시간 48640 미들랜드 헌터스리지 401 그레이스 와이-에스. 로 미합중국 미시간 48640 미들랜드 스코트 스트리트 1032 제럴드 알렌 그릭스 미합중국 미시간 48640 미들랜드 돈 드라이브 2805		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김학수 (책자공보 제1181호)

(54) 충격저항성 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 혼합물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

충격저항성 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 혼합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 충격저항성 성형물에 특히 적합한 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 혼합물에 관한 것이다.

합성 수지상 조성물, 특히 비닐 또는 알케닐 방향족 단량체를 기본으로 하는 조성물은 사출성형, 압출 및 시이트 성형 공정에 광범하게 사용되고 있다. 폴리스티렌 수지는 여러 분야에서 큰 이점을 가지고 사용되고 있다. 이러한 수지는 일반적으로 투명하며 성형 및 압출이 용이하다. 그러나, 이러한 수지는 상당히 낮은 충격 저항성을 나타낸다.

공액화된 디엔의 탄성중합체를 이러한 수지와 혼합함으로써 개선된 충격 저항성을 얻을 수 있다. 일반적으로 충격 저항성은 탄성 중합체를 첨가하면 증가하지만 생성물의 열변형 온도는 낮아지고 따라서 생성된 중합체는 비등수와 같은 상승된 온도 조건에 노출시키는 것이 필요한 적용 범위에는 적합하지 않게 된다.

α -메틸스티렌의 중합체는 일반적으로 스티렌의 등가 중합체보다 더 높은 열변형 온도를 나타낸다. 비록 α -메틸스티렌이 해중합반응 속도와 중합반응 속도가 동일하게 나타나는 온도인 시일링(ceiling)온도가 약 61°C로 비교적 낮지만, 폴리스티렌에 비해 폴리(α -메틸스티렌)의 열변형 온도의 증가는 약 70°C이다. 이러한 상태는 여러가지 고열 적용 분야에서의 필요한도를 초과하는 것이다. 예를 들어 뜨거운 상태에서 충전되는 식품 용기의 경우에 소요 열변형 온도는 약 110°C이거나 폴리스티렌의 열변형 온도보다 약 15°C 이상의 온도이다. 증류가능한 장치에서는 약 130°C의 열변형 온도가 필요한데, 즉 폴리(α -메틸스티렌)과 폴리스티렌 사이의 열변형온도 차이의 단지 1/2인 35°C의 증가가 필요하다. 그러나 고열변형 중합체의 성형에는 언제나 고에너지 소비가 수반된다.

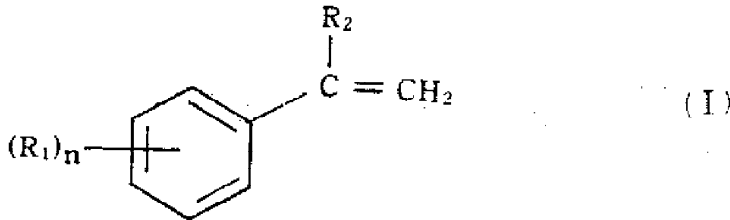
대표적으로 미합중국 특허 제3,367,995호에는 스티렌-아크릴로니트릴의 공중합체와 공중합체에 그래프트된 α -메틸스티렌을 함유하는 디엔고무의 그래프트 중합체가 기술되어 있는데, 이 중합체는 비교적 높은 충격 저항성 및 높은 열변형 온도를 갖는다. 본질적으로 중합체는 스티렌이 α -메틸스티렌으로 대체된 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)중합체이다. 미합중국 특허 제3,912,793호에는 일반적 배열구조의 ABA 중합체가 기술되어 있는데, 여기에서 A는 α -메틸스티렌테이퍼 블록(tapered block)을 나타내며, B는 부타디엔블록을 나타낸다. 테이퍼 블록은 A블록이, A블록이 B블록에 접근하는 것과 같이 α -메틸스티렌과 공중중합하는 디엔 단량체의 증가량을 함유하는 것을 의미한다. 미합중국 특허 제4,089,913호에는 비닐 방향족 블록, 및 공액화된 비닐 방향족 화합물로 이루어진 탄성 중합체 블록의 블록공중합체가 기술되어 있는데, 여기에서는 일반적으로 투명 중합체가 생성된다. 영국 특허 제1,414,924호에는 ABC의 배열을 갖는 블록 공중합체의 제조방법이 기술되어 있으며, 여기서 A는 α -메틸스티렌의 블록을 나타내고 B는 탄성중합체 블록을 나타내며, C는 폴리스티렌의

블록을 나타낸다.

그러나 전술한 선행기술중 어느 것에서도 뜨거운 상태에서 충전되는 식품 또는 화장품의 충전에 사용되는 필름으로 사출성형하거나 압출시키기에 완전히 적합한 재료는 제공되지 않았으며, 식기에 적합하고 식품의 접촉에 대해 안전하며, 상당히 높은 응력 균열 저항을 나타내고 또한 바람직한 인장 강도, 충격 저항, 신장율 및 열변형율을 갖는 조성물을 제공하지는 못했다.

이와 같은 본 발명의 이점은, 본질적으로 (a) 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량비가 1 : 99내지 99 : 1이며 분자량은 50,000내지 1,000,000인, 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 공중합체 ; 및 (b) 8내지 50중량%의 1, 2-비닐 성분을 갖는 부타디엔 및/또는 이소프렌 탄성 중합체 10내지 90중량%를 함유하며 분자량이 30,000내지 800,000인, 일반식 AB, ABA 또는 AB(BA)_n (여기에서 A는 알케닐 방향족 단량체-이소프로페닐 방향족 단량체 공중합체의 블록이며, B는 공액화된 디엔탄성 중합체의 블록이고, n은 2내지 10의 정수이다)의 블록 공중합체 또는 이들의 혼합물로 구성되며, 충격 저항성 성형물에 특히 적합한 공중합체 혼합물에 의해 제공된다.

알케닐 방향족 단량체라는 용어는 다음 일반식 (I)의 단량체를 의미한다 :



상기식에서

n은 0내지 3의 정수이며 ;

R₁은 탄소수 5까지의 알킬 라디칼이고 ;

R₂는 수소이다.

바람직한 알케닐 방향족 단량체에는 개개 이성체 모두 또는 특히 p-비닐 톨루엔을 포함하는 혼합물 형태의 스티렌 및 비닐톨루엔이 포함된다.

이소프로페닐 방향족 단량체는 R₁이 수소 또는 탄소수 5까지의 알킬 라디칼이고 R₂가 메틸인 상기 일반식 (I)의 화합물을 의미하며, 예를들면 α-메틸스티렌이 있다.

알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 공중합체는 미합중국 특허 제4,277,591호의 방법에 의해 용이하게 제조된다. 이러한 공중합체는 또한 용매의 존재 또는 부재하에서 이소프로페닐 방향족 단량체에 분산된 모노 또는 디리튬 개시제를 사용하여 스티렌과 같은 알케닐 방향족 단량체를 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가함으로써 원하는 임의의 공중합체를 수득하는 방법으로 용이하게 제조할 수도 있다. 유리하게는, 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량비는 1 : 99내지 99 : 1이며, 바람직 하게는 30 : 70내지 71 : 29이다. 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 공중합체는 약 50,000내지 1,000,000의 분자량을 가지며, 가장 유익 하게는 70,000내지 500,000의 분자량을 갖는다.

본 발명의 수행에 적합한 블록 공중합체 및 그의 제조방법은 영국 특허 제1,264,741호 및 미합중국 특허 제4,427,837호에 기술되어 있다. 이러한 블록 공중합체는 AB(BA)_n의 배열 구조를 가지며, 여기에서 B는 탄성 중합체이고 A는 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 임의의 공중합체이며, n은 0내지 10의 정수이다. 이러한 중합체는 각각을 단독으로 사용하거나 각각의 혼합물로 사용할 수 있다. 블록 공중합체중의 B블록의 중량비는 10내지 90중량%이다. B블록중의 1, 2-비닐 성분함량은 B블록의 8내지 50%인 것이 유리하며, 1, 2-비닐 성분 함량은 문헌 [P. Morero et al., Chim. Ind. Milan, 41 758(1959)]에 기술된 적외선 분광법(infrared spectrometer method)에 따라 계산된다. 블록중의 A부분은 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 임의의 공중합체이다. 블록 공중합체의 총 분자량은 1몰당 30,000내지 800,000g, 유익하게는 50,000내지 500,000g이다.

본 발명을 수행하기에 적합한 블록 공중합체는 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 특히 바람직한 방법은 다작용성 리튬 개시제를 사용함으로써 공액화된 디엔 성분이 먼저 중합되어 부타디엔 또는 이소프렌의 단일 중합체이거나 부타디엔 및 이소프렌의 공중합체일 수 있는 다작용성 공액화된 디엔 중합체를 생성하는 방법이다. 이와같은 공액화된 디엔의 중합 반응은 비반응성 용매중에서 수행되거나 이소프로페닐 방향족 단량체의 존재하에 수행될 수 있다. 개질 블록 공중합체가 바람직할 경우에는 A방향족 단량체의 존재하에 디엔을 중합시킬 수 있다. 초기에는 공액화된 디엔이 선택적으로 중합되나 디엔 중합이 완결됨에 따라 알케닐 방향족 단량체는 알케닐 방향족 단량체 함량이 증가되어 개질블록 공중합체로 되는 랜덤공중합체를 형성한다. 적합한 중합 개시제는 미합중국 특허 제 3,660,536 ; 3,734,973 ; 3,787,510 ; 4,172,190호 및 4,205,016호에 기술되어 있다.

라디알, 스타 또는 멀티-암(armed) 중합체는 바람직하게는 다작용성 개시제를 사용하여, 테이퍼 디엔중합체 블록 공중합체를 수득하거나 단량체 부가 서열에 따라 호모폴리디엔 블록을 수득하는 상기의 일반적인 방법에 따라 제조한다. 라디알 블록 공중합체를 제조하는 또다른 방법은 AB배열의 활성 중합체를 제조한 다음 4염화 실리콘 또는 디비닐벤젠과 같은 다작용성 커플링화제를 사용하는 방법

이다.

본 발명의 중합체 혼합물은 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 블록 공중합체 또는 혼합물 및 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 공중합체는 압출기, 혼합물 및 밴버리 혼합기와 같은 다양한 혼합기를 사용하여 기계적으로 혼합할 수 있다. 공중합체 및 블록 공중합체는 벤젠과 같은 적합한 용매중에 중합체를 용해시키고 생성된 2가지의 중합체 용액을 혼합한 다음 용매를 증발 시키거나 메탄올과 같은 적합한 비용매를 가하여 중합체를 침전시킴으로써 용이하게 혼합한다. 다음에 생성된 침전을 세척하고 건조시킨 후 사출 성형 또는 압출과 같은 적당한 방법으로 성형한다. 또한 공중합체 및 블록 공중합체의 혼합용액을 표면에 적용하여 용매를 증발제거함으로써 피복물질로 사용할 수 있다. 블록 공중합체 또는 블록 공중합체 혼합물을 벤젠 또는 시클로헥산과 같은 비반응성 용매 또는 α -메틸스티렌과 같은 반응성 용매에 용해시키면 블록 공중합체의 존재하에 비닐 방향족 단량체/이소프로페닐 방향족 단량체 중합체가 중합된다. 상술한 방법중 어떤 것이든 본 발명에 따른 중합체 혼합물을 제조하기 위해 사용할 수 있다. 그러나, 바람직한 방법은 전술한 블록공중합체 또는 블록공중합체 혼합물의 존재하에 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체 랜덤 공중합체를 중합시키는 방법이다.

본 발명은 하기 실시예에서 상세히 설명한다. 후술되는 모든 반응 및 중합 반응은 무수 질소 대기하에서 수행한다. 모든 유리 용기는 150°C에서 철야 건조시키고, 단량체와 시약은 질소로 분출시킨 시린지로 취급한다. 모든 단량체와 시약은 음이온성 중합 반응에 대한 표준 방법에 따라 정제한다.

[제조 실시예 1]

α -메틸스티렌-스티렌 공중합체

개시제로 2급 부틸리튬 또는 n-부틸리튬을, 용매로 과량의 α -메틸스티렌단량체를 사용하여 음이온성 중합반응에 따라 3가지의 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체를 제조한다. 활성화된 알루미늄 베드를 통과시켜 공업적 개질 α -메틸스티렌을 정제한다. 또한 새로 증류한 스티렌을 사용한다. 반응 혼합물은 무수 질소로 처리한다. 당량의 n-부틸리튬을 가하여 반응계 중의 불순물을 중화시킨다. 단량체 혼합물을 60°C로 가열하고 예측된 량의 중합 개시제를 가한다. 중합열 때문에 반응 용기중의 내용물 온도가 상승된다. 반응 혼합물의 온도가 초기 중합온도로 환원되면 스티렌 단량체 모두가 소비되어 중합반응이 종결된 것으로 본다. 생성된 활성 중합체에 이소프로판올을 가하여 불활성화시킨다. 공중합체는 메탄올로 침전시켜 회수한 다음 메틸렌 클로라이드에 재용해시키고 메탄올로 재침전시킨다. 추가의 혼합 실험을 위해 메틸렌클로라이드 용액 일부를 확보하여 둔다. 시료의 침전된 부분을 진공오븐에서 약 58°C로 일야 건조시킨다. 다음에 분말 형태의 건조 시료를 안정화제 및 산화방지제 [상품명 이온올(Ionol), 이가녹스(Irganox) 1076]의 메탄올 용액과 혼합하고 진공하에서 실온으로 다시 건조시킨다. 이온올 및 이가녹스 1076의 양은 공중합체 시료 중량을 기준으로 약 0.2%이다.

스티렌 α -메틸스티렌 공중합체의 제조를 위한 중합조건은 표 1A에 제시된 바와 같다.

[표 1A]

중합조건

공중합체	원료중량 %		2급-부틸리튬 me/l*
	α -메틸스티렌	스 티 렌	
A	95.17	4.83	0.44
B	95.21	4.79	0.43
C	95.11	4.89	—**

* 밀리당량 / l

**반응계중에 존재하는 과량의 불순물로 인해 개시에 필요한 2급-부틸리튬 양 및 개시온도는 충분히 조절되지 않았다.

시료의 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하고, α -메틸스티렌(α -MS)의 비율은 핵자기공명(nmr)에 의해 측정한다. 이들 측정치는 표 1B에 제시한다.

[표 1B]

분자량 및 조성

공중합체	GPC분자량	nmr에 의한 α MS*중량 %
A	325,000	49
B	227,000	52
C	132,000	49

* α MS= α -메틸스티렌

3가지의 공중합체체를 각각 약 220°C에서 시험 바에 압출 성형하고 인장강도 및 신장률을 노치트 이조드(Notched Izod) 충격 강도 및 비캣(Vicat) 연화점을 측정한다. 이들 측정치는 표 1C에 제시한다.

[표 1C]

물리적 특성

공중합체	인장강도 (psi)	노치드 이조드		비켓 연화점 °C
		신장률 %	ft-lb/in	
A	5259	1.4	0.37	115
B	3914	1.0	0.32	110
C	3518	0.8	0.21	116

[제조 실시예 II]

 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체

생성물을 침전시키기 위해 메탄올을 사용하지 않는 점을 제외하고는 제조 실시예 I에 기술된 것과 같은 공정에 따라 AA 및 BB로 표시된 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체의 2가지 시료를 제조한다. 생성된 중합체 시료를 진공증류에 의해 약 38%까지 농축시키고 진공오븐 중에서 중합체의 온도가 170°C로 된 후 180°C로 약 45분간 방치함으로써 휘발성 물질을 더 제거한다. 다음에 생성된 중합체 슬라브를 냉각시키고 차후의 혼합 실험을 위해 과립으로 분쇄한다. 공중합체의 원료 비율, 분자량 및 조성은 표 2에 제시된 바와 같다.

[표 2]

공중합체 AA 및 BB

공중합체	원료 중량 %		2급-부틸리톤 me/l	분자량 GPC	nmr에 의한 α -MS 중량 %
	α MS	스티렌			
AA	95.21	4.79	0.75	165,000	48
BB	92.25	4.74	0.79	138,000	45

[제조 실시예 III]

 α -메틸 스티렌-스티렌 공중합체

2개의 α -메틸 스티렌-스티렌 공중합체 시료 CC 및 DD를 단일 α -메틸 스티렌 용액 중에서 5회 연속 중합시켜 반응으로 제조한다. 따라서 각각의 공정은 5개의 중합체의 혼합물이다. 각각의 연속중합반응에 대한 방법은 제조 실시 I에 기술되어 있다. 제1중합반응의 스티렌 단량체가 통상적으로 약 20분 내에 소모될 때 온도가 폴리(α -메틸스티렌)의 최고 온도 이상으로 유지되고 α -메틸스티렌의 중합반응이 수행될 수 없기 때문에, 중합 반응은 자동적으로 중지된다. 다량의 중합체 시료를 고체 분석을 위해 제거한다. 그후 반응 혼합물을 약 60°C로 냉각시킨다. 2차량의 스티렌에 이어 2차량의 2급-부틸리톤을 반응기에 채워서 2차중합반응을 시작한다. 이 공정을 5회 반복한다. 최종 중합반응후, 12ml의 이소프로필 알코올을 가하여 활성 중합체를 불활성시킨다. 그후 중합 고체를 기준으로 하여 0.2중량의 페놀성 산화방지제를 가하고 제조 실시 II의 방법을 사용하여 중합체를 회수한다. 5연속 중합반응의 모노머 및 개시제 양을 표 3A 및 3B에 기록한다. 공중합체 분자량 및 조성물은 표 3C에 기록한다.

[표 3A]

CC에 대한 중합 조건

단계	α -MS kg	스티렌 kg	2급-부틸리톤 Me*	분석을 위해 회수된 kg	고체의 중량%
1	52.51	3.35	73.05	최소	11.8
2	0	3.15	54.64	최소	21.6
3	0	2.95	43.14	최소	29.9
4	0	2.77	54.35	최소	37.0
5	0	2.60	40.26	최소	43.0

*=밀리 당량

[표 3B]

DD에 대한 종합 조건

단 계	α -MS kg	스티렌 kg	2급-부틸리튬 밀리당량	분석을 위해 회수된 kg	고체의 중량%
1	32.78	2.01	48.45	1.37	10.7
2	0	1.66	18.48	0.94	19.6
3	0	1.54	25.30	0.90	27.1
4	0	1.43	27.63	0.70	33.6
5	0	1.34	18.48	—	38.9

[표 3C]

CC 및 DD 종합체의 분자량 및 조성

시 료	분 자 량	α -MS%
CC	106,000	48
DD	155,000	48

[제조 실시예 IV]

α -메틸 스티렌-스티렌 및 1, 3-부타디엔 블록(α -MS/S-B- α -MS/S)의 트리 블록 공중합체는 미합중국 특허 제4,196,154호에 기술된 이작용성 음이온성 개시제를 사용하여 제조한다.

개시제인 1, 3-페닐렌-비스(3-메틸-1-페닐 펜탈리덴)비스(리튬)은 약 3중량%의 농도로 무수톨루엔중에 1, 3-디-(1-페닐 에테닐) 벤젠을 용해시켜 제조한다. 페닐에테닐 벤젠 1몰당 시클로 헥산중 1몰의 2급-부틸리튬 2몰을 질소 퍼즈하 실온에서 약 90분동안 톨루엔 용액을 가한다. 생성된 개시제는 활성이 거의 손실되지 않고 수일간 실온에서 저장할 수 있다.

정제된 형태의 α -메틸 스티렌-스티렌 및 1, 3-부타디엔을 함유하는 반응 용기에 질소를 퍼즈시키고, 적량의 2급-부틸리튬 또는 n-부틸 리튬과 접촉시켜서, 통상적인 단량체 정제 방법으로 제거되지 않는 잔류 불순물과 반응시킨다. 그후 이 혼합물을 중합반응 온도로 가열한후 이 작용성 개시제 용액을 가하여 초기에 중합체화된 부타디엔을 목적하는 중심블록으로 만든다. 부타디엔의 중합 완결시, 중합된 α -메틸 스티렌 및 스티렌을 목적하는 말단 블록으로 만든다. 일반적으로, 부타디엔의 초기 중합반응 및 그후 α -메틸 스티렌 스티렌의 중합에 상응하는 발열온도의 상승이 관찰된다. 스티렌의 공중합 반응 완결시, 이소 프로판올 또는 빙초산을 첨가하여 중합반응을 불활성화시킨다. 생성된 트리 블록 공중합체는 ABA배열(여기에서 A는 α -메틸 스티렌-스티렌의 불규칙한 공중합체이고, B는 부타디엔의 중합체이다)이고 혼합 실험을 위해 α -메틸스티렌중 용액으로 유지시킨다.

비슷한 방법으로, AB배열의 블록 공중합체는 2급-부틸 리튬을 개시제를 사용하여 제조하고, 대조용으로 스티렌-부타디엔-스티렌(S-B-S) 및 스티렌-부타디엔(S-B)블록 공중합체를 제조한다. 표 4A는 ABA 공중합체의 중합반응조건 및 특징을 나타낸다. 표 4B는 AB중합체의 중합반응 조건 및 특징을 나타낸다. 표 4C는 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-부타디엔 중합체를 나타낸다.

[표 4A]

 α MS/S-B- α MS/S블록 공중합체의 중합조건 및 특성

3블록 α -MS/S- B- α MS/S	공급중량 %			개시제 me/l	개시 온도 °C	GPC 분자량	중량% 부타디엔	최종블록 의 α -MS 중량%
	α -MS	스티렌	부타디엔					
D	90.22	2.45	7.33	1.07	70	494,000	58	53
E	87.00	3.60	9.40	1.54	65	217,300	59	46
F	86.58	3.19	10.24	2.99	40	116,000	60	54
G	87.00	3.60	9.40	1.24	55	369,000	56	52
H	87.00	3.60	9.40	1.41	55	240,000	53	56
I	86.34	2.71	10.95	2.18	55	172,000	63	58
J	87.35	3.49	9.16	2.85	46	103,000	50	61
K	88.86	6.25	4.89	3.12	50	111,000	28	50

[표 4B]

αMS/S 디블록 공중합체의 중합조건 및 특성

디블록 α-MS/S-B	공급중량 %			2급-부틸 리튬 me/l	개시온도 °C	GPC 블 중량	부타디엔 중량 %	블록중의 α-MS 중량 %
	α-MS	스티렌	부타디엔					
L	87.00	3.60	9.40	0.78	60	469,300	58	48
M	87.00	3.60	9.40	1.22	60	194,900	58	47
N	87.00	3.60	9.40	0.98	55	395,000	54	55
O	87.00	3.60	9.40	1.14	55	241,000	54	55
P	86.34	2.71	10.95	1.52	55	166,000	64	56

[표 4C]

스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 중합조건 및 특성

블록 공중합체 형	공급중량 %	공급중량 %			개시제 me/l	개시온도 °C	GPC 블 중량	부타디엔 중량 %
		톨루엔	스티렌	부타디엔				
R SBS	81.85	8.17	9.98	1.66	55	256,000	55	
S SB	81.85	8.17	9.98	1.72	55	264,000	56	

디블록 공중합체는 사이클로헥산중 약 0.5N농도의 2급 부틸리튬을 개시제로 사용한 것을 제외하고는 트리블록 공중합체 제조와 동일 방법으로 제조하였다. 표 4C에 표시된 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-부타디엔 블록 공중합체는, α-메틸스티렌 대신에 무수 톨루엔을 사용한 것을 제외하고는 표 4A 및 4B에 나타난 중합체 제조와 유사한 방법으로 제조하였다.

[제조 실시예 V]

트리블록 공중합체

말단블록으로서 α-메틸스티렌-스티렌 공중합체 및 중간 블록으로서 폴리부타디엔을 사용하여 제조 실시예 3에 기술된 연속 중합 방법을 사용하여 3개의 트리블록 공중합체를 제조하였다. 시료 EE는 단성 중합체 트리블록이었으며, 2회 연속 중합공정만을 사용하였다. 각 연속 중합방법은 제조실시예 4에서 사용된 방법과 유사한 것이다. 개시 온도는 40°C이며, 스티렌 단량체가 소비되고 중합반응이 끝날때가 최고온도가 되도록 계속 승온시킨다. 반응 용액의 일부를 채취하여 고체 함량을 분석하였다. 반응 혼합물을 개시 온도로 냉각하고, 두번째 개시를 위한 개시물질로서 부타디엔 단량체와 스티렌 단량체를 더 가하였다. 안정제로서 이가녹스 1076 0.25%, 이온올 2% 및 트리스-노닐페닐포스파이트 1%(중합체의 중량 기준)를 최후의 시럽상생성물에 첨가한다. 중합체는 160°C에 도달한 후에 온도 170°C의 진공 오븐 중에서 45분 동안 휘발성 물질을 제거시켜 회수한다.

시료 FF와 GG는 소량의 폴리부타디엔을 함유한 트리블록 공중합체이다. 각 시료마다 3연속 중합을 실시하였다. 개시온도는 50°C였다. 매중합반응 후에는 온도 70°C를 30분간 유지한 후, 고체함량 분석을 위한 시료 채취를 위하여 25°C로 냉각한다. 두번째 중합을 위한 개시물질로서 부타디엔 단량체와 스티렌 단량체를 가하고, 혼합물을 개시 온도 50°C로 가열한다. 안정제는 시료 EE와 같은 방법으로 사용하였고, 중합체 역시 휘발성물질 제거 온도가 10°C 높은 것을 제외하고는 동일 방법으로 회수하였다.

3회 수행한 중합 조건을 표 5A, 5B, 5C에 표시하였으며, 시료의 조성분과 분자량을 표 5D에 표시하였다.

[표 5A]

EE 중합 조건

단 계	α-MS kg	S kg	B kg	개시제 밀리몰*	이소프로판 올 ml	분석을 위해 채워진 량 kg	고체중량%
1	56.16	1.56	7.94	210	19.4	2.37	17.5
2	0	1.44	6.54	151	23.0	—	28.3

*밀리몰 ; S-스티렌 ; B-부타디엔

[표 5B]

FF에 대한 종합조건

단 계	α -MS kg	S kg	B kg	개시제 밀리몰*	이소프로 판올 ml	분석을 위 해 회수된 kg	고체의 중량 %
1	44.17	3.08	2.17	163	없음	5.50	15.9
2	0	0.97	0.77	19.3	없음	1.30	23.2
3	0	2.58	1.74	82.0	43	—	33.8

[표 5C]

GG에 대한 종합 조건

단 계	α -MS kg	S kg	B kg	개시제 밀리몰*	이소프로 판올 ml	분석을 위 해 회수된 kg	고체의 중량 %
1	43.23	2.27	2.40	88.7	9.9	6.29	13.9
2	0	1.88	1.85	49.2	5.0	3.31	25.1
3	0	1.66	1.62	99.0	16	—	32.0

[표 5D]

트리블록 중합체 EE, FF 및 GG의 분자량 및 조성

시 료	GPC 분자량	B %	α -MS/S비
EE	84,000	63.5	62/38
FF	79,000	29.9	48/52
GG	120,000	34.2	49/51

[실시에 1]

용액으로 부터의 공침에 의해 제조된 혼합물

α -메틸스티렌중의 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 및 α -메틸 스티렌-스티렌 함유 블록 공중합체의 용액에 메탄올을 가하여 대량 침전시킨 다음, 침전물을 건조시키고 메틸렌 클로라이드 중에 용해시킨다. 이온올(Ionol) 약 0.2중량%와 이가녹스(Irganox) 1076 0.2중량%를 사용하여 혼합물을 안정화시키고, 생성된 혼합물을 진공하에서 밤새 건조시킨다음, 압축 성형력, 인장강도, 신장율, 노치드 이조드(Notched Izod)충격 강도 및 비캣(Vicat)열 변형 온도를 측정한다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[표 6]

혼합물의 조성 및 특성

혼합물 번호	조 성				특 성				
	α -MS/S 공중합체		블록 공중합체		중량%중의 혼합물중의 부터단위	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	노치드 이조드 (J/m)	비 캣 (°C)
	시 료	중량%	시 료	중량%					
1	B	74.0	G	26.0	14.5	18.54	8.4	75	118

2	B	72.2	N	27.8	15.0	26.63	1.8	52	119
3	B	71.9	H	28.1	15.0	25.64	8.8	230	121
4	B	72.2	O	27.8	15.0	25.48	1.7	139	121
5	C	76.7	P	23.3	15.0	22.01	3.3	187	119
6	C	76.2	I	23.8	15.0	21.59	9.7	256	120
7	C	70.0	G	30.0	16.8	21.53	10.1	294	122
8	C	71.8	H	28.2	15.0	23.05	12.3	342	122
9	C	72.3	O	27.7	15.0	24.46	2.1	267	124
10	C	70.0	J	30.0	15.0	16.91	23.8	304	120
11	C	46.4	K	53.4	15.0	36.50	3.7	23	101

α -메틸 스티렌-스티렌 블록 공중합체를 가함으로써 표 1의 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체의 충격 저항과 비교시 혼합물의 충격저항에 있어서 실질적으로 증가가 있었다.

[실시에 2]

α -메틸 스티렌-스티렌 블록 공중합체와 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체와 혼합된 부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 비교

실시에 1의 방법을 사용하여 스티렌-부타디엔, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체와 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체와의 혼합물을 제조한다. 스티렌-부타디엔과 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 혼합시 톨루엔을 스티렌-부타디엔-스티렌 블록에 대한 용매로 사용하는 반면, α -메틸스티렌-스티렌 공중합체에 대한 용매로는 α -메틸스티렌을 사용한다. 그 결과는 표 7에 나타내었다.

[표 7]

α -MS 함유 블록 공중합체를 사용한 혼합물과 스티렌-부타디엔 공중합체를 사용한 혼합물의 비교

혼합물 번호	조 성					특 성			
	α -MS/S 공중합체		블록 공중합체		혼합물중의 부타디엔 (중량 %)	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	노치드 이조드 (J/m)	비켓 (°C)
	시 료	중량%	시 료	중량%					
3	B	71.9	H	28.1	15.0	25.64	8.8	230	121
4	B	72.2	O	27.8	15.0	25.48	1.7	139	121
12	B	72.9	R	27.1	15.0	18.08	8.3	107	118
13	B	73.4	S	26.6	15.0	16.95	3.2	171	116

[실시에 3]

시료 A 68.2중량%와 시료 D 31.8중량%를 공침시켜 혼합물 14를 제조한다. 혼합물 중 부타디엔 중합체의 중량%는 18.50이다. 생성된 혼합물을 2부분으로 나눈다. 한부분을 소형 밴버리 혼합기(Banbury mixer) 상에서 안정화제로서 이온올 0.2중량%와 트리스노닐 페닐포스파이트 0.2중량%(중량은 수지의 중량을 기준으로 한다) 사용하여 10분간 혼합한다. 나머지 부분을 210°C에서 동일한 안정화제 동량을 사용하여 혼합롤(compounding roll)상에서 5분간 혼합한다. 생성된 부분을 과립형태로 분쇄하여 시험 봉으로 압착성형하여 물리적 성질을 측정한다. 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[표 8]

기계적 혼합후의 혼합물 14

사용된 혼합기	인장강도(MPa)	신장율(%)	노치드 이조드 (J/m)	비켓(°C)
밴버리	24.87	2.3	283	123
혼합롤	25.78	1.6	256	127

[실시에 4]

중합체 혼합물의 중량에 대해 이온올 0.25중량%와 이가녹스 1076 0.25중량%를 안정화제로 사용하여 실시에 1의 방법에 따라 4개의 혼합물을 제조한다. 생성된 샘플을 압착 성형하고 과립형태로 분쇄한다. 각 시료를 2.5cm(1인치)의 단축 스크류 압출기(National Rubber Machinery)에 통과시켜 펠렛화한다. 펠렛화된 시료를 기계적 시험용 시료로 사출 성형한다. 시료의 조성 및 물리적 특성은 표 9에 나타내었다.

[표 9]

압출 및 사출성형 후 혼합물의 조성 및 특성

화합물 번호	α -MS/S 공중합체		트리블록공중합체		혼합물중의 부타디엔 (중량%)	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	노치드 이조드 (J/M)	비켓(°C)
	시료	중량%	시료	중량%					
15	A	67.3	E	32.7	19.3	25.90	32.8	214	121
16	A	67.3	L	32.7	19.0	22.91	28.8	240	116
17	A	70.0	F	30.0	18.0	25.13	16.8	134	117
18	A	67.4	M	32.6	18.9	27.77	29.4	267	124

[실시에 5]

혼합물 19 및 20을 반응기 중에서 연속 중합시켜 제조한다. 분자량이 약 100,000이고, 부타디엔에 30% 함유되며, 최종 블록 공중합체 중스티렌에 대한 α -메틸스티렌의 비가 48 : 52인 혼합물 19A 트리블록을 우선 제조실시에 IV에 기술된 방법에 따라 제조한다. 초기 공급물은 α -메틸스티렌 92.6중량부, 스티렌 4중량부 및 부타디엔 3.4중량부이다. 트리블록 중합후 동일한 시험중에서 5회 연속 중합시켜 분자량이 약 115,000이며, 스티렌에 대한 α -메틸스티렌의 비가 48 : 52인 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체를 제조한다. 사용방법은 제조실시에 II에 기술된 바와 유사하다. 6회 연속중합 말기에서 중합체 시료는 고체를 42.3중량% 함유하며, 이는 트리블록 공중합. 20중량%의 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 80중량%의 혼합물이다. 중합체 회수방법 및 안정화계는 제조실시에 V에 기술된 바와 같다.

트리블록 공중합체의 2회 중합에 이어 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체를 3회 중합하여 혼합물 20을 제조한다. 사용방법은 혼합물 19에서와 동일하다. 최종 혼합물은 분자량이 약 97,000이며, 부타디엔을 약 30% 함유하고 최종 블록에서 스티렌에 대한 α -메틸스티렌의 비가 48 : 52인 트리블록 공중합체 약 60중량% 및 분자량이 약 145,000이며 스티렌에 대한 α -메틸스티렌의 비가 48 : 52인 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체를 함유한다.

2축 스크류 압출기 내에서 혼합물 20 85부와 트리블록 공중합체 시료 EE 15부를 용융 혼합하여 혼합물 21을 제조한다.

트리블록 공중합체 시료 FF와 α -메틸스티렌-스티렌 공중합체 시료 CC를 톨루엔 중에 대략 35중량% 고체의 농도로 용해시켜 혼합물 22를 제조한다. 다음에는 용액을 가열된 진공 오븐 중에서 건조시킨다. 최종 중합체는 트리스노닐페닐 포스파이드 1%, 이온올 약 0.75% 및 이가녹스 1076 0.25%를 함유한다.

이들 혼합물 4개는 모두 투명도가 높다. 수지 및 그들의 특성은 표 10에 나타내었다.

[표 10]

 α -메틸스티렌/스티렌공중합체 및 α -메틸스티렌/스티렌-부타디엔 α -메틸 스티렌/스티렌의 혼합물

혼합물	트리블록 공중합체-투명수지							
	혼합물중의 부타디엔 (%)	용융 유입속도 (스케줄 I)	혼합물의 특성(사출성형 데이터)					
			비켓(°C)	인장수율강 도(MPa)	인장파열 강도 (MPa)	신장율(%)	인장탄성도 (MPa)	이조드 (J/m 노치)
19	6.5	5.0	124	—	52.7	1.9	3030	21
20	17.6	3.5	114	44.7	36.5	9.7	2480	32
21	19.4	5.1	111	42.1	31.0	23	2480	32
22	22	2.4	124	38.4	23.9	18	2140	27

[실시에 6]

α -MS/S 공중합체의 혼합물 4개(23, 24, 25 및 26) 및 트리블록 중합체(둘다 안정제를 함유한다)를 건조 혼합한 후 2축 스크류 압출기에서 2회 압출한다. 펠렛은 다음 표 11에 기술한 특성을 가진 사출 성형물이다.

[표 11]

α -메틸스티렌/스티렌 공중합체 및 α -메틸스티렌/스티렌-부타디엔- α -메틸스티렌/스티렌의 압출 혼합물

혼합물	트리블록 중합체-블투명 수지									
	α-MS 공중합체 비율	%부타디엔 트리로블 비율	혼합물중 부타디엔 비율%	용융유출 속도(스 케줄 I)	혼합물의 특성(사출 성형물의 데이터)					
					비 췌 (°C)	인장수축 강도 (MPa)	인장파열 강도 (MPa)	신장율 (%)	인장탄성 도 (MPa)	이조드(J/m 노치)
23	DD	—	0	1.5	134	—	59.1	1.8	3790	21
24	DD	EE	8	0.8	133	—	51.0	2.4	3170	32
25	DD	EE	12	0.7	135	47.5	46.6	2.6	3030	37
26	DD	EE	16	0.6	133	34.8	27.2	22	2960	107

[실시에 7]

또다른 혼합물 4개(27, 28, 29 및 30)를 다음 방법을 사용하여 제조한다. 공중합체 및 트리블록을, 35중량%고체의 농도로 톨루엔에 용해시킨다. 중합체 용액을 가열된 진공 오븐에서 건조시킨다. 최종 중합체는 트리스노닐 페닐 포스파이트 1%, 이온올 0.75% 및 이가녹스 1076 0.25%를 함유한다. 중합체를 과립으로 분쇄하여 사출성형한다.

[표 12]

α-메틸스티렌/스티렌공중합체 및 α-메틸스티렌/스티렌-부타디엔-α-메틸 스티렌/스티렌의 용액 혼합물

혼합물	트리블록 중합체-블투명 수지									
	α-MS 공중합체 비율	%부타디엔 트리로블 비율	혼합물중 부타디엔 비율%	용융유출 속도(스 케줄 I)	혼합물의 특성(사출 성형물의 데이터)					
					비 췌 (°C)	인장수축 강도 (MPa)	인장파열 강도 (MPa)	신장율 (%)	인장탄성 도 (MPa)	이조드 J/m
27	AA+BB ^a	EE	15	0.7	123	34.4	30.6	28	2340	91
28	CC	EE	15	7.7	129	37.9	36.9	2.0	2830	37
29	AA+BB ^a	EE	20	0.5	124	24.1	22.8	30	1650	320
30	CC	EE	20	10	114	25.0	19.7	14	2280	230

(57) 청구의 범위

청구항 1

본질적으로, (a) 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량비가 1 : 99내지 99 : 1이고 분자량이 50,000내지 1,000,000인, 알케닐 방향족 단량체와 이소프로페닐 방향족 단량체의 공중합체 ; 및 (b) 8내지 50중량%의 1, 2-비닐성분을 함유하는 부타디엔 및/또는 이소프렌 탄성 중합체 10내지 90중량%를 함유하며 분자량이 30,000내지 800,000인 일반식 AB, ABA 또는 AB(BA)_n [여기서, A는 알케닐 방향족 단량체-이소프로페닐 방향족 단량체 공중합체의 블록이고, B는 공액화된 디엔 탄성 중합체의 블록이며, n은 2내지 10의 정수이고, A블록에서 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량비는 1 : 99내지 99 : 1이다]의 블록 공중합체 또는 그의 혼합물로 이루어진, 충격 저항성 성형물에 특히 적합한 공중합체 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체(a)중 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 중량비가 30 : 70내지 71 : 29인 공중합체 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 공중합체(a)의 분자량이 70,000내지 500,000인 공중합체 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 공중합체(a)가 α-메틸스티렌과 스티렌의 공중합체인 공중합체 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, A블록에 있어서의 알케닐 방향족 단량체에 대한 이소프로페닐 방향족 단량체의 비가 30 : 70내지 71 : 29인 공중합체 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 블록 공중합체(b)의 분자량이 50,000내지 500,000인 공중합체 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 이소프로페닐 방향족 단량체가 α -메틸스티렌이고, 알케닐 방향족 단량체가 스티렌인 공중합체 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 디엔 탄성중합체가 폴리부타디엔인 공중합체 혼합물.