

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 212/04

(11) 공개번호 특2000-0035856
(43) 공개일자 2000년06월26일

(21) 출원번호	10-1999-7001550		
(22) 출원일자	1999년02월25일		
번역문제출일자	1999년02월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/04432	(87) 국제공개번호	WO 1998/08881
(86) 국제출원출원일자	1997년08월13일	(87) 국제공개일자	1998년03월05일
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기스 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 리투아니아 라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 폴란드 루마니아 싱가포르		
(30) 우선권주장	19634375.5 1996년08월26일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38		
(72) 발명자	빈쉬, 요세프 독일데-67105쉬퍼슈타트가르텐스트라쎄31체 게프랙스, 미카엘 독일데-67240보벤하임-록스하임오스트링66		
(74) 대리인	장수길, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 별형 중합체 및 그의 제조 방법

요약

별형 중합체는 A) 11b 내지 VIII족의 전이 금속 착체, B) 양이온 형성제 및 C) 선택적인 알루미늄 화합물로부터 얻어지는 촉매의 존재하에 비닐방향족 단량체를 2개 이상의 비닐방향족 관능성 라디칼을 함유하는 분지형 단량체 성분과 중합시킴으로써 얻어진다.

색인어

별형 중합체, 전이 금속 착체, 양이온 형성제, 알루미늄 화합물, 분지형, 비닐방향족, 섬유, 필름, 성형품

명세서

본 발명은 A) 11b 내지 VIII족으로부터의 전이 금속 착체, B) 양이온 형성제 및 필요에 따라 C) 알루미늄 화합물로부터 얻어질 수 있는 촉매의 존재하에 비닐방향족 단량체와, 2개 이상의 비닐방향족 관능성 라디칼을 함유하는 분지형 단량체 단위와의 중합에 의해 얻어질 수 있는 별형 중합체에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 이들 별형 중합체의 제조 방법 및 섬유, 필름 및 성형품, 특히 사출 성형 물질의 제조를 위한 이들의 용도, 및 생성된 섬유, 필름 및 성형품에 관한 것이다.

신디오타틱 폴리스티렌은 그의 결정도로 인해, 약 270 °C의 매우 높은 용점, 높은 강성, 인장 강도 및 치수 안정성, 낮은 유전상수 및 높은 내약품성을 갖는다. 기계적 특성 프로파일은 유리 전이 온도를 넘는 온도에서도 보지된다. 메탈로센 촉매 계의 존재하에서의 신디오타틱 폴리스티렌의 제법은 예를 들어, EP-A-210 615호에 개시되어 있다.

심지어 염소처리된 용매에서의 낮은 인성 및 열등한 안정성, 및 열가소성수지, 예를 들어 PS, PB, PMMA, PE, PP, EP, PA6, PA66, PET, PBT, ABS, ASA 등과의 배합물에서의 낮은 상용성은 단점이다. 또한, 신디

오탁틱 폴리스티렌의 결정화는 빈번하게는 약 10% 정도로 낮은 전환률로부터 발생한다.

EP-A-572 990호에는 개선된 상용성 및 높은 탄성을 갖는, 스티렌과 에틸렌의 메탈로센 촉매된 공중합체가 기재되어 있다. 그러나, 이들 공중합체는 높은 입체규칙도 (stereotacticity)를 갖지 않으므로 신디오탁틱 폴리스티렌의 고온 특성은 달성되지 못한다.

스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체는 EP-A-311 099호 및 EP-A-490 269호에 기재되어 있다. 반응 조건하에서, 디비닐벤젠은 그의 단지 하나의 비닐기만이 반응한다. 나머지 비닐기는 약 230 °C에서 컨디셔닝시 자유 라디칼에 의한 그래프트 반응 또는 가교 반응에 사용되며, 이 가교 반응 후에는 단지 1,000,000 내지 6,000,000의 분자량이 얻어진다.

별형 중합체는 분지형 중합체의 부류에 속한다 (Falbe, Roempp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, 9th Edition, Stuttgart 1992, page 4304). 이들은 일반적으로 다관능성 개시제를 사용하여 단량체를 중합시키거나, 예를 들어, 에폭시드를 다가 알콜상에 중부가시키거나 또는 예비제조된 중합체, 예를 들어 Li 폴리스티렌을 중심부, 예를 들어 4염화규소상에 커플링시킴으로써 제조된다.

본 발명의 목적은 비닐방향족 단량체로부터 제조된, 높은 분자량 및 낮은 용융 점도, 및 그래프트 반응, 가교 반응 및 다른 중합 유사 반응에 대한 높은 말단기 관능도를 동시에 갖는 별형 중합체를 제공하는 것이다. 또한, 별형 중합체는 사실상 신디오탁틱 구조를 가져야 하며, 즉 신디오탁틱도가 30%를 넘고, 특히 60%를 넘어야 한다.

본 발명자들은 이 목적이 서두에서 정의된, 2개 이상의 비닐방향족 관능성 라디칼을 함유하는 분지형 단량체 단위를 함유하는 별형 중합체에 의해 달성된다는 것을 드디어 발견하였다.

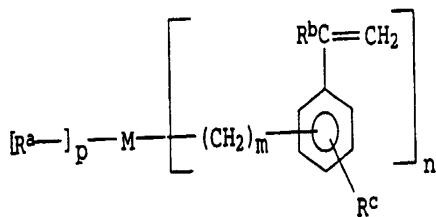
이들 중합체는 290 °C에서 10 kg의 중량으로 500,000 내지 10,000,000의 높은 분자량을 갖는 동시에 500 ml/10 분 미만의 낮은 용융 점도를 갖고, 필적하는 분자량의 신디오탁틱 스티렌에 비해 훨씬 더 큰 말단기 관능도를 갖는다. 일반적으로, 말단기 관능도는 0.5 몰%를 넘고, 특히 바람직하게는 0.8 몰%를 넘는다.

이들 특성은 본 발명에 따른 비닐방향족 단량체와 분지형 단량체 단위 사이의 몰비에 의해 넓은 범위내에서 변성될 수 있다. 비닐방향족 단량체와 분지형 단량체 단위 사이의 몰비는 일반적으로 10,000,000:1 내지 10:1이다.

신규한 별형 중합체의 신디오탁틱도는 60%를 넘고, 일반적으로 90%를 넘는다.

본 발명에 따른 분지형 단량체는 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다.

화학식 1



식 중,

R^a 는 수소, 할로겐 또는 탄소수 20개 이하의 불활성 유기 라디칼이고, $p \geq 2$ 인 경우에 2개의 라디칼 R^a 는 동일하거나 또는 상이한 것으로서 이들이 결합되는 금속 원자와 함께 3원 내지 8원 고리를 형성할 수 있고, 또한 R^a 는 M이 전이 금속인 경우에 통상적인 착체 리간드일 수 있고,

R^b 는 수소, C_1 - C_4 -알킬 또는 페닐이고,

R^c 는 수소, C_1 - C_4 -알킬, 페닐, 염소 또는 탄소수 2 내지 6개의 불포화 탄화수소 라디칼이고,

M은 C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, N, P, Sb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn 또는 Cd이고,

n은 2 내지 60이고, m은 0 내지 200이고, p는 0 내지 40이되, 단 $n+p$ 는 M의 원자가에 상응한다.

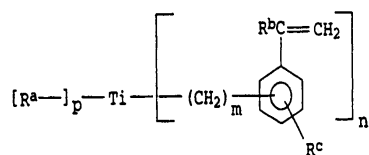
이들 단량체는 예를 들어, 상용하는 탄소를 갖는 클로로(알킬)스티렌의 그리나드 화합물, 금속 또는 전이 금속 화합물, 예를 들어 할로겐 화합물을 거쳐 얻어질 수 있다. 이러한 반응은 예를 들어, M이 실리콘, 게르마늄 또는 주석인 경우에 대해 문헌 (K. Nakanishi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1990, page 3362)에 기재되어 있다.

M이 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 티타늄인 화학식 1의 분지형 단량체 단위가 특히 바람직하며, 이는 이들이 용이하게 접근가능하기 때문이다. 첨자 m은 바람직하게는 0 내지 8, 특히 바람직하게는 0 내지 4이다.

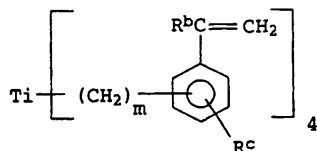
본 발명은 또한 하기 화학식 1a의 신규한 티타늄 함유 단량체 및 특히 하기 화학식 1b의 티타늄 화합물에

관한 것이다.

화학식 Ia



화학식 Ib



식 중, R^a , R^b , R^c , m , n 및 p 는 상술한 바와 같다.

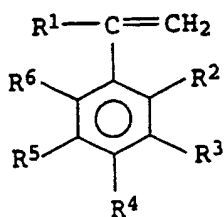
불활성 유기 라디칼 R^a 는 본 발명의 방법에 그다지 중요하지 않다. 오히려, 이들은 M의 자유 원자를 포화시키는 데에만 이바지하고, 즉시 이용가능한가의 여부에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 지방족, 지환족, 아릴, 헤테로아릴 또는 아르알킬 라디칼이 적합하다. 지방족 라디칼의 예로는 예를 들어, 탄소수 1 내지 2 또는 20개의 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 라디칼이 있다. 지환족 라디칼의 예로는 탄소수 3 내지 8개의 시클로알킬 라디칼이 있다. 알킬 또는 시클로알킬 라디칼중의 메틸렌기는 또한 에테르 산소 원자에 의해 치환될 수도 있다. 아릴 라디칼의 예로는 2개의 페닐기들이 또한 산소 원자에 의해 서로 결합될 수 있는 페닐 및 나프틸 라디칼이 있다. 아르알킬 라디칼의 예로는 페닐 라디칼과 알킬 라디칼을 결합함으로써 생성되는, 탄소수 7 내지 20개를 갖는 것들이 있다. 헤테로아릴 라디칼의 예로는 피리딜, 피리미딜 및 푸릴 라디칼이 있다. 이들 라디칼은 또한 예를 들어, 알킬, 알콕시, 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐, 시아노, 니트로, 에폭시, 카르보닐, 에스테르기, 아마이드 등에 의해 더 치환될 수도 있다. 원자 M과 함께 2개의 라디칼 R^a 가 예를 들어, 2개의 라디칼 R^a 가 알킬렌쇄를 형성함으로써 3원 내지 6원 고리를 형성하는 것도 가능하며, 이 때 1개 이상의 CH_2 기는 또한 에테르 산소 원자에 의해 치환될 수 있다.

M이 전이 금속인 경우, R^a 는 또한 통상적인 σ - 또는 π -결합된 착체 리간드, 예를 들어 에틸렌, 알릴, 부타디엔, 시클로펜타디엔, 알- 또는 다-치환된 시클로펜타디엔, 예를 들어 메틸시클로펜타디엔 또는 펜타메틸시클로펜타디엔, 벤젠, 시클로헥사디엔, 시클로헵타트리엔, 시클로헵타디엔, 시클로옥타데트라엔, 시클로옥타트리엔, 시클로옥타디엔, 카르보닐, 옥살라토, 시아노, 이소니트릴, 풀미나토-C, 풀미나토-O, 시아나토, 디니트로겐, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 니트로실, 니트로, 이소시아노, 피리딘, α , α -디피리딜, 트리플루오로포스핀, 포스핀, 디포스핀, 아르신 또는 아세틸아세토나토일 수 있다.

R^b 는 특히 바람직하게는 수소 또는 메틸이다. R^c 는 수소, C_1 - C_4 -알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸 또는 부틸 이성질체, 페닐, 염소 또는 탄소수 2 내지 6개의 불포화 탄화수소 라디칼, 예를 들어 비닐, 알릴, 메탈릴, 부테닐 또는 펜테닐이다.

특히 적합한 비닐방향족 화합물은 하기 화학식 II의 것들이다.

화학식 II



식 중,

R^1 은 수소 또는 C_1 - 내지 C_4 -알킬이고,

R^2 내지 R^6 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - 내지 C_{12} -알킬, C_6 - 내지 C_{18} -아릴 또는 할로겐이거나, 또는 인접한 2개의 라디칼과 함께 탄소수 4 내지 15개의 환형기이다.

R^1 은 수소이고; R^2 내지 R^6 은 수소, C_1 - 내지 C_4 -알킬, 염소 또는 페닐이거나, 또는 인접한 2개의 라디칼과 함께 탄소수 4 내지 12개의 환형기인 화학식 II의 비닐방향족 화합물이 바람직하므로, 화학식 II의 화합물은 예를 들어, 나프탈렌 유도체 또는 안트라센 유도체이다.

이러한 유형의 바람직한 화합물의 예로는 스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 4-비닐비페닐, 2-비닐나프탈렌 및 9-비닐안트라센이 있다.

하나의 성분이 또한 페닐 고리상에 비닐기, 알릴기, 메탈릴기, 부테닐기 또는 펜테닐기, 바람직하게는 비닐기와 같은 탄화수소 라디칼을 더 가질 수 있는 상이한 비닐방향족 화합물들의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다. 그러나, 단지 하나의 비닐방향족 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

특히 바람직한 비닐방향족 화합물로는 스티렌 및 p-메틸스테린이다.

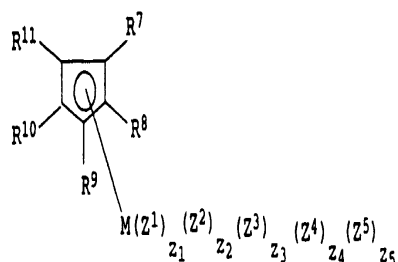
화학식 II의 비닐방향족 화합물의 제법은 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 바일슈타인 (Beilstein) 5, 367, 474 및 485에 기재되어 있다.

본 발명에 따라 사용되는 촉매 성분 A)로는 IIb 내지 VIII족, 바람직하게는 IIb 내지 VIII족의 전이 금속 착체가 있다. 금속 티타늄, 지르코늄 및 hafnium의 착체가 매우 특히 바람직하다.

화학식 I의 분지형 단량체 단위가 이미 전이 금속 M, 특히 티타늄을 함유하는 경우, 이것은 사용되는 농도에 따라 좌우되고, 또한 동시에 분지형 단위로서의 그의 기능 외에 촉매 성분 A)로서도 사용될 수 있다.

촉매 성분 A)는 바람직하게는 메탈로센 착체, 특히 바람직하게는 하기 화학식 III의 메탈로센 착체이다.

화학식 III



식 중,

R^7 내지 R^{11} 은 수소, C_1 - 내지 C_{10} -알킬, 치환체로서 그 자체로 C_1 - 내지 C_6 -알킬기를 가질 수 있는 5원 내지 7원 시클로알킬, C_6 - 내지 C_{15} -아릴 또는 아릴알킬 (2개의 인접한 라디칼과 함께 탄소수 4 내지 15개의 환형기를 형성하는 것도 또한 가능함) 또는 $Si(R^{12})_3$ (이 때, R^{12} 은 C_1 - 내지 C_{10} -알킬, C_6 - 내지 C_{15} -아릴 또는 C_3 - 내지 C_{10} -시클로알킬임)이고,

M은 주기율표의 IIb 내지 VIb족으로부터의 금속 또는 란타넘 계열로부터의 금속이고,

Z^1 내지 Z^5 는 수소, 할로겐, C_1 - 내지 C_{10} -알킬, C_6 - 내지 C_{15} -아릴, C_1 - 내지 C_{10} -알콕시 또는 C_1 - 내지 C_{15} -아릴옥시이고,

z_1 내지 z_5 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이며, $z_1+z_2+z_3+z_4+z_5$ 는 M의 원자가 빼기 1에 상응한다.

특히 바람직한 화학식 III의 메탈로센 착체는 M이 주기율표의 IVb족으로부터의 금속, 즉 티타늄, 지르코늄 또는 hafnium, 특히 티타늄이고; Z^1 내지 Z^5 가 C_1 - 내지 C_{10} -알킬, C_1 - 내지 C_{10} -알콕시 또는 할로겐인 것들이다.

바람직한 이러한 유형의 메탈로센 착체의 예로는 펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄 3염화물, 펜타메틸시클로펜타디에닐트리메틸티타늄 및 펜타메틸시클로펜타디에닐트리메톡시티타늄이 있다.

EP-A 제584 646호에 기재된 메탈로센 착체를 사용하는 것도 또한 가능하다.

상이한 메탈로센 착체들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

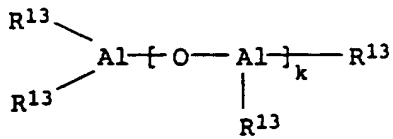
이들 착체 화합물은 그 자체로 공지된 방법에 의해 합성될 수 있고, 적절하게 치환된 환형 탄화수소 음이온과 티타늄, 지르코늄, hafnium, 바나듐, 니오븀 또는 탄탈의 할로겐화물과의 반응물이 바람직하다.

적절한 제조 방법의 예는 특히 문헌 (Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370)에 기

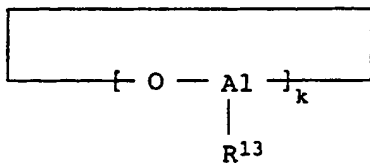
재되어 있다.

촉매 계층의 적합한 메탈로세늄 이온 형성 화합물 B)로는 예를 들어, 하기 화학식 IV 또는 V의 개방쇄 또는 환형 알루미늄 화합물이 있다.

화학식 IV



화학식 V



식 중, R¹³은 C₁- 내지 C₄-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, k는 5 내지 30, 바람직하게는 10 내지 25의 정수이다.

이들 올리고머 알루미늄 화합물은 특히, EP-A 제284 708호 및 US-A 제4,794,096호에 기재된 바와 같이, 일반적으로 트리알킬알루미늄의 용액과 물을 반응시킴으로써 제조된다.

일반적으로, 올리고머 알루미늄 화합물은 다양한 길이의 선형 및 환형쇄 분자 모두의 혼합물로서 얻어져서 k는 평균 값으로서 여겨질 수 있다. 알루미늄 화합물은 또한 다른 알킬 금속 화합물들, 바람직하게는 알킬알루미늄 화합물들과의 혼합물 형태로 존재할 수 있다.

메탈로센 착체 및 올리고머 알루미늄 화합물을 올리고머 알루미늄 화합물로부터의 알루미늄과 메탈로센 착체로부터의 전이 금속 사이의 원자 비율이 10:1 내지 10⁶:1, 특히 10:1 내지 10⁴:1인 양으로 사용하는 것이 이로운 것으로 입증되었다.

메탈로세늄 이온 형성 화합물 B)는 또한 강한 중성의 루이스산, 양이온으로서 루이스산 양이온을 갖는 이온성 화합물 및 브뢴스테드산을 갖는 이온성 화합물로 이루어진 군으로부터 취해진 배위 착체 화합물일 수도 있다.

강한 중성의 루이스산은 바람직하게는 하기 화학식 VI의 화합물이다.

화학식 VI



식 중,

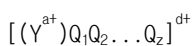
M¹은 주기율표의 IIIa족 원소, 특히 B, Al 또는 Ga, 바람직하게는 B이고,

X¹, X² 및 X³은 수소, C₁- 내지 C₁₀-알킬, C₆- 내지 C₁₅-아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 또는 할로아릴 (각각 알킬 라디칼중의 탄소수는 1 내지 10개이고 아릴 라디칼중의 탄소수는 6 내지 20개임), 또는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 할로아릴, 바람직하게는 펜타플루오로페닐이다.

X¹, X² 및 X³이 동일한 화학식 VI의 화합물, 바람직하게는 트리스(펜타플루오로페닐)보란이 특히 바람직하다. 이들 화합물 및 이들의 제조 방법은 그 자체로 공지되어 있고, 예를 들어 WO 제93/3067호에 기재되어 있다.

루이스산 양이온을 갖는 적합한 이온성 화합물은 하기 화학식 VII의 화합물이다.

화학식 VII



식 중,

Y는 주기율표의 Ia 내지 VIa족 또는 Ib 내지 VIII족의 원소이고,

Q_1 내지 Q_2 는 단일 음 전하를 갖는 라디칼, 예를 들어 C_1 - 내지 C_{28} -알킬, C_6 - 내지 C_{15} -아릴, 알킬아릴, 아릴알킬, 할로알킬 및 할로아릴 (각각 아릴 라디칼중의 탄소수는 6 내지 20개이고 알킬 라디칼중의 탄소수는 1 내지 28개임), 치환되지 않거나 또는 C_1 - 내지 C_{10} -알킬에 의해 치환된 C_1 - 내지 C_{10} -시클로알킬이거나, 또는 할로겐, C_1 - 내지 C_{28} -알콕시, C_6 - 내지 C_{15} -아릴옥시, 실릴- 또는 메르캅틸기이고,

a 는 1 내지 6의 정수이고, z 는 0 내지 5의 정수이고, d 는 $a-z$ 의 차이이되 d 는 1 이상이다.

카르보늄 양이온, 옥소늄 양이온, 술포늄 양이온 및 양이온성 전이 금속 착체가 특히 적합하다. 트리페닐메틸 양이온, 은 양이온 및 1,1'-디메틸페로세닐 양이온이 특히 언급되어야 한다.

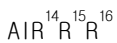
이들은 바람직하게는 비배위 반대이온, 특히 또한 WO 제91/09882호에 언급되는 붕소 화합물, 바람직하게는 테트라키스(펜타플루오로페닐) 붕산염을 갖는다.

양이온 및 바람직하게는 마찬가지로 비배위 반대이온으로서 브린스테드산을 갖는 이온성 화합물은 WO 제93/3067호에 언급되어 있고, 바람직한 양이온은 N,N-디메틸아닐리늄이다.

메탈로세늄 이온 형성 화합물로부터의 붕소와 메탈로센 착체로부터의 전이 금속 사이의 몰비가 0.1:1 내지 10:1, 특히 1:1 내지 5:1인 경우가 특히 적합한 것으로 입증되었다.

신규한 방법에 사용되는 촉매 계는 성분 C)로서 예를 들어, 하기 화학식 VIII의 알루미늄 화합물을 함유할 수 있다.

화학식 VIII



식 중, R^{14} 내지 R^{16} 은 수소, 불소, 염소, 브롬, 요오드 또는 C_1 - 내지 C_{12} -알킬, 바람직하게는 C_1 - 내지 C_6 -알킬이다.

라디칼 R^{14} 및 R^{15} 는 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소부틸 또는 n-헥실과 같은 동일한 C_1 - C_6 -알킬 라디칼이고, R^{16} 은 바람직하게는 수소이다.

성분 C)는 바람직하게는 1:2,000 내지 1:1, 특히 1:800 내지 1:10의 양으로 촉매 계에 존재한다 (III족 전이 금속과 VIII족 AI 사이의 몰비임).

메탈로센 착체에 사용되는 용매로는 일반적으로 바람직하게는 탄소수 6 내지 20개의 방향족 탄화수소, 특히 크실렌, 톨루엔, 에틸벤젠, 또는 이들의 혼합물이 있다.

메탈로센 착체는 필요에 따라 지지될 수 있다.

적합한 지지 물질의 예로는 실리카 겔, 바람직하게는 화학식 $SiO_2 \cdot bAl_2O_3$ (이 때, b 는 0 내지 2, 바람직하게는 0 내지 0.5의 수임)의 것들, 즉 사실상 알루미늄실리케이트 또는 이산화규소가 있다. 지지체의 입자 직경은 바람직하게는 1 내지 200 μm , 특히 30 내지 80 μm 이다. 이러한 생성물은 예를 들어, 그레이스 (Grace)로부터의 실리카 겔 (Silica Gel) 332로서 상업적으로 이용가능하다.

다른 지지체에는 미분된 폴리올레핀, 예를 들어 미분된 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌이 포함되지만, 또한 폴리에틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 알콜, 폴리스티렌, 신디오타틱 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리카르보네이트, 또는 이들의 공중합체들도 포함된다.

전이 금속 촉매 A)와 비닐방향족 단량체 사이의 몰비는 일반적으로 1:1,000 내지 1:10,000,000, 바람직하게는 1:2,000 내지 1:1,000,000이다.

본 발명은 또한 언급된 공정 조건을 간파하므로써 수행될 수 있는, 신규한 별형 중합체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법의 특별한 실시양태는 바람직하게는 하나의 단계로 공회전하고, 밀착하여 맞물려 자기 세척기능이 있는 2축 압출기를 사용하는 것을 포함한다.

반응 온도는 일반적으로 -80 내지 150 $^{\circ}C$, 바람직하게는 0 내지 120 $^{\circ}C$ 이다. 그러나, 가열가능한 자켓에 의해 반응 관에 0 내지 120 $^{\circ}C$ 의 온도 구배를 적용하는 것도 또한 가능하다.

압출기는 상이한 온도로 유지될 수 있는 여러 독립적인 대역으로 이루어질 수 있다.

2축 압출기의 공회전 부재, 바람직하게는 2중 플라이트드 (flighted) 컴파운딩 부재 및 운반 부재의 외경은 바람직하게는 25 내지 70 mm, 특히 30 내지 58 mm이다.

압출기 배럴과 스크류 부재 사이의 자유 공간은 0.2 내지 0.8 mm, 특히 0.3 내지 0.5 mm이다.

스크류 속도는 3 내지 500 rpm, 바람직하게는 5 내지 30 rpm일 수 있다.

압출기에서의 평균 체류 시간은 0.1 내지 240 분, 바람직하게는 2 내지 20 분일 수 있다.

압출기에서의 평균 체류 시간은 배럴 블록의 갯수에 의해 조절될 수 있으며, 바람직하게는 6 내지 20 분, 특히 8 내지 12 분, 특히 바람직하게는 10 분이고, 역배기는 제1 블록에서 일어나고, 출발 물질은 제2 블록내로 계량되고, 반응은 필요에 따라, 상이한 온도로 가열되는 제3 내지 8 블록, 제9 및 10 블록에서 일어나고, 배출은 제10 블록에서 일어난다.

본 발명의 방법은 바람직하게는 비닐방향족 화합물, 분지형 단량체 단위, 메탈로세늄 이온 형성 화합물 B) 및 사용되는 경우 알루미늄 화합물 C)가 불활성 기체 분위기에 혼합되어 제1 압출기 배럴 블록으로

공급되는 방식으로 수행된다. 병행하여, 전이 금속 착체 A)의 용액 또는 현탁액은 마찬가지로 제1 블록(대역)으로 공급될 수 있다.

용매 및 현탁 매질로는 부탄, 펜탄, 헥산 및 헵타곤과 같은 환형 및 비환형 탄화수소, 또한 벤젠, 톨루엔 및 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소, 및 테트라히드로퓨란과 같은 산소 함유 탄화수소, 디클로로메탄과 같은 할로겐 함유 탄화수소, 및 N-메틸피페리딘과 같은 질소 함유 탄화수소, 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.

계량되는 양은 바람직하게는 비닐방향족 화합물, 성분 B) 및 사용되는 경우 성분 C)의 혼합물 500 내지 2,000 g/시간이 금속 착체의 용액 또는 현탁액 100 내지 200 cm³/시간과 함께 공급되도록 선택된다.

중합은 바람직하게는 반응 매질로서의 비닐방향족 화합물에서, 즉 벌크로 수행된다.

본 발명의 방법은 수행하기에 기술적으로 간단하고, 높은 전환률이 달성되고, 압출기 출구가 들러붙거나 또는 차단될 위험성이 낮다.

또다른 바람직한 실시양태는 비닐방향족 단량체, 분지형 단량체 단위, 및 A) 11b 내지 VIII족 전이 금속 착체, B) 양이온 형성제 및 필요에 따라 C) 알루미늄 화합물로 이루어진 촉매 계의 반응 혼합물을 예비혼합시키므로써 활성화시킨 후, 혼합기/배합기에서 혼합물을 중합시키는 것을 포함한다.

예비혼합은 바람직하게는 반응 혼합물이 여전히 액상이고 중합이 시작되지 않는 온도에서 수행된다. 반응 혼합물에 사용되는 성분은 따라, 이 온도는 -30 내지 +140 °C, 바람직하게는 0 내지 70 °C, 특히 바람직하게는 15 내지 30 °C이다. 또한, 신규 활성화의 경우, 예비혼합은 바람직하게는 체류 시간 및 온도가 활성화에 충분한 혼합임에도 촉매에 아무런 손상도 주지 않고 중합 반응이 시작되지 않도록 선택되는 방식으로 수행되어야 한다.

반응 혼합물의 예비혼합에 의한 활성화는 유리하게는 중합 반응 전 단시간내에 또는 직전에 수행된다. 예비혼합에 의한 활성화와 중합 사이의 시간은 0 내지 60 분, 특히 0.01 내지 45 분, 특히 바람직하게는 0.1 내지 30 분이고, 예비 혼합은 사실상 반응의 시작 없이 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 유리하게는 용매 없이 수행된다. 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 초기에 사용되는 단량체는 용매로서 작용한다. 또한, 본 발명의 방법을, 예를 들어 질소 또는 아르곤을 포함하는 불활성 기체 분위기에서, 가능한 한 수분을 배제시켜 수행하는 것이 유리하다. 수소를 불활성 기체 스트림내로 계량하는 것도 또한 가능하다.

예비혼합은 바람직하게는 어떠한 반응도 일어나지 않는 방식으로 수행된다. 중합체는 사실상 중합 직후에 추가로 가공될 수 있는, 바람직하게는 압출될 수 있는 방식으로 얻어지는 것이 더욱 유리하다. 이것은 중합 공정이 고수율로 수행되고, 그에 따라 중합체가 중합체 중량을 기준으로 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 특히 바람직하게는 3 중량% 미만의 낮은 잔류 단량체 함량을 갖는 경우에 바람직하다. 중합체중에 남아있는 잔류 단량체 함량을 예를 들어, 증발에 의해 또는 진공을 걸어 제거될 수 있다. 신규한 방법은 바람직하게는 추가의 작업 단계, 예를 들어 특히 낮은 전환률에서 생성되는 비교적 다량의 단량체의 제거 없이 하향식 압출기를 사용하여 혼합/배합 반응기에서, 필요에 따라 증류에 의해 수행된다. 따라서, 본 발명의 방법은 사실상 중합체의 제조 직후에 중합체가 추가로 가공되도록 한다.

신디오택틱 분지형 쇄 및 낮은 용융 점도와 함께 높은 분자량을 갖는 생성된 별형 중합체는 섬유, 예를 들어 모노필라멘트, 필름 및 성형품, 특히 전기 또는 고온에 내성이 있는 용도의 사출 성형 물질의 제조에 적합하다. 이들의 높은 올레핀 말단기 함량으로 인해, 이들은 또한 그래프트, 가교결합 또는 다른 중합 유사 반응에 의해 변형될 수 있고, 단독으로 또는 열가소성 중합체, 고무, 충전제 등과의 배합물로 가공될 수 있다.

실시예

하기 실시예 1 내지 8은 본 발명을 예시한다. 이들의 특성은 신디오택틱 폴리스티렌 (비교예 1)과 비교하여 하기 표 1에 나타내진다.

4-클로로메틸스티렌을 각각 4염화수소 또는 4염화티타늄에 그리나드 결합시키므로써 테트라키스(4-비닐벤질)실란 및 테트라키스(4-비닐벤질)티타늄을 얻었다.

몰 질량 및 몰 질량 분포를 140 °C에서 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용한 고온 GPC에 의해 측정하였다. 표정을 좁은 몰 질량 분포를 갖는 폴리스티렌 표준물질을 사용하여 수행하였다.

용융 점도 지수 (MVI)를 290 °C에서 10 kg의 중량으로 DIN 53 735에 따라 측정하였다.

올레핀 말단기를 ¹³C-NMR-분광분석법에 의해 측정하였다.

<실시예 1>

위트코 (Witco)로부터의 톨루엔 (1.53 M)중의 메틸알루미늄옥산 (MAO)의 용액 3.92 ml (6 mmol) 및 알드리치 (Aldrich)로부터의 시클로헥산 (1 M)중의 디이소부틸알루미늄 수소화물 (DIBAH)의 용액 0.5 ml (0.5 mmol)을 질소 밀봉하에 둥근 바닥 플라스크내의 스티렌 208.3 g (2.0 mol) 및 테트라키스(4-비닐벤질)실란 5.1 x 10⁻⁵ g (2.0 x 10⁻⁷ mol)에 첨가하고, 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 이어서, 펜타메틸시클로펜타디에닐트리메틸 티타늄 Cp*Ti(CH₃)₃ 4.56 mg (2 x 10⁻⁵ mol)을 개시용으로 첨가하고, 혼합물을 60 °C에서 2 시간 동안 중합시켰다. 중합을 에탄올을 첨가하여 종결시키고, 중합체를 NaOH/에탄올로 세척하여 감압하에 50 °C에서 건조시켰다.

<실시예 2 내지 7>

실시에 1을 하기 표 1로부터의 테트라키스(4-비닐벤질)실란 및 스티렌/테트라키스(4-비닐벤질)실란의 증가된 비율로 반복하였다.

<비교예 C1>

실시에 1을 테트라키스(4-비닐벤질)실란 없이 반복하였다.

<실시에 8>

위트코로부터의 톨루엔 (1.53 M)중의 메틸알루미늄옥산 (MAO)의 용액 3.92 ml (6 mmol) 및 알드리치로부터의 시클로헥산 (1 M)중의 디이소부틸알루미늄 수소화물 (DIBAH)의 용액 0.5 ml (0.5 mmol)을 질소 밀봉하에 둥근 바닥 플라스크내의 스티렌 208.3 g (2.0 mol)에 첨가하고, 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 이어서, 테트라키스(4-비닐벤질)티타늄 10.3 mg (2×10^{-5} mol)을 개시용으로 첨가하고, 혼합물을 60 °C에서 2 시간 동안 중합시켰다. 중합을 에탄올을 첨가하여 종결시키고, 중합체를 NaOH/에탄올로 세척하여 감압하에 50 °C에서 건조시켰다.

Mw: 803,402 g/mol,

Mw/Mn: 2.7,

MVI: 17.5 ml/10 분 (290 °C, 10 kg 중량), 및

올레핀 말단기: 0.6 몰%.

[표 1]

	스티렌/테트라키스(4-비닐벤질)실란의 몰비	Mw (g/mol)	Mw/Mn	MVI (ml/10분)	올레핀 말단기 농도(몰%)
비교예 1	-	675,400	2.1	59.3	0.4
실시에 1	$10^7/1$	1,542,200	1.9	37.4	0.5
실시에 2	$10^6/1$	3,002,300	2.3	42.8	1.1
실시에 3	$10^5/1$	8,503,400	2.2	74.1	2.7
실시에 4	20,000/1	측정불가	측정불가	69.4	5.6
실시에 5	10,000/1	측정불가	측정불가	95.3	29.3
실시에 6	1,000/1	측정불가	측정불가	124.2	63.3
실시에 7	100/1	측정불가	측정불가	170.2	...

(57) 청구의 범위

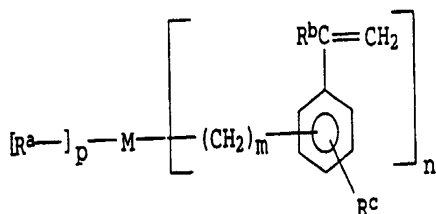
청구항 1

A) 11b 내지 VIII족으로부터의 전이 금속 착체, B) 양이온 형성제 및 필요에 따라 C) 알루미늄 화합물로부터 얻어질 수 있는 촉매의 존재하에 비닐방향족 단량체와, 2개 이상의 비닐방향족 관능성 라디칼을 함유하는 분지형 단량체 단위와의 중합에 의해 얻어질 수 있는 별형 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 분지형 단량체 단위가 하기 화학식 1의 화합물인 별형 중합체.

<화학식 1>



식 중,

R^a 는 수소, 할로겐 또는 탄소수 20개 이하의 불활성 유기 라디칼이고, $p \geq 2$ 인 경우에 2개의 라디칼 R^a 는 동일하거나 또는 상이한 것으로서 이들이 결합되는 금속 원자와 함께 3원 내지 8원 고리를 형성할 수 있고, 또한 R^a 는 M이 전이 금속인 경우에 통상적인 착체 리간드일 수 있고,

R^b 는 수소, C₁-C₄-알킬 또는 페닐이고,

R^c 는 수소, C₁-C₄-알킬, 페닐, 염소 또는 탄소수 2 내지 6개의 불포화 탄화수소 라디칼이고,

M은 C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, N, P, Sb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn 또는 Cd이고,

n은 2 내지 6이고, m은 0 내지 20이고, p는 0 내지 4이되, 단 n+p는 M의 원자가에 상응한다.

청구항 3

제2항에 있어서, M이 탄소, 실리콘, 게르마늄, 주석 또는 티타늄인 별형 중합체.

청구항 4

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 비닐방향족 단량체와 분지형 단량체 단위 사이의 몰비가 10,000,000:1 내지 10:1인 별형 중합체.

청구항 5

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 비닐방향족 단량체가 스티렌 또는 스티렌 유도체인 별형 중합체.

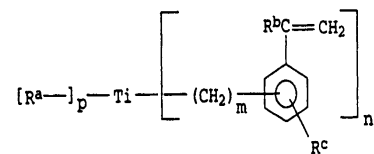
청구항 6

제1 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 사실상 신디오택틱 구조를 갖는 별형 중합체.

청구항 7

하기 화학식 1a의 티타늄 화합물.

<화학식 1a>



식 중,

R^a 는 수소, 할로겐 또는 탄소수 20개 이하의 불활성 유기 라디칼이고, $p \geq 2$ 인 경우에 2개의 라디칼 R^a 는 동일하거나 또는 상이한 것으로서 이들이 결합되는 금속 원자와 함께 3원 내지 8원 고리를 형성할 수 있고, 또한 R^a 는 통상적인 착체 리간드일 수 있고,

R^b 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬 또는 페닐이고,

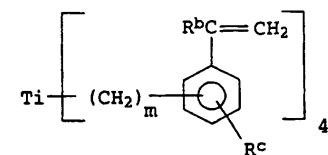
R^c 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, 페닐, 염소 또는 탄소수 2 내지 6개의 불포화 탄화수소 라디칼이고,

n은 2 내지 4이고, m은 0 내지 20이고, p는 0 내지 2이되, 단 n+p는 Ti의 원자가에 상응한다.

청구항 8

하기 화학식 1b의 티타늄 화합물.

<화학식 1b>



식 중, R^b , R^c 및 m은 제7항에서 정의된 바와 같다.

청구항 9

제1 내지 5항 기재의 공정 조건을 선택하는 것을 포함하는 별형 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 비닐방향족 단량체, 분지형 단량체 단위 및 촉매 계가 예비혼합되고, 이어서 반응 혼합물이 혼합/배합 반응기에서 중합되는 방법.

청구항 11

섬유, 필름 및 성형품을 제조하기 위해 제1 내지 6항 중 어느 한 항 기재의 별형 중합체를 사용하는 방법.

청구항 12

제1 내지 6항 중 어느 한 항 기재의 별형 중합체로부터 얻어질 수 있는 섬유, 필름 또는 성형품.