



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년06월17일  
 (11) 등록번호 10-0839249  
 (24) 등록일자 2008년06월11일

(51) Int. Cl.  
*C08L 53/02* (2006.01) *C08F 297/04* (2006.01)  
*C08J 3/075* (2006.01) *C08F 293/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7021972  
 (22) 출원일자 2006년10월23일  
 심사청구일자 2006년12월26일  
 번역문제출일자 2006년10월23일  
 (65) 공개번호 10-2007-0007348  
 (43) 공개일자 2007년01월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/009991  
 국제출원일자 2005년03월24일  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/095513  
 국제공개일자 2005년10월13일  
 (30) 우선권주장  
 60/556,448 2004년03월25일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US5486574A  
 US4716183A  
 EP0371641A

(73) 특허권자  
**크레이튼 폴리머즈 리서치 비.브이.**  
 네덜란드, 암스테르담 1031 에이치엘, 에스터웨그 19에이1  
 (72) 발명자  
**세인트 클레어 데이비드 존**  
 미국 텍사스 77079 휴스턴 퀸스버리 13831  
 (74) 대리인  
**차윤근**

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김란

**(54) 방사선에 노출 시 열경화성 겔 조성물로 변환될 수 있는 열가소성 겔 조성물**

**(57) 요약**

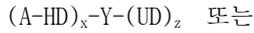
공기 청정제 또는 개스킷과 같은 물품으로 제작될 수 있고 방사선에 노출 시 열경화성 겔 조성물로 변환될 수 있는 열가소성 겔 조성물을 개시한다. 열경화성 조성물은 열가소성 조성물에 비해 고온에서 더 양호한 침몰 저항성을 나타낸다. 광조사 전에, 조성물은 열가소성이어서, 쉽게 혼합되고 물품으로 제조될 수 있다.

**특허청구의 범위**

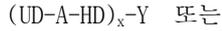
**청구항 1**

(a) 다음 화학식 (II), (III) 또는 (IV)로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 가교성 블록 공중합체 5 내지 40중량 %:

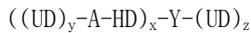
화학식 (II)



화학식 (III)



화학식 (IV)



[여기서, A는 분자량이 4,000 내지 30,000 범위인 비닐 방향족 탄화수소 블록이고, HD는 분자량이 10,000 내지 100,000 범위인 수소첨가된 공액 디엔 블록이며, Y는 다작용기성 커플링제이고, UD는 분자량이 1,000 내지 80,000 범위인 공액 디엔 블록 또는 분자량이 1,000 내지 80,000 범위이고 부분 수소첨가된 공액 디엔 블록이며, x는 1 내지 20 사이의 정수이고, y는 0 또는 1이며, z는 1 내지 20 사이의 정수이고, 화학식 (II)와 (IV)에서 x+z는 2 내지 30 범위이다];

(b) 증량 오일, 가소제 및 상기 가교성 블록 공중합체와 상용성인 용매 중에서 선택되는 액체 성분 60 내지 90 중량%;

(c) 이작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 비닐 에테르 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제 1 내지 20중량%;

(d) 선택적으로, 팽창성 미소구 0 내지 10중량%; 및

(e) 선택적으로, 광개시제 0 내지 3중량%

를 포함하며, 모든 성분의 총합이 100중량%인, 방사선에 노출 시 가교될 수 있는 열가소성 겔 조성물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

이온화 방사선 또는 비이온화 방사선으로 처리된 제1항에 기재된 열가소성 겔 조성물을 함유하는 열경화성 물품.

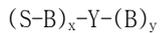
**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

(a) 하기 화학식 (I)의 가교성 블록 공중합체와 폴리스티렌-수소첨가된 폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체를 함유하되, 상기 화학식 (I)의 블록 공중합체 : 상기 폴리스티렌-수소첨가된 폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체의 중량비가 3:1 내지 1:3 범위인 혼합물 5 내지 40중량%:

화학식 (I)



[이 식에서, S는 폴리스티렌 중합체 블록이고, B는 1,2-비닐 함량이 10 내지 80mol%인 폴리부타디엔 중합체 블록이며, Y는 커플링제 잔기이고, x는 1 내지 20 사이의 정수이며, y는 0 내지 20 사이의 정수이고, x+y는 2 내지 30 사이이다];

(b) 증량 오일, 가소제 및 상기 가교성 블록 공중합체와 상용성인 용매 중에서 선택되는 액체 성분 60 내지 90 중량%;

(c) 이작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 비닐 에테르 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제 1 내지 20중량%;

(d) 팽창성 미소구 0.1 내지 10중량%; 및

(e) 광개시제 0 내지 3중량%를 함유하고, 모든 성분의 총합이 100중량%인, 방사선에 노출 시 가교될 수 있는 열가소성 겔 조성물.

**명세서**

**기술분야**

<1> 관련 출원에 대한 상호 관계

<2> 본 출원은 2004년 3월 25일에 출원된 미국 가특허출원 일련번호 60/556,448의 우선권을 주장한다.

<3> 본 발명은 겔 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 양초, 공기 청정제, 개스킷, 쿠션, 매트리스, 베개 등과 같은 물품의 제조에 유용한 겔 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

<4> 겔 조성물은 당업계에 공지되어 있는 다양한 종류의 제품을 제조하는 데 유용한 것으로 공지되어 있다. 본 발명의 목적에서 겔은 고체 고무상 물질이다. 겔은 오일과 혼합했을 때 투명한 오일 겔 양초가 되고, 휘발성 용매 및 방향제와 혼합했을 때 공기 청정제가 되는 물품의 제조에 유용하다. 이러한 겔의 다른 용도에는 개스킷, 쿠션 및 장난감과 같은 연성 물품의 제조 등이 있다.

<5> 미국 특허 5,879,694(Fan)는 탄화수소 오일 및 열가소성 고무의 하나 또는 그 이상의 트리블록, 방사형 블록 또는 다블록 공중합체를 함유하는 투명한 겔 양초를 개시한다. 이러한 종류의 겔은 열가소성이므로, 용융 가공 온도에서 점도가 낮아서 혼합 및 물품 제조가 용이하다. 하지만, 열가소성 겔 사용 시의 1가지 문제점은 상온에서 사용될 때에는 문제가 없으나 온도가 올라가면 연화되어 변형되거나 심지어 흘러내리기까지도 한다. 이는 더운 날의 선적 콘테이너 또는 자동차의 엔진 부품 등에서 관찰되는 온도에서 겔이 열가소성인 경우에 매우 손실이 큰 결함일 수 있다. 따라서, 이러한 제품의 제조 기술 분야에서는 상온보다 약간이라도 높은 온도에서 변형 및 유동이 일어나지 않는 겔을 사용하여 그러한 제품을 제조하는 방법이 필요로 되고 있다.

<6> 또한, 겔 양초, 공기 청정제, 개스킷, 쿠션(예컨대, 자전거 쿠션, 의자 및 소파 쿠션 등), 매트리스, 베개 등과 같은 제품을 제조하는 기술 분야에서는 열가소성 겔의 가공 용이성의 특징을 유지하지만 승온에서 변형 또는 유

동을 일으키지 않도록 재료의 개선을 도모할 수 있는 방법이 필요로 되고 있다.

**발명의 상세한 설명**

**<7> 발명의 개요**

<8> 일 관점으로서, 본 발명은 이온화 또는 비이온화 방사선에 노출 시, 열경화성 겔 조성물로 변환될 수 있는 열가소성 겔 조성물로서, (a) 수소첨가 및 수소미첨가된 스티렌/디엔 블록 공중합체 및 디엔/디엔 블록 공중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 가교성 블록 공중합체 약 40 내지 약 5중량%; (b) 증량 오일, 가소제 및 용매로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분 약 60 내지 약 90중량%; (c) 이작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 비닐 에테르로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제 약 1 내지 약 20중량%; (d) 팽창성 미소구 0 내지 약 10중량%; 및 (e) 광개시제 0 내지 약 3.0중량%를 함유하고, 모든 성분의 총합은 100중량%이며, 성분 (b)는 가교성 블록 공중합체와 상용성이고 상온에서 액체인, 열가소성 겔 조성물이다.

<9> 다른 관점에서, 본 발명은 이온화 또는 비이온화 방사선에 노출 시 열경화성 겔 조성물로 변환되고, (a) 수소첨가 및 수소미첨가된 스티렌/디엔 블록 공중합체 및 디엔/디엔 블록 공중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 가교성 블록 공중합체 약 40 내지 약 5중량%; (b) 증량 오일, 가소제 및 용매로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분 약 60 내지 약 90중량%; (c) 이작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 비닐 에테르로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제 약 1 내지 약 20중량%; (d) 팽창성 미소구 0 내지 약 10중량%; 및 (e) 광개시제 0 내지 약 3.0중량%를 함유하고, 모든 성분의 총합이 100중량%이며, 성분 (b)가 가교성 블록 공중합체와 상용성이고 상온에서 액체인, 열가소성 겔 조성물로 제조된 물품을 함유하는 열경화성 물품이다.

<10> 또 다른 관점에서, 본 발명은 이온화 또는 비이온화 방사선에 노출 시 열경화성 겔 조성물로 변환될 수 있고, (a) 수소첨가 및 수소미첨가된 스티렌/디엔 블록 공중합체 및 디엔/디엔 블록 공중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 가교성 블록 공중합체 약 40 내지 약 5중량%; (b) 증량 오일, 가소제 및 용매로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분 약 60 내지 약 90중량%; (c) 이작용기성 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 및 비닐 에테르로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제 약 1 내지 약 20중량%; (d) 팽창성 미소구 0 내지 약 10중량%; 및 (e) 광개시제 0 내지 약 3.0중량%를 함유하고, 모든 성분의 총합이 100중량%이며, 성분 (b)는 가교성 블록 공중합체와 상용성이고 상온에서 액체인, 열가소성 겔 조성물로 제조된 열가소성 물품을, 이러한 열가소성 물품을 열경화성 물품으로 변환시키기에 충분한 시간과 조건 하에서 자외선 또는 전자빔선으로 처리하는 것을 포함하는, 열경화성 물품의 제조방법이다.

**<11> 바람직한 양태의 상세한 설명**

**<12> 성분 (a)**

<13> 본 발명은 이온화 또는 비이온화 방사선에 노출 시 열경화성 겔 조성물로 변환될 수 있는 열가소성 겔 조성물이다. 본 발명의 조성물은 선택적 수소첨가된(hydrogenated) 스티렌/디엔 블록 공중합체, 선택적 수소미첨가된(unhydrogenated) 스티렌/디엔 블록 공중합체 및 디엔/디엔 블록 공중합체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 가교성 블록 공중합체 약 40 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 20 내지 약 10중량%를 포함한다. 사용된 블록 공중합체는 선형 트리블록 또는 다블록 공중합체이거나, 또는 다아암형(multiarmed) 또는 별형 대칭 또는 비대칭 블록 공중합체일 수 있다. 또한, 디블록 공중합체도 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 디블록 공중합체와 트리블록 공중합체의 혼합물과 같은 블록 공중합체의 혼합물도 사용될 수 있다.

<14> 본 발명의 일 양태에서, 블록 공중합체에는 하기 화학식으로 표시되는 수소미첨가된 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 포함된다:

<15> 화학식 (I)

<16>  $(S-B)_x-Y-(B)_y$

<17> 이 식에서, S는 스티렌 중합체 블록이고, B는 1,2-비닐 함량이 10 내지 80mol%인 부타디엔 중합체 블록이며, Y는 커플링제 잔기이고, x는 2 내지 20 사이의 정수이며, y는 0 내지 20 사이의 정수이고, x+y는 2 내지 30 사이이다. 바람직하게는, x의 값은 2 내지 12, 더욱 바람직하게는 2인 것이 좋고, y의 값은 0 내지 12, 더욱 바람직하게는 2인 것이 좋다. 이러한 블록 공중합체는 본원에 참고인용된 미국 특허 5,777,039에 개시되어 있다. 본

양태에 속하는 블록 공중합체의 진분자량(true molecular weight)은 최종 용도마다 다르지만, 약 30 내지 약 1000kg/mol 범위, 바람직하게는 약 40 내지 약 250kg/mol 범위, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 150kg/mol 범위일 수 있다. 본 명세서에 사용된 "진분자량"이란 용어는 GPC 기록의 피크로부터 측정된 분자량(kg/mol)을 의미한다.

- <18> 화학식 (I)의 블록 공중합체에서, 스티렌 함량은 약 10 내지 약 40중량% 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 30중량%이다. 화학식 (I)의 블록 공중합체는 미국 특허 3,231,635; 미국 특허 3,251,905; 미국 특허 3,390,207; 미국 특허 3,598,887; 미국 특허 4,219,627; 미국 특허 3,390,207; 미국 특허 3,598,887; 미국 특허 4,219,627; EP-A-0,413,294; EP-A-0,387,671; EP-A-0,636,654; 및 WO 04/22931(이들 모두는 본원에 참고인용되었다)에 기술된 바와 같은 커플링법 또는 공지의 완전 순차 중합법, 때로 재개시가 혼용되는 순차 중합법을 비롯한 당업계에 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 본 양태의 블록 공중합체를 제조하기 위해 커플링법이 사용될 때 이용할 수 있는 커플링제에는 예컨대 디브로모에탄, 사염화규소, 디에틸 아디페이트, 디비닐벤젠, 디메틸디클로로실란, 메틸디클로로실란이 있지만, 다른 커플링제도 사용할 수 있다. 이러한 제조 경로에 특히 바람직한 것은 감마-글리시톡시프로필-트리메톡시실란 또는 비스페놀 A의 디글리시딜에테르와 같은 비할로겐 함유 커플링제의 사용이다.
- <19> 화학식 (I)의 블록 공중합체가 팽창성 미소구를 함유하는 본 발명의 열가소성 오일 조성물의 제조에 사용되는 경우에, 이 조성물에는 추가 중합체(UV 경화를 일으키지 않는 수소첨가된 블록 공중합체)가 첨가되는 것이 바람직하다. 이러한 추가 중합체는 수소첨가율이 적어도 90%인 수소첨가된 블록 공중합체인 것이 바람직하다(1,3-부타디엔의 적어도 90%가 수소첨가되어 에틸렌/부틸렌 블록과 블록 공중합체를 형성하는, 수소첨가된 중합체 또는 이소프렌의 적어도 90%가 수소첨가되어 에틸렌/프로필렌 블록과 블록 공중합체를 형성하는 블록 공중합체). 상기 수소첨가된 블록 공중합체는 스티렌 함량이 약 5 내지 약 40인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 30인 것이다. 이러한 중합체의 예에는 적어도 하나의 폴리스티렌 블록과 적어도 하나의 수소첨가된 폴리부타디엔 블록, 수소첨가된 폴리이소프렌 블록 또는 폴리부타디엔과 폴리이소프렌의 수소첨가된 혼합 블록을 함유하는 일반 구조를 보유한 중합체가 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 화학식 (I)의 블록 공중합체와 함께 본 발명에 사용될 수 있는, 바람직한 시판 수소첨가된 블록 공중합체에는 KRATON<sup>®</sup> G 중합체류, 예컨대 KRATON<sup>®</sup> G1652, KRATON<sup>®</sup> G1726 또는 KRATON<sup>®</sup> G1657이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 화학식 (I)의 블록 공중합체가 수소첨가된 블록 공중합체와 함께 사용될 때, 이 둘의 사용 비율은 3:1 내지 1:3(화학식 (I)의 블록 공중합체 : 수소첨가된 블록 공중합체)이고, 성분 (a)의 최종 양은 열가소성 겔 조성물의 5 내지 40중량% 범위인 것이 바람직하다. 가장 바람직한 양태에서, 상기 사용 비율은 2:1 내지 1:2이고, 더욱 바람직하게는 1:1이다.
- <20> 본 발명의 다른 양태에서, 블록 공중합체는 선택적으로 수소첨가되고, 다음 중에서 선택되는 것이다:
- <21> 화학식 (II)
- <22> (A-HD)<sub>x</sub>-Y-(UD)<sub>z</sub> 또는
- <23> 화학식 (III)
- <24> (UD-A-HD)<sub>x</sub>-Y 또는
- <25> 화학식 (IV)
- <26> ((UD)<sub>y</sub>-A-HD)<sub>x</sub>-Y-(UD)<sub>z</sub>
- <27> 여기서, A는 분자량이 4,000 내지 30,000 범위인 비닐 방향족 탄화수소 블록이고, HD는 분자량이 10,000 내지 100,000 범위인 수소첨가된 공액 디엔 블록이며, Y는 다작용기성 커플링제이고, UD는 분자량이 1,000 내지 80,000 범위인 공액 디엔 블록 또는 분자량이 1,000 내지 80,000 범위이고 부분 수소첨가된 공액 디엔 블록이며, x는 1 내지 20 사이의 정수이고, y는 0 또는 1이며, z는 1 내지 20 사이의 정수이고, 화학식 (II)와 (IV)에서 x+z는 2 내지 30 범위이다. 이러한 블록 공중합체는 본원에 참고인용된 미국 특허 5,486,574에 개시되어 있다.
- <28> 화학식 (II), (III) 및 (IV)에서, A 블록은 비닐 방향족 탄화수소의 중합체 블록이다. 비닐 방향족 탄화수소는 스티렌인 것이 바람직하다. 다른 유용한 비닐 방향족 탄화수소에는 알파-메틸 스티렌, 다양한 알킬 치환된 스티렌, 알콕시 치환된 스티렌, 비닐 나프탈렌, 비닐 툴루엔 등이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. HD 및 UD 블

록은 공액 디엔의 중합체 블록이다. HD 블록에 바람직한 디엔은 부타디엔이다. 이소프렌은 UD 블록에 바람직하다. 다른 디엔류도 사용될 수 있고, 예컨대 피페릴렌, 메틸펜타디엔, 페닐부타디엔, 3,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔 등이 포함되지만 이에 국한되는 것은 아니고, 특히 탄소원자 4 내지 8개를 함유하는 공액 디엔이 바람직하다. HD 블록에 이용되는 공액 디엔은 특히 선택적 수소첨가의 용이성과 관련하여, UD 블록에 이용되는 공액 디엔과는 다른 것이 바람직하다.

<29> HD 블록에 이용되는 디엔은 UD 블록에 이용되는 디엔보다 더 빠르고 더 완전하게 수소첨가되는 것이 바람직하다. 앞서 지적한 바와 같이, UD 블록은 수소미첨가되거나 부분 수소첨가될 수 있다. UD 블록이 부분 수소첨가된 경우에, 반응 후 불포화(UD) 블록에 존재하는 수소첨가의 양은 UD 블록이 최고 90%가 포화되어 있는, 즉 적어도 10%의 잔류 불포화를 함유할 정도일 수 있다. 바람직하게는, UD 블록에 존재하는 디엔의 최초 불포화 중 적어도 50%, 가장 바람직하게는 50 내지 90% 이하가 부분 수소첨가 후 남아 있는 것이 좋다. 일반적으로, 잔류 불포화가 증가할수록 상기 중합체의 용융 점도는 낮아진다.

<30> A-HD 아암(arm) 또는 블록은 종래 기술에 일반적으로 기술된 바와 같이 수소첨가되어, 중합체 사슬에 존재하는 임의의 올레핀 이중결합의 적어도 90%를 감소시킬 정도로 수소첨가되는 것이 바람직하다. A-HD 아암에 존재하는 최초 올레핀 불포화의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 90%, 가장 바람직하게는 적어도 95%가 수소첨가되는 것이 적당하다.

<31> 본 발명에 사용되는 디엔은 사용 온도(일반적으로 10°C 내지 40°C)에서 주로 무정형이고 가요성을 방해할 수 있는 과도한 결정도를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 부타디엔인 경우, 예컨대 1,2 첨가 백분율은 에틸렌-부틸렌(EB) 고무로 수소첨가된 후 과도한 결정도를 방지하는 30% 내지 80% 범위인 것이 바람직하다.

<32> 본 발명의 특히 바람직한 양태는 블록 공중합체가

<33> 화학식 (V)

<34>  $(S-EB)_x-Y-(I)_z$  또는

<35> 화학식 (VI)

<36>  $(I-S-EB)_x-Y$  또는

<37> 화학식 (VII)

<38>  $((I)_y-S-EB)_x-Y-(I)_z$  중에서 선택되는 열가소성 오일 조성물로서, 상기 식에서 S는 폴리스티렌 블록이고, EB는 수소첨가 전에 부타디엔 중합체 블록의 1,2-비닐 함량이 30 내지 80mol% 범위이고, I가 폴리이소프렌 중합체 블록 또는 부분 수소첨가된 폴리이소프렌 중합체 블록이며, Y는 커플링제 잔기이고, x는 1 내지 20 사이, 바람직하게는 2 내지 12 사이의 정수이고, y는 0 또는 1이며, z는 1 내지 20 사이, 바람직하게는 2 내지 12 사이의 정수이고, 화학식 (V) 및 (VII)에서  $x+z$ 는 2 내지 30 사이이다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 양태는 화학식 (V), (VI) 또는 (VII)의 블록 공중합체에서 x가 2이고 z가 2인 블록 공중합체가 사용되는 양태이다. 이러한 양태에서, 폴리(에틸렌/부틸렌) 블록을 형성하기 위한 폴리부타디엔 블록의 수소첨가는 폴리부타디엔 반응에 선택적이고 본질적으로 이소프렌 블록의 수소첨가는 전부는 아니지만 대부분을 배제하는 조건 하에서 수행한다.

<39> 화학식 (II) 내지 (VII)의 중합체는 일반적으로 A 블록 함량(A가 스티렌인 경우, 폴리스티렌 함량)이 4 내지 35%, 바람직하게는 12 내지 25%이다. 이들 중합체는 분자량이 35,000 내지 300,000 범위인 것이 바람직하다. A 블록의 분자량은 4,000 내지 20,000 범위이다. HD 블록은 분자량이 10,000 내지 100,000 범위이어야 한다. UD 블록은 분자량이 1,000 내지 80,000 범위이어야 한다.

<40> 선형 중합체 또는 조립되지 않은 중합체의 선형 분절, 예컨대 커플링 전 별형 중합체의 모노블록, 디블록, 트리블록 등의 아암 등과 같은 중합체 분절의 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)로 편리하게 측정되며, 이 때 GPC 시스템은 적절히 보정되어 있어야 한다. 음이온 중합된 선형 중합체의 경우에, 중합체는 본질적으로 단분산성이고, 관찰된 좁은 분자량 분포의 "피크(peak)" 분자량을 기록하는 것이 편리하면서 기술하기에 적당하다. 피크 분자량은 일반적으로 크로마토그래피에 나타난 주성분 종의 분자량이다. GPC 컬럼에 사용되는 재료로는, 스티렌-디비닐 벤젠 겔 또는 실리카 겔이 일반적으로 사용되고 우수한 재료이다. 테트라하이드로푸란은 본 명세서에 기술된 종류의 중합체에 우수한 용매이다. 자외선 또는 굴절률 검출기가 사용될 수 있다.

<41> 커플링된 별형 중합체의 진분자량의 측정은 GPC를 사용하여 실시하기에 간단하거나 용이하지 않다. 그 이유는 별형 분자가 보정에 사용된 선형 중합체만큼 충전식 GPC 컬럼을 통해 동일한 방식으로 분리 및 용출되지

않아서, UV 또는 굴절률 검출기에서의 도착 시간이 분자량의 양호한 지표가 아니기 때문이다. 별형 중합체를 사용할 때의 양호한 방법은 광산란법으로 중량평균분자량을 측정하는 것이다. 시료는 용매 100밀리리터당 시료 1.0g 미만의 농도로 적당한 용매에 용해하고, 주사기와 소공 크기가 0.5 마이크론 미만인 다공성 막 필터를 이용하여 광산란 셀 중으로 직접 여과 주입한다. 광산란 측정은 표준 방법을 사용하여 산란 각 및 중합체 농도의 함수로서 실시한다. 시료의 시차 굴절률(DRI)은 광산란법에서와 동일한 과장과 동일한 용매를 사용하여 측정한다. 다음 문헌들은 전술한 분석 방법들에 관하여 참고한 것이다:

<42> 1. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D.Bly, John Wiley & Sons, New York, NY, 1979.

<43> 2. *Light Scattering from Polymer Solution*, M.B.Huglin, ed., Academic Press, New York, NY, 1972.

<44> 3. W.Kaye and A.J.Havlik, *Applied Optics*, 12, 541(1973).

<45> 4. M.L. McConnell, *American Laboratory*, 63, May, 1978.

<46> 본 양태에 속하는 화학식 (II) 내지 (VII)의 블록 공중합체를 제조하는 바람직한 방법은 참고문헌으로서 본 명세서에 개시된 유럽 특허 출원 0,314,256에 기본적으로 설명되어 있지만, 미국 특허 3,231,635; 미국 특허 3,251,905; 미국 특허 3,390,207; 미국 특허 3,598,887; 미국 특허 4,219,627; EP-A-0,413-294; EP-A-0,387,671; EP-A-0,636,654; 및 WO 04/22931(모두 본원에 참고인용된 것이다)과 같은 당해 기술 분야에 공지된 임의의 방법을 이용할 수도 있다. 유럽 특허 출원 0,314,256은 불필요한 호모폴리디엔 중합체를 생산하는 문제점을 피할 수 있는 비대칭 방사형 중합체 생산의 2단계 방법을 개시한다. 이 방법은 단량체를 각각 중합시켜 각각 2개의 다른 종류의 아암을 제조하는 단계를 수반한다. 그 다음, 중합체 아암 중 하나를 커플링제에 커플링시키고, 커플링 반응이 완결되면 제2의 중합체 아암을 커플링제에 커플링시킨다. 이로써, 호모폴리디엔이 극소량인 최종 중합체가 획득될 수 있다. 본 발명에서는 예컨대 이소프렌 아암이 음이온 중합되고, 커플링제를 통해 커플링될 수 있다. 이어서 또는 나란히 스티렌-부타디엔(SB) 아암을 음이온 중합하고 적어도 2개의 아암을 커플링제를 통해 이소프렌 아암에 커플링시킨다. 이들 수소미첨가된 전구체는 불포화도가 높은 중합체(예컨대, (SB)<sub>2</sub>-Y-I<sub>2</sub>)에 일반적인 안정성의 문제점이 있다. 이어서, 커플링된 중합체는 A-HD 아암(또는 블록)의 폴리(디엔)만을 바람직하게 수소첨가하고, UD 아암(또는 블록)의 폴리(디엔)은 본질적으로 불포화된 채로 유지시키는 조건하에서 수소첨가한다.

<47> 일반적으로, 기술된 방법은 선택된 커플링제에 함유된 하나 이상의 작용기와 반응하는 반응성 말단기를 함유하는 임의의 중합체를 가지고 비대칭 방사형 또는 별형 중합체를 제조하는데 사용된 방법이다. 이 방법은 특히 하나의 말단 금속 이온을 함유하는 소위 "리빙" 중합체로부터 비대칭 방사형 중합체를 제조하는데 적합하다. 종래 기술에 잘 알려진 바와 같이, "리빙" 중합체는 탄소원자에 직접 결합된 금속 원자와 같은 활성기를 하나 이상 함유하는 중합체이다. "리빙" 중합체는 음이온 중합을 통해 쉽게 제조된다. 본 발명은 아암을 형성하도록 "리빙" 중합체를 이용하여 비대칭 방사형 중합체를 제조하기에 특히 적합한 바, 본 발명은 이러한 중합체에 대하여 기술될 것이다. 하지만, 본 발명은 선택된 커플링제가 중합체에 함유된 반응성 부위와 반응성인 작용기를 함유하기만 한다면 다른 반응성기를 보유한 중합체에도 똑같이 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

<48> 하나의 말단기를 함유하는 리빙 중합체는 물론 종래 기술에 공지되어 있다. 이러한 중합체를 제조하는 방법은 예컨대 미국 특허 3,150,209; 3,496,154; 3,498,960; 4,145,298 및 4,238,202에 교시되어 있다. 또한, 본 발명의 방법에 사용하기에 바람직한 블록 공중합체와 같은 블록 공중합체의 제조방법은 미국 특허 3,231,635; 3,265,765; 및 3,322,856에도 교시되어 있다. 이들 특허는 본원에 참고 인용되었다. 리빙 중합체 산물이 랜덤 공중합체 또는 점감형 공중합체인 경우에는 단량체를 일반적으로 동시에 첨가하지만, 몇몇 경우에는 반응성이 더 빠른 단량체를 천천히 첨가할 수도 있고, 산물이 블록 공중합체인 경우에는 각각의 블록을 형성하는데 사용되는 단량체를 순차적으로 첨가한다.

<49> 일반적으로, 본 발명의 비대칭 방사형 중합체에서 아암으로 유용한 중합체는 단량체 또는 단량체들을 적당한 용매 중에서 -150°C 내지 300°C 범위, 바람직하게는 0°C 내지 100°C 범위의 온도 하에 유기알칼리 금속 화합물과 접촉시켜 제조할 수 있다. 특히 효과적인 중합 개시제는 일반식 RLi의 유기리튬 화합물이고, 여기서 R은 탄소원자 1 내지 20개의 지방족, 고리지방족, 알킬 치환된 고리지방족, 방향족 또는 알킬 치환된 방향족 탄화수소 라디칼이다.

<50> 일반적으로, 비대칭 방사형 중합체의 아암으로 사용되는 리빙 중합체는 커플링제와 0 내지 100°C 범위의 온도와 0 내지 7 bar 범위의 압력에서 접촉되고, 이러한 접촉은 아암과 커플링제 사이의 반응이 완결되거나 또는 적어

도 실질적으로 완결될 때까지, 일반적으로 1 내지 180분 범위의 시간 동안 유지될 수 있다.

<51> 일반적으로, 본 양태의 비대칭 방사형 중합체에 아암으로 유용한 리빙 중합체는 커플링제와 접촉될 때 용액 중에 존재할 것이다. 적당한 용매에는 중합체의 용액 중합에 유용한 것이 포함되며, 예컨대 지방족, 고리지방족, 알킬 치환된 고리지방족, 방향족 및 알킬 치환된 방향족 탄화수소, 에테르 및 이의 혼합물이 포함된다. 그 다음, 적당한 용매에는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로헵탄 등과 같은 고리지방족 탄화수소, 메틸시클로헥산, 메틸시클로헵탄 등과 같은 알킬 치환된 고리지방족 탄화수소, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소, 및 톨루엔, 자일렌 등과 같은 알킬 치환된 방향족 탄화수소, 및 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, 디-n-부틸 에테르 등과 같은 에테르가 포함된다. 본 발명의 비대칭 방사형 중합체를 제조하는데 유용한 중합체는 하나의 말단 반응성기를 함유하므로, 비대칭 방사형 중합체의 제조에 사용된 중합체는 반응성(리빙) 부위가 불활성화됨이 없이 제조 후 용액 중에 유지되어 있을 것이다. 일반적으로, 커플링제는 중합체 용액에 첨가되거나 또는 중합체 용액이 커플링제에 첨가될 수 있다.

<52> 리빙 중합체와의 접촉에 의해 방사형 중합체를 형성시키기에 유용한 것으로 종래 기술에 공지된 임의의 커플링제는 본 발명의 비대칭 방사형 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 적당한 커플링제는 금속-탄소 결합에서 리빙 중합체와 반응하는 3개 또는 그 이상의 작용기를 함유할 것이다. 본 발명의 방법은 임의의 수의 아암을 보유한 비대칭 방사형 중합체에서 다른 아암의 상대적 분포를 증가시킬 수 있지만, 본 방법은 커플링제가 "리빙" 중합체의 금속-탄소 결합과 반응성인 작용기를 3 내지 약 20개 함유하는 경우에 매우 효과적이다. 적당한 커플링제에는  $SiX_4$ ,  $RSiX_3$ ,  $HSiX_3$ ,  $X_3Si-SiX_3$ ,  $RX_2Si-(CH_2)_x-SiX_2R$ ,  $RX_2Si(CH_2)_x-SiX_2-(CH_2)_x-SiX_2R$ ,  $X_3Si-(CH_2)_x-SiX_3$ ,  $R-C(SiX_3)_3$ ,  $R-C(CH_2SiX_3)_3$ ,  $C(CH_2SiX_3)_4$  등이 있고, 특히 작용기를 3 내지 약 6개 함유하는 것이 있다. 앞의 식에서, 각 X는 독립적으로 불소, 염소, 브롬, 요오드, 알콕사이드 라디칼, 카르복실레이트 라디칼, 하이드라이드 등일 수 있고; R은 탄소원자 1 내지 약 10개, 바람직하게는 1 내지 약 6개인 탄화수소 라디칼이며; x는 1 내지 약 6의 정수이다. 특히 유용한 커플링제에는 사불화규소, 사업화규소, 사브롬화규소 등과 같은 사할로겐화규소, 및 비스(트리할로)실릴에탄 및 헥사할로디실란과 같은 비스(트리할로)실란(여기서, 할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다)이 포함된다.

<53> 커플링법 자체는 본원에 참고인용된 미국 특허 4,096,203에 상세히 설명되어 있다. 본 발명에 유용한 구체적인 다작용기성 커플링제는 상기 특허에 기술되어 있지만 다른 커플링제도 본 발명에 유용하게 사용될 수 있다.

<54> 별형 중합체는 다작용기성 커플링제 또는 커플링 단량체를 이용하여 중합체 아암을 커플링시킴으로써 제조한다. 바람직한 커플링제는 본원에 참고인용된 미국 특허 4,010,226, 4,391,949 및 4,444,953에 기술된 바와 같은 폴리알케닐 방향족 커플링제이다. 또한, 본원에 참고인용된 미국 특허 5,104,921은 컬럼 12와 13에 상기 폴리알케닐 방향족 화합물이 상세하게 설명되어 있다. 분자당 26개 이하의 탄소원자를 함유하는 디비닐 방향족 탄화수소가 바람직하고, 특히 메타 또는 파라 이성질체 형태의 디비닐 벤젠, 및 상기 이성질체의 혼합물인 시판되는 디비닐 벤젠도 역시 충분하다. 커플링제는 중합이 실질적으로 완결된 다음 리빙 중합체에 첨가하는 것이 바람직하다. 커플링제의 양은 광범위한 한계 값 안에서 다양하지만, 커플링될 불포화 리빙 중합체 1당량당 적어도 1당량이 사용되는 것이 바람직하다. 커플링 반응은 중합 반응에서와 동일한 용매 중에서 일반적으로 수행된다. 온도는 광범위한 한계, 예컨대 25°C 내지 95°C 사이에서 변동된다.

<55> 이러한 공중합체의 수소첨가는 라니 니켈, 백금, 팔라듐 등과 같은 귀금속 및 가용성 전이 금속 촉매와 같은 촉매의 존재 하에서의 수소첨가를 비롯한 다양한 공지의 방법들로 수행할 수 있다. 사용될 수 있는 적당한 수소첨가 방법은 디엔 함유 중합체 또는 공중합체를 시클로헥산과 같은 불활성 탄화수소 희석제에 용해시킨 다음, 가용성 수소첨가 촉매의 존재 하에서 수소와 반응시켜 수소첨가하는 방법이다. 이러한 방법은 본원에 참고인용된 미국 특허 3,113,986, 4,226,952 및 재발행 27,145에 개시되어 있다. 중합체는 HD 폴리디엔 블록에 존재하는 잔류 불포화 함량이 수소첨가 전의 최초 불포화 함량의 약 20% 미만, 바람직하게는 가능한 한 0%에 근접한 반면, UD 블록의 폴리디엔 부분에는 적어도 10%의 잔류 불포화, 바람직하게는 적어도 50%의 잔류 불포화를 함유하는 수소첨가된 중합체를 생산할 수 있는 방식으로 수소첨가된다. 이러한 수소첨가 방법에는 미국 특허 5,039,755에 개시된 바와 같은 티탄 촉매도 사용될 수 있다.

<56> 성분 (b)

<57> 열가소성 겔 조성물은 증량 오일, 가소제 및 용매로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 성분을 약 60 내지 약 90% 함유한다. 사용되는 이러한 증량 오일, 가소제 및 용매의 선택은 조성물이 의도하는 최종 용도와 상관관계가 있다. 예를 들어, 최종 용도가 양초인 경우에는 증량 오일이 사용될 수 있다. 최종 용도가 개스킷이나 장난

감인 경우에는 가소제가 종종 사용된다. 최종 용도가 공기 청정제인 경우에는 휘발성 용매와 방향제가 사용될 수 있다.

<58> 본 발명의 물품을 제조하는데 사용되는 증량 오일은 탄화수소 오일인 것이 바람직하다. 바람직한 증량 오일에는 백광유, 예컨대 펜레코(펜실베이니아 칸스 시티 소재) 제품인 DRAKEOL<sup>®</sup> 오일 및 시트고(오클라호마 톨사 소재) 제품인 TUFFLO<sup>®</sup> 오일이 있다. 또한, 방향족 함량이 적은 파라핀/나프텐계 가공 오일도 충분하며, 그 예에는 셀(텍사스 휴스턴 소재) 제품인 SHELLFLEX<sup>®</sup> 오일 및 칼루멧 제품인 CALSOL<sup>®</sup> 오일이 있다. 폴리알파올레핀 오일, 폴리프로필렌 오일, 폴리부텐 오일 등과 같은 합성 오일도 적당하다. 본 발명의 블록 공중합체와 상용성이고, 상온에서 액체이며 당해의 물품을 제조하는 기술 분야의 숙련자(이하, 당업자라 함)에게 유용한 것으로 공지된 어떠한 증량 오일도 본 발명에 사용될 수 있다.

<59> 본 발명의 물품을 제조하는 데에는 다양한 가소제가 사용될 수 있다. 적당한 가소제는 합성 에스테르, 에테르 또는 알콜 뿐만 아니라 자연 발생의 지방 및 오일일 수 있다. 이러한 가소제에는 엑손(텍사스 휴스턴 소재) 제품인 JAYFLEX<sup>®</sup> 분지형 알킬 에스테르 가소제 및 벨시콜(일리노이 로즈몬트 소재) 제품인 BENZOFLEX<sup>®</sup> 벤조에이트 에스테르가 있다. 적당한 가소제의 매우 완벽한 목록은 미국 특허 출원 공개 2002/0055562 A1에 제시되어 있다. 본 발명의 블록 공중합체와 상용성이고, 상온에서 액체이며 당해의 물품을 제조하는 기술 분야의 당업자에게 유용한 것으로 공지된 어떠한 가소제도 본 발명에 사용될 수 있다.

<60> 또한, 용매도 본 발명의 물품을 제조하는데 사용될 수 있다. 용매의 선택도 물품의 최종 용도에 따라 달라질 것이다. 용매는 가소제로서 작용할 수 있지만, 겔로부터 서서히 방출되고 불쾌한 악취 은폐 또는 곤충 사멸이나 기피와 같은 기능을 수행하는 휘발성 화합물인 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 용매도 역시 휘발성 탄화수소 용매 또는 산소첨가된 용매, 예컨대 서서히 증발하여 곤충 기피제 또는 향료와 같은 기능성 첨가제의 방출을 돕는 에스테르, 에테르 또는 알콜 등일 수 있다. 본 발명의 블록 공중합체와 상용성이고, 상온에서 액체이며 당해의 물품을 제조하는 기술 분야의 당업자에게 유용한 것으로 공지된 어떠한 용매도 본 발명에 사용될 수 있다.

<61> 전술한 바와 같이, 증량 오일, 가소제 및 용매는 약 60 내지 약 90중량%, 바람직하게는 약 80 내지 약 90중량%의 양으로 본 발명에 겔 조성물에 존재할 것이다.

<62> **성분 (c)**

<63> 본 발명의 조성물은 또한 사르토머(펜실베이니아 엑스턴 소재) 제품과 같은 이작용기 또는 다작용기성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체, 및 BASF(뉴저지 마운트 올리브 소재) 제품과 같은 비닐 에테르로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 가교제를 약 1 내지 약 20중량% 함유한다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 가교제는 헥산 디올 디아크릴레이트 및 알콕시화된 헥산 디올 디아크릴레이트이다.

<64> **성분 (d)**

<65> 밀도가 더 낮은 겔을 제조하고자 하는 경우에 있어서, 이러한 목적을 달성하기 위해 첨가할 수 있는 본 발명의 다른 성분에는 팽창성 미소구, 예컨대 약조 노벨에서 입수할 수 있는 EXPANCEL<sup>®</sup> 팽창성 미소구가 있다. 첨가 시, 이러한 팽창성 미소구는 열가소성 겔 조성물에 약 0.1 내지 약 10중량%의 양으로 존재하는 바람직하고, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5중량%의 양으로 존재하는 것이다. 이러한 팽창성 미소구는 일반적으로 기체 또는 증발성 액체를 캡슐화하는 중합체 외피로 이루어진다. 외피 내부의 기체는 가열되면, 압력이 증가하고 열가소성 외피가 연화되어 미소구 용적이 급격히 증가하게 된다. 완전히 팽창되었을 때 미소구의 용적은 최초 용적의 40배 이상 증가할 수 있다. 팽창하기 전, 이러한 중합체 미소구의 밀도는 1.0 내지 1.3gm/cc 범위일 수 있다. 이러한 중합체 미소구의 팽창 온도는 약 60℃ 내지 약 200℃ 범위일 수 있다. 팽창성 미소구의 밀도는 팽창 후 약 0.05gm/cc로 떨어진다. 이와 같이 팽창된 저밀도 미소구가 팽창 중에 상층으로 단순 분리되지 않도록 하기 위하여, 겔은 이러한 분리를 방지하기에 충분한 보전성을 보유할 필요가 있다. 따라서, 본 발명의 중합체 및 가교제와 겔을 가교시키면 팽창성 미소구의 분리가 억제된다.

<66> **성분 (e)**

<67> 본 발명의 열가소성 조성물이 자외선에 대한 노출 시 열경화성 조성물로 변환되어야 한다면, 이 조성물에 광개시제를 0.1 내지 3.0중량%의 농도로 첨가할 필요가 있다. 유용한 광개시제로는 다음과 같은 것이 있다:

<68> · 벤조인 에테르, 예컨대 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 이소프로필 에테르;

- <69> · 치환된 아세토페논 및 벤조페논, 예컨대 디에톡시아세토페논 및 시바(뉴욕 테리타운 소재) 제품인 DAROCURE™ BP;
- <70> · 벤질디메틸 케탈, 예컨대 시바 제품인 IRGACURE® 651;
- <71> · 알파 하이드록시케톤, 예컨대 시바 제품인 IRGACURE® 184; 및
- <72> · 비스 아실 포스핀 옥사이드, 예컨대 시바 제품인 IRGACURE® 819.
- <73> 특히, 비스 아실 포스핀 옥사이드형 광개시제는 자외선에 노출 시 본 발명의 가교 조성물에 매우 바람직하다.
- <74> 본 발명의 열가소성 조성물은 다양한 전자기 방사선원에 노출 시 경화될 수 있다. 예컨대, 알파선, 베타선, 감마선, X선 및 고에너지 전자와 같은 이온화 방사선이나 자외선, 가시광선, 적외선, 마이크로파 및 고주파와 같은 비이온화 방사선이 사용될 수 있다. 전자빔, 자외선 및 가시광선원이 바람직하다.
- <75> 전자빔 장비는 경화되어야 하는 조성물을 따라 집중 고에너지 빔의 전자가 주사되는 고전압형이거나, 또는 전자막이 직선 캐소드 전자빔관의 창을 통해 통과하면 조성물이 상기 막 아래로 통과하는 저에너지형인 것일 수 있다. 고전압 전자-가속기 장비의 제조업체에는 High Voltage Engineering Corporation(매사추세츠 버링턴 소재) 및 Radiation Dynamics, Inc.(뉴욕 웨스트베리 소재)가 있다. 저에너지 전자빔 발생 장비의 제조업체에는 American International Technologies, Inc.(캘리포니아 토런스 소재); RPC Industries(캘리포니아 헤이워드 소재); 및 Energy Sciences(매사추세츠 윌밍턴 소재)가 있다.
- <76> 또한, 자외선 급원 역시 200 내지 300와트/인치 범위의 램프를 이용하는 고강도형이거나 5 내지 20와트/인치 범위의 램프를 이용하는 저강도형인 것이 있다. 방전이 관의 어느 한 말단에 있는 전극을 통해 또는 마이크로파 조사에 의하여 램프를 따라 일어나서, 램프 안에 플라즈마가 발생한다. 램프 내부의 물질은 램프로부터의 방출 과정을 결정하고, 램프의 종류는 램프로부터 방출된 방사선이 광개시제의 흡수 특징에 적합하도록 선택할 수 있다. 고강도 자외선 장비는 예컨대 Fusion Systems Inc.,(매릴랜드 게이터스버그 소재)에서 입수할 수 있다. 저강도 자외선 장비는 Ultra-Violet Products(캘리포니아 로스앤젤레스)에서 입수할 수 있다.
- <77> 가시광선 영역의 방사선도 역시 자외선 발생에 사용된 것과 동일한 유형의 장비로부터 적당한 물질을 함유하는 램프를 사용하여 수득할 수 있다. 형광 램프, 텅스텐 할라이드 램프 및 가시광 레이저도 유용하게 사용될 수 있다.
- <78> 본 발명의 조성물은 또한 안정제, 안료, 염료, 블로잉제(blowing agent), 발포제(foaming agent), 방향제 및 점착부여 수지로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 보강 성분을 최고 20중량%까지 함유할 수 있다. 겔을 사용하여 물품을 제조하는 기술 분야에서 당업자에게 유용한 것으로 공지된 어떠한 첨가제라도 본 발명에 사용될 수 있다.
- <79> 본 발명의 열가소성 조성물의 성분은 열가소성 겔을 형성하는 기술 분야의 당업자에게 유용한 것으로 공지된 어떠한 방식으로든지 배합 및 혼합되어 열가소성 조성물을 형성할 수 있다. 일반적으로, 성분들은 혼합을 용이하게 하기에 충분히 높은 온도에서 균질한 조성물을 형성하기에 충분히 오랜 시간 동안 혼합한 다음, 수득되는 조성물을 실온으로 냉각하여 열가소성 겔을 형성시킨다. 필요한 경우에는, 과량의 용매를 사용할 수 있고, 이후 승온에서 스트리핑(stripping)을 통해 제거할 수 있다.
- <80> 본 발명의 열가소성 조성물은 이러한 물품을 제조하는 당업자에게 유용한 것으로 공지된 임의의 방법에 따라 물품으로 제작할 수 있다. 이러한 방법에는 주조(molding), 주입(pouring), 압출(extruding) 등이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- <81> 어떠한 이론에 한정되도록 하려는 것은 아니지만, 가교제에 의한 중합체의 가교가 열가소성 조성물을 열경화성 조성물로 변환시키는 작용을 한다는 것은 충분히 이해되는 점이다. 변환된 즉시, 본 발명의 열경화성 조성물은 변형이나 유동 없이 비교적 고온에서 사용될 수 있는 바, 본 발명의 용도 뿐만 아니라 이러한 특성이 유리할 수 있는 다른 겔 용도들에서 바람직한 조성물이 되었다.

**실시예**

- <82> 이하 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니며 이와 같이 해석되어서도 아니 된다. 양은 다른 표시가 없는 한 중량부 또는 중량백분율이다.

<83> 본 발명을 입증하기 위하여 3가지 중합체가 사용된다. 중합체 A는 미국 특허 5,777,039에 기술된 유형이다. 중합체 A는 (S-B)<sub>2</sub>-Y-B<sub>2</sub>이며, 여기서 S는 폴리스티렌 블록이고, B는 1,2-비닐 함량이 55%인 폴리부타디엔 블록이고, Y는 커플링제 잔기이다. 중합체 B와 C는 미국 특허 5,486,574에 기술된 유형이다. 중합체 B는 (S-EB)<sub>2</sub>-Y-(I)<sub>2</sub>이며, 여기서 S는 폴리스티렌 블록이고, EB는 1,2-비닐 함량이 40%인 거의 완전하게 수소첨가된 폴리부타디엔 블록이며, I는 부분 수소첨가된 폴리이소프렌 블록이고, Y는 커플링제 잔기이다. 중합체 C는 (I-S-EB)<sub>2</sub>-Y이고, 여기서 I, S, EB 및 Y는 중합체 B에서와 동일한 것이다. 중합체들의 특성은 표 1에 정리한 바와 같다.

표 1

<84>

	중합체 A	중합체 B	중합체 C
중합체 유형	(S-B) <sub>2</sub> -Y-(B) <sub>2</sub>	(S-EB) <sub>2</sub> -Y-(I) <sub>2</sub>	(I-S-EB) <sub>2</sub> -Y
중량%			
S%	17	18	20
B%	83		
EB%		46	44
I%		36	36
분자량, kg/mol			
S 블록	15	10	10
B 블록	40		
EB 블록		25	21
I 블록		20	18
커플링 효율, %	90	92	84
25%에서의 점도, cps	2000		
20%에서의 점도, cps		570	1300

<85> 본 실시예에 사용된 다른 성분은 다음과 같다:

<86>

성분	공급업체	설명
KRATON G1652	KRATON	S-EB-S 중합체, 30w% 폴리스티렌
Drakeol 7	Penreco	백광유, 40℃에서 11 센티스트로크
Irganox 1010	Ciba	힌더드 페놀형 산화방지제
Irgacure 651	Ciba	벤질디메틸-케탈형 광개시제
Irgacure 819	Ciba	비스 아실 포스핀 옥사이드형 광개시제
SR238	Sartomer	헥산디올 디아크릴레이트 가교제
CD560	Sartomer	알콕시화된 헥산디올 디아크릴레이트 가교제
Expancel DU091/80	Akzo Nobel	팽창성 미소구

<87> 시편 제조 - 겔은 130℃에서 Silverson 로터/고정 혼합기로 혼합했다. 중합체와 산화방지제를 가장 먼저 오일에 넣고 약 1시간 동안 혼합하여 용해시켰다. 그 다음, 광개시제와 디아크릴레이트 단량체 가교제를 첨가하고 검사 시편을 제조하기 전에 5분 동안 더 혼합을 계속했다. 이러한 겔 약 60g을 10x10cm 이형지 보트 안에 주입하여 두께 약 0.6cm의 필름을 제조했다. 또한, 겔 60ml를 폴리프로필렌 컵에 주입하여 직경 약 3.3cm x 높이 4.3cm의 플러그(plug)를 제조했다. 이러한 필름과 플러그를 각 용기에서 분리한 다음, 5개의 8와트 UV 전구(F8T5BL 8 W Black Light)가 장착된 ULTRA-VIOLET PRODUCTS Model CL-1000 조사 유닛으로 30초 내지 10분 중에서 다양한 시간동안 조사했다. 시편 일부는 또한 최고 1주 동안 형광 실내 등에 노출시켰다.

<88> 검사 - 가교 정도를 측정하기 위하여 3가지 검사를 사용했다(모든 검사에 모든 시편이 사용된 것은 아니다).

<89> 가교된 겔 - 이 검사에서는 필름 두께가 0.6cm인 겔 단편을 병 위에 100℃에서 1시간 동안 매달아 둔 다음, 병의 바닥으로 흘러내리는 겔의 분획을 측정했다. 먼저, 8.8 x 1.3 cm 스트립을 목재 압철자 사이에서 압착한 뒤, 병 위에 매달았다. 이후에는, 검사를 변경하여 5 메시(mesh) 체에 2.5cm 직경의 원반형 필름을 놓고, 이것을 병의 상부에 배치했다. 겔이 가교되지 않았을 때, 겔의 거의 100%가 용융하여 병 안으로 떨어졌다(가교된 겔 =

0%). 겔이 그 두께 전체를 통해 경화되었을 때에는 겔의 용융이 일어나지 않았다(가교된 겔 = 100%). 특히 IRGACURE 651의 사용 시, 일부 겔은 경화 구배를 일으킨 것으로 관찰되었는데, 즉 UV 램프의 대향 면은 단단하게 경화된 반면 그 이면은 경화되지 않았다.

<90> 톨루엔 중의 겔 - 이 검사에서는 0.6cm 두께의 겔 필름 단편을 톨루엔에 하룻밤 동안 침지시킨 후, 겔의 외관을 정성분석으로 평가했다. 시편이 전혀 가교되지 않은 경우에는 톨루엔에 어떠한 겔도 존재하지 않을 것이다. 시편이 잘 경화되었다면 톨루엔에 의해 팽윤된 겔은 양호한 하면상의 부드러운 외관을 가질 것이다. 겔이 경화 구배를 갖고 있다면, 팽윤된 겔은 램프를 대향하고 있는 면이 단단하게 경화되어 약간만 팽윤할 수 있는 반면, 그 이면은 약간만이 경화되어 많이 팽윤할 수 있기 때문에 말리지게 될 것이다.

<91> 플러그 변형 - 본 검사에서는 3.3cm 직경의 플러그를 광조사되지 않은 말단이 위를 향하도록 비이커에 넣고, 이 비이커를 70℃에서 1시간 동안 오븐에 방치한 후, 플러그의 변형을 심한 용융, 약한 용융 또는 무 용융으로 분류했다. 겔이 경화되지 않은 경우에는 플러그는 용융하여 비이커의 바닥에 평평하게 흘러내렸다. 때로, 플러그가 심하게 흐르지만 완전히 용융되지 않은 경우에는 심한 변형을 나타냈다. 또 다른 경우에는 플러그가 단지 중간 둘레만이 약간 뚱뚱해진 약한 변형을 나타냈다. 겔이 충분히 경화된 경우에는 플러그가 전혀 변형되지 않아서, 변형 등급이 무 용융으로 분류되었다.

<92> **실시예 A, B 및 1 내지 4**

<93> 표 2는 중합체 A의 가교 행동을 보여준다. 시편 A와 B는 본 발명에 속하지 않는 것이다. 광개시제 또는 아크릴 단량체를 함유하지 않는 시편 A는 최고 10분 동안 광 조사 시 가교하지 않으며, 따라서 100℃에서 쉽게 용융하여 병 바닥에 자발적으로 편평해지며, 톨루엔에 침지시킨 경우에도 용해된다. 시편 B는 UV선에 노출 시 약간 가교하지만, 가교된 겔 함량은 낮았다. 시편 1 내지 4는 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 시편 1 내지 4는 광개시제와 아크릴 단량체를 모두 함유하는 조성물이 가교하여 겔의 절반 이상이 가교된 겔 함량 검사에서 용융되지 않았음을 보여준다.

**표 2**

조성, w%	A	B	1	2	3	4
Drakeol 7	79.9	77.9	76.9	75.4	72.9	77.9
Polymer A	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgacure 651		2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
Sartomer SR238			1.0	2.5	5.0	1.0
다음 시간 동안 광조사 후의 가교된 겔, %						
2분		7	31	36	32	42
5분	8	27	41	42	42	59
10분	10	27	54	52	53	65
다음 시간 동안 광조사 후의 톨루엔 중의 겔						
2분		편평	편평	말려짐	말려짐	편평
5분	무 용융	편평	약간 말려짐	말려짐	말려짐	약간 말려짐
10분	무 용융	편평	약간 말려짐	말려짐	말려짐	약간 말려짐

<95> **실시예 5 내지 9**

<96> 표 3의 결과는 IRGACURE 819가 광개시제로서 IRGACURE 651보다 훨씬 더 효과적임을 보여준다. 시편 5 내지 8의 가교된 겔 함량은 매우 높고, 플러그 변형은 매우 미약하거나 전혀 일어나지 않았다. 시편 9의 가교된 겔 함량은 낮고, 플러그 변형은 약간 일어나서, 0.1중량%의 IRGACURE 819가 겔의 가교에 필요한 대략적인 최소량을 보여준다.

표 3

<97>

조성, w%	5	6	7	8	9
Drakeol 7	76.9	77.9	78.4	78.7	78.8
중합체 A	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1
Sartomer SR238	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
다음 시간 동안 광조사 후의 가교된 겔, %					
0.5분	96	100	95	-	51
1분	92	95	99	-	33
2분	92	96	99	89	51
다음 시간 동안 광 조사 후의 톨루엔 중의 겔					
0.5분	편평	편평	2층	양호	성긴 상태
1분	편평	편평	2층	양호	얇아짐
2분	편평	편평	2층	양호	얇아짐
다음 시간 동안 광조사 후의 플러그 변형					
0.5분	극히 미약	무	무	무	미약
1분	극히 미약	극히 미약	무	무	미약
2분	극히 미약	무	무	무	미약

<98>

실시예 10 내지 12

<99>

표 3의 시편 7 내지 9에 대한 결과와 표 4의 시편 10 내지 12에 대한 결과를 비교해 보면, 헥산 디올 디아크릴레이트인 Sartomer SR238의 성능이 알콕시화된 헥산 디올 디아크릴레이트인 Sartomer CD560의 성능과 매우 유사하다는 것을 볼 수 있다.

표 4

<100>

조성, w%	10	11	12
Drakeol 7	78.4	78.7	78.8
중합체 A	20.0	20.0	20.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819	0.5	0.2	0.1
Sartomer CD560	1.0	1.0	1.0
다음 시간 동안 광조사 후의 가교된 겔, %			
0.5분	98	97	50
1분	97	98	29
2분	97	97	96
다음 시간 동안 광조사 후의 톨루엔 중의 겔			
0.5분	편평	-	성기어짐
1분	편평	2층	얇아짐
2분	편평	2층	얇아짐
다음 시간 동안 광조사 후의 플러그 변형			
0.5분	무	무	무
1분	무	무	무
2분	무	무	무

<101>

실시예 13 내지 16

<102>

표 5의 결과는 부분 수소첨가된 중합체의 효과를 보여준다. 이 결과들은 오일 겔 중의 10중량 또는 20중량%의

두 중합체가 충분히 가교되어 높은 가교된 겔 함량을 제공하고 툴루엔에서 팽윤 시 양호한 겔 구조를 나타낸다는 것을 보여준다.

표 5

<103>

조성, w%	13	14	15	16
Drakeol 7	84.4	74.4	84.4	74.4
중합체 B	10.0	20.0		
중합체 C			10.0	20.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819	0.5	0.5	0.5	0.5
Sartomer SR238	5.0	5.0	5.0	5.0
다음 시간 동안 광조사 후 가교된 겔, %				
0.5분	74	60	97	100
1분	74	71	99	100
2분	74	73	100	100
다음 시간 동안 광 조사 후 툴루엔 중의 겔				
0.5분	양호	양호	양호	양호
1분	양호	양호	양호	양호
2분	양호	양호	양호	양호

<104>

실시예 17 내지 19

<105>

표 6은 부분 수소첨가된 중합체를 주성분으로 한 겔에서 IRGACURE 819 농도의 효과를 보여준다. 이 결과들은 시편 17 내지 19가 모두 충분히 가교되어, 가교된 겔 함량이 높고 툴루엔에서 팽윤 시 겔 구조가 양호하다는 것을 보여준다. 광개시제 농도가 감소되면 플러그 변형은 약간 증가한다.

표 6

<106>

조성, w%	17	18	19
Drakeol 7	73.9	74.4	74.7
중합체 C	20.0	20.0	20.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819	1.0	0.5	0.2
Sartomer SR238	5.0	5.0	5.0
다음 시간 동안 광조사 후의 가교된 겔, %			
0.5분	100	100	49
1분	100	100	80
2분	100	100	98
다음 시간 동안 광조사 후의 툴루엔 중의 겔			
0.5분	양호	양호	양호
1분	양호	양호	양호
2분	양호	양호	양호
다음 시간 동안 광조사 후의 플러그 변형			
0.5분	무	극히 미약	미약
1분	무	극히 미약	미약
2분	무	극히 미약	미약

<107>

실시예 20 내지 24

<108>

표 7은 팽창성 미소구를 사용하여 저밀도 오일 겔을 제조하는데 있어서 오일 겔을 UV 경화시키는 것의 중요성을 보여준다. 이들 겔은 중합체와 산화방지제를 오일에 넣고 Silverson 혼합기를 사용하여 130℃에서 약 1시간 동

안 혼합하여 제조했다. 팽창성 미소구를 첨가하고 약 5분 동안 혼합했다. 그 다음, 가교제와 광개시제를 첨가하고 검사 시편을 제조하기 전에 5분간 더 혼합했다. 팽창성 미소구는 이의외피가 연화하여 팽창하는 온도 이하의 온도(본 실시예에서는 약 165℃)에서 겔에 혼합하는 것이 중요하다. 본 실시예에서는 조성물을 130℃의 혼합기에서 뜨거운 상태로 주형에 주입하여 두께가 약 12.5mm인 필름을 만들었다. 이러한 겔을 UV-A 램프에 5분 동안 노출시켰다. 그 다음, 미소구를 팽창시키기 위하여 175℃에서 15분 동안 가열했다. 가열 전과 후에 두께를 측정하고 두께 증가율을 계산했다.

<109> 표 7의 결과는 미가교된 겔인 시편 20이 미소구의 팽창을 위해 175℃로 가열했을 때 간단하게 용융됨을 보여준다. 시편 21은 지나치게 단단하게 경화되어 미소구 팽창 시 두 부분으로 분열되었다. 시편 22에서는 UV 경화를 일으키지 않는 KRATON G1652와 UV 경화를 일으키는 중합체 A의 50/50 배합물을 사용하여 경화 정도를 제한했다. 그 결과, 가열로 미소구를 팽창시켰을 때 겔이 27% 정도 팽창하는 것으로 나타났다. 미반응성/반응성 중합체 75/25 배합물을 사용하는 시편 23은 충분히 경화하지 않아서 175℃로 가열했을 때 용융되었다. 시편 24는 가열 시 중합체 C를 보유한 겔이 20%까지 팽창했음을 보여준다.

표 7

조성, w%	20	21	22	23	24
Drakeol 7	82.7	82.7	82.7	82.7	82.4
KRATON G1652	15.0		7.5	12.0	
중합체 A		15.0	7.5	3.0	
중합체 C					15.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819		0.2	0.2	0.2	0.5
Sartomer SR238		1.0	1.0	1.0	1.0
Expancel DU091/80	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
높이 증가율%	용융됨	파쇄	27	용융됨	20

<111> 실시예 25 내지 27

<112> 표 8은 팽창성 미소구의 농도가 더 높은 UV 경화된 오일 겔을 보여준다. 이들 겔은 검사 시편을 직경이 3.3cm, 플러그 높이 3cm로 제조한 것을 제외하고는 실시예 20 내지 24에서와 동일하게 제조했다. 플러그는 형광 실내 등에 1주일 동안 노출시켜 경화시켰다. 경화된 겔은 165℃로 30분 동안 가열하여 미소구를 팽창시켰다. 팽창 시, 플러그는 형태를 유지하지만 크기는 더 커졌다. 이러한 플러그로부터 입방체를 잘라, 그 크기와 중량을 측정 후, 밀도를 계산했다.

<113> 미팽창 겔에서 계산된 밀도는 약 0.86gm/cc였다. 표 8의 결과는 팽창된 겔의 밀도가 약 40% 감소되었음을 보여준다.

표 8

조성, w%	25	26	27
Drakeol 7	86.2	86.2	76.2
KRATON G1652	6.7	5.0	10.0
중합체 A	3.3	5.0	10.0
Irganox 1010	0.1	0.1	0.1
Irgacure 819	0.2	0.2	0.2
Sartomer SR238	0.5	0.5	0.5
Expancel DU091/80	3.0	3.0	3.0
밀도, gm/cc	0.54	0.56	0.48