



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월22일
(11) 등록번호 10-2502943
(24) 등록일자 2023년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/02 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/023 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2019-7027296
(22) 출원일자(국제) 2018년02월19일
심사청구일자 2020년11월10일
(85) 번역문제출일자 2019년09월18일
(65) 공개번호 10-2019-0116463
(43) 공개일자 2019년10월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/054004
(87) 국제공개번호 WO 2018/153808
국제공개일자 2018년08월30일
(30) 우선권주장
17157206.8 2017년02월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110025847 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
이네오스 스티롤루션 그룹 게엠베하
독일 60325 프랑크푸르트 마인츠 란트슈트라쎄 50
(72) 발명자
베어스비벨, 미키엘
벨기에, 메헬렌 2800 슈테비 9
니스너, 노베르트
독일, 67159 프리텔사임, 임 하크 17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
성낙훈

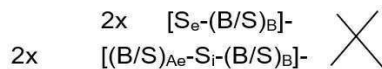
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한정석

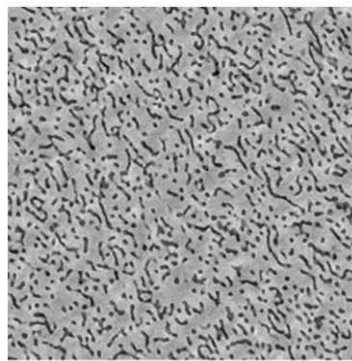
(54) 발명의 명칭 고유한 비-블로킹 수축 필름

(57) 요약

강성 및 강한 인성 별-모양 스티렌 부타디엔 블록-코폴리머 A1 및 A2를 포함하는 폴리머 조성물이 수축 필름을 제조하기 위해서 사용될 수 있다. 블록 코폴리머 A2는 바람직하게는 경질 블록 S_e 및 S_i, 경질 랜덤 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}, 커플링제 X에 의해서 커플링된 연질 랜덤 코폴리머 블록 (B/S)_B를 갖는 하기 구조를 갖는다:



대표도 - 도2



100.000 :1

200 nm

(52) CPC특허분류

C08L 53/02 (2013.01)
C08F 2500/12 (2013.01)
C08J 2300/206 (2013.01)
C08J 2353/02 (2013.01)
C08J 2400/206 (2013.01)
C08J 2453/02 (2013.01)
C08L 2205/025 (2013.01)

(72) 발명자

바그너, 다니엘

독일, 67098 바트 뒤어카임, 임 뢰리흐 67

슈스터, 미하엘

독일, 67167 에어폴자임, 포르투기세링 16

베어린텐, 기어트

벨기에, 스테켄 9190 스테노벤스트라트 32

반-덴-보셰, 바르트

벨기에, 보르넨 2880 마이케베어스트라트 15

크놀, 콘라트

독일, 68199 만하임, 탄헤우세링 71

(56) 선행기술조사문헌

US05972519 A
KR1020140001916 A
KR1020140037187 A
JP09500622 A
JP2005054118 A

명세서

청구범위

청구항 1

성분(a), 성분(b) 및 성분(c)를 포함하되,

a) 45 내지 100 중량%의 성분 a)로서,

a1) 내부 블록 $(B/S)_{Ai}$ 에 의해서 (다작용성 커플링제를 통해 서로) 연결된, 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조된 단일 코폴리머 블록 $(B/S)_{Ai}$ 으로 이루어지고 40 내지 90℃ 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 갖는 두 개의 짧은 분지, 및

구조 $S_t-[(B/S)_A]_n-(B/S)_{Ai}$ 또는 $[(B/S)_A]_n-(B/S)_{Ai}$ 의 두 개의 긴 분지를 갖는 20 내지 80 중량%의 적어도 하나의 별-모양 블록 코폴리머 A1과,

a2) 블록 $(B/S)_B$ 에 의해서 (다작용성 커플링제를 통해서 서로) 연결된, 구조 $S_e-(B/S)_B$ 의 두 개의 짧은 분지 및 구조 $(B/S)_{Ae}-S_i-(B/S)_B$ 의 두 개의 긴 분지를 갖는 80 내지 20 중량%의 적어도 하나의 별-모양 블록 코폴리머 A2,

로 이루어진 45 내지 100 중량%의 성분 a);

b) 블록 코폴리머 A1 및 A2가 아닌 0 내지 55 중량%의 적어도 하나의 추가 열가소성 폴리머 TP; 및

c) 0 내지 5 중량%의 적어도 하나의 첨가제 또는 가공 조제;

를 포함하는 폴리머 조성물로서,

상기 성분 a1)에서, 블록 S_t 는 95 내지 100 중량%의 비닐방향족 모노머 및 0 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고; 블록 $[(B/S)_A]_n$ 은 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 각각 제조되고 40 내지 90℃ 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 갖는 하나 이상의 상이하거나 동일한 코폴리머 블록 $(B/S)_A$ 로 이루어지고; n은 적어도 1의 정수이고, 블록 $(B/S)_{Ai}$ 는 상기 정의된 바와 같고, 여기에서, 블록 $(B/S)_{Ai}$ 는 5000 내지 15000 g/mol 범위의 수평균 몰 질량 M_n 을 가지며 전체 블록 $[(B/S)_A]_n$ 은 50000 내지 150000 g/mol의 수평균 몰 질량 M_n 을 갖고;

상기 성분 a2)에서, 폴리머 블록 S_e 및 S_i 는 동일하고; 폴리머 블록 S_e 및 S_i 는 95 내지 100 중량%의 비닐방향족 모노머와 0 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고; 코폴리머 블록 $(B/S)_{Ae}$ 는 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고, 40 내지 90℃ 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 가지며; 호모-또는 코폴리머 블록 $(B/S)_B$ 는 0 내지 25 중량%의 비닐방향족 모노머와 100 내지 75 중량%의 디엔으로부터 제조되고, -90℃ 내지 -60℃ 범위의 유리 전이 온도 T_{gB} 를 가지며;

성분 (a)와, 성분 (b) 및/또는 성분 (c)의 전체 양이 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 100 중량%이고, 유리 전이 온도 T_g 가 DIN EN ISO 11357-2:2014-07를 기반으로 하여 DSC에 의해서 측정되는,

폴리머 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

성분 a)가 a1) 25 내지 50 중량%의 블록 코폴리머 A1 및 a2) 50 내지 75 중량%의 블록 코폴리머 A2로 이루어진 폴리머 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A2가 8 내지 15 g/10 min의 범위의 용융 질량 흐름 지수(ISO 1133-1:2011에 따라 220℃ 및 5 kg 부하에서 폴리머 용융물에 대해서 측정됨)를 갖는 폴리머 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A2의 모든 블록 (B/S)_B(= 연질 상)의 전체의 비율이 30 내지 37 중량%인 폴리머 조성물.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A2의 블록 (B/S)_B이 1 내지 25 중량%의 비닐방향족 모노머와 99 내지 75 중량%의 디엔으로부터 제조된 코폴리머 블록인 폴리머 조성물.

청구항 6

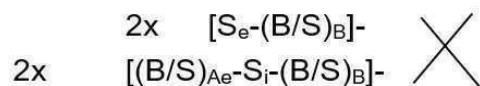
청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A2에서, 블록 (B/S)_B의 수평균 몰 질량 Mn이 5000 내지 50000 g/mol이고; 블록 (B/S)_{Ae}의 Mn이 30000 내지 100000 g/mol이고; 폴리머 블록 S_e 또는 S_i의 Mn이 5000 내지 30000 g/mol의 범위에 있는 폴리머 조성물.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

별-모양 블록 코폴리머 A2가 하기 구조를 갖는 폴리머 조성물:



상기 구조에서, S_e, S_i, (B/S)_{Ae} 및 (B/S)_B는 상기 정의된 바와 같고, X는 다작용성 커플링제와의 리빙 음이온성 폴리머 사슬 말단인 (B/S)_B 블록의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심이다.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A1 및 A2의 코폴리머 블록 (B/S)_A, (B/S)_{Ai}, (B/S)_{Ae} 및 (B/S)_B가 랜덤 분포를 갖는 중합된 비닐방향족 모노머 및 디엔으로 구성되는 폴리머 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A1의 블록 S_i의 수-평균 몰 질량 Mn이 3000 내지 8000 g/mol의 범위에 있는 폴리머 조성물.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A1의 블록 [(B/S)_A]_n이 2 내지 10개의 상이한 코폴리머 블록 (B/S)_A로 이루어지고, 여기에서, 블록 (B/S)_A가 이들의 몰 질량 및/또는 이들의 비닐방향족/디엔 비율에서 상이한 폴리머 조성물.

청구항 11

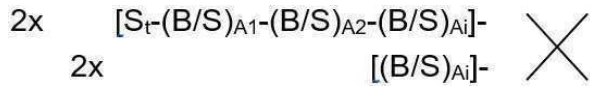
청구항 1 또는 2에 있어서,

블록 코폴리머 A1의 코폴리머 블록 (B/S)_A 및/또는 (B/S)_{Ai}가 85 내지 93 중량%의 비닐방향족 모노머와 7 내지 15 중량%의 디엔으로부터 제조되는 폴리머 조성물.

청구항 12

청구항 1 또는 2에 있어서,

별-모양 블록 코폴리머 A1이 하기 구조를 갖는 폴리머 조성물:



상기 구조에서, S_t 및 (B/S)_{Ai}는 상기 정의된 바와 같고, (B/S)_{A1} 및 (B/S)_{A2}는 상기 정의된 바와 같은 두 개의 상이한 코폴리머 블록 (B/S)_A이고, X는 다작용성 커플링제와의 리빙 음이온성 폴리머 사슬의 말단인 (B/S)_{Ai} 블록의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심이다.

청구항 13

청구항 1 또는 2에 따른 폴리머 조성물의 제조 방법으로서, 160℃ 내지 300℃의 범위의 온도에서 혼합 장치에 의해서 성분 a) 및 임의의 성분 b) 및/또는 성분 c)를 용융 혼합하는 단계를 포함하는 제조 방법.

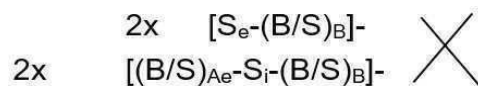
청구항 14

청구항 1 또는 2에 따른 폴리머 조성물로부터 생산된 수축 필름.

청구항 15

청구항 1에 따른 별-모양 블록 코폴리머 A2로서,

별-모양 블록 코폴리머 A2가 하기 구조를 갖는 별-모양 블록 코폴리머 A2:



상기 구조에서, S_e, S_i, (B/S)_{Ae} 및 (B/S)_B는 상기 정의된 바와 같고, X는 다작용성 커플링제와의 리빙 음이온성 폴리머 사슬 말단인 (B/S)_B 블록의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심이고,

블록 코폴리머 A2의 모든 블록 (B/S)_B (= 연결 상)의 전체 비율이 31 내지 35 중량%이다.

청구항 16

청구항 15에 따른 블록 코폴리머 A2의 제조 방법으로서,

a) 두개의 배치에 개시제의 첨가,

a1) (B/S)_{Ae} 블록의 제조에 사용되는 모노머에 개시제가 첨가되는 첫 번째 개시 공정,

b) 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 제조를 위해서 사용된 디엔과 임의의 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 후의 커플링 단계, 및

c) 블록 S_i 및 S_e의 제조를 위해서 사용된 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 전에 위치된 두 번째 개시 공정을 포함하고,

첫 번째 및 두 번째 개시에 사용된 개시제의 몰 비율이 0.9 : 1 내지 1.5 : 1인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수축 필름을 위한 스티렌 부타디엔 블록-코폴리머(SBC)를 포함하는 폴리머 조성물, 상기 폴리머 조성물에 사용될 수 있는 SBC 블록 코폴리머, 및 수축 필름 및 다층 필름의 생산을 위한 상기 폴리머 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 강성 및 강한 인성 SBC 폴리머 및 폴리머 조성물이 공지되어 있다. 미국특허 US 3,639,517호 및 US 4,091,053호는 비닐방향족 모노머로부터 제조된 비-엘라스토머성 폴리머 블록 A, 및 디엔으로부터 제조된 엘라스토머성 폴리머 블록 B를 포함하는 구조 $(A-B)_{\geq 3}Y$ 의 방사상 블록 코폴리머를 개시하고 있다. 방사상 블록 코폴리머는 짧은 분지 A_2-B 및 긴 분지 A_1-A_2-B 를 지니고 있다. 중합 동안에, 비닐방향족 모노머 및 개시제는, 디엔의 첨가 및 중합 및 다작용성 커플링제 Y와의 커플링 전에, 두 분획으로 2회 첨가된다.

[0003] US 6,521,712호는 균형을 이룬 인성(toughness)/강성(stiffness) 비율을 갖는 유리-투명(glass-clear) 선형 및 별-모양 SBC-블록 코폴리머, 및 범용 폴리스티렌(general purpose polystyrene: GPPS)과의 배합물을 제안하고 있다. 선형 SBC-블록 코폴리머는 구조 $(I) S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_2$ 를 지니며, 별-모양 SBC-블록 코폴리머는 구조 $Sa-Sb-(B/S)_1-[(B/S)_2]_x-[(B/S)_3]_y$ 또는 $Sa-Sb-(B/S)_1-[(B/S)_2]_x-[(B/S)_3]_y-Sc$ 의 하나의 긴 분지(branch) 및 구조 $Sb-(B/S)_1-[(B/S)_2]_x-[(B/S)_3]_y$ 또는 $Sb-(B/S)_1-[(B/S)_2]_x-[(B/S)_3]_y-Sc$ 의 짧은 분지들을 지니며, 여기서, Sa는 긴 비닐방향족 블록이고, Sb는 짧은 비닐방향족 블록이며, Sc는 매우 짧은 비닐방향족 블록이고, x, y는 0, 1이고, $(B/S)_1$, $(B/S)_2$ 등은 디엔과 상이한 상대적인 비율의 비닐 방향족 모노머를 갖는 비닐방향족 모노머로부터 제조된 랜덤 연결 블록이다. 바람직하게는, 블록 $(B/S)_1$ 내의 디엔에 대한 비닐 방향족 모노머의 몰 비율 S/B는 0.5 내지 2이고, 블록 $(B/S)_2$ 내의 디엔에 대한 비닐 방향족 모노머의 몰 비율 S/B는 0.5 미만이다.

[0004] US 2005/0009990호는 높은 인성을 높은 강성과 함께 지니는 혼합물로서, 구조 (I) $S_1-B_1-S_2$ 및 구조 (II) $S_3-B_2-S_4$ 의 선형 스티렌-부타디엔 블록 코폴리머를 포함하는 혼합물을 개시하고 있으며, 여기서, S_1 은 긴 비닐방향족 블록이고, S_2 , S_3 및 S_4 의 각각은 짧은 비닐방향족 블록이고, 각각의 B_1 및 B_2 은 디엔 블록 또는 디엔-비닐방향족 코폴리머 블록이다. 혼합물은 광학 매체를 위해서 사용된다.

[0005] US 2011/098401호는 높은 수축 특성 및 높은 강성/강도(strength)를 지닌 열-수축성 필름을 얻도록 가공될 수 있는 스티렌-부타디엔 블록 코폴리머 A 및 B의 혼합물을 기재하고 있다. 바람직하게는, SBC 코폴리머 A는 구조 $S-(B/S)_A-S$ 를 갖거나 단일 코폴리머 블록 $(B/S)_A$ 이고, 여기서, $(B/S)_A$ 는 65 내지 95 중량%의 비닐 방향족 모노머 및 5 내지 35 중량%의 디엔으로 구성된 랜덤 코폴리머 경질 블록이고, S는 비닐방향족 폴리머 경질 블록이다.

[0006] 바람직하게는, SBC 블록 코폴리머 B는 연결 블록 $(B/S)_B$ 또는 $(B/S)_B-S_s$ 에 의해서 연결된 구조 $S_e-(B/S)_B$ 또는 $S_e-(B/S)_B-S_s$ 의 짧은 분지와 구조 $(B/S)_A-S_i-(B/S)_B$ 또는 $(B/S)_A-S_i-(B/S)_B-S_s$ 의 긴 분지를 갖는 별-모양이고(US 2011/098401 A1), 여기서, $(B/S)_B$ 는 20 내지 60 중량%의 비닐방향족 모노머 및 80 내지 40 중량%의 디엔으로 구성된 랜덤 코폴리머 블록이고, S_e , S_i 는 긴 비닐방향족 폴리머 블록이고, S_s 는 짧은 비닐방향족 폴리머 블록이다. 모든 예는 하나의 긴 분지와 3개의 짧은 분지를 갖는 비대칭적인 별-모양 블록 코폴리머 B를 나타낸다.

[0007] 상기 언급된 종래 기술에 따라서 SBC 폴리머 또는 폴리머 조성물로부터 생산된 수축 필름은 생산 공정 동안에 롤 상으로 감길때 들러붙는 경향이 있다. 이는 다양한 기술적 문제를 야기시킬 수 있다.

[0008] 수축 필름의 생산을 위해서, 흔히, 임의로 범용 폴리스티렌과 함께, 강한 인성 SBC 성분 및 강성 SBC 성분의 혼합물이 배합되고 필름으로 압출된다. 다음 온라인 단계에서, 필름은 고온 공기에 의해서 가열되고, 압출 방향에 직각(반대방향)으로 5 내지 6배까지 스트레칭된다. 마지막으로, 가장자리가 절단되고, 필름이 큰 물에 감긴다. 그 후에, 필름은 더 작은 물로 절단되고 인쇄된다. 마지막으로, 인쇄된 필름은 라벨의 치수로 절단되고, 접착제 처리되고, 용기(예, 병)의 둘레에서 수축된다.

[0009] 종래 기술에 따른 재료는 흔히, 그것이 물에 감길 때에, 스트레칭된 필름의 증가된 블로킹(blocking)을 나타냈다. 일부의 경우에, 몇 일 후에 물을 푸는 것이 불가능하기도 하였다. 매우 많은 양(1 내지 3 중량%까지)의 블로킹 방지제(anti-blocking agent)(예, HIPS, 지방산 유도체)가 감긴 필름을 가공 가능하게 하기 위해서 포몰레이션(formulation)에 요구되었다. 이들 첨가제는 후에 매우 부정적인 방식(무극성 영역으로 인한 인쇄되지 않은 점들)으로 필름의 인쇄성에 영향을 주었다(무극성 영역으로 인한 인쇄되지 않은 점들). 또한, 높은 HIPS 함량은 탁도를 증가시키고 광택을 감소시켰다(광학 특성).

발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은 우수한 기계적 특성 및 생산 공정 동안에 물 상으로 감길 때의 감소된 중간 점착성을 갖는 수축 필름의 생산에 적합하고 블로킹 방지 첨가제의 필요를 없애거나 적어도 감소시키는 스티렌 부타디엔 블록-코폴리머(SBC)를 기반으로 하는 재료를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 한 양태는 성분(a), 성분(b) 및 성분(c)를 포함하되(또는 이로 이루어지되),

[0012] a) 45 내지 100 중량%의 성분 a)로서,

[0013] a1) 내부 블록 $(B/S)_{Ai}$ 에 의해서 (커플링제를 통해서 서로) 연결된, 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조된 단일 코폴리머 블록 $(B/S)_{Ai}$ 으로 이루어지고 40 내지 90°C 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 갖는 두 개의 짧은 분지, 및

[0014] 구조 $S_i-[(B/S)_A]_n-(B/S)_{Ai}$ 또는 $[(B/S)_A]_n-(B/S)_{Ai}$ 의 두 개의 긴 분지를 갖는 20 내지 80 중량%의 적어도 하나의 별-모양 블록 코폴리머 A1과,

[0015] a2) 블록 $(B/S)_B$ 에 의해서 (커플링제를 통해서 서로) 연결된, 구조 $S_e-(B/S)_B$ 의 두 개의 짧은 분지 및 구조 $(B/S)_{Ae}-S_i-(B/S)_B$ 의 두 개의 긴 분지를 (본질적으로) 갖는 80 내지 20 중량%의 적어도 하나의 별-모양 블록 코폴리머 A2,

[0016] 로 이루어진 45 내지 100 중량%의 성분 a);

[0017] b) 블록 코폴리머 A1 및 A2가 아닌 0 내지 55 중량%의 적어도 하나의 추가 열가소성 폴리머 TP; 및

[0018] c) 0 내지 5 중량%의 적어도 하나의 첨가제 또는 가공 조제;

[0019] 를 포함하는 (또는 이로 이루어진) 폴리머 조성물로서,

[0020] 상기 성분 a1)에서, 블록 S_i 는 95 내지 100 중량%의 비닐방향족 모노머 및 0 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고; 블록 $[(B/S)_A]_n$ 은 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 각각 제조되고 40 내지 90°C 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 갖는 하나 이상의 상이하거나 동일한 코폴리머 블록 $(B/S)_A$ 으로 이루어지고; n 은 적어도 1의 정수이고, 바람직하게는 $n = 2$ 내지 10, 더욱 바람직하게는 $n = 2$ 또는 3, 가장 바람직하게는 $n = 2$ 이고, 블록 $(B/S)_{Ai}$ 는 상기 정의된 바와 같고, 여기에서, 블록 $(B/S)_{Ai}$ 는 5000 내지 15000 g/mol 범위의 수평균 몰 질량 M_n 을 가지며 전체 블록 $[(B/S)_A]_n$ 은 50000 내지 150000 g/mol의 수평균 몰 질량 M_n 을 갖고;

[0021] 상기 성분 a2)에서, 폴리머 블록 S_e 및 S_i 는 동일하고; (경질) 폴리머 블록 S_e 및 S_i 는 95 내지 100 중량%의 비닐방향족 모노머와 0 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고; 코폴리머 블록 $(B/S)_{Ae}$ 는 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고, 40 내지 90°C 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 를 가지며; 호모- 또는 코폴리머 블록 $(B/S)_B$ 는 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%의 비닐방향족 모

노머와 100 내지 75 중량%, 바람직하게는 99 내지 75 중량%의 디엔으로부터 제조되고, -90°C 내지 -60°C 범위의 유리 전이 온도 T_{g} 를 가지며;

[0022] 성분(a) 및, 적절한 경우, 성분 (b) 및/또는 성분 (c)의 전체 양이, 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 100 중량%인,

[0023] 폴리머 조성물이다.

[0024] 유리 전이 온도 T_{g} 는 DIN EN ISO 11357-2:2014-07을 기반으로 하여 DSC에 의해서 측정된다. 평가는 20 K/min의 가열 속도로 180°C 로부터 신속하게 냉각시킨 후에 2번째 가열 사이클을 갖는다.

[0025] 본 발명의 문맥에서, 평균 몰 질량 M_n 은 ISO 16014-3:2012 (폴리스티렌 표준에 대한 상대적인 보정 방법에 의한 낮은 $T < 60^{\circ}\text{C}$ 크기 배제)에 따른 GPC에 의해서 측정된다. 중량%는 중량 백분율을 의미한다.

[0026] 성분 a1) 및 성분 a2)의 전체 양은 성분 (a)를 기준으로 하여 100 중량%이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 맥락에서, "디엔"은 켄주게이트드 디엔(conjugated diene)을 의미한다. "부타디엔"은 1,3-부타디엔을 의미한다.

[0028] 본 발명에 따른 폴리머 조성물에서, 임의 성분(b) 또는 성분(c)가 존재하면, 각각의 성분의 최소 분율은 통상적으로 0.05 중량%이다.

[0029] 블로킹 방지제가 성분 (c)로서 존재하면, 이의 최소량은, 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 1 중량% 미만이다.

[0030] 성분 (a)

[0031] 성분 a)는 바람직하게는 a1) 25 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 48 중량%, 가장 바람직하게는 35 내지 45 중량%의 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 블록 코폴리머 A1와 a2) 50 내지 75 중량%, 더욱 바람직하게는 52 내지 70 중량%, 가장 바람직하게는 55 내지 65 중량%의 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 블록 코폴리머 A2로 이루어진다.

[0032] 블록 코폴리머 A1

[0033] 블록 코폴리머 A1은 일반적으로는 강성 재료이다. 바람직하게는, 코폴리머 블록 $(B/S)_{A1}$ 의 수-평균 몰 질량 M_n 은 8000 내지 13000 g/mol의 범위에 있다. 바람직하게는, 전체 블록 $[(B/S)_A]_n$ 의 수-평균 몰 질량 M_n 은 70000 내지 150000 g/mol, 더욱 바람직하게는 80000 내지 150000 g/mol, 가장 바람직하게는 90000 내지 145000 g/mol의 범위에 있다. 바람직하게는, 블록 S_t 의 수-평균 몰 질량 M_n 은 3000 내지 10000, 더욱 바람직하게는 4000 내지 8000 g/mol의 범위에 있다.

[0034] 블록 $[(B/S)_A]_n$ 은 n 개, 각각 하나 이상, 바람직하게는 2 내지 10, 더욱 바람직하게는 2 또는 3, 가장 바람직하게는 두 개의 상이하거나 동일한 코폴리머 블록 $(B/S)_A$ 로 이루어지고, 여기에서, 블록 $(B/S)_A$ 는 이들의 몰 질량 및/또는 이들의 비닐방향족/디엔 비율에서 상이할 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 블록 $[(B/S)_A]_n$ 는 구조 $(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A3}$ 또는 더욱 바람직하게는 $(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}$ 를 갖는다. 상기 구조에서, 비닐방향족/디엔 비율은 개별적인 블록 B/S에서 상이할 수 있다. 따라서, 긴 분지는 바람직하게는 구조 $S_t-(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A3}-(B/S)_{A1}$ 또는 $(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A3}-(B/S)_{A1}$ 또는 더욱 바람직하게는 $(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A1}$ 또는 특히 바람직하게는 $S_t-(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A1}$ 를 갖는다.

[0036] 일 구체예에 따르면, 외부 블록 $(B/S)_{A1}$ 은 블록 $(B/S)_{A2}$ 보다 더 큰 수평균 몰 질량 M_n 을 갖는다.

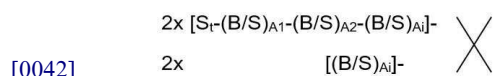
[0037] 서로 독립적으로, 코폴리머 블록 $(B/S)_A$, 및 $(B/S)_{A1}$ 은 85 내지 93 중량%의 비닐방향족 모노머, 특히 스티렌과 7 내지 15 중량%의 디엔, 특히 이소프렌 또는 부타디엔로부터 제조되는 것이 바람직하다. 부타디엔이 특히 바람직하다. 코폴리머 블록 $(B/S)_A$ 및 $(B/S)_{A1}$ 의 유리 전이 온도는 바람직하게는 50 내지 80°C , 특히 바람직하게는 60 내지 75°C 의 범위에 있다.

[0038] 특히 적합한 블록 코폴리머 A1은, 전체 블록 코폴리머를 기준으로 하여, 각각 86 내지 94 중량%, 바람직하게는 88 내지 92 중량%의 비닐방향족 모노머, 특히 스티렌과 6 내지 14 중량%, 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 디엔, 특히 부타디엔으로부터 제조된다.

[0039] 랜덤 분포를 갖는 중합된 비닐방향족 모노머와 디엔으로 구성된 코폴리머 블록 (B/S)_A 및 (B/S)_{Ai}를 포함하는(또는 이로 이루어진) 블록 코폴리머 A1가 바람직하다. 이들은, 예를 들어, 랜덤화제(randomizer), 예컨대, 테트라하이드로퓨란, 또는 칼륨 염의 존재하에, 알킬리튬 화합물을 사용한 음이온성 중합에 의해서 얻어질 수 있다. 음이온성 개시제 대 칼륨 염의 몰 비율이 25:1 내지 60:1, 특히 바람직하게는 30:1 내지 40:1의 범위로 존재하는 칼륨 염의 사용이 바람직하다. 이러한 방법은 동시에 부타디엔 단위의 낮은 비율의 1,2 연결을 달성할 수 있다. 적합한 칼륨 염은 K 알코올레이트, 특히, 중합 용매에 가용성인 것들, 예를 들어, 3차-아밀 알코올레이트 또는 트리에틸카르비놀레이트, 또는 다른 C-풍부한 3차 알코올레이트이다.

[0040] 부타디엔 단위의 1,2 연결의 비율은 1,2, 1,4-시스, 및 1,4-트랜스 연결의 전체를 기준으로 하여 8 내지 15%의 범위에 있다.

[0041] 별-모양 블록 코폴리머 A1가 하기 (의사-선형(pseudo-linear)) 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다:



[0043] 상기 구조에서, S_t, (B/S)_{A1}, (B/S)_{A2}, 및 (B/S)_{Ai}는 상기 정의된 바와 같고, X는 다작용성 커플링제와의 리빙(living) 음이온성 폴리머 사슬 말단(= 블록 (B/S)_{Ai}에 의해서 연결됨)의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심(coupling center)이다. 상기 다작용성 커플링제는 일반적으로는 어떠한 적합한 다작용성 화합물일 수 있다. 그것은 바람직하게는 에폭사이드화된 식물성 오일, 특히, 에폭사이드화된 린시드 오일(linseed oil) 또는 에폭사이드화된 대두유로부터 선택된다.

[0044] 음이온성으로 제조된 폴리머의 경우에, 분자량은 개시제의 양에 대한 모노머의 양의 비율에 의해서 조절된다. 개시제는 또한, 모노머 공급이 수행된 후에, 반복적으로 첨가될 수 있으며, 그 결과는 이봉 또는 다봉 분포이다. 분자량은 일반적으로 표준으로 폴리스티렌을 사용하여 용매로서 THF 중의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정된다. 별-모양 블록 코폴리머 A1는 비극성 용매 중에서 일반적으로 음이온성 중합을 통해서 생성되며, 여기에서, 개시 공정은 일반적으로는 유기금속 화합물인 개시제를 사용한다. 생산 공정은, 일반적으로는 중합 반응의 종료 시점에서, 적어도 하나의 커플링제의 첨가를 이용하며, 여기에서, 적어도 하나의 개시제의 일부가 중합 반응의 시작 시에 첨가되고, 나머지 일부의 개시제는 차후 시점에서 첨가된다.

[0045] 상기 공정은 특히 두 개의 동일하고 짧은 별 모양의 분지 및 두 개의 동일하고 긴 별 모양 분지를 갖는 별-모양 분자 구조를 특징으로 하는 특이적 블록 코폴리머 A1의 생산을 가능하게 한다.

[0046] 음이온성 중합 반응에서 적합한 개시제는 유기금속 화합물, 바람직하게는 알칼리 금속, 특히 바람직하게는 리튬의 화합물이다. 개시제의 예는 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 및 3차-부틸리튬이다. 유기금속 화합물은 일반적으로는 화학적으로 불활성 탄화수소 중의 용액의 형태로 첨가된다. 첨가되는 양은 대체적으로 폴리머의 요구되는 몰 질량에 좌우되지만, 일반적으로는 모노머를 기준으로 하여, 0.002 내지 5 mol%이다. 상기 개시제의 양은, 상기 언급된 바와 같이, 적어도 두 개의 배치(batch)에 첨가되는 사용된 개시제의 전체 양을 기준으로 한다. 사용되는 용매는 바람직하게는 지방족 탄화수소, 예컨대, 사이클로헥산 또는 메틸 사이클로헥산이다.

[0047] 음이온성 중합 반응은 또한 일반적으로는 극성 공용매(랜덤화제로서)의 첨가를 이용하고, 여기에서, 공용매는 개시제의 금속 양이온과 관련하여 루이스 염기(Lewis base)로서 작용하는 것으로 여겨진다. 바람직한 루이스 염기는 극성 비양성자성 화합물, 예컨대, 에테르 및 3차 아민이다.

[0048] 특히 효과적인 에테르의 예는 테트라하이드로퓨란 및 지방족 폴리에테르, 예컨대, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르이다. 언급될 수 있는 3차 아민은 트리에틸아민, 트리부틸아민, 및 피리딘이다. 비극성 용매에 첨가된 극성 공용매의 양은 예를 들어 0.5 내지 5 부피%이다. 0.1 내지 0.6 부피%의 양의 테트라하이드로퓨란이 특히 바람직하다. 0.2 내지 0.4 부피%의 양이 많은 경우에 매우 특히 바람직하다.

[0049] 루이스 염기의 첨가되는 양 및 구조는 디엔 단위의 1,2- 및 1,4- 연결의 비율 및 공중합 파라미터를 결정한다. 생성되는 고무질 블록 코폴리머는 일반적으로는, 모든 디엔 단위를 기준으로 하여, 20 내지 80%의 1,2-연결 및

80 내지 20%의 1,4-연결의 비율을 갖는다.

- [0050] 바람직하게는, 가용성 칼륨 염이, 공용매 대신에, 첨가되고(랜덤화제로서), 특히, 칼륨 알코올레이트이다. 여기에서, 칼륨 염은 금속 교환에 의해서 리튬-카르바니온 이온쌍과 상호작용하여, 칼륨-카르바니온 화합물을 형성시키고, 이는 비닐방향족 모노머, 특히 바람직하게는 스티렌과의 부가물을 우선적으로 형성시키는 반면에, 리튬-카르바니온 화합물은 디엔, 특히 바람직하게는 부타디엔과의 부가물을 우선적으로 형성시키는 것으로 여겨진다. 칼륨-카르바니온 화합물은 실질적으로 더욱 반응성이기 때문에, 작은 분율, 즉, 1/10 내지 1/50이 우세한 리튬-카르바니온 화합물과 함께 비닐방향족 모노머, 특히 바람직하게는 스티렌과 디엔, 특히 바람직하게는 부타디엔의 유사한 평균 통합 확률을 부여하기에 충분하다. 음이온성 개시제 대 칼륨 염이 25:1 내지 60:1, 바람직하게는 30:1 내지 40:1의 범위에 있는 칼륨 염의 사용이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 비닐방향족 모노머, 바람직하게는 스티렌과 디엔, 바람직하게는 부타디엔의 적절한 랜덤 통합을 달성시키기 위해서 33 내지 39의 리튬/칼륨 몰 비율이 선택된다.
- [0051] 더욱이, 중합 과정 동안에, 리빙 사슬들 사이 및 또한 리빙 사슬과 용해된 염 사이의 빈번한 금속 교환이 존재하며, 동일한 사슬이 한 가지 경우로 비닐방향족 모노머, 특히 바람직하게는 스티렌과의 부가물을 우선적으로 형성시키고 또한 또 다른 경우로 디엔, 특히 바람직하게는 부타디엔과의 부가물을 형성시키는 것으로 여겨진다. 이어서, 생성되는 공중합 파라미터는 비닐방향족 모노머와 디엔에 대해서와 대체로 동일하다. 적합한 칼륨 염은, 특히, 칼륨 알코올레이트, 특히, 중합 용매에 가용성인 것들, 예를 들어, 적어도 5 개의 탄소원자를 갖는 3차 알코올레이트, 예컨대, 3차-아밀 알코올레이트 또는 트리에틸카르비놀레이트, 또는 다른 C-풍부한 3차 알코올레이트이다.
- [0052] 전형적인 상용하는 알코올의 예는 3-에틸-3-펜타놀 및 2,3-디메틸-3-펜타놀이다. 테트라하이드로리날로올(3,7-디메틸-3-옥타놀) 및 2-메틸-2-부탄올(3차-아밀-알코올)이 특히 적합한 것으로 입증된다. 칼륨 알코올레이트와 함께 대체로 또한 적합한 다른 화합물은 알킬 금속 화합물에 대해서 불활성인 다른 칼륨 염이다. 디알킬칼륨 아미드, 알킬화된 디알킬칼륨 아미드, 알킬 티올레이트, 및 알킬화된 아릴 티올레이트가 언급될 수 있다. 랜덤화제로서의 칼륨 염에 의해서 생산되는 블록 코폴리머 A1은, 전체 디엔 단위를 기준으로 하여, 8 내지 15%의 낮은 비율의 1,2-연결 및 92 내지 85%의 1,4-연결을 갖는다.
- [0053] 중합 온도는 일반적으로는 0 내지 100°C, 바람직하게는 30 내지 90°C, 특히 바람직하게는 45 내지 90°C이다. 중합 반응은 일반적으로는 복수의 단계로 수행되고, 여기에서, 개시제는 이중 개시 공정을 이용하여, 복수의 배치에 첨가된다. 예를 들어, 공정은 경질 블록 S₁를 생성시킴으로써 시작된다. 일부의 모노머가 반응기 내의 초기 충전물로서 사용되고, 중합 반응이 일부이 개시제의 첨가를 통해서 개시된다. 첨가되는 모노머 및 개시제의 양으로부터 계산될 수 있는 정의된 사슬 구조를 달성하기 위해서, 두 번째 모노머 첨가가 수행되기 전에, 공정에서 높은 전환률(99% 초과)을 달성시키는 것이 바람직하다. 그러나, 이는 필수적이지는 않다.
- [0054] 모노머 첨가의 순서는 선택된 블록 구조에 좌우된다. 배치 공정의 경우에, 초기 충전물로서 모든 또는 일부의 용매, 예컨대, 사이클로헥산을 사용함으로써 시작하고, 이어서, 초기 충전물로서 요구되는 몰 질량을 확립시키기 위해서 요구되는 개시제, 예컨대, sec-부틸리튬의 양, 그리고 적정량(titration amount)으로 공지된 양을 사용하는 것이 바람직하고, 이는 용매 내 그리고 탱크 내의 미량의 불순물을 파괴하는 작용을 한다.
- [0055] 이어서, 바람직하게는 사이클로헥산에 용해된 칼륨 염, 예컨대, 칼륨 3차-아밀 알코올레이트를 첨가하거나, 착화 용매, 예컨대, THF를 반응기에 첨가하고, 이어서, 말단 블록 S₁를 갖는 긴 분자의 경우에, 블록 S₁를 생성시키기 위해서 첫 번째 양의 비닐방향족 모노머를 첨가하는 것이 바람직하다. 이어서, 디엔과 비닐방향족 모노머가 첨가되는데, 바람직하게는 동시에 첨가된다.
- [0056] 첨가는, 예를 들어, 개선된 열방산(heat dissipation)을 위해서, 그리고 요구되는 구성에 따라서, 임의로 추가의 용매와 함께, 복수의 분획으로 수행될 수 있다.
- [0057] 블록 (B/S)_{A1}의 랜덤 구조 및 구성은 비닐방향족 화합물과 관련한 디엔의 정량적인 비율, 칼륨 염이 사용된 경우의 칼륨 염의 농도, 및 루이스 염기가 사용된 경우의 공용매로서 사용된 루이스 염기의 농도 및 화학적 구조 및 또한 온도를 통해서 결정된다.
- [0058] 이어서, 추가의 블록 (B/S)_{A2}, (B/S)_{A3} 등이 디엔과 비닐방향족 모노머의 첨가를 통해서 성장하는 폴리머 사슬 상으로 중합될 수 있다. 바람직하게는, 단지 블록 (B/S)_{A2}이 성장하는 폴리머 사슬 상으로 중합된다. 이어서, 두

번째 개시 공정, 즉, 개시제의 두 번째 첨가는 블록 (B/S)_{Ai}를 성장하는 폴리머 사슬 상으로 중합시키기 위해서 사용되는 디엔과 비닐방향족 모노머의 첨가 전에 수행된다.

[0059] 동일한 반응기 내에서의 이중 개시의 경우에, 새로운 개시된 폴리머(= 블록 (B/S)_{Ai}) 및 성장하는 폴리머 사슬 상으로 중합된 블록 (B/S)_{Ai}의 몰 질량은 사실상 동일하다.

[0060] 상기 공정에 따르면, 커플링제의 커플링은 디엔과 비닐방향족 모노머의 마지막 첨가 및 완전한 중합 후에 수행될 수 있고, 그에 따라서, 복수의 폴리머 블록 (B/S)_{Ai}이 서로 결합되고 별-모양 분자 구조를 갖는 블록 코폴리머 A1가 형성된다.

[0061] 커플링제로서 어떠한 다작용성 화합물을 사용하는 것이 일반적으로 가능하다. 커플링제는 에폭사이드화된 식물성 오일, 예컨대, 에폭사이드화된 린시드 오일 또는 에폭사이드화된 대두유, 실란, 예컨대, 알콕시실란, 예를 들어, Si(OMe)₄, 클로로실란, 예컨대, SiCl₄, Si(알킬)₂Cl₂, Si(알킬)Cl₃으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 여기서, 알킬은 C₁-C₄-알킬 모이어티(moiety), 바람직하게는 메틸, 지방족 탄화수소의 할라이드, 예컨대, 디브로모메탄 또는 비스클로로메틸벤젠, 사염화주석, 다작용성 알데하이드, 예컨대, 테레프트알데하이드, 다작용성 케톤, 다작용성 에스테르, 예컨대, 카르복실산 에스테르, 예를 들어, 에틸 아세테이트, 디에틸 석시네이트, 디메틸 또는 디에틸 아디페이트, 다작용성 무수물, 올리고-에폭사이드, 예컨대, 1,4-부탄디올 글리시딜 에테르, 활성화된 디올레핀, 예컨대, 디이소프로페닐벤젠, 디비닐벤젠, 또는 디스티릴벤젠이고; 바람직한 커플링제는 에폭사이드화된 식물성 오일, 예컨대, 에폭사이드화된 린시드 오일 또는 에폭사이드화된 대두유이다.

[0062] 커플링제는 상기 언급된 커플링제 중 하나와의 리빙 음이온성 사슬 말단의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심 X를 형성한다.

[0063] 커플링제의 양은 이의 작용성 및 사용된 개시제의 양에 따라서 계산된다. 활성 개시제의 양(개시제의 전체 양 - 적정량(titration amount))에 상응하는 모든 리빙 사슬을 반응시키기에 필요한 커플링제의 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 에스테르 기의 경우에, 이들이 두 개의 리빙 사슬과 반응하는 반면에, 대조적으로 에폭사이드 및 할로알칸 및 실란은 작용기당 하나와 반응한다는 사실을 고려해야 한다. 예를 들어, 에폭사이드화된 대두유는 우세하게는 하나 또는 두 개의 에폭시 기를 갖는 트리글리세라이드의 형태로 에스테르화된 지방산을 포함하고, 그에 상응하게 우세하게 셋 또는 네 개의 폴리머 사슬과 결합을 형성하여 글리세롤의 금속 알코올레이트를 유리시키는데, 그 이유는 카르복시 기가 또한 두 개의 추가의 사슬과 결합을 형성하기 때문이다.

[0064] 블록 코폴리머 A1를 생성시키기 위한 상기 공정의 각각의 개시 단계에서 동일한 개시제를 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 대체로 다양한 개시제를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0065] 폴리머 농도는 광범위하게 다양할 수 있지만, 바람직하게는 개별적인 블록을 위한 중합 반응의 마지막에서의 온도가 100℃의 값을 초과하지 않거나, 이들이 그 온도를 초과하는 경우, 기껏해야 짧은 시간 동안 초과하여 어떠한 유의미한 조기 열적 중료를 피하는 방식으로 선택된다. 커플링 공정 후의 전형적인 폴리머 농도는, 교반 탱크에서의 배치 공정의 경우에, 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 35 중량%이다.

[0066] 교반 탱크 대신에, 바람직하게는, 환류 응축기와 조합으로, 탱크의 내부 압력이 바람직하게는 용매의 비등 및 환류를 통해서 반응 용액을 냉각시키도록 저하되면, 다른 유형의 반응기, 예를 들어, 냉각된 부품, 예컨대, 열 교환기와 조합된 루프 반응기를 사용하거나, 외부 열 교환기와 조합된 교반 탱크를 사용하는 것이 또한 대체로 가능하다. 배치 공정에서의 본 발명의 블록 코폴리머 A를 생산하는 대신에, 이들은, 예를 들어, 다양한 조합으로 상기 열거된 반응기의 직렬 연결을 통해서, 또는 바람직하게는 정적 혼합 요소를 갖춘 관형 반응기에서, 또는 상기 열거된 관형 반응기 및 반응기들의 조합을 통해서, 생산될 수 있다. 반응 영역의 수는 바람직하게는 상이한 모노머 첨가 및 커플링제 첨가의 수와 동일하다.

[0067] 개시 시에, 그리고 적절한 시점에서, 일반적으로 개시제 및 랜덤화제 및 임의의 추가 용매를 포함하는 개시제 시스템이 추가적으로 혼합되고; 여기에서, 용매를 모노머 공급물에 첨가하여 모노머가 반응기에 도달하기 전에 묽은 형태로 희석되게 하는 것이 바람직하다.

[0068] 한 가지 바람직한 구체예에서, 폴리머 농도는 반응기 캐스케이드를 따라서 15 내지 35 중량%의 범위에서 일정하게 유지된다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 폴리머 농도는 최종 모노머 첨가를 통해서 36 내지 50 중량%로 증가된다.

- [0069] 따라서, 블록 코폴리머 A1의 제조를 위한 공정은 하기 특징을 특징으로 한다:
- [0070] a) 이중 개시,
- [0071] b) 마지막 첨가(= (n+1)), 바람직하게는 세 번째 첨가 및 비닐방향족 모노머와 디엔의 조합물의 완전한 중합 후의 커플링 단계, 및
- [0072] c) 마지막 첨가, 바람직하게는 세 번째 첨가 및 비닐방향족 모노머와 디엔의 조합물의 중합 전에 위치한 두 번째 개시 공정.
- [0073] 첫 번째 및 두 번째 개시 공정의 몰 비율이 또한 상기 공정에서 블록 코폴리머 A1(개시 비율)의 구조와 관련하여 일부 작용한다. 4개의 아암(arm)을 갖는 별-모양의 경우에, 0.9 : 1 내지 1.5 : 1, 특히 1.2 : 1의 비율이 바람직하고, 이 경우에, 평균 두 개의 $S_t-(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{Ai}$ 분지 및 두 개의 $(B/S)_{Ai}$ 분지 폴리머가 결합되고(의사 선형 구조), 이때, 두 번째 개시 공정 후의 최종 모노머 첨가는 비닐방향족 모노머와 디엔의 첨가이다.
- [0074] 블록 코폴리머 A1의 추가의 후처리는 통상의 공정에 의해서 수행된다. 여기에서, 그것은 교반 탱크에서 가동하는 것이 바람직하고, 커플링 공정 후에, 탱크에서의 침전물의 형성 및 생성물의 탈색을 피하기 위해서, 임의로, 소량의 알코올, 예컨대, 이소프로판올을 사용하여, 커플링 단계에서 생성될 가능한 소량의 잔류 카르바니온 및 폴리머-결합된 알코올레이트를 양성자화시키고, 용액의 점도를 저하시키고, 추가의 후처리 전에, 통상의 방법으로 CO_2 /물을 사용하여 생성물을 약간 산화시켜서, 후속하여 얻은 생성물이 색상 없이 유리-투명하게 하는 것이 바람직하다.
- [0075] 또한, 폴리머를 자유 라디칼 스캐빈저로, 또는 바람직하게는 자유 라디칼 스캐빈저들의 조합물(예, O-라디칼 스캐빈저, 예컨대, Irganox[®] 1010 및 Irganox[®] 1076, BASF SE와 조합된 C-라디칼 스캐빈저들, 예컨대, α -토코페롤(비타민 E) Sumilizer[®] GM 및 Sumilizer[®] GS)로, 그리고 두 번째 산화 억제제(예, 바람직하게는 포스파이트, 예를 들어, 트리이소노닐페닐 포스파이트(TNPP) 또는 Irgafos[®] 168, BASF SE를 기반으로 하는 상업적으로 구입 가능한 제품)로 안정화시키고, 통상의 공정을 사용하여 용매를 제거하고, 생성물을 압출하고 펠릿화하는 것이 유용하다.
- [0076] 용매를 제거하기 위한 한 가지 바람직한 공정은 단계들에서 용매의 농도를 증가시키기 위한 것이며, 그러한 단계들에서, 중합 반응이 배치 공정을 이용하는 경우에, 용액이 유리하게는 먼저 완충 탱크 내의 중간 저장 내로 위치되고, 이어서, 압력-유지 밸브를 통과한 후에, 용매가 바로 응축되기 시작하고 표면이 용매 막의 코팅을 갖게 하는, 즉, 건조한 상태가 아니게 하는 방식으로 압력 및 온도가 조절되는 탈압 용기 내로 바람직하게는 100 내지 350 m/s인 증기 속도로 짧은 파이프를 통해서 전달되게 하기 위해서, 바람직하게는, 펌프를 통한 통과 후에 직렬의 하나 이상의 열 교환기에 의해서 용매의 비점 위의 100 내지 140℃인 온도(사이클로헥산의 경우에 180 내지 220℃임)로 가열되고; 용매로서 사이클로헥산의 경우에, 여기에서 100 내지 140℃의 온도 및 1.6 내지 4.3 바(bar)의 압력을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0077] 용매 증기는 바람직하게는 탈압 용기 밖으로 상부 방출되고, 응축되고, 후처리를 위해서 전달되는 동안에, 이제 농도가 약 70 내지 95%인 폴리머 용액이 용기의 기저부에 플레이크 형태의 침전물을 생성시키며, 그곳에서, 침전물이 예를 들어 기어 펌프에 의해서 다음 열 교환기내로 앞으로 수송될 수 있고, 바람직하게는 170 내지 230℃로, 재가열될 수 있다. 이어서, 용액은 압력-유지 밸브에 의해서 바람직하게는 트윈-스크류 압출기의 스크류 상으로 다시 탈압되고, 그곳에서, 용매 증기가 폴리머 공급 지점의 상류 및 하류의 벤트 돔(vent dome)에 의해서 방출된다. 이기어서, 용매의 농도는 서로에 대해서 밀봉하는 장벽 스크류 요소(barrier screw element)를 갖는 압출기 세그먼트(extruder segment)에서 바람직하게는 추가로 감소되면서, 진공이 계속 향상되고, 압출기 헤드의 상류는 바람직하게는 1 내지 30 mbar이고, 달성되는 용매 함량이 바람직하게는 < 3000 ppm, 특히 바람직하게는 < 2000 ppm일 때까지 소량의 물이 바람직하게는 주입된다.
- [0078] 압출기의 단부에서, 용융물이 가닥-펠릿화되거나 수중 펠릿화될 수 있고, 여기에서 수중 펠릿화 공정이 바람직하다. 그러나, 또한, 다른 공정에 의해서, 예를 들어, 대부분의 스티렌-기반 열가소성 엘라스토머의 경우에 통상적인 바와 같이, 압출기와 임의로 조합되는 "Filmltruder"로 공지된 것에 의해서, 또는 스팀 스트리핑을 통해서 용매를 제거하는 것이 가능하다. 이러한 경우에, 폴리머 플레이크가 얻어진다.
- [0079] 펠릿 또는 플레이크가, 다른 유형의 고무와 같이, 블로킹 방지제, 예컨대, Acrawax[®] (Lonza의), Besquare[®],

Aerosil[®] (Evonik의) 및/또는 트리칼슘 포스페이트를 사용함으로써 접촉으로부터 보호될 수 있다.

- [0080] 상기 공정에 따라서, 블록 코폴리머 A1이 우수한 시공 수율로 생산될 수 있다. 배치 중합 공정을 위한, 즉, 첫 번째 모노머 충전이 커플링 공정의 마무리까지 첫 번째 개시제 충전과 조합되는 시점, 즉, 알코올의 임의의 추가 및 반응기의 소개(evacuation)가 시작될 수 있는 시점으로부터의 시공 수율(space-time yield (STY))이 일반적으로는 0.5 내지 3 h, 바람직하게는 1 내지 2.5 h이다.
- [0081] 블록 코폴리머 A1은 바람직하게는 수축 필름의 생산에 사용될 수 있다.
- [0082] 블록 코폴리머 A2
- [0083] 본 발명의 하나의 추가 주제는 (강한 인성) 블록 코폴리머 A2이다. 블록 코폴리머 A2는 바람직하게는 대칭적인 별-모양 구조를 갖는다.
- [0084] 블록 코폴리머 A2의 용융 질량 흐름 지수(mass flow index)(= MFI, ISO 1133-1:2011에 따른 220℃ 및 5kg 부하에서의 폴리머 용융물에 대해서 측정됨)가 일반적으로는 8 내지 15 g/10 min, 바람직하게는 9 내지 14 g/10 min의 범위에 있다.
- [0085] 바람직하게는, 블록 S_e, S_i, (B/S)_B 및 (B/S)_{Ae}의 제조에 사용되는 비닐방향족 모노머는 스티렌이고, 블록 (B/S)_B 및 (B/S)_{Ae}의 제조에 사용된 디엔은 바람직하게는 이소프렌 또한 부타디엔, 특히 부타디엔이다.
- [0086] 블록 코폴리머 A2의 경질 폴리머 블록 S_e 또는 S_i의 수-평균 몰 질량 Mn은 일반적으로는 5000 내지 30000 g/mol의 범위에 있다. 블록은 말단에서 (S_e) 또는 또한 블록 (B/S)_{Ae}과 (B/S)_B의 사이에서 (S_i) 발생한다. 짧은 S_i 블록은 연결 상으로서 작용하는 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B과의 비상용성(incompatibility)을 최대화시킨다. 이는 고체 내에서 경질 상과 연질 상 사이에 형성되는 중간 상이 작게 유지될 수 있음을 의미한다. 따라서, 실온, 즉, 10 내지 40℃의 범위에서 연화되는 상등의 중량 비율이 작게 유지될 수 있으며, 이는 40℃ 미만의 온도에서의 낮은 자연적인 수축에 유익하다. 분자량은 일반적으로는, 표준으로서 폴리스티렌을 사용한, 용매로서의 THF 중의 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography (GPC))에 의해서 측정된다.
- [0087] 폴리머 블록 S_e 및 S_i은 동일한 구성 및 수-평균 몰 질량 Mn을 갖는다.
- [0088] 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}의 수-평균 몰 질량 Mn은 일반적으로는 30000 내지 100000 g/mol, 바람직하게는 35000 내지 90000 g/mol의 범위, 더욱 바람직하게는 40000 내지 80000 g/mol의 범위에 있다.
- [0089] 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}의 구성 및 특성은 상기 블록 코폴리머 A1에 대해서 기재된 코폴리머 블록 (B/S)_A의 것들과 상응한다.
- [0090] 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}는 n 개, 각각 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 10 개의 상이하거나 동일한 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}로 이루어진 블록 [(B/S)_{Ae}]_n일 수 있고, 여기에서, 블록 (B/S)_{Ae}는 이들의 몰 질량 및/또는 이들의 비닐방향족/디엔 비율에서 다르다. 바람직하게는, 블록 (B/S)_{Ae}는 단일의 블록이다.
- [0091] 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}는 85 내지 93 중량%의 비닐방향족 모노머, 특히, 스티렌과 7 내지 15 중량%의 디엔, 특히, 이소프렌 또는 부타디엔으로부터 제조된다. 부타디엔이 특히 바람직하다.
- [0092] 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}의 유리 전이 온도는 바람직하게는 50 내지 80℃, 특히 바람직하게는 60 내지 75℃의 범위에 있다.
- [0093] 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 수-평균 몰 질량 Mn은 5000 내지 50000 g/mol; 바람직하게는 10000 내지 40000 g/mol, 더욱 바람직하게는 12000 내지 35000 g/mol의 범위에 있다.
- [0094] 블록 (B/S)_B는 1 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 20 중량% 비닐방향족 모노머, 특히, 스티렌과 99 내지 75 중량%, 더욱 바람직하게는 95 내지 80 중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 80 중량% 디엔, 바람직하게는 이소프렌 또는 부타디엔, 특히, 부타디엔으로부터 제조된 코폴리머 블록인 것이 바람직하다.

- [0095] 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 유리 전이 온도 T_{gB}는 바람직하게는 -80 내지 -65℃의 범위에 있다.
- [0096] 블록 코폴리머 A2의 코폴리머 블록 (B/S)_B 및 (B/S)_{Ae} 내의 비닐방향족 모노머 및 디엔의 중합된 단위의 분포는 바람직하게는 랜덤이다. 이들은, 예를 들어, 블록 코폴리머 A1의 블록 (B/S)_A 및 (B/S)_{At}에 대해서 상기 기재된 바와 같은 랜덤화제, 예컨대, 테트라하이드로퓨란, 또는 칼륨 염의 존재 하에 알킬리튬 화합물을 사용한 음이온성 중합에 의해서 수득될 수 있다.
- [0097] 모든 블록 (B/S)_B (= 연결 상)의 전체의 비율은, 전체 별-모양 블록 코폴리머 A2를 기준으로 하여, 26 내지 37 중량%일 수 있다.
- [0098] 모든 블록 (B/S)_B (= 연결 상)의 전체의 비율은 전체 별-모양 블록 코폴리머 A2를 기준으로 하여 30 내지 37 중량%, 바람직하게는 31 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 32 내지 33 중량%인 별-모양 블록 코폴리머 A2가 바람직하다.
- [0099] (경질) 폴리머 블록 S_e 및 S_i가 95 내지 100 중량%의 비닐방향족 모노머, 및 0 내지 5 중량%의 디엔으로부터 제조되고, 블록 S_e 및 S_i가 5000 내지 30000 g/mol의 범위의 수-평균 몰 질량 Mn을 가지며; (경질) 코폴리머 블록 (B/S)_{Ae}가 65 내지 95 중량%의 비닐방향족 모노머와 35 내지 5 중량% 디엔으로부터 제조되고, 40 내지 90℃의 범위의 유리 전이 온도 T_{gA} 및 30000 내지 100000 g/mol의 범위의 수-평균 몰 질량 Mn을 가지며, (연질) 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B가 각각 0 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 비닐방향족 모노머와 100 내지 75 중량%, 바람직하게는 99 내지 75 중량%의 디엔으로부터 제조되고, -90 내지 -60℃, 바람직하게는 -80 내지 -65℃의 범위의 유리 전이 온도 T_{gB} 및 5000 내지 50000 g/mol의 범위의 수-평균 몰 질량 Mn을 갖는 본 발명에 따른 별-모양 블록 코폴리머 A2가 더욱 바람직하다.
- [0100] 모든 블록 (B/S)_B (= 연결 상)의 전체의 비율이, 전체 별-모양 블록 코폴리머 A2를 기준으로 하여, 30 내지 37 중량%, 바람직하게는 31 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 32 내지 33 중량%인 상기 언급된 별-모양 블록 코폴리머 A2가 특히 바람직하다.
- [0101] 특히 적합한 블록 코폴리머 A2는, 각각의 경우에, 전체 블록 코폴리머를 기준으로 하여, 50 내지 80 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%의 비닐방향족 모노머, 특히, 스티렌과 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량%의 디엔, 특히, 부타디엔으로부터 제조된다.
- [0102] 블록 코폴리머 A2가 하기 대칭적인 별-모양 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다:
- $$\begin{array}{c} 2x \text{ [S}_e\text{-(B/S)}_B\text{]-} \\ 2x \text{ [(B/S)}_{Ae}\text{-S}_i\text{-(B/S)}_B\text{]-} \end{array} \quad \times$$
- [0103]
- [0104] 상기 구조에서, S_e, S_i, (B/S)_{Ae} 및 (B/S)_B는 상기 정의된 바와 같고, X는 다작용성 커플링제와의 리빙 음이온성 폴리머 사슬 말단(블록 (B/S)_B에 의해서 연결됨)의 반응에 의해서 형성되는 커플링 중심이다. 상기 다작용성 커플링제는 일반적으로는 어떠한 적합한 다작용성 화합물일 수 있다. 다작용성 커플링제는, 예를 들어, 다작용성 알데하이드, 케톤, 에스테르, 무수물 또는 에폭사이드일 수 있다.
- [0105] 그것은 바람직하게는 에폭사이드화된 식물성 오일, 특히, 에폭사이드화된 린시드 오일 또는 에폭사이드화된 대두유로부터 선택된다.
- [0106] 별-모양 블록 코폴리머 B는 이중 개시를 이용한 순차적 음이온성 중합 방법에 의해서 제조된다.
- [0107] 따라서, 블록 코폴리머 A2의 제조를 위한 공정은 하기 특징을 특징으로 한다:
- [0108] a) 이중 개시,
- [0109] b) 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 제조를 위해서 사용된 디엔과 임의의 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 후의 커플링 단계, 및
- [0110] c) 블록 S_i 및 S_e의 제조를 위해서 사용된 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 전에 위치된 두 번째 개시 공정.

- [0111] 첫 번째 및 두 번째 개시 공정의 몰 비율이 또한 상기 공정에서 블록 코폴리머 A2(개시 비율)의 구조와 관련하여 일부 작용한다. 4개의 아암을 갖는 별-모양의 경우에, 0.9 : 1 내지 1.5 : 1, 특히 1 : 1의 비율이 바람직하고, 이 경우에, 평균 두 개의 $(B/S)_{Ac}-S_i-(B/S)_B$ 분지 및 두 개의 $S_e-(B/S)_B$ 분지 폴리머가 결합되고(대칭적인 별 모양 구조), 이때, 두 번째 개시 공정 후의 최종 모노머 첨가가 디엔 및 임의의 비닐방향족 모노머의 첨가이다.
- [0112] 순차적 음이온성 중합에 의한 별-모양 블록 코폴리머의 제조는 일반적으로 공지되어 있다(참조, US 6,593,430, col. 3, l. 1 내지 col. 4, l. 45). 본 발명에 따른 별-모양 블록 코폴리머 A2의 제조는 일반적으로 (개시제, 용매, 랜덤화제, 반응 조건(예, 중합 온도), 커플링, 배치 또는 연속 공정, 후처리), 특히 제조가 언급되는 모노머 공급의 순서 및 모노머 조성을 제외하고는, 상기 블록 코폴리머 A1에 대해 개시된 바와 같은 제조에 상응한다.
- [0113] 블록 코폴리머 A2는 바람직하게는 수축-랩 필름(shrink-wrap film)의 생산에 사용될 수 있는 강한 인성 재료이다.
- [0114] 열가소성 폴리머(TP)
- [0115] 본 발명의 폴리머 조성물은 임의로, 성분 b)로서, 블록 코폴리머 A1 및 A2가 아닌, 0 내지 55 중량%, 바람직하게는 0 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 35 중량%의 적어도 하나, 바람직하게는 하나 또는 둘의 열가소성 폴리머 TP를 포함한다.
- [0116] 특히 적합한 열가소성 폴리머는 스티렌 폴리머, 예컨대, 표준 폴리스티렌(GPPS), 스티렌-아크릴로니트릴 코폴리머(SAN), 스티렌-메틸 메타크릴레이트 코폴리머(S/MMA) 또는 폴리메타크릴레이트, 예컨대, PMMA, 폴리에스테르, 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리올레핀, 예컨대, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 또는 폴리비닐 클로라이드(PVC), 또는 반결정질 재료이다. 바람직하게는, 스티렌 폴리머, 특히, GPPS가 사용된다.
- [0117] 또한, 폴리아크릴레이트, 예컨대, PnBA, 및 다른 아크릴레이트 고무, 에틸비닐 아세테이트 폴리머(EVA) 등을 사용하는 것이 가능하다. 열가소성 폴리머 TP가 강성, 용매 내성, 인쇄성, 블로킹 방지 특성, 재생성 및 점착 특성을 개선시키기 위해서 함께 혼합될 수 있다.
- [0118] 또한, A1 및 A2가 아닌, 열가소성 엘라스토머(TPE), 예를 들어, 선형 또는 별-모양, 수소화된 또는 비-수소화된 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌 블록 코폴리머를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 블록 코폴리머는 Kraton[®] D, Kraton[®] G, Styrolux[®] GH62 또는 Styroflex[®]로서 상업적으로 구입 가능하다. 열가소성 엘라스토머의 첨가는 일반적으로는 본 발명의 폴리머 조성물의 인성을 개선시킨다.
- [0119] 첨가제 및/또는 가공 조제
- [0120] 본 발명의 폴리머 조성물에서 성분 c)로서 임의로 존재할 수 있는 첨가제 및/또는 가공 조제는, 특히, 안정화제, 가소제, 블로킹 방지제, 염료 및 UV 흡수제이다.
- [0121] 안정화제, 특히 산소 라디칼 스캐빈저, 예컨대, Irganox[®] 1010, Songnox[®] 1010, Irganox 1076, Irganox 565 및 이들의 배합물, 탄소 라디칼 스캐빈저, 예컨대, Sumilizer[®] GS, Sumilizer GM 및 이들의 배합물, 및/또는 이차 안정화제, 예컨대, Irgafos[®] 168의 사용이 바람직하다. 상기 안정화제는 상업적으로 구입 가능하다. 상기 언급된 안정화제는 바람직하게는, 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 0.01 내지 0.7 중량%, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0122] 더욱이, 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 가소제의 사용이 바람직하다. 바람직하게는, 균일한 혼화성 오일 또는 오일 혼합물, 특히 무기 오일(또는 화이트 오일) 또는 디옥틸 아디페이트가 본 발명의 폴리머 조성물에서 가소제로서 사용된다.
- [0123] 상기 언급된 가소제는 바람직하게는, 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 0.05 내지 0.80 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.7 중량%의 양으로 사용된다.
- [0124] 블로킹 방지제의 사용은 덜 바람직하다. 이의 최대량은, 전체 폴리머 조성물을 기준으로 하여, 1 중량% 미만이다. 바람직하게는 본 발명에 따른 폴리머 조성물은 블로킹 방지제를 포함하지 않는다.
- [0125] 폴리머 조성물의 제조를 위한 공정
- [0126] 본 발명의 하나의 추가의 주제는 본 발명에 따른 폴리머 조성물의 제조를 위한 공정이다. 본 발명에 따른 폴리

며 조성물은 성분 a) 및 임의의 성분 b) 및 성분 c)를 어떠한 공지된 방법에 의해서 혼합함으로써 수득될 수 있다. 그러나, 성분이 용융 혼합, 예를 들어, 공동 압출, 반죽 또는 바람직하게는 트윈 스크류 압출기, 더욱 바람직하게는, 이방향 트윈 스크류 압출기(counter-rotating twin screw extruder)에 의해서 배합되는 때에 바람직하다. 이러한 공정을 위해서, 성분 a)는 성분 a1) 및 성분 a2)의 예비혼합물로서 사용되거나, 개별적인 블록코폴리머 A1 및 A2가 임의로 성분 b) 및 성분 c) 중 어떠한 성분의 첨가에 의해서 앞서 언급된 바와 같이 사용되고 배합된다. 이는 일반적으로는 160℃ 내지 300℃, 바람직하게는 180℃ 내지 250℃, 특히, 200 내지 220℃의 범위의 온도에서 수행된다.

[0127] 본 발명의 추가의 주제는 필름, 특히 수축 필름의 생산을 위한 본 발명에 따른 폴리머 조성물의 용도이다. 수축 필름의 제조는 일반적으로 공지되어 있다. 가공은 열가소성 - 특히 SBC - 가공을 위한 공지된 공정을 사용하여 수행될 수 있고, 특히 생산은 열성형, 압출, 사출성형, 캘린더링(calendering), 취입 성형(blow molding), 압출 성형(compression molding), 바람직하게는 필름으로의 압출에 의해서 수행될 수 있다.

[0128] 본 발명의 폴리머 조성물은 고도로 투명하고, 특히 수축 필름의 생산에 적합하다.

[0129] 본 발명에 따른 폴리머 조성물로부터 제조된 필름의 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy (TEM)) 사진은 도메인의 규칙적인 패킹을 방지하는 첨가된 강성 성분(블록 코폴리머 A1)의 매트릭스 희석 효과(matrix dilution effect)로 인해서 웜-유사하게(worm-like) 왜곡(도 2 및 도 3)되는 실린더 형상을 나타낸다.

[0130] 본 발명의 폴리머 조성물은 우수한 강성-인성 관계, 특히, 수축 필름 가공 동안의 치수 안정성을 유지시키는 양방향에서의 높은 E-모듈러스, 및 용이한 스트레칭을 가능하게 하는 높은 파단시 스트레인(high strain at break)(압출 방향에서 그리고 그 반대에서)를 나타낸다.

[0131] 더욱이, 200N의 힘에 의해서 압축된 스트레칭된 필름의 두 표면을 서로 활주하는 힘이 낮고, 그에 따라서, 랩핑(wrapping)의 경우에 블로킹이 덜하다.

[0132] 본 발명의 폴리머 조성물은 또한 동시압출을 통한 다층 필름의 생산에 특히 적합하다. 상기 언급된 열가소성 폴리머 TP는 유사하게 다양한 층에 적합하고, 본 발명의 혼합물은 여기에서 후면층(backing layer)의 형태로 또는 외부 층의 형태로 사용될 수 있다. 추가의 층이 특히 표면 개선, 블로킹 방지 특성, 더 높은 강성, 또는 개선된/감소된 투과성을 위해서 사용된다.

[0133] 본 발명은 추가로 청구범위 및 하기 실시예에 의해서 예시된다.

[0134] 분석 방법

[0135] 용융 질량 흐름 지수(= MFI, [g/10 min])는 ISO 1133-1:2011에 따른 220℃ 및 5kg 부하에서의 폴리머 용융물에 대해서 측정된다.

[0136] 모든 사용된 용매 및 모노머를 사용 전에 건조 및 정제하였다.

[0137] 블록 코폴리머 A1

[0138] 구조 $[S_t-(B/S)_{A1}-(B/S)_{A2}-(B/S)_{A1}]_2X [(B/S)_{A1}]_2$ 의 별-모양 블록 코폴리머 A1을 스티렌(모노머 S1 내지 S4) 및 부타디엔(모노머 B1 내지 B3)(참조, 표 1)의 순차적 음이온성 중합, 및 에폭사이드화된 대두유를 사용한 후속 커플링에 의해서 제조하였다. 4785 ml의 사이클로헥산을 초기 충전물(ic)로서 사용하였고, 1.6 ml의 sec-부틸리튬(BuLi ic)으로 60℃에서 종말점까지 적정하였고, 개시(Ini1)를 위한 73 ml의 1.4 M sec-부틸리튬 용액(BuLi 1), 및 랜덤화제로서의 2.29 ml의 0.1175 M 칼륨 3차-아밀 알코올레이트(PTA) 용액을 첨가하기 전에, 40℃로 냉각시켰다.

[0139] 다음으로, 개시제 혼합물을 함께 혼합하였고, 혼합물을 40℃로 냉각시켰다. 다음 단계에서, 50 g의 스티렌을 첨가하고, 중합 반응을 진행되게 하여 모노머 소비를 완료시켰다(반응 혼합물의 온도의 감소에 의해서 확인됨). 다음 단계에서, 55 g의 부타디엔 및 445 g의 스티렌을 동시에 첨가하고, 중합 반응을 진행되게 하여 모노머 소비를 완료시켰다(반응 혼합물의 온도의 감소에 의해서 확인됨).

[0140] 다음 단계에서, 다시 25 g의 부타디엔 및 225 g의 스티렌을 동시에 첨가하고, 중합 반응을 진행되게 하여 모노머 소비를 완료시켰다(반응 혼합물의 온도의 감소에 의해서 확인됨).

[0141] 다음으로, 두 번째 개시제 혼합물(Ini 2)을 2.69 ml의 1.4M sec-부틸리튬(BuLi 2) 용액을 반응에 투입함으로써 첨가한 후에, 교반하면서, 랜덤화제으로서 0.917 mL의 0.1175 M 칼륨 3차-아밀 알코올레이트(PTA) 용액을 첨가하

였다. 다음 단계에서, 다시 20 g의 부타디엔 및 180 g의 스티렌을 동시에 첨가하고, 중합 반응을 진행되게 하여 모노머 소비를 완료시켰다(반응 혼합물의 온도의 감소에 의해서 확인됨).

[0142] 마지막으로, 10 mL 사이클로헥산에 용해된 1.88 g의 Edenol® D82를 커플링제로서 첨가하였고 10 분 동안 반응 되게 하였다. 마지막으로, 혼합물을 0.5 ml의 이소프로판올을 사용하여 종료시켰고, CO₂/물로 산성화시켰고, 안정화제 용액(Irganox® 1010)을 첨가하였다. 분석 데이터: MFI = 12 g/10 min

[0143] 표 1: 블록 코폴리머 A1(조성 및 첨가 순서)

SBC	Ini 1	첫 번째 블록 S ₁	두 번째 블록 (B/S) _{A1}		세 번째 블록 (B/S) _{A2}		Ini 2	네 번째 블록 (B/S) _{A1}	
	BuLi1 (1.4 M) 중량% (phm)	S1	B1	S2	B2	S3	BuLi 2 (1.4 M) 중량% (phm)	B3	S4
A1	0.505	5	5.5	44.5	2.5	22.5	0.202	2	18

[0144]

[0145] phm= 모노머의 백분 중량부(성분(개시제, 커플링제 등)의 중량%가 모노머의 전체 질량에 대해서 계산된다)

[0146] 블록 코폴리머 A2

[0147] 폴리머를 질소 대기 하에 10 리터의 반응기에서 음이온성으로 중합하였다. 60℃의 출발 온도에서 용매로서의 사이클로헥산의 충전 후에, sec-부틸리튬 (BuLi1)을 개시제로서 첨가한 다음, 랜덤화제 칼륨 3차-아밀레이트 (KTA1)를 첨가하였다. 다음으로, 첫 번째 양의 모노머 스티렌(S1) 및 부타디엔(Bu1)을 첨가하여 첫 번째 블록을 중합시켰다. 온도 증가의 종료에 의해서 확인되는, 첫 번째 블록의 중합이 종료된 때에, 두 번째 양의 개시제 (BuLi2) 및 랜덤화제(KTA2)를 첨가한 후에, 다음 양의 스티렌(S2)을 첨가하였다. 온도 증가의 종료에 의해서 확인되는, 이들 모노머의 중합이 종료된 때에, 후속 양의 스티렌(S3) 및 부타디엔(Bu3)을 첨가하였다.

[0148] 중합 동안에, 랜덤화제(KTA)에 대한 개시제(전체 BuLi (1 및 2))의 비율은 35 내지 1로 유지된다. 마지막으로, 반응을 커플링제로서 에폭시드화된 대두유로 종료시켰다(mmol 개시제/ml 커플링제는 16/1임). 그 후에, 1.0 중량%의 고체 CO₂ 및 0.5 중량%의 물을 첨가하고, 중합 용액을 격렬하게 혼합시켰다. 다음으로, 안정화제(0.2 중량%의 Sumilizer® GS 및 0.2 중량%의 Irganox®)를 첨가하였다. KTA에 대한 개시제의 비율은 전체 중합 동안에 35 내지 1에서 유지되었다. 물 질량을 8 내지 15 g/10 min의 MFI에 도달하도록 조절하였다.

[0149] 중합의 종료시의 중합 용액 중의 고체 함량은 30 중량%이다. 용매를 탈기 압출기에 의해서 폴리머 용액으로부터 제거하고, 폴리머 가닥을 펠릿화하였다.

[0150] 표 2: 블록 코폴리머 A2 (조성 및 첨가 순서)

SBC A2			블록 1					블록 2		블록 3
	BuLi 1 용액 (1.4 M) 중량% (phm)	물 비율 BuLi1/ KTA1	S1	Bu1	BuLi 2 용액 (1.4 M) 중량% (phm)	물 비율 BuLi1/ BuLi2	물 비율 BuLi2/ KTA2	S2	Bu3	S3
			%	%				%	%	%
A2-3	0.507	35	47.20	5.25	0.507	1	35	20.75	26.80	0.00
A2-2	0.507	35	44.32	4.93	0.507	1	35	18.75	32.00	0.00
A2-1	0.507	35	44.32	4.93	0.507	1	35	18.75	26.00	6.00
A2-4	0.302	35	42.36	4.71	0.681	0.44	35	22.53	21.77	8.63

[0151]

[0152] 블록 코폴리머 A2-4는 US 2011/098401 A1(청구항 10)에 따른 별-모양 블록 코폴리머 B이다.

[0153] SBC 폴리머 조성물

[0154] 강한 인성 SBC 블록 코폴리머 A2-1, A2-2, A2-3를 200℃ 내지 220℃의 이방향 트윈-스크류 압출기 상에서 20 중량%의 강성 블록 코폴리머 A1와 별도로 배합하고, 250 μm 두께의 필름으로 압출시켰다.

[0155] 후속하여, 필름을 적어도 10 cm 길이 및 5 cm 너비의 스트립으로 절단하고, 5 cm의 자유 클램핑 길이를 갖는 인장 시험 기계의 댐핑 자(damping jaws)에 넣었다.

[0156] 스트립을 5.5 배 스트레칭까지 인장 시험 기계에서 압출 방향에 반대로 80℃에서 인장 변형에 가하였고, 스트레칭된 상태에서 23℃로 신속하게 냉각시켰다.

[0157] 모든 기계적인 특성(참조, 표 3), 즉, 영률(Young's modulus)(E-모듈러스) 및 파단시 응력을 스트레칭된 필름에 대해서 DIN EN ISO 527-1:2012에 따라서 압출 방향에 평행하게 측정하였다.

[0158] 표 3: 기계적인 시험 데이터

강한 인성 SBC A2	압출 방향에 반대			압출 방향		
	E-모듈러스	파단시 변형률	파단시 응력	E-모듈러스	파단시 변형률	파단시 응력
	MPa	%	MPa	MPa	%	MPa
A2-3	1554	96	28	1359	17	21
A2-2	1396	269	27	1034	67	16
A2-1	1363	242	27	1029	424	20

[0159]

[0160] 강한 인성 SBC 블록 코폴리머 A2-1, A2-2, A2-3를 다양한 양(참조, 표 4)의 강성 SBC 블록 코폴리머 A1와 200℃ 내지 220℃의 이방향 트윈-스크류 압출기에서 별도로 배합하였고, 250 μm 두께의 필름으로 압출시켰다. 후속하여, 필름을 적어도 10 cm 길이 및 5 cm 너비의 스트립으로 절단하였다.

[0161] SBC 폴리머 배합물의 상이한 필름을, 200N의 힘에 의해서 압축된, 필름의 두 표면을 일정한 속도로 서로 활주하는 힘이 측정되는, 실험에서 분석하였다(참조, 표 4). 그러한 시험 셋업에서, 상부 및 하부 클램프는 1 kN 크램프 힘 및 중간 클램프는 200N 클램프 힘을 갖는다.

[0162] 표 4: 활주 시험 데이터

강한 인성 SBC A2	강성 SBC A1 (중량%)	활주 힘 (N)
A2-3	10	10.28
	20	8.77
	30	8.03
A2-2	20	8.11
	30	7.44
	40	6.26
A2-1	20	9.39
	30	8.91
	40	8.84

[0163]

[0164] 표 5는 순수한 강한 인성 재료 SBC A2-1 및 US 2011/098401호의 비교예의 강한 인성 별-모양 SBC 블록 코폴리머 B16에 대해서 측정된 활주 힘을 나타낸다.

[0165] 표 5:

SBC	활주 힘 (N)			
	첫 번째	두 번째	세 번째	평균
	트레일 (trail)	트레일	트레일	
A2-1	17.5	17.6	15.1	16.7
B16	28.3	30.6	39.6	32.8

[0166]

[0167] 도면:

[0168] 도 1 내지 도 5는 종래 기술에 따른 강성 및 강한 인성 SBC 블록 코폴리머의 배합물 및 본 발명에 따른 배합물의 형상을 나타내는 TEM 사진이다.

[0169] 도 1 내지 도 3에 도시된 필름의 제조를 위해서, 배합물의 압축 성형된 플레이트(5 min, 200℃, 25℃에서 40 바(bar) + 1d 어닐링)로부터 취한 100 nm 슬라이스를 OsO₄로 염색하였다(→ 부타디엔 풍부한 상은 흑색이고, 스티렌 상은 백색이다). 장치의 전압은 200 kV이었다.

[0170] 도 4 및 도 5에 도시된 필름의 제조를 위해서, 배합물을 위해서 사용된 성분을 200℃ 내지 220℃의 이방향 트윈

-스크류 압출기 상에서 예비-컴파운딩하였고, 후속하여, 단일 스크류 압출기를 사용하여 225 μm 두께 필름으로서 캐스팅하였다.

[0171] 이어서, 필름을 텐터링 프레임 상에서 90℃에서 5배까지 스트레칭시켰다. 다음으로, 필름을 OsO_4 로 염색시키고 100 nm 두께의 슬라이스의 형태로 절단하고 200 kV에서의 TEM에서 조사하였다.

[0172] 도 1은 종래 기술의 현재 상태(US 2011/098401 A1)에 따른 배합물, 즉, 30 중량%의 강성 선형 SBC 블록 코폴리머 A와 혼합된 70 중량%의 강한 인성 별-모양 SBC 블록 코폴리머 B 16으로 제조된 필름의 TEM 사진을 나타낸다.

[0173] 이러한 종래 기술 배합물의 형상은 층상이다.

[0174] 도 2 (압출 방향에 반대) 도 3 (압출 방향에 평행)은 본 발명에 따른 배합물, 즉, 40 중량%의 강성 SBC A1와 혼합된 강한 인성 SBC A2-1로부터 제조된 필름의 횡단면의 TEM 사진들을 나타낸다. 도 2 및 도 3에 따른 TEM 사진들은 도메인의 규칙적인 패킹을 방지하는 첨가된 강성 성분(블록 코폴리머 A1)의 매트릭스 희석 효과로 인해서 원-유사하게 왜곡되는 실린더 형상을 나타낸다.

[0175] 도 4는 US 2011/098401 A1에 따른 배합물(30 중량%의 강성 선형 SBC 블록 코폴리머 A와 혼합된 70 중량%의 강한 인성 별-모양 SBC 블록 코폴리머 A2-4)로부터 제조된 필름의 TEM 사진을 나타낸다. TEM 사진은 부타디엔-풍부한 연결 상(어두운 영역)이 표면 상에 있고 점착성을 유발시키는 가능성이 있는 명확한 층상 형상을 나타낸다.

[0176] 도 5는 본 발명에 따른 추가의 배합물(30 중량%의 강성 SBC 블록 코폴리머 A1과 혼합된 70 중량%의 강한 인성 별-모양 SBC 블록 코폴리머 A2-1)로부터 제조된 필름의 TEM 사진을 나타낸다. TEM 사진은 더욱 연속적인 스티렌-풍부한 경질 상 및 그에 분산된 부타디엔-풍부한 연결 상을 지니는 상이한 형상을 나타내어, 더 높은 T_g 때문에 덜 점착성인 스티렌-풍부한 경질 상이 지배적인 표면을 생성시킨다. OsO_4 로 인해서, TEM 사진에서 스티렌은 백색을 나타내며, 부타디엔은 흑색을 나타낸다. 상이 더 어두우면 어두울수록, 더 많은 부타디엔이 상에 존재한다.

[0177] 마찰계수(Coefficient of Friction (COF))의 측정

[0178] 강한 인성 SBC 블록 코폴리머 A2-1, A2-3 및 A2-4를 200℃ 내지 220℃의 이방향 트윈-스크류 압출기 상에서 10, 20, 30 및 40 중량%의 강성 SBC 블록 코폴리머 A1와 별도로 배합하고, $50 \pm 20 \mu\text{m}$ 두께의 필름으로 압출시켰다.

[0179] 다음으로, 필름의 마찰계수(COF)를 200 g 파트(part)를 필름으로 포장하고 100 mm/min의 속도에서 수평 방향으로 동일한 유형의 필름으로 피복한 표면 상에서 힘 측정 기계에 의해서 당기는 표준 ISO 8295를 사용함으로써 측정하였다. 이러한 부분을 전방으로 당기기 위해서 요구되는 마찰력을 측정하고 하기 표 6에 요약한다. 정적 COF(= 출발 시에) 및 동적 COF(= 한번 운동 시에)가 측정된다. 필름의 윗면이 필름의 뒷면으로 당겨지는데 ($\text{COF}_{\text{IN-OUT}}$), 그 이유는 이러한 방법이 롤로부터의 풀리는 힘을 시뮬레이션하기 때문이다. 사실, 생산에서 롤의 감김 동안에, 뒷면이 앞선 층의 위면 상에 감긴다. 5회 반복의 평균 값이 최종 값으로서 계산되었다.

[0180] COF가 더 낮으면 낮을수록, 점착성이 더 낮다.

[0181] 표 6: 시험된 필름의 마찰계수

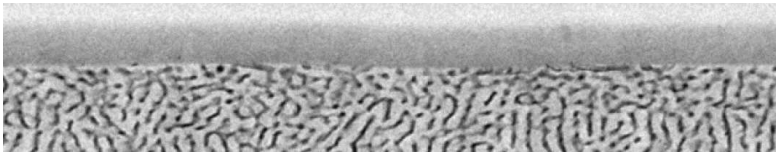
$\text{COF}_{\text{IN-OUT}}$	정적 COF	동적 COF
90% A2-4 - 10% A1	0.72	0.66
80% A2-4 - 20% A1	0.64	0.58
70% A2-4 - 30% A1	0.30	0.32
60% A2-4 - 40% A1	0.48	0.49
90% A2-3 - 10% A1	0.16	0.22
80% A2-3 - 20% A1	0.23	0.24
70% A2-3 - 30% A1	0.17	0.16
60% A2-3 - 40% A1	0.17	0.15
90% A2-1 - 10% A1	0.31	0.29
80% A2-1 - 20% A1	0.23	0.24
70% A2-1 - 30% A1	0.14	0.17
60% A2-1 - 40% A1	0.22	0.25

[0182]

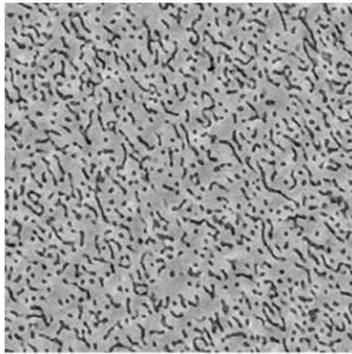
[0183] 시험 결과는 본 발명에 따른 코폴리머 배합물(A2-1/A1 및 A2-3/A1)이 종래 기술 상태에 따른 블록 코폴리머(A2-4)를 포함하는 배합물에 비해서 유의미하게 더 낮은 점착성을 가짐을 나타내고 있다.

도면

도면1



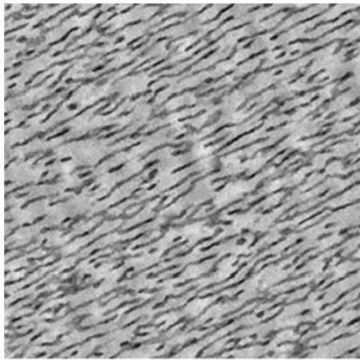
도면2



100,000 : 1

200 nm

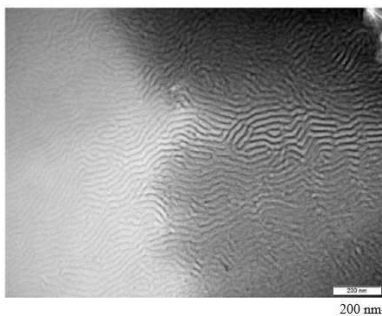
도면3



100,000 : 1

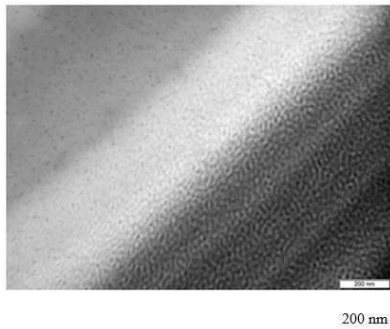
200 nm

도면4



200 nm

도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

청구항 15에 따른 블록 코폴리머 A2의 제조 방법으로서,

a) 두개의 배치에 개시제의 첨가,

a1) (B/S)_{Ae} 블록의 제조에 사용되는 모노머에 개시제가 첨가되는 첫 번째 개시 공정,

b) 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 제조를 위해서 사용된 디엔과 임의의 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 후의 커플링 단계, 및

c) 블록 S_i 및 S_e의 제조를 위해서 사용된 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 전에 위치된 두 번째 개시 공정을 포함하고,

첫 번째 및 두 번째 개시에 사용된 개시제의 몰 비율이 0.9 : 1 내지 1.5 : 1인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【변경후】

청구항 15에 따른 블록 코폴리머 A2의 제조 방법으로서,

a) 두개의 배치에 개시제의 첨가,

a1) (B/S)_{Ae} 블록의 제조에 사용되는 모노머에 개시제가 첨가되는 첫 번째 개시 공정,

b) 호모- 또는 코폴리머 블록 (B/S)_B의 제조를 위해서 사용된 디엔과 임의의 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 후의 커플링 단계, 및

c) 블록 S_i 및 S_e의 제조를 위해서 사용된 비닐방향족 모노머의 첨가 및 중합 전에 위치된 두 번째 개시 공정을 포함하고,

첫 번째 및 두 번째 개시에 사용된 개시제의 몰 비율이 0.9 : 1 내지 1.5 : 1인 것을 특징으로 하는 제조 방법.