



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0080045
(43) 공개일자 2013년07월11일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>C08F 12/00</i> (2006.01)
 <i>C08F 28/00</i> (2006.01) <i>C09D 153/00</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7011047
 (22) 출원일자(국제) 2011년09월19일
 심사청구일자 2013년05월31일
 (85) 번역문제출일자 2013년04월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/052113
 (87) 국제공개번호 WO 2012/050740
 국제공개일자 2012년04월19일
 (30) 우선권주장
 12/893,145 2010년09월29일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 크레이튼 폴리머즈 유.에스. 엘엘씨
 미국 텍사스 (우편번호 77084-5015) 휴스턴 파크
 로우 16400
 (72) 발명자
 플러드, 존
 미국 텍사스 77429 사이프레스 이스트 섬머 로즈
 코트 17311
 블랙웰, 리차드
 미국 텍사스 77494 케이티 모스 가든 레인 5600
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 차윤근</p> |
|--|--|

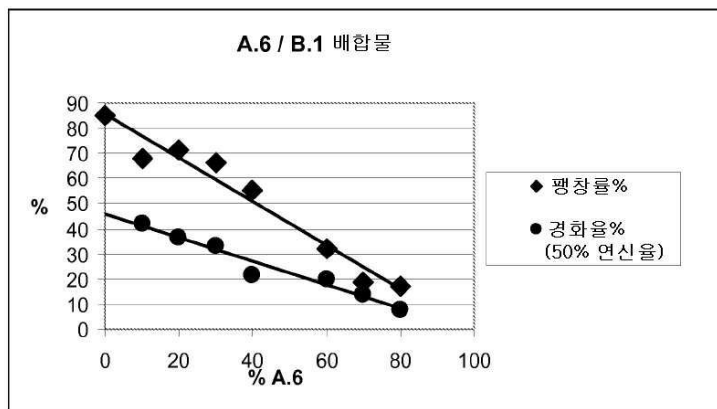
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **탄성, 수분-증기 투과성 필름, 이의 제법 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 막 및 코팅과 같은 필름 및 코팅 물품에 관한 것이다. 필름은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 탄성중합체성 스티렌 블록 공중합체와 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체의 혼합물을 포함한다. 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)와 추가 설폰화된 블록 공중합체(들)를 함유하는 필름은 탄성 및 수분-증기 투과성이어서, 예컨대 통기성 의복 및 양말, 클린 룸 커버울을 비롯한 산업용 작업복, 상처 드레싱 및 보호 의류와 같은 의료 용도, 침대 시트 및 매트리스 또는 좌석 커버, 및 다른 비-의료 용도에 코팅으로서 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

에홀리히, 마틴

미국 텍사스 77083 휴스턴 발 베르데 드라이브
1597

슈뢰더, 토드

미국 텍사스 77382 더 우드랜스 사우스 블러프 크
릭 서클 106

거멀카, 저지

미국 텍사스 77450 케이티 와인 세다 레인 1918

특허청구의 범위

청구항 1

a) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 탄성중합체성 스티렌계 블록 공중합체,

b) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인, 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체를 포함하고, (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, (a) 대 (b)의 비가 약 0.5:1 내지 약 5:1인 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체 (a)는 일반 배열이 A-B, A-B-A, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX 또는 이의 혼합형이고, 여기서 n은 약 2 내지 약 30의 정수이며, X는 커플링제의 잔기이며,

각 A 블록은 독립적으로 수평균분자량이 3,000 내지 60,000인 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이고;

각 B 블록은 독립적으로 하나 이상의 공액 디엔과 0 내지 약 75wt%의 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이며, 이 블록은 유의적인 수준의 올레핀 불포화를 함유하지 않고 수평균분자량이 10,000 내지 300,000이며,

블록 공중합체 (a)에 존재하는 알케닐 아렌의 총량이 약 2 내지 약 75wt%인 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체(a)에 존재하는 알케닐 아렌의 총량이 약 5 내지 약 65wt%인 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 S-E/B-S 또는 S-E/P-S 블록 공중합체를 함유하는 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 비-작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 것인 필름.

청구항 7

제1항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 것인 필름.

청구항 8

제1항에 있어서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 작용기화된 스티렌계 블록 공중합체와 하나 이상의 비-작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 것인 필름.

청구항 9

제1항에 있어서, 설폰화된 블록 공중합체(b)가 일반 배열이 A-B-A, A-B-A-B-A, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX, A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)_nX, (A-B-D)_nX 또는 이의 혼합형이고, 여기서 n은 2 내지 약 30의 정수이고 X는 커플링제 잔기이며 각 D 블록은 설폰화 저항성인 중합체 블록이고 다수의 A 블록, B 블록 또는 D 블록은 동일하거나 상이한 것인 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 설폰화된 블록 공중합체 (b)의 각 D 블록이 (i) 수소화 전에 비닐 함량이 20 내지 80mol% 사이인 1,3-부타디엔, 이소프렌 중에서 선택되는 중합된 또는 공중합된 공액 디엔, (ii) 중합된 아크릴레이트 단량체, (iii) 실리콘 중합체, (iv) 중합된 이소부틸렌 및 (v) 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 여기서 중합된 1,3-부타디엔 또는 이소프렌을 함유하는 임의의 분절이 이어서 수소화되는 필름.

청구항 11

제1항에 있어서, 50% 연신율에서 경화율이 50% 이하인 필름.

청구항 12

제1항에 있어서, 수분-증기 투과율이 본원에 기술된 절차에 따라 측정 시, 1,000g/m²/일 이상인 필름.

청구항 13

a) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

b) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인, 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체를 포함하고, (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는 코팅과 기재를 함유하는 코팅 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 기제가 천연 또는 합성의 제직물 및 부직물 또는 이의 혼합물인 코팅 물품.

청구항 15

제13항에 있어서, 기제가 가요성 또는 탄성인 코팅 물품.

청구항 16

a) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

b) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인, 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체를 포함하고, (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하고 50% 연신율에서 경화율이 50% 이하이며 수분 증기 투과율이 본원에 기술된 절차에 따라 측정 시 1,000g/m²/g 이상인 탄성 막.

청구항 17

액체 상과

a) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

b) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인, 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체를 포함하고, (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는, 코팅 또는 필름-성형 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 액체 상이 하나 이상의 유기 용매를 함유하는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 액체 상이 하나 이상의 비양성자성 유기 용매를 함유하는 조성물.

청구항 20

제17항에 있어서, 고형물 함량이 50wt% 이하인 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 수성 또는 비수성 분산액 형태인 조성물.

청구항 22

제20항에 있어서, 비수성 분산액 또는 용액 형태인 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 막 및 코팅과 같은 필름 및 코팅 물품에 관한 것이다. 필름은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 탄성중합체성 스티렌 블록 공중합체와 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체의 혼합물을 포함한다. 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)와 추가 설폰화된 블록 공중합체(들)를 함유하는 필름은 탄성 및 수분-증기 투과성이어서, 예컨대 통기성 의복 및 양말, 클린룸 커버울을 비롯한 산업용 작업복, 상처 드레싱 및 보호 의류와 같은 의료 용도, 침대 시트 및 매트리스 또는 좌석 커버, 및 다른 비-의복 용도에 코팅으로서 유용하다.

배경기술

[0002] 최근 다양한 제조업자가 요구하는 수분-증기 투과성인 많은 직물이 개발되었다. 이 재료는 보통 통기성 직물이거나 표현되고, 일반적으로 연속 중합체 필름을 포함하고 있다. 이 필름은 직물에 직접 적용된 얇은 코팅 층 형태이거나 또는 직물에 열적으로 또는 접착제 층을 이용하여 연속해서 결합된 사전성형된(pre-cast) 필름일 수 있다. 직접 코팅은 하나의 완전한 층을 포함하거나 또는 더 일반적으로 일련의 여러 층, 예컨대 직물에 직접 부착된 베이스 코트 또는 타이 코트(tie coat), 하나 이상의 중간 코트 및 최외각 또는 탑 코트를 포함할 수 있다. 따라서, 직접 코팅은 전체적으로 동일한 중합체 조성물을 보유할 수 있지만, 더 일반적으로는 연속 코팅 작업에 의해 적용된 일련의 여러 중합체 조성물을 포함하고, 특히 베이스 코트와 탑 코트는 일반적으로 실질적으로 다른 중합체 조성물을 보유한다.

[0003] 전체 코팅, 분리된 코팅 층, 사전성형된 필름 및 접착제는 미세다공성 중합체 또는 친수성 중합체로 제조될 수 있고, 또는 이의 다양한 조합이 통기성 소재의 제조에 사용될 수 있다. 제조 기술 및 기구에 대한 설명을 비롯한 이 기술에 유용한 참고 문헌은 "New Materials Permeable to Water Vapour", Dr. Harro Traubel, Springer-Verlag(Berlin), 1999이다.

[0004] 통기성 재료의 주요 용도는 고성능 의복 분야이지만, 군사적 대응자 및 최초 대응자와 같은 일부 다른 비-의복 용도뿐 아니라 양말 및 산업용 의복에도 사용되기도 한다. 중합체 막의 수분-증기 투과성은 유감증산 및 불감증산이 신체로부터 발산되도록 하기에 충분한 것이다.

[0005] 스티렌계 블록 공중합체는 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 스티렌계 블록 공중합체("SBC")는 화학적으로 다른 단량체 종류를 함유하는 터미널 말단 중합체 블록과 내부 중합체 블록을 포함할 수 있어 특별히 원하는 성질을 제공할 수 있다. 일 예로서, 더 일반적인 형태의 SBC는 공액 디엔의 내부 블록과 방향족 알케닐 아렌을 가진 외부 블록을 보유할 수 있다. 다른 성질의 중합체 블록의 상호작용은 다른 중합체 특성이 수득될 수 있게 한다. 예를 들어, "더 경질"의 방향족 알케닐 아렌 외부 블록과 함께 내부 공액 디엔 블록의 탄성중합체 성질은 엄청나게 다양한 용도에 유용한 중합체를 형성한다. 이러한 SBC는 연속 중합 및/또는 커플링 반응을 통해 제조

할 수 있다.

- [0006] 또한, SBC는 이의 특성을 더욱 변형시키기 위해 작용기화될 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, SBC는 중합체 골격에 카르복시산, 에스테르 또는 아마이드, 포스포네이트 기 또는 설포네이트 기와 같은 작용기를 도입시켜 변형시킬 수 있다. 불포화를 함유하는 중합체에 작용기를 포함시키는 방법은 예컨대 US 3,135,716, US 3,150,209 및 US 4,409,357에 교시되어 있다. 작용기를 수소화된 SBC에 포함시키는 대안 절차는 예컨대 US 4,578,429 및 US 4,970,265에 교시되어 있다.
- [0007] 중합체 골격에 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기를 첨가하여 작용기화된 최초의 SBC 중 하나는 예컨대 US 3,577,357(Winkler)에 개시되어 있다. 최종 블록 공중합체는 일반 구성 A-B-(B-A)₁₋₅를 가진 것으로 특성화되었고, 여기서 각 A는 비-탄성중합체성 설포화된 모노비닐 아렌 중합체 블록이고 각 B는 실질적으로 포화된 탄성중합체성 알파-올레핀 중합체 블록이며, 상기 블록 공중합체는 총 중합체에 적어도 1중량%의 황을 제공하기에 충분한 정도로 설포화되어 있고 각 모노비닐 아렌 단위마다 하나 이하의 설포화된 구성요소가 있다. 이 설포화된 중합체는 그대로 사용할 수도 있고, 또는 이들의 산, 알칼리 금속 염, 암모늄 염 또는 아민 염의 형태로 사용할 수도 있다. 윙클러에 따르면, 폴리스티렌-수소화된 폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체는 1,2-디클로로에탄에 삼산화황/트리에틸 인산염을 함유하는 설포화제로 처리되었다. 설포화된 블록 공중합체는 정수 막 등에 유용할 수 있는 물 흡수 특성이 있는 것으로 설명되었지만, 이후에 필름으로 성형할 수 없다는 것을 알게 되었다(US 5,468,574).
- [0008] 더 최근에, US 7,737,224(Willis et al.)는 설포화된 중합체의 제법을 개시했고 적어도 2개의 중합체 말단 블록과 적어도 하나의 포화 중합체 내부 블록을 함유하되, 각 말단 블록은 설포화 저항성인 중합체 블록이고 적어도 하나의 내부 블록은 설포화에 민감한 포화 중합체 블록이며, 적어도 하나의 내부 블록은 블록에 존재하는 설포화 민감성 단량체 중 10 내지 100mol% 정도가 설포화되어 있는, 물에서 고체인 설포화된 블록 공중합체를 예시했다. 이 설포화된 블록 공중합체는 물의 존재 하에 양호한 치수 안정성과 강도를 유지하는 동시에 다량의 수분-증기를 수송할 수 있으며 양호한 습윤 강도, 양호한 물 및 양성자 수송 특성, 양호한 메탄올 저항성, 용이한 필름 또는 막 형성, 장벽 성질, 가요성 및 탄성의 조절, 조정가능한 경도 및 열/산화 안정성의 조합을 필요로 하는 최종 용도 분야의 귀중한 재료라고 기술되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 또한, WO 2008/089332(Dado et al.)는 설포화된 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서, 예컨대 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하는 전구체 블록 중합체의 설포화(여기서, 각 A 블록은 설포화 저항성인 중합체 블록이고 각 B 블록은 설포화 민감성인 중합체 블록이며, 상기 A 블록과 B 블록은 올레핀 불포화가 실질적으로 없는 것이다)를 예시하는 방법을 개시한다. 이 전구체 블록 중합체는 추가로 적어도 하나의 비-할로겐화된 지방족 용매를 함유하는 반응 혼합물에서 아실 설페이트와 반응했다. 다도 등에 따르면, 이 방법은 설포화된 중합체의 미셀 및/또는 한정할 수 있는 크기와 분포의 다른 중합체 응집물을 포함하는 반응 산물을 초래한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 제1 관점으로, 본 발명은 일반적으로 중합체 성분 (a)와 (b)를 함유하는 필름으로,
- [0011] a)가 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 탄성중합체성 스티렌계 블록 공중합체이고,
- [0012] b)가 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록은 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설포화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol% 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 것인 적어도 하나의 설포화된 공중합체이며,
- [0013] (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는 필름을 제공한다.
- [0014] 제2 관점으로, 본 발명은 (a) 대 (b)의 비가 약 0.5:1 내지 약 5:1인 상기 관점에 따른 필름을 제공한다.
- [0015] 제3 관점으로, 본 발명은 상기 2가지 관점 중 어느 하나에 따른 필름으로, 성분 (a)는 일반 배열 A-B, A-B-A,

$(A-B)_n$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$ (여기서, n 은 약 2 내지 약 30의 정수이고, X 는 커플링제의 잔기이며, 각 A 블록은 독립적으로 수평균분자량이 3,000 내지 60,000인 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이고; 각 B 블록은 독립적으로 하나 이상의 공액 디엔과 0 내지 약 75wt%의 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이며, 이 블록은 유의적인 수준의 올레핀 불포화를 함유하지 않으며, 수평균분자량이 10,000 내지 300,000이다)을 갖는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체이거나, 이를 함유하고; 스티렌계 블록 공중합체 블록 공중합체에 존재하는 알케닐 아렌의 총량이 약 2 내지 약 75wt%인, 전술한 두 관점 중 어느 하나에 따른 필름을 제공한다.

- [0016] 제4 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 3가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 성분 (a)가 알케닐 아렌의 총량이 약 5 내지 약 65wt%인 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체이거나 이를 포함하는 필름을 제공한다.
- [0017] 제5 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 4가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 성분 (a)가 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 S-E/B-S 또는 S-E/P-S 블록 공중합체이거나 이를 포함하는 필름을 제공한다.
- [0018] 제6 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 5가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 비-작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 필름을 제공한다.
- [0019] 제7 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 필름을 제공한다.
- [0020] 제8 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나에 따르면 필름으로서, 스티렌계 블록 공중합체 성분 (a)가 하나 이상의 작용기화된 스티렌계 블록 공중합체와 하나 이상의 비-작용기화된 스티렌계 블록 공중합체로 이루어진 필름을 제공한다.
- [0021] 제9 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 8가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 성분 (b)가 일반 배열 A-B-A, A-B-A-B-A, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$, A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, $(A-D-B)_nX$, $(A-B-D)_nX$ (이때, n 은 2 내지 약 30의 정수이고 X 는 커플링제 잔기이며, 각 D 블록은 설폰화 저항성 중합체 블록이고 복수의 A 블록, B 블록 또는 D 블록은 동일하거나 상이하다)를 가진 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체이거나 이를 포함하는 것인 필름을 제공한다.
- [0022] 제10 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 9가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 성분 (b)가 일반 배열 A-B-A, A-B-A-B-A, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$, A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, $(A-D-B)_nX$, $(A-B-D)_nX$ (이때, n 은 2 내지 약 30의 정수이고 X 는 커플링제 잔기이며, 각 D 블록은 설폰화 저항성 중합체 블록이고 복수의 A 블록, B 블록 또는 D 블록은 동일하거나 상이하며, 각 D 블록이 (i) 수소화 전에 비닐 함량이 20 내지 80mol% 사이인 1,3-부타디엔, 이소프렌 중에서 선택되는 중합되거나 공중합된 공액 디엔, (ii) 중합된 아크릴레이트 단량체, (iii) 실리콘 중합체, (iv) 중합된 이소부틸렌 및 (v) 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 중합된 1,3-부타디엔 또는 이소프렌을 함유하는 임의의 분절은 이어서 수소화된)인 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체이거나 이를 포함하는 것인 필름을 제공한다.
- [0023] 제11 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 10가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 50% 연신률에서 경화율(set)이 50% 이하인 필름을 제공한다.
- [0024] 제12 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 11가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름으로서, 수분 증기 투과율이 이하 본원에 기술된 절차에 따라 측정 시 1,000g/m²/일 이상인 필름을 제공한다.
- [0025] 제13 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 12가지 관점들 중 어느 하나에 따른 필름인 코팅과 기재를 함유하는 코팅 물품을 제공한다.
- [0026] 제14 관점에 따르면, 본 발명은 기재가 천연 또는 합성의 제직물 또는 부직물 또는 이의 혼합물인 전술한 제13 관점에 따른 코팅 물품을 제공한다.
- [0027] 제15 관점에 따르면, 본 발명은 기재가 가요성 또는 탄성인 전술한 제13 또는 제14 관점에 따른 코팅 물품을 제공한다.
- [0028] 제16 관점에 따르면, 본 발명은 중합체 성분 (a) 및 (b)를 함유하는 탄성 막으로서,
- [0029] (a)가 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체이고,
- [0030] (b)가 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염

에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol% 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 것인 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체이며,

- [0031] 성분 (a)와 (b)는 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하고,
- [0032] 이 막은 50% 신장율에서 경화율이 50% 이하이고 수분 증기 투과율이 이하 본원에 기술된 절차에 따라 측정 시 1,000g/m²/일 이상인 탄성 막을 제공한다.
- [0033] 특별한 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 제2 내지 제10 관점들 중 어느 하나에 따른 필름의 중합체 성분 (a)와 (b)를 함유하는 탄성 막을 제공한다.
- [0034] 제17 관점에 따르면, 본 발명은 액체상과 중합체 성분 (a) 및 (b)를 함유하는 코팅 및 필름-성형 조성물로서,
- [0035] c)가 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체이고,
- [0036] d)가 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol% 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 것인 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체이며,
- [0037] 성분 (a)와 (b)는 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는 조성물을 제공한다.
- [0038] 특정 관점에 따르면, 본 발명은 전술한 제2 관점 내지 제10 관점 중 어느 하나에 따른 필름의 중합체 성분 (a)와 (b)를 함유하는 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.
- [0039] 제18 관점에 따르면, 본 발명은 액체 상이 하나 이상의 유기 용매를 함유하는 전술한 2가지 관점에 따른 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.
- [0040] 제19 관점에 따르면, 본 발명은 액체 상이 하나 이상의 비양성자성 유기 용매를 함유하는 전술한 3가지 관점에 따른 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.
- [0041] 제20 관점에 따르면, 본 발명은 고형물 함량이 50wt% 이하인 전술한 4가지 관점에 따른 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.
- [0042] 제21 관점에 따르면, 본 발명은 수성 또는 비수성 분산액 형태인 전술한 5가지 관점에 따른 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.
- [0043] 제22 관점에 따르면, 본 발명은 비수성 분산액 또는 용액 형태인 전술한 6가지 관점에 따른 코팅 및 필름-성형 조성물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 성분 (a)의 양에 대한 본 발명에 따른 필름의 팽창률(swell) 및 경화율(50% 연신율에서)의 의존성을 예시한 것이다.

도 2는 성분 (a)의 양에 대한 본 발명에 따른 필름의 탄성률(modulus) 및 수분 수송률(MTR)의 의존성을 예시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 양태들에 대한 상세한 설명이 본원에 개시된다; 하지만, 개시된 양태들은 단순히 예시적이며 개시된 양태들의 다양한 대체 형태들에 의해 본 발명이 구현될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 본원의 양태들을 설명하는데 다루어진 구체적인 구조적 및 기능성 세부사항은 제한하는 것으로 해석되지 않아야 하고, 단지 당업자에게 본 발명을 다양하게 이용하도록 교시하기 위한 대표적인 기본 및 청구항의 기본으로서 해석되어야 한다.

[0046] 본원에 언급된 모든 공보, 특허 출원 및 특허는 전문이 참고 인용된다. 상반되는 경우, 정의를 비롯한 본 명세서가 좌우하는 것이다.

[0047] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 용어는 당업자가 통상적으로 이해하는 의미이다.

- [0048] 또한, 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용된 다음과 같은 표현은 다음과 같은 의미를 갖는 것으로 이해한다.
- [0049] 특별한 다른 언급이 없는 한, 본원에 사용된 "필름"이란 표현은 기재와 접촉할 수도 있고, 접촉하지 않을 수도 있는 연속 시트를 의미한다. 이 표현은 특히 막 및 코팅을 포괄한다.
- [0050] 특별한 다른 언급이 없는 한, 본원에 사용된 "코팅"이란 표현은 기재 표면에 적용되는 단층, 이층 또는 다층 직접 코팅 또는 적층체를 의미한다.
- [0051] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용된 "wt%"란 표현은 건조 중량 기준으로 중합체 100중량부당 단량체의 중량부 수를 의미하거나, 또는 특정 조성물 100중량부당 성분의 중량부 수를 의미한다.
- [0052] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용되고 중합체와 관련된 "분자량"이란 표현은 수평균분자량을 의미한다.
- [0053] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용된 "용액"이란 표현은 하나 이상의 액체 물질(용매)에 하나 이상의 물질(용질)이 분자 또는 이온 수준에서 균일하게 분산된 액체 혼합물을 의미한다.
- [0054] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용된 "분산액"이란 표현은 연속 액체 상과 적어도 하나의 불연속 상을 보유하는 계를 의미한다. 불연속 상은 고체, 미분 입자 및/또는 액체 소적, 예컨대 콜로이드성 입자 및 미셀로 구성될 수 있다. 본원에 사용된 "분산액"이란 표현은 특히 적어도 하나의 불연속 상이 미셀 형태로 존재하는 계를 포함한다. 또한, 불연속 상(들)이 액체 소적으로만 구성되는 경우, "분산액"이란 표현은 특히 "유탁액"을 포함한다. 당업자는 분산액, 콜로이드 용액 또는 미셀 용액 및 분자 수준에서의 용액 사이에 분명한 차이가 없음을 쉽게 인식할 것이다. 따라서, 미셀 분산액은 여기서 미셀 용액으로 지칭될 수도 있다.
- [0055] 다른 특별한 언급이 없는 한, 본원에 사용되고 필름에 관한 "탄성(elastic, elasticity)"이란 표현은 변형력 또는 압력이 제거된 후 즉시 부분적으로 또는 완전하게 초기 형태로 복원하는 능력을 의미한다. 이 표현은 특히 연신력이 제거된 후 즉시 부분적으로 또는 완전하게 초기 크기로 복원하는 필름의 능력인 "연신성(stretchable, stretchability)"을 포함한다.
- [0056] 또한, 본원에 개시된 모든 범위는 특정 조합과 범위가 구체적으로 열거되지 않아도 언급된 상한과 하한의 모든 조합을 포함하려는 것이다. 이에 대응하여, 본원에 언급된 모든 상한값 및 하한값은 특정 조합과 범위의 분명한 언급이 없어도 모든 조합을 허용하려는 것이다.
- [0057] 본 발명의 여러 양태들에 따르면, 경우에 따라 작용기화되는 SBC와 설폰화된 블록 공중합체를 기반으로 하는 필름이 놀랍게도 수분-증기 투과성뿐 아니라 탄성을 나타낸다는 것이 발견되었다. 또한, 본 발명의 여러 양태들에 따르면 놀랍게도 상기 코팅 조성물에 의해 향상된 연신성의 경량 코팅이 수득될 수 있는 것으로 발견되었다. 또한, 본 발명의 여러 양태들에 따른 필름은 놀랍게도 전염(rub-off) 저항성인 것으로 발견되었다. 본 발명의 여러 특정 양태에 따르면, 더욱 놀랍게도 투수성에 유해한 영향을 미침이 없이 반복해서 연신될 수 있는 코팅을 수득하는 것이 가능한 것으로 발견되었다.
- [0058] 본원에 개시된 필름은 활용 시에 매우 다양한 용도들에 널리 적합하고 경량, 고 내구성 및 탄성에서 수분-증기 수송 품질을 요구하는 용도들에 특히 적합하다.
- [0059] 일부 양태에서, 본 발명의 양태들에 따라 사용될 수 있는 경우에 따라 작용기화되는 SBC는 본원에 각각 전문이 참고인용되는 US RE 27,145, US 3,634,549, US 3,670,054, US 3,700,633, US 4,578,429, US 4,603,155, US 4,946,899, US 4,970,265, US 6,211,292 및 US 6,515,083에 기술된 바와 같은 SBC 조성물을 포함한다.
- [0060] 일부 양태에서, 본 발명의 양태들에 따라 이용될 수 있는 설폰화된 블록 중합체는 본원에 전문이 참고 인용되는 US 7,737,224(Willis et al.)에 기술된 설폰화된 블록 공중합체를 포함한다. US 7,737,224에 기술된 설폰화된 블록 공중합체를 포함하는, 상기 설폰화된 블록 중합체는 본원에 전문이 참고 인용된 WO 2008/089332(Dado et al.)의 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [0061] **A. 경우에 따라 작용기화되는 SBC**
- [0062] 스티렌계 블록 공중합체는 다수의 다른 방법, 예컨대 음이온 중합, 감속 음이온 중합, 양이온 중합, 켄글러-나타 중합 및 리빙 사슬 또는 안정한 자유 라디칼 중합 등으로 제조할 수 있다. 음이온 중합은 이하에 더 상세하게 설명되며, 참고 문헌들에 기술되어 있다. 스티렌계 블록 공중합체를 제조하는 감속 음이온 중합 방법은 각각 본원에 참고 인용된 US 6,391,981, US 6,455,651 및 US 6,492,469 등에 개시되어 있다. 블록 공중합체를 제조

하는 양이온 중합 방법은 각각 본원에 참고 인용된 US 6,515,083 및 US 4,946,899에 개시되어 있다.

[0063] 블록 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 리빙 찌글러-나타 중합 방법은 최근 문헌[G.W. Coates, P.D. Hustad, and S. Reinartz in *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2236-2257(2002)]에서 검토되었고; 후속 문헌[H. Zhang and K. Nomura (*J.Am.Chem.Soc.*, Comm., 2005)]은 스티렌계 블록 공중합체를 특별히 제조하기 위한 리빙 찌글러-나타 기술을 설명한다. 니트로사이드 매개의 리빙 라디칼 중합 화학 분야에서 대규모 연구가 검토되었다 [C.J.Hawker, A.W. Bosman, and E.Harth, *Chem.Rev.*, 101(12), 3661-3688(2001)]. 이 논문에 개략된 바와 같이, 스티렌계 블록 공중합체는 리빙 또는 안정한 자유 라디칼 기술로 합성할 수 있다. 니트로사이드 매개의 중합 방법은 전구체 중합체를 제조할 때 바람직한 리빙 사슬 중합 방법 또는 안정한 자유 라디칼 중합 방법이다.

[0064] A.1 경우에 따라 작용기화되는 SBC의 중합체 구조

[0065] 일부 양태에서, 본 발명의 코팅 분산액은 적어도 하나의 수소화된 스티렌계 블록 공중합체를 포함한다. 적당한 수소화된 스티렌계 블록 공중합체는 예컨대 본원에 참고인용되는 US 3,595,942, US Re. 27,145, US 3,700,633, US 4,089,913, US 4,122,134, US 4,267,284, US 4,603,155, US 5,191,024, US 5,306,779, US 5,346,964, US 6,197,889 및 US 7,169,848에 기술된 수소화된 블록 공중합체를 포함한다.

[0066] 일부 양태에서, 수소화된 블록 공중합체는 일반 배열이 A-B, A-B-A, (A-B)_n, (A-B-A)_n, (A-B-A)_nX, (A-B)_nX 또는 이의 혼합형이며, 여기서 n은 약 2 내지 약 30의 정수이고, X는 커플링제의 잔기이며, 각 A 블록은 독립적으로 수평균분자량이 3,000 내지 60,000인 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이고; 각 B 블록은 독립적으로 하나 이상의 공액 디엔과 0 내지 약 75wt%의 하나 이상의 알케닐 아렌의 중합체 블록이며, 이 블록은 올레핀계 불포화를 유의적인 수준으로 함유하지 않고 수평균분자량이 30,000 내지 300,000인 것이고;

[0067] 상기 수소화된 블록 공중합체 중의 알케닐 아렌의 총량은 약 2 내지 약 75wt%, 또는 약 5 내지 약 65wt%이다.

[0068] 적당한 수소화된 블록 공중합체의 일부 양태에 따르면, A 블록의 단량체 전구체로서 유용한 비닐 방향족 탄화수소는 비닐 기, 즉 -CH=CH₂ 기가 방향족 고리에 직접 부착되어 있고 총 12개 이하의 탄소 원자를 보유한다. 바람직한 비닐 방향족 탄화수소는 스티렌 및 스티렌 동족체, 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 것이다:



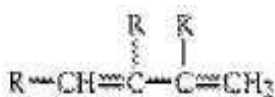
[0069]

[0070] 식에서, 각 R은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄-알킬 기이다. 이러한 화합물의 예는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 알파-에틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-프로필스티렌 및 알파,4-디메틸스티렌이다. 스티렌 및 알파-메틸스티렌은 비닐 방향족 탄화수소의 바람직한 클래스를 구성하며 특히 스티렌이 바람직하다.

[0071] 일부 양태에서, 블록 공중합체의 A 블록은 독립적으로 최소한 주로 중합된 비닐 방향족 탄화수소이고, 바람직하게는 단독중합체성 블록이다. 다른 양태에서, 하나 이상의 A 블록은 B 블록의 일부 단량체가 블록 A의 주요 비닐 방향족 탄화수소 단량체와 공중합되는 블록이다. 이러한 블록은 점감형이라 불리고, 적어도 약 85mol%, 바람직하게는 적어도 93mol%의 중합된 비닐 방향족 탄화수소를 보유하고 나머지는 블록 B의 공액 알카디엔이다. 다른 양태에서, A 블록은 비닐 방향족의 혼합물을 함유한다.

[0072] A 블록의 평균분자량은 일반적으로 약 3,000 내지 약 60,000, 또는 약 4,000 내지 약 55,000, 또는 약 5,000 내지 약 50,000이다.

[0073] 적당한 수소화된 블록 공중합체의 일부 양태에 따르면, 각 B 블록은 독립적으로 적어도 주로 중합된 공액 알카디엔이다. B 블록의 단량체로서 유용한 알카디엔은 하기 화학식으로 표시되는 공액 디엔과 같은 것을 포함한, 탄소 원자 8개 이하의 공액 알카디엔이다:



[0074]

- [0075] 여기서, 각 R은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 -알킬 기이다. 이러한 알카디엔의 예는 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-옥타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2-메틸-1,3-헥사디엔이다. 바람직한 공액 알카디엔은 부타디엔 및 이소프렌이고, 부타디엔이 특히 바람직하다. 각 B 블록은 적어도 주로 중합된 알카디엔으로서, 이 B 블록은 중합된 알카디엔이 적어도 약 85mol%, 바람직하게는 적어도 약 93mol%이고 나머지는 점감형 블록인 경우에 A 블록의 비닐 방향족 탄화수소이다. 일부 양태에서, 수소화된 블록 공중합체에 존재하는 하나 이상 또는 모든 B 블록은 알카디엔의 단독중합체 블록이다. 다른 양태에 따르면, 수소화된 블록 공중합체에 존재하는 하나 이상 또는 모든 B 블록은 혼합 중합된 알카디엔의 블록이다. B 블록이 공중합 구역이거나 공중합 구역을 포함할 때, 이 공중합 구역은 랜덤 공중합체 구조 또는 점감형 공중합체 구조를 보유했을 수 있다.
- [0076] 게다가, 중합된 알카디엔 블록에서는 2가지 중합 방식이 가능하고 일반적으로 관찰된다. 1,4 중합이라 지칭되는 것에서는 4-탄소 알카디엔 모이어티의 각 탄소 원자가 향후 에틸렌 결합에 의해 결합된 2개의 탄소 원자를 포함하는 중합체 사슬 내에 혼입된다. 1,2 중합이라 지칭되는 것에서는 중합이 공액 알카디엔의 탄소-탄소 이중결합 하나만을 수반한다. 이 결합의 탄소 원자들은 향후에 분지형 불포화기를 함유하게 되는 중합체 사슬에 혼입될 것이다. 이러한 두 중합 방식의 조절은 당업자의 기술 내에 있다. 일부 특별한 양태에 따르면, 수소화된 블록 공중합체는 약 25mol% 내지 약 60mol%, 또는 약 35 내지 55mol%, 또는 약 40 내지 약 50mol%의 단위가 1,2-중합의 결과인 하나 이상의 B 블록을 포함한다. B 블록의 평균분자량은 약 30,000 내지 약 300,000, 약 30,000 내지 약 150,000, 또는 약 40,000 내지 약 130,000인 것이 적당하다.
- [0077] 적당한 수소화된 블록 공중합체의 일부 양태에 따르면, A 블록은 총 블록 공중합체를 기준으로 총 약 2wt% 내지 약 65wt%, 약 5wt% 내지 약 55wt% 또는 약 7wt% 내지 약 50wt%를 차지한다.
- [0078] 일부 양태에 따르면, 적당한 수소화된 블록 공중합체는 일반적으로 평균분자량이 약 25,000 내지 약 350,000 또는 약 35,000 내지 약 300,000이다. 이러한 평균분자량은 종래의 기술, 예컨대 3중수소 계수법 또는 삼투압 측정 등으로 측정한다.
- [0079] 적당한 수소화된 블록 공중합체의 구조는 다양할 수 있고 블록 공중합체를 생산하는데 사용된 중합 방법에 따라 달라질 것이다. 한 관점에 따르면, 블록 공중합체는 선형이라 지칭되고 블록의 연속 중합에 의해 생산된다. 예를 들면, 3-블록 또는 트리블록 중합체를 생산하는 경우, A 블록의 비닐 방향족 탄화수소는 개시제, 바람직하게는 알킬 리튬 화합물을 사용하여 중합한다. 그 다음 블록 B의 공액 알카디엔을 첨가하고 이어서, 제2 A 블록에 필요한 비닐 탄화수소를 첨가한다. 이러한 블록 공중합체는 ABA라 표현한 것이다. 2-블록 또는 디블록 중합체는 리튬 개시제를 사용하여 A 블록을 중합시키고, 이어서 제2 블록의 공액 알카디엔을 도입시켜 생산할 수 있다. 이러한 중합체는 AB라 표현할 수 있다. 다음 블록의 단량체를 첨가하기 전에 각 블록의 단량체의 실질적으로 완전한 중합은 단독중합체 블록을 형성시킬 것이다. 어느 한 블록의 완전한 중합 전에, 다음 블록의 단량체가 첨가된다면, 점감형 블록이 생성될 것이다. 유사한 연속 중합 기술은 ABABA, ABAB, ABABABA로 표현되는 블록 공중합체 또는 심지어 이보다 많은 수의 블록으로 구성된 중합체를 생산하는데 사용된다. 블록 공중합체의 생산, 특히 비교적 많은 수의 블록 공중합체의 생산은 또한 성장하는 중합체 사슬을 커플링 또는 연결하는 커플링제의 사용을 통해 수행할 수도 있다. 디할로알칸과 같은 이작용기성 커플링제의 사용은 선형 중합체를 생산할 것이지만, 3개 이상의 작용기를 가진 커플링제, 예컨대 실리콘 테트라할라이드 또는 디카르복시산의 디알킬 에스테르의 사용은 각각 방사형 또는 분지형이라 불리는 중합체를 형성할 것이다.
- [0080] 특별한 양태에 따르면, 블록 공중합체는 다음과 같은 유형의 선형 중합체이다: 폴리스티렌-폴리부타디엔(SB), 폴리스티렌-폴리이소프렌(SI), 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌(SBS), 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리부타디엔(SIS), 폴리(알파-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리(알파-메틸스티렌)), 폴리(알파-메틸스티렌)-폴리이소프렌-폴리(알파-메틸스티렌). 이러한 블록 공중합체는 예컨대 KRATON® D, G 및 RP Thermoplastic Rubbers를 포함한다. 다른 특별한 양태에 따르면, 블록 공중합체는 S-E/B-S 또는 S-E/P-S 블록 공중합체이다. 이러한 블록 공중합체는 예컨대 KRATON® A 및 G Thermoplastic Rubbers를 포함한다.
- [0081] 또한, 블록 공중합체의 수소화는 당업계에 잘 알려져 있고 라니 니켈 또는 미분(finely divided) 형태의 귀금속 원소, 예컨대 미분 백금 또는 팔라듐의 존재 하에서의 촉매 수소화를 포함한다. 이러한 수소화는 일반적으로 A 블록에 존재하는 방향족 불포화뿐 아니라 지방족 B 블록의 에틸렌계 불포화 중 전부는 아니지만 대부분의 불포화를 수소화시킨다. 본 발명의 블렌드들의 성분을 생산하는 데에는 각 지방족 B 블록의 불포화 대부분을 수소화하지만 A 블록에 존재하는 방향족 고리의 불포화를 임의의 실질적인 정도로 수소화하지 않는 작용을 하는 부분 수소화가 사용된다. 수소화 방법은 US 3,113,986 및 US 4,226,952의 명세서에 예시되어 있다. 적당한 부분 수소화된 블록 공중합체는 방향족 불포화의 25% 이하, 바람직하게는 5% 이하가 수소화되고, 수소화된 중합된 공액

알카디엔 블록에서 수소화 후 잔류 불포화가 불포화의 약 0.5% 내지 약 20%인 것이다.

[0082] 부분 수소화된 블록 공중합체는 종종 블록 공중합체 전구체의 구조 및 지방족 블록(들)의 "겉보기" 구조에 의해 확인된다. 따라서, SBS 블록 중합체의 부분 수소화는 수소화된 중간블록이, 1,4-중합에 의해 생산된 중간블록인 경우에는 분명하게 폴리에틸렌이고 일부 1,2-중합과 일부 1,4-중합에 의해 생산된 중간블록 단위인 경우에는 에틸렌/부틸렌 공중합체인 중합체를 생성할 것이다. 이들은 각각 SES 및 S-E/B-S로 표시된다. 이에 대응하는 디블록 중합체는 SE 또는 SEB로 지칭될 것이다. 중간블록에 고도의 1,4-구조를 가진 SIS 블록 공중합체의 부분 수소화에 의해 생성되는 중합체는 수소화 후 에틸렌/프로필렌 공중합체와 중간블록의 유사성으로 인해 S-E/P-S 중합체라 지칭된다. 이러한 종류의 부분 수소화된 블록 공중합체는 또한 당업계에 공지되어 있으며, 다수가 시판되고 있다. 예를 들어, 특정한 부분 수소화된 블록 공중합체는 KRATON® G Thermoplastic Rubber로 판매되고 있다.

[0083] A.2 중합체를 제조하기 위한 전반적인 음이온 공정

[0084] 음이온 중합 공정은 리튬 개시제를 이용하여 용액에서 적당한 단량체를 중합시키는 것을 포함한다. 중합 매개체로서 사용되는 용매는 형성 중합체의 리빙 음이온 사슬 말단과 반응하지 않고 상업적 중합 단위에서 쉽게 취급되고 중합체 산물에 적당한 용해성 특징을 제공하는 임의의 탄화수소일 수 있다. 예를 들어, 일반적으로 이온화 가능한 수소 원자가 부족한 비-극성 지방족 탄화수소가 특히 적합한 용매이다. 흔히, 환형 알칸, 예컨대 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헥탄 및 사이클로옥탄이 사용되고, 이들 모두 비교적 비-극성이다. 다른 적당한 용매는 당업자에게 공지되어 있을 것이며 주어진 공정 조건 세트에서 효과적으로 수행하는 것으로 선택할 수 있고, 고려한 주요 인자들 중 하나는 중합 온도이다.

[0085] 본 발명의 블록 공중합체를 제조하기 위한 출발 물질은 앞서 언급한 초기 단량체를 포함한다. 음이온 공중합에 중요한 다른 출발 물질로는 하나 이상의 중합 개시제를 포함한다. 본 발명에서 적당한 개시제는 예컨대 알킬 리튬 화합물, 예컨대 s-부틸리튬, n-부틸리튬, t-부틸리튬, 아밀리튬 및 이의 유사물과 다른 유기 리튬 화합물, 예컨대 m-디이소프로페닐 벤젠의 di-sec-부틸 리튬 첨가생성물과 같은 이중개시제(di-initiator)를 포함한다. 이러한 다른 이중개시제는 본원에 참고 인용된 US 6,492,469에 개시되어 있다. 다양한 중합 개시제 중에서, s-부틸리튬이 바람직하다. 개시제는 원하는 중합체 사슬당 하나의 개시제 분자를 기준으로 계산한 양으로 중합 혼합물(단량체 및 용매 포함)에 사용될 수 있다. 리튬 개시제 방법은 잘 알려져 있고, 예컨대 각 명세서가 본원에 참고 인용된 US 4,039,593 및 US Re. 27,145에 기술되어 있다.

[0086] 본 발명의 블록 공중합체를 제조하는 중합 조건은 일반적으로 음이온 중합에 사용된 것과 유사하다. 이 중합은 바람직하게는 약 -30℃ 내지 약 150℃, 더욱 바람직하게는 약 10℃ 내지 약 100℃, 가장 바람직하게는 산업적 한계에 비추어서 약 30℃ 내지 약 90℃의 온도에서 수행한다. 중합은 불활성 대기, 바람직하게는 질소 하에서 수행하고, 또한 약 0.5 내지 약 10 bar 범위의 압력 하에서 수행할 수도 있다. 이 공중합은 일반적으로 약 12시간 미만을 필요로 하고, 온도, 단량체 성분의 농도 및 원하는 중합체의 분자량에 따라 약 5분 내지 약 5시간 내에 수행할 수 있다. 2종 이상의 단량체가 함께 사용될 때에는 랜덤, 블록, 점감형 블록, 분포 조절 블록 및 이와 유사한 공중합 형태 중에서 선택되는 임의의 공중합 형태가 사용될 수 있다.

[0087] 당업자라면, 음이온 중합 공정은 루이스산, 예컨대 알루미늄 알킬, 마그네슘 알킬, 아연 알킬 또는 이의 배합물의 첨가에 의해 가속될 수 있음을 알고 있을 것이다. 첨가된 루이스산이 중합 공정에 미치는 효과는 리빙 중합체 용액의 점도를 저하시켜 공정이 높은 중합체 농도에서 작동할 수 있게 하고 이에 따라 용매가 더 적게 사용될 수 있게 하며; 리빙 중합체 사슬 말단의 열안정성을 향상시켜 고온에서의 중합을 가능하게 하고 또한 중합체 용액의 점도를 저하시켜 용매가 더 적게 사용될 수 있게 하고; 반응 속도를 늦추어 표준 음이온 중합 공정에서 사용했던 것과 동일한 반응열 제거 기술을 사용하면서 고온에서의 중합을 가능하게 하는 것이다.

[0088] 감속 음이온 중합 기술에 루이스산을 사용하는 공정처리의 이점은 본원에 참고 인용된 US 6,391,981, US 6,455,651 및 US 6,492,469에 개시되어 있다. 관련 정보는 각각 본원에 참고인용된 US 6,444,767 및 US 6,686,423에 개시되어 있다. 이러한 감속 음이온 중합 공정에 의해 제조된 중합체는 통상적인 음이온 중합 공정을 사용하여 제조한 것과 같은 구조일 수 있고, 이로써 이 공정은 본 발명의 중합체를 제조하는데 유용할 수 있다. 루이스산 감속 음이온 중합 공정에서, 반응 온도는 100℃ 내지 150℃ 사이가 바람직한데, 그 이유는 이 온도에서 매우 높은 중합체 농도 하에 반응을 수행하는 것이 가능하기 때문이다. 화학량론적 과량의 루이스산이 사용될 수도 있지만, 대부분의 경우에 과량의 루이스산의 추가 비용을 정당화하기에 충분한 향상된 가공처리의 이점이 없다. 감속 음이온 중합 기술로 공정 성능의 향상을 달성하기 위해 루이스산은 리빙 음이온 사슬 말단 1mol당 약 0.1 내지 약 1mol로 사용하는 것이 바람직하다.

- [0089] 방사형(분지형) 중합체의 제조는 "커플링"이라 불리는 중합후 단계를 필요로 한다. 상기 방사형 식에서, n은 3 내지 약 30, 바람직하게는 약 3 내지 약 15, 더욱 바람직하게는 3 내지 6의 정수이고, X는 커플링제의 나머지 또는 잔기이다. 다양한 커플링제가 당업계에 공지되어 있고 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있다. 그 예로는 디할로알칸, 실리콘 할라이드, 실록산, 다작용기성 에폭사이드, 실리콘 화합물, 1가 알코올과 카르복시산의 에스테르(예, 메틸 벤조에이트 및 디메틸 아디페이트) 및 에폭시화된 오일을 포함한다. 성형(star-shaped) 중합체는 US 3,985,830, US 4,391,949 및 US 4,444,953 뿐만 아니라 CA 716,645(각 명세서는 본원에 참고인용된다)에 개시된 바와 같은 폴리알케닐 커플링제로 제조한다. 적당한 폴리알케닐 커플링제로는 디비닐벤젠을 포함하고, 바람직하게는 m-디비닐벤젠을 포함한다. 테트라-메톡시실란(TMOS) 및 테트라-에톡시실란(TEOS)과 같은 테트라-알콕시실란, 메틸트리메톡시실란(MTMS)와 같은 트리-알콕시실란, 디메틸 아디페이트 및 디에틸 아디페이트와 같은 지방족 디에스테르, 및 비스-페놀 A와 에피클로로하이드린의 반응에서 유래하는 디글리시딜 에테르와 같은 디글리시딜 방향족 에폭시 화합물이 바람직하다.
- [0090] 선형 중합체는 또한 중합후 "커플링" 단계로 제조할 수도 있다. 하지만, 방사형 중합체와 달리, 상기 식에서 "n"은 정수 2이고 X는 커플링제의 나머지 또는 잔기이다.
- [0091] **A.3 선택적으로, 부분적으로 또는 완전하게 수소화된 블록 공중합체를 제조하는 방법**
- [0092] 언급한 것처럼, 일부 경우, 즉 (1) B 내부 블록에 디엔이 있을 때, (2) A 블록이 1,3-사이클로디엔의 중합체일 때, (3) 충격 보강제 블록 D가 있을 때, (4) A 블록이 35mol% 미만의 비닐 함량을 가진 공액 디엔의 중합체일 때는 블록 공중합체의 비-방향족 이중 결합을 선택적으로, 부분적으로 또는 완전하게 수소화하는 것이 바람직하다. 수소화는 일반적으로 열안정성, 자외선안정성, 산화안정성을 향상시키고, 이에 따라 최종 중합체의 내후성을 향상시키며, A 블록 또는 D 블록의 선평화 위험을 감소시킨다.
- [0093] 수소화는 종래 기술에 공지된 여러 수소화 공정 또는 선택적 수소화 공정 중 임의의 공정을 통해 수행할 수 있다. 이러한 수소화는 예컨대 US 3,595,942, US 3,634,549, US 3,670,054, US 3,700,633 및 US Re. 27,145(각 명세서는 본원에 참고 인용됨)에 교시된 바와 같은 방법을 사용하여 달성했다. 이 방법들은 에틸렌계(비-방향족) 불포화를 함유하는 중합체를 수소화하는 작용을 하고 적당한 촉매의 작용을 기반으로 한다. 이러한 촉매 또는 촉매 전구체는 원소주기율표의 1족, 2족 및 13족 중에서 선택되는 금속, 구체적으로 리튬, 마그네슘 또는 알루미늄의 수소화물 또는 알루미늄 알킬과 같은 적당한 환원제와 배합되는 니켈 또는 코발트와 같은 8족 내지 10족 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 이 제법은 적당한 용매 또는 희석제에서 약 20℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행될 수 있다. 유용한 다른 촉매로는 티탄계 촉매 시스템을 포함한다.
- [0094] 수소화는 선택적으로, 즉 비-방향족 이중 결합의 적어도 약 90%가 환원되고, 방향족 이중결합의 0 내지 10%가 환원되는 조건 하에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 비-방향족 이중결합의 적어도 약 95%가 환원되는 것이고, 더욱 바람직하게는 비-방향족 이중결합의 약 98%가 환원되는 것이다.
- [0095] 일단 수소화가 완료되면, 촉매는 중합체 용액을 중합체 용액 1부당 수성 산 약 0.5부의 부피비로 비교적 다량의 수성 산(바람직하게는 1 내지 30중량% 산)과 함께 교반하여 산화시키고 추출하는 것이 바람직하다. 산의 성질은 중요하지 않다. 적당한 산으로는 인산, 황산 및 유기 산을 포함한다. 교반은 산소와 질소 혼합물의 살포 하에 약 50℃에서 약 30분 내지 약 60분 동안 지속한다. 산소와 탄화수소의 폭발성 혼합물이 형성되지 않도록 하기 위해 이 단계는 신중하게 수행해야 한다.
- [0096] **A.4 작용기화된 SBC를 제조하는 방법**
- [0097] 선택적으로 수소화된 블록 공중합체를 작용기화하는데 사용되는 구체적인 방법은 중요하지 않다. 산 및 하이드록시 작용기화된 SBC는 편리하게는 전문이 참고 인용된 US 4,578,429에 교시된 바와 같이 제조할 수 있다. 이 특허는 블록 공중합체의 수소화된 디엔 성분에 존재하는 2차 및 3차 탄소 원자에 단량체를 접목시키는 것을 기술한다.
- [0098] 산 작용기 및 하이드록시 작용기는 또한 US 4,145,298에 기술된 바와 같이 SBC에 혼입될 수 있다. 선택적으로 수소화된 블록 중합체는 카르복시화하여 블록 중합체 분자의 방향족 부에 카르복시산 작용기를 도입시킨다. 카르복시산 작용기는 금속화, 카르복시화 및 산성화의 연속 단계들에 의해 도입된다. 금속화 방법은 중합체와 활성 금속 화합물(특히, 활성 금속 화합물의 활성 금속이 알칼리 금속일 때)과 반응시켜 SBC의 방향족 부위의 방향족 고리에 화학적 활성 부위를 형성시키는 것을 포함한다. 금속화 반응은 일반적으로 불활성 반응 희석제, 예컨대 사이클로헥산과 같은 포화 지방족 탄화수소의 존재 하에 액체 상에서 약 0℃ 내지 약 100℃의 온도에서 실시한다. 이 금속화 방법은 당업계에 공지되어 있고 전문이 참고 인용된 US 4,145,298에 더 상세하게 설명되어

있다.

[0099] 금속화된, 선택적으로 수소화된 블록 공중합체에 적용되는 카르복시화 방법도 당업계에 잘 알려져 있다. 금속화된 중합체는 불활성 반응 회석제, 바람직하게는 금속화된 중합체가 생산되는 회석제에 용해된 상기 금속화된 중합체의 용액을 통해 이산화탄소를 통과시켜 이산화탄소 기체와 접촉시킨다. 이 방법은 각각 전문이 참고 인용된 US 4,145,490, US 3,976,628 및 EP 215,501에 더 상세하게 설명되어 있다. 금속화된 중합체는 이산화탄소와 반응하여 카르복시화된, 선택적으로 수소화된 블록 중합체의 금속염, 일반적으로 알칼리 금속염을 생산하여, 중합체에 카르복실레이트 작용기를 도입시킨다. 이 금속염은 염산과 같은 회석 무기산 또는 아세트산과 같은 유기산과 접촉시켜 산성화하고, 그 결과 수득되는 카르복시산 작용기화된 중합체는 필요하다면 비-용매로 침전시킨 후 선택적 추출 또는 여과와 같은 통상적인 방법으로 회수한다.

[0100] 본 발명에 유용한 하이드록시 작용기화된 블록 공중합체는 불포화 하이드록시-함유 화합물, 예컨대 알릴알코올, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 3-하이드록시프로필아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트 또는 대응하는 메타크릴레이트 등을 예컨대 선택적으로 수소화된 A-B-A 블록 공중합체(여기서, A 성분은 주로 중합된 비닐 방향족 탄화수소이고 B 성분은 수소화 전에 주로 중합된 공액 디엔이다)와 접목 반응시켜 제조하는 것이 바람직하다. A 성분은 폴리스티렌인 것이 바람직하고, 최종 불포화가 초기 불포화의 50%가 넘도록 수소화되는 것이 바람직하다. B 성분은 폴리(1,3-부타디엔) 또는 폴리이소프렌인 것이 바람직하고, 불포화가 초기 불포화의 10% 미만, 바람직하게는 초기 불포화의 5% 미만으로 수소화되어야 한다. 사용될 수 있는 단량체는 하이드록시 함유 화합물, 바람직하게는 하이드록시 C₁-C₂₀ 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 포함한다. 물론, 단량체의 혼합물도 첨가되어 접목 사슬이 적어도 2종의 다른 단량체(기본 중합체 단량체 외에)를 함유하는 접목 공중합체를 달성할 수 있다.

[0101] 일부 양태에서, 산 작용기화된 블록 공중합체는 모노카르복시산 또는 폴리카르복시산 화합물, 예컨대 말레산 또는 유도체(예, 말레산 무수물)를 선택적으로 수소화된 스티렌계 블록 공중합체와 반응시켜 제조한다. 바람직한 산 화합물은 불포화 모노카르복시-함유 산 및 폴리카르복시-함유 산(C₃-C₁₀)(바람직하게는, 적어도 하나의 올레핀계 불포화를 보유하는 것), 및 이러한 산의 무수물, 염, 에스테르, 에테르 및 다른 치환된 유도체이다. 이러한 물질의 예로는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 아크릴산, 아크릴계 폴리에테르, 아크릴산 무수물, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 메사콘산, 안젤산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물 및 시트라콘산 무수물을 포함한다. 본 발명에 따른 블록 공중합체에 접목되기에 바람직한 단량체는 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산 및 이들의 유도체이다.

[0102] 접목 반응은 자유 라디칼 개시제(바람직하게는 유기 과산화 화합물)에 의해 개시된다. 특히 바람직한 과산화물은 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(Lupersol 101), 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-tert-부틸퍼옥시-3-헥산(Lupersol 130), α, α'-비스(tert-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠(VulCup R), 또는 기본 중합체 처리 조건 하에 반감기가 짧은 임의의 자유 라디칼 개시제이다. 이러한 화합물의 더욱 완전한 목록에 대해서는 본원에 참고 인용되는 서적[Modern Plastics, November 1971]의 66 내지 67쪽을 참조한다.

[0103] 접목 중합체는 약 0.1 내지 약 10wt%, 약 0.2 내지 약 7wt%, 또는 약 0.5 내지 약 5wt%의 접목 단량체를 함유할 수 있다.

[0104] 아민 작용기화된 블록 공중합체는 먼저 전술한 바와 같은 산 변형된 블록 공중합체를 제조하고, 그 다음 이 중합체를 암모니아와 반응시켜 제조할 수 있다. 이 반응은 접목에 사용된 것과 같은 종류의 압출 장치에서 수행한다.

[0105] 아민 작용기가 첨가되어야 하는 카르복시산-작용기화된 블록 공중합체(스티렌 블록)는 극성 반응 회석제 또는 극성 반응 회석제와 불활성 유기 용매(반응에 참여하는 임의의 물질과 반응하지 않는 용매를 의미함)의 혼합물 중의 액체상 용액에서 암모니아와 반응시킨 뒤, 초기 형성된 암모늄 염 기를 카바모일 기로 변환시키기 위해 열을 적용함으로써, 아민기-함유 카르복사미드-작용기화된 중합체로 변환시킨다. 일반적인 절차에서 카르복시산-작용기화된 블록 중합체는 극성 반응 회석제에 용해되고 무수 암모니아와 접촉된다. 암모니아는 약 150 psig 이하, 바람직하게는 약 100 psig 이하의 압력 하에 중합체 용액 내로 통과하는 암모니아 기체로서 제공하는 것이 바람직하다. 암모니아는 일반적으로 약 10℃ 내지 약 60℃의 온도에서 첨가하며, 첨가 주위 온도에서 발포 등에 의해 중합체 용액 내로 편리하게 첨가한다. 이러한 접촉에 의해 초기 생성되는 암모늄 염은 경우에 따라 용매 제거 또는 침전과 같은 공지의 기술을 이용하여 분리한다. 더 편리하게는, 암모늄 염을 카르바모일-작용기화된 중합체로 동일계내 반응시킨다. 이러한 변환은 암모늄 염 중간체를 상승된 온도와 압력으로 가열하여 달성한다.

카르바모일-작용기화된 중합체는 그 다음 메탄올 또는 이소프로판올과 같은 비-용매를 이용한 침전 또는 선택적 추출과 같은 통상적인 방법으로 산물 혼합물로부터 회수한다.

[0106] 카르바모일-작용기화된 중합체는 중합체 분자의 방향족 부의 방향족 고리 탄소 원자에 치환체로서 평균 다수의 카르바모일 모이어티, 즉 $-CONH_2$ 기를 보유하는 선택적으로 수소화된 블록 중합체이다. 하지만, 암모니아와의 반응 조건 하에서 카르복시산 기의 상당 비율, 일반적으로 약 60% 이상, 종종 약 80% 이상은 카바모일 모이어티로 변환되어서, 카바모일-작용기화된 중합체는 이 분자의 방향족 부위에서 불규칙하게 발견되는 카르복사미드 기를 분자당 평균 약 5 내지 약 16개, 더욱 종종 분자당 약 8개 내지 약 15개의 카르복사미드 모이어티를 함유할 것이다.

[0107] B. 설폰화된 블록 공중합체

[0108] B.1 설폰화된 블록 공중합체의 중합체 구조

[0109] 한 양태에 따르면, 설폰화된 블록 공중합체는 적어도 2개의 중합체 말단 또는 외부 블록 A와 적어도 하나의 중합체 내부 블록 B를 보유하며, 여기서 각 A 블록은 설폰화에 저항성인 중합체 블록이고 각 B 블록은 설폰화에 민감한 중합체 블록이다.

[0110] 바람직한 블록 공중합체 구조는 일반 배열이 $A-B-A$, $(A-B)_n(A)$, $(A-B-A)_n$, $(A-B-A)_nX$, $(A-B)_nX$, $A-B-D-B-A$, $A-D-B-D-A$, $(A-D-B)_n(A)$, $(A-B-D)_n(A)$, $(A-B-D)_nX$, $(A-D-B)_nX$ 또는 이의 혼합형인 것으로, 여기서 n 은 2 내지 약 30의 정수이고, X 는 커플링제 잔기이고 A , B 및 D 는 이하에 정의되는 바와 같다.

[0111] 가장 바람직한 구조는 $A-B-A$, $(A-B)_2X$, $A-B-D-B-A$, $(A-B-D)_2X$, $A-D-B-D-A$ 및 $(A-D-B)_2X$ 와 같은 선형 구조 및 $(A-B)_nX$ 및 $(A-D-B)_nX$ (이때, n 은 3 내지 6이다)와 같은 방사형 구조이다. 이러한 블록 공중합체는 일반적으로 음이온 중합, 안정한 자유 라디칼 중합, 양이온 중합 또는 쥘러-나타 중합을 통해 제조한다. 블록 공중합체는 음이온 중합을 통해 제조하는 것이 바람직하다. 당업자라면 모든 중합에서 중합체 혼합물이 임의의 선형 및/또는 방사형 중합체 외에 특정 양의 $A-B$ 디블록 공중합체를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 각각의 양은 유해한 양인 것으로 확인되지 않았다.

[0112] A 블록은 중합된 (i) 파라-치환된 스티렌 단량체, (ii) 에틸렌, (iii) 탄소 원자 3 내지 18개의 알파 올레핀; (iv) 1,3-사이클로디엔 단량체, (v) 비닐 함량이 수소화 전에 35 mol% 미만인 공액 디엔의 단량체, (vi) 아크릴산 에스테르, (vii) 메타크릴산 에스테르 및 (viii) 이의 혼합물 중에서 선택되는 하나 이상의 분절이다. A 분절이 1,3-사이클로디엔의 중합체 또는 공액 디엔의 중합체라면, 이 분절은 블록 공중합체의 중합에 이어서, 그리고 블록 공중합체의 설폰화 전에 수소화될 것이다.

[0113] 파라-치환된 스티렌 단량체는 파라-메틸스티렌, 파라-에틸스티렌, 파라- n -프로필스티렌, 파라-이소-프로필스티렌, 파라- n -부틸스티렌, 파라-sec-부틸스티렌, 파라-이소-부틸스티렌, 파라- t -부틸스티렌, 파라-데실스티렌의 이성질체, 파라-도데실스티렌의 이성질체 및 상기 단량체들의 혼합물 중에서 선택된다. 바람직한 파라-치환된 스티렌 단량체는 파라- t -부틸스티렌 및 파라-메틸스티렌이고, 파라- t -부틸스티렌이 가장 바람직하다. 단량체는 특정 급원에 따라 단량체의 혼합물일 수 있다. 파라-치환된 스티렌 단량체의 총 순도는 적어도 90wt%, 바람직하게는 적어도 95wt%인 것이 바람직하고, 적어도 98wt%의 바람직한 파라-치환된 스티렌 단량체인 것이 더 더욱 바람직하다.

[0114] A 블록이 에틸렌의 중합체 분절일 때, 에틸렌은 앞서 언급한 검토 논문 G.W. Coates et al.(이의 명세서는 본원에 참고 인용된다)의 인용문헌들에 교시된 바와 같이 쥘러-나타 공정을 통해 중합시키는 것이 유용할 수 있다. 또한, 에틸렌 블록은 본원에 참고 인용된 US 3,450,795에 교시된 바와 같이 음이온 중합 기술을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 에틸렌 블록의 블록 분자량은 일반적으로 약 1,000 내지 약 60,000 사이일 것이다.

[0115] A 블록이 탄소 원자가 3 내지 18개인 알파 올레핀의 중합체일 때, 이 중합체는 앞서 언급한 검토 논문 G.W. Coates et al.의 인용문헌들에 교시된 바와 같이 쥘러-나타 공정을 통해 제조한다. 알파 올레핀은 프로필렌, 부틸렌, 헥산 또는 옥탄인 것이 바람직하고, 프로필렌이 가장 바람직하다. 이러한 알파-올레핀 블록 각각의 블록 분자량은 일반적으로 약 1,000 내지 약 60,000 사이이다.

[0116] A 블록이 1,3-사이클로디엔 단량체의 수소화된 중합체일 때, 이러한 단량체는 1,3-사이클로헥사디엔, 1,3-사이클로헵타디엔 및 1,3-사이클로옥타디엔으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 이 사이클로디엔 단량체는 1,3-사

이클로헥사디엔인 것이 바람직하다. 이러한 사이클로디엔 단량체의 중합은 본원에 참고 인용된 US 6,699,941에 개시되어 있다. 사이클로디엔 단량체를 사용할 때에는 비-수소화된 중합된 사이클로디엔 블록이 설폰화에 민감하기 때문에 A 블록을 수소화해야만 할 것이다. 따라서, 1,3-사이클로디엔 단량체를 이용하여 A 블록을 합성한 후, 이 블록 공중합체는 수소화될 것이다.

[0117] A 블록이 수소화 전에 비닐 함량이 35mol% 미만인 공액 비환형 디엔의 수소화된 중합체일 때, 공액 디엔은 1,3-부타디엔인 것이 바람직하다. 수소화 전에 중합체의 비닐 함량은 반드시 35 mol% 미만, 바람직하게는 30 mol% 미만이어야 한다. 특정 양태에 따르면, 수소화 전에 중합체의 비닐 함량은 25 mol% 미만, 더 더욱 바람직하게는 20 mol% 미만, 심지어 15 mol% 미만일 것이고, 수소화 전에 중합체의 더욱 유리한 비닐 함량 중 하나는 10 mol% 미만이다. 이러한 식으로 A 블록은 폴리에틸렌과 유사한 결정형 구조를 가질 것이다. 이러한 A 블록 구조는 US 3,670,054 및 US 4,107,236(각 명세서에는 본원에 참고 인용된다)에 개시되어 있다.

[0118] A 블록은 또한 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르의 중합체 분질일 수 있다. 이러한 중합체 블록은 본원에 참고 인용된 US 6,767,976에 개시된 방법에 따라 제조할 수 있다. 메타크릴산 에스테르의 구체예로는 1차 알코올과 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 메톡시에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리플루오로메틸 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트; 2차 알코올과 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 이소프로필 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트 및 이소보르닐 메타크릴레이트; 및 3차 알코올과 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 tert-부틸 메타크릴레이트를 포함한다. 아크릴산 에스테르의 구체예로는 1차 알코올과 아크릴산의 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 메톡시에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리플루오로메틸 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트; 2차 알코올과 아크릴산의 에스테르, 예컨대 이소프로필 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트 및 이소보르닐 아크릴레이트; 및 3차 알코올과 아크릴산의 에스테르, 예컨대 tert-부틸 아크릴레이트를 포함한다. 필요하다면, 원료 물질 또는 원료 물질들로서, 하나 이상의 다른 음이온 중합성 단량체를 (메트)아크릴산 에스테르와 함께 사용할 수 있다. 경우에 따라 사용될 수 있는 음이온 중합성 단량체의 예로는 메타크릴계 단량체 또는 아크릴계 단량체, 예컨대 트리메틸실릴 메타크릴레이트, N,N-디메틸메타크릴아미드, N,N-디이소프로필메타크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, N,N-메틸에틸메타크릴아미드, N,N-디-tert-부틸메타크릴아미드, 트리메틸실릴아크릴레이트, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디이소프로필아크릴아미드, N,N-메틸에틸아크릴아미드 및 N,N-디-tert-부틸아크릴아미드를 포함한다. 또한, 분자 내에 2개 이상의 메타크릴계 또는 아크릴계 구조, 예컨대 메타크릴산 에스테르 구조 또는 아크릴산 에스테르 구조를 가진 다작용기성 음이온 중합성 단량체가 사용될 수 있다(예컨대, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트).

[0119] 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 중합체 블록을 제조하는데 사용된 중합 공정에서, 단 하나의 단량체, 예컨대 (메트)아크릴산 에스테르가 사용될 수도 있고, 또는 2종 이상이 함께 사용될 수도 있다. 2종 이상의 단량체가 함께 사용되면, 랜덤형, 블록형, 점감 블록형 및 유사 공중합형 중에서 선택되는 임의의 공중합 형태가 단량체의 조합 및 이 단량체를 중합체에 첨가하는 시기(예컨대, 2종 이상의 단량체의 동시 첨가, 또는 주어진 시간 간격을 둔 분할 첨가)와 같은 선택 조건에 따라 달성될 수 있다.

[0120] 또한, A 블록은 이하에 더 상세하게 설명되는 B 블록에 존재하는 것과 같은 비닐 방향족 단량체를 15 mol% 이하로 함유할 수 있다. 일부 양태에 따르면, A 블록은 B 블록에서 언급된 바와 같은 비닐 방향족 단량체를 10mol% 이하로 함유할 수 있고, 바람직하게는 5mol% 이하로만, 특히 바람직하게는 2 mol% 이하로만 함유할 것이다. 하지만, 가장 바람직한 양태에 따르면, A 블록은 B 블록에 존재하는 비닐 단량체를 전혀 함유하지 않는 것이다. A 블록의 설폰화 수준은 A 블록에 존재하는 총 단량체의 0 내지 15 mol% 이하일 수 있다. 당업자라면, 적당한 범위가 여기에 특정 조합과 범위의 열거가 없을지라도 특정 mol%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0121] 각 경우에, B 블록은 비치환된 스티렌 단량체, 오르토-치환된 스티렌 단량체, 메타-치환된 스티렌 단량체, 알파-메틸스티렌 단량체, 1,1-디페닐에틸렌 단량체, 1,2-디페닐에틸렌 단량체 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 하나

이상의 중합된 비닐 방향족 단량체의 분절을 포함한다. 전술한 단량체 및 중합체 외에도, B 블록은 비닐 함량이 20 내지 80mol% 사이인 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 공액 디엔과 상기 단량체(들)의 부분 수소화 또는 완전 수소화된 공중합체를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 부분 수소화 또는 완전 수소화된 디엔을 가진 공중합체는 랜덤 공중합체, 점감형 공중합체, 블록 공중합체 또는 조절 분포 공중합체일 수 있다. 바람직한 한 양태에 따르면, B 블록은 선택적으로 부분 수소화 또는 완전 수소화되고 이 문단에서 언급한 공액 디엔과 비닐 방향족 단량체의 공중합체를 포함한다. 다른 바람직한 양태에 따르면, B 블록은 단량체의 성질에 의하여 포화되고 추가 수소화 공정 단계를 필요로 하지 않는 비치환된 스티렌 단량체 블록이다. 분포 조절된 구조를 가진 B 블록은 본원에 참고 인용된 US 7,169,848에 개시되어 있다. US 7,169,848은 또한 설폰화된 블록 공중합체의 제법을 개시한다. 스티렌 블록을 함유하는 B 블록은 본원에 기술되어 있다. 바람직한 양태에 따르면, B 블록은 비치환된 스티렌으로 제조되며, 별도의 수소화 단계를 필요로 하지 않을 것이다.

[0122] 본 발명의 다른 관점으로, 블록 공중합체는 유리전이온도가 20℃ 미만인 적어도 하나의 충격 보강제(impact modifier) 블록 D를 포함한다. 한 양태에 따르면, 충격 보강제 블록 D는 이소프렌, 1,3-부타디엔 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 공액 디엔의 수소화된 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 이 중합체 블록의 부타디엔 부는 수소화 전에 비닐 함량이 20 내지 80 mol%이고 중합체 블록의 수평균분자량이 1,000 내지 50,000 사이이다. 다른 양태에 따르면, 충격 보강제 블록 D는 수평균분자량이 1,000 내지 50,000인 아크릴레이트 또는 실리콘 중합체를 포함한다. 또 다른 양태에 따르면, 충격 보강제 블록 D는 수평균분자량이 1,000 내지 50,000인 이소부틸렌의 중합체 블록이다.

[0123] 각 A 블록은 독립적으로 수평균분자량이 약 1,000 내지 약 60,000 사이이고, 각 B 블록은 독립적으로 수평균분자량이 약 10,000 내지 약 300,000 사이이다. 바람직하게는, 각 A 블록은 수평균분자량이 2,000 내지 50,000 사이이고, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 40,000 사이이며, 더 더욱 바람직하게는 3,000 내지 30,000 사이이다. 바람직하게는 각 B 블록은 수평균분자량이 15,000 내지 250,000 사이, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 200,000 사이이고, 더 더욱 바람직하게는 30,000 내지 100,000 사이이다. 당업자라면, 특정한 조합 및 범위가 여기에 열거되지는 않지만, 적당한 범위는 특정 수평균분자량의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다. 이러한 분자량은 광산란 측정에 의해 가장 정확하게 측정되며, 수평균분자량으로 표현된다. 설폰화된 중합체는 바람직하게는 약 8mol% 내지 약 80mol%, 바람직하게는 약 10 내지 약 60mol%의 A 블록을 보유하고, 더욱 바람직하게는 15mol% 초과와 A 블록을 보유하며, 더 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 50 mol% A 블록을 보유한다.

[0124] 설폰화된 블록 공중합체에 존재하는 비치환된 스티렌 단량체, 오르토-치환된 스티렌 단량체, 메타-치환된 스티렌 단량체, 알파-메틸스티렌 단량체, 1,1-디페닐에틸렌 단량체 및 1,2-디페닐에틸렌 단량체인 비닐 방향족 단량체의 상대적 양은 약 5 내지 약 90mol%, 바람직하게는 약 5 내지 약 85mol%이다. 대안적 양태에 따르면, 이 양은 약 10 내지 약 80mol%, 바람직하게는 약 10 내지 약 75mol%, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 75mol%, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 70mol%이다. 특정 조합이 열거되지는 않지만, 적당한 범위가 특정 mol%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 당업자라면 이해할 것이다.

[0125] 바람직한 양태에 따르면, 각 B 블록에 존재하는 비치환된 스티렌 단량체, 오르토-치환된 스티렌 단량체, 메타-치환된 스티렌 단량체, 알파-메틸스티렌 단량체, 1,1-디페닐에틸렌 단량체 및 1,2-디페닐에틸렌 단량체인 비닐 방향족 단량체의 mol%는 약 10 내지 약 100mol%, 바람직하게는 약 25 내지 약 100mol%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 100mol%, 더 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 100mol% 및 가장 바람직하게는 100mol%이다. 당업자라면 특정 조합 및 범위가 열거되지는 않지만 적당한 범위는 특정 mol%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0126] 일반적인 설폰화 수준은 각 B 블록이 하나 이상의 설폰계 작용기를 함유할 정도이다. 바람직한 설폰화 수준은 각 B 블록에 존재하는 비치환된 스티렌 단량체, 오르토-치환된 스티렌 단량체, 메타-치환된 스티렌 단량체, 알파-메틸스티렌 단량체, 1,1-디페닐에틸렌 단량체 및 1,2-디페닐에틸렌 단량체인 비닐 방향족 단량체의 mol%를 기준으로 10 내지 100mol%이고, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 95mol%이며, 더 더욱 바람직하게는 약 30 내지 90mol%이다. 당업자라면, 적당한 설폰화 범위가 특정 조합 및 범위가 열거되지 않을지라도 특정 mol%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다. 설폰화 정도는 혼합 알코올과 물 용매에 용해된 NaOH의 표준 용액을 이용하여 테트라하이드로푸란에 재용해된 건조 중합체 샘플을 적정하여 측정한다.

[0127] B.2 설폰화된 블록 중합체를 제조하는 방법

[0128] 본원에 개시된 다수의 양태에 따르면, 앞서 제조한 수소화된 블록 공중합체는 설폰화하여, 용액에 존재하고 미셀 형태로 존재하는 설폰화된 중합체 산물이 된다.

- [0129] 임의의 특정 이론에 국한함이 없이, 설폰화된 블록 공중합체의 미셀 구조는 최후에 유기 비-할로겐화된 지방족 용매에 의해 팽창되는 설폰화 저항성 블록 또는 블록들에 의해 둘러싸인 상당량의 소모된 설폰화제 잔기를 가진 설폰화된 블록 또는 블록들을 함유하는 코어를 가진 것이라 설명할 수 있다는 것이 현재의 생각이다. 또한, 이하에 더 상세하게 설명되듯이, 설폰화된 블록은 설폰산 및/또는 설폰산염 에스테르 작용기의 존재로 인해 매우 극성이다. 따라서, 이러한 설폰화된 블록은 코어 내에 격리되는 반면, 외부 설폰화 저항성 블록은 비-할로겐화된 지방족 용매에 의해 용매화되는 외피를 형성한다. 분리된 미셀을 형성하는 것 외에, 중합체 응집물의 형성이 있을 수도 있다. 임의의 특정 이론에 국한함이 없이, 중합체 응집물은 미셀에 대해 제시된 설명 외에 다른 방식의 중합체 사슬의 연합으로부터 초래되고(또는) 2개 이상의 분리된 미셀의 느슨하게 응집된 그룹으로부터 초래되는 분리된 구조 또는 비-분리된 구조라고 설명할 수 있다. 따라서, 미셀 형태의 용매화된 설폰화된 블록 공중합체는 분리된 미셀 및/또는 미셀 응집물을 포함할 수 있고, 이러한 용액은 경우에 따라 미셀 구조 외에 다른 구조를 가진 응집된 중합체 사슬을 포함한다.
- [0130] 미셀은 설폰화 공정의 결과로서 형성될 수 있고, 또는 대안적으로 블록 공중합체는 설폰화 전에 미셀 구조로 배열할 수 있다.
- [0131] 일부 양태에서, 미셀 형성을 위해, WO 2008/089332에 기술된 설폰화 공정을 이용해도 좋다. 이 방법은 US 7,737,224에 기술된 바와 같이 설폰화된 스티렌 블록 공중합체를 제조하는데 유용하다.
- [0132] 중합 후, 중합체는 적어도 하나의 비-할로겐화된 지방족 용매에서 아실 설페이트와 같은 설폰화 시약을 사용하여 설폰화할 수 있다. 일부 양태에서, 전구체 중합체는 전구체 중합체의 생산 시 산출되는 반응 혼합물로부터 분리, 세척 및 건조한 후 설폰화할 수 있다. 일부 다른 양태에 따르면, 전구체 중합체는 전구체 중합체의 생산으로부터 산출되는 반응 혼합물로부터 분리함이 없이 설폰화할 수 있다.
- [0133] g) 용매
- [0134] 유기 용매는 바람직하게는 비-할로겐화된 지방족 용매이고 공중합체의 설폰화 저항성 블록 또는 비-설폰화된 블록 중 하나 이상을 용매화하는 작용을 하는 제1 비-할로겐화된 지방족 용매를 함유한다. 제1 비-할로겐화된 지방족 용매는 약 5 내지 10개의 탄소를 가진 치환된 또는 비치환된 환형 지방족 탄화수소를 포함할 수 있다. 비제한적 예로는 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헥탄, 사이클로옥탄 및 이의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 용매는 사이클로헥산, 사이클로펜탄 및 메틸사이클로헥산이다. 또한, 제1 용매는 중합체 블록의 음이온 중합을 위한 중합 매개체로서 사용된 것과 동일한 용매일 수 있다.
- [0135] 일부 양태에서, 블록 공중합체는 제1 용매만을 사용한 경우에도 설폰화 전에 미셀 형태일 수 있다. 제1 비-할로겐화된 지방족 용매 중의 전구체 중합체의 용액에 제2 비-할로겐화된 지방족 용매의 첨가는 중합체 미셀 및/또는 다른 중합체 응집물의 "예비형성"을 초래하거나 보조할 수 있다. 한편, 제2 비-할로겐화된 용매는 제1 용매와 혼화성이나, 공정 온도 범위에서 전구체 중합체의 설폰화 민감성 블록에 불량한 용매이며 설폰화 반응을 방해하지 않는 것으로 선택하는 것이 바람직하다. 환언하면, 전구체 중합체의 설폰화 민감성 블록은 공정 온도 범위에서 제2 비-할로겐화된 용매에 실질적으로 불용성인 것이 바람직하다. 전구체 중합체의 설폰화 민감성 블록이 폴리스티렌인 경우에, 폴리스티렌에 불량한 용매이고 제2 비-할로겐화된 용매로서 사용될 수 있는 적당한 용매로는 탄소가 약 12개 이하인 선형 및 분지형 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-에틸 헥산, 이소옥탄, 노난, 데칸, 파라핀계 오일, 혼합 파라핀계 용매 및 이의 유사물을 포함한다. 제2 비-할로겐화된 지방족 용매의 바람직한 한 예는 n-헵탄이다.
- [0136] 예비형성된 중합체 미셀 및/또는 다른 중합체 응집물은 제2 용매를 첨가함이 없이 달성될 수 있는 것보다 상당히 높은 농도에서 본질적으로 겔화 장애 없이 중합체의 설폰화가 진행될 수 있도록 한다. 또한, 이 시도는 중합체 설폰화 전환물 및 부산물의 최소화 면에서 C₃ 아실 설페이트(프로피오닐 설페이트)와 같은 더욱 극성인 아실 설페이트의 유용성을 실질적으로 향상시킬 수 있다. 환언하면, 이 시도는 더욱 극성인 설폰화 시약의 유용성을 향상시킬 수 있다. 이러한 아실 설페이트는 이하에 추가 설명된다.
- [0137] b) 중합체 농도
- [0138] 일부 양태에 따르면, 고도의 스티렌 설폰화는 전구체 중합체 농도를 최소한 설폰화 초기 단계 동안 전구체 중합체의 제한 농도 이하로 유지시켜, 중합체 침전이 실질적으로 없고 반응 혼합물, 반응 산물 또는 이들의 혼합물에서 겔화 장애가 없는 방식으로 달성할 수 있다. 당업자라면, 중합체 침전이 실질적으로 없는 혼합물에서 가공 처리 과정 동안 소량의 중합체가 국소적 용매 증발의 결과로서 표면에 침착할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 일부 양태에 따르면, 혼합물은 혼합물에 5% 이하의 중합체가 침전하면 중합체 침전이 실질적으로 없

는 것으로 간주한다.

[0139] 설폰화가 수행될 수 있는 중합체 농도는 제한 농도(이 농도 이하에서 중합체 겔화가 비장애성 또는 무시할 정도임)가 중합체 조성에 따라 달라지기 때문에 출발 중합체의 조성에 따라 달라진다. 전술한 바와 같이, 제한 농도는 사용된 용매 또는 용매 혼합물의 성분 및 원하는 설폰화 정도와 같은 다른 요인들에 따라 달라질 수도 있다. 일반적으로, 중합체 농도는 바람직하게는 할로겐화된 용매가 실질적으로 없는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 약 1wt% 내지 약 30wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 20wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 15wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 12wt%, 또는 대안적으로 약 1wt% 내지 약 10wt%의 범위에 속한다. 당업자라면, 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 여기에 열거되지 않더라도 특정 중량%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0140] 설명된 현 기술의 일부 양태에 따르면, 전구체 블록 중합체 또는 전구체 블록 중합체의 혼합물의 초기 농도는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 전구체 중합체(들)의 제한 농도 이하로, 대안적으로 약 0.1wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도 이하인 농도의 범위, 대안적으로 약 0.5wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도 이하인 농도 범위, 대안적으로 약 1.0wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도보다 약 0.1wt% 이하인 농도의 범위, 대안적으로, 약 2.0wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도보다 약 0.1wt% 이하인 농도의 범위, 대안적으로 약 3.0wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도보다 약 0.1wt% 이하인 농도의 범위, 대안적으로 약 5.0wt% 내지 전구체 중합체(들)의 제한 농도보다 약 0.1wt% 이하인 농도의 범위로 유지되어야 한다. 당업자라면, 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 여기에 열거되지 않지만 특정 mol%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

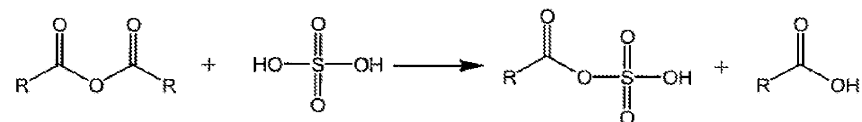
[0141] 적어도 일부 양태에 따르면, 제한 농도 이하로 중합체 농도를 유지 시, 겔화를 유발하는 고농도 조건에 비해 부산물인 카르복시산의 농도가 감소된 반응 혼합물이 생산될 수 있다.

[0142] 하지만, 당업자라면, 현 기술의 일부 양태에서 설폰화된 중합체의 생산 시, 특히 반회분식 또는 연속식 생산 공정에서 반응 혼합물에 존재하는 중합체(들)의 총 농도는 전구체 중합체의 제한 농도 이상일 수 있다는 것을 이해할 것이다.

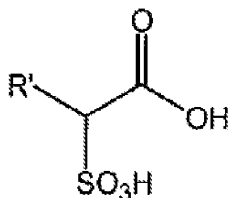
[0143] c) 설폰화제

[0144] 다수의 양태에 따르면, 아실 설페이트는 중합된 블록 공중합체의 설폰화에 사용될 수 있다. 아실 기는 바람직하게는 C₂ 내지 C₈, 대안적으로 C₃ 내지 C₈, 대안적으로 C₃ 내지 C₅의 선형, 분지형 또는 환형 카르복시산, 무수물 또는 산 염화물 또는 이의 혼합물에서 유래된다. 이 화합물은 비-방향족 탄소-탄소 이중결합, 하이드록시 기 또는 아실 설페이트와 반응성이거나 설폰화 반응 조건 하에서 쉽게 분해하는 임의의 다른 작용기를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 예를 들어, 카르보닐 작용기(예, 트리메틸아세트산 무수물 유래의 아실 설페이트)로부터 알파-위치에 지방족 4차 탄소를 보유하는 아실 기는 중합체 설폰화 반응 동안 쉽게 분해하는 것으로 나타나며, 설명된 현 기술에서 피해야만 하는 것이 바람직하다. 또한, 현 기술의 아실 설페이트 생산에 유용한 아실 기의 범위에는 방향족 카르복시산, 무수물 및 산 염화물, 예컨대 벤조산 무수물 및 프탈산 무수물 유래의 아실 기가 포함된다. 더욱 바람직하게는, 아실 기는 아세틸, 프로피오닐, n-부틸 및 이소부틸의 그룹 중에서 선택되는 것이다. 더 더욱 바람직하게는 아실 기는 이소부틸이다. 이소부틸 설페이트는 고도의 중합체 설폰화와 비교적 최소의 부산물 형성을 제공할 수 있는 것으로 발견되었다.

[0145] 카르복시산 무수물과 황산으로부터 아실 설페이트의 형성은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0147] 아실 설페이트는 하기 화학식으로 표시되는 알파-설폰화된 카르복시산을 형성하는 설폰화 반응 과정 동안 분해를 지연시킨다:



[0148]

[0149]

설명된 현 기술의 한 양태에 따르면, 아실 설페이트 시약은 비-할로겐화된 지방족 용매 중의 중합체 용액에 첨가하기 전에 별도의 "예비-생성" 반응으로 수행되는 반응에서 카르복시산 무수물과 황산으로부터 수득된다. 예비-생성 반응은 용매의 유무 하에 수행될 수 있다. 용매가 아실 설페이트의 예비 생성에 사용될 때, 용매는 비-할로겐화된 것이 바람직하다. 대안적으로, 아실 설페이트 시약은 비-할로겐화된 지방족 용매 중의 중합체 용액 내에서 동일계내 반응으로 수득할 수 있다. 현 기술의 이 양태에 따르면, 황산에 대한 무수물의 물 비는 약 0.8 내지 약 2 범위, 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.4 범위일 수 있다. 이러한 바람직한 방법에 사용된 황산은 농도가 중량 기준으로 약 93% 내지 약 100%인 것이 바람직하고, 약 95% 내지 약 100%인 것이 더욱 바람직하다. 당업자라면, 아실 설페이트를 생성하기 위한 동일계내 반응에는 황산 대신 발연황산이 사용될 수 있고, 단 이 발연황산의 강도는 반응 혼합물의 우연한 탄화(charring)를 피하거나 최소화할 정도로 충분히 낮아야 한다.

[0150]

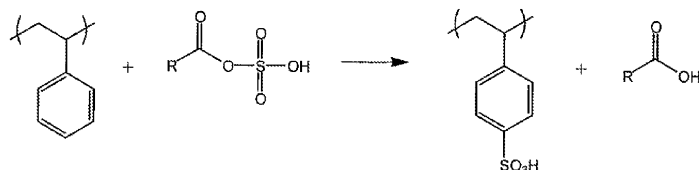
현 기술의 다른 양태에 따르면, 아실 설페이트 시약은 지방족 용매의 중합체 용액에 첨가하기 전에 별도의 "예비-생성" 반응으로 수행되는 반응에서 카르복시산 무수물과 발연황산으로부터 수득될 수 있고, 이때 발연황산 강도는 약 1% 내지 약 60%의 자유 삼산화황, 대안적으로 약 1% 내지 약 46%의 자유 삼산화황 범위이고, 대안적으로 약 10% 내지 약 46%의 자유 삼산화황 범위이며, 발연황산에 존재하는 황산에 대한 무수물의 물비는 약 0.9 내지 약 1.2이다.

[0151]

또한, 아실 설페이트 시약은 황산, 발연황산 또는 삼산화황의 임의의 배합물과 반응을 통해 카르복시산 무수물로부터 제조할 수 있다. 또한, 아실 설페이트 시약은 클로로설포산, 발연황산, 삼산화황 또는 이의 임의의 배합물과 반응을 통해 카르복시산으로부터 제조할 수 있다. 게다가, 아실 설페이트 시약은 황산과 반응을 통해 카르복시산 염화물로부터 제조할 수도 있다. 대안적으로, 아실 설페이트는 카르복시산, 무수물 및/또는 산 염화물의 임의의 배합물로부터 제조할 수도 있다.

[0152]

아실 설페이트를 이용한 중합체 스티렌계 반복 단위의 설포화는 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다:



[0153]

[0154]

설포화 민감성 단량체 반복 단위의 몰에 상대적으로 사용될 수 있는 아실 설페이트 시약은 경미하게 설포화된 중합체 산물을 위한 매우 낮은 수준부터 상당히 설포화된 중합체 산물을 위한 높은 수준에 이르는 범위의 양으로 중합체 용액에 존재한다. 아실 설페이트의 몰량은 주어진 방법으로부터 생성될 수 있는 아실 설페이트의 이론적 양으로 정해질 수 있으며, 이 양은 반응의 제한 시약에 의해 좌우된다. 현 기술의 일부 양태에 따른 스티렌 반복 단위(즉, 설포화 민감성 단위)에 대한 아실 설페이트의 몰 비는 약 0.1 내지 약 2.0 범위, 대안적으로 약 0.2 내지 약 1.3 범위, 대안적으로 약 0.3 내지 약 1.0 범위일 수 있다.

[0155]

설명된 현 기술의 적어도 일부 양태에 따르면, 블록 중합체에서 설포화에 민감한 비닐 방향족 단량체의 설포화 정도는 설포화된 중합체 g당 설포산 약 0.4 밀리당량(meq)(0.4meq/g) 초과, 대안적으로 설포화된 중합체 g당 설포산 약 0.6meq(0.6meq/g) 초과, 대안적으로 설포화된 중합체 g당 설포산 약 0.8meq(0.8meq/g) 초과, 대안적으로 설포화된 중합체 g당 설포산 약 1.0meq(1.0meq/g) 초과, 대안적으로 설포화된 중합체 g당 설포산 약 1.4meq(1.4meq/g) 초과이다. 예를 들어, 전술한 전구체 중합체가 설명된 현 기술의 방법에 따라 설포화된 후, 일반적인 설포화 정도는 각 B 블록이 하나 이상의 설포산 작용기를 함유하는 경우이다. 바람직한 설포화 수준은 각 B 블록에 존재하는 설포화 민감성 비닐 방향족 단량체의 mol%를 기준으로 하여, 약 10 내지 약 100mol%, 대안적으로 약 20 내지 95mol%, 대안적으로 약 30 내지 90mol%, 대안적으로 약 40 내지 약 70mol%이며, 상기 단량체는 예컨대 비치환된 스티렌 단량체, 오르토-치환된 스티렌 단량체, 메타-치환된 스티렌 단량체, 알파-메틸스�티렌 단량체, 1,1-디페닐 에틸렌 단량체, 1,2-디페닐 에틸렌 단량체 또는 이의 유도체 또는 이의 혼합물일 수 있다. 당업자라면, 설포화 수준의 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 열거되지 않을지라도 특정 mol%의 임의의

조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0156] 설폰화된 중합체의 설폰화 수준 또는 정도는 당업자에게 공지된 NMR 및/또는 적정 방법, 및/또는 이하 실시예에 기술된 바와 같은 2가지 다른 적정을 사용하는 방법으로 측정할 수 있고 당업자라면 알고 있을 수 있다. 예를 들어, 현 기술의 방법으로부터 산출되는 용액은 약 60℃(±20℃)에서 ¹H-NMR로 분석할 수 있다. 스티렌 설폰화 백분율은 ¹H-NMR 스펙트럼에서 방향족 시그널의 적분으로 계산할 수 있다. 다른 예로, 반응 산물은 2회 다른 적정("2-적정법")으로 분석하여 스티렌 중합체 설폰산, 황산 및 비-중합체성 부산물 설폰산(예, 2-설폰-알킬카르복시산)의 수준을 측정된 뒤, 질량 수치를 기준으로 하여 스티렌 설폰화 정도를 계산할 수 있다. 대안적으로, 설폰화 수준은 테트라하이드로푸란에 재용해된 건조 중합체 샘플을 알코올과 물 혼합물 중의 NaOH 표준 용액으로 적정하여 측정할 수 있다. 후자의 경우에는 부산물 산의 철저한 제거가 바람직하게 보장된다.

[0157] 이상, 중합체를 설폰화하기 위한 양태들은 아실 설페이트 시약의 상황에서 설명되었지만, 다른 설폰화 시약의 유용성도 검토된다. 예를 들어, 삼산화황과 트리에틸포스페이트 같은 포스페이트 에스테르의 착물화/반응으로부터 유래되는 설폰화 시약의 사용이 현 기술에서 입증되었다. 이러한 설폰화 시약의 화학은 유의적인 정도의 설폰산 알킬 에스테르 혼입에 의한 방향족 설폰화를 제공하는 것으로 당업계에 공지되어 있다. 이처럼, 최종 설폰화된 중합체는 설폰산 및 설폰산 알킬 에스테르 기를 모두 함유할 것 같다. 검토된 다른 설폰화 시약으로는 오산화인, 폴리인산, 1,4-디옥산, 트리에틸아민 등과 삼산화황의 반응 또는 착물화로부터 유래되는 것을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0158] d) 반응 조건

[0159] 아실 설페이트와 설폰화 민감성 블록 공중합체, 예컨대 방향족 함유 중합체(예, 스티렌계 블록 공중합체) 간의 설폰화 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃, 대안적으로 약 20℃ 내지 약 100℃, 대안적으로 약 20℃ 내지 약 80℃, 대안적으로 약 30℃ 내지 약 70℃, 대안적으로 약 40℃ 내지 약 60℃ 범위(예, 약 50℃)의 반응 온도에서 수행할 수 있다. 반응 시간은 반응 온도에 따라 대략 1분 미만부터 약 24시간 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 카르복시산 무수물 및 황산의 동일계내 반응을 이용하는 일부 바람직한 아실 설페이트 양태에서, 반응 혼합물의 초기 온도는 의도된 설폰화 반응 온도와 대략 동일할 수 있다. 대안적으로, 초기 온도는 의도된 후속 설폰화 반응 온도보다 낮을 수 있다. 바람직한 양태에서, 아실 설페이트는 약 20℃ 내지 약 40℃(예, 약 30℃)에서 약 0.5 내지 약 2시간 동안, 대안적으로 약 1 내지 약 1.5시간 동안 동일계내에서 생성될 수 있고, 그 후 반응 혼합물은 반응 종결을 촉진하기 위해 약 40℃ 내지 약 60℃로 가열할 수 있다.

[0160] 필수적이지는 않지만, 선택적인 반응 급냉(quenching) 단계는 예컨대 물 또는 하이드록시 함유 화합물, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올일 수 있는 급냉제의 첨가를 통해 수행할 수 있다. 일반적으로, 이러한 단계에서 급냉제의 양은 적어도 미반응 잔류 아실 설페이트와 반응하기에 충분한 양으로 첨가할 수 있다.

[0161] 설명된 현 기술의 일부 양태에서, 비-할로젠화된 지방족 용매에서의 방향족-함유 중합체의 설폰화는 설폰화 시약과 방향족-함유 중합체를 회분식 반응 또는 반회분식 반응으로 접촉시켜 수행할 수 있다. 현 기술의 일부 다른 양태에서, 설폰화는 연속 반응으로 수행할 수 있으며, 이는 예컨대 연속 교반 탱크 반응기 또는 일련의 2개 이상의 연속 교반 탱크 반응기의 사용을 통해서 가능할 수 있다.

[0162] 비-할로젠화된 지방족 용매에서의 설폰화 결과로서, 예컨대 미셀 코어는 설폰산 및/또는 설폰산염 에스테르 작용기를 가진 설폰화 민감성 블록을 함유하고, 이는 블록 공중합체의 설폰화 저항성 블록을 함유하는 외층 외피로 둘러싸인다. 용액에서 이 상을 분리(미셀 형성을 유발함)하기 위한 견인력은 설폰화된 블록 공중합체의 설폰화된 블록(들)과 비-설폰화된 블록 간에 상당한 극성 차이에 따른 결과였다. 후자의 블록은 비-할로젠화된 지방족 용매, 예컨대 앞서 개시한 제1 용매에 의해 자유롭게 용해될 수 있다. 한편, 설폰화된 중합체 블록(들)은 미셀 코어에 집중하도록 배열될 수 있다. 당업자라면, 미셀 형성이 용매 또는 용매 시스템의 성질을 비롯한 다양한 요인에 의존적이라는 것을 알고 있을 것이다. 또한, 미셀 형성은 본원에 개시된 필름의 제조에 필수적인 것으로 밝혀지지는 않았다.

[0163] C. 코팅 및 필름-성형 조성물

[0164] 본 발명의 코팅 및 필름-성형 조성물은 액체상과

[0165] h) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기로 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

- [0166] i) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록이 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록이 이 B 블록의 설포화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100mol%의 설포산 또는 설포산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 적어도 하나의 설포화된 블록 공중합체를 함유하며, (a)와 (b)가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하는 분산액 또는 용액이다.
- [0167] 일부 양태에서, 이 조성물은 성분 (a)와 (b) 중 하나의 용액 또는 분산액을 제공하고 이 제1 성분의 용액 또는 분산액에 성분 (a)와 (b) 중 다른 성분의 적당한 양을 분산 또는 용해시켜 제조한다.
- [0168] 다른 양태에 따르면, 성분 (a)와 (b)는 각각 별개의 용액 또는 분산액으로 제공되고 (a)와 (b)의 별개의 용액 또는 분산액은 적당한 양으로 혼합된다.
- [0169] 일부 양태에 따르면, (a) 및/또는 (b)의 분산액 또는 용액은 분산제 또는 용매로서 적합한 하나 이상의 액체(액체 상)에 분산되거나 용해된 블록 공중합체의 분산액 또는 용액이다. 적당한 액체는 조성물의 형성 및 사용 조건 하에서 조성물의 성분 (a)와 (b)에 불활성인 임의의 액체이고, 이에 따라 양성자성 또는 비양성자성일 수 있고 극성 또는 무극성일 수 있다. 액체 상의 성질 및 조성은 이 액체 상이 성분 (a)와 (b)를 균질성이 적당한 코팅 또는 필름-성형 조성물로 만들기 위해 충분한 정도로 용해 또는 분산시킬 수만 있다면 일반적으로 중요하지 않다. 당업자는 이 액체 상이 극성 및/또는 양성자성이 유사하거나 다른 용매 및/또는 분산제로 제조될 수 있다는 것을 알고 있을 것이다.
- [0170] 일부 양태에 따르면, 액체 상은 하나 이상의 비양성자성 유기 용매를 함유한다. 적당한 비양성자성 유기 용매는 예컨대 탄소 원자가 4 내지 12개인, 경우에 따라 할로젠화되는 탄화수소를 포함한다. 탄화수소는 직쇄, 분지쇄 또는 일환식 또는 다환식일 수 있고 직쇄, 분지쇄 뿐만 아니라 일환식 또는 다환식 탄화수소 기, 예컨대 직쇄, 분지쇄 또는 환형 펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-)에틸사이클로펜탄, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)에틸사이클로헥산, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헵탄, 직쇄, 분지쇄 또는 (모노- 또는 디-)환형 옥탄, 2-에틸헥산, 이소옥탄, 노난, 데칸, 파라핀 오일, 혼합 파라핀 용매 및 이의 유사물을 포함할 수 있다.
- [0171] 일부 특별한 양태에 따르면, 무극성 액체 상은 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 포함하고, 사이클로헥산 및/또는 사이클로펜탄 및/또는 메틸사이클로헥산이 가장 바람직하다.
- [0172] 또 다른 특별한 양태에 따르면, 무극성 액체 상은 적어도 2종의 비양성자성 용매로 형성되며, 각 용매는 비할로젠화되는 것이 바람직하다. 또 다른 특별한 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 헥산, 헵탄 및 옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 함유하고, 이는 사이클로헥산 및/또는 메틸사이클로헥산과 혼합된다.
- [0173] 일부 양태에 따르면, 액체 상은 하나 이상의 양성자성 또는 비양성자성 극성 용매를 함유하고, 이는 비할로젠화되는 것이 바람직하다. 비할로젠화되는 것이 바람직한, 적당한 양성자성 또는 비양성자성 극성 용매는 예컨대 물 및 양성자성 또는 비양성자성 극성 유기 용매, 예컨대 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 이의 유사물; 카르복시산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 및 이의 유사물, 에테르, 예컨대 메틸-tert-부틸 에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 디옥산 및 이의 유사물, 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 이의 유사물, 케톤, 예컨대 메틸-이소-부틸케톤(MIBK) 및 이의 유사물, 포름아미드, 예컨대 디메틸포름아미드(DMF) 및 이의 유사물, 설폭사이드, 예컨대 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 이의 유사물을 포함한다. 성분 (a)와 (b)를 혼합, 분산 또는 용해하기 위해 사용하는 용매는 단일 용매, 즉 물 또는 전술한 유기 양성자성 또는 비양성자성 극성 용매 중 하나일 수 있거나, 또는 물과 하나 이상의 유기 용매의 혼합물이거나, 또는 하나 이상의 유기 용매의 혼합물일 수 있음을 당업자라면 알고 있을 것이다.
- [0174] 일부 특별한 양태에 따르면, 극성 액체 상은 적어도 하나의 양성자성 극성 용매이거나 이를 함유한다. 다른 특별한 양태에 따르면, 극성 액체 상은 물이거나 물을 함유한다.
- [0175] 액체 상에 존재하는 성분 (a) 또는 (b)의 농도는 블록 공중합체의 성질 및 용매 또는 용매 혼합물의 성분과 같은 요인에 따라 달라진다. 일반적으로, 중합체 농도는 (a) 및/또는 (b)의 분산 용액의 총 중량을 기준으로, 약 2wt% 내지 약 50wt%, 대안적으로 약 5wt% 내지 약 40wt%, 대안적으로 약 7wt% 내지 약 30wt%, 또는 약 1wt% 내지 약 40wt% 범위, 대안적으로 약 3wt% 내지 약 30wt%, 대안적으로 약 5wt% 내지 약 20wt%인 것이다. 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 여기에 열거되지 않더라도 특정 중량%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 당업자라면 알고 있을 것이다.

- [0176] (a) 또는 (b)의 분산액 또는 용액을 수득하기 위해 액체 상에 블록 공중합체 (a) 또는 (b)를 분산 또는 용해한 분산액 또는 용액은 예컨대 필요한 양의 블록 공중합체와 용매 또는 용매들을 약 20℃ 내지 사용된 용매 또는 용매들의 비등점 범위의 온도에서 혼합하여 수득한다. 일반적으로, 용해 또는 분산 온도는 약 20℃ 내지 약 80℃ 범위, 대안적으로 약 20℃ 내지 약 70℃, 대안적으로 약 20℃ 내지 약 60℃ 범위, 대안적으로 약 25℃ 내지 약 65℃ 범위, 대안적으로 약 25℃ 내지 약 60℃ 범위(예컨대, 약 50℃)이다. 분산 또는 용해 시간은 혼합물의 온도에 따라 약 1분 미만 내지 약 24시간 또는 그 이상의 범위일 수 있다.
- [0177] 특별한 양태에 따르면, 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)(a)의 분산액 또는 용액은 SBC(들)와 비극성 액체상의 용액 또는 분산액이고, 비극성 액체상 내에 1종 이상의 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)(a)를 용해 또는 분산시켜 수득한다.
- [0178] 일부 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 1종 이상의 비양성자성 무극성 용매(바람직하게는 비할로겐화됨)로 제조한다. 예시적 예로는 탄소 원자가 4 내지 12개인 탄화수소를 포함한다. 탄화수소는 직쇄, 분지쇄 또는 일환식 또는 다환식일 수 있고, 직쇄, 분지쇄 뿐만 아니라 일환식 또는 다환식 탄화수소 기, 예컨대 직쇄, 분지쇄 또는 환형 펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-) 에틸사이클로펜탄, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)에틸사이클로헥산, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헵탄, 직쇄, 분지쇄 또는 (모노- 또는 바이-)환형 옥탄, 2-에틸 헥산, 이소옥탄, 노난, 데칸, 파라핀 오일, 혼합 파라핀 용매 및 이의 유사물을 포함할 수 있다.
- [0179] 특별한 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 포함하고, 사이클로헥산 및/또는 사이클로펜탄 및/또는 메틸사이클로헥산이 가장 바람직하다.
- [0180] 다른 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 적어도 2종의 비양성자성 용매로 형성되며, 각 용매는 비할로겐화되는 것이 바람직하다. 또 다른 특별한 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 헥산, 헵탄 및 옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 함유하고, 이는 사이클로헥산 및/또는 메틸사이클로헥산과 혼합된다.
- [0181] 비극성 액체 상에 존재하는 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)(a)의 농도는 경우에 따라 작용기화되는 블록 공중합체(들)(a)의 성질에 따라 달라지는데, 그 이유는 제한 농도(이 농도 이하에서 중합체 겔화는 비장애성 또는 무시할 정도이다)가 중합체 조성에 따라 달라지기 때문이다. 제한 농도는 또한 용매 또는 용매 혼합물의 성분과 같은 다른 요인들에 따라 달라질 수도 있다. 일반적으로, 중합체 농도는 바람직하게는 할로겐화된 용매가 실질적으로 없는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1wt% 내지 약 30wt%, 대안적으로 약 0.5wt% 내지 약 20wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 15wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 12wt%, 또는 대안적으로 약 1wt% 내지 약 10wt%의 범위 이내이다. 당업자라면, 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 여기에 열거되지 않더라도 특정 중량%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.
- [0182] 또 다른 특별한 양태에 따르면, 설폰화된 블록 공중합체(들)(b)의 분산액 또는 용액은 설폰화된 블록 공중합체(들)와 비극성 액체 상의 미셀 용액이며, 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되 각 블록 A가 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 블록 B가 이 블록 B에 존재하는 단량체 단위의 수를 기준으로 약 10 내지 약 100mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체를 비극성 액체 상에 용해 또는 분산시켜 수득한다.
- [0183] 일부 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 비할로겐화되는 것이 바람직한 1종 이상의 비양성자성 무극성 용매에 의해 형성된다. 예시적 예로는 탄소 원자가 4 내지 12개인 탄화수소를 포함한다. 탄화수소는 직쇄, 분지쇄 또는 일환식 또는 다환식일 수 있고 직쇄, 분지쇄 뿐만 아니라 일환식 또는 다환식 탄화수소 기, 예컨대 직쇄, 분지쇄 또는 환형 펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로펜탄, (모노-, 디- 또는 트리-) 에틸사이클로펜탄, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)메틸사이클로헥산, (모노-, 디- 또는 트리-)에틸사이클로헥산, 직쇄, 분지쇄 또는 환형 헵탄, 직쇄, 분지쇄 또는 (모노- 또는 바이-)환형 옥탄, 2-에틸 헥산, 이소옥탄, 노난, 데칸, 파라핀 오일, 혼합 파라핀 용매 및 이의 유사물을 포함할 수 있다.
- [0184] 특별한 양태에 따르면, 비극성 액체상은 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 용매를 포함하고, 사이클로헥산 및/또는 사이클로펜탄 및/또는 메틸사이클로헥산이 가장 바람직하다.
- [0185] 추가 양태에 따르면, 비극성 액체상은 각각 비할로겐화되는 것이 바람직한, 적어도 2종의 비양성자성 용매에 의해 형성된다. 또 다른 특별한 양태에 따르면, 비극성 액체 상은 헥산, 헵탄 및 옥탄 및 이의 혼합물 중에서 선택되는

택되는 적어도 하나의 용매를 함유하고, 이는 사이클로헥산 및/또는 메틸사이클로헥산과 혼합된다.

[0186] 비극성 액체 상에 존재하는 설폰화된 블록 공중합체(들)(b)의 농도는 설폰화된 블록 중합체의 조성에 따라 달라지는데, 그 이유는 제한 농도(이 농도 이하에서 중합체 겔화는 비장애성 또는 무시할 정도이다)가 중합체 조성에 따라 달라지기 때문이다. 제한 농도는 또한 용매 또는 용매 혼합물의 성분과 같은 다른 요인들에 따라 달라질 수도 있다. 일반적으로, 중합체 농도는 바람직하게는 할로겐화된 용매가 실질적으로 없는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1wt% 내지 약 30wt%, 대안적으로 약 0.5wt% 내지 약 20wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 15wt%, 대안적으로 약 1wt% 내지 약 12wt%, 또는 대안적으로 약 1wt% 내지 약 10wt%의 범위 이내이다. 당업자라면, 적당한 범위는 특정 조합과 범위가 여기에 열거되지 않더라도 특정 중량%의 임의의 조합을 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0187] 대안적으로, 설폰화된 블록 공중합체의 미셀 용액/분산액은 전술한 방식으로 대응하는 블록 공중합체 전구체를 설폰화하여 제조할 수 있다.

[0188] 본 발명의 코팅 및 필름-성형 조성물은 성분 (a)와 (b)를 별개의 용액 또는 분산액으로 준비하고, 이 용액 및/또는 분산액을 혼합하여, 즉 (a)의 용액 또는 분산액을 (b)의 용액 또는 분산액에 첨가하거나, (b)의 용액 또는 분산액을 (a)의 용액 또는 분산액에 첨가하거나, 또는 (a)의 용액 또는 분산액과 (b)의 용액 또는 분산액을 액체 상에 따로 동시에 첨가하여 수득하는 것이 바람직하다. 용액 또는 분산액(a) 및 (b)는 보통 실온(약 20 내지 25℃)에서 혼합한다. 일부 경우에, (a) 및 (b)의 용액 및/또는 분산액의 혼합은 온도를 증가시킬 수 있는 것으로 관찰되었다. 당업자라면, 온도 증가가 (a)와 (b)의 용액 및/또는 분산액 중 하나를 다른 용액 또는 분산액과 혼합하는 속도에 의해 조절될 수 있고 냉각에 의해 상쇄될 수 있다는 것을 알고 있을 것이다.

[0189] (a)의 용액 또는 분산액과 (b)의 용액 또는 분산액을 혼합 시, 점도는 저하할 수 있다. 일부 경우에, 점도 저하는 일시적이다. 당업자는 코팅 및 필름-성형 조성물의 취급을 방해할 수 있는 점도 저하가 고농도의 용액 또는 분산액을 이용하여 완화될 수 있다는 것을 알고 있을 것이다.

[0190] 코팅 및 필름-성형 조성물의 균일성은 필름의 품질에 영향을 미칠 수 있는 것으로 관찰되었다. 따라서, 성분 (a)와 (b)의 분산액 또는 용액의 혼합은 당업계에 공지된 적당한 혼합 장치 또는 호모게나이저를 사용하여 보조하는 것이 바람직하다. 대부분의 양태에서는 적당한 균일성의 조성물을 수득하기 위해 통상적인 탱크 또는 파이프 혼합 절차가 적합할 것이다. 일부 양태에 따르면, 성분 (a) 및 (b)의 분산액 또는 용액을 통상적인 호모게나이저에서 혼합하는 것이 유리할 수 있다. 당업자는 혼합의 철저함이 또한 성분 (a) 및/또는 (b)의 양을 각각의 용액 또는 분산액에서 및/또는 (a)와 (b)를 함유하는 조성물에서 감소시킴으로써 용이해질 수 있다는 것을 이해할 것이다. 적당한 장치와 농도의 선택은 일반적으로 생태적 요인 및 경제적 요인에 따라 달라질 것이다.

[0191] C.1 선택적 첨가제

[0192] 본 발명에 따른 코팅 분산액은 추가로 코팅 또는 필름-성형 조성물의 제조 및/또는 사용을 용이하게 하거나, 최종 코팅 또는 필름의 성질을 변형시키기 위해 당업계에 공지된 추가 첨가제를 포함할 수 있으며, 그 예로는 계면활성제, 점도 조정제, 가소제, UV선 또는 산화 등에 의해 유발되는 분해로부터 중합체 사슬을 보호하는 작용을 돕는 안정제, 충전제, 염료 및 무광제 또는 광택제거제가 있다.

[0193] 적당한 가소제로는 아디프산, 아젤라산, 벤조산, 시트르산, 다이머산, 푸마르산, 이소부티르산, 이소프탈산, 라우르산, 리놀레산, 말레산, 말레산 무수물, 멜리스산, 미리스탄산, 올레산, 팔미트산, 인산, 프탈산, 리시놀레산, 세바스산, 스테아르산, 석신산, 1,2-벤젠디카르복시산 및 이의 유사물, 및 이의 혼합물과 같은 산 및 무수물의 에스테르 유도체를 포함한다. 또한, 에폭시화된 오일, 글리세롤 유도체, 파라핀 유도체, 설폰산 유도체 및 이의 유사물과 이의 혼합물 및 전술한 유도체도 적합하다. 이러한 가소제의 구체적인 예로는 디에틸헥실 아디페이트, 헵틸 노닐 아디페이트, 디이소데실 아디페이트, 아디프산 폴리에스테르(솔루티아(Solutia)에서 산티사이저(Santicizer) 시리즈로 판매하는 것), 디카프릴 아디페이트, 디메틸 아젤레이트, 디에틸렌 글리콜 디벤조에이트 및 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트(예, K-Flex™ 에스테르(Noveon, Inc. 제품)), 폴리에틸렌 글리콜 디벤조에이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트 벤조에이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트, 메틸(또는 에틸, 또는 부틸) 프탈릴 에틸 글리콜레이트, 트리에틸 시트레이트, 디부틸 푸마레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디이소부티레이트, 메틸 라우레이트, 메틸 리놀리에이트, 디-n-부틸 말리에이트, 트리카프릴 트리멜리테이트, 헵틸 노닐 트리멜리테이트, 트리아소데실 트리멜리테이트, 트리아소노닐 트리멜리테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 올레이트, 메틸 팔미테이트, 트리크레실 포스페이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, 디이소부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트, 옥틸 데실 프

탈레이트, 디이소데실 프탈레이트, 헵틸 노닐 프탈레이트, 디운데실 프탈레이트, 디트리데실 프탈레이트, 디사이클로헥실 프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트, 예컨대 o-프탈산의 n-부틸벤질 에스테르, 이소데실 벤질 프탈레이트, 알킬(C₇/C₉) 벤질 프탈레이트, 디메톡시에틸 프탈레이트, 7-(2,6,6,8-테트라메틸-4-옥사-3-옥소-노닐) 벤질 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 세바케이트, 부틸 리신올레이트, 디메틸 세바케이트, 메틸 스테아레이트, 디에틸 석시네이트, 1,2-벤젠디카르복시산의 부틸 페닐메틸 에스테르, 에폭시화된 면실유, 글리세롤 트리아세테이트, 염소가 약 40% 내지 약 70%인 클로로파라핀, o,p-톨루엔설폰아미드, N-에틸 p-톨루엔설폰아미드, N-사이클로헥실 p-톨루엔 설폰아미드, 설폰아미드-포름알데하이드 수지 및 이의 유사물, 및 이의 혼합물을 포함한다. 당업자에게 공지된 다른 적당한 가소제로는 피마자유, 해바라기씨유, 대두유, 방향족 석유응축물, 부분 수소화된 터페닐, 실리콘 가소제, 예컨대 디메티콘 코폴리올 에스테르, 디메티코놀 에스테르, 실리콘 카르복실레이트, 게르베 에스테르 및 이의 유사물을 단독으로 또는 다른 가소제와의 혼합물로서 포함한다.

[0194] 디벤조에이트 에스테르는 더 유해한 성분의 대체제로서 개인위생용도에 특히 유익하다. 디벤조에이트 에스테르는 수분에 대한 무수 필름의 저항성을 향상시키고 필름 가요성을 증가시킨다. 적당한 디벤조에이트 에스테르는 전술한 것뿐만 아니라 스펙트럼 UVC 밴드 또는 영역에서 UV(자외선) 방사선을 흡수하는 것으로 알려진 바람직한 p-아미노벤조산(PABA) 에스테르를 포함한다.

[0195] 적당한 반응성 가소제의 예로는 에틸렌계 불포화가 있는 조성물 및 혼합물을 포함하며, 그 예로는 트리알릴 트리멜리테이트(TATM), Stepanol PD-200LV((1) 불포화 오일과 (2) o-프탈산과 디에틸렌 글리콜의 폴리에스테르 디올 반응 산물의 혼합물(Stepan Company)), 및 이의 유사물, 및 이의 혼합물이 있다. 다른 적당한 반응성 가소제로는 에폭시화된 가소제, 예컨대 특정 1가 및 다가 글리시딜 에테르, 예컨대 Heloxy™ Modifier 505(피마자유의 폴리글리시딜 에테르) 및 Helox™ Modifier 71(이량체 산 디글리시딜 에테르)(Shell Chemical Company 제품), 및 이의 유사물 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0196] 적당한 난연 가소제의 예로는 인계 가소제, 예컨대 환형 인산염, 아인산염 및 인산염 에스테르, 예컨대 Pliabrac™ TCP(트리카레실 포스페이트), Pliabrac™ TXP(트리자일레닐 포스페이트), Antiblaze™ N(환형 인산염 에스테르), Antiblaze™ TXP(타르 산, 크레졸, 자일릴, 페놀 인산염), 및 Antiblaze™ 524(트리자일릴 인산염)(Albright & Wilson Americas 제품; Firemaster™ BZ 54(할로겐화된 아릴 에스테르)(Great Lakes Chemicals 제품); 염소화된 비페닐, 2-에틸헥실 디페닐 인산염, 이소데실 디페닐 인산염, 트리페닐 인산염, 크레실 디페닐 인산염, p-t-부틸페닐 디페닐 인산염, 트리페닐 아인산염 및 이의 유사물을 포함한다. 인계 가소제의 다른 예로는 염소화된 알킬 인산염 에스테르, 예컨대 Antiblaze™ 100(클로로 알킬 이인산염 에스테르)(Albright & Wilson Americas 제품); 알킬 인산염 및 알킬 아인산염, 예컨대 트리부틸 인산염, 트리-2-에틸헥실 인산염 및 트리이소옥틸 아인산염; 다른 유기인산염 및 유기아인산염, 예컨대 트리부톡시 에틸인산염; 다른 인산염 및 포스폰산염, 예컨대 염소화된 이인산염 및 염소화된 폴리포스폰산염; 및 이의 유사물을 포함한다. 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0197] 적당한 습윤화, 유화 및 콘디셔닝 가소제의 예로는 알킬옥시화된 지방 알코올 인산염 에스테르, 예컨대 올레스-2 인산염, 올레스-3 인산염, 올레스-4 인산염, 올레스-10 인산염, 올레스-20 인산염, 세테스-8 인산염, 세테아레스-5 인산염, 세테아레스-10 인산염, PPG 세테스-10 인산염 및 이의 유사물, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0198] 일부 양태에 따르면, t-부틸화된 페놀을 기반으로 하는 산화방지제 중에서 선택되는 1종 이상의 산화방지제, 벤조트리아졸을 기반으로 하는 UV 흡수제 및 힌더드 아민 광안정제(HALS)는 산화방지제당 약 0.1 내지 약 0.4wt%의 수준으로 이용된다.

[0199] 무광제 또는 광택제거제는 일반적으로 직물의 코팅 제형으로 사용하려는 조성물에 첨가되어 흔히 표면 광택을 줄이고 불투명함을 증가시키지만, 코팅된 표면이 다른 표면이나 그 자체에 점착하거나 "차단"하는 경향을 줄일 수도 있다. 차단은 예컨대 연성 코팅 또는 지나친 점착성 코팅이 압력 하에 또는 승온에서 다른 표면과 접촉할 때 일어날 수 있다. 이러한 상태는 예컨대 탄탄하게 감긴 직물 또는 필름 또는 적재된 의복이 과도한 열이나 습기 중에서 보관되거나 수송될 때, 또는 일반적으로 적당한 코팅이 가수분해 등에 의해 심하게 분해되면 발생할 수 있다. 무광제의 선택은 특히 높은 부하량에서 고체 막의 수분-증기 투과성에 유해한 영향을 미칠 수 있기 때문에 중요하다. 무광 입자는 지나치게 크거나 굵거나 불량한 습윤성인 경우, 코팅에 편홀이나 균열(crack)과 같은 엄청난 결함을 유발할 수 있고, 이는 필름 또는 코팅의 수분-증기 투과성을 증가시키기도 하지만, 유해 화학물질 및 기체의 침투에 저항하는 능력이 회생된다. 이에 반해, 입자가 지나치게 미세하고 함께 밀착 충전되어 있거나 중첩 소관을 형성한다면, 이 입자는 수분-증기의 흐름을 방해할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 입자 크기가 2 내지 5, 예컨대 2 내지 4μm인 유기적으로 코팅된, 침강 실리카를 기반으로 하는 무광제는 예컨대 블록

공중합체 성분 (a)와 (b)의 총 건조 중량을 기준으로 약 10 내지 약 20wt%의 양으로 사용된다.

[0200] 추가 첨가제, 예컨대 착색제, 안료 또는 난연제는 코팅으로 성형되기 전의 본 발명의 코팅 분산액에 첨가될 수 있다. 또한, 저가 충전제(cheapening filler)가 첨가될 수도 있지만, 보통 WBF용 고성능 코팅 및 필름에는 사용되지 않는다.

[0201] 게다가, 코팅 분산액은 활성제, 경화제, 안정제, 예컨대 Stabaxol™ P200, 중화제, 점증제, 조막제(coalescing agent), 예컨대 디(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르(DPM), 슬립제 및 이형제, 항미생물제, 계면활성제, 예컨대 Pluronic™ F68-LF 및 IGEPAL™ C0630 및 실리콘 계면활성제, 금속, 산화방지제, UV 안정제, 오존분해방지제 및 이의 유사물과 같은 첨가제를 함유할 수 있고, 경우에 따라 당업자에게 공지된 바와 같이 본 발명의 코팅 및 필름-성형 조성물을 최종 제품에 가공처리하기 전 및/또는 가공처리하는 동안 적당한 때에 첨가할 수 있다.

[0202] D. 필름

[0203] 본 발명의 분산액 또는 용액은 일반적으로 고형물 함량이 최고 약 70wt%일 수 있으나, 필름은 반드시 고형물이 최고 수준인 분산액으로부터 제조될 필요는 없다. 하지만, 고형물 수준과 농도가 가능한 한 높은 본 발명의 분산액 또는 용액은 분산액과 용액의 보관 또는 수송을 위해 보관 용적 및 선적비용을 최소화하는데 유리하다. 또한, 보관 및/또는 수송 등급의 분산액 및 용액은 최종 사용 전에 특정 용도의 목적에 적합한 고형물 함량 또는 점도 수준으로 적당히 희석할 수 있다. 제조되는 필름의 두께 및 조성물을 기재에 적용하는 방법은 일반적으로 분산액의 고형물 수준 및 용액의 점도를 좌우할 것이다. 본 발명에 따라 분산액으로부터 필름을 제조할 때, 분산액의 고형물 함량은 일반적으로 5 내지 약 60wt%, 바람직하게는 약 10 내지 약 50wt%, 또는 약 15 내지 약 45wt%일 것이다.

[0204] 일반적으로, 성분 (a)와 (b)는 약 0.1:1 내지 10:1, 0.2:1 내지 7:1, 또는 0.5:1 내지 5:1의 중량비로 필름에 존재할 수 있다. 당업자라면, 적당한 중량비 범위는 특정 조합이 여기에 분명하게 열거되지 않을지라도 하한 및 상한 한계 중 어느 하나의 조합으로 기술되는 임의의 범위를 포함한다는 것을 이해할 것이다.

[0205] 필름의 일부 특별한 양태에 따르면, 성분 (a)와 (b)는 4:1 내지 1:4, 또는 7:3 내지 3:7의 중량비로 존재한다. 다른 특별한 양태에 따르면, 성분 (a)와 (b)는 1:4 내지 1:2의 중량비로 필름에 존재한다.

[0206] 본원에 기술된 용도들을 위한 필름의 두께는 일반적으로 5 내지 100 μ m, 예컨대 10 내지 90 μ m 또는 15 내지 35 μ m이다.

[0207] D.1 코팅 및 코팅된 물품

[0208] 본 발명의 코팅 분산액 및 용액은 일반적으로 다음을 함유하는 코팅을 가진 코팅 물품을 제공하는데 이용된다:

[0209] j) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

[0210] k) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 적어도 하나의 설폰화된 블록 공중합체,

[0211] 이때, (a)와 (b)는 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재한다.

[0212] 본 발명에 따른 코팅 분산액으로 코팅될 수 있는 기재는 천연 및 합성의 제직물 및 부직물 뿐만 아니라 이러한 재료 1종 이상으로 제조된 기재를 포함한다. 기재의 모양과 형태는 매우 다양할 수 있고, 섬유, 필름, 직물, 가죽 및 목재 부품 또는 제작물을 포함한다.

[0213] 임의의 섬유 재료는 당업자에게 공지된 방법에 의해 본 발명의 조성물로 코팅, 함침 또는 다른 방식으로 처리될 수 있고, 그 예로는 카페트, 뿐만 아니라 의복, 업홀스터리, 텐트, 차양 등에 사용되는 직물이 있다. 적당한 직물은 제직형, 부직형 또는 편직형 및 천연, 합성 또는 재생 여부에 상관없이 패브릭, 실 및 블렌드를 포함한다. 적당한 직물의 예로는 셀룰로오스 아세테이트, 아크릴, 울, 면, 황마, 리넨, 폴리에스테르, 폴리아미드, 재생 셀룰로오스(Rayon) 등을 포함한다.

[0214] 이러한 코팅 물품을 제조하는데 유용한 방법은 대체로 당업계에 공지되어 있고, 예컨대 직접 코팅, 전사 코팅 및 다른 다수의 필름 적층 방법을 포함한다. 직접 코팅 방법에서, 본 발명의 코팅 조성물은 적당한 기재, 보통

직물 위로 성형되고 이어서 건조된 다음, 경우에 따라 예컨대 조절된 온도 및 체류 시간 또는 처리량 조건 하에서 경화되거나 가교된다. 이로써, 기재 위에 성분 (a)와 (b)를 함유하는 코팅 층이 제공된다. 코팅 층은 일반적으로 비-미세다공성이다.

[0215] 이 방법에서, 코팅 층은 기재 위에 직접 제공되거나 또는 기재는 그 표면 위에 하나 이상의 추가 층, 예컨대 중합체 층을 포함할 수 있다. 수분-증기 투과성 타이 코트 또는 베이스 코트 및 중간 층이 예컨대 기재 표면 위에 존재할 수 있다. 예를 들어, 기재는 발포성, 미세다공성 또는 친수성 중합체의 층을 가진 직물일 수 있다. 따라서, 여러 코팅 층(및/또는 필름 층)을 가진 다층 코팅이 제공된다. 일반적으로, 본 발명의 코팅 층은 최외각 층으로 제공된다.

[0216] 전사 코팅법에서, 본 발명의 조성물은 제거가능한 이형 기재, 예컨대 이형지 위에 성형되고 그 다음 건조되고 경우에 따라 경화되어 이형 기재 위에 필름을 제공한다. 이 필름은 일반적으로 비-미세다공성이다. 이형 기재는 예컨대 실리콘화된 종이 또는 담요이다. 필름은 향후 사용 전에 이 형식으로 보관 및/또는 수송될 수 있고, 또는 보관 또는 사용 전에 이형 기재가 제거될 수 있다.

[0217] 필름은 일반적으로 그 다음 열 에너지를 사용하거나 또는 접착제 층을 사용하여 재료에 결합시킬 수 있다. 접착제 층은 필름 또는 재료 중 어느 하나, 또는 필름과 재료 모두에 적용될 수 있다. 접착제 층은 연속 층 또는 불연속 층일 수 있고 일반적으로 발포성, 미세다공성 또는 친수성 중합체 제형을 포함한다. 이형 기재는 필름을 물질에 적용하기 전 또는 후에 제거한다.

[0218] 직접 코팅된 층뿐만 아니라 다중층 코팅은 이러한 방식으로 생산될 수 있다. 예를 들어, 재료에 적용되는 필름은 예형된 다중층 필름일 수 있고, 및/또는 본 발명의 필름을 적용하기 전에 재료에 추가 층이 존재할 수도 있다. 이러한 추가 층은 수분-증기 투과성 타이 코트 또는 베이스 코트 및 중간 층일 수 있다. 따라서, 다중층 필름 및 다중 필름 층(및/또는 코팅 층)으로 코팅된 물질이 제공된다. 일반적으로, 본 발명의 중합체를 함유하는 필름 층은 가장 안쪽 층으로 제공된다.

[0219] 당업자라면, 본 발명에 따른 코팅 물품이 본 발명의 코팅 조성물로부터 수득되는 코팅 층 또는 필름 층과 함께 친수성 층을 함유할 수 있음을 이해할 것이다. 적당한 친수성 층은 예컨대 US 4,190,566에 기술된 폴리(에틸렌 옥사이드) 연성 분절을 30 내지 60 중량% 함유하는 층이다. 본 발명에 따른 코팅 층 또는 필름 층은 일반적으로 최외각 층이다.

[0220] 본 발명에 따른 코팅을 함유하는 하나 이상의 내부 층과 통상적인 덜 소수성인 층의 조합은 이방성일 수 있고, 수증기 저항성에 있어서 수분-증기 흐름의 방향 효과를 보여줄 수 있다. 이 효과는 이중층 시스템과 다중층 시스템에서 가장 분명하며, 이 효과의 규모는 재료의 층 통기성 면에서 유의적인 것이다. 상승작용은 증기 흐름이 먼저 본 발명에 따른 필름을 통해 일어날 때 관찰할 수 있어서, 복합체에 대해 예상보다 적은 수증기 저항 값을 초래한다. 이에 반해, 먼저 덜 소수성인 층을 통해 일어나는 증기 흐름은 본 발명에 따른 코팅을 함유하는 층에 저하 효과를 나타내어 예상보다 높은 수증기 저항 값을 초래할 수 있다. 이와 같은 수분-증기 흐름에 대한 추가 조절 특성은 다중층 필름, 코팅 직물과 같은 다른 재료 및 의복과 같은 최종 제품의 디자인에 유용하게 혼입될 수 있다.

[0221] 따라서, 본 발명에 따른 코팅은 의복과 양말, 예컨대 산업용 또는 군사용 의복, 구멍 슈트, 헤비듀티 의복을 포함할 수 있는 악천후 의복, 뿐만 아니라 스포츠웨어 및 레저용 웨어 및 워킹화를 위한 통기성 재료를 제공하는 데 사용될 수 있다. 텐트 및 야영 백도 제공될 수 있다. 또한, 천연 및 합성 가죽과 같은 다른 가요성 기재에도 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 코팅된 패브릭은 동물에 대한 보호 담요, 매트리스 커버, 침대 시트 및 다른 유사 물품, 예컨대 시트 커버에 혼입될 수도 있다. 당업자라면 본원에 개시된 필름이 수분 증기 수송을 필요로 하고 재료의 탄성이 필요한 임의의 용도에 성공적으로 이용될 수 있음을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0222] D.2 막

[0223] 본 발명의 필름-성형 분산액 및 용액은 다음을 함유하는 탄성 막을 생산하는데 적합하다:

[0224] a) 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기와는 다른 작용기에 의해 경우에 따라 작용기화되는 적어도 하나의 스티렌계 블록 공중합체,

[0225] b) 적어도 하나의 말단 블록 A와 적어도 하나의 내부 블록 B를 보유하되, 각 A 블록은 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 본질적으로 함유하지 않고 각 B 블록은 이 B 블록의 설폰화 민감성 단량체 단위 수를 기준으로 약 10 내지 약 100 mol%의 설폰산 또는 설폰산염 에스테르 작용기를 함유하는 중합체 블록인 적어도 하나의 설폰

폰화된 블록 공중합체,

- [0226] 이때, (a)와 (b)는 약 0.1:1 내지 약 10:1의 중량비로 존재하며, 이하에 정의된 바와 같이 측정 시, 수분-증기 투과율(MTR)은 1,000 g/m²/일 이상이고 50% 연신율에서 경화율은 50% 이하이다.
- [0227] 본 발명의 필름-성형 용액 또는 분산액은 통상적인 성형 기술에 따라 편평한 또는 중공의 섬유 막을 제조하는데 사용될 수 있다. 구체적으로, 막은 필름 성형 용액 또는 분산액 층을 지지체 위에 성형하는 단계; 및 필름-성형 용액 또는 분산액의 용매 또는 희석제 부분을 기화에 의해 제거하는 단계를 포함하는 방법으로 제조하는 것이 적당하다.
- [0228] 단계 (ii)에서 용매의 기화는 적당하게는 정상 온도, 즉 20 내지 25℃에서 또는 승온에서 일정 시간 동안 수행할 수 있다. 일반적으로 온도는 적어도 30초 동안 20℃ 내지 180℃일 수 있다.
- [0229] **D.3 필름 성질**
- [0230] 본 발명에 따른 코팅 분산액 또는 용액을 사용하여 생산한 필름은 일반적으로 탄성이고 낮은 팽창률과 높은 수분-증기 투과성의 양호한 균형을 나타낸다. 일반적으로, 필름의 성질은 예컨대 다음과 같은 하나 이상의 변수들을 변화시켜 특정 용도의 요구에 맞게 조정할 수 있다:
- [0231] - 성분 (a)와 (b)의 중량 비: 예컨대, 성분 (b)의 양 대비 성분 (a)의 양을 증가시키면 물을 흡수하는 필름의 능력이 감소할 수 있고, 이에 반해 성분 (a)의 양 대비 성분 (b)의 양을 증가시키면 필름의 물 수송능이 일반적으로 증가할 수 있다.
- [0232] - 작용기의 존재 또는 부재: 예컨대, 말레인 무수물 작용기화된 SBC를 성분 (a)에 또는 성분 (a)로서 첨가하면, 건조 상태에서의 각 필름의 변형률(strain) 및 탄성률 대비 습윤 조건에서의 필름의 변형률 및 탄성률을 향상시킬 수 있다.
- [0233] - 경우에 따라 작용기화된 SBC의 아릴알킬렌 함량: 예컨대, 경우에 따라 작용기화된 SBC에 아릴알킬렌의 상대적 비율을 감소시키면 필름의 탄성이 향상될 수 있다.
- [0234] - 설폰화된 블록 공중합체 성분(b)의 이온교환능(IEC): 예컨대, 설폰화된 블록 공중합체 성분(b)의 IEC를 감소시키면, 건조 조건 및 습윤 조건에서의 필름의 영(Young) 탄성률을 증가시킬 수 있다.
- [0235] 최종 필름 성질에 영향을 미치는 것으로 예상할 수 있는 다른 요인에는 당업자라면 잘 알고 있을 수많은 요인이 있다. 그 예로는 성분 (a)와 (b)의 분자량 및 다분산도, 성분 (a)의 잔류 불포화, 성분 (b)에 존재하는 설폰산기의 중화 정도 및 종류, 혼합 조건 및 필름 성형 조건을 포함할 수 있으며, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0236] 일반적으로, 흡수율은 건조 중합체의 중량을 기준으로 10 내지 90wt% 사이이다. 일부 양태에 따르면, 흡수율은 평형 팽창 조건 하에서 건조 중합체의 중량을 기준으로 10wt% 미만, 또는 8wt% 미만 또는 0.5 내지 5wt% 사이일 수 있다.
- [0237] 본 발명에 따른 필름의 수분-증기 수송률은 층 또는 필름을 통해 수송되는 물의 g 및 노출된 표면적 1m²/일(g/m²/일)을 기준으로 정량할 수 있다. 수분-증기 투과율은 직립 또는 역위 방식으로 ASTM E 96/E96M에 따라 측정할 수 있다. 직립 측정 방법에서, 층 또는 필름의 한쪽 표면은 수분-증기와 접촉하는 반면, 온도가 25℃이고 상대습도가 50%인 공기는 반대쪽 표면을 따라 송풍된다. 역위 측정 방법에 따르면, 층 또는 필름의 한쪽 표면은 물과 접촉하는 반면, 온도가 25℃이고 상대습도가 50%인 공기는 반대쪽 표면을 따라 송풍된다. ASTM E96과의 차이는 직립 구성에서 권장된 것보다 큰 공기 갭 및 표준과 일치하지 않는 공기 유속을 포함한다. 기록된 모든 측정은 일정한 조건 하에 이루어진 것이다.
- [0238] 놀랍게도, 설폰화된 블록 공중합체(들)(b)의 높은 수분-증기 수송능은 본 발명에 따른 필름에 의해 유지될 수 있는 것으로 발견되었다. 게다가, 본 발명에 따른 필름은 설폰화된 블록 공중합체(b)에 비해 향상된 탄성을 가지며 물 포화 조건에서 놀라운 정도로 향상된 치수 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0239] 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 코팅 분산액을 사용하여 수득한 코팅의 역위식 수분-증기 투과율은 경우에 따라 작용기화된 SBC 성분(a) 없이 설폰화된 블록 공중합체 성분(b)을 함유하는 대응하는 코팅 조성물을 사용하여 수득한 코팅의 역위식 수분-증기 투과율의 적어도 8%, 적어도 15%, 적어도 25% 또는 적어도 30%이다. 본 발명의 바람직한 양태에 따른 코팅 분산액을 사용하여 수득한 코팅의 역위식 수분-증기 투과율은 일반적으로 적어도 약 20,000g/m²/일, 또는 적어도 약 15,000g/m²/일, 또는 적어도 약 10,000g/m²/일이다.

- [0240] 본 발명에 따른 코팅된 층 및 필름 층은 본원에 기술된 통기성 직물 및 다른 용도에 사용되는 성분들에 바람직한 건조 상태에서 인성(toughness), 연신성 및 저 탄성률의 양호한 균형을 이룬다. 이 재료의 인장 강도는 일반적으로 적어도 1MPa이고, 더욱 일반적으로 5MPa 이상이며, 파단연신율은 일반적으로 적어도 100%이며, 영 탄성률 값은 일반적으로 약 1 내지 약 400MPa 범위이다.
- [0241] 필름은 고휘이지만 탄성 구조이기 때문에, 본 발명의 필름은 또한 먼지 또는 공기계 오염물, 세균 및 바이러스와 같은 미립자 물질 및 유체가 필름을 통해 통과하지 못하게 할 수 있다는 추가 장점도 있다. 이 필름은 따라서 클린룸 작업복 및 다수의 의료 용도, 예컨대 상처 드레싱, 외과의사의 가운, 드레이프 및 수분-증기 투과성이 유용하고 탄성이 바람직하되 세균 및 바이러스와 같은 오염물에 대한 차단이 필요한 다른 생물학적 보호 의복 또는 차단 커버를 위한 코팅으로도 유용하다.
- [0242] 게다가, 본 발명에 따른 필름 양태들의 연신성으로 인해, 필름은 민간 및 군사적 분야에서 보호 의복용 및 신체 피트니스 의복용 코팅으로서 적합하다.
- [0243] **E. 실시예**
- [0244] 이하 실시예는 단지 예시용이며 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든지 제한하려는 것도 아니고 제한하는 것으로 간주되지도 않아야 한다.
- [0245] **E.1 방법**
- [0246] 본원에 기술된 바와 같은 건조 상태에서의 영 탄성률, 인장강도 및 파단연신율을 비롯한 기계적 성질은 ASTM D412에 따라 측정했다.
- [0247] 본원에 기술된 습윤 상태에서의 영 탄성률, 인장강도 및 파단 연신율을 비롯한 기계적 성질은 시험 전 24시간 동안 물 아래서 평형화시켰고 시험을 위해 물에 완전히 침지시킨 샘플을 사용하여 ASTM D412에 따른 방법과 유사한 방법으로 측정했다.
- [0248] 모든 인장 데이터는 74°F(23.3°C), 50% 상대습도의 기후 조절실에서 수집했다.
- [0249] 본 발명의 대표적인 재료에서 기록되는 팽창률²은 다음과 같이 측정했다. 약 9in²로 측정되는 필름의 건조 건본을 칭량하고 그 다음 약 250ml 증류수가 담긴 병에 넣어 두었다. 건본은 적어도 16시간 동안 수화시켰다. 그 후, 건본을 병에서 꺼내고, 양면을 수조 동안 흡수지로 흡수시켜 건조하고, 건본을 다시 칭량했다. 팽창률²은 습윤 중량과 건조 중량의 차이를 초기 건조 중량으로 나누고 100을 곱하여 계산했다. 샘플은 적어도 2반복으로 실험했다.
- [0250] 본원에 기술된 바와 같은 MTR은 ASTM E 96BW와 유사하게 측정했다. ASTM 방법은 물 10ml를 이용하는 작은 바이엘을 사용하고 노출된 막 면적을 160mm²(ASTM 방법이 권장하는 3000mm²과 달리)로 하여 변형시켰다. 물을 첨가하고 바이엘을 막 시험 표본으로 밀봉한 후, 바이엘을 뒤집어, 온도가 25°C이고 상대습도가 50%인 공기가 막을 따라 송풍되는 조절 환경실에 넣어두었다. 시간 대비 중량 손실을 측정하고 물 수송 속도를 측정 기준으로 g/m²/일로서 계산했다. 측정은 일반적으로 6 내지 8시간 동안 수행했고, 여러 데이터 점은 선형 수송 반응을 보증했다.
- [0251] 본원에 기술되고 적정에 의해 측정된 바와 같은 설폰화 정도는 다음과 같은 전위차 적정 절차로 측정했다. 비-중화된 설폰화 반응 산물 용액은 2회 분리 적정("2-적정법")으로 분석하여 스티렌계 중합체 설폰산, 황산 및 비-중합체성 부산물 설폰산(2-설포이소부티르산)의 수준을 측정했다. 각 적정을 위해, 약 5g의 반응 산물 용액 분취량을 약 100ml의 테트라하이드로푸란에 용해하고 약 2ml의 물과 약 2ml의 메탄올을 첨가했다. 1차 적정에서 용액은 메탄올 중의 0.1N 사이클로헥실아민으로 전위차 적정하여 2개의 종점을 제공했는데; 첫 번째 종점은 샘플에 존재하는 모든 설폰산 기와 황산의 제1 산성 양성자에 대응했고, 두 번째 종점은 황산의 제2 산성 양성자에 대응했다. 2차 적정에서, 용액은 약 3.5:1 메탄올:물 중의 0.14N 수산화나트륨으로 전위차적정하여 3개의 종점을 제공했다. 첫 번째 종점은 샘플에 존재하는 모든 설폰산 기와 황산의 제1 및 제2 산성 양성자에 대응했고; 두 번째 종점은 2-설포이소부티르산의 카르복시산에 대응했고; 세 번째 종점은 이소부티르산에 대응했다.
- [0252] 1차 적정에서 황산의 제2 산성 양성자의 선택적 검출과 함께 2차 적정에서 2-설포이소부티르산의 카르복시산의 선택적 검출은 산 성분 농도의 계산을 가능하게 했다.
- [0253] **E.2 재료**

[0254] 경우에 따라 작용기화된 SBC의 분산액

[0255] 시중에서 입수할 수 있는 경우에 따라 작용기화된 SBC A.1 내지 A.9(이하 표 1 참조)의 용액 또는 분산액은 경우에 따라 작용기화된 SBC 10g을 사이클로헥산 90g에 첨가하여 10wt% 용액 또는 분산액으로 제조했다. 이 용액 또는 분산액은 일반적으로 텀블 롤러 및/또는 셰이커 테이블에 적어도 24시간 동안 두었다. 대안적으로, 일부 용액 또는 분산액은 병에 교반 막대를 첨가하여 자석 교반기로 적어도 16시간 동안 교반하여 혼합했다.

[0256] 표 1. 분산액(a)/SBC 중합체

실험 번호	KRATON® 등급	Mol. Wt. [x 10 ³]	총 스티렌 [%]	MA [%]	디블록 함량 [%]	R. U. [%]
A.1	A1536	140	40	0	0	0.14
A.2	G1637	114	19	0	10	0.16
A.3	G1643	123	18	0	0	0.14
A.4	G1650		30	0	< 1	
A.5	G1654	197	31	0	0	0.14
A.6	G1657	145	13	0	30	0.11
A.7	MD1537	142	60	0	0	0.14
A.8	RP6670	148	40	1.1, 1.6	0	0
A.9	FG1901	85	30	1.7	0	0

[0257]

[0258] Mol. Wt. = 분자량[g/mol]

[0259] MA = 말레산 무수물

[0260] R.U. = B 블록의 최대 잔류 불포화

[0261] (b) 비-중화된 설폰화된 블록 공중합체 B.1의 분산액

[0262] A-D-B-D-A 구성을 가진 펜타블록 공중합체는 연속 음이온 중합으로 제조했고, 여기서 A 블록은 파라-tert-부틸 스티렌(ptBS)의 중합체 블록이고, D 블록은 수소화된 이소프렌(Ip)의 중합체 블록으로 구성되었고, B 블록은 비 치환된 스티렌(S)의 중합체 블록으로 구성되었다. 사이클로헥산에서 t-부틸스티렌의 음이온 중합은 sec-부틸리튬으로 개시하여 분자량이 15,000g/mol인 A 블록을 제공했다. 그 후, 이소프렌 단량체를 첨가하여 분자량이 9,000g/mol인 제2 블록을 제공했다(ptBS-Ip-Li). 이어서, 리빙(ptBS-Ip-Li) 디블록 공중합체 용액에 스티렌 단량체를 첨가하고 중합시켜 리빙 트리블록 공중합체(ptBS-Ip-S-Li)를 수득했다. 이 중합체 스티렌 블록은 폴리스티렌만으로 구성되었고 분자량이 28,000g/mol이었다. 이 용액에 추가 분취량의 이소프렌 단량체를 첨가하여 분자량이 11,000g/mol인 이소프렌 블록을 수득했다. 따라서, 리빙 테트라블록 공중합체 구조(ptBS-Ip-S-Ip-Li)가 수득되었다. 파라-tert 부틸 스티렌 단량체의 2차 분취량을 첨가했고, 그 중합은 메탄올을 첨가하여 종결시켜 분자량이 약 14,000g/mol인 ptBS 블록을 수득했다. 그 다음, ptBS-Ip-S-Ip-ptBS를 표준 Co²⁺/트리에틸알루미늄 방법으로 수소화하여 펜타블록의 이소프렌 부위에 C=C 불포화를 제거했다. 블록 중합체는 그 다음 i-부티르산 무수물/황산 시약을 사용하여 직접(추가 처리 없이, 산화, 세척 또는 "퍼니싱"처리 없이) 설폰화했다. 수소화된 블록 공중합체 용액은 헵탄(블록 공중합체 용액의 부피당 대략 동일한 부피의 헵탄)을 첨가하여 약 10% 고형물로 희석했다. 충분한 i-부티르산 무수물과 황산(1/1(mol/mol))을 첨가하여 블록 공중합체 g당 2.0meq의 설폰화된 폴리스티렌 작용기를 제공했다. 설폰화 반응은 에탄올(2mol 에탄올/mol(i-부티르산 무수물))을 첨가하여 종결시켰다. 최종 중합체(B.1)는 전위차 적정에 의해 "이온교환능(IEC)"이 2.0meq의 -SO₃H/g(중합체)인 것으로 발견되었다. 설폰화된 중합체의 미셀 용액은 헵탄, 사이클로헥산 및 에틸 i-부티레이트의 혼합물에서 고형물 수준이 약 10wt%였다.

[0263] IEC가 1.5meq의 -SO₃H/g(중합체)인 유사 설폰화 블록 공중합체(B.2)의 미셀 용액은 대응 방식으로 제조할 수 있다.

[0264] IEC가 1.0meq의 -SO₃H/g(중합체)인 유사 설폰화 블록 공중합체(B.3)의 미셀 용액은 대응 방식으로 제조할 수 있다.

다.

[0265] E.3 코팅 및 필름-성형 조성물

[0266] 이 조성물은 약 70°F(약 21°C)의 온도에서 분산액(b)에 용액(a)를 첨가하여 제조했다. 용액 (a)와 분산액 (b)의 양은 최종 조성물 중의 고형물 함량을 10wt%로 유지하면서 선풍화된 블록 공중합체에 대한 경우에 따라 작용기화되는 SBC의 바람직한 중량비를 기초로 하여 측정했다. 조성물은 필름 성형 직전에 적어도 24시간 동안 병 롤러를 사용하여 혼합했다.

[0267] 예시적인 코팅 및 필름-성형 조성물은 다음 표에 정리했다:

[0268] 표 2:

조성물/필름 번호	분산액/중합체(a)	분산액/중합체(b)	분산액/중합체 (a)+(b)[중량비]
I.1.a	A.1	B.1	10:90
I.1.b	A.1	B.1	20:80
I.1.c	A.1	B.1	30:70
I.1.d	A.1	B.1	40:60
I.1.e	A.1	B.1	50:50
I.1.f	A.1	B.1	60:40
I.1.g	A.1	B.1	70:30
I.1.h	A.1	B.1	80:20
I.1.i	A.1	B.1	90:10
I.2.a	A.2	B.1	10:90
I.2.b	A.2	B.1	20:80
I.2.c	A.2	B.1	30:70
I.2.d	A.2	B.1	40:60
I.2.e	A.2	B.1	50:50
I.2.f	A.2	B.1	60:40
I.2.g	A.2	B.1	70:30
I.2.h	A.2	B.1	80:20
I.2.i	A.2	B.1	90:10
I.3.a	A.3	B.1	10:90
I.3.b	A.3	B.1	20:80
I.3.c	A.3	B.1	30:70
I.3.d	A.3	B.1	40:60
I.3.e	A.3	B.1	50:50
I.3.f	A.3	B.1	60:40
I.3.g	A.3	B.1	70:30
I.3.h	A.3	B.1	80:20
I.3.i	A.3	B.1	90:10

[0269]

I.4.a	A.4	B.1	10:90
I.4.b	A.4	B.1	20:80
I.4.c	A.4	B.1	30:70
I.4.d	A.4	B.1	40:60
I.4.e	A.4	B.1	50:50
I.4.f	A.4	B.1	60:40
I.4.g	A.4	B.1	70:30
I.4.h	A.4	B.1	80:20
I.4.i	A.4	B.1	90:10
I.5.a	A.5	B.1	10:90
I.5.b	A.5	B.1	20:80
I.5.c	A.5	B.1	30:70
I.5.d	A.5	B.1	40:60
I.5.e	A.5	B.1	50:50
I.5.f	A.5	B.1	60:40
I.5.g	A.5	B.1	70:30
I.5.h	A.5	B.1	80:20
I.5.i	A.5	B.1	90:10
I.6.a	A.6	B.1	10:90
I.6.b	A.6	B.1	20:80
I.6.c	A.6	B.1	30:70
I.6.d	A.6	B.1	40:60
I.6.e	A.6	B.1	50:50
I.6.f	A.6	B.1	60:40
I.6.g	A.6	B.1	70:30
I.6.h	A.6	B.1	80:20
I.6.i	A.6	B.1	90:10
I.7.a	A.7	B.1	10:90
I.7.b	A.7	B.1	20:80
I.7.c	A.7	B.1	30:70
I.7.d	A.7	B.1	40:60
I.7.e	A.7	B.1	50:50

[0270]

I.7.f	A.7	B.1	60:40
I.7.g	A.7	B.1	70:30
I.7.h	A.7	B.1	80:20
I.7.i	A.7	B.1	90:10
I.8.a	A.8	B.1	10:90
I.8.b	A.8	B.1	20:80
I.8.c	A.8	B.1	30:70
I.8.d	A.8	B.1	40:60
I.8.e	A.8	B.1	50:50
I.8.f	A.8	B.1	60:40
I.8.g	A.8	B.1	70:30
I.8.h	A.8	B.1	80:20
I.8.i	A.8	B.1	90:10
I.9.a	A.9	B.1	10:90
I.9.b	A.9	B.1	20:80
I.9.c	A.9	B.1	30:70
I.9.d	A.9	B.1	40:60
I.9.e	A.9	B.1	50:50
I.9.f	A.9	B.1	60:40
I.9.g	A.9	B.1	70:30
I.9.h	A.9	B.1	80:20
I.9.i	A.9	B.1	90:10

[0271]

[0272]

대응 조성물 II.1.a 내지 II.9.i는 분산액(b)로서 B.1의 분산액 대신에 설폰화된 블록 공중합체 B.2의 분산액을 이용한다. 이에 대응하게, 조성물 III.1.a 내지 III.9.i는 분산액 (b)로서 분산액 B.1 대신 설폰화된 블록 공중합체 B.3의 분산액을 이용한다.

[0273]

E.4 필름

[0274]

전술한 바와 같이 제조한 조성물의 필름은 질소 퍼지되는 박스에서 실온 하에 실리카처리된 유리판에서 성형했다. 필름은 이러한 방식으로 적어도 16시간 동안 건조했다. 필름의 추가 후처리는 특별한 시험 절차에 특별히 필요한 처리를 제외하고는 수행하지 않았다. 이러한 절차에 의해 수득된 일반적인 필름 두께는 1.5 내지 2.0mil(37 내지 50 마이크론) 범위이다.

[0275]

표 2에 열거된 코팅 및 필름-성형 조성물로부터 수득되는 대표적인 필름의 일부 성질은 이하 표 3 내지 9에 정리했다:

[0276] 표 3: 습윤 및 건조 기계적 성질

필름 번호:	I.6.e 습윤	I.6.e 건조	I.4.e 습윤	I.4.e 건조	I.9.e 습윤	I.9.e 건조
최고 하중[lbf]	0.375	0.331	1.061	0.879	0.601	0.551
파단시 응력[psi]	1529	1298	4286	3510	2525	2205
파단시 변형률[%]	533	502	542	537	511	524
항복 변형률[%]	측정되지 않음	측정되지 않음	545	537	500	521
항복 응력[psi]	측정되지 않음	측정되지 않음	4326	3503	2364	2126
탄성률[psi]	719	640	2236	2241	1102	1136

[0277]

[0278] 표 4: 흡수율, 건조 탄성률, 50% 연신율에서의 경화율 및 MTR의 비(ratio) 의존성

필름 번호	흡수율 [%]	건조 탄성률 [psi]	경화율 [%]	MTR [g/m ² /일]
B.1	~95	~45000	38.9	~28000
I.6.a	68	48461	42.1	28428
I.6.b	72	32249	36.6	23611
I.6.c	66	1202	33.4	23322
I.6.d	55	482	21.5	24059
I.6.f	32	721	19.9	15212
I.6.g	19	530	13.9	5164
I.6.h	17	628	7.5	2186

[0279]

[0280] 표 5: 다양한 필름의 흡수율, 건조 탄성률, 50% 연신율에서의 경화율 및 MTR

필름 번호	흡수율 [%]	건조 탄성률 [psi]	경화율 [%]	MTR [g/m ² /일]
I.8.d	58	12811	33.4	25722
I.3.d	58	9245	38.5	19912
I.5.h	26	1406	20.5	4507
I.5.g	36	1217	16.9	27874

[0281]

[0282] 표 6: 다양한 성질에 미치는 성분(a)의 영향

필름 번호:	I.5.d	I.1.d	I.2.d	I.3.d	I.7.d	I.8.d	I.9.d
50% 경화율:	21.5	31.5	30.2	38.5	37.1	33.4	29
100% 경화율:	51.9	86.6	68.9	77	75.8	73.9	70.9
흡수율 [%]	55	48	55	58	67	58	측정되지 않음
건조 탄성률 [psi]	482	4861	4280	9245	13751	12811	1385
파단시 응력 [psi]	측정되지 않음	1092	1168	711	1519	1559	453
MTR [g/m ² /일]	24059	20441	29835	19912	측정되지 않음	25722	측정되지 않음

[0283]

[0284] 표 7: 다양한 성질에 미치는 중량비의 영향

필름 번호:	I.5.i	I.5.h	I.5.g
50% 경화율:	14.6	20.5	16.9
100% 경화율:	25.3	45.4	62.9
흡수율 [%]	17.8	26.4	측정되지 않음
건조 탄성률 [psi]	1489	1406	1217
파단시 응력 [psi]	2825	2615	2650
MTR [g/m ² /일]	2136	4507	27874

[0285]

[0286] 표 8: 다양한 성질에 미치는 중량비의 영향

필름 번호:	I.1.i	I.1.h	I.1.g	I.1.d
50% 경화율:	5.8	12.3	10	31.5
100% 경화율:	11	27.6	30.4	86.6
흡수율 [%]	9.3	40.7	23.7	48.1
건조 탄성률 [psi]	1860	1086	1775	4861
파단시 응력 [psi]	1963	1248	2371	1092
MTR [g/m ² /일]	측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음	20441

[0287]

[0288] 표 9: 다양한 성질에 미치는 중량비의 영향

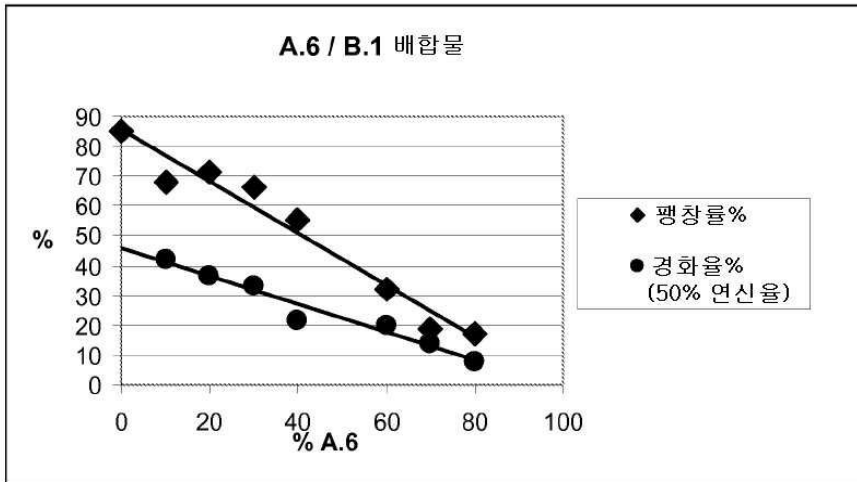
필름 번호:	I.8.g	I.8.f	I.8.e
50% 경화율:	24.9	18.4	31.2
100% 경화율:	68.9	52.2	63.4
흡수율 [%]	71.9	84	77.4
건조 탄성률 [psi]	1346	386	665
파단시 응력 [psi]	701	339	414
MTR [g/m ² /일]	측정되지 않음	20521	29672

[0289]

[0290] 표 5는 특히 본 발명의 바람직한 양태에서 수득될 수 있는 일부 독특한 성질을 입증한다. 예컨대, 필름 번호 1.6.d는 성분 (a)가 스스로 물을 수송하지는 않지만, 유의적인 양의 성분(a)는 수분 수송능에 영향을 미치지 없이 성분 (b)에 첨가될 수 있다는 것을 보여준다. 하지만, 탄성률의 급감과 50% 연신율에서의 경화율%의 향상이 동일한 조성물 범위(필름 번호 I.6.a 내지 I.6.d)에서 관찰되었고, 이는 적당한 배합물이 저 탄성률, 고 탄성, 및 고 수분 수송성을 가진 재료를 제공할 수 있음을 시사한다. 또한, 필름의 치수안정성은 팽창율의 놀라운 유의적인 감소로 입증되는 바와 같은 수분 수송의 희생 없이 동일한 조성물 범위에서 급증할 수 있다. 성분 (b)의 하한(필름 번호 1.6.g 및 1.6.h)에서는 물을 여전히 수송하는 우수한 탄성 성질이 있는 재료를 수득하는 것이 가능하다. 이러한 종류의 재료는 낮은 수준의 수분 수송이 충분할 수 있는, 손목밴드, 칼라 및 커프 등에 특별한 이용가능성이 있을 수 있다.

도면

도면1



도면2

