



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월21일  
(11) 등록번호 10-2783969  
(24) 등록일자 2025년03월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 293/00 (2006.01) C08F 297/02 (2006.01)  
C08F 8/34 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)  
C08L 53/00 (2006.01) C09J 153/00 (2006.01)  
C09J 7/20 (2018.01) C09J 7/30 (2018.01)  
C09J 7/38 (2018.01) H01B 5/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 293/005 (2013.01)  
C08F 297/026 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7022297
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월08일  
심사청구일자 2022년06월29일
- (85) 번역문제출일자 2022년06월29일
- (65) 공개번호 10-2022-0111300
- (43) 공개일자 2022년08월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/045680
- (87) 국제공개번호 WO 2021/117723  
국제공개일자 2021년06월17일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-225478 2019년12월13일 일본(JP)  
JP-P-2020-060765 2020년03월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2003147312 A\*  
KR1020110041988 A  
JP2018184546 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
아티엔스 가부시카가이사  
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고  
난양 테크놀러지컬 유니버시티  
싱가포르 639798, 난양 애비뉴 50
- (72) 발명자  
오바 카즈토시  
(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내  
마츠다 유키에  
(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메 2반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
윤의섭

전체 청구항 수 : 총 18 항

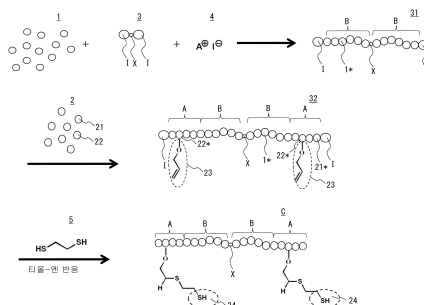
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체, 수지 조성물, 신축성 도체, 전자 디바이스 및 점착 필름

(57) 요약

본 발명에 관한 블록 공중합체는, 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래하는 구조 단위를 주체로 하고, 적어도 1이상의 메르캡토기를 갖는다. 또한, Mn이 5,000~500,000이고, 블록 구조가 A-B-A의 트리블록 구조, 또는 [A-B]<sub>q</sub>X의 별형 블록 구조이다. 단, q는 2 이상 6 이하의 정수이며, 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃ 이상이며, 상(뒷면에 계속)

대표도



기 트리블록 구조의 경우의 중합체 블록(B)의 유리 전이 온도는 20℃미만이며, 상기 별형 블록 구조의 경우의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 유리 전이 온도가 20℃미만이다. 또한, X는 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그의 유도체이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 8/34* (2013.01)  
*C08K 3/013* (2018.01)  
*C08L 53/00* (2013.01)  
*C09J 153/00* (2013.01)  
*C09J 7/20* (2018.01)  
*C09J 7/30* (2018.01)  
*C09J 7/38* (2018.01)  
*H01B 5/02* (2013.01)  
*C08K 2201/001* (2013.01)

**고토 아츠시**

싱가포르 639798, 난양 애비뉴 50 난양 테크놀로지  
컬 유니버시티 내

(72) 발명자

**미즈노 유키**

(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메  
2반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내

**나카자토 아츠시**

(우:104-0031) 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메  
2반 1고 토요잉크SC홀딩스주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 블록 공중합체로서,

적어도 1 이상의 메르캅토기를 갖고,

수평균 분자량이 5,000~500,000이며,

블록 구조가, 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 트리블록 구조, 또는 [중합체 블록(A)-중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 별형 블록 구조이며,

단, q는 2이상 6이하의 정수이며,

중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃ 이상이며,

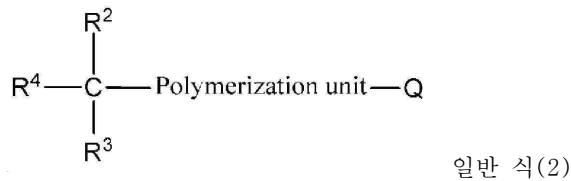
상기 트리블록 구조의 경우의 중합체 블록(B)의 유리 전이 온도 및 상기 별형 블록 구조의 경우의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 유리 전이 온도가 20℃ 미만이며,

X는 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그 유도체이고,

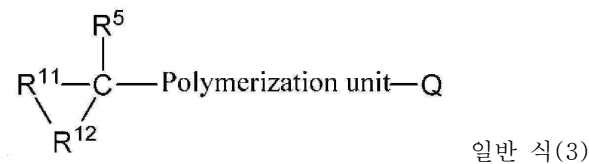
상기 블록 공중합체는,

유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 잔기를 포함하고, 이하의 일반식 (2)~(4) 중 어느 하나에 기재된 구조를 갖는,

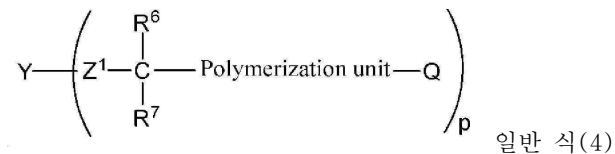
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



단, Polymerization unit은, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 중합체 유닛이며,

Z<sup>1</sup>은, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로 에스테르기, 케톤기 및 아마이드기로 이루어지는 군에서 선택되는 2개의 기(基), 또는 직접 결합이며,

Q는 1가의 분자 말단기이고, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 상기 분자 말단기는, 관능기, 관능기를 갖고 있어도 좋은 탄화수소기, 또는 요오드기이며,

Y는 p개의, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄화수소기이며,

p는 2~6의 정수이며,

$R^2$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y로부터의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기이며,

$R^3$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y로부터의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기 또는  $-COR^8$ 이고,

$R^4$ 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기,  $-COR^8$ , 시아노기 또는 니트로기이며,

$R^2$ 와  $R^3$ ,  $R^3$ 와  $R^4$ ,  $R^2$ 와  $R^4$  및  $R^6$ 와  $R^7$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y로부터의 분기마다 각각 독립적으로 서로 결합해서 고리(環)를 형성하고 있어도 좋고,

$R^8$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아미노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기이며,

$R^{11}$ 은 치환기를 갖고 있어도 좋은 2개의 탄화수소기이며,

$R^{12}$ 는 알킬렌기, 아릴렌기 및 알킬렌옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 2개의 탄화수소기, 또는 직접 결합이며,

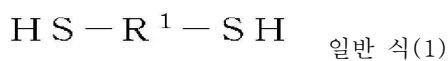
상기 탄화수소기는, 복소환을 갖고 있어도 좋고, 각각 독립적으로, 쇄상(鎖狀) 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 적어도 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메르캅토기의 적어도 일부는, 상기 블록 공중합체의 전구체인 알케닐기와 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 티올-엔 반응시킴으로써 도입된 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:

[화학식 1]



단,  $R^1$ 은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬렌기, 아릴렌기, 복소환기 및 알킬렌옥사이드기로부터 선택되는 적어도 1개를 갖는 2개의 유기기이다.

## 청구항 3

제1항에 있어서,

리빙 라디칼 중합법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

## 청구항 4

삭제

## 청구항 5

제1항에 있어서,

중합체 블록(A)은 메르캡토기를 갖고, 중합체 블록(B)에는 메르캡토기를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 메르캡토기가, 분자 말단의 적어도 일부에 도입된 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

중합체 블록(A)가, 메타크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하고, 중합체 블록(B)가 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

중합체 블록(A) 중에 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하며, 또한 중합체 블록(B) 중에 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 단량체의 90질량% 이상이, 소수성(疏水性)의 에틸렌성 불포화 단량체인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

다분산도(Mw/Mn)가 2.5이하인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 트리블록 구조에서 중합체 블록(A)의 함유율이 1~50질량%의 범위이거나, 또는

상기 [중합체 블록(A)-중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 별형 블록 구조에서 중합체 블록(A)의 함유율이 1~50질량%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 블록 공중합체 1g당 함유하는 상기 메르캡토기의 몰 농도가, 0.00001~1.0mmol/g의 범위에 있는 것을 특징

으로 하는 블록 공중합체.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 블록 공중합체에 대하여 요오드 함유율이 0.0001~10,000질량ppm의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

**청구항 15**

제13항에 있어서,

상기 블록 공중합체와 가교할 수 있는 가교제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

**청구항 16**

제13항에 있어서,

도전성 미립자 및 도전성 나노 와이어로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 도전재를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

**청구항 17**

제16항에 기재된 수지 조성물로 형성되어 이루어지는 신축성 도체.

**청구항 18**

제17항에 기재된 신축성 도체를 갖는 전자 디바이스.

**청구항 19**

제13항에 기재된 수지 조성물로 형성된 점착층을 갖는 점착 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 블록 공중합체에 관한 것이다. 또한, 상기 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 그리고 또한, 상기 수지 조성물로 형성되어 이루어지는 신축성 도체(導體), 당해 신축성 도체를 갖는 전자 디바이스, 상기 수지 조성물로 형성된 점착층을 갖는 점착 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다양한 산업 분야에 있어서 점착 재료나 도전 재료가 사용되고 있으며, 이들 재료의 한층 더한 고기능화에 관해서 다양한 제안이 이루어지고 있다. 예를 들면, 점착 재료로서, 수산기 또는 카르복실기를 갖는 리빙 라디칼 중

합에 의해 얻어진 (메타)아크릴계의 점착 테이프(특허문헌 1)나, 편광판용 점착제 조성물로서 카르복실기를 갖는 트리블록 폴리머를 사용한 점착제가 제안되어 있다(특허문헌 2).

[0003] 또한, 도전 재료로서, 신축성을 갖는 기재와, 특정한 고 도전성 재료로 이루어지는 제1 도전층과, 특정한 고 신장성 도전 재료로 이루어지는 제2 도전층을 갖는 도전층을 구비하여 이루어지는 유연 도전부재가 개시되어 있다(특허문헌 3). 그리고 또한, 엘라스토머로 이루어지는 신축부와, 이 신축부에 분산된 적어도 1종류의 도전 입자로 이루어지는 혼합물로 구성되고, 이 혼합물이 갖는 계면(界面)의 1개 혹은 복수의 위치에, 이 혼합물의 내부층보다도 도전 입자를 조밀하게 집합시킨 도통부가 형성된 신축성 도전체가 제안되어 있다(특허문헌 4).

[0004] 그리고 또한,  $X_1$ - $Y$ - $X_2$ 로 나타내어지는 블록 공중합체(단,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립하고, 유리전이점  $T_g$ 가 0°C이상의 폴리머 단위를 나타내고,  $Y$ 는 유리전이점  $T_g$ 가 0°C미만인 폴리머 단위를 나타낸다), 및 스티렌계 엘라스토머 등의 관능기 함유 엘라스토머 중 적어도 한쪽과, 탭 밀도가 2.0g/cm<sup>3</sup> 이하인 연쇄상 은분(銀粉)을 함유하는 도전성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 5). 또한, 중량 평균 분자량이 120만~1000만인 (메타)아크릴계 엘라스토머 및 도전재를 함유하는 도전성 재료가 제안되어 있다(특허문헌 6).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 국제공개공보 제2016/067406호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2017-19974호
- (특허문헌 0003) 국제공개공보 제2015/119217호
- (특허문헌 0004) 국제공개공보 제2014/080470호
- (특허문헌 0005) 국제공개공보 제2017/026420호
- (특허문헌 0006) 국제공개공보 제2018/055890호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 생체 센싱과 같은 헬스 케어 기기, 웨어러블 기기, 그리고 로보틱스 등의 분야의 진전에 수반하여, 신축성이 우수한 도전재료 및 점착재료가 요구되고 있다. 이들의 용도에 있어서는, 각각의 재료의 특성(도전성, 점착성)에 더하여, 가공시 또는 사용시에 곡면부나 가동부에 추종 가능한 신축성이 요구된다.

[0007] 곡면부나 가동부에 도전재료나 점착재료를 사용하면, 반복 신축에 수반하는 수지의 구조 파괴에 의해, 수지 자신에 크랙이 발생되기 쉬운 문제가 있다. 특히, 도전재료의 경우에는 도전재를 첨가하므로, 신장시에 수지에서 도전재가 박리하여 수지 중에 공극(보이드)이 발생하고, 거기를 기점으로 해서 크랙이 발생하기 쉬워진다. 또한, 점착재료는, 신장에 수반하는 크랙 외에 신축에 수반하여 피착체에서 박리되기 쉬운 문제도 있다.

[0008] 또한, 상기에서는 도전재료나 점착재료에서의 과제에 대해서 설명했지만, 그 이외의 용도의 수지 조성물, 혹은 바인더로서 기능하는 수지 자신에 대해서도 같은 과제가 발생할 수 있다.

[0009] 본 발명은 상기 배경을 감안하여 이루어진 것이며, 신축성이 우수하고, 신장시에 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 블록 공중합체, 수지 조성물, 점착 필름, 그리고 상기 수지 조성물로 형성되어 이루어지는 신축성 도체 및 이 신축성 도체를 포함하는 전자 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자가 예의 검토를 거듭한 결과, 이하의 양태에 있어서, 본 발명의 과제를 해결할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] [1]: 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 블록 공중합체로서,

[0012] 적어도 1이상의 메르캅토기를 갖고,

[0013] 수평균 분자량이 5,000~500,000이며,

[0014] 블록 구조가, 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 트리 블록 구조, 또는 [중합체 블록(A)-중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 별형(星形) 블록 구조이고,

[0015] 단, q는 2이상 6이하의 정수이며,

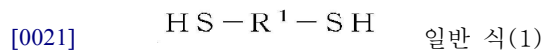
[0016] 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃이상이며,

[0017] 상기 트리 블록 구조의 경우의 중합체 블록(B)의 유리 전이 온도 및 상기 별형 블록 구조의 경우의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 유리 전이 온도가 20℃미만이며,

[0018] X는 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그 유도체인 블록 공중합체.

[0019] [2]: 상기 메르캅토기의 적어도 일부는, 상기 블록 공중합체의 전구체의 알케닐기와 일반식(1)로 나타내는 화합물을 티올-엔 반응시킴으로써 도입된 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 블록 공중합체.

[0020] [화학식 1]



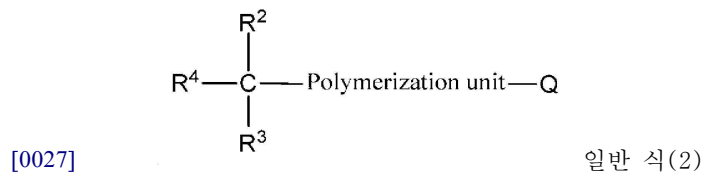
[0022] 단, R<sup>1</sup>은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬렌기, 아릴렌기, 복소환기 및 알킬렌옥사이드기에서 선택되는 적어도 1개를 갖는 2가의 유기기(有機基)이다.

[0023] [3]: 리빙 라디칼 중합법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는, [1] 또는 [2]에 기재된 블록 공중합체.

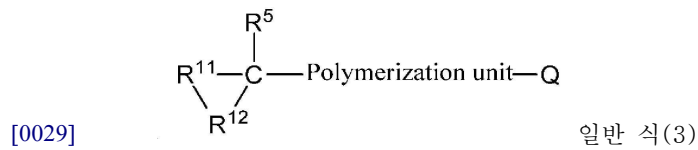
[0024] [4]: 상기 블록 공중합체는,

[0025] 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 잔기를 포함하고, 하기의 일반 식(2)~(4) 중 어느 하나에 기재된 구조를 갖는,

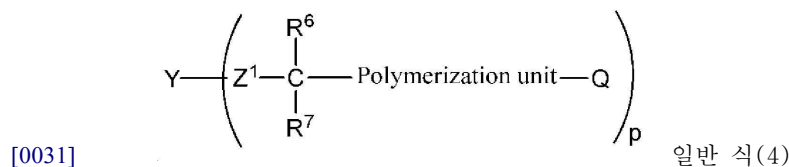
[0026] [화학식 2]



[0028] [화학식 3]



[0030] [화학식 4]



[0032] 단, Polymerization unit은, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 중합체 유닛이며,

[0033] Z<sup>1</sup>은, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 에스테르기, 케톤기 및 아마이드기로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 기, 또는 직접 결합이며,

[0034] Q는 1가의 분자 말단기이며, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 상기 분자 말단기는, 관능기, 관능기를 갖고

있어도 좋은 탄화수소기, 또는 요오드기이며,

- [0035] Y는 p개의, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄화수소기이며,
- [0036] p는 2~6의 정수이며,
- [0037]  $R^2$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기이며,
- [0038]  $R^3$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기 또는  $-COR^8$ 이고,
- [0039]  $R^4$ 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기,  $-COR^8$ , 시아노기 또는 니트로기이며,
- [0040]  $R^2$ 와  $R^3$ ,  $R^3$ 와  $R^4$ ,  $R^2$ 와  $R^4$  및  $R^6$ 와  $R^7$ 은 각각 독립적으로, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로 서로 결합해서 고리(環)를 형성하고 있어도 좋고,
- [0041]  $R^8$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아미노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1개의 탄화수소기이며,
- [0042]  $R^{11}$ 은 치환기를 갖고 있어도 좋은 2개의 탄화수소기이며,
- [0043]  $R^{12}$ 는 알킬렌기, 아릴렌기 및 알킬렌옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 2개의 탄화수소기, 또는 직접 결합이며,
- [0044] 상기 탄화수소기는, 복소환을 갖고 있어도 좋고, 각각 독립적으로, 쇠상(鎖狀) 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 적어도 어느 하나를 갖는, 것을 특징으로 하는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0045] [5]: 상기 메르캅토기가, 중합체 블록(A)의 분자 말단의 적어도 일부에 도입되어 있는 것을 특징으로 하는, [4]에 기재된 블록 공중합체.
- [0046] [6]: 중합체 블록(A)이, 메타크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하고, 중합체 블록(B)이 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0047] [7]: 중합체 블록(A) 중에 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하고, 또한 중합체 블록(B) 중에 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0048] [8]: 상기 에틸렌성 불포화 단량체의 90질량% 이상인, 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체인 것을 특징으로 하는, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0049] [9]: 다(多)분산도(Mw/Mn)가 2.5이하인 것을 특징으로 하는 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0050] [10]: 상기 블록 공중합체의 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)에 대한 중합체 블록(A)의 함유율이 1~50질량%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0051] [11]: 상기 블록 공중합체 1g당 함유하는 상기 메르캅토기의 몰 농도가, 0.00001~1.0mmol/g의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체.
- [0052] [12]: [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물.
- [0053] [13]: 상기 블록 공중합체에 대하여 요오드 함유율이 0.0001~10,000질량ppm의 범위에 있는 [12]에 기재된 수지 조성물.
- [0054] [14]: 상기 블록 공중합체와 가교할 수 있는 가교제를 함유하는 [12] 또는 [13]에 기재된 수지 조성물.
- [0055] [15]: 그리고 또한, 도전성 미립자 및 도전성 나노 와이어로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 도전제를 함유하는 것을 특징으로 하는, [12]~[14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0056] [16]: [15]에 기재된 수지 조성물로 형성되어 이루는 신축성 도체.

[0057] [17]: [16]에 기재된 신축성 도체를 갖는 전자 디바이스.

[0058] [18]: [12]~[15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 형성된 점착층을 갖는 점착 필름.

**발명의 효과**

[0059] 본 발명에 따르면, 신축성이 우수하여, 신장시에 균열의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 블록 공중합체, 수지 조성물, 점착 필름 그리고 상기 수지 조성물로 형성되어 이루어지는 신축성 도체 및 이 신축성 도체를 포함하는 전자 디바이스를 제공할 수 있는 우수한 효과를 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

[0060] 도 1은, 제조 예 1에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 2는, 제조 예 2에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 3은, 제조 예 4에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 4는, 제조 예 6에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 5는, 제조 예 7에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 6은, 제조 예 7에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 7은, 제조 예 8에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이고,  
 도 8은, 제조 예 8에 관한 블록 공중합체의 제조 방법을 설명하기 위한 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0061] 이하, 본 발명을 적용한 실시형태의 일례에 관해서 설명한다. 본 명세서에서 특정하는 수치는, 실시형태 또는 실시 예에 개시된 방법에 의해 구해지는 값이다. 또한, 본 발명의 취지에 합치하는 한, 다른 실시형태도 본 발명의 범주에 포함될 것이다. 또한, 본 발명의 필름은, 시트, 테이프 및 라벨과 동의어이다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한, 각종 성분은, 각각 독립적으로, 단독 또는 2종류 이상을 병용할 수 있다.

[0062] <블록 공중합체>

[0063] 본 실시형태에 관한 블록 공중합체(C)는, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 블록 공중합체이며, 적어도 1이상의 메르카프기를 갖고, 수평균 분자량이 5,000~500,000이고, 블록 구조가 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 트리 블록 구조, 또는 [중합체 블록(A)-중량 합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 별형 블록 구조이다. 단, q는 2이상 6이하의 정수이다. 또한, 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도를 20℃이상으로 하고, 상기 트리 블록 구조의 경우의 중합체 블록(B)의 유리 전이 온도를 20℃미만으로 하고, 상기 별형 블록 구조의 경우의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 유리 전이 온도를 20℃미만으로 한다. X는 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그 유도체이다. 또한, 이하의 설명에 있어서 중합체 블록(A), 중합체 블록(B)을 각각, 단순히 A, B로 표기할 수 있다.

[0064] 본 명세서에 있어서 「에틸렌성 불포화 단량체」란, 중합성의 에틸렌성 불포화기를 분자 내에 1개 이상 갖는 단량체를 말한다. 또한, 「주체(主體)로 한다」란, 블록 공중합체(C)의 합계 질량에 기초하여 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 70질량%이상 포함하는 것을 말한다. 또한, 「트리 블록 구조」란, 블록 구조 중, 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 3개의 블록으로 이루어지는 구조를 말하고, 「별형 블록 구조」란 중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 디블록체가, X를 기점으로 해서 복수(2-6) 결합되어 이루어지는(X와 중합체 블록(B)이 결합되어 이루어지는) [중합체 블록(A)-중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 구조를 말한다.

[0065] 그리고 또한, 「개시제 잔기」란, 개시제 유래의 부분 구조를 말하고, 블록 공중합체(C) 중의 개시제에 유래하는 잔기를 의미한다. 또한, 「커플링제 잔기」란, 커플링제 유래의 부분 구조를 말하고, 블록 공중합체(C) 중의 커플링제로부터 유래하는 잔기를 의미한다. 또한, 「그 유도체」란, 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기의 일부가 화학 변환된 구조를 말한다. 예를 들면, 블록 공중합체(C)의 합성시에, 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기

의 일부가 치환, 부가된 구조가 포함된다.

[0066] 또한, 본 명세서에 있어서 「에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위」에는, 에틸렌성 불포화 단량체의 잔기 외에, 에틸렌성 불포화 단량체의 잔기의 일부분을 블록 공중합체(C)의 중합시 또는 중합후에 반응성 화합물과 반응시켜서 얻어진 에틸렌성 불포화 단량체의 잔기의 유도체도 포함한다. 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체의 잔기의 일부분에, 단량체에 원래 포함되어 있지 않은 메르캡토기, 다른 관능기 또는/및 치환기가 도입된 구조 단위도 포함된다. 또, 단량체 자체에 메르캡토기, 관능기 또는/및 치환기가 포함되어 있어도 좋은 것은 말할 필요도 없다. 또한, 블록 공중합체(C) 내의 측기(側基)끼리, 측쇄(側鎖)끼리, 또는 측기와 측쇄가 서로 또는 반응성 화합물을 개재하여 결합해서 고리(環)를 형성한 구조를 포함한다. 또, 블록 공중합체(C)는 메르캡토기가 필수이지만, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다른 관능기(예를 들면, 아미노기, 글리시딜기, 히드록실기, 카르복실기, (메타)아크릴기, 가수분해성 실릴기, 니트릴기, 이소시아네이트기 등)을 포함하고 있어도 좋다.

[0067] 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도(이하, Tg라고도 함)가 20℃이상이라는 것은, 블록 공중합체(C) 중의 각각의 중합체 블록(A)의 Tg가 20℃이상이라는 것을 말한다. 중합체 블록(A)의 Tg는, 중합체 블록(A)의 블록이 얻어진 단계에서 Tg를 측정함으로써 확인할 수 있다. 이때, 각각의 중합체 블록(A)이 20℃이상인 경우, 블록 공중합체(C)로부터 구해지는 중합체 블록(A) 전체의 Tg도 20℃이상인 것이다. 즉, 각 중합체 블록(A)을 합제한 전체의 중합체 블록(A)(이하, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>이라 표기한다)의 Tg와, 각각의 중합체 블록(A)의 Tg는 상관 관계가 있고, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg를 구하고, 이 Tg에 의해, 중합체 블록(A) 각각의 Tg가 20℃이상의 조건을 만족하는지 여부를 판단할 수 있다. .

[0068] 본 명세서에서의 중합체 블록(A)의 Tg는, 블록 공중합체(C)가 얻어진 단계에서 DSC 측정해서 얻어진 곡선에 있어서 인정되는 <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg이며, JIS K 7121:2012 플라스틱의 전이 온도 측정 방법에 기초하여 측정을 행하고, 해당 JIS 9.3 기재의 보외(補外) 유리 전이 개시 온도(Tig)에 의해 구해지는 값으로 한다. <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>에 유래하는 Tg는, 같은 화학 구조를 갖는 블록이 아닌 중합체의 Tg와 동일 또는 근방의 수치가 되므로, 트리 블록 구조의 경우에는 중합체 블록(B)의 Tg, 별형 블록 구조의 경우에는 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 Tg와 쉽게 구별이되어진다. <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 상기 Tg, 및 각각의 중합체 블록(A)의 Tg는, 블록 공중합체(C)의 연쇄 말단, 즉, 중합체 블록(A)의 연쇄 말단의 구조에 의해 값은 크게 변하지 않기 때문에, 본 명세서에 있어서는, 중합체 블록(A)의 연쇄 말단도 포함해서, 각각의 중합체 블록(A)의 Tg 및 <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg를 판단하는 것으로 한다.

[0069] 단, 각 중합체 블록(A)의 단량체에 유래하는 구조 단위가 블록마다 다른 경우 등에 있어서, DSC 측정해서 얻어진 곡선에 있어서, 복수의 Tg가 관측되는 경우에는, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg 대신에, 각각의 중합체 블록(A)의 Tg에 의해 판단하는 것으로 한다. 그 경우에는, 각 중합체 블록(A)의 중합이 완료된 시점에서 샘플링해서 Tg를 구한다. 혹은, 각각의 중합체 블록(A)과 같은 화학 구조를 갖는 중합체의 Tg와 상관이 있기 때문에, 각각의 대응하는 중합체의 Tg를 Fox의 식으로부터 구하고, Tg가 20℃이상인지 아닌지 여부에 따라 판단해도 된다. Fox의 식은, 하기 식(1)로부터 구해지는 값이다.

[0070]  $1/Tg_A+273.15)$

[0071]  $= \sum [W_a/(Tg_a+273.15)] \dots(1)$

[0072] 식(1) 중, Tg<sub>A</sub>는 중합체 블록(A)의 Tg(℃)이고, W<sub>a</sub>는 중합체 블록(A)을 구성하는 단량체 a의 질량 분율이고, Tg<sub>a</sub>는 단량체 a의 단독 중합체(호모폴리머)의 Tg(℃)이다. 또, Tg<sub>a</sub>는 호모폴리머의 특성값으로서 널리 알려져 있으며, 예를 들면, 「POLYMERHANDBOOK, THIRDEDITION」에 기재되어 있는 값이나, 메이커의 카탈로그값을 사용할 수 있다.

[0073] 블록 공중합체(C)가 트리 블록 구조인 경우에는 중합체 블록(B) 그 자체의 Tg를 20℃ 미만으로 하고, 별형 블록 구조의 경우에는 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 Tg를 20℃미만으로 한다. 이때, 트리 블록 구조의 중합체 블록(B), 및 별형 블록 구조의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X를 총칭해서 <중합체 블록(B)[X]>로 표기한다.

[0074] <중합체 블록(B)[X]>의 Tg는, 블록 공중합체(C)가 얻어진 단계에서 DSC 측정해서 얻어진 곡선에 있어서 인정되

는 <중합체 블록(B)[X]>의 Tg이며, JIS K 7121:2012 플라스틱의 전이 온도 측정 방법에 기초하여 측정을 행하고, 당해 JIS9.3 기재의 보외 유리 전이 개시 온도(Tig)에 의해 구해지는 값으로 한다. <중합체 블록(B)[X]>의 Tg는, 같은 화학 구조를 갖는 중합체의 Tg와 동일 또는 근방의 수치가 되므로 중합체 블록(A)에 유래하는 Tg와 쉽게 구별지어진다.

- [0075] 블록 공중합체(C)는, 블록 구조가, A-B-A의 트리 블록 구조, 또는 [A-B]<sub>q</sub>X의 별형 블록 구조이면 되고, 중합체 블록(A)의 연쇄 말단에 개시제 잔기 또는 그 유도체, 관능기, 불활성기, 가교성기, 치환기 등을 갖고 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0076] 별형 블록 구조의 경우의 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그 유도체 X의 분자량은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 50~2,500으로 할 수 있다. 중합체 블록(A)의 연쇄 말단에 임의로 갖고 있어도 되는 개시제 잔기 또는 그 유도체의 분자량도 마찬가지로 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 50~2,500정도로 할 수 있다.
- [0077] 중합체 블록(A)의 Tg는 20℃ 이상이고, 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 80℃ 이상인 것이 한층 더 바람직하고, 100℃ 이상인 것 가 특히 바람직하다. 중합체 블록(A)의 Tg의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 300℃, 250℃ 또는 200℃로 할 수 있다. 이 중합체 블록(A)의 Tg는, 전술한 바와 같이 <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg로 바뀌 읽을 수 있다(이후에도 동일하게 한다). 즉, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>은 20℃ 이상이고, 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 80℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 마찬가지로, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 300℃, 250℃ 또는 200℃로 할 수 있다.
- [0078] 트리 블록 구조의 경우의 중합체 블록(B)의 Tg, 그리고 별형 블록 구조의 경우의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 Tg, 즉, <중합체 블록(B)[X]>의 Tg는 20℃ 미만이고, 10℃ 이하인 것이 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, -10℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, -20℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. <중합체 블록(B)[X]>의 Tg의 하한 값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 -100℃, -90℃ 또는 -80℃로 할 수 있다.
- [0079] 블록 공중합체(C)에 있어서의 Tg를 전술한 바와 같이 조정하고, 또 메르캅토기를 갖는 것에 의해, 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)이 마이크로 상분리 구조를 형성하여 응력 완화점을 포함하는 구조를 형성할 수 있는 물리 가교를 형성할 수 있다. 블록 공중합체(C)가, 마이크로 상분리 구조를 갖으며, 또 물리 가교를 형성함으로써, 블록 공중합체(C)의 신축성을 우수한 것으로 할 수 있다. 자기 조직화(세그먼트의 집합)에 의해 메르캅토기를 서로 접근시킬 수 있다. 메르캅토기의 분포에 의해 응집력과 응력 완화를 더 부여하여, 블록 공중합체(C) 자체에 자기 점착성을 부여할 수 있다.
- [0080] 중합체 블록(A)의 Tg와 <중합체 블록(B)[X]>의 Tg의 온도차는 특별히 한정되지 않지만, 75℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상, 더욱 바람직하게는 125℃ 이상, 특히 바람직하게는 150℃ 이상이다. 75℃ 이상으로 함으로써, 마이크로 상분리 구조를 촉진하고, 물리 가교에 의한 효과를 보다 효과적으로 끌어낼 수 있다.
- [0081] 본 명세서에서 말하는 수평균 분자량(Mn)은, 후술하는 실시예에 의해 구해지는 방법으로 구해지는 값이다. 블록 공중합체(C)의 Mn은, 5,000~500,000으로 한다. 이 범위로 함으로써, 블록 공중합체(C)를 예를 들면 필름으로 했을 경우에, 신축성과 강도를 양립할 수 있다. Mn의 바람직한 범위는 10,000~400,000이고, 보다 바람직한 범위는 30,000~300,000이다. 다분산도(Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않지만, 1~2.5인 것이 바람직하고, 1~2.0인 것이 보다 바람직하고, 1~1.8인 것이 더욱 바람직하며, 마이크로 상분리 구조의 형성을 촉진하는 관점에서는 다분산도를 1~1.5, 1~1.3으로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0082] 각 중합체 블록(A)의 Mn은 각각 다를 수 있지만, 신축성의 관점에서는 실질적으로 동일한 것이 바람직하다. 마찬가지로, 각 중합체 블록(B)의 Mn은 각각 상이해도 되지만, 신축성의 관점에서는 실질적으로 동일한 것이 바람직하다.
- [0083] 에틸렌성 불포화 단량체 중의 에틸렌성 불포화기의 구체적인 예로서는, 에틸렌기, 프로페닐기, 부테닐기, 비닐페닐기, (메타)아크릴기, 알릴에테르기, 비닐에테르기, 말레일기, 말레이미드기, (메타)아크릴아미드기, 아세틸비닐기 및 비닐아미드기가 예시될 수 있다. 「에틸렌성 불포화 단량체」는, (메타)아크릴기가 보다 바람직하다. 또한, 「(메타)아크릴」은 「아크릴」, 「메타크릴」 및 이들의 혼합물 양쪽을 포함한다. 또한, 「(메타)아크릴레이트」는 「아크릴레이트」, 「메타크릴레이트」 및 이들의 혼합물 양쪽을 포함한다.
- [0084] 각 중합체 블록(A)의 단량체에 유래하는 구조 단위는, 블록마다 다른 단량체에 유래하는 구조 단위로 구성되어

있어도 되고, 블록 사이에서 동일한 단량체에 유래하는 구조 단위로 구성되어 있어도 좋다. 바람직하게는, 중합체 블록(A)끼리는, 단량체에 유래하는 구조 단위의 60질량% 이상이 서로 공통되어 있는 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 공통되어 있는 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상이 공통되어 있는 것이 한층 더 바람직하다. 마찬가지로, 각 중합체 블록(B)은, 블록마다 다른 단량체에 유래하는 구조 단위로 구성되어 있어도 되고, 블록 사이에서 동일한 단량체에 유래하는 구조 단위로 구성되어 있어도 좋다. 바람직하게는, 중합체 블록(B)끼리는, 단량체에 유래하는 구조 단위의 60질량% 이상이 서로 공통되어 있는 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 공통되어 있는 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상이 공통되어 있는 것이 한층 더 바람직하다. 또, 이때 공통된다라고 하는 것은, 단량체의 배열까지는 불문하고, 성분이 공통되어 있는 것을 의미한다.

[0085] 블록 공중합체(C)의 결합 형식은, 신축성 및 기계적 강도를 보다 효과적으로 높이는 관점에서는, A-B-A형의 트리블록 구조,  $[A-B]_qX$  중  $q=2$ 의 2분기 구조,  $q=3$ 의 3분기 구조가 바람직하다. 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B)은 각각 독립적으로, 1종 단독 또는 2종 이상의 단량체 유래의 구조 단위를 갖는다.

[0086] 블록 공중합체(C)의 합계 질량에 기초하여 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위의 함유량은, 블록 공중합체(C)의 합계 질량에 대하여 80질량%이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85질량%이상, 더욱 바람직하게는 90질량%이상, 특히 바람직하게는 95질량%이상이며, 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B)의 마이크로 상분리 구조를 보다 효과적으로 촉진하는 관점에서는, 개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기, 또는 그의 유도체 X 및 블록 공중합체(C)의 말단의 구조 이외가 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위(100질량%)로 이루어지는 블록 공중합체(C)가 바람직하다.

[0087] 중합체 블록(A)은 전술한 Tg를 만족하고, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는, 하드 세그먼트로서 기능하는 블록이다. 단량체는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용된다. 단량체의 구체예로서, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, 스티렌, 스티렌 유도체, 말레이미드 및 아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 예시할 수 있다. 메타크릴산에스테르로서는, 탄소수가 1~20, 탄소수 1~16, 탄소수 1~12, 탄소수 1~8 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 예시할 수 있다. 또한, 스티렌 유도체로서는,  $\alpha$ -메틸스티렌, t-부틸스티렌, p-클로로스티렌, 클로로메틸스티렌 및 비닐톨루엔을 예시할 수 있다. 또한, 다음에 설명하는 중합체 블록(B)으로 예시하는 단량체를 그 일부에 적합하게 포함할 수 있다.

[0088] 중합체 블록(B)은 전술한 Tg를 만족하고, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 소프트 세그먼트로서 기능하는 블록이다. 단량체는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용된다. 단량체의 구체예로서, 아크릴산 에스테르, 올레핀 화합물, 디엔 화합물 및 알킬렌 옥사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 예시할 수 있다. 아크릴산 에스테르로서는, 탄소수가 1~20, 탄소수 1~16, 탄소수 1~12, 탄소수 1~8 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 알킬아크릴레이트를 예시할 수 있다. 올레핀 화합물 및 디엔 화합물로서는, 탄소수가 1~20, 탄소수 1~16, 탄소수 1~12, 탄소수 1~8 또는 탄소수 1~4의 올레핀 화합물 및 디엔 화합물을 예시할 수 있다. 또한, 알킬렌 옥사이드로서는, 탄소수가 1~20, 탄소수 1~16, 탄소수 1~12, 탄소수 1~8 또는 탄소수 1~4의 알킬렌기를 갖는 알킬렌옥사이드를 예시할 수 있다. 또한, 상술한 중합체 블록(A)으로 예시하는 단량체를 그 일부에 적합하게 포함할 수 있다.

[0089] 블록 공중합체(C)의 적합한 예로서, 중합체 블록(A)이 메타크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 50질량%이상 포함하고, 중합체 블록(B)이 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 70질량%이상 포함하는 블록 공중합체를 예시할 수 있다. 중합체 블록(A) 중의 메타크릴산 에스테르 유래의 구조 단위는, 보다 바람직하게는 60질량%이상이고, 더욱 바람직하게는 70질량%이상, 80질량%이상, 90질량%이상이다. 또한, 메타크릴산에스테르 유래의 구조 단위를 100질량%로 해도 좋다.

[0090] 또한, 중합체 블록(B) 중의 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위는, 보다 바람직하게는 80질량%이상이고, 더욱 바람직하게는 85질량%이상, 90질량%이상, 95 질량%이상이다. 또한, 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 100질량%로 해도 된다. 중합체 블록(A)이 메타크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 50질량%이상 포함하고, 또 중합체 블록(B)이 아크릴산 에스테르 유래의 구조 단위를 70질량%이상 포함하며, 또한 메르캅토기를 가짐으로써, 신축성이 우수하여 크랙의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 마이크로 상분리를 촉진하여 기능 분리함으로써 자기(自己) 점착성을 높일 수 있다.

[0091] 중합체 블록(A)의 메타크릴산에스테르 유래의 구조 단위를 형성하는 단량체로서, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 노르말부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 타샤리부틸메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 노르말헥실메타크릴레이트, 이소헥실메타크릴레이트, 이소헵틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 노르말옥

틸메타크릴레이트, 이소노닐메타크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 테트라데실메타크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 베헤닐메타크릴레이트, 이소스테아릴메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, t-부틸시클로헥실메틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트, 트리메틸시클로헥실메타크릴레이트, 시클로데실메타크릴레이트, 시클로데실메틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, t-부틸벤조트리아졸페닐에틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트 등의, 지방족, 지환족, 방향족 알킬메타크릴레이트류를 예시할 수 있다.

[0092] 또한, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 등의 히드록시알킬기의 탄소수가 2~4인 히드록시알킬메타크릴레이트, 글리세린아크릴레이트, 글리세린메타크릴레이트 등의 수산기를 함유하는 메타크릴산계 모노머류; 메톡시메틸메타크릴레이트, 메톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시프로필메타크릴레이트, 에톡시메틸메타크릴레이트, 에톡시에틸메타크릴레이트, 에톡시프로필메타크릴레이트 등의 알콕시기의 탄소수가 1~4이고, 알킬기의 탄소수가 1~4인 알콕시알킬메타크릴레이트 등의 알콕시알킬메타크릴레이트류;

[0093] (폴리알킬렌)글리콜모노알킬, 알킬렌, 알킨에테르 또는 에스테르의 모노메타크릴레이트류; 아크릴산이나 아크릴산 이량체를 포함하는 산기(카르복실기, 술폰산, 인산)를 갖는 메타크릴산계 모노머류; 산소원자 함유의 메타크릴산계 모노머류; 아미노기를 갖는 메타크릴산계 모노머류; 질소 원자 함유의 메타크릴산계 모노머류 등을 사용할 수 있다. 또한, 그 외, 3개 이상의 수산기를 갖는 모노메타크릴레이트류, 할로젠 원자 함유 메타크릴레이트류, 규소 원자 함유의 메타크릴산계 모노머류, 자외선을 흡수하는 기(基)를 갖는 메타크릴산계 모노머류, α 위 수산기 메틸 치환 아크릴레이트류도 예시할 수 있다. 또한, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판의 폴리알킬렌글리콜 부가물의 메타크릴산에스테르 등의, 2개 이상의 부가 중합성기를 갖는 메타크릴산계 모노머류를 사용해도 된다.

[0094] 중합체 블록(A)의 메타크릴산 에스테르 유래 이외의 구조 단위를 형성하는 단량체로서는, 메타크릴산 에스테르와 중합할 수 있는 다른 단량체를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 스티렌, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0095] 중합체 블록(A)의 적합한 예로서, 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하는 양태를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 유래의 구조 단위가 60질량% 이상이고, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 블록(A)의 100질량%가 메틸 메타크릴레이트 유래의 구조 단위여도 된다.

[0096] 중합체 블록(B)의 아크릴산에스테르 유래의 구조 단위를 형성하는 단량체로서, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 노르말부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 타샤리부틸아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 노르말헥실아크릴레이트, 이소헥실아크릴레이트, 이소헵틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 노르말옥틸아크릴레이트, 이소노닐아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 테트라데실아크릴레이트, 옥타데실아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 이소스테아릴아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, t-부틸시클로헥실메틸아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트, 트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 시클로데실아크릴레이트, 시클로데실메틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, t-부틸벤조트리아졸페닐에틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 아릴아크릴레이트 등의 지방족, 지환족, 방향족 알킬아크릴레이트류를 예시할 수 있다.

[0097] 또한, 수산기를 함유하는 아크릴산계 모노머류; 글리콜기를 갖는 아크릴산계 모노머류; (폴리알킬렌)글리콜모노알킬, 알킬렌, 알킨에테르 또는 에스테르의 모노아크릴레이트류; 아크릴산이나 아크릴산 이량체를 포함하는 산기(카르복실기, 술폰산, 인산)를 갖는 아크릴산계 모노머류; 산소 원자 함유의 아크릴산계 모노머류; 아미노기를 갖는 아크릴산계 모노머류; 질소 원자 함유의 아크릴산계 모노모류 등을 이용할 수 있다. 그리고 또한, 그 외, 3개 이상의 수산기를 갖는 모노아크릴레이트류, 할로젠 원자 함유 아크릴레이트류, 규소 원자 함유의 아크릴산계 모노머류, 자외선을 흡수하는 기를 갖는 아크릴산계 모노머류, α 위 수산기 메틸 치환 아크릴레이트류도 예시할 수 있다. 또한, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 폴리알킬렌글리콜 부가물의 아크릴산에스테르 등의, 2개 이상의 부가 중합성기를 갖는 아크릴산계 모노머류를 사용해도 된다.

[0098] 중합체 블록(B)의 아크릴산 에스테르 유래 이외의 구조 단위로서는, 아크릴산에스테르와 중합할 수 있는 다른 단량체를 사용할 수 있다. 예를 들면, 말레산, 이타콘산, 크로톤산 등을 들 수 있다.

[0099] 중합체 블록(B)의 적합한 예로서, 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 양태를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위가 80질량% 이상이고, 90질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체 블록(B)의 100질량%가 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위여도 된다.

- [0100] 블록 공중합체(C)의 적합한 예로서, 중합체 블록(A) 중에 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하고, 또한 중합체 블록(B) 중에 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 양태를 예시할 수 있다. 이러한 블록 공중합체(C)에 의하면, 신축성이 보다 효과적으로 우수한 필름 등을 제공할 수 있다. 중합체 블록(A) 중의 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위는, 60질량%이상, 70질량%이상, 80질량%이상, 90질량%이상으로 해도 되고, 100질량%로 해도 된다. 중합체 블록(B) 중의 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위는, 80질량%이상, 90질량%이상으로 해도 되고, 100질량%로 해도 된다.
- [0101] 블록 공중합체(C)를 사용함으로써, 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)이 해도(海島) 구조(체심 입방), 실린더(hexagon), 자이로이드, 라멜라상(相) 등의 분자 레벨에서의 상분리 구조(미크로 상분리 구조)를 형성할 수 있다. 미크로 상분리 구조를 형성함으로써, 우수한 신축성을 부여하여 크랙 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 블록 공중합체(C) 및 수지 조성물을 제공할 수 있다. 신축성을 보다 효과적으로 높이는 관점에서는, 중합체 블록(A)이 섬(島), 중합체 블록(B)이 바다(海)에 상당하는 해도 구조인 것이 보다 바람직하다. 또한, 미크로 상분리 구조는 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0102] 블록 공중합체(C)의 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)에 대한 중합체 블록(A)의 함유율은 특별히 한정되지 않지만, 해도 구조의 미크로 상분리 구조를 용이하게 얻는 관점에서는, 1~50질량%인 것이 바람직하고, 15~30질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 점착성을 효과적으로 끌어내는 관점에서는, 블록 공중합체(C) 중의 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)에 대한 중합체 블록(A) 전체의 함유율이 1~35질량%인 것이 바람직하고, 5~30질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 블록 공중합체(C)에 있어서의 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)의 함유 비율은 특별히 한정되지 않지만, 마이크로상분리 구조를 용이하게 얻는 관점에서는, 블록 공중합체(C)의 전체 질량에 대하여, 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)의 함유율이 90.0~99.9질량%인 것이 바람직하고, 98.0~99.9질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 블록 공중합체(C)를 후술하는 도전성의 수지 조성물의 바인더 수지로서 사용하는 경우에는, 도전성을 양호하게 유지하는 관점에서, 블록 공중합체(C)의 에틸렌성 불포화 단량체의 90질량% 이상이 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체인 것이 바람직하다. 여기서 「소수성의 에틸렌성 불포화 단량체」란, 20℃에서의 수중으로의 용해성이 6.5g/100mL 이하의 단량체를 말한다. 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 상술한 알킬(메타)아크릴레이트류, 부타디엔, 이소프렌 등의 올레핀류, 초산비닐, 염화비닐 등의 비닐류, 스티렌 등의 방향족류 등을 예시할 수 있다.
- [0105] (메르캡토기)
- [0106] 블록 공중합체(C)는, 적어도 1이상의 메르캡토기를 갖는다. 메르캡토기는 전술한 바와 같이 블록 공중합체(C)의 주쇄에 직결하는 측기, 주쇄의 말단 및 측쇄 중 적어도 어느 것에 도입되어 있다. 메르캡토기는, 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B) 중 적어도 한쪽에 포함되어 있으면 된다. 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B)의 상분리 구조를 촉진하는 관점에서는, 메르캡토기가 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B) 중 어느 한쪽에 포함되어 있는 것이 바람직하다. 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B) 중 어느 한쪽에 메르캡토기를 가짐으로써, 메르캡토기의 분자간의 수소 결합에 의해, 마이크로상분리 구조를 효과적으로 촉진시킬 수 있다. 블록 공중합체(C) 자신의 자기 점착 특성을 끌어내는 관점에서, 또한, 가교제와 조합하여 내구성 및 신축성을 높이는 관점에서는, 중합체 블록(A)에만 메르캡토기를 도입시키는 것이 바람직하다.
- [0107] 메르캡토기를 가짐으로써, 예를 들면, 도전재를 첨가한 도전성의 수지 조성물을 형성하는 경우에, 도전재와 블록 공중합체(C)의 메르캡토기와의 재료 표면에서의 화학 결합을 촉진하거나, 혹은 도전재와 블록 공중합체(C)의 메르캡토기와의 반데르발스 힘 등의 상호작용을 촉진하여, 신축성 및 강인성을 겸비한 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0108] 블록 공중합체(C) 1g당 함유하는 메르캡토기의 몰 농도는 특별히 한정되지 않지만, 마이크로상분리 구조를 형성하고, 또한 메르캡토기의 상기 효과를 양립하는 관점에서는 0.00001~1.0mmol/g의 범위에 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 0.0001~0.5mmol/g이고, 더욱 바람직한 범위는 0.005~0.1mmol/g이다.
- [0109] 블록 공중합체(C)에 의하면, 신축성이 우수하고, 신장시에 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 블록 공중합체를 제공할 수 있다.
- [0110] <블록 공중합체(C)의 제조 방법>
- [0111] 이하, 본 실시형태의 블록 공중합체(C)의 제조 방법의 일례에 관해서 설명하는데, 본 발명의 블록 공중합체는

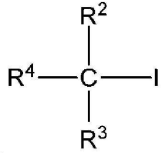
이하의 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

- [0112] 블록 공중합체(C)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 라디칼 중합 및 이온 중합에 의해 제조하는 방법이 적합하다. 이온 중합은 음이온(anion) 중합, 양이온(cation) 중합이 있다. 라디칼 중합의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 리빙 라디칼 중합이 적합하다. 또한, 반응성 말단 디블록 구조를 얻은 후에, 커플링제를 이용하여 블록 공중합체(C)를 얻을 수도 있다.
- [0113] 음이온 중합의 예로서는, 무기산염의 존재 하에서 중합 개시제로서 유기 희토류 금속 복합체 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 사용하여 중합하는 방법, 유기 알루미늄 화합물의 존재 하에서 중합 개시제로서 유기 알칼리 금속 화합물을 이용하여 중합하는 방법이 있다.
- [0114] 리빙 라디칼 중합의 예로서는 니트록사이드계의 촉매를 이용한 중합/NMP법, 천이(遷移) 금속 착체계의 촉매를 이용한 원자 이동 라디칼 중합/ATRP법, 가역적 부가 개열(開裂) 연쇄 이동제를 사용하는 가역적 부가-개열 연쇄 이동 중합/RAFT법, 유기 텔루르계의 촉매를 이용한 중합/TERP법, 요오드계 화합물을 촉매로 이용한 요오드 이동 중합/RCMP법(가역 배위 매개 중합) 또는 RTCP법(가역 이동 촉매 중합)을 예시할 수 있다.
- [0115] 중합 기점을 2-6 갖는 어느 하나의 중합 개시제를 사용하여 중합체 블록(B) 및 중합체 블록(A)를 이 순서로 순차 중합에 의해 얻는 공정을 포함하는  $[A-B]_qX$ 로 나타내는 블록 공중합체(C)의 제조 방법이 있다(이하, 방법(I)).
- [0116] 다른 방법으로서, 중합 개시제(XI)를 기점으로 하여, 중합체 블록(A), 중합체 블록(B), 중합체 블록(A)를 이 순서로 순차 중합에 의해 얻는 공정을 포함하는 A-B-A형의 트리 블록 구조로 표시되는 블록 공중합체(C)의 제조 방법이 있다(이하, 방법(II)).
- [0117] 또한, 중합체 블록(B), 중합체 블록(A)을 임의의 순서로 순차 중합함으로써 A-B형의 디블록 구조를 얻고, A-B형의 디블록 구조의 분자 말단에 필요에 따라서 반응성 말단을 도입하고, 이 반응성 말단과 반응성을 나타내는 연결 유닛을 3-6 갖는 어느 하나의 커플링제를 사용하여 커플링 반응을 행하는 공정을 포함하는  $[A-B]_qX$ 로 나타내는 블록 공중합체(C)의 제조 방법이 있다(이하, 방법(III)).
- [0118] 메르캡토기는, 메르캡토기를 갖는 단량체를 사용하여 직접 메르캡토기를 도입하는 방법, 메르캡토기의 보호기를 갖는 단량체를 사용하여 중합체 블록(A) 또는/및 중합체 블록(B)에 상기 보호기를 도입하고, 임의의 타이밍에서 메르캡토기로 변환하는 방법을 예시할 수 있다. 또한, 메르캡토기를 갖는, 또는 메르캡토기의 보호기를 갖는 중합개시제를 사용하여 단량체를 공중합하는 방법, 메르캡토기 또는 메르캡토기의 보호기를 갖는 커플링제를 사용하여 블록 공중합체(C)를 제조하는 방법, 변성(화학 변환)에 의해 메르캡토기를 도입하는 방법을 들 수 있다. 변성에 의한 메르캡토기의 도입 방법에 대해서는 후술한다.
- [0119] [방법(I)]
- [0120] 상기 방법(I), 즉, 중합 개시제(XI)를 기점으로 하여 중합체 블록(B), 중합체 블록(A)의 중합을 순차적으로 행하는 공정을 포함한 블록 공중합체(C)의 제조 방법은, 다양한 방법을 취할 수 있지만, RCMP법(또는 RTCP법), RAFT법, ATRP법이 적합하다. 이 중에서도, 저비용이며, 금속을 사용하지 않고 합성할 수 있는 관점, 그리고 일 반적인 라디칼 중합과 같은 온도 조건하에서 중합하는 것이 가능하고, 기존의 생산 설비를 사용할 수 있는 관점 에서, RCMP법(또는 RTCP 방법)이 더 적합하다.
- [0121] RCMP법(또는 RTCP법)은, 특수한 재료나 금속계의 촉매가 불필요하고, 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제를 이용한다. 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제는, 촉매와 혼합하고, 필요에 따라서 가온함으로써, 요오드와 직결하고 있던 탄소에 라디칼이 생겨, 그에 따라 중합성 모노머의 중합이 개시된다. 그리고, 지속성의 요오드 라디칼과 라디칼 연쇄 말단이 일시적으로 결합을 형성하고, 라디칼 연쇄 말단과 요오드 라디칼이 가역적으로 재 결합하는 특성에 의해, 라디칼 중합의 진행을 제어할 수 있다. 중합 온도는, 예를 들면 60~120℃로 행할 수 있다. 이하, RCMP법(또는 RTCP법)을 예로 들어 상세히 설명한다.
- [0122] 우선, 각종 원료를 준비한다. 구체적으로는, 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B)의 원료, 그리고 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제(이하, 단순히 중합 개시제(XI)라고도 함), 촉매(m), 필요에 따라서 용매, 중합 개시제(XI) 이외의 라디칼 중합 개시제, 단체(單體) 요오드 등을 준비한다. 또한, 촉매(m)로서 중합 개시제(XI)의 요오드에 배위해서 중합 개시제로부터 요오드를 인출하는 화합물, 라디칼을 발생시켜서 중합 개시제(XI)로부터 요오드를 뽑아내는 화합물을 적어도 갖는다. 촉매(m)로서 요오드 라디칼의 도먼트 작용을 촉진하는 화합물을 더

가지고 있어도 좋다.

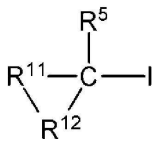
[0123] 중합 개시제(XI)는, 탄소-요오드 결합을 갖는 유기 요오드 화합물이며, 촉매 (m)의 존재하에서 중합이 진행하여, 라디칼 중합의 도먼트 종이 될 수 있는 화합물이다. 중합 개시제(XI)로서, 하기 일반식(5)~(7)로 나타내는 화합물을 예시할 수 있다. 중합 개시제(XI)는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용된다.

[0124] [화학식 5]



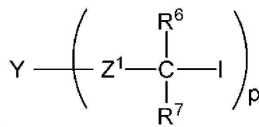
[0125] 일반 식(5)

[0126] [화학식 6]



[0127] 일반 식(6)

[0128] [화학식 7]



[0129] 일반 식(7)

[0130] 다만, Z<sup>1</sup>은, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 에스테르기, 케톤기 및 아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 기, 또는 직접 결합이며,

[0131] Y는 p가의 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄화수소기이며,

[0132] p는 2~6의 정수이며,

[0133] R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로, 일반 식(6)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1가의 탄화수소기이며,

[0134] R<sup>3</sup> 및 R<sup>7</sup>은, 각각 독립적으로, 일반 식(6)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 1가의 탄화수소기 또는 -COR<sup>8</sup>이고,

[0135] R<sup>4</sup>는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1가의 탄화수소기, -COR<sup>8</sup>, 시아노기 또는 니트로기이며,

[0136] R<sup>2</sup>와 R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup>와 R<sup>4</sup>, R<sup>2</sup>와 R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup>와 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로, 일반식(6)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로 서로 결합해서 고리를 형성하고 있어도 좋고,

[0137] R<sup>8</sup>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알콕시기, 아미노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 1가의 탄화수소기이며,

[0138] R<sup>11</sup>은 치환기를 갖고 있어도 좋은 2가의 탄화수소기이며,

[0139] R<sup>12</sup>는 알킬렌기, 아릴렌기 및 알킬렌옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 2가의 탄화수소기, 또는 직접 결합이며,

[0140] 상기 탄화수소기는 복소환을 갖고 있어도 좋으며, 각각 독립적으로, 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 적어도 어느 것을 갖는다. 일반식(4), 일반식(5)는, 요오드-탄소 결합을 1개 갖는 예이고, 일반 식(6)은 요오드-탄소 결합이 2~6개 갖는 예이다. 원하는 블록 공중합체(C)의 구조에 따라서 적절한 중합 개시제(XI)를 선정하면 된다. 원하는 블록 공중합체(C)의 구조에 따라서 적절한 중합 개시제(XI)를 선정하면 된

다.

- [0141] 본 명세서에 있어서 「치환기」란, 별도의 정의가 없는 한, 유기기 중의 1개 이상의 수소 원자가, 복소환기, 탄소수 1~12의 직쇄상 지방족 탄화수소기, 탄소수 1~12의 분지형 지방족 탄화수소기, 탄소수 1~12의 환상 지방족 탄화수소기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 아랄킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아미노기, 탄소수 1~12의 알케닐기, 탄소수 1~12의 아실기, 탄소수 1~12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~12의 알킬로일옥시기, 탄소수 1~12의 아릴로일옥시기 또는 탄소수 1~12의 알킬실릴기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 치환기에는, 관능기(예를 들면, 할로겐 원자, 수산기, 카르복실기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 메르캡토기)를 가져도 좋다. 복소환기는 특별히 한정되지 않지만, 관능기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 5~18의 방향족 복소환을 예시할 수 있다. 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자, 유황 원자를 예시할 수 있다. 복소환의 구체예로서는, 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘을 들 수 있다.
- [0142] 중합 개시제(XI)의 구체 예로서는, 에틸렌비스(2-요오드이소부티레이트), 에틸렌비스(2-요오드-2-페닐아세테이트), p-크실렌다이아이오다이드, 1,4-비스(1'-요오드에틸)벤젠, 2,5-디요오드아디프산디에틸, 글리세롤트리스(2-요오드이소부티레이트), 1,3,5-트리스(1'-요오드에틸)벤젠-2-요오드-2-(4'-(2'-'-요오드프로피오닐옥시)페닐)초산메틸, 2-요오드이소낙산4-요오드부틸-2-요오드-2-(4'-(2'-'-요오드프로피오닐옥시)페닐)초산메틸, 2-요오드이소낙산4-요오드부틸, 2-요오드-2-(4'-(4'-'-요오드부타노일옥시)페닐)초산메틸, 2-요오드페닐초산4-요오드부틸, 2-요오드-2-페닐초산-(요오드아세톡시)에틸, 에틸2-요오드아세테이트, 에틸2-요오드프로파노에이트, 에틸2-요오드부티레이트, 에틸2-요오드발레레이트, 에틸2-요오드이소부티레이트, 메틸2-요오드아세테이트, 에틸2-요오드이소부티레이트, 벤질2-요오드이소부티레이트, 2-요오드초산, 2-요오드프로피온산, 2-요오드이소낙산, α-요오드-γ-부티로락톤, 2-요오드프로피온아미드, 2-요오드아세토니트릴, 2-요오드프로피오니트릴, 2-요오드이소부티로니트릴, 2-요오드아세토펜, 벤질아이오다이드, (1-요오드에틸)벤젠, 4-니트로벤질아이오다이드, 2-하이드록시에틸2-아이오다이드 이소부티레이트, 2-하이드록시에틸2-요오드-2-페닐아세테이트, 에틸2-요오드-2-페닐아세테이트, 에틸2-요오드2-(4'-메틸페닐)아세테이트, 에틸2-요오드-2-(4'-니트로페닐)아세테이트, 2-요오드-2-페닐초산, 요오드디페닐메탄, 9-요오드-9H-플루오렌, α-요오드벤질시아니드, 디에틸2-요오드-2-메틸말로네이트, 에틸2-요오드-2-메틸아세토아세테이트, p-크실렌다이아이오다이드, 디에틸2,5-디요오드아디페이트(Diethyl 2,5-Diiodoadipate), 1,4-비스(1'-요오드에틸)벤젠, 에틸렌글리콜비스(2-요오드이소부티레이트), 에틸렌글리콜비스(2-요오드-2-페닐아세테이트)(Glycerol Tris(2-iodoisobutyrate)), 1,3,5-트리스(1'-요오드에틸)벤젠, 2-하이드록시에틸-2-요오드이소낙산염, 2-하이드록시에틸-2-요오드-2-페닐초산염, 2-요오드-2-아미디노프로판, 4-요오드-4-시아노-펜탄산, 2-요오드-2-메틸프로판아미드, 2-요오드-2-시아노부탄올, 2-요오드-2-메틸-N-(2-하이드록시메틸)프로피온아미드4-메틸펜탄, 2-요오드-2-메틸-N-(1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸)프로피온아미드4-메틸펜탄, 요오드초산, 2-요오드프로판산, 2-요오드프로피온아미드를 예시할 수 있는데, 본 발명은 이러한 예시에만 한정되는 것은 아니다.
- [0143] 또한, 일본 공개특허공보 제2018-111806호에 개시된 유기 요오드 화합물을 적합하게 이용할 수 있다. 중합 개시제의 요오드에 직결하는 탄소는, 제3급 탄소, 제2급 탄소 또는 전자 흡인기와 직결하고 있는 제1급 탄소가 바람직하다.
- [0144] 중합 개시제(XI)는, 중합 개시제(XI)를 합성하기 위한 원료를 투입하고, 중합 중에 in situ, 즉 반응 용액 중에서 중합개시제(XI)를 생성시켜서, 이것을 이 중합법의 중합 개시제(XI)로서 사용할 수도 있다. 예를 들면, 아조 화합물과 요오드를 원료로서 투입하고, 그 양자의 반응에 의해 중합 개시제(XI)를 중합 중에 in situ로 생성시키고, 이것을 이 중합법의 중합 개시제(XI)로서 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 제조 방법에서는, 예를 들면 요오드와 아조 화합물을 반응시킴으로써, 본 중합 공정에 있어서 중합 개시제(XI)를 생성하는 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0145] 중합 개시제(XI)를 생성시키기 위해 사용하는 아조 화합물로서는, 예를 들면, 아조계 라디칼 중합 개시제를 예시할 수 있다. 아조계 라디칼 중합 개시제(예를 들면, AIBN)와 같이 다른 개시제를 사용하여 중합 개시제(XI)를 생성시키는 경우에는, 다른 개시제를 소비해서 중합 개시제(XI)가 충분히 얻어진 후 모노머를 첨가하여 중합체를 생성하는 방법이 적합하다.
- [0146] 아조 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드], 2,2'-아조비스[N-(2-하이드록시에틸)-2-메톡시프로판아미드], 2,2'-아조비스(2-메틸-2-프로페닐프로판아미드), 2,2'-비스(2-이미다졸린-2-일)[2,2'-아조비스프로판]2염산염,

2,2'-아조비스(프로판-2-카르보아미딘)이염산염, 2,2'-아조비스[N-(2-카르복시에틸)-2-메틸프로피온아미딘], 2,2'-아조비스[2-[1-(2-하이드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판이염산염, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-2-프로페닐프로판아미드], 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이염산염을 예시할 수 있다.

- [0147] 유기 요오드 화합물의 요오드에 배위해서 중합 개시제(XI)로부터 요오드를 빼내는 촉매(m)는, RCMP법에 있어서 통상 사용되는 유기 아민화합물, 요오드화물 이온과의 이온 결합을 갖는 비금속 화합물을 제한없이 사용할 수 있다. 이 비금속 화합물 중의 비금속 원자가 양이온의 상태이고, 요오드화물 이온과 이온 결합을 형성하고 있는 촉매가 적합하다.
- [0148] 유기 아민 화합물로 이루어지는 촉매(m)로서는, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 1,1,2,2-테트라키스(디메틸아미노)에탄, 1,4,8,11-테트라메틸-1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데칸, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸디아미노메탄, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리스(2-(메틸아미노)에틸)아민, 헤마토프로피린을 예시할 수 있다(국제공개 제2011/016166호).
- [0149] 요오드화물 이온과의 이온 결합을 갖는 비금속 화합물로서, 그 비금속 화합물 중의 비금속 원자가 양이온의 상태이고, 요오드화물 이온과 이온 결합을 형성하고 있는 촉매로서는, 구체적으로는 암모늄염, 이미다졸륨염, 피리디늄염, 포스포늄염, 술폰늄염, 요오드늄염 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 테트라부틸암모늄요오다이드, 테트라부틸암모늄트리요오다이드, 테트라부틸암모늄브로모디요오다이드, 1-메틸-3-메틸-이미다졸륨요오다이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨브로마이드, 2-클로로-1-메틸피리디늄요오다이드, 헥사페닐디포스파제늄클로라이드, 메틸트리부틸포스포늄요오다이드, 테트라페닐포스포늄요오다이드, 트리부틸셀포늄요오다이드, 디페닐요오드늄요오다이드 등을 들 수 있다(국제공개공보 W02013/027419호 참조).
- [0150] RTCP법(가역이동촉매중합)으로 중합하는 경우에는, 촉매에 연쇄 이동능력을 갖는 유기 분자를 이용한다. 이 경우는, 촉매와 라디칼 발생제(아조 화합물 등)를 조합해서 촉매로부터 촉매 라디칼을 발생시키고, 이 촉매 라디칼을 휴면종(休眠種)의 활성화제로서 이용한다.
- [0151] 라디칼을 발생시켜서 중합 개시제(XI)로부터 요오드를 빼내는 화합물(촉매)로서는, 예를 들면, RTCP법에 사용되는 인, 질소, 탄소, 산소, 게르마늄, 주석 및 안티몬에서 선택되는 적어도 1종의 중심 원자와, 당해 중심 원자에 결합한 요오드 원자를 포함하는 화합물로 이루어지는 촉매를 들 수 있다.
- [0152] 게르마늄, 주석 또는 안티몬에서 선택되는 중심 원소로 하는 촉매로서는, 예를 들면, 게르마늄, 주석 또는 안티몬에서 선택되는 적어도 1개의 중심 원소와, 당해 중심 원소에 결합한 적어도 1개의 요오드 원자를 포함하는 화합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 요오드화 게르마늄(II), 요오드화 게르마늄(IV), 요오드화 주석(II), 요오드화 주석(IV)을 예시할 수 있다(일본 특허공개공보 제2007-92014호참조). 이들 촉매는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0153] 질소 또는 인을 중심 원소로 하는 촉매로서는, 질소 또는 인에서 선택되는 적어도 1개의 중심 원소와, 당해 중심 원소에 결합한 적어도 1개의 요오드 원자를 포함하는 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 요오드화 인 등의 할로겐화 인; 요오드화 포스핀 등의 포스파이트계 화합물; 에톡시페닐포스피네이트, 페닐페녹시포스피네이트 등의 포스피네이트계 화합물; 요오드화 질소, 요오드화 아인산, 요드화 아민, 요오드 숙신이미드 등의 요오드화 이미드 유도체; 허단토인계 화합물 등을 들 수 있다(국제공개공보 제2008/139980호). 이들 촉매는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0154] 탄소를 중심 원소로 하는 촉매로서는, 예를 들면 요오드벤젠, 4-메틸-1-요오드벤젠, 2,4,6-트리메틸요오드벤젠, 3-시아노요오드벤젠, 4-시아노요오드벤젠, 4-요오드아니솔, 테트라요오드메탄, 트리플루오로요오드메탄, 디플루오로디요오드메탄, 1,4-시클로헥사디엔, 디페닐메탄, 디메시틸메탄, 크산텐, 티오크산테, 말론산디에틸, 플루오렌;아세틸아세톤 등의 아세틸아세틸계 화합물을 예시할 수 있다. 이들 촉매는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0155] 산소를 중심으로 하는 촉매의 구체예로서는, 예를 들면, 페놀, 히드로퀴논, tert-부틸페놀 등의 페놀계 화합물; 티몰디아이오다이드 등의 아이오드옥시페닐 화합물; 비타민 E 등의 비타민류나 N-호박산이미드 등을 예시할 수 있다. 이들 촉매는 1종 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0156] 촉매(m)의 첨가량은, 중합 속도를 적절한 것으로 하며, 또 미반응 단량체의 잔존량을 저감시키는 관점에서, 중합 개시제(XI) 100몰에 대하여, 0.01~2,500몰이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~1,000몰, 더욱 바람직하게는 0.1~500몰이다.

[0157] 중합 개시제(XI)의 양은, 블록 공중합체(C)의 블록 구조 및 원하는 Mn의 값 등에 의해 변동할 수 있지만, 전(全)단량체의 100질량부당, 예를 들면 0.01~10질량부로 할 수 있다. 중합 개시제(XI)의 분자량은 특별히 한정되지 않고, 적합한 범위는 블록 공중합체(C)의 Mn에 의해서도 변동할 수 있지만, 예를 들면 150~1,500으로 하는 것이 적합하다.

[0158] 중합 조건은, 사용할 단량체 및 중합 개시제(XI)의 종류에 따라 적절히 설정하면 된다. 중합 온도는, 예를 들면 실온~200℃, 보다 바람직하게는 60~120℃이다. 또한, 중합 분위기는, 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 하에서 행하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 단량체의 전화율(轉化率)을 지표로 적절히 설정하면 된다. 예를 들면, 30분~120시간이다.

[0159] 중합은, 벌크 중합 또는 용액 중합일 수 있다. 또한, 유화 중합, 분산 중합, 현탁 중합 등에 의해 중합해도 된다. 용액 중합에 사용하는 용매는 특별히 한정되지 않지만, 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부틸알코올 등의 알코올계 용매; 디클로로에탄, 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로젠 원자 함유 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용매; 프로필렌글리콜메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 디글라임 등의 에테르계 용매; 초산에틸, 초산부틸, 초산셀로솔브 등의 에스테르계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디아세톤알코올 등의 케톤계 용매; 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매를 예시할 수 있다. 용매는, 1종 단독 또는 2종 이상이 병용해서 사용된다.

[0160] 중합의 종료는, 통상 중합 온도를 제어함으로써 종료된다. 중합체의 연쇄(連鎖) 말단은, 라디칼 연쇄 말단과 요오드 라디칼과의 재결합이 형성되어 있다. 연쇄 말단의 알킬라디칼과 요오드라디칼로 재개열(開裂)할 가능성이 있기 때문에, 연쇄 말단은 불활성 처리하는 것이 바람직하다. 불활성 처리는, 예를 들면, 연쇄 말단을 비중합성기(基)로 변환하는 방법이 있다. 또한, 연쇄 말단에 원하는 관능기를 도입해도 된다.

[0161] 블록 공중합체(C)로의 메르캅토기의 도입은, 전술한 바와 같이, 중합에 제공하는 단량체 중에 메르캅토기를 갖는 것을 사용하는 방법, 메르캅토기가 보호기에 의해 보호된 단량체를 이용하여 임의의 타이밍으로 메르캅토기로 변환하는 방법이 있다. 또한, 메르캅토기 또는 그 보호기를 갖는 중합개시제 또는/및 커플링제를 사용하여 중합개시제 잔기 또는/및 커플링제 잔기에 메르캅토기를 도입하는 방법이 있다. 그리고 또한, 중합시 또는 중합 후에, 변환 반응에 의해 원하는 부위에 메르 캅토기를 도입하는 방법이 있다. 또한, 블록 공중합체(C)의 연쇄 말단에 메르캅토기를 도입하는 방법을 예시할 수 있다.

[0162] 블록 공중합체(C)는, 전술한 바와 같이 메르캅토기 이외에도 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 중합체 블록(A) 및 중합체 블록(B) 중 적어도 한쪽에 관능기를 포함할 수 있다. 관능기로서는 수산기, 카르복실기, 아미노기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 아미노기, 알콕시실릴기 또는 비닐기 등을 예시할 수 있다. 관능기는 화학 가교점으로서 사용해도 좋다.

[0163] 중합체를 얻은 후, 필요에 따라서, 도먼트 중인 요오드 라디칼을 불활성화 한다. 중합체 말단이 도먼트 중인 요오드가 남아 있어도 되는 경우에는, 요오드 라디칼의 불활성화 공정은 생략할 수 있다. 또한, 중합체 블록(A)의 연쇄 말단은, 임의의 타이밍에서 불활성기, 메르캅토기, 그 밖의 관능기 등에 말단 처리하는 공정을 행할 수 있다.

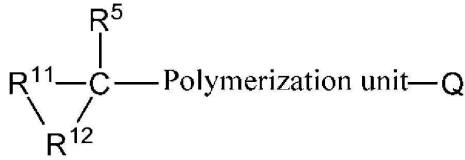
[0164] 상술한 일반식(5)~(7)의 중합 개시제(XI)를 사용하고, 또 라디칼 중합성 단량체로서 에틸렌성 불포화 단량체만을 사용한 경우, 상기 공정에 의해 이하의 일반식(2)~(4) 중 어느 하나에 기재된 구조를 갖는 블록 공중합체(C)가 얻어진다.

[0165] [화학식 8]



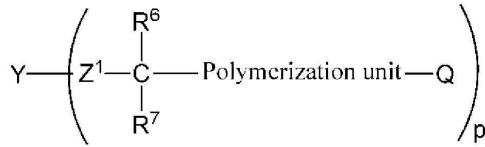
[0166] 일반 식(2)

[0167] [화학식 9]



[0168] 일반 식(3)

[0169] [화학식 10]



[0170] 일반 식(4)

[0171] 단, Polymerization unit은, 일반 식(4)의 경우에는 Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 에틸렌성 불포화 단량체에 유래하는 단량체를 주체로 하는 중합체 유닛이며,

[0172] Q는 1가의 분자 말단기이고, Y에서의 분기마다 각각 독립적으로, 상기 분자 말단기는, 관능기, 관능기를 갖고 있어도 좋은 탄화수소기 또는 요오드기이며, 그 외의 기호는, 일반 식(5)~(7)로 설명한 바와 같다. 또한, 여기서 말하는 관능기는, 메르캅토기 이외의 임의의 관능기(예를 들면, 수산기, 카르복실기, 아미노기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 아미노기, 알콕시실릴기 또는 비닐기 등)도 포함된다. 블록 공중합체(C)는, 일반 식(2)~(4)로 나타내는 중합체의 구조 단위로서 에틸렌성 불포화 단량체 유래의 구조 단위에 한정되지 않고, 그 밖의 라디칼 중합성 단량체가 포함되어 있어도 좋다. 바람직한 방법으로서, 이하의 방법을 예시할 수 있다.

[0173] 중합 개시제(XI)의 탄소-요오드 결합이 2개인 경우에는, 중합체 블록(B), 중합체 블록(A)의 순으로 블록을 중합함으로써, [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조가 얻어진다. 마찬가지로, 중합 개시제(XI)의 탄소-요오드 결합이 3개인 경우에는, 중합체 블록(B), 중합체 블록(A)의 순으로 블록을 중합함으로써, [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 구조가 얻어진다. 중합 개시제(XI)의 탄소-요오드 결합이 4~6인 경우, q가 4~6인 별형 블록 구조가 얻어진다.

[0174] [방법(I)]

[0175] (제조 예 1: 하드세그먼트에 메르캅토기를 갖는 블록 공중합체(C))

[0176] 도 1에, 방법(I)에 의해, 하드세그먼트(중합체 블록(A))의 측쇄에 메르캅토기를 갖는 블록 공중합체(C)의 제조법의 일례를 나타낸다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 우선, 중합체 블록(B)을 형성하기 위한 단량체 1에, 탄소-요오드 결합이 2개 있는 중합 개시제 3, 및 촉매 4를 더해서 중합을 행한다. 단량체(1)의 종류는 1종 단독 또는 2종 이상으로 할 수 있다(하기의 제조 예에 있어서도 마찬가지). 당해 중합에 의해, 개시제 잔기 X 및 단량체(1) 유래의 구조 단위 1\*을 갖는 중합체 블록(B), 그리고 그 연쇄 말단에 도먼트 종으로서의 요오드가 결합된 중합체(31)가 얻어진다(공정(a)).

[0177] 중합체(31)을 얻은 후, 중합체 블록(A)를 형성하기 위한 단량체(2)를 첨가한다. 도면 중, 단량체(2) 중, 비라디칼 중합성의 알케닐기를 갖는 단량체를 부호 22로 하고, 그 밖의 단량체를 부호 21로 나타낸다. 단량체(21,22)는 각각 독립적으로 1종 단독 또는 2종 이상으로 할 수 있다. 도 1의 예에서는, 단량체(22)로서 알릴메타크릴레이트를 사용한 예에 관해서 설명한다. 단량체(2)를 첨가함으로써, 중합체(31)의 연쇄 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행하고, [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖고, 연쇄 말단에 도먼트 종으로서의 요오드가 결합되고, 단량체(2) 유래의 구조 단위 21\*, 22\*를 갖는 중합체(32)가 얻어진다. 단량체(2) 유래의 구조 단위 22\*의 위치는, 중합체 블록(A)에 있어서 각각 독립적으로 임의이며, 중합체 블록(A) 각각에 있어서, 구조 단위 22\*가 포함되어 있지 않아도 된다.

[0178] 중합체(32)에 있어서, 설명의 편의상, 단량체(22)(알릴메타크릴레이트)에 유래하는 구조 단위 중, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>의 기(23)만을 실제의 화학식으로 나타내고, 다른 부분은 모식적으로 도시한다. 또, 단량체(1)의 전환율이 예를 들면 60%가 된 단계에서 중합체 블록(A)을 형성하기 위한 단량체(2)를 첨가하면, 단량체(1)의 반응성에 따라서는 중합체 블록(A) 중에 단량체(1)가 결합되는 경우가 있는데, 중합체 블록(A)의 Tg가 20℃이상이면 좋고, 단량체(1)가 결합되어 있어도 좋다. 후술하는 제조 예에 있어서도 마찬가지이다.

[0179] 이어서, 중합체(32)의 연쇄 말단을 불활성기로 변환한다(미도시). 그 후, 메르캅토화 시약(5)(여기에서는 1,2-에탄디티올)을 첨가해서, 티올-엔 반응에 의해,  $-O-CH_2-CH=CH_2$ 의 기(23) 중의 알케닐기와 메르캅토화 시약(5)의 메르캅토기를 반응시킴으로써, 메르캅토기(24)가 측쇄에 도입된 블록 공중합체(C)가 얻어진다.

[0180] 도 1의 예에서는, 메르캅토화 시약(5)으로서 1,2-에탄디티올을 사용한 예에 대해서 설명했지만, 메르캅토화 시약(5)으로서 이하의 일반 식(1)의 디티올 화합물을 적합하게 사용할 수 있다.

[0181] [화학식 11]



[0182] 일반 식(1)

[0183] 단,  $R^1$ 은 2가의 유기기이다. 적합한 예로서는, 치환기를 가지고 있어도 좋은, 알킬렌기, 아릴렌기, 복소환기 및 알킬렌옥사이드기 중 적어도 하나를 갖는 2가의 유기기를 예시할 수 있다. 2가의 유기기의 탄소수는 2~20이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하다.

[0184] 일반식(1)의 구체예로서는, 1,2-에탄디티올, 1,1-프로판디티올, 1,2-프로판디티올, 1,3-프로판디티올, 2,2-프로판디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2,3-프로판트리티올, 1,1-시클로hex산디티올, 1,2-시클로hex산디티올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디티올, 3,4-디메톡시부탄-1,2-디티올, 2-메틸시클로hex산-2,3-디티올, 1,1-비스(메르캅토메틸)시클로hex산, 티오말산비스(2-메르캅토에틸에스테르), 2,3-디메르캅토-1-프로판올(2-메르캅토아세테이트), 2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토프로피오네이트), 2,3-디메르캅토-1-프로판올(3-메르캅토부티레이트), 디에틸렌글리콜비스(2-메르캅토아세테이트), 디에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트), 1,2-디메르캅토프로필메틸에테르, 2,3-디메르캅토프로필메틸에테르, 2,2-비스(메르캅토메틸)-1,3-프로판디티올, 비스(2-메르캅토에틸)에테르, 에틸렌글리콜비스(2-메르캅토아세테이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토부티레이트), 트리메틸올프로판비스(2-메르캅토아세테이트), 트리메틸올프로판비스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판비스(3-메르캅토부티레이트), 펜타에리스리톨테트라키스(2-메르캅토아세테이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 테트라키스(메르캅토메틸)메탄 등의 지방족 폴리티올류;

[0185] 1,2-디메르캅토벤젠, 1,3-디메르캅토벤젠, 1,4-디메르캅토벤젠, 1,2-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,4-비스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,3-트리메르캅토벤젠, 1,2,4-트리메르캅토벤젠, 1,3,5-트리메르캅토벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토메틸)벤젠, 1,2,3-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,2,4-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 1,3,5-트리스(메르캅토에틸)벤젠, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,3-디(p-메톡시페닐)프로판-2,2-디티올, 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올, 페닐메탄-1,1-디티올, 2,4-디(p-메르캅토페닐)벤젠 등의 방향족 폴리티올류;

[0186] 비스(메르캅토메틸)설파이드, 비스(메르캅토메틸)디설파이드, 비스(메르캅토에틸)설파이드, 비스(메르캅토에틸)디설파이드, 비스(메르캅토프로필)설파이드, 비스(메르캅토메틸티오)메탄, 비스(2-메르캅토에틸티오)메탄, 비스(3-메르캅토프로필티오)메탄, 1,2-비스(메르캅토메틸티오)에탄, 1,2-비스(2-메르캅토에틸티오)에탄, 1,2-비스(3-메르캅토프로필)에탄, 1,3-비스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,3-비스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,3-비스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 1,2,3-트리스(메르캅토메틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(2-메르캅토에틸티오)프로판, 1,2,3-트리스(3-메르캅토프로필티오)프로판, 1,2-비스[(2-메르캅토에틸)티오]-3-메르캅토프로판, 4-메르캅토메틸-3,6-디티아-1,8-옥탄디티올, 4,8-디메르캅토메틸-1,11-메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 4,7-디메르캅토메틸-1,11-메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 5,7-디메르캅토메틸-1,11-메르캅토-3,6,9-트리티아운데칸, 테트라키스(메르캅토메틸티오메틸)메탄, 테트라키스(2-메르캅토에틸티오메틸)메탄, 테트라키스(3-메르캅토프로필티오메틸)메탄, 비스(2,3-디메르캅토프로필)설파이드, 비스(1,3-디메르캅토프로필)설파이드, 2,5-디메르캅토-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-1,4-디티안, 2,5-디메르캅토메틸-2,5-디메틸-1,4-디티안, 비스(메르캅토메틸)디설파이드, 비스(메르캅토에틸)디설파이드, 비스(메르캅토프로필)디설파이드 등, 및 이들의 티오글리콜산, 메르캅토프로피온산 및 메르캅토프로판산의 에스테르; 히드록시메틸설파이드비스(2-메르캅토아세테이트), 히드록시메틸설파이드비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시메틸설파이드비스(3-메르캅토부티레이트), 히드록시에틸설파이드비스(2-메르캅토아세테이트), 히드록시에틸설파이드비스(3-메르캅토프로피오네이트), 히드록시에틸설파이드비스(3-메르캅토부티레이트), 히드록시프로필설파이드비스(2-메르캅토아세테이트), 히드록시프로필설파이드비스(3-



[0194] (제조 예 3: 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트에 메르캡토기를 갖는 블록 공중합체(C))

[0195] 제조 예 1, 2의 하드 세그먼트로의 메르캡토기의 도입 방법, 및 소프트 세그먼트로의 메르캡토기의 도입 방법을 병용함으로써, 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트에 메르캡토기를 갖는 블록 공중합체(C)를 제조할 수 있다.

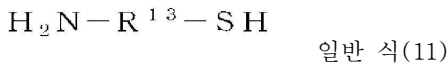
[0196] (제조 예 4: 분자 말단에 메르캡토기를 갖는 블록 공중합체(C))

[0197] 다음으로, 분자 말단에 메르캡토기를 갖는 블록 공중합체(C)의 제조 방법의 일례에 관해서 도 3의 모식도를 사용하여 설명한다. 제조 예 4에서는, 제조 예 1의 중합체 블록(B)를 얻는 공정의 도중까지는 동일하다. 이어서, 단량체(2)를 첨가해서 중합체 블록(A)의 중합을 행한다. 여기에서는, 메르캡토기를 갖지 않는 단량체만을 사용한 예에 관해서 설명한다. 단량체(2)를 더함으로써, 중합체(31)의 연쇄 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행되고, [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖고, 연쇄 말단에 도먼트 중으로서의 요오드가 결합되어 단량체(2)에 유래하는 구조 단위 2\*를 갖는 중합체(35)가 얻어진다(공정(b)).

[0198] 중합체(35)를 얻은 후, 중합체 블록(A)의 연쇄 말단에 메르캡토기 등의 관능기를 도입하기 쉬운 단량체(7), 예를 들면 아크릴레이트 모노머를 매우 미량 첨가하고, 연쇄 말단에 단량체(7)을 도입함으로써, 단량체(7) 유래의 구조 단위 7\*를 갖는 중합체(36)를 얻는다(공정(b')). 공정(b')를 행하지 않고, 공정(b) 후의 중합체(35)의 연쇄 말단에 메르캡토기 등의 관능기를 도입해도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0199] 이어서, 중합체(36)에 대해 쇄상 말단 변환 반응을 행하여 메르캡토기(27)를 도입한다. 메르캡토기를 도입하는 메르캡토화 시약(5)으로서, 도 3의 예에서는 2-아미노에탄티올을 사용하고 있지만, 하기 일반식(11)의 화합물을 적절하게 사용할 수 있다.

[0200] [화학 식 12]

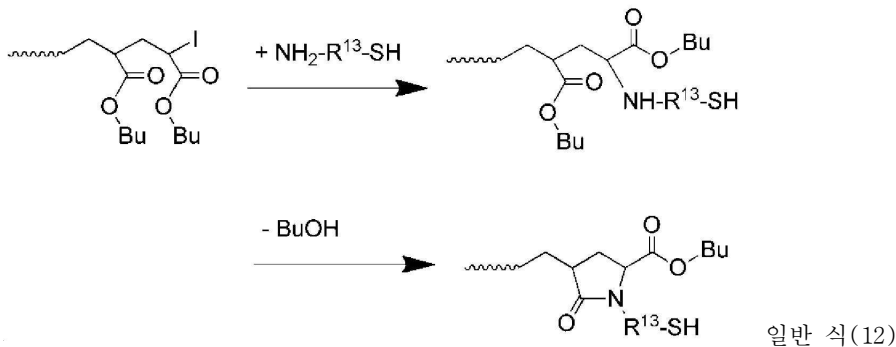


[0202] 다만, R<sup>13</sup>은 2가의 유기기이다. 바람직한 예로서, 치환기를 가지고 있어도 좋은, 알킬렌기, 아릴렌기, 복소환기 및 알킬렌옥사이드기 중 적어도 하나를 가지며, 2가의 유기기이다. 이 2가의 유기기는 바람직하게는 2~20이고, 보다 바람직하게는 2~12이다.

[0203] 일반식(11)의 구체 예로서는, 2-아미노에탄티올 외에, 2-(n-옥틸아미노)에탄티올, 2-(디메틸아미노)에탄티올, 2-(디에틸아미노)에탄티올, 2-(디이소프로필아미노)에탄티올, 2-아미노벤젠티올, 4-아미노벤젠티올, 2-아미노-5-메르캡토-1,3,4-티아디아졸, 3-아미노-5-메르캡토-1,2,4-트리아졸, 4-(디메틸아미노)벤젠티올, 4-아미노-3-히드라디노-5-메르캡토-1,2,4-트리아졸, L-시스테인을 예시할 수 있다.

[0204] 단량체(7)로서 부틸 아크릴레이트를 이용하여, 일반 식(11)의 화합물을 사용한 예로 설명하면, 예를 들면 이하와 같은 일반 식(12)과 같은 반응에 의해 말단 변환해서 메르캡토기를 도입할 수 있다. 이들 공정을 거쳐서 블록 공중합체(C)가 얻어진다.

[0205] [화학 식 13]



[0207] 적어도 하나의 중합체 블록(A)의 분자 말단의 적어도 일부에 메르캡토기를 도입하는 다른 방법으로서, 일본 특허공개공보 제2003-96150호에 기재된 방법도 적합하다. 티오카르보닐티오기를 분자 말단에 갖는 블록 공중합체(C)의 전구체를 중합하고, 이 티오카르보닐티오기를, 염기, 산, 수소-질소 결합 함유 화합물로부터 선택되는 적

어도 1종의 화합물과 반응시킴에 따라서, 티오카르보닐티오기를 메르캅토기로 변환할 수 있다.

- [0208] (제조 예 5: 3-6분기의 블록 공중합체(C)의 제조 예)
- [0209] 3-6분기의 블록 공중합체(C)는, 탄소-요오드 결합이 각각 3-6개 갖는 중합 개시제(XI)를 사용하는 이외는, 제조 예 1-4와 같은 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0210] RCMP법(또는 RTCP법)에 의하면, 중금속이 실질적으로 포함되지 않은 블록 공중합체(C)를 얻을 수 있는 이점이 있다. 이 때문에, 인체와 직접 접촉하는 용도, 예를 들면 의료 용도 등에 특히 적합하다. 또한, RCMP법(또는 RTCP법)에 의하면, 리빙 라디칼 중합을 할 수 있기 때문에 다분산도가 좁은 블록 공중합체(C)를 얻는 것이 가능하다.
- [0211] [방법(II)]
- [0212] 상기 방법(II)은 여러 가지 방법을 취할 수 있지만, 리빙 라디칼 중합 또는 이온 중합에 의해 중합하는 방법이 적합하다. 이들 중에서도, 분자량의 제어가 용이하고, 다분산도가 좁은 블록 공중합체를 얻는 관점에서는, RCMP법(또는 RTCP법), RAFT법, ATRP의 리빙 라디칼 중합이 적합하다. 그리고 또한, 저비용이며, 금속을 사용하지 않고서 합성할 수 있는 관점, 그리고 일반적인 라디칼 중합과 같은 온도 조건하에서 중합하는 것이 가능하고, 기존의 생산 설비를 사용할 수 있는 관점에서, RCMP법(또는 RTCP법)이 더 적합하다. 이하, 방법 (II)의 구체 예에 관해서 설명한다.
- [0213] (제조 예 6: 개시제 잔기 X가 연쇄 말단에 있는 트리블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C))
- [0214] 우선, 도 4에 나타내는 바와 같이, 중합체 블록(A)을 형성하기 위한 단량체(2)에, 탄소-요오드 결합이 하나 있는 중합 개시제(3), 및 촉매(4)를 추가하여 중합을 행한다. 당해 중합에 의해, 개시제 잔기 X를 갖는 중합체 블록(A) 및 그 연쇄 말단에 도먼트 종으로서의 요오드가 결합되고, 단량체(2) 유래의 구조 단위 2\*를 갖는 중합체(37)를 얻을 수 있다(공정(g)).
- [0215] 중합체(37)를 얻은 후, 중합체 블록(B)을 형성하기 위한 단량체(1)를 추가한다. 도면 중, 단량체(1) 중, 비 라디칼 중합성의 알케닐기를 갖는 단량체를 부호 12로 하고, 그 밖의 단량체를 부호 11로 나타낸다. 단량체(11,12)는 각각 독립적으로, 1종 단독 또는 2종 이상으로 할 수 있다. 도 4의 예에서는, 단량체(12)로서 알릴메타크릴레이트를 사용한 예에 관해서 설명한다. 단량체(1)를 더함으로써, 중합체(37)의 연쇄 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행하여, 연쇄 말단에 도먼트 종으로서의 요오드가 결합되고, 단량체(1)에 유래하는 구조 단위(11\*,12\*)를 갖는 중합체(38)가 얻어진다(공정(h)).
- [0216] 중합체(38)가 얻어진 후, 중합체 블록(A)을 형성하기 위한 단량체(2)를 추가한다. 단량체(2)를 더함으로써, 중합체(38)의 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행되고, 연쇄 말단에 개시제 잔기 및 도먼트 종으로서의 요오드가 결합된 A-B-A형의 중합체(39)가 얻어진다(공정(i)).
- [0217] 이어서, 중합체(39)의 연쇄 말단의 중합성기를 불활성기(비중합성기)로 변환한다(미도시). 또, 연쇄 말단에 도먼트 종으로서의 요오드가 결합되어 있어도 되는 경우에는, 이 공정은 생략할 수 있다.
- [0218] 그 후, 메르캅토화 시약(5)(여기에서는 1,2-에탄디티올)을 첨가해서, 티올-엔 반응에 의해, -O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>의 기(13) 중의 알케닐기와 메르캅토기를 반응시킴에 따라, 메르캅토기(14)가 측쇄에 도입된 블록 공중합체(C)가 얻어진다(공정(c)). 도 4의 예에서는, 메르캅토화 시약(5)으로서 1,2-에탄디티올을 사용한 예에 관해서 설명했지만, 메르캅토화 시약(5)으로서 상기 일반식(1)의 디티올 화합물을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0219] 제조 예 6에서는, RCMP법에 의해 중합하는 방법을 설명했지만, RAFT법, ATRP법을 비롯한 리빙 라디칼 중합이나 이온 중합법에 의해 제조해도 좋다. 방법(II)에 의하면, 2개의 중합체 블록(A)의 분자량을 서로 변경하는 것이 용이하다는 장점이 있다. 또한, 2개의 중합체 블록(A)의 단량체 성분의 구성을 변경할 수 있기 때문에 설계 자유도가 높다는 이점이 있다.
- [0220] 또한, 제조 예 6에 있어서는, 중합체 블록(B)에 메르캅토기를 도입하는 예를 설명했지만, 중합체 블록(A)만 또는 중합체 블록(A), (B)의 양자에 메르캅토기를 도입해도 좋다. 또한, 상술한 양태에 더하여 연쇄 말단에 메르캅토기를 도입해도 된다. 그리고 또한, 전술한 양태 대신에 연쇄 말단에만 메르캅토기가 도입되어 있어도 좋다.
- [0221] [방법(III)]

- [0222] 상기 방법(III)은, 다양한 방법을 취할 수 있다. 디블록 구조의 합성은 리빙 라디칼 중합 또는 이온 중합에 의해 중합하는 방법이 적합하다. 이들 중에서도, 분자량의 제어가 용이하고, 다분산도가 좁은 블록 공중합체를 얻는 관점에서는, RCMP법(또는 RTCP법), RAFT법, ATRP의 리빙 라디칼 중합이 적합하다. 그리고 또한, 저비용이며, 금속을 사용하지 않고서 합성할 수 있는 관점, 및 일반적인 라디칼 중합과 같은 온도 조건하에서 중합하는 것이 가능하고, 기존의 생산 설비를 사용할 수 있는 관점에서, RCMP법(또는 RTCP법)이 보다 적합하다.
- [0223] 우선, A-B형의 디블록 구조를 합성한다. A-B형의 디블록 구조의 합성 방법은 각종 공지의 방법을 사용할 수 있다. 이하, RAFT법에 의해 디블록 구조를 얻는 방법을 예로 들어 설명한다.
- [0224] RAFT법은 전술한 바와 같이 리빙 라디칼 중합의 일종이며, 분자량이 제어된 블록 공중합체를 얻는 방법으로서 적합하다. RAFT법은, 적절한 연쇄 이동제(RAFT 제, CTA:charge transfer agent)의 존재하에서 수행된다. RAFT제로서, 디티오에스테르나 디티오카르바메이트, 트리티오카르보네이트, 크산테이트 등의 티오카르보닐티오 화합물이 이용되고, 티오카르보닐티오기를 이용한 가역적인 연쇄 이동 반응에 의해 중합 반응이 진행된다. 이하, 방법(III)의 구체 예에 관해서 RAFT법 및 RCMP법을 예로 들어 설명한다.
- [0225] (제조예 7: 하드 세그먼트에 메르캡토기를 갖는 4분기의 블록 공중합체(C))
- [0226] 도 5, 6에, 하드 세그먼트(중합체 블록(A))의 측쇄에 메르캡토기를 갖는, 4분기의 블록 공중합체(C)의 제조법의 일례를 나타낸다. 도 5에 나타내는 바와 같이, 우선, 중합체 블록(A)을 형성하기 위한 단량체(2)에, 티오카르보닐티오기를 갖는 중합 개시제(3) 및 필요에 따라서 촉매(미도시)를 더하여 중합을 행한다.
- [0227] 도 5의 예에서는, 중합 개시제(3)로서 트리티오카르보네이트 함유 화합물의 하나를 사용한 예를 나타내고 있지만, 트리티오카르보네이트 함유 화합물류 외에, 디티오벤조에이트 함유 화합물, 디티오벤조에이트 함유 화합물 및 크산테이트 함유 화합물도 적합하다. 도면 중, 단량체(2) 중, 비 라디칼 중합성의 알케닐기를 갖는 단량체를 부호 22로 하고, 그 외의 단량체를 부호 21로 나타낸다. 단량체(21,22)는 각각 독립적으로 1종 단독 또는 2종 이상으로 할 수 있다. 도 5의 단량체(22)에서는 알릴메타크릴레이트를 사용한 예에 관해서 설명한다. 당해 중합에 의해, 개시제 잔기 X를 갖는 중합체 블록(A) 및 그 연쇄 말단에 티오카르보닐티오기 유도체 S가 결합된 중합체(40)가 얻어진다. 중합체(40)에 있어서, 설명의 편의상, 단량체(22)(알릴메타크릴레이트)에 유래하는 구조 단위 중,  $-O-CH_2-CH=CH_2$ 의 기(23)만을 실제의 화학식으로 나타내고, 다른 부분은 모식적으로 도시한다.
- [0228] 단량체(2)의 전화율이 예를 들면 60~100%가 된 단계에서, 중합체 블록(B)을 형성하기 위한 단량체(1)를 추가한다. 단량체(1)를 추가함으로써, 중합체(40)의 연쇄 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행하여, A-B형의 디블록 구조를 갖고, 연쇄 말단에 티오카르보닐티오기 유도체(S)가 결합된 중합체(41)가 얻어진다. 그리고 이것을 가수분해함(염기, 산, 수소-질소 결합 함유 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 화합물로 처리함)에 따라, 연쇄 말단에 메르캡토기 및 X를 갖는 A-B형의 디블록 구조(42)가 얻어진다.
- [0229] 계속해서, 도 6에 나타내는 바와 같이, 연쇄 말단에 메르캡토기 및 X를 갖는 A-B형의 디블록 구조(42)에 대해 커플링제로서 4관능의 테트라이소시아네이트 화합물(6)을 더하여 커플링 반응을 행한다. 그 결과, 중합체 블록(A)의 분자 말단에 개시제 잔기 X를 갖고, 또 4분기의  $[A-B]_4X$ 를 갖는 구조체(43)가 얻어진다. 또,  $[A-B]_4X$ 의 X는 커플링제 잔기의 유도체이며, 중합체 블록(A)의 분자 말단에 결합하는 개시제로부터 유래하는 개시제 잔기 X와는, 서로 구조가 다르다. 이 구조체(43)에 대해, 메르캡토화 시약(5)인 1,2-에탄디티올을 첨가해서, 티올-엔 반응을 행함으로써, 중합체 블록(A)의 알케닐기의 일부에 메르캡토기를 가진 블록 공중합체(C)가 얻어진다. 메르캡토화 시약(5)으로서, 상기 일반식(1)의 화합물 등을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0230] 커플링제로서는, 상기 예에 있어서는 메르캡토기 또는 메르캡타이드기와 반응성을 나타내는 관능기를 1분자 중에 2이상 갖는 화합물이 사용된다. 제조예 7에서는, 이소시아네이트기를 4개 갖는 화합물을 사용한다. 적합한 커플링제로서는, 폴리이소시아네이트 화합물이나 다관능 아크릴레이트 화합물을 예시할 수 있다. 또한, 메르캡토기 또는 메르캡티드기의 부위에 다른 관능기를 도입하고, 이 관능기를 이용하는 반응에 의해 커플링 반응을 행해도 된다.
- [0231] 제조 예 7에 있어서는, 커플링제로서 4관능의 커플링제를 예로 들었지만, 2~6관능의 커플링제를 임의로 사용할 수 있다. 커플링제로서는, 톨루엔디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 모노머나, 각 디이소시아네이트 모노머를 3~6관능의 다가 알코올에 부가한 어덕트체를 비롯하여, 이소시아네이트뉴레이트체(삼량체), 뷰렛체 등을 예시할 수 있다.
- [0232] (제조 예 8: 하드 세그먼트에 메르캡토기를 갖는 4분기의 블록 공중합체(C))

- [0233] 도 7에, 하드 세그먼트(중합체 블록(A))의 측쇄에 메르캅토기를 갖는, 4분기 블록 공중합체(C)의 다른 제조법의 일례를 나타낸다. 도 7에 나타내는 바와 같이, 우선, 중합체 블록(A)을 형성하기 위한 단량체(2)에, 탄소-요오드 결합이 1개 있는 중합 개시제(3) 및 필요에 따라서 촉매(미도시)를 더하여 첨가 중합을 수행한다.
- [0234] 도 7의 예에서는, 중합 개시제(3)로서 2-요오드-2-메틸프로피오니트릴을 사용한 예를 나타내고 있지만, 예를 들면 전술한 요오드-탄소 결합을 1개 갖는 요오드계 중합 개시제를 적합하게 사용할 수 있다. 도면 중, 단량체(2) 중, 비 라디칼 중합성의 알케닐기를 갖는 단량체를 부호 22로 하고, 그 외의 단량체를 부호 21로 나타낸다. 도 7의 단량체(22)에서는 알릴메타크릴레이트를 사용한 예에 관해서 설명한다. 당해 중합에 의해, 개시제 잔기 X를 갖는 중합체 블록(A) 및 그 연쇄 말단에 요오드 I가 결합된 중합체(44)가 얻어진다(공정(d)). 중합체(44)에 있어서, 설명의 편의상, 단량체(22)(알릴메타크릴레이트)에 유래하는 구조 단위 중,  $-O-CH_2-CH=CH_2$ 의 기(23)만을 실제의 화학식으로 나타내고, 다른 부분은 모식적으로 도시한다.
- [0235] 중합체(44)가 얻어진 후, 중합체 블록(B)를 형성하기 위한 단량체(1)를 추가한다. 단량체(1)를 더함으로써, 중합체(44)의 연쇄 말단을 기점으로 한 리빙 라디칼 중합이 진행하여, A-B형의 디블록 구조를 갖고, 연쇄 말단에 요오드 I가 결합된 중합체(45)가 얻어진다(공정(e)). 그리고, 이에 2-아미노에탄올을 반응시킴으로써, 연쇄 말단의 한쪽에 수산기, 다른 쪽에 X를 갖는 A-B형의 디블록 구조(46)가 얻어진다(공정(d')). 공정(d')는, 사용할 커플링제의 종류에 따라서 행하면 좋고, 임의로 행할 수 있다.
- [0236] 계속해서, 도 8에 나타내는 바와 같이 A-B형의 디블록 구조(46)를, 커플링제와 커플링시커 별형 블록 구조를 얻는다(공정(f)). 제조 예 8에서는, 커플링제로서 4관능의 테트라이소시아네이트 화합물(6)을 사용한 예에 관해서 설명한다. 커플링 반응에 의해, 도 8에 나타내는 바와 같이, 중합체 블록(A)의 분자 말단에 개시제 잔기 X를 갖고, 또 4분기의  $[A-B]_4X$ 를 갖는 구조체(47)가 얻어진다. 또한, 제조 예 7과 마찬가지로,  $[A-B]_4X$ 의 X는 커플링제 잔기의 유도체이며, 중합체 블록(A)의 분자 말단에 결합하는 개시제에 유래하는 개시제 잔기 X와는, 서로 구조가 다르다.
- [0237] 이 구조체(47)에 대하여, 메르캅토화 시약(5)인 1,2-에탄디티올을 첨가해서, 티올-엔 반응을 행함으로써, 중합체 블록(A)의 알케닐기 중 적어도 하나에 메르캅토기를 갖는 블록 공중합체(C)가 얻어진다. 메르캅토화 시약(5)으로서, 상기 일반식(1)의 화합물 등을 적합하게 사용할 수 있다. 또, 메르캅토기의 도입은, 메르캅토기를 갖는 단량체를 사용하여 행해도 되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0238] 제조예 7, 8에 있어서는, RAFT법 및 RCMP법에 의한 합성법을 설명했지만, 디블록 구조를 얻는 방법으로서, ATRP법, TERP법, NMP법 등의 리빙 라디칼 중합법, 통상의 라디칼 중합법을 사용할 수 있다. 또한, 음이온 중합 또는 양이온 중합에 의해 디블록 구조를 얻을 수 있다. 방법(III)의 제조 방법에 의하면, 디블록 구조의 설계 자유도를 대폭 높일 수 있으므로, 용도나 요구에 따라서 분자 설계하기 쉬운 이점이 있다.
- [0239] <수지 조성물>
- [0240] 본 실시형태의 수지 조성물(D)은, 적어도 블록 공중합체(C)와 요오드를 포함하는 수지 조성물이며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다른 화합물을 함유할 수 있다. 용제를 함유하고 있어도 되고, 무용제여도 된다.
- [0241] 수지 조성물(D)은, 액상, 페이스트상, 필름상 또는 성형체이다. 수지 조성물(D)은, 점착제, 도료, 도전성 페이스트 등의 각종 페이스트, 보호 필름, 성형 재료, 수지 개질제, 첨가제 등의 최종 제품 전의 제품 또는 용도를 포함한다. 또한, 수지 조성물(D)은, 층, 필름 혹은 성형물 등의 부재 그 자체일 수도 있다.
- [0242] 블록 공중합체(C)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 예를 들면, 트리블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)와, 3분기의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 병용할 수 있다.
- [0243] 수지 조성물(D)에 포함되는 임의의 다른 성분으로서, 블록 공중합체(C) 이외의 수지, 용제, 첨가제, 가교제, 필러, 도전제, 자성제, 열전도제를 예시할 수 있다.
- [0244] 상기 블록 공중합체(C) 이외의 수지로서는, 본 발명에 해당하지 않는 블록 공중합체, 예를 들면, 메르캅토기를 갖지 않는 블록 공중합체(e), 분자량이 5,000~500,000의 범위 밖의 블록 공중합체(e), 그 외의 아크릴 수지를 예시할 수 있다. 또한, 우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드, 폴리부타디엔, 셀룰로오스, 폴리우레탄 폴리우레아, 점착 부여 수지 등의 수지를 예시할 수 있다.
- [0245] 상기 용제는, 예를 들면, 수지 조성물(D)을 액상 또는 페이스트상으로 하는 경우, 혹은 가공성을 개선하기 위해

서 사용할 수 있다. 용제는, 블록 공중합체(C) 및 다른 성분을 고려해서 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용한다. 구체적으로는, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄 등의 탄화수소계 용제; 초산에틸, 초산부틸 등의 에스테르계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용제; 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로젠화 탄화수소계 용제; 디에틸에테르, 메톡시톨루엔, 디옥산 등의 에테르계 용제, 그 밖의 탄화수소계 용제 등의 유기 용제가 있다.

[0246] 수지 조성물(D)의 도공 방법은, 그라비아 코트 방식, 키스 코트 방식, 다이 코트 방식, 립 코트 방식, 콤파 코트 방식, 블레이드 코트 방식, 롤 코트 방식, 나이프 코트 방식, 스프레이 코트 방식, 바 코트 방식, 스펀 코트 방식, 및 딥 코트 방식 등이 바람직하다. 또한, 도공 후, 필요에 따라서 건조를 행한다. 상기 건조는, 열풍 오븐 및 적외선 히터 등 공지의 건조기를 사용할 수 있다.

[0247] 인쇄 방법은 특별히 한정되지 않지만, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 잉크젯 인쇄, 플렉소 인쇄, 그라비아 인쇄, 코팅법 등의 인쇄법을 들 수 있다.

[0248] 상기 첨가제는, 용도에 따라서 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 각종 첨가제를 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 자외선 방지제, 대전 방지제, 점착 부여제, 실란커플링제, 산화 방지제, 중합금지제, 안료, 착색제, 가소제, 연화제, 가공 조제, 소포제, 충전제, 점도 조정제, 분산제, 레벨링 조정제, 반사 방지제, 형광제, 광확산제, 광안정제, 굴절률 조정제, 광택 제거제, 필터, 계면활성제를 예시할 수 있다. 상기 가교제의 적합한 예로서, 후술하는 가교제를 들 수 있다. 상기 도전제, 자성제, 열전도제의 적합한 예로서, 후술하는 도전제, 자성제, 열전도제를 들 수 있다.

[0249] 요오드 함유율은, 요오드 유래의 착색을 억제하는 관점에서, 블록 공중합체(C)에 대하여 0.0001질량ppm 이상, 10,000질량ppm 이하로 한다. 응집력 향상의 관점에서는, 하한은 0.0001질량ppm으로 한다(이하, 단순히 ppm이라고도 한다). 요오드 함유율의 하한값은 0.01ppm인 것이 바람직하고, 0.1ppm인 것이 보다 바람직하고, 1ppm인 것이 더욱 바람직하며, 10ppm 혹은 100ppm인 것이 특히 바람직하다. 또한, 요오드 함유율의 상한은 5,000ppm인 것이 보다 바람직하고, 2,000ppm인 것이 더욱 바람직하며, 1,000ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0250] 또한, 응집력 향상 이외의 관점에서도, 수지 조성물 중에 요오드를 0.0001~10,000질량ppm 함유함으로써, 항균성의 향상 효과가 있다. 또한, 후술하는 도전성의 수지 조성물의 바인더 수지로서 사용하는 경우에는, 도전성을 양호하게 유지하는 효과도 기대할 수 있다.

[0251] 본 명세서에 있어서 블록 공중합체(C)에 대한 요오드 함유율은, 형광 X선 분석 장치를 이용하여 미량 요오드의 검출법에 의해 요오드 함유율을 구한다. 당해 측정법에 의해 요오드가 검출되지 않은 경우에는, 검출 한계 값이 0.0001ppm 미만인(적어도 0.0001ppm의 요오드를 검출 가능한) 장치를 이용하여 요오드 함유율을 구한다. 본 발명에 있어서는, 형광 X선 분석 장치를 사용하여 요오드가 검출되지 않은 경우에는, 후술하는 실시예에 기재된 ICP-MS 또는 ICP-MS/MS 측정 장치에 의해 구하였다.

[0252] 수지 조성물(D)은, 신축성이 우수하고, 신장시에 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 블록 공중합체(C)를 함유하기 때문에, 제조시 또는/및 사용시에 곡면 형상으로 추종성이 요구되는 용도에 적합하다. 또한, 신축성이 요구되는 용도, 예를 들면 스트레처블재, 웨어러블재, 메디컬 분야나 로보틱스 분야의 가동부(예를 들면, 인공 근육, 인공 피부, 각종 액추에이터)에 적합하다. 그리고 또한, 굴곡성, 유연성이 요구되는 부재, 곡면 형상에 대한 추종성이 요구되는 용도에 적합하게 사용된다. 또한, 단차 구조가 있는 복잡한 형상의 피착체로의 피복성이 요구되는 용도에도 적합하다.

[0253] 또한, 수지 조성물(D)에 포함되는 블록 공중합체(C)는, 수지 자체에 점착성을 가지기 때문에, 점착제, 점착층으로서도 적합하다. 점착제는 용제형 및 무용제형 중 어느 것이어도 좋고, 가교 타입 및 비가교 타입 중 어느 것이어도 좋다. 점착제 용도로서 사용하는 경우에는, 블록 공중합체(C)와 가교제를 함유하는 수지 조성물(후술하는 수지 조성물(D1))이 적합하다.

[0254] 그 외, 수지 조성물(D)은, 블록 공중합체(C)의 신축성이 우수한 특성을 살려서 각종 용도에 사용할 수 있다. 예를 들면, 광학 부재용 점착제, 각종 플라스틱 시트, 일반 라벨·셀, 도료, 탄성 벽재, 도막 방수재, 바닥재, 점착제, 적층 구조체용 점착제, 핫멜트 점착제, 실링제, 성형 재료, 표면 개질용 코팅제, 바인더(자기 기록 매체, 잉크 바인더, 주물 바인더, 소성 벽돌 바인더, 그래프트제, 마이크로 캡슐, 유리섬유 사이징 등), 우레탄 폼(경질, 반경질, 연질), 우레탄 RIM, UV·EB 경화 수지, 하이솔리드 도료, 열가소성 엘라스토머, 열경화형 엘라스토머, 마이크로 셀룰러, 섬유 가공제, 가소제, 흡음 재료, 제진 재료, 계면 활성제, 젤 코팅제, 인공 대리석용 수지, 인공 대리석용 내충격성 부여제, 잉크용 수지, 양자(量子)도트용 수지, 필름(라미네이트 점착제, 보호필름 등), 적층 유리용 수지, 반응성 희석제, 각종 성형 재료, 탄성 섬유, 인공 피혁, 합성 피혁 등의 원료로서,

또한 각종 수지 첨가제 및 그 원료 등으로서도 유용하다.

- [0255] 이하, 가교제를 함유하는 수지 조성물(D1), 도전체를 함유하는 수지 조성물(D2), 자성체를 함유하는 수지 조성물(D3), 열전도체를 함유하는 수지 조성물(D4)에 대해서 설명한다. 이들의 수지 조성물은, 달리 언급되지 않는 한 임의의 다른 성분을 포함할 수 있다. 적합한 예로서, 전술한 수지, 용제 및 첨가제를 들 수 있다. 또한, 수지 조성물(D1)~수지 조성물(D4)은 서로 조합해서 사용해도 된다. 또한, 수지 조성물(D)은, 수지 조성물(D1)~수지 조성물(D4)을 포괄하는 수지 조성물이다.
- [0256] [수지 조성물(D1)]
- [0257] 수지 조성물(D1)은, 블록 공중합체(C)와 이 블록 공중합체(C)와 가교할 수 있는 가교제를 적어도 함유하는 수지 조성물이다. 블록 공중합체(C)와 가교제의 가교 반응은, 열 또는/및 자외선 등의 활성 에너지선 조사에 의해 촉진시킬 수 있다. 활성 에너지선은 자외선 외에, 전자선,  $\alpha$ 선,  $\beta$ 선,  $\gamma$ 선을 들 수 있다. 수지 조성물(D1)의 단계에 있어서, 가교제와 블록 공중합체(C)의 일부가 이미 가교되어 있어도 된다.
- [0258] 가교제와 블록 공중합체(C)를 병용한 수지 조성물(D1)을 이용하여 신축성을 유지한 채 가교 구조를 구축함으로써, 응집력을 촉진해서 점착성을 높이고, 그리고 또한 내용제성 및 내열성이 우수한 부재를 제공할 수 있다. 수지 조성물(D1)의 용도는 한정되지 않지만, 점착성이 우수한 면에서, 점착 필름 또는 점착 부재를 형성하기 위한 점착제, 특히 스트레처블용의 점착제로서 적합하다.
- [0259] 상기 가교제는, 블록 공중합체(C)의 메르캅토기와 가교할 수 있는 관능기를 갖는다. 가교제의 구체 예로서는, 이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 금속 킬레이트 화합물, 다관능 아크릴레이트계의 모노머를 들 수 있다.
- [0260] 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 2이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이 적합하고, 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트, 방향 지방족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트 등의 이소시아네이트 모노머, 및 뷰렛체, 누레이트체 및 어덕트체를 예시할 수 있다.
- [0261] 구체적으로 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-트릴렌다이소시아네이트, 2,6-트릴렌다이소시아네이트, 4,4'-톨루이딘다이소시아네이트, 2,4,6-트리아미노다이소시아네이트톨루엔, 1,3,5-트리아미노다이소시아네이트벤젠, 디아니시딘다이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르다이소시아네이트, 4,4',4''-트리페닐메탄트리아미노다이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트류;
- [0262] 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트(별칭:HMDI), 펜타메틸렌다이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이소시아네이트, 1,3-부틸렌다이소시아네이트, 도데카메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트류;
- [0263]  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,3-디메틸벤젠,  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,4-디메틸벤젠,  $\omega, \omega'$ -다이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠, 1,4-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 1,3-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트류;
- [0264] 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트(별칭:IPDI, 이소포론다이소시아네이트), 1,3-시클로펜탄다이소시아네이트, 1,3-시클로헥산다이소시아네이트, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 메틸-2,4-시클로헥산다이소시아네이트, 메틸-2,6-시클로헥산다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 등의 지환족 폴리이소시아네이트류를 들 수 있다.
- [0265] 상기 뷰렛체는, 이소시아네이트 모노머가 자기 축합된 뷰렛 결합을 갖는 자기 축합물을 말한다. 구체적으로는, 예를 들면 헥사메틸렌다이소시아네이트의 뷰렛체 등을 들 수 있다.
- [0266] 상기 누레이트체는, 이소시아네이트 모노머의 3량체를 말하고, 예를 들면, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 3량체 이소포론다이소시아네이트의 3량체 톨릴렌다이소시아네이트의 3량체 등을 들 수 있다.
- [0267] 상기 어덕트체는, 이소시아네이트 모노머와 2관능 이상의 저분자 활성 수소 함유 화합물이 반응한 2관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 말하고, 예를 들면, 트리메틸올프로판과 헥사메틸렌다이소시아네이트를 반응시킨 화합물(트리메틸올프로판과 톨릴렌다이소시아네이트를 반응시킨 화합물, 트리메틸올프로판과 크실렌다이소시아네이트를 반응시킨 화합물, 트리메틸올프로판과 이소포론다이소시아네이트를 반응시킨 화합물, 1,6-헥산디올과 헥사메틸렌다이소시아네이트를 반응시킨 화합물 등을 들 수 있다.

- [0268] 상기 에폭시 화합물은 2이상의 에폭시기를 갖는 화합물이 적합하다. 글리시딜기를 갖는 화합물, 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지 등을 예시할 수 있다.
- [0269] 구체 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 A/비스페놀 F 공중합형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지류;
- [0270] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지류;
- [0271] 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 디글리시딜아닐린, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, 1,3-비스(N,N',N'-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, N,N,N',N'-테트라글리시딜아미노페닐메탄, 트리글리시딜아미노페놀, 비페닐디글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 폴리글리시딜(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트와 이것과 공중합 가능한 비닐 단량체와의 공중합체 등의 글리시딜기를 갖는 화합물류를 들 수 있다.
- [0272] 상기 금속 킬레이트 화합물로서는, 예를 들면 알루미늄, 철, 구리, 아연, 주석, 티탄, 니켈, 안티몬, 마그네슘, 바나듐, 크롬 및 지르코늄 등의 다가 금속과, 아세틸아세톤 또는 아세토초산에틸과의 배위 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 알루미늄에틸아세토아세테이트·디이소프로필레이트, 알루미늄트리스아세틸아세토네이트, 알루미늄비스에틸아세토아세테이트·모노아세틸아세토네이트, 알루미늄알킬아세토아세테이트·디이소프로필레이트를 들 수 있다.
- [0273] 상기 다관능 아크릴레이트계의 모노모로서는, 예를 들면, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아디페이트디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발린산 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산디(메타)아크릴레이트, 디(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 알릴화시클로hex실디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀A 디아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌 등의 2관능형; 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 변성 디펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, ε-카프로락톤 변성 트리스-(2-(메타)아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 등의 3관능형; 디글리세린테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트 등의 4관능형; 프로피온산 변성 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 5관능형; 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 6관능형 등을 들 수 있다.
- [0274] 다관능 아크릴레이트계 모노머 화합물과 블록 공중합체(C)의 메르캅토기를 엔티올 반응시킴으로써 가교시킬 수 있다.
- [0275] 가교제 중에서도, 보존 안정성, 경화성의 관점에서 이소시아네이트 화합물이 보다 바람직하다.
- [0276] 메르캅토기와 가교제 중의 메르캅토기와 반응할 수 있는 관능기의 몰비(SH기/관능기)는, 마이크로상 분리 구조 촉진의 관점에서 0.01~10.0인 것이 바람직하고, 0.5~2.0인 것이 보다 바람직하다.
- [0277] 블록 공중합체(C) 100질량부에 대하여, 예를 들면 가교제는 0.01~50.0질량부 함유시킬 수 있다. 보다 바람직하게는 블록 공중합체(C) 100질량부에 대해 0.1~10.0질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5~1.5질량부이다.
- [0278] 블록 공중합체(C)의 신축성 및 점착성을 보다 효과적으로 끌어내는 관점에서는, 가교제는, 메르캅토기가 존재할 수 있는 중합체 블록(A) 또는 중합체 블록(B)와의 친화성이 높은 쪽이 보다 바람직하다. 예를 들면, 용해도 파라미터 값을 참고로 친화성(상용성)을 선정하는 것이 가능하다.
- [0279] 가교 반응을 촉진시키기 위하여 가교 촉진제를 더해도 된다. 가교 촉진제로서는, 유기 주석계 촉매, 무기 금속 촉매, 무기 주석 화합물, 산계 촉매, 유기 염기계 촉매, 산 무수물계 촉매 등을 예시할 수 있다.
- [0280] 수지 조성물(D1)은, 블록 공중합체(C)와 가교제만으로 이루어지는 조성물로 하고, 예를 들면 핫멜트 점착제로서 사용해도 된다. 또한, 수지 조성물(D1)에 용제를 첨가한 조성물로 하고, 예를 들면 점도를 조정된 점착제로서 사용해도 된다. 또한, 다른 성분을 함유하여 사용해도 된다. 블록 공중합체(C) 이외의 수지의 적합한 예, 용제, 첨가제의 적합한 예는 수지 조성물(D)에 있어서 설명한 화합물을 예시할 수 있다.

- [0281] 블록 공중합체(C)의 함유량은, 수지 조성물(D1)의 고형분 전체에 대해 10.0~99.99질량%의 범위가 바람직하고, 50.0~99.99질량%의 범위가 보다 바람직하고, 90.0~99.99질량%의 범위가 한층 더 바람직하다.
- [0282] [수지 조성물(D2)]
- [0283] 수지 조성물(D2)은, 블록 공중합체(C)와 도전재(E)를 적어도 포함하는 수지 조성물이다. 수지 조성물(D2)은, 그 자체로 도전성을 갖고 있는 양태 외에, 도전성을 갖고 있지 않는 양태도 포함할 수 있다. 예를 들면 액상 또는 페이스트 형상물의 단계에서는 비도전성이지만, 필름, 성형물로 한 단계에서 도전성을 발현하는 양태가 있다.
- [0284] 도전재(E)와 블록 공중합체(C)를 병용한 수지 조성물(D2)을 사용함으로써, 신축성이 우수하고, 또한 도전성이 우수한 부재를 제공할 수 있다. 수지 조성물(D2)의 용도는 한정되지 않지만, 도전성을 부여할 수 있기 때문에, 배선, 전극 등의 신축성 도체, 전자파 쉴드 필름, 열전도성 필름으로서 적합하다.
- [0285] 도전재(E)는, 도전성 미립자 및 도전성 나노 와이어로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 도전재가 사용된다. 도전재의 종류로서는 금속(합금을 포함함), 카본, 도핑된 반도체 재료, 도전성 고분자, 도전성 세라믹스를 예시할 수 있다. 구체적인 예는, 은, 금, 백금, 구리, 팔라듐, 코발트, 니켈, 알루미늄, 아연, 납, 주석 등의 금속, 황동, 청동, 백동, 땀납 등의 합금, 은 코트 구리 분말 등의 2종 이상의 하이브리드 재료, 금속 등에 도금 처리(금 도금 등)를 행한 재료, 카본 입자, 카본 나노 튜브(CNT), 카본 블랙 등, ITO, IZO 등의 도전성 세라믹 필러를 들 수 있다. 도전성 고분자로서는, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, 폴리아닐린을 예시할 수 있다.
- [0286] 신장시의 크랙을 보다 효과적으로 억제하는 관점에서는, 도전재(E)는, 구리 또는 은을 포함하는 재료가 바람직하다. 구리 또는 은을 포함하는 재료를 사용함으로써, 블록 공중합체(C)의 메르캡토기와 결합을 보다 효과적으로 높일 수 있다. 메르캡토기와 결합 및 도전성의 관점에서, 특히 바람직하게는, 은 또는 은 코트 구리 등의 은을 포함하는 재료이다. 도전재(E)는, 1종 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용된다.
- [0287] 상기 도전성 미립자는 입자상의 필러이다. 상기 재료 이외에, 금속 도금된 고분자 입자, 금속 도금된 유리 입자, 금속 피복한 세라믹 입자를 사용해도 좋다. 도전성 미립자의 형상으로서, 구상, 연쇄·구상, 플레이크(인편)상, 수지(텐드라이트)상, 코일상(나선형상, 스파이럴형상 포함함)의 입자를 예시할 수 있다. 수지상이란, 막대 형상의 주가지(主枝)로부터 분기가지가 2차원 또는 3차원 방향으로 연장된 형상을 말한다. 도전성 미립자의 형상은, 도전성 필러끼리의 접촉 용이성의 관점에서 플레이크상 또는/및 연쇄·구상 입자가 바람직하다. 또한, 신장했을 때의 저항 값의 증가를 억제하는 관점에서는 코일형상 입자가 적합하다.
- [0288] 상기 도전성 미립자의 평균 입자 지름 D50은, 예를 들면 0.5~50 $\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다. 도전성 필러끼리의 접촉 용이성의 관점에서는, 1~12 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 필름의 두께를 얇게 하는 관점에서는 1~6 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0289] 상기 도전성 나노와이어는 직경이 나노미터 사이즈이며, 그 형상이 선형인 도전성 구조체이다. 재료로서는, 전술한 도전성 미립자에서 예시한 금속, 반도체, 도전성 고분자, CNT를 예시할 수 있다. 도전성 나노 와이어는, 도전성 나노 와이어끼리가 간극을 형성해서 망의 눈형상으로 함으로써 양호한 전기 전도 경로를 형성하는 것이 가능하다. 또한, 도전성 나노 와이어는, 망의 눈형상으로 함으로써, 망 눈의 틈새에 개구부를 형성하는 것이 가능해져서 광투과율이 높은 도전층으로 하는 것도 가능하다.
- [0290] 상기 도전성 나노 와이어의 직경(굵기) d와 길이 L의 비(종횡비: L/d)는, 바람직하게는 10~100,000이며, 보다 바람직하게는 50~100,000이며, 특히 바람직하게는 100~10,000이다. 종횡비가 큰 도전성 나노 와이어를 사용함으로써, 망 눈 형상으로 도전성 나노 와이어의 네트워크를 구축하는 것이 가능해지고, 소량의 도전성 나노 와이어에 의해 높은 도전성을 발현시킬 수 있다. 또한, 신축성 및 신장성을 향상시키면서, 크랙의 발생을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 상기 직경은, 도전성 나노 와이어의 단면이 타원상인 경우에는 그 장경(長徑)을, 다각형의 경우에는 가장 긴 대각선을 말하는 것으로 한다. 도전성 나노 와이어의 직경 및 길이는, 주사형 전자 현미경 또는 투과형 전자 현미경으로 측정하는 것이 가능하다.
- [0291] 도전성 나노 와이어의 직경은, 바람직하게는 500nm 미만이고, 보다 바람직하게는 200nm 미만이며, 더욱 바람직하게는 10~100nm이다. 도전성 나노 와이어의 길이는, 바람직하게는 2.5 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는 10 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 이며, 특히 바람직하게는 20 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 이다. 이에 의해, 투명 도전층의 도전성을 높일 수 있다.
- [0292] 도전재(E)에는, 한층 더 분산성이나 도전 안정성 향상의 관점에서, 메르캡토기, 아미노기 또는 니트릴기 등의 관능기를 도전재의 표면에 도입하여, 표면 처리를 행해도 된다.
- [0293] 블록 공중합체(C)의 신축성과 도전성을 보다 효과적으로 끌어내는 관점에서는, 도전재(E)는 은이 적합하고, 한층 더 바람직한 형상으로서, 공지의 플레이크상(인편상), 구상, 응집상(구상의 1차 입자가 3차원상으로 응집한

형상) 등을 예로 들 수 있다.

- [0294] 도전재(E)에 사용하는 은의 시판품으로서는, 예를 들면, 후쿠다 금속박분공업사 제품의 실코트(silcoat) AgC-G(응집상), AgC-A(플레이크상), Ag-XF301S(플레이크상) 등이 언급된다.
- [0295] 수지 조성물(D2)의 전체 질량에 대하여, 블록 공중합체(C)의 함유율은 0.01~99질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 1~95질량%인 것이 보다 바람직하고, 5~80질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0296] 도전성의 수지 조성물(D2)의 전체 질량에 대하여, 도전재(E)의 함유율은 1~99.99질량%의 범위에 있는 것이 바람직하고, 5~99질량%인 것이 보다 바람직하고, 20~95질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0297] 수지 조성물(D2)을 필름 형상으로 해서 피착체와 밀착시켜서 사용하는 경우에는, 밀착성, 접착성 혹은 점착성을 높이기 위한 화합물을 함유하고 있어도 된다. 예를 들면, 실란 커플링제, 실릴 화합물, 인산, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0298] 수지 조성물 (D2)는, 가교제를 더 포함할 수 있다. 가교제를 포함함으로써, 응집력을 촉진해서 점착성을 높이고, 그리고 또한 내용제성 및 내열성을 높일 수 있다. 따라서, 수지 조성물(D2)은 도전성 점착재로서도 적합하다. 가교제로서는, 블록 공중합체(C)의 측쇄, 측기 또는 말단에 도입된 메르캡토기 또는 다른 도입된 관능기와 반응할 수 있는 가교제를 적합하게 사용할 수 있다. 블록 공중합체(C)의 메르캡토기와 반응하는 가교제로서, 수지 조성물(D1)에서 예시한 가교제를 예시할 수 있다.
- [0299] 수지 조성물(D2)은, 또한 블록 공중합체(C)의 메르캡토기의 유황 원자와는 별도로 유황 화합물을 포함하고 있어도 된다. 약간의 유황 성분을 함유함으로써, 신축성 기재와의 밀착성이나 유연성 향상 효과를 기대할 수 있다. 유황 화합물로서는, 공지 관용의 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 티오글리콜산을 들 수 있다.
- [0300] 도전성의 수지 조성물(D2)의 블록 공중합체(C) 100질량부에 대하여, 가교제를 포함하는 경우에는, 가교제는 0.01~30질량% 사용하는 것이 바람직하고, 0.1~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.5~2질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0301] 수지 조성물(D2)은, 용제를 첨가하여, 점도를 조정할 수 있다. 또한, 수지 조성물(D2)은 도전성 페이스트나 도전막으로서 이용할 수 있다. 또한, 용도에 따라 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서 첨가제를 더할 수 있다. 용제, 다른 첨가제의 적합한 예는 수지 조성물(D)에 있어서 설명한 화합물을 예시할 수 있다. 수지 조성물(D2)을 이용하여, 후술하는 신축성 도체 등을 형성할 수 있다.
- [0302] 수지 조성물(D2)은, 예를 들면, 박리성 시트 상에 도공·인쇄 등에 의해 도전성 수지 필름을 형성할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 필름이란, 시트, 테이프 등도 포괄하는 것으로 한다.
- [0303] 상기 도전성 수지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라 적절히 설계할 수 있다. 스트레처블 도전재 용도의 경우에는, 예를 들면 1~300 $\mu$ m 정도로 할 수 있다. 수지 조성물(D2)에 가교제를 첨가하고 있는 경우에는, 필요에 따라서 가교 처리를 행할 수 있다. 이들 공정에 의해, 도전성을 갖는 필름이 얻어진다. 또한, 원하는 형상의 성형물을 얻을 수도 있다.
- [0304] 수지 조성물(D2)은, 제조시 또는 제조후에 신축성이 요구되고, 또 얻어지는 제품에 있어서 도전성이 필요해지는 필름, 성형물 등에 특히 적합하게 사용된다. 도전성을 갖는 스트레처블 재료에 특히 적합하다. 특히, 블록 공중합체(C)가 메르캡토기를 갖고 있기 때문에, 금속 필러 등의 도전성 필러를 함유해도 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 가교제를 첨가함으로써 신축성과 강도를 겸비하는 필름이나 구조체를 얻을 수 있다.
- [0305] 헬스 케어 기기, 웨어러블 기기, 그리고 로보틱스 등의 기술 분야 등에 있어서, 고온 고습 등의 가혹한 환경 하에서도 기기의 작동이 요구되지만, 고온 고습 환경 하에서는, 예를 들면, 도전성의 저하를 초래하는 경우가 있어, 특성이 변화하기 쉬워지는 문제가 있다.
- [0306] 본 실시형태의 수지 조성물(D2)에 의하면, 고온 고습 환경하(예를 들면, 85 $^{\circ}$ C, 상대습도 85% $\times$ 10일)를 거친 후에 있어서도 우수한 도전성을 나타낸다. 따라서, 예를 들면 도전성 페이스트나 도전막으로서 적합하다. 또한, 본 실시형태의 수지 조성물(D2)에 의하면, 신축성이 우수하고, 신장시에 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 예를 들면 도전막, 성형물로서 적합하다.
- [0307] [수지 조성물(D3)]
- [0308] 수지 조성물(D3)은, 블록 공중합체(C)와 자성재를 적어도 포함하는 수지 조성물이다. 수지 조성물(D3)은 그 자

체로 자성을 가지는 양태 외에, 자성을 갖지 않는 양태도 포함할 수 있다. 예를 들면 액상 또는 페이스트 형상물의 단계에서는 비자성이지만, 필름, 성형물로 한 단계에서 자성을 발현하는 양태가 있다.

- [0309] 자성재와 블록 공중합체(C)를 병용한 수지 조성물(D3)을 사용함으로써, 신축성이 우수하고, 또한 자성 특성을 갖는 부재를 제공할 수 있다. 수지 조성물(D3)의 용도는 한정되지 않지만, 자성을 부여할 수 있기 때문에, 전자과 차폐 필름, 전자과 섀드 필름으로서 적합하다. 수지 조성물(D3)은, 가교제를 더 포함할 수 있다. 가교제를 포함함으로써, 응집력을 촉진하여 점착성을 높이고, 그리고 또한 내용제성 및 내열성을 높일 수 있다.
- [0310] 자성재는, 자성 미립자 및 자성 나노 와이어로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 자성재가 사용된다. 자성재의 종류로서는 철, 코발트, 니켈 중 적어도 하나의 금속을 포함한다. FeCo 합금, FeNi 합금, CoNi 합금, FeCoNi 합금일 수 있다. 또한, 상기 금속 또는 합금에 다른 원소를 포함한 FeSi 합금, FeSiCr 합금을 포함해도 된다. 또한, 임의의 첨가 원소로서, 혹은 불가피 불순물로서, 예를 들면, Cr, Mo, Mn, Cu, Sn, Zn, Al, P, B, V 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0311] 상기 자성 미립자는, 입자상의 필러이다. 상기 재료 외에, 금속 도금된 고분자 입자, 금속 도금된 유리 입자, 금속 피복된 세라믹 입자를 사용할 수도 있다. 자성 미립자의 형상은, 수지 조성물(D2)의 도전성 미립자의 형상으로 예시한 입자를 들 수 있다. 자성 미립자의 평균 입경 D50의 적합한 범위는, 도전성 미립자와 같다.
- [0312] 상기 자성 나노와이어는 직경이 나노미터 크기이고, 그 형상이 선형인 자성 구조체이다. 자성 나노와이어는, 자성 나노와이어끼리 간극을 형성하여 망 눈형상으로 함으로써 양호한 자기 특성을 발현하는 것이 가능하다. 또한, 자성 나노 와이어는 망 눈 형상으로 함으로써, 망 눈의 간극에 개구부를 형성하는 것이 가능해지기 때문에 광 투과율이 높은 도전층으로 하는 것도 가능하다.
- [0313] 상기 자성 나노 와이어의 직경(굵기) d와 길이 L의 비(중형비:L/d), 및 직경은 도전성 나노 와이어의 적합한 범위와 동일하다.
- [0314] 수지 조성물(D3)의 전체 질량에 대하여, 블록 공중합체(C)의 함유율 및 자성재의 함유율의 적합한 예는, 수지 조성물(D2)의 도전재를 자성재로 바꿔 읽은 범위이다. 또한, 수지 조성물(D3)을 필름 형상으로 해서 피착체와 밀착시켜 사용하는 경우에는, 밀착성, 접착성 혹은 점착성을 높이기 위한 화합물의 예시는, 수지 조성물(D2)과 같다.
- [0315] 수지 조성물(D3)은, 수지 조성물(D2)와 마찬가지로, 가교제를 더 첨가할 수 있다. 가교제를 첨가함으로써, 강도와 신축성의 양립을 보다 효과적으로 도모할 수 있다. 가교제의 도입 부위, 적합한 예, 적합한 함유량은, 수지 조성물(D2)과 마찬가지로이다.
- [0316] 수지 조성물(D3)은, 수지 조성물(D2)에서 예시한 방법에 의해 자성 수지 필름을 형성할 수 있다. 도공 방법의 구체 예도 수지 조성물(D2)과 마찬가지로의 방법을 예시할 수 있다.
- [0317] 상기 자성 수지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라서 적절히 설계할 수 있다. 스트레처블 자성재 용도의 경우에는, 예를 들면 1~300 $\mu$ m 정도로 할 수 있다. 수지 조성물(D3)에 가교제를 첨가하고 있는 경우에는, 필요에 따라서 가교 처리를 행할 수 있다. 이들 공정에 의해, 자성을 갖는 필름이 얻어진다. 또한, 원하는 형상의 성형물을 얻을 수도 있다.
- [0318] 수지 조성물(D3)은, 제조시 또는 제조후에 신축성이 요구되고, 또한 얻어지는 제품에 있어서 자성이 필요해지는 필름, 성형물 등에 특히 적합하게 사용된다. 자성을 갖는 스트레처블 재료에 특히 적합하다. 특히, 블록 공중합체(C)가 메르캡토기를 갖고 있기 때문에, 금속 필러 등의 자성 필러를 함유해도 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 가교제를 첨가함으로써 신축성과 강도를 겸비하는 필름이나 구조체를 얻을 수 있다.
- [0319] [수지 조성물(D4)]
- [0320] 수지 조성물(D4)은, 블록 공중합체(C)와 열전도제를 적어도 포함하는 수지 조성물이다. 수지 조성물(D4)은 그 자체로 열전도성을 갖고 있는 양태 외에 열전도성을 갖고 있지 않는 양태도 포함할 수 있다. 예를 들면 액상 또는 페이스트 형상물의 단계에서는 비열전도성이지만, 필름, 성형물로 한 단계에서 열전도성을 발현하는 양태가 있다.
- [0321] 열전도제와 블록 공중합체(C)를 병용한 수지 조성물(D4)을 사용함으로써, 신축성이 우수하고, 또한 열전도성을 갖는 부재를 제공할 수 있다. 수지 조성물(D4)의 용도는 한정되지 않지만, 열전도성을 부여할 수 있기 때문에, 방열성 필름, 방열성 부재로서 적합하다. 수지 조성물(D4)은, 가교제를 더 포함할 수 있다. 가교제를 포함함으로써,

로써, 응집력을 촉진해서 점착성을 높이고, 더 한층 내용제성 및 내열성을 높일 수 있다.

- [0322] 열전도체는, 열전도성의 관점에서, 열전도율이 10W/m·K 이상인 것이 바람직하고, 15W/m·K 이상인 것이 보다 바람직하고, 20W/m·K 이상인 것이 더 바람직하다. 열전도성 필러로서는, 열전도성 무기계 필러, 열전도성 유기 무기 하이브리드계 필러를 사용할 수 있다.
- [0323] 열전도성 무기계 필러의 구체 예로서는, 알루미늄, 수산화 알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화아연, 베릴리아, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 질화 붕소 등의 금속 산화물이나 금속 질화물; 수화 금속 화합물; 용융 실리카, 결정성 실리카, 비결정성 실리카 등의 실리카계; 탄화 규소, 질화 규소, 탄화 티탄, 다이아몬드, 흑연, 그래핀, 카본 나노 튜브 등의 질화계나 탄소계 필러를 예시할 수 있다. 이들 중에서도 알루미늄, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 질화붕소가 보다 바람직하고, 알루미늄, 질화붕소가 내열성, 열전도성 및 저유전율성의 관점에서 특히 바람직하다. 알루미늄과 질화붕소의 병용도 적합하다. 열전도성 필러는 1종 단독으로 또는 복수종을 병용하여 사용된다.
- [0324] 열전도성 유기 무기 하이브리드계 필러의 구체 예로서는, 상기에 열거한 무기계 필러의 표면을 수지나 분산제로 코팅한 필러를 예시할 수 있다. 열전도성 무기계 필러의 표면을 수지나 분산제로 코팅하는 방법으로서, 공지의 방법을 적용할 수 있다. 이 경우, 열전도성 무기 필러의 열전도 특성을 효과적으로 끌어내기 위해서는, 무기계 필러가 노출되어 있는 것이 바람직하다. 열전도성 무기계 필러의 표면은, 예를 들면 실란계, 티타네이트계 및 알루미늄에이트계 커플링제 등으로 표면 처리를 행할 수 있다. 표면 처리에 의해, 블록 공중합체(C)에 대한 열전도성 필러의 분산성을 높일 수 있다. 또한, 블록 공중합체(C)와 열전도성 필러의 계면 접착 강도를 높일 수도 있다.
- [0325] 실란 커플링제로서는,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시 실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시 실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시 실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시 실란,  $\gamma$ -우레이드프로필트리에톡시 실란 등의 아미노 실란;  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시 실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시 실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시 실란 등의 에폭시 실란; 3-메르캅토프로필트리에톡시 실란 등의 메르캅토 실란; p-스티릴트리에톡시 실란, 비닐트리클로르 실란, 비닐트리스( $\beta$ -메톡시에톡시) 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리에톡시 실란 등의 비닐 실란 등을 예시할 수 있다.
- [0326] 티타네이트 커플링제로서는, 이소프로필트리아이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리(N-아미노에틸·아미노에틸)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 디이소프로필비스(디옥틸포스페이트)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트 등을 예시할 수 있다.
- [0327] 또한, 열전도성 무기계 필러의 표면에 불소계 수지를 피복하는 양태도 적합하다. 열전도성을 양호하게 유지하는 관점에서, 열전도성 무기 필러끼리 접촉하는 부분은 열전도성 무기 필러가 노출되어 있는 것이 바람직하다.
- [0328] 상기 열전도성 입자는, 입자상의 필러이다. 열전도성 입자의 평균 입자 지름 D50의 적합한 범위는, 수지 조성물(D2)에서 예시한 도전성 미립자와 마찬가지로이다. 또한, 밀착성, 접착성 혹은 점착성을 높이기 위한 화합물의 적합한 예로서, 수지 조성물(D2)에서 예시한 화합물을 들 수 있다.
- [0329] 수지 조성물(D4)에는, 추가로 가교제를 첨가할 수 있다. 가교제를 첨가함으로써, 강도와 신축성의 양립을 보다 효과적으로 도모할 수 있다. 가교제의 도입 위치, 바람직한 구체 예, 적합한 함유량에 대해서는 수지 조성물(D2)과 마찬가지로이다.
- [0330] 수지 조성물(D4)은, 수지 조성물(D2)에서 예시한 방법에 의해 열전도성 수지 필름을 형성할 수 있다. 도공 방법의 구체 예도 수지 조성물(D4)과 마찬가지로의 방법을 예시할 수 있다.
- [0331] 상기 열 전도성 수지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라서 적절히 설계할 수 있다. 또한, 원하는 형상의 성형체로 해도 된다. 수지 조성물(D4)에 가교제를 첨가하고 있는 경우에는, 필요에 따라서 가교 처리를 행할 수 있다. 이들 공정에 의해, 열전도성을 갖는 필름 또는 성형물을 얻을 수 있다.
- [0332] 수지 조성물(D4)은, 제조시 또는 제조후에 신축성이 요구되고, 또 얻어지는 제품에 있어서 열전도성이 필요해지는 필름, 성형물 등에 특히 적합하게 사용된다. 특히, 블록 공중합체(C)가 메르캅토기를 가지고 있어서, 필러를 함유해도 크랙의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 가교제를 첨가함으로써 신축성과 강도를 겸비하는 필름이나 구조체를 얻을 수 있다.

- [0333] <점착 필름>
- [0334] 본 실시형태의 점착 필름은, 본 실시 형태에 관한 수지 조성물(D)로 형성된 점착층을 적어도 갖는 점착 필름(F)이다. 점착 필름(F)에 의하면, 메르캅토기를 갖는 블록 공중합체(C)를 함유하기 때문에, 점착성, 신축성이 우수한 점착 필름(F)을 제공할 수 있다.
- [0335] 수지 조성물(D)로서, 요오드 함유율이 0.0001~10,000ppm의 범위에 있는 수지 조성물을 사용할 수 있다. 또한, 수지 조성물(D)로서, 블록 공중합체와 가교할 수 있는 가교제를 함유하는 수지 조성물(D1)을 사용할 수 있다. 그리고 또한, 수지 조성물(D)로서, 도전성 미립자 및 도전성 나노 와이어로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 도전제를 함유하는 수지 조성물(D2)을 사용해도 된다. 또한, 수지 조성물(D3), 수지 조성물(D4)을 사용해도 된다. 또한, 블록 공중합체(C)에, 상기 성분을 임의의 조합으로 적합하게 사용할 수 있다.
- [0336] 수지 조성물(D)이 가교제를 함유하는 경우, 점착층은 블록 공중합체(C)와 가교제에 의해 형성된 가교 구조를 갖는 층이다. 가교 구조를 가짐으로써, 블록 공중합체(C)의 응집력을 촉진시켜서 점착력을 높여서, 내열성 및 내용제성을 높일 수 있다.
- [0337] 점착 필름(F)은, 기재와 점착층이 적층된 적층체로 구성되어 있어도 된다. 또한, 대전 방지층, 보호층 등, 임의의 하나 또는 복수의 층과의 적층체로 해도 된다. 점착층은 1층의 단층 또는 2층 이상의 적층체로 할 수 있다.
- [0338] 상기 기재는, 열가소성 엘라스토머, 플라스틱, 섬유, 부직포, 실리콘 고무, 불소 고무, 니트릴 고무, 아크릴 고무, 스티렌 고무, 스티렌·부타디엔 고무, 클로로필렌 고무, 우레탄 고무, 부틸 고무, 에틸렌 고무, 프로필렌 고무, 에틸렌프로필렌 고무, 에폭시 고무, 부타디엔 고무, 천연 고무 등을 예시할 수 있다. 기재는, 판상, 필름상 등 임의의 부재를 선택할 수 있다. 기재의 형상은, 평면 형상 외에, 곡면형상 또는 복잡한 형상이어도 된다. 기재는 단독 또는 2종 이상의 적층체를 사용할 수 있다. 기재는 신축성이 우수한 재료인 것이 바람직하다.
- [0339] 기관의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 1~500 $\mu\text{m}$ 로 할 수 있다. 또한, 10~100 $\mu\text{m}$ , 20~50 $\mu\text{m}$ 로 해도 된다. 기재 필름의 두께가 상기 범위이면, 필름의 권취성, 가공성의 면에서 우수하다. 한편, 기재 필름이 얇으면 강도가 부족한 경향이 있다. 또한, 기재 필름이 지나치게 두꺼우면 유연성이 나빠서 기재 필름이 피착체의 형상을 따르지 않게 될 우려가 있다.
- [0340] 상기 열가소성 엘라스토머는, 예를 들면 폴리우레탄계, 폴리에스테르계, 폴리올레핀계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리에스테르계, 염화비닐계, 스티렌계 블록 폴리머, 아크릴계 블록 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0341] 상기 플라스틱은, 예를 들면 폴리비닐알코올, 트리아세틸셀룰로오스, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리시클로올레핀, 에틸렌-초산비닐 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리카보네이트, 폴리노르보르넨, 폴리아릴레이트, 폴리아크릴, 폴리페닐렌설파이드, 폴리스티렌, 에폭시 수지, 폴리아미드, 및 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [0342] 점착층의 형성 방법은, 특별히 제한은 없으며, 용제에 의해 점도를 조정한 수지 조성물(D)을 예를 들면 기재 또는 이형 시트에, 예를 들면 마이어 바, 어플리케이터, 브러시, 스프레이, 롤러, 그라비아 코터, 다이 코터, 립 코터, 콤파 코터, 나이프 코터, 리버스 코터, 및 스펀 코터 등을 사용하여 형성할 수 있다. 기재에 도공하는 경우에는, 기재에 대전방지 처리, 플라즈마 처리, 밀착 부여 프라이머 처리, 코로나 처리 등을 시행해도 된다. 도공시에 건조 공정을 행하는 것이 바람직하다. 건조 장치는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면 열풍 건조기, 적외선 히터 및 감압법 등을 들 수 있다. 건조 온도는, 통상 60~160 $^{\circ}\text{C}$  정도이다. 본 실시형태의 점착 필름(F)에 있어서의 점착층의 건조 후의 막 두께는, 5~30 $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0343] 점착층의 가교 반응은, 상기 건조 공정시에 열에 의해 행해도 되고, 별도, 에이징 처리나 열압착을 행해도 좋다. 또한, 활성 광선 조사에 의해 가교를 행해도 된다.
- [0344] 점착층은, 기재의 편면에 형성하는 양태 외에, 양면에 형성할 수도 있다. 점착층 상에는, 피착체에 붙이기 직전까지, 박리성 시트를 적층시켜 두는 것이 바람직하다. 박리성 시트는, 예를 들면, 상질지(上質紙) 등의 종이 또는 플라스틱 필름에 박리제를 코팅해서 이루어지는 공지의 박리지 또는 박리 필름을 사용할 수 있다.
- [0345] 피착체는 특별히 한정되지 않지만, 인체, SUS(스테인리스강), 유리, 플라스틱 필름 등을 들 수 있다. 플라스틱 필름은, 예를 들면 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트가 있다. 또한, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀도 적합하다.
- [0346] 점착 필름(F)은, 인체나 로봇의 가동부나 곡면부로의 추종성이 요구되는 스트레처블이나 웨어러블인 점착재로서

적합하다. 점착 필름(F)의 용도로서는, 점착성 광학 필름, 일반 라벨·셀 등이 있다.

- [0347] 점착 필름이, 전자 디바이스 용도의 경우에는, 대전 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 대전 방지제로서는, 예를 들면 카켄산고사 제조의 PR-IL1 범용 대전방지제(이온성 액체) 등을 예시할 수 있다.
- [0348] 점착 필름(F)에 의하면, 블록 공중합체(C)를 함유하는 수지 조성물(D)로 형성된 점착층을 갖기 때문에, 제조시 또는/및 제품에 있어서 우수한 신축성을 갖는다. 수지 조성물(D)로서 가교제를 더 첨가한 수지 조성물(D1)을 사용함으로써, 점착 필름(F)의 내용제성, 내열성을 높이고, 또한 점착성을 높일 수 있다. 점착 필름(F)은, 신축성을 갖고, 신장시의 크랙 발생을 억제할 수 있으며, 또한 피착체와의 밀착성이 우수하기 때문에, 곡면 형상을 갖는 피착체, 가동부에 대한 점착 필름(F)으로서 특히 적합하다.
- [0349] 또한, 상기에 있어서는, 점착 필름(F)의 점착층으로서 수지 조성물(D)을 이용하는 예를 설명했지만, 블록 공중합체(C) 자체를 점착층으로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0350] <신축성 도체(G)>
- [0351] 본 실시형태의 신축성 도체(G)는 수지 조성물(D2)로 형성되어 이루어진다. 신축성 도체(G)는 도전성 재료이며, 블록 공중합체(C)를 포함하는 수지 조성물(D2)을 사용함으로써, 제조시 또는/및 제품에 있어서 신축성 및 도전성을 겸비한다. 신축성 도체(G)는, 그 자체가 제품이어도 되고, 부재로서 사용해도 된다. 신축성 도체(G)는, 예를 들면 신축성 배선, 신축성 전극으로서 적합하다. 또한, 신축성 도체(G)는 신축성 전자과 설드층, 신축성 방열층 등의 필름으로서 이용할 수 있다. 또한, 원하는 형상의 도전성을 갖는 성형체로서 사용할 수 있다.
- [0352] 신축성 도체(G)는, 지지체 상에 적층해서 적층체로서 사용해도 된다. 지지체는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 열가소성 엘라스토머, 플라스틱, 섬유, 부직포, 실리콘 고무, 불소 고무, 니트릴 고무, 아크릴 고무, 스티렌 고무, 스티렌·부타디엔 고무, 클로로피렌 고무, 우레탄 고무, 부틸 고무, 에틸렌 고무, 프로필렌 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 에폭시 고무, 부타디엔 고무, 천연 고무 등을 예시할 수 있다. 섬유는 신축성 섬유가 적합하다. 신축성 섬유는 텍스타일 생지여도 좋다. 또, 지지체에 오목부를 형성하고, 이 오목부에 신축성 도체를 매설해도 된다. 지지체는, 신축성 도체(G)의 신축성을 살리기 위해서 신축성 재료인 것이 바람직하다.
- [0353] 상기 열가소성 엘라스토머는, 상술한 <점착 필름>에서 예시한 열가소성 엘라스토머를 적합하게 사용할 수 있다. 마찬가지로, 상기 플라스틱은, 상술한 <점착 필름>에서 예시한 플라스틱을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0354] 신축성 도체(G)와 지지체의 접합은, 신축성 도체(G)의 점착성을 이용하여 접합해도 되고, 라미네이트에 의해 접합해도 된다. 또한, 접착층, 간단(易)접착층을 개재하여 접합할 수도 있다.
- [0355] 신축성 도체(G)로서 블록 공중합체(C)에 도전제가 충전되어 있는 수지 조성물(D2)을 사용함으로써, 신축된 경우에도 우수한 도전성을 나타낸다.
- [0356] <전자 디바이스(H)>
- [0357] 본 실시형태의 전자 디바이스(H)는, 신축성 도체(G)를 갖는다. 신축성 도체(G)를 사용함으로써, 도전부에 굴곡성, 가요성, 신축성을 부여할 수 있다. 이 때문에, 도전부에 굴곡성, 가요성 또는/및 신축성이 요구되는 전자 디바이스 전반에 적합하게 사용된다. 예를 들면, 신체나 로봇에 붙이는 센서, 의복에 내장하는 웨어러블 센서, 생체 정보 취득 디바이스에 적합하다.
- [0358] 또한, 전자 분야에 있어서, 플렉시블 디스플레이, 플렉시블 배선판, 유연한 트랜스듀서, 굴곡성이 있는 모바일 기기로의 이용이 적합하다. 또한, 전자기로 구동되는 모터나 액추에이터, 압전 효과를 이용한 스피커, 바이브레이터, 초음파 발생 장치 등에 적용 가능하다.
- [0359] 전자 디바이스(H)에 있어서의 신축성 도체(G)는, 도전성이 요구되는 부재에 제한없이 이용할 수 있다. 예를 들면, 배선, 전극, 도전성 접착제, 비아, 전자과 설드 필름, 열전도성 필름에 사용된다.
- [0360] 전극을 금속층으로 구성하면 도전성은 우수하지만, 신축성이 없기 때문에, 그 이용이 한정되어 있었다. 한편, 도전체로서 신축성 도체(G)를 사용함으로써, 신축성을 현저하게 개선할 수 있다. 그리고 또한, 유연성을 가지고 있으며 인체에도 피트되기 쉽다는 우위점이 있다.
- [0361] 또한, 전자 디바이스(H)에 있어서, 신축성, 굴곡성 또는/및 가요성이 요구되는 점착층, 보호층 등에, 도전체를 포함하지 않는 수지 조성물(D1) 등의 수지 조성물(D)을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0362] [액츄에이터(J)]

- [0363] 본 실시형태의 액츄에이터(J)는 전자 디바이스(H)의 일 양태이며, 신축성 도체(G)를 갖는다. 액츄에이터(J)는, 입력된 에너지를 물리적인 운동으로 변환하는, 기계·전기 회로를 구성하는 기계 요소이다. 액츄에이터(J)의 전극층이나 배선에 신축성 도체(G)가 사용된다. 액츄에이터(J)는, 전압의 인가에 의해 물리적인 운동으로 변환할 수 있으므로, 인체나 로봇에 붙여서 동작 또는 기능을 보조하기에 적합하다. 또한, 터치 패널, 접자 블록 장치 등의 사용자의 입력에 따라서 촉감을 재현할 수 있는 촉각 피드백용 액츄에이터, 인공 근육으로서도 적합하다. 또한, 부저, 펌프, 밸브 등의 음향, 유량의 정밀 컨트롤, 반도체 제조용의 미소(微小) 위치 결정 장치, 발전 시스템 등에 이용할 수도 있다.
- [0364] 액츄에이터(J)의 일례로서, 신축성 수지층을, 신축성 도체(G)로 이루어지는 한쌍의 신축성 전극에 끼워진(협지) 구조를 예시할 수 있다. 한쌍의 신축성 전극에 전압을 인가하면, 쿨롱의 힘에 의해 한쌍의 신축성 전극에 끼워진 신축성 수지층을 변형시킬 수 있다. 신축성 수지층에는 전왜(電歪) 신축 폴리머가 적합하고, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 실리콘 고무를 예시할 수 있다. 신축성 전극으로서 신축성 도체(G)를 사용함으로써, 신축해도 도전성을 유지할 수 있고, 반복의 수축성도 우수하기 때문에, 인공 근육 등에 적합하다.
- [0365] 실시 예
- [0366] 이하에, 본 발명을 실시 예에 의해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 예 중, 「부」라고 있는 것은 「질량부」를, 「%」라고 있는 것은 「질량%」를 의미하는 것으로 한다. 또한, 용제 이외는 불휘발분 환산값이다.
- [0367] [중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 Mw/Mn의 측정]
- [0368] GPC(상품명:GPCV-2000, 니혼워터즈사 제조, 컬럼:TSKgel, α-3000, 이동상:10mM 트리에틸아민/디메틸포름아미드 용액)을 이용하고, 표준 물질로서 폴리스티렌(분자량 427,000, 190,000, 96,400, 37,400, 10,200, 2,630, 440, 92)를 사용해서 검량선을 작성하고, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)을 측정하였다. 이 측정 값으로부터 다분산도(PDI=Mw/Mn)를 산출하였다.
- [0369] [유리 전이 온도의 측정]
- [0370] 유리 전이 온도는, JIS K 7121(2012) 플라스틱의 전이 온도 측정 방법에 준거하여 측정을 행하고, 당해 JIS 9.3 기재의 보외 유리 전이 개시 온도(Tig)에 의해 구해지는 온도에서 유리 전이 온도를 구하였다. 측정에는, 시차 주사 열량계(TA 인스트루먼트사 제조, DSC Q2000)를 사용하였다.
- [0371] 상기 방법에 의해, <중합체 블록(A)><sub>Total</sub>의 Tg, 및 트리블록 구조의 경우에는 중합체 블록(B)의 Tg, 별형 블록 구조의 경우에는 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X의 Tg가 요구된다.
- [0372] [메르캅토기 농도의 측정]
- [0373] 건조 고화한 수지 약 1g을 미리 중량 정밀하게 재고, 그 수지가 용해된 1.2wt%-요오드화칼륨 수용액을 100ml, 톨루엔 400ml, 피리딘 600ml의 혼합액을, 0.05N 요오드의 톨루엔 용액으로 적정(滴定)을 수행하였다. 용액이 황색이 된 시점을 종점으로 해서, 이하의 계산식에 의해 메르캅토기 농도를 구하였다.
- [0374] 메르캅토기 농도(mmol/g)
- [0375] =0.05×(적정량)×(요오드의 톨루엔 용액의 팩터)/샘플 중량(g)
- [0376] 또한, 요오드를 포함하는 블록 공중합체(C)의 메르캅토기 농도를 측정하는 경우에는, 함유되는 요오드량이 0ppm 이 되도록 다시 정제 처리한 블록 공중합체(C)를 이용해서 적정을 실시하여, 메르캅탄 양을 산출하였다.
- [0377] [요오드 함유율의 측정]
- [0378] 각 실시 예·비교 예에서 얻어진 수지 조성물을 메틸에틸케톤에 용해시켜서 수지 조성물의 농도가 2.5질량%인 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 형광 X선 분석 장치(필립스사 제조, 품번: PW2404)로 측정하고, 각 실시 예·비교 예에서 얻어진 블록 공중합체(C)의 질량에 대한 요오드 함유율(질량 ppm)을 구하였다.
- [0379] 또한, 형광 X선 분석 장치에 의해 요오드가 검출되지 않은 샘플은, ICP-MS(유도결합플라즈마질량분석)장치(애질런트·테크놀로지스 제조, Agilent 7900)로 측정하여, 블록 공중합체(C)의 질량에 대한 요오드 함유율(질량ppm)을 구하였다.
- [0380] 또한, ICP-MS 장치에 의해 요오드가 검출되지 않은 샘플은, ICP-MS/MS장치(애질런트·테크놀로지스 제조,

Agilent 8900 ICP-QQQ를 MS/MS모드로 사용)로 측정하고, 블록 공중합체(C)의 질량에 대한 요오드 함유율(ppm)을 구하였다. ICP-MS, ICP-MS/MS의 측정 조건으로서는, 블록 공중합체(C) 약 0.25g을 정칭(精稱)하고, 마이크로웨이브 습식 분해 장치를 이용한 산분해법에 의해 처리 후, 증류수로 50mL 정용(定溶)으로 하여 ICP 측정을 행하였다.

- [0381] 블록 공중합체의 원료의 약칭은 이하와 같다.
- [0382] (단량체)
- [0383] MMA: 메틸메타크릴레이트(스미토모카가쿠사 제조)
- [0384] BMA: 부틸메타크릴레이트(미츠비시케미컬사 제조)
- [0385] SHMA: 2-메르캅토에틸메타크릴레이트(합성 5)
- [0386] AMA: 알릴메타크릴레이트(도쿄카세이코교사 제조)
- [0387] AMA의 변성체: 알릴메타크릴레이트를 1,2-에탄디티올로 변환한 변성체
- [0388] HEMA: 메타크릴산 2-히드록시에틸(니혼쇼쿠바이사 제조)
- [0389] BA: 부틸아크릴레이트(니혼쇼쿠바이사 제조)
- [0390] MA: 메틸아크릴레이트(니혼쇼쿠바이사 제조)
- [0391] St: 스티렌(쥬오카세이힌사 제조)
- [0392] 2EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트(니혼쇼쿠바이사 제조)
- [0393] SHA: 2-메르캅토에틸아크릴레이트(합성6)
- [0394] AA : 알릴아크릴레이트(도쿄카세이코교사 제조)
- [0395] AA의 변성체: 알릴아크릴레이트를 1,2-에탄디티올로 변환한 변성체
- [0396] 2-MTA: 메톡시에틸아크릴레이트(오사카 유기가가쿠교교사 제조)
- [0397] LMA: 라우릴메타크릴레이트(미츠비시케미컬사 제조)
- [0398] (중합개시제)
- [0399] 합성1: 에틸-2-메틸-2-n-부틸테라닐-프로피오네이트(TERP 중합개시제)
- [0400] 합성2: 4분기 유기 요오드계 리빙라디칼 중합개시제
- [0401] 합성3: 5분기 유기 요오드계 리빙라디칼 중합개시제
- [0402] 합성4: 6분기 유기 요오드계 리빙라디칼 중합 개시제
- [0403] CP-I: 2-요오드-2-메틸프로피오니트릴(도쿄카세이코교사 제조)
- [0404] BM1448: 4-시아노-4-[(도데실설펜타닐티오카르보닐)설펜타닐]펜탄산메틸(BORON MOLECULAR사 제조)
- [0405] EMA-II: 에틸렌비스(2-요오드이소부틸레이트)(코도시겐사 제조)
- [0406] PhE-II: 에틸렌비스(2-요오드-2-페닐아세테이트)(코도시겐사 제조)
- [0407] EMA-III: 글리세롤트리스(2-요오드이소부틸레이트)(코도시겐사 제조)
- [0408] 3f-BiB: 1,1,1-Tris(2-bromoisobutyryloxymethyl)ethane(Aldrich사 제조, No.723185)
- [0409] 4f-BiB: Pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate)(Aldrich사 제조, No.723193)
- [0410] 6f-BiB: Dipentaerythritol hexakis(2-bromoisobutyrate)(Aldrich사 제조, No.723207)
- [0411] AIBN: 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(와코순야쿠사 제조)
- [0412] V65: 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(와코순야쿠사 제조)
- [0413] (커플링제)

- [0414] 2C-(a)(2관능 이소시아네이트(a)): 헥사메틸렌다이소시아네이트(도소사 제조)
- [0415] 3C-(b)(3관능 이소시아네이트(b)): TDI-TMP 어덕트체(니혼폴리우레탄 코교사 제조)
- [0416] 4C-(c)(4관능 이소시아네이트(c)): 합성 7
- [0417] 6C-(d)(6관능 이소시아네이트(d)): 합성 8
- [0418] (TERP 중합 개시제의 합성)
- [0419] 합성 1: (에틸-2-메틸-2-n-부틸테라닐-프로피오네이트)
- [0420] 국제공개 2007/119884호에 개시된 방법대로 합성하였다. 구체적으로는, 금속 텔루르[Aldrich제조, 상품명: Tellurium(-40mesh)] 6.38g(50mmol)을 THF 50mL에 현탁시키고, 이것에 n-부틸리튬(Aldrich 제조, 1.6M 헥산 용액) 34.4mL(55mmol)를 실온에서 천천히 적하하였다(10분). 이 반응 용액을 금속 텔루르가 완전히 사라질 때까지 교반하였다(20분). 이 반응 용액에, 에틸-2-브로모-이소부틸레이트 10.7g(55mmol)을 실온에서 첨가하고, 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 감압하에서 용매를 농축하고, 이어서 감압 증류해서 황색 오일 형상물 7.67g(수율 46.5%)의 합성 1의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.
- [0421] 합성 2: 4분기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제
- [0422] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 200mL 플라스크에, 4f-BiB:Pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate)(Aldrich사 제조, No.723193) 5.19g(7.1mmol), 요오드화나트륨(와코순야쿠사 제조) 5.09g(34mmol)을 아세트니트릴 20mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 80°C에서 8시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 감압하에서 용매를 농축하여, 백색 고체물 4.98g(수율 87.2%)의 합성 2의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.
- [0423] 합성 3: 5분기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제
- [0424] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 500mL 플라스크에, 2-브로모이소부틸브로마이드(도쿄카세이코교사 제조) 50.0g(0.22mol)과 α-D-글루코스(Aldrich사 제조) 5.0g(0.028mol), 피리딘 50mL를 클로로포름 100mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 60°C에서 12시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 감압하에서 용매를 농축하여, 백색 고체물 2.25g(수율 30.0%)의 중간체 화합물을 얻었다. 이어서, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 100mL 플라스크에, 중간체 화합물 0.50g(0.54mmol) 요오드화나트륨 0.5g(3.3mmol)을 아세트니트릴 50mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 80°C에서 12시간 동안 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 감압하에서 용매를 농축하여, 백색 고체물 0.38g(수율 79.2%)의 합성 3의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.
- [0425] 합성 4: 6분기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제
- [0426] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 200mL 플라스크에, 6f-BiB:Dipentaerythritol hexakis(2-bromoisobutyrate)(Aldrich사 제조, No.723207) 8.15g(7.1mmol), 요오드화나트륨(와코순야쿠사 제조) 5.09g(34mmol)을 아세트니트릴 20mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 80°C에서 8시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 감압하에서 용매를 농축하여, 백색 고체물 7.98g(수율 84.2%)의 합성 4의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.
- [0427] 합성 5: 메르캅토기를 갖는 메타크릴레이트계 모노머(CAS: 44836-12-6)
- [0428] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 200mL 플라스크에, 2-메르캅토에탄올(도쿄카세이코교사 제조) 7.81g(100mmol), 메타크릴로일클로라이드(도쿄카세이코교사 제조) 11.8g(110mmol), 트리에틸아민 5mL를 클로로포름 100mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 실온에서 6시간 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 그리고 또 컬럼정제로 목적물만 단리 정제함으로써, 0.78g(수율 13.2%)의 합성 5의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.
- [0429] 합성 6: 메르캅토기를 갖는 아크릴레이트계 모노머(CAS: 122366-42-1)
- [0430] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 200mL 플라스크에, 2-메르캅토에탄올(도쿄카세이코교사 제조) 7.81g(100mmol), 아크릴로일클로라이드(도쿄카세이코교사 제조) 10.5g(110mmol), 트리에틸아민 5mL를 클로로포

를 100mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 실온에서 6시간 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하고, 컬럼 정제로 목적물만을 더 단리 정제함으로써, 0.72g(수율 14.2%)의 합성 6의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.

[0431] 합성 7: 4관능 이소시아네이트(c)

[0432] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 100mL 플라스크에, L-1,2,3,4-부탄테트라올(도쿄카세이코교사 제조) 12.2g(100mmol), 트릴렌-2,4-디이소시아네이트(도쿄 카세이코교사 제조) 76.6g(440mmol)을 넣고, 질소 치환 후, 100℃에서 3시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하여, 목적물을 80.1g(수율 87.2%)의 합성 7의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.

[0433] 합성 8: 6 관능 이소시아네이트(d)

[0434] 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 500mL 플라스크에, 디펜타에리스리톨(도쿄카세이코교사 제조) 25.4g(100mmol), 트릴렌-2,4-디이소시아네이트(도쿄카세이코교사 제조) 114.9g(660mmol)을 톨루엔 100mL에 용해시키고, 질소 치환 후, 60℃에서 3시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 여과 생성하여, 목적물을 100.7g(수율 70.2%)의 합성 8의 화합물을 얻었다. 또한, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 목적물의 생성을 확인하였다.

[0435] [블록 공중합체(C) 중의 (소수성)에틸렌성 불포화 단량체의 함유율(%)]

[0436] 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)을 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체의 합계 투입량에 대한, 소수성의 에틸렌성 불포화 단량체의 함유율을 구하였다.

[0437] [중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)에 대한 중합체 블록(A)의 함유율(질량%)]

[0438] 블록 공중합체(C) 중의 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)에 대하여, 중합체 블록(A)의 함유율을 산출했다. 구체적으로는, 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)을 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체의 합계 투입량에 대한, 중합체 블록(A)의 함유율을 구했다.

[0439] (실시예 R1): 커플링화 반응에 의한 블록 공중합체(C)의 합성

[0440] RAFT법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, BM1448(RAFT제) 3.5g, AIBN 0.02g, MMA 16.8g, AMA 2.0g, St 1.6g을 메틸에틸케톤 용매 200g 중에서, 75℃의 환경하, 8시간 반응시킴으로써 알케닐기를 갖는 중합체 블록(A)을 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 MMA, AMA, St의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다.

[0441] 이어서, AIBN 0.03g, BA 120.0g, BMA 24.0g, 2EHA 16.0g, 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 75℃에서 20시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 2단계 모노머 BA, BMA, 2EHA의 전화율은 모두 100%였다.

[0442] 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정, 및 건조에 의해 중합체 블록(B)을 포함하는 A-B 디블록 폴리머를 얻었다. 그리고 또한, 이와 같이 해서 얻어진 디블록체 70.0g을 톨루엔 300g에 용해시키고, 처리제로서 모노에틸아민 18g을 첨가하고, 30℃에서 18시간 교반하였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석에 의해, 중합체 블록(B)의 말단의 티오카르보닐티오기가 정량적으로 메르캅토기로 변환되어 있는 것을 확인하였다.

[0443] 이어서, 메르캅토기를 말단에 갖는 A-B 디블록 폴리머 100g에 대해, 탈수 톨루엔 200g, 커플링제로서 2관능 이소시아네이트(a) 0.24g, 및 촉매로서 디부틸주석비스이소옥틸티오글리콜레이트 0.01g을 첨가하고, 80℃에서 10시간 반응시킴으로써 커플링 반응을 행하였다. 그 후, 톨루엔을 증류 제거하고, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석으로부터, 주쇄 중에 티오우레탄 결합인 커플링제 잔기 X를 갖는 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 폴리머를 얻었다.

[0444] 그리고 또한, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 1,000mL 플라스크를 새롭게 준비하고, 얻어진 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 폴리머 100g, 1,2-에탄디티올을 3.2g, V65를 0.03g, 디그라임 용매 200g을 플라스크에 첨가하고, 60℃의 환경하, 12시간 반응시키는 방법에 의해 엔티올 반응을 행하고, AMA로부터 유래하는 구조 단위의 알케닐기의 일부에 메르캅토기를 도입함으로써, 2분기 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는 [A-

$B]_2X$ 의 별형 블록 폴리머를 얻었다.

- [0445] 얻어진 블록 공중합체(C)의 투입비로부터 산정되는 단량체 유닛의 구조 단위의 함유 비율, Mn, 다분산도, 메르캅토기 함유량, 요오드 함유량 등의 물성값 및 중합체 블록(A), 중합체 블록(B)의 Tg를 표 1, 2에 나타낸다(하기 실시 예도 마찬가지로 한다).
- [0446] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1H$ -NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0447]  $^1H$ -NMR(400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.50, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0448] (실시예 R2)
- [0449] RCMP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, CP-I 0.47g, 요오드 0.001g, 테트라부틸암모늄 아이오다이드 15.0g, MMA 21.6g, AMA 1.38g을 톨루엔 용매 200g 중에서, 70℃에서 8시간 반응시킴으로써 알케닐기를 갖는 중합체 블록(A)을 얻었다.  $^1H$ -NMR로부터 산출한 MMA, AMA의 전화율은 모두 100%였다.
- [0450] 이어서, BA 154.0g을 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 110℃에서 16시간 반응시켰다.  $^1H$ -NMR로부터 산출한 2 단체 모노머 BA의 전화율은 100%였다.
- [0451] 그 후, 실온까지 냉각하고, 알루미늄 분말(Aldrich사 제조)을 첨가, 1시간 교반한 후, 여과, 세정, 및 건조에 의해 중합체 블록(B)의 말단에 요오드를 갖는, A-B디블록 폴리머를 얻었다.
- [0452] 얻어진 디블록 폴리머 100.0g에 2-아미노에탄올 5.0g, 디그라임 150.0g을 첨가하고, 110℃에서 8시간 반응시켜, 실온까지 냉각한 후, 여과, 세정, 및 건조한 후,  $^1H$ -NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해, 중합체 블록(B)의 말단에 수산기를 갖는 A-B 디블록 폴리머를 얻었다.
- [0453] 이어서, 실시예 R1과 마찬가지로의 방법에 의해 커플링 반응을 행하여, 커플링제 잔기 X를 갖는  $[A-B]_2X$ 의 별형 블록 폴리머를 합성한 후, 1,2-에탄디티올을 6.2g 사용한 것 이외는 실시예 R1과 마찬가지로의 방법에 의해 엔티올 반응을 행하고, AMA로부터 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 메르캅토기를 도입함으로써, 표 1, 2에 나타내는 바와 같은 2분기 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1H$ -NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0454] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1H$ -NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0455]  $^1H$ -NMR(400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 5.92, 5.31, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0456] (실시예 R3)
- [0457] 커플링제로서 3관능 이소시아네이트(b)를 사용한 것 이외에는, 실시예 R2와 마찬가지로 RCMP법에 의해, 표 1, 2에 나타내는 바와 같은 3분기 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1H$ -NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0458] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1H$ -NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0459]  $^1H$ -NMR(400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 5.93, 5.40, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0460] (실시예 R4)
- [0461] 커플링제로서 4관능 이소시아네이트(c)를 사용한 것 이외에는, 실시예 R1과 마찬가지로 RAFT법에 의해, 표 1, 2에 나타내는 바와 같은 4분기 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1H$ -NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

- [0462] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0463]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 5.93-5.92, 5.40, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (모두 시그널은 브로드).
- [0464] (실시 예 R5)
- [0465] 커플링제로서 6관능 이소시아네이트(d)를 사용한 것 이외에는, 실시 예 R2와 마찬가지로 RCMP법에 의해, 표 1, 2에 나타내는 바와 같은 6분기 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1\text{H-NMR}$  분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0466] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0467]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 5.93-5.92, 5.40, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0468] (비교 예 R1, R2)
- [0469] 비교 예로서, 메르캅토기를 도입하지 않는 블록 공중합체를 합성하였다. 구체적으로는, 비교 예 R1은 실시 예 R1과 마찬가지로 RAFT법에 의해, 비교 예 R2는 실시 예 R2와 마찬가지로 RCMP법에 의해, 표 1, 2에 나타내는 바와 같은 비교 예에 관련한 블록 공중합체를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1\text{H-NMR}$  분석에 의해 목적물을 확인했다.
- [0470] 비교 예 R1에서 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0471]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0472] 비교 예 R2에서 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0473]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드)

[0474]

[표 1]

표 1		제 조 예									
		실시예R1	실시예R2	실시예R3	실시예R4	실시예R5	비교예R1	비교예R2			
		C1	C2	C3	C4	C5	J1	J2			
A-B 디블록 폴리머의 합성 방법		RAFT	RMCP	RMCP	RAFT	RMCP	RAFT	RMCP			
중합개시제		BM1448	CP-I	CP-I	BM1448	CP-I	BM1448	CP-I			
말단 관능기의 종류		SH기	OH기	OH기	SH기	OH기	SH기	OH기			
[A-B]qx의 경우의 q의 수		2C-(a)	2C-(a)	3C-(b)	4C-(c)	6C-(d)	2C-(a)	6C-(d)			
단량체 (질량%)		2	2	3	4	6	2	6			
중합체 블록 (A)		메타크릴산	82%	94%	100%	80%	80%	90%			
		에스테르 유래	0%	0%	0%	0%	0%	5%	7%		
		MA	2%	2%	0%	5%	5%	0%	0%		
		AA를 1,2-Ethanedithiol 변성	8%	4%	0%	2%	5%	0%	0%		
		MA	0%	0%	0%	13%	0%	2%	3%		
기타		8%	0%	0%	0%	0%	13%	0%			
중합체 블록 (B)		< 중합체 블록(A) > T <sub>100%</sub> 의 Tg (°C)									
		투인물 (질량%)	99	101	105	84	99	96	94		
		메타크릴산에스테르 유래	92%	100%	100%	87%	100%	85%	97%		
		메틸메타크릴레이트 유래	82%	94%	100%	80%	90%	80%	90%		
		MA	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%		
중합체 블록 (B)		< 중합체 블록(B) [X] >의 Tg (°C)									
		투인물 (질량%)	-38	-45	-44	-41	-43	-36	-43		
		AA를 1,2-Ethanedithiol 변성	85%	100%	100%	94%	100%	85%	90%		
		아크릴산에스테르 유래	75%	100%	96%	90%	90%	75%	90%		
		부틸아크릴레이트 유래	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		

[0475]

[0476]

[표 2]

표2	실시예R1		실시예R2		실시예R3		실시예R4		실시예R5		비교예R1		비교예R2	
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	J 1	J 2		
블록 공중합체(C)의 특성														
Mn	67,000	220,000	110,000	328,000	450,000	59,000	198,000							
Mw / Mn	1.2	1.5	1.3	2.3	2.5	1.3	2.2							
(소수성)에틸렌성 블포화 단량체의 질량%	98%	99%	100%	98%	96%	100%	100%							
중합체 블록(A)의 함유율(질량%)	20%	23%	15%	40%	32%	23%	38%							
메르캅토기의 도입														
메르캅토기의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음							
도입방법	티올엔 반응	티올엔 반응	티올엔 반응	티올엔 반응	티올엔 반응	-	-							
도입위치	A	A	B	A + B	A + B	-	-							
주쇄 or 말단	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	-	-							
티올기 농도 (mmol/g)	0.073	0.042	0.021	0.094	0.172	-	-							
요오드 함량 (ppm)	-	10	100	-	2,000	-	800							

[0477]

[0478]

[0479]

(실시 예 R6)

TERP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 아르곤 치환된 글로브 박스 내에서, 합성 1에서 제조한 에틸-2-메틸-2-n-부틸테라닐-프로피오네이트 0.25g, AIBN 0.01g, MMA 25.7g 및 SHMA 1.4g을, 메틸에틸 케톤 용매 200g 중에서 50℃에서 6시간 반응시켜서 프리폴리머를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 MMA, SHMA의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다. 이어서, BA 146.0g을 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 50℃에서 40시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR에서 산출한 2단계 모노머 BA의 전화율은 99.5% 이상이었다. 그리고 또한, MMA 25.7g 및 SHMA 1.4g을 프리폴리머 용액의 전량에 첨가하고 50℃에서 6시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 3단계 모노머 MMA, SHMA의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정 및 건조에 의해 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 개시제 잔기 X가 연쇄 말단에 있는 A-B-A 트리블록 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다. 실시 예 R6에 관련한 블록 공중합체(C)의 물성 값을 표 3, 표 4에 나타낸다(이하의 실시 예, 비교 예에 대해서도 마찬가지로 한다).

- [0480] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0481]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드)
- [0482] (실시 예 R7)
- [0483] RAFT법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, BM1448(RAFT제) 2.1g, AIBN 0.02g, MMA 44.6g 및 SHMA 0.5g을 메틸에틸케톤 용매 200g 중에서, 75°C의 환경하, 6시간 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$ 에서 산출한 MMA, SHMA의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다. 이어서, AIBN 0.03g, 2EHA 107.8g 및 SHA 2.2g을, 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 75°C에서 10시간 반응시켰다.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 산출한 2단계 모노머 2EHA, SHA의 전화율은 모두 100%였다. 그리고 또한, AIBN 0.02g, MMA 44.6g 및 SHMA 0.5g을, 프리폴리머 용액 전량에 첨가하여 75°C에서 7시간 반응시켰다.  $^1\text{H-NMR}$ 에서 산출한 3단계 모노머 MMA, SHMA의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정 및 건조에 의해 중합체 블록(A)과 중합체 블록(B)의 양쪽의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 개시제 잔기 X가 연속 배열에 있는 A-B-A 트리블록 구조의 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1\text{H-NMR}$  분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0484] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0485]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드)
- [0486] (실시 예 R8)
- [0487] ATRP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, 브롬화구리(I) 1.0g과 3f-BiB:1,1,1-Tris(2-bromoisobutyryloxymethyl)ethane(Aldrich사 제조, No.723185) 3.6g, N,N,N',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 1.2g, BA 146.0g 및 2EHA 7.8g을, 메틸에틸케톤 용매 200g 중, 85°C에서 8시간 반응시켜서 프리폴리머를 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 산출한 BA, 2EHA의 전화율은 모두 100%였다. 이어서, MMA 22.8g 및 SHMA 0.4g을 프리폴리머 용액 전량에 더하고, 85°C에서 10시간 동안 반응시켰다.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 산출한 2단계 모노머 MMA, SHMA의 전화율은 모두 100%였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정 및 건조에 의해 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 3분기의  $[\text{A-B}]_3\text{X}$ 의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의  $^1\text{H-NMR}$  분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0488] 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0489]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0490] (실시 예 R9) ATRP/티올-엔 반응
- [0491] ATRP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, 브롬화구리(I) 1.4g과 4f-BiB:Pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate)(Aldrich사 제조, No.723193) 2.0g, N,N,N',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 1.0g, BA 129.6g 및 LMA 32.4g을, 메틸에틸케톤 용매 200g 중, 85°C에서 20시간 반응시켜서 프리폴리머를 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 산출한 BA, LMA의 전화율은 모두 100%였다. 이어서, MMA 30.4g, AMA 3.8g을 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 85°C에서 20시간 반응시켰다.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 산출한 2단계 모노머 MMA, AMA의 전화율은 모두 99.5% 이상이었다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정 및 건조에 의해 알케닐기를 갖는 중합체 블록(A)을 포함하는  $[\text{A-B}]_4\text{X}$ 의 별형 블록 폴리머를 얻었다. 이어서, 1,2-에탄디티올을 2.26g 사용한 것 이외에는 실시 예 R1과 동일한 방법에 의해 엔티올 반응을 행하고, AMA로부터 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 티올기를 도입하고, 4분기의  $[\text{A-B}]_4\text{X}$ 의 별형 블록 구조를 갖는 블

록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

- [0492] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0493] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.97, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (모두 시그널은 브로드).
- [0494] (실시 예 R10) RCMP/모노머 공중합
- [0495] RCMP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, PhE-II 0.91g, 요오드 0.02g, 테트라부틸암모늄 아이오다이드 16.8g 및 BA 146.0g을 톨루엔 용매 200g 중에서, 110℃에서 20시간 반응시켜 프리폴리머를 얻었다. 이어서, MMA 51.4g 및 SHMA 3.8g을 프리폴리머 용액 전량에 더하고, 110℃에서 6시간 동안 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과, 세정 및 건조에 의해 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0496] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0497] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0498] (실시 예 R11)
- [0499] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 표 3에 나타내는 조건으로 중합하고, 중합체 블록(B)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0500] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0501] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.27, 4.21, 4.03, 3.85, 3.65, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (모두 시그널은 브로드).
- [0502] (실시 예 R12) RCMP/티올-엔 반응
- [0503] RCMP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, EMA-III 0.24g, 요오드 0.03g, 테트라부틸암모늄 아이오다이드 13.8g, BA 108.0g, AA 12.0g을 톨루엔 용매 200g 중에서, 110℃에서 24시간 반응시켜 프리폴리머를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 BA, AA의 전화율은 모두 100%였다. 이어서, MMA 64.0g, AMA 8.0g, St 8.0g을 프리폴리머 용액 전량에 더하여, 110℃에서 16시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 2단계 모노머 MMA, AMA, St의 전화율은 모두 100%였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 알루미늄 분말(Aldrich사 제조)을 첨가, 1시간 교반한 후, 여과, 세정 및 건조에 의해 알케닐기를 갖는 중합체 블록(A)을 포함하는 [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 폴리머를 얻었다. 이어서, 1,2-에탄디티올 3.2g을 사용한 것 이외에는 실시 예 R1과 마찬가지로의 방법에 의해 엔티올 반응을 행하고, AMA로부터 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 티올기를 도입하고, 3분기의 [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0504] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0505] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (모두 시그널은 브로드).
- [0506] (실시 예 R13) RCMP/티올-엔 반응

- [0507] RCMP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, EMA-II 0.54g, 요오드 0.01g, 테트라부틸암모늄 아이오다이드 9.2g, BA 160.0g을 톨루엔 용매 200g 중에서, 110℃에서 20시간 반응시켜 프리폴리머를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 BA의 전화율은 100%였다. 이어서, MMA 30.0g, AMA 10.0g을 프리폴리머 용액 전량에 더하고, 110℃에서 16시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 2단계 모노머 MMA, AMA의 전화율은 모두 100%였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 알루미늄 분말(Aldrich사 제조)을 첨가, 1시간 교반한 후, 여과, 세정, 및 건조에 의해 알케닐기를 갖는 중합체 블록(A)을 포함하는 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 폴리머를 얻었다. 이어서, 1,2-에탄디올을 1.2g 사용한 것 이외에는 실시 예 R1과 마찬가지로 방법에 의해 엔티올 반응을 행하고, AMA로부터 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 티올기를 도입하고, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0508] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0509] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 5.92, 5.31, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0510] (실시 예 R14) RCMP/말단 변환
- [0511] RCMP법에 의해 블록 공중합체(C)를 합성하였다. 구체적으로는, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 2,000mL 플라스크에, EMA-III 0.84g, 요오드 0.005g, 테트라부틸암모늄 아이오다이드 9.7g, BA 150.0g을 톨루엔 용매 200g 중에서, 110℃에서 24시간 반응시켜 프리폴리머를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 BA의 전화율은 100%였다. 이어서, MMA 50.0g을 프리폴리머 용액 전량에 첨가하고, 110℃에서 16시간 반응시켰다. <sup>1</sup>H-NMR로부터 산출한 2단계 모노머 MMA의 전화율도 100%였다. 그 후, 실온까지 냉각한 후, 여과, 세정, 및 건조에 의해 중합체 블록(A)의 말단에 요오드를 갖는, 3분기의 [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 구조의 전구체 폴리머를 얻었다.
- [0512] 그리고 또한, 얻어진 전구체 폴리머 100.0g에 시스테아민 7.2g, 디그라임 150.0g을 첨가하고, 110℃에서 8시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 알루미늄 분말(Aldrich사 제조)을 첨가, 1시간 교반한 후, 여과, 세정 및 건조에 의해 중합체 블록(A)의 말단에 메르캅토기를 갖는, 3분기의 [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0513] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0514] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.03(BA유래), 3.60(MMA유래), 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0515] (실시 예 R15)
- [0516] 실시 예 R14와 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 EMA-II를 사용하고, 실시 예 R3에 나타내는 조건으로 중합하여, 중합체 블록(A)의 말단에 메르캅토기를 갖는, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0517] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0518] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0519] (실시 예 R16)
- [0520] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제에 합성 2를 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 3에 나타내는 조건으로 중합하고, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 4분기의 [A-B]<sub>4</sub>X의 별형 블록

구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

[0521] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

[0522] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널을 브로드).

[0523] (실시 예 R17)

[0524] 실시 예 R13과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 합성 4로 얻어진 화합물을 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 3에 나타내는 조건으로 중합하고, AMA에 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 메르캅토기를 도입한, 6분기의 [A-B]<sub>6</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

[0525] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

[0526] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).

[0527] (실시 예 R18)

[0528] 실시 예 R13과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 EMA-II를 사용하고, AMA에 유래하는 구조 단위의 알케닐기에 메르캅토기를 도입하고, 단량체의 투입비 등을 표 3에 나타내는 조건으로 중합하여, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

[0529] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

[0530] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).

[0531] (실시 예 R19)

[0532] 실시 예 R14와 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 EMA-III를 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 3에 나타내는 조건으로 중합하고, 중합체 블록(A)의 말단에 메르캅토기를 갖는, 3분기의 [A-B]<sub>3</sub>X 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

[0533] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

[0534] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.27, 4.21, 4.03, 3.85, 3.65, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 신호는 브로드).

[0535] (실시 예 R20)

[0536] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 합성 3에서 얻은 화합물을 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 3에 나타내는 조건으로 중합하고, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 5분기의 [A-B]<sub>5</sub>X 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.

[0537] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

[0538] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.27, 4.21, 4.03, 3.97, 3.85, 3.65,

3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널을 브로드).

- [0539] (실시 예 R21)
- [0540] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 합성 4로 얻은 화합물을 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 5에 나타내는 조건으로 중합하여, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 6분기의 [A-B]<sub>6</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중 합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0541] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0542] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0543] (실시 예 R22)
- [0544] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 EMA-II를 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 5에 나타내는 조건으로 중합하여, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 2분기의 [A-B]<sub>2</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0545] 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0546] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (모두 시그널은 브로드).
- [0547] (실시 예 R23)
- [0548] 실시 예 R10과 마찬가지로 RCMP법에 의해, 다분기 중합 개시제로서 EMA-III를 사용하고, 단량체의 투입비 등을 표 5에 나타내는 조건으로 중합하고, 중합체 블록(A)의 주쇄 중에 메르캅토기를 갖는, 3분기의 [A-B]<sub>3</sub>X의 별형 블록 구조를 갖는 블록 공중합체(C)를 얻었다. 또한, 얻어진 중합체의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 IR 분석, 메르캅탄 적정 분석, MALDI-TOFMS 분석에 의해 목적물을 확인하였다.
- [0549] 합성한 블록 공중 합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0550] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0551] (비교 예 R3~R11)
- [0552] 비교 예 R3은 RAFT법에 의해, 비교 예 R4~R6, R9~R11은 RCMP법에 의해, 비교 예 R7은 TERP법, 비교예 R8은 ATRP법에 의해 상기 실시 예 R6~R24의 대응하는 방법에 따라서, 표 5, 6에 나타내는 단량체 유래의 구조 단위를 갖는 블록 공중합체를 얻었다.
- [0553] 비교 예 R3으로 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0554] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0555] 비교 예 R4로 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0556] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 중클로로포름 용매) δ ppm: 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0557] 비교 예 R5로 합성한 블록 공중합체(C)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.

- [0558]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0559] 비교 예 R6로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0560]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0561] 비교 예 R7로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0562]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0563] 비교 예 R8로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0564]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0565] 비교 예 R9로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0566]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0567] 비교 예 R10으로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0568]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).
- [0569] 비교 예 R11으로 합성한 블록 공중합체(C)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 데이터를 이하에 나타낸다.
- [0570]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 중클로로포름 용매)  $\delta$  ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(모두 시그널은 브로드).

[0571]

[ 33 ]

표 3

		실시 예																		
		R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19					
		C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12	C 13	C 14	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19					
		TERP	RAFT	ATRP	ATRP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP					
		합성 I	BM1448	3I-BIB	4I-BIB	PIE-II	EMA-II	EMA-III	EMA-II	EMA-III	EMA-II	합성 2	합성 4	EMA-II	EMA-III					
		A-B-A	A-B-A	3	4	2	2	3	2	3	2	4	6	2	3					
중합제 블록 (A)	단량체 (중합률 %)	MMA	95%	95%	80%	75%	80%	80%	75%	100%	50%	99%	70%	5%	85%					
		BMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%					
		SHMA	5%	1%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%					
		A MA	0%	0%	2%	0%	8%	21%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		A MA 들	0%	0%	8%	0%	2%	4%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		1,2-Ethenedithiol 변형	0%	0%	0%	0%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	10%	0%	10%					
		H E M A	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%					
		B A	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		M A	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%					
		기타	0%	0%	10%	15%	10%	15%	10%	0%	0%	50%	0%	5%	95%	0%				
중합제 블록 (A)	< 중합제 블록(A) > <sub>total</sub> 의 T g (°C)	102	104	104	98	102	99	98	90	105	102	104	77	100	93					
	투입물	100%	100%	100%	90%	100%	85%	90%	100%	100%	50%	100%	85.0%	5%	95%					
	메타크릴산에스테르 유래 (중합률 %)	95%	99%	99%	80%	95%	75%	80%	75%	100%	50%	99%	70%	5%	85%					
	단량체 (중합률 %)	BMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	10%	50%	0%					
		LMA	0%	0%	20%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		BA	100%	0%	80%	100%	80%	90%	100%	100%	100%	100%	80%	40%	85%					
		2EHA	0%	95%	5%	0%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		SHA	0%	2%	0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%					
		AA	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%	0%	0%	0%	0%	9%	5%					
		1,2-Ethenedithiol 변형	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	5%					
중합제 블록 (B)	< 중합제 블록(B) [X] >의 T g (°C)	-45	-54	-46	-49	-45	-46	-43	-45	-45	-41	-45	-37	-14	-46					
	투입물	100%	100%	100%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	70%	100%	90%	50%	100%					
	부틸아크릴레이트 유래 (중합률 %)	100%	0%	95%	80%	100%	87%	90%	100%	100%	100%	100%	80%	40%	100%					

[0572]

[0573]

[표 4]

표 4	실시 예																		
	제조 예			R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19		
	C.6	C.7	C.8	C.9	C.10	C.11	C.12	C.13	C.14	C.15	C.16	C.17	C.18	C.19					
블록공중합체(C)의 특성																			
Mn	79,000	95,000	148,000	289,000	15,000	118,000	320,000	67,000	126,000	289,000	28,000	85,000	5,000	9,400					
Mw / Mn	1.1	1.9	1.9	2.2	1.2	1.4	1.6	1.3	1.4	2.1	2.5	1.2	1.3	1.2					
(소수성)에틸렌성 블록화 단량체의 결합률 %	99%	98%	100%	98%	98%	90%	98%	99%	100%	100%	100%	99%	96%	86%					
중합체 블록(A)의 함유율(중량%)	30%	45%	23%	19%	27%	50%	40%	20%	25%	19%	35%	4%	13%	20%					
메르캅토기의 도입																			
메르캅토기의 유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음		
도입 방법	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	타올엔 반응	도노미 공중합	도노미 공중합	타올엔 반응	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합	도노미 공중합		
도입 위치	A	A + B	A	A	A	B	A + B	A	A	A	A	B	B	A					
주쇄 or 말단	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	말단	말단	주쇄	주쇄	말단	말단					
티올기 농도 (mmol/g)	0.092	0.114	0.016	0.069	0.092	0.076	0.094	0.036	0.024	0.007	0.024	0.047	0.211	0.319					
요소드 함유율(ppm)	-	-	-	-	250	0.1	700	50	100	1,200	2,000	500	9,500	4,000					

[0574]

[0575]

[표 5]

표 5

제조 예	실시 예										비교 예																
	R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
중합 방법	C 2 0	C 2 1	C 2 2	C 2 3	J 3	J 4	J 5	J 6	J 7	J 8	J 9	J 1 0	J 1 1	C 2 0	C 2 1	C 2 2	C 2 3	J 3	J 4	J 5	J 6	J 7	J 8	J 9	J 1 0	J 1 1	
중합 개시제	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RAFT	RMCP	RMCP	RMCP	TERP	ATRP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	BMI448	EMA-III	CP-I	CP-I	활성 1	3F-BIB	EMA-II	EMA-II	EMA-II	
[A-미]의 경응의 수	활성 3	활성 4	EMA-II	EMA-III	BMI448	EMA-III	CP-I	CP-I	활성 1	3F-BIB	EMA-II	EMA-II	EMA-II	활성 3	활성 4	EMA-II	EMA-III	BMI448	EMA-III	CP-I	CP-I	활성 1	3F-BIB	EMA-II	EMA-II	EMA-II	
모노 A-B-A 트리블록 구조	5	6	2	3	A-B-A	3	1	1	A-B-A	3	1	1	2	A-B-A	3	1	3	A-B-A	3	1	1	A-B-A	3	2	2	2	
단량체 (질량%)	80%	99%	79%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%	100%	90%	80%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%	
중합체 블록 (A)	메타크릴산	메타크릴산	메타크릴산	메타크릴산	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA
중합체 블록 (B)	메타크릴산	메타크릴산	메타크릴산	메타크릴산	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA	BMA
중합체 블록 (A)	101	104	102	94	105	118	84	92	17	79	16	77	62	101	104	102	94	105	118	84	92	17	79	16	77	62	
중합체 블록 (A)	85%	100%	82%	80%	100%	90%	90%	90%	22%	96%	70%	90%	80%	85%	100%	82%	80%	100%	90%	90%	90%	22%	96%	70%	90%	80%	
중합체 블록 (B)	80%	99%	79%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%	100%	90%	80%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%	
단량체 (질량%)	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	55%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	55%	0%	0%	0%	
중합체 블록 (A)	10%	0%	8%	0%	0%	0%	5%	0%	75%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	75%	5%	0%	0%	0%	
중합체 블록 (B)	8%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
단량체 (질량%)	70%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%	70%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%	
중합체 블록 (A)	0%	18%	2%	85%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
중합체 블록 (B)	2%	2%	0%	15%	0%	0%	0%	0%	5%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	2%	0%	0%	0%	
단량체 (질량%)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
중합체 블록 (A)	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	
중합체 블록 (B)	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	2-MTA	
단량체 (질량%)	8%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
중합체 블록 (A)	-40	-46	-41	-49	-45	-40	-44	-45	24	23	-40	-48	-44	-40	-46	-41	-49	-45	-40	-44	-45	24	23	-40	-48	-44	
중합체 블록 (B)	78%	100%	92%	100%	100%	90%	90%	100%	10%	40%	92%	90%	100%	78%	100%	92%	100%	100%	90%	90%	100%	10%	40%	92%	90%	100%	
단량체 (질량%)	76%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%	76%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%	

[0576]

[0577] [표 6]

표 6	실시 예											비교 예															
	R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
제조 예	C 2 0	C 2 1	C 2 2	C 2 3	J 3	J 4	J 5	J 6	J 7	J 8	J 9	J 1 0	J 1 1	C 2 0	C 2 1	C 2 2	C 2 3	J 3	J 4	J 5	J 6	J 7	J 8	J 9	J 1 0	J 1 1	
블록 공중합체(C)의 특성	220,000	500,000	39,000	425,000	79,000	248,000	39,000	129,000	82,000	145,000	389,000	4,500	521,000	220,000	500,000	39,000	425,000	79,000	248,000	39,000	129,000	82,000	145,000	389,000	4,500	521,000	
Mn	1.9	2.6	1.8	1.7	1.2	1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	2.4	1.1	2.4	1.9	2.6	1.8	1.7	1.2	1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	2.4	1.1	2.4	
(소수성)에틸렌성 블록화 단량체의 질량%	91%	98%	98%	84%	100%	99%	99%	100%	96%	100%	99%	100%	94%	91%	98%	98%	84%	100%	99%	99%	100%	96%	100%	99%	100%	94%	
중합체 블록(A)의 함유율(질량%)	24%	45%	60%	30%	30%	25%	45%	25%	30%	25%	50%	40%	15%	24%	45%	60%	30%	30%	25%	45%	25%	30%	25%	50%	40%	15%	
메르캅토기의 도입	있음	있음	있음	있음	없음	없음	있음	있음	있음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
메르캅토기의 유무	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	—	—	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	—	—	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	—	—	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합	모노머 중합
도입 방법	B	A + B	A	A + B	—	—	A	B	A + B	—	—	A	B	A + B	A + B	A	A + B	—	—	A	B	A + B	A	B	A	B	
주쇄 or 말단	주쇄	주쇄	주쇄	주쇄	—	—	주쇄	말단	주쇄	—	—	말단	말단	말단	말단	말단	말단	—	—	주쇄	말단	말단	말단	말단	말단	말단	
타올기 농도 (mmol/g)	0.115	0.114	0.164	1.205	—	—	0.092	0.008	0.306	0.017	0.076	0.444	0.206	0.115	0.114	0.164	1.205	—	—	0.092	0.008	0.306	0.017	0.076	0.444	0.206	
요오드화량 (ppm)	10,500	200	1	600	—	2,000	7,000	1,200	—	—	700	20	5,000	10,500	200	1	600	—	2,000	7,000	1,200	—	—	700	20	5,000	

[0578]

[0579] <블록 공중합체(C)의 막 물성 및 자기 점착 물성>

[0580] 실시 예 R1~R23의 각 블록 공중합체(C) 및 비교 예 R1~R11에 관련한 블록 공중합체를 이하의 방법에 의해 필름 형태로 성형하고, 막 물성 및 자기 점착성에 대해서, 이하의 기준에 의해 평가 했다. 그 결과를 표 7에 나타낸다.

[0581] (필름의 제조)

[0582] 각 실시 예 및 비교 예에 관한 블록 공중합체 100부를 300mL의 톨루엔에 첨가한 수지 조성물을 얻었다. 비교 예 R12는, 시판품인 쿠라레사 제조의 LA2330의 블록 공중합체를 사용하였다. 그리고, 각 실시 예 및 비교 예에 관한 수지 조성물을 각각, 두께 38 $\mu$ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리성 필름 기재(제품명 「SP-PET382050」, 린텍사 제조)의 박리처리면 위에, 닥터 블레이드로 건조 후의 두께가 65 $\mu$ m와, 1mm가 되도록 도공한 2수준의 필름을 준비하였다. 그리고, 양 필름을 25 $^{\circ}$ C에서 100시간 건조함으로써 각 막 두께의 수지 필름을 갖는 적층체를 얻었다.

[0583] (인장 파단 강도 및 인장 파단 신장도)

- [0584] 각 실시 예 및 비교 예의 두께 1mm의 적층체를, 250mm×700mm의 사이즈로 커팅해서, 덤벨 3호형 시험편을 조출함으로써 시험편 α를 제작하였다. 그리고, 시험편 α에서 박리성 필름을 벗긴 수지 필름에 대해, 인장 시험기 (RTG1310, AND사 제조)를 이용하여, 23℃ 습도 50%, 샘플의 척(chuck)간 거리 40mm, 속도 50mm/min의 조건에서 인장 시험을 행함으로써, 수지 필름의 인장 파단 강도 및 인장 파단 신장도를 측정하였다. 측정에 의해 수지 필름이 파단했을 때의 강도를 인장 파단 강도로 하고, 파단했을 때의 신장도를 인장 파단 신장도로 하였다.
- [0585] (점착력/180° 박리 시험)
- [0586] 각 실시 예 및 비교 예의 두께가 65μm인 적층체를, 25mm×100mm의 사이즈로 커팅하여 시험편 β를 제작하였다. 이어서, JIS G4305 및 JIS B0601에 준거한 스테인리스판(SUS304, 표면 마무리 BA, 표면 거칠기 50nm, 사이즈 50mm×125mm) 상에, 수지 필름이 스테인리스판과 대향한 상태가 되도록 올렸다. 이어서, 시험편 β 위에 300mm/분의 속도로 2kg의 고무 롤러를 일왕복시킴으로써, 시험편 β와 스테인리스판을 맞춰 붙였다. 그리고 또한, 시험편 β로부터 박리성 필름을 벗겨서, JIS Z0237에 준하여, 수지 필름 상에 두께 25μm의 JIS C2318에서 규정하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 겹쳤다. 그 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 300mm/분의 속도로 2kg의 고무 롤러를 한번 더 왕복시킴으로써, 180° 박리 강도 평가용 샘플 γ를 얻었다. 계속해서, 인장 시험기 (RTG1250A, AND사 제조)를 이용하여, 온도 23℃, 습도 50%에서 24시간 정치하고, JIS Z0237에 준거하여 박리 속도 300mm/분으로 180° 방향의 인장 시험을 행하여, 180° 박리 강도(N/25mm)를 측정하였다.
- [0587] (유지력)
- [0588] 시험편 β를, 상술한 JIS G4305 및 JIS B0601에 준거한 스테인리스판에 25mm×25mm로 붙이고, 시험편 β 상에 300mm/분의 속도로 2kg의 고무 롤러를 일왕복시킴으로써 시험편 β와 스테인리스판을 맞춰 붙였다. 그리고 또한, 시험편 β로부터 박리성 필름을 박리하고, JIS Z0237에 준거해서, 수지 필름 상에 두께 25μm의 JIS C2318에서 규정하는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 겹쳤다. 그 후, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 상에 300mm/분의 속도로 2kg의 고무 롤러를 다시 한번 왕복시켰다. 그 후, 온도 23℃, 습도 50%로 24시간 정치하고, 유지력 평가용 샘플 δ를 제작했다. 그리고, 유지력 평가용 샘플 δ를 100℃, 상대 습도 50%의 조건으로, 하중 1kg의 추를 매달아, 추가 낙하할 때까지의 시간에서 구하였다. 20시간 후에 추가 낙하하지 않는 경우에는, 20시간 후의 시험편 β와 스테인리스판의 어긋남 거리를 재어서 이하의 기준에 의해 유지력(保持力)을 평가하였다.
- [0589] +++: 어긋남 거리가 1.0mm 이하.
- [0590] ++: 어긋남 거리가 1.0mm를 초과하여 10.0mm 이하.
- [0591] + : 어긋남 거리가 10.0mm를 초과하여 20.0mm 이하.
- [0592] NG : 어긋남 거리가 20.0mm를 초과하거나 또는 추가 낙하함.
- [0593] 마찬가지로 해서, 유지력 평가용 샘플 δ를 120℃, 상대 습도 50%의 조건으로 상기 기준에 의해 유지력을 평가하였다.

[0594] [표 7]

표7

	사용 폴리머	막 물성		자기점착 물성		
		인장 파단 강도	인장 파단 신장도	점착력/ 180℃박리시험 대(對) 스테인리스 N / 2.5 mm	유지력	
					100℃	120℃
MPa	%					
실시예R1	C 1	10.0	700%	10	++	+
실시예R2	C 2	11.5	800%	11	+++	+
실시예R3	C 3	11.0	900%	12	++	+
실시예R4	C 4	12.0	850%	10	++	+
실시예R5	C 5	13.8	1000%	13	++	+
실시예R6	C 6	12.5	1100%	11	+++	+
실시예R7	C 7	12.2	1100%	12	++	+
실시예R8	C 8	13.5	1100%	13	+++	+
실시예R9	C 9	14.2	1200%	12	+++	+
실시예R10	C 1 0	18.5	1400%	17	+++	++
실시예R11	C 1 1	19.2	1500%	18	+++	++
실시예R12	C 1 2	19.0	1300%	19	+++	++
실시예R13	C 1 3	18.0	1400%	18	+++	++
실시예R14	C 1 4	20.0	2000%	17	+++	+++
실시예R15	C 1 5	17.0	1200%	19	+++	+++
실시예R16	C 1 6	16.4	1100%	18	+++	++
실시예R17	C 1 7	19.8	1200%	19	+++	++
실시예R18	C 1 8	10.0	700%	12	++	++
실시예R19	C 1 9	10.3	800%	10	++	++
실시예R20	C 2 0	11.2	1000%	15	++	++
실시예R21	C 2 1	13.7	1200%	17	++	++
실시예R22	C 2 2	10.0	1000%	13	++	++
실시예R23	C 2 3	12.9	1300%	19	++	++
비교예R1	J 1	4.0	400%	5	NG	NG
비교예R2	J 2	9.0	900%	6	+	NG
비교예R3	J 3	3.0	500%	6	+	NG
비교예R4	J 4	12.0	700%	7	+	NG
비교예R5	J 5	1.0	100%	10	NG	NG
비교예R6	J 6	1.5	190%	11	NG	NG
비교예R7	J 7	2.0	100%	13	NG	NG
비교예R8	J 8	13.4	90%	2	+	NG
비교예R9	J 9	3.0	500%	12	+	NG
비교예R10	J 1 0	4.0	500%	12	++	NG
비교예R11	J 1 1	9.7	1200%	13	++	NG
비교예R12	L A 2 3 3 0	6.0	500%	9	+	NG

[0595]

[0596]

<수지 조성물(D2), 신축성 도체, 액츄에이터의 특성 평가>

[0597]

실시 예 R1~R23 및 비교 예 R1~R12에 관련한 블록 공중합체 100부에, 표 8에 나타내는 도전재, 용제로서 에틸디글리콜 아세테이트를 전체 고형분이 85질량%가 되도록 배합한 후, 3개 롤밀로 혼련함에 따라, 실시 예 X1~X22에 관련한 수지 조성물(D2)을 얻었다. 또한, 비교를 위해, 비교 예 X1~X12에 관련한 수지 조성물을 조제하였다. 사용한 도전재는 이하와 같고, 블록 공중합체 및 도전재의 함유 비율은 표 8에 나타내는 바와 같다.

[0598]

AgC-A: 플레이크 형태 도전성 미립자, D50=3.5~5.5 $\mu$ m, 후쿠다 금속박분 공업사 제조,

[0599]

AgC-G: 연쇄·구상 도전성 미립자, D50=0.2~5.0 $\mu$ m, 후쿠다 금속박분 공업사 제조, 를 사용하였다.

[0600]

또한, 신축성 도체 및 액츄에이터 각각의 평가용 샘플을, 각 실시 예 및 비교 예의 수지 조성물을 사용하여 제작하였다. 평가 결과를 표 8에 나타낸다.

[0601]

(신축성 도체의 제작)

[0602]

얻어진 수지 조성물(D2)을, 우레탄 필름 기재에 스크린 인쇄로 도포하고, 80℃에서 30분간 열처리해서, 두께가 25 $\mu$ m의 신축성 도체를 형성하였다.

- [0603] (유전 탄성체 형성용 페이스트의 제작)
- [0604] 티탄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>/강유전체 입자)과, 쿠라레사 제조의 LA2330의 블록 공중합체를, 질량비 45/15의 비율로 배합하고, 용제로서 에틸디글리콜 아세테이트를 전체 고형분이 85질량%가 되도록 추가로 배합한 후, 3개 롤밀로 혼합함으로써 유전 탄성체 형성용 페이스트를 제작하였다.
- [0605] (액츄에이터의 제작)
- [0606] 얻어진 수지 조성물(D2)을, 이형 폴리에스테르 필름 기재에, 스크린 인쇄로 소정의 패턴을 인쇄로 도포하고, 80℃에서 30분간 열처리해서, 두께가 15μm의 신축성 도체를 형성하였다. 이어서, 얻어진 신축성 도체 상에, 상기 유전 탄성체 형성용 페이스트를 사용하여 상기와 마찬가지로, 인쇄, 건조 경화를 행하여, 두께가 25μm의 유전 탄성체층을 형성했다. 그리고 또한, 수지 조성물(D2)을 사용하여 상기와 마찬가지로의 인쇄 건조 경화를 행하여, 두께가 15μm의 신축성 도체층을 형성하여, 3층 구조의 콘덴서를 형성하였다. 얻어진 콘덴서를 이형 폴리에스테르 필름에서 박리하고, 소정 형상이 되도록 재단하여 단층의 유전 액츄에이터를 얻었다. 얻어진 유전 액츄에이터의 전극에 0~1,000V의 전압을 인가하고, 그때의 당해 액츄에이터의 변위량의 변화율, 동작을 확인하였다.
- [0607] (체적 저항률)
- [0608] 각 실시 예 및 비교 예에 관련한 신축성 도체의 체적 저항률을 측정하였다. 구체적으로는, 신축성 도체 시트를 폭 10mm, 길이 140mm로 커팅하여 시험편을 제작하였다. 표면 저항 측정기(품번: 로레스타 AP MCP-T400, 프로브: ASP 프로브(4탐침 프로브, 미츠비시카가쿠사 제조)를 사용하여, 온도가 25℃ 및 상대 습도가 50%의 분위기 중에서, JIS K7194에 준거해서 얻어진 시험편의 체적 저항률을 측정하였다.
- [0609] 초기 상태에 관해서 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0610] · 초기의 평가 기준:
- [0611] +++ :  $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  미만
- [0612] ++ :  $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  이상,  $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  미만
- [0613] + :  $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  이상,  $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  미만
- [0614] NG :  $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  이상
- [0615] 또한, 상기 신축성 도체에 대하여, 85℃, 상대습도 85%의 환경하에서 10일 경과 후의 체적 저항률을 동일한 방법으로 측정하고, 초기에서의 변화율(시험 후 변화)에 대해서, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0616] [변화율(%)]
- [0617] 
$$= \frac{[(\text{시험 전의 시험편의 체적 저항률}) - (\text{시험 후의 시험편의 체적 저항률})]}{[(\text{시험 전의 시험편의 체적 저항률})]}$$
- [0618] +++: 변화율이 20% 이하.
- [0619] ++: 변화율이 20%를 초과하고, 50% 이하.
- [0620] +: 변화율이 50%를 초과하여 100% 이하.
- [0621] NG: 변화율이 100%를 초과한다.
- [0622] (저항 값 변화)
- [0623] 각 실시 예 및 비교 예에 따른 신축성 도체를 20mm×60mm 사이즈의 샘플로 만들고, 그 단부(端部)를 텐실론 인장 시험 장치에 고정해서, 25℃, 상대 습도 50%, 속도 4mm/s의 빠르기로 50%까지 신장하고, 그 후 2s 유지하고, 그리고 그 후 4mm/s의 빠르기로 제하(除荷)하고, 2s 유지하는 신축(伸縮) 사이클을 1,000회 반복하고, 1,000회 후의 변화율을 이하의 식에 의해 산출했다.
- [0624] [변화율(%)]
- [0625] 
$$= \frac{[(R_{1,000}) - (R_0)]}{[(R_0)]} \times 100$$
- [0626] 여기서, R<sub>1000</sub>은 1000회 반복한 신축 사이클 직후의 저항값, R<sub>0</sub>은 측정 개시 전의 동 필름을 사용한 저항 값을 나

타낸다. 이하의 기준에 의해 평가했다.

- [0627] +++: 변화율이 20% 이하.
- [0628] ++: 변화율이 20%를 초과하고, 50% 이하.
- [0629] +: 변화율이 50%를 초과하고, 100% 이하.
- [0630] NG: 변화율이 100%를 초과한다.
- [0631] 또한, 상기 1000회 수축 후의 신축성 도체의 외관을 시험 전의 상태와 비교하여 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0632] +++: 외관에 전혀 변화가 보이지 않는다.
- [0633] ++: 외관에 크랙 등의 균열이 극히 약간 발생되어 있다.
- [0634] +: 외관에 일부 크랙 등의 균열이 적어도 발생되어 있다.
- [0635] NG: 외관에 균열이나 크랙이 완전히 발생되어 있으며, 도막이 벗겨지기 시작하였다.
- [0636] (액츄에이터의 응답성 | 액츄에이터의 변위량 및 그 변화율)
- [0637] 각 실시 예 및 비교 예에 따른 액츄에이터의 변위량 및 그 변화율을 구하였다. 구체적으로는, 액츄에이터의 한 쪽의 전극에 변위량 측정용 마커를 설치하고, 전극간에 전압 앰프(품번: HEOPS-10B2, 마쓰마사프리티전사 제조)로 직류 전압을 500V 인가했을 때의 마커의 변위량(mm)을 변위계(품번: LK-GD500, 키엔스사 제조)로 측정하고, 이하의 계산식으로 변화율을 계산함으로써 평가하였다.
- [0638] [변위량의 변화율(%)]
- [0639] = [변위량(mm) ÷ 전압 인가 전의 전극의 반경(mm)] × 100에 기초하여 변위량의 변화율을 구하였다.
- [0640] +++: 변위량의 변화율이 5.0% 이상.
- [0641] ++: 변위량의 변화율이 2.0% 이상으로 5.0% 미만.
- [0642] +: 변위량의 변화율이 0.5% 이상으로 2.0% 미만.
- [0643] NG: 변위량의 변화율이 0.5% 미만.
- [0644] (액츄에이터의 응답성 | 연속 동작)
- [0645] 또한, 각 실시 예 및 비교 예에 관한 액츄에이터의 응답성에 관해서, 연속 동작을 행한 경우의 동작 정지 시간을 구했다. 연속 동작 조건은, 얻어진 액츄에이터에 진폭 500V, 주파수 5kHz의 사인(正弦) 교번 전계를 인가하여, 500분의 연속 동작 시험으로서 평가했다.

[0646] [표 8]

표8

	수지조성물					신축성 도체				액츄에이터			
	사용 폴리머		도전재			체적저항률 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		저항값변화 ( $\Omega$ )		전극상태		응답성	
	종류	질량부	플레이크상 연쇄·구상										
			A g C - A	A g C - G	초기	시험후의 변화	1000회반복 신축후의 변화율	1000회반복 신축후의 외관	변위량의 변화율	연속동작 (동작정지 의 시간)분			
실 시 예	X1	C 1	10	90	-	++	++	++	++	+	280		
	X2	C 2	19	-	81	+++	++	++	+++	+	270		
	X3	C 5	12	88	-	++	++	++	++	+	220		
	X4	C 6	20	-	80	++	++	++	++	++	300		
	X5	C 7	15	-	85	++	++	++	++	+	330		
	X6	C 8	20	-	80	++	++	++	++	++	320		
	X7	C 9	10	90	-	+++	++	++	+++	++	340		
	X8	C 1 0	21	-	79	+++	+++	++	+++	+++	440		
	X9	C 1 2	10	90	-	+++	++	++	+++	+++	420		
	X10	C 1 3	19	-	81	+++	+++	+++	+++	+++	500 >		
	X11	C 1 4	20	-	80	+++	+++	+++	+++	+++	500 >		
	X12	C 1 5	8	92	-	+++	+++	+++	+++	+++	500 >		
	X13	C 1 6	20	-	80	+++	+++	++	+++	+++	460		
	X14	C 1 7	15	-	85	+++	+++	++	+++	+++	480		
	X15	C 1 8	25	-	75	+++	++	++	++	++	380		
	X16	C 1 9	12	88	-	+++	++	++	++	++	340		
	X17	C 2 0	9	91	-	+++	++	++	++	++	450		
	X18	C 2 1	8	92	-	+++	++	++	++	++	480		
	X19	C 2 2	20	-	80	+++	++	++	++	++	360		
	X20	C 2 3	21	-	81	+++	++	++	++	++	310		
	X21	C 1 3 / L A 2 3 3 0 = 5 0 / 5 0 (질량%)	20	-	80	+++	+++	+++	+++	+++	500 >		
	X22	C 1 4 / L A 2 3 3 0 = 2 0 / 8 0 (질량%)	10	90	-	+++	+++	+++	+++	+++	500 >		
비 교 예	X1	J 1	20	-	80	+	NG	+	+	NG	30		
	X2	J 2	19	-	81	++	NG	+	+	NG	30		
	X3	J 3	10	90	-	++	NG	+	+	NG	40		
	X4	J 4	12	88	-	++	NG	+	+	NG	50		
	X5	J 5	23	-	77	+	+	NG	NG	NG	10		
	X6	J 6	19	-	81	++	+	NG	NG	NG	10		
	X7	J 7	10	90	-	++	+	+	NG	NG	30		
	X8	J 8	8	92	-	++	+	+	+	NG	30		
	X9	J 9	25	-	75	++	+	++	++	NG	280		
	X10	J 1 0	21	-	79	++	+	++	++	NG	270		
	X11	J 1 1	9	91	-	+++	+	++	++	NG	300		
	X12	L A 2 3 3 0	19	-	81	++	NG	+	+	NG	90		

[0647]

[0648] 실시 예 R1~R12의 블록 공중합체를 배합한 수지 조성물(D2)로 형성한 실시 예 X1~X22의 신축성 도체 및 액츄에이터는, 고온 고습 환경하(85℃, 상대 습도85%×10일)를 거친 후에 있어서도 우수한 도전성을 나타내는 것을 확인했다. 또한, 신축 시험 후의 외관이 우수한 것을 확인했다.

[0649] <수지 조성물(D1) 및 점착 필름의 제작 및 특성 평가>

[0650] 표 9에 나타내는 각 블록 공중합체 100부에, 표 9에 나타내는 배합량으로 이소시아네이트계의 가교제(코로네이트 L, 니혼폴리우레탄 공업사 제조)를 첨가함으로써, 실시 예 X21~X35에 관련한 수지 조성물(D1)을 얻었다. 또한, 비교를 위해, 비교 예 X13~X18에 관련한 수지 조성물을 조제하였다. 또한, 이들 수지 조성물로부터 점착층을 형성하고, 막 물성 및 점착 물성을 평가하였다. 제조 조건 및 평가 결과를 표 9에 나타낸다.

[0651] (점착 필름의 제조)

[0652] 각 실시 예 및 비교 예에 관련한 수지 조성물을 각각 두께 38 $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트제 박리성 필름 기재(제품명 「SP-PET382050」, 린텍사 제조)의 박리 처리면 상에, 닥터 블레이드로 건조 후의 두께가 65 $\mu\text{m}$ 와, 1mm가 되도록 도공한 2수준의 필름을 준비하였다. 그리고, 양 필름을 40℃에서 100시간 건조함으로써 각 막 두께의 점착층(수지 필름)을 갖는 적층체인 점착 필름을 얻었다.

[0653] (인장 파단 강도 및 인장 파단 신장도)

[0654] 상술한 수지 필름과 마찬가지로의 방법에 의해 상기 수지 조성물(D1)로 형성한 두께 1mm의 점착층을 사용하여 측

정하였다. 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리성 필름 기재를 박리하고 나서 시험을 행하였다.

[0655] (겔 분율)

[0656] 겔 분율은, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 박리성 필름 기재를 박리한 점착층에 대해, 톨루엔 침지전, 및 톨루엔에 실온하에서 24시간 침지한 후, 80℃에서 5시간 건조한 후의 질량을 각각 구하고, 하기 식으로부터 구하였다.

[0657] 겔 분율(%)=[A/B]×100

[0658] A: 점착층의 톨루엔 침지 후에 있어서의 건조 질량(톨루엔의 질량은 포함하지 않는다)

[0659] B: 점착층의 톨루엔 침지 전의 질량

[0660] (점착력/180° 박리 시험 및 유지력)

[0661] 점착 필름의 점착층에 대해, 상술한 수지 필름과 마찬가지로의 방법에 의해 상기 수지 조성물(D1)로 형성한 두께 65μm의 점착층(필름)을 이용하여 측정하였다.

[0662] 또한, 이하의 기준에 의해 점착층의 유지력을 평가하였다. 온도를 150℃로 변경한 것 이외에는 수지 필름과 마찬가지로의 방법으로 측정하였다.

[0663] +++: 어긋남 거리가 1.0mm 이하.

[0664] ++: 어긋남 거리가 1.0mm를 초과하여 10.0mm 이하.

[0665] +: 어긋남 거리가 10.0mm를 초과하여 20.0mm 이하.

[0666] NG: 어긋남 거리가 20.0mm를 초과하거나 또는 추가 낙하한다.

[0667] [표 9]

표9

	수지조성물				점착필름					
	사용 폴리머		가교제		막 물성		점착 물성			
	사용 폴리머	질량부	코로네이트 L /이소시아네이트계	인장 파단 강도 M P a	인장 파단 신장도 %	겔 분율 %	점착력 (對스테인리스) N / 2 5 m m	유지력 1 2 0 ℃	유지력 1 5 0 ℃	
실 시 예	X23	C 1	100	2.0	20.0	1000%	90%	15	++	+
	X24	C 2	100	3.0	21.8	1100%	92%	18	+++	+
	X25	C 5	100	1.0	20.0	1200%	89%	19	++	+
	X26	C 6	100	20.0	21.8	1600%	96%	17	+++	+
	X27	C 9	100	2.0	28.0	1700%	90%	19	+++	++
	X28	C 1 0	100	10.0	32.0	2000%	99%	24	+++	++
	X29	C 1 2	100	5.0	35.9	2100%	99%	28	+++	++
	X30	C 1 3	100	1.0	37.2	2500%	92%	26	+++	+++
	X31	C 1 4	100	2.0	39.0	3000%	90%	24	+++	+++
	X32	C 1 6	100	0.5	32.0	1300%	87%	28	+++	++
	X33	C 1 7	100	4.0	32.0	1500%	90%	29	+++	++
	X34	C 1 8	100	7.0	20.0	1200%	90%	19	+++	+
	X35	C 1 9	100	0.1	21.0	1300%	81%	18	+++	+
	X36	C 2 0	100	30.0	22.0	1500%	99%	20	+++	+
X37	C 2 3	100	15.0	24.0	1900%	92%	29	+++	+	
비 교 예	X13	J 1	100	2.0	4.0	400%	9%	7	+	NG
	X14	J 4	100	1.0	11.0	600%	82%	10	+	NG
	X15	J 6	100	20.0	1.5	180%	49%	9	NG	NG
	X16	J 8	100	10.0	13.0	90%	10%	8	+	NG
	X17	J 1 1	100	1.0	10.0	1200%	79%	16	++	NG
	X18	L A 2 3 3 0	100	5.0	5.0	400%	5%	8	NG	NG

[0668]

[0669] [부기]

[0670] 본 명세서에는, 상기 실시형태에서 파악되는 이하에 나타내는 기술 사상의 발명도 개시한다.

[0671] [부기 1]

[0672] 블록 공중합체(C)의 제조 방법으로서,

- [0673] 탄소-요오드 결합을 2~6 갖는 적어도 어느 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제와, 중합체 블록(B)를 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 혼합해서 리빙 라디칼 중합을 개시하고, 상기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 잔기 X를 기점으로 한 중합체 블록(B)을 갖는 별형 블록 구조를 얻는 공정(a),
- [0674] 공정(a) 후에, 중합체 블록(A)을 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 더해서, 리빙 라디칼 중합에 의해 중합체 블록(A)을 합성하는 공정(b),
- [0675] 임의의 타이밍에서, 메르캡토기를 적어도 1이상 도입하는 공정(c)을 포함하고,
- [0676] 상기 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃ 이상이며,
- [0677] 상기 별형 블록 구조의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X(단, q는 2이상 6이하의 정수)의 유리 전이 온도가 20℃ 미만이며,
- [0678] 공정(c)의 메르캡토기는, 중합체 블록(A), 중합체 블록(B) 및 상기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 중 적어도 어느 하나의 원료에 유래하여 도입하는, 및/또는 중합체 블록(A) 및/또는 중합체 블록(B)의 화학 변환에 의해 측기, 측쇄 또는 분자 말단에 도입하는, 블록 공중합체(C)의 제조 방법.
- [0679] [부기 2]
- [0680] 블록 공중합체(C)의 제조 방법으로서,
- [0681] 탄소-요오드 결합을 1개 갖는 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제와, 중합체 블록(A)를 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체, 또는 중합체 블록(B)을 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체, 중 어느 한쪽을 혼합해서 리빙라디칼 중합을 개시하고, 상기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제의 잔기를 기점으로 한 중합체 블록(A) 또는 중합체 블록(B)를 얻는 공정(d),
- [0682] 공정(d) 후에, 공정(d)에서 중합체 블록(A)를 중합한 경우에는 중합체 블록 (B)를 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 더하고, 공정(d)에서 중합체 블록(B)을 중합한 경우에는 중합체 블록(A)을 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 더하고, 리빙 라디칼 중합을 행하여 중합체 블록(A)-중합체 블록(B)의 디블록 구조체를 얻는 공정(e),
- [0683] 상기 디블록 구조체를, 결합 부위를 2~6 갖는 커플링제와 커플링시킴으로써 별형 블록 구조를 얻는 공정(f),
- [0684] 임의의 타이밍에서, 메르캡토기를 적어도 1이상 도입하는 공정(c)를 포함하고,
- [0685] 상기 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃ 이상이며,
- [0686] 상기 별형 블록 구조의 [중합체 블록(B)]<sub>q</sub>X(단, q는 2이상 6이하의 정수)의 유리 전이 온도가 20℃ 미만이며,
- [0687] 공정(c)의 메르캡토기는, 중합체 블록(A), 중합체 블록(B) 및 상기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 중 적어도 어느 하나의 원료에 유래하여 도입하는, 및/또는 중합체 블록(A) 및/또는 중합체 블록(B)의 화학 변환에 의해 측기, 측쇄 또는 분자 말단에 도입하는, 블록 공중합체(C)의 제조 방법.
- [0688] [부기 3]
- [0689] 블록 공중합체(C)의 제조 방법으로서,
- [0690] 탄소-요오드 결합을 2 갖는 적어도 어느 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제와, 중합체 블록(A)을 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 혼합해서 리빙 라디칼 중합을 개시하여 중합체 블록(A)를 합성하는 공정 (g),
- [0691] 공정(g) 후에, 중합체 블록(B)를 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 추가하고, 리빙 라디칼 중합에 의해 중합체 블록(B)를 합성하는 공정(h),
- [0692] 공정(h) 후에, 중합체 블록(A)를 중합하기 위한 에틸렌성 불포화 단량체를 주체로 하는 단량체를 추가하고, 리빙 라디칼 중합에 의해 중합체 블록(A)- 중합체 블록(B)-중합체 블록(A)의 트리블록 구조체를 얻는 공정(i),
- [0693] 임의의 타이밍에서, 메르캡토기를 적어도 1이상 도입하는 공정(c)를 포함하고,
- [0694] 상기 중합체 블록(A)의 유리 전이 온도는 20℃ 이상이며,
- [0695] 상기 트리블록 구조의 중합체 블록(B)의 유리 전이 온도가 20℃ 미만이며,

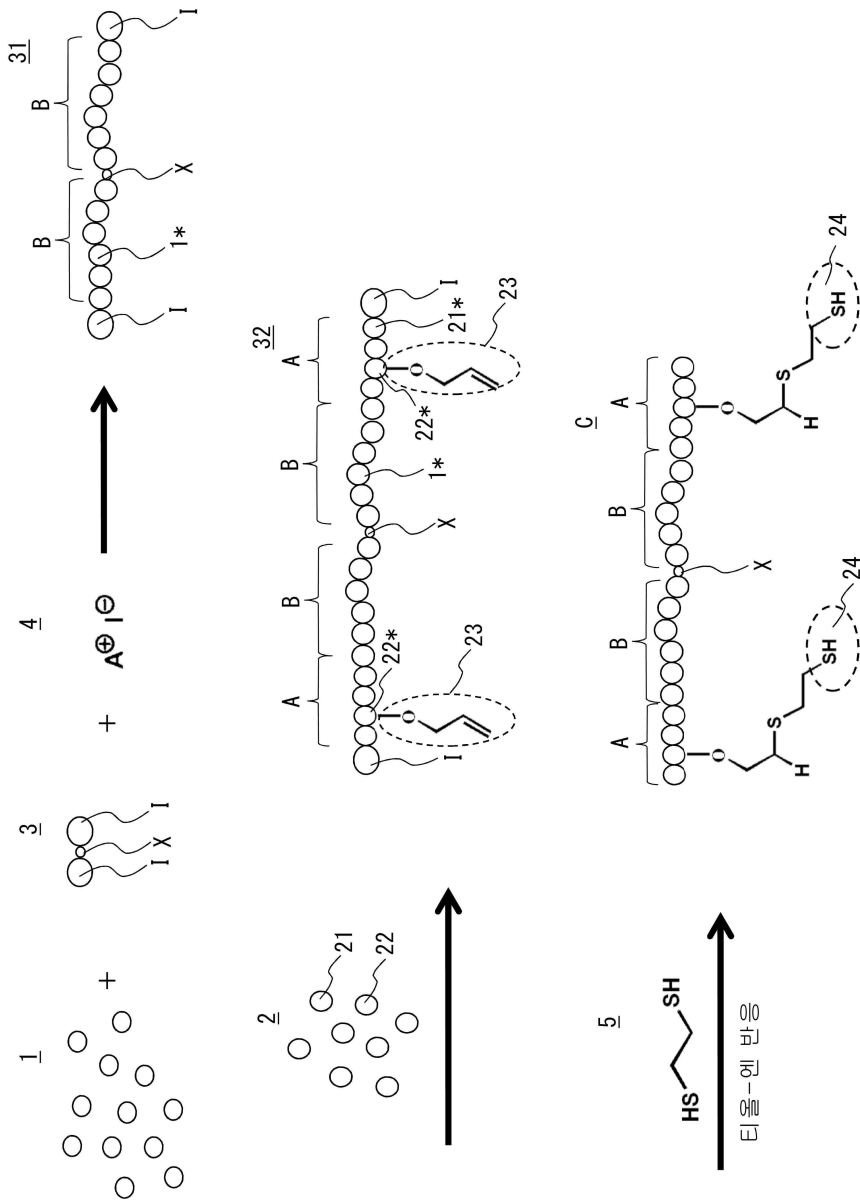
- [0696] 단계(c)의 메르캅토기는, 중합체 블록(A), 중합체 블록(B) 및 상기 유기 요오드계 리빙 라디칼 중합 개시제 중 적어도 어느 원료로부터 유래하여 도입하는, 및/또는 중합체 블록(A) 및/또는 중합체 블록(B)의 화학 변환에 의해 측기, 측쇄 또는 분자 말단에 도입하는, 블록 공중합체(C)의 제조 방법.
- [0697] [부기 4]
- [0698] 부기 1~3 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 블록 공중합체(C).
- [0699] 산업상의 이용가능성
- [0700] 본 발명의 블록 공중합체는, 신축성이 우수하고, 신장시에 균열의 발생을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에, 점착 필름이나 신축성 도체를 형성하기 위한 수지 조성물의 성분으로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0701] 이 출원은, 2019년 12월 13일에 출원된 일본 특원2019-225478 및 2020년 3월 30일에 출원된 일본 특원2020-060765를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 모든 개시를 여기에 포함한다.

### 부호의 설명

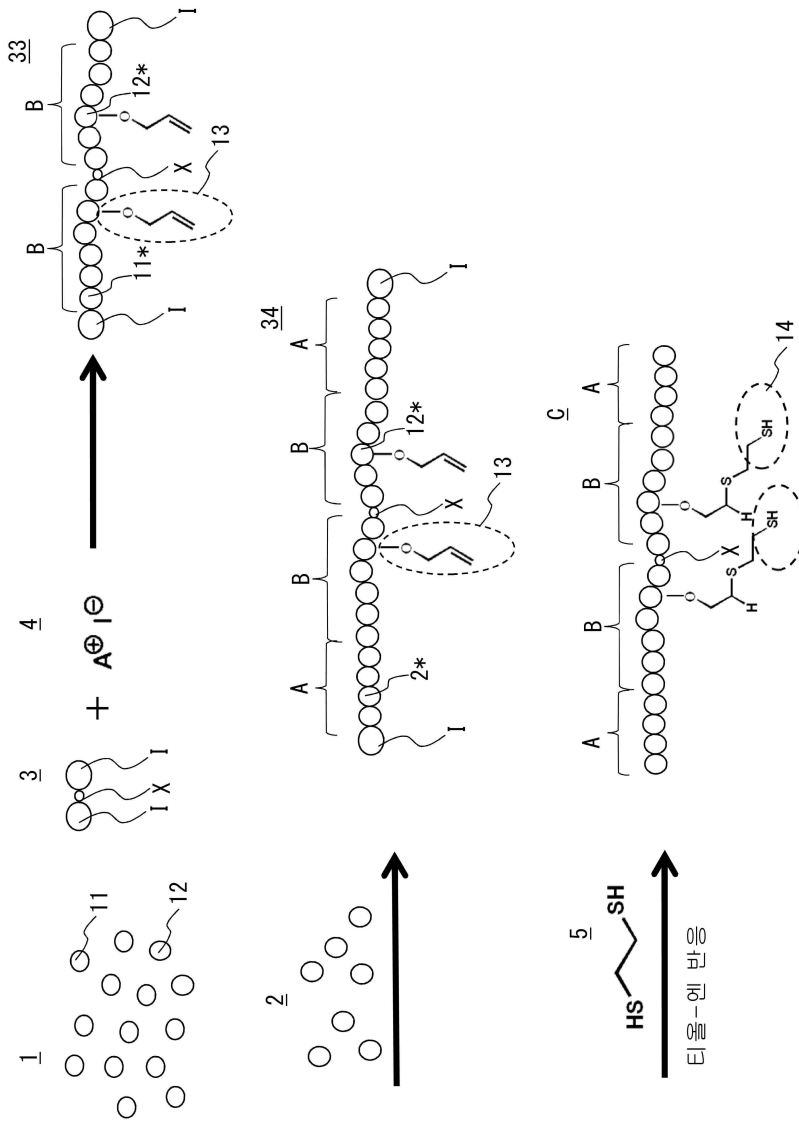
- [0702] 1,2,7,11,12,21,22; 단량체
- 1\*, 2\*, 7\*, 11\*, 12\*, 21\*, 22\*; 구조 단위
- 3; 중합 개시제
- 4; 측매
- 5; 메르캅토화 시약
- 6; 커플링제
- 14,24; 메르캅토기
- 31~41, 44~45; 중합체
- 42,46; 더블록 구조
- 43,47; 구조체

도면

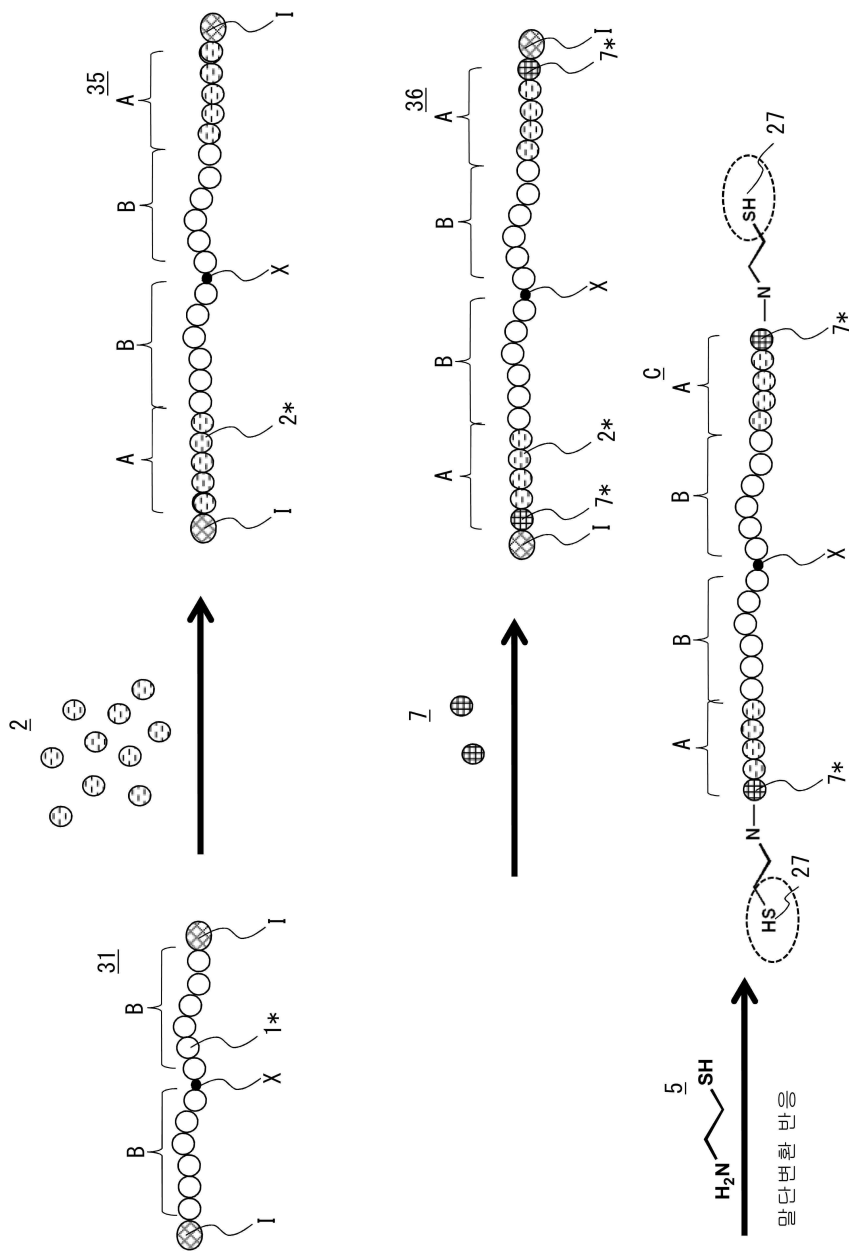
도면1



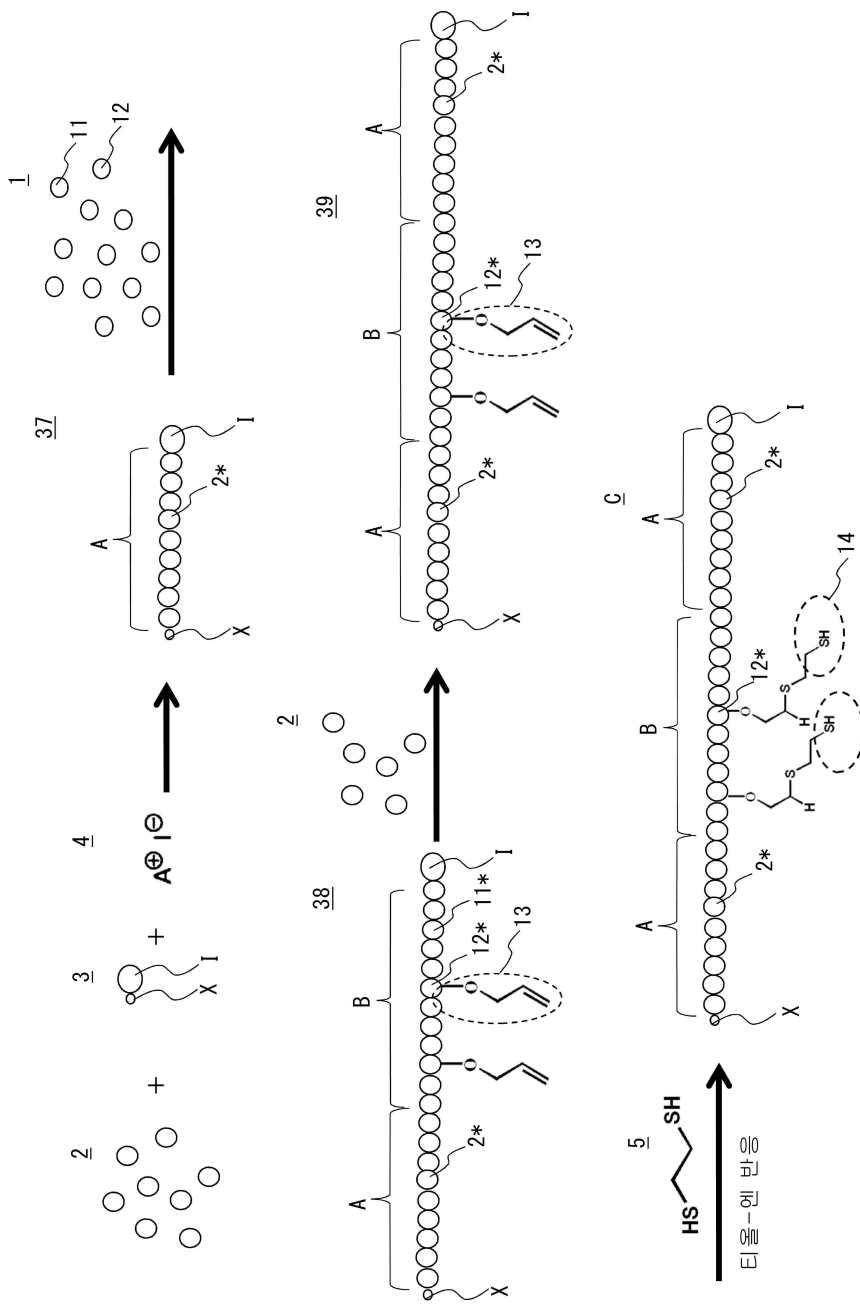
도면2



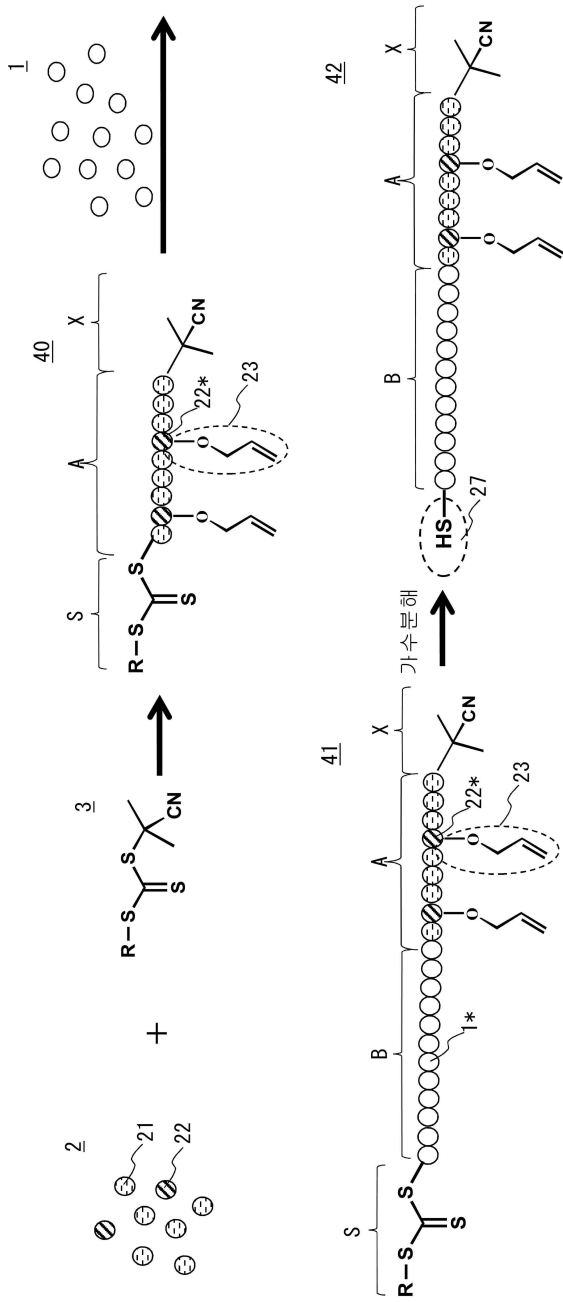
도면3



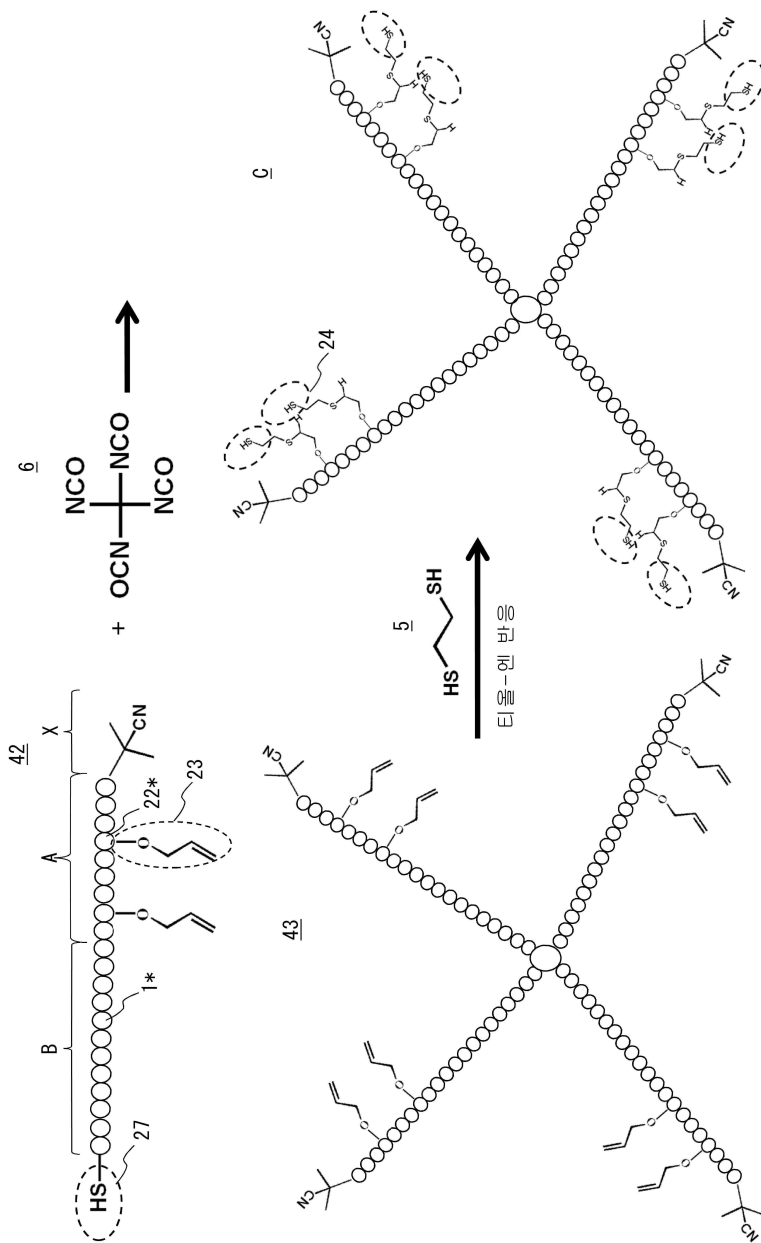
도면4



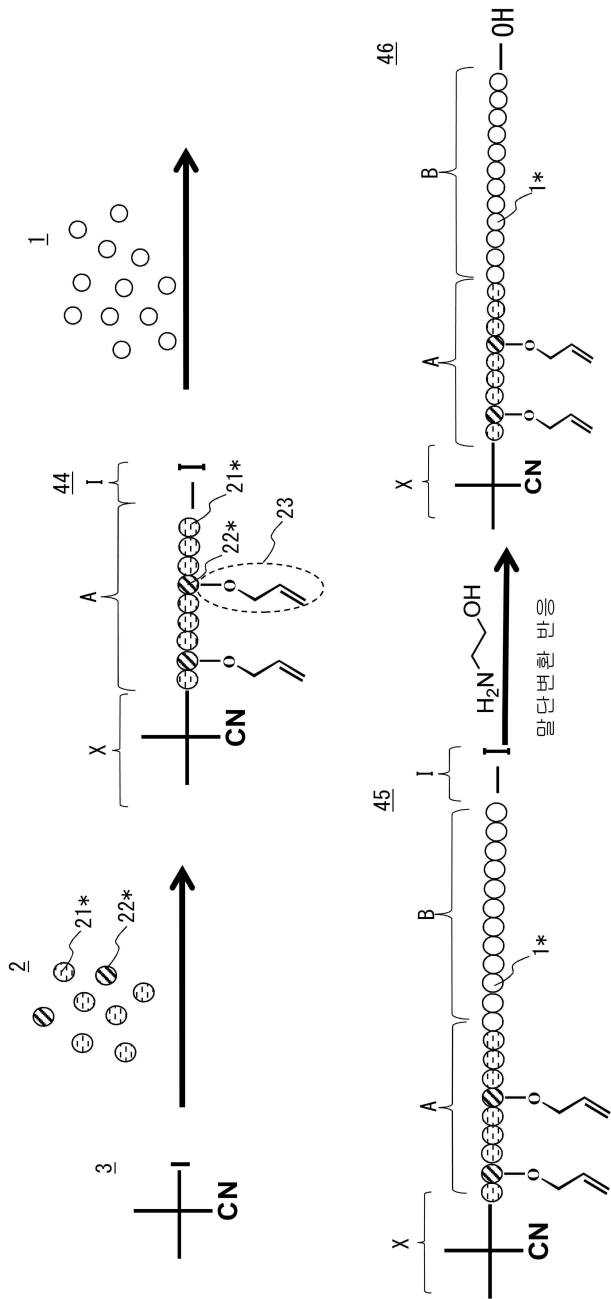
도면5



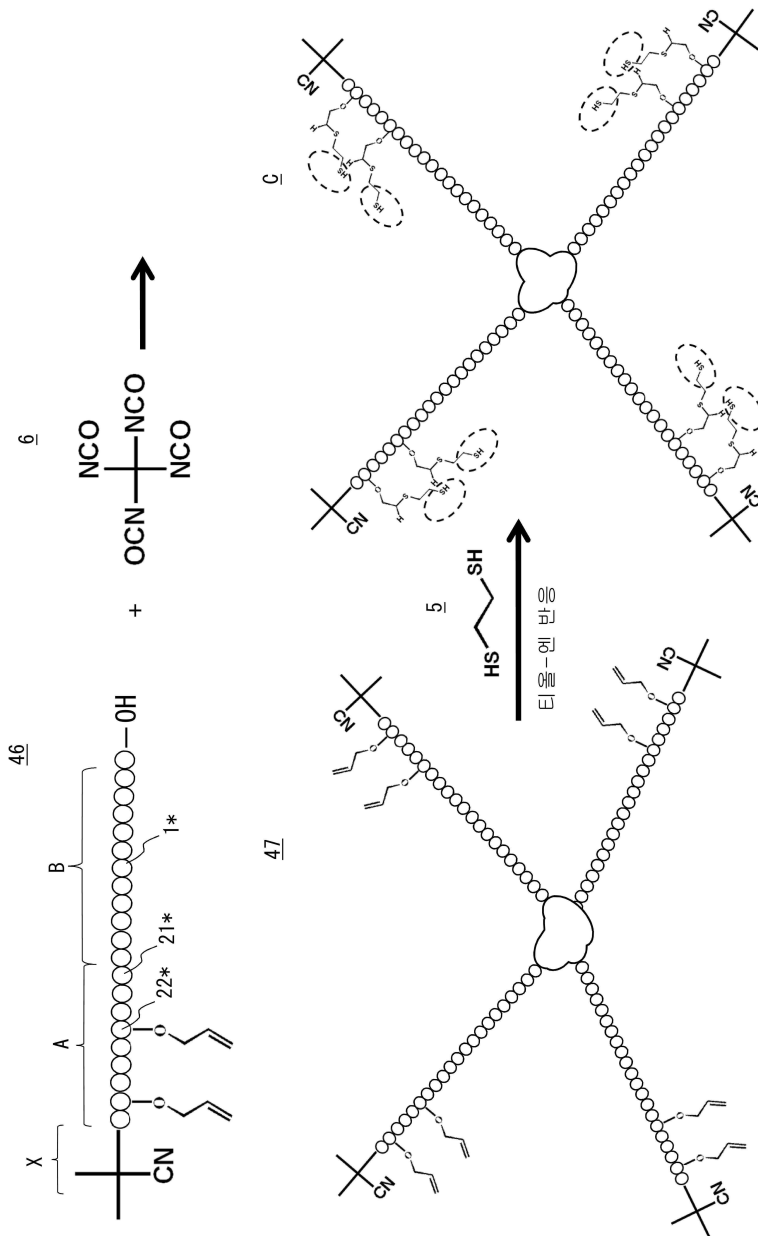
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제1항에 있어서,

중합체 블록(A) 중에 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하며, 또한 중합체 블록(B) 중에 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

【변경후】

제1항에 있어서,

중합체 블록(A) 중에 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위를 50질량% 이상 포함하며, 또한 중합체 블록(B) 중에 부틸아크릴레이트 유래의 구조 단위를 70질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.