



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월31일
 (11) 등록번호 10-0849606
 (24) 등록일자 2008년07월25일

(51) Int. Cl.
C08L 27/06 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7004549
 (22) 출원일자 2003년03월28일
 심사청구일자 2007년03월29일
 번역문제출일자 2003년03월28일
 (65) 공개번호 10-2004-0028637
 (43) 공개일자 2004년04월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2002/006929
 국제출원일자 2002년07월09일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/008498
 국제공개일자 2003년01월30일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2001-00219650 2001년07월19일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP 06-87998A

(73) 특허권자
 가부시키가이샤 구라레
 일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
 (72) 발명자
 사이토히데카즈
 일본오카야마켄구라시키시사카즈1621반지
 (74) 대리인
 이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이수형

(54) 비닐 클로라이드계 중합체 조성물

(57) 요약

본 발명에 따르면, (i) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 (ii) 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물로 이루어진 부가중합체 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 특정 중량비로 함유하며, 비점착성이며 취급성이 우수한 동시에, 가요성 및 기계적 성능이 양호하며, 또한 다른 재료에 대한 용융 접착성이 양호하며, 또한 가소제로서 작용하는 성분의 이행성이 없는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물이 제공된다. 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 각종 성형품의 제조, 다른 재료와의 복합화에 의한 적층 구조체의 제조 등의 광범위한 용도에서 이용할 수 있다.

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 대한민국, 미국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 불가리아, 스위스, 사이프러스, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 슬로바키아, 터키

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00251828 2001년08월22일 일본(JP)

JP-P-2001-00252938 2001년08월23일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 비닐 클로라이드계 중합체(a), (ii) 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물로 이루어진 부가중합체 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)로 이루어지며, 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 블록 공중합체(b)의 중량을 각각 Wa 및 Wb로 할 때, 이들이 다음 수학적 식 1을 만족시키는, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물.

수학적 식 1

$$30/70 \leq W_a/W_b \leq 98/2$$

청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 폴리우레탄(c)를 블록 공중합체(b) 100중량부에 대하여 1000중량부 이내인 비율로 추가로 함유하는, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물(d)을 블록 공중합체(b) 100중량부에 대하여 500중량부 이내인 비율로 추가로 함유하는, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 추가로 함유하고, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 중량을 We로 할 때, 다음 수학적 식 2 및 수학적 식 3을 만족시키는, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물.

수학적 식 2

$$1/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 100/100$$

수학적 식 3

$$30/70 \leq W_a/W_e \leq 95/5$$

청구항 5

제3항에 있어서, 파라핀계 오일(f)를 추가로 함유하고, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물(d) 및 파라핀계 오일(f)의 중량을 각각 Wd 및 Wf로 할 때, 다음 수학적 식 4 내지 수학적 식 6을 만족시키는, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물.

수학적 식 4

$$1/100 \leq W_b/(W_a+W_d+W_f) \leq 100/100$$

수학적 식 5

$$25/75 \leq W_d/W_f \leq 95/5$$

수학적 식 6

$$30/70 \leq W_a/(W_d+W_f) \leq 95/5$$

청구항 6

제1항 또는 제2항에 따르는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진, 성형품.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따르는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물, 및 상기 비닐 클로라이드계 중합체 조성물 이외의 열가소성 수지 또는 이의 조성물, 고무, 열경화성 수지, 종이, 직물, 금속, 목재, 또는 세라믹인 다른 재료

로 이루어진, 복합 성형체.

청구항 8

제7항에 있어서, 다른 재료가 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리염화 비닐리덴계 수지, 폴리비닐 클로라이드계 수지, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 에폭시 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, (메트)아크릴 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리설폰 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 비누화물, 방향족 비닐 화합물과 비닐 시아나이드 화합물과의 공중합체 수지 또는 이들을 함유하는 조성물을 포함한 합성 수지류; 부타디엔-아크릴로니트릴 고무, 클로로프렌 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 불소 고무 또는 아크릴로니트릴 고무를 포함한 합성 고무; 및 철, 알루미늄 또는 구리를 포함한 금속류 중에서 선택된 극성 재료인, 복합 성형체.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 비닐 클로라이드계 중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 비점착성으로 취급성이 우수한 동시에, 가요성과 기계적 성능이 양호하며, 또한 다른 재료에 대한 용융 접착성이 양호하며, 또한 가소제로서 작용하는 성분의 이행성(移行性)이 없으므로, 이들의 특성을 살려 각종 성형품에 효과적으로 사용된다.

배경기술

<2> 비닐 클로라이드 수지는 염가이고 범용성이 풍부하며, 경질판, 경질형물, 상하수도 관, 밸브, 이음새 등의 다양한 용도로 이용되고 있다. 또한, 비닐 클로라이드 수지의 개질법도 여러 가지 공지되어 있다.

<3> 예를 들면, 폴리비닐 클로라이드에 프탈산에스테르 유도체 등의 액상 가소제를 배합하여 이루어진 연질 폴리비닐 클로라이드 조성물은 유연한 동시에 우수한 강도 물성을 가지므로 많은 분야에서 사용되고 있다. 그러나, 이러한 연질 폴리비닐 클로라이드 조성물은 액상 가소제를 배합하고 있으므로, 장기간 사용되는 동안 또는 고온 조건하에 사용되는 동안에 액상 가소제가 이행되거나 휘발하여 가요성이 손상되며 취약해진다는 문제점을 갖고 있다.

<4> 따라서, 이러한 문제점을 개선하기 위해, 이행되거나 휘발할 가능성이 없는 중합체 가소제, 예를 들면, 염소화 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트계 공중합체, 에틸렌-일산화탄소-비닐 아세테이트 공중합체, 열가소성 폴리우레탄, 니트릴 고무 등을 폴리비닐 클로라이드에 배합하는 것이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(소)59-33345호, 제(소)63-68654호 등].

<5> 또한, 우수한 내충격성 등의 제반 물성을 가지며 성형 가공성이 우수한 화합물로서, 비닐 클로라이드 수지에 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 등의 방향족 비닐계 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물을 배합하여 이루어진 조성물이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)5-117474호]. 또한, 국제 공개 특허출원 제94/06859호(WO 제94/06859호)에는 폴리올레핀류, 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드 등의 열가소성 수지에 대해, 당해 수지의 저온 내충격성을 개선할 목적으로 특정한 에틸렌- α -올레핀 공중합체를 열가소성 수지에 배합하여 이루어진 조성물이 개시되어 있다. 여기서 사용되는 방향족 비닐계 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물이나 특정한 에틸렌- α -올레핀 공중합체도 1종의 중합체 가소제로 간주될 수 있다.

<6> 이와 같이 비닐 클로라이드 수지에 대해 가소제로서 각종 중합체를 배합하는 것이 공지되어 있지만, 상기 일본 공개특허공보 제(평)5-117474호에도 기재되어 있는 바와 같이 가공성을 고려하여 배합하는 중합체를 선택하는 것이 중요하다.

발명의 개시

<8> 본 발명은 상기한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 폴리비닐 클로라이드 등의 비닐 클로라이드계 중합체에 대해 당해 중합체와의 상용성이 양호한 중합체를 배합하여, 취급성이 우수한 동시에 가요성이 우수하며, 또한 가소제 성분의 이행성이 없는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 신규하게 제공하는 것을 과제로 한다.

<9> 본 발명자는 비닐 클로라이드계 중합체에 대하여 특정한 블록 공중합체를 배합함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 밝혀내고 다시 검토한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<10> 즉, 본 발명은 (i) 비닐 클로라이드계 중합체(a), (ii) 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물로 이루어진 부가중합체 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)로 이루어지고, 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 블록 공중합체(b)의 중량을 각각 Wa 및 Wb로 할 때, 이들이 수학적 식 1을 만족시키는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제공한다.

수학적 식 1

<11> $30/70 \leq Wa/Wb \leq 98/2$

<12> 블록 공중합체(b)는 상기한 여러 가지 종래 기술에서 비닐 클로라이드계 수지에 대하여 배합되는 모든 중합체와 전혀 상이한 중합체이다.

실시예

<13> 본 발명에서 사용하는 비닐 클로라이드계 중합체(a)로서는 비닐 클로라이드에 유래하는 구조 단위를 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 80중량% 이상 함유하는 중합체가 바람직하다.

<14> 비닐 클로라이드계 중합체(a)는 비닐 클로라이드 이외의 비닐계 단량체에 유래하는 구조 단위를 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다. 비닐 클로라이드 이외의 비닐계 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐 시아나이드 화합물; 아크릴산 또는 메타크릴산의 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 도데실, 옥타데실 등의 탄소수 1 내지 18의 알킬에스테르; 아크릴산 또는 메타크릴산의 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올 등의 디올에스테르; 아세트산이나 프로피온산 등의 탄소수 1 내지 6의 카복실산의 비닐에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등의 불포화 카복실산; 무수 말레산 등의 불포화 디카복실산의 무수물; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드; 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드 등의 N-치환된 말레이미드; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔; 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 비닐 클로라이드리텐 등의 비닐 클로라이드 이외의 할로겐화 올레핀 등을 들 수 있다.

<15> 비닐 클로라이드계 중합체(a)는 평균 중합도가 300 내지 5,000의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 평균 중합도를 갖는 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 사용함으로써, 비점착성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물이 수득된다. 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 평균 중합도는 400 내지 3,000의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 500 내지 2,000의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 600 내지 1,500의 범위내인 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 평균 중합도는 JIS K-6721에 준거하여 측정된 비점도에 근거하여 산출한 평균 중합도이다.

<16> 본 발명에서 사용하는 블록 공중합체(b)는 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물로 이루어진 부가중합체 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체이다.

<17> 블록 공중합체(b)에서의 부가중합체 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)의 결합 형태는 특별히 제한되지 않으며, 직쇄상, 측쇄상, 방사상 또는 이들이 조합된 결합 형태 중의 하나일 수 있지만, 직쇄상 결합 형태가 바람직하다.

<18> 블록 공중합체(b)의 구조는 상기한 부가중합체 블록(가)를 α로 나타내며 폴리우레탄 블록(나)를 β로 나타내면, 화학식 α-β, α-β-α, β-α-β 등의 다양한 형태를 취할 수 있지만, α-β형의 디블록형 구조인 것이 바람직하다. 디블록형 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 성형 가공성 등이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다.

<19> 또한, 블록 공중합체(b)가 부가중합체 블록(가)를 2개 이상 함유하는 경우, 부가중합체 블록(가)는 서로 동일한 내용의 블록일 수 있으며, 상이한 내용의 블록일 수도 있다. 또한, 블록 공중합체(b)가 2개 이상의 폴리우레탄 블록(나)를 함유하는 경우, 폴리우레탄 블록(나)는 서로 동일한 내용의 블록일 수 있으며, 상이한 내용의 블록일 수도 있다. 예를 들면, α-β-α의 트리블록 구조에서 2개의 α[부가중합체 블록(가)] 또는 β-α-β의 트

리블록 구조에서 2개의 β [폴리우레탄 블록(나)]는 이들을 구성하는 구조 단위의 중, 이의 결합 형식, 수평균분자량 등이 동일하거나 상이할 수 있다.

- <20> 또한, 블록 공중합체(b)에서 부가중합계 블록(가)와 폴리우레탄 블록(나)의 중량 비율, 부가중합계 블록(가)/폴리우레탄 블록(나)는 5/95 내지 95/5의 범위내인 것이 바람직하며, 10/90 내지 90/10의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 20/80 내지 80/20의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 30/70 내지 70/30의 범위내인 것이 특히 바람직하다.
- <21> 부가중합계 블록(가)에서 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록을 구성하는 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, o -메틸스티렌, m -메틸스티렌, p -메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 3급 부틸스티렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 1-비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 인덴, 아세토나프틸렌, 모노플루오로스티렌, 디플루오로스티렌, 모노클로로스티렌, 메톡시스티렌 등의 방향족 비닐 화합물을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록은 1종의 방향족 비닐 화합물로 구성될 수 있으며, 2종 이상의 방향족 비닐 화합물로 구성될 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록은 스티렌 및/또는 α -메틸스티렌으로부터 유도되는 구조 단위로 주로 이루어진 것이 바람직하다.
- <22> 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록은 방향족 비닐 화합물로 이루어진 구조 단위와 함께, 필요에 따라, 다른 공중합성 단량체로 이루어진 구조 단위를 소량 함유할 수 있다. 다른 공중합성 단량체로 이루어진 구조 단위의 함량은, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록의 중량을 기준으로 하여, 30중량% 이하가 바람직하며, 10중량% 이하가 보다 바람직하다. 다른 공중합성 단량체로서는, 예를 들면, 1-부텐, 펜텐, 헥센, 부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 메틸비닐에테르 등을 들 수 있다.
- <23> 또한, 부가중합계 블록(가)에서 공액 디엔계 중합체 블록을 구성하는 공액 디엔 화합물로서는, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있다. 공액 디엔계 중합체 블록은 1종의 공액 디엔계 화합물로 구성될 수 있으며, 2종 이상의 공액 디엔계 화합물로 구성될 수 있다. 공액 디엔계 중합체 블록이 2종 이상의 공액 디엔 화합물에 유래하는 구조 단위를 함유하는 경우, 이들의 결합 형태는 랜덤, 테이퍼, 일부 블록 상 중의 하나일 수 있으며, 또한 이들이 혼재될 수도 있다.
- <24> 부가중합계 블록(가)에서 공액 디엔계 중합체 블록은 수소 첨가되지 않거나 일부가 수소 첨가되어 있거나 또는 전부가 수소 첨가될 수 있다. 공액 디엔계 중합체 블록의 수소 첨가율로서는 내열성, 내후성 및 내광성의 관점에서 50몰% 이상이 바람직하며, 60몰% 이상이 보다 바람직하며, 80몰% 이상이 더욱 바람직하다.
- <25> 특히, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득하는 경우에는 부가중합계 블록(가)에서 공액 디엔계 중합체 블록이 수소 첨가될 수 있는 이소프렌 중합체 블록, 수소 첨가될 수 있는 부타디엔 중합체 블록 및 수소 첨가될 수 있는 이소프렌과 부타디엔과의 공중합체 블록에서 선택된 하나 이상의 중합체 블록인 것이 바람직하다.
- <26> 부가중합계 블록(가)에서 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록의 결합 형태는 특별히 제한되지 않으며, 직쇄상, 측쇄상, 방사상 또는 이들이 조합된 결합 형태 중의 하나일 수 있지만, 직쇄상 결합 형태가 바람직하다.
- <27> 부가중합계 블록(가)는 상기한 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록(이하, X로 나타내는 경우가 있다)과 공액 디엔계 중합체 블록(이하, Y로 나타내는 경우가 있다)으로 구성되지만, 이의 구조로서는 화학식 $(X-Y)_m-X$, $(X-Y)_n$, $Y-(X-Y)_p$ (여기서, m, n 및 p는 각각 1 이상의 정수이다) 등의 블록 공중합체 형태를 들 수 있다. 이들 중에서도, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등에서 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득하는 경우에는 부가중합계 블록(가)가 2개 이상의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 블록 공중합체 형태인 것이 바람직하며, 화학식 $X-Y-X$ 의 트리블록 공중합체 형태인 것이 보다 바람직하다.
- <28> 부가중합계 블록(가)가 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 X를 2개 이상 함유하는 경우, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록은 서로 동일한 내용의 중합체 블록일 수 있으며, 상이한 내용의 중합체 블록일 수 있다. 또한, 부가중합계 블록(가)가 2개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록 Y를 함유하는 경우, 공액 디엔계 중합체 블록은 서로 동일한 내용의 중합체 블록일 수 있으며, 상이한 내용의 중합체 블록일 수 있다. 예를 들면, $X-Y-X$ 의 트리블록

구조에서 2개의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 X 또는 Y-X-Y의 트리블록 구조에서 2개의 공액 디엔계 중합체 블록 Y는 이들을 구성하는 방향족 비닐 화합물 또는 공액 디엔 화합물의 종류, 이의 결합 형식, 중합체 블록의 수평균분자량 등이 동일하거나 상이할 수 있다.

- <29> 부가중합계 블록(가)에서 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조 단위의 함량은 부가중합계 블록(가)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 5 내지 90중량%인 것이 바람직하다. 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조 단위의 함량이 상기한 범위내에 있는 부가중합계 블록(가)를 함유하는 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 부가중합계 블록(가)에서 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조 단위의 함량은 부가중합계 블록(가)를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 10 내지 90중량%가 보다 바람직하며, 20 내지 80중량%가 더욱 바람직하다.
- <30> 부가중합계 블록(가)에서 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 및 공액 디엔계 중합체 블록의 수평균분자량은 특별히 제한되는 것이 아니지만, 수소 첨가전 상태로, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록의 수평균분자량이 2,500 내지 75,000의 범위내이며, 공액 디엔계 중합체 블록의 수평균분자량이 10,000 내지 150,000의 범위내인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 상기한 범위내에 있는 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 또는 공액 디엔계 중합체 블록으로 구성되는 부가중합계 블록(가)를 함유하는 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 얻을 수 있다.
- <31> 또한, 부가중합계 블록(가) 전체의 수평균분자량은 수소 첨가전 상태로, 15,000 내지 300,000의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 수평균분자량의 부가중합계 블록(가)를 함유하는 블록 공중합체(b)를 사용하면 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 부가중합계 블록(가)의 수평균분자량은 20,000 내지 100,000의 범위내인 것이 보다 바람직하다.
- <32> 블록 공중합체(b)에서 폴리우레탄 블록(나)는 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 구성되는 블록이다.
- <33> 폴리우레탄 블록(나)를 구성하는 중합체 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리에스테르폴리올, 폴리테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 공액 디엔 중합체계 폴리올, 피마자유계 폴리올, 실리콘계 폴리올, 비닐 중합체계 폴리올 등을 들 수 있다. 이들 중합체 폴리올은 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 중합체 폴리올로서는, 이들 중에서도 폴리에스테르폴리올, 폴리테르폴리올, 폴리올레핀계 폴리올 중의 하나 이상이 바람직하며, 폴리에스테르폴리올 및/또는 폴리테르폴리올이 보다 바람직하다.
- <34> 상기한 폴리에스테르폴리올은, 예를 들면, 폴리올 성분과 폴리카복실산 성분을 직접 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응에 제공하거나, 폴리올 성분을 개시제로서 사용하여 락톤을 개환중합시킴으로써 제조할 수 있다.
- <35> 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용하는 폴리올 성분으로서, 폴리에스테르의 제조에서 일반적으로 사용되고 있는 것, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 등의 탄소수 2 내지 15의 지방족 디올; 1,4-사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 사이클로옥탄디메탄올 등의 지환식 디올; 1,4-비스(β-하이드록시에톡시)벤젠 등의 방향족 디올; 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리트리톨, 디글리세린 등의 1분자당 수산기수가 3 이상인 다가 알콜 등을 들 수 있다. 폴리에스테르폴리올을 제조할 때에는 이들 폴리올 성분은 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- <36> 이들 중에서도, 폴리에스테르폴리올을 제조할 때에는 2-메틸-1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올 등의 메틸기를 측쇄로서 갖는 탄소수 5 내지 12의 지방족 디올을 폴리올 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 이들 메틸기를 측쇄로서 갖는 탄소수 5 내지 12의 지방족 디올을 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용되는 전체 폴리올 성분의 30몰% 이상의 비율로 사용하는 것이 바람직하며, 50몰% 이상의 비율로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <37> 또한, 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용되는 폴리카복실산 성분으로서, 폴리에스테르의 제조에서 일반적으로 사용되고 있는 폴리카복실산 성분, 예를 들면, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세

박산, 도데칸2산, 메틸석신산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 트리메틸아디프산, 2-메틸옥탄2산, 3,8-디메틸데칸2산, 3,7-디메틸데칸2산 등의 탄소수 4 내지 12의 지방족 디카복실산; 사이클로헥산디카복실산, 다이머산, 수소 첨가 다이머산 등의 지환식 디카복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카복실산 등의 방향족 디카복실산; 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 3관능 이상의 다가 카복실산; 이들의 에스테르 또는 이들의 산 무수물 등의 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다. 이들 폴리카복실산 성분은 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도, 탄소수 6 내지 12의 지방족 디카복실산, 특히 아디프산, 아젤라산, 세박산 중의 하나 이상이 폴리카복실산 성분으로서 바람직하다.

- <38> 또한, 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용되는 락톤으로서는 ϵ -카프로락톤, β -메틸- δ -발레로락톤 등을 들 수 있다.
- <39> 상기한 폴리에테르폴리올로서는, 예를 들면, 환상 에테르를 개환중합하여 수득하는 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜), 폴리(테트라메틸렌글리콜), 폴리(메틸테트라메틸렌글리콜) 등을 들 수 있다. 폴리에테르폴리올로서는 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도, 폴리(테트라메틸렌글리콜) 및/또는 폴리(메틸테트라메틸렌)글리콜이 바람직하다.
- <40> 상기한 폴리카보네이트폴리올로서는, 예를 들면, 폴리올 성분과 디알킬카보네이트, 알킬렌카보네이트, 디아릴카보네이트 등의 카보네이트 화합물과의 반응에 의해 수득되는 것을 들 수 있다.
- <41> 폴리카보네이트폴리올을 구성하는 폴리올 성분으로서는 폴리에스테르폴리올의 구성 성분으로서 예시한 폴리올 성분을 사용할 수 있다. 또한, 디알킬카보네이트로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등을 들 수 있으며, 알킬렌카보네이트로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트 등을 들 수 있으며, 디아릴카보네이트로서는, 예를 들면, 디페닐카보네이트 등을 들 수 있다.
- <42> 상기한 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올로서는, 예를 들면, 폴리올 성분, 폴리카복실산 성분 및 카보네이트 화합물을 동시에 반응시켜 수득된 것 또는 미리 합성한 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올을 카보네이트 화합물과 반응시켜 수득된 것 또는 미리 합성한 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올을 폴리올 성분 및 폴리카복실산 성분과 반응시켜 수득된 것 등을 들 수 있다.
- <43> 상기한 공액 디엔 중합체계 폴리올 또는 폴리올레핀계 폴리올로서는 중합 개시제의 존재하에 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 또는 공액 디엔과 다른 단량체를 리빙 중합법 등에 의해 중합한 후에 중합 활성 말단에 에폭시 화합물을 반응시켜 수득되는 폴리이소프렌폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 폴리(부타디엔/이소프렌)폴리올, 폴리(부타디엔/아크릴로니트릴)폴리올, 폴리(부타디엔/스티렌)폴리올 또는 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 공액 디엔 중합체계 폴리올 또는 폴리올레핀계 폴리올은 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- <44> 이들 중합체 폴리올의 수평균분자량은 500 내지 10,000의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 수평균분자량을 갖는 중합체 폴리올로 이루어진 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 확실하게 수득할 수 있다. 중합체 폴리올의 수평균분자량은 700 내지 8,000의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 800 내지 5,000의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.
- <45> 또한, 본 명세서에서 말하는 중합체 폴리올의 수평균분자량은 JIS K-1577에 준거하여 측정된 수산기기에 기초하여 산출한 수평균분자량이다.
- <46> 폴리우레탄 블록(나)를 구성하는 쇠 신장제로서는 폴리우레탄의 제조에 종래부터 사용되고 있는 쇠 신장제를 들 수 있지만, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성 수소원자를 분자 중에 2개 이상 갖는 분자량 400 이하의 저분자량 화합물이 바람직하다.
- <47> 쇠 신장제로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올, 1,4-비스(β -하이드록시에톡시)벤젠, 1,4-사이클로헥산디올, 비스(β -하이드록시에틸)테레프탈레이트, 크실틸렌글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,4(또는 5)-사이클로옥탄디메탄올, 3(또는 4),8(또는 9)-디하이드록시메틸트리사이클로(5,2,1,0^{2,6})데칸 등의 디올류; 하이드라진, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 크실틸렌디아민, 이소포론디아민, 피페라진 및 이의 유도체, 페닐렌디아민,

톨릴렌디아민, 아디프산디하이드라지드, 이소프탈산디하이드라지드 등의 디아민류; 아미노에틸알콜, 아미노프로필알콜 등의 아미노알콜류 등을 들 수 있다. 이들쇄 신장제는 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다.쇄 신장제로서는, 이들 중에서도 탄소수 2 내지 12의 지방족 디올이 바람직하며, 1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올이 보다 바람직하다.

<48> 또한, 폴리우레탄 블록(나)를 구성하는 유기 디이소시아네이트 화합물로서는 폴리우레탄의 제조에 종래부터 사용되고 있는 유기 디이소시아네이트 화합물, 예를 들면, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트, 수소화 크실릴렌디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물은 1종을 사용할 수 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물로서는, 이들 중에서도 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트가 바람직하다.

<49> 폴리우레탄 블록(나)에서 상기한 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 비율에 관해서는 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함량이 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여 1 내지 6.5중량%의 범위내인 것이 바람직하다. 질소원자 함량이 이러한 범위내인 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함량은, 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여, 1 내지 6중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1.3 내지 5.5중량%의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 1.6 내지 5중량%의 범위내인 것이 특히 바람직하다.

<50> 폴리우레탄 블록(나)의 수평균분자량은 200 내지 300,000의 범위내인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 이러한 범위내인 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 폴리우레탄 블록(나)의 수평균분자량은 500 내지 150,000의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1,000 내지 100,000의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

<51> 또한, 폴리우레탄 블록(나)의 경도는 상기 블록에 대응하는 폴리우레탄의 JIS A 경도로 표현할 경우, 30 내지 99의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 경도의 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 폴리우레탄 블록(나)에 대응하는 폴리우레탄의 JIS A 경도는 45 내지 97의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 60 내지 95의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

<52> 블록 공중합체(b)는, 예를 들면, 부가중합계 블록(가)에 대응하는 구조를 가지며, 또한 폴리우레탄 블록(나)를 형성하는 성분(유기 디이소시아네이트 화합물,쇄 신장제, 중합체 폴리올 등)과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 블록 공중합체, 즉 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 함유하며, 폴리우레탄 블록(나)를 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물(이하, 관능기 함유 블록 공중합체라고 약칭하는 경우가 있다)의 존재하에 폴리우레탄 형성반응을 실시하여, 관능기 함유 블록 공중합체의 주쇄에 폴리우레탄 블록(나)를 형성함으로써 제조할 수 있다. 또한, 블록 공중합체(b)는 관능기 함유 블록 공중합체와 폴리우레탄 블록(나)에 대응하는 폴리우레탄을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<53> 관능기 함유 블록 공중합체가 갖는, 폴리우레탄 블록(나)를 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기로서는, 예를 들면, 중합체 폴리올 및/또는쇄 신장제와 반응할 수 있는 기로서 카복실기, 산 무수물기, 티오카복실기, 이소시아네이트기 등을, 또한 유기 디이소시아네이트 화합물과 반응할 수 있는 기로서 수산기, 아미노기, 머캅토기, 카복실기, 산 무수물기, 티오카복실기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 관능기 함유 블록 공중합체는 이들의 관능기를 2종 이상 함유할 수 있다.

<54> 관능기 함유 블록 공중합체가 갖는 관능기로서는 유기 디이소시아네이트 화합물과 반응할 수 있는 관능기가 바람직하며, 블록 공중합체(b)를 제조할 때에 균일한 폴리우레탄 형성반응을 실시할 수 있다는 점으로부터 수산기가 보다 바람직하다.

<55> 또한, 관능기 함유 블록 공중합체에서 폴리우레탄 블록(나)를 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기는 당해 관능기 함유 블록 공중합체의 말단에 위치하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 관능기를 말단에 갖는 관능기 함

유 블록 공중합체를 사용하면 블록 공중합체(b)를 제조할 때에 폴리우레탄 형성반응에 의한 주쇄 연장에 당해 관능기가 관여한다. 이렇게 수득된 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 확실하게 수득할 수 있다.

- <56> 관능기 함유 블록 공중합체에서 폴리우레탄 블록(나)를 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기의 수는 관능기 함유 블록 공중합체 1분자당 평균 0.6 이상이 바람직하며, 0.7 이상이 보다 바람직하며, 0.7 내지 1의 범위내가 더욱 바람직하다.
- <57> 관능기 함유 블록 공중합체의 제조방법은 전혀 한정되지 않고, 예를 들면, 음이온 중합이나 양이온 중합 등의 이온 중합법, 싱글 사이트 중합법, 라디칼 중합법 등에 의해 제조할 수 있다. 음이온 중합법에 따르는 경우에는, 예를 들면, 알킬리튬 화합물 등을 중합 개시제로서 사용하여 n-헥산 또는 사이클로헥산 등의 불활성 유기 용매 속에서 방향족 비닐 화합물, 공액 디엔 화합물을 순차적으로 중합시켜 목적하는 분자 구조 및 분자량에 도달하는 시점에서 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 옥시란 골격을 갖는 화합물; ε-카프로락톤, β-프로피오락톤, 디메틸프로피오락톤(피발로락톤), 메틸발레로락톤 등의 락톤 화합물 등을 부가시킨 다음, 알콜류, 카복실산류, 물 등의 활성 수소 함유 화합물을 첨가하여 중합을 정지시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 수득된 블록 공중합체를 바람직하게는 n-헥산, 사이클로헥산 등의 불활성 유기 용매 속에서 알킬알루미늄 화합물과 코발트, 니켈 등으로 이루어진 지글러 촉매 등의 수소 첨가반응 촉매의 존재하에 반응 온도 20 내지 150℃, 수소 압력 1 내지 150kg/cm²의 조건하에 수소 첨가함으로써 수소 첨가물로서도 양호하다. 또한, 목적하는 바에 따라, 수소 첨가전 또는 수소 첨가후의 블록 공중합체를 무수 말레산 등에 의해서 변성시킬 수도 있다. 관능기 함유 블록 공중합체 및/또는 이의 수소 첨가물은 이의 제조공정에도 따르지만, 방향족 비닐 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록을 가지며 상기한 관능기를 갖지 않는 블록 공중합체를 포함할 수 있다.
- <58> 관능기 함유 블록 공중합체로서는 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- <59> 관능기 함유 블록 공중합체의 수평균분자량은 15,000 내지 300,000의 범위내인 것이 바람직하며, 20,000 내지 100,000의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 관능기 함유 블록 공중합체의 수평균분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값이다.
- <60> 또한, 관능기 함유 블록 공중합체의 230℃, 2.16kg 하중하에 측정된 용융 유량(MFR)은 0.01 내지 100g/10분의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 용융 유량을 갖는 관능기 함유 블록 공중합체를 사용함으로써, 비점착성, 용융 성형성, 용융 접착성 등의 물성이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 관능기 함유 블록 공중합체의 230℃, 2.16kg 하중하에 측정된 용융 유량(MFR)은 0.05 내지 80g/10분의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 관능기 함유 블록 공중합체의 용융 유량은 ASTM D-1238에 준거하여 측정된 값이다.
- <61> 폴리우레탄 블록(나) 또는 당해 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄은 통상적인 폴리우레탄 형성 반응을 이용하여 구성 단위인 중합체 폴리올 단위, 쇠 신장제 단위 및 유기 디이소시아네이트 화합물 단위에 대응하는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성된다.
- <62> 폴리우레탄 블록(나) 또는 당해 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄을 형성하는 데 있어서는 중합체 폴리올 및 쇠 신장제가 갖는 활성 수소원자 1몰에 대해 유기 디이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아네이트기가 0.9 내지 1.3몰로 되도록 하는 비율로 각 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 상기한 비율로 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 사용하여 수득되는 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다.
- <63> 또한, 폴리우레탄 블록(나) 또는 당해 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄을 형성하는 데 있어서는 유기 디이소시아네이트 화합물 단위 유래의 질소원자 함량이, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여, 1 내지 6.5중량% 범위의 비율로 각 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 상기한 비율로 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 사용하여 수득되는 폴리우레탄 블록(나)를 갖는 블록 공중합체(b)를 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함량은, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여, 1 내지 6중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1.3 내지 5.5중량%의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 1.6 내지 5중량%의 범위내인 것이 특히 바람직하다.
- <64> 블록 공중합체(b)의 제조방법으로서 ① 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이

소시네이트 화합물을 반응시키는 방법 또는 ② 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체를 반응시키는 방법 중의 하나가 간편하고 바람직하다.

<65> ②의 방법에서의 반응물로서는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응 혼합물일 수 있고, 당해 반응 혼합물을 통상적인 방법에 따라서 후처리한 것일 수도 있다. 또한, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로부터 형성되는 것이면 시판품으로서 입수할 수 있는 폴리우레탄을 상기한 반응물로서 사용할 수 있다. 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물은 이들로부터 형성되는 폴리우레탄 이외에, 각 성분의 사용량, 반응율, 기타 반응조건 등에 따라서 미반응된 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 함유하는 경우가 있지만 이러한 경우에는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로부터 형성되는 폴리우레탄과 관능기 함유 블록 공중합체의 관능기와 반응 및 중합체 폴리올, 쇠 신장제, 유기 디이소시아네이트 화합물과 관능기 함유 블록 공중합체의 관능기의 반응이 진행된다.

<66> 상기 ①의 방법에 따라 블록 공중합체(b)를 제조하는 경우, 관능기 함유 블록 공중합체와 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 비율, [관능기 함유 블록 공중합체의 중량]:[중합체 폴리올의 중량+쇠 신장제의 중량+유기 디이소시아네이트 화합물의 중량]은 5:95 내지 95:5의 범위내인 것이 바람직하며, 10:90 내지 90:10의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 20:80 내지 80:20의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 30:70 내지 70:30의 범위내인 것이 특히 바람직하다.

<67> 또한, 상기 ②의 방법에 따라 블록 공중합체(b)를 제조하는 경우, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 비율, [관능기 함유 블록 공중합체의 중량]:[중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물의 중량]은 5:95 내지 95:5의 범위내인 것이 바람직하며, 10:90 내지 90:10의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 20:80 내지 80:20의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 30:70 내지 70:30의 범위내인 것이 특히 바람직하다.

<68> 블록 공중합체(b)를 제조할 때에는 우레탄화 반응 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 우레탄화 반응 촉매로서는 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석비스(3-머캅토프로피온산에톡시부틸에스테르)염 등의 유기 주석계 화합물; 티탄산; 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 폴리하이드록시티탄 스테아레이트, 티탄아세틸아세토네이트 등의 유기 티탄계 화합물; 트리에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥사메틸렌디아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸아미노에탄올 등의 3급 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

<69> 우레탄화 반응 촉매의 사용량은, 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량, 또는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 합한 중량을 기준으로 하여, 0.1ppm 내지 0.2중량%의 범위내인 것이 바람직하며, 0.5ppm 내지 0.02중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1ppm 내지 0.01중량%의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

<70> 블록 공중합체(b)를 제조할 때, 우레탄화 반응 촉매는 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올, 쇠 신장제, 유기 디이소시아네이트 화합물, 또는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물 중의 하나 이상으로 함유시킬 수 있지만, 중합체 폴리올에 함유시키는 것이 바람직하다.

<71> 또한, 블록 공중합체(b)를 제조할 때 우레탄화 반응 촉매를 사용하는 경우, 수득된 블록 공중합체(b)에 대해 우레탄화 반응 촉매 불활성화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 우레탄화 반응 촉매 불활성화제로서는, 예를 들면, 라우릴포스페이트, 올레일포스페이트, 스테아릴포스페이트, 디라우릴포스페이트, 디올레일포스페이트, 디스테아릴포스페이트, 트리스(2-에틸헥실)포스페이트, 비스(옥타데실)펜타에리트리톨디포스페이트, 페닐포스폰산디에틸, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스폰산디에틸 등의 인계 화합물; 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-3급 부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-3급 부틸페놀), 2-하이드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2-(2'-하이드록시-3',5'-3급 부틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(a, a-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 4,4'-옥틸-2,2'-비페놀 등의 페놀계 화합물을 들 수 있지만, 인계 화합물이 바람직하다.

<72> 우레탄화 반응 촉매 불활성화제의 사용량은, 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량, 또는 중합체 폴리올, 쇠 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 합한 중량을 기준으로 하여, 1ppm 내지 2중량%의 범위내인 것이 바람직하며, 5ppm 내지 0.2중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 10ppm 내지 0.1중량%의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

- <73> 블록 공중합체(b)의 제조는 공지된 폴리우레탄 형성 반응기술을 이용하여 실시할 수 있으며, 예비중합체법 및 일단법(one-shot method) 중의 하나의 방법으로 실시할 수 있다.
- <74> 블록 공중합체(b)는 실질적으로 용매 부재하에 제조하는 것이 바람직하며, 단축 압출기, 2축 압출기, 혼련기, 뱅버리 혼합기 등의 용융 혼련 장치를 사용하는 용융 혼련에 따라 제조하는 것이 바람직하다. 혼련 조건은 사용하는 원료의 종류, 장치의 종류 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 일반적으로 180 내지 260℃의 온도에서 1 내지 15분 정도 실시하면 양호하다.
- <75> 채용할 수 있는 폴리우레탄 형성 반응의 구체적인 예로서는 하기 [1] 내지 [6]의 방법을 들 수 있다.
- <76> [1] 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올 및쇄 신장제를 혼합하여, 예를 들면, 40 내지 100℃로 가열하고, 수득된 혼합물에 당해 혼합물에서의 활성 수소원자와 이소시아네이트기의 몰 비가 바람직하게는 1:0.9 내지 1.3으로 되는 양으로 유기 디이소시아네이트 화합물을 첨가하여 단시간 동안 교반한 다음, 예를 들면, 80 내지 200℃로 가열하는 방법.
- <77> [2] 다축 스크류형 압출기 등의 압출기에 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 연속적으로 공급하여, 예를 들면, 90 내지 260℃로 가열하고, 반응계에서 활성 수소원자와 이소시아네이트기의 몰 비가 바람직하게는 1:0.9 내지 1.3으로 되는 양으로 관능기 함유 블록 공중합체를 연속적으로 공급하여, 예를 들면, 180 내지 260℃에서 연속 용융중합하는 방법.
- <78> [3] 다축 스크류형 압출기 등의 압출기에 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 활성 수소원자와 이소시아네이트기의 몰 비가 바람직하게는 1:0.9 내지 1.3으로 되는 양으로 연속적으로 공급하여, 예를 들면, 180 내지 260℃에서 연속 용융중합하는 방법.
- <79> [4] 다축 스크류형 압출기 등의 압출기에 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 연속적으로 공급하여, 예를 들면, 90 내지 260℃로 가열하여 폴리우레탄을 형성한 후에 관능기 함유 블록 공중합체를 혼합하여, 예를 들면, 180 내지 260℃에서 연속 용융중합하는 방법.
- <80> [5] 다축 스크류형 압출기 등의 압출기에 관능기 함유 블록 공중합체 및 폴리우레탄(시판품 등)을 연속적으로 공급하여, 예를 들면, 180 내지 260℃에서 반응시키는 방법.
- <81> [6] 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 활성 수소원자와 이소시아네이트기의 몰 비가 바람직하게는 1:0.9 내지 1.3으로 되는 양으로 유기 용매 중에 가하여 유기 용매 속에서 우레탄화 반응을 실시하는 방법.
- <82> 상기한 수법에 따라 관능기 함유 블록 공중합체, 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물, 또는 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체를 반응시켜 수득된 중합체 조성물(이하, 블록 공중합체 조성물이라고 약칭한다)은 블록 공중합체(b) 이외에, 미반응된 중합체 폴리올, 미반응된쇄 신장제 및 미반응된 유기 디이소시아네이트 화합물을 함유하는 경우가 있다. 이들의 함량은 반응에 사용하는 원료의 비율, 반응 온도 등의 반응 조건에 따라 변화된다.
- <83> 이와 같이 제조되는 블록 공중합체(b)는 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로부터 형성되는 폴리우레탄을 함유하는 경우가 있다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 가지며, 또한 말단에 관능기를 갖는 부가중합체 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물을 함유하는 경우도 있다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 가지며 관능기를 갖지 않는 블록 공중합체를 함유할 수 있다.
- <84> 블록 공중합체(b)는, 예를 들면, 펠렛 등의 형상으로 하는 상기 블록 공중합체 조성물을 필요에 따라 적당한 크기로 분쇄한 다음, 디메틸포름아미드 등의 폴리우레탄의 양(良)용매로 처리하여 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트로 형성하며, 관능기 함유 블록 공중합체와는 반응하지 않은 폴리우레탄(블록 공중합체 조성물 중에 존재하고 있는 경우)을 제거한 다음, 사이클로헥산 등의 관능기 함유 블록 공중합체의 양용매로 처리하여 미반응된 관능기 함유 블록 공중합체 및 부가중합체 블록(가)에 상당하는 중합체(블록 공중합체 조성물 중에 존재하고 있는 경우)를 추출·제거하고, 잔류하는 고형물을 건조함으로써 수득할 수 있다.
- <85> 또한, 본 발명에서는 발명의 취지를 손상하지 않는 한, 상기한 블록 공중합체 조성물을 그대로 비닐 클로라이드계 중합체 조성물의 제조에 사용할 수 있다.
- <86> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 상기한 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 블록 공중합체(b)의 중량

을 각각 Wa 및 Wb로 할 때, 이들 성분을 하기 수학적 식 1을 만족시키는 비율로 함유한다.

- <87> 수학적 식 1
- <88> $30/70 \leq W_a/W_b \leq 98/2$
- <89> 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 비율이 상기 수학적 식 1의 범위보다 적은 경우에는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물의 비점착성, 기계적 성능 및 성형 가공성 등의 특성이 손상된다. 한편, 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 비율이 상기 수학적 식 1의 범위보다 많은 경우에는 가요성이 양호한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득하는 것이 곤란해진다. 또한, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물의 성형 가공성도 손상된다.
- <90> 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 블록 공중합체(b)의 중량비는 $35/65 \leq W_a/W_b \leq 90/10$ 의 범위내인 것이 바람직하며, $40/60 \leq W_a/W_b \leq 85/15$ 의 범위내인 것이 보다 바람직하다.
- <91> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 열가소성 폴리우레탄(c)를 함유할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄(c)로서는 블록 공중합체(b)를 제조할 때에 생성되는 폴리우레탄에 한정되는 것이 아니라, 상기한 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로부터 형성되는 것이면 사용할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄(c)는 블록 공중합체(b)에서의 폴리우레탄 블록(나)와 동일한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 열가소성 폴리우레탄(c)에서 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함량은, 중합체 폴리올,쇄 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여, 1 내지 6.5중량%의 범위내인 것이 바람직하며, 1 내지 6중량%의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1.3 내지 5.5중량%의 범위내인 것이 더욱 바람직하며, 1.6 내지 5중량%의 범위내인 것이 특히 바람직하다.
- <92> 또한, 열가소성 폴리우레탄(c)의 수평균분자량은 200 내지 300,000의 범위내인 것이 바람직하며, 500 내지 150,000의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 1,000 내지 100,000의 범위내인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 열가소성 폴리우레탄(c)의 경도는 JIS A 경도로 표현하는 경우, 30 내지 99의 범위내인 것이 바람직하며, 45 내지 97의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 60 내지 95의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.
- <93> 열가소성 폴리우레탄(c)의 함량은 블록 공중합체(b) 100중량부에 대하여 1,000중량부 이하인 것이 바람직하며, 0 내지 500중량부인 것이 보다 바람직하며, 0 내지 300중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- <94> 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 또는 이의 수소 첨가물(d)[이하, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)라고 약칭한다]를 함유할 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)로서는 블록 공중합체(b)를 제조할 때에 사용되는 관능기 함유 블록 공중합체에 유래하는 것에 한정되는 것은 아니며, 방향족 비닐 화합물, 공액 디엔 화합물, 다른 공중합성 단량체로 이루어진 것을 사용할 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)는 블록 공중합체(b)에서 부가중합계 블록(가)와 동일한 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- <95> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에서 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조 단위의 함량은 전체 구조 단위에 대하여 5 내지 90중량%가 바람직하며, 10 내지 90중량%가 보다 바람직하며, 20 내지 80중량%가 더욱 바람직하다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에서 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 및 공액 디엔계 중합체 블록의 수평균분자량은 특별히 제한되는 것이 아니지만, 수소 첨가전 상태로 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록의 수평균분자량이 2,500 내지 100,000의 범위내이며, 공액 디엔계 중합체 블록의 수평균분자량이 10,000 내지 250,000의 범위내인 것이 바람직하다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 전체 수평균분자량은 수소 첨가전 상태로 15,000 내지 500,000의 범위내인 것이 바람직하며, 20,000 내지 400,000의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기한 수평균분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값이다.
- <96> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에서 공액 디엔계 중합체 블록은 수소 첨가되지 않을 수도 있고, 일부가 수소 첨가되어 있거나 전부가 수소 첨가될 수 있다. 공액 디엔계 중합체 블록의 수소 첨가율로서는 내열성, 내후성 및 내광성의 관점에서 50몰% 이상이 바람직하며, 60몰% 이상이 보다 바람직하며, 80몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에서 공액 디엔계 중합체 블록은 수소 첨가될 수 있는 이소프렌 중합체 블록, 수소 첨가될 수 있는 부타디엔 중합체 블록 및 수소 첨가될 수 있는 이소프렌과 부타디엔의 공중합체 블록에서 선택되는 하나 이상의 중합체 블록인 것이 바람직하다.
- <97> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에서 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록의 결합 형태는 특별히 제한되지 않으며, 직쇄상, 측쇄상, 방사상 또는 이들이 조합된 결합 형태 중의 하나일 수

있지만, 직쇄상 결합 형태가 바람직하다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)는 2개 이상의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 블록 공중합체 형태인 것이 바람직하며, 2개의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 트리블록 공중합체 형태인 것이 보다 바람직하다.

- <98> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)는 분자쇄의 말단 또는 분자쇄 중에 수산기, 카복실기, 산 무수물기, 에폭시기, 아미노기, 할로젠 원자, 머캡토기 등의 관능기를 가질 수 있다.
- <99> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)는 230℃, 2.16kg 하중하에 측정된 용융 유량(MFR)이 100g/10분 이하인 것이 바람직하며, 50g/10분 이하인 것이 보다 바람직하며, 30g/10분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기한 용융 유량(MFR)은 ASTM D-1238에 준거하여 측정된 값이다. 또한, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 JIS A 경도는 30 내지 95의 범위내인 것이 바람직하며, 40 내지 90의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 50 내지 85의 범위내인 것이 더욱 바람직하다. 상기한 JIS A 경도는 JIS K-6253에 준거하여 측정된 값이다.
- <100> 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 함량은 블록 공중합체(b) 100중량부에 대하여 500중량부 이하가 바람직하며, 0 내지 300중량부가 보다 바람직하다.
- <101> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 함유할 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)는 국제 공개 특허출원 제94/06859호(WO 제94/06859호)에 기재되어 있으며, 저온 내충격성을 개선하기 위해 폴리올레핀류, 폴리우레탄, 폴리비닐 클로라이드 등의 열가소성 수지에 배합할 수 있는 것이 공지되어 있다. 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 배합함으로써 가요성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 할 수 있다.
- <102> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 구성하는 α -올레핀 단위로서는, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-옥타데센 등의 α -올레핀으로부터 유도되는 구조 단위를 들 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e) 중의 α -올레핀 단위는 1종일 수 있고, 2종 이상일 수도 있다.
- <103> 가요성이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물이 수득된다는 점으로부터, α -올레핀 단위로서는 탄소수 4 이상의 α -올레핀으로부터 유도되는 단위가 바람직하며, 탄소수 6 내지 12의 α -올레핀으로부터 유도되는 구조 단위가 보다 바람직하며, 탄소수 6 내지 10의 α -올레핀으로부터 유도되는 구조 단위가 더욱 바람직하며, 1-헥센 또는 1-옥텐으로부터 유도되는 구조 단위가 특히 바람직하다.
- <104> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)는, 필요에 따라, 비공액 디엔으로부터 유도되는 구조 단위를 소량 함유할 수 있다. 비공액 디엔으로부터 유도되는 구조 단위로서는, 예를 들면, 디비닐벤젠, 에틸리덴노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,4-사이클로헥사디엔, 사이클로옥타디엔, 메틸렌노르보르넨 등으로부터 유도되는 구조 단위를 들 수 있다.
- <105> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 구성하는 에틸렌 단위와 α -올레핀 단위의 몰 비, 에틸렌 단위/ α -올레핀 단위는 55/45 내지 99/1의 범위내인 것이 바람직하다. 에틸렌 단위의 함량이 상기한 범위보다 적은 경우에는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 연화 온도가 낮아지며, 이것을 사용하여 수득되는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 교착(膠着)되기 쉬워지는 경향이 있다. 한편, 에틸렌 단위의 함량이 상기 범위보다 많아지면 가요성이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득하기 곤란해지는 경향이 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 구성하는 에틸렌 단위와 α -올레핀 단위의 몰 비, 에틸렌 단위/ α -올레핀 단위는 75/25 내지 95/5의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 80/20 내지 95/5의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.
- <106> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)는 190℃, 2.16kg 하중하에 측정된 용융 유량(MFR)이 0.1 내지 100g/10분의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 이러한 용융 유량(MFR)을 갖는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 특성, 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 190℃, 2.16kg 하중하에 측정된 용융 유량(MFR)은 0.2 내지 70g/10분의 범위내에 있는 것이 보다 바람직하며, 0.3 내지 50g/10분의 범위내에 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 용융 유량(MFR)은 ASTM D-1238에 준거하여 측정된 값이다.
- <107> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 쇼어 A 경도는 30 내지 90의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 쇼어 A 경도를 갖는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 특성, 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의

쇼어 A 경도는 40 내지 85의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 45 내지 80의 범위내인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 쇼어 A 경도는 ASTM D-2240에 준거하여 측정된 값이다.

<108> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 밀도는 0.80 내지 0.95g/cm³의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 밀도를 갖는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 특성, 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 획득할 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 밀도는 0.82 내지 0.93g/cm³의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 0.85 내지 0.90g/cm³의 범위내인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 밀도는 ASTM D-792에 준거하여 측정된 값이다.

<109> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)는 L형 로우터를 사용하여 100℃에서 측정된 무니 점도가 5 내지 100ML₁₊₄(100℃)의 범위내인 것이 바람직하다. 이러한 무니 점도를 갖는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 사용함으로써, 비점착성, 가요성, 기계적 특성, 성형 가공성 등의 각종 특성이 보다 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 획득할 수 있다. 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 무니 점도는 10 내지 70ML₁₊₄(100℃)의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 무니 점도는 ASTM D-1646에 준거하여 측정된 값이다.

<110> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)는, 이의 중량을 We로 할 때, 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 중량 Wa 및 블록 공중합체(b)의 중량 Wb 사이에 하기 수학식 2 및 수학식 3을 만족시키는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

수학식 2

<111> $1/100 \leq Wb/(Wa+We) \leq 100/100$

수학식 3

<112> $30/70 \leq Wa/We \leq 95/5$

<113> 상기한 비율로 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)를 사용하면, 비점착성, 기계적 성능, 성형 가공성, 가요성 등이 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 획득할 수 있다.

<114> 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)와 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 중량비는 40/60 \leq Wa/We \leq 90/10의 범위내인 것이 바람직하며, 50/50 \leq Wa/We \leq 85/15의 범위내인 것이 보다 바람직하다.

<115> 또한, 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)와 블록 공중합체(b)의 중량비는 비닐 클로라이드계 중합체(a)도 포함하여, 2/100 \leq Wb/(Wa+We) \leq 60/100의 범위내인 것이 바람직하며, 3/100 \leq Wb/(Wa+We) \leq 40/100의 범위내인 것이 보다 바람직하며, 3/100 \leq Wb/(Wa+We) \leq 25/100의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

<116> 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 파라핀계 오일(f)를 함유할 수 있다.

<117> 본 발명에서 사용하는 파라핀계 오일(f)로서는 파라핀 성분(쇄상 탄화수소)을 60중량% 이상 함유하는 것이 사용되지만, 파라핀 성분(쇄상 탄화수소)을 80중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 파라핀계 오일(f)은 기타 성분으로서 벤젠환이나 나프텐환 등의 방향족 환을 갖는 성분을 함유할 수 있다.

<118> 파라핀계 오일(f)는 40℃에서 측정된 동점도가 20 내지 800cSt(mm²/s)의 범위내인 것이 바람직하며, 50 내지 600cSt(mm²/s)의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기한 파라핀계 오일(f)의 동점도는 JIS K-2283에 준거하여 측정된 값이다.

<119> 또한, 파라핀계 오일(f)의 유동점은 -40 내지 0℃의 범위내인 것이 바람직하며, -30 내지 0℃의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 파라핀계 오일(f)의 유동점은 JIS K-2269에 준거하여 측정된 값이다.

<120> 파라핀계 오일(f)의 인화점은 200 내지 400℃의 범위내인 것이 바람직하며, 250 내지 350℃의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 말하는 파라핀계 오일(f)의 인화점은 JIS K-2265에 준거하여 측정된 값이다.

<121> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 파라핀계 오일(f)를 배합하여 가요성 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 할 수 있지만, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)와 병용하여 파라핀계 오일(f)의 이행성

이 없는 가요성이 대단히 우수한 조성물로 할 수 있다.

<122> 파라핀계 오일(f)는, 단독으로 사용하는 경우, 블록 공중합체(b) 100중량부에 대하여 100중량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

<123> 또한, 파라핀계 오일(f)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 병용하는 경우, 파라핀계 오일(f)의 중량을 Wf, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 중량을 Wd로 할 때, 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 중량 Wa, 블록 공중합체(b)의 중량 Wb도 포함시켜, 하기 수학식 4 내지 수학식 6을 만족시키는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

수학식 4

<124> $1/100 \leq Wb/(Wa+Wd+Wf) \leq 100/100$

수학식 5

<125> $25/75 \leq Wd/Wf \leq 95/5$

수학식 6

<126> $30/70 \leq Wa/(Wd+Wf) \leq 95/5$

<127> 상기한 비율로 파라핀계 오일(f)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 사용하면, 비점작성, 성형 가공성이 우수한 동시에, 가요성이 매우 우수한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 수득할 수 있다.

<128> 비닐 클로라이드계 중합체(a), 파라핀계 오일(f)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 중량비는 $40/60 \leq Wa/(Wd+Wf) \leq 90/10$ 의 범위내인 것이 바람직하며, $50/50 \leq Wa/(Wd+Wf) \leq 85/15$ 의 범위내인 것이 보다 바람직하다.

<129> 또한, 파라핀계 오일(f)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 중량비는 $30/70 \leq Wd/Wf \leq 85/15$ 의 범위내인 것이 바람직하며, $35/65 \leq Wd/Wf \leq 75/25$ 의 범위내인 것이 보다 바람직하다.

<130> 또한, 비닐 클로라이드계 중합체(a), 블록 공중합체(b), 파라핀계 오일(f)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 중량비는 $2/100 \leq Wb/(Wa+Wd+Wf) \leq 60/100$ 의 범위내인 것이 바람직하며, $3/100 \leq Wb/(Wa+Wd+Wf) \leq 40/100$ 의 범위내인 것이 보다 바람직하며, $3/100 \leq Wb/(Wa+Wb+Wf) \leq 25/100$ 의 범위내인 것이 더욱 바람직하다.

<131> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위내에서, 필요에 따라, 블록 공중합체(b) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)와는 상이한 스티렌계 중합체(g) 또는 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)와는 상이한 올레핀계 중합체(h)를 함유할 수 있다.

<132> 스티렌계 중합체(g) 또는 올레핀계 중합체(h)의 함량은, 통상적으로 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 블록 공중합체(b)의 합계 100중량부에 대해, 1 내지 100중량부의 범위내인 것이 바람직하다. 스티렌계 중합체(g) 또는 올레핀계 중합체(h)를 배합함으로써, 수득되는 비닐 클로라이드 중합체 조성물의 비점작성 및 성형 가공성을 한층 더 향상시킬 수 있는 경우가 있다.

<133> 스티렌계 중합체(g)로서는 스티렌계 단량체에 유래하는 구조 단위를 10중량% 이상 함유하는 중합체가 바람직하게 사용되며, 스티렌계 단량체에 유래하는 구조 단위를 50중량% 이상 함유하는 중합체가 보다 바람직하게 사용된다. 스티렌계 단량체로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-3급 부틸스티렌, 3,4-디메틸스티렌 등을 들 수 있다. 스티렌계 중합체(g)는 이러한 스티렌계 단량체의 하나 이상에 유래하는 구조 단위를 갖고 있다.

<134> 또한, 스티렌계 중합체(g)는 상기한 스티렌계 단량체에 유래하는 구조 단위와 함께 다른 비닐계 단량체에 유래하는 구조 단위를 가질 수 있다. 다른 비닐계 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐 시아나이드 단량체; 아크릴산 또는 메타크릴산의 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 도데실, 옥타데실 등의 탄소수 1 내지 18의 알킬에스테르; 아크릴산 또는 메타크릴산의 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올 등의 디올에스테르; 아세트산이나 프로피온산 등의 탄소수 1 내지 6의 카복실산의 비닐에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등의 불포화 카복실산; 무수 말레산 등의 불포화 디카복실산의 무수물;

아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류; 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드 등의 N-치환된 말레이미드류; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 등을 들 수 있다. 스티렌계 중합체(g)는 이들 다른 비닐계 단량체 하나 이상에 유래하는 구조 단위를 가질 수 있다.

- <135> 또한, 올레핀계 중합체(h)로서는, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀의 단독중합체, 상기한 올레핀 2종 이상으로 이루어진 올레핀 공중합체 또는 상기한 올레핀 하나 이상과 다른 비닐계 단량체 하나 이상과의 공중합체 등을 들 수 있다. 올레핀계 중합체(h)의 구체적인 예로서는, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-무수 말레산 공중합체, 프로필렌-아크릴산 공중합체, 프로필렌-무수 말레산 공중합체, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 등을 들 수 있다. 올레핀계 중합체(h)로서 상기한 올레핀 단독중합체 및 올레핀 공중합체 하나 이상을 사용할 수 있다.
- <136> 또한, 목적하는 바에 따라, 스티렌계 중합체(g) 및 올레핀계 중합체(h)를 병용할 수 있다.
- <137> 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위내에서, 필요에 따라, 열경화성 폴리우레탄 수지; 폴리아미드 수지; 폴리에스테르 수지; 폴리비닐 클로라이드리텐 수지; 폴리카보네이트 수지; 아크릴 수지; 폴리옥시메틸렌 수지 등의 수지를 함유할 수 있다.
- <138> 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은, 필요에 따라, 비닐 클로라이드계 중합체(a)용의 안정제로서 사용되는 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산바륨, 스테아르산카드뮴, 스테아르산납 등의 금속 비누; 2염기성 황산염, 2염기성 스테아르산납, 수산화칼슘, 규산칼슘 등의 무기 안정제; 윤활제, 안료, 내충격성 개선제, 가공 조제, 결정핵제, 보강제, 착색제, 난연제, 내후성 개선제, 자외선흡수제, 산화방지제, 내가수분해성 향상제, 곰팡이 방지제, 향균제, 광안정제, 대전방지제, 실리콘 오일, 점착방지제, 이형제, 발포제, 향료 등의 각종 첨가제; 유리 섬유, 폴리에스테르 섬유 등의 각종 섬유; 활석, 실리카, 나무 가루 등의 충전제; 각종 커플링제 등의 임의 성분을 필요에 따라 배합할 수 있다.
- <139> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 상기한 구성 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 어느 방법으로도 제조할 수 있지만, 용융 혼련법이 간편하고 바람직하다.
- <140> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은, 예를 들면, 각 구성 성분을 1축 압출기, 2축 압출기, 혼련기, 믹싱 롤, 밴버리 혼합기 등의 용융 혼련 장치를 사용하여 통상적으로 120 내지 220℃의 온도에서 약 30초 내지 5분 정도 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다. 용융 혼련할 때에 각 구성 성분의 배합 순서는 특별히 제한되지 않는다.
- <141> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은, 예를 들면, 아래와 같이 하여 제조할 수 있다.
- <142> [I] 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 블록 공중합체(b)를 함유하는 조성물의 제조
- <143> (I-1) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 동시에 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시킨다.
- <144> (I-2) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련에 의해서 제조하는 시점에 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 첨가하여 용융 혼련시킨다.
- <145> (I-3) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 존재하에 제조한다.
- <146> [II] 비닐 클로라이드계 중합체(a), 블록 공중합체(b) 및 에틸렌- α -올레핀공중합체(e)를 함유하는 조성물의 제조
- <147> (II-1) 비닐 클로라이드계 중합체(a), 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 동시에 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시킨다.
- <148> (II-2) 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)와 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련하여 조성물을 제조한 다음, 수득된 조성물과 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 용융 혼련시킨다.
- <149> (II-3) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 에틸렌- α -올

레핀 공중합체(e)의 존재하에 제조한다.

- <150> (II-4) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e)의 존재하에 제조하며, 수득된 조성물과 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 용융 혼련시킨다.
- <151> [III] 비닐 클로라이드계 중합체(a), 블록 공중합체(b), 파라핀계 오일(f) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 함유하는 조성물의 제조
- <152> (III-1) 비닐 클로라이드계 중합체(a), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d), 파라핀계 오일(f) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 동시에 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시킨다.
- <153> (III-2) 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d), 파라핀계 오일(f) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련시켜 조성물을 제조하고, 수득된 조성물과 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 용융 혼련시킨다.
- <154> (III-3) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 존재하에 제조하고, 수득된 조성물에 파라핀계 오일(f)를 배합한 다음, 비닐 클로라이드계 중합체(a)를 용융 혼련시킨다.
- <155> (III-4) 비닐 클로라이드계 중합체(a), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련시켜 조성물을 제조하고, 수득된 조성물에 파라핀계 오일(f)를 배합한다.
- <156> (III-5) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)의 존재하에 제조하고, 수득된 조성물에 파라핀계 오일(f)를 배합한다.
- <157> (III-6) 비닐 클로라이드계 중합체(a), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d) 및 파라핀계 오일(f)을 용융 혼련시켜 조성물을 제조하고, 수득된 조성물과 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련시킨다.
- <158> (III-7) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 용융 혼련시켜 조성물을 제조하고, 수득된 조성물에 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)와 파라핀계 오일(f)를 공급하여 용융 혼련시킨다.
- <159> (III-8) 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 비닐 클로라이드계 중합체(a)의 존재하에 제조하고, 수득된 조성물에 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)와 파라핀계 오일(f)를 공급하여 용융 혼련시킨다.
- <160> (III-9) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 용융 혼련시켜 조성물을 제조하고, 수득된 조성물에 파라핀계 오일(f)와 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 공급하여 용융 혼련시킨다.
- <161> (III-10) 파라핀계 오일(f)를 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]에 배합하여 조성물을 제조하고, 수득된 조성물에 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 공급하여 용융 혼련시킨다.
- <162> (III-11) 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)에 파라핀계 오일(f)를 배합하여 조성물을 제조하고, 수득된 조성물에 비닐 클로라이드계 중합체(a)와 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 공급하여 용융 혼련시킨다.
- <163> (III-12) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]를 함유하는 조성물과 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d) 및 파라핀계 오일(f)를 함유하는 조성물을 각각 제조하고, 이러한 두 조성물을 용융 혼련시킨다.
- <164> (III-13) 비닐 클로라이드계 중합체(a) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)를 함유하는 조성물과 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물] 및 파라핀계 오일(f)를 함유하는 조성물을 각각 제조하고, 이러한 두 조성물을 용융 혼련시킨다.
- <165> 열가소성 폴리우레탄(c), 스티렌계 중합체(g), 올레핀계 중합체(h), 또한 상기한 임의 성분은 상기한 비닐 클로

라이드계 중합체 조성물의 조정시 또는 조정후의 하나의 단계에서 배합할 수 있다. 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 조정할 때에 배합하는 경우, 열가소성 폴리우레탄(c), 스티렌계 중합체(g), 올레핀계 중합체(h) 또는 상기한 임의 성분은 비닐 클로라이드계 중합체(a), 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물], 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e), 파라핀계 오일(f) 및 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d)와는 별도로 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시킬 수 있으며, 비닐 클로라이드계 중합체(a), 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물], 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체(d), 에틸렌- α -올레핀 공중합체(e) 및 파라핀계 오일(f) 중의 하나 이상에 함유시킨 후에 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시킬 수 있지만, 블록 공중합체(b)[또는 상기한 블록 공중합체 조성물]에 함유시킨 후 용융 혼련 장치에 공급하여 혼련시키는 것이 바람직하다.

- <166> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 용융성형 및 가열가공할 수 있으며, 압출성형, 사출성형, 프레스 성형, 취입 성형, 캘린더 성형, 유연(流延)성형 등의 임의의 성형 방법에 따라 각종 성형품을 원활하게 제조할 수 있다. 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하면, 비점착성, 가요성, 기계적 성능 등의 각종 특성이 우수한 성형품을 획득할 수 있다.
- <167> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 상기한 특성을 살리고, 예를 들면, 우비, 양산, 방수 바지, 방수 구두, 모자 등의 각종 가정용품; 각종 키보드; 적층품; 각종 용기용 필름이나 시트; 비닐 하우스 등의 농업용품; 핸드백, 지갑, 문방구 등의 시트 가공용품; 샌달 밴드, 슬리퍼 등의 신발용품; 벨트류; 벽 장식재, 쿠션 플로어 등의 실내 장식용품; 인형, 부냥 등의 완구; 차량용, 가구용, 가방용, 의류용 등의 가죽 제품; 전선 피복재; 가스관, 호스, 튜브 등의 압출 제품; 핸들 등의 자동차 부품; 기계 부품; 시계 밴드; 패키징재 등의 각종 용도에 사용할 수 있다.
- <168> 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 상기한 특성과 함께 각종 소재에 대하여 높은 용융 접착성을 가지며, 각종 다른 재료(예: 합성 수지, 고무, 금속, 목재, 세라믹, 종이, 직물 등)와 용융하에 견고하게 접착할 수 있으므로, 이들 다른 재료로 이루어진 부재와의 복합 성형체를 제조하는 데 특히 효과적으로 사용할 수 있다.
- <169> 상기한 다른 재료로서는 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물 이외에 각종 열가소성 수지 또는 이의 조성물(합성 수지), 열경화성 수지, 종이, 직물, 금속, 목재, 세라믹 등을 들 수 있다.
- <170> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 다른 재료 중에서도 특히 극성을 갖는 재료와의 용융 접착성이 우수하다. 극성을 갖는 다른 재료의 구체적인 예로서는, 폴리우레탄 수지; 폴리아미드 수지; 폴리에스테르 수지; 폴리염화 비닐리덴계 수지; 폴리비닐 클로라이드계 수지; 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체; 에폭시 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리페닐렌설파이드 수지; (메트)아크릴 수지; 폴리옥시메틸렌 수지; 폴리설폰 수지; 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 비누화물; 방향족 비닐 화합물과 비닐 시아나이드 화합물과의 공중합체 등의 수지 또는 이들을 함유하는 조성물(합성 수지류); 부타디엔-아크릴로니트릴 고무, 클로로프렌 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 아크릴로니트릴 고무 등의 각종 합성 고무; 철, 알루미늄, 구리 등의 각종 금속류 등을 들 수 있다.
- <171> 복합 성형체는 필름, 시트 등의 적층체가 대표적인 것이지만, 튜브, 이형품, 기타 임의의 입체 형상을 취할 수 있다.
- <172> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 획득되는 적층체에서는 층의 수, 각 층의 두께, 형상, 구조 등에는 특별한 제한은 없으며, 적층체의 용도 등에 따라서 적절하게 조정할 수 있다.
- <173> 전혀 한정되지 않지만, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 획득되는 적층체로서는, 예를 들면, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 1개의 층과 다른 재료로 이루어진 1개의 층이 적층된 2층 구조체, 다른 재료로 이루어진 2개의 표면층(표리면층) 사이에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 층이 중간층으로서 존재하는 3층 구조체, 다른 재료로 이루어진 1개의 층의 표면에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 층이 적층된 3층 구조체, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 층과 다른 하나 이상의 재료로 이루어진 층이 교대로 4층 이상으로 적층된 다층 구조체 등을 들 수 있다.
- <174> 또한, 적층체가 다른 재료로 이루어진 층을 2개 이상 갖는 경우에는 각각의 층을 구성하는 다른 재료는 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 또한, 적층체가 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 층을 2개 이상 갖는 경우에는 각각의 층을 구성하는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 동일하거나 서로 상이할 수 있다.

- <175> 복합 성형체의 제조방법은 용융접착에 의해 복합 성형체를 제조하는 방법이면 어느 방법이라도 양호하지만, 예를 들면, 인서트 사출성형법, 2색 사출성형법, 코어백 사출성형법, 샌드위치 사출성형법, 인젝션 프레스 성형법 등의 사출 성형방법; T-다이 적층 성형법, 공압출 성형법, 압출피복법, 이형압출법 등의 압출 성형방법; 취입 성형방법; 캘린더 성형방법; 프레스 성형방법; 용융 주형방법 등의 용융을 수반하는 성형방법을 들 수 있다.
- <176> 상기한 성형방법 중에서 인서트 사출성형법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 미리 소정의 형상 및 치수로 성형한 다른 재료를 금형내에 배치(삽입)하고, 여기에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사출성형하여 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 부재와 다른 재료로 이루어진 부재를 갖는 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채용된다. 이러한 경우에 금형내에 배치(삽입)한 다른 재료의 성형방법은 특별히 제한되지 않는다. 배치(삽입)한 다른 재료가 합성수지나 고무로 이루어진 재료인 경우에는, 예를 들면, 사출성형, 압출성형, 프레스 성형, 주형 등의 각종 성형방법을 이용할 수 있다. 또한, 배치(삽입)한 다른 재료가 금속으로 이루어진 재료인 경우에는, 예를 들면, 금속 제품을 제조하는 종래의 범용 방법(주조, 압연, 절단, 공작가공, 연삭가공 등)을 이용할 수 있다.
- <177> 또한, 상기한 2색 사출성형법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 2대 이상의 사출장치를 사용하여 금형내에서 다른 재료를 사출성형한 후, 금형의 회전이나 이동 등에 의해 금형 공동을 교환하고, 최초의 사출성형에 따라 성형한 다른 재료로 이루어진 부재와 제2의 금형벽 사이에 형성된 공극부에서 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사출성형하여 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채용된다.
- <178> 상기한 코어백 사출성형법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 1대의 사출성형기와 1개의 금형을 사용하여 금형내에서 다른 재료를 최초로 사출성형하여 성형품(부재)을 형성한 다음, 이 금형의 공동을 확대시키고, 여기에서 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사출성형하여 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채용된다.
- <179> 또한, 상기한 사출 성형방법에서 재료의 사출순서를 반대로 하여 금형에서 최초로 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사출하여 제1의 성형품(부재)을 제조한 다음, 다른 재료(열가소성 수지 등)를 사출성형하여 복합 성형체를 제조할 수 있다.
- <180> 상기한 압출 성형방법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 내측과 외측, 상측과 하측 또는 좌측과 우측에 2개 이상으로 분할된 금형(압출 다이부 등)을 통해 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물과 다른 재료(열가소성 수지 등)를 동시에 용융 압출시켜 접합시키는 방법 등을 채용할 수 있다. 또한, 다른 재료가 열가소성 재료가 아닌 경우에는 다른 재료의 상부나 주위에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 용융하에 압출 피복함으로써 복합 성형체를 제조할 수 있다.
- <181> 또한, 예를 들면, 캘린더 성형방법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 용융 가소화 상태이거나 고형 상태인 다른 재료 위에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 용융하에 캘린더 가공하여 피복시킴으로써, 목적하는 복합 성형체를 제조할 수 있다.
- <182> 또한, 예를 들면, 프레스 성형방법에 따라 복합 성형체를 제조하는 경우, 다른 재료의 배치하에 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 용융 프레스를 실시함으로써, 복합 성형체를 제조할 수 있다.
- <183> 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 수득되는 복합 성형체는 복합 성형체를 구성하고 있는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 부재의 성질, 또한 다른 재료로 이루어진 부재의 재질이나 성질 등에 따라서 각종 공업제품이나 부품 등의 각종 용도에 사용할 수 있다. 이의 구체적인 예로서는, 예를 들면, 인스트루먼트 패널, 센터 패널, 센터 콘솔 박스, 도어 트림, 필라, 어시스트 그립, 핸들, 에어백 커버 등의 자동차용 내장 부품; 무어, 범퍼 등의 자동차 외장 부품; 청소기 범퍼, 냉장고 문짝 접착면, 카메라 그립, 전동공구 그립, 리모콘 스위치, OA 기기의 각종 키 톱 등의 가전 부품; 수중 안경 등의 스포츠 용품; 각종 커버; 밀폐성, 방음성, 진동 방지성 등을 목적하는 각종 패키징 부차 공업 부품; 쉘 코드 전선 피복; 식품용, 의료용, 농업용 포장용 등의 각종 필름; 문짝 접착면, 창틀재, 벽지, 화장관 등의 건축재; 벨트, 호스, 튜브, 매트, 시트, 소음 기어 등의 전기·전자 부품; 각종 이음새; 밸브 부품 등에 사용할 수 있다.
- <184> 실시예
- <185> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

- <186> 또한, 실시예 및 비교예에서 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로부터 수득된 성형품의 경도, 비점착성, 굴곡성 및 기계적 성능(항복점 강도 및 항복점 신도), 및 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로부터 수득된 적층체에서의 접착 강도는 하기 방법에 따라 측정 또는 평가한다.
- <187> (1) 경도
- <188> 실시예 또는 비교예에서 수득한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 프레스 성형기[신토킨조쿠고교쇼(주)사제, 「압축성형기 AYS-10」(상품명)]를 사용하여 150℃에서 2분 동안 용융시킨 다음, 150℃, 50kgf 하중의 조건하에 30초 동안 유지하여, 두께 약 2mm의 성형품(시험편)을 제조한다.
- <189> 수득된 성형품(시험편)을 2장 중첩시킨 것을 사용하여, JIS K-6301에 준하여 성형품(시험편)의 쇼어 A 경도를 측정한다.
- <190> (2) 비점착성
- <191> 상기 (1)에서 제조한 성형품(시험편) 50장을 이형지를 사용하지 않고 1개로 중첩시켜 실온에서 1주 동안 정치한 다음, 1장씩 손으로 취할 때, 성형품 간의 점착 정도를 관찰하고, 하기 판정 기준으로 비점착성을 평가한다.
- <192> 비점착성 판정 기준
- <193> ○: 점착(교착)이 전혀 생기지 않으며, 용이하면서도 또한 원활하게 인출할 수 있음.
- <194> △: 점착(교착)이 생기지만, 힘을 가하면 인출할 수 있음.
- <195> ×: 점착(교착)이 크며, 힘을 가해도 인출할 수 없음.
- <196> (3) 굴곡성
- <197> 상기 (1)에서 제조한 성형품(시험편)을 25℃에서 2일 동안 정치한 다음, 180도 절곡하여 이의 절곡 부분을 육안으로 관찰하고, 이때의 상태를 하기의 판정 기준에 따라서 평가한다. 또한, 백화 현상은 계면 박리가 생기고 있다는 것에 대응하고 있다.
- <198> 굴곡성 판정 기준
- <199> ◎: 변화가 없으며, 굴곡성이 양호.
- <200> ○: 굴곡부에 백화 현상이 약간 보인다.
- <201> ×: 굴곡부에 상당한 백화 현상이 보인다.
- <202> (4) 기계적 성능(항복점 강도 및 항복점 신도)
- <203> 상기 (1)에서 제조한 성형품(시험편)을 25℃에서 2일 동안 정치한 다음, 덤벨 3호형으로 천공하여 취하여, JIS K-7311에 준해 시마쓰세이사쿠쇼(주)사제, 「오토그래프 측정 장치 IS-500D」(상품명)를 사용하여 실온하에 인장 속도 300mm/분으로 항복점 강도 및 항복점 신도를 측정한다.
- <204> (5) 적층체에서의 접착 강도
- <205> 실시예 또는 비교예에서 수득한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 하기에 기재된 경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물(PVC-C)의 성형품(두께: 2mm)와 중첩시킨 상태로, 프레스 성형기[신토킨조쿠고교쇼(주)사제, 「압축성형기 AYS-10」(상품명)]를 사용하여 170℃에서 2분 동안 용융시킨 다음, 170℃, 50kgf 하중의 조건하에 30초 동안 압착시켜, 적층체를 제조한다.
- <206> 상기에서 수득한 적층체로부터 시험편(사이즈: 1cm ×8cm)을 절단 인출하고, 실시예 또는 비교예에서 수득한 비닐 클로라이드계 중합체 조성물로 이루어진 층과 경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물로 이루어진 층의 계면 접착 강도를 시마쓰세이사쿠쇼(주)사제, 「오토그래프 측정 장치 IS-500D」(상품명)를 사용하여 실온하에 인

장 속도 300mm/분의 조건으로 180도 박리 시험에 의해 구한다.

- <207> 또한, 두 층간의 계면 접착 강도를 측정할 때, 층간 접착이 매우 견고하여 각 층을 박리시킬 수 없어, 접착 강도 측정을 실시할 수 없는 경우에는 「박리 불능」이라고 평가한다. 또한, 상기한 층간 접착이 대단히 약하여 손으로 용이하게 박리시킬 수 있는 경우에는 「박리」라고 평가한다.
- <208> (6) 비이행성
- <209> 상기 (1)에서 제조한 성형품(시험편)을 경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물의 성형품(두께: 2mm)과 중첩시킨 상태로 70℃, 0.5kgf 하중의 조건하에 24시간 동안 정치한다. 양자를 분리한 다음, 경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물의 성형품 표면으로의 이행물의 유무를 육안으로 관찰한다. 이행 흔적이 없는 것을 「○」라고 평가하며, 이행 흔적이 있는 것을 「×」라고 평가한다.
- <210> 실시예 및 비교예에서 사용하는 중합체 및 화합물에 관한 약어를 하기에 기재한다.
- <211> [비닐 클로라이드계 중합체]
- <212> PVC: 중합도 1,000의 폴리비닐 클로라이드[신에쓰가가쿠고교(주)제, TK 1000(상품명)]
- <213> [경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물]
- <214> PVC-C: 중합도 1,000의 폴리비닐 클로라이드 100중량부, 메타크릴산메틸-부타디엔-스티렌 공중합체[MBS 수지, 미쓰비시레이온(주)사제 「메타브렌 C-303A」(상품명)] 15부, 유기 주석계 안정제[교도야쿠형(주)사제, 「KS-1000」(상품명)] 2부 및 윤활제[클라리언트 제팬(주)사제, 「왁스 OP」(상품명)] 1.5부로 이루어진 경질 폴리비닐 클로라이드계 수지 조성물.
- <215> [에틸렌- α -올레핀 공중합체]
- <216> POE-A: 에틸렌-1-옥텐 공중합체[듀퐁다우엘라스토머(주)사제, 「ENGAGE EG8200」(상품명); 에틸렌 단위/1-옥텐 단위= 92/8(몰 비), 용융 유량(MFR; 190℃, 2.16kg 하중): 4.2g/10분, 쇼어 A 경도: 75, 밀도: 0.870g/cm³, 무니 점도: 12.1ML₁₊₄(100℃)].
- <217> POE-B: 에틸렌-1-옥텐 공중합체[듀퐁다우엘라스토머(주)사제, 「ENGAGE EG8842」(상품명), 에틸렌 단위/1-옥텐 단위= 83/17(몰 비), 용융 유량(MFR; 190℃, 2.16kg 하중): 1.0g/10분, 쇼어 A 경도: 51, 밀도: 0.857g/cm³, 무니 점도: 37.2ML₁₊₄(100℃)].
- <218> POE-C: 에틸렌-1-옥텐 공중합체[듀퐁다우엘라스토머(주)사제, 「ENGAGE EG8100」(상품명), 에틸렌 단위/1-옥텐 단위= 93/7(몰 비), 용융 유량(MFR; 190℃, 2.16kg 하중): 1.0g/10분, 쇼어 A 경도: 75, 밀도: 0.870g/cm³, 무니 점도: 35.6ML₁₊₄(100℃)].
- <219> [관능기 함유 블록 공중합체]
- <220> F-SEEPS:
- <221> 폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖고 분자의 한쪽 말단에 수산기를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물[수평균분자량: 50,000, 스티렌 함량: 30%, 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 수소 첨가율: 98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율: 50/50(몰 비), 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 8몰%, 1분자당 평균 수산기수: 0.9개; 일본 공개특허공보 제(평)10-139963호의 참고에 1에 기재된 방법에 준해 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔을 원료로 하여 제조한다].
- <222> F-SEEPS는 분자의 한쪽 말단에 수산기를 갖는 블록 공중합체[SEEPS-OH(폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물, 수평균 분자량: 50,000, 스티렌 함량: 30%, 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 수소 첨가율: 98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율: 50/50(몰 비), 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 8몰%)]와 분자내에 수산기를 갖지 않는 블록 공중합체[SEEPS-1(폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형

구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물, 수평균분자량: 50,000, 스티렌 함량: 30%, 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 수소 첨가율: 98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율: 50/50(몰 비), 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 8몰%)를 함유한다[SEEPS-OH/SEEPS-1= 9/1(몰 비)].

<223> F-HVSIS:

<224> 폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록으로 이루어지며 수산기를 말단에 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물[1분자당 평균 관능기수: 0.8, 스티렌 함량: 25중량%, 수평균분자량: 80,000, 폴리이소프렌 블록에서의 수소 첨가율: 85%, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량: 45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 55몰%, 용융 유량(230℃, 2.16kg 하중): 6g/10분].

<225> F-HVSIS는 분자의 한쪽 말단에 수산기를 갖는 블록 공중합체[HVSIS-OH(폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물, 수평균분자량: 80,000, 스티렌 함량: 25중량%, 폴리이소프렌 블록에서의 수소 첨가율: 85%, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량: 45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 55몰%)]와 분자내에 수산기를 갖지 않는 블록 공중합체[HVSIS(폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물, 수평균분자량: 80,000, 스티렌 함량: 25중량%, 폴리이소프렌 블록에서의 수소 첨가율: 85%, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량: 45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합의 합: 55몰%)]를 함유한다[HVSIS-OH/HVSIS= 8/2(몰 비)].

<226> F-HVSIS는 일본 공개특허공보 제(평)7-118492호의 참고예 2에 기재된 방법에 준해 스티렌 및 이소프렌을 테트라메틸에틸렌디아민이 존재하는 사이클로헥산 속에서 2급 부틸리튬을 사용하여 중합하고, 에틸렌옥사이드를 첨가하여 분자쇄의 말단에 수산기를 갖는 중합체를 제조하며, 당해 중합체를 지글러계 촉매를 사용하여 수소 첨가함으로써 제조한다.

<227> [방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체]

<228> SEPS: 폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 [(주)구라레제, 「셉톤 2002」(상품명)].

<229> SEEPS-2: 폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 [(주)구라레제, 「셉톤 4033」(상품명)].

<230> [파라핀계 오일]

<231> PL: 파라핀계 프로세스 오일[이데미쓰고산(주)사제, 「다이아나프로세스오일 PW-380」(상품명), 동점도: 381.6cSt(40℃), 유동점: -15℃, 인화점: 300℃].

<232> [열가소성 폴리우레탄]

<233> TPU: 3-메틸-1,5-헥산디올과 아디프산으로 이루어진 폴리에스테르디올(수평균분자량: 3500), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 및 1,4-부탄디올로 구성되는 폴리우레탄(질소원자 함유율: 1.9중량%; 일본 공개특허공보 제(소)47-34494호의 실시예 2에 기재된 방법에 준거하여 제조한다).

<234> [중합체 폴리올]

<235> POH-1: 3-메틸-1,5-헥산디올과 아디프산을 반응시켜 제조한, 1분자당 수산기수가 2.00이며 수평균분자량이 3,500인 폴리에스테르디올[가부시킴이샤 구라레제, 「구라레 폴리올 P-3500」(상품명)].

<236> [쇄 신장제]

<237> BD: 1,4-부탄디올

- <238> [유기 디이소시아네이트 화합물]
- <239> MDI: 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트
- <240> [우레탄화 반응 촉매]
- <241> CAT: 디부틸주석디아세테이트
- <242> 또한, 블록 공중합체(b)로서 하기 참고예에서 수득한 것(PU/SEEPS)을 사용한다.
- <243> 참고예 1
- <244> 상기 TPU 100중량부와 F-SEEPS 100중량부를 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 동축 방향으로 회전하는 2축 스크류형 압출기[30mmφ, L/D= 36; 플라스틱고교켄큐소재, 「BT-30」(상품명)]를 사용하여 실린더 온도 220℃ 및 스크류 회전수 150rpm의 조건하에 용융 혼련시키고, 수득된 반응 혼합물(용융물)을 스트랜드상으로 수 중에서 연속적으로 압출시킨 다음, 펠렛화기로 절단하여 펠렛을 수득한다. 수득된 펠렛을 80℃에서 4시간 동안 제습(除濕) 건조함으로써 블록 공중합체 조성물 A(PU-SEEPS Compound A)를 수득한다.
- <245> 블록 공중합체 조성물 A(PU-SEEPS Compound A)로부터 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거한 다음, 사이클로헥산을 사용하여 미반응된 SEEPS-OH와 SEEPS-1을 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조함으로써, 블록 공중합체를 수득한다. ¹H-NMR로 분석한 결과, 수득된 블록 공중합체는 폴리스티렌 블록-수소 첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 중합체 블록[부가중합계 블록(가)]과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록[폴리우레탄 블록(나)]으로 이루어진 블록 공중합체인 것을 알았다(이하, 이러한 블록 공중합체를 PU/SEEPS라고 약칭한다).
- <246> 디메틸포름아미드를 사용하여 추출한 폴리우레탄 및 사이클로헥산을 사용하여 추출한 미반응된 SEEPS-OH와 SEEPS-1의 중량은 PU/SEEPS를 100중량부로 할 때, 폴리우레탄은 82.5중량부이며, SEEPS-OH는 55중량부이고, SEEPS-1은 12.5중량부였다.
- <247> 또한, PU/SEEPS에서의 부가중합계 블록(가)는 SEEPS-1과 동일한 구조를 갖고 있다.
- <248> 실시예 1
- <249> PU/SEEPS를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 1에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.
- <250> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 1에 기재한다.
- <251> 비교예 1 및 비교예 2
- <252> 하기의 표 1에 기재된 배합 비율에 따라서, F-SEEPS 또는 SEEPS를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 1에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃에서 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.
- <253> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 1에 기재한다.
- <254> 실시예 2

<255> 참고예 1에서 수득한 블록 공중합체 조성물 A(PU-SEEPS Compound A)를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 1에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<256> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

	실시예		비교예	
	1	2	1	2
조성(중량부)				
PVC	60	50	50	50
PU/SEEPS	40			
PU-SEEPS Compound A		50		
F-SEEPS			50	
SEEPS				50
성형품의 물성				
경도(쇼어 A)	94	93	93	94
비점착성	○	○	○	○
굴곡성	◎	◎	○	○
기계적 성능				
항복점 강도(kgf/cm ²)	150 ¹⁾	125 ¹⁾	70	64
항복점 신도(%)	150 ¹⁾	150 ¹⁾	67	70
비이행성	○	○	○	○
적층 구조체에서의 접착 강도				
접착 강도(kgf/cm)	박리 불능	박리 불능	박리 불능	박리 불능
주:				
1) 항복점에 도달하기 이전에 시험편이 절단되므로, 파단시의 강도(파단강도) 및 신도(파단신도)를 나타낸다.				

<258> 실시예 3 내지 실시예 5

<259> 하기 표 2에 기재된 배합 비율에 따라서, POE-A 또는 POE-B와 PU/SEEPS를 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 2에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<260> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 2에 기재한다.

<261> 비교예 3 및 비교예 4

<262> POE-A 또는 POE-B를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 2에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<263> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 2에 기재한다.

<264> 실시예 6 및 실시예 7

<265> 참고예 1에서 수득한 블록 공중합체 조성물 A(PU-SEEPS Compound A)와 POE-A 또는 POE-C를 표 2에 기재된 비율로 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 소형 혼련기[도요세이키제이샤쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 2에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<266> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

<267>

	실시예					비교예	
	3	4	5	6	7	3	4
조성(중량부)							
PVC	100	100	100	100	100	100	100
POE-A	100			100		100	
POE-B		100	45				100
POE-C					100		
PU/SEEPS	20	35	20				
PU-SEEPS Compound A				50	50		
성형품의 물성							
경도(쇼어 A)	89	85	92	88	90	90	78
비접착성	○	○	○	○	○	△	△
굴곡성	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
기계적 성능							
항복점 강도(kgf/cm ²)	47	42	80	48	60	37	21
항복점 신도(%)	150	100	100	125	150	33	33
비이행성	○	○	○	○	○	○	○
적층체에서의 접착 강도							
접착 강도(kgf/cm)	박리 불능	박리 불능	박리 불능	박리 불능	박리 불능	박리	박리

<268> 실시예 8 및 실시예 9

<269> 하기 표 3에 기재한 배합 비율에 따라서, SEEPS-2, PL 및 PU/SEEPS를 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 소형 혼련기[도요세이키제이샤쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 3에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<270> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 3에 기재한다.

<271> 비교예 5

<272> 하기 표 3에 기재한 배합 비율에 따라서, SEEPS-2 및 PL을 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 소형 혼련기[도요세이키제이샤쿠쇼(주)사제, 「래보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 3에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<273> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 3에 기재한다.

<274> 실시예 10

<275> 참고예 1에서 수득한 블록 공중합체 조성물 A(PU-SEEPS Compound A), SEEPS-2 및 PL을 표 3에 기재된 비율로 예비 혼합하고, 수득된 혼합물을 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「래보플라스틱 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃에서 용융시킨 다음, PVC를 표 3에 기재된 비율로 첨가하고, 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<276> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 3에 기재한다.

표 3

<277>

	실시예			비교예
	8	9	10	5
조성(중량부)				
PVC	100	100	100	100
SEEPS-2	33	50	33	50
PL	33	50	33	50
PU/SEEPS PU-SEEPS Compound A	17	50	17	
성형품의 물성				
경도(쇼어 A)	82	71	81	71
비점착성	○	○	○	△
굴곡성	◎	◎	◎	×
기계적 성능				
항복점 강도(kgf/cm ²)	37	32 ¹⁾	38	18 ¹⁾
항복점 신도(%)	150	200 ¹⁾	150	250 ¹⁾
비이행성	○	○	○	○
적층체에서의 접착 강도				
접착 강도(kgf/cm)	박리 불능	박리 불능	박리 불능	박리
주:	1) 항복점에 도달하기 이전에 시험편이 파단되므로, 파단시의 강도(파단강도) 및 신도(파단신도)를 나타낸다.			

<278> 실시예 11

<279> 디부틸주석디아세테이트(우레탄화 반응 촉매)를 15ppm 함유하는 중합체 폴리올(POH-1), 쇠 신장제(BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물(MDI)을 POH-1:BD:MDI의 몰 비가 1.0:2.0:3.0(질소원자 함유율: 1.9중량%)이며 또한 이들의 합한 공급량이 100g/분으로 되도록 하여 동일축 방향으로 회전하는 2축 스크류형 압출기(30mmφ, L/D= 36; 가열 영역은 앞 부분, 중앙부, 뒷 부분의 3개의 영역으로 나눈다)의 가열 영역의 앞 부분에 연속 공급하여 260℃의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성 반응을 실시한다. 관능기 함유 블록 공중합체(F-SEEPS)를 100g/분으로 되도록 하여 상기 2축 스크류형 압출기의 가열 영역의 중앙부에 연속 공급하고, 상기 폴리우레탄 형성 반응에 의한 반응 혼합물과 반응시킨다. 수득된 용융물을 스트랜드상으로 수 중에서 연속적으로 압출한 다음, 펠렛 화기로 절단하여 펠렛을 수득한다. 수득된 펠렛을 80℃에서 4시간 동안 제습 건조함으로써 블록 공중합체 조성물 B(PU-SEEPS Compound B)를 수득한다.

<280> 블록 공중합체 조성물 B(PU-SEEPS Compound B)의 일부를 취하고, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거한다. 이어서, 사이클로헥산을 사용하여 미반응된 SEEPS-OH와 SEEPS-1을 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 B를 수득한다. ¹H-NMR로 분석한 결과, 블록 공중합체 B는 폴리스티렌 블록-수소 첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 중합체 블록[부가중합

계 블록(가)]과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록[폴리우레탄 블록(나)]으로 이루어진 디블록 공중합체인 것을 알았다. 또한, 사이클로헥산에 의한 추출물은 GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소 첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 중합체 블록[부가중합계 블록(가)]을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록[폴리우레탄 블록(나)]을 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있다는 것을 알았다.

<281> 디메틸포름아미드를 사용하여 추출한 폴리우레탄 및 사이클로헥산을 사용하여 추출한 미반응된 SEEPS-OH와 SEEPS-1의 중량은 상기한 디블록 공중합체를 100중량부로 할 때, 폴리우레탄은 183중량부이고, SEEPS-OH는 0중량부이고, SEEPS-1은 22중량부이며, 상기한 트리블록 공중합체는 130중량부였다.

<282> 상기한 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서 부가중합계 블록(가)는 SEEPS-1과 동일한 구조를 갖고 있다. 또한, 상기한 디블록 공중합체의 수평균분자량은 85,000이며, 트리블록 공중합체의 수평균분자량은 102,000이었다.

<283> PVC 100중량부와 상기에서 수득한 블록 공중합체 조성물 B(PU-SEEPS Compound B) 100중량부를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「레보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃, 교반기의 회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<284> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 4에 기재한다.

<285> 실시예 12

<286> 디부틸주석디아세테이트(우레탄화 반응 촉매)를 15ppm 함유하는 중합체 폴리올(POH-1), 쇠 신장제(BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물(MDI)을 POH-1:BD:MDI의 몰 비가 1.0:2.0:3.0(질소원자 함유율: 1.9중량%)이며 또한 이들의 합한 공급량이 100g/분으로 되도록 하여 동일축 방향으로 회전하는 2축 스크류형 압출기(30mm φ, L/D= 36; 가열 영역은 앞 부분, 중앙부 및 뒷 부분의 3개의 영역으로 나눈다)의 가열 영역의 앞 부분에 연속 공급하고, 260℃의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시한다. 관능기 함유 블록 공중합체(F-HVSIS)를 100g/분으로 되도록 하여 상기 2축 스크류형 압출기의 가열 영역의 중앙부에 연속 공급하고, 폴리우레탄 형성 반응에 의한 반응 혼합물과 반응시킨다. 수득된 용융물을 스트랜드상으로 수 중에서 연속적으로 압출한 다음, 펠렛화기로 절단하여 펠렛을 수득한다. 수득된 펠렛을 80℃에서 4시간 동안 제습 건조함으로써 블록 공중합체 조성물 C(PU-HVSIS Compound C)를 수득한다.

<287> 블록 공중합체 조성물 C(PU-HVSIS Compound C)의 일부를 취하고, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거한다. 이어서, 사이클로헥산을 사용하여 미반응된 HVSIS-OH와 HVSIS를 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 C를 수득한다. ¹H-NMR로 분석한 결과, 블록 공중합체 C는 폴리스티렌 블록-수소 첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 중합체 블록[부가중합계 블록(가)]과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록[폴리우레탄 블록(나)]으로 이루어진 디블록 공중합체인 것을 알았다. 또한, 사이클로헥산에 의한 추출물은 GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소 첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형 구조를 갖는 중합체 블록[부가중합계 블록(가)]을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록[폴리우레탄 블록(나)]을 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있다는 것을 알았다.

<288> 디메틸포름아미드를 사용하여 추출한 폴리우레탄 및 사이클로헥산을 사용하여 추출한 미반응된 HVSIS-OH와 HVSIS의 중량은 상기한 디블록 공중합체를 100중량부로 할 때, 폴리우레탄은 182중량부이고, HVSIS-OH는 0중량부이고, HVSIS는 45중량부이며, 상기한 트리블록 공중합체는 127중량부였다.

<289> 상기한 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합계 블록(가)는 HVSIS와 동일한 구조를 갖고 있다. 또한, 상기한 디블록 공중합체의 수평균분자량은 155,000이며, 트리블록 공중합체의 수평균분자량은 165,000이었다.

<290> PVC 100중량부와 상기에서 수득한 블록 공중합체 조성물 C(PU-HVSIS Compound C)의 100중량부를 소형 혼련기[도요세이키세이사쿠쇼(주)사제, 「레보플라스트 밀 20R200」(상품명)]에 공급하여 질소 대기하에 140℃, 교반기의

회전수 40rpm의 조건하에 5분 동안 용융 혼련시켜, 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 제조한다.

<291> 수득된 비닐 클로라이드계 중합체 조성물을 사용하여 상기한 방법으로 성형품(시험편) 및 적층체를 제조하고, 각종 물성 및 적층체에서의 접착 강도를 상기한 방법으로 측정한다. 결과를 표 4에 기재한다.

표 4

<292>

	실시예	
	11	12
조성(중량부)		
PVC	100	100
PU-SEEPS Compound B	100	
PU-HVSIS Compound A		100
성형품의 물성		
경도(쇼어 A)	93	93
비점착성	○	○
굴곡성	◎	◎
기계적 성능		
항복점 강도(kgf/cm ²)	123 ¹⁾	96
항복점 신도(%)	150 ¹⁾	180
비이행성	○	○
적층체에서의 접착 강도		
접착 강도(kgf/cm)	박리 불능	박리 불능
주:	1) 항복점에 도달하기 이전에 시험편이 파단되므로, 파단시의 강도(파단강도) 및 신도(파단신도)를 기재한다.	

<293> 상기한 표 1 내지 표 4의 결과로부터, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 비점착성으로 취급이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 비닐 클로라이드계 중합체 조성물은 기계적 성능이 우수한 성형품을 제공할 뿐만 아니라, 다른 재료와의 접착 강도도 매우 높다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<294> 본 발명에 따르면, 비점착성이며 취급성이 우수한 동시에, 가요성과 기계적 성능이 양호하며, 또한 다른 재료에 대한 용융 점착성이 양호하며, 또한 가소제로서 작용하는 성분의 이행성이 없는 비닐 클로라이드계 중합체 조성물이 제공된다.

<295> 본 발명의 비닐 클로라이드계 열가소성 중합체 조성물은 각종 성형품의 제조, 다른 재료와의 복합화에 의한 적층 구조체의 제조 등의 광범위한 용도에서 이용할 수 있다.