(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월10일
(11) 등록번호 10-2064209
(24) 등록일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/04 (2006.01) *C08F 8/04* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/04 (2013.01)
C08F 8/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7020292
(22) 출원일자(국제) 2017년01월16일
심사청구일자 2018년07월16일
(85) 번역문제출일자 2018년07월16일
(65) 공개번호 10-2018-0095011
(43) 공개일자 2018년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/001233
(87) 국제공개번호 WO 2017/126469
국제공개일자 2017년07월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-008245 2016년01월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030061430 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
(72) 발명자
가메이, 유타
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
호시나, 도시카즈
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **수소 첨가 공중합체, 조성물 및 성형체**

(57) 요 약

비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A를 포함하며, 동적 점탄성 측정(1Hz)에 의해 얻어지는 tanδ 피크가 -40℃ 내지 20℃의 범위에 있고, 상기 tanδ 피크의 값이 0.8 이상이고, 상기 tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하인, 수소 첨가 공중합체.

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
(72) 발명자
구사노세, 야스히로
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
후지와라, 마사히로
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

명 세 서

청구범위

청구항 1

비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A를 포함하는 수소 첨가 공중합체로서,

동적 점탄성 측정(1Hz)에 의해 얻어지는 tanδ 피크가 -40℃ 내지 20℃의 범위에 있고,

상기 tanδ 피크의 값이 0.8 이상이고,

상기 tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하이고,

상기 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량이 10 내지 50질량%인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수소 첨가 공중합체 중 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량이 50% 이상인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소 첨가 공중합체의 공중합체 블록 A 중에 함유되는 비닐 방향족 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 비닐 방향족 단량체 단위/공액 디엔 단량체 단위=5/95 내지 40/60인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소 첨가 공중합체 중 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합의 수소 첨가율이 85% 이상인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소 첨가 공중합체의 구조가 $B-(A-B)_n$, $(B-A)_n$, $[(B-A)_n]_m-X$, 또는 $C-(B-A-B)_n$인, 수소 첨가 공중합체.

A: 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록

B: 비닐 방향족 화합물 단량체의 중합체 블록

C: 공액 디엔 단량체의 중합체 블록

m: 2 이상의 정수

n: 1 이상의 정수

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소 첨가 공중합체의 용융 유속(g/10분)이 온도 230℃, 하중 2.16kg의 조건 하에서 1 내지 50g/10분인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 중량 평균 분자량이 5만 내지 20만인, 수소 첨가 공중합체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 성형체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 표면 보호 필름.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수소 첨가 공중합체, 수소 첨가 공중합체를 함유하는 조성물 및 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 비닐 방향족 화합물 단량체와 공액 디엔 단량체를 포함하는 공중합체는, 가황을 하지 않아도 가황된 천연 고무나 합성 고무와 동일한 탄성을 상온에서 가지고, 게다가 고온에서는 열가소성 수지와 동일한 가공성을 갖고 있는 점으로 인해, 신발, 플라스틱 개질, 아스팔트 개질, 점접착재 등의 분야, 가정용 제품, 가전·공업 부품 등의 포장 재료, 완구 등에서 널리 이용되고 있다.

[0003] 또한, 상기 블록 공중합체의 수소 첨가물은 내후성, 내열성이 우수한 점에서, 상술한 용도 분야 이외에도 자동차 부품이나 의료 기구 등에도 폭넓게 사용되고 있다.

[0004] 한편, 근년, 스마트폰, 태블릿, 슬림형 텔레비전의 보급이 진행되고 있으며, 그들을 구성하는 광학 필름이나 광학용 수지판의 가공·운반 시의 오염이나 흠집 발생을 방지하기 위해 표면 보호 필름이 다용되고 있다.

[0005] 상기 표면 보호 필름은 건축재용 합성 수지판이나 스테인리스판, 알루미늄판, 화장합판, 강판, 유리판, 가구, 집기, 가전 제품, 정밀 기계, 자동차 및 광학 용도에 사용되고 있는 프리즘 시트 등의 표면을, 흠집이나 먼지, 오염으로부터 보호할 목적으로 사용되고 있다.

[0006] 상기 표면 보호 필름은 소정의 지지체 상에 점착층이 형성된 구성을 갖고 있으며, 당해 점착층을 구성하는 점착제에 대하여, 종래 각종 제안이 이루어져 있다.

[0007] 이러한 표면 보호 필름의 점착층에 사용되는 점착제로서는, 종래부터 아크릴계 점착제나, 천연 고무 및 폴리이소부틸렌 등의 고무를 주체로 하는 고무계 점착제가 주로 사용되고 있다.

[0008] 이들 점착제를 소정의 지지체 필름에 도포하는 방법으로서는, 점착제를 용제에 녹인 점착제 용액을, 롤, 스프레이 등을 사용하여 도포하는 방법이 사용되고 있다. 이들 방법은 점착제층을 균일하면서 또한 얇게 도공할 수 있다는 장점을 갖고 있지만, 용제를 사용하기 때문에, 대기 오염, 화재, 제조 시의 노동 안전 위생성, 경제성 등의 관점에서는 바람직하지 않다는 문제점을 갖고 있다.

[0009] 이러한 이유로 인해, 최근에는 폴리올레핀계 수지제의 기재층과 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머나 올레핀계 엘라스토머를 포함한 점착제층이 일체로 된, 공압출 필름이 적합하게 사용되고 있다.

[0010] 또한, 표면 보호 필름의 피착체는 근년 다양화가 진행되고 있으며, 표면이 평활한 것뿐만 아니라, 표면에 복잡한 요철을 갖는 것도 존재한다. 표면에 요철을 갖는 피착체로서는, 예를 들어 광학 부재로서 사용되는 프리즘 시트 등을 들 수 있다. 이러한 표면에 요철을 갖는 피착체에 대하여, 사용상 양호한 점착력을 발현시키기 위해서는, 접촉 면적이 작아도 충분한 점착력이 얻어지도록 표면 보호 필름을 구성하는 점착층의 점착력을 높게 할 필요가 있어, 종래부터 점착제층을 구성하는 각종 재료가 제안되어 있다.

[0011] 예를 들어 특허문헌 1에는, 비닐 방향족 단량체 단위를 포함하는 중합체 블록 A 또는 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 특정한 비닐 결합량의 수소 첨가 중합체 블록 C를 적어도 하나 함유하고, 또한 비닐 방향족 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위를 포함하며 특정 비닐 결합량의 수소 첨가 랜덤 공중합 블록 B를 적어도 하나 함유하는 구성의 수소 첨가 공중합체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-126485호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 특허문헌 1에 개시되어 있는 수소 첨가 공중합체는, 점착 강도의 경시 변화가 적고, 점착제 잔류에 의한 오염도 적지만, 한편 광학 용품의 보호 필름의 점착 재료로서 실제로 사용하는 경우에는, 조작성이 양호하지 않다는 문제를 갖고 있다.

[0014] 구체적으로는, 롤에 감긴 상태의 보호 필름을 제품의 표면에 부착시키는 경우에, 점착면끼리가 부착되어버리는 경우가 있어, 이것을 박리하여 사용하는 경우에, 점착면이 파손되어 사용할 수 없게 된다는 문제를 갖고 있다.

[0015] 또한, 제품보다도 면적이 큰 표면 보호 필름을 제품의 상하면에 부착시키는 경우, 제품의 상하면에 부착된 표면 보호 필름의 여분의 부분끼리가 부착되어, 검사나 최종 제품 조립 등을 행할 때에, 일부분 또는 전부를 완전히 박리할 때의 조작성이 나쁘다는 문제를 갖고 있다.

[0016] 상술한 바와 같은 문제가 발생하지 않기 위해서, 점착면끼리의 박리 용이성이 요구되고 있다.

[0017] 여기에서 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제를 감안하여, 점착 재료로서 사용했을 때에 점착면끼리의 박리 용이성이 우수한 수소 첨가 공중합체, 당해 수소 첨가 공중합체를 함유하는 조성물 및 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명자들은, 상기 종래 기술의 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 구성을 갖는 수소 첨가 공중합체가 상기 과제를 효과적으로 해결하는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0019] 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0020] [1]

[0021] 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A를 포함하며,

[0022] 동적 점탄성 측정(1Hz)에 의해 얻어지는 tanδ 피크가 -40℃ 내지 20℃의 범위에 있고,

[0023] 상기 tanδ 피크의 값이 0.8 이상이고,

[0024] 상기 tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하인,

[0025] 수소 첨가 공중합체.

[0026] [2]

[0027] 상기 수소 첨가 공중합체 중 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량이 50% 이상인, 상기 [1]에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0028] [3]

[0029] 상기 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량이 10 내지 50질량%인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0030] [4]

[0031] 상기 수소 첨가 공중합체의 공중합체 블록 A 중에 함유되는 비닐 방향족 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 비닐 방향족 단량체 단위/공액 디엔 단량체 단위=5/95 내지 40/60인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0032] [5]

[0033] 상기 수소 첨가 공중합체 중 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합의 수소 첨가율이 85% 이상인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0034] [6]

[0035] 상기 수소 첨가 공중합체의 구조가 $B-(A-B)_n$, $(B-A)_n$, $[(B-A)_n]_m-X$, 또는 $C-(B-A-B)_n$인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0036] A: 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록

[0037] B: 비닐 방향족 화합물 단량체의 중합체 블록

[0038] C: 공액 디엔 단량체의 중합체 블록

[0039] m: 2 이상의 정수

[0040] n: 1 이상의 정수

[0041] [7]

[0042] 상기 수소 첨가 공중합체의 용융 유속(g/10분)이 온도 230℃, 하중 2.16kg의 조건 하에서 1 내지 50g/10분인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0043] [8]

[0044] 중량 평균 분자량이 5만 내지 20만인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체.

[0045] [9]

[0046] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 조성물.

[0047] [10]

[0048] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 성형체.

[0049] [11]

[0050] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 수소 첨가 공중합체를 함유하는, 표면 보호 필름.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따르면, 점착면끼리의 박리 용이성이 우수한 수소 첨가 공중합체, 당해 수소 첨가 공중합체를 함유하는 조성물 및 성형체가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 함)에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0053] [수소 첨가 공중합체]

[0054] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는,

[0055] 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A를 포함하며,

[0056] 동적 점탄성 측정(1Hz)에 의해 얻어지는 tanδ 피크가 -40℃ 내지 20℃의 범위에 있고,

[0057] 상기 tanδ 피크의 값이 0.8 이상이고,

[0058] 상기 tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하이다.

[0059] 표면 보호 필름에 있어서는, 가령 점착면끼리가 부착되었다고 해도 점착면이 파손되지 않고 용이하게 박리할 수 있는 것이 요구되지만, 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 점착 재료로서 사용했을 때, 상기 구성을 가짐으로써 점착면끼리의 박리 용이성이 우수하다는 특성을 갖고 있다.

[0060] 본 실시 형태에 있어서, 블록 공중합체를 구성하는 각 단량체 단위의 명명은, 당해 단량체 단위가 유래하는 단량체의 명명을 따르는 것으로 한다.

[0061] 예를 들어, 「비닐 방향족 화합물 단량체 단위」란, 단량체인 비닐 방향족을 중합한 결과 생기는 중합체의 구성 단위를 의미하고, 그 구조는, 치환 비닐기에서 유래되는 치환 에틸렌기의 2개의 탄소가 결합 부위로 되어 있는 분자 구조이다.

[0062] 또한, 「공액 디엔 단량체 단위」란, 단량체인 공액 디엔을 중합한 결과 생기는 중합체의 구성 단위를 의미하고, 그 구조는, 공액 디엔 단량체에서 유래되는 올레핀의 2개의 탄소가 결합 부위로 되어 있는 분자 구조이다.

[0063] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 비닐 방향족 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A(이하, 공중합체 블록 A, 블록 A라 기재하는 경우도 있음)를 포함하고 있다.

[0064] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중 「비닐 방향족 단량체 단위」를 구성하는 「비닐 방향족 화합물 단량체」는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, N,N-디메틸-p-아미노에틸스티렌, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌 등의 비닐 방향족 화합물을 들 수 있다.

[0065] 이들 중에서도, 입수성 및 생산성의 관점에서 스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌이 바람직하다. 이들 중에서도 스티렌이 특히 바람직하다.

[0066] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0067] 또한, 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중 「공액 디엔 단량체 단위」를 구성하는 「공액 디엔 단량체」는, 1쌍의 공액 이중 결합을 갖는 디올레핀이며, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 및 파르네센을 들 수 있다.

[0068] 특히 일반적인 디올레핀으로서는, 1,3-부타디엔 및 이소프렌을 들 수 있으며 바람직하다.

[0069] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0070] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량은, 10 내지 50질량%의 범위가 바람직하고, 13 내지 45질량%의 범위가 보다 바람직하고, 15 내지 40질량%의 범위가 더욱 바람직하다.

[0071] 비닐 방향족 단량체 단위의 함유량이 50질량% 이하이면, 밀착성, 점착성이 보다 양호해진다.

[0072] 또한, 10질량% 이상이면, 점착 앙진을 억제할 수 있어, 점착제 잔류나 스톱 마크가 발생하기 어려워, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0073] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량은, 후술하는 실시예에서 기재하는 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량은, 수소 첨가 전후에서 거의 동등하므로 수소 첨가 전의 공중합체 중의 비닐 방향족 화합물 함유량으로 파악해도 된다.

[0074] 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량은, 중합 공정에서의 비닐 방향족 화합물 단량체의 첨가량을 조정함으로써 상기 소정의 수치 범위로 제어할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 「스톱 마크」란, 표면 보호 필름을 피착체로부터 박리할 때, 완전히 박리하기 전에, 박리의 정지 또는 박리 속도를 변화시켰을 때, 표면 보호 필름의 절곡에 의한 지렛대 현상이 발생하여, 박리 계면에 응력이 집중하고, 점착층의 변형·파괴가 일어남으로써 피착체에 남는 선상의 마크이다.

[0076] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록(비닐 방향족 화합물 중합체 블록)을 갖고 있어도 된다. 여기에서 「주체로 하는」이란, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위가 중합체 블록 중, 60질량% 이상인 것을 말하고, 바람직하게는 70질량% 이상인 것을 말한다.

[0077] 또한, 수소 첨가 모두 중합체 중, 공액 디엔 단량체 단위를 주체로 하는 중합체 블록(공액 디엔 중합체 블록)을 갖고 있어도 된다. 여기에서 「주체로 하는」이란, 공액 디엔 단량체 단위가 중합체 블록 중, 96질량% 이상인 것을 말하고, 바람직하게는 99질량% 이상인 것을 말한다.

[0078] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 중합체 블록의 함유량은, 3 내지 40질량%의 범위가

바람직하고, 5 내지 35질량%의 범위가 보다 바람직하고, 7 내지 30질량%의 범위가 더욱 바람직하다.

[0079] 표면 보호 필름에는, 피착체의 표면을 오염시키지 않는 것, 즉, 표면 보호 필름의 박리 시에 점착층의 일부, 또는 점착층에 포함되는 산화 방지제나 덧가루(외윤제) 등의 저분자 화합물이, 피착체의 표면으로 이행되지 않는 것이 요구된다. 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 중합체 블록의 함유량이 40질량% 이하이면, 밀착성이 양호해진다. 또한, 3질량% 이상이면, 점착력이 지나치게 높아지지 않아, 수소 첨가 공중합체로 이루어지는 펠릿끼리의 융착에 의한 성형 불량이나 점착 앙진, 점착제 잔류나 스톱 마크의 발생이 억제되어, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해지는 경향이 있다.

[0080] 수소 첨가 공중합체 중 비닐 방향족 화합물 중합체 블록의 함유량은, 수소 첨가 전의 공중합체를, 사산화오스뮴을 촉매로서 tert-부틸히드로퍼옥시드에 의해 산화 분해함으로써 얻은 비닐 방향족 화합물 중합체 블록의 중량을, 수소 첨가 전의 공중합체의 중량으로 나누어 구해진다(I. M. Kolthoff, etal., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)에 기재된 방법. 이하 「사산화오스뮴산법」이라고도 함).

[0081] 단, 평균 중합도가 약 30 이하인 비닐 방향족 화합물 중합체는 산화 분해, 중량 측정의 과정에서 제거된다.

[0082] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체에 있어서는, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 공중합체 블록 A에 함유되어 있는 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위/공액 디엔 단량체 단위=5/95 내지 40/60의 범위인 것이 바람직하고, 7/93 내지 37/63의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10/90 내지 35/65의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0083] 공중합체 블록 A의 비닐 방향족 화합물 중합체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 비닐 방향족 화합물 단량체 단위/공액 디엔 단량체 단위=5/95 내지 40/60의 범위이면, 점착 앙진을 억제하여 점착력을 높게 유지할 수 있어, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해진다.

[0084] 공중합체 블록 A는 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 랜덤하게 포함되어도 되고, 테이퍼상으로 포함되어 있어도 된다.

[0085] 상기 공중합체 블록 A에 함유되어 있는 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율은, 수소 첨가 공중합체의 제조 공정에 있어서의 단량체의 첨가량을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0086] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 중, 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량은, 50% 이상이 바람직하고, 55% 이상이 보다 바람직하고, 60% 이상이 더욱 바람직하다.

[0087] 비닐 결합량의 상한값에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 95% 이하가 바람직하고, 90% 이하가 보다 바람직하고, 85% 이하가 더욱 바람직하다.

[0088] 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량이란, 블록 공중합체 중에 1,2-결합, 3,4-결합 및 1,4-결합의 결합 양식으로 도입되어 있는 공액 디엔 단량체 단위 중, 1,2-결합 및 3,4-결합 양식으로 도입되어 있는 것의 비율(%)을 의미한다.

[0089] 수소 첨가 공중합체 중 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량이 50% 이상이면, 밀착성이 우수하여, 실용상 유효한 점착성을 발현할 수 있다.

[0090] 수소 첨가 공중합체 중 수소 첨가 전의 비닐 결합량은, 루이스 염기, 예를 들어 에테르, 아민 등의 화합물을 비닐화제로서 사용하는 것이나 그 사용량, 중합 온도를 조정함으로써 제어할 수 있고, 핵자기 공명 스펙트럼 해석(NMR) 등에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0091] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체에 있어서는, 당해 수소 첨가 공중합체 중 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합의 수소 첨가율은, 85% 이상이 바람직하고, 88% 이상이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하다.

[0092] 상기 수소 첨가율이 85% 이상이면, 점착 앙진을 억제할 수 있어, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해지고, 또한 성형 시의 열화가 억제되고, 겔의 발생을 억제할 수 있다.

[0093] 상기 수소 첨가율은, 예를 들어 수소 첨가 시의 촉매량, 수소 피드량을 조정함으로써 제어할 수 있다. 또한, 수소 첨가 속도는, 예를 들어 수소 첨가 시의 촉매량, 수소 피드량, 압력 및 온도 등을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0094] 또한, 상기 수소 첨가율은 후술하는 실시예에 기재하는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0095] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 식에 의해 표시되는 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0096] A, $(B-A)_n$, $B-(A-B)_n$, $A-(B-A)_n$, $[(A-B)_n]_m-X$, $[(B-A)_n]_m-X$, $[(A-B)_n-A]_m-X$, $[(B-A)_n-B]_m-X$, $(A-B)_n-X-(B)_p$, $(C-A)_n$, $C-(A-C)_n$, $A-(C-A)_n$, $[(C-A)_n]_m-X$, $[(A-C)_n-A]_m-X$, $[(C-A)_n-C]_m-X$, $C-(A-B)_n$, $C-(B-A)_n$, $C-(B-A-B)_n$, $C-(A-B-A)_n$, $B-C-(A-B)_n$, $B-C-(B-A)_n$, $B-C-(A-B)_n-C$, $[(B-A-C)_n]_m-X$, $[B-(A-C)_n]_m-X$, $[(B-A)_n-C]_m-X$, $[(B-A-B)_n-C]_m-X$, $[(A-B-A)_n-C]_m-X$, $[(C-A-B)_n]_m-X$, $[C-(A-B)_n]_m-X$, $[C-(B-A-B)_n]_m-X$, $[C-(A-B-A)_n]_m-X$

[0097] 여기서, 상기 일반식 중, A는 공액 디엔 단량체 단위와 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 공중합체 또는 공액 디엔 단량체 단위와 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 공중합체 블록(블록 A), B는 비닐 방향족 화합물 중합체 블록(블록 B), C는 공액 디엔 중합체 블록(블록 C)이다.

[0098] 각 블록의 경계는 반드시 명료하게 구별될 필요는 없다.

[0099] m은 2 이상의 정수, 바람직하게는 2 내지 10의 정수이며, n 및 p는 1 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

[0100] X는 커플링제의 잔기 또는 다관능 개시제 잔기를 나타낸다.

[0101] 상기 일반식에 있어서, 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 탄화수소는 균일하게 분포하고 있어도, 또는 테이퍼상으로 분포하고 있어도 된다. 또한 해당 공중합체 또는 해당 공중합체 블록 A에는, 비닐 방향족 화합물이 균일하게 분포하고 있는 부분이나, 테이퍼상으로 분포하고 있는 부분이 각각 복수개 있어도 된다. 공중합체 블록 A에는, 비닐 방향족 화합물 함유량이 다른 세그먼트가 복수개 모두 존재하고 있어도 된다. 공중합체 중에 블록 A, 블록 B가 각각 복수 존재하는 경우, 그들의 분자량이나 조성 등의 구조는 동일해도, 상이해도 된다.

[0102] 또한, X에 결합되어 있는 중합체쇄의 구조는 동일해도, 상이해도 된다.

[0103] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 구조는, $B-(A-B)_n$, $(B-A)_n$, $[(B-A)_n]_m-X$, 또는 $C-(B-A-B)_n$이 특히 바람직하다. 이들 구조라면, 수소 첨가 공중합체로 이루어지는 펠릿끼리의 융착에 의한 성형 불량이나 점착 앙진, 점착제 잔류나 스톱 마크의 발생이 억제되는 경향이 있다.

[0104] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 중량 평균 분자량(Mw)(이하, 「Mw」라고도 함)은 5만 내지 20만의 범위가 바람직하고, 7만 내지 19만의 범위가 보다 바람직하고, 9만 내지 18만의 범위가 더욱 바람직하다.

[0105] 상기 Mw가 5만 이상이면, 가공 성형성이 우수하고, 점착제 잔류나 스톱 마크의 발생을 억제하여, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해진다. 한편, 20만 이하이면 밀착성, 점착성이 우수하다.

[0106] 수소 첨가 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피(이하, 「GPC」라고도 함)에 의한 측정으로 얻어지는 크로마토그램의 피크 분자량을, 시판되고 있는 표준 폴리스티렌의 측정으로부터 구한 검량선(표준 폴리스티렌의 피크 분자량을 사용하여 작성)에 기초하여 산출한 중량 평균 분자량(Mw)이다.

[0107] 본 실시 형태에 있어서의 수소 첨가 공중합체의 용융 유속(이하, 「MFR」이라고도 함. ISO 1133에 준거)은, 온도 230℃, 하중 2.16kg의 조건 하에서 1 내지 50g/10분의 범위인 것이 바람직하고, 3 내지 45g/10분의 범위인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 40g/10분의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 5 내지 20g/10분의 범위인 것이 또한 보다 바람직하다.

[0108] 상기 용융 유속이 50g/10분 이하이면, 점착력이 지나치게 높아지지 않아, 수소 첨가 공중합체로 이루어지는 펠릿끼리의 융착에 의한 성형 불량이나 점착 앙진, 점착제 잔류나 스톱 마크의 발생이 억제되어, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해진다. 한편, 1g/10분 이상이면, 가공 성형성이 우수하고, 밀착성, 점착력이 양호해진다.

[0109] 수소 첨가 공중합체의 용융 유속은, 단량체 첨가량, 중합 시간, 온도, 중합 개시제 등의 중합 조건을 조정함으로써 제어할 수 있고, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0110] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 동적 점탄성 측정(1Hz)에 제공함으로써 얻어지는 tanδ 피크가 -40℃ 내지 20℃의 범위에 있고, tanδ 피크의 값이 0.8 이상이고, tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하이다.

[0111] 상기 tanδ 피크는 -35℃ 내지 15℃의 범위에 있는 것이 바람직하고, -30℃ 내지 10℃의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0112] tanδ 피크가 20℃ 이하의 범위에 있으면, 밀착성, 점착력이 우수하다.

[0113] 한편, -40℃ 이상이면, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해져, 점착 앙진, 점착제 잔류, 스톱 마크의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0114] 또한, tanδ 피크의 값은 1.0 이상인 것이 바람직하고, 1.2 이상인 것이 보다 바람직하다. tanδ 피크의 값의 상한은 특별히 제한은 없지만 3.0 이하인 것이 바람직하다.

[0115] 상기 tanδ 피크값이 0.8 이상이면, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해져, 점착 앙진, 점착제 잔류, 스톱 마크의 발생을 억제할 수 있어, 점착력이 양호해진다.

[0116] 또한, tanδ 피크의 반값폭은 20℃ 이하인 것이 바람직하고, 18℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. tanδ 피크의 반값폭 하한은 특별히 제한은 없지만, 8℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 tanδ 피크의 반값폭이 22℃ 이하이면, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해져, 점착 앙진, 점착제 잔류, 스톱 마크의 발생을 억제할 수 있다.

[0117] tanδ 피크 온도는, 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 단량체 단위의 함유량이나, 수소 첨가 전의 비닐 결합량, 수소 첨가율을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0118] 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 단량체 단위의 함유량은, 수소 첨가 공중합체의 제조 공정에 있어서의 단량체의 첨가량을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0119] 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 단량체 단위가 증가함으로써, tanδ 피크 온도가 높아지는 경향이 있고, 감소함으로써 낮아지는 경향이 있다.

[0120] 수소 첨가 전의 비닐 결합량은, 루이스 염기, 예를 들어 에테르, 아민 등의 비닐화제를 사용하는 것이나, 그 사용량, 중합 온도를 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0121] 수소 첨가 전의 비닐 결합량이 50% 이상인 경우, 수소 첨가 전의 비닐 결합량이 증가함으로써 tanδ 피크 온도가 높아지는 경향이 있고, 감소함으로써 낮아지는 경향이 있다.

[0122] 수소 첨가율은, 예를 들어 수소 첨가 시의 촉매량이나 수소 피드량을 조정함으로써 제어할 수 있다. 수소 첨가율이 증가함으로써 tanδ 피크 온도가 낮아지는 경향이 있고, 감소함으로써 높아지는 경향이 있다.

[0123] 또한, tanδ 피크의 값과 반값폭에 대해서는, 공중합체 블록 A를 중합할 때의 온도를 조정함으로써, 상기 범위로 제어할 수 있다. 중합 온도를 높게 조정함으로써 tanδ 피크의 값은 올라가는 경향이 있다. 또한, 반값폭은 중합 온도를 높게 제어하고, 또한 중합 온도를 후술하는 범위로 제어함으로써 좁아지는 경향이 있다.

[0124] [수소 첨가 공중합체의 제조 방법]

[0125] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 예를 들어 유기 용매 중에서 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 하여 중합을 행하여, 공중합체를 얻은 후, 수소화 반응을 행함으로써 제조할 수 있다.

[0126] 중합의 형태로서는, 배치 중합이어도 연속 중합이어도 되고, 이들의 조합이어도 된다. 분자량 분포가 좁은 공중합체를 얻는 관점에서는, 배치 중합 방법이 바람직하다.

[0127] 중합 온도는 일반적으로 0 내지 150℃이고, 20 내지 120℃인 것이 바람직하고, 40 내지 100℃인 것이 보다 바람직하고, 40 내지 80℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0128] 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위가 포함되는 공중합체 블록 A를 중합할 때의 온도는, 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위를 균일하게 랜덤화시키며, 또한 공중합체를 구성하는 각 중합체 블록의 비닐 결합량을 상술하는 범위로 제어하고, tanδ 피크의 존재하는 온도 범위 및 당해 tanδ 피크의 값, 반값폭을 제어하는 관점에서 40 내지 70℃가 바람직하고, 50 내지 65℃가 보다 바람직하다.

[0129] 또한, 공중합체 블록 A 중의 비닐 방향족 화합물 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위를 균일하게 랜덤화시키며, 또한 공중합체를 구성하는 각 중합체 블록의 비닐량의 균일화를 도모하고, tanδ 피크의 반값폭을 제어하는 관점에서, 공중합체 블록 A 형성 시의 중합 온도의 온도차는 20℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 10℃ 이하이다. 또한, 상기 「중합 온도의 온도차」란, 공중합체 블록 A의 형성 시에 있어서의 중합 온도의 최고값과 최저값의 차를 의미한다.

[0130] 중합 시간은 목적으로 하는 중합체에 따라서 상이하지만, 통상은 24시간 이내이며, 0.1 내지 10시간인 것이 바

람직하다. 분자량 분포가 좁고, 높은 강도를 갖는 블록 공중합체를 얻는 관점에서는, 0.5 내지 3시간인 것이 보다 바람직하다.

[0131] 중합계의 분위기는 질소 및 용매를 액상으로 유지하기에 충분한 압력의 범위이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0132] 중합계 내에, 중합 개시제 및 리빙 중합체를 불활성화시키는 불순물, 예를 들어 물, 산소, 탄산 가스 등이 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0133] 유기 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 시클로 헵탄, 메틸시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소류; 벤젠, 크실렌, 톨루엔, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있다.

[0134] 중합 개시제인 유기 알칼리 금속 화합물로서는, 유기 리튬 화합물이 바람직하다.

[0135] 유기 리튬 화합물로서는, 유기 모노리튬 화합물, 유기 디리튬 화합물, 유기 폴리리튬 화합물을 사용할 수 있다. 유기 리튬 화합물로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 에틸리튬, n-프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 페닐리튬, 헥사메틸렌디리튬, 부타디에닐리튬 및 이소프로페닐디리튬 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 중합 활성의 관점에서 n-부틸리튬, sec-부틸리튬이 바람직하다.

[0136] 중합 개시제인 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 목적으로 하는 중합체의 분자량에 의존하지만, 일반적으로는 0.01 내지 0.5phm(단량체 100질량부당에 대한 질량부)의 범위인 것이 바람직하고, 0.03 내지 0.3phm의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.05 내지 0.15phm의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0137] 수소 첨가 공중합체 중 수소 첨가 전의 비닐 결합량은, 루이스 염기, 예를 들어 에테르, 아민 등의 화합물을 비닐화제로서 사용함으로써 제어할 수 있다. 비닐화제의 사용량은 목적으로 하는 비닐 결합량에 의해 조정한다. 또한, 비닐화제 및 후술하는 금속 알콕시드를 2 이상의 조건으로 나누어 첨가함으로써, 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 중합체 블록 중에, 비닐 결합량이 다른 중합체 블록을 제조할 수 있다.

[0138] 비닐화제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 에테르 화합물, 산소 원자를 2개 이상 갖는 에테르계 화합물, 및 제3급 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

[0139] 제3급 아민계 화합물로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 피리딘, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리부틸아민, 테트라메틸프로판디아민, 1,2-디피페리디노에탄, 비스[2-(N,N-디메틸아미노)에틸]에테르 등을 들 수 있다.

[0140] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0141] 제3급 아민 화합물로서는, 아민을 2개 갖는 화합물이 바람직하다. 또한, 그들 중에서도, 분자 내에서 대칭성을 나타내는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하고, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이나, 비스[2-(N,N-디메틸아미노)에틸]에테르나, 1,2-디피페리디노에탄이 더욱 바람직하다.

[0142] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 제조 공정에 있어서는, 상술한 비닐화제, 유기 리튬 화합물 및 알칼리 금속 알콕시드의 공존 하에서 중합을 행해도 된다. 여기서 알칼리 금속 알콕시드란, 일반식 MOR(식 중, M은 알칼리 금속, R은 알킬기임)로 표시되는 화합물이다.

[0143] 알칼리 금속 알콕시드의 알칼리 금속으로서는, 높은 비닐 결합량, 좁은 분자량 분포, 높은 중합 속도 및 높은 블록률의 관점에서, 나트륨 또는 칼륨인 것이 바람직하다.

[0144] 알칼리 금속 알콕시드로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 탄소수 2 내지 12의 알킬기를 갖는 나트륨알콕시드, 리튬알콕시드, 칼륨알콕시드가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 6의 알킬기를 갖는 나트륨알콕시드나 칼륨알콕시드이며, 더욱 바람직하게는 나트륨-t-부톡시드, 나트륨-t-펜톡시드, 칼륨-t-부톡시드, 칼륨-t-펜톡시드이다.

[0145] 이들 중에서도, 나트륨알콕시드인 나트륨-t-부톡시드, 나트륨-t-펜톡시드가 보다 더 바람직하다.

[0146] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 제조 공정에 있어서, 비닐화제, 유기 리튬 화합물 및 알칼리 금속 알콕시드의 공존 하에 중합을 행하는 경우, 비닐화제와 유기 리튬 화합물의 몰비(비닐화제/유기 리튬 화합물) 및 알칼리 금속 알콕시드와 유기 리튬 화합물의 몰비(알칼리 금속 알콕시드/유기 리튬 화합물)를 하기 몰비로 하여 공존시키는 것이 바람직하다.

[0147] 비닐화제/유기 리튬 화합물이 0.2 내지 3.0 미만

[0148] 알칼리 금속 알콕시드/유기 리튬 화합물이 0.3 이하

[0149] 비닐화제/유기 리튬 화합물의 몰비는, 공중합체 블록 A의 균일 랜덤화, 높은 비닐 결합량, 높은 중합 속도의 관점에서 0.2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 좁은 분자량 분포, 또한 높은 수소화 활성을 얻는 관점에서 3.0 미만으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리 금속 알콕시드/유기 리튬 화합물의 몰비는, 좁은 분자량 분포, 또한 높은 수소화 활성을 얻는 관점에서 0.3 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 중합 속도의 향상이 도모되고, 목적으로 하는 수소 첨가 공중합체의 공중합체 블록 A를 균일하게 랜덤화할 수 있으며, 비닐 결합량을 높게 할 수 있음과 함께, 분자량 분포를 좁게 할 수 있는 경향이 있다. 그 결과, 밀착력, 점착력이 우수하고, 점착 앙진, 점착제 잔류, 스톱 마크의 발생을 억제할 수 있어, 점착면끼리의 박리 용이성이 보다 양호해지는 경향이 있다.

[0150] 중합 공정에서의 비닐화제/유기 리튬 화합물의 몰비는, 공중합체 블록 A의 균일 랜덤화, 높은 비닐 결합량 및 높은 중합 속도의 관점에서 0.5 이상이 보다 바람직하고, 좁은 분자량 분포 및 높은 수소화 활성의 관점에서 2.5 이하가 보다 바람직하고, 0.8 이상 2.0 이하의 범위가 더욱 바람직하다.

[0151] 또한, 알칼리 금속 알콕시드/유기 리튬 화합물의 몰비는, 좁은 분자량 분포나 높은 수소화 활성의 관점에서 0.2 이하가 보다 바람직하고, 0.1 이하가 더욱 바람직하고, 0.08 이하가 보다 더 바람직하다.

[0152] 또한, 알칼리 금속 알콕시드/비닐화제의 몰비는, 좁은 분자량 분포를 실현하고, 또한 높은 수소화 활성을 얻는 관점에서 0.1 이하가 보다 바람직하고, 0.08 이하가 더욱 바람직하고, 0.06 이하가 더 더욱 바람직하고, 0.05 이하가 보다 더욱 바람직하다.

[0153] 본 실시 형태의 수소 첨가 모두 중합체 중에, 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 중합체 블록이 포함되는 경우, 당해 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 중합체 중의 비닐 결합량이 다른 블록을 제조하는 방법으로서는, 비닐화제에 대한 실활제를 사용하는 방법도 들 수 있다.

[0154] 실활제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 알킬 금속 화합물을 들 수 있고, 하나의 알킬 치환기당 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 알킬알루미늄, 알킬아연 및 알킬마그네슘, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0155] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 제조 공정에 있어서, 수소화의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 상술한 바와 같이 하여 얻어진 공중합체를, 수소화 촉매의 존재 하에서 수소를 공급하고, 수소 첨가함으로써, 공액 디엔 화합물 단위의 이중 결합 잔기가 수소 첨가된 수소 첨가 공중합체를 얻을 수 있다.

[0156] 또한, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 수소 첨가 공중합체를 펠릿화함으로써, 수소 첨가 공중합체의 펠릿을 제조할 수 있다.

[0157] 펠릿화의 방법으로서는, 예를 들어 1축 또는 2축 압출기로부터 수소 첨가 공중합체를 스트랜드상으로 압출하고, 다이부 전방면에 설치된 회전날에 의해 수 중에서 절단하는 방법; 1축 또는 2축 압출기로부터 수소 첨가 공중합체를 스트랜드상으로 압출하고, 수랭 또는 공랭한 후, 스트랜드 커터에 의해 절단하는 방법; 오픈 롤, 밴버리 믹서에 의해 용융 혼합한 후, 롤에 의해 시트상으로 성형하고, 또한 당해 시트를 직사각형으로 커트하며, 그 후 펠리타이저에 의해 입방상 펠릿으로 절단하는 방법 등을 들 수 있다.

[0158] 또한, 수소 첨가 공중합체의 펠릿 성형체의 크기, 형상은 특별히 한정되지 않는다.

[0159] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 필요에 따라서 그의 펠릿에 펠릿 블로킹의 방지를 목적으로서 펠릿 블로킹 방지제를 배합할 수 있다.

[0160] 펠릿 블로킹 방지제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스테아르산칼슘, 스테아르산마그네슘, 스테아르산아연, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌비스스테아릴아미드, 탈크, 비정질 실리카 등을 들 수 있다.

[0161] 수소 첨가 공중합체를 성형하여 얻어지는 표면 보호 필름의 점착성, 점착제 잔류성의 관점에서, 폴리에틸렌 및 에틸렌비스스테아릴아미드가 바람직하다.

[0162] 펠릿 블로킹 방지제의 배합량으로서는, 수소 첨가 공중합체에 대하여 500 내지 10000ppm이 바람직하고, 수소 첨가 공중합체에 대하여 1000 내지 7000ppm이 보다 바람직하다. 펠릿 블로킹 방지제는 펠릿 표면에 부착된 상태로 배합되어 있는 것이 바람직하지만, 펠릿 내부에 어느 정도 포함되어 있어도 된다.

[0163] [조성물]

[0164] 본 실시 형태의 조성물은 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체를 포함한다.

[0165] 본 실시 형태의 조성물은 점착 부여 수지를 포함해도 된다.

[0166] 점착 부여 수지로서는, 본 실시 형태의 조성물에 점성을 부여할 수 있는 수지라면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 로진계 테르펜계 수지, 수소 첨가 로진계 테르펜계 수지, 쿠마론계 수지, 테르펜 수지, 수소 첨가 테르펜 수지, 페놀계 수지, 테르펜-페놀계 수지, 방향족 탄화수소 수지, 지방족 탄화수소 수지 등의 공지된 점착 부여 수지를 들 수 있다.

[0167] 점착 부여 수지는 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0168] 점착 부여 수지의 구체예로서는, 「고무·플라스틱 배합 약품」(러버 다이제스트사편)에 기재된 것을 사용할 수 있다. 점착 부여 수지를 사용함으로써, 점착력의 개량이 도모된다.

[0169] 본 실시 형태의 조성물 중에서의 점착 부여 수지의 함유량은, 수소 첨가 공중합체의 질량 합계를 100질량부로 했을 때, 100질량부 이하가 바람직하고, 80질량부 이하가 보다 바람직하고, 60질량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0170] 점착 부여 수지의 함유량이 100질량부 이하이면, 점착 앙진을 효과적으로 방지할 수 있어, 박리 시의 점착제 잔류, 스톱 마크의 발생을 더 효과적으로 억제할 수 있는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0171] 본 실시 형태의 조성물은, 상술한 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 이외의 구조를 갖는 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머를 더 함유해도 된다.

[0172] 상기 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌을 수소 첨가에 의해 포화시킨 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌(SEPS)을, 대표적인 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머로서 들 수 있다.

[0173] 그 밖에, 스티렌-에틸렌-부틸렌(SEB), 스티렌-에틸렌-프로필렌(SEP)과 같은 구조의 엘라스토머도 들 수 있다.

[0174] 또한, 상기 수소 첨가 스티렌계 엘라스토머에, 각종 관능기를 부여한 반응성 엘라스토머를 사용해도 된다.

[0175] 상기 관능기로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 수산기, 카르복실기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 산할로겐화물기, 산무수물기, 티오카르복실산기, 알데히드기, 티오알데히드기, 카르복실산에스테르기, 아미드기, 술폰산기, 술폰산에스테르기, 인산기, 인산에스테르기, 아미노기, 이미노기, 니트릴기, 피리딜기, 퀴놀린기, 에폭시기, 티오에폭시기, 술피드기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 할로겐화규소기, 알콕시규소기, 할로겐화주석기, 보론산기, 붕소 함유기, 보론산 염기, 알콕시주석기, 페닐주석기를 들 수 있다.

[0176] 본 실시 형태의 조성물은 에틸렌아세트산비닐 공중합체를 더 함유해도 된다.

[0177] 에틸렌아세트산비닐 공중합체는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌과 아세트산비닐을, 고온, 고압 조건하에서 라디칼 공중합함으로써 제조할 수 있다. 에틸렌아세트산비닐 공중합체는 아세트산비닐의 함유율에 의해 성질이 상이하지만, 당해 아세트산비닐의 함유율에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0178] 본 실시 형태의 조성물은 아크릴계 공중합체를 더 함유해도 된다.

[0179] 아크릴계 공중합체는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 아크릴니트릴 등과, 아세트산비닐, 염화비닐, 스티렌 등의 공중합체를 들 수 있다.

[0180] 본 실시 형태의 조성물은 연화제를 더 함유해도 된다.

[0181] 연화제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 광물유계 연화제 및 합성 수지계 연화제를 들 수 있다.

[0182] 광물유계 연화제로서는, 일반적으로 방향족계 탄화수소, 나프텐계 탄화수소 및 파라핀계 탄화수소의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 파라핀계 탄화수소의 탄소 원자수가 전체 탄소 원자 중의 50% 이상을 차지하는 것이 파라핀계 오일이라 불리고, 나프텐계 탄화수소의 탄소 원자가 30 내지 45%인 것이 나프텐계 오일이라 불리고, 또한 방향족계 탄화수소의 탄소 원자가 35% 이상인 것이 방향족계 오일이라 부르고 있다.

[0183] 광물유계 연화제로서는, 고무용 연화제인 파라핀계 오일이 바람직하고, 합성 수지계 연화제로서는, 폴리부텐, 저분자량 폴리부타디엔 등이 바람직하다.

[0184] 연화제를 함유시킴으로써, 본 실시 형태의 조성물에 있어서 점착성이 보다 개선되는 경향이 있다.

[0185] 본 실시 형태의 조성물 중 연화제 함유량은, 연화제의 블리드 억제나, 본 실시 형태의 조성물에 있어서 실용상 충분한 점착력을 확보하는 관점에서, 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체의 질량을 100질량부로 했을 때, 100질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80질량부 이하이다.

[0186] 본 실시 형태의 조성물에는 산화 방지제, 광안정제 등의 안정제를 더 첨가해도 된다.

[0187] 산화 방지제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-o-크레졸, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2,4-디-t-아밀-6-[1-(3,5-디-t-아밀-2-히드록시페닐)에틸]페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)]아크릴레이트 등의 힌더드 페놀계 산화 방지제; 디라우릴티오디프로피오네이트, 라우릴스테아릴티오디프로피오네이트 펜타에리트리톨-테트라키스(β-라우릴티오프로피오네이트) 등의 황계 산화 방지제; 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 등의 인계 산화 방지제를 들 수 있다.

[0188] 광안정제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계 자외선 흡수제나 2-히드록시-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 자외선 흡수제, 또는 힌더드 아민계 광안정제를 들 수 있다.

[0189] 본 실시 형태의 조성물은 상술한 각종 재료 이외에도, 필요에 따라서 각종 첨가제를 첨가해도 된다.

[0190] 상기 첨가제로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 벵갈라, 이산화티타늄 등의 안료; 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈 왁스, 저분자량 폴리에틸렌 왁스 등의 왁스류; 무정형 폴리올레핀, 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합체 등의 폴리올레핀계 또는 저분자량의 비닐 방향족계 열가소성 수지; 천연 고무; 폴리이소프렌 고무, 폴리부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴 고무, 이소프렌-이소부틸렌 고무, 폴리펜테나머 고무 등의 합성 고무를 들 수 있다.

[0191] 상기 합성 고무로서는, 구체적으로는 「고무·플라스틱 배합 약품」(러버 다이제스트사 편) 등에 기재된 것을 들 수 있다.

[0192] (조성물의 제조 방법)

[0193] 본 실시 형태의 조성물 제조 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0194] 예를 들어, 밴버리 믹서, 단축 스크류 압출기, 2축 스크류 압출기, 코니더, 다축 스크류 압출기 등의 일반적인 혼화기를 사용한 용융 혼련 방법, 각 성분을 용해 또는 분산 혼합 후, 코터 등에 의해 소정의 기재 필름에 도공한 후, 용제를 가열 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0195] 본 실시 형태의 조성물에는, 경량화, 유연화 및 밀착성의 향상 효과를 도모하기 위해서, 발포 처리를 실시해도 된다.

[0196] 발포 처리 방법으로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 화학적 방법, 물리적 방법, 열팽창형 마이크로벌룬의 이용 등이 있다. 각각 무기계 발포제, 유기계 발포제 등의 화학적 발포제, 물리적 발포제 등의 첨가, 열팽창형 마이크로벌룬의 첨가 등에 의해 재료 내부에 기포를 분포시킬 수 있다. 또한, 중공 필러(기(旣)팽창 벌룬)를 첨가함으로써 경량화, 유연화, 밀착성의 향상을 도모해도 된다.

[0197] [성형체]

[0198] 본 실시 형태의 성형체는 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체를 포함한다.

[0199] 성형체로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 자동차 부품(자동차 내장 재료, 자동차 외장 재료), 식품 포장 용기 등의 각종 용기, 가전용품, 의료 기기 부품, 공업 부품, 완구, 점착성 필름, 예를 들어 표면 보호 필름 등을 들 수 있다.

[0200] 본 실시 형태의 성형체는 열에 의해 연화 또는 용융시킴으로써 성형할 수 있다. 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 압축 성형, 사출 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 중공 성형, 시트 성형, 회전 성형, 라미네이트 성형, 캘린더, 진공 성형, 열 성형 또는 가열 성형 및 압출 성형이라는, 종래의 성형법에 의해 제조할 수 있다. 이들 성형법은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0201] [표면 보호 필름]

[0202] 본 실시 형태의 표면 보호 필름은 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체를 포함하고, 상술한 본 실시 형태의 조성물을 포함하고 있어도 된다.

[0203] 또한, 본 실시 형태의 표면 보호 필름은, 상술한 본 실시 형태에 있어서의 수소 첨가 공중합체, 및 조성물을, 소정의 기재 필름 상에 적층 형성한 점착제층으로서 구비하는 구성을 갖는 것이면 바람직하다.

[0204] 기재 필름의 재료로서는 특별히 한정되지 않고, 비극성 수지 및 극성 수지를 모두 사용할 수 있다. 성능이나 가격면 등에서, 비극성 수지로서는 폴리에틸렌, 호모 또는 블록의 폴리프로필렌이 바람직하고, 극성 수지로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 및 그 가수 분해물 등이 바람직하다.

[0205] 본 실시 형태의 표면 보호 필름이, 소정의 기재 필름 상에 점착제층을 구비하는 구성인 경우, 당해 점착제층의 두께는 1.0㎛ 이상 100㎛ 이하가 바람직하고, 5.0㎛ 이상 100㎛가 보다 바람직하다.

[0206] 점착제층의 두께가 100㎛ 이하이면, 취급성이 보다 우수한 경향이 있고, 경제적으로도 바람직하다. 또한, 1㎛ 이상이면, 밀착성이 보다 우수한 경향이 있고, 균일한 두께가 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.

[0207] 기재 필름의 두께는 5.0㎜ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.0㎜ 이하, 더욱 바람직하게는 1.0㎜ 이하이고, 300㎛ 이하가 보다 더 바람직하고, 10㎛ 이상 200㎛ 이하가 보다 더욱 바람직하다. 일반적으로, 두께가 300㎛를 초과하는 것은 「시트」라고 불리지만, 본 명세서에 있어서는 이들도 포함하여 필름이라고 기재하고 있다.

[0208] (표면 보호 필름의 제조 방법)

[0209] 본 실시 형태의 표면 보호 필름의 제조 방법으로서는 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 또는 조성물의 용액 또는 용융물을 상기 소정의 기재 필름 상에 도공하는 방법, 필름 압출기를 사용하여 기재층과 점착제층을 공압출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0210] 여기서, 본 실시 형태의 조성물을 사용하는 경우에는, 조성물의 용액이나 용융물을 단독으로 사용해도 되고, 수소 첨가 공중합체의 용액이나 용융물을 혼합해도 된다.

[0211] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 또는 조성물의 용액을 도공하는 방법에 있어서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 이들을 용해 가능한 용제에 용해시키고, 코터 등을 사용하여 기재 필름 상에 도공하고, 용제를 가열 건조시키는 것 등에 의해 표면 보호 필름을 제조할 수 있다.

[0212] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 또는 조성물을 용융시켜 도공하는 방법에 있어서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 핫 멜트 코터 등을 사용하여, 기재 필름 상에 용융된 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 또는 조성물을 도공하는 것 등에 의해, 표면 보호 필름을 제조할 수 있다.

[0213] 이 방법을 사용하는 경우, 도공 온도보다 높은 유리 전이 온도, 융점 또는 연화점을 갖는 기재 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[0214] 상기 필름 압출기를 사용한 방법에 있어서는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체 또는 조성물을 포함하는 접착제층의 성분과 기재 필름층을 구성할 수 있는 열가소성 수지 등의 성분을, 용융 공압출기로, 2개의 흐름으로 하여, 즉, 점착제층 형성용 유체와, 기재체 필름 형성용 유체를 다이스구 내에서 합류시켜 단일 유체를 형성하여 압출하고, 점착제층과 수지 필름층을 복합함으로써 표면 보호 필름을 제조할 수 있다.

[0215] 필름 압출기를 사용한 방법을 적용하는 경우, 본 실시 형태의 조성물은 미리 수소 첨가 공중합체나 조성물의 각 성분을 드라이 블렌드함으로써도 제조할 수 있기 때문에, 생산성이 우수한 방법이다. 또한, 압출 성형에 의해 표면 보호 필름을 제조한 경우, 당해 표면 보호 필름은 밀착성, 점착성이 특히 우수한 경향이 있다.

[0216] **실시예**

[0217] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 실시 형태는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0218] 실시예 및 비교예에 적용한 물성의 측정 방법 및 평가 방법에 대하여 하기에 나타낸다.

[0219] [측정 방법 및 평가 방법]

[0220] ((1) 수소 첨가 공중합체의 비닐 방향족 화합물 단량체 단위의 함유량(이하, 스티렌 함유량라고도 표기함), 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량, 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합의 수소 첨가율)

[0221] 중합체 중의 스티렌 함유량, 수소 첨가 전의 공액 디엔 단량체 단위의 비닐 결합량, 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합의 수소 첨가율을, 핵자기 공명 스펙트럼 해석(NMR)에 의해 하기의 조건에서 측정하여 구하였다.

[0222] 측정 기기: JNM-LA400(JEOL제)

[0223] 용매: 중수소화클로로포름

[0224] 측정 샘플: 중합체를 수소 첨가하기 전 또는 수소 첨가 후의 발취품

[0225] 샘플 농도: 50mg/mL

[0226] 관측 주파수: 400MHz

[0227] 화학 이동 기준: TMS(테트라메틸실란)

[0228] 펄스 딜레이: 2.904초

[0229] 스캔 횟수: 64회

[0230] 펄스폭: 45°

[0231] 측정 온도: 26℃

[0232] ((2) 수소 첨가 공중합체의 스티렌 블록(블록 B)의 함유량)

[0233] 수소 첨가 전의 공중합체를 사용하여 I. M. Kolthoff, etal., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)에 기재된 사산화오스뮴산법에 의해 분해, 측정하였다.

[0234] 또한, 공중합체의 분해에는, 오스뮴산 0.1g/125mL 제3급 부탄올 용액을 사용하였다.

[0235] ((3) 수소 첨가 공중합체의 중량 평균 분자량)

[0236] 하기 조건에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하고, 얻어진 피크에서의 PS(폴리스티렌) 환산 검량선에서 분자량으로부터, 수소 첨가 공중합체의 중량 평균 분자량을 구하였다.

[0237] 측정 장치: GPC HLC-8220(TOSOH사제, 상품명)

[0238] 칼럼: TAKgelGMHXL SuperH5000: 1개, SuperH4000: 2개(TOSOH사제, 상품명)

[0239] 용매: 테트라히드로푸란

[0240] 온도: 40℃

[0241] 검량선용 샘플: 시판(TOSOH사제)의 표준 샘플, 10점 측정

[0242] ((4) 수소 첨가 공중합체의 MFR(용융 유속))

[0243] ISO 1133에 준거하여 온도 230℃, 하중 2.16kg의 조건에서 수소 첨가 공중합체의 MFR을 측정하였다.

[0244] ((5) 수소 첨가 공중합체의 동적 점탄성 측정)

[0245] 장치 ARES(디에이 인스트루먼트 가부시키가이샤제, 상품명)의 비틀림 타입의 지오메트리에 측정 샘플을 세팅하여, 동적 점탄성 스펙트럼을 하기 조건에서 측정하고, 손실 계수 tanδ의 피크 높이(최댓값), 당해 최댓값을 부여하는 온도(tanδ의 피크가 있는 온도) 및 피크 반값폭을 얻었다.

[0246] 측정 샘플 사이즈: 두께 2.0mm, 폭 12.6mm, 길이 40mm

[0247] 실효 측정 길이: 22mm

[0248] 변형: 0.5%

[0249] 주파수: 1Hz

[0250] 측정 온도 범위: -100 내지 150℃

[0251] 승온 속도: 3℃/분

[0252] ((6) 표면 보호 필름의 점착면끼리의 박리 용이성)

[0253] PMMA판(폴리메틸메타크릴레이트판, 표면의 산술 평균 조도: 1.1㎛)에, 하기 실시예 1 내지 26, 비교예 1 내지 3에서 제작한 표면 보호 필름의 기재층측을 양면 테이프로 부착시키고, 23℃×50% 상대 습도 중에서 점착층측에 또 한장의 표면 보호 필름의 점착층측을 무게 2kg의 고무 롤(직경 10cm)을 굴려 부착시키고, 그 후 기어 오븐 내에서 60℃×30분 가열하여 점착 촉진시키고, 온도 23℃×50% 상대 습도 중에서 30분 방치하였다. 그 후 180도 방향으로 박리하고, 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0254] 하기 표 3 및 표 4에 평가 결과를 나타낸다.

[0255] ◎: 용이하게 박리할 수 있고, 점착면의 파손도 없으며 재이용 가능

[0256] ○: 박리에 약간의 응력이 필요하지만, 점착면의 파손이 없으며 재이용 가능

[0257] ×: 박리에 엄청난 응력이 필요하고, 점착면이 파손되어 재이용 불가

[0258] ((7) 표면 보호 필름의 밀착성)

[0259] PMMA판(폴리메틸메타크릴레이트판, 표면의 산술 평균 조도: 1.1㎛)에, 하기 실시예 1 내지 26, 비교예 1 내지 3에서 제작한 표면 보호 필름을 부착시키고, 23℃×50% 상대 습도 중에서 무게 2kg의 고무 롤(직경 10cm)을 굴려 부착시키고, 그 후 밀착 부분과 공극 부분의 면적비를 밀착성의 지표로 하고, 눈으로 봐서 관찰하여 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0260] 하기 표 3 및 표 4에 평가 결과를 나타낸다.

[0261] ◎: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 기포가 전혀 없는 것

[0262] ○: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 기포가 1점인 것

[0263] ×: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 기포가 2점 이상인 것

[0264] ((8) 초기 점착성, 점착 앙진성)

[0265] 점착 강도의 측정 장치로서, 만능 인장 압축 시험기 「테크노그래프 TGE-500N: (주)미네베아제」를 사용하였다.

[0266] 하기 실시예 1 내지 26, 비교예 1 내지 3에서, 온도 23℃×50% 상대 습도 중에서, 제작한 표면 보호 필름을 25㎜폭으로 한 것을 PMMA판(표면의 산술 평균 조도: 0.1㎛)에 부착시키고, 이어서 무게 2kg의 고무 롤(직경 10cm)을 굴려 부착시켜 30분간 방치하고, 그 후 박리 속도 300㎜/분으로서 점착 강도를 측정하였다.

[0267] 평가는, 온도 23℃×50% 상대 습도 중에서 「180도 박리 시험」을, 초기 점착성과 점착 앙진성의 2종류에 대하여 행하였다.

[0268] 또한, 초기 점착성에 대해서는 초기의 점착 강도를 측정하고, 점착 앙진성에 대해서는, 후술하는 조건에 의해 장시간 접착시켰을 때의 점착 강도의 경시 변화, 즉 가열 점착 촉진후의 점착 강도를 측정하고, 각각 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0269] 하기 표 3 및 표 4에 있어서, 초기 점착성, 점착 앙진성의 평가 결과를 나타낸다.

[0270] ・초기 점착성

[0271] ◎: 400g/25㎜ 이상의 점착 강도

[0272] ○: 300 내지 400g 미만/25㎜의 점착 강도

[0273] ×: 0 내지 300g 미만/25㎜의 점착 강도

[0274] ・점착 앙진성

[0275] ◎: 초기 점착 강도에 대하여 1.5배 이내의 점착 강도

[0276] ○: 초기 점착 강도에 대하여 2.0배 이내의 점착 강도

[0277] ×: 초기 점착 강도에 대하여 2.0배보다 높은 점착 강도

[0278] 점착 앙진성에 대해서는, 하기 실시예 1 내지 26, 비교예 1 내지 3에서 제작한 표면 보호 필름을 상술한 방법으로 부착시킨 후, 기어 오븐 내에서 80℃×1시간 가열하여 점착 촉진시키고, 30분간 측정 환경에 방치하였다. 그 후, 상술한 방법에 의해 점착 강도를 측정하고, 평가를 행하였다.

[0279] 또한, 상기 「180도 박리 시험」은 JIS Z0237의 규격에 준해 행하였다.

[0280] ((9) 스톱 마크)

[0281] PMMA판(표면의 산술 평균 조도: 1.1㎛)에, 하기 실시예, 비교예에서 제작한 표면 보호 필름을 부착시키고, 23℃×50% 상대 습도 중에서, 또한 무게 2kg의 고무 롤(직경 10cm)을 굴려 부착시킨 후, 기어 오븐 내에서 70℃×96시간 가열하여 점착 촉진시키고, 30분간 측정 환경에 방치하였다. 그 후, 표면 보호 필름을 박리하고, 중앙부에서 한번 스톱하였다. 그 후 완전히 박리하고, PMMA판의 측면으로부터 LED 라이트를 쏘여 표면 상태를 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0282] ◎: 스톱 마크가 확인되지 않는다.

[0283] ○: 중앙부에 스톱 마크를 어렴풋이 확인할 수 있다.

[0284] ×: 중앙부에 스톱 마크를 선명히 확인할 수 있다.

[0285] ((10) 점착제 잔류성)

[0286] PMMA판(표면의 산술 평균 조도: 1.1㎛)에, 하기 실시예, 비교예에서 제작한 표면 보호 필름을 부착시키고, 23℃×50% 상대 습도 중에서, 또한 무게 2kg의 고무 롤(직경 10cm)을 굴려서 부착한 후, 기어 오븐 내에서 80℃×1시간 가열하여 점착 촉진시키고, 30분간 측정 환경에 방치하였다. 그 후, 표면 보호 필름을 박리하고, PMMA판상의 점착제 잔류의 상태를 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0287] ◎: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 점착제 잔류가 거의 없는 것.

[0288] ○: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 점착제 잔류가 1점인 것.

[0289] ×: 박리 면적($1m^2$)에 대하여, 눈으로 봐서 관찰할 수 있는 점착제 잔류가 2점 이상인 것.

[0290] [수소 첨가 공중합체의 제조]

[0291] (수소 첨가 촉매의 조제)

[0292] 블록 공중합체의 수소 첨가 반응에 사용한 수소 첨가 촉매를 하기 방법으로 조제하였다.

[0293] 질소 치환한 반응 용기에, 건조, 정제한 시클로헥산 1리터를 투입하고, 비스(η5-시클로펜타디에닐)티타늄디클로라이드 100밀리몰을 첨가하고, 충분히 교반하면서 트리메틸알루미늄 200밀리몰을 포함하는 n-헥산 용액을 첨가하고, 실온에서 약 3일간 반응시켜 수소 첨가 촉매를 조제하였다.

[0294] (중합체의 제조)

[0295] 이하에 기재하는 A1, B1, B2, C1은, 각각 하기의 중합체 블록을 나타내는 것으로 한다.

[0296] A1: 스티렌과 부타디엔의 랜덤 공중합체 블록

[0297] B1, B2: 폴리스티렌 중합체 블록

[0298] C1: 폴리부타디엔 공중합체 블록

[0299] [실시예 1]

[0300] <중합체 1: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0301] 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여, 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0302] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, 반응기에 투입한 부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체의 총량(이하, 전체 단량체로 함) 100질량부에 대하여 n-부틸리튬(이하 「Bu-Li」라고도 함) 0.075질량부와, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(이하 「TMEDA」라고도 함)을 Bu-Li 1몰에 대하여 1.5몰과, 나트륨 t-펜톡시드(이하 「NaOAm」이라고도 함)를 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0303] 제1 스텝으로서, 스티렌 6.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 6분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0304] 다음으로 제2 스텝으로서, 스티렌 13.4질량부와 부타디엔 75.6질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃에서 컨트롤하고, 중합 온도차는 10℃였음). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0305] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 5질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 70℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0306] 이어서, 얻어진 공중합체에 상기 수소 첨가 촉매를, 공중합체 100질량부당 티타늄으로서 100ppm 첨가하고, 수소압 0.7MPa, 온도 70℃에서 수소 첨가 반응을 행하였다.

[0307] 그 후 메탄올을 첨가하고, 다음으로 안정제로서 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 공중합체 100질량부에 대하여 0.3질량부 첨가하고, (중합체 1)을 얻었다.

[0308] 얻어진 (중합체 1)은 스티렌 함유량: 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량: 75.0%, 중량 평균 분자량: 14.5만, 수소 첨가율: 98.0%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg): 10.0g/10분이었다.

[0309] [실시예 2]

[0310] <중합체 2: 부타디엔-스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(C1-B1-A1-B2)>

[0311] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0312] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 50℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.076질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.3몰, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0313] 제1 스텝으로서, 부타디엔 3질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 4분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 50℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0314] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 6질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 6분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤함).

[0315] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0316] 이어서, 제3 스텝으로서, 스티렌 21.5질량부와 부타디엔 64.5질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 85분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 10℃였음).

[0317] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0318] 이어서, 제4 스텝으로서, 스티렌 5질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 70℃로 컨트롤함).

[0319] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0320] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 2)를 얻었다.

[0321] 얻어진 (중합체 2)는, 스티렌 함유량 32.5질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 65.0%, 중량 평균 분자량 14.3만, 수소 첨가율은 98.0%, MFR(온도 230℃, 하중

2.16kg)은 15.0g/10분이었다.

[0322] [실시예 3]

[0323] <중합체 3: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0324] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0325] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 45℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.076질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.3몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0326] 제1 스텝으로서, 스티렌 5.5질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 6분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 45℃로 컨트롤함).

[0327] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0328] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 18질량부와 부타디엔 72질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 48℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 15℃였음).

[0329] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0330] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 4.5질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤함).

[0331] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0332] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 3)을 얻었다.

[0333] 얻어진 (중합체 3)은, 스티렌 함유량 28.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 70.0%, 중량 평균 분자량 14.3만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 12.0g/10분이었다.

[0334] [실시예 4]

[0335] <중합체 4: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0336] 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 40℃로 조정한 후, 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.076질량부, TMEDA를 1.3몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하고, 제1 스텝으로서 중합 중의 온도를 40℃, 제2 스텝으로서 중합 중의 온도를 43℃, 중합 온도차를 18℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 3)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 4)를 얻었다.

[0337] 얻어진 (중합체 4)는, 스티렌 함유량 28.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 70.0%, 중량 평균 분자량 14.3만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 12.0g/10분이었다.

[0338] [실시예 5]

[0339] <중합체 5: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0340] 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.077질량부, TMEDA를 1.1몰 첨가하고(NaOAm은 무첨가), 제1 스텝으로서 중합 중의 온도를 55℃, 제2 스텝으로서 중합 중의 온도를 60℃, 중합 온도차 14℃, 제3 스텝으로서 중합 중의 온도를 70℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 3)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 5)를 얻었다.

[0341] 얻어진 (중합체 5)는, 스티렌 함유량 28.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.5%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 56.0%, 중량 평균 분자량 14.5만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 12.0g/10분이었다.

[0342] [실시예 6]

[0343] <중합체 6: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0344] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.078질량부, TMEDA를 1.0몰 첨가하여(NaOAm은 무첨가), 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 5)와 동일한 조작을 행하여 (중합체 6)을 얻었다.

[0345] 얻어진 (중합체 6)은, 스티렌 함유량 28.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.8%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 53.0%, 중량 평균 분자량 14.7만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 12.0g/10분이었다.

[0346] [실시예 7]

[0347] <중합체 7: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0348] 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 50℃로 조정한 후, 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.077질량부, TMEDA를 1.8몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하고, 제1 스텝으로서 스티렌을 5.5질량부로 하고, 제2 스텝으로서 스티렌 4.8질량부와 부타디엔 85.2질량부로 하고, 중합 중의 온도를 55℃, 중합 온도차 10℃, 제3 스텝으로서 스티렌을 4.5질량부로 하고, 중합 중의 온도를 65℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 5)와 동일한 조작을 행하여 (중합체 7)을 얻었다.

[0349] 얻어진 (중합체 7)은, 스티렌 함유량 14.8질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 80.0%, 중량 평균 분자량 14.0만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 15.0g/10분이었다.

[0350] [실시예 8]

[0351] <중합체 8: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0352] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.079질량부, TMEDA를 1.5몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하고, 제2 스텝으로서 스티렌 32질량부와 부타디엔 58질량부로 하고, 중합 온도차 12℃로 하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 7)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 8)을 얻었다.

[0353] 얻어진 (중합체 8)은, 스티렌 함유량 42.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 10.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 60.0%, 중량 평균 분자량 13.5만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0354] [실시예 9]

[0355] <중합체 9: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0356] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.072질량부, TMEDA를 1.5몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 9)를 얻었다.

[0357] 얻어진 (중합체 9)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 15.5만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 4.8g/10분이었다.

[0358] [실시예 10]

[0359] <중합체 10: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0360] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.080질량부, TMEDA를 1.5몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 10)을 얻었다.

[0361] 얻어진 (중합체 10)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 13.2만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 25.0g/10분이었다.

[0362] [실시예 11]

[0363] <중합체 11: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0364] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0365] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 50℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li

0.079질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.5몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0366] 제1 스텝으로서, 스티렌 9.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 9분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 50℃로 컨트롤함).

[0367] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0368] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 33.3질량부와 부타디엔 50.0질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 16℃였음).

[0369] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0370] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 7.7질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 65℃로 컨트롤함).

[0371] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0372] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 11)을 얻었다.

[0373] 얻어진 (중합체 11)은, 스티렌 함유량 50.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 16.7%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 13.7만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0374] [실시예 12]

[0375] <중합체 12: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0376] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0377] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.079질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 0.9몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0378] 제1 스텝으로서, 스티렌 3.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 3분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤함).

[0379] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0380] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 4.7질량부와 부타디엔 90.0질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 95분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 15℃였음).

[0381] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0382] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 2.3질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 70℃로 컨트롤함).

[0383] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0384] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 12)를 얻었다.

[0385] 얻어진 (중합체 12)는, 스티렌 함유량 10.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 5.3%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 60.0%, 중량 평균 분자량 14.0만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0386] [실시예 13]

[0387] <중합체 13: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0388] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.071질량부, TMEDA를 1.8몰, 제2 스텝으로서 중합 중의 온도를 55℃, 중합 온도차를 14℃, 제3 스텝으로서 중합 중의 온도를 65℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 12)와 동일한 조작을 행하여 (중합체 13)을 얻었다.

[0389] 얻어진 (중합체 13)은, 스티렌 함유량 10.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 5.3%, 수소 첨가 전의 부타

디엔 블록부의 비닐 결합량 90.0%, 중량 평균 분자량 15.2만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0390] [실시예 14]

[0391] <중합체 14: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0392] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.075질량부, TMEDA를 1.3몰, 제2 스텝으로서 중합 온도차를 14℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 12)와 동일한 조작을 행하여 (중합체 14)를 얻었다.

[0393] 얻어진 (중합체 14)는, 스티렌 함유량 10.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 5.3%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 14.6만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0394] [실시예 15]

[0395] <중합체 15: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0396] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.073질량부, 수소 첨가 촉매를 중합체 100질량부당 티타늄으로서 85ppm 첨가한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 15)를 얻었다.

[0397] 얻어진 (중합체 15)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 14.3만, 수소 첨가율은 85%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0398] [실시예 16]

[0399] <중합체 16: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤의 수소 첨가물(B1-A1)>

[0400] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0401] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.073질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.5몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0402] 제1 스텝으로서, 스티렌 11.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 11분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤함).

[0403] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0404] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 13.4질량부와 부타디엔 75.6질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 10℃였음).

[0405] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0406] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 16)을 얻었다.

[0407] 얻어진 (중합체 16)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 15.0만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0408] [실시예 17]

[0409] <중합체 17: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤의 2관능 커플링의 수소 첨가물((B1-A1)×2)>

[0410] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0411] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, n-부틸리튬을 전체 단량체 100질량부에 대하여 0.15질량부, TMEDA를 n-부틸리튬 1몰에 대하여 1.5몰 첨가하고, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0412] 제1 스텝으로서, 스티렌 11질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 11분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0413] 다음으로 제2 스텝으로서, 스티렌 13.4질량부와 부타디엔 75.6질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 30분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 10℃였음). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여, 스티렌·부타디엔의 중합 전화율과 중량 평균 분자량을 측정한 바, 중합 전화율 100%였고, 중량 평균 분자량 7.3만이었다.

[0414] 그 후, 벤조산에틸을 n-부틸리튬 중의 리튬 함유량 1몰에 대하여 1.0몰 첨가하고, 10분간 반응시켜 커플링 반응을 행하였다(반응 중, 온도는 70℃로 컨트롤함).

[0415] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 17)을 얻었다.

[0416] 얻어진 (중합체 17)의 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 14.5만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0417] [실시예 18]

[0418] <중합체 18: 부타디엔-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(C1-A1-B1)>

[0419] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0420] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 55℃로 조정한 후, n-부틸리튬을 전체 단량체 100질량부에 대하여 0.071질량부, TMEDA를 n-부틸리튬 1몰에 대하여 1.4몰 첨가하고, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0421] 제1 스텝으로서, 부타디엔 3질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 3분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 50℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0422] 다음으로 제2 스텝으로서, 스티렌 12.9질량부와 부타디엔 73.1질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 90분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 30분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 60℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 10℃였음). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여, 스티렌·부타디엔의 중합 전화율과 중량 평균 분자량을 측정한 바, 중합 전화율 100%였다.

[0423] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 11.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 11분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 65℃로 컨트롤함). 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0424] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 18)을 얻었다.

[0425] 얻어진 (중합체 18)은, 스티렌 함유량 23.9질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 15.2만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0426] [실시예 19]

[0427] <중합체 19: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0428] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.092질량부 첨가하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 19)를 얻었다.

[0429] 얻어진 (중합체 19)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 10.3만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 50.0g/10분이었다.

[0430] [실시예 20]

[0431] <중합체 20: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0432] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.071질량부 첨가하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 20)을 얻었다.

[0433] 얻어진 (중합체 20)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 15.6만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 1.0g/10분이었다.

[0434] [실시예 21]

[0435] <중합체 21: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0436] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.083질량부, TMEDA를 0.6몰 첨가하여(NaOAm은 무첨가), 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 21)을 얻었다.

[0437] 얻어진 (중합체 21)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 45.0%, 중량 평균 분자량 12.4만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0438] [실시예 22]

[0439] <중합체 22: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0440] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0441] 먼저 시클로헥산 1L를 반응기에 가득 채우고, 온도 50℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.080질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.5몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0442] 제1 스텝으로서, 스티렌 13.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 13분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 50℃로 컨트롤함).

[0443] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0444] 이어서, 제2 스텝으로서, 스티렌 30.0질량부와 부타디엔 45.0질량부를 함유하는 시클로헥산 용액(단량체 농도 22질량%)을 75분간에 걸쳐 일정 속도로 연속적으로 반응기에 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 55℃로 컨트롤하고, 중합 온도차는 18℃였음).

[0445] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 스티렌·부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0446] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 12.0질량부를 포함하는 시클로헥산 용액(농도 22질량%)을 5분간에 걸쳐 투입하고, 그 후 10분간 더 반응시켰다(중합 중, 온도는 65℃로 컨트롤함).

[0447] 이 시점에서 중합체 용액을 샘플링하여 부타디엔의 중합 전화율을 측정한 바, 100%였다.

[0448] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 22)를 얻었다.

[0449] 얻어진 (중합체 22)는, 스티렌 함유량 55.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 25.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 13.9만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0450] [실시예 23]

[0451] <중합체 23: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0452] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.071질량부, 수소 첨가 촉매를 중합체 100질량부당 티타늄으로서 75ppm 첨가한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 23)을 얻었다.

[0453] 얻어진 (중합체 23)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 14.2만, 수소 첨가율은 75%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0454] [실시예 24]

[0455] <중합체 24: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0456] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.094질량부 첨가하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 24)를 얻었다.

[0457] 얻어진 (중합체 24)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 9.7만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 55.0g/10분이었다.

[0458] [실시예 25]

[0459] <중합체 25: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0460] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.078질량부, 제2 스텝으로서 중합 온도차를 20℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 25)를 얻었다.

[0461] 얻어진 (중합체 25)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.5%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 13.8만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0462] [실시예 26]

[0463] <중합체 26: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0464] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.074질량부, TMEDA를 2.0몰, 제2 스텝으로서 중합 온도차를 15℃로 컨트롤하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 26)을 얻었다.

[0465] 얻어진 (중합체 26)은, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 80.0%, 중량 평균 분자량 15.0만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0466] [비교예 1]

[0467] <중합체 27: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0468] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0469] 먼저 시클로헥산 6.4L를 반응기에 가득 채우고, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.1질량부와, 테트라히드로푸란을 Bu-Li 1몰에 대하여 220몰 첨가하였다.

[0470] 스티렌 12.5질량부를 투입하고, 50℃에서의 단열 중합을 행하였다.

[0471] 이어서, 반응액을 10℃로 한 후, 스티렌 5질량부와 부타디엔 70질량부를 투입하여 중합을 행하였다.

[0472] 이 때의 중합 온도차는 25℃였다.

[0473] 또한 스티렌 12.5질량부 투입하여 중합을 행하였다.

[0474] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 27)을 얻었다.

[0475] 얻어진 (중합체 27)은, 스티렌 함유량 30.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 25.1%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 77.0%, 중량 평균 분자량 14.1만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0476] [비교예 2]

[0477] <중합체 28: 스티렌-부타디엔-스티렌의 수소 첨가물(B1-C1-B2)>

[0478] 상기 (중합체 1)과 동일한 기준에 의해 Bu-Li를 0.089질량부, TMEDA를 1.5몰, NaOAm을 0.04몰 첨가하고, 제2 스텝으로서 부타디엔 89질량부, 중합 온도차 12℃로 하여, 블록 공중합체를 제조한 것 이외에는, (중합체 1)과 동일한 조작을 행하여 (중합체 28)을 얻었다.

[0479] 얻어진 (중합체 28)은, 스티렌 함유량 11.0질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.0%, 수소 첨가 전의 부

타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 12.0만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0480] [비교예 3]

[0481] <중합체 29: 스티렌-스티렌·부타디엔 랜덤-스티렌의 수소 첨가물(B1-A1-B2)>

[0482] 상기 (중합체 1)의 합성과 동일하게, 내용적이 10L인 교반 장치 및 재킷 부착 조형 반응기를 사용하여 배치 중합을 이하의 방법으로 행하였다.

[0483] 먼저 시클로헥산 5L를 반응기에 가득 채우고, 온도 50℃로 조정한 후, 전체 단량체 100질량부에 대하여 Bu-Li 0.075질량부와, TMEDA를 Bu-Li 1몰에 대하여 1.5몰과, NaOAm을 Bu-Li 1몰에 대하여 0.04몰 첨가하였다.

[0484] 제1 스텝으로서, 스티렌 6.0질량부를 투입하고, 50℃에서 단열 중합을 행하였다.

[0485] 다음으로 제2 스텝으로서, 반응액을 10℃로 한 후, 스티렌 13.4질량부와 부타디엔 75.6질량부를 투입하여, 중합을 행하였다.

[0486] 이 때의 중합 온도차는 25℃였다.

[0487] 다음으로 제3 스텝으로서, 스티렌 5질량부를 투입하여 중합을 행하였다.

[0488] 이어서, 상기 (중합체 1)의 합성과 동일한 수소 첨가 조작을 행하여 (중합체 29)를 얻었다.

[0489] 얻어진 (중합체 29)는, 스티렌 함유량 24.4질량%, 스티렌 블록(블록 B)의 함유량: 11.5%, 수소 첨가 전의 부타디엔 블록부의 비닐 결합량 75.0%, 중량 평균 분자량 14.5만, 수소 첨가율은 98%, MFR(온도 230℃, 하중 2.16kg)은 10.0g/10분이었다.

[0490] 상술한 바와 같이 하여 제작한 수소 첨가 공중합체(중합체 1 내지 29)의 해석 결과를 하기 표 1, 표 2에 나타낸다.

표 1

중합체	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
tanδ 피크가 있는 온도(℃)	-10.0	-19.0	-13.0	-11.0	-23.0	-25.0	-8.0	-5.0	-10.0	-10.0	19.0	-36.0	-2.0	-24.0	-15.0
tanδ 피크값	1.9	1.6	1.1	0.9	1.4	1.3	1.8	1.5	1.9	1.9	1.3	1.4	1.8	1.6	1.9
tanδ 반값폭(℃)	14.0	15.5	18.5	20.4	16.5	17.0	15.0	16.0	14.0	14.0	18.0	16.0	15.0	15.5	14.0
비닐 결합량(%)	75.0	65.0	70.0	70.0	56.0	53.0	80.0	60.0	75.0	75.0	75.0	60.0	90.0	75.0	75.0
TS량(스티렌 함유량)(결합%)	24.4	32.5	28.0	28.0	28.0	28.0	14.8	42.0	24.4	24.4	50.0	10.0	10.0	10.0	24.4
수소 첨가율(%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	85.0
MFR(g/10분)	10.0	15.0	12.0	12.0	12.0	12.0	15.0	10.0	4.8	25.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw(만)	14.5	14.3	14.3	14.3	14.5	14.7	14.0	13.5	15.5	13.2	13.7	14.0	15.2	14.6	14.3

[0491]

표 2

중합체	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
tanδ 피크가 있는 온도(℃)	-10.0	-10.0	-13.0	-10.0	-10.0	-32.0	11.0	-17.0	-10.0	-5.0	-6.0	-3.0	-28.0	-1.0
tanδ 피크값	1.9	1.9	1.5	1.9	1.9	1.2	1.2	1.9	1.9	1.0	1.8	0.6	1.6	0.6
tanδ 피크 반값폭(℃)	14.0	14.0	18.0	14.0	14.0	17.5	20.0	14.0	14.0	21.0	16.0	22.5	17.0	22.5
비닐 결합량(%)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	45.0	75.0	75.0	75.0	75.0	80.0	77.0	75.0	75.0
TS량(스티렌 함유량)(질량%)	24.4	24.4	23.9	24.4	24.4	24.4	55.0	24.4	24.4	24.4	24.4	30.0	11.0	24.4
수소 첨가율(%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	75.0	98.0	98.0	93.0	98.0	98.0	98.0
MFR(g/10분)	10.0	10.0	10.0	50.0	1.0	10.0	10.0	10.0	55.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw(만)	15.0	14.5	15.2	10.3	15.6	12.4	13.9	14.2	9.7	13.8	15.0	14.1	12.0	14.5

[0492]

[0493] [실시예 1 내지 26, 비교예 1 내지 3의 중합체를 사용한 표면 보호 필름의 특성 평가)

[0494] 기재층을 구성하는 폴리프로필렌(산알로머사제, 상품명 「PC684S」, MFR(230℃, 2.16kg 하중)=7.5g/10분) 및 점착제층을 구성하는 수소 첨가 공중합체를 각각의 압출기에 공급하고, T 다이 방식 공압출법에 의해 양쪽층을 일체화하여 공압출시키고, 기재층 두께 40㎛, 점착제층 두께 10㎛의 표면 보호 필름을 제작하였다.

[0495] 실시예 1 내지 26 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 중합체 1 내지 29를 포함하는 점착제층을 구비하는 표면 보호 필름을 사용하여, 상술한 밀착성, 초기 점착성, 점착 앙진성, 점착제 잔류성, 스톱 마크, 점착면끼리의 박리 용이성의 평가를 행하였다.

[0496] 평가 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타낸다.

표 3

	실시예														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
중합체	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
밀착성	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎
초기 접착성	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎
접착 앙진성	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○
검착제 잔류성	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
스풉 마크	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
접착면끼리의 박리 용이성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○

[0497]

표 4

		중합체	밀착성	초기 점착성	점착 앙진성	점착제 잔류성	스툽 마크	점착면끼리의 박리 용이성
	16	16	◎	◎	◎	◎	○	◎
	17	17	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	18	18	◎	◎	◎	○	×	○
	19	19	◎	◎	○	×	×	○
	20	20	×	○	◎	◎	◎	◎
	21	21	×	×	○	◎	◎	◎
	22	22	×	○	◎	◎	○	◎
	23	23	◎	◎	○	×	○	○
	24	24	◎	◎	×	×	×	○
	25	25	◎	◎	×	○	○	○
	26	26	◎	◎	○	○	×	○
비교예	27	1	○	○	×	×	×	×
	28	2	○	◎	×	×	×	×
	29	3	○	○	×	×	×	×

[0498]

[0499] 표 3 및 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 26에서는, 모두 우수한 점착면끼리의 박리 용이성을 발휘하였다.

[0500] 또한, 실시예 1 내지 17은 밀착성, 초기 점착성, 점착 앙진성, 스톱 마크, 점착제 잔류성에 있어서도 우수한 성능을 발휘하였다.

[0501] 한편, 비교예 1, 3에서는, 중합체 25, 27의 tanδ의 피크 높이가 낮으며 반값폭도 넓은 것이기 때문에, 점착면끼리가 부착되었을 때 과도하게 부착되는 부분이 있어, 점착면끼리의 박리 용이성에 있어서 특성이 악화되었다. 또한, 점착 앙진성, 스톱 마크, 점착제 잔류성에 있어서도 실용상 양호한 평가가 얻어지지 않았다.

[0502] 또한, 비교예 2에서는, 중합체 26이 스티렌과 부타디엔이 포함되는 공중합체 블록 A를 함유하고 있지 않기 때문에, 초기 점착력은 우수하기는 하지만, 점착면끼리가 부착되었을 때 과도하게 부착되어, 점착면끼리의 박리 용이성에 있어서 특성이 악화되었다. 또한, 점착 앙진성, 스톱 마크, 점착제 잔류성에 있어서도 실용상 양호한 평가가 얻어지지 않았다.

[0503] 본 출원은 2016년 1월 19일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2016-008245)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0504] 본 실시 형태의 수소 첨가 공중합체는, 플라스틱 개질재, 아스팔트 개질재, 자동차 부품(자동차 내장 재료, 자동차 외장 재료), 식품 포장 용기 등의 각종 용기, 가전용품, 의료 기기 부품, 공업 부품, 완구, 신발, 점접착재, 각종 제품·부품의 표면 보호 필름 등의 재료로서, 산업상 이용가능성을 갖고 있다.