

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 297/04

(45) 공고일자 2001년03월 15일

(11) 등록번호 10-0284532

(24) 등록일자 2000년12월20일

(21) 출원번호	10-1994-0704454	(65) 공개번호	특 1995-0701942
(22) 출원일자	1994년 12월 03일	(43) 공개일자	1995년 05월 17일
번역문제출일자	1994년 12월 03일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 93/01407	(87) 국제공개번호	WO 93/24547
(86) 국제출원일자	1993년 06월 03일	(87) 국제공개일자	1993년 12월 09일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 핀란드 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 노르웨이		
(30) 우선권주장	92201623.3 1992년 06월 04일 유럽(EP)		
(73) 특허권자	셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠사피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30		
(72) 발명자	에리 레네 쉬잔느 드비에 벨기에왕국 오피니 루벵-라-뉘브 베-1348 아부뉴 장-모네 1 마르틴 잔느 뒤퐁 벨기에왕국 오피니 루벵-라-뉘브 베-1348 아부뉴 장-모네 1		
(74) 대리인	차순영, 차윤근		

심사관 : 김장강

(54) 복사선 민감성 블록공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물

요약

복사선 민감성 블록 공중합체 $(AB)_p(B)_qX$ (상기 식에서, A는 폴리(비닐방향족)블록이고 B는 폴리(부타디엔)블록이고, X는 다가 커플링제의 잔기이고, p는 적어도 1.5 수평균 값을 갖고 q는 0 또는 이상의 수평균 값을 갖고, p와 q값의 합은 적어도 4이고 블록 공중합체는 7-35 중량% 범위내 평균 결합된 비닐 방향족 함량을 가지고, 50,000-150,000 범위내 총 겉보기 분자량을 갖고 폴리(부타디엔)블록내 비닐 함량은 35-70% 범위내이다); 상기 블록 공중합체로 구성되는 복사선 경화성 실링, 코우팅 또는 접착제 조성물, 그의 제조 방법 및 그로부터 유도되는 압력 민감성 경화성 테이프 또는 라벨.

명세서

[발명의 명칭]

복사선 민감성 블록공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우세하게 비닐방향족 단량체로부터 유도된 적어도 하나의 블록 및 우세하게 공액디엔으로부터 유도된 적어도 하나의 블록을 함유한 블록 공중합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 복사선 경화에 대해 눈에 띄게 민감성을 보이는 블록 공중합체 및 상기 블록 공중합체를 함유한 복사선 경화성 실런트(Sealant), 코우팅 및/또는 접착제 조성물에 관한 것이다.

보다 구체적으로 본 발명은 상기 블록 공중합체를 함유하고 낮은 복사선 투사 후에도 점성 특성은 변하지 않은 채 눈에 띄는 내고온성을 제공하는 압력 민감성 접착제 조성물에 관한 것이다.

70년대 중반부터 최종 사용 형태로 경제적으로 가공되어야 하는 접착제 조성물에 개선된 특성을 부여하는, 즉 가공 속도(생산량)와 최종 특성간의 최적의 균형을 제공하는 블록 공중합체에 대한 몇몇 시도가 있어 왔다.

상기 시도는 예를 들면, 미합중국 특허 제 4,152,231호; 4,163,764호; 4,391,949 및 4,444,953호로부터 엿볼 수 있다.

미합중국 특허 제 4,152,231호는 고온에서 흥미로운 점착 강도를 갖고, 불활성 대기에서 중합체 조성물의 복사선 경화에 의해 제조되는 경화, 중합체 조성물을 공개했는데, 상기 중합체 조성물은:

(a) C_4-C_{12} 공액디엔의 단일 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 선형 또는 방사상 공액디엔 중합체, 및 상기의 수소화 유도체 100 중량부;

(b) 점성화 수치 0 내지 약 250 중량부; 및

(c) 폴리올의 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르로 구성되는 군으로부터 선택되는 이-또는 사-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 약 1 내지 약 100 중량부로 구성된다.

성분 (a)로서 사용되는 중합체는 바람직하게 커플링제의 중심 또는 잔기 및 그로부터 바깥쪽으로 뻗어나온 실질적으로 선형이고 불포화된 중합체의 다수의 아암으로 구성되며, 이때 아암의 수는 2 내지 30, 바람직하게는 약 7 내지 약 15로 칼럼 5에 지적되어 있다.

적용되는 성상 블록 공중합체는 일반식 $A-X(A)_n$ 및 $(AB)-X-(B-A)_n$ 으로 표시될 수 있으며, 상기 식에서 n 은 보통 2 내지 30의 정수이고 X 는 커플링제 중심으로서, 바람직하게 폴리(비닐방향족 커플링제) 중심 및 보다 바람직하게 폴리(디비닐벤젠) 중심이었다.

상기 특허(33-38 열)의 칼럼 6에 따라 사용되는 성상 중합체는 폴리스티렌 기준(명확한 mol 중량)으로 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 바에 따라, 약 25,000 내지 1,250,000 및 바람직하게 100,000 내지 500,000 내에서 최대 분자량을 가져야 한다.

칼럼 7, 55 열 f.f. 에서, 복사선에 노출되는 동안 기초 중합체의 가교를 촉진해야 하는 이- 내지 사-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 커플링제는 명백히 접착제 조성물에 있어서 필수 성분으로 고려되었는데, 이는 전자 빔 복사선 또는 자외선 같은 고에너지 복사선에 노출시켜 경화될 수 있었다.

칼럼 9, 3-11 열에서, 요구되는 복사선의 양은 전자 빔 복사선의 경우 1 내지 20 megarads 및 바람직하게 약 2 megarads 내지 약 10 megarads 범위 내로 제시되었으며, UV 복사선의 경우 적합한 투사량은 선속도 약 3.048 내지 약 243.84 m/분 (약 10 내지 약 800 ft/분) 및 바람직하게 7.62 내지 12.92 m/분 (25 내지 400 ft/분)에서 200 watt/inch 등급의 중간 압력 수은 램프 아래를 통과하는 0.0381 mm(1.5 mil) 두께 접착제에 의해 수용되는 양으로 서술된다.

미합중국 특허 제4,163,764호는 접착제 조성물에 사용되는 커플링된 블록 공중합체의 제조 방법을 공개하는데, 상기 방법은 모노비닐 방향족 탄화수소로부터 선택된 제 1 단량체를 용액 중합 조건하에, 탄화수소 희석제 및 히드로카르빌 모노리튬 개시제의 효과적인 제 1 증가량을 사용하여 중합하는 단계로 구성된다.

뒤이어 상기로부터 결과 얻어진 스티-리빙 중합 혼합물에 공액디엔으로부터 선택된 적어도 하나의 제 2 단량체와 히드로카르빌리튬 개시제의 효과적인 제 2 증가량을 함께 첨가하고 (단 제 2 개시제 증가량은 상기 제 1 개시제 증가량보다 큼) 중합을 계속 진행했다.

그 후, 결과 얻어진 중합 혼합물을 적어도 이관능성인 커플링제 유효량으로 처리함으로써, 커플링된 블록 공중합체의 혼합물을 생성했으며, 상기 칼럼 7, 63-68열 및 칼럼 8, 20-65열로부터 이해되는 바와 같이, 하나의 우세한 생성 블록 공중합체를 함유하지 않았다.

당업자는 상기 미합중국 특허가 복사 경화성 접착제 조성물 및 구체적으로 UV 또는 EB 복사선 경화에 대한 조성 블록 공중합체의 민감성 증가에 대하여 어떠한 교시도 포함하지 않았음을 이해할 것이다.

더욱이, 칼럼 7 및 8의 상단 표에 따르면 초기 제조된 리빙 블록 공중합체내 폴리부타디엔 블록의 비닐 함량은 칼럼 2, 48-63열에 명시된 계획적인 측정에 기인해 9% 미만이었다.

상호 관련된 미합중국 특허 제 4,391,949호 및 4,444,953호로부터 블록 공중합체 및 접착제 조성물에 있어서의 그들의 구체적인 사용이 공지되었다. 구체적으로 KRATON D-1320X와 같은 블록 공중합체가 상기에서 서술된다.

블록 공중합체는 구조 $(A-B)_xY(C)_z$ 를 나타냈으며, 이때 A는 폴리(모노알케닐)방향족 블록이었고, B 및 C는 폴리(공액디엔) 중합체 블록이었고, Y는 다관능성 커플링제의 잔기였고 $x + z$ 는 6보다 컸다.

또 다시 당업자는 복사선 가교 접착제 조성물 및 보다 구체적으로 블록 공중합체 성분의 UV 또는 EB 복사선 경화에 대한 민감성에 있어서의 증가에 대한 교시를 찾아볼 수 없었다.

한편, 접착제 조성물에 사용되고 복사선에 의해 경화가능한 블록 공중합체는 폴리(부타디엔) 함유 블록 공중합체의 열용융형 접착제 조성물에 있어서 제어하기 어려운 가공성을 고려할 때 바람직하게 폴리이소프렌 중간 블록을 함유해야 하는 것이 수년동안 당업자에게 일반적으로 교시되었다.

상기와 관련하여 현재까지 유일하게 구입가능한 복사 민감성 스티렌 블록 공중합체는 폴리이소프렌 중간 블록(KRATON D-1320X)을 가졌다.

상기 SIS 블록 공중합체 또는 구조적으로 유사한 증간블록 공중합체를 함유하고 복사선에 의해 경화가능한 고융점 및 용매 기재 접착제 조성물이 예를들면 J.R. Erickson, 'EB 경화성 고무는 보다 많은 열 용매 내성을 갖는다', Adhesive Age, 1986년 4월, 22-24페이지; D. de Jager 일동, '스티렌 블록 공중합체를 기재로 한 열가소성 탄성중합체 및 그 열분해 가능한 접착제로의 사용', Groupement de Promotion pour la Connaissance des Plastiques, 1989년 11월 제출됨; J.R. Erickson, '열용융형 PSA를 위한 열가소성 고무의 복사선 가교를 증가시키는 배합', 1987년 6월, Hot Melt Symposium TAPPI, Atlanta, 35-49 페이지; E.E. Ewins 및 J. R. Erickson, '압력 민감성 접착제, 열용융형 압력-민감성 접착체를 위한 열가소성 고무의 복사선 가교를 증가시키는 배합', Tappi Journal, 1988년 6월, 155-158페이지(1987년 Hot Melt Symposium 및 1987년 Polymers, Laminations 및 Coating Conference에 제출됨); 및 D. de Jager, '열용융형 압력 민감성 접착제를 위한 스티렌 블록 공중합체 및 시스템의 개발', 15 Munchner Klebstoff-u Veredlungseminar 1990, 96-101 페이지 및 특히 97-99 페이지에 공개된다.

상기 언급된 공개로부터 당업자가 유도할 수 있는 일반적인 교시는 복사선 경화성 접착제 조성물이 주요 성분으로서 이소프렌과 같은 분지된 공액디엔 및 스티렌으로부터 유도된 블록 공중합체를 함유해야 했고, 전자 빔(EB) 복사선 또는 UV 복사선에 대한 노출에 의한 경제적 복사선 투사량으로 원하는 가교 밀도로 화학적으로 가교시키기 위해, 접착제 배합물은 예를 들면 '열가소성 고무를 기재로 한 PSA의 복사선 경화', D.J. st. Clair, Adhesive Age, 1990년 3월 30-35 페이지 및 특히 35 페이지로부터 공개되었던 바와 같이 적어도 하나의 보강 다관능성 커플링제를 함유해야 했고 점성화 수지의 선택이 최소량의 EB 복사

선으로 최대량의 중합체 가교를 얻는데 제일 중요한 것으로 고려되었다는 것이다.

복사 후 PSA의 점착 및 점착 강도 특성의 균형을 맞추는 PSA 사용에 적합한 복사선 가교성 다중블록 공중합체의 고안에 있어서 대안적인 방향으로, 주된 요구에 부합하기 위한 노력이 예를 들면 미합중국 특허 제5,066,728호에 공개되었다.

구체적으로 상기 특하는 페닐부타디엔의 말단 블록 및 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔으로부터 선택되는 공액디엔이 탄성중합체 중간블록을 갖고, 후에 복사선에 의한 가교를 야기하고, 주로 말단블록 부분을 결정하는 복사선 경화성 접착제 조성물에 사용되는 블록 공중합체를 공개했다.

말단블록 단량체로서 페닐부타디엔의 사용이 종래 기술의 주요 문제점을 해결하는 것으로, 즉 실질적으로 탄성중합체 중간 블록을 가교시키지 않으면서 말단블록을 우선적으로 가교시키는 것으로 주장된다. 그러므로 접착제 조성물에 있어서 복사선 경화와 관련한 블록 공중합체의 민감성을 향상시켜야 하는 당업자는 다만 보다 통상적인 블록 공중합체 구조물로부터 벗어났다.

비닐방향족 및 공액디엔의 블록 공중합체로 구성된, 코우팅, 실런트, 접착제 조성물, 및 보다 구체적으로 복사선 경화성 코우팅, 실런트, 접착제 조성물이 당면한 보다 높은 환경적 및 경제적 요구 때문에, 선속도 및 생성률을 증가시키는 복사선 투사량을 최소화하거나, 보다 약한 복사선을 사용하고, 안정성을 증가시키고 환경 부담을 감소시킴으로써 개선된 코우팅, 실런트, 접착제 조성물 및 구체적으로 비교적 간단한 구조를 가지며 따라서 비교적 낮은 제작 비용을 갖는 블록 공중합체로 구성된 상기 조성물, 및 구체적으로 가장 바람직한 열용융형 조성물에 도달하기 위하여 흥미로운 용융 점도와 아울러, 코우팅, 실런트, 접착제 조성물에 포함될 때 UV 또는 EB 복사선에 대해 개선된 민감성을 보이는 상기 블록 공중합체를 개발하려는데 여전히 목적을 두고 있음이 이해될 것이다.

광범위한 연구 및 실험의 결과로 이제 신규한 블록 공중합체가 놀랍게도 발견되었고 상기는 복사선 경화성 코우팅, 실링 및 접착제 조성물 및 보다 구체적으로 압력 민감성 접착제 조성물 및 보다 특히 압력 민감성 열용융형 접착제 조성물에 포함될 때, 상기 언급된 목적한 바의 특성을 갖는 것으로 나타났다.

따라서, 본 발명의 한 양태는 신규한 블록 공중합체 $(AB)_p(B)_qX$ 를 제공하는데, 상기에서 A는 폴리(비닐방향족) 블록이고 B는 폴리(부타디엔) 블록이고, X는 다가 커플링제의 잔기이고, p는 1.5 이상의 수평균값을 갖고 q는 0 또는 그 이상의 수평균값을 갖고, p와 q 값의 합은 4 이상이고, 블록 공중합체는 7-35 중량% 범위 및 바람직하게 10-20 중량% 범위내의 평균 결합된 비닐 방향족 함량을 가지고, 50,000-1,500,000 범위내의 총 겉보기 분자량을 갖고 폴리(부타디엔)블록내 비닐 함량은 35-70% 및 바람직하게 45-70% 범위내이다.

이후 명시되는 제조 방법에 따라 얻어지는 일련의 개별 분자의 혼합물 발생으로 인해, p 및 q의 명시된 값을 수평균값으로 고려해야하는 것이 이해될 것이다.

예를 들면, 약 1.0의 초기 제조된 리빙 중합체 $AB-Li$ 및 $B-Li$ 와 4가 커플링제간의 비율의 경우, 중합체 혼합물내 개별 분자는 $(AB)_4X$, $(AB)_3BX$, $(AB)_2(B)_2X$, $(AB)(B)_3X$, $(B)_4X$ 일 것이며 $(AB)_2(B)_2X$ 는 37.5%(6/16)의 양으로 발생한다.

폴리(모노비닐방향족)블록은 스티렌, 알파메틸 스티렌 t-부틸 스티렌, 4-프로필 스티렌, 파라메틸 스티렌 및 다른 고리알킬화 스티렌, 1-비닐 나프탈렌, 2-비닐나프탈렌과 더불어 상기의 혼합물로부터 유도될 수 있고, 상기 중 스티렌이 주성분으로서 특히 바람직하다.

바람직한 단량체 스티렌은 순수한 단량체로서 가장 바람직하게 사용된다.

본 발명에 있어서 바람직한 블록 공중합체 종류는 15,000-250,000 및 바람직하게 25,000-80,000 범위내 겉보기 분자량을 갖는 B 블록을 함유할 것이며, A 블록은 5,000-125,000 바람직하게 7,000-50,000 및 가장 바람직하게 9,000-12,000 범위내의 겉보기 분자량을 갖는다.

열용융형 압력 민감성 접착제, 코우팅 또는 실런트 조성물에 사용되는 가장 바람직한 블록 공중합체 군은 구조 $(AB)_p(B)_qX$ 를 특징으로 할 수 있으며, 상기에는 X는 4가 커플링제의 잔기이고, p 및 q는 모두 2.5-1.5 범위 내 수평균값을 가지며 p와 q 값의 합은 4이고, 바람직하게 p 및 q 모두는 2.1-1.9의 수평균 값을 가진다.

상기 블록 공중합체의 총 겉보기 분자량은 50,000-350,000 범위내 및 바람직하게 200,000-300,000 범위내이고 폴리(부타디엔) 블록내 비닐 함량은 35-70% 및 보다 바람직하게 45-70% 범위내이다.

가장 바람직한 커플링된 방사상 블록 공중합체 군은:

(a) 부타디엔을 리빙 폴리(모노비닐방향족)리튬 화합물 $A-Li$ (이때, A는 중합된 모노비닐 방향족 블록을 나타낸다) 존재하에, 중합 조절제 존재하에 우세하게 중합시켜 블록 공중합체 $A-B-Li$ (이때, 블록 B는 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔을 포함한다.)를 형성하고;

(b) 부타디엔을 유기리튬 개시제, $R-Li$ (이때, R은 알킬기이다) 존재하에 및 중합 조절제 존재하에 우세하게 중합시켜, 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔 분자로 구성된 중합체 블록 $B-Li$ 를 형성하고, 개시제 $R-Li$ 및 화합물 $A-Li$ 간의 몰비 U는 0.875-1.125 및 바람직하게 0.95-1.05 범위내이고, 가장 바람직하게는 목적한 비가 가능한 한 1.0에 근사할 것이고,

(c) 단계 (a) 및 (b)에 언급된 중합에 의해 얻어진 리빙 중합체 블록 $A-B-Li$ 및 $B-Li$ 의 혼합물을 4관능성 커플링제 X로 커플링시키는 것으로 구성되는 방법에 의해 제조할 수 있다.

단계 (a) 및 (b) 모두에서 우세한 부타디엔의 중합 동안에, 중합 조절제가 존재하고, 상기는 증가된 비닐 함량(35-70%)을 초래하는 것이 이해될 것이다. 명시된 범위(35-70%)내 상기 비닐 함량은 최종 조성물의 EB 및/또는 UV 복사선 민감성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

상기 목표를 위해 적합하게 사용되는 중합 조절제는 에테르, 아민 및 다른 루이스 염기로 구성된 군으로

부터, 보다 구체적으로는, 글리콜 디알킬 에테르로 구성된 군으로부터 선택할 수 있다. 가장 바람직한 중합 조절제는 같거나 다른 말단 알콕시기를 함유하고 임의로 모노글라임, 디글라임, 디에톡시 에탄, 1-에톡시, 2-*t*-부톡시 에탄 등과 같은 중간 에틸렌 라디칼 상에 알킬 치환체를 갖는 에틸렌 글리콜의 디알킬 에테르로부터 선택된다.

에틸리튬, *n*-프로필리튬, 이소프로필리튬, *n*-부틸리튬, *s*-부틸리튬, *t*-옥틸리튬, *n*-데실리튬, *n*-에이코실리튬, 페닐리튬, 2-나프틸리튬, 4-부틸페닐리튬, 시클로헥실리튬, 4-시클로펜틸부틸리튬 등으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 적합한 유기리튬 개시제로서 사용할 수 있으며, 상기 중 *s*-부틸리튬 또는 *t*-부틸리튬이 바람직하다.

본 명세서에 사용된 용어 “우세한 부타디엔”은 소량(5중량%)의 다른 공액 디엔 또는 비닐 방향족 단량체를 함유한 부타디엔이 또한 상기 서술된 중합단계에 사용될 수 있음을 의미한다.

상기 가장 바람직한 커플링된 블록 공중합체 제조의 중요한 특징은 공정 조건하에서 안정한 반응성 분자 구조를 얻고자 하는 목표에 의해 형성된다.

가능한 한 정확한 폴리부타디엔 및 폴리(비닐 방향족) - 폴리(부타디엔)아암의 비 50/50을 얻기 위해, 비닐방향족(스티렌) 및 부타디엔의 각각의 중합 개시를 위해 정확히 같은 양의 유기리튬 화합물(예를들면, *s*-부틸리튬)을 첨가하여 거의 같은 양으로 A-B-Li 및 B-Li 유형 모두의 리빙 중합체 사슬을 얻도록 주의가 기울여야 한다.

(AB)₂B₂X를 함유한, 최종적으로 원하는 성상 블록 공중합체 조성물을 형성하는 커플링제로서, 4 개의 거의 같은 반응성 부위를 갖는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 바람직하게 SiCl₄, SnCl₄, 또는 DEAP 또는 상기의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 개선된 EB 또는 UV 복사전 민감성을 보이는, 커플링된 방사상 블록 공중합체의 다른 기는 유리하게 용액 압력 민감성 접착제, 코우팅 및 실링에 사용될 수 있고, 상기는 분자 구조 (AB)_p(B)_qX를 특징으로 할 수 있고, 상기에서 A 및 B 는 상기 서술된 바와 같고, X는 다가 커플링제의 잔기이고, p는 적어도 1.5 및 바람직하게 3-20 범위내 및 보다 바람직하게 3-10 범위내 수평균값을 갖고, q는 0 또는 이상 및 바람직하게 0-10 범위내 수평균값을 갖고, p와 q 값의 합은 적어도 4 및 바람직하게 6 이상 및 바람직하게 6-20 범위내이고, p/(p+q)는 0.375 또는 이상인 것으로 이해될 것이다.

상기 커플링된 방사상 블록 공중합체의 군은:

(a) 부타디엔을 리빙 폴리(모노비닐방향족) 리튬 화합물 A-Li(이때, A는 중합된 모노비닐 아렌 블록을 나타낸다) 존재하에, 중합 조절제 존재하에 우세하게 중합시켜, 블록 공중합체 A-B-Li(이때, 블록 B는 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔으로 구성됨)를 형성하고;

(b) 부타디엔을 유기리튬 개시제, RLi(이때, R은 알킬기이다) 존재하에 및 중합 조절제 존재하에 우세하게 임의로 중합시켜, 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔 분자로 구성된 중합체 블록 B-Li 를 형성하고, 이때 개시제 R-Li 및 화합물 A-Li 간의 몰비 U는 오히려 무관하고;

(c) 리빙 중합체 B-Li와 혼합된 리빙 중합체 AB-Li를 다관능성 커플링제 X로 임의로 커플링시키며, 이때 상기의 관능성은 적어도 4개 및 바람직하게 4-20개 및 보다 바람직하게 6-20개 범위내인 것으로 구성되는 방법에 의해 제조할 수 있다.

보다 바람직한 상기 커플링된 방사상 블록 공중합체의 하위군은 상기 정의된 바와 같은 단계(a) 및 (b) 모두로 구성된 방법에 의해 형성된다.

본 발명에 따라 상기 명시된 블록 공중합체의 군을 적용하여 얻어지는 잇점은 하기와 같다:

(a) 통상적이고, 일반적으로 사용되는 KRATON D-1320X와 같은 종래 기술의 블록 공중합체에 비교하여 개선된 EB 또는 UV 복사전 민감성으로 상기는 표면 단위당 작은 복사에너지가 필요하거나 보다 높은 공정 속도 및 보다 큰 생산 부피가 가능할 수 있음을 의미한다.

(b) 블록 공중합체로 구성된 접착제 조성물의 경화후 개선된 내고온성을 얻는다:

(c) 아크릴레이트 등과 같은 부가의 별도 가교제가 필요하지 않은 것으로 밝혀졌으며, 상기는 환경 및 인간 건강에 대해 현저하게 덜 위험한 것을 의미한다. (접착제 조성물의 독성): 그리고

(d) 잘-조절된 구조의 보다 값싼 블록 공중합체를 초래하는 보통의 비교적 간단한 장비에서 95% 이상의 커플링 효율로 제작될 수 있는 간단한 구조의 블록 공중합체.

용액 및 열용융형 접착제 조성물이 본 발명의 다른 양태를 형성하는 것이 이해될 것이다.

UV 및 /또는 EB 복사전 경화에 대해 개선된 민감성을 갖고 주성분으로서 상기 명시된 커플링된 블록 공중합체 (AB)_p(B)_qX와, 점성화 수지, 중량계 오일 및/또는 가소제, 석유 유도 왁스, 향산화제, 감광제(단지 UV 복사전 경화의 경우에만 필요) 및 임의로 A 블록 변성 수지와 함께 구성된 열용융형 접착제 조성물이 바람직한 양태를 형성한다.

본 발명의 다른 양태가 7 및 8 페이지에서 명시된 블록 공중합체로 구성된 용액 접착제 조성물에 의해 형성되는 것이 이해될 것이다.

블록 공중합체는 그 자체로 충분히 점성이거나 점착성을 갖지 않는 것으로 나타났다. 따라서 탄성 중합체 폴리(부타디엔) 블록과 상용성인 점성화 수지를 첨가할 필요가 있다.

본 발명에 따른 접착제 조성물에서 점성화 수지는 접착제 조성물의 적은 복사선 경화 투사량을 얻기 위해 낮은 수준의 포화도를 가져야 하는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌고, 보다 높고 낮은 포화도 및 연화점을 갖는 수지 혼합물이 또한 사용될 수 있지만, 조절 불가능한 부반응의 가능성 때문에 덜 바람직하다.

본 발명의 접착제 조성물에 유용한 수지의 예는 포화 수지, 수지의 에스테르, 폴리테르펜, 테르펜 페놀 수지, 및 중합된 혼합 올레핀 또는 상기의 혼합물을 포함한다.

전체 점성화 수지 또는 수지들의 양은 블록 공중합체의 100부당 (phr) 0-500부, 바람직하게 50-200 phr 내에서 변한다.

임의로 폴리(비닐방향족) 블록과 상용성인 조절 수지를 분자수준에서 폴리(부타디엔)블록과 혼합한 결과로서 복사선 경화 방법을 크게 방해하지 않는 한 첨가할 수 있다.

상용성은 미합중국 특허 제3,917,607호에 공개된 방법에 의해 판단한다. 보통 수지는 ASTM 방법 E28에 의해 결정되는 바와 같이 100°C 이상의 연화점을 가져야 한다.

점성화제는 탄성 중합체 블록을 점성화하는 그들의 능력 및 그들의 상용성에 따라 선택한다.

그러나, 본 발명에서, 점성화 수지는 조성물의 낮은 투사량의 복사선 경화를 성취하기 위해 낮은 불포화도를 갖는 것이 바람직하다. 보다 높고 낮은 불포화도 및 연화점을 갖는 수지의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 유용한 수지의 예는 불포화 및 수소첨가 수지, 수지의 에스테르, 폴리테르펜, 테르펜 페놀 수지, 및 중합된 혼합 올레핀을 포함하고 수소첨가 수지가 바람직하다.

유용한 점성화 수지의 예는 ESCOREZ 5300 시리즈(ESCOREZ는 상표이다); REGALITE R91, R101, S100, S260(REGALITE는 상표이다); REGALREZ 1018, 3102, 6108, 5095(REGALREZ는 상표이다); ZONATAC 105 Lite와 같은 ZONATAC Lite 시리즈(ZONATAC은 상표이다) 등이다.

본 발명의 접착제 조성물은 또한 습윤 작용 및/또는 점도 조절을 제공하기 위해 고무 중량 또는 배합 오일과 같은 가소제를 함유할 수 있다. 상기 가소제는 당 업계에 잘 알려져 있고 고포화 함량 오일 및 고방향족 함량 오일을 포함할 수 있다. 상기 가소제는 통상의 가소제를 포함할 뿐만 아니라 식물성 유 및 동물성 유 및 상기의 유도체뿐만 아니라 저분자량 중합체 및 올레핀 올리고머의 사용을 또한 포함한다. 사용될 수 있는 석유 유도 오일은 비교적 고 비점 물질이고 바람직하게 단지 작은 비율의 방향족 탄화수소(바람직하게 오일의 30중량 이하 및 보다 바람직하게 15 중량% 이하)를 함유한다.

상기 오일은 예를 들면 SHELLFLEX 451, 4510(SHELLFLEX는 상표이다); ONDINA 68(ONDINA는 상표이다); RISELLA 68(RISELLA는 상표이다); PRIMOL 352(PRIMOL은 상표이다); WITCO 260(WITCO는 상표이다) 등이다.

대안적으로, 오일은 전적으로 비-방향족일 수 있다. 올리고머는 바람직하게 평균 분자량 200-약 10,000을 갖는 폴리프로필렌, 폴리부텐, 수소첨가 폴리이소프렌, 수소첨가 폴리부타디엔, 또는 유사체일 수 있다.

식물성 유 및 동물성 유는 통상 지방산의 글리세릴 에스테르 및 상기의 중합생성 물을 포함한다.

사용된 가소제 및 오일의 양은 0-500 phr(고무 100 중량 부당 중량부), 바람직하게 0-100 phr 및 보다 바람직하게 5-60 phr 내에서 변한다.

다양한 석유 유도 왁스가 또한 접착제의 용융 조건에 유동성을 부여하고 고정된 접착에 유연성을 부여하고, 셀룰로오스성 섬유를 결합시키기 위해 습윤제로서 작용하기 위해 존재할 수 있다. 용어 “석유 유도 왁스”는 낮은 분자량 폴리탈렌 또는 피셔-트로프쉬 (Fisher-Tropsch)왁스와 같은 합성 왁스 뿐만 아니라 약 54°C-약 107°C 범위내 용점을 갖는 파라핀 및 미세 결정 왁스 모두를 포함한다.

본원에 사용된 석유 유도 왁스의 양은 0 내지 약 100 phr, 바람직하게 0 내지 약 15 phr 내에서 변한다.

최선의 결과(즉, 최소 복사선 투사량으로 만족스런 곡선을 얻음)는 점성화 수지와 같이, 가소제 및 오일이 낮은 불포화도를 함유할 때 성취됨이 이해될 것이다. 추가로, 상기의 방향족 함량을 최소화하는 것이 또한 바람직하다.

접착제 조성물은 추가로 안정화제, 안료, 충전제등과 같은 종래의 첨가제를 함유할 수 있지만 조성물은 조성물의 접착제 성질, 특히 상기의 고온 특성에 악영향을 주는 불순물 및 다른 첨가제는 갖지 않아야 한다.

대표적으로 안정화제 및 산화 억제제를 중합체의 복사선 경과를 방해하지 않으면서 접착제 조성물의 제조 및 사용 중에 성분을 분해로부터 보호하기 위해 상업적으로 구입가능한 화합물에 첨가한다.

안정화제의 조합물이 종종 다양한 중합체가 적용되는 다른 분해 기전으로 인해 보다 효과적이다.

특정 힌더드 페놀, 유기-금속 화합물, 방향족 아민, 방향족 아인산염 및 황화합물이 상기 목적을 위해 유용하다.

상기 물질의 효과적인 유형의 예는 페놀성 항산화제, 티오화합물 및 트리스-(노닐화 페닐)아인산염을 포함한다.

상업적으로 구입가능한 항산화제의 예는 “IRGANOX 565” 2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸 아닐리노)-1,3,5-트리아진, “IONOL” 2,6-디-t-부틸-4-메틸 페놀, “IRGANOX 1010” 테트라키스-에틸렌-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신나메이트)메탄, “IONOX 330” 3,4,6-트리스(3,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-p-히드록시벤질)-1,3,5-트리메틸벤젠 및 “POLYGARD HR” 트리스-(2,4-디-t-부틸-페닐)아인산염이다.

일반적으로 약 0.01 내지 약 5.0 중량%의 하나 이상의 항산화제가 접착제 조성물 내에 포함된다.

본 발명의 접착제 조성물은 블록 공중합체, 점성화 수지 및 다른 원하는 성분을 승온에서, 예를 들면 약 160°C(고융점)에서 Z 블레이드 혼합기 또는 압출기 또는 상기 목적을 위한 임의의 다른 보통 유형의 혼합기를 사용하여 블렌딩시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 접착제는 특히 100% 고체 열용융형 접착제로서 제조하는데 적합한 데 이는 상기가 약 150-180°C의 공정 온도에서 100,000 센티포아즈 이하의 비교적 낮은 공정 점도, 및 수시간에 이르는 충분한

포트-수명을 제공하기 때문이다.

바람직한 공정 방법은 미합중국 특허 제 3,984,509호에 공개된 바와 같이 코우팅 염료를 공급하고 접착제 혼합을 위해 압출기를 사용하는 것이다.

본 발명의 조성물은 전자 빔 복사선과 같은 고에너지 이온화 복사선에 노출시킴으로써 경화된다.

가교 반응을 성취하기 위해 사용되는 전자 빔 복사선 또는 고 에너지 이온화 복사선은 원자로, 전자총, 공진 변압 가속기, 반 드 그래프 전자 가속기, 리네악 전자 가속기, 베타트론, 싱크로트론, 사이클로트론 등과 같은 임의의 적합한 공급원으로부터 얻을 수 있다. 상기 공급원으로부터의 복사선은 전자, 양성자, 중성자, 중양성자 감마선, X선, 알파 입자 및 베타 입자와 같은 이온화 복사선을 생성할 것이다.

가교 반응은 편리하게 실온에서 실행되지만, 원한다면 저온 또는 승온에서 실행될 수 있다. 특히 노출된 표면에서, 블록 공중합체 가교 내 간섭을 방지하기 위해 불활성 대기의 범위 내에서 가교 반응을 실행하는 것이 또한 본 발명의 정신 및 범주 내에 있다.

부가로, 가교는 조성물을 지지체간의 연결-층으로서 사용하는 때와 같이 지지체 사이에 끼인 조성물에 복사선을 조사함으로써 성취될 수 있다. 유사하게, 가교 반응이 불활성 대기 범위 내에서 수행되지 않을 때, 노출된 조성물 표면에 상기와 접촉하고 상기를 덮는 박리지를 설치할 수 있다. 그러므로, 조성물은 박리지를 통한 또는 지지체의 복사에 의해 교차 결합될 수 있다.

만족스런 경화를 생성하는데 필요한 복사선의 양은 주로 사용된 공중합체의 유형 및 농도 및 조성물 내 존재하는 불포화도 수준에 좌우된다. 적합한 전자 빔 복사선 투사량은 0.5-7 Mrad, 바람직하게 약 1 Mrad- 약 6 Mrad 및 보다 바람직하게 약 1 Mrad-약 3 Mrad 범위내이다.

접착제 조성물은 또한 원하는 양의 가교를 실행하는데 충분한 시간의 기간동안 자외선에 대한 노출에 의해 경화될 수 있다. 보통, 자외선의 사용을 고려할 때 접착제 조성물은 접착제의 중량을 기준으로 하여 자외선 감광 성분(광-개시제) 0.2-5%와 함께 배합될 것이다. 임의의 공지된 자외선 감광 화합물을 사용할 수 있다.

유용한 광-개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 벤조페논, 프로피오페논, 시클로프로필 페닐 케톤, 아세토페논, 1,3,5-트리아세틸 벤젠, 벤즈알데히드, 티옥산탄, 안트라퀴논, 베타, 나프틸 페닐 케톤, 베타-나프탈알데히드, 베타-아세토나프톤: 2,3-펜탄디온, 벤질, 플루오르논, 피렌, 벤잔트론, 안트라센 및 미합중국 특허 제4,582,862호에 공개된 바와 같이 히드로카르빌 티오기로 또는 몰포리노기로 치환된 아릴 케톤류이다.

IRGACURE 651 또는 IRGACURE 907(Ciba-Geigy의 상표)과 같은 광-개시제가 바람직하다. 노출 길이는 복사선의 강도, 사용된 자외선 감광 화합물의 양 및 특정 유형, 접착제 층의 두께 등에 좌우됨이 이해될 것이다. 광 개시제는 바람직하게 블록 공중합체의 100중량부당 0.5-5 중량부 범위내 양으로 및 바람직하게 1-4 중량부 범위내 양으로 포함될 수 있다.

본 배합물은 압력-민감성 접착제(PSA) 테이프의 제조에 또는 라벨 제작에 바람직하게 사용된다. 압력-민감성 접착제 테이프는 유연성 베이킹 사이트 및 베이킹 사이트이 하나의 주요 표면 상에 코우팅된 본 발명의 접착제 조성물 층으로 구성된다. 베이킹 사이트는 플라스틱 필름, 종이 또는 임의의 다른 적합한 물질일 수 있고 테이프는 압력-민감성 접착제 테이프의 제작에 사용되는 프라이머(primer), 박리 코우팅등과 같은 코우팅 또는 다른 층을 포함할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 이용하여 부가로 예시되지만 본 발명의 범위를 상기 바람직한 구체예에 제한시키지 않는다.

[분지된 블록 공중합체의 제조(I-XII)]

5ℓ 제 1 반응기에 시클로헥산 약 3ℓ를 첨가하고, 상기를 약 30분 동안 질소로 스트리핑시켰다. 스티렌 150g을 첨가한 후, 반응기 내용물을 실온에서 시클로헥산내 s.부틸리튬(BuLi)의 12 중량% 용액으로 적정함으로써, 반응기 혼합물내 존재하는 불순물을 제거했다. 그 후 BuLi 15.6 mmol을 첨가했고 온도를 50℃로 상승시켜 유지했다. 약 30분 후 폴리(스티렌) Li 블록이 형성되었고 내용물을 사전에 약 30분 동안 질소로 스트리핑시킨 시클로헥산 약 3ℓ 및 사전에 부틸리튬 용액으로 적정한 부타디엔 350g 및 변화량의 디에톡시 에탄 중합조절제가 적하된 10ℓ 제 2 반응기에 옮겼다.

온도를 50℃로 상승시켰다. 예비결정된 부가량의 BuLi를 양을 변화시키며 제 2 반응기에 첨가했고 500g의 부타디엔을 약 30분에 걸쳐 서서히 첨가했다.

그후 제 2 반응기를 80℃로 상승시켜 유지하고, SiCl₄ 7.7 mmole을 첨가하고 커플링 반응을 약 30분 동안 수행했다.

약 2 시간 후 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 10g을 첨가했다. 이후 증기 스트리핑에 의해 용매를 제거하고 얻어진 중합체를 5-6 시간 동안 60℃ 오븐 내에서 건조시켰다.

얻어진 분지된 블록 공중합체를 하기 표 1에 나열한다.

[표 1]

실시에	반응기1			반응기2			'BuLi (mmol)	부타 디엔 dose	SiCl ₄ (mmol)	비닐 함량 (%)	perc. SB 아압 (%)
	시클로 헥산 (kg)	스티렌 (g)	BuLi (mmol)	시클로 헥산 (kg)	부타디엔 배치(g)	디에톡시 에탄 (ppm)					
I	2.41	152	15.6	2.41	350	0	15.6	500	7.7	8	50
II	2.34	150	14.9	2.34	350	60	13.9	500	7.1	31	50
III	2.34	150	14.3	2.34	350	75	13.3	500	7.1	42	50
IV	2.34	150	14.1	2.34	350	150	13.1	500	7.8	59	50
V	2.34	150	13.6	2.34	350	225	13.0	500	7.8	68	50
VI	2.34	130	12.5	2.34	350	150	22.8	820	7.8	62	35

상기 서술된 바와 같은 방식으로 하기 표 2에 나열된 블록 공중합체를 제조했다.

[표 2]

실시예	반응기1			반응기2			디에톡시 에탄 (ppm)	BuLi (mmol)	부타 디엔 사용량 (mmol)	커플링제 비닐 함량 (%)	perc. SB아압 (%)	커플링 효율 (%)
	시클로	스티렌	BuLi	시클로	부타							
	헥산	(g)	(mmol)	헥산	디엔							
	(kg)			(kg)	배치 (g)							
VII	2.35	100	9.1	2.35	350	250	4.5	550	SiCl ₄ (4.4)	62	70	90
VIII	2.35	100	9.3	2.35	350	250	11.8	550	SiCl ₄ (6.1)	60	50	93
IX	2.35	100	11.1	2.35	350	250	-	550	SiCl ₄ (3.5)	63	100	85
X	2.34	100	9.5	2.34	350	250	-	550	DVB (38.1)	63	100	87
XI	2.34	100	10.3	2.34	350	250	12.9	550	DVB (41.2)	62	50	96
XII	2.34	100	9.6	2.35	350	250	4.8	550	DVB (38.4)	63	70	91

[특성 평가]

나열된 중합체를 함유한 점착제 배합물의 열용융형 정도를 측정하고, 현재까지 유사하게 조성된 복사선 경화성 점착제 조성물 내 바람직하게 사용된, KRATON D-1320X 블록 공중합체 중 하나의 고-용융 정도와 비교하여 하기 표 3 및 표 4에 나열했다.

사용된 조성물은 하기로 구성되었다.

블록 공중합체	100 pts
FORAL 85	90 phr
IRGANOX 1010	1 phr

[표 3]

	180℃에서	180℃ 3시간 후
	고-용융 점도	고-용융 점도
중합체	(Pa. s)	(Pa. s)
I	115	120
II	53	75
III	75	105
IV	52	70
V	40	40
VI	117	320
KRATON D-1320X	200	380

[표 4]

용융점도	Pa.s	
중합체 코드	30분 후	180분 후
XI	338	>2000
XII	1900	>2000
X	>2000	>2000
VIII	127	299
VII	828	>2000
IX	1690	>2000
D1320X	112	125

용융 점도 측정을 위해 사용된 접착제 배합물은

100 pts 중합체

90 phr FORAL 85 (상표)

15 phr SHELLFLEX 451 (상표)

2 phr IRGANOX 1010 (상표)

로 구성되었고 점도는 BROOKFIELD THERMOSEL(상표)으로 측정했다.

상기 중합체중 대부분이 공정 조건 하에서 매우 안정한 것으로 밝혀졌고, 안정성은 비닐 함량이 증가함에 따라 향상되었다 (중합체 IV 및 V가 가장 안정한 것으로 밝혀졌다).

중합체를 하기와 같이 접착제 배합물로 조합했다 :

KRATON D-1320X 블록 공중합체를 기초로 하는 복사선 경화를 제공하는 복사선 민감성 접착제 배합물을 하기 처방에 따라 제조했다:

블록 공중합체 100 pts

REGALITE R91 150 phr

REGALREZ 1018 60 phr

IRGACURE 651 3 phr

IRGANOX 1010 1 phr

배합물은 또한 매우 강한 점성 특성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

여러 가지 비닐 함량을 갖고 따라서 여러 가지 T_g를 갖는 중합체는 같은 배합물로 조합되지 않았다. KRATON D-1320 기재 배합물 같은 중간-블록 T_g을 얻도록 성분의 양을 조정했다. 그러나, 경화가 부타디엔 중간-블록 내에서 실행되기 때문에, 접착제내 존재하는 부타디엔 중간-블록 분율을 일정하게 유지했다(그

렇지 않다면, 보다 높은 비율로 부타디엔 중간-블록을 갖는 접착제가 다른 것보다 더 복사선에 민감할 수 있다.).

95℃에서의 홀딩 파워(Holding power)는 하기와 같다: (이는 폴리스티렌 연화점에 매우 근사한 온도에서 수행되는 홀딩 파워 검사이고, 그러므로 매우 신뢰성 있는 검사이고 비복사조사된 중합체는 수초 이상 견디지 못한다.).

검사는 Fusion D-Bulb 하에 5m/분에서 UV 경화시킨 후 1 inch² 표면상 0.5kg 하중으로 수행했다. 샘플을 22g/m²로 코우팅했다. 경과는 사용량(또는 통과수) 함수로서 표 5에 주어진다:

[표 5]

UV 경화후 1 inch² 상 0.5 kg 하중에 대한 95℃에서의 홀딩파워

	1 통과 (h)	2 통과 (h)
I	0	4.2
II	0.5	0.3
III	3.3	>280
IV	>116	>280
V	>116	>280
VI	>116	>280

KRATON D-1320X 60 >280

상기 검사 결과로부터 중합체 I 및 II는 이후 청구되는 본 발명으로부터 벗어남이 명백할 것이다.

inch² 당 1kg 하중인 것을 제외하고는 같은 검사를 샘플 IV, V 및 VI에 대해 수행했다. 결과는 표 6에 제시된 바와 같다.

[표 6]

UV 경화후 1 inch² 상 1 kg하중에 대한 95℃에서의 홀딩파워

	1 통과 (h)	2 통과 (h)
IV	0.3	>280
V	106	>280
VI	>280	>280

KRATON D-1320X 0.2 8.6

중합체 I-VI를 또한 UV 경화 후 Shear Adhesion Failure Temperature(SAFT)에 의해 KRATON D-1320X와 비교했다. 결과는 표 7에 사용량 함수로서 주어진다.

[표 7]

	0 통과 ℃	1 통과 ℃	2통과 ℃
I	80	103	165
II	79	112	180
III	77	128	115
IV	99	>188	>185
V	75	>179	>185
VI	78	154	>185
KRATON D-1320X	77	148	157

UV 및 EB 복사선에 대해 하기 접착제 조성물을 사용하여:

중합체	100 pts
FORAL 85	90 phr
SHELLFLEX 451	15 phr
IRGACURE 651	3 phr
IRGANOX 1010	2 phr

중합체 VII-XII를 경화 후 SAFT에 대해, 표 8 및 표 9에 나열된 바와 같이 검사했다.

[표 8]

경화후 접착제 조성물의 SAFT(°C)

SAFT, °C		UV-투사량, 15m/분에서 통과수				
중합체 코드	S-B 함량%	0	1	2	4	6
XI	50	80	>200	>200	>200	>200
XII	70	101	>200	>200	>200	>200
X	100	115	>200	>200	>200	>200
VIII	50	79	93	>200	>200	>200
VII	70	100	151	>200	>200	>200
IX	100	103	158	>200	>200	>200

[표 9]

EB 경화후 접착제 조성물의 SAFT(°C)

		EB-투사량, Megarads		
중합체 코드	S-B 함량%	0	1	2
XI	50	80	109	>200
XII	70	101	>200	>200
X	100	115	146	>200
VIII	50	79	83	85
VII	70	100	113	126
IX	100	103	120	137

상기 실시예로부터 복사선 민감성에 있어서 KRATON D-1320X와 비교하여 현저한 개선이 본 발명의 중합체에 얻어질 수 있음이 이해될 것이다.

상기 중 몇몇 중합체 예를들면 VI, X, XI 및 XII이 상기를 열용융형 접착제 조성물에 적합하게 하는 고 용융 정도를 갖는 것으로 나타나지만, 상기는 유리하게 그의 우수한 복사선 민감성 때문에 용액 압력 민감성 접착제 조성물에 사용될 수 있다.

열 용융형 접착제 조성물에 사용될 수 있고 저 용융 정도 및 바람직한 복사선 민감성의 조화를 보이는 가장 바람직한 유형의 중합체는 중합체 IV 및 V로 대표된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(AB)_p(B)_qX인 복사선 민감성 블록 공중합체로서, 상기식에서, A는 폴리(비닐방향족)블록이고 B는 폴리(부타디엔)블록이고, X는 다가 커플링제의 잔기이고, p는 1.5 이상의 수평균값을 갖고, q는 0 또는 그 이상의 수평균값을 갖고, p와 q 값의 합은 4 이상이고, 상기 블록 공중합체는 7-35 중량% 범위의 평균 결합 비닐 방향족 함량을 갖고, 50,000-1,500,000 범위의 총 겉보기 분자량을 가지며, 폴리(부타디엔)블록내 비닐함량은 35-70% 범위인, 복사선 민감성 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, B 블록이 15,000-250,000 범위의 겉보기 분자량을 갖고 A 블록이 5,000-125,000 범위의 겉보기 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 복사선 민감성 블록 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X가 4가 커플링제의 잔기이고 p 및 q가 모두 2.5-1.5 범위의 수평균값을 가지며 p와 q 값의 합이 4인, $(AB)_p(B)_qX$ 를 갖는 것을 특징으로 하는 민감성 블록 공중합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 200,000-300,000 범위의 총 겉보기 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 복사선 민감성 블록 공중합체.

청구항 5

제3항에 있어서, 폴리(부타디엔)블록내 비닐 함량이 45-70% 범위인 것을 특징으로 하는 복사선 민감성 블록 공중합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, p가 1.5 이상의 수평균값을 갖고, q가 0 또는 그 이상의 수평균값을 갖고, p와 q 값의 합이 4 이상이고 $p/(p+q)$ 비가 0.375 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 복사선 민감성 블록 공중합체.

청구항 7

하기로 이루어지는, 제3항에 따른 복사선 민감성 블록 공중합체의 제조 방법: (a) 부타디엔을 리빙 폴리(모노비닐방향족)리튬 화합물 A-Li(이때 A는 중합된 모노비닐 방향족 블록을 나타낸다)의 존재 하에서 그리고 중합 조절제의 존재 하에서 우세하게 중합시켜 블록 공중합체 AB-Li(이때, 블록 B는 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔을 포함한다)를 형성하고, (b) 부타디엔을 유기리튬 개시제, RLi(이때, R은 알킬기이다)의 존재 하에서 그리고 중합조절제의 존재 하에서 중합시켜, 실질적으로 1,2-중합된 부타디엔 분자를 포함하는 중합체 블록 B-Li를 형성하는데, 이때 개시제 R-Li 및 화합물 A-Li 간의 몰비 U는 0.875-1.125 범위이고; (c) 단계 (a) 및 (b)에 언급된 중합에 의해 얻어진 리빙 중합체 블록 A-B-Li 및 B-Li의 혼합물을 4가 관능성 커플링제 X로 커플링시킨다.

청구항 8

주요성분으로서 제1항 또는 제2항에 따른 하나 또는 그 이상의 블록 공중합체를 포함하는 복사선 경화성 실런트, 코우팅 또는 접착제 조성물.

청구항 9

점성화 수지, 증량제 오일, 가소제, 석유 유도 왁스, 항산화제, 감광제 및 폴리(비닐방향족) 블록 조절 수지와 같은 하나 이상의 통상 성분에 더하여 제1항 또는 제2항에 따른 하나 이상의 블록 공중합체를 포함하는 복사선 경화성 접착제 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 하나 이상의 블록 공중합체에 더하여, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 벤조페논, 프로피오페논, 시클로프로필 페닐 케톤, 아세토페논; 1,3,5-트리아세틸 벤젠, 벤즈알데히드, 티옥산탄, 안트라퀴논, 베타-나프틸 페닐 케톤, 베타 나프탈알데히드, 베타-아세토나프톤; 2,3-펜탄디온, 벤질, 플루오로논, 피렌, 벤잔트론, 안트라센, 및 히드로카르빌 티오기로 그리고 모르폴리노기로 치환된 아릴케톤류로부터 선택되는 하나 이상의 광-개시제를 포함하는 UV 복사선 경화성 접착제 조성물.