

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08F 293/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월14일 10-0571364 2006년04월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0010913	(65) 공개번호	10-2005-0082479
(22) 출원일자	2004년02월19일	(43) 공개일자	2005년08월24일

(73) 특허권자 금호석유화학 주식회사
 서울특별시 종로구 신문로1가 57번지 금호빌딩

(72) 발명자 김중근
 대전광역시유성구신성동대림두레아파트101동1307호

 강태이
 대전광역시유성구신성동대림두레아파트102동505호

 김삼민
 대전광역시유성구신성동대림아파트106동608호

(74) 대리인 김능균

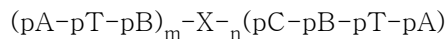
심사관 : 박노춘

(54) 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체, 그제조방법 및 용도

요약

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체에 관한 것으로서, 폴리스티렌 블록, 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록, 폴리아이소프렌 블록, 그리고 폴리부타디엔 블록으로 이루어져 우수한 압력 감응형 점, 접착제 재료로서 사용되어 질 수 있다.

화학식 1



상기 식에서 pA는 폴리비닐방향족 블록, pB는 폴리아이소프렌 블록, pT는 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록, pC는 폴리부타디엔 블록이며 X는 라디알 다중 블록 공중합체 제조시 사용되는 다관능 커플링제의 잔유물이고 m과 n은 1 이상의 정수로서 X에 결합되어 있는 브랜치의 갯수를 나타낸다. pT는 pTA와 pTB의 합으로서 표시할 수 있고 pTA는 pT중의 pA 성분, pTB는 pT중의 pB성분을 말한다.

전체 폴리비닐방향족 부분인 (pA+pTA)은 중량비로 라디알 다중 블록 공중합체에 대하여 10~50중량%의 범위를 가지고 pT와 pC는 라디알 다중 블록 공중합체에 대하여 각각 0.002 내지 20중량%와 0.1 내지 10중량%의 중량비로서 존재하며, 라디알 블록 공중합체는 200,000에서 500,000의 분자량 범위를 갖는다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리비닐방향족 블록, 폴리(아이소프렌-비닐방향족)테이퍼드 블록, 폴리아이소프렌 블록 및 폴리부타디엔 블록으로 이루어져 우수한 압력 감응형 점·접착제 재료로 사용되어질 수 있는 라디알 블록 공중합체, 그 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

일반적으로 폴리스티렌과 폴리아이소프렌으로 이루어진 블록 공중합체를 비롯한 여러 가지 종류의 다양한 블록 공중합체들을 핫멜트 접착제용의 베이스 레진으로서 사용하고 있다. 그중 비교적 가격과 성능의 균형성이 좋은 폴리스티렌/폴리아이소프렌 블록 공중합체는 매우 대중적으로 사용되고 있다.

초기 폴리스티렌과 폴리아이소프렌으로 이루어진 블록 공중합체는 2관능성 커플링제를 이용한 직쇄상 커플링 방법으로 제조되었으며(미국특허 5,143,969), 응용성의 확장과 물성의 향상을 위하여 3관능성 커플링제를 사용한 브랜치형 블록 공중합체(미국특허 5,194,500), 4관능성 커플링제를 이용한 라디알형 블록 공중합체 (미국특허 5,292,819, 6,534,593) 등이 출현하였다.

직쇄상 블록공중합체로부터 브랜치형, 라디알형 블록공중합체로 그 제조방법이 다양화됨에 따라 물성이 향상되고 그 응용성도 다이퍼(dipper)류나 일반적인 접착테이프에서 포장용 투명 테이프, 북 라이닝이나 북 바인더 등으로 확장되었다.

그런데, 통상 스티렌과 아이소프렌이 주요요소로 이루어진 라디알형 블록 공중합체는 물성적 측면에서 접착력은 우수하나 택(tack)성질이 떨어지고 분자량에 비하여 용융점도가 떨어져 가공성이 떨어지는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

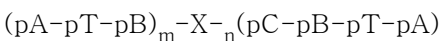
이에, 본 발명자들은 스티렌과 아이소프렌을 주요요소로 포함하는 라디알형 블록공중합체의 문제를 해결하기 위해 연구노력하던 중, 스티렌과 아이소프렌이 주요요소로 이루어진 테이퍼드 블록을 포함한 블록공중합체를 개발하게 되었으며, 이는 기존의 라디알 블록 공중합체를 비롯한 여러 가지 종류의 블록 공중합체보다 가공성이 우수하고 물성이 향상됨을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 용융흐름지수, 용융점도 등 그 가공성과 접착(adhesive), 접착(cohesive) 성질 등의 물성이 우수하면서도 특히 택(tack) 등의 접착성이 매우 좋아서 이를 핫 멜트 접착제용으로 응용하였을 때 물성측면에서 홀딩 파워(honling power) 등 접착 강도를 유지하며 초기 택(tack), 필 강도(peel strength) 등의 접착강도(adhesive strength)가 향상된 접착제를 얻을 수 있으며 또한 용융점도가 낮아 가공성을 향상시킬 수 있는 신규한 라디알 다중 블록 공중합체를 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명은 이같은 라디알 다중 블록 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 데도 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체는 다음 화학식 1로 표시되며, 중량평균분자량 200,000 내지 500,000인 것임을 그 특징으로 한다.

화학식 1



상기 식에서, pA는 폴리비닐방향족 블록이고; pB는 폴리아이소프렌 블록이며; pT는 폴리(아이소프렌-비닐방향족)테이퍼드 블록이고; pC는 폴리부타디엔 블록이며; X는 라디알 다중 블록 공중합체 제조시 사용되는 다관능 커플링제의 잔유물이고; m과 n은 1 이상의 정수로서 X에 결합되어 있는 브랜치의 갯수를 나타내며; pT는 pTA와 pTB의 합으로서 표시할 수 있는 것으로서 여기서 pTA는 pT중의 pA 성분, pTB는 pT 중의 pB성분을 나타내고; pA+ pTA=10~50중량%, 0.1≤pC≤10중량% 및 0.002≤pT≤20중량%를 만족한다.

발명의 구성 및 작용

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 폴리스티렌과 폴리아이소프렌으로 이루어진 라디알형 블록 공중합체에 테이퍼드 블록을 적절히 포함시킴으로써 택(tack) 성질 등의 응용물성과 낮은 용융점도 등의 가공성을 동시에 우수하게 할 수 있는 라디알 다중 공중합체에 관한 것으로서, 중합체의 구조는 '폴리비닐방향족블록-아이소프렌과 비닐방향족의 테이퍼드 블록-폴리아이소프렌블록'의 트리블록과 '폴리비닐방향족블록-아이소프렌과 비닐방향족의 테이퍼드 블록-폴리아이소프렌블록-폴리부타디엔블록'의 테트라블록이 라디알형으로 결합된 형태를 갖는다.

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체에 있어서, 전체 폴리비닐방향족 부분(pA+ pTA)은 라디알 다중 블록 공중합체에 대하여 10~50중량%를 차지하며, pT와 pC는 라디알 다중 블록 공중합체에 대하여 각각 0.002~20중량%와 0.1~10중량%로서 존재한다. 그리고, 라디알 다중 블록 공중합체는 200,000에서 500,000의 중량평균분자량 범위를 갖는 것이 바람직하다.

이와같은 라디알 다중 블록 공중합체를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

단계 1: 개시제와 비닐방향족 단량체 투입

단계 2: 아이소프렌 투입

단계 3: 커플링제 투입

단계 4: 부타디엔 투입

단계 5: 반응종결제 투입

더욱 자세히 설명하면, 단계 1에서는 비활성 탄화수소계 용매 하에 유기리튬 개시제 및 랜덤화제로서 극성 유기물을 사용하면서 비닐방향족 단량체를 첨가하고 중합하여 리빙 중합체를 합성한다.

단계 2에서는 단계 1에서 첨가된 비닐방향족 단량체가 완전히 소진되기 전, 적절한 시기에 아이소프렌 단량체를 첨가하고 소진될 때까지 중합한다. 그 결과로 상기 단계 1로부터 얻어진 폴리비닐방향족블록(pA)에, 아이소프렌과 비닐방향족 단량체의 테이퍼드 블록(pT) 및 폴리아이소프렌블록(pB)이 순차적으로 연결된 트리블록의 리빙 폴리머 중합체가 합성된다. 여기서, pT의 함량은 반응온도 및 아이소프렌의 투입시점을 변화시키면 용이하게 조절할 수 있는 바, 유기리튬 개시제를 투입한 후 아이소프렌의 투입시점이 늦어질수록 pT 함량은 줄어든다. 그러나, 투입시점이 많이 늦어지게 되면 스티렌이 모두 소진되므로 테이퍼드 블록이 형성되지 않으므로 이를 감안하여 투입시점을 조절하여야 한다. 그리고, 반응온도가 높을수록 아이소프렌 투입시점이 빨라져야 한다.

단계 3에서는 상기 단계 2로부터 얻어진 트리블록 리빙 중합체에 커플링제를 첨가하여 커플링 반응을 실시한다.

단계 4에서는 상기에 부타디엔 단량체를 추가로 첨가한다.

마지막으로, 단계 5에서는 반응을 완전히 종결시키기 위하여 반응종결제를 투입한다.

상기와 같은 블록공중합체의 제조방법에 있어서 반응온도의 범위는 -10 내지 150℃, 바람직하게는 10 내지 110℃ 정도가 적당한데, 반응 혼합물이 액체상태를 충분히 유지할 수 있는 압력에서 수행한다.

본 발명 블록공중합체 제조에서 사용할 수 있는 비닐방향족 단량체로서는 탄소수 8 내지 12의 비닐방향족 단량체이면 가능하며, 구체적인 예로는 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌으로부터 선택된 1종 또는 그 혼합물을 사용할 수 있으며, 특히 스티렌이 바람직하다.

반응단량체로는 이같은 비닐방향족 단량체와 함께 아이소프렌과 부타디엔이 사용된다.

중합용 비활성 탄화수소계 용매로는 음이온 중합용으로 기존에 알려진 어떤 용매도 사용할 수 있는데, 시클로헥산, 시클로펜탄, 노말-헥산, 노말-헵탄의 1종이나 그 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 이중에서도 시클로헥산이 바람직하다.

유기리튬 개시제로서는 음이온 중합용으로 통상적으로 사용되는 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 중에서도 노말-부틸리튬이 적절하다.

한편, 유기리튬 개시제의 효과를 개선하고 또한 테이퍼드 블록의 크기와 폴리(아이소프렌) 블록 중 1,2-부가 반응에 의한 성분 함량을 제어하기 위한 랜덤화제(randomizer)로서 극성 유기화합물을 사용할 수 있는데, 구체적으로는 테트라히드로푸란이다. 이는 중합전이나 반응중간에 사용할 수 있으며, 그 첨가량은 사용 유기리튬 개시제 1몰에 대해 0.1 내지 5.0몰이 되도록 투입하는 것이 바람직하다.

커플링제로는 탄소-리튬결합에 대하여 반응성이 있는 4관능성 화합물을 사용할 수 있다. 적당한 커플링제로는 실리콘테트라클로라이드 등의 실리콘 할라이드류; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등과 같은 하나 또는 하나 이상의 할라이드가 알콕시 그룹으로 치환되어 있는 실란류; 에폭시다이옥산 린스드 오일, 에폭시다이옥산 소이빈 오일 등과 같은 에폭시류; 다이비닐벤젠 등의 다이비닐류; 및 그밖의 에폭시 실란류 등을 들 수 있다. 이중 라디알형 블록 공중합체를 제조할 수 있는 가장 바람직한 커플링제는 실리콘테트라클로라이드, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등을 들 수 있다.

이와같은 커플링제에 의한 테이퍼드 라디알 블록 공중합체의 커플링율은 전체 고분자에 대하여 커플링된 고분자의 중량비의 백분율로서 표시할 수 있는 바, 여기서 "전체 고분자"란 커플링된 고분자와 커플링되지 않은 고분자의 합으로서 정의되어질 수 있다. 커플링율은 GPC(gel permeation chromatography)로 측정할 수 있다.

중합은 불활성분위기의 산소나 수분이 배제된 상태에서 수행하는 것이 바람직하다.

중합중결제 처리의 전에는 각 공중합체 사슬의 말단이 리빙상태로 존재한다.

중합공정이 끝나면, 이미 알려진 바와 같이 물, 알콜 또는 페놀 등이나 디카르복실릭에시드 등의 활성 수소화합물로 처리하여 활성 고분자상의 탄소-리튬결합을 탄소-수소결합으로 전환하고 폴리머를 분리하면 된다. 이때, 가장 바람직한 중합중결제는 물과 이산화탄소이다.

중합중결제가 투입된 중합물에 안정제를 처리하고 이후 스티프를 사용하여 탈 용매공정을 거쳐 폴리머 크럼을 얻은 후, 110°C의 롤밀(roll mill)을 이용하여 건조한다.

이때 안정제로는 헥사하이드로아소포스파이트(organophosphite)계의 혼합물을 사용할 수 있다.

이와같이 얻어진 본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체의 비닐방향족 함량(pA+ pTA)은 10~95중량% 이내이면 적용할 수 있으나, 적절한 기계적 물성과 응용물성을 유지하기 위해서는 비닐방향족 함량 10~50중량%인 것이 바람직하며, 가장 바람직하기로는 15~40중량% 범위인 것이다. 비닐방향족 블록(pA)의 중량평균 분자량은 특정한 값을 만족할 필요는 없으나, 기계적 물성과 응용 물성을 유지하기 위해서는 5,000~40,000 정도의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 8,000~20,000 정도의 범위이다.

본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체의 부타디엔(pC)의 함량은 10중량% 이내, 바람직하기로는 5중량% 이내인 것이 적절하다.

본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체의 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록(pT)의 함량은 0.002~20중량%인 것이 바람직하다.

본 발명의 라디알 다중 블록 공중합체의 중량평균분자량은 50,000~500,000의 범위에서 가능하며, 바람직하기로는 200,000~500,000인 것이다. 커플링율은 10~100% 이내에 적용 할 수 있으나, 균형적인 물성을 유지하기 위해서는 30~100%가 바람직하며, 가장 바람직한 것은 50~90% 범위인 것이다.

이와같이 얻어진 폴리머는 핫멜트 접착제의 베이스 레진으로서 사용되는 바, 이를 이용하여 접착제를 제조할 때는 통상 점착부여제(tackifier)와 가공유(oil), 열안정제 등을 함께 사용하여 열용융접착제를 만들 수 있으며, 포장용 테이프, 라벨, 위생용품 접착 등 여러 종류의 감압접착제로 응용이 가능하다.

이같은 접착제는 용제형 뿐만 아니라 열용융형 방식으로 제조가 가능하며, 로울러 코팅, 나이프 코팅, 흐름코팅, 펠트 블로잉, 스프레이 방식을 이용하여 유연한 지지필름 뿐 아니라 전통적으로 사용해온 종이, 고분자 필름, 호일, 부직포, 직포에 접착제로서 코팅이 가능하다.

본 발명의 조성물은 낮은 용융점도와 접착제의 높은 전단 강도를 가지고 있기 때문에 현재 산업적으로 많이 이용되고 있는 압출기를 이용하여 제조할 수도 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같으며, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

본 실시예에서는 아이소프렌(IP)과 스티렌(SM)으로 이루어진 테이퍼드 블록의 함량(pT)을 조절하는 방법을 설명한다. 시클로헥산(CHX)과 스티렌, 아이소프렌은 음이온 중합이 충분히 잘 진행될 수 있도록 정제한 후 사용하고, 음이온 개시제로는 n-부틸리튬(NBL)을, 랜덤화제로서 테트라히드로퓨란(THF)을 각각 사용하였다.

실험은 자켓이 부착되고 교반이 가능한 10L의 sus reactor를 이용하였고, 질소 분위기 하에서 중합하였다. 중합공정 중, 무수 반응물을 연속적으로 교반하였다. 별도로, 테트라히드로퓨란을 주입한 시클로헥산은 중합 단량체가 반응기에 투입되기 전에 미리 반응기안에 준비되었다. 반응 개시제로 사용한 n-부틸리튬은 시클로헥산에 2M 농도의 것을 사용하였다.

테이퍼드 함량을 조절하기 위하여 반응온도별로 아이소프렌의 투입시점을 달리하였다.

먼저 반응용매가 준비된 반응기 안에 스티렌을 투입하고 개시제를 첨가하였다. 개시제 첨가 후 스티렌이 완전히 반응에 의해 소진되기 전에 아이소프렌을 투입하여 테이퍼드 블록이 포함된 트리블록 폴리머를 합성하였다. 전체 블록 공중합체에 대한 테이퍼드 블록의 함량은 개시제 투입 후 아이소프렌의 투입시점을 달리하여 변화시켰으며 이를 NMR을 이용하여 확인하였다.

다음 표 1에 그 결과를 나타내었다.

NMR 분석으로부터 얻어진 스티렌 함량($\rho_{boundPS}$)과 스티렌 함량 중 블록으로 이루어진 스티렌 함량($\rho_{blockPS}$)으로부터 이소프렌-스티렌의 테이퍼드 블록 중의 스티렌 함량(ρ_{pTA})을 계산하는 방법은 다음 식에 나타낸 바와 같다.

$$\rho_{pT} = \rho_{boundPS} * \rho_{pTA} * 2$$

$$\rho_{pTA} = 1 - \rho_{blockPS}$$

여기서, ρ_{pT} =weight fraction of pT, $\rho_{boundPS}$ = weight fraction of bound PS, ρ_{pTA} = weight fraction of pTA, 그리고 $\rho_{blockPS}$ = weight fraction of block PS

[표 1]

아이소프렌(IP) 투입시점에 따른 테이퍼드 블록(pT) 함량 변화				
반응온도 (°C)	IP 투입시점 (min, NBL 투입후)	$\rho_{boundPS}^*$	$\rho_{blockPS}^*$	pT 함량 (wt.%, ρ_{pT}^*100)

50	3	0.2	0.751	9.96	
	5		0.899	4.04	
	16		0.9986	0.056	
60	2.0		0.782	8.72	
	3		0.8541	5.84	
	10		0.997	0.12	
70	1		0.704	11.84	
	1.5		0.84	6.4	
	2.5		0.934	2.64	
	10		0.9994	0.0024	
*NMR 측정결과					

실시예 2

(실시예 2-A 내지 실시예 2-C)

본 실시예에서는 테이퍼드 블록이 포함된 트리블록과 테트라블록의 라디알 블록공중합체의 제조방법과 접착제 조성물을 설명한다.

사용한 성분의 투입량과 아이소프렌 투입 시점, 테이퍼드 블록의 함량 등 각 샘플의 기본정보와 접착물성을 다음 표 3에 나타내었다.

다음 표 4는 측정된 각종 물성의 분석방법들을 나타낸 것이다.

먼저 본 발명에 의해 제시된 테이퍼드 라디알 블록 공중합체를 다음과 같이 제조하였다.

사용되는 시클로헥산과 스티렌, 아이소프렌, 부타디엔은 음이온 중합이 충분히 잘 진행될 수 있도록 정제한 후 사용하고, 음이온 개시제로는 n-부틸리튬을, 랜덤화제로서 테트라히드로푸란을 각각 사용하였다.

실험은 자켓이 부착되고 교반이 가능한 10L의 sus reactor를 이용하였고 질소 분위기 하에서 중합하였다. 중합과정 중, 무수 반응물을 연속적으로 교반하였다. 이와는 별도로, 테트라히드로푸란을 주입한 시클로헥산 5,400g을 중합 단량체가 반응기에 투입되기 전에 미리 반응기 안에 준비하고 반응기를 60℃로 승온하여 반응 대기하였다. 반응 개시제로 사용한 n-부틸리튬은 시클로헥산에 2M 농도의 것을, 반응정지제로는 메탄올(MeOH)을 사용하였다.

먼저 폴리스티렌을 제조하기 위하여 반응기에 스티렌 모노머 180g을 투입하고, 개시제를 첨가하여 폴리스티렌 리빙 중합체를 합성하고, 첨가된 스티렌 단량체가 완전히 소진되기 전에 아이소프렌 단량체 702g을 첨가하고 소진될 때까지 중합하여 '폴리스티렌 블록-아이소프렌과 스티렌의 테이퍼드 블록 -폴리아이소프렌 블록'으로 이루어진 트리 블록의 리빙 중합체를 합성하였다.

여기에 실리콘테트라클로라이드(STC)를 투입하여 커플링 반응을 실시하고 부타디엔(BD) 18g을 첨가하여 트리 블록과 테트라 블록의 라디알 다중 블록 공중합체를 합성하였다.

중합된 리빙 중합체 용액에 중합종결제로 메틸 알콜 소량을 첨가하여 리빙 중합체의 활성을 완전히 제거하고, 안정제를 첨가하였다. 이후 스팀을 사용하여 탈 용매 공정을 거쳐 폴리머 크럼을 얻은 후, 110℃의 롤밀(roll mill)을 이용하여 건조하였다.

건조된 테이퍼드 라디알 블록 공중합체를 이용하여 실제 접착제를 제조하였다. 이때 접착제의 구성성분으로는 점착부여제로서 Wingtac 86(Good year사 제품)과 가공유로서 WT2150(미창석유 제품), 그리고 안정제로 IRGANOX 1010(Ciba-Geigy 제품)를 사용하였는 바, 접착제의 조성 및 함량은 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

접착제의 조성물 및 조성함량		
성분	사용량	단위
공중합체	100	phr
Wingtac 86	100	phr
WT 2150	10	phr
Irganox 1010	2	phr

위 성분을 균일하게 혼합하기 위하여 160℃에서 300rpm으로 교반하였으며, 혼합과정 중 SIS 및 다른 성분들의 화학적 변화(분해, 겔화(gelation))를 막기 위하여 혼합기에 연속적으로 질소를 흘리면서 공기와 차단하였다.

위 공정으로 제조된 접착제를 180℃로 예열되어 있는 핫멜트 적용기(hot melt applicator)로 이송하였으며 38미크론 두께의 PET 필름에 20~25미크론 두께로 도포하여 테이프 접착제를 제조하였다.

(비교예 1 내지 2)

비교예 1은 위의 실시예 2-A에서 아이소프렌 투입시점을 변경하고, 랜덤화제로서 사용한 테트라히드로푸란 대신 N,N,N',N'-테트라메틸에칠렌디아민을 사용하고 실리코테트라클로라이드에 의한 커플링 반응 후에 부타디엔을 첨가하지 않고 직접 메탄올을 사용하여 반응을 종결한 예이다.

비교예 2는 실시예 2-A에서 아이소프렌 투입시점을 변경하고, 커플링제로서 사용한 실리코테트라클로라이드 대신 디메틸디클로로실란(DCDMS)을 사용하여 선형 커플링 반응으로 스티렌 단량체 135g, 아이소프렌 765g씩을 각각 사용하여 중합체를 제조한 예이다.

[표 3]

Sample	실시예 2-A	실시예 2-B	실시예 2-C	비교예 1	비교예 2
Polymer Structure	Radial	Radial	Radial	Radial	Linear
n-부틸리튬함량(phm)	0.121	0.112	0.115	0.131	0.084
아이소프렌 투입시점 (min, NBL 투입후)	3.0	2.0	3.0	30.0	30.0
STC 함량(phm)	0.038	0.034	0.038	0.053	-
DCDMS 함량(phm)	-	-	-	-	0.064
pT 함량(wt.%)	5.4	8.5	4.7	0	0
평균분자량	234600	269300	257000	226000	182200
커플링율(%)	64	66	71	74	82
용융흐름지수(g/10min)	13	5	6	6	10
Ball Tack(cm)	6	7	9	15	13
Loof Tack(g _f /in)	2500	2570	2500	2490	1960
180° Peel Strength (g _f /in)	1660	1690	1600	1630	1270
Holding Power(min)	3000	3000	3000	3000	17
Softening Point(℃)	121	129	125	124	117

[표 4]

물성	물성 분석방법
----	---------

pT 함량	NMR
평균분자량	GPC
커플링율	GPC
용융흐름지수	ASTM D1238
Ball Tack	PSTC-6, at 23°C
Loof Tack	ASTM D 6195, at 23°C
Peel Strength	PSTC-1, 180° Peel, to Steel
Holding Power	PSTC-7, to Steel, 0.5*0.5 inch, 1kg Load, at 49°C
Softening Point	ASTM E28, 5°C/min

발명의 효과

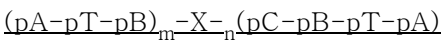
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 기존의 폴리스티렌-폴리아이소프렌의 라디알 블록 공중합체보다 테이퍼드 블록이 존재하는 블록 공중합체는 물성적 측면에서는 택(tack) 성질이 우수함을 보이며, 가공적 측면에서는 테이퍼드 블록이 없는 것에 비해 동등 분자량 범위에 있어서 용융점도가 낮아서 가공성이 우수하며, 본 발명에서 스티렌의 반응이 충분히 완결되기 전에 아이소프렌을 투입함으로써 테이퍼드 블록의 함량을 조절할 수 있는 바, 구체적으로는 폴리스티렌-폴리아이소프렌의 라디알 블록 공중합체 내에 테이퍼드 블록의 함량을 온도와 시간을 변화시켜 조절할 수 있으며, 특히 폴리스티렌-폴리아이소프렌의 라디알 블록 공중합체 내에 테이퍼드 블록을 20중량% 이하로 조절할 경우 물성 측면과 가공성 측면에서 우수한 바, 이와같은 테이퍼드 블록이 함유된 라디알 다중 블록 공중합체는 점·접착제 조성물의 베이스 레진으로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(2회 정정)폴리스티렌 블록, 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록, 폴리아이소프렌 블록 그리고 폴리부타디엔 블록으로 이루어지고 다음 화학식 1로 표시되며, 중량평균분자량 200,000 내지 500,000인 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

화학식 1



상기 식에서, pA는 폴리스티렌 블록이고;

pB는 폴리아이소프렌 블록이며;

pT는 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록이고;

pC는 폴리부타디엔 블록이며;

X는 라디알 다중 블록 공중합체 제조시 사용되는 다관능 커플링제의 잔유물이고;

m과 n은 1 이상의 정수로서 X에 결합되어 있는 브랜치의 갯수를 나타내며;

pT는 pTA와 pTB의 합으로서 표시할 수 있는 것으로서 여기서 pTA는 pT중의 pA 성분, pTB는 pT 중의 pB성분을 나타내는 것이고; 및

pA+ pTA=10~50중량%, 0.1≤pC≤10중량%, 및 0.002≤pT≤20중량%의 범위를 만족한다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, pA+pTA는 라디알 블록 공중합체 중 15~40중량%의 범위를 만족하는 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

청구항 3.

(정정)제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 라디알 블록 공중합체 중 $0.1 \leq pC \leq 5$ 중량%인 범위를 만족하는 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

청구항 4.

(정정)제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 라디알 블록 공중합체 중 $0.002 \leq pT \leq 10$ 중량%인 범위를 만족하는 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

청구항 5.

(정정)제 1 항에 있어서, 라디알 다중 블록 공중합체의 커플링율이 50% 이상인 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

청구항 6.

(정정)제 5 항에 있어서, 라디알 다중 블록 공중합체의 커플링율이 50% 내지 90%인 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 다중 블록 공중합체.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, pA의 중량평균 분자량이 5,000~40,000인 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 블록 공중합체.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, pA의 중량 평균 분자량이 8,000~20,000인 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함한 라디알 블록 공중합체.

청구항 9.

(정정)비활성 탄화수소계 용매 하에 유기리튬 개시제와 랜덤화제로서 극성 유기물을 사용하면서 비닐방향족 단량체를 첨가하고 중합하여 폴리비닐방향족 리빙 중합체를 합성하는 제1단계;

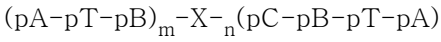
제1단계에서 첨가된 비닐방향족 단량체가 완전히 소진되기 전에 아이소프렌 단량체를 첨가하고 소진될 때까지 중합하여 폴리비닐방향족블록에, 아이소프렌과 비닐방향족 단량체의 테이퍼드 블록 및 폴리아이소프렌블록이 순차적으로 연결된 트리블록 리빙 폴리머 중합체를 합성하는 제2단계;

제2단계로부터 얻어진 트리블록 리빙 중합체에 다관능 커플링제를 첨가하여 커플링 반응을 실시하는 제3단계;

제3단계에 부타디엔 단량체를 추가로 첨가하는 제4단계; 및

반응을 완전히 종결시키기 위하여 반응종결제를 투입하는 제5단계를 포함하여, 다음 화학식 1로 표시되는 테이퍼드 블록을 포함하는 라디알 다중 블록 공중합체를 제조하는 방법.

화학식 1



상기 식에서, pA는 폴리스티렌 블록이고;

pB는 폴리아이소프렌 블록이며;

pT는 폴리(아이소프렌-스티렌)테이퍼드 블록이고;

pC는 폴리부타디엔 블록이며;

X는 라디알 다중 블록 공중합체 제조시 사용되는 다관능 커플링제의 잔유물이고;

m과 n은 1 이상의 정수로서 X에 결합되어 있는 브랜치의 갯수를 나타내며;

pT는 pTA와 pTB의 합으로서 표시할 수 있는 것으로서 여기서 pTA는 pT중의 pA 성분, pTB는 pT 중의 pB성분을 나타내는 것이고; 및

pA+ pTA=10~50중량%, 0.1≤pC≤10중량%, 및 0.002≤pT≤20중량%의 범위를 만족한다.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 반응온도는 -10~150℃인 것임을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함하는 라디알 다중 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 비활성 탄화수소계 용매로는 시클로헥산, 시클로펜탄, n-헥산 및 n-헵탄 중에서 1종 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함하는 라디알 다중 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 12.

제 9 항에 있어서, 극성 유기화합물로는 테트라히드로퓨란을 사용하는 것을 특징으로 하는 테이퍼드 블록을 포함하는 라디알 다중 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 커플링제로는 실리콘테트라클로라이드, 테트라메톡시실란 및 테트라에톡시실란 중에서 1종 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 라디알 다중 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 14.

제 1 항의 라디알 다중 블록 공중합체 및 점착부여제를 포함하는 압력 감응형 점·접착제의 조성물.

청구항 15.

제 1 항의 라디알 블록공중합체 및 점착부여제를 포함하는 점·접착제 조성물.

청구항 16.

제 1 항의 라디알 블록 공중합체를 포함하는 점·접착제 조성물.

청구항 17.

(정정)제 15 항에 있어서, 점·접착제 조성물은 핫멜트형 또는 용제형인 것임을 특징으로 하는 점·접착제 조성물.

청구항 18.

(정정)제 16 항에 있어서, 점·접착제 조성물은 핫멜트형 또는 용제형인 것임을 특징으로 하는 점·접착제 조성물.

청구항 19.

제 1 항의 라디알 블록 공중합체 및 점착부여제를 포함하는 점·접착제 조성물을 종이 또는 고분자 필름에 사용한 테이프형 점·접착제.

청구항 20.

제 1 항의 라디알 블록 공중합체 및 점착부여제를 포함하는 점·접착제 조성물을 종이 또는 고분자 필름에 사용한 라벨형 점·접착제.

청구항 21.

제 1 항의 라디알 블록 공중합체를 포함하는 점·접착제 조성물을 종이 또는 고분자 필름에 사용한 테이프형 점·접착제.

청구항 22.

제 1 항의 라디알 블록 공중합체를 포함하는 점·접착제 조성물을 종이 또는 고분자 필름에 사용한 라벨형 점·접착제.