



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0099282  
 (43) 공개일자 2008년11월12일

(51) Int. Cl.  
*C08F 297/04* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7020867  
 (22) 출원일자 2008년08월26일  
 심사청구일자 없음  
 번역문제출일자 2008년08월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/061057  
 국제출원일자 2007년01월25일  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/087604  
 국제공개일자 2007년08월02일  
 (30) 우선권주장  
 11/340,122 2006년01월26일 미국(US)

(71) 출원인  
**세브론 필립스 케미컬 컴퍼니 엘피**  
 미국, 텍사스 77380, 더 우드랜드스, 식스 파인스  
 드라이브 10001  
 (72) 발명자  
**브라운, 존 엠.**  
 미국, 오클라호마주 74006, 바틀스빌, 2340 런던  
 레인  
**스토우퍼, 칼레톤 이.**  
 미국, 오클라호마주 74006, 바틀스빌, 5648 체스  
 넷 힐  
**윌키, 존 디**  
 미국, 오클라호마 74055, 오와소, 테라스, 8704  
 앤. 140쓰 이.  
 (74) 대리인  
**강명구**

전체 청구항 수 : 총 21 항

**(54) 수축가능한 필름을 위한 모노비닐아렌-퀸유게이트된 디엔 블록공중합체 조성물**

**(57) 요약**

본원 발명은 수축가능한 필름 용도에 적합한 모노비닐아렌-퀸유게이트된 디엔 블록공중합체에 대체로 관계한다. 한 구체예에서, 블록공중합체가 제공되고, 여기서 100°C 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름은 70°C에서 10% 이하의 수축 및 100°C에서 적어도 70% 수축을 나타낸다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체에 있어서, 80℃ 이하에서 배향된 상기 블록공중합체의 2 mil 필름이 80℃에서 적어도 50% 수축의 특성을 나타내는, 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 80℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 5% 이하의 흐림(haze)을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 80℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 5% 이하의 자연수축(natural shrinkage)을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 80℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 100℃에서 적어도 70%의 수축을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 80℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 100℃에서 적어도 75%의 수축을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 블록공중합체가 75℃ 이하에서 배향됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 블록공중합체가 70℃ 이하에서 배향됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 모노비닐아릴렌이 스타이렌이고 컨쥬게이트된 디엔이 1,3-부타디엔임을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

블록공중합체가 블록공중합체의 15-30 중량%인 초기의 모노비닐아릴렌 블록을 포함하고;

블록공중합체가 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록을 포함하고, 혼합된 블록은 컨쥬게이트된 디엔의 4-9 배의 모노비닐아릴렌을 포함하며;

블록공중합체가 20-30 중량%의 컨쥬게이트된 디엔을 포함하고; 그리고

블록공중합체가 커플링이 되어 있는 것을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 블록공중합체가 투입물(charge) 순서: i-A-B-C-CA로 형성됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체, 여기서

"i" 는 중합 개시제 투입물;  
 "A"는 모노비닐아릴렌 투입물;  
 "B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물;  
 "C"는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및  
 "CA"는 커플링제(coupling agent).

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 블록공중합체가 투입물 순서: i-A-C-B-CA로 형성됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체, 여기서

"i" 는 중합 개시제 투입물;  
 "A"는 모노비닐아릴렌 투입물;  
 "B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물;  
 "C"는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및  
 "CA"는 커플링제.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 블록공중합체가 투입물 순서: i-A-i-C-B-CA로 형성됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체, 여기서

"i" 는 중합 개시제 투입물;  
 "A"는 모노비닐아릴렌 투입물;  
 "B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물;  
 "C"는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및  
 "CA"는 커플링제.

**청구항 13**

모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체에 있어서, 100℃ 이하에서 배향된 상기 블록공중합체의 2 mil 필름이 70℃에서 10% 이하 수축; 및 100℃에서 적어도 70% 수축의 특성을 나타내는, 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 100℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 5% 이하의 흐림을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, 100℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 5% 이하의 자연수축을 가짐을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서, 블록공중합체가 70℃ 이하에서 배향됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 17**

제 13 항에 있어서, 모노비닐아릴렌이 스타이렌이고 컨쥬게이트된 디엔이 1,3-부타디엔임을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 18**

제 13 항에 있어서,

블록공중합체가 블록공중합체의 15-30 중량%인 초기의 모노비닐아릴렌 블록을 포함하고;

블록공중합체가 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록을 포함하고, 혼합된 블록은 컨쥬게이트된 디엔의 4-9 배의 모노비닐아릴렌을 포함하며;

블록공중합체가 20-30 중량%의 컨쥬게이트된 디엔을 포함하고; 그리고

블록공중합체가 커플링이 되어 있는 것을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**청구항 19**

제 13 항에 있어서, 블록공중합체가 투입물 순서: i-A-C-B-CA로 형성됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체, 여기서

"i" 는 중합 개시제 투입물;

"A"는 모노비닐아릴렌 투입물;

"B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물;

"C"는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및

"CA"는 커플링제.

**청구항 20**

제 13 항에 있어서, 블록공중합체가 투입물 순서: i-A-i-C-B-CA로 형성됨을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체, 여기서

"i" 는 중합 개시제 투입물;

"A"는 모노비닐아릴렌 투입물;

"B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물;

"C"는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및

"CA"는 커플링제.

**청구항 21**

모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체에 있어서,

블록공중합체가 블록공중합체의 15-30 중량%인 초기의 모노비닐아릴렌 블록을 포함하고;

블록공중합체가 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록을 포함하고, 혼합된 블록은 컨쥬게이트된 디엔의 4-9 배의 모노비닐아릴렌을 포함하며;

블록공중합체가 20-30 중량%의 컨쥬게이트된 디엔을 포함하고;

블록공중합체가 커플링이 되어 있고; 그리고

적어도 80℃의 온도에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름이 70℃에서 17% 이하 수축; 80℃에서 적어도 42% 수축; 및 100℃에서 적어도 73% 수축의 특성을 나타냄을 특징으로 하는 모노비닐아릴렌 및 컨쥬게이트된 디엔을 포함하는 블록공중합체.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본원 발명은 수축가능한 필름 용도에 적합한 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체에 대체로 관계한다.

**배경 기술**

<2> 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체는 수축가능한 필름 용도에 더욱 사용되고 있다. 전형적으로, 필름은 "배향된다", 즉, 파괴 없이 원하는 두께의 필름으로의 신장이 허용되는 충분히 높은 "배향(orientation)" 온도에서 신장된다. 예로서, 배향 온도는 대체로 100℃ 이하이고, 2 밀(mi)의 두께를 가지는 필름이 통상적이다.

<3> 필름은 대체로 실온에서 신장된 배향을 유지해야 하고, 그 결과로 보관하는 동안 "자연수축(natural shrinkage)"이 억제된다. 자연수축에 대한 일반적인 사항은 필름이 40℃에서 7일 동안 보관되었을 때, 5% 이상 수축하지 않아야 하는 것이다. 수축필름과 관련해서, 백분율 수축은 배향된 필름의 치수 변화를 그것의 배향된 형태와 비교하여 나타낸다. 이용에 있어서, 필름은 예로서 100℃ 근처일 수 있는 상승된 "활성화" 온도에서 물체 주위에서 수축될 수 있다.

<4> 일반적으로 수축필름은 실질적으로 투명한 것이 바람직하다. 이러한 경우에서 일반적인 사항은 필름이 5% 이하의 흐림(haze)를 가져야 한다는 것이다(2 mil 두께의 시험 시편을 사용하고 ASTM D-1003 (1992)을 따르는 BYK Gardner Haze-Gard Plus).

<5> 진술한 것을 포함하는 목적을, 특히 비용 효율이 높은 방식으로 달성하는 것을 지향하는 조성물과 방법에 대한 계속적인 요구가 존재한다.

**<6> 발명의 간단한 설명**

<7> 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체는 수축가능한 필름 용도에 적합한 것으로서 제공된다. 일반적으로, 2 밀의 배향된 필름은 본원 발명 하에서 블록공중합체의 성능에 대한 기준점으로서 취해진다. 당업자는 본 발명의 블록공중합체로부터 다른 필름 배향 또한 가능함을 인지할 것이다.

<8> 하나의 예로서, 본원 발명은 80℃에서 적어도 50% 수축을 나타내는, 80℃ 이하에서 배향된 2 mil 필름을 형성하기에 적절한 블록공중합체를 제공한다. 또 다른 예로서, 본원 발명은 70℃에서 10% 이하의 수축 및 100℃에서 적어도 70% 수축을 나타내는, 100℃ 이하에서 배향된 2 mil 필름을 형성하기에 적절한 블록공중합체를 제공한다. 또 다른 예로서, 본원 발명은 70℃에서 17% 이하의 수축, 80℃에서 적어도 42% 수축 및 100℃에서 적어도 73% 수축을 나타내는, 80℃ 이상에서 배향된 2 mil 필름을 형성하기에 적절한 블록공중합체를 제공한다.

<9> 일부 구체예는 더 낮은 배향 온도, 예를 들어, 75℃ 이하 또는 심지어 70℃ 이하의 배향 온도를 제공할 수 있다. 일부 구체예는, 예를 들어 5% 이하의 낮은 흐림을 가질 수 있다. 일부 구체예는, 예를 들어 5% 이하의 낮은 자연수축을 가질 수 있다. 일부 구체예는 100℃에서, 예를 들어 적어도 70% 또는 적어도 75%의 높은 수축을 제공할 수 있다.

<10> 본원 발명 하의 블록공중합체의 일부 구체예는 성능 특성에 의하여 정의된 것에 덧붙여 다양한 구성 특징을 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 블록공중합체는 블록공중합체의 15-30 중량%인 초기 모노비닐아릴렌 블록을 포함한다. 일부 구체예에서, 블록공중합체는 20-30 중량%의 컨쥬게이트된 디엔을 포함한다. 일부 구체예에서, 블록공중합체는 커플링(coupling)되어있다. 일부 구체예에서, 블록공중합체는 모노비닐아릴렌과 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록을 포함한다. 일부 구체예에서, 이러한 랜덤 혼합된 블록은 컨쥬게이트된 디엔의 4-9 배의 모노비닐아릴렌을 포함한다.

<11> 본원 발명 하의 블록공중합체의 일부 구체예는 또한 다양한 구조적 특징을 포함할 수 있다. 예로서, 일부 구체예에서, 적절한 블록공중합체는 다음의 투입물(charge) 순서 중 임의의 것으로 형성될 수 있다: i-A-B-C-CA; i-A-B-C-A-CA; i-A-C-B-CA; 및 i-A-i-C-B-CA, 여기서 "i"는 중합 개시제 투입물; "A"는 모노비닐아릴렌 투입물; "B"는 컨쥬게이트된 디엔 투입물; "C"는 모노비닐아릴렌과 컨쥬게이트된 디엔의 랜덤 혼합된 블록; 및 "CA"는 커플링제(coupling agent)이다. 이러한 투입물 순서 측면의 구조적 정의는 유용한 예시로서 의도된다. 유사하거나 동일한 구조가 반응물 첨가 및 중합 조건의 변형을 비롯한 다른 방법에 의하여 유도될 수 있다는 것이 인지될 것이고, 이러한 블록공중합체 역시 본원 발명의 일부이다.

<12> 본원 발명의 이점과 또 다른 특징은 다음의 명세서와 청구범위로부터 명백해질 것이다.

**발명의 상세한 설명**

- <13> 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체를 제조하기 위한 기본 출발 물질과 중합 조건이, 예를 들어, U.S. Pat. Nos. 4,091,053; 4,584,346; 4,704,434; 4,704,435; 5,130,377; 5,227,419; 6,265,484; 6,265,485; 6,420,486; 및 6,444,755에 개시되고, 이들은 본원에 참고문헌으로 첨부된다. 이들로부터 교시된 기술은 하기에 논의된 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 고무의 제조에 일반적으로 응용가능하다.
- <14> 본원에 사용된 "모노비닐아렌"은 단일 탄소-탄소 이중결합, 적어도 하나의 방향족 부분 및 8 내지 12 개의 탄소 원자와 같은 전체 8 내지 18 개의 탄소 원자를 보유하는 유기 화합물을 나타낸다. 전형적인 모노비닐아렌은 스타이렌, 알파-메틸스타이렌, 2-메틸스타이렌, 3-메틸스타이렌, 4-메틸스타이렌, 2-에틸스타이렌, 3-에틸스타이렌, 4-에틸스타이렌, 4-n-프로필스타이렌, 4-t-부틸스타이렌, 2,4-디메틸스타이렌, 4-사이클로헥실스타이렌, 4-데실스타이렌, 2-에틸-4-벤질스타이렌, 4-(4-페닐-n-부틸)스타이렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다. 한 구체예에서, 모노비닐아렌은 스타이렌이다. 모노비닐아렌 단량체(monomer)의 중합으로부터 유도되는 고분자의 단위체(unit)는 "모노비닐아렌 단위체"이다.
- <15> 본원에 사용된 "컨쥬게이트된 디엔"은 컨쥬게이트된 탄소-탄소 이중결합 및 4 내지 8 개의 탄소 원자와 같은 전체 4 내지 12 개의 탄소 원자를 보유하는 유기 화합물을 나타낸다. 전형적인 컨쥬게이트된 디엔은 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다. 한 구체예에서, 컨쥬게이트된 디엔은 1,3-부타디엔 또는 이소프렌일 수 있다. 컨쥬게이트된 디엔 단량체의 중합으로부터 유도되는 고분자의 단위체는 "컨쥬게이트된 디엔 단위체"이다.
- <16> "모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체"는 모노비닐아렌 단위체 및 컨쥬게이트된 디엔 단위체를 포함하는 고분자이다. 고분자는 하나 이상의 블록을 포함하고, 여기서 각각의 블록은 모노비닐아렌 단위체 또는 컨쥬게이트된 디엔 단위체를 포함한다. 임의의 특정한 블록은 모노비닐아렌 단위체와 컨쥬게이트된 디엔 단위체 중의 하나 또는 양쪽 모두 포함할 수 있다. 블록이 단지 한 가지 유형의 단위체만을 포함한다면, 그것은 "단일블록(monoblock)"으로 명명될 수 있다. 블록이 양쪽 모두를 포함한다면, 그것은 랜덤 블록(random block), 점감 블록(tapered block), 단계 블록(stepwise block) 또는 다른 임의의 유형의 블록일 수 있다.
- <17> 블록은 (a) 블록의 첫 번째 조각(section)에서의 컨쥬게이트된 디엔 단위체의 몰 분율이 블록의 두 번째 조각에서의 컨쥬게이트된 디엔 단위체의 몰 분율보다 높는데, 여기서 블록의 두 번째 조각이 주어진 블록의 말단에 가까워지고 (b) 조건 (a)가 실질적으로 블록의 모든 조각에 대하여 사실일 경우 "점감된다(tapered)"(고려되는 조각의 크기에 따라서, 조건 (a)는 모든 조각에 대하여 사실이 아닐 수도 있지만, 만약 그렇다면 우연적으로 기대되는 수준 이하에서 사실이 아닐 것이다).
- <18> 블록은 블록의 조각에서의 컨쥬게이트된 디엔 단위체 및 모노비닐아렌 단위체의 몰 분율이 전체 블록에서의 컨쥬게이트된 디엔 단위체 및 모노비닐아렌 단위체의 몰 분율과 실질적으로 동일할 경우 "랜덤"이다. 이는 규칙성을 가지는 블록 (즉, 랜덤을 나타내지 않는)의 조각 가능성을 배제하지는 않지만, 이러한 규칙적인 조각은 전형적으로 우연적으로 기대되는 수준 이하에서 존재할 것이다.
- <19> 중합 공정은 탄화수소 희석액에서 약 0°C 내지 약 150°C와 같은 약 -100°C 내지 약 150°C의 범위의 임의의 적절한 온도 및 반응 혼합물을 실질적으로 액상으로 유지하기에 충분한 압력에서 수행될 수 있다. 한 구체예에서, 탄화수소 희석액은 선형 또는 고리형 파라핀 또는 그들의 혼합물일 수 있다. 전형적인 선형 또는 고리형 파라핀은 펜탄, 헥산, 옥탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산 및 특히 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다.
- <20> 전형적으로, 중합 공정은 비활성 기체 대기와 같이, 실질적으로 산소 및 물의 부재에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <21> 중합 공정은 개시제의 존재에서 수행될 수 있다. 다양한 유기모노알칼리 금속 화합물의 개시제로서의 용도가 공지되어 있다. 예로서, 개시제는 RM의 화학식을 가질 수 있고, 여기서 R은 알킬, 사이클로알킬 또는 n-부틸 라디칼과 같은 4 내지 8 개의 탄소 원자를 보유하는 아릴 라디칼이고, M은 리튬과 같은 알칼리 금속이다. 특정한 구체예에서, 개시제는 n-부틸리튬이다. sec-부틸리튬 및 t-부틸리튬을 포함하지만 이들에 한정되지 않는 다른 개시제 역시 사용될 수 있다.
- <22> 사용되는 개시제의 양은 당해 기술분야에 공지되고 쉽게 결정가능한 바와 같이, 공급물 흐름에서의 반응독(reaction poison)의 흔적량(trace)을 참작하여 원하는 고분자 또는 블록의 분자량에 좌우될 수 있다. 본원과 관련해서, 달리 명기되지 않을 경우, 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 바와 같은 평균 피크

(mean peak) 분자량으로 취해진다.

- <23> 중합 공정은 소량의 랜덤화제(randomizer)의 함유를 더욱 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 랜덤화제는 에테르, 티오에테르 또는 3차 아민과 같은 극성 유기화합물일 수 있다. 또 다른 구체예에서, 랜덤화제는 알코올의 칼륨염 또는 나트륨염일 수 있다. 랜덤화제는 개시제의 효과 향상, 혼합된 단량체 투입물에서의 모노비닐아렌 단량체의 적어도 일부를 랜덤화, 또는 양쪽 모두를 위하여 탄화수소 희석액에 포함될 수 있다. 랜덤화제의 함유는 본원 고분자의 랜덤 또는 점감 모노비닐아렌-컨주게이트된 디엔 블록의 형성 시에 가치가 있을 수 있다.
- <24> 전형적인 랜덤화제는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 에틸메틸에테르, 에틸프로필에테르, 디-n-프로필에테르, 디-n-옥틸에테르, 아니솔, 다이옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시프로판, 디벤질에테르, 디페닐에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 테트라하이드로퓨란, 칼륨 tert-아밀레이트, 디메틸설파이드, 디에틸설파이드, 디-n-프로필 설파이드, 디-n-부틸설파이드, 메틸에틸설파이드, 디메틸에틸아민, 트리-n-에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 테트라 메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, N,N-디-메틸아닐린, N-메틸-N-에틸아닐린, N-메틸모르폴린 및 특히 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다.
- <25> 일반적으로, 에테르와 같은 일부 랜덤화제는 중합 혼합물에서 더욱 느리고 더욱 조절가능한 랜덤화 효과를 가지는 경향이 있고, 따라서 그들은 점감 혼합 블록을 얻는 것이 목적인 경우 흔히 사용된다. 반면에, 칼륨염과 같은 일부 랜덤화제는 일반적으로 훨씬 빠르고 덜 조절가능한 랜덤화 효과를 가지고, 따라서 그들은 랜덤 혼합된 블록을 얻는 것이 목적인 경우 흔히 사용된다. 이러한 랜덤화제의 기능과 효과가 앞서 기술한 바에 한정되지 않는다는 것이 주목되어야 한다. 중합 단계 및 조건을 포함하는 다른 요인 또한 원하는 고분자 조성 및 구조를 획득하기 위하여 조작될 수 있다.
- <26> 특정한 블록을 형성할 때, 각각의 단량체 투입물 또는 단량체 혼합물 투입물은 특정한 블록을 형성하기 위한 각각의 단량체 투입물 또는 단량체 혼합물 투입물의 중합이 추후의 투입물을 투입하기 전에 실질적으로 완결되는 것과 같은 용액 중합 조건 하에서 중합될 수 있다. 본원에서 사용되는 "투입(charging)"은 반응기 용기의 내부와 같은 반응 영역에 화합물을 도입함을 나타낸다.
- <27> 비록 이론에 의하여 한정되지는 않지만, 개시제가 투입물에 포함될 경우, 전형적으로 블록은 새로 형성되거나 종결되지 않은, 미리 형성된 블록의 말단에 첨가에 의하여 형성될 것이다. 또한 이론에 의하여 한정되지는 않지만, 개시제가 투입물에 포함되지 않을 경우, 전형적으로 블록은 종결되지 않은, 미리 형성된 블록의 말단에 첨가에 의하여 단지 형성될 것이다.
- <28> 커플링제는 중합이 완결된 후에 첨가될 수 있다. 적절한 커플링제는 디- 또는 멀티비닐아렌 화합물; 디- 또는 멀티에폭사이드; 디- 또는 멀티이소시아네이트; 디- 또는 멀티알콕시실란; 디- 또는 멀티이민; 디- 또는 멀티알데히드; 디- 또는 멀티케톤; 알콕시틴(alkoxytin) 화합물; 실리콘 할라이드 및 할로실리콘과 같은 디- 또는 멀티할라이드; 모노-, 디- 또는 멀티무수물; 폴리카르복실산을 가지는 모노알코올의 에스테르와 같은 디- 또는 멀티에스테르; 디카르복실산을 가지는 일가알코올의 에스테르인 디에스테르; 글리세롤과 같은 폴리알코올을 가지는 일염기산의 에스테르인 디에스테르; 및 특히 둘 이상의 이러한 화합물의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다.
- <29> 유용한 다중 기능성 커플링제는 에폭시화된 콩기름, 에폭시화된 아마씨기름 및 특히 이들의 혼합물과 같은 에폭시화된 식물성 기름을 포함하지만 이들에 한정되지는 않는다. 한 구체예에서, 커플링제는 에폭시화된 콩기름이다. 에폭시화된 식물성 기름은 아르케마 케미칼(Arkema Chemical)로부터 Vikoflex™라는 상품명 하에 상업적으로 입수가 가능하다.
- <30> 커플링이 수행될 경우, 임의의 유효량의 커플링제가 사용될 수 있다. 한 구체예에서, 활성 고분자 알칼리 금속에 대하여 화학량론적 양의 커플링제가 최대 커플링을 촉진하는 경향이 있다. 그러나 특정한 제품에 대하여 필요한 경우 커플링 효율을 변화시키기 위하여 화학량론적 양 이상 또는 이하도 사용될 수 있다.
- <31> 커플링 반응의 완결이 존재한다면, 그 후에 중합반응 혼합물은 블록공중합체로부터 알칼리 금속을 제거 또는 색상 조절을 위하여 물, 이산화탄소, 알코올, 페놀, 또는 선형의 포화 지방성 모노- 또는 디-카르복실산과 같은 종결제로써 처리될 수 있다.
- <32> 종결이 존재한다면, 종결 후에 고분자 시멘트(중합 용매의 고분자)는 일반적으로 약 10 내지 40 중량백분율의 고체, 더욱 일반적으로 20 내지 35 중량백분율의 고체를 함유한다. 고분자 시멘트는 용매의 일부가 증발하도록 플래쉬되어 약 50 내지 약 99 중량백분율의 고체의 농도까지 고체 함량을 증가시킬 수 있고, 잔류하는 용매를

제거하기 위하여 진공 오븐(vacuum oven) 또는 액화 압출기(devolatilizing extruder) 건조가 그 뒤를 따른다.

- <33> 블록공중합체는 회수되어, 밀링(milling), 압출성형 또는 사출성형에 의하는 것과 같이 원하는 형상으로 제작될 수 있다. 또한 블록공중합체는 산화방지제(antioxidant), 블록킹방지제(antiblocking agent), 이형제(release agent), 충전제(filler), 증량제(extender), 염료(dye) 등과 같은 첨가제를 함유할 수 있다.
- <34> 다양한 개시제 투입물의 첨가를 통하여 형성된 공중합체는 일반적으로 멀티-모달(multi-modal)로 불린다. 분석적으로, 이는 개체군(population)의 분자량 분포의 히스토그램에서 두 개 이상의 피크를 가지는 블록공중합체 분자의 개체군에 의하여 증명된다. 실제로, 중합 개시제의 각각의 주입 또는 투입은 추가적인 모드(mode)를 야기한다. 예를 들어, 바이모달(bimodal) 블록공중합체는 적어도 둘의 중합 개시제 투입물의 주입 등을 통하여 형성된다. 또 다른 실시예로서, 유니모달(unimodal) 공중합체를 혼합하여 멀티-모달 공중합체가 제조될 수 있다는 것이 인지될 것이다. 대안으로, 멀티-모달 공중합체는 중합 동안의 다양한 단계에서 성장하는 유니모달 공중합체를 불완전하게 종결시켜 제조될 수 있다.
- <35> 본원 발명에서, 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체는 적어도 하나의 랜덤 혼합된 블록을 가진다. 본원에 제공된 구조적인 투입물 표기에서, 이는 요소 "C"로서 기술된다. 이러한 표기에서, 단일 요소 "C"는 하나 이상의 일련의 랜덤 혼합된 블록을 나타낼 수 있음이 인지될 것이다. 예를 들어, 중합의 발열적(exothermic) 특성으로 인하여, 일련의 단계에서 랜덤 블록을 형성하는 것이 바람직할 수 있고, 따라서 중합에 의하여 생성되는 열이 조절될 수 있다. 다수의 동일한 랜덤 혼합된 블록이 연속하여 형성되는 경우에, 그 결과의 단편(segment)은 단일의 큰 랜덤 혼합된 블록이 형성된 것과 동일할 수 있다. 다른 경우에, 조성이 변하는 랜덤 블록이 연속하여 형성될 수 있고, 그 결과의 공중합체의 랜덤 단편이 단일 단계에서 전체 랜덤 단편이 형성된 것과 동일하지 않다.
- <36> 유사하게, 구조적인 투입물 표기에서의 모노-블록 "A" 및 "B"가 결과물 공중합체에 영향을 미치지 않으면서 잠재적으로 다수의 더 작은 투입물로 분할될 수 있음이 인지될 것이다.
- <37> 이러한 방법들은 다음의 실시예에서 제공되는 논의에 의하여 더욱 설명된다.

**실시예**

- <38> **물질:**
- <39> 사이클로헥산은 활성화된 알루미늄 상에서 건조되고 질소 하에서 보관되었다. n-부틸 리튬 개시제("Li")는 사이클로헥산에서 15 중량%로 입수하였고, 사이클로헥산으로써 2 중량%로 희석되었다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 질소 하에서 활성화된 알루미늄 상에 보관되었다. 예를 들어, 칼륨 tert-아밀레이트("K" 또는 "KTA")가 사용되었고, BASF로부터 사이클로헥산 용액으로서 KTA를 구입하였으며, KTA는 사이클로헥산으로써 예시된 바와 같이 반응기로 공급하기에 적절한 농도로 희석되었다. 스타이렌 및 부타디엔은 활성화된 알루미늄 상에서 정제되었다. 에폭시화된 콩기름은 입수한 그대로 사용되었다.
- <40> **반응기:**
- <41> 표 1-3의 중합은 2-꺄런의 스테인리스강 반응기에서 수행되었다. 반응기에는 온도 조절을 위한 자켓(jacket), 이중 오거 임펠러(auger impeller) 및 배플(baffle)이 장비되었다. 표 4에서 중합이 106 꺄런으로 스케일업된(scaled up) 유사한 반응기에서 수행되었다.
- <42> **중합:**
- <43> 본 연구에서 제조된 공중합체에 대한 처방(recipe)이 표 1-4에 나열되어 있고, 백 개의 단량체 당(Per Hundred Monomer(PHM))에 기초하여 표현되어 있다. 삼입적인 기제는 단일의 스타이렌과 부타디엔의 동시 투입물을 설명한다. 표 1-3에서, 점도 또는 열 제거 한계가 더 적은 고체를 필요로 하지 않는 경우, 전형적인 중합은 2000 g의 단량체를 사용하였다. 표 4에서, 점도 또는 열 제거 한계가 더 적은 고체를 필요로 하지 않는 경우, 전형적인 중합은 90,000 g의 단량체를 사용하였다.
- <44> 사이클로헥산은 처음에 반응기에 투입되었고 THF가 뒤를 이었다. 온도가 약 60℃로 조정되고 개시제가 투입되며 스타이렌의 첫 번째 투입물이 그 뒤를 따른다. 중합이 완결된 후에 첫 번째 중합 블록의 샘플이 질소-취입된(sparged) 이소프로판올에서 응고되었고, 여과되었으며, 건조되었고 겔 투과 크로마토그래피로 분석되었다. 중합은 단량체 및/또는 개시제를 원하는 대로 연속적으로 투입하여 계속되었다. 커플링제가 투입되었고 100℃에서 15 분 동안 반응되었다. 고분자는 용매증발로 회수되었고, 단일 스크류 압출기로 펠렛화되었다.

<45> 샘플 형성:

<46> 표 1-3에서, 펠렛화된 생성물은 Killion 시트 라인(sheet line)으로 맞추어진 Davis Standard 150S 압출기 상에서 인치 폭의 10-mil 시트(sheet)로 압출되었다. 12cm x 12cm 의 판(plaque)이 10-mil 시트 샘플로부터 다이 컷(die cut) 되어 필름 샘플을 제공하였다. Bruckner Maschinenbau에 의하여 제작된 이축배향기(biaxial orienting machine)를 사용하여, 필름은 5:1 연신(extension)을 허용하는 가장 낮은 신장 온도에서 압출에 대하여 횡축 방향으로 일축으로(uniaxially) 신장되었다. 시트 샘플은 3 cm/초로 일정하게 신장되었다. 표 4에서, 펠렛화된 제품의 10-mil 시트는 상업적인 스케일 장비(scale equipment) 상에서 직접 배향되었다.

<47> 열 수축성:

<48> 배향된 필름은 오일배스(oil bath)에 30 초 동안 담그어졌고, 그 후에 열 수축성이 계산되었다.

<49> 자연수축:

<50> 배향된 필름은 7일 동안 40℃의 오븐에 두어졌고, 이후에 자연수축이 계산되었다.

표 1

표 1. 조성 비교

실험	THF	i <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	KTA	(B <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> )	(B <sub>3</sub> /S <sub>3</sub> )	(B <sub>4</sub> /S <sub>4</sub> )	(B <sub>5</sub> /S <sub>5</sub> )	S <sub>6</sub>	CA
1	0.04	0.096	20	14	0.0052	1.5	12.5	1.5	12.5	10	0.21
2	0.04	0.097	30	14	0.0052	1.5	12.5	1.5	12.5	0	0.21
3	0.04	0.090	20	7.5	0.0052	3.125	12.5	3.125	12.5	10	0.25

<51>

표 2

표 2. 조성 비교

실험	THF	i <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	KTA	(B <sub>1</sub> /S <sub>2</sub> )	(B <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	(B <sub>3</sub> /S <sub>4</sub> )	(B <sub>4</sub> /S <sub>5</sub> )	(B <sub>5</sub> /S <sub>6</sub> )	B <sub>6</sub>	CA
4	0.04	0.090	20	0.0044	1.5	12	1.5	12	1.5	12	0.23
5	0.04	0.095	20	0.0044	1.5	12	1.5	12	1.5	12	0.23
6	0.04	0.095	20	0.0052	1.7	11.5	1.7	11.5	1.7	11.5	0.25
7	0.04	0.095	25	0.0052	1.4	11.0	1.4	11.0	1.4	11.0	0.25
8	0.04	0.090	15	0.0052	1.6	13.0	1.6	13.0	1.6	13.0	0.24
9	0.04	0.105	15	0.0052	2.1	12.0	2.1	12.0	2.1	12.0	0.25
10	0.04	0.112	25	0.0052	1.8	10.0	1.8	10.0	1.8	10.0	0.26

<52>

표 3

표 3. 조성 비교

실험	THF	i <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	i <sub>2</sub>	KTA	(B <sub>1</sub> /S <sub>2</sub> )	(B <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	(B <sub>3</sub> /S <sub>4</sub> )	(B <sub>4</sub> /S <sub>5</sub> )	(B <sub>5</sub> /S <sub>6</sub> )	B <sub>6</sub>	CA
11	0.04	0.043	20	0.052	0.0044	1.5	12	1.5	12	1.5	12	0.24
12	0.04	0.055	20	0.052	0.0052	1.7	11.5	1.7	11.5	1.7	11.5	0.25
13	0.04	0.067	30	0.045	0.0052	2.67	15	2.67	15		17	0.28
14	0.04	0.067	35	0.045	0.0052	3.4	13.4	3.3	13.3		15	0.28

<53>

표 4

표 4. 조성 비교

실험	처방(recipe)
15	0.0875i, 15S, 0.0052 KTA, (2B/16.25S) <sub>4</sub> , 12B, 0.23CA
16	0.099i, 15S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) <sub>4</sub> , 17.5B, 0.25CA
17	0.078i, 20S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) <sub>4</sub> , 12.5B, 0.23CA
18	0.095i, 30S, 0.0052 KTA, (1.56B/12.5S) <sub>4</sub> , 13.8B, 0.25CA
19	0.088i, 22.5S, 0.0052 KTA, (2.13B/13.8S) <sub>4</sub> , 14B, 0.25CA
20	0.103i, 30S, 0.0052 KTA, (2B/11.3S) <sub>4</sub> , 17B, 0.28CA
21	0.099i, 15S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) <sub>4</sub> , 17.5B, 0.25CA
22	0.078i, 20S, 0.0052 KTA, (1.88B/15B) <sub>4</sub> , 12.5B, 0.23CA
23	0.105i, 30S, 0.0052 KTA, (1.38B/11.3S) <sub>4</sub> , 19.5B, 0.28CA
24	0.0495i, 20S, 0.059i, 0.0052 KTA, (1.7B/13.75S) <sub>4</sub> , 18.2B, 0.28CA
25	0.085i, 20S, 0.0045 KTA, (1.88B/15B) <sub>4</sub> , 12.5B, 0.23CA
26	0.088i, 22.5S, 0.0052 KTA, (2.13B/13.8S) <sub>4</sub> , 14B, 0.25CA

<54>

표 5

표 5. 결과 비교

실험	신장 온도 °C	수축 % 70 °C	수축 % 80 °C	수축 % 100 °C	흐림	자연 수축 %
1	70	22.3	52.7	73.2	*	*
2	70	19.5	51.7	74.2	*	*
3	70	28	58	67	4.6	*
4	75	3	33	73	3.1	1.6
5	85	2	22	67	7.1	1.6
6	75	5	25	73	8.3	*
5	75	5	25	73	3.7	*
8	70	15	50	75	3.0	*
9	75	20	60	75	1.7	*
10	75	15	55	75	4.3	*
11	75	0	20	73	4.3	0.8
12	80	8	37	73	8.9	*
13	70	27	55	70	8.3	*
14	70	25	58	75	6.5	*
15	80	28	60	75	1.8	*
16	80	17	45	75	2.2	9.5
17	80	10	30	73	1.8	4.7
18	90	7	30	73	2.3	*
19	80	17	45	75	2.2	*
20	75	22	52	73	2.2	*
21	85	7	27	74	2.5	3.5
22	90	3	28	73	2.1	2.8
23	90	3	24	69	1.8	6.3
24	90	7	31	73	2.0	5.1
25	90	9.2	36.7	72.5	1.8	4.1
26	90	14.2	45	75	1.8	6.5

\* 데이터 없음

<55>

<56>

본원 발명의 조성물과 방법이 특정 구체예의 견지에서 기술되었지만, 본원 발명의 개념, 사상 및 범위와 벗어남이 없이, 조성물과 방법 및 본원 발명의 단계에서 또는 본원에 기술된 방법의 단계의 경로에 변형이 가해질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 예를 들어, 동일하거나 유사한 결과가 달성될 동안 화학적으로 관련된 특정

작용제(agent)는 본원에 기술된 작용제로 치환될 수 있음이 명백할 것이다. 당업자에게 명백한 이러한 모든 유사한 치환과 변형은 첨부된 청구범위에 의하여 규정된 바와 같이 발명의 사상, 범위 및 개념 내에서 판단된다.

### 산업상 이용 가능성

<57>

본원 발명은 수축가능한 필름 용도에 적합한 모노비닐아렌-컨쥬게이트된 디엔 블록공중합체에 대체로 관계한다. 한 구체예에서, 블록공중합체가 제공되고, 여기서 100℃ 이하에서 배향된 블록공중합체의 2 mil 필름은 70℃에서 10% 이하의 수축 및 100℃에서 적어도 70% 수축을 나타낸다.