



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0047289
 (43) 공개일자 2017년05월04일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C09J 153/00</i> (2006.01) <i>C09J 123/14</i> (2006.01) | (71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040 |
| (52) CPC특허분류
<i>C09J 153/00</i> (2013.01)
<i>C09J 123/142</i> (2013.01) | (72) 발명자
진, 이
미합중국 77459 텍사스주 미주리 시티 레드 블러
프 텐 11310 |
| (21) 출원번호 10-2017-7007562 | 월턴, 김 엘.
미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 허클베리
드라이브 219 |
| (22) 출원일자(국제) 2015년08월20일
심사청구일자 없음 | (74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 김영, 류현경 |
| (85) 번역문제출일자 2017년03월20일 | |
| (86) 국제출원번호 PCT/US2015/046031 | |
| (87) 국제공개번호 WO 2016/028970
국제공개일자 2016년02월25일 | |
| (30) 우선권주장
62/039,956 2014년08월21일 미국(US) | |

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 블록 복합체 상용화제를 포함하는 핫 밸트 접착제 조성물

(57) 요 약

핫 밸트 접착제(HMA) 조성물은 하기를 포함한다: (A) (i) 프로필렌을 포함하는 경질 폴리머, (ii) 에틸렌을 포함하는 연질 폴리머, 및 (iii) 연질 블록 및 경질 블록을 갖는 블록 코폴리머로서, 상기 블록 코폴리머의 경질 블록은 상기 블록 복합체 상용화제의 경질 폴리머와 동일한 조성을 가지며 상기 블록 코폴리머의 연질 블록은 상기 블록 복합체 상용화제의 연질 폴리머와 동일한 조성을 갖는 블록 코폴리머를 포함하는 1 내지 60 wt%의 블록 복합체 상용화제; (B) 1 내지 70 wt%의 접착부여제; (C) 1 내지 40 wt%의, 왁스 및 오일의 군으로부터 선택된 적어도 1종; 및 (D) 임의로, 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머를 포함하는 0 wt% 초과 내지 97 wt%의 폴리머 성분.

(52) CPC특허분류

C09J 2201/622 (2013.01)

(72) 발명자

머챈드, 게리 알.

미합중국 70737 루이지애나주 곤잘레스 테스코코
코트 6277

얄박, 셀립

미합중국 77584 텍사스주 피어랜드 스타라이트 베
이 스트리트 11316

멕네그한, 앤런, 월터

스위스 호겐 씨에이치-8810 바흐토벨스트라쎄 3

콘리, 부르착

스위스 취리히 씨에이치-8002 알프레드 에셔스트라
쎄 32

리, 딘

미합중국 48640 미시간주 미들랜드 히든 파인즈 씨
티 5017

콩, 롱주안

미합중국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 인디안 워리
어 144

리 피 산, 콜린

미합중국 77584 텍사스주 피어랜드 아파트먼트
4108 브로드웨이 스트리트 11200

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 핫 멜트 접착제 조성물:

(A) 하기 (i) 내지 (iii)을 포함하는 1 내지 60 wt%의 블록 복합체 상용화제:

(i) 프로필렌을 포함하는 경질 폴리머;

(ii) 에틸렌을 포함하는 연질 폴리머; 및

(iii) 연질 블록 및 경질 블록을 갖는 블록 코폴리머로서, 상기 블록 코폴리머의 상기 경질 블록은 상기 블록 복합체 상용화제의 상기 경질 폴리머와 동일한 조성을 가지며 상기 블록 코폴리머의 상기 연질 블록은 상기 블록 복합체 상용화제의 상기 연질 폴리머와 동일한 조성을 갖는, 상기 블록 코폴리머;

(B) 1 내지 70 wt%의 접착부여제;

(C) 1 내지 40 wt%의, 왁스 및 오일의 군으로부터 선택된 적어도 1종; 및

(D) 임의로, 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머를 포함하는 0 wt% 초과 내지 97 wt%의 폴리머 성분.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 0.86 g/cc 내지 0.885 g/cc의 밀도, 5 g/10 min 내지 3,000 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 50,000 센티포아즈(cP) 미만의 브룩필드 점도를 갖는 상기 에틸렌계 폴리머를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc의 밀도 및 50,000 cP 미만의 브룩필드 점도를 갖는 상기 프로필렌계 폴리머를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 조성물은 0.86 g/cc 내지 0.885 g/cc의 밀도, 5 g/10 min 내지 3,000 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 50,000 센티포아즈(cP) 미만의 브룩필드 점도를 갖는 상기 에틸렌계 폴리머를 포함하고; 그리고

상기 조성물은 0.85 g/cc 내지 0.90 g/cc의 밀도 및 50,000 cP 미만의 브룩필드 점도를 갖는 상기 프로필렌계 폴리머를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 상기 프로필렌계 폴리머를 배제하고 그리고 0.86 g/cc 내지 0.885 g/cc의 밀도, 5 g/10 min 내지 3,000 g/10 min의 용융 지수(I_2), 및 50,000 센티포아즈(cP) 미만의 브룩필드 점도를 갖는 상기 에틸렌계 폴리머를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 블록 코폴리머의 상기 연질 블록은 에틸렌으로부터 유도된 단위 50 wt% 내지 84 wt%와 프로필렌으로부터 유도된 나머지를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 블록 코폴리머의 상기 경질 블록은 에틸렌으로부터 유도된 단위 0 wt% 내지 20 wt%와 프로필렌으로부터 유도된 나머지를 포함하는, 핫 멜트 접착제 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 블록 복합체 상용화제는 1 초과 내지 20 미만의 미세구조 지수를 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 블록 복합체 상용화제는 0 초과 1.0 미만의 블록 복합체 지수를 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 블록 복합체 상용화제는 0 초과 1.0 미만의 변형된 블록 복합체 지수를 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 1 내지 5 wt%의 항산화제를 추가로 포함하는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 블록 복합체 상용화제는 300 g/10 min 내지 700 g/10 min의 용융 지수(I_2)를 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 프로필렌계 폴리머 및 에틸렌계 왁스를 추가로 포함하는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 50 내지 70의 박리 접착 파괴 온도(peel adhesion failure temperature)를 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 15

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 -40 내지 60의 온도에서 60% 초과의 섬유 인열(fiber tear)을 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 16

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 3초 이하의 세트 시간(set time)을 갖는, 핫 밸트 접착제 조성물.

청구항 17

하기를 포함하는 물품:

기판; 및

상기 기판의 적어도 하나의 표면 상의 청구항 1에서 청구된 핫 밸트 접착제 조성물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 구현예는 핫 밸트 접착제(HMA)에 관한 것이다. 일 측면에서, HMA는 블록 복합체 상용화제(BCC), 접착부여제, 및 왁스 및/또는 오일을 포함한다.

배경 기술

[0002] 높은 유동, 낮은 결정도 폴리에틸렌 폴리머, 예컨대 AFFINITYTM GA 1900 또는 1950을 기반으로 하는 핫 밸트 접착제(HMA)는, 예를 들면, 가공성, 접착 성능, 저비용의 그것의 탁월한 이점, 및/또는 전통적 에틸렌 비닐-아세

테이트 기반 HMA에 대한 이점으로 인해 지난 10년 동안 상당한 성장을 보았다. 이러한 성공에도 불구하고, 고객이 고온에서 개선된 성능, 예를 들면, 창고 보관을 위한 판지 상자 포장, 요리 라벨, 열수 또는 증기 분배용 전열 코팅, 및 뜨거운 충전된 용기 시장을 요구하는 틈색 적용이 있다. HMA의 고온 성능을 개선하는 하나의 접근법은 폴리에틸렌 폴리머 또는 왁스 및/또는 프로필렌계 폴리머 또는 왁스를 부가하는 것이다. 그러나, 폴리에틸렌 폴리머 또는 왁스 및 프로필렌계 폴리머 또는 왁스는 특히 잘 배합되지 않고, 따라서, HMA 적용에 대한 덜 바람직한 특성, 예컨대 좋지 못한 섬유 인열(fiber tear), 좋지 못한 박리 접착, 및 증가된 세트 시간(set time)을 나타내는 혼합물을 생성한다. 따라서, 스트레스 상태, 예컨대 고온 하에서 양호한 접착제 특성 및 짧은 세트 시간을 나타내는 HMA 조성물이 필요하다.

발명의 내용

[0003] 본 구현예는 하기를 포함하는 HMA 조성물을 제공함으로써 실현될 수 있다:

[0004] (A) (i) 프로필렌을 포함하는 경질 폴리머, (ii) 에틸렌을 포함하는 연질 폴리머, 및 (iii) 연질 블록 및 경질 블록을 갖는 블록 코폴리머로서, 상기 블록 코폴리머의 경질 블록은 상기 블록 복합체 상용화제의 경질 폴리머와 동일한 조성을 가지며 상기 블록 코폴리머의 연질 블록은 블록 복합체 상용화제의 연질 폴리머와 동일한 조성을 갖는, 상기 블록 포콜리머를 포함하는 1 내지 60 wt%의 블록 복합체 상용화제; (B) 1 내지 70 wt%의 접착부여제; (C) 1 내지 40 wt%의, 왁스 및 오일의 군으로부터 선택된 적어도 1종; 및, (D) 임의로, 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머를 포함하는 0 wt% 초과 내지 97 wt%의 폴리머 성분.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0005] 본 구현예는 블록 복합체 상용화제(BCC), 접착부여제, 및 오일 및 왁스의 군으로부터 선택된 적어도 1종(즉, 오일 및/또는 왁스를 포함할 수 있음)을 포함하는 핫 멜트 접착제(HMA) 조성물에 관한 것이다. 핫 멜트 접착제 조성물은 프로필렌계 폴리머 및 에틸렌계 폴리머(즉, 프로필렌계 폴리머 및/또는 에틸렌계 폴리머)의 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

정의

[0006] 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 공개된 및 CRC Press, Inc., 1990 저작권의 원소 주기율표를 지칭한다. 또한, 죽 또는 죽들에 대한 임의의 참조는 죽의 넘버링을 위하여 IUPAC 시스템을 이용한 상기 원소 주기율표에서 반영된 죽 또는 죽들일 수 있다. 반대로 언급되지 않는 한, 맥락에서 암시적으로, 또는 당해 기술에서 관례적으로, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하고 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 현재로 통용된다. 미국 특히 실시의 목적을 위하여, 임의의 참조된 특히, 특히 출원 또는 공개의 내용은 특히 합성 기술, 생성물 및 가공 디자인, 폴리머, 죽매, (본 개시내용에서 특이적으로 제공된 임의의 정의와 불일치되지 않은 정도로) 정의, 및 당해 기술에서 일반적인 지식의 개시내용에 대해 그 전체가 참고로 편입된다(또는 그의 동등물 미국 버전은 그렇게 참고로 편입된다).

[0007] 본 개시내용에서 수치 범위는 근사치고, 따라서 달리 명시되지 않는 한 그 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는, 하한값 및 상한값으로부터의 그리고 이들을 포함하는 모든 값을 1 단위의 증분으로 포함하고, 단, 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이에 적어도 2 단위의 간격이 있다. 예로서, 만일 조성, 물리적 또는 다른 특성, 예컨대, 예를 들어, 분자량, 접도, 용융 지수 등이 100 내지 1,000이면, 의도는 모든 개별적인 값, 예컨대 100, 101, 102 등, 및 하위 범위, 예컨대 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등이 명확히 열거되는 것이다. 1 미만인 값을 함유한 또는 1 초과의 분수(예를 들면, 1.1, 1.5 등)를 포함하는 범위에 대하여, 1 단위는 적절한 경우 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 고려된다. 10 미만의 한자릿수를 포함하는 범위(예를 들면, 1 내지 5)에 대하여, 1 단위는 전형적으로 0.1인 것으로 고려된다. 이들은 특이적으로 의도되는 단지 예이고, 열거된 최저값과 최고값 사이에서 수치의 모든 가능한 조합은 본 개시내용에서 명확히 언급된 것으로 고려된다. 수치 범위는, 다른 것들 중에서, 조성물의 성분의 밀도 및 용융 지수에 대하여 본 개시내용 내에서 제공된다.

[0009] 화학적 화합물에 대해 사용된 바와 같이, 달리 구체적으로 명시되지 않는 한, 단수는 모든 이성질체 형태 및 그 반대를 포함한다(예를 들어, "헥산"은 개별적으로 또는 종합적으로 헥산의 모든 이성질체를 포함한다). 용어 "화합물" 및 "착물"은 유기-, 무기- 및 유기금속 화합물을 지칭하기 위해 상호교환적으로 사용된다. 용어, "원자"는 이온성 상태, 즉, 동일한 것이 전하 또는 부분 전하를 함유하거나 또는 또 다른 원자에 결합되는지 어떤지와 무관하게 원소의 최소 구성요소를 지칭한다.

- [0010] "조성물" 및 유사 용어는 2종 이상 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다. 예를 들어, 1종의 조성물은 랜덤 또는 균질 프로필렌계 인터폴리머와 블록 복합체 상용화제(및 임의로 적어도 1종의 접착제 및/또는 적어도 1종의 왁스 및/또는 오일)의 조합이다.
- [0011] "블렌드", "폴리머 블렌드", 및 유사 용어는 2종 이상 폴리머의 블렌드를 의미한다. 그와 같은 블렌드는 혼화성 일 수 있거나 또는 아닐 수 있다. 그와 같은 블렌드는 상 분리될 수 있거나 또는 아닐 수 있다. 그와 같은 블렌드는, 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당해 기술에 공지된 임의의 다른 방법으로부터 결정된 바와 같이, 하나 이상 도메인 배치를 함유할 수 있거나 아닐 수 있다.
- [0012] "폴리머"는, 동일한 또는 상이한 유형이든, 모노머를 중합시킴으로써 제조된 화합물을 의미한다. 일반 용어 폴리머는 따라서, 단 하나의 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머를 지칭하기 위해 보통 이용되는 용어 호모폴리머, 및 아래에서 정의된 바와 같은 용어 인터폴리머 및 코폴리머를 포용한다. 또한 이는 모든 형태의 인터폴리머, 예를 들면, 랜덤, 블록, 균질, 불균질 등을 포용한다.
- [0013] "인터폴리머" 및 "코폴리머"는 모노머의 적어도 2가지 상이한 유형의 모노머의 중합에 의해 제조된 폴리머를 의미한다. 이들 일반 용어는 모든 고전적 코폴리머, 즉, 2가지 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머, 및 2 가지 초과의 상이한 유형의 모노머로부터 제조된 폴리머, 예를 들면, 삼원중합체, 사원중합체 등을 포함한다.
- [0014] "프로필렌계 폴리머", 및 유사 용어는 (중합성 모노머의 총량을 기준으로) 다수 중량 퍼센트 중합된 프로필렌 모노머를 포함하는 폴리머를 의미하고, 임의로 프로필렌계 인터폴리머를 형성하기 위해 프로필렌(예컨대 C₂ 및 C₄₋₁₀ α 올레핀으로부터 선택된 적어도 1종)과 상이한 적어도 1종의 중합된 코모노머를 포함한다. 예를 들어, 프로필렌계 폴리머가 코폴리머인 경우, 프로필렌의 양은 코폴리머의 총 중량을 기준으로 50 wt% 초과이다. "프로필렌으로부터 유도된 단위" 및 유사 용어는 프로필렌 모노머의 중합으로부터 형성되는 폴리머의 단위를 의미한다. "α-올레핀으로부터 유도된 단위" 및 유사 용어는 α-올레핀 모노머, 특히 C₃₋₁₀ α-올레핀의 적어도 하나의 중합으로부터 형성되는 폴리머의 단위를 의미한다.
- [0015] "에틸렌계 폴리머" 및 유사 용어는 (중합성 모노머의 총 중량을 기준으로) 다수 중량 퍼센트 중합된 에틸렌 모노머를 포함하는 폴리머를 의미하고, 임의로 에틸렌계 인터폴리머를 형성하기 위해 에틸렌과는 상이한 적어도 1종의 중합된 코모노머(예컨대 C₃₋₁₀ α 올레핀으로부터 선택된 적어도 1종)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌계 폴리머가 코폴리머이면, 에틸렌의 양은 코폴리머의 총 중량을 기준으로 50 wt% 초과이다. "에틸렌으로부터 유도된 단위" 등의 용어는 에틸렌 모노머의 중합으로부터 형성된 폴리머의 단위를 의미한다.
- [0016] 용어 "블록 코폴리머" 또는 "분절된 코폴리머"는 선형 방식으로 연결된 2개 이상의 화학적으로 상이한 영역 또는 세그먼트("블록"으로 칭함)를 포함하는 폴리머, 즉, 현수식 또는 그라프팅된 방식보다는, 중합된 작용기에 대해 끝과 끝이 맞닿아 연결되는(공유결합되는) 화학적으로 구별된 단위를 포함하는 폴리머를 지칭한다. 블록은 그 안에 편입된 코모노머의 양 또는 유형, 밀도, 결정도의 양, 결정도의 유형(예를 들면 폴리에틸렌(PE) 대 폴리프로필렌(PP)), 그와 같은 조성물의 폴리머에 기인하는 결정 크기, 입체규칙성(아이소택틱 또는 신디오택틱)의 유형 또는 정도, 위치-규칙성 또는 위치-불규칙성, 장쇄 분지화 또는 과도-분지화를 포함하는 분지화의 양, 균질성, 및/또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성이 상이하다. 블록 코폴리머는, 예를 들면, 촉매(예컨대 실시예에 기재된 것)와 조합하여 사슬 셔틀링제(들)(CSA)의 사용 효과를 기반으로 하는 모든 폴리머 다분산도(PDI 또는 M_w/M_n)의 독특한 분포 및 블록 길이 분포를 특징으로 한다.
- [0017] 용어 "블록 복합체"(BC)는 폴리머에 관한 것이고, 이 폴리머는 10 mol% 초과 90 mol% 미만인 코모노머 함량(예컨대 에틸렌)을 갖는 연질 폴리머, 모노머 함량(예컨대 프로필렌)을 갖는 경질 코폴리머, 및 블록 코폴리머(예를 들면, 연질 분절/블록 및 경질 분절/블록을 갖는 디블록)를 포함하고, 여기서 상기 블록 코폴리머의 경질 분절은 블록 복합체의 경질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이고 상기 블록 코폴리머의 연질 분절/블록은 블록 복합체의 연질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이다. 따라서, 용어 BC는, 예를 들면, 폴리머를 의미할 수 있고, 이 폴리머는 78 mol% 초과 90 mol% 미만인 코모노머 함량을 갖는 연질 코폴리머, 61 mol% 초과 95 mol% 미만인 모노머 함량을 갖는 경질 코폴리머, 및 블록 코폴리머(예를 들면, 연질 분절/블록 및 경질 분절/블록을 갖는 디블록)를 포함하고, 여기서 상기 블록 코폴리머의 경질 분절은 블록 복합체의 경질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이고 상기 블록 코폴리머의 연질 분절/블록은 블록 복합체의 연질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이다. 연질 코폴리머와 경질 코폴리머의 양 사이의 조성 분할은 블록 코폴리머 중 상응하는 블록 사이의 것과 본질적으로 동일할 것이다.

- [0018] 용어 "블록 복합체 상용화제"(BCC)는 폴리머 상용화제로서의 블록 복합체를 의미한다.
- [0019] "경질" 분절/블록은 중합 단위의 큰 결정성 블록을 의미하고, 경질 분절은 모노머(예컨대 프로필렌)를 가지며 나머지는 코모노머(예컨대 에틸렌)일 수 있다. 일부 구현예에서, 경질 분절은 모든 또는 실질적으로 모든 프로필렌 단위(예컨대 iPP - 이소택틱 폴리프로필렌 - 코폴리머 또는 호모폴리머 블록)를 포함한다. "연질" 분절/블록은 중합 단위의 비정질, 실질적으로 비정질, 또는 엘라스토머 블록을 의미한다. 연질 분절에서, 코모노머(예컨대 에틸렌)가 존재할 수 있고 나머지는 모노머(예컨대 프로필렌)일 수 있다.
- [0020] 블록 복합체는 0 초과 내지 최대 약 1.0인 평균 블록 지수(ABI) 및 약 1.3 초과의 분자량 분포(M_w/M_n)를 특징으로 할 수 있다. 평균 블록 지수(ABI)는, 5의 증분(다른 온도 증분, 예컨대 1, 2°C 및 10가 또한 사용될 수 있음)으로, 20 및 110의 분취(preparative) TREF(즉, 온도 상승 용출 분획화에 의한 폴리머의 분획화)에서 수득된 각각의 폴리머 분획에 대한 블록 지수("BI")의 중량 평균이다:
- $$ABI = \sum (w_i BI_i)$$
- [0021]
- [0022] 식 중, BI_i 는 분취 TREF에서 수득된 블록 복합체의 i 번째 분획에 대한 블록 지수이고, 및 w_i 은 i 번째 분획의 중량 백분율이다. 유사하게, 제2 모멘트 중량 평균 블록 지수로 아래에서 정해지는, 평균에 관한 제2 모멘트의 계곱근은 아래와 같이 정의될 수 있다.
- $$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{(N-1) \sum w_i}}$$
- [0023] 제2 모멘트 중량 평균 BI =
- [0024] 식 중, N은 0 초과의 BI_i 를 갖는 분획의 수로서 정의된다. 각 폴리머 분획에 대해, BI는 2개의 아래 방정식 중 하나에 의해 정의된다(이 둘 모두는 동일한 BI 값을 제공한다):
- $$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{xo}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{또는} \quad BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{xo}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$
- [0025]
- [0026] 식 중, T_x 은 i 번째 분획에 대한 ATREF(즉, 분석적 TREF) 용출 온도(바람직하게는 켈빈으로 표현됨)이고, 그리고 P_x 은 아래에서 기재된 바와 같이 NMR 또는 IR에 의해 측정될 수 있는 i 번째 분획에 대한 프로필렌 몰 분율이다. P_{AB} 는 NMR 또는 IR에 의해 측정될 수 있는 전체의 블록 복합체(분획화 전)의 프로필렌 몰 분율이다. T_A 및 P_A 는 순수한 "경질 분절"(인터폴리머의 결정성 분절로 칭함)에 대한 ATREF 용출 온도 및 프로필렌 몰 분율이다. "경질 분절" 조성물이 미지인 근사치로서 또는 폴리머에 대해서, T_A 및 P_A 값은 블록 복합체에 존재하는 경질 블록과 유사한 입체규칙성(stereoregularity) 및 입체규칙성(tacticity)으로 생산된 이소택틱 폴리프로필렌 호모폴리머에 대한 값으로 설정된다. 입체규칙성(tacticity) 및 입체규칙성(stereoregularity)이 미지 또는 미정의된 경우, 지글라-나타 촉매에 의해 생산된 이소택틱 폴리프로필렌의 T_A 및 P_A 가 사용될 수 있다.
- [0027] T_{AB} 는 본 발명의 코폴리머와 동일한 조성(P_{AB} 의 프로필렌 몰 분율을 가짐) 및 분자량의 랜덤 코폴리머의 ATREF 용출 온도이다. T_{AB} 는 하기 방정식을 사용하여 (NMR에 의해 측정된) 프로필렌의 몰 분율로부터 계산될 수 있다:
- $$\ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$
- [0028]
- [0029] 식 중, α 및 β 는 수많은 잘 특성화된 넓은 조성 랜덤 코폴리머의 예비 TREF 분획 및/또는 잘 특성화된 좁은 조성을 갖는 랜덤 프로필렌/에틸렌 또는 에틸렌/프로필렌 코폴리머를 사용하여 보정에 의해 결정될 수 있는 2개의 상수이다. α 및 β 는 기기에 따라 변할 수 있다는 것에 유의한다. 게다가, 보정을 작성하기 위해 사용된 분취 TREF 분획 및/또는 랜덤 코폴리머에 대한 적절한 분자량 범위 및 코모노머 유형을 사용하여 관심 폴리머 조성을 갖는 적절한 보정 곡선을 만들 필요가 있다. 약간의 분자량 효과가 있다. 보정 곡선이 유사한 분자량 범위로부터 수득되면, 그와 같은 효과는 본질적으로 무시해도 좋다. 일부 구현예에서, 랜덤 프로필렌-에틸렌 또는 에틸렌-프로필렌 코폴리머 및/또는 랜덤 코폴리머의 분취 TREF 분획은 하기 관계를 만족한다:

[0030] $\ln P = -237.83/TATREF + 0.639$

[0031] 상기 보정 방정식은 좁은 조성 랜덤 코폴리머 및/또는 넓은 조성 랜덤 코폴리머의 분취 TREF 분획에 대한 프로필렌의 몰 분율(P)을 분석적 TREF 용출 온도, TATREF와 관련시킨다. T_{X0} 은 동일한 조성(즉, 동일한 코모노머 유형 및 함량) 및 동일한 분자량 및 P_X 의 에틸렌 몰 분율을 갖는 랜덤 코폴리머의 ATREF 온도이다. T_{X0} 는 측정된 P_X 몰 분율로부터 $L_n P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ 로부터 계산될 수 있다. 반대로, P_{X0} 은 동일한 조성(즉, 동일한 코모노머 유형 및 함량) 및 동일한 분자량, 및 측정된 값의 T_X 를 사용하여 $L_n P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ 로부터 계산될 수 있는 T_X 의 ATREF 온도를 갖는 랜덤 코폴리머의 프로필렌 몰 분율이다.

[0032] 용어 "결정성"은 시차 주사 열량계(DSC) 또는 동등 기술에 의해 결정된 바와 같이 제1차 전이 또는 결정성 융점(T_m)을 보유하는 폴리머 또는 폴리머 블록을 지칭한다. 용어는 용어 "반결정성"과 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0033] 용어 "결정가능성"은 수득한 폴리머가 결정성이도록 중합할 수 있는 모노머를 지칭한다. 결정성 프로필렌 폴리머는, 비제한적으로, 0.88 g/cc 내지 0.91 g/cc의 밀도 및 100 내지 170의 융점을 가질 수 있다.

[0034] 용어 "비정질"은 시차 주사 열량계(DSC) 또는 동등 기술에 의해 결정된 바와 같이 결정성 융점을 갖지 않는 폴리머를 지칭한다.

[0035] 용어 "아이소택틱"은 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석에 의해 결정된 바와 같이 적어도 70 퍼센트 아이소택틱 펜타드(isotactic pentad)를 갖는 폴리머 반복 단위로서 정의된다. "고 아이소택틱"은 적어도 90 퍼센트의 아이소택틱 펜타드를 갖는 폴리머로서 정의된다.

[0036] "Q.S." 또는 "q.s."는 충분한 양(quantum sufficient) 또는 충분한 양(quantity sufficient)을 의미하거나, 또는 환언하면, 성분, 예를 들면, 왁스가 HMA 재형에 가되어 완료시키기에, 즉, 100 wt%로 만들기에 충분한 것을 의미한다. 예를 들면, HMA 재형이 30 wt%의 에틸렌계 폴리머, 10 wt%의 프로필렌계 폴리머, 10 wt%의 BCC, 및 15 wt% 점착부여제를 함유하면, 이때 왁스에 대한 q.s.는 35 wt%이다.

블록 복합체 상용화제

[0038] HMA 조성물 중 블록 복합체 상용화제의 양은 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 내지 60 wt%이다. 예를 들면, 블록 복합체 상용화제의 양은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 내지 50 wt%, 1 wt% 내지 40 wt%, 1 wt% 내지 30 wt%, 3 wt% 내지 50 wt%, 5 wt% 내지 40 wt%, 7 wt% 내지 35 wt%, 10 wt% 내지 30 wt%, 20 wt% 내지 30 wt%, 15 wt% 내지 25 wt%, 20 wt% 내지 25 wt%, 10 wt% 내지 20 wt%, 및/또는 5 wt% 내지 15 wt%일 수 있다. 예시적인 구현예에서, HMA 조성물 중 프로필렌계 폴리머 및/또는 에틸렌계 폴리머 대 블록 복합체 상용화제의 총량의 비는 95:5 내지 60:40일 수 있다. 추가의 예시적인 구현예에서, HMA 조성물 중 프로필렌계 폴리머 및/또는 에틸렌계 폴리머 대 블록 복합체 상용화제의 총량의 비는 95:5 내지 40:60(예를 들면, 80:20, 75:25, 50:50, 및/또는 45:55)일 수 있다.

[0039] 예시적인 구현예에서, 블록 복합체는 블록 복합체의 총 중량을 기준으로 30 wt% 내지 70 wt%(예를 들면, 30 wt% 내지 65 wt%, 35 wt% 내지 60 wt%, 40 wt% 내지 60 wt%, 40 wt% 내지 55 wt%, 및 40 wt% 내지 50 wt%)인 총 에틸렌 함량을 가질 수 있다. 블록 복합체의 총 중량의 나머지는 적어도 1종의 C_{3-10} α -올레핀으로부터 유도된 단위에 의해 계산될 수 있다. 예를 들면, 총 중량의 나머지는 프로필렌으로부터 유도된 단위에 의해 계산될 수 임丛다.

[0040] 예시적인 구현예에서, 블록 복합체 상용화제(BCC)에 대한 본 명세서에서 논의된 바와 같은 블록 복합체는 연질 코폴리머(여기서 코모노머(예컨대 에틸렌) 함량은 10 wt% 초과 및 95 wt% 미만임), 경질 폴리머(여기서 모노머(예컨대 프로필렌)은 80 wt% 초과 및 최대 100 wt%의 양으로 존재함), 및 블록 코폴리머, 예컨대 연질 분절 및 경질 분절을 갖는 디블록을 포함하는 폴리머를 의미하고, 여기서 상기 블록 코폴리머의 경질 블록은 블록 복합체의 경질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이고 블록 코폴리머의 연질 블록은 블록 복합체의 연질 코폴리머와 본질적으로 동일한 조성이다. 여기서, "경질" 분절/블록은 중합 단위의 큰 결정성 블록을 의미한다. 경질 분절에서, 모노머(예컨대 프로필렌)는 양 80 wt% 초과(예를 들면, 85 wt% 초과, 90 wt% 초과, 95 wt% 초과, 및/또는 98 wt% 초과)의 양으로 존재할 수 있다. 경질 분절 중 나머지는 코모노머, 예컨대 20 wt% 미만(예를 들면, 15 wt% 미만 및/또는 10 wt% 미만)의 양의 에틸렌일 수 있다. 일부 구현예에서, 경질 분절은 모든 또는 실질적으로 모든 프로필렌 단위, 예컨대 iPP(이소택틱 폴리프로필렌) 호모폴리미 블록 또는 10 wt% 미만의 에틸렌을

갖는 iPP 코폴리머 블록을 포함한다. "연질" 분절/블록은 중합 단위의 비정질, 실질적으로 비정질, 또는 엘라스토머 블록을 의미한다. 연질 분절에서, 코모노머(예컨대 에틸렌)는 20 wt% 초과 및 100 wt% 이하(예를 들면, 50 wt% 내지 99 wt%, 55 wt% 내지 90 wt%, 60 wt% 내지 85 wt%, 및/또는 60 wt% 내지 80 wt%)의 양으로 존재할 수 있다. 연질 블록 중 나머지는 모노머, 예컨대 프로필렌일 수 있다.

[0041] 예시적인 구현예에 따르면, 블록 복합체 상용화제는 (블록 복합체 상용화제 내에 존재하는 프로필렌계 폴리머 및 에틸렌계 폴리머에 추가하여) 30-70 wt%의 경질 블록 및 30-70 wt%의 연질 블록을 포함하는 블록 코폴리머를 포함하는 프로필렌-에틸렌 블록 복합체 상용화제를 포함한다. 예를 들면, 블록 코폴리머는 40-60 wt% 및/또는 45-55 wt%의 경질 블록 및 40-60 wt% 및/또는 45-55 wt%의 연질 블록을 포함할 수 있다. 경질 블록의 양은 연질 블록의 양(즉, 50 wt% 내지 50 wt%)과 동일할 수 있다. 경질 블록은 에틸렌으로부터 유도된 단위 0-20 wt%(예를 들면, 3 wt% 내지 20 wt% 및/또는 5 wt% 내지 15 wt%)와, 프로필렌으로부터 유도된 나머지를 포함할 수 있다. 연질 블록은 에틸렌으로부터 유도된 단위 50-84 wt%(예를 들면, 60 wt% 초과 및 84 wt% 미만)와, 프로필렌으로부터 유도된 나머지일 수 있다.

[0042] 또 다른 예시적인 구현예에 따르면, 블록 코폴리머는 식 (EP)-(iPP)를 가지며, 여기서 EP는 중합된 에틸렌 및 프로필렌 모노머성 단위(예를 들면, 50-84 wt%의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 연질 블록을 나타내고 iPP는 이 소택틱 프로필렌 호모폴리머 또는 이소택틱 프로필렌 코폴리머(예를 들면, 10 wt% 미만의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 경질 블록을 나타낸다. 추가 예시적인 구현예에 따르면, 블록 코폴리머는 식 (EP)-(iPP)을 가지며, 여기서 EP는 중합된 에틸렌 및 프로필렌 모노머성 단위(예를 들면, 65-80 wt%의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 연질 블록을 나타내고 iPP는 이소택틱 프로필렌 호모폴리머 또는 이소택틱 프로필렌 코폴리머(예를 들면, 8 wt% 미만의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 경질 블록을 나타낸다. 핫 멜트 접착제 조성물에서, EP 블록은 저온 가요성을 제공하고 iPP 블록은 고온 내성을 제공하는 것으로 여겨진다. 따라서, 이들 2상은 양립가능할 수 있고 핫 멜트 접착제에서 요구되는 개선된 혼합, 강력한 가공성, 및 양호한 기계적 특성을 전달한다. 게다가, iPP 블록 및 EP 블록의 결정화는 개별적으로 조정되어 많은 상이한 시장 분절에 대한 광범위한 개방 시간 및 세트 시간 요건을 만족시킬 수 있다. EP-iPP 디블록은 HMA 조성물에서 단독으로 사용될 수 있고 또는 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머와 조합될 수 있다. 예를 들면, EP-iPP 디블록은 에틸렌계 폴리머와 함께 사용될 수 있고 프로필렌계 폴리머는 HMA 조성물에서 제외될 수 있고; EP-iPP 디블록은 에틸렌과 프로필렌계 폴리머의 블렌드와 함께 사용될 수 있고; 또는 EP-iPP 디블록은 프로필렌계 폴리머와 함께 사용될 수 있고 에틸렌계 폴리머는 HMA 조성물에서 제외될 수 있다.

[0043] 또 다른 예시적인 구현예에 따르면, 블록 코폴리머는 식 (EP)-(PE)를 가지며, 여기서 EP는 중합된 에틸렌 및 프로필렌 모노머성 단위(예를 들면, 50-84 wt%의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 연질 블록을 나타내고 PE 중합된 프로필렌 및 에틸렌 모노머성 단위(예를 들면, 3 wt% 내지 20 wt%의 에틸렌 및 나머지 프로필렌)의 경질 블록을 나타낸다. 핫 멜트 접착제 조성물에서, EP 블록은 저온 가요성을 제공하고 PE 블록은 고온 내성을 제공하는 것으로 여겨진다. 따라서, 이들 2상은 양립가능할 수 있고 핫 멜트 접착제에서 요구되는 개선된 혼합, 강력한 가공성, 및 양호한 기계적 특성을 전달한다. 게다가, PE 블록 및 EP 블록의 결정화는 개별적으로 조정되어 많은 상이한 시장 분절에 대한 광범위한 개방 시간 및 세트 시간 요건을 만족시킬 수 있다. EP-PE 디블록은 HMA 조성물에서 단독으로 사용될 수 있고 또는 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머와 조합될 수 있다. 예를 들면, EP-PE 디블록은 에틸렌계 폴리머와 함께 사용될 수 있고 프로필렌계 폴리머는 HMA 조성물에서 제외될 수 있고; EP-PE 디블록은 에틸렌과 프로필렌계 폴리머의 블렌드와 함께 사용될 수 있고; 또는 EP-PE 디블록은 프로필렌계 폴리머와 함께 사용될 수 있고 에틸렌계 폴리머는 HMA 조성물에서 제외될 수 있다.

[0044] 블록 복합체 상용화제의 일 예시적인 설계에서, 50/50(연질/경질) 블록 비를 갖는 블록 코폴리머가 포함되고, 경질 블록은 6 wt%의 에틸렌을 갖는 프로필렌 에틸렌이고, 연질 블록은 65 wt%의 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이다. 제2 예시적인 설계에서, 블록 코폴리머는 50/50(연질/경질) 블록 비를 가지며, 상기 경질 블록은 14 wt%의 에틸렌을 갖는 프로필렌 에틸렌이고 및 연질 블록은 75 wt%의 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이고. 제3 예시적인 설계에서, 블록 코폴리머는 85/15(연질/경질) 블록 비를 가지며, 상기 경질 블록은 0 wt% 에틸렌을 갖는 프로필렌 에틸렌이고 및 연질 블록은 65 wt% 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이다. 블록 복합체 상용화제의 제4 예시적인 설계에서, 50/50(연질/경질) 블록 비를 갖는 코폴리머가 포함되고, 상기 경질 블록은 8 wt%의 에틸렌을 갖는 iPP이고 및 연질 블록은 84 wt%의 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이고. 블록 복합체 상용화제의 제5 예시적인 설계에서, 50/50(연질/경질) 블록 비를 갖는 블록 코폴리머가 포함되고, 상기 경질 블록은 6%의 에틸렌을 갖는 iPP이고 및 연질 블록은 80 wt%의 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이다. 블록 복합체 상용화제의 제6 예시적인 설계에서, 50/50(연질/경질) 블록 비를 갖는 블록 코폴리머가 포함되고, 상기 경질 블록은 4%의 에

틸렌을 갖는 iPP이고 그리고 연질 블록은 75 wt%의 에틸렌을 갖는 에틸렌 프로필렌이다.

[0045] 블록 복합체 상용화제의 중량 평균 분자량(M_w)은 적어도 15,000, 적어도 20,000, 및/또는 적어도 25,000 그램/몰(g/mol)일 수 있다. 블록 복합체 상용화제의 최대 M_w 는 60,000 그램/몰(g/mol)을 초과하지 않을 수 있고/있거나, 45,000 g/mol을 초과하지 않을 수 있고/있거나, 30,000 g/mol을 초과하지 않을 수 있다. 블록 복합체 상용화제의 분자량 분포 또는 다분산도 또는 M_w/M_n 는 5 미만, 1 내지 5, 및/또는 1.5 내지 4일 수 있다. 중량 평균 분자량(M_w) 및 수 평균 분자량(M_n)은 폴리머 분야에서 잘 알려져 있고 공지된 방법에 의해 결정될 수 있다.

[0046] 블록 복합체 상용화제의 용융 지수(I_2)는 5 g/10 min 내지 3,000 g/10 min일 수 있다. 예를 들면, 용융 지수는 적어도 300 g/10 min, 적어도 400 g/10 min, 또는 적어도 500 g/10 min일 수 있다. 최대 용융 지수는 2,000 g/10 min를 초과하지 않을 수 있다. 용융 지수는 ASTM D1238(조건 E)(190/2.16 kg)에 의해 측정된다. 블록 복합체 상용화제는 50,000 센티포아즈(cP) 미만의 브룩필드 점도(브룩필드 점도계를 사용하여 측정된 바와 같이 350/177°C에서)를 가질 수 있다. 예를 들면, 브룩필드 점도는 5,000 cP 초과 및 30,000 cP 미만(예를 들면, 10,000 cP 내지 25,000 cP)일 수 있다.

[0047] 블록 복합체 상용화제의 밀도는 0.850 내지 0.900 g/cc일 수 있다. 예시적인 구현예에서, 블록 복합체 상용화제의 밀도는 0.860 내지 0.895, 0.865 내지 0.895, 및/또는 0.865 내지 0.890 g/cc이다. 밀도는 ASTM D792-00, 방법 13에 따라 결정된다.

[0048] 블록 복합체 상용화제는 80 초과, 85 초과, 및/또는 90 초과의 T_m 및 60 내지 100 미만의 T_c 를 가질 수 있다.

[0049] 블록 복합체 상용화제는 종래의, 랜덤 코폴리머, 및 폴리머의 물리적 블렌드와 차별화될 수 있다. 블록 복합체 상용화제는 특징 예컨대 미세구조 지수, 더 나은 인장 강도, 개선된 균열 강도, 미세 형태학, 개선된 광학, 및/또는 더 낮은 온도에서의 더 큰 충격 강도에 의해 랜덤 코폴리머로부터 그리고 물리적 블렌드로부터 차별화될 수 있다. 예를 들면, 블록 복합체 상용화제는 선형 방식으로 연결된 상이한 영역 또는 분절("블록"으로 칭함)을 갖는 블록 코폴리머를 포함한다. 블록은, 예를 들면, 결정도의 유형, 예컨대, 폴리에틸렌(PE) 대 폴리프로필렌(PP)이 상이하다. 블록 코폴리머는 선형 또는 분지형일 수 있다. 연속 공정으로 생산될 때, 블록 복합체는 1.7 내지 15(예를 들면, 1.8 내지 10, 1.8 내지 5, 및/또는 1.8 내지 3.5)의 PDI를 가질 수 있다. 배치 또는 세미-배치식 공정으로 생산될 때, 블록 복합체는 1.0 내지 2.9(예를 들면, 1.3 내지 2.5, 1.4 내지 2.0, 및/또는 1.4 내지 1.8)의 PDI를 가질 수 있다. 예시적인 블록 복합체는, 예를 들면, 이 복합체의 제조 공정 및 그것을 분석하는 방법에 대해 본 명세서에서 참고로 편입된 미국 특허 출원 번호 2014/0174509에 기재되어 있다.

[0050] 일부 구현예에서, 블록 복합체 상용화제는 1 초과 및 20 이하(예를 들면, 1.5 내지 19.5 및/또는 1.75 내지 19.5)의 미세구조 지수를 가질 수 있다. 미세구조 지수는 블록 코폴리머를 랜덤 코폴리머로부터 구별하기 위해 용매 구배 상호작용 크로마토그래피(SGIC) 분리를 사용하는 추정치이다. 특히, 미세구조 지수 추정치는 랜덤 코폴리머 및 블록 코폴리머가 본질적으로 동일한 화학 조성을 갖는 2개의 분획, 즉, 더 높은 랜덤 코폴리머 함량 분획과 더 높은 블록 코폴리머 함량 분획 사이의 구별에 좌우된다. 초기 용출 분획(즉, 제1 분획)은 랜덤 코폴리머와 상관관계가 있고 말기 용출 구성요소(즉, 제2 분획)는 블록 코폴리머와 상관관계가 있다. 미세구조 지수의 계산은 아래에서 논의된다.

[0051] 일부 구현예에서, 블록 복합체 상용화제는 아래에서 정의된 바와 같이 1 초과 1.0 미만인 블록 복합체 지수(BCI)를 가질 수 있다. 예를 들면, BCI는 0.4 내지 0.7, 0.5 내지 0.7, 및/또는 0.6 내지 0.9. 일부 구현예에서, BCI는 0.3 내지 0.9, 0.3 내지 0.8, 및/또는 0.3 내지 0.7, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.5, 0.3 내지 0.4, 0.4 내지 0.99, 0.5 내지 0.99, 및/또는 0.6 내지 0.99일 수 있다. BCI는, 불용성 분획이, 폴리머가 iPP 호모 폴리머와 EP 코폴리머의 단순한 블렌드였다면 존재하지 않는 주목할 만한 양의 에틸렌을 함유한다는 것을 보여주는 것을 기반으로 한다.

[0052] 일부 구현예에서, 블록 복합체 상용화제는 아래에서 정의된 바와 같이 0 초과 1.0 미만인 변형된 블록 복합체 지수(MBCI)를 가질 수 있다. 예를 들면, MBCI는 0.3 내지 0.9, 0.4 내지 0.8, 0.5 내지 0.7, 및/또는 0.6 내지 0.7일 수 있다.

[0053] 블록 복합체 폴리머는 부가 중합 조건 하에서 부가 중합성 모노머 또는 모노머의 혼합물을 적어도 1종의 부가 중합 촉매, 1종 이상의 공촉매(예를 들면, 2종의 촉매), 및 사슬 셔틀링제(chain shuttling agent: CSA)를 포함하는 조성물과 접촉시키는 것을 포함한 공정으로 제조될 수 있다. 상기 공정은 정상 상태 중합 조건 하에서 작동하는 2 이상의 반응기에서 또는 플러그 유동 중합 조건 하에서 작동하는 반응기의 2 이상의 구역에서 차별화된 공정 조건 하에서 성장한 폴리머 사슬의 적어도 일부의 형성을 특징으로 한다. 용어, "사슬 셔틀링제"는

중합 조건 하에서 적어도 2개의 활성 촉매 부위 사이에 폴리메릴 교환을 유발할 수 있는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 지칭한다. 즉, 폴리머 단편의 이동은 하나 이상의 활성 촉매 부위의 모든 시작 및 끝에서 발생한다. 셔틀링제와 대조적으로, "사슬 이동제"(chain transfer agent)는 촉매로부터 이동제로 성장한 폴리머의 1회용 이동에 대한 폴리머 사슬 성장 및 양의 종료를 유발한다. 바람직한 구현예에서, 블록 복합체는 블록 길이의 대부분의 정황적 분포를 보유하는 블록 폴리머의 분획을 포함한다.

[0054] 블록 복합체 상용화제의 생산에 유용한 적합한 공정은, 예를 들어, 2008년 10월 30일 공개된, 미국 특허 출원 공개 번호 2008/0269412(이것은 참고로 본 명세서에 편입되어 있음)에서 발견될 수 있다. 특히, 중합은 바람직하게는 연속적 중합, 바람직하게는 연속적, 용액 중합으로서 수행되고, 여기에서 촉매 성분, 모노머, 및 임의로 용매, 아쥬반트, 포착제, 및 중합 조제는 이로부터 연속적으로 제거된 하나 이상의 반응기 또는 구역 및 폴리머 생성물에 연속적으로 공급된다. 본 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "연속적" 및 "연속적으로"의 범위 내는 작은 규칙적 또는 불규칙적 간격에서 반응물의 간헐적 부가 및 생성물의 제거인 공정이어서, 이로써, 경시적으로, 전체 공정은 실질적으로 연속적이다. 또한, 사슬 셔틀링제(들)는 제1 반응기 또는 구역에서 포함하는 중합 동안 임의의 지점에서, 제1 반응기의 출구 또는 출구의 약간 이전에서, 또는 제1 반응기 또는 구역과 제2 또는 임의의 후속 반응기 또는 구역 사이에서 부가될 수 있다. 모노머, 온도, 압력에서 차이, 또는 연속적으로 연결된 반응기 또는 구역의 적어도 둘 사이의 중합 조건에서 다른 차이 때문에, 동일한 분자 내에서 상이한 조성물의 폴리머 세그먼트 예컨대 코모노머 함량, 결정도, 밀도, 입체규칙성, 위치-규칙성, 또는 다른 화학적 또는 물리적 차이는 상이한 반응기 또는 구역에서 형성된다. 각 세그먼트 또는 블록의 크기는 연속적 폴리머 반응 조건에 의해 결정되고, 바람직하게는 폴리머 크기의 대부분의 정황적 분포이다.

[0055] 블록 복합체로부터 사용하기 위한 예시적 촉매 및 촉매 전구체는 예컨대, 예를 들면, 국제 공개 번호 WO 2005/090426에 개시된 금속 착물을 포함한다. 다른 예시적 촉매는 미국 특허 공개 번호 2006/0199930, 2007/0167578, 및 2008/0311812; 미국 특허 번호 7,355,089; 및 국제 공개 번호 WO 2009/012215에 또한 개시된다.

에틸렌계 폴리머

[0057] 에틸렌계 폴리머는 HMA 조성물 중 선택적인 폴리머 성분의 전체 또는 부분을 형성한다. 존재한다면, 에틸렌계 폴리머는 핫 멜트 접착제 조성물에서 핫 멜트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 8 wt% 내지 97 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 상기 조성물이 접착부여제, 왁스, 및/또는 오일에 대해 50 wt% 초과의 조합된 총 중량을 포함할 때, 에틸렌계 폴리머의 양은 8 wt% 내지 97 wt% 범위의 하부 말단 상에 있다. 에틸렌계 폴리머는 에틸렌계 폴리머의 총 중량을 기준으로 예를 들면, 적어도 50 wt%의 에틸렌 함량을 가질 수 있다. 예시적인 구현예에서, 에틸렌계 폴리머는 조성물 중 프로필렌계 폴리머와 블렌딩될 수 있고, 다른 구현예에서 프로필렌계 폴리머는 제외될 수 있다.

[0058] 예시적인 에틸렌계 폴리머는 디엔을 임의로 함유할 수 있는 적어도 1종의 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머를 포함한다. 이러한 인터폴리머는 적어도 2종의 상이한 모노머로부터 중합된 폴리머를 포함한다. 이는, 예를 들면, 코폴리머, 터폴리머 및 테트라폴리머를 포함할 수 있다. 예시적인 인터폴리머는 에틸렌을 적어도 1종의 코모노머, 예컨대 3 내지 20개의 탄소 원자(C_3-C_{20}), 4 내지 20개의 탄소 원자(C_4-C_{20}), 4 내지 12개의 탄소 원자(C_4-C_{12}), 4 내지 10개의 탄소 원자(C_4-C_{10}), 및/또는 4 내지 8개의 탄소 원자(C_4-C_8)의 알파-올레핀(α -올레핀)과 중합시킴으로써 제조된다. 알파-올레핀은 비제한적으로, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 및 1-옥тен을 포함한다. 본 구현예에서, 알파-올레핀 예컨대 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 및/또는 1-옥텐이 사용된다. 알파-올레핀은 C_4-C_8 알파-올레핀일 수 있다.

[0059] 예시적인 인터폴리머는 에틸렌/프로필렌(EP), 에틸렌/부텐(EB) 코폴리머, 에틸렌/헥센(EH), 에틸렌/옥тен(EO) 코폴리머, 에틸렌/알파-올레핀/디엔 개질된(EAODM) 인터폴리머, 예컨대, 에틸렌/프로필렌/디엔 개질된(EPDM) 인터폴리머, 및 에틸렌/프로필렌/옥тен 터폴리머를 포함한다. 예시적인 구현예에서, EP, EB, EH, 및 EO 코폴리머 중 1종 이상이 핫멜트 접착제 조성물에 사용된다.

[0060] 예시적인 디엔 모노머는 공액 및 비공액 디엔을 포함한다. 비공액 디올레핀은 C_5-C_{15} 직쇄, 분지쇄, 또는 사이클릭 탄화수소 디엔일 수 있다. 예시적인 비공액 디엔은 직쇄 비환식 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔 및 1,5-헵타디엔; 분지쇄 비환식 디엔, 예컨대 5-메틸-1,4-헥사디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔, 3,7 디메틸-1,7-옥타디엔, 5,7-디메틸-1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 및 디하이드로마이르센의 혼합된 이성질체; 단일 고리 지환족 디엔, 예컨대 1,4-사이클로헥사디엔, 1,5-

사이클로옥타디엔 및 1,5-사이클로도데카디엔; 다중-고리 지환족 융합된 및 가교된 고리 디엔, 예컨대 테트라하이드로인덴, 메틸 테트라하이드로인덴; 알케닐, 알킬리덴, 사이클로알케닐 및 사이클로알킬리덴 노르보르넨, 예컨대 5-메틸렌-2-노르보르넨(MNB), 5-에틸리덴-2-노르보르넨(ENB), 5-비닐-2-노르보르넨, 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-이소프로필렌2노르보르넨, 5-(4-사이클로펜테닐)-2-노르보르넨 및 5-사이클로헥실리덴-2-노르보르넨이다. 예시적인 비공액 디엔은 ENB, 1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔을 포함한다. 적합한 공액 디엔은 1,3-펜타디엔, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-사이클로펜타디엔을 포함한다.

[0061] 사용된 에틸렌계 폴리머는 장쇄 분지화(LCB)를 통상적으로 유도하는 임의의 디엔 모노머를 실질적으로 함유하지 않을 수 있거나, 또는 에틸렌계 폴리머는 이와 같은 디엔 모노머를 포함할 수 있다(비용이 허용되는 경우, 바람직한 인터폴리머 특성, 예컨대 가공성, 인장 강도 및 연신율은 허용되지 않는 수준으로 저하되지 않음). 예시적인 디엔 모노머는, 비제한적으로, 디사이클로펜타디엔, NBD, 메틸 노르보르나디엔, 비닐-노르보르넨, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 및 1,9-데카디엔을 포함한다. 부가되는 경우, 이러한 모노머는 인터폴리머 중량 기준으로 0 초과 내지 3 wt%, 및/또는 0 초과 내지 2 wt%의 범위 내의 양으로 부가될 수 있다.

[0062] 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 분지형 및/또는 비분지형 인터폴리머일 수 있다. 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머에서의 분지화의 존재 또는 부재, 및 분지화가 존재하는 경우 분지화의 양은 넓게 변화될 수 있고, 이는 원하는 가공 조건 및 원하는 폴리머 특성에 좌우될 수 있다. 인터폴리머에서의 예시적인 유형의 장쇄 분지화(LCB)는 T-형 분지화(T-type branching) 및 H-형 분지화를 포함한다.

[0063] T-형 분지화는 적절한 반응기 조건으로 기하 구속형 촉매 하에 에틸렌 또는 다른 알파-올레핀과 사슬 말단 불포화된 매크로모노머를 공중합하여 수득될 수 있다. T-형 LCB 폴리머는 측정가능한 겔없이 그러나 매우 높은 수준의 T-형 LCB를 갖는 기하 구속형 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 성장하는 폴리머 사슬에 혼입된 매크로모노머가 단 하나의 반응성 불포화 부위를 가지기 때문에, 생성된 폴리머는 폴리머 골격에 따라 상이한 간격으로 변화하는 길이의 측쇄를 함유할 수 있다. 극도로 높은 수준의 LCB가 바람직한 경우, H-형 분지화가 바람직한 방법인데, 이는 T-형 분지화가 LCB의 정도에 대해 실제 상한치(practical upper limit)를 가지기 때문이다. T-형 분지화의 수준이 증가함에 따라, 제조가 경제적으로 실행할 수 없게 되는 지점에 도달될 때까지 제조 공정의 효율 또는 처리량은 유의미하게 감소한다.

[0064] H-형 분지화는 에틸렌 또는 다른 알파-올레핀과 중합 공정에서의 비메탈로센 유형의 촉매와 반응성인 2개의 이중 결합을 갖는 디엔과 공중합시킴으로써 수득될 수 있다. 명칭이 의미하는 바와 같이, 디엔은 디엔 가교(diene bridge)를 통해 하나의 폴리머 분자를 다른 폴리머 분자에 부착하고; 생성된 폴리머 분자는 장쇄 분지보다 더 많은 가교결합으로서 기재될 수 있는 H와 유사하다. H-형 분지화는 매우 높은 수준의 분지화가 바람직한 경우에 사용될 수 있다. 매우 많은 디엔이 사용되는 경우, 폴리머 분자는 매우 많은 분지화 또는 가교결합을 형성하여, 폴리머 분자가 반응 용매(용액 공정)에서 더 이상 가용성이 아니게 되고, 결과적으로 용액으로부터 석출되어 폴리머 내에 겔 입자의 형성을 야기한다. 추가로, H-형 분지화제의 사용은 메탈로센 촉매를 불활성화시키고, 촉매 효율을 감소시킨다. 따라서, H-형 분지화제가 사용되는 경우, 사용되는 촉매는 전형적으로 메탈로센 촉매가 아니다. 미국특허 제6,372,847호에서의 H-형 분지형 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 촉매는 바나듐 유형 촉매이다.

[0065] 일 구현예에서, 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머는 균질하게 분지화된 선형 또는 균질하게 분지화된 실질적으로 선형 에틸렌/알파-올레핀 인터폴리머이다. 용어 "균질한" 및 "균질하게 분지화된"은 에틸렌/알파-올레핀 폴리머(또는 인터폴리머)와 관련하여 사용되며, 이에서 코모노머(들)는 주어진 폴리머 분자 내에 무작위적으로 분포되고, 실질적으로 모든 폴리머 분자는 동일한 에틸렌-대-코모노머(들) 비를 가진다. 균질하게 분지화된 에틸렌 인터폴리머는 선형 에틸렌 인터폴리머, 및 실질적인 선형 에틸렌 인터폴리머를 포함한다. 균질한 폴리머를 제조하기 위한 예시적인 방법은 예를 들면, 미국특허 제5,206,075호 및 제5,241,031호, 및 국제공개 제WO 93/03093호에 개시되어 있다.

[0066] 에틸렌계 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)는 적어도 5,000, 적어도 10,000, 및/또는 적어도 15,000 그램/몰(g/mol)일 수 있다. 에틸렌계 폴리머의 최대 M_w 는 60,000 그램/몰(g/mol)을 초과하지 않을 수 있고/있거나, 45,000 g/mol을 초과하지 않을 수 있고/있거나 30,000 g/mol을 초과하지 않을 수 있다. 분이들 폴리머의 자량 분포 또는 다분산도 또는 M_w/M_n 는 5 미만, 1 내지 5, 및/또는 1.5 내지 4일 수 있다. 중량 평균 분자량(M_w) 및 수 평균 분자량(M_n)은 폴리머 분야에서 잘 알려져 있고 공지된 방법에 의해 결정될 수 있다.

[0067] 에틸렌계 폴리머의 용융 지수(I_2)는 5 그램/10 분(g/10 min) 내지 3,000 g/10 min이다. 예를 들면, 용융 지수는 적어도 500 g/10 min일 수 있다. 최대 용융 지수는 2,000 g/10 min를 초과하지 않을 수 있다. 용융 지수는

ASTM D1238(조건 E)(190/2.16 kg)에 의해 측정된다. 에틸렌계 폴리머는 50,000 센티포아즈(cP) 미만의 브룩필드 점도(브룩필드 점도계를 사용하여 측정된 바와 같이 350/177°C에서)를 가질 수 있다. 예로부터, 브룩필드 점도는 20,000 cP 초과 및 50,000 cP 미만(예를 들면, 20,000 cP 내지 50,000 cP)일 수 있다.

[0068] 에틸렌계 폴리머의 밀도는 0.850 내지 0.900 g/cc일 수 있다. 예시적인 구현예에서, 에틸렌계 폴리머의 밀도는 0.860 내지 0.895, 0.860 내지 0.885, 및/또는 0.865 및 0.890. g/cc이다. 밀도는 ASTM D792-00, 방법 13에 따라 결정된다.

[0069] 에틸렌계 폴리머의 용융 온도는 20 내지 130일 수 있다. 에틸렌계 폴리머의 융합 열은 미국 특허 번호 7,199,203에서 기재된 바와 같이 시차주사열량계(DSC)에 의해 측정된 바와 같이 5 내지 200 J/g일 수 있다.

[0070] 예시적인 에틸렌계 폴리머는 Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 ENGAGETM, AFFINITYTM, 및 NORDELTM 폴리머; ExxonMobil Chemical Company로부터 입수 가능한 VISTALONTM 및 EXACTTM; 및 Mitsui Chemical로부터 입수 가능한 TAFMERTM 폴리머를 포함한다.

프로필렌계 폴리머

[0071] 프로필렌계 폴리머는 HMA 조성물 중 선택적인 폴리머 성분의 전체 또는 부분을 형성한다. 존재한다면, 프로필렌계 폴리머는 핫 밸트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로, 핫 밸트 접착제 조성물에서 8 wt% 내지 97 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 상기 조성물이 접착부여제, 왁스, 및/또는 오일에 대해 50 wt% 초과의 조합된 총 중량을 포함하고 에틸렌계 폴리머의 양을 포함할 때, 프로필렌계 폴리머의 양은 8 wt% 내지 97 wt% 범위의 하부 말단에 있다. 프로필렌계 폴리머는 프로필렌계 폴리머의 총 중량을 기준으로 예를 들면, 20 wt% 미만(예를 들면, 10 wt% 미만)의 에틸렌 함량을 가질 수 있다. 예시적인 구현예에서, 프로필렌계 폴리머는 조성물 중 에틸렌계 폴리머와 블렌딩될 수 있다.

[0072] 예시적인 프로필렌계 폴리머는 프로필렌 호모폴리머, 프로필렌 인터폴리머, 프로필렌계 엘라스토머, 뿐만 아니라 약 1 내지 약 20 중량 퍼센트 에틸렌 또는 4 내지 20개의 탄소 원자의 알파-올레핀 코모노머(예를 들면, C₂ 및 C₄-C₁₀ 알파-올레핀)를 함유할 수 있는 폴리프로필렌의 반응기 코폴리머(RCPP)를 포함한다. 프로필렌계 폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머, 또는 프로필렌계 삼원중합체일 수 있다. 프로필렌과 중합할 수 있는 예시적인 모노머는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1 도데센, 뿐만 아니라 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 비닐사이클로헥산, 및 스티렌을 포함한다. 예시적인 코모노머는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 1-옥тен을 포함한다.

[0073] 예시적인 프로필렌계 폴리머는 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센, 프로필렌/4-메틸-1-펜텐, 프로필렌/1-옥тен, 프로필렌/에틸렌/1-부텐, 프로필렌/에틸렌/ENB, 프로필렌/에틸렌/1-헥센, 프로필렌/에틸렌/1-옥тен, 프로필렌/스티렌, 및 프로필렌/에틸렌/스티렌을 포함한다.

[0074] 예시적인 디엔 및 트리엔 코모노머는 7-메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 5,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7,11-트리메틸-1,6,10-옥타트리엔; 6-메틸-1,5헵타디엔; 1,3-부타디엔; 1,6-헵타디엔; 1,7-옥타디엔; 1,8-노나디엔; 1,9-데카디엔; 1,10-운데카디엔; 노르보르넨; 테트라사이클로도데센; 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적인 구현예는 부타디엔, 헥사디엔, 및/또는 옥타디엔을 포함한다. 그 예는 1,4-헥사디엔; 1,9-데카디엔; 4-메틸-1,4-헥사디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 디사이클로펜타디엔; 및 5-에틸리덴-2-노르보르넨(ENB)을 포함한다.

[0075] 다른 불포화된 코모노머는, 예를 들면, 하기를 포함한다: 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔, 및 디사이클로펜타디엔; 스티렌, o-, m- 및 p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐바이페닐, 비닐나프탈렌을 포함하는 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물; 및 할로겐-치환된 C₈₋₄₀ 비닐 방향족 화합물 예컨대 클로로스티렌 및 플루오로스티렌.

[0076] 예시적인 프로필렌계 폴리머는, 예를 들면, 단일 부위 촉매(메탈로센 또는 구속된 기하학) 또는 지글러 나타 촉매를 사용하여 당해 기술 내의 수단에 의해 형성된다. 예시적인 폴리프로필렌 폴리머는 KS 4005 폴리프로필렌 코폴리머(앞서 Solvay로부터 입수 가능); KS 300 폴리프로필렌 삼원중합체(앞서 Solvay로부터 입수 가능); L-ModuTM 폴리머 (Idemitsu로부터 입수 가능); 및 VERSIFYTM 폴리머 (The Dow Chemical Company로부터 입수 가능)를 포함한다. 프로필렌 및 코모노머, 예컨대 에틸렌 또는 알파-올레핀 모노머는, 예를 들면, 하기에 의해 개시

된 바와 같이 당해 기술 내에의 조건 하에서 중합될 수 있다: Galli 등, *Angew. Macromol. Chem.*, Vol. 120, 73 (1984), 또는 E. P. Moore 등(*Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, New York, 1996, 특히 페이지 11-98).

[0078] 본 명세서에서 사용된 프로필렌계 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 적어도 5,000, 적어도 10,000, 적어도 15,000, 적어도 20,000, 적어도 30,000, 및/또는 적어도 40,000 그램/몰(g/mol)일 수 있다. 프로필렌계 폴리머의 최대 M_w 는 60,000 그램/몰(g/mol) 이하, 45,000 g/mol 이하, 및/또는 40,000 g/mol 이하일 수 있다. 프로필렌계 폴리머의 분자량 분포 또는 다분산도 또는 M_w/M_n 는 좁은 그리고 5 미만, 1 내지 5, 및/또는 1.5 내지 4일 수 있다. 중량 평균 분자량(M_w) 및 수 평균 분자량(M_n)은 폴리머 분야에서 잘 알려져 있고 공지된 방법에 의해 결정될 수 있다. 좁은 MWD를 갖는 프로필렌계 폴리머는 유익하게는, 단일-부위 촉매작용을 사용하는 반응기 등급(비스크레이킹되지 않음)를 비스브레이킹 또는 제조하여, 또는 이를 두 모두의 방법에 의해 제공될 수 있다.

[0079] 프로필렌계 폴리머는 5 내지 25,000 g/10 min, 50 내지 15,000 g/10 min 범위, 200 내지 10,000 g/10 min 범위, 200 내지 5,000 g/10 min 범위, 및/또는 200 내지 3,000 g/10 min 범위의 용융 지수(I_2)를 가질 수 있다. 용융 지수는 ASTM D1238(조건 E)(190/2.16 kg)에 의해 측정된다. 프로필렌계 폴리머는 브룩필드 점도계를 사용하여 특정된 바와 같이 350/177°C에서 50,000 센티푸아즈(cP) 미만(예를 들면, 15,000 cP 미만 및/또는 10,000 cP 미만)의 브룩필드 점도를 가질 수 있다. 예를 들면, 프로필렌계 코폴리머는 800 cP 내지 19,000 cP, 1,000 cP 내지 15,000 cP, 1,000 cP 내지 12,000 cP, 1,000 cP 내지 10,000 cP, 1,000 내지 5,000 cP, 1,000 내지 3,000 cP, 1,000 내지 2,000 cP, 및/또는 5,000 cP 내지 10,000 cP의 브룩필드 점도를 갖는다.

[0080] 프로필렌계 폴리머는 0.900 g/cc 이하의 밀도를 가질 수 있다. 예를 들면, 프로필렌계 코폴리머의 밀도는 0.850 g/cc 내지 0.900 g/cc, 0.860 g/cc 내지 0.895 g/cc, 0.870 g/cc 내지 0.890 g/cc, 0.880 g/cc 내지 0.890 g/cc, 0.850 g/cc 내지 0.880 g/cc, 0.850 g/cc 내지 0.870 g/cc, 및/또는 0.860 g/cc 내지 0.870 g/cc이다. 예시적인 구현예에서, 프로필렌계 폴리머의 밀도는 0.870 g/cc 내지 0.900 g/cc이다. 밀도는 ASTM D792-00, 방법 13에 따라 결정된다.

[0081] 프로필렌계 폴리머는 미국 특허 번호 7,199,203에서 기재된 바와 같이 시차주사열량계(DSC)에 의해 측정된 바와 같이 전형적으로 150 미만의 용융 온도(T_m) 및 전형적으로 70 주울/그램(J/g) 미만의 융합열(H_f)을 가질 수 있다.

[0082] 프로필렌계 폴리머는 증가된 핵생성 및 결정화 속도를 제공하기 위해 반응기-등급, 비스브레이킹(visbraking), 분지형 또는 커플링될 수 있다. 용어 "커플링된"은 유동학-변성되는 프로필렌계 폴리머를 지칭하기 위해 본원에서 사용되어, 이로써 이들이 압출 동안(예를 들어, 환상 다이 직전에 압출기에서) 유동하기 위해 용융된 폴리머의 내성에서 변화를 나타낸다. "비스브레이킹된"은 사슬-절단의 방향인 반면에, "커플링된"은 가교결합 또는 네트워킹의 방향이다. 커플링의 예로서, 커플링제(예를 들어, 아자이드 화합물)는 상대적으로 높은 용융 유동 속도 폴리프로필렌 폴리머에 부가되어, 이로써 압출 이후, 수득한 폴리프로필렌 폴리머 조성물은 초기 용융 유동 속도 보다 실질적으로 더 낮은 용융 유동 속도를 달성한다.

[0083] 프로필렌계 폴리머는 폴리머는 실질적으로 이소택틱 프로필렌 시퀀스를 갖는 것을 특징으로 하는 프로필렌/알파-올레핀 인터폴리머(예를 들면, 프로필렌/알파-올레핀 코폴리머)를 포함할 수 있다. "실질적으로 아이소택틱 프로필렌 시퀀스"는 시퀀스가 0.85 초과; 대안적으로 0.90 초과; 또 다른 대안으로 0.92 초과; 또 다른 대안으로 0.93 초과의 ^{13}C NMR로 측정되는 아이소택틱 트라이어드를 가지는 것을 의미한다. 아이소택틱 트라이어드는 본 기술분야에 공지되어 있고, 이는 예를 들면 미국특허 제5,504,172호 및 국제공개 제WO 2000/001745호에 기재되어 있고, 이는 ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해 결정되는 코폴리머 분자 사슬에서의 트라이어드 단위와 관련된 아이소택틱 시퀀스(isotactic sequence)를 지칭한다.

[0084] 임의로, 에틸렌/알파 올레핀 또는 프로필렌/알파 올레핀 또는 둘 모두는 작용화될 수 있다. 폴리머를 작용화하는 하나의 방법은 작용성 모노머를 상기 폴리머 상에 그라프팅하는 것이다. 예로써, MAH-g-에틸렌/알파 올레핀 코폴리머 또는 인터폴리머 또는 MAH-g-프로필렌/알파 올레핀 코폴리머 또는 인터폴리머 또는 둘 모두는 HMA 조성물에서 사용될 수 있다. 그라프팅된 에틸렌/알파 올레핀은 상기에서 기재된 바와 같은 에틸렌/알파 올레핀 중 임의의 것일 수 있다. 마찬가지로, 그라프팅된 프로필렌/알파 올레핀은 상기에서 기재된 바와 같은 프로필렌/알파 올레핀 중 임의의 것일 수 있다. 폴리머 사슬 상에 그라프팅된 말레산 무수물 성분의 양은 적정 분석, FTIR 분석, 또는 임의의 다른 적절한 방법에 의해 결정된 바와 같이, (올레핀 인터폴리머의 중량을 기준으로) 0.05 중량 퍼센트 초과 내지 2.0 중량 퍼센트일 수 있다. 예를 들면, 이러한 양은 0.25 중량 퍼센트 초과 내지 2.0

중량 퍼센트이고, 그리고 또 추가의 구현예에서, 이러한 양은 0.3 중량 퍼센트 초과 내지 2.0 중량 퍼센트이다. 예시적인 구현예에서, 0.5 중량 퍼센트 내지 2.0 중량 퍼센트의 말레산 무수물이 그라프팅된다.

[0085] MAH-g-에틸렌/알파 올레핀 또는 MAH-g-프로필렌/알파 올레핀에 대한 그라프트 공정은 개시제를 분해하여 개시되어 다른 것 중에서 아조-함유 화합물, 카복실 페옥시산 및 페옥시에스테르, 알킬 하이드로페옥사이드, 및 디알킬 및 디아실 페옥사이드를 포함하는 자유 라디칼을 형성할수 있다. 많은 이들 화합물 및 그것의 특성이 개시되었다(참조: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, 섹션 II, pp. 1 내지 76.). 개시제의 분해에 의해 형성된 종이 산소-계 자유 라디칼인 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 개시제는 카복실 페옥시에스테르, 페옥시케탈, 디알킬 페옥사이드, 및 디아실 페옥사이드로부터 선택될 수 있다. 폴리머의 구조를 변형시키기 위해 사용된 예시적인 개시제는 하기에서 열거된다: US 특허 번호 7,897,689(표 스패닝 Col. 48 라인 13 - Col. 49 라인 29에서, 이것은 참고로 편입되어 있음). 대안적으로, 그라프팅 공정은 열적 산화적 공정에 의해 생산된 자유 라디칼에 의해 개시될 수 있다.

[0086] 임의로, MAH-g-에틸렌/알파 올레핀 또는 MAH-g-프로필렌/알파 올레핀 또는 둘 모두는 라디칼 그라프트가능 종을 포함하는 다양한 그라프팅된 폴리올레핀으로 대체되거나 그것과 조합될 수 있다. 이들 종은 불포화된 분자를 포함하고, 이들 각각은 적어도 하나의 헤테로원자를 함유한다. 이들 종은, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 말레산 무수물, 디부틸 말레에이트, 디사이클로헥실 말레에이트, 디이소부틸 말레에이트, 디옥타데실 말레에이트, N-페닐말레이미드, 시트라콘산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 브로모말레산 무수물, 클로로말레산 무수물, 나드산 무수물, 메틸나드산 무수물, 알케닐석신산 무수물, 말레산, 푸마르산, 디에틸 푸마레이트, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 및 이들 화합물의 각각의 에스테르, 이미드, 염, 및 딜스-알더 부가물.

[0087] 예시적인 프로필렌계 폴리머는 VERSIFY™ 폴리머(The Dow Chemical Company), VISTAMAXX™ 폴리머(ExxonMobil Chemical Co.), LICOENE™ 폴리머(Clariant), EASTOFLEX™ 폴리머(Eastman Chemical Co.), REXTAC™ 폴리머(Hunstman), L-Modu 폴리머(Idemitsu), 및 VESTOPLAST™ 폴리머(Degussa)를 포함한다.

점착부여제

[0089] HMA 조성물은 점착부여제를 임의로 포함할 수 있다. 점착부여제의 양은 1 wt% 내지 70 wt%(예를 들면, 5 wt% 내지 60 wt%, 10 wt% 내지 50 wt%, 15 wt% 내지 40 wt% 등)이다. 예를 들면, HMA 조성물 중 점착부여제의 양은 HMA 조성물의 총 중량의 0 wt% 초과, 또는 1 wt%, 또는 5 wt%, 또는 10 wt%, 또는 15 wt%, 또는 20 wt%, 또는 25 wt%, 또는 30 wt% 내지 35 wt%, 또는 40 wt%, 또는 45 wt%, 또는 50 wt%, 또는 55 wt%, 또는 60 wt%, 또는 65 wt%, 또는 최대 70 wt%이다.

[0090] 점착제는 (ASTM E 28에 따라 측정된) 링 및 볼(Ring and Ball) 연화 온도 90, 또는 93, 또는 95, 또는 97, 또는 100, 또는 105, 또는 110 내지 120, 또는 130, 또는 140, 또는 150를 가질 수 있다. 점착제는 HMA 조성물의 특성, 예컨대, 점탄성 특성(예를 들면, tan 델타), 유동학적 특성(예를 들면, 점도), 점착성(예를 들면, 점착에 대한 능력), 압력 민감성, 및 습윤 특성을 변성시킬 수 있다. 일부 구현예에서, 점착제는 조성물의 점착성을 개선하기 위해 사용된다. 다른 구현예에서, 점착제는 조성물의 점도를 감소시키기 위해 사용된다. 특정 구현예에서, 점착제는 부착 표면을 침윤시키기 위해 및/또는 부착 표면의 접착을 개선하기 위해 사용된다.

[0091] 본원에 개시된 조성물에 적합한 점착제는 실온에서 고체, 반-고체, 또는 액체일 수 있다. 점착제의 비-제한 예는 하기를 포함한다: (1) 천연 및 변성된 로진(예를 들면, 겸 로진, 목재 로진, 톨유 로진, 증류된 로진, 수소화된 로진, 이량체화된 로진, 및 중합된 로진); (2) 천연 및 변성된 로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르(예를 들면, 옥은, 목재 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화된 로진의 글리세롤 에스테르, 중합된 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화된 로진의 펜타에리트리톨 에스테르, 및 로진의 페놀성-변성된 펜타에리트리톨 에스테르); (3) 천연화된 테르펜의 코폴리머 및 삼원중합체(예를 들면, 스티렌/테르펜 및 알파 메틸 스티렌/테르펜); (4) 폴리테르펜 수지 및 수소화된 폴리테르펜 수지; (5) 페놀성 변성된 테르펜 수지 및 이의 수소화된 유도체(예를 들면, 산성 매체 중에서의, 바이사이클릭 테르펜 및 페놀의 축합에서 비롯된 수지 생성물); (6) 지방족 또는 지환족 탄화수소 수지 및 이의 수소화된 유도체(예를 들면, 올레핀 및 디올레핀으로 주로 이루어진 모노머의 중합에서 비롯된 수지); (7) 방향족 탄화수소 수지 및 이의 수소화된 유도체; (8) 방향족 변성된 지방족 또는 지환족 탄화수소 수지 및 이의 수소화된 유도체; 및 이들의 조합.

[0092] 한 구현예에서, 점착제는 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 및 변성된 탄화수소 및 수소화된 벼전; 테르펜 및 변성된 테르펜 및 수소화된 벼전; 및 로진 및 로진 유도체 및 수소화된 벼전; 및 이들 점착제의 2종 이상의 혼

합물을 포함한다. 이들 점착 수지는 70 내지 150의 렁 및 볼 연화점을 갖고, 전형적으로, 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 바와 같이, 350(177°C)에서 2000 센티포아즈 이하의 점도를 가질 것이다. 이들은, 또 다른 통상적으로 사용된 용어인, 수소화, 또는 포화의 상이한 수준으로 또한 입수 가능하다. 유용한 예는, 각각 100, 115 °C 및 130의 연화점을 갖는 부분적으로 수소화된 지환족 석유 탄화수소 수지인, Eastman Chemical Co.(테네시주의 킹스포트에 소재)로부터의 EASTOTAC™ H-100, H-115 및 H-130을 포함한다. 이들이 E가 최소 수소화이고 W가 최대 수소화인 수소화의 상이한 수준을 나타낸 E 등급, R 등급, L 등급 및 W 등급으로 이용가능하다. E 등급은 15의 브롬가를 갖고, R 등급은 5의 브롬가를 갖고, L 등급은 3의 브롬가를 갖고, 그리고 W 등급은 1의 브롬가를 갖는다. Eastman Chemical Co.로부터의 EASTOTAC™ H-142R은 약 140의 연화점을 갖는다. 다른 유용한 점착부여용 수지는, Exxon Chemical Co(텍사스주의 휴스頓시에 소재)로부터 모두 입수 가능한, 부분적으로 수소화된 지방족 석유 탄화수소 수지인 ESCOREZ™ 5300, 5400, 및 5637, 및 부분적으로 수소화된 방향족 개질된 석유 탄화수소 수지인 ESCOREZ™ 5600; Goodyear Chemical Co(오하이오주의 애크런시제 소재)로부터 입수 가능한 지방족, 방향족 석유 탄화수소 수지인 WINGTACK™ Extra; Hercules, Inc.(엘라웨어 주의 월밍턴에 소재)로부터 입수 가능한 HERCOLITE™ 2100, 부분적으로 수소화된 지환족 석유 탄화수소 수지; Cray Valley로부터의 NORSOLENE™ 탄화수소 수지; 및 Arakawa Europe GmbH로부터 입수 가능한 ARKON™ 워터 화이트, 수소화된 탄화수소 수지를 포함한다.

[0093]

한 구현예에서, 점착제는 지방족 탄화수소 수지 예컨대 올레핀 및 디올레핀으로 이루어진 모노머의 중합에서 비롯된 수지(예를 들면, ExxonMobil Chemical Company(텍사스주의 휴스톤에 소재)로부터의 ESCOREZ™ 1310LC, ESCOREZ™ 2596 또는 Eastman Chemical Company(테네시주의 킹스포트에 소재)로부터의 PICCOTAC™ 1095, PICCOTAC™ 9095) 및 이의 수소화된 유도체; 지환족 석유 탄화수소 수지 및 이의 수소화된 유도체(예를 들면, ExxonMobil Chemical Company로부터의 ESCOREZ™ 5300 및 5400 시리즈; Eastman Chemical Company로부터의 EASTOTAC™ 수지)를 포함한다. 일부 구현예에서, 점착제는 수소화된 사이클릭 탄화수소 수지(예를 들면, Eastman Chemical Company로부터의 REGALREZ™ 및 REGALITE™ 수지)를 포함한다.

[0094]

한 구현예에서 점착제는 실란-그라프팅된 비정질 폴리알파-올레핀 또는 실란-그라프팅된 에틸렌/α-올레핀 다중-블록 코폴리머의 실란올기가 반응할 기가 없다.

[0095]

왁스 및/또는 오일

[0096]

HMA 조성물은 왁스 및 오일(즉, 왁스 및/또는 오일)의 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함한다. 왁스 및/또는 오일의 양은 1 wt% 내지 40 wt%(예를 들면, 1 wt% 내지 30 wt%, 3 wt% 내지 25 wt%, 5 wt% 내지 20 wt% 등)이다. 예를 들면, 왁스 및/또는 오일의 양은 HMA 조성물의 총 중량의 제로, 또는 1 wt%, 또는 5 wt%, 또는 10 wt%, 또는 15 wt%, 또는 20 wt%, 또는 25 wt%, 또는 30 wt% 초과, 또는 최대 40 wt%이다.

[0097]

왁스 및/또는 오일은 HMA 조성물의 용융 점도를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 오일은 가소제일 수 있다. 왁스의 비-제한 예는 파라핀 왁스, 미세결정성 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 부산물 폴리에틸렌 왁스, 피셔-트롭쉬 왁스, 산화된 피셔-트롭쉬 왁스 및 작용화된 왁스 예컨대 MAH 그라프팅된 왁스, 하이드록시 스테아르아마이드 왁스 및 지방 아마이드 왁스를 포함한다. 오일의 비-제한 예는 미네랄계 오일, 석유계 오일, 작용화된 오일 예컨대 글리세롤 트리하이드록시올레이트, 식물성 오일, 지방 오일, 당해 기술에 공지된 다른 가소성 오일, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 예시적 오일은 방향족 함량이 낮은 및 파라핀성 또는 나프텐성 특성인 탄화수소 오일이다.

[0098]

첨가제 및 충전제

[0099]

HMA 조성물은 (첨착제, 왁스, 및 오일과는 상이한 그리고 별도인) 1종 이상 첨가제 및/또는 충전제를 임의로 포함할 수 있다. 첨가제의 비제한 예는 하기를 포함한다: 가소제, 열 안정제, 광안정제(예를 들면, UV 광안정제 및 흡수제), 광학적 광택제, 대전방지제, 윤활제, 항산화제, 촉매, 유동학 조절제, 살생물제, 부식 저해제, 탈수기, 유기 용매, 착색제(예를 들면, 안료 및 염료), 표면활성제 블로킹방지제, 핵제, 난연제 및 이들의 조합. 충전제의 비제한 예는 발연 실리카, 침전된 실리카, 탈크, 탈산칼슘, 카본블랙, 알루미노실리케이트, 점토, 제올라이트, 세라믹, 마이카, 이산화티타늄, 및 이들의 조합을 포함한다. 첨가제 및/또는 충전제의 유형 및 양은

HMA 조성물의 제조, 보관, 사용, 및/또는 경제성을 최대화하기 위해 선택된다. 핵생성제의 비제한적인 예는 3:2,4-디-p-메틸-디벤질리텐 소르비톨을 포함한다.

[0100] 예를 들어, HMA 조성물은 항산화제를 포함할 수 있고, 여기에서 항산화제는 폴리머의 가공 동안 발생할 수 있는 산화를 최소화하기 위해 사용될 수 있는 화학적 화합물의 유형 또는 클래스를 지칭한다. 용어는 또한, 하이드로 카르빌을 포함하는, 항산화제의 화학적 유도체를 포함한다. 용어는 추가로, 적절하게 커플링제(변성제)와 조합된 경우 커플링제 또는 변성제 단독과 비교된 변성된 라만 스펙트럼을 나타내는 착물을 형성하기 위해 상호작용하는, 항산화제의 설명에서 이후에 기재된 바와 같이, 화학적 화합물을 포함한다. 항산화제의 양은 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 미만일 수 있다. 예를 들면, HMA 조성물은 0.1 wt%, 또는 0.2 wt%, 또는 0.3 wt% 내지 0.6 wt%, 또는 0.6 wt%, 또는 1 wt%의 항산화제를 함유할 수 있다. 적합한 항산화제는 고분자량 헌더드 폐놀 및 다작용성 폐놀 예컨대 황 및 아인산-함유 폐놀을 포함한다. 대표적인 헌더드 폐놀은 하기를 포함한다: 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-벤젠; 펜타에리트리틸 테트라카이스-3(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트; n-옥타데실-3(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스(2,6-tert-부틸-페놀); 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-o-크레졸); 2,6-디-tert부틸페놀; 6-(4-하이드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸-티오)-1,3,5 트리아진; 디-(n-옥틸티오)에틸 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-벤조에이트; 및 소르비톨 헥사[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-페닐)-프로피오네이트].

[0101] HMA 조성물은 결정화 핵제를 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 결정화 핵제는 3:2,4-디-p-메틸- 디벤질리텐 소르비톨이다. 다른 예시적인 결정화 핵제는 Hyperform® HPN-68L(이것은 디나트륨 시스-엔도-바이사이클로(2.2.1)헵坦-2-3-디카복실레이트 기반 핵생성제임) 및 Millad® NX® 8000(이것은 비스(4-프로필벤질리텐) 프로필 소르비톨 기반 정화 핵제임)을 포함한다.

HMA 조성물

핫 밸트 접착제(HMA) 조성물은 블록 복합체 상용화제를 적어도 포함한다. 블록 복합체 상용화제는 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 1 wt% 내지 60 wt%의 양으로 존재한다. HMA 조성물은 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 70 wt%의 적어도 1종의 접착부여제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 접착부여제(포함될 때)의 양은 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 5 wt% 내지 60 wt%, 10 wt% 내지 50 wt%, 20 wt% 내지 40 wt%, 및/또는 30 wt% 내지 40 wt%일 수 있다. 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 30 wt% 내지 40 wt%의 접착부여제를 포함한다. HMA 조성물은 추가로, 1 내지 40 wt%의 왁스 및/또는 오일을 포함할 수 있다(즉, 왁스 및/또는 오일의 그와 같은 결합 중량은 0 내지 40 wt%이다). 예를 들면, 왁스 및/또는 오일 (포함될 때)의 양은 5 wt% 내지 40 wt%, 10 wt% 내지 35 wt%, 15 wt% 내지 30 wt%, 및/또는 20 wt% 내지 30 wt%일 수 있다. 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 HMA 조성물의 총 중량을 기준으로 10 wt% 내지 35 wt%의 왁스를 포함할 수 있다. HMA 조성물은 0 wt% 내지 5 wt%의 다른 첨가제, 예컨대 항산화제를 포함할 수 있다. 예를 들면, HMA 조성물은 0.1 wt% 내지 2 wt%의 항산화제를 포함할 수 있다. HMA 조성물은 또한, 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머를 포함하는 0 wt% 초과 내지 97 wt%의 폴리머 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 에틸렌계 폴리머 및/또는 프로필렌계 폴리머의 양은 1 wt% 내지 90 wt%, 5 wt% 내지 80 wt%, 10 wt% 내지 70 wt%, 15 wt% 내지 60 wt%, 20 wt% 내지 55 wt%, 25 wt% 내지 50 wt%, 및/또는 30 wt% 내지 45 wt%일 수 있다.

[0104] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 50 초파, 55 초파, 60 초파, 65 초파, 및/또는 70 초파의 열 스트레스를 갖는다.

[0105] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 50 내지 70의 박리 접착 파괴 온도(peel adhesion failure temperature)를 갖는다. 또 다른 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 95 내지 115의 전단 부착 실패 온도를 갖는다.

[0106] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 -40 내지 60의 온도에서 60% 초파의 섬유 인열을 갖는다. 추가 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 -40 내지 60의 온도에서 70% 초파의 섬유 인열을 갖는다.

[0107] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 5초 이하의 세트 시간을 갖는다. 추가 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 3초 이하의 세트 시간을 갖는다.

[0108] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 10초 초파, 20초 초파, 또는 30초 초파의 개방 시간을 갖는다.

[0109] 예시적인 구현예에서, 본 HMA 조성물은 60 초파 100 미만의 Tc를 갖는다.

[0110] HMA는 접착식으로 결합된 부분에 용융물로서 적용되는 그리고 냉각 및 고형화됨에 따라 경화되는 접착제이다.

HMA 조성물은 비-용해된 기반 접착제이기 위해 용매를 배제할 수 있다. HMA 조성물은 블록 복합체 기반 높은 용융 점도, 용매 및 높은 용융 유동 지수 접착제 조성물일 수 있다.

[0111] HMA 조성물은 공지된 HMA 조성물과 동일한 방식으로 블렌딩된 및 사용된 용융물일 수 있다. 조성물의 용융 블렌딩은 당해 분야의 숙련가에 공지된 표준 수단으로 영향받을 수 있다. 배합 장비의 예는 내부 배치 혼합기, 예컨대 BANBURYTM 또는 BOLLINGTM 내부 혼합기이다. 대안적으로, 연속적 단일 또는 2축 혼합기, 예컨대 FARRELTM 연속적 혼합기, COPERIONTM 2축 혼합기, 또는 BUSSTM 혼련 연속 압출기가 사용될 수 있다. 성분들은 혼합물을 완전히 균질화하기에 충분한 온도에서 및 시간의 길이 동안 혼합된다. 이용된 혼합기의 유형, 및 혼합기의 작동 조건은 조성물의 특성, 예컨대, 점도, 용적 저항률, 및 압출된 표면 평탄성에 영향을 줄 것이다. 임의의 마무리 작동, 예컨대 펠렛화 또는 과립화에 앞서 BC와 HMA의 용융 블렌딩은 바람직하다.

[0112] 한 구현예에서, 공정은 프로필렌계 폴리머 및/또는 에틸렌계 폴리머, 블록 복합체 상용화제 및, 임의로, 접착부여제, 왁스 및/또는 오일의 용융 블렌드의 균질화 처리, 및 용융 블렌드의 용융 점도 감소를 포함한다. 추가 구현예에서, 공정은 용융 블렌드의 용융 점도를 10% 내지 40% 감소를 포함한다. 균질화 단계는 용융 블렌드를 고압 균질화 처리하는 것을 포함할 수 있다. 고압 균질화는 고압 균질기를 이용한다.

[0113] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 "고압 균질기"(또는 HPH)는 유체 물질에 적어도 100 bar 정수압을 적용하고 그 뒤에 유체에 제한된 흐름을 부과하는 디바이스이다. HPH는 프로필렌계 폴리머 또는 에틸렌계 폴리머 및 블록 복합체, 및, 임의로, 접착부여제 및 왁스 및/또는 오일을 용융 상태(폴리머 용융물) 또는 다르게는 유동성 상태에 두는 것을 포함한다. 압력 펌프는 고압, 전형적으로 100 bar 내지 2000 bar 하에서 HPH의 밸브 영역에 수득한 폴리머 용융물을 전달한다. 밸브 영역에서, 균질화 캡은 밸브 시트와 밸브 사이에서 존재한다. 균질화 캡은 밸브 시트와 밸브 사이에서 미소한 공간이다. 폴리머 용융물 균질화 캡을 통해 유동하고 균질화 캡을 빠져나감에 따라, 속도의 급속한 증가가 압력의 급속한 감소와 동시에 발생한다. 균질화 캡에서 강렬한 에너지 방출은 올레핀계 폴리머의 개별적인 사슬을 파괴하는 난류 및 국제화된 압력을 일으킨다. 충격 고리는 균질화 캡을 직접적으로 다운스트림할 수 있거나 아닐 수 있다. 충격 고리로 폴리머 용융물의 충돌은 균질화 캡을 빠져나가는 폴리머 용융물에 추가로 난류를 부여한다. 특정한 이론에 의해 제한됨 없이, 하나의, 일부, 또는 모든 하기 현상이 HPH에서 발생하고 폴리머 용융물의 점도 감소에 기여한다고 여겨진다: 높은 정수압, 전단 응력, 캐비테이션(cavitation), 난류, 충돌, 및 온도 증가.

[0114] HPH는 2단계 고압 균질기일 수 있다. 제1-단계는 상기에서 기재된 바와 같이 압력 펌프 및 밸브 영역을 포함한다. 제2 단계는 캐비테이션을 감소시키기 위해 그리고 난류를 증가시키기 위해 제1 단계보다 10% 내지 20% 적은 압력을 이용하는 제2 압력 펌프 및 제2 밸브 영역을 포함한다.

[0115] HPH는 폴리머 용융물의 용융 점도를 10%, 또는 15%, 또는 20%, 또는 25% 내지 30% 또는 35% 또는 40% 감소시킬 수 있다. 용융 점도의 감소는 균질화에 앞서 폴리머 용융물의 초기 용융 점도에 기반된다. 감소된-점도 폴리머 용융물은 다음 가공 단계로 이동을 위하여 HPH의 채널을 통해 계속한다. 한 구현예에서, 공정은 2,500 cP 내지 20,000 cP의 용융 점도를 갖는 폴리머 용융물을 고압 균질기에 도입하는 것을 포함한다. 공정은 폴리머 용융물을 고압 균질화 처리하는 것 및 1,500 cP 내지 12,000 cP의 용융 점도를 갖는 폴리머 용융물을 형성하는 것을 포함한다. 한 구현예에서, 공정은 800 cP 내지 3,500 cP의 용융 점도를 갖는 제형화된 고온 폴리머 용융 조성물을 고압 균질기에 도입하는 것을 포함한다. 공정은 제형화된 고온 폴리머 용융 조성물을 고압 균질화 처리하는 것 및 480 cP 내지 2,100 cP의 용융 점도를 갖는 고온 폴리머 용융 조성물을 형성하는 것을 포함한다.

[0116] 본 HMA 조성물은 다양한 기재 형성에 유용하다. 한 구현예에서, 물품은 제1 기재, 제2 기재, 및 제1 기재와 제2 기재 사이에서 그리고 기재와 접촉한 접착제 층을 포함한다. 접착제 층은 본 HMA 조성물을 포함한다. HMA 조성물은 상기에서 기재된 바와 같이 임의의 HMA 조성물일 수 있다. 한 구현예에서 접착제 층은 0.5 MPa 초과의 랩 전단 강도로 제2 기재에 제1 기재를 결합한다. 추가 구현예에서, 접착제 층은 0.5 MPa 초과 내지 1.5 MPa의 랩 전단 강도로 제2 기재에 제1 기재를 결합한다. 랩 전단 강도는 ISO 4587에 따라 측정된다. 결과는 메가파스칼, 또는 MPa로 보고된다.

[0117] 제1 기재는 제2 기재와 동일한 물질일 수 있다. 대안적으로, 제2 기재는 제1 기재와는 다른 상이한 물질이다. 제1 기재 및 제2 기재를 위한 적합한 물질의 비제한 예는 하기를 포함한다: 금속(강철, 알루미늄) 금속 포일, 목재, 유리, 중합성 물질(예컨대 폴리올레핀, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 열가소성, 엘라스토머, 폴리카보네이트, 폴리우레тан), 폴리비닐 클로라이드, 포암/포음 라미네이트, 패브릭(방직포, 부직포, 천연, 합성), 텍스타일, 종이, 및 이들의 임의의 조합. 부직포 어셈블리 접착제는, 예를 들면, 위생적인 물품 예컨대 영

아 및 성인 기저귀, 위생적인 냅킨, 실금 패드, 침대 패드, 여성 패드, 및 팬티 쿠션 제조를 포함한다.

[0118] 한 구현예에서, 제1 기재는 강성 물질을 포함하고 제2 기재는 가요성 물질을 포함한다. "강성 물질"은 적용된 힘에 대해 반응에서 변형을 견뎌내는 물질이다. 본원에서 사용된 바와 같이, "가요성 물질"은 상기 언급된 강성 물질 보다 변형에 대해 더 적은 내성을 갖는 물질이다. 환언하면, 가요성 물질은 강성 물질에 비해서 더 큰 유연성 또는 가요성을 나타낸다.

[0119] 한 구현예에서, 제1 기재는 강성 물질을 포함하고 제2 기재는 강성 물질을 포함한다. 접착제 층은 0.5 MPa 초과, 또는 0.5 MPa 초과 내지 1.5 MPa의 랩 전단 강도로 제2 강성 물질에 제1 강성 물질을 결합시키거나 또는 다르게는 부착시킨다.

[0120] 한 구현예에서, 제1 기재는 강성 물질을 포함하고 제2 기재는 가요성 물질을 포함한다. 접착제 층은 0.5 MPa 초과, 또는 0.5 MPa 초과 내지 1.5 MPa의 랩 전단 강도로 가요성 물질에 강성 물질을 결합시키거나 또는 다르게는 부착시킨다.

[0121] 한 구현예에서, 제1 기재는 가요성 물질을 포함하고 제2 기재는 가요성 물질을 포함한다. 접착제 층은 0.5 MPa 초과, 또는 0.5 MPa 초과 내지 1.5 MPa의 랩 전단 강도로 가요성 제2 물질에 제1 가요성 물질을 결합시키거나 또는 다르게는 부착시킨다.

실시예

시험 방법

[0124] 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정된다. 결과는 감마(g)/입방 센티미터, 또는 g/cc로 보고된다.

[0125] 용융 지수(I_2)는 ASTM D-1238(190; 2.16 kg)에 따라 측정된다. 결과는 그램/10 분으로 보고된다. 용융 유동 속도(MFR)는 ASTM D-1238(230; 2.16 kg)에 따라 측정된다. 결과는 그램/10 분으로 보고된다.

[0126] 분자량 분포(MWD)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정된다. 특히, 종래의 GPC 측정은 폴리머의 중량-평균(M_w) 및 수평균(M_n) 분자량을 측정하기 위해, 그리고 (M_w/M_n 로서 계산된) MWD를 측정하기 위해 사용된다. 샘플은 고-온 GPC 기기(Polymer Laboratories, Inc. 모델 PL220)로 분석된다. 방법은 유체역학적 용적의 개념에 기반하여 공지된 보편적인 계산 방법을 이용하고, 계산은, 140의 시스템 온도에서 작동하는 4개의 혼합된 A 20 μm 칼럼(Agilent (이전 Polymer Laboratories Inc.)로부터의 PLgel Mixed A)과 함께, 좁은 폴리스티렌(PS) 표준을 이용하여 수행된다. 샘플은 1,2,4-트리클로로벤젠 용매 중에서 "2 mg/mL" 농도로 제조된다. 유동 속도는 1.0 mL/min이고, 주입 크기는 100 마이크로리터이다.

[0127] 논의된 바와 같이, 분자량 결정은 그의 용리 용적과 함께 (Polymer Laboratories로부터) 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 이용함으로써 추론된다. 등가 폴리에틸렌 분자량은 하기 방정식을 구동하기 위해 (Williams 및 Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968에 의해 기재된 바와 같이) 폴리에틸렌 및 폴리스티렌에 대하여 적절한 마크-후윙크 계수를 이용함으로써 결정된다:

$$M_{\text{폴리에틸렌}} = a * (M_{\text{폴리스티렌}})^b.$$

[0129] 상기 방정식에서, $a = 0.4316$ 및 $b = 1.0$ (Williams 및 Ward, J. Polym. Sc., Polym. Lett., 6, 621 (1968)에 기재된 바와 같이). 폴리에틸렌 등가 분자량 계산은 VISCOTEK TriSEC 소프트웨어 버전 3.0을 이용하여 수행되었다.

[0130] 프로필렌 폴리머에 대해, 각 PS 표준의 등가 폴리프로필렌 분자량은, 폴리프로필렌(Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, and A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)) 및 폴리스티렌 (E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971))에 대하여 보고된 마크-후윙크 계수와 함께, 하기 방정식을 이용함으로써 계산되었다:

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}},$$

[0132] 여기에서 M_{PP} 는 PP 등가 MW이고, M_{PS} 는 PS 등가 MW이고, PP 및 PS에 대한 마크-후윙크 계수의 $\log K$ 및 a 값은 아래 열거된다.

폴리머	α	$\log K$
폴리프로필렌	0.725	-3.721
폴리스티렌	0.702	-3.900

[0133]

시차 주사 열량계(DSC)는, 폴리머(예를 들면, 에틸렌계(PE) 폴리머)에서 결정도를 평가하기 위해 사용된다. 약 5 내지 8 mg의 폴리머 샘플은 칭량되고 DSC 팬에 둔다. 뚜껑은 팬에서 권축되어 폐쇄된 대기를 확보한다. 샘플 팬은 DSC 세포에 두고, 그 다음 대략 10/min의 속도로, PE에 대하여 180(폴리프로필렌 또는 "PP"에 대하여 230)까지 가열된다. 샘플은 이 온도에서 3 분 동안 유지된다. 그 다음 샘플은 10/min의 속도로 PE에 대하여 -60(PP에 대하여 -40)까지 냉각되고, 그 온도에서 3분 동안 등온적으로 유지된다. 샘플은 다음으로 완료한 용융(제2 열)까지 10/min의 속도로 가열된다. 퍼센트 결정도는, 제2 열 곡선으로부터 결정된 용해열(H_f)을 PE에 대하여 292 J/g(PP에 대하여, 165 J/g)의 이론적 용해열로 나누셈하고, 이 양에 100을 곱함으로써 계산된다(예를 들어, % cryst. = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (PE에 대하여)).

[0135]

달리 언급되지 않는 한, 각 폴리머의 용점(들)(T_m)은 최고 열 곡선(피크 T_m)으로부터 결정되고, 결정화 온도(T_c)는 제1 냉각 곡선(피크 T_c)으로부터 결정된다.

[0136]

폴리프로필렌 코폴리머의 용융 온도 측정은 용점을 측정하기 위해 DSC를 사용한다. 선형 기준선에 관해 최대 열류 속도에서 온도는 용점으로서 사용된다. 선형 기준선은 용융(유리 전이 온도 초과)의 개시부터 용융 피크의 말단까지 작성되었다. 온도는 실온에서 200까지 10/min으로 상승되고, 200에서 5분 동안 유지되고, 0까지 10/min으로 감소되고, 0에서 5분 동안 유지되고 그 다음 온도는 0에서 200까지 10/min으로 상승되고, 데이터는 이 제2 가열 사이클로부터 취해진다.

[0137]

고온 열구배 상호작용 크로마토그래피 측정은 고온 열구배 상호작용 크로마토그래피(HT-TGIC, 또는 TGIC) 측정 (Cong 등, Macromolecules, 2011, 44 (8), 3062-3072)을 수행하기 위해 상업적 결정화 용리 분획화 기기 (CEF)(Polymer Char, Spain)를 사용한다. 단일 Hypercarb 칼럼(100 X 4.6 mm, Part# 35005-104646, Thermo Scientific)은 분리를 위하여 사용된다. 27 마이크론 유리 구슬로 패킹된 3 인치의 길이를 갖는 "1/4 인치 X 3/16 인치 ID" 스테인레스강 칼럼(Catalog# GL01918/20-27um, MO-SCI Specialty Products, LLC, 미국 미조리주의 랠라시에 소재)은 CEF 기기의 최상부 오븐에서 IR 검출기의 전면에 설치된다. 실험적인 파라미터는 하기이다: 150에서 최상부 오븐/이동 라인/바늘 온도, 160에서 용해 온도, 2의 용해 교반 셋팅, 0.400 mL의 샘플 부하 용적, 15초의 펌프 안정화 시간, 0.500 mL/min에서 세정 칼럼의 펌프 유동 속도, 0.300 mL/min에서 칼럼 장입의 펌프 유동 속도, 150에서 안정화 온도, 3.0 min에서 안정화 시간(이전, 칼럼에 장입 이전), 1.0 min에서 안정화 시간(이후, 칼럼에 장입된 이후), 5.0 min에서 SF(가용성 분획) 시간, 150 내지 30에서 3.00/min의 냉각 속도, 0.00 mL/min의 냉각 공정 동안 유동 속도, 30 내지 150에서 2.00/min의 가열 속도, 15분 동안 150에서 등온 시간, 0.500 mL/min의 용리 유동 속도, 및 140 마이크로리터의 주입 루프 크기.

[0138]

냉각 공정 동안 유동 속도는 모든 폴리머 분획이 냉각 사이클의 말단에서 칼럼 상에 잔류해야 하는 그래파이트 칼럼의 길이에 따라 조정될 수 있다.

[0139]

샘플은 160에서, 120 분 동안, (아래 정의된) ODCB 내 4.0 mg/mL의 농도에서 PolymerChar 자동시료주입기에 의해 제조된다. 실리카겔 40(입자 크기 0.2 ~0.5 mm, 카탈로그 수 10181-3, EMD)은 사용에 앞서 약 2시간 동안 160에서 진공 오븐에서 건조된다. 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(1.6 그램, BHT, 카탈로그 번호 B1378-500G, Sigma-Aldrich) 및 실리카겔 40(5.0 그램)은 2 리터의 오르토-디클로로벤젠(ODCB, 99% 무수 등급, Sigma-Aldrich)에 부가된다. 상기 "ODCB 함유 BHT 및 실리카겔"은 현재 "ODCB"로 지칭된다. 상기 ODCB는 사용에 앞서 1시간 동안 건조된 질소(N_2)로 살포된다.

[0140]

TGIC 데이터는 PolymerChar(스페인) "GPC One" 소프트웨어 플랫폼 상에서 제공된다. 온도 계산은 약 4 내지 6 mg 에이코산, 14.0 mg의 아이소택틱 호모폴리머 폴리프로필렌 iPP(3.6 내지 4.0의 다분산도, 및 150,000 내지 190,000 달톤의 폴리에틸렌 등가물로서 보고된 분자량 M_w , 및 3.6 내지 4.0의 다분산도(M_w/M_n), 및 아래 명시된 방법으로 158-159°C에서 DSC 용융 온도), 및 14.0 mg의 호모폴리머 폴리에틸렌 HDPE(0 코모노머 함량, 115,000 내지 125,000 달톤으로서 폴리에틸렌 등가물로서 보고된 M_w , 및 2.5 내지 2.8의 다분산도)의 혼합물을 이용하여 7.0 mL의 ODCB로 충전된 10 mL 바이알에서 수행된다. 용해 시간은 160에서 2시간이다.

- [0141] 보정 과정(에이코산 용출 및 HDPE 용출에 대하여 30 내지 150)은 하기 단계로 이루어진다:
- (1) 가열 속도에 따른 용출 동안 각각의 등온 단계에 대하여 용출 온도를 외삽하는 단계.
- [0143] (2) 지연 용적을 계산하는 단계: IR 측정 채널 크로마토그램(y-축)에 상응하는 온도(x-축)를 이동시키므로, 에이코산 피크 최대(y-축)가 30.0에서 용리 온도와 일치한다. 지연 용적은 온도 차이(30 - 에이코산 피크 최대의 실제 용리 온도)를 본 방법의 가열 속도로 나눈 후, 용리 유동 속도를 곱함으로써 계산된다.
- [0144] (3) 각 기록된 용리 온도를 이러한 동일한 지연 용적 조정치로 조정하는 단계.
- [0145] (4) 관측된 HDPE 참조가 150.0의 용리 피크 최대 온도를 갖고, 반면에 에이코산 용리 피크 최대 온도가 30.0에서 유지되도록 가열 속도를 선형으로 크기 조절하는 단계.
- [0146] (5) 폴리프로필렌의 피크 온도는, 보정 방법의 검증인, 119.3-120.2의 범위 내에서 관측될 것이다.
- [0147] TGIC의 폴리머 샘플용 데이터 처리는 아래에 기재된다.
- [0148] 용매 블랭크(용매 저장소로부터 ODCB)는 폴리머 샘플과 동일한 실험적 조건에서 가동한다. 폴리머 샘플용 데이터 처리는 하기를 포함한다: 각 검출기 채널용 용매 블랭크의 차감, 보정 과정에 기재된 바와 같이 온도 외삽, 보정 과정으로부터 결정된 지연 용적으로 온도의 보상, 및 보정의 가열 속도로부터 계산된 바와 같이 30 및 150 범위에 대한 용출 온도 측의 조정.
- [0149] 크로마토그램(IR-4 검출기의 측정 채널)은 PolymerChar "GPC One" 소프트웨어로 통합된다. 피크가 가용성 분획(SF)의 고온측에서 검출기 신호의 최소 또는 평탄 영역 및 높은 용리 온도에서 평탄한 기준선(블랭크 공제된 크로마토그램에서 거의 0 값)에 속하는 경우, 곧은 기준선은 가시적인 차이로부터 작도된다.
- [0150] 상부 온도 적분 한계는 피크가 평탄한 기준선 영역(블랭크 공제된 크로마토그램에서 거의 0 값)에 속하는 경우 가시적인 차이에 기반하여 확립된다. 하부 온도 통합 한계는 가용성 분획을 포함한 크로마토그램과 기준선의 교차점에 기반하여 확립된다.
- [0151] 가용성 분획(SF)은 34.0 이하에서 용출되는 물질의 중량 백분율로서 정의된다.
- $$\text{가용성 분획으로서 용출되는 물질 \%} = 100 \times \frac{\int_{\text{하부 온도 적분 한계}}^{34.0} IR - 4dT}{\int_{\text{상부 온도 적분 한계}}^{\text{하부 온도 적분 한계}} IR - 4dT}$$
- [0152]
- [0153] 고온 액체 크로마토그래피는 최소 변형을 이용하는 공개된 방법에 따라 실시된다(Lee, D.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; Lyons, J. W.; Bonner, J. M.; Pell, R. J.; Shan, C. L. P.; Huang, T. J. *Chromatogr. A* 2011, 1218, 7173). 2개의 Shimadzu(미국 매릴랜드주의 컬럼비아에 소재) LC-20AD 펌프는 데칸 및 트리클로로벤젠(TCB) 각각을 전달하기 위해 사용된다. 각 펌프는 10:1 고정된 유동 스플리터(Part #: 620-P020-HS, Analytical Scientific Instruments Inc., 미국 캘리포니아주)에 연결된다. 스플리터는 제조자에 따라 H₂O 내 0.1 mL/min에서 1500 psi의 압력 강하를 갖는다. 양쪽 펌프의 유동 속도는 0.115 mL/min으로 설정된다. 스플리팅 이후, 최소 유동은, 30min 초과 동안 수집된 용매의 청량에 의해 결정된, 모든 데칸 및 TCB에 대하여 0.01 mL/min이다. 수집된 용출물의 용적은 실온에서 용매의 질량 및 밀도에 의해 결정된다. 최소 유동은 분리를 위하여 HTLC 칼럼에 전달된다. 주요 유동은 용매 저장기에 반대로 보내진다. 50-μL 혼합기(Shimadzu)는 Shimadzu 펌프로부터 용매를 혼합하기 위해 스플리터 후 연결된다. 혼합된 용매는 그 다음 Waters(미국 매사추세츠주의 밀퍼드에 소재) GPCV2000의 오븐에서 주사기에 전달된다. Hypercarb™ 칼럼(2.1 × 100 mm, 5 μm 입자 크기)은 인젝터와 10-포트 VICI 밸브(미국 텍사스주의 휴스턴에 소재) 사이에서 연결된다. 밸브는 2개의 60-μL 샘플루프가 구비된다. 밸브는 제1 차원(D1) HTLC 칼럼으로부터 제2 차원(D2) SEC 칼럼까지 연속적으로 샘플 용출물에 사용된다. Waters GPCV2000 및 PLgel Rapid™-M 칼럼의 펌프(10 × 100 mm, 5 μm 입자 크기)는 D2 크기 배제 크로마토그래피(SEC)용 VICI 밸브에 연결된다. 대칭 배치는 문헌에 기재된 바와 같이 연결에 사용된다(Van der Horst, A.; Schoenmakers, P. J. J. *Chromatogr. A* 2003, 1000, 693). 이중-각 광 산란 검출기(PD2040, Agilent, 미국 캘리포니아의 센타클래라에 소재) 및 IR5 적외선 흡광도 검출기는 농도, 조성물, 및 분자량의 측정을 위해 SEC 칼럼 이후에 연결된다.
- [0154] HTLC를 위한 분리
- [0155] 대략 30 mg을 160에서 2시간 동안 바이알을 부드럽게 진탕시킴으로써 8-mL 데칸에 용해시킨다. 데칸은 400 ppm

BHT(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀)를 라디칼 포착제로서 함유한다. 샘플 바이알은 그 다음 주입용 GPCV2000의 자동시료주입기로 이동된다. 자동시료주입기, 인젝터, 모든 Hypercarb 및 PLgel 칼럼, 10-포트 VICI 밸브, 및 모든 LS 및 IR5 검출기의 온도는 분리 전반에 걸쳐 140에서 유지된다.

[0156] 주사 이전 초기 조건은 아래와 같다. HTLC 칼럼용 유동 속도는 0.01 mL/min이다. D1 Hypercarb 칼럼 내의 용매 조성물은 100% 테칸이다. SEC 칼럼용 유동 속도는 실온에서 2.51 mL/min이다. D2 PLgel 칼럼에서 용매 조성물은 100% TCB이다. D2 SEC 칼럼에서 용매 조성물은 분리 전반에 걸쳐 변화하지 않는다.

[0157] 311- μ L 분취량의 샘플 용액은 HTLC 칼럼에 주사된다. 조사는 아래 기재된 구배를 촉발한다:

[0158] 0 - 10 min, 100% 테칸/ 0% TCB;

[0159] 10 - 651 min, TCB는 0% TCB 내지 80% TCB로 선형으로 증가된다.

[0160] 주입은 또한 EZChrom™ 크로마토그래피 데이터 시스템(Agilent)을 이용하여 IR5 검출기($IR_{측정}$ 및 $IR_{메틸}$)로부터의 "측정" 및 "메틸" 신호 및 15° 각 (LS15)에서 광 산란 신호의 수집을 촉발한다. 검출기로부터 아날로그 신호는 SS420X 아날로그/디지털 컨버터를 통해 디지털 신호로 전환된다. 수집 빈도는 10 Hz이다. 주사는 또한 10-포트 VICI 밸브의 스위치를 촉발한다. 밸브의 스위치는 SS420X 컨버터로부터 지연 신호에 의해 제어된다. 밸브는 매 3분마다 스위칭된다. 크로마토그램은 0 내지 651분에 수집된다. 각 크로마토그램은 $651/3 = 217$ SEC 크로마토그램으로 이루어진다.

[0161] 구배 분리 이후, 0.2 mL의 TCB 및 0.3 mL의 테칸을 사용하여 다음 분리를 위해 HTLC 칼럼을 세정하고 재-평형화 시킨다. 이러한 단계의 유동 속도는 혼합기에 연결된 Shimadzu LC-20 AB 펌프에 의해 전달된 0.2 mL/min이다.

HTLC용 데이터 분석

[0163] 651분 미가공 크로마토그램은 먼저 꾀져서 217 SEC 크로마토그램을 제공한다. 각 크로마토그램은 2D 용리 용적의 단위에서 0 내지 7.53 mL이다. 적분 한계가 이어서 설정되고, SEC 크로마토그램은 스파이크(spike) 제거, 기준선 정정, 및 평활화가 진행된다. 상기 공정은 종래의 SEC에서 다중 SEC 크로마토그램의 배치 분석(batch analysis)과 유사하다. 모든 SEC 크로마토그램의 합은 피크의 모든 좌측(상부 적분 한계) 및 우측(하부 적분 한계)이 기준선에서 0이었음을 확인하기 위해 검사된다. 다르게는, 적분 한계 i 는 조정되어 상기 과정을 반복한다.

[0164] 각 SEC 크로마토그램 n 1 내지 217은 HTLC 크로마토그램에서 X-Y 쌍을 산출하고, 여기에서 n 은 분획 수이다:

$$X_n = \text{용출 용적 (mL)} = 1 \text{ 유동 속도} \times n \times t_{\text{스위치}}$$

[0166] 여기에서 $t_{\text{스위치}} = 3$ 분은 10-포트 VICI 밸브의 스위치 시간이다.

$$Y_n = \text{신호 세기 (전압)} = \sum_{\text{피크 시작}}^{\text{피크 끝}} / R_{측정,n}$$

[0167]

[0168] 상기 방정식은 예로서 $IR_{측정}$ 신호를 사용한다. 수득된 HTLC 크로마토그램은 용출 용적의 함수로서 분리된 폴리머 성 성분의 농도를 보여준다. 정규화된 $IR_{측정}$ HTLC 크로마토그램은, 용출 용적에 관해 정규화된 중량 분율을 의미하는 dW/dV 로 나타낸 Y를 포함한다.

[0169] 데이터의 X-Y 쌍은 $IR_{메틸}$ 및 LS15 신호로부터 또한 수득된다. $IR_{메틸}/IR_{측정}$ 의 비는 보정 후 조성을 계산하기 위해 사용된다. LS15/ $IR_{측정}$ 의 비는 보정 후 중량-평균 분자량(M_w)을 계산하기 위해 사용된다.

[0170] 계산은 Lee 등(앞에서 언급한 것)의 절차를 따른다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 아이소택틱 폴리프로필렌(iPP), 및 에틸렌-프로필렌 코폴리머(이때 프로필렌 함량은 20.0, 28.0, 50.0, 86.6, 92.0, 및 95.8 wt%의 P임)는 $IR_{메틸}/IR_{측정}$ 보정을 위한 표준으로서 사용된다. 표준의 조성은 NMR에 의해 결정된다. 표준은 IR5 검출기를 구비한 SEC로 실행된다. 표준의 수득된 $IR_{메틸}/IR_{측정}$ 비가, 그의 조성의 함수로서 작도되어, 보정 곡선을 얻는다.

[0171] HDPE 참조는 일상적인 LS15 보정을 위하여 사용된다. 참조의 M_w 는 LS 및 RI(굴절률) 검출기를 구비하는 GPC에 의해 104.2 kg/mol로서 미리 결정된다. GPC는 GPC 내 표준으로서 NBS 1475를 이용한다. 표준은 NIST에 의해

52.0 kg/mol의 보증된 값을 갖는다. 7 내지 10 mg의 표준은 160에서 8-mL 테칸에서 용해된다. 용액은 100% TCB 내 HTLC 칼럼에 주입된다. 폴리머는 0.01 mL/min으로 일정한 100% TCB 하에서 용출된다. 따라서, 폴리머의 피크는 HTLC 칼럼 공극 용적에서 나타난다. 보정 상수 Ω는 총 LS15 신호(A_{LS15}) 및 총 IR측정 신호($A_{IR,측정}$)로부터 결정된다:

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR,측정} M_w}$$

[0172] 실험적 LS15/IR측정 비는 그 다음 Ω를 통해 M_w 로 전환된다.

[0173] [0174] 미세구조 지수 추정: 폴리머의 흡착 기반 용매 구배 상호작용 크로마토그래피(SGIC) 분리에서, 블록 코폴리머는 동일한 화학적 조성의 랜덤 코폴리머보다 나중에 용출된다(Brun, Y.; Foster, P. J. Sep. Sci. 2010, 33, 3501). 특히, 미세구조 지수 추정에 사용된 물질은 2개의 분획, 즉, 동일한 화학적 조성의 분획 랜덤 코폴리머와 블록 코폴리머로 분리된다. 초기 용출 분획, 즉, 제1 분획은 비교적 더 높은 랜덤 코폴리머의 존재를 나타낸다. 후기 용출 성분, 즉, 제2 분획은 비교적 더 높은 블록 코폴리머의 존재를 나타낸다. 미세구조 지수는 아래와 같이 정의된다:

$$\text{미세구조지수} = \frac{1}{\sum_{\substack{\text{성분2의피크값} \\ \text{성분1의피크시작}}} w_n \frac{Comp_{n,\text{랜덤}}}{Comp_{n,\text{샘플}}}}$$

[0175] [0176] 여기에서 w_n 은 분획 n 의 중량 분율이다. $Comp_{n,\text{랜덤}}$ 은 선형 계산 곡선으로부터 유도된 분획 n 의 화학적 조성물(wt% P)이다. 곡선은 4.56 mL에서 0 wt% P 및 1.65 mL에서 100 wt% P에 도달한다. 4.56 mL 초과의 조성물은 0 wt% P인 것으로 고려된다. 1.65 mL 이전 조성물은 100 wt% P인 것으로 고려된다. $Comp_{n,\text{샘플}}$ 은 샘플로부터 측정된 분획 n 의 화학적 조성물(wt% P)이다.

[0177] ¹³C NMR 샘플은 10mm NMR튜브에서 0.2g 샘플에 크로뮴아세틸아세토네이트(완화제) 중에서 0.025M인 테트라클로로에탄-d2/오르토디클로로벤젠의 50/50 혼합물 대략 2.6g을 부가함에 의해 제조된다. 샘플은 튜브 및 그것의 내용물을 150로 가열함에 의해 용해되고 그리고 균질화된다. 데이터는 브루커 이중 DUL 고온 냉동프로브가 구비된 Bruker 400 MHz 분광기를 사용하여 수집된다. 데이터는 120의 샘플온도로 6초 펄스반복 지연인 데이터 파일당 160 스캔을 사용하여 획득된다. 획득은 25,000Hz의 스펙트럼 폭과 32K 데이터 포인트의 파일 크기를 사용하여 수행된다.

[0178] 블록 복합체 지수의 추정은 불용성 분획이 달리 만일 폴리머가 단순히 iPP 호모폴리머와 EP 코폴리머의 블렌드라면 존재하지 않을 주목할 만한 양의 에틸렌을 함유한다는 것을 보여주는 것에 기반된다. 이 "여분의 에틸렌"에 대해 고려하기 위해, 자일렌 불용성 및 가용성 분획의 양과 각각의 분획에 존재하는 중량% 에틸렌으로부터 블록 복합체 지수를 추정하기 위하여 질량 밸런스 계산이 수행될 수 있다.

[0179] 방정식 1에 따라 각 분획으로부터 중량% 에틸렌의 합산에 의해 (폴리머 내에서) 전체 중량% 에틸렌을 얻는다. 이 질량 밸런스 방정식은 또한 2원 블렌드 내에서 또는 3원으로 확장되어 각 구성요소, 또는 n-구성요소 블렌드의 양을 정량하기 위해 사용될 수 있다.

$$Wt\% C_2_{\text{전체}} = w_{\text{불용성}} (wt\% C_2_{\text{불용성}}) + w_{\text{가용성}} (wt\% C_2_{\text{가용성}}) \quad \text{방정식 1}$$

$$Wt\% C_2_{\text{전체}} = w_{iPP\text{경질}} (wt\% C_2_{iPP}) + w_{EP\text{연질}} (wt\% C_2_{EP\text{연질}}) \quad \text{방정식 2}$$

[0180] [0181] 방정식 2 내지 4를 적용하면, 불용성 분획 안에 존재한 (여분의 에틸렌의 공급원을 제공하는) 연질 블록의 양이 계산된다. 방정식 2의 좌변에서 불용성 분획의 중량% C_2 를 치환함으로써, 중량% iPP 경질 및 중량% EP 연질이 방정식 3 및 4를 사용하여 계산될 수 있다. EP 연질 내 에틸렌의 중량%는 자일렌 가용성 분획 내 중량% 에틸렌과 동등하도록 설정됨을 주목한다. iPP 블록 내 중량% 에틸렌은 제로로 설정되거나 또는 만일 달리 DSC 용융점 또는 다른 조성물 측정으로부터 공지된다면, 그 값은 그의 자리에 대입될 수 있다.

$$W_{iPP\text{경질}} = \frac{wt\%C_2\text{자일렌가용성} - wt\%C_2\text{EP연질}}{wt\%C_2\text{iPP경질} - wt\%C_2\text{EP연질}}$$
방정식 3

[0182] $W_{EP\text{연질}} = 1 - W_{iPP\text{경질}}$ 방정식 4

[0183] 불용성 분획에 존재하는 '추가의' 에틸렌에 대한 고려 후, 불용성 분획에 존재하는 EP 코폴리머를 가지기 위한 유일한 방법은, EP 폴리머 사슬이 반드시 iPP 폴리머 블록에 연결되어야 한다(그렇지 않으면 이것은 자일렌 가용성 분획으로 추출된다). 따라서, iPP블록이 결정화될 때, EP 블록이 가용화되는 것을 방지한다.

[0184] 블록 복합체 지수를 추정하기 위해서는, 각 블록의 상대적인 양이 반드시 고려되어야 한다. 이를 근사하기 위해, EP 연질과 iPP 경질 사이의 비가 사용된다. EP 연질 폴리머와 iPP 경질 폴리머 사이의 비는 폴리머에서 측정된 총 에틸렌의 질량 밸런스로부터 방정식 2를 사용하여 계산될 수 있다. 대안적으로 이것은 중합 도중 모노머 및 코모노머 소비의 질량 밸런스로부터 추정될 수 있다. iPP 경질의 중량 분율과 EP 연질의 중량 분율은 방정식 2를 사용하여 계산되며, 그리고 iPP 경질은 에틸렌을 함유하지 않는다고 가정한다. EP 연질의 중량% 에틸렌은 자일렌 가용성 분획에 존재하는 에틸렌의 양이다.

[0185] 변형된 블록 복합체 지수(MBCI)의 추정치는 블록 코폴리머 내에서 에틸렌계 블록 대 알파-올레핀-계 블록의 비가 전체 블록 복합체 내 에틸렌 대 알파-올레핀의 비와 동일하다는 가정 하에 블록 복합체 상용화제 내 블록 코폴리머의 양의 추정치를 제공한다. 이 가정은 본 명세서에 기재된 바와 같이 사슬 왕복 촉매작용을 통해 디블록의 형성을 위한 중합 기전 및 개별적인 촉매 동력학을 이해하는 것에 기반하여 이를 통계적인 올레핀 블록 코폴리머에 유효하다. 이 MBCI 분석은 만일 폴리머가 프로필렌 호모폴리머와 폴리에틸렌의 간단한 블렌드이면 단리된 PP의 양이 그보다 적다는 것을 나타낸다. 결과적으로, 폴리에틸렌 분획은 달리 만일 폴리머가 단순히 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 블렌드이면 존재하지 않을 상당한 양의 프로필렌을 함유한다. 이 "여분의 프로필렌"에 대해 고려하기 위해, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 분획의 양과 HTLC에 의해 분리된 각각의 분획에 존재하는 중량% 프로필렌으로부터 MBCI를 추정하기 위한 질량 밸런스 계산이 수행될 수 있다.

[0186] MBCI는, 아래 방정식 1에 따라 폴리머에서 각 성분으로부터 중량% 프로필렌의 합산을 먼저 결정함으로써 측정되고, 당해 합산에 의해 (전체 폴리머 중) 전체 중량% 프로필렌/C3이 얻어진다. 상기 질량 밸런스 방정식은 블록 코폴리머에 존재한 PP 및 PE의 양을 정량화하기 위해 사용될 수 있다. 상기 질량 밸런스 방정식은 또한 2원 블렌드에서 PP 및 PE의 양을 정량화하기 위해 사용될 수 있거나 또는 3원, 또는 n-성분 블렌드까지 확장될 수 있다. CBC에 대하여, PP 또는 PE의 전체 양은 블록 코폴리머에 존재한 블록 및 미결합 PP 및 PE 폴리머 내에서 함유된다.

[0187] $Wt\%C3_{\text{전체}} = W_{PP}(wt\%C3_{PP}) + W_{PE}(wt\%C3_{PE})$ 방정식 1

[0188] 여기에서

[0189] W_{PP} = 폴리머에서의 PP의 중량 분율

[0190] W_{PE} = 폴리머에서의 PE의 중량 분율

[0191] $wt\%C3_{PP}$ = PP 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량 퍼센트

[0192] $wt\%C3_{PE}$ = PE 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량 퍼센트

[0193] 프로필렌(C3)의 전체 중량%는 전체의 폴리머 내에 존재하는 C3의 총량을 나타내는 $C^{13}\text{ NMR}$ 또는 일부 다른 조성물 측정으로부터 측정된다는 것을 주목한다. PP 블록 내 중량% 프로필렌($wt\%C3_{PP}$)은 (적용가능하면) 100으로 설정되거나 또는 만일 달리 그것의 DSC 용융점 또는 NMR 측정, 또는 다른 조성물 추정치로부터 공지된다면, 그 값이 그의 자리에 대입될 수 있다. 유사하게, PE 블록 내 중량% 프로필렌($wt\%C3_{PE}$)은 (적용가능하면) 100으로 설정되거나 또는 만일 달리 그것의 DSC 용융점 또는 NMR 측정, 또는 다른 조성물 추정치로부터 공지된다면, 그 값이 그의 자리에 대입될 수 있다.

[0194] 블록 복합체에서 PP 대 PE의 비 계산: 방정식 1에 기초하여, 폴리머에 존재한 PP의 전체 중량 분율은 폴리머에서 측정된 총 C3의 질량 밸런스로부터 방정식 2를 이용하여 계산될 수 있다. 대안적으로, 중합 동안 모노머 및 코모노머 소비의 질량 밸런스로부터 또한 추정될 수 있다. 전반적으로, 이는 미결합된 성분에서 또는 블록 코폴

리머에서 존재하는지와 무관하게 폴리머에 존재한 PP 및 PE의 양을 나타낸다. 종래의 블렌드에 대하여, PP의 중량 분율 및 PE의 중량 분율은 존재한 PP 및 PE 폴리머의 개별적 양에 상응한다. 블록 복합체에 대하여, PP 대 PE의 중량 분율의 비가 또한 상기 통계적인 블록 코폴리머에 존재한 PP와 PE 사이에서의 평균 블록 비에 상응함이 추정된다.

$$W_{PP} = \frac{wt\%C3_{전체} - wt\%C3_{PE}}{wt\%C3_{PP} - wt\%C3_{PE}} \quad \text{방정식 2}$$

[0195] 여기에서

[0197] w_{PP} = 전체 폴리머에 존재한 PP의 중량 분율

[0198] $wt\%C3_{PP}$ = PP 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량 퍼센트

[0199] $wt\%C3_{PE}$ = PE 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량 퍼센트

[0200] 블록 복합체에서의 블록 코폴리머(디블록(diblock))의 양을 추정하기 위해, 방정식 3 내지 5를 적용하고, HTLC 분석에 의해 측정되는 단리된 PP의 양은 디블록 코폴리머에 존재한 폴리프로필렌의 양을 결정하기 위해 사용된다. HTLC 분석에서 먼저 단리된 또는 분리된 양은 '미결합 PP'를 나타내고 그의 조성물은 디블록 코폴리머에 존재한 PP 블록의 대표이다. 방정식 3의 좌측 편에서 전체 폴리머의 전체 중량% C3, 그리고 (HTLC로부터 단리된) PP의 중량 분율 및 (HTLC에 의해 분리된) PE의 중량 분율을 방정식 3의 우측 편으로 치환함으로써, PE 분획에서 C3의 중량%는 방정식 4 및 5를 이용하여 계산될 수 있다. PE 분획은 미결합된 PP로부터 분리된 분획으로서 기재되고 디블록 및 미결합 PE를 함유한다. 단리된 PP의 조성물은 앞서 기재된 바와 같이 PP 블록에서 dml 중량% 프로필렌과 동일한 것으로 추정된다.

$$wt\%C3_{전체} = w_{PP\text{-단리}}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE\text{-분획}}(wt\%C3_{PE\text{-분획}}) \quad \text{방정식 3}$$

$$wt\%C3_{PE\text{-분획}} = \frac{wt\%C3_{전체} - w_{PP\text{-단리}}(wt\%C3_{PP})}{w_{PE\text{-분획}}} \quad \text{방정식 4}$$

$$w_{PE\text{-분획}} = 1 - w_{PP\text{-단리}} \quad \text{방정식 5}$$

[0202] 여기에서

[0203] $w_{PP\text{-단리}}$ = HTLC로부터 단리된 PP의 중량 분율

[0204] $w_{PE\text{-분획}}$ = 디블록 및 미결합된 PE를 함유한, HTLC로부터 분리된 PE의 중량 분율

[0205] $wt\%C3_{PP}$ = PP 블록에 그리고 미결합 PP에 존재한 프로필렌의 또한 동일한 양인 PP에서의 프로필렌의 중량%

[0206] $wt\%C3_{PE\text{-분획}}$ = HTLC에 의해 분리된 PE-분획에서의 프로필렌의 중량%

[0207] $wt\%C3_{전체}$ = 전체 폴리머에서의 전체 중량% 프로필렌

[0208] HTLC로부터 폴리에틸렌 분획에서 $wt\%C3$ 의 양은 '미결합 폴리에틸렌'에 존재한 양 초과인 블록 코폴리머 분획에 존재한 프로필렌의 양을 나타낸다. 폴리에틸렌 분획에 존재한 '추가의' 프로필렌을 설명하기 위해, 상기 분획에 존재한 PP를 갖는 유일한 방식은 PP 폴리머 사슬이 PE 폴리머 사슬에 연결되는 것이다(또는 HTLC에 의해 분리된 PP 분획으로 단리될 것이다). 따라서, PE 분획이 분리될 때까지 PP 블록은 PE 블록으로 흡착된 채로 남아 있다.

[0209] 디블록에 존재한 PP의 양은 방정식 6을 이용하여 계산된다.

$$w_{PP\text{-디블록}} = \frac{wt\%C3_{PE\text{-분획}} - wt\%C3_{PE}}{wt\%C3_{PP} - wt\%C3_{PE}} \quad \text{방정식 6}$$

[0211] 여기에서

[0212] $wt\%C3_{PE\text{-분획}}$ = HTLC에 의해 분리된 PE-분획에서의 프로필렌의 중량%(방정식 4)

[0213] $wt\%C_{3PP} =$ (앞서 정의된) PP 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량%

[0214] $wt\%C_{3PE} =$ (앞서 정의된) PE 성분 또는 블록에서의 프로필렌의 중량%

[0215] $W_{PP-디블록} =$ HTLC에 의해 PE-분획으로 분리된 디블록에서 PP의 중량 분율

[0216] 상기 PE 분획에 존재한 디블록의 양은 PP 블록 대 PE 블록의 비가 전체 폴리머에 존재한 PP 대 PE의 전체 비와 동일함을 상정함으로써 추정될 수 있다. 예를 들어, 만일 PP 대 PE의 전체 비가 전체 폴리머에서 1:1이면, 디블록에서의 PP 대 PE의 비가 또한 1:1임이 추정된다. 따라서 PE 분획에 존재한 디블록의 중량 분율은 $2 \times W_{PP-디블록}$ 에서의 PP의 중량 분율일 것이다. 이를 계산하기 위한 또 다른 방식은 디블록($W_{PP-디블록}$)에서의 PP의 중량 분율을 전체 폴리머에서의 PP의 중량 분율(방정식 2)로 나누셈하는 것이다.

[0217] 전체 폴리머에 존재한 디블록의 양을 추가로 추정하기 위해, PE 분획에서의 디블록의 추정된 양에 HTLC로부터 측정된 PE 분획의 중량 분율이 곱셈된다. 변형된 블록 복합체 지수를 추정하기 위해, 디블록 코폴리머의 양은 방정식 7로 결정된다. MBCI를 추정하기 위해, 방정식 6을 이용하여 계산된 PE 분획에서의 디블록의 중량 분율은 (방정식 2에서 계산된 바와 같이) PP의 전체 중량 분율로 나누셈되고 그 다음 PE 분획의 중량 분율이 곱셈된다. MBCI의 값은 0 내지 1.0 범위일 수 있고, 여기에서 1.0은 100% 디블록일 것이고 0은 물질 예컨대 전통적 블렌드 또는 랜덤 코폴리머에 대한 것일 것이다.

$$MBCI = \frac{W_{PP-디블록}}{W_{PP}} \cdot W_{PE-분획} \quad \text{방정식 7 (MBCI)}$$

[0218]

여기에서

[0220] $W_{PP-디블록} =$ HTLC에 의해 PE-분획으로 분리된 디블록에서의 PP의 중량 분율(방정식 6)

[0221]

$W_{PP} =$ 폴리머에서의 PP의 중량 분율

[0222]

$W_{PE-분획} =$ 디블록 및 미결합 PE를 함유하는, HTLC로부터 분리된 PE의 중량 분율(방정식 5)

[0223]

용융 점도는 일회용 알루미늄 샘플 챔버가 구비된 브룩필드 실험실 DVII+ 점도계를 사용하여 참고로 본 명세서에서 편입된 ASTM D3236에 의해 결정된다. 일반적으로, 30 내지 100,000 센티푸아즈(cP)의 범위의 점도를 측정하는데 적합한 SC-31 스픈들이 사용된다. 점도가 이 범위를 벗어나는 경우, 폴리머의 점도에 적합한 대안적인 스픈들이 사용되어야 한다. 컷팅 블레이드는 25.4 mm 너비, 127 mm 길이 샘플 챔버로 끼어지기에 충분히 작은 조각으로 샘플을 절단하기 위해 이용된다. 일회용 튜브는 8 내지 9 그램의 폴리머로 충전된다. 샘플은 챔버에 배치되고, 이는 브룩필드 써모셀(Brookfield Thermosel)에 순서대로 삽입되고, 굽은 니들-노즈 플라이어(needle-nose plier)로 고정된다. 샘플 챔버는 스픈들이 삽입되어 회전하는 경우 챔버가 돌지 않도록 보장하기 위해 브룩필드 써모셀의 최하부에 고정되는 최하부 상의 노치를 가진다. 샘플은 바람직한 온도(177/350°F)로 가열된다. 점도계 장치는 하강되고, 스픈들이 샘플 챔버 내에 잠겨진다. 점도계 상의 브래킷이 써모셀에 정렬될 때까지 하강을 지속한다. 점도계를 켜고, 40 내지 70%의 범위로 판독되는 토크를 야기하는 전단 속도로 설정한다. 판독치는 약 15분 동안 매 분마다 또는 값이 안정화될 때까지 취해지고, 이후 최종 판독치가 기록된다. 그 결과는 센티 푸아즈(cP)로 기록된다.

[0224]

열 스트레스 내성(열 스트레스)은 포장 전문가 협회(IoPP)에 의해 작성된, 방법 T-3006인 "핫 멜트 접착제의 열 스트레스 내성을 측정하기 위한 제안된 시험 방법"에 따라 측정된다. 하나의 샘플을 준비하기 위해, 50.8mm x 81mm의 치수를 갖는 두 판지 쿠폰(긴 방향으로 있는 세로 홈으로 절단)이 오링거(Olänger) 결합 테스터로 0.0025g/mm의 HMA를 적용함에 의해 결합된다. 접착제는 보다 짧은 쿠폰의 중심에 있는 세로 홈에 수직으로 적용되고 그리고 쿠폰은 접착이 길이 방향 쿠폰의 일 말단으로부터 19.1mm가 되도록 결합된다. 다섯 개의 복제본이 각 제형에 대해 제작된다. 샘플은 샘플 홀더의 모서리와 나란히 짧은 쿠폰 말단으로 샘플 홀더 안으로 적재된다. 샘플은 나비너트로 고정된 와이드 플레이트로 제 위치에 고정된다. 200g 분동(weight)이 결합물로부터 100mm에 위치된다. 긴 방향 쿠폰에 형성된 홀 안으로 상기 분동 상에 페그를 배치함으로써 상기 분동이 고정된다. 샘플 홀더는 그런 다음 24 시간 동안 설정된 온도에서 대류 오븐 안에 위치된다. 만일 적어도 80%의 결합이 실패하지 않는다면, 그러면 그 샘플은 본 시험 온도에서 내열성을 통과한 것으로 간주된다. 오븐 온도는 최대 통과 열 스트레스 내성이 결정될 때까지 변화된다. 모든 새로 결합된 쿠폰 샘플은 각 시험 온도에 대해 사용

되어야 한다. 결과는 열 스트레스 온도()로 보고된다.

- [0225] 인장 특성은 전처리, 온도, 습도, 및 시험 기계 속도의 규정된 조건 하에 시험되는 경우, 표준 텁벨형 시험 시편의 형태로 플라스틱의 인장 특성의 결정을 포함하는 ASTM D-638을 사용하여 측정된다. 프랙티스 D618의 절차 A에 따라 모든 시험 시편을 컨디셔닝하고, 컨디셔닝을 위해 사용되는 동일한 온도 및 습도에서 시험을 수행한다. 샘플 치수를 이후 캘리퍼를 사용하여 측정한다. 시험 기계(예컨대 INSTRON™)를 사용하여 시편을 시험 기계의 그립에 배치하고, 시편의 장축을 그립에 맞춰지도록 조정함으로써 연신율의 함수로써 응력을 검출한다. 물질의 탄성률은 클래스 B-2(Class B-2) 또는 더 나은 신장계를 사용하여 결정되는 응력-변형률 곡선의 선형 부분의 기울기로부터 결정된다. 대부분 플라스틱에 대해서, 이러한 선형 부분은 매우 작으며, 매우 급속하게 생성되어, 자동적으로 기록되어야 한다. 인장 강도는 뉴튼 단위의 최대 하중(파운드-힘)을 평방미터(평방인치) 단위의 시료의 표점간 길이 구간에서의 평균 최초 단면적으로 나눔으로써 계산된다. 파단시 연신율 퍼센트는 시편의 평균 시점에서의 신장(표점간 거리에서의 변화)을 판독함으로써 계산된다. 신장을 최초 표점간 길이로 나누고 이에 100을 곱한다.
- [0226] 폴리프로필렌 등분자량 계산을 Viscotek TriSEC 소프트웨어 버전 3.0을 사용하여 수행한다.
- [0227] 전단 접착 파괴 온도(shear Adhesion Failure Temperature; SAFT)를 전단 방식에서 500 그램 중량으로 ASTM D-4498에 따라 측정한다. 시험을 실온(25/77°F)에서 시작하고, 오븐 온도를 0.5/분의 평균 속도로 증가시킨다. 시편이 파괴되는 온도를 기록한다.
- [0228] 박리 접착 파괴 온도(Peel Adhesion Failure Temperature; PAFT)를 박리 방식에서 100 그램 중량으로 ASTM D-4498에 따라 시험한다. 시험을 실온(25/77°F)에서 시작하고, 오븐 온도를 0.5/분의 평균 속도로 증가시킨다.
- [0229] PAFT 시험에 대한 샘플을 40 파운드 크라프트 종이의 2개의 시트를 사용하여 제조하였고, 각각은 각각 약 6 x 12인치(152 x 305 mm) 치수이다. 바닥 시트 상에서, 길이 방향으로 1인치(25 mm) 간격으로 분리하고, 2개의 1.75인치 또는 2인치(45 mm 또는 51 mm) 너비 스트립의 일면, 감압 테이프 예컨대 마스킹 테이프를 평행한 방식으로 부착한다. 시험되는 접착제 샘플을 177(350°F)로 가열하고, 테이프 스트립 사이에 형성된 간격의 중심 아래에서 균일한 방식으로 부었다. 이후, 접착제가 과도하게 겔화되기 이전에, 2개의 유리 막대 중, 하나의 막대를 테이프 위에 즉시 올려두어 동일 테이프의 스트립을 갖는 캡의 각 측면 상에 끼우고, 이후 두 번째 막대 및 (두 막대 사이의) 제2 종이 시트를 시트의 길이방향 아래로 미끄러지게 한다. 이를 첫 번째 막대가 테이프 스트립들 사이의 간격에 접착제가 균일하게 발라지게 하고, 두 번째 막대는 테이프 스트립 상면 및 캡의 상면 위의 제2 시트가 균일하게 압착되게 하는 방식으로 실시된다. 따라서, 2개의 테이프 스트립 사이에서 단지 25.4 mm 너비 스트립의 샘플 접착제가 생성되고, 종이 시트가 결합된다. 이와 같이 결합되는 시트는 25.4 mm 너비 및 약 76.2 nm 길이의 스트립으로 비스듬히 절단되고, 각각의 스트립은 중심에서 결합되는 (25 x 25 mm) 접착제 샘플을 갖는다. 상기 스트립은 이후 원하는 바와 같이 PAFT에서 이용될 수 있다.
- [0230] 섬유 인열(%) Inland 골판지를 사용하는 HMA의 섬유 인열(FT) 퍼센트를 표준화된 방법에 따라 결정한다. 오링거(Olänger) 결합 시험기를 사용하여 판지 쿠폰(5 x 6cm)에 접착제의 비드를 도포하고, 2번쩨 쿠폰을 접착제의 상면에 신속하게 배치한다. 약 3초 동안의 약한 손가락 압력을 가하여 원위치에서 결합을 고정한다. 샘플을 실온 및 50% 상대 습도에서 적어도 4시간 동안 컨디셔닝시킨다. 다음으로, 샘플을 5 시간 내지 24 시간 동안 시험 온도에서 컨디셔닝시킨다. 샘플(n=5)을 손으로 당기고, 파괴 방식(섬유 인열, 응집 파괴, 부착 파괴)을 기록한다.
- [0231] 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 시스템은 Polymer Laboratories 모델 PL-210 또는 Polymer Laboratories 모델 PL-220 기기로 구성된다. 칼럼 및 캐로우젤 구획(carousel compartment)은 140에서 작동한다. 3개의 Polymer Laboratories 10-마이크로 혼합된-B 칼럼을 사용한다. 용매는 1,2,4-트리클로로벤젠이다. 샘플을 200 ppm의 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 50 밀리리터의 용매 중의 0.1 그램의 폴리머의 농도로 제조한다. 샘플을 160에서 2시간 동안 약하게 진탕시켜 제조한다. 사용된 주입 용량은 100 마이크로리터이고, 유량은 1.0 ml/분이다.
- [0232] GPC 칼럼 세트의 보정을 개개의 분자량 사이에 적어도 10개의 구분을 갖는 6개의 "칵테일" 혼합물에 배열된 580 내지 8,400,000의 범위의 분자량을 갖는 21개의 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준을 사용하여 수행하였다. 표준은 Polymer Laboratories(영국 슈롭셔주에 소재)로부터 구매하였다. 폴리스티렌 표준을 1,000,000 이상의 분자량에 대해 50 밀리리터의 용매 중의 0.025 그램으로, 그리고 1,000,000 미만의 분자량에 대해 50 밀리리터의 용매 중에 0.05 그램으로 제조하였다. 폴리스티렌 표준을 30분 동안 서서히 진탕시키면서 80에서 용해시켰다.

분해를 최소화하도록 최고 분자량 성분을 감소시키기 위해 좁은 표준 혼합물을 우선 수행한다. 폴리스티렌 표준 피크 분자량을 (문헌[Williams 및 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)])에 기재된 바와 같이 하기 식을 사용하여 폴리에틸렌 분자량으로 전환한다:

$$M_{\text{폴리프로필렌}} = 0.645(M_{\text{폴리스티렌}}).$$

[0234] 개방 시간 및 고정 시간 특성은 시험 결합을 형성하고 찢기 위해 사용된 기계적 시험 장치인 오링거 결합 테스터를 사용하여 결정된다.

[0235] 오링거 결합 테스터는 350(177)로 가열된다. 2.5"(63.5mm) x 2"(50.8 mm)로 골이결쳐진 보드인 최하부 기판은 대략 1/16"(1.6mm) 내지 1/8"(3.2mm) 폭과 1"(25.4mm) 길이 폴리머의 비드를 전달하는 접착제 포트 아래의 트랙 상에서 이동한다. 본 접착제 포트 압력은 일치된 비드 크기를 유지하기 위해 증가되거나 또는 감소된다. 2.5"(63.5mm) x 2"(50.8mm)인 최상부 기판은 최하부 기판에 2 bars의 압력으로 적용된다. 오링거는 가장 가까운 초로 고정-시간과 개방-시간 잠재성을 측정할 수 있는, 2개의 타이머를 가진다.

[0236] 개방 시간 측정은 일 기판에 접착제 적용과, 75% 섬유-인열 결합을 초래하는 제2 기판과 결합 사이에 가장 긴 기간이다. 시험을 위해, 압축 시간(또는 고정 시간)은 100% 섬유 인열을 달성하는 고정 시간 측정에 의해 결정된 시간으로 설정된다. 개방 시간은 10초로 설정되고 그리고 50% 미만 섬유인열이 달성될 때까지 10초 간격으로 증가된다. 개방 시간은 5초로 감소되고 그리고 % 섬유인열이 결정된다. 마지막으로, 75% 또는 더 큰 섬유인열을 달성하는 최대 허용 가능한 시간을 결정하기 위해 개방 시간은 1초 간격으로 변화된다.

[0237] 고정 시간 측정은 섬유-인열 결합을 달성하는데 요구된 최소 압축 시간이다. 시험을 위해, 개방 시간은 2초(sec)로 설정된다. 결합은 최상부 기판이 최하부 기판 상으로 압축되므로 형성된다. 소정된 압축 시간 후, 인열 시험은 최상부 기판이 최하부 기판으로부터 떨어짐으로 실행된다. 미리 설정된 시험 조건 하에서 달성된 섬유 인열의 백분율을 결정하기 위한 시각적 평가가 그런 다음 이루어졌다. 고정 시간은 일초 간격으로 변화되어, 100% 섬유 인열 및 75% 미만 섬유 인열을 달성하는 시간을 결정한다. 고정 시간은 최소의 75% 섬유 인열이 수득된 가장 가까운 초에 가장 짧은 시간으로 기록된다.

[0238] 사용된 방법의 논의인 폴리머 특성규명 방법은 또한, 예를들면, 미국 특허 공개번호 2011/0313106, 2011/0313107, 및 2011/0313108에서 찾아볼 수 있다. 예를들면, 이를 방법은 아래에 논의된 블록 복합체 물질에 관해 사용된다.

블록 복합체 상용화제의 제조

[0240] BCC의 샘플은 연속적으로 연결된 두 개의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 사용하여 제조된다. 제1 반응기는 대략 12갤런의 용적이고 반면 제2 반응기는 대략 26갤런이다. 각 반응기는 유압으로 가득 차고 그리고 정상 상태 조건에서 작동하도록 설정된다. 모노머, 용매, 촉매, 공촉매-1, 공촉매-2, 및 CSA 1은 표 1에 개괄된 공정 조건에 따라 제1 반응기로 흐르게 된다. 그런 다음 제1 반응기 내용물은 연속적으로 제2 반응기로 흐르게 된다. 추가의 촉매, 공촉매-1 및 공촉매-2가 제2 반응기에 부가된다.

[0241] 촉매([[re1-2',2'''-[(1R,2R)-1,2-사이클로헥산디일비스(메틸렌옥시-0)]비스[3-(9H-카바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-바이페닐]-2-올라토-0]](2-)]디메틸-하프늄) 및 공촉매-1인, 장쇄 트리알킬아민(Akzo-Nobel, Inc.로부터 입수 가능한, Armeen™ M2HT)의 반응에 의해 제조된, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C_{14-18} 알킬)암모늄 염, HCl 및 $Li[B(C_6F_5)_4]$ 의 혼합물은, 미국 특허 번호 5,919,9883, 실시예 2에 개시된 바와 같이 실질적으로, Boulder Scientific으로부터 구매되고 추가 정제 없이 사용된다.

[0242] CSA-1(디에틸아연 또는 DEZ) 및 공촉매-2(변성된 메틸알루목산(MMAO))는 Akzo Nobel로부터 구매되고 추가 정제 없이 사용된다.

[0243] 용매는 ExxonMobil Chemical Company로부터 입수 가능한 탄화수소 혼합물(ISOPAR® E)이고 사용에 앞서 13-X 분자체의 층을 통해 정제된다.

[0244] BCC의 샘플을 제조하기 위한 공정조건은 아래 표 1에 표시된다.

표 1

[0246]

블록 복합체 상용화제 (BCC)에 대한 공정 조건

조건	제 1 반응기	제 2 반응기
반응기 제어 온도 (°C)	130	115
용매 공급률 (lb/hr)	24.15	17.5
프로필렌 공급률 (lb/hr)	0.4	1.95
에틸렌 공급률 (lb/hr)	1.65	0.09
반응기 프로필렌 농도 (g/L)	--	2.0
수소 공급률 (SCCM)	1.5	--
촉매 유동 (lb/hr)	0	0
촉매 농도 (ppm)	250	315
공촉매-1 유동 (lb/hr)	0.4	0.4
공촉매-1 농도 (ppm)	250	315
공촉매-2 유동 (lb/hr)	0.48	0.48
공촉매-2 농도 (ppm)	625	100
DEZ 유동 (lb/hr)	6	6
DEZ 농도 (ppm)	625	0
반응기 제어 온도 (°C)	229.5	0

[0247]

[0248]

상기를 참조하면, BCC의 샘플은 경질 블록 및 연질 블록을 포함하는 EP-iPP 디블록 복합체를 포함한다. 수득한 BCC의 측정된 특성은 하기 표 2에 표시된다. 수득한 BCC의 특성규명은 변형된 블록 복합체 지수의 상기 논의를 참조하여 아래 표 3에 표시된다.

[0249]

표 2

[0250]

BCC에 대한 특성

	HTLC 분리로부터 wt % PP	MI (190°C/2 .16 kg)	점도 (@177°C) cP	Mn	Mw	총 Wt% C ₂	T _m (°C)	T _c (°C)	용융 엔탈피 (J/g)
BCC	17.3	500	15717	10095	20805	43.4	91.6	77.4	66.7

[0251]

표 3

라인 #	변수	공급원	MBCI
1	전체 wt% C3 총	측정된	56.6
2	PP 블록/폴리머에서 wt% C3	측정된	94.0
3	PE 블록/폴리머에서 wt% C3	측정된	20.0
4	wt 분획 PP (블록 또는 폴리머에서)	방정식 2 아래	0.495
5	wt 분획 PE (블록 또는 폴리머에서)	1-라인 4	0.505
	HTLC 분리의 분석		
6	wt 분획 단리된 PP	측정된	0.173
7	wt 분획 PE 분획	측정된	0.827
8	PE-분획에서 wt% C3	방정식 4 아래	48.8
9	PE 분획에서 wt 분획 PP-디블록	방정식 6 아래	0.389
10	PE 분획에서 wt 분획 PE	1-라인 10	0.611
11	PE 분획에서 wt 분획 디블록	10/라인 4	0.786
12	변형된 블록 복합체 지수 (MBCI)	방정식 7 아래	0.650

[0253]

폴리머 성분의 제조

[0254]

본 개시내용의 예시적인 구현예에 따라, 프로필렌계 폴리머를 포함하는 폴리머 성분의 샘플이 제조되었다.

[0255]

하프늄, [[2',2'''-[(1R,2R)-1,2-시클로헥산디일비스(메틸렌옥시-0)] 비스[3-(9H-카바졸-9-일)-5-메틸[1,1'-바-

이페닐]-2-올레이토-0]](2-)]디메틸인 다가 아릴옥시에테르 촉매의 하프늄 금속 착물인 촉매 A가 사용된다.

[0257] 촉매 A 및 공촉매 구성요소 용액은 펌프 및 질량 유량계를 사용하여 계량되고 그리고 촉매 플러시 용매와 조합되고 그리고 반응기의 최하부 안으로 도입된다. 사용된 공촉매-1은 약 1/3의 i-부틸/메틸 기의 몰비를 함유하는 3차 구성요소인, 트리(이소부틸)알루미늄 변형된 메트알루목산(MMAO) 과조합된 메틸디(옥타데실)암모늄 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트(MDB)에 동등한 근사 화학양론의 장쇄 알킬 암모늄 보레이트이다. 촉매 A에 대해, 공촉매-1는 1.2/1의 Hf, 및 MMAO(25/1 Al/Hf)를 기준으로 한 몰비로 된다. 사용된 공촉매-2는 장쇄 트리알킬아민의 반응에 의해 제조된, 테트라카스(펜타플루오로페닐)보레이트의 메틸디(C_{14-18} 알킬)암모늄염(ArmeenTM M2HT, 액조-노벨 인코포레이션사로부터 입수 가능함), HCl 및 Li[B(C₆F₅)₄]의 혼합물이다.

[0258] 중합 공정은 발열반응이다. 중합된 프로필렌의 파운드(2009 kJ/kg) 당 약 900 브리티시 씨멀 단위(BTU)가 방출되고 그리고 중합된 에틸렌의 파운드(3489 kJ/kg) 당 1,500 BTU가 방출된다. 주요한 공정 설계 고려사항은 반응열의 제거이다. 프로필렌-에틸렌(P-E) 코폴리머는 3 인치(76mm) 루프 파이프에 더하여 두 열 교환으로 구성된, 낮은-압력의 용액 중합 루프 반응기에서 생산되고, 그의 총 용적은 31.4 갤런(118.9 리터)이다. 용매 및 모노머(프로필렌)는 반응기 안에 액체로 주입된다. 코모노머(에틸렌) 가스는 액체 용매에 완전히 용해된다. 공급물은 반응기에 주입하기 전에 5로 냉각된다. 반응기는 15 wt% 내지 20wt%의 폴리머 농도에서 작동한다. 용액의 단열 온도 상승은 중합 반응으로부터 일부 열 제거를 설명한다. 반응기 내의 열 교환기는 반응기 온도를 반응 온도로 조절하도록 반응의 잔여 열을 제거하기 위해 이용된다.

[0259] 사용된 용매는 상표명 이소파르 E로 액손으로부터 입수 가능한 고순도 이소-파라핀성 분획이다. 신선한 프로필렌은 용매, 프로필렌, 에틸렌, 및 수소를 함유하는 재순환 스트림과 혼합하기 전에 정제를 위해 셀렉스솔브 COS의 충을 통해 통과된다. 재순환 스트림과 혼합 후, 조합된 스트림은 반응기에 대한 내용물로 통과하도록 고압 700 psig(4826 kPa) 공급 펌프를 사용하기 전에 추가의 정제를 위해 75 wt% 문자체 13X 및 25 wt% 셀렉스솔브 CD의 충을 통해 통과된다. 신선한 에틸렌은 750 psig(5171 kPa)로 스트림을 압축하기 전에 정제를 위해 셀렉스 솔브 COS 충을 통해 통과된다. 수소(분자량을 감소시키기 위해 사용된 휴지기)는 두 개가 액체 공급물에서 혼합되고/용해되기 전에 압축된 에틸렌과 혼합된다. 전체 스트림은 적절한 공급 온도(5°C)로 냉각된다. 반응기는 500-525 psig(3447-3619 kPa)에서 작동하고 그리고 조절 온도는 아래 표에 보고된다. 반응기에서 프로필렌 전환은 촉매 주입 속도를 조절함에 의해 유지된다. 반응 온도는 열 교환기의 덮개 측면을 가로지르는 물 온도를 85°C로 조절함에 의해 유지된다. 반응기 내 체류 시간은 짧다(약 10분). 반응기 통과 당 프로필렌 전환이 또한 아래 표에 보고된다.

[0260] 반응기에서 배출됨에 의해, 물 및 첨가제가 폴리머 용액에 주입된다. 물은 촉매를 가수 분해하여, 중합 반응을 종결한다. 첨가제는 항산화제, 즉 500 ppm의 페놀성 및 1000 ppm의 포스파이트로 구성되며, 폴리머 내에 잔존하고 최종-사용자의 시설에서 후속의 제작 전에 보관 중에 있는 동안 폴리머 분해를 방지하는 안정제로서 작용한다. 후-반응기 용액은 반응기 온도에서 230로 2 단계 탈휘발화를 위한 제조에서 과열된다. 용매 및 미반응된 모노머는 탈휘발화 공정 중에 제거된다. 폴리머 용융물은 수중 웨스트 절단을 위해 다이로 펌핑된다.

[0261] 탈휘발기의 최상부에서 배출되는 용매 및 모노머 증기는 기름분리장치로 보내진다. 기름분리장치는 탈휘발화 중에 증기에 포획된 폴리머를 제거한다. 기름분리장치를 떠난 깨끗한 증기 스트림은 일련의 열 교환기를 통해 부분적으로 응축된다. 2-상 혼합물은 분리 드럼으로 도입된다. 응축된 용매 및 모노머는 정제되고(이것은 상술된 재순환 스트림임) 그리고 반응 공정에 재사용된다. 주로 프로필렌과 에틸렌을 함유하는, 분리 드럼을 떠난 증기는 블록 플레어(block flare)로 보내지고 그리고 연소된다.

[0262] 프로필렌계 폴리머의 생산을 위한 공정 조건 및 본 폴리머의 특성이 각각 아래 표 4 및 5에 제공된다.

[0263]

표 4

조건	제 1 반응기
반응기 제어 온도 (°C)	140
용매 공급률 (lb/hr)	21.16
프로필렌 공급률 (lb/hr)	6.09
에틸렌 공급률 (lb/hr)	0.46
프로필렌 전환 (wt%)	90.5
수소 공급률 (SCCM)	134.9
촉매 A 유동 (lb/hr)	0.320
촉매 A 농축 (ppm)	10
공촉매-1 유동 (lb/hr)	0.254
공촉매-1 농축 (ppm)	106
공촉매-2 유동 (lb/hr)	0.125
공촉매-2 농축 (ppm)	32

[0264]

표 5

Wt % C2*	밀도 (cP)	T _m (°C)	T _c (°C)	융합열 (J/g)	Mn	Mw	Mw/Mn
5.1	0..885	1558	106.78	72.1	53.4	12796	31932

[0265]

핫 밸트 접착제 조성물의 제조

[0266]

핫 밸트 접착제 조성물이 상기에 기재된 방법에 따라 제조되었다. 상기에 언급된 프로필렌계 폴리머 및 BCC의 샘플에 부가하여, 핫 밸트 접착제 조성물을 생산하기 위해 사용된 다른 물질이 아래 표 6에 제공된다.

[0269]

正 6

[0270]

실시예 HMA 조성물 재형은, 아래 표 8 및 표 9에 나타낸 이들의 접착 성능 데이터와 함께, 아래 표 7에 중량부로 제공된다.

[0272]

五 7

	BCC	프로필렌- 계 폴리머	접착부 여제 (H115)	PE 왁스 (Sasol H1)	PP 왁스 (Licocene 6102)	AO
비교 실시예 A	--	70.00	20.00	10.00	--	0.50
비교 실시예 B	--	70.00	20.00	--	10.00	0.50
실시예 1	20.00	45.00	20.00	15.00	--	0.50
실시예 2	30.00	30.00	20.00	20.00	--	0.50

[0273]

[0274]

표 8

	점도 @ 177°C (cP)	SAFT (°C)	PAFT (°C)	개방 시간 (sec)	세트 시간 (sec)	열 스트레스 (°C)	섬유 인열%				
							-40°C	-17°C	0°C	23°C	60°C
비교 실시예 A	818.33	104	< 30	35	3	80	13	8	5	6	35
비교 실시예 B	1014	112.5	73.5	50	13	70	93	83	75	66	70
실시예 1	1009	102.2	56.2	41	3	65	89	85	88	77	84
실시예 2	1029	99.5	55.5	14	2	70	92	68	94	100	85

[0275]

[0276]

표 9

	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)
비교 실시예 A	68	93
비교 실시예 B	70	N/A
실시예 1	68	94
실시예 2	66	95

[0277]

[0278]

표 8 및 9에 나타낸 바와 같이, 블록 복합체 상용화제를 갖지 않는 비교 실시예 A 및 B의 핫 멜트 접착제 조성물은, 고온에서, 허용될 수 없는 고정 시간을 갖는 양호한 접착 성능이나 또는 좋지 못한 접착 성능을 갖는 짧은 고정 시간을 나타냈다. 그에 반해서, 본 개시내용의 실시예 1 및 2는 핫 멜트 접착제 조성물에 블록 복합체 상용화제의 부가가 고온에서 양호한 접착 성능(예를 들면, 높은 박리 접착 파괴 온도 및 넓은 온도 범위에 걸친 높은 섬유 인열)뿐만 아니라 짧은 고정 시간을 허용한다는 것을 입증한다.