

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09J 153/00

(45) 공고일자 1995년08월24일
(11) 공고번호 특1995-0009552

(21) 출원번호	특1992-0004731	(65) 공개번호	특1992-0018176
(22) 출원일자	1992년03월23일	(43) 공개일자	1992년10월21일
(30) 우선권주장	675,245 1991년03월26일 일본(JP)		
(71) 출원인	내쇼날 스타치 앤드 케미칼 인베스트먼트 홀딩 코포레이션 데이비드 엘. 해밀톤 미합중국 19809 델라웨어주 윌밍톤 실버사이드 로드 501		
(72) 발명자	폴 피. 플레티 미합중국 08867 뉴저지주 피츠타운 힐 할로우 로드 RR#3 프란시스 엑스. 브래디 미합중국 18017 펜실바니아주 베틀레헴 힐탑 서클 4376 마크 티. 무니 미합중국 08876 뉴저지주 사우스 서머빌리 로빈로드 893		
(74) 대리인	김서일, 박종길		

심사관 : 장성군 (책자공보 제4098호)

(54) 비착색의 불투명한 핫멜트접착제 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

비착색의 불투명한 핫멜트접착제 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

핫멜트(hot melt)접착제는 용제를 함유하지 않거나 필요로 하지 않는 100% 고체물질이다. 핫멜트접착제는 실온에서는 고체물질이지만, 열을 가하면 액체 또는 유체상태로 용해하여 기관에 도포할 수 있는 형태로 된다. 이 접착제를 냉각시키면 다시 고체형태로 되어 그 결합력을 얻게 된다. 이 점에 있어서, 핫멜트접착제는 용제의 증발이나 제거를 통해 또는 중합에 의해 고체상태로 되는 다른 형태의 접착제와는 상이한 것이다.

핫멜트접착제 조성물의 용해된 필름은 통상적으로 투명하다. 이들 필름의 투명도에 의해 사실상 투명한 접착제를 얻고, 따라서 많은 용도에 있어서 매우 적합하게 된다. 그러나, 어떤 경우에는 용해되었을 때 불투명한 필름으로 되는 물질이 필요하다. 이것은 접착제의 가시도(可視度)를 향상시켜서 고속조립기술에 있어서 사용을 용이하게 하고, 결합공정의 검사를 용이하게 할 수 있도록 한다. 특히, 용해된 상태에서 불투명하므로 사용자가 사용량을 용이하게 조정할 수 있게 되어 제조장치의 조작자는 적당량의 접착제가 결합될 기관상으로 운송, 부착 또는 이송될 경우 신속하게 시각적으로 측정할 수 있다.

이전에는 이산화티탄과 같은 무기안료와 핫멜트성분을 혼합하여 용해된 필름을 불투명하게 하였다. 이와같은 무기안료를 사용할 때 종종 접착제의 성능에 해로운 영향을 미치거나, 장시간의 가열중에 발생하는 물리적 제거나 분리에 의해 특정되는 열적 상반, 또는 접착제조성물에 잘 결합되지 않았던 안료의 침전이 야기된다. 더욱이, 이들 안료는 핫멜트사용 및 용해장치를 과도하게 마손시키고, 안료의 침전가능성으로 인해 복잡한 핫멜트제조장치를 필요로 하게 되거나, 안료가 비착색된 접착제에 섞여서 크로스콘테미네이션되는 것을 방지하기 위하여 수세식의 과도한 세척을 필요로 하게 된다.

A-B-A 블록공중합체를 기본으로 하는 핫멜트접착제는 제본, 일회용 제품 등을 포함하는 광범위한 용도에 대량으로 사용된다. 전술한 바와 같은 이유로 인해 기계를 마손시키는 바람직하지 않은 안료를 사용하지 않고 A-B-A 중합체를 기본으로 하는 불투명한 핫멜트접착제를 제공하는 것이 바람직하다.

본 발명자는, A-B-A를 기본으로 하는 핫멜트접착제 조성물은 여기에 특수한 고분자량, 고연화점의 알파-메틸스티렌 또는 폴리스티렌수지를 결합시킴으로써 무기안료를 사용하지 않고 불투명하게 할 수 있음을 알았다.

따라서, 본원 발명은 A-B-A 블록공중합체, 접착제, 왁스 및 안정제와, 선택적으로 가소제를 포함하고, 환구법(環球法)에 의한 연화점이 200°F 이상인 순수한 알파-메틸스티렌수지 또는 고분자량의 폴

리스티렌수지를 2~40중량% 결합한 특수한 핫멜트접착제 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

본원 발명의 제조방법에 의하면, 무기안료성분의 분리나 제거로 인해 야기되는 역효과가 발생되지 않는 비착색의 핫멜트접착제조성물을 제공한다.

본원 발명에 사용되는 접착제조성물의 가장 중요한 성분은 다음의 구조를 가지는 블록 또는 다중블록공중합체이다.

A-B-A 또는 A-B-A-B-A-B-

여기서, 중합체블록 A는 유리전이온도가 20℃ 이상인 호모중합체와 같은 비탄성중합체블록이고, 탄성중합체블록 B는 부분적으로 또는 전체적으로 수소첨가되거나 또는 수소첨가되지 않은 이소프렌 또는 부타디엔이다. 블록공중합체는 직쇄 또는 분기될 수 있다. 전형적인 분기구조는 중앙체인으로부터 분기되거나 결합할 수 있는 최소한 3개의 분기를 가지는 탄성체부분을 포함한다.

블록공중합체의 14~86중량%를 형성하는 비탄성체 블록은 호모중합체나 공중합체, 또는 비닐아렌, 비닐피리딘, 비닐할라이드, 비닐카르복실레이트등의 비닐단량체는 물론, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴산의 에스테르등의 아크릴단량체를 포함할 수 있다. 모노비닐방향족 탄화수소는 특히 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐크실렌, 에틸비닐벤젠등의 벤젠계 모노비닐방향족 탄화수소와, 비닐나프탈렌등의 쌍환(雙環) 모노비닐화합물을 포함한다. 기타의 비탄성중합체블록으로서, 알파올레핀, 알킬렌옥사이드, 아세틸, 우레탄등으로부터 유도할 수 있다. 스티렌이 바람직하다.

공중합체의 나머지부분을 형성하는 탄성체 블록성분은 예를들면 미합중국 특허 제3,700,633호에 개시되어있는 바와 같이 수소첨가되거나 수소첨가되지 않은 이소프렌 또는 부타디엔이다. 이 수소첨가는 부분적으로 되거나 전체적으로 완전히 될 수 있다. 예를들면 비닐아렌중합체블록을 변형시키지 않고 탄성체블록을 수소첨가하기 위하여 선택된 조건을 채용할 수 있다. 또한, 중합체체인에 따라 전체적으로 균일하게 수소첨가하고, 그 탄성체 및 비탄성체 블록을 부분적으로 또는 전체적으로 완전히 모두 동일한 정도로 수소첨가하기 위하여 다른 조건을 선택할 수도 있다.

본원 발명에 유용한 고무블록공중합체의 전형적인 예로서 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 및 폴리스티렌-폴리-(에틸렌-부틸렌)-폴리스티렌이 있다. 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌공중합체가 바람직하다. 공중합체는 예를들면 미합중국 특허 제 3,239,478호, 제3,427,269호, 제3,700,633호, 제3,753,936호 및 제3,932,327호에 개시된 방법으로 제조할 수 있다. 어떤 것은 셸케미칼사(Shell Chemical Co.)제의 상표 크라톤(Kraton) 1101, 1102, 1107, 1650, 1652, 1657 및 D1122와, 필립스 케미칼사(Phillips Chemical Co.)제의 상표 솔프렌(Solprene) 418 및 423 또는 파이어스톤(Firestone)제의 상표 스테레온(Stereon) 840A로 사용할 수도 있다. 이들 공중합체와 다른 상용성(相容性) 블록공중합체의 혼합물을 사용할 수도 있다. 블록공중합체는 일반적으로 접착제에 대하여 15~45중량%, 바람직하게는 20~35중량%의 양으로 사용된다.

접착제조성물에 유용한 점착성수지는 탄화수소수지, 합성폴리터펜, 로진에스테르, 천연터펜 등으로 사용할 수 있다. 특히, 유용한 점착성수지는 (1) 예를들면, 고무로진, 우드로진, 탈오일(taloi)로진, 증류된 로진, 수소첨가된 로진, 이중중합된 로진 및 중합된 로진 등의 천연 및 변태수지와, (2) 예를들면, 옅은 색의 글리세롤에스테르, 우드로진, 수소첨가된 로진의 글리세롤에스테르, 중합된 로진의 글리세롤에스테르, 수소첨가된 로진의 펜타에리트리톨에스테르 및 로진의 페놀변성된 펜타에리트리톨에스테르 등의 천연 및 변태로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨에스테르와, (3) 예를들면, 스티렌/터펜 및 알파메틸스티렌/터펜 등의 천연터펜의 공중합체 및 터폴리머(terpolymer)와,(4) ASTM 법 E28-58T에 따른 연화점이 80~150℃이고, 일반적으로 적당한 저온에서프리델크라프트(Friedel-Crafts) 촉매존재하에 피넨(pinene)으로 알려진 쌍환 모노-터펜 등의 터펜탄화수소의 중합에 의해 얻어지고, 또한 수소첨가된 폴리터펜수지를 포함하는 폴리터펜수지와,(5) 예를들면, 산성매질에서 쌍환 터펜과 페놀의 응축에 의해 얻어지는 수지생성물 등의 페놀변성된 터펜수지 및 그 수소첨가된 유도체와, (6) 환구법에 따른 연화점이 70~135℃이고, 주로 올레핀과 디올레핀으로 이루어지는 단량체의 중합에 의해 얻어지고, 또한 수소첨가된 지방족 석유탄화수소수지를 포함하는 지방족 석유탄화수소수지와, (7) 방향족 석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체와, (8) 지환(脂環)석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체등의 상용성수지 또는 그 혼합물을 포함한다. 전술한 점착성 수지의 2개이상의 혼합물은 적당한 조성으로 사용되어야 한다. 점착제는 보통 접착제조성물에 대하여 5~70 중량%의 양으로 사용된다.

본 명세서에 기술한 핫멜트접착제를 불투명하게 하기 위하여 사용되는 특수한 수지는 환구법에 따른 연화점(ASTM법 E28에 의해 측정)이 200°F 이상인 고분자량의 알파-메틸스티렌 또는 폴리스티렌중합체이다. 여기에 사용되는 불투명화 수지를 선택하는데 있어서, 비교분자량이 약 8000 이상이고, 분산치(비교분자량/비교분자수)가 약 15이상인 수지를 사용하는 것이 중요하다. 비교분자량 및 비교분자수를 산출하기 위하여, 워터스 멀티포어(Waters Multipore, Morristown, New Jersey)제의 폴리스티렌 캘리브레이션 스탠다드 시리즈와 수지를 다음의 절차에 의하여 비교하였다.

장치 : 워터스 위스프 오토샘플러(Waters Wisp Autosampler)

컬럼 : P1겔 혼합, 10분(Polymer Labs(Piscataway, New Jersey)제의 선형컬럼

가동상(相) : THF(250ppm BHT로 안정화)(Burdick and Jackson)

유속 : 1ml/분

시험시간 : 15분

검출기 : 시마즈(SHIMADZU) RID-6A(굴절율 70)

스탠다드 : 폴리스티렌(675K~0.580K의 선형 캘리브레이션)

상기한 절차에 따라서 폴리스티렌 또는 알파-메틸-스티렌의 여러 중합체를 시험하여, 표 1의 결과를

얻었다.

[표 1]

	비교분자량(MW)	비교분자수(MN)	(MW/MN) 분산치
아모코 18-210 ¹	8,355	402	20.8
아모코 18-290 ¹	17,883	637	28.3
피콜라스틱 D125 ²	39,149	767	51.1
피콜라스틱 D150 ²	58,778	1505	39.2
엔덱스 160 ³	7,846	2650	3.0
피코텍스 120 ⁴	3,030	1178	2.6
크리스탈렉스 5140 ⁵	4,975	1316	3.8

¹ 아모코(Amoco) 18-210 및 18-290은 환구법에 따른 연화점이 각각 210°F 및 290°F인 알파-메틸스티렌의 직쇄호중합체.

² 피콜라스틱(Piccolastic) D125 및 D150은 헤르쿨레스(Hercules)제의 순수한 폴리스티렌 단량체의 중합체.

³ 엔덱스(Endex) 160은 헤르쿨레스제의 순수한 방향족 단량체의 공중합체.

⁴ 피코텍스(Piccotex) 120은 헤르쿨레스제의 비닐롤루엔-알파 메틸스티렌 공중합체.

⁵ 크리스탈렉스(Kristalex) 5140은 헤르쿨레스제의 스티렌-알파 메틸스티렌 공중합체.

따라서, 표 1의 결과에 의거하여 여기서 사용하기 적합한 수지는 아모코 18-210, 18-240 및 18-290제품과, 헤르쿨레스제의 피콜라스틱 D-125 및 D-150이다. 이들 수지는 여기에서 점착제에 대하여 2~40중량%, 바람직하게는 2~10중량%의 양으로 사용된다.

본원 발명의 점착제에 10~40중량%, 바람직하게는 20~30중량%의 양으로 사용되는 왁스는 저분자량의 폴리에틸렌 피셔-트로프쉬(Fisher-Tropsch) 왁스 등의 파라핀 및 미정성(微晶性) 왁스이다.

이용가능한 안정제 또는 산화방지제중에서 여기에 포함되는 것은 고분자량의 장해페놀(hindered phenol)과, 황 및 인을 함유하는 페놀등의 다관능페놀이다. 장해페놀은 이 기술분야의 기술자에게는 잘 알려진 것이며, 그 페놀히드록실기에 일정하게 입체적으로 큰 기를 함유하는 페놀화합물로 특정될 수 있다. 특히, 제3부틸기는 일반적으로 벤젠링에서 페놀히드록시기에 대하여 최소한 1개의 오르소위치로 치환된다. 이들의 입체적으로 큰 치환기는 그 페놀히드록시기에 밀접하게 존재한다. 특히, 제3부틸기는 일반적으로 벤젠링에서 페놀히드록시기에 대하여 최소한 1개의 오르소위치로 치환된다. 이들의 입체적으로 큰 치환기는 히드록시기의 근방에 위치하여 그 신장빈도를 낮추는 역할을 하고, 이에 따라 그 반응성을 낮추게 되며, 따라서 입체장애는 그 안정특성을 가지는 페놀화합물을 제공한다. 대표적인 장해페놀에는 1,3,5-트리메틸 2,4,6-트리스(3,5-디-제3부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 펜타에리트리탈테트라키스-3(3,5-디-제3부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, n-옥타데실-3(3,5-디-제3부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산, 4,4-메틸렌비스(2,6-제3부틸페놀), 4,4-티오비스(6-제3부틸-o-크레졸), 2,6-디-제3부틸페놀, 6-(4-히드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸-티오)-1,3,5-트리아진, 디-n-옥타데실 3,5-디-제3부틸-4-히드록시-벤질포스포산, 2-(n-옥틸티오)에틸3,5-디-제3부틸-4-히드록시-벤조산, 소로비볼렉사[3,5-디-제3부틸-4-히드록실페닐)-프로피온산]이 있다.

이들 산화방지제는 이들을 예를들면 티오디프로피온산 에스테르, 아인산염 등의 공지의 효과증진제와 결합하여 사용함으로써 그 성능이 더욱 향상되며, 특히 유용한 효과증진제는 디스테아릴티오디프로피온산이다. 이들 안정제는 일반적으로 0.1~1.5중량%, 바람직하게는 0.25~1.0중량%의 양으로 사용한다.

다양한 가소화 또는 중량오일이 조성물의 약 10중량% 이하로 존재할 수 있으며, 이는 점착제의 용해 상태에 있어서의 유동성과 경화된 점착제의 유연성을 부여하고, 또한 섬유질을 결합시키기 위해 습윤제로서 작용한다.

점착제조성물은 130~200°C의 온도에서 용해상태로 각 성분을 혼합하여, 제조한다. 약 2시간 후에 균질의 혼합물을 얻음으로써 제조한다. 혼합방법으로서 여러가지 방법이 공지되어 있으며, 균질의 혼합물을 제조하는 방법이면 어느 방법도 가능하다.

[실시예]

표 II~표 IV에 나타난 실시예에 있어서, 각 점착제 조성물은 130~200°C와 온도에서 용해상태로 각 성분을 혼합하여, 약 2시간 후에 균질의 혼합물을 얻음으로써 제조한다. 혼합방법으로서 여러가지 방법이 공지되어 있으며, 균질의 혼합물을 제조하는 방법이면 어느 방법도 가능하다.

[시험절차]

표 II~표 IV의 점착제를 시험하는데 있어서 다음의 절차를 이용하였다.

1. 점도는 350°F에서 브룩필드(Brookfield) 점도계(액체비중계(Spindle) 27)를 사용하여 측정하였다.

2. 저온유연성-가열된 버드(Bird) 어플리케이션을 이용하여 용해된 시료를 폴리테트라플루오르에틸렌 코팅된 강판에 가하여 건조된 필름두께가 20mil(mil)인 필름을 제조하였다. 필름시료를 냉각시킨 후 강판에서 분리하고, 1/2×2인치의 시험시료로 절단하였다. 그 중 하나의 시료를 온도가 조절되고 이산화탄소로 냉각된 캐비닛에 5분동안 놓고, 그 후 즉시 180° 만큼 굽혔다. 이 시료가 이 절차를 거친 결과 균열이 생기지 않으면, 두번째로 동일한 시료를 캐비닛에 더 낮은 온도로 놓고, 굽힘절차를 반복하였다. 이 시료에 결국 균열이 생기는 온도를 그 저온균열 또는 "저온유연성"치로 하였다. 따라서, 이 값이 감소할수록 이에 대응하여 이들 필름과 이것으로 제본된 책이 저온상태에서 노출되었을 때 기대할 수 있는 유연성 및 안정성이 증가한다. 2개의 값을 기록하되 그 값이 낮은 것은 균열이 생겼을 때의 값이고, 높은 것은 균열이 생기기 직전의 값이다.

3. 신장강도-핫멜트접착제의 신장강도는 인스트론 신장테스터(Instron Tensil Tester)를 사용하여 ASTM법 D882-61T의 시험법 A에 따라 핫멜트로부터 제조된 필름에 대하여 측정하였다. 필름은 전술한 필름저온균열시험에서와 같은 방법에 따라 제조하였다. 시료가 신장되기 시작하는데 필요한 힘을 "신장균열"로서 기록하였다. 이 절차에서 또한 신장도%를 측정하였으며, 이것은 최종의 신장강도를 얻는데 있어서 파열되었을 때의 핫멜트필름의 신장율을 나타낸다.

4. 열적 안정도-접착제조성물의 열적 안정도는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 즉, 접착제 100그램을 8온스의 청결한 글라스 자(glass jar)에 넣고, 알루미늄포일로 덮었다. 그 후 자를 강제통풍오븐에 350°F로 하여 놓고, 72시간 방치하였다. 이 시간동안 시료에 대하여 상분리 분석을 하였다. 상분리는 열적으로 상반되는 시스템인 것을 나타내며, 상업적으로 바람직하지 않다.

[표 11]

	기준	1	2	3	4	5	6	7
고리는 D1122	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	35.5	36.5	36.5
노르말액 1080 ²	25	25	25	25.0	25.0	25	25	25
ECR 140 TP	15	15	10	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
파라핀왁스	23.0	23.0	23.0	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
석유방사제	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
18-200 ²	--	2.0	5.0	10.0	15.0	--	--	-
18-210 ²	--	--	--	--	--	2.0	5.0	-
18-240 ²	--	--	--	--	--	--	--	5.0
주 각	101	101	101	111	116	101	101	--
350°C에서의 산화점	54	54	54	54	54	54	54	54
350°C에서의 산화점	4450	4450	4450	4450	4450	4450	4450	N/T
신 장								
수준 (psi)	354	330	341	316	344	298	332	
간격 (psi)	210	998	1178	1016	1110	1214	1169	N/T
신장도 %	1360	1370	1750	1500	1100	1620	1600	
저온유연성								
동적 (°F)	-25	-25	-30	-25	25	30	30	
간격 (°F)	-30	30	35	20	30	-25	-30	N/T
열적 안정도								
상대	양음	N/T						

- (1) 셀케미칼사제의 스티렌부타디엔기 블록공중합체.
 - (2) 사르토머(Sartomer)제의 C₉ 탄화수소 점착성수지.
 - (3) 엑손(Exxon)제의 수소첨가된 C₅~C₉ 점착성수지.
 - (4) 산화방지제 =시바-기지(Cia-Geigy)제의 이르가녹스(Irganox) 1010.
 - (5) 환구법에 따른 연화점이 290°F인 아모코(Amoco)제의 알파-메틸스티렌수지.
 - (6) 환구법에 따른 연화점이 210°F인 아모코제의 알파-메틸스티렌수지.
 - (7) 환구법에 따른 연화점이 240°F인 아모코제의 알파-메틸스티렌수지.
- N/T 시험하지 않았음.

[표 III]

	8	9	10	11
크라톤 1107 ⁸	30	30	--	--
크라톤 G1652 ⁹			30	30
윙택 95 ¹⁰	40	40	40	40
파라핀왁스	25	25	25	25
산화방지제	1.0	1.0	1.0	1.0
18-290	5.0	--	5.0	--
피콜라스틱 D-150 ¹¹	--	5.0	--	5.0
350°F에서의 불투명도	불투명	불투명	불투명	불투명
350°F에서의 점도	4950	5250	6360	8200
열적 안정도				
분리	없음	없음	없음	없음

- (8) 셀케미칼사제의 스티렌 이소프렌 스티렌 직쇄블록공중합체.
- (9) 셀케미칼사제의 스티렌-에틸렌-부틸렌 스티렌 직쇄중합체.
- (10) 굿이어(Goodyear)제의 C₅ 지방족 점착성수지.
- (11) 환구법에 따른 연화점이 150°C인 헤르쿨레스제의 폴리스티렌중합체.

[표 IV]

	대조	12	13	14	15	16
크라톤 D1122	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5
노르솔렌 1080	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
ECR 149B	15.0	10	10.0	10.0	10.0	10.0
파라핀왁스	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
산화방지제	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
크리스탈렉스 5140 ¹²	--	5.0	--	--	--	--
엔덱스 160 ¹³	--	--	5.0	--	--	--
피콜라스틱 D150	--	--	--	5.0	--	--
피콜라스틱 D125 ¹⁴	--	--	--	--	5.0	--
피코텍스 120 ¹⁵	--	--	--	--	--	5.0
350°F에서의 불투명도	투명	투명	투명	불투명 흐림	불투명 흐림	투명
열적안정도						
분리	없음	N/T	N/T	없음	없음	N/T

N/T-시험하지 않았음.

- (12) 헤르쿨레스제의 스티렌 알파-메틸스티렌 공중합체.
- (13) 헤르쿨레스제의 순수한 방향족 단량체의 공중합체.
- (14) 환구법에 따른 연화점이 125°C인 헤르쿨레스제의 폴리스티렌 중합체.
- (15) 환구법에 따른 연화점이 120°C인 헤르쿨레스제의 비닐톨루엔 알파-메틸스티렌 공중합체.

표 II ~ 표 IV에 나타난 결과와 같이, 고분자량 및 고분산치를 가지는 폴리스티렌 또는 알파-메틸-스티렌수지로 제조한 핫멜트점착제만이 불투명특성을 나타내었다. 따라서, 불투명화하는 수지를 함유하지 않는 대조용 점착제와, 크리스탈렉스, 엔덱스 및 피코텍스를 함유하는 점착제 12, 13 및 16(표 I에 나타난 저분자량 및 저분산치를 가지는 중합체를 함유하는 스티렌)은 투명하다. 이에 대하여, 여기에서 기술한 불투명화하는 수지를 함유하고 비교분자량이 8000이상이며, 분산치가 15이상인 점착제 1~7, 8~11, 14 및 15는 무기안료 또는 기타 종래의 불투명화제를 필요로 하지 않고 흐르거나 불투명한 핫멜트조성물을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

용해된 형태로 사용할 때 그 가시도(可視度)를 향상시키도록 A-B-A를 기본으로 하는 불투명한 핫멜

트(hot melt)점착제 조성물의 제조방법에 있어서, 중합체블록 A는 유리전이온도가 약 20℃인 호모중합체로서 비탄성중합체 블록이고, 탄성중합체블록 B는 부분적으로 또는 전체적으로 수소첨가되거나 수소첨가되지 않은 이소프렌 또는 부타디엔인 A-B-A 블록 또는 다중블록공중합체 15~45%와, 최소한 1개의 상용성(相容性)의 점착성수지 5~70%와, 환구법(環球法)에 따른 연화점이 200°F 이상이고, 비교분자량이 8000이상이고, 분산치가 15 이상인 고분자량의 폴리스티렌 또는 알파메틸스티렌중합체 2~40%와, 파라핀 또는 미정성(微晶性) 왁스 10~40%와, 안정제 0.1~1.5%와, 가소화 오일 0~30%를 혼합하는 단계로 이루어지는 A-B-A를 기본으로 하는 불투명한 핫멜트점착제의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, A-B-A 블록공중합체는 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌이고, 점착성수지는 천연 및 변태수지, 천연 및 변태로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르, 천연터펜의 공중합체 및 터폴리머(terpolymer), ASTM법 E28-58T에 따른 연화점이 80~150℃인 폴리터펜수지, 페놀변성된 터펜수지 및 그 수소첨가된 유도체, 환구법에 따른 연화점이 70~135℃인 지방족 석유탄화수소수지, 방향족 석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체, 지환(脂環) 석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 불투명한 핫멜트점착제의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 고분자량의 폴리스티렌 또는 알파메틸스티렌 중합체는 점착제에 대하여 2~10중량%의 양으로 존재하는 불투명한 핫멜트점착제의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 왁스는 점착제에 대하여 20~30중량%의 양으로 존재하는 불투명한 핫멜트점착제의 제조방법.

청구항 5

A-B-A 블록 또는 다중블록공중합체를 기본으로 하고, 또한 최소한 1개의 상용성의 점착성수지, 파라핀 또는 미정성 왁스 및 선택적으로 가소화 오일을 함유하는 핫멜트점착제 조성물의 제조방법에 있어서, 환구법에 따른 연화점이 200°F 이상이고, 비교분자량이 8000 이상이고, 분산치가 15 이상인 고분자량의 폴리스티렌 또는 알파메틸스티렌 중합체 2~40중량%를 가하는 단계를 포함하는 핫멜트점착제의 제조방법.

청구항 6

중합체블록 A는 유리전이온도가 약 20℃인 호모중합체로서 비탄성중합체 블록이고, 탄성중합체 블록 B는 부분적으로 또는 전체적으로 수소첨가되거나 수소첨가되지 않은 이소프렌 또는 부타디엔인 A-B-A블록 또는 다중블록공중합체 15~45%와, 최소한 1개의 상용성의 점착성수지 5~70%와, 파라핀 또는 미정성 왁스 10~40%와, 안정제 0.1~1.5%와, 가소화 오일 0~30%로 이루어지는 용해된 형태에서 불투명한 핫멜트점착제 조성물에 있어서, 환구법에 따른 연화점이 200°F 이상이고, 비교분자량이 8000 이상이고, 분산치가 15 이상인 고분자량의 폴리스티렌 또는 알파메틸스티렌 중합체 2~40중량%를 더 포함하는 핫멜트점착제.

청구항 7

제6항에 있어서, A-B-A 블록공중합체는 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌이고, 점착성수지는 천연 및 변태수지, 천연 및 변태로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르, 천연터펜의 공중합체 및 터폴리머, ASTM법 E28-58T에 따른 연화점이 80~150℃인 폴리퍼펜수지, 페놀변성된 터펜수지 및 그 수소첨가된 유도체, 환구법에 따른 연화점이 70~135℃인 지방족 석유탄화수소수지, 방향족 석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체, 지환 석유탄화수소수지 및 그 수소첨가된 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 핫멜트점착제.

청구항 8

제6항에 있어서, 고분자량의 폴리스티렌 또는 알파메틸스티렌 중합체는 점착제에 대하여 2~10중량%의 양으로 존재하는 핫멜트점착제.

청구항 9

제6항에 있어서, 왁스는 점착제에 대하여 20~30중량%의 양으로 존재하는 핫멜트점착제.