(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 299/00

(45) 공고일자 2003년04월10일
(11) 등록번호 10-0367569
(24) 등록일자 2002년12월26일

(21) 출원번호 10-1995-0008580
(22) 출원일자 1995년04월10일

(65) 공개번호 특1995-0032342
(43) 공개일자 1995년12월20일

(30) 우선권주장 94200965.5 1994년04월11일 EP(EP)

(73) 특허권자 셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 메노앤톤반디예크
네델란드왕국암스테르담시1031시이엠바트후이즈벡3
자?린마아가레타뵤린크
네델란드왕국암스테르담시1031시이엠바트후이즈벡3
브리지뜨마리뤼도비카크리스띤방드블리에
네델란드왕국암스테르담시1031시이엠바트후이즈벡3
예로엔반웨스트레넨
네델란드왕국암스테르담시1031시이엠바트후이즈벡3

(74) 대리인 차순영
차윤근

심사관 : 김장강

(54) 선형블록공중합체,그의제조방법및그를함유하는접착제조성물

요약

본 발명은 10-40 중량% 범위의 총 결합된 비닐 방향족 함량을 갖는, 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔 단량체로부터 유래된 A-B-C-D 구조의 블록 공중합체, 이때, 공액 디엔은 총 결합 공액 디엔의 1-20%의 양으로 1,2 또는 3,4 첨가로 중합되었고 A는 주로 폴리(비닐 방향족) 블록을 나타내고, B는 주로 폴리(공액 디엔) 을 나타내고, C는 블록 B에서 발생된 공액 디엔의 테이퍼드 블록 및 주로 폴리(비닐 방향족) 블록을 나타내는 블록 D를 구성하는 비닐 방향족 단량체를 나타내고 블록C 내의 테이퍼링은 블록 D에 대한 방향으로 비닐 방향족 단량체의 함량 증가를 나타내고 블록 B에서 발생하는 공액 디엔 및 블록 C에서 발생하는 공액 디엔의 중량비는 5:5 내지 9:1 의 범위이고, 이의 총 겉보기 분자량은 130,000 내지 300,000의 범위인 블록 공중합체 및 그의 제법 및 이를 함유하는 접착제 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 선형 블록 공중합체, 그의 제조방법 및 점착, 응집 및 유동학적 특성의 탁월한 균형이 부과된 접착제 형성함에 있어서의 상기 선형 블록 골중합체의 용도에 관한 것이다.

소위 리빙 중합체(living polymer)를 생성하는, 금속-알킬 및/또는 금속-아릴 촉매의 존재하에 공액 디엔과 410 비닐 방향족 단량체를 음이온 중합하는 것은 널리 공지된 기술이고, M Schwarc에 의해 " 카본이온, 리빙 중합체 및 E1 전이 공정" 이 Interscience Publisher, J Wiley and Sons, New York, 1956에 서술되어 있다.

이러한 리빙 중합체 기술에 의해 특히 폴리부타디엔 및/또는 폴리이소프렌과같은 폴리(공액 디엔) 및 폴리(스티렌)과 같은 폴리(비닐방향족)의 선형 및 분지형 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

이 기술을 사용하여, 중간 리빙 블록 공중합체 또는 블록 분절을 이관능성 또는 다관능성 커플링제와 커플링시킴으로써 선형 또는 분지 불록 공중합체를 제조할 수 있고, 또는 일관능성 또는 이관능성 알칼리-금속 알킬 개시제, 보다 구체적으로는, 일- 또는 이-리튬-알킬 또는 리튬-아릴 개시제를 사용하여 앞서-언급된 단량체의 완전한 순차 중합에 의해 선형 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

후자의 순차 중합법의 장점은 조절되지 않는 양의 디블록 공중합체가 존재하지 않는다는 것이다. 상기 디블록은, 중간 제조된 리빙 중합체를 커플링하여 선형트리블록 공중합체 또는 분지형 블록 공중합체를 제조하는 경우에 얻어지는데, 보통 불완전 커플링 반응과, 그에 뒤따른, 알콜, 산 또는 물과 같은 양성자 공여체를처리하여 얻어진 블록 공중합체 혼합물의 종결반응으로 인해 얻어진다.

상기 종결된 중간 비커플링 블록 공중합체 또는 블록 분절이 상기 블록 공중합체가 혼입된 최종적으로 사용되는 조성물의 몇몇 물리적 성질에 부정적인 영향을 끼치는 반면, 상기 조성물의 용융 점도가 저하되어 가공에 매력적임은 당업계에 일반적으로 공지되어 있다.

상기 블록 공중합체 조성물의 주 용도에 있어 현대 가공 기술의 조건사항이 증가함으로 인해 고품질, 표준화된 블록 공중합체에 대한 요구가 최근 십여년 동안 강하게 발생하고 있다.

일관능성 알칼리금속 개시제를 사용하여 완전히 순차 중합된 선형 블록 공중합체와 보다 특히 선형 트리블록 공중합체를 제조하는 방법이, 전술한 세가지 선택사항들 중 가장 바람직한 실시양태로서 개발되었는데, 수득된 블록 공중합체는, 예비결정되고 표준화된 양의 보다 적은 블록 공중합체와 혼합함으로써 상기 가공 기술상 조건들을 만족시킬 수 있으며, 더욱이 최종적으로 사용되는 조성물에 최적 조합의 물리적 성질을 제공할 수 있다.

특히, 블록 공중합체 함유 접착제 조성물의 분야에서는 여전히 상기 최종 용도 조성물의 유동학적 특성, 물리적인 접착성 및 기계적 성질의 우수한 균형이 성취될 것이 강하게 요구되고 있다.

예컨대, A-블록은 폴리(비닐 방향족)을 나타내고, B-블록은 폴리(공액 디엔), 보다 구체적으로는 폴리(이소프렌)을 나타내는 A-B-A형의 널리 공지된 세 개 블록의 공중합체는 보통 만족스런 접착 성질 및 기계적 성질을 나타내나 불량한 내열성을 나타낸다. 게다가 환경적 측면으로 인해 최종 용도 가공 공정에 바람직하게 사용되고 있는 용융 조성물에서의 그의 현저히 높은 점도는 가공 및 변형에 있어서 문제점들을 발생시킨다.

따라서 본 발명의 일차 목적은 상기 최종 용도 조성물의 유동학 특성과 물리적 접착성 그리고 기계적 성질의 탁월한 균형을 나타내면서, 최종 용도 가공의 현대 가공조건에 부합하는 블록 공중합체를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 관련 목적은 상기 블록 공중합체의 경제적으로 매력적인 제조 방법을 제공하는 것이었다.

집중적인 연구와 시험의 결과로서, 놀랍게도 상기 일차 목적이, 비닐 방향족단량체, 보다 구체적으로는 주로 스티렌, 및 공액 디엔 단량체, 구체적으로는 주로 이소프렌(2-메틸 1,3-부타디엔)으로부터 유래되고, 10-40중량% 범위의 총 결합된 비닐 방향족 함량을 갖는, A-B-C-D 구조의 블록 공중합체로써 성취될 수 있음을 발견했는데, 이때 공액 디엔은 총 결합 공액 디엔의 1-20%의 양으로 1,2 또는 3,4 첨가로 중합되고, A는 주로 폴리(비닐 방향족) 블록을 나타내고, B는 주로 폴리(공액디엔), 바람직하게는 폴리(이소프렌)을 나타내며, C는 블록 B에서 발생된 공액 디엔과, 주로 폴리(비닐 방향족)블록을 나타내며 블록D를 구성하는 블록 방향족 단량체의, 테이퍼드(tapered) 블록을 나타내고, 블록 C 내의 테이퍼링은 블록 D에 대한방향으로 비닐 방향족 단량체의 함량이 증가하며, 블록 B에서 발생하는 공액 디엔및 블록 C에서 발생하는 공액 디엔의 중량비는 5:5 내지 9:1, 바람직하게는 6:4 내지 8:2의 범위이고, 이의 총 겉보기 분자량은 130,000 내지 300,000의 범위이다.

본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 " 주로 폴리(비닐 방향족)" 및 " 주로 폴리(공액 디엔)" 이란 용어는 지적된 단량체가 실질적으로 순수하거나, 구조적으로 관련된단량체 또는 구조적으로 상이한 단량체, 바람직하게는 동일한 공단량체와 미소한 정도로 혼합될 수 있음을 의미하는데, 동일한 공단량체는 다른 블록에서 발생한 것으로서, 즉 상기 블록의 총 단량체의 15몰% 미만, 바람직하게는 5몰% 미만의 양으로 혼합될 수 있음을 의미하며, 가장 바람직하게는 블록 A, B 및 D가 하나의 실질적으로 순수한 단량체를 함유하고 있음을 의미한다.

겉보기 분자량이란 용어는 ASTM D 3536에 따른 폴리스티렌 조정 표준 몰 중량 샘플을 사용하여 GPC에 의해 측정된 분자량을 의미한다.

블록 A 및 D를 구성하는 상기 단량체 혼합물의 적당한 예는, 알파-메틸스티렌, p-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, o-비닐톨루엔, 4-에틸스티렌, 3-에틸스티렌, 2-에틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 부타디엔, 이소프렌, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메-1,3-부타디엔, 및 1,3-펜타디엔 또는 그들의 혼합으로 구성된군으로부터 선택된 소량의 단량체와 스티렌의 혼합물이다.

블록 B를 구성하는 단량체 혼합물의 적당한 예는, 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, o-비닐톨루엔, 4-에틸스티렌, 3-에릴스티렌, 2-에틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 및 1,3-펜타디엔 또는 그들의 혼합으로 구성된 군으로부터 선택된 소량의 단량체와 이소프렌의 혼합이다.

바람직하게는 블록 A 및 D의 구성 단량체는 주요량의 스티렌과, 상기 서술된바와 같이 구조적으로 관련된 주요량의 단량체, 바람직하게는 알파-메틸스티렌의 혼합이며, 한편, 블록 B의 구성 단량체는 주요량의 이소프렌과, 소량의 상기 서술된 바와 같이 구조적으로 관련된 소량의 단량체, 보다 바람직하게는 부타디엔의 혼합물이다.

본 발명의 이 측면의 가장 바람직한 실시양태에 따르면, A-B-C-D 구조의 블록 공중합체의 블록 A,B 및 D는 실질적으로 순수한 단량체로 구성되는 한편, 블록 A 및 D의 구성 단량체는 모두 실질적으로 순수한 스티렌이고 블록 B 및 C의 구성 공액 디엔 단량체는 실질적으로 순수한 이소프렌이다.

본 발명의 이 측면의 보다 가장 바람직한 실시양태에 따르면, 블록 B의 공액 디엔 및 블록 C의 공액 디엔의 중량비는 6.3:3.7 내지 7.6:2.4의 범위이다.

상기 서술된 블록 공중합체 그 자체는 5 - 40g/10분 범위의 크기 정도의 용융 유속(MFR)이라는 매력적인 값(ASTM D 1238, 5kg, 200℃에서 측정)을 나타내는 한편, 인열 강도(the tensile strength), 파단시 신장(elongation at break), 및 모듈러스(modulus) 300% (ISO 37/2 덤벨 DIN 3A에 따라 측정)는 거의 앞서 확인된 값을 갖는다(10% 미만의 편차). 당업자는 말단의 주로 폴리(비닐 방향족)블록들 사이의 중앙 블록내 테이퍼링이 고무상 중앙 블록들과 폴리(비닐 방향족)블록 사이 의 매우 적은 강도의 상분리 및 결과적으로 보다 약한 영역을 초래하게 되고, 이는 높은 용융

유속 및 매우 악화된 기계적 성질을 야기할 것이라는 것을 예상할 수 있을 것이다. 상기 당업자는 확실히 중간 테이퍼링 수준에서는 최적의 용융 유속을 기대할 수 없다.

본 발명의 또 다른 관련 측면은 상술된 블록 공중합체의 제조를 위한 경제적인 방법으로 구성됨을 알 수 있다.

따라서 본 발명은 하기로 구성되는 방법에 관한 것이다.

(1) 상술된 모노비닐방향족 단량체, 및 일관능성 알칼리금속-알킬 및/또는 알칼리금속 아릴 개시제, 바람직하게는 sec-부틸 리튬 또는 t-부틸 리튬을 첨가하여 근본적으로 완전한 중합을 수행한 다음;

(2) 상술된 바의 공액 디엔 단량체를 첨가하고, 중합반응을 공액 디엔의 총충진량의 50% - 90%, 바람직하게는 60% - 80%, 보다 바람직하게는 63% - 76%의 정도까지 수행한 후;

(3) 상술된 바의 모노비닐 방향족 단량체, 바람직하게는 단계(1)에서 충진된것과 동일한 것을 첨가하여, 근본적으로 완전한 중합이 일어나도록 함.

놀랍게도 특히 단계 (2)에서 극성 랜덤화제/개질제가 존재하지 않을 때 가장매력적인 성질을 갖는 블록 공중합체, 즉 상술된 비교적 낮은 정도의 1,2 또는 3,4 첨가 중합이 발생하는 블록 공중합체 블록 B 및 C가 생성되는 한편, 블록 C에서 최적의 테이퍼드 미세구조가 생성됨을 발견했다.

비닐방향족 단량체 및 공액 디엔으로부터 유래된 하나이상의 테이퍼드 중앙블록과 말단 폴리(비닐방향족)블록을 함유하는 블록 공중합체는, 예컨대 미국특허제3,792,127호, 미국특허 제4,122,134호, 유럽특허출원 제0398,758호; 제0406,747 호; 제0436,255호; 제0471,998호; 제0446,391호; 및 미국특허 제4,939,208호 및 제5,227,419호에 공지되어 있다. 그러나, 이들 공지된 블록 공중합체 구조의 특정 미세구조는 하나 이상의 관점에서 본 명세서에 제안된 것과 상당히 다르므로 본 명세서에 제안된 구조가 이들 문헌의 개시로부터 유도될 수 없다. 구체적으로 미국 특허 제3,792,127호는 블록 A가 공중합체 35-65 중량%로 구성되는 알케닐 아렌 단독중합 블록으로 구성되고, 블록 B는 공액 디엔의 단독공중합체 블록이며, 블록 C는 공액 디엔 및 알케닐 아렌의 랜덤 공중합체 블록을 나타내는, 수소첨가 전 일반적인 구성 A--(C)--B--C-A를 갖는 실질적으로 수소 첨가된 블록 공중합체를 개시하고 있다. 부타디엔 중합체 블록은 바람직하게 7.5 내지 약 40%의 1,2구조를 가졌다.

그러나, 실제 테이퍼드 블록이 총 블록 공중합체의 비교직 작은 부분을 나타내는, 이들 개시된 블록 공중합체의 대표예 I 및 II의 물리적 성질에 관련하여 표1(칼럼 5)로부터 알 수 있는 바와 같이, 이들 예의 기계적 성질은 열거된 중합체의 비교예에 비해 상당히 악화되었다.

상기 논의된 문헌 중 어느 것도 관련된 기계적 성질을 유지하면서 최적 용융유속을 유지함을 개시하거나 시사하지 않았다.

본 발명의 부가적인 측면은 접착제 조성물, 특히 고온 용융 접착제 조성물 또는 실런트 - 또는 코팅 조성물에 의해 형성되는데, 이는 이러한 목적에 일반적인보조제와 함께 이하에서 기술되는 블록 공중합체를 포함한다.

따라서, 본 발명의 부가적인 측면은 접착제 조성물에 관한 것인데, 이는 점착 강화 수지; 열분해, 산화, 피막 형성 및 색변형을 억제하거나 지연시키는 안정화제; 및 임의적으로 고무 연장 가소제 및/또는 배합오일 및/또는 액체 수지와 같은 가소제로부터 선택되는 하나이상의 성분과 함께, 하나 이상의 이하의 특정 블록공중합체를 포함한다. 안정화제는 전형적으로 접착제 조성물의 제조, 사용 및 저장 중에 열분해 및 산화에 대하여 중합체를 보호하기 위해 상업적으로 구입 가능한 조성물에 첨가된다.

접착제 조성물은 고온-용융 접착제로서 및 용매 기재 겁착제로서 배합되고 적용될 수 있으며 전자가 매우 바람직하다.

본 발명에 따른 고온-용융 접착제 조성물은 보통 고온-용융 접착제 조성물의중량을 기준으로 이하에서 특정된 블록 공중합체 15중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 50중량%; 고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 B블록 적합성 1차 점착강화 수지 25중량% 내지 50중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 50중량%; 고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 가소제 오일 또는 있다면 2차 점착강화 수지 0중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15중량%; 고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 안정화제 및/또는 항산화제 0.1중량% 내지 2중량%, 바람직하게는 0.5중량% 내지 1.5중량%로 구성된다.

본 발명을 실시함에 있어서 유용한 1차 점착강화 수지는 탄화수소 수지, 합성 폴리테르펜, 로진 에스테르 및 주변온도에서 반고체 또는 고체이고 일반적으로 70℃-135℃, 바람직하게는 85℃-120℃ 범위의 온도에서 연화되거나 액체가 되는 천연 테르펜을 포함한다.

1차 점착강화 수지의 예로서는, (1)천연 및 개질 로진, 예컨대 검 로진, 나무 로진, 툴유 로진, 중류 로진, 수소첨가된 로진, 이량화된 로진, 및 중화된 로진; (2)천연 및 개질 로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르, 예컨대 엷은 목재 로진의 글리세롤 에스테르, 수소첨가된 로진의 글리세롤 에스테르, 중합된 로진의 글리세롤 에스테르, 수소첨가된 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 로진의 페놀-개질 펜타에리트리톨 에스테르; (3)천연 테르펜의 공중합체 및 테르 중합체, 예컨대 스티렌/테르펜 및 알파메틸 스티렌/테르펜; (4)ASTM법 E28-58T에 의해 측정된 바 80-150℃의 연화점을 갖는 폴리테르펜 수지; 이때 후자의 폴리테르펜 수지는보통 저온에서 프리델-크라프트 촉매의 존재하에 피넨으로 공지된 비사이클릭 모노테르펜과 같은 테르펜 탄화수소의 중합으로부터 생성되며, 또는 수소첨가된 폴리테르펜 수지를 포함함; (5)페놀 개질된 테르펜 수지 및 그의 수소첨가된 유도체, 예컨대 비사이클릭 테르펜 및 페놀의 산성 매질내 축합으로부터 생성된 수지 생성물; (6)70-135℃의 볼 앤드 링 연화점을 갖는 지방족 석유 탄화수소 수지; 이때 후자의 수지는 주로 올레핀 및 디올레핀으로 구성되는 단량체의 중합으로부터 생성되고 수소첨가된 지방족 석유 탄화수소 수지를 포함함; (7)방향족-석유 탄화수소 수지, 및 혼합된 방향족 및 지방족 석유 탄화수소 수지 또는 그의 수소첨가된 유도체; (8)방향족 개질 지환식 석유 탄화수소 수지 및 그의 수소첨가된 유도체; (9)지환식 석유탄화수소 수지 및 그의 수소첨가된 유도체와 같은 적합성 수지가 있다. 본 발명의 실시예 사용하기 위한 바람직한 일차 점착강화 수지는 상기 (1), (3) 및 (7), 또는 그의 혼합물의 것들로 대표된다. 적당한 2차 점착강화 수지는 수지가 주변온도에 서 액체인 명명된 종들이다.

가장 바람직한 일차 점착강화 수지는 지방족 탄화수소가 주요부분, 즉 총 수지의 50중량%이상을 나타내는 상기 (7)에 특정된 바의 수지 유형에 속한다고 밝혀졌다.

상기 수지의 예로서는 상표명 HERCULES MBG 및 HERCOTAC, 구체적으로 HERCULES MBG 208로 HERCULES사에 의해 판매되거나 상표명 ESCOREZ 2000시리스로 EXXON에 의해 판매되는 수지들이 있다.

본 발명의 블록 공중합체의 현저한 점도 감소로 인해 접착제 조성물에 사용되는 가소제 오일의 양은 보통 보다 더 적을 수 있고, 최종적으로 원하는 접착제 조성물의 조성에 따라 제거될 수도 있다.

원한다면, 다양한 가소제 오일은 본 발명의 실시에 유용하다. 가소제 오일은점도를 감소시키고 점착 성질을 개선시키는 2차 점착강화제와 함께 또는 그 대용으로 사용될 수 있다. 유용하다고 밝혀진 가소제 오일은 식물유 및 동물유 및 그의 유도체뿐만 아니라 올레핀 올리고머 및 저분자량 중합체들을 포함한다. 사용될 수 있는 석유 유래 오일은 단지 소량의 방향족 탄화수소(바람직하게는 오일의 30%미만, 보다 바람직하게 15중량% 미만)를 함유하는 비교직 높은 비점의 물질이다. 대안적으로, 오일은 전체적으로 비-방향족일 수 있다. 올리고머는 350 내지 10,000 사이의 평균 분자량을 갖는, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 수소첨가된 폴리이소프렌, 수소첨가된 폴리부타디엔, 폴리피페릴렌 및 피페릴렌 및 이소프렌의 공중합체일수 있다. 식물유 및 동물유는 보통 지방산의 글리세롤 에스테르 및 그의 중합 생성물을 포함한다.

본 발명의 실시에 따라 사용되는 안정화제 및/또는 항산화제는 고분자량 힌더드(hindered) 페놀 유도체, 고분자량 힌더드 아민 또는 트리아진 유도체 또는 인및/또는 황-함유 힌더드 화합물 또는 그의 혼합물을 포함한다.

상기 언급된 유형의 각각의 안정화제가 단독으로 또는 그들 중 둘 이상의 적당한 조합으로 사용될 수 있음은 물론이다.

안정화제 및/또는 항산화제의 바람직한 예는 펜타이리트리틸-테트라키스 (3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신나메이트)(IRGANOX 1010); 3,5-비스 (1,1-디메틸에틸)-4-히드록시 벤젠 프로판산의 옥타데실 에스테르(IRGANOX 1076); 2,4-비스 (n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진(IRGANOX 565); 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2'-히드록시-5-메틸밴질)-4-메틸페닐 아크릴레이트 (SUMILIZER GM); 트리스(노닐페닐)포스파이트; 트리스 (혼합 모노- 및 디-페닐)-포스파이트; 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트(ULTRANOX 626); 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트(WESTON 618); 스티렌 첨가 디페닐아 (NAUGARD 445); N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-파라페닐렌디아민 (SUMILIZER l16 PPD); 트리TM (2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 (IRGAFOS 168); 4,4-부틸리덴-비스-(3-메틸 -6-t-부틸페놀)(SUMKILIZER BBMS); 또는 그의 조합이다.

트리(노닐페닐)포스파이트 (TNPP) 및 IRGANOX 1076, IRGANOX 565, IRGANOX 1O1O 또는 SUMILIZER GM의 조합물을 사용하는 것이 바람직하다(IRGANOX, SUMILIZER, ULTRANOX, NAUGARD, WESTON 및 IRGAFOS는 상표명이다).

본 발명에 따른 고온-용융 접착제 조성물은 당업계에 일반적으로 공지된 순서로 본 블록 공중합체와 안정화제, 및/또는 항산화제, 1차 점착강화 수지, 임의로 2차 점착강화 수지 또는 가소화 오일을 블렌딩하므로써 제조된다.

상업적 실행에서 일차 점착강화 수지, 블록 공중합체 및 안정화제 및/또는 항산화제를 미리 혼합하고, 다음으로 임의로 이차 점착강화 수지 및/또는 가소화 오일을, 유체 용융물을 형성하기에 충분한 고온을 제공하는 혼합 조건하에 첨가하는 것이 바람직하다.

예컨대, 공중합체는 130-200℃, 바람직하게는 150-180℃ 범위의 온도에서 안정화제/항산화제 및 고체의 양립가능한 일차 점착강화 수지와 블렌딩되어 유체 용융물을 형성할 수 있다. 임의로 이차 액체 점착강화 수지 또는 가소화 오일을 그다음 용융물에 첨가할 수 있다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 설명될 것이나, 본 발명의 범위가 이들 특징실시양태에 의해 제한되는 것은 아니다.

블록 공중합체 제조

블록 공중합체 P1

스티렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티랜 트리블록 공중합체 (Cx 0%)를 다음과 같이 제조했다.

스티렌 44g을 50℃에서 시클로헥산 4.7kg에 첨가하고 이후에 4.07mmo1의 sec-부틸 리튬을 첨가했다. 반응을 60분 후에 완료시켰다. 이후에 이스프렌 512g 및 스티렌 44g을 동시에 첨가했다. 반응을 150분 동안 계속시킨 후 에탄올 0.5m1를 첨가하여 리빙 중합체를 종결시켰다. 중합체를 Iono1 (시클로헥산 23g에 용해된 3g)으로써 안정화시키고 스팀 스트리핑으로 분리시켜 흰색 조각을 얻었다.

블록 공중합체 P2

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 52%)를 하기와 같이 제조했다. 50℃에서 시클로헥산 4.7kg에 스티렌 44g을 첨가한후, sec-부틸 리튬 4.07mmo1을 첨가했다. 반응을 60분 후에 완결시켰다. 그리고 나서 이소프렌 512g을 첨가했다. 52% 이소프렌을 샘플링에 의해 검사하며 중합시킨 후에, 스티렌 44g을 1분내에 첨가했다. 이소프렌 및 스티렌의 말단 부분 모두의 반응 시간은 총 150분이었다.

다음으로, 에탄올 0.5ml를 첨가시켜 리빙 공중합체를 종결시켰다. 중합체를 Iono1(시클로헥산 23g내 용해된 3g)으로 안정화시키고, 중기 스트리핑으로 분리시켜 흰색 조각을 얻었다.

블록 공중합체 P3

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 63%)를 공중합체 P2에 대해 사용된 방법에 따라 제조했다. 단, 63%의 이소프렌 512g을 샘플링에 의해 검사하며 중합시킨 후, 스티렌 44g을 1분내에 첨가하였다. 이소프렌 및 스티렌 말단 부분 모두의 반응시간은 총 150분이었다.

블록 공중합체 P4

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프랜/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 76%)를 공중합체 P2에 대해 사용된 방법에 따라 제조했다. 단, 76%의 이소프렌 512g을 샘플링시켜 검사하며 중합시킨 후, 스티렌 44g을 1분내에 첨가하였다. 이소프렌 및 스티렌 말단 부분 모두의 반응 시간은 총 150분이었다.

블록 공중합체 P5

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 83%)를 공중합체 P2에 대해 사용된 방법에 따라, 83%의 이소프렌 512g을 샘플링시켜 검사하며 중합시킨 것을 제외하고, 스티렌 44g을 1분내에 첨가하여 제조했다. 이소프렌 및 스티렌 말단 부분 모두의 반응 시간은 총 150분이었다.

블록 공중합체 P6

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 83%)를 공중합체 P2에 대해 사용된 방법에 따라 제조했다. 단, 95%의 이소프렌 512g을 샘플링시켜 검사하며 중합시킨 후, 스티렌 44g을 1분내에 첨가하여 제조했다. 이소프렌 및 스티렌 말단 부분 모두의 반응 시간은 총 150분이었다.

블록 공중합체 P7

스티렌-이소프렌-(테이퍼드 이소프렌/스티렌)-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 85%)를 공중합체 P2에 대해 사용된 방법에 따라 제조했다. 단, 85%의 이소프렌 512g을 샘플링시켜 검사하며 중합시킨 후, 스티렌 44g을 1분내에 첨가하였다.

이소프렌 및 스티렌 말단 부분 모두의 반응 시간은 총 150분이었다.

블록 공중합체 예비형성

50℃에서 시클로헥산 4.7kg에 스티렌 44g을 첨가한 후, sec-부틸 리튬 0.47mmo1을 첨가하여 스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체(Cx 100%)를 제조했다. 그 후, 1분내에 스티렌 44g을 첨가했다. 스티렌 말단 부분의 반응 시간은 60분이었다. 다음으로, 에탄올 0.5ml를 첨가하여 리빙 공중합체를 종결시켰다. 중합체를 안정화시키고 블록 공중합체 P2에서 기재된 바와 같이 분리시켰다.

제조된 블록 공중합체 P_1-P_6는 하기 매개변수, 전환 요소 및 물리적 성질을 특징으로 할 수 있다.

[표 1]

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	예비성형
Cx (%)	0	52	63	76	83	95	100
단계 1 실제 분자량 (kg/mol)	11.8	10.8	10.7	10.9	10.6	11.2	11.3
겉보기 총 분자량(kg/mol)	240	230	210	210	200	240	220
용융 유속(H)	11.9	21.8	30.7	19.6	16	14.1	6.9
인열 강도(MPa)	12.5	12.4	12.7	11.6	12.8	12.1	12.1
모듈러스 300% (MPa)	0.88	0.80	0.79	1.00	1.00	0.96	1.06
파단시 신장(%)	1220	1270	1280	1120	1130	1120	1150
직접 경도 (shA)	36	38	35	39	37	38	39
경도 30s (shA)	31	31	29	36	33	36	38

* 분자량을 ASTM D 3536에 따라서 스티렌 보정 표준을 사용하여 겔 크로마토그래피로써 측정하였다. 상기 방법으로 단계 I에 대한 실제 몰 분자량 및 SIS샘플에 대한 겉보기 몰 분자량을 얻는다.

접착제 조성물의 제조

표 2에 나열된 바의 특정 블록 공중합체의 100 중량부, PICCOTAC 95 (상표명) 125 중량부 및 CATENEX N945 (상표명) 25 중량부를 함유한 몇몇 접착제 조성물을 제조하였다.

조각 또는 펠릿 형태로, 접착제 조성물을 위한 블록 공중합체를 중량 공급 벨트에 의해 용융, 혼합, 및 펌핑 요소들을 갖는 공-회전 이축 압출기의 공급 부분내로 공급하였다. 점착 강화 수지를 용융 형태로 전환시켰고 계량 펌프에 의해 압출기 배럴내 하나 이상의 보조 포트내로 펌핑시켰다. 익스텐딩(extending)오일을 계량 펌프에 의해 압출기 배럴내 다른 보조 포트내로 펌핑시켰다. 엘라스토머를 위한 중량 공급벨트 및 점착 강화 수지를 위한 계량 펌프 및 익스텐딩 오일을 표1에 제시된 배합물을 제공하도록 보정하였다. 항산화제를 블록 공중합체에 첨가하여 압출기내로 도입하기 전에, 예비 블랜드를 형성하였다. 그 후에 점착강화수지 및 익스텐딩 오일을 압출기에 첨가하였다.

항산화제를 알킬 치환된 페늘 및 치환된 포스페이트 항산화제의 군으로부터 선택하였다. 항산화제의 양은 공중합체 100부당 1-3부 범위이다.

당업자는 앞서의 절차에 있어서 개벽 압출기의 특징에 따라 최소한의 변형이필요할 수 있다는 것을 인정할 것이다.

배합된 압출물을 실온에 보관하고 160-200℃ 온도에서 재가열했다: 상기를 폐쇄된 파이프 시스템에 의해 양성 대체 펌프로 전달했고, 상기는 이어서 용융된 접착제를 코우팅 다이를 통해 적합한 웨브 취급 시스템에 의해 운반된지지 물질 사에 전달했다. 지지 물질은 표준 두께 25㎛ (1.0mils)을 갖는, 이중 축으로 배열된 폴리프로필렌(BOPP) 필름이었다. 지지 물질을 코로나 처리하여 적어도 39dynes/cm의 표면 에너지를 제공해왔다. 보통, 코로나 처리는 44 dynes/cm 미만의 표면 에너지를 제공했다. 코로나 처리된 한 표면을 평균 두께 0.1 - 0.5㎛로 K-릴리이스 (release) 공중합체(Hoechst의 상표명)의 릴리이스 층으로 코우팅했다.

접착제 층을 릴리이스 층을 함유한 표면의 맞은 편 코로나 처리된 표면상에 코우팅했다.

실시예에서 접착제 층의 두께를 조정하여 지지물질의 평방 미터 당 20-25g 중량의 코우팅을 제공했다. 당업자는 접착제의 코우팅 중량이 장비의 구조, 조작자의 기술, 및 접착제의 온도 또는 점도에 따라 약간 변할 수 있음을 인정할 수 있다.

코우팅된 웨브를 냉각 롤 주변에 통과시켜 웨브 상 고온 접착제를 퀜칭했다.코우팅된 웨브를 연속 롤로 감고, 그로부터 검사 및/또는 최종 사용을 위한 원하는너비로 잘라낼 수 있다.

180° 필 접착 값을 PSTC 1 또는 ASTM 검사 방법 3330-M83에 의해 스테인레스 강철로부터 180° 필 접착으로 측정했다. 보고된 값을 둘 이상의 측정값의 평균이고 30mm/분으로 크로스헤드 또는 캐리지 속도로 코우팅된 압력 민감성 테이프의 25mm 너비 당 필 뉴우턴으로 보고된다.

전단력 값은 FTM8에 의해 또는 ASTM 검사 방법 3654-82에 의해, 스테인레스강철에 대한 23℃ 전단으로 측정했다. 값은 파손때 까지의 분으로 보고되고 둘 이상의 측정값의 평균이다. 대표적으로, 만일 샘플이 대략 하루내에, 즉 10000 분 이상에서 파손되지 않으면 검사를 종결하고, 값은 검사 종결까지의 시간으로서 보고한다.

[표 2]

접착 성질 및 유용 유속

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Cx	0	52	63	76	83	95	85
MFR g/10분 200℃/5kg	12	22	31	20	16	14	22
RBT cm	5	1	5	10	3	5	4
PPT N	8	9	8	9	9	9	-
HP 2 kg h	73	15	24	>120	93	85	>100
LT N/25 mm	15	17	16	16	16	18	26
SAFT ℃	105	94	95	101	104	103	n.m.
PA N/25 mm	13	12	13	12	12	13	23
HMV Pa.s	199	n.m	43	68	66	103	76

상기 접착제 조성물에서, 중합체 P10은 압력 민감성 접착제 조성물을 제조하기 위해 상표명 CARIFLEX TR KX209으로 사용되는, 종래 기술의 스티렌-이소프렌-스티렌 선형 블록 공중합체이며, P_1-P_9는 완전히 순착적인 세 단계 중합에 의해 얻어지는 선형 스티렌-이소프렌 스티렌 블록 공중합체인데 상기에서 제 2 중합체 단계의 이소프렌 단량체의 몇몇 다른 전환 인자 Cx 후에, 스티렌의 제 2 충진물울 이소프렌 충진물과 다른 전환 정도에서 첨가하였다. 100%의 Cx는 순수한 ABD 트리블록 공중합체에 해당하는 한편, 0%의 Cx는 제 1 스티렌 블록의 형성 후 이소프렌 및 스티렌 단량체를 동시에 첨가한 것을 의미한다.

접착제 특성이 순수한 중합체의 고온 용융 점도 및 용융 유속과 함께 표 2에 나열된다.

표 2로부터 상기 고온 용융 점도 및 용융 유속이 테이퍼링 전환 인자에 따라변하고 최대 값을 나타내지만 택(tack) 및 접착 특성에 대해 큰 차이가 관찰되지 않는다는 것이 이해될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

10-40 중량% 범위의 총 결합된 비닐 방향족 함량을 갖는, 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔 단량체로부터 유래된 A-B-C-D 구조의 블록 공중합체로서; 공액 디엔은 총 결합 공액 디엔의 1-20%의 양으로 1,2 또는 3,4 첨가로 중합되며; A로 주로 폴리(비닐방향족)블록을 나타내고, B는 주로 폴리(공액 디엔)을 나타내며; C는 블록 B에서 생성된 공액 디엔과, 주로 폴리(비닐 방향족)블록을 나타내는 블록 D를 구성하는 비닐 방향족 단량체의 테이퍼드(tapered) 블록을 나타내고; 블록 C 내의 테이퍼링은 블록 D에 대한 방향으로 비닐 방향족 단량체의 함량 증가를 나타내며; 블록 B의 공액 디엔 및 블록 C의 공액 디엔의 중량비는 5:5 내지 9:1의 범위이고; 총 겉보기 분자량은 130,000 내지 300,000의 범위인 블록 공중합체.

청구항 2.

하기를 포함하는, 제1항에 따른 블록 공중합체의 제조방법:

(1) 특정된 모노비닐방향족 단량체 및 일관능성 알칼리금속-알킬 및/또는 알칼리금속 아릴 개시제를 첨가하여 근본적으로 완전한 중합을 수행하고;

(2) 공액 디엔 단량체를 첨가하여 중합을 공액 디엔의 총 충진량의 50%-90%의 정도까지 수행한 다음;

(3) 모노비닐 방향족 단량체를 첨가하여 근본적으로 완전한 중합 수행.

청구항 3.

고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 제1항에 정의된 바의 블록 공중합체 15중량% 내지 50 중량%; 고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 B블록 적합성 1차 점착강화 수지 25중량% 내지 50중량%; 고온-용융 접착제 조성물의 조성물의 중량을 기준으로 가소제 오일 또는 2차 점착강화 수지 또는 이들 둘다 0 중량% 내지 20 중량%; 및 고온-용융 접착제 조성물의 중량을 기준으로 안정화제 및/또는 항산화제 0.1 중량% 내지 2 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온-용융 접착제 조성물.