(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 297/04

(45) 공고일자 2002년09월27일
(11) 등록번호 10-0336228
(24) 등록일자 2002년04월29일

(21) 출원번호	10-1996-0702747	(65) 공개번호	특1996-0705862
(22) 출원일자	1996년05월23일	(43) 공개일자	1996년11월08일
번역문제출일자	1996년05월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/13481	(87) 국제공개번호	WO 1995/14727
(86) 국제출원일자	1994년11월21일	(87) 국제공개일자	1995년06월01일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 08/158200 1993년11월24일 미국(US)

(73) 특허권자 더 다우 케미칼 캄파니
미국 미시간주 미드랜드시엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자 탄크레드, 진 엠.
미합중국 로스엔젤레스 70816 바톤 루즈 샤디브룩 드라이브 936
디엘, 찰스 에프.
미합중국 로스엔젤레스 70817 바톤 루즈 프론트 로얄 드라이브 4828
마르찬드, 개리 알.
미합중국 로스앤젤레스 70814 바톤 루즈 라센 드라이브 4028

(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 김장강

(54) 방사상스티렌-이소프렌-부타디엔다중분지된블록공중합체및블록공중합체를포함하는조성물및제품

요약

본 발명에서는 하기 일반식의 방사상 블록 공중합체:

$(pS-pI-pB)_nX$

(여기에서, pS는 폴리스티렌이고, pI는 폴리이소프렌이고, pB는 폴리부타디엔이고, X는 방사상 블록 공중합체의 제조에 사용되는 다작용성 커플링제의 잔기이고, n은 3이상의 수로서 X에 첨부된 가지의 수를 나타낸다), 상기 방사상 블록 공중합체를 포함하는 감압성 접착제 조성물 및 이로부터 제조된 제품을 제공한다. 본 발명의 방사상 블록 공중합체의 pS 성분은 방사상 블록 공중합체 중량 100 부당 약 14 내지 약 24 부를 포함하고; 방사상 블록 공중합체의 분자량(폴리스티렌 상당량으로서)은 약 200,000 내지 약 400,000이며; pI-pB 분절에서의 폴리부타디엔의 중량은 50 중량% 보다 작다.

명세서

본 발명은 방사상 블록(block) 공중합체, 감압성(pressure sensitive)접착제 조성물 및 상기 조성물로 구성된 제품에 관한 것이다. 구체적으로, 폴리스티렌 블록 분절과 폴리디엔 블록 분절을 포함하는 방사상 블록 공중합체에 관한 것이다. 특히 폴리디엔 블록 분절은 말단 블록 폴리부타디엔을 주로 함유하는 폴리이소프렌 블록이다. 본 발명은 또한 상기 블록 공중합체로 형성되는 개선된 감압성 접착제 조성물 및 상기 접착성 배합물을 함유하는 제품에 관한 것이다.

본 발명은 감압성 접착제로서 유용한 신규 블록 공중합체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 분지된 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리부타디엔 블록 공중합체 조성물 및 상기 조성물을 함유하는 감압성 접착제에 관한 것이다.

방사상 블록 공중합체는 유기 알칼리 금속 개시제를 사용하여 공액결합된 디엔 화합물과 알케닐 아렌 화합물을 음이온 공중합하여 수득될 수 있다고 공지되어 있다. 하기 일반식을 갖는 것을 주로 포함하는 블록 공중합체가 제조되어 왔다:

$(A-B)_nX$

상기 식에서, 중합체 블록 A는 폴리스티렌과 같은 알케닐 아렌의 열가소성 중합체 블록을 포함하고, 블록 B는 폴리이소프렌과 같은 공액결합된 디엔의 중합체 블록이고, n은 분지의 수이다. 알케닐 아렌의 함유량이 적을 때(즉, 5 내지 30%), 제조된 블록 공중합체를 소위 열가소성 고무라고 한다. 상기 고무에서, A 블록은 B 블록과 열역학적으로 양립할 수 없다. 상기 블록 공중합체는 테이프, 라벨 및 제품 조립용도를

포함하는 광범위한 용도의 감압성 접착제를 제조하는데 사용되어 왔다.

니폰 제온(Nippon Zeon)으로부터 상품명 퀸택™(QUINTAC™) 3450으로 구입할 수 있는 방사상 블록 공중합체는 주로 $(S-I)_3X$형이다. 수득된 공중합체의 커플링 효율은 약 70%이다. 최근, 미합중국 특허 제5,194,500 호에는, 180,000 내지 250,000의(폴리스티렌 등가 분자량)을 갖는 3개-분지된 $(S-I)_3X$블록 공중합체가 기재되어 있다. 상기 공중합체의 커플링 효율은 85% 보다 높은 것으로 명시되었다. 상기 특허권자는 증가된 커플링 효율과 전단 정착력(holding power) 사이에는 직접적인 관계가 있다고 주장하였다.

높은 응집력의 필요성 뿐만 아니라 가공 비용 때문에 더욱 효과있는 방사상 블록 공중합체가 필요하다. 고 정착력과 저 용융점도 사이의 최적 평형은 현재까지 종래의 블록 공중합체로 달성된 적이 없다.

종래의 중합체보다 높은 정착력과 전단 접착 파괴 온도(SAFT)를 갖는 방사상 블록 공중합체가 필요하다. 이러한 지수들이 증가된 공중합체를 사용하는 경우, 이전에 사용된 양보다 더 많은 양의 점착성 수지와 가소성 오일을 접착성 배합물중에 사용할 수 있을 것이다. 접착성 수지와 가소성 오일은 일반적으로 감압성 접착 배합물중가장 저렴한 성분이다.

본 발명에서는 폴리스티렌 블록 분절 및 폴리디엔 블록 분절, 즉 약간의 폴리부타디엔을 함유하는 폴리이소프렌 블록을 포함하는 신규한 방사상 블록 공중합체 및 지지층(backing)에 사용될 수 있는 개선된 감압성의 접착제 조성물을 제공한다.

본 발명의 추가의 실시태양은 종이, 호일(foil), 중합체 필름, 중합체 필름의 제거 라이너와 같은 지지 물질, 및 포장 및 고정 테이프에 사용되는 물질과 같은 직조 또는 비직조 지지 물질에 사용될 때 우수한 전단 정착력 및 낮은 접착 점도를 갖는 감압성 접착제 조성물이다.

본 발명은 폴리스티렌 블록 분절 및 폴리디엔 블록 분절, 적합하게는 비교적 소량의 폴리부타디엔을 함유하는 주로 폴리이소프렌인 블록을 포함하는 신규한 방사상 블록 공중합체, 및 상기 공중합체, 점착성 수지, 안정제와 액체 점착성 수지, 가소성 오일 또는 액체 접착제와 가소성 오일의 혼합물을 포함하는 신규한 감압성 접착제 조성물을 제공한다. 감압성 조성물은 특히, 방사상 블록 공중합체 및 양립성의 점착성 수지를 포함한다. 방사상 블록 공중합체의 폴리스티렌 블록은 특히 필수적인 비율로 다른 성분들과 혼합될 때 고 전단 정착력 및 저 점도를 제공하기에 충분한 고 평균 분자량을 갖는 것이다.

신규한 방사상 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리부타디엔 블록공중합체는 하기 일반식(1)에 의해 특정화된다:

$$(pS-pI-pB)_nX \qquad (1)$$

상기 식에서, pS는 폴리스티렌이고, pI는 폴리이소프렌이고, pB는 폴리부타디엔이고, X는 방사상 블록 공중합체의 제조에 사용된 다작용성 커플링제의 잔기이고, n은 3 이상의 수로서 X에 부착된 분지 수를 나타낸다. 수 n은 주로 4이다. 방사상 블록 공중합체의 pS블록의 분자량은 약 10,000 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 12,000 내지 약 14,000이다. pI-pB 블록은 약 40,000 내지 약 130,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 115,000 범위의 전체 수평균 분자량(폴리스티렌 등가 분자량)을 갖는다. 본 발명의 방사상 블록 공중합체의 전체 수평균 분자량(폴리스티렌 당량)은 약 200,000 내지 약 400,000, 바람직하게는 약 225,000 내지 360,000의 범위이고, 폴리스티렌 블록 pS 성분은 방사상 블록 공중합체 100 중량부당 약 14 내지 약 24 중량부, 바람직하게는 약 15 내지 약 22 중량부 이상의 양으로 존재한다.

따라서 본 발명의 방사상 블록 공중합체는 일반식(1)에 따라 폴리스티렌 블록 분절 및 폴리디엔 블록으로 구성되어 있다. 공중합체는 랜덤, 테이퍼(tapered), 블록 또는 이들의 혼합 공중합체일 수 있으나, 단, 폴리부타디엔 분절이 말단 분절이어서 커플링제와 반응할 수 있어야 한다. 중합체의 다른 말단 블록은 폴리스티렌이다. 본 발명의 공중합체의 각 분지는 선형이다.

pS 분절은 일반적으로 스티렌을 연속적으로 중합하여 제조된다. 일반식(1)에 따르면 이소프렌은 pI 분절을 제조하는데 사용되고, (pS-pI) 중합체 쇄는 pS와 이소프렌을 연속적으로 중합하여 형성된다. 이어서 pS-pI-pB-Li 중합체 쇄는 부타디엔과 활성 pS-pI-Li 중합체 쇄를 연속해서 중합하여 형성된다.

방사상 또는 다중블록 $(pS-pI-pB)_nX$ 공중합체는 다중- 또는 4- 작용성 커플링제(예를 들어 $SiCl_4$)로 pS-pI-pB-Li 활성 중합체 쇄를 커플링하여 상응하게 제조된다. 따라서, 스티렌은 중합되어 pS를 형성하고, 이어서 이소프렌을 도입하여 pS-pI를 형성하고, 이어서 부타디엔을 도입하여 pS-pI-pB를 형성하고, 그리고 이어서 pS-pI-pB 쇄를 4작용성 커플링제로 커플링하여 $(pS-pI-pB)_nX$의 방사상 또는 다중블록 중합체를 형성하게 된다. 증합체는 일반적으로 부수러기(crumb), 분말 또는 펠렛과 같은 고체로서 회수된다.

$(pS-pI-pB)_nX$ 중합체의 pI-pB 분절에서, 폴리이소프렌은 중합체에 부타디엔 또는 폴리부타디엔의 특성이 아닌 폴리이소프렌의 특성을 우세하게 부여하기에 충분한 양으로 존재한다. 따라서, 중합체의 pI-pB 분절에서, 폴리이소프렌의 중량은 중합체중 디엔 총 중량의 50%를 초과하는 양, 즉 pI/(pI+pB) > 50 중량%이다. 반면에, 부타디엔 또는 폴리부타디엔의 중량은 중합체중 디엔 총 중량의 50% 보다 작다. 즉, pB/(pI+pB) < 50 중량%이다 바람직하게는 디엔 분절의 폴리부타디엔 부는 (pI+pB)의 총 중량 또는 중합체중 디엔 성분을 기준으로 하여 10 중량% 미만, 가장 바람직하게는 5 중량% 미만이다.

디엔 중앙블록의 말단에 있는 소량의 부타디엔은 중합체의 제조 과정중 커플링 반응을 촉진시킴으로써 다수의 분지를 갖는 방사상 중합체를 얻는데 유용하다. 이 점에서 공정을 더 설명하는 것은 본 발명의 특성을 이해하기 쉽게 할 것이다. 따라서 본 발명의 방사상 중합체는 먼저 스티렌 중합체를 불활성 희석제, 예를 들어 사이클로헥산의 존재하에서 개시제, 적합하게는 예를 들어 2급-부틸리튬 개시제와 접촉시킴으로써 합성된다. 이어서 활성 중합체는 예를 들어 단순화된 구조 pS-Li로 나타낸 바와 같이 형성된다. 활성 폴리스티렌 중합체 pS-Li는 이어서 이소프렌 단량체와 접촉하고; 그 결과 제조된 생성물은 단순화된 구조 pS-pI-Li로 나타낸다. 이어서 활성 중합체 pS-pI-Li를 소량의 부타디엔 단량체와 접촉시켜 pS-pI-pB-Li 구조의 활성 중합체를 제조하게 되고, 여기서 pB는 부타디엔 또는 폴리부타디엔을 나타낸다. 커플

링제로 pS-pI-pB-Li를 커플링하여 $(pS-pI-pB)_nX$ 구조의 분지된 블록 공중합체를 제조한다. 커플링제로서 $SiCl_4$를 사용하여 제조된 방사상 중합체는 $(pS-pI-pB)_nX$ 중합체로 나타낸다. 여기에서 n은 주로 4, 즉 공중합체의 50 중량% 보다 많은 양이 4개의 분지이다. 부타디엔의 필요량은 중합체 쇄의 모든 pI 분절의 말단이 하나 이상의 부타디엔 분자로 이루어지도록 하는 양만이 첨가되어야 하지만, 경우에 따라, 부타디엔을 더 많은 양 또는 더 적은 양으로 첨가할 수 있다. 어느 경우에나, 본 발명의 방사상 블록 공중합체는 적합한 점착성 수지, 가소성 오일 및 산화 방지제와 배합되었을 때에 예기치 않게 우수한 감압성 접착제로 제조되는 것을 발견하게 되었다.

유용한 커플링제는 탄소-리튬 결합에 대해 4개의 반응성 부위를 갖는 것이다. 적합한 커플링제는 일반식 $X(L)_n$의 조성물이다(여기에서, X는 커플링 잔기를 나타내고, L은 적합한 이탈기이다) 상기 유형의 커플링제의 예로는 할로겐화된 규소, 예를 들어 $SiCl_4$, 또는 하나 이상의 할라이드가 알콕시 기로 치환된 실란 화합물, 예를 들어 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란 화합물, 에폭시 화합물, 예를 들어 에폭시화된 아마인유, 에폭시화된 대두유; 아크릴레이트 다중 에스테르 예를 들어 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트; 에폭시 실란, 디비 및 화합물, 예를 들어 디비닐 벤젠 등이 있다.

폴리스티렌 외에 일반식(1)의 pS 성분으로는 알킬-치환 스티렌, 알콕시-치한 스티렌, 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 비닐 나프탈렌, 알킬-치환 비닐 나프탈렌 등과 같은 기타 알케닐 방향족 탄화수소 단량체일 수 있다. 본원에서 간단하게 하기 위해 스티렌, 폴리스티렌 함량- 및 폴리스티렌 등가 분자량이라는 용어를 사용하지만 이 용어는 상기 기타 알케닐 방향족 탄화수소를 포함한다.

이소프렌 중합 방법은 바람직하게는 중합가능한 단량체의 입체화학을 조절하여 분당 10℃의 온도 주사 속도에서 시차주사열량계로 측정하였을 때 -50℃ 보다 낮은 유리 전이 온도를 갖는 시스-1,4-폴리이소프렌이 주로 생성되도록 하는 것이다.

본 발명의 방사상 블록 공중합체는 괴상, 용액 또는 유화 기법을 사용하여 제조될 수도 있지만, 용액 음이온 기법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 상기 기법은 중합되는 단량체를 약 -100℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도에서 적합한 용매중에서 유기알칼리 금속 화합물과 동시에 또는 연속적으로 접촉시키는 것을 포함한다. 특히 효율적인 음이온 중합 개시제는 하기 일반식의 유기리튬 화합물이다:

RLi_n

상기 식에서,

R은 1 내지 약 20 개의 탄소원자를 갖는 지방족, 지환족, 방향족 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소 라디칼이고; n은 1내지 3의 정수이다.

일반적으로, 상기 중합체의 제조에 유용한 것으로 종래기술에서 공지된 임의의 용매가 사용될 수 있다. 적합한 용매에는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 직쇄 및 분지쇄 탄화수소, 이들의 알킬-치환 유도체, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄 등의 사이클로지방족 탄화수소, 이들의 알킬-치환 유도체, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 및 알킬-치환 방향족 탄화수소; 테트랄린, 데칼린 등의 수소화된 방향족 탄화수소가 포함된다. 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르, 아니솔, 테트라하이드로푸란 등의 선형 및 사이클릭 에테르가 소량으로 사용될 수도 있다.

본 발명의 방사상 블록 공중합체의 커플링 효율은 커플링된 중합체의 질량을 커플링되지 않은 중합체의 질량과 커플링된 중합체의 질량의 합으로 나눈 것으로서 정의된다. 본원에서 커플링 효율은 과정중에 형성된 임의의 분해 단편을 포함하지 않는 원래의 중합체의 효율을 뜻한다 따라서, 본 발명의 $(pS-pI-pB)_nX$ 분지된 중합체를 제조할 때, 커플링 효율은 하기 관계식으로 나타낸다:

$$\frac{\text{커플링된 중합체의 질량}}{\text{(커플링된 중합체+커플링되지 않은 중합체)의 질량}} \times 100$$

커플링 효율은 겔 투과 크로마토그래피와 같은 분석 방법으로 측정될 수 있다.

최대보다 낮은 커플링 효율은 많은 방법으로 수득될 수 있다. 커플링 효율을 감소시키는 한가지 방법은 중합체의 완전한 커플링에 필요한 화학식량보다 적은 양의 커플링제를 첨가하는 것이다. 커플링 효율을 줄이는 또 다른 방법은 종결제 화합물을 조기에 첨가하는 것이다. 물 또는 알콜과 같은 상기 종결제는 매우 빨리 반응하여 중합체의 완전한 커플링을 중단시키는데 용이하게 사용된다. 게다가, 약 90℃보다 높은 온도와 같이 승온에서 커플링 반응을 실행함으로써 많은 활성 중합체 그룹(pS-pI-Li)의 열 종결화가 커플링 전에 일어난다. 전형적인 커플링 조건으로는 약 65 내지 약 75℃의 온도, 반응물을 액체상으로 유지하기에 충분한 압력이다.

커플링 반응후 또는 원하는 커플링 효율이 수득되었을 때, 임의의 존재하는 커플링되지 않은 생성물은, 축합된 중합체 생성물에 대하여 핵을 형성하는 리튬 라디칼을 제거하기 위하여 종결제, 예를 들어 물, 알콜 또는 다른 시약을 첨가함으로써 종결시킨다. 이어서 생성물을 열수 또는 열스팀 또는 둘다를 사용하여 응고시킴으로써, 또 다르게는 휘발성분 제거 압출기(devolatilizing extruder)를 사용함으로써 회수한다.

본 발명의 방사상 블록 공중합체의 커플링 효율은 60% 이상인 것이 바람직하다. 가장 바람직한 커플링 효율은 70 내지 95%이다. 중합체가 커플링 과정에 의해 만들어질 때, 중합체의 커플링 효율은 지지되는 pS-pI-pB 분지의 %이다.

제 1 점착성 수지, 액체 점착성 수지 및/또는 가소성 오일 및 안정제 및 $(pS-pI-pB)_nX$방사상 블록 공중합체로 구성되는 열 용융 코팅할 수 있는 감압성 접착제 조성물은 용이하게 유동할 수 있는 온도로 가열된

다면 광범위한 감압성 용도에 사용될 수 있다. 특히 바람직한 응용은 포장 테이프에 사용하는 것이다. 다른 용도로는 각종 테이프, 라벨 및 조립체 접착제를 포함한다. 본 발명의 조성물의 또 다른 중요한 장점은 마찬가지로 공업 규격에 걸맞추어 유사하게 제조된 중합체보다 전단 정착력이 훨씬 더 크다는 것이다. 이는 하기 실시예에 나타낸다.

특히 본 발명의 접착제는 플로우 코팅, 롤러 코팅, 나이프 코팅, 용융 블로잉(blowing) 또는 스프레이 등을 포함하는 당분야에 공지된 임의의 기법에 의하여 지지층, 바람직하게는 가요성 지지층에, 통상적인 용매로부터 또는 열 용융물로서 사용될 수도 있다. 감압성 접착제 조성물은 종이, 호일, 중합체 필름, 중합체 필름 또는 종이를 사용하여 만든 제거 라이너, 포장 및 고정 테이프에 사용되는 직조 또는 비-직조지지 물질과 같은 임의의 통상적인 지지 부재용으로 사용될 수 있다. 감압성 접착제 조성물은 또한 압출기 또는 다이 페이스(die face)를 사용하여 평판에 압출될 수 있다. 통상적인 열 응용 압출기에 의해 감압성 접착제 조성물을 적용하는 것은 접착제의 높은 전단력 및 비교적 낮은 용융점도 때문에 용이하다.

결과의 코팅된 지지 물질은 바람직한 최종 용도에 따라 가늘고 길게 절단하거나(slit), 롤로 감거나, 패드로 전환시키거나, 또는 시이트로 적층시킬 수 있다.

방사상 블록 공중합체의 pl-pB 성분은 약 40,000 내지 약 130,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 115,000 범위의 평균 분자량(pS 당량 기준)을 가지며, pS 성분은 약 10,000 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 12,000 내지 약 14,000 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리스티렌이고, 블록 공증합체의 전체 분자량(겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 폴리스티렌 상당 피크 분자량)은 약 200,000내지 약 400,000, 바람직하게는 약 225,000 내지 360,000의 범위이고, 여기서 pS 성분은 방사상 블록 공중합체 100 중량부당 약 14 내지 약 24 중량부 이하, 바람직하게는 약 15 내지 약 22 중량부의 양으로 존재하고; 방사상 블록 공중합체 100 중량부당 양립성 제 1 점착성 수지는 약 50 내지 약 200 중량부, 바람직하게는 약 80 내지 약 150 중량부의 양으로 존재하고; 가소성 오일 또는 액체 접착성 수지 또는 둘다는 방사상 블록 공중합체 100 중량부당 0 내지 약 50 중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 30 중량부의 양으로 존재하고; 그리고 안정제는 접착제 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 2 %, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.5 %이다.

적합한 제 1 점착성 수지로는 분위기 온도에서는 반-고체 또는 고체이고 일반적으로 약 70 내지 약 135℃. 바람직하게는 약 85 내지 약 120℃ 범위의 온도에서는 연화되거나 액체가 되는 탄화수소 수지, 합성 폴리테르펜, 로진 에스테르 및 천연 테르펜이 있다. 실온에서 양립할 수 있는 (고체)점착성 수지의 예로는 (1) 천연 및 개질된 로진, 예를 들어 검 로진, 나무 로진, 톨유 로진, 증류 로진, 수소화된 로진, 2량체화된 로진, 및 중합된 로진; (2) 천연 및 재질된 수지의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르, 예를 들어 연한 나무 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화된 로진의 글리세롤 에스테르, 중합된 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화된 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 로진의 페놀-개질된 펜타에리트리톨 에스테르; (3) 천연 테르펜의 공중합체 및 상원공중합체, 예를 들어 스티렌/테르펜 및 알파 메틸 스티렌/테르펜; (4) ASTM 방법 E28-58T에 의한 측정시 약 80 내지 150℃의 연화점을 갖는 폴리테르펜 수지; 일반적으로 상기 폴리테르펜 수지는 적당히 낮은 온도에서 프리델- 크래프트(Fricdel-Craft) 촉매의 존재하에서, 피넨으로 공지된 비사이클릭 모노테르펜과 같은 테르펜 탄화수소의 중합 결과로 생성된다. 또한 수소화된 폴리테르펜 수지도 포함한다; (5) 페놀성 개질된 테르펜 수지 및 수소화된 이들의 유도체, 예를 들어 산 매질하에서 비사이클릭 제르펜과 페놀의 축합 결과 생성된 수지 생성물; (6) 약 70내지 135℃의 볼(Ball) 및 링(Ring) 연화점을 갖는 지방족 석유 탄화수소 수지; 상기 수지는 주로 올레핀 및 디올레핀으로 이루어진 단량체를 중합하여 생성되고; 또한 수소화된 지방족 석유 탄화수소 수지도 포함된다; (7) 방향족 석유 탄화수소 수지 및 혼합된 방향족 및 지방족 탄화수소 수지 및 이들의 수소화된 유도체; (8) 방향족 개질된 지찬족 석유 탄화수소 수지 및 이들의 수소화된 유도체; 및 (9) 지환족 석유 탄화수소 수지 및 이들의 수소화된 유도체가 있다. 본 발명에 사용되는 바람직한 점착성 수지는 상기 (4), (6) 및 (9)에 나타낸 것이다.

본 발명의 접착제 조성물은 고무 증량 가소제와 같은 가소제, 또는 액체 점착제와 같은 배합 오일 또는 액체 수지를 함유할 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명의 접착제 배합물은 가소성 오일, 액체 점착제 또는 가소성 오일과 액체 점착성 수지의 혼합물을 함유한다. 상기 성분은 점도를 낮추고 점착성을 증가시킨다.

고무 배합 오일은 당분야에 공지되어 있고 고 포화물 함량 오일 및 고 방향족 함량 오일 모두를 포함한다. 바람직한 가소제는 고포화 오일, 예를 들어 아코 케미칼 컴파니(Arco Chemical Company)에 의해 제조된 터플로?(TUFFLO?) 6056 오일, 및 비교적 낮은 방향족 함량을 갖는 오일, 예를 들어 쉘 오일 컴파니(Shell Oil Company)에 의해 제조된 쉘플렉스?(SHELLFLEX?) 371 오일이다. 기타 유용하다고 밝혀진 가소성 오일로는 올레핀 올리고머 및 저 분자량 중합체와 식물성 및 동물성 오일 및 이들의 유도체가 있다. 사용될 수 있는 석유 유래의 오일은 소량의 방향족 탄화수소만(바람직하게는 오일의 30 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 15 중량% 미만)을 함유하는 비교적 고 비점 물질이다. 또한, 오일은 전체적으로 비 방향족일 수도 있다. 올리고머는 폴리프로필렌, 폴리부텐, 수소화된 폴리이소프렌, 수소화된 폴리부타디엔, 폴리피페릴렌 및 피페릴렌과 이소프렌의 공중합체 또는 평균 분자량 약 350 내지 약 10,000을 갖는 것일 수 있다. 식물성 및 동물성 오일은 통상의 지방산의 글리세린 에스테르 및 이들의 중합 생성물을 포함한다.

액체 점착성 수지는 실온에서 액체인 점착제이다. 일반적으로, 상기 수지의 유리 전이온도는 -20 내지 -40℃이다. 상기 수지의 연화점은 일반적으로 실온 아래, 즉 10 내지 30℃이다. 상기한 임의의 (고체)점착제의 액화된 형태가 사용하기에 적합하다. 상기 액체 점착제는 일반적으로 이들의 고체 접착제보다 낮은 분자량을 갖는다.

본 발명의 선택적인 성분은 열 분해, 산화, 껍질(skin) 형성 및 색 형성을 억제 또는 제지하는 안정제이다. 안정제는 전형적으로 접착제 조성물의 제조, 사용 및 저장시 열 분해 및 산화에 대해 중합체를 보호하기 위해 시중 구입가능한 화합물에 첨가한다.

당분야에 공지된 추가의 안정제를 또한 접착제 조성물에 혼입할 수도 있다. 상기 안정제는 예를 들어 산

소, 오존 및 자외선 방사로부터 제품의 유효 기간 동안 보호하기 위한 것일 수 있다. 그러나, 상기 추가의 안정제는 상기에서 언급된 필수적인 안정제 및 본원에서 교시한 바와 같은 이들의 의도된 기능과 양립할 수 있어야 한다.

본 발명을 실행하는데 사용되는 안정제, 또는 산화 방지제는 황 및 인-함유 페놀과 같은 고분자량의 장애 페놀 및 다작용성 페놀을 포함한다. 장애 페놀은 당분야의 숙련가들에게 공지되어 있고 이들의 페놀성 하이드록실기에 근접하게 입체적으로 부피가 큰 라디칼을 또한 함유하는 페놀성 화합물로서 특정화될 수 있다. 특히, 3급 부틸기는 일반적으로 페놀성 하이드록시기에 대해 하나 이상의 오르토 위치에 있는 벤젠 고리상에 치환된다. 하이드록시기 부근에서의 상기 입체적으로 부피가 큰 치환 라디칼의 존재는 이들의 신장 빈도 및, 상응하게 이들의 반응성을 억제하고; 따라서 상기 입체 장애는 안정화 성질을 가진 페놀성 화합물을 제공한다. 대표적인 장애 페놀은 1,3,5-트리메틸 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠; 펜타에리트리릴 테트라키스-3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트; n-옥타데실-3-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스(2,6-3급-부틸페놀); 4,4'-티오 비스(6-3급-부틸-o-크레졸); 2,6-디-3급-부틸페놀; 6-(4-하이드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸-티오)-1,3,5,21-트리아진; 디-n-옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트; 2-(n-옥틸티오)에틸 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤조에이트; 및 솔비톨[헥스 3-(3,5-디 -3급-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]을 포함한다.

접착제 조성물은 임의의 순서 또는 서열로 제 1 점착성 수지, 액체 점착성 수지 또는 가소성 오일 및 안정제와 방사상 블록 공중합체를 블렌딩함으로써 제조하거나 또는 상기 물질들을 동시에 함께 첨가함으로써 제조된다. 원한다면, 상기 성분들은 건조 과립으로서 용액에서 혼합하거나 또는 용융 블랜딩할 수 있다. 상업적인 실시에서는 임의의 안정제를 갖는 제 1 점착성 수지 및 공중합체는, 액체 점착성 수지 또는 가소성 오일을 동시에 첨가하거나 첨가하지 않고서 유체 용융물을 형성하기에 충분한 승온에서 블렌딩될 수 있다. 예를 들어, 공중합체는 약 130 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 150 내지 약 220℃ 범위의 온도에서 고체 양립성 제 1 접착성 수지와 블렌딩되어 유체 용융물을 형성할 수 있다. 그런 다음 제 2 액체 점착성 수지, 또는 가소성 오일 및 안정제는 용융물에 첨가쥘 수 있다. 또한 다르게는, 유체 용융물은 상기한 접착제 조성물의 모든 성분으로 제조될 수 있다.

본 발명의 접착제 조성물은 종종 승온, 바람직하게는 약 130 내지 약 200℃의 온도에서 균질의 블렌드가 수득될 때(대개 (3) 시간 미만)까지 성분들을 블렌딩함으로써 제조된다. 많은 혼합방법이 당분야에 공지되어 있고 부적절한 분해 없이 균질한 블렌드를 제조하는 임의의 방법이 적당하다. 원한다면, 공중합체 및 중량 오일(extending oil)은 적절한 승온, 예를 들어 200 내지 350° F(95 내지 180℃)에서 용이하게 함께 혼합될 수 있다. 점착성 수지를 공중합체/오일 블렌드에 첨가할 수 있다. 게다가, 증량 오일 및 점착성 수지를 혼합한 다음 공중합체에 첨가할 수 있다. 안료가 감압성 접착제 조성물에 포함된다. 이를 최적의 분산을 얻기 위해 점착성 수지가 조성물에 유입되기 전이나 같은 시기에 공중합체/오일 블렌드에 첨가하여야 한다.

많은 기타 성분들은 열-용융 감압성 접착제 조성물의 점성, 유동학적 특성(용융점도, 틱소트로피(thixotropy)) 포함, 접착제 결합강도 특성, '고정(set)' 속도, 저 온도 유연성, 색, 냄새 등을 개질하기 위해 첨가할 수 있다. 예를 들어, 액체 또는 저-용융 수지, 즉 40℃ 이하의 링 및 볼 연화점을 갖는 수지는 때때로 증량 오일을 부분적으로 또는 전체적으로 대체 또는 치환하여 사용될 수 있다.

하기 비제한적인 실시예와 비교 실증례는 본 발명의 특성을 더욱 두드러지게 보여준다. 달리 지적된 것을 제외하고 모든 부는 중량단위로 나타낸 것이다.

실시예

하기 시험을 수행하는데 있어서 접착제 조성물을 제조하기 위해 준비되는 블록 공중합체의 조성 및 성질은 'a' 및 'b' 기법에 의해 결정되었다. 블록 공중합체로부터 제조된 접착제 조성물의 성능특성을 평가하는데에는 'c' 내지 'e'의 시험 방법을 사용하였다.

a. 실험적인 공중합체의 스티렌 함량은 ASTM D 542-50에 따라서 광학적으로 균질한 압착 중합체 필름(두께가 0.02인치 미만)의 굴절 지수로부터 결정하였다. 굴절 지수값은 중량적으로 제조된 표준 세트로부터 통계적인 상관 관계를 이용하여 스티렌 중량%로 전환하였다[참고: R,H. Willey and P.H. Hobson, 'Determination of Refractive Index of Polymers', Analytical Chmistry XX, June, 1984, pp 520-523].

b. 블록 공중합체의 분자량 및 커플링 효율, 3-분지 % 및 4-분지 %는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다.

c. 접착제 용융점도(ASTM D-3236)는 브룩필드 써모셀 점도계(Brookfield Thermosel Viscometer)를 사용하여 177℃ 온도에서 측정하였다.

d. 전단 접착 파괴 온도(SAFT)는 전단 모드에서 결합을 끌어당기는 항력하에서 10° F/15분씩 상승되는 고온에서 견딜 수 있는 결합력의 척도이다. 마일라(Mylar)(폴리에스테르) 지지층 상의 접착제의 1 인치 × 1 인치 결합들을 4.5lb 고무 롤러를 사용하여 스테인레스 스틸 판넬에 형성하였다. 판넬을 32℃의 오븐에 수직으로 매달아 평형상태가 되도록 두었다. 1kg 추를 접착제 테입의 고정되지 않은 말단으로부터 매달았고, 온도를 10° F/15씩 올렸다. 테이프와 추가 판넬로부터 떨어지는 온도를 기록하였다. SAFT는 상기의 3회 측정의 평균으로 나타낸다.

e. 전단 정착력(파괴 결합시험에 대한 정적 시간)-접착제의 응집력은 PSTC-7 및 ASTM D-3654의 일반적인 과정에 따라 결정하였다. 1 인치 × 0.5 인치 결합을 4.5 고무 롤러로 스테인레스 강 판넬에 적용하였다. 평판을 수직으로 매달아 75℃로 평형화시켰다. 1lb 추를 고정되지 않은 테이프로부터 매달았다. 테이프 및 추가 판넬로부터 떨어지는 시간을 기록하였다. 전단 정착력(분)은 상기 4회 측정의 평균으로 기록하였다. 긴 파괴 시간은 강한 결합을 나타내기 때문에 바람직하다.

실시예 1

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.5kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.33M 용액 77.5g을 첨가하였다. 반응기의 온도를 50℃로 하고, 425.8g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 46분 동안 진행하였다 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1601.9g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 30 분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 77.3℃에 달하였다. 30분 후, 20g의 부타디엔을 첨가하였고 추가로 17분 동안 중합하였다. 이어서, 0.13M의 $SiCl_4$ 49.4g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 추가로 24분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실시예 2

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.5kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.33M 용액 77.5g을 첨가하였다. 반응기의 온도를 50℃로 하고, 426.1g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 45분 동안 진행하였다 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1603g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 36 분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 76.1℃에 달하였다. 36분 후, 40g의 부타디엔을 첨가하였고 추가적으로 37분 동안 중합하였다. 이어서, 0.165M의 $SiCl_4$ 39.6g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 추가로 15분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발 성분을 제거하였다.

실시예 3

이 샘플은 실시예 1과 실시예 2로부터 얻은 반응 생성물의 50/50 블렌드를 함께 혼합하여(사이클로헥산 중의 20% 고형분) 제조하였다. 이어서 생성된 용액으로부터 질소 존재하 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실시예 7

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.5kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.289M 용액 90.5g을 첨가하였다. 반응기의 온도를 60℃로 하였고, 473.9g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 43분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 60℃로 냉각시키고 1560g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 30분동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 88℃에 달하였다. 30분 후, 10g의 부타디엔을 첨가하였고 추가적으로 15분 동안 중합하였다. 이어서, 0.4364M의 $SiCl_4$ 8.25g을 첨가하였다. 반응을 5분동안 더 진행하고, 이어서 추가적으로 0.4364M $SiCl_4$ 8.25g을 첨가하였다. 반응을 추가적으로 10분 동안 진행하였고 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실시예 8

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.1kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.3356M 용액 72g을 첨가하였다. 반응기의 온도는 50℃로 하였고, 346.2g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 45분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1961.7g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 35분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 87℃에 달하였다. 35분 후, 10g의 부타디엔을 첨가하였고 추가적으로 15분 동안 중합하였다. 이어서, 0.141M $SiCl_4$ 47.3g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 추가로 15분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실증례 4

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.5kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.33M 용액 77.5g을 가하였다. 반응기의 온도는 51℃로 하였고, 425.7g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 46분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 51℃로 냉각시키고 1601.9s의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 33분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 76.9℃에 달하였다. 부타디엔은 첨가하지 않았다. 33분 후, 0.130M의 $SiCl_4$ 46.1g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 16분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실증례 5

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.4kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.33M 용액 77.4g을 첨가하였다. 반응기의 온도는 50℃로 하였고, 425.4g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 46분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1600.2g의 이소프렌을 첨가하였다 이소프렌을 33분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 77.6℃에 달하였다. 부타디엔은 첨가하지 않았다. 33분 후, 0.130M의 $SiCl_4$ 59.2g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 추가로 17분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고,이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실증례 6

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.4kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.33M 용액 77.4g을 첨가하였다. 반응기의 온도는 50℃로 하였고, 425.6g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 46분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1601g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 33분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 77.8℃에 달하였다. 부타디엔은 첨가하지 않았다. 33분 후, 0.165M의 트리스노닐페닐포스파이트(TNPP) 51.8g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 17분 동안 계속 진행하였고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실증례 9

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.5kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.289M 용액 90.5g을 첨가하였다. 반응기의 온도는 60℃로 하였고, 473.9g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 43분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 60℃로 냉각시키고 1560g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 30분동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 88℃에 달하였다. 부타디엔은 첨가하지 않았다. 30분 후, 0.4364M의 $SiCl_4$ 16.5g을 첨가하였다. 반응을 추가로 15분 동안 계속 진행하였고, 여분의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

실증례 10

질소 분위기 하의 5갈론 교반 반응기에 12.1kg의 사이클로헥산 용매 및 사이클로헥산 중의 2급-부틸 리튬의 0.3356M 용액 72.2g을 첨가하였다. 반응기의 온도는 50℃로 하였고, 346.2g의 스티렌을 첨가하였다. 스티렌의 중합화는 45분 동안 진행하였다. 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고 1961.7g의 이소프렌을 첨가하였다. 이소프렌을 35분 동안 중합시켰고, 중합시키는 동안 반응온도는 최대 온도 90℃에 달하였다. 부타디엔은 첨가하지 않았다. 35분 후, 0.141M의 $SiCl_4$ 47.3g을 한꺼번에 첨가하였다. 반응을 추가로 15분 동안 계속 진행하고, 과량의 이소프로판올을 중합체 용액에 첨가하고, 이어서 질소 존재하, 100℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 휘발성분을 제거하였다.

배합예

균질의 접착제 블렌드를 제조하기 위해 하기 표에 기재된 양에 따라 블록 공중합체, 제 1 점착성 수지 ESCOREZ® 2596(Exxon Chemical Co.의 제품), 가소성 오일 TUFFLO® 6056(Lyondell Petroleum Co.의 제품), 및 안정제 IRGANOX® 1010(Ciba-Geigy의 제품)을 블렌딩하여 접착제 조성물을 제조하였다.

	배합물 1	배합물 2
블록 공중합체	100	100
점착제	125	150
오일	15	20
안정제	1	1

접착제를 2밀 두께의 마일라(폴리에스테르) 지지층에 코팅하여 1.5밀 두께의 접착제 필름을 제조하였다.

수득된 접착제의 성능 특성은 하기 표에 나타내었다. 본 발명의 $(pS-pI-pB)_n-X$ 방사상 블록 공중합체 또는 '고무'의 접착제 배합물은 실시예 1, 2, 3, 7 및 8로 나타내었다.

실중례 4, 5, 6, 9 및 10은 $(SI)_3X$ 블록 공중합체이며 비교하기 위해 제공되었다. 퀸택® 3450은 니폰 제온사로부터 시중 구입할 수 있는 우세한 3-분지 $(SI)_3X$ 공중합체이고, 감압성 포장 테이프에의 용도로 판매되어 왔다[참고: 'New Type SIS Suitable for Double-Coated Tape', Hiroshi Takegami, Proceedings of the PSTC Confcrence, 1992]. 덱스코 폴리머(Dexco Polymer)의 제품 벡터®(VECTOR®)4111 및 벡터® 4113은 선형 SIS 블록 공중합체이고 테이프 및 라벨용 감압성 접착제로 광범위하게 사용되고 있다.

실증례 5는 미국 특허 제 5,194,500 호에 개시된 3-분지$(SI)_3^-X$ 중합체의 접착성능을 설명한다. 실시예 1은 4개의 (SIB) 분지 각각의 분자량이 실증례 5의 3개의 (SI) 분지 각각의 분자량과 거의 동일한 주로 4-분지된 $(SIB)_nX$ 중합체이다. 실시예 1은 실증례 5와 거의 동일한 커플링 효율(하중 지지력) 및 스티렌 함량을 갖는다. 실시예 1에서 1.2%의 pB(pI+pB의 중량 기준으로)를 첨가하면 실중례 5의 주로 3-분지를 갖는 중합체가 아닌 주로 4-분지를 갖는 증합체가 제조된다. 접착제 성능에서 예기치 않은 장점은 실증해 5와 비교하여 실시예 1의 높은 전단 정착력 및 내열성(SAFT)이 있다는 것이다.

본 발명의 $(SIB)_nX$중합체의 높은 전단 정착력 및 SAFT는 본 발명의 중합체를 보다 많은 양의 점착제 수지 및 가소제 오일과 배합할 수 있도록 한다. 이는 배합물 2의 접착 성능을 시험함으로서 설명되며, 배합물 2는 배합물 1이 41 중량%의 블록 공중합체를 포함함에 비해 단지 37 중량%의 블록 공중합체를 포함한다. 블록 공중합체는 배합물의 가장 고가인 성분이다. 따라서, 배합물 2는 배합물 1보다 원료비용이 더 저렴하다. 본 발명의 실시예 1 및 3은 광범위하게 사용되는 선형 제품 벡터® 4111 및 벡터® 4113 뿐 아니라, 3-분지 $(SI)_3X$ 중합체(실증례 5, 실증례 6, QUINTAC 3450)와 비교할 때 배합물 2에서 예기치 않은 우수한 접착 성능을 나타낸다. 실제로 본 발명의 $(SIB)_nX$ 중합체는 고무 함량이 적은 배합물 2에서, 시중에서 구입가능한 모든 중합체들(VECTOR® 4111, VECTOR® 4113, QUINTAC 3450)이 고무 함량이 높은 배합물 1에서 나타내는 것보다도 더욱 우수한 전단-정착력 및 SAFT를 나타낸다. 게다가, 배합물 2는 배합물 1보다 낮은 접착제 점도를 가지며 이로 인해 처리하기가 더 용이하다.

접착제 성능에 대한 커플링 효율의 영향은 실시예 1, 2 및 3의 접착제 성능을 비교함으로서 알 수 있다. 커플링 효율 %를 제외하고는 상기 주로 4-분지된 $(SIB)_nX$ 중합체는 근본적으로 동일하다. 커플링 효율 %가 감소됨에 따라 전단 정착력 및 SAFT 역시 감소된다. 그러나, 실시예 2에서 보는 바와 같이, 71% 만큼 낮은 커플링 효율을 가질 때에도, $(SIB)_nX$ 중합체의 전단 정착력 및 SAFT는 2종의 시중 구입 가능한 선형

SIS 중합체인 벡터? 4111 및 벡터? 4113 뿐 아니라 퀸택 3450으로서 시중 구입가능한 주로 3-분지된 $(SI)_nX$ 중합체가 나타내는 것보다 훨씬 더 우수하다. 퀸택 3450는 또한 실시예 2의 경우와 거의 동일한 커플링 효율, 스티렌 함량 및 분지 분자량을 갖는다는 것에 주목하기 바란다.

실시예 7 및 8은 본 발명에 설명된 스티렌 % 범위의 상한 및 하한에서 $(SIB)_nX$ 중합체의 성능을 설명하기 위해 제공되었다. 각 경우에 성능은 동일 스티렌 함량 및 분지 분자량에서 3-분지 $(SI)_3X$ 중합체의 경우보다 더 우수하다는 것을 명심하기 바란다. 또한 실시예 7 및 실시예 8 모두에서의 전단 정착력 및 SAFT는 감압성 테이프 및 라벨 접착제로서 상업적으로 광범위하게 사용되는 선형 SIS 중합체인 벡터? 4111 및 벡터? 4113에 의해 나타난 것보다 더 우수하다는 것을 주목하기 바란다.

샘플	유형	스티렌 %	pI+pB 중의 pB%	분지 분자량	주 Pk 분자량	3-분지%	4-분지%	커플링 효율	SAFT (C) 배합물1	SAFT (C) 배합물2	75C 전단 배합물1	75C 전단 배합물2	점도 배합물1	점도 배합물2
실시예 1	$(SIB)_n-X$	21.2	1.2	85492	282998	22	70	92	107.1	99.7	>7000	4542	162200	61500
실증례 5	$(SI)_3-X$	21.2	0	83273	222442	89	0	89	104.6	97.3	3264	1045	58300	36000
실시예 3	$(SIB)_n-X$	21	1.8	85039	287887	24	58	82	101.4	96.4	3018	1224	62800	31450
실증례 6	$(SI)_3-Y$	21.9	0	81923	214813	80	0	80	99.9	94.8	1657	715	56200	28500
실시예 2	$(SIB)_n-X$	20.7	2.4	84140	281392	14	57	71	98.6	98.6	1617	717	41000	25050
QUNTAC 3450	$(SI)_n-X$	20	0	83247	223064	40	29	69	94.2		384		33000	
실증례 4	$(SI)_3-X$	21	0	86934	229780	72	0	72	99.2	94.3	1146	797	64500	37500
실시예 7	$(SIB)_n-X$	23.7	0.51	85339	266258	20	55	75	105		4200		225000	
실증례 9	$(SI)_3-X$	23.7	0	86038	229722	75	0	75	102		3000		168400	
실시예 8	$(SIB)_n-X$	16	0.51	102288	316071	22	65	87	98		1171		67600	
실증례 10	$(SI)_3-X$	16	0	105128	288051	77	0	77	97		724		42400	
VECTOR® 4111	SIS	18			171500	0	0	100	96.5	91.4	438	86	67400	31600
VECTOR® 4113	SIS	15			201500	0	0	82	93	88.7	205	66	53300	30700

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 폴리스티렌 블록 분절 및 (ii) 부타디엔을 포함하는 말단을 갖는 폴리이소프렌 블록 분절을 포함하며, 하기 일반식에 의해 특정화되는 방사상 블록 공중합체:

$(pS-pI-pB)_nX$

상기 식에서, pS는 폴리스티렌이고, pI는 폴리이소프렌이고, pB는 폴리부타디엔이고, X는 방사상 블록 공중합체의 제조에 사용되는 다작용성 커플링제의 잔기이고, n은 3 이상의 수로서 X에 부착된 분지의 수를 나타내고, 또한

pS 성분은 방사상 블록 공중합체 100 중량부당 14 내지 약 24 중량부의 양으로 존재하고,

pI-pB 분절에서 폴리부타디엔의 중량은 50 중량% 미만이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

pI-pB 분절에서 폴리부타디 엔의 중량이 10 중량% 미만이고 방사상 블록 공중합체의 분자량이 약 200,000 내지 약 4000,000인 방사상 블록 공중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

pS 성분이 공중합체 100 중량부당 약 15 내지 약 22 중량부인 방사상 블록 공중합체.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

블록 공중합체의 커플링 효율이 60% 이상인 방사상 블록 공중합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

블록 공중합체의 커플링 효율이 약 70 내지 약 95%인 방사상 블록 공중합체.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

pS 성분의 수평균 분자량이 약 10,000 내지 약 15,000인 방사상 블록 공중합체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

pS 성분의 수평균 분자량이 약 12,000 내지 약 14,000인 방사상 블록 공중합체.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

n이 주로 4인

방사상 블록 공중합체.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

pI-pB 분절에서 폴리부타디엔의 중량이 5% 이하인 방사상 블록 공중합체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

방사상 블록 공중합체의 분자량이 약 225,000 내지 약 360,000인 방사상 블록 공중합체.

청구항 11

제 1 점착성 수지 및 제 1 항의 방사상 블록 공중합체를 포함하는 감압성 접착제 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

점착성 수지가 공중합체 100 증량부당 약 50 내지 약 200 중량부의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

점착성 수지가 블록 공중합체 100 중량부당 약 80 내지 약 150 중량부의 양으로 존재하는 감압성 접착제 조성물.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

(i) pS 성분이 블록 공중합체 100 중량부당 15 내지 약 22 중량부이고;

(ii) n이 주로 4이고;

(iii) 블록 공중합체의 커플링 효율이 60% 이상인 감압성 접착제 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

블록 공중합체의 커플링 효율이 약 70 내지 약 95%인 감압성 접착제 조성물.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

중량 오일(extender oil) 또는 액체 점착성 수지 또는 이들의 혼합물을, 블록 공중합체 100 중량부당 50 중량부 이하의 양으로 추가로 포함하는 감압성 접착제 조성물.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

열 용융 코팅될 수 있거나 또는 용매-코팅될 수 있는 감압성 접착제 조성물.

청구항 18

하나 이상의 주 표면에 제 12 항의 조성물 층을 갖는 기판을 포함하는 제품.

청구항 19

하나 이상의 주 표면에 제 12 항의 조성물 층을 갖는 지지층(backing layer)을 포함하는 테이프.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

지지층이 종이로 만들어진 테이프.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

지지층이 중합체 물질로 만들어진 테이프.

청구항 22

제 16 항에 있어서,

열 용융 코팅될 수 있거나 또는 용매-코팅될 수 있는 감압성 접착제 조성물.

청구항 23

하나 이상의 표면에 제 16 항의 조성물 층을 갖는 기판을 포함하는 제품.

청구항 24

하나 이상의 주표면에 제 16 항의 조성물 층을 갖는 지지층을 포함하는 테이프.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

지지층이 종이로 만들어진 테이프.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

지지층이 중합체 물질로 만들어진 테이프.