



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

(11) 공개번호 10-2017-0107982  
(43) 공개일자 2017년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 23/14 (2006.01) B32B 7/12 (2006.01)  
C09J 123/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08L 23/142 (2013.01)  
B32B 7/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7018506
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월01일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년07월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/063160
- (87) 국제공개번호 WO 2016/089851  
국제공개일자 2016년06월09일
- (30) 우선권주장  
62/087,312 2014년12월04일 미국(US)

- (71) 출원인  
엑손모빌 케미컬 패튼즈, 아이엔씨.  
미국, 77520 텍사스, 베이타운, 5200 베이웨이 드  
라이브  
헨켈 아게 운트 코. 카게아아  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라체 67
- (72) 발명자  
샤우더, 장-로크  
미국, 텍사스 77079, 케이티 프리웨이 휴스턴  
13501, 씨/오 엑손모빌 케미컬 패튼즈 아이엔씨.  
밀렛, 장-밥티스트  
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라체 67, 헨켈 아  
게 언 운트 코. 카게아아  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 이노

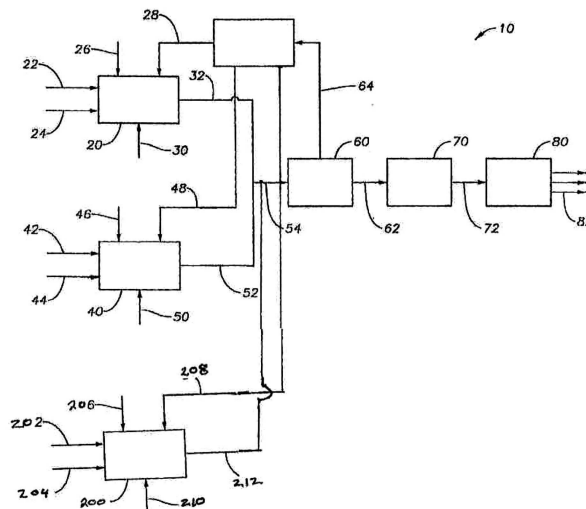
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **멀티-모달 폴리머 블렌드, 이를 포함하는 핫멜트 접착제 및 그 용도**

**(57) 요약**

TREF에 의해 결정된 바와 같이 3개 이상의 분획을 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드가 제공된다. 블렌드는 제1 프로필렌계 폴리머, 제2 프로필렌계 폴리머; 및 제3 프로필렌계 폴리머;를 포함하고, TREF에 적용될 때, 폴리머 블렌드는 다음을 나타낸다: -15°C에서 자일렌에 가용성이고, 약 55 mol % 내지 약 85 mol %의 아이소택틱 (mm) 3조 입체 규칙성을 가지는 제1 분획; -5°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 불용성이고, 40°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 가용성인 제2 분획; 및 70°C에서 자일렌 또는 디클로로 벤젠에 불용성이고, 약 85 mol % 내지 약 98 mol %의 아이소택틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제3 분획. 또한, 폴리머 블렌드, 왁스; 및 선택적으로 핵 형성제를 포함하는 핫멜트 접착제 조성물, 접착제를 포함하는 물품 및 물품을 제조하는 방법이 제공된다.

**대표도 - 도6**



(52) CPC특허분류

*C09J 123/142* (2013.01)  
*C08L 2205/025* (2013.01)  
*C08L 2207/10* (2013.01)  
*C08L 2314/06* (2013.01)  
*C09J 2201/61* (2013.01)

(72) 발명자

**호프만, 건터**

독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67, 헨켈 아  
게 엔 운트 코. 카게아아

**겔러거, 이먼**

독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67, 헨켈 아  
게 엔 운트 코. 카게아아

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

온도 상승 용출 분획법(Temperature Rising Elution Fractionation)에 의해 결정된 바와 같이 적어도 3개의 분획(fractions)을 갖는 멀티-모달 폴리머 블렌드로서,

프로필렌의 호모폴리머(homopolymer) 또는 에틸렌 및 C4 내지 C20의  $\alpha$ -올레핀(alpha-olefin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머(copolymers)인 제1 프로필렌계 폴리머;

프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C4 내지 C20의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머와 상이한 제2 프로필렌계 폴리머; 및

프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C4 내지 C20의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머 및 상기 제2 프로필렌 폴리머와 상이한 제3 프로필렌계 폴리머

를 포함하고,

상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 5000 g/mol 내지 약 250,000 g/mol의 Mw를 가지며,

온도 상승 용출 분획법에 적용될 때, 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는,

-15°C에서 자일렌(xylene)에 가용성이고, 약 55 mol % 내지 약 85 mol %의 아이소탁틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제1 분획;

-5°C에서 자일렌(xylene) 또는 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 불용성이고, 40°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 가용성인 제2 분획; 및

70°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 불용성이고, 약 85 mol % 내지 약 98mol %의 아이소탁틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제3 분획

을 나타내는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

-15°C에서 가용성이고, 멀티-모달 폴리머의 적어도 50 중량 %를 차지하는 제1 분획을 가지는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

약 10,000 g/mol 내지 약 150,000 g/mol의 Mw를 가지는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

약 20,000g/mol 내지 약 60,000g/mol의 Mw를 가지는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
약 1.8 내지 약 3.5의 MWD를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
약 1.9 내지 약 3.2의 MWD를 가지는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
약 2.0 내지 약 3.0의 MWD를 가지는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
3개의 리액터 블렌드인 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
용액 블렌드인 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
폴리머 펠릿의 형태인 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
상기 제1 프로필렌계 폴리머는 프로필렌과 에틸렌의 코폴리머를 포함하고, 상기 제2 프로필렌계 폴리머는 프로필렌과 에틸렌의 코폴리머를 포함하며, 상기 제3 프로필렌계 폴리머는 프로필렌 및 에틸렌의 코폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.

**청구항 12**

- 1) 제1항의 멀티-모달 폴리머 블렌드 약 40 내지 약 97 중량 %;
- 2) 적어도 하나의 점착 부여제 약 1 내지 약 30 중량 %;
- 3) 적어도 하나의 왁스 약 1 내지 약 30 중량 %;
- 4) 선택적으로 적어도 하나의 핵 형성제 약 0.01 내지 약 0.5 중량 %; 및

5) 선택적으로 적어도 하나의 가소제 약 0.01 중량 % 내지 5 중량 %

를 포함하고,

상기 중량 %는 핫멜트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제 조성물.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 1.8 내지 약 3.5의 MWD를 가지는 것을 특징으로 하는 핫멜트 접착제 조성물.

### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 핫멜트 접착제 조성물의 약 0.01 내지 약 1 중량 %의 양으로 존재하는 산화 방지제를 더 포함하는 핫멜트 접착제 조성물.

### 청구항 15

적어도 하나의 기관 및 제12항의 핫멜트 접착제 조성물

을 포함하는 물품.

### 청구항 16

제15항에 있어서,

제1 기관 및 제2 기관

을 포함하고,

상기 제1 기관(substrate) 및 상기 제2 기관(substrate)은 상기 핫멜트 접착제 조성물에 의해 함께 접착되며, 상기 핫멜트 접착제 조성물은 상기 제1 기관 및 상기 제 2 기관 사이에 개재되는 것을 특징으로 하는 물품.

### 청구항 17

제15항에 있어서,

패키징(packaging), 스트로 어플리케이션(straw applications), 스파우트 본딩(spout bonding), 백 클로징(bag closing), 히트 실링(heat sealing), 코팅, 제본 및 필터 조립 어플리케이션을 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 물품.

### 청구항 18

제15항의 물품을 제조하기 위한 방법에 있어서,

(1) 상기 핫멜트 접착제 조성물이 완전히 용융되는 온도로 가열하는 단계;

(2) 접착제층에 의해 부분적으로 또는 완전히 덮히도록, 상기 제1 기관의 적어도 하나의 표면에 접착제 층을 형성하기 위하여 상기 제1 기관의 적어도 하나의 표면에 상기 핫멜트 접착제 조성물을 도포하는 단계; 및

(3) 상기 접착제 층을 능동적으로 냉각시키거나 실온으로 냉각시켜 응고시키는 단계

를 포함하는  
 물품을 제조하기 위한 방법

**청구항 19**

제18항에 있어서,

단계 (2) 후에, 제2 기관이 상기 제1 기관 상의 핫멜트 접착층과 접촉하는 것을 특징으로 하는 물품을 제조하기 위한 방법

**청구항 20**

제18항에 있어서,

단계 (3) 후에, 접착제의 표면은 재용융("재활성화")되고, 제2 기관이 상기 제1 기관 상의 상기 핫멜트 접착층에 접촉되어 능동적인 냉각 또는 실온으로 냉각함에 의해 냉각되는 것을 특징으로 하는 물품을 제조하기 위한 방법

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 멀티-모달 폴리머 블렌드에 관한 것이다. 본 발명은 하나 이상의 멀티-모달 폴리머 블렌드, 적어도 하나의 점착 부여제, 적어도 하나의 왁스, 선택적인 적어도 하나의 핵 형성제 및 선택적인 적어도 하나의 가스제를 포함하는 핫멜트 접착제에 관한 것이다. 본 발명에 따른 멀티-모달 폴리머 블렌드를 포함하는 접착제는 성능을 향상시키기 위해 작용화된 왁스를 필요로 하지 않고 저온에서 우수한 접착력 및 빠른 경화 시간을 겸비한다. 핫멜트 접착제는 패키징, 컨버팅, 히트 실링, 스파우트 본딩(spout bonding) 및 스트로 어플리케이션(straw applications)에 특히 유용하다. 패키징 물품은 예를 들어, 통, 컨테이너, 상자, 케이스, 골판지 케이스 또는 트레이로 유용할 수 있다. 보다 구체적으로, 패키징 물품은 단지 몇몇 예시적인 용도를 말하는 시리얼 제품, 크래커 제품, 음료 패키징, 냉동 식품 제품으로서 유용할 수 있다. 포장 이외의 추가 사용 예에는 제본 및 필터 본딩이 포함된다. 개시된 접착제는 또한 예비-코팅 및 관련 재용융("재활성화") 최종 이용, 예를 들어 백 클로저(bag closure) 및 사이드-심 본딩(side-seam bonding)에 적합하다.

**배경 기술**

[0002] 베이스 폴리머, 점착 부여제 및 왁스와 같은 점착 조성물 성분은 통상적으로 점착 조성물로 제형화하기 위한 별개의 성분으로서 제공된다. 핫멜트 접착제(HMA) 도포 시스템의 경우, 베이스 폴리머는 종종 고체 펠릿의 형태로 공급되며, 이는 다른 점착제 성분과 용융되거나 결합될 수 있다.

[0003] 패키징 분야에 사용되는 핫멜트 접착제는 영하로부터 실온 이상의 넓은 온도 범위에 걸쳐 상이한 기관에 높은 접착력을 부여할 필요가 있다. 이들 접착제는 일반적으로 매우 빠른 속도로 작동해야 하는 포장 라인에서 사용되며, 체류 시간과 그에 따라 접착될 부품의 압축 시간은 매우 짧다. 따라서, 이러한 라인에서 성공적이기 위해서는 접착제가 짧은 경화 시간을 가질 필요가 있다.

[0004] 다른 통상적으로 사용되는 원료의 단기 및 장기 유효성 때문에, 핫멜트 접착제 제제에 사용되는 폴리머의 양을 증가시키는 것이 필요하다. 에틸렌 및 그 코폴리머(copolymers)를 기본으로 한 폴리머는 수년 동안 핫멜트 접착제에 사용되어 왔으며 빠른 경화 속도를 제공한다. 불행하게도, 그러한 폴리머의 높은 점도는 다소 많은 양(일반적으로 50% 이상)으로 추가의 값비싼 원료의 사용을 필요로 한다.

[0005] 폴리프로필렌 및 ??프로필렌의 코폴리머(copolymers)는 또한 모노머(monomers)의 이용 가능성 및 비용 때문에 매력적이다. 불행히도 프로필렌에 기초한 폴리머는 양호한 접착력 및 느린 경화 속도 또는 불량한 접착력을 갖지만 양호한 경화 속도를 제공한다. 작용화된 왁스(예: 말레산 무수물 개질 왁스)는 접착력 및/또는 경화 속도를 향상시키기 위해 사용될 수 있지만 접착 멜터(melter) 및 도포 노즐의 막힘(plugging) 시 접착제가 마르면서 패키징 라인에서 열 안정성 및 중간 작업(compromise operations)에 부정적인 영향을 미친다 .

- [0006] 에틸렌 비닐 아세테이트 코폴리머(EVA)는 다른 원료와의 넓은 상용성, 성능 및 비용 때문에 접착제를 위한 베이스 폴리머로서 추천되어 왔다. 불행히도 EVA 기반 제품의 열 안정성에는 한계가 있어 청소나 부품 교체 시 바람직하지 않은 장비 가동 중단을 초래한다. 또한, EVA 재료 및 제제에 사용된 다른 첨가제는 변동이 심한 유용성 및 가격을 가진다.
- [0007] 프로필렌계 코폴리머는 더욱 나은 열 안정성이 기계 정지 시간을 감소시킬 수 있기 때문에 EVA계 폴리머보다 바람직하다. 다수의 참고 문헌은 이러한 유형의 폴리머의 경화 시간을 단축하는 방법을 제시하고 있지만 불행하게도 그러한 제제의 접착력은 너무 까다로운 본드 기관에 있어서는 제한적으로서, 예를 들면 바니쉬 보드(vernish boards)가 있다. HMA 적용을위한 예시적인 베이스 폴리머 조성물 및 이러한 베이스 폴리머를 제조하는 방법은 미국 특허 제7,294,681호, 제7,524,910호 및 WO2013/134038에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 본원에 참조로 인용된다. 이들 특허에 기재된 및/또는 이들 특허에 개시된 방법에 의해 제조된 다양한 폴리머는 ExxonMobil Chemical Company에 의해 LINXARTM 폴리머로서 판매되었다.
- [0008] 또한, 메탈로센 에틸렌-옥텐계(metallocene ethylene-octene) 접착제는 수년 동안 상업적으로 이용할 수 있었다. 이러한 접착제는 경화 시간이 매우 짧지만 저온에서의 접착력이 부족하다. 메탈로센 프로필렌-헥센계(metallocene propylene-hexene) 접착제 또한 상업적으로 이용할 수 있었다. 이러한 접착제는 비교적 짧은 경화 시간을 가지지만, 특히 저온에서 접착력이 약하다.
- [0009] 따라서, 열 안정성 및 가공성과 같은 다른 특성을 손상시키지 않으면서, 비교적 저온에서의 접착을 포함하여 우수한 접착력 및 빠른 경화 시간을 모두 가지는 프로필렌계 핫멜트 접착제에 대한 필요성이 존재한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 열 안정성 및 가공성과 같은 다른 특성을 손상시키지 않으면서, 비교적 저온에서의 접착을 포함하여 우수한 접착력 및 빠른 경화 시간을 모두 가지는 프로필렌계 핫멜트 접착제.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명에 따르면, 온도 상승 용출 분획법에서 적어도 3개의 분획을 나타내는 프로필렌의 폴리머 및/또는 코폴리머(copolymers)의 특정 멀티-모달 폴리머 블렌드는 높고 균형 잡힌 접착 수준 및 세팅 타임을 가짐은 물론 열 안정성이 향상되어 가공 장비의 불필요한 작동 중지 시간을 줄일 수 있다. 일 실시예에서, 멀티-모달 폴리머 블렌드는 70°C 초과와 최고 결정도 폴리머에 대한 용출 온도를 갖는다.
- [0012] 본 발명의 한 형태는 온도 상승 용출 분획법(Temperature Rising Elution Fractionation)에 의해 결정된 바와 같이 적어도 3개의 분획(fractions)을 갖는 멀티-모달 폴리머 블렌드에 관한 것으로서, 상기 블렌드는 다음을 포함한다.
- [0013] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀(alpha-olefin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머인 제1 프로필렌계 폴리머;
- [0014] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머와 상이한 제2 프로필렌계 폴리머; 및
- [0015] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머 및 상기 제2 프로필렌 폴리머와 상이한 제3 프로필렌계 폴리머;
- [0016] 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 5000 g/mol 내지 약 250,000 g/mol의 Mw를 가지고,
- [0017] 온도 상승 용출 분획법에 적용될 때, 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 다음을 나타낸다.
- [0018] -15°C에서 자일렌(xylene)에 가용성이고, 약 55 mol % 내지 약 85 mol %의 아이소택틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제1 분획;
- [0019] -5°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 불용성이고, 40°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 가용성인 제2 분획; 및

- [0020] 70℃에서 자일렌 또는 디클로로 벤젠에 불용성이고, 약 85 mol % 내지 약 98 mol %의 아이소택틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제3 분획.
- [0021] 본 발명의 다른 형태는 다음을 포함하는 핫멜트 접착제에 관한 것이다.
- [0022] 1) 제1항의 멀티-모달 폴리머 블렌드 약 40 내지 약 97 중량 %;
- [0023] 2) 적어도 하나의 점착 부여제 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0024] 3) 적어도 하나의 왁스 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0025] 4) 선택적으로 적어도 하나의 핵 형성제 약 0.01 내지 약 0.5 중량 %; 및
- [0026] 5) 선택적으로 적어도 하나의 가소제 약 0.01 중량 % 내지 5 중량 %
- [0027] 그리고, 상기 각각의 중량 %는 핫멜트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0028] 본 발명의 다른 목적 및 장점은 다음의 상세한 설명으로부터 당업자에게 쉽게 명백해질 것이며, 여기서는 단지 최선의 모드의 예시로서 바람직한 실시예만 도시되고 설명된다. 이해되는 바와 같이, 본 개시물은 다른 그리고 상이한 실시예가 가능하고, 그 개시 내용을 벗어나지 않으면서, 그것의 몇몇 세부 사항은 다양하고 명백한 관점에서 변형될 수 있다. 따라서, 설명은 본질적으로 예시적이나 제한적이지 않은 것으로 간주되어야 한다.

**발명의 효과**

- [0029] 열 안정성 및 가공성과 같은 다른 특성을 손상시키지 않으면서, 비교적 저온에서의 점착을 포함하여 우수한 점착력 및 빠른 경화 시간을 모두 가지는 프로필렌계 핫멜트 접착제가 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0030] 도1은 상업적으로 입수할 수 있는 C3/C6 코폴리머를 기초로 한 접착제의 성능 수준을 바람직한 적용 성능 범위와 비교하여 나타내는 도면.
- 도2는 tan delta(액체에서 젤(gel)로의 전이)가 1과 같은 온도에서의 경화 시간의 의존성을 예시하는 도면으로서, 온도가 높을수록 경화 시간은 짧아진다. 이 온도는 본 발명에 따른 블렌드 내의 3가지 폴리머 분획의 공동 결정화에 의존한다.
- 도3은 폴리머의 총 결정도의 함수로서 점착 전위 및 경화 속도에 대한 경향을 나타내는 도면.
- 도4는 본 발명에 따른 폴리머 블렌드가 균형 잡힌 수준의 점착 및 경화 속도를 달성하기 위해 사용될 수 있음을 나타내는 도면.
- 도5는 가용성 분획이 폴리머의 50 중량 % 이상을 차지할 때 높은 점착력이 얻어지는 것을 나타내는 도면.
- 도6은 본 발명에 따른 폴리머 블렌드를 제조하기 위한 용액 중합 공정을 예시하는 도면.
- 도7, 도8 및 도9는 핫멜트 조성물의 열 응력 테스트 단계를 예시하는 도면.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 온도 상승 용출 분획법에서 적어도 3개의 분획을 가지는 본 발명에 따른 프로필렌의 폴리머 및/또는 공융합체의 멀티-모달 폴리머 블렌드는 높고 균형 잡힌 점착 수준 및 세팅 타임을 가짐은 물론 열 안정성이 향상되어 고객 기계의 불필요한 작동 중지 시간을 줄일 수 있는 핫멜트 접착제의 제조를 가능하게 한다. 본 발명의 일 실시예에서, 멀티 모달-폴리머 블렌드는 70℃ 초과와 최고 결정도 폴리머에 대한 용출 온도를 갖는다. 본 발명에 따른 멀티-모달 폴리머 블렌드는 W02013/134038에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 그 개시 내용은 본원에 참조로 인용된다.
- [0032] 멀티-모달 입에도 불구하고, 폴리머 중은 이들의 결정화가 최적의 점착 성능을 실현할 수 있도록 설계되었다. 이것은 서로 다른 폴리머 샘플 사이의 tan δ = 1에 대한 온도의 차이에서 볼 수 있다(아래 예시 참조).
- [0033] 일 실시예에서, 온도 상승 용출 분획법에 의해 결정된 바와 같이 적어도 3개의 분획을 갖는 멀티-모달 폴리머 블렌드는 다음을 포함한다.
- [0034] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀(alpha-olefin)으로 이루어지는 군으로부터 선택

되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 하기에서 제1 폴리머로도 지칭되는 제1 프로필렌계 폴리머;

- [0035] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머와 상이하며, 하기에서 제2 폴리머로도 지칭되는 제2 프로필렌계 폴리머; 및
- [0036] 프로필렌의 단독 중합체 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머 및 상기 제2 프로필렌 폴리머와 상이하며, 하기에서 제3 폴리머로도 지칭되는 제3 프로필렌계 폴리머.
- [0037] 일 실시예에서, 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 5,000 g/mol 내지 약 250,000 g/mol의 Mw를 가지고, 더욱 바람직하게는 약 10,000 g/mol 내지 약 150,000 g/mol의 Mw를 가지며, 더욱 바람직하게는 약 20,000 g/mol 내지 약 100,000 g/mol의 Mw를 가지고, 가장 바람직하게는 약 20,000 g/mol 내지 약 60,000 g/mol의 Mw를 가진다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에서, 멀티-모달 폴리머 블렌드는 바람직하게는 약 1.8 내지 약 3.5의, 다분산 지수로도 지칭되는 분자량 분포(molecular weight distribution (MWD))를 가지고, 더욱 바람직하게는 약 1.9 내지 약 3.2의 MWD, 그리고 더욱 바람직하게는 약 2.0 내지 약 3.2의 MWD를 가진다.
- [0039] 폴리올레핀 접착제 성분 및 조성물의 제조 방법
- [0040] 멀티모달 폴리머 블렌드 성분을 제조하기 위한 용액 중합 공정은 도6에 개괄적으로 예시되어 있다. 일 실시예에서, 공정은 제1 리액터(20), 제1 리액터(20)와 병렬인 제2 리액터(40), 제1 및 제2 리액터와 병렬인 제3 리액터(200), 액상 분리기(60), 탈휘발 용기 (70), 및 펠리타이저(80)를 포함한다. 제1 리액터(20), 제2 리액터(40) 및 제3 리액터(200)는 예를 들어 연속 교반 탱크 리액터일 수 있다.
- [0041] 제1 리액터(20)는 제1 모노머의 제1 모노머 공급물(22), 제2 모노머의 제2 모노머 공급물(24) 및 제1 촉매의 촉매 공급물(26)을 수용할 수 있다. 제1 리액터(20)는 또한 용매 및 활성제의 공급물을 수용할 수 있다. 용매 및/또는 활성제 공급물은 제1 모노머 공급물(22), 제2 모노머 공급물(24) 또는 촉매 공급물(26) 중 임의의 것과 결합될 수 있거나 또는 용매 및 활성제는 별개의 공급물 스트림(28, 30)으로 리액터에 공급될 수 있다. 제1 폴리머는 제1 리액터(20)에서 제조되고 제1 생성물 스트림(32)을 통해 제1 리액터(20)로부터 배출된다. 제1 생성물 스트림(32)은 제1 폴리머, 용매 및 임의의 미반응 모노머를 포함한다.
- [0042] 임의의 실시예에서, 제1 모노머는 프로필렌일 수 있고 제2 모노머는 에틸렌 및/또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 올레핀(olefin)일 수 있다. 바람직한 실시예에서, 제2 모노머는 에틸렌(ethylene), 부텐(butene), 헥센(hexene), 옥텐(octene) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일반적으로, 모노머의 선택 및 공정에서 사용되는 선택된 모노머의 상대량은 제1 폴리머 및 최종 멀티-모달 폴리머 블렌드의 요구되는 특성에 의존한다. 접착제 조성물에 있어서, 에틸렌 및 헥센은 프로필렌과의 공중합을 위해 특히 바람직한 코모노머(comonomer)이다. 임의의 실시예에서, 제1 리액터(20)에 공급되는 프로필렌 및 코모노머의 상대량은 주로 프로필렌인 폴리머, 즉 50 mol % 프로필렌보다 많은 폴리머를 제조하도록 설계될 수 있다. 다른 실시예에서, 제1 리액터(20)는 프로필렌의 호모폴리머(homopolymer)를 생산할 수 있다.
- [0043] 제2 리액터(40)는 제3 모노머의 제3 모노머 공급물(42), 제4 모노머의 제4 모노머 공급물(44) 및 제2 촉매의 촉매 공급물(46)을 수용할 수 있다. 제2 리액터(40)는 또한 용매 및 활성제의 공급물을 수용할 수 있다. 용매 및/또는 활성제 공급물은 제3 모노머 공급물(42), 제4 모노머 공급물(44) 또는 제2 촉매 공급물(46) 중 임의의 것과 결합될 수 있거나, 용매 및 활성제는 별개의 공급물 스트림(48, 50)으로 리액터에 공급될 수 있다. 제2 폴리머는 제2 리액터(40)에서 제조되고 제2 생성물 스트림(52)을 통해 제2 리액터(40)로부터 배출된다. 제2 생성물 스트림(52)은 제2 폴리머, 용매 및 임의의 미반응 모노머를 포함한다.
- [0044] 임의의 실시예에서, 제3 모노머, 즉 제2 프로필렌계 폴리머의 제1 모노머는 프로필렌일 수 있고, 제4 모노머, 즉 제2 프로필렌계 폴리머의 제2 모노머는 에틸렌 및/또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 올레핀일 수 있다. 바람직한 실시예에서, 제4 모노머는 에틸렌, 부텐, 헥센, 옥텐 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 임의의 실시예에서, 제2 리액터(40)에 공급되는 프로필렌 및 코모노머의 상대량은 주로 프로필렌인 폴리머, 즉 50 mol % 프로필렌보다 많은 폴리머를 제조하도록 설계될 수 있다. 다른 실시예에서, 제2 리액터(40)는 프로필렌의 호모폴리머를 제조할 수 있다.
- [0045] 제2 폴리머는 제1 폴리머와 상이하다. 그 차이는 예를 들어 코모노머 함량, 융합열, 용융 온도, 분지 지수(branching index), 중량 평균 분자량(weight average molecular weight) 및/또는 다분산성(polydispersity)에

의해 측정될 수 있다. 임의의 실시예에서, 제2 폴리머는 제1 폴리머와 상이한 코모노머를 포함하거나 하나의 폴리머는 프로필렌의 호모폴리머일 수 있고 다른 폴리머는 프로필렌과 에틸렌 및/또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 올레핀의 코폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 폴리머는 프로필렌-에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있고 제2 폴리머는 프로필렌-헥센 코폴리머를 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 제2 폴리머는 제1 폴리머와 상이한 중량 평균 분자량(Mw) 및/또는 제1 폴리머와 상이한 용융 점도를 가질 수 있다. 또한, 임의의 실시예에서, 제2 폴리머는 제1 폴리머와 상이한 용융 온도 및/또는 융합열을 가질 수 있다. 유익한 멀티-모달 블렌드를 제조하기 위해 결합될 수 있는 폴리머 유형의 특정한 예는 본원에서 보다 상세히 기술된다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서, 멀티-모달 폴리머는 직렬 및/또는 병렬 배치된 2개 이상의 리액터에서 제조될 수 있다. 제3 리액터(200)는 제5 모노머의 제5 모노머 공급물(202), 제6 모노머의 제6 모노머 공급물(204) 및 제3 촉매의 촉매 공급물(206)을 수용할 수 있다. 제3 리액터(200)는 또한 용매 및 활성제의 공급물을 수용할 수 있다. 용매 및/또는 활성제 공급물은 제5 모노머 공급물(202), 제6 모노머 공급물(204) 또는 제3 촉매 공급물(206) 중 임의의 것과 결합될 수 있거나, 용매 및 활성제는 별개의 공급물 스트림(208, 210)으로 리액터에 제공될 수 있다. 제3 폴리머는 제3 리액터(200)에서 제조되고 제3 생성물 스트림(212)을 통해 제3 리액터(200)로부터 배출된다. 제3 생성물 스트림(212)은 제3 폴리머, 용매 및 임의의 미반응 모노머를 포함한다.

[0047] 임의의 실시예에서, 제4 모노머, 즉 제3 프로필렌계 폴리머의 제1 모노머는 프로필렌일 수 있고, 제6 모노머, 즉 제3 프로필렌계 폴리머의 제2 모노머는 에틸렌 및/또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 올레핀일 수 있다. 임의의 실시예에서, 제6 모노머는 에틸렌, 부텐, 헥센, 옥텐 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 임의의 실시예에서, 제3 리액터(200)에 공급되는 프로필렌 및 코모노머의 상대량은 주로 프로필렌인 폴리머, 즉 50 mol % 프로필렌보다 많은 폴리머를 제조하도록 설계될 수 있다. 다른 실시예에서, 제3 리액터(200)는 프로필렌의 호모폴리머를 제조할 수 있다.

[0048] 제3 폴리머는 제1 폴리머 및 제2 폴리머와 상이하다. 그 차이는 예를 들어 코모노머 함량, 융합열, 용융 온도, 분지 지수(branching index), 중량 평균 분자량(weight average molecular weight) 및/또는 다분산성(polydispersity)에 의해 측정될 수 있다. 임의의 실시예에서, 제3 폴리머는 제1/제2 폴리머와 상이한 코모노머를 포함하거나 하나의 폴리머는 프로필렌의 호모폴리머일 수 있고 다른 폴리머는 프로필렌과 에틸렌 및/또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 올레핀의 코폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1/제2 폴리머는 프로필렌-에틸렌 코폴리머를 포함할 수 있고 제3 폴리머는 프로필렌-헥센 코폴리머를 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 제3 폴리머는 제1/제2 폴리머와 상이한 중량 평균 분자량(Mw) 및/또는 제1/제2 폴리머와 상이한 용융 점도를 가질 수 있다. 또한, 임의의 실시예에서, 제3 폴리머는 제1/제2 폴리머와 상이한 용융 온도 및/또는 융합열을 가질 수 있다. 유익한 멀티-모달 블렌드를 제조하기 위해 결합될 수 있는 폴리머 유형의 특정한 예는 본원에서 보다 상세히 기술된다.

[0049] 도 6에는 도시되지 않았지만, 제1, 제2 폴리머 및 제3 폴리머와 통합되거나(예를 들어, 그래프트된(grafted)) 또는 블렌딩될 수 있는 다른 폴리머를 제조하기 위해 임의의 수의 추가 리액터가 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 임의의 실시예에서, 제4 리액터는 제4 폴리머를 생산할 수 있다. 제4 리액터는 제1 리액터(20), 제2 리액터(40) 및 제3 리액터(200)와 병렬이거나, 제3 리액터는 제1 리액터(20), 제2 리액터(40) 및 제3 리액터(200) 중 하나와 직렬일 수 있다.

[0050] 본원에 기재된 폴리머를 중합하는 예시적인 방법의 추가 설명은 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제6,881,800호에 기재되어 있다.

[0051] 제1 생성물 스트림(32), 제2 생성물 스트림(52) 및 제3 생성물 스트림(212)은 결합되어 멀티-모달 블렌드 스트림(54)을 제조할 수 있다. 예를 들어, 제1 생성물 스트림(32), 제2 생성물 스트림(52) 및 제3 생성물 스트림(21)은 교반기를 가지는 혼합 탱크와 같은 혼합 용기에 제1, 제2 및 제3 폴리머를 공급할 수 있다.

[0052] 멀티-모달 블렌드 스트림(54)은 폴리머 풍부상(polymer rich phase) 및 폴리머 희박상(lean phase)을 제조하기 위해 액상 분리 용기(60)로 공급될 수 있다. 폴리머 희박상은 용매를 포함할 수 있고 폴리머를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 본원에서 사용된 "실질적으로 포함하지 않는"이란 용어는 폴리머 희박상이 1.5 중량 % 미만의 폴리머를 가지는 것을 의미한다. 폴리머 희박상의 적어도 일부는 용매 재순환 스트림(64)을 통해 액상 분리 용기(60)로부터 배출될 수 있다. 용매 재순환 스트림(64)은 미반응 모노머를 추가로 포함할 수 있다. 폴리머 풍부상(polymer rich phase)의 적어도 일부는 폴리머 풍부 스트림(62)을 통해 액상 분리 용기(60)로부터 배출될 수 있다.

[0053] 임의의 실시예에서, 액상 분리 용기(60)는 하부 임계 용액 온도(Lower Critical Solution Temperature) 상 분

리의 원리로 작동할 수 있다. 이 기술은 스피노달(spinodal) 분해의 열역학적 원리를 사용하여 두 개의 액체 상을 생성하는데, 하나는 폴리머를 실질적으로 함유하지 않고 다른 하나는 액상 분리 용기(60)에 대한 단일 액체 공급물보다 높은 농도로 용해된 폴리머를 함유한다.

- [0054] 액상 분리는 WO 2013/134038의 도3에 도시된 바와 같이 멀티-모달 블렌드 스트림을 LCST 경계를 통해 통과시킴으로써 달성될 수 있으며, 그 전체 내용은 본원에 참조로 인용된다.
- [0055] 상기 예시적인 예에서, 중합은 라인 A로 도시된 레벨에서 압력 감소 장치의 상류에 우세한 압력에서 중합 리액터(들)에서 100 또는 120 bar에서 일어난다. 온도는 150°C 와 200°C 또는 220°C의 사이에서 B에서 보여지는 브레이크점으로 표시된 범위로 유지 및/또는 상승된다. 우세한 온도에서 압력은 화살표를 따라 X로 표시된 레벨로 떨어진다. 온도가 감소 밸브를 통해 100 bar에서 40 bar로 감소함에 따라, 중합 혼합물은 균일한 단상으로부터, LCST로 표시된 하부 임계 용액 온도 경계를 통과하여 2상(L-L) 영역으로 흐른다. 즉, 주어진 온도에서 압력은 상부 임계 용액 온도(UCST), LCST 및 증기압을 나타내는 압력-온도 곡선의 가장 높은 압력에서 시작하고 주어진 온도에서 감소 후에 압력은 스피노달 경계를 나타내는 압력-온도 곡선의 아래 및 증기압을 나타내는 압력-온도 곡선의 위에 있다. 압력 강하는 연속 폴리머의 형성을 피하고 불연속 용매/모노머 상을 형성하기에 충분히 빠르다. LCST(바이노달(binodal)) 경계와 스피노달 경계에 의해 경계지어지는 영역에 걸친 압력 강하는 스피노달 분해에 의한 상분리를 유도하기 위해 특히 빠르며, 이는 빠른 상분리와 침전(settling)으로 이어진다.
- [0056] 레벨 X는 혼합물이 그 안에서 부분적으로 증기이고 부분적으로 2상 액체인 V-L-L 영역에 들어가는 증기압이 표시된 다른 상 경계보다 위에 있다. 분리의 출구에서 레벨 X에서의 압력은 증기가 형성되지 않도록 충분히 높다.
- [0057] WO2013/134038에 따르면, 2개의 액상의 형성을 위해 스피노달 분해를 이용하는 액상 분리 용기(60)를 사용하는 것이, 멀티-모달 폴리머 블렌드로부터 용매를 분리하기 위한 효과적인 방법일 수 있다고 판단되었으며, 특히 이 경우 블렌드의 폴리머 중 하나는 100,000 g/mol 미만, 더욱 특히 10,000 g/mol 내지 60,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다. 폴리머 희박상에서 폴리머의 농도는 촉매 선택에 의해 더 감소될 수 있음이 또한 밝혀졌다. 화학식 1의 촉매(본 발명의 촉매 및 활성제에서 설명된), 특히 dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dichloride, dimethylsilyl bis(2-methyl-5-phenylindenyl) hafnium dichloride, dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dimethyl, 및 dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) hafnium dimethyl은 희박상에서 폴리머의 농도를 최소화하기 위해 특히 효과적인 촉매인 것으로 밝혀졌다. 따라서, 임의의 실시예에서, 화학식 1의 촉매, 특히 dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dichloride, dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) hafnium dichloride, dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dimethyl, and dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) hafnium dimethyl을 사용하여 하나, 둘 또는 모든 폴리머가 제조될 수 있다.
- [0058] 다시 도6을 참조하면, 액상 분리 용기(60)를 빠져 나올 때, 폴리머 풍부 스트림(62)은 추가적인 폴리머 회수를 위해 탈휘발 용기(70)로 공급될 수 있다. 임의의 실시예에서, 폴리머 풍부 스트림(62)은 또한 탈휘발 용기(70)의 입구로 공급되기 전에 저압 분리기로 공급될 수 있다.
- [0059] 용기에서, 폴리머 조성물은 용매 중 적어도 일부가 폴리머 조성물로부터 제거되고 폴리머 조성물의 온도가 감소 되도록 용기에서 진공이 되도록하며, 그렇게 함으로써 멀티-모달 폴리머 블렌드를 포함하고 폴리머 조성물이 용기 내로 도입될 때 폴리머 조성물보다 낮은 용매 및 낮은 온도를 가지는 제2 폴리머 조성물을 형성한다. 이어서, 폴리머 조성물은 배출 스트림(72)을 통해 용기 출구로부터 배출될 수 있다.
- [0060] 탈휘발 용기(70)는 당업계에 공지된 탈휘발 장치일 수 있다. 본원에 기술된 증발 냉각을 달성하기 위해 폴리머 용융물로부터 용매를 제거할 수 있는 임의의 장치가 사용될 수 있다. 이러한 장치 중 일부는 아래에서 더 자세히 설명된다.
- [0061] 제공된 장치 및 공정은 임의의 적합한 저산소 함유 가스를 사용한다. 바람직하게는, 저산소 함유 가스는 3 중량 % 미만의 산소, 보다 바람직하게는 0.5 중량 % 미만의 산소를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 저산소 함유 가스는 실질적으로 산소를 함유하지 않거나(0.25 중량 % 미만) 또는 완전히 함유하지 않는다(0.0 중량 %). 저산소 함유 가스는 헬륨, 아르곤, 질소, 증기, 이산화탄소 또는 이들의 조합물과 같은 산소를 함유하지 않는 통상적인 가스를 포함한다. 바람직하게는, 저산소 함유 가스는 질소이다.
- [0062] 본 발명의 공정 및 시스템에서 사용하기에 적합한 예시적인 탈휘발기(70)의 배열은 WO2013/134038의 도2에 예시되어 있으며, 그 개시 내용은 그 전체가 본원에 참조로 인용된다. 본원에서의 사용에 적합한 탈휘발 장치의 작

동에 대한 추가 실시예 및 상세한 설명은 그 전체가 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제12/972,140호에서 찾을 수 있다. 적합한 탈취발 장치는 예를 들어, LIST USA, Inc.로부터 상업적으로 이용 가능하다.

- [0063] 다시 도6을 참조하면, 냉각된 배출 스트림(72)은 이어서 펠리타이저(80)로 공급될 수 있으며, 여기서 멀티-모달 폴리머 블렌드는 형성된 펠릿(82)으로서 펠릿화 다이(pelletization die)를 통해 배출된다. 폴리머의 펠릿화는 수중, 고온면, 가닥(stand), 워터 링(water ring) 또는 다른 유사한 펠리타이저에 의한 것일 수 있다. 바람직하게는 수중 펠리타이저가 사용되지만, 당업자에게 공지된 다른 등가 펠릿화 유닛이 또한 사용될 수 있다. 수중 펠릿화를 위한 일반적인 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 유용한 수중 펠리타이저의 예는 미국 특허 제 7,033,152호, 제7,226,553호 및 제7,470,118호에 개시되어 있으며, 이들 모두는 본원에 참조로 인용된다.
- [0064] 임의의 실시예에서, 수중 펠리타이저는 냉각된 폴리머를 펠릿화하기 위하여 사용될 수 있다. 이러한 실시예에서, 폴리머는 펠릿화 다이를 통해 압출되어 가닥을 형성할 수 있으며, 그 다음 수중 펠리타이저의 워터 박스에서 커터 블레이드를 회전시켜 가닥을 절단할 수 있다. 물은 워터 박스를 통해 지속적으로 흘러 나와 펠릿을 추가로 냉각시키고 응고시키며 추가 공정을 위해 펠릿을 수중 펠리타이저의 워터 박스 밖으로 옮길 수 있다. 임의의 실시예에서, 수중 펠리타이저 유닛 내의 물의 온도는 약 0°C 내지 25°C 일 수 있다. 바람직하게는 수냉 시스템이 수중 펠리타이저 장치 워터 박스(커팅 챔버)로 가는 물을 약 5°C로 냉각시킨다.
- [0065] 임의의 실시예에서, 펠릿화 다이는 다이 홀(die hole) 동결을 방지하기 위하여 당업자에게 공지된 수단에 의해 열적으로 조절될 수 있다.
- [0066] 임의의 실시예에서, 수중 펠리타이저 유닛은 냉각수 슬러리 순환 루프를 가질 수 있다. 냉각수는 펠릿이 서로 달라 붙는 경향을 없애고 압출된 폴리머 가닥을 보다 깨끗하게 절단할 수 있도록 한다. 냉각수 슬러리 순환 루프는 수중 펠리타이저의 워터 박스와 유체적으로 연결될 수 있고, 펠릿-워터 슬러리를 펠릿 건조 유닛으로 운반한 다음 수중 펠리타이저로 물을 재순환시킬 수 있다. 임의의 실시예에서, 냉각수 슬러리 순환 루프에서 펠릿의 체류 시간은 10초 이상, 20초 이상, 30초 이상, 40초 이상 또는 50초 이상일 수 있다. 펠릿이 결정화 및 경화되는 데 충분한 시간을 가지지 않으면 신선한 펠릿이 가고 결합하고 응집하는 경향이 있기 때문에, 펠릿은 경화시키기 위해 펠릿 워터 루프에서 충분한 체류 시간을 가지는 것이 바람직하다. 동일 또는 다른 실시예에서, 냉각수는 펠릿을 커터 블레이드로부터 제거하기 위해 사용될 수 있고 거칠게 응집되거나 응집된 펠릿을 잡아 제거하는 스크린을 통해 그들을 이송할 수 있다. 물은 펠릿을 탈수 장치를 통해 원심 건조기 또는 유동층으로 운반하여 펠릿으로부터 과도한 표면 수분을 제거할 수 있다. 그 후, 펠릿은 수거를 위해 배출 슈트(discharge chute)를 통과하거나 추가 공정으로 진행할 수 있다.
- [0067] 펠릿화 다이는 구(spheres), 봉(rods), 판(slats) 또는 다각형(polygons)을 포함하는 다양한 형태의 펠릿을 제조하는데 사용될 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 구형에 가까운 펠릿이 제조된다. 펠릿이 쉽게 흐를 수 있도록 하는 펠릿 형상이 바람직하다.
- [0068] 펠리타이저가 작동하는 속도는 다이 플레이트 크기, 다이의 구멍(orifice) 수 및 요구되는 펠릿의 크기 및 형상에 따라 선택된다. 다이 내의 구멍 수 및 구멍 지오메트리(orifice geometry)는 폴리머 공급 유량 및 용융 물질에 적절하게 선택되며, 이러한 결정은 당업자의 지식 및 능력 범위 내에 있다.
- [0069] 펠릿-워터 슬러리 루프로부터 펠릿이 빠져 나간 후 펠릿 내의 폴리머 물질의 불완전한 결정화는 불량한 펠릿 지오메트리, 펠릿 변형, 펠릿 응집체 형성을 초래하고, 자유롭게 흐르는 펠릿의 능력을 저하시킬 수 있다. 펠릿의 결정화 정도는 펠릿의 체류 시간 및 온도에 의해 영향을 받는다. 또한 펠릿 경도는 체류 시간과 온도에 따라 달라진다.
- [0070] 선택적으로, 수중 펠릿화 워터 박스 또는 냉각수 슬러리 루프의 물에 블로킹 방지제를 첨가할 수 있다. 펠릿 워터 루프에 블로킹 방지제를 첨가하면 펠릿이 루프에 달라붙는 것을 방지하는 데 유용하다.
- [0071] A. 모노머
- [0072] 본 발명의 임의의 방법에 의해 제조된 폴리머 및/또는 본 발명의 임의의 조성물에 사용된 폴리머는 바람직하게는 프로필렌, 에틸렌, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 선형 또는 분지형 올레핀(branched olefins) 및 디올레핀(diolefins)(특히, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 올레핀)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 모노머(monomers)로부터 유도된다. 본원에서 사용된 용어 "모노머" 또는 "코모노머"는 폴리머를 형성하기 위해 사용되는 모노머, 즉 중합 전 형태의 미반응 화합물을 지칭할 수 있고, 또한 그것이 폴리머로 혼합된 후에 모노머를 지칭할 수 있으며, 또한 본원에서 "모노머-유도된 유닛"으로도 지칭될 수 있다. 폴리머는 주로 프로필렌이다. 바람직한 코모노머는 에틸렌, 부텐,

헥센 및 옥텐을 포함하며, 에틸렌이 가장 바람직한 코모노머이다. 프로필렌계 폴리머의 경우, 폴리머의 결정도 및 융합열은 폴리머 내의 코모노머 함량 및 코모노머의 시퀀스 분포(sequence distribution)에 영향을 받는다. 일반적으로, 증가된 레벨의 코모노머는 입체 규칙성 프로필렌-유도 시퀀스(stereoregular propylene-derived sequences)의 결정화(crystallization)에 의해 제공된 결정도(crystallinity)를 감소시킬 것이다.

[0073] 폴리머의 코모노머 함량 및 시퀀스 분포는 당업자에게 공지된 방법에 의해 <sup>13</sup>C 핵 자기 공명(NMR)을 사용하여 측정될 수 있다. 이산 분자량 범위(discrete molecular weight ranges)의 코모노머 함량은 Wheeler and Willis, Applied Spectroscopy, 1993, Vol. 47, pp. 1128-1130에 기재된 바와 같이, GPC에 의한 샘플과 함께 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)을 포함하는, 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 75 중량 %를 초과하는 프로필렌을 함유하는 프로필렌 에틸렌 코폴리머의 경우, 이러한 폴리머의 코모노머 함량(에틸렌 함량)은 하기와 같이 측정될 수 있다 : Perkin Elmer PE 1760 적외선 분광 광도계(infrared spectrophotometer)에서 약 150°C 이상의 온도로 가늘고 균일한 필름이 가압된다. 600 cm<sup>-1</sup> 내지 4000 cm<sup>-1</sup>의 샘플의 전체 스펙트럼이 기록되고 에틸렌의 모노머 중량 %는 하기식에 따라 계산될 수 있다 : 에틸렌 중량 % = 73.438 - 89.298X + 15.637X<sup>2</sup>, 여기서 X는 R/(R+1)과 동일하고, R은 1155 cm<sup>-1</sup> 및 722 cm<sup>-1</sup> 또는 732 cm<sup>-1</sup>에서 C3/C2 피크 면적비의 비율 중 큰 값이다. 75 중량 % 이하의 프로필렌 함량을 갖는 프로필렌/에틸렌 코폴리머의 경우, 코모노머(에틸렌) 함량은 Wheeler and Willis에 기재된 절차를 사용하여 측정될 수 있다

[0074] GPC 측정 방법 및 NMR과 DSC 측정에 의한 에틸렌 함량을 결정하기 위한 방법을 포함하는 다양한 테스트 방법이 미국 특허 제6,525,157호 및 미국 특허 제6,884,850호에 기재되어 있고, 그 전체가 본원에 참조로 인용된다.

[0075] B. 촉매 및 활성제

[0076] 폴리머의 3중 입체 규칙성(triad tacticity) 및 입체 규칙성(tacticity) 지수는 프로필렌 배치의 입체 규칙성(stereo regularity), 중합 온도에 영향을 미치는 촉매에 의해 제어될 수 있으며, 입체 규칙성이 온도 증가 및 결정질 프로필렌 유도 시퀀스의 길이를 감소시키는 경향이 있는 코모노머의 유형 및 양에 의해 감소될 수 있다.

[0077] 본원에 기재된 폴리머는 하나 이상의 촉매 시스템을 사용하여 제조될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 "촉매 시스템"은 촉매 전구체로도 지칭되는 전이 금속 화합물 및 활성제를 적어도 포함한다. 중합 리액터의 용액 상류 또는 개시된 공정의 중합 리액터에서 전이 금속 화합물(촉매 전구체) 및 활성제를 접촉시킴으로써 촉매 시스템의 촉매적 활성 성분(촉매)이 얻어진다. 임의의 주어진 전이 금속 화합물 또는 촉매 전구체는 본 발명의 공정에서 전개 가능한 광범위한 촉매 배열을 제공하는 다양한 활성제를 갖는 촉매 활성 성분(촉매)을 생성할 수 있다. 본 발명의 촉매 시스템은 하나 이상의 전이 금속 화합물 및 하나 이상의 활성제를 포함한다. 그러나, 본 발명의 촉매 시스템은 하나 이상의 활성제와 결합된 하나 이상의 전이 금속 화합물 또한 포함할 수 있다. 이러한 촉매 시스템은 선택적으로 스캐빈저(scavenger)를 포함할 수 있다. 이들 각 구성 요소는 아래에서 더 자세히 설명된다.

[0078] 임의의 실시예에서, 반-결정질 폴리머를 생산하기 위해 사용되는 촉매 시스템은 메탈로센 화합물(metallocene compound)을 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 메탈로센 화합물은 일반 화학식 (In1)Y(In2)MX2를 갖는 가교 비스인덴닐 메탈로센(bridged bisindenyl metallocene)일 수 있으며, 여기서 In1 및 In2는 M에 결합되고 Y에 의해 가교된 동일한 치환 또는 비치환 인덴닐 그룹이고, Y는 In1과 In2를 연결하는 직접 사슬의 원자수가 1 내지 8이고 직접 사슬은 C, Si 또는 Ge를 포함하는 가교 그룹이며; M은 그룹 3, 4, 5 또는 6 전이 금속이고; X2는 이탈 그룹이다. In1 및 In2는 치환되거나 비치환될 수 있다. In1 및 In2가 하나 이상의 치환기로 치환된 경우, 치환기는 할로젠 원자, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬(alkyl), C<sub>5</sub> 내지 C<sub>15</sub> 아릴(aryl), C<sub>6</sub> 내지 C<sub>25</sub> 알킬아릴(alkylaryl) 및 Si-, 알킬 또는 아릴을 함유하는 N- 또는 P- 를 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 각 이탈 그룹 X는 알킬, 바람직하게는 메틸(methyl), 또는 할라이드 이온(halide ion), 바람직하게는 클로라이드(chloride) 또는 플루오르(fluoride)일 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 메탈로센 화합물은 μ-dimethylsilylbis(indenyl) hafnium dimethyl 및 μ-dimethylsilylbis(indenyl) zirconium dimethyl을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0079] 임의의 실시예에서, 메탈로센 화합물은 일반 화학식 (In1)Y(In2)MX2를 갖는 가교 비스인덴닐 메탈로센일 수 있으며, 여기서 In1 및 In2는 M에 결합되고 Y에 의해 가교된 동일한 2, 4-치환 인덴닐 그룹이고, Y는 In1과 In2를 연결하는 직접 사슬의 원자수가 1 내지 8이고 직접 사슬은 C, Si 또는 Ge를 포함하는 가교 그룹이며; M은 그룹 3, 4, 5 또는 6 전이 금속이고; X2는 이탈 그룹이다. In1 및 In2는 2 위치에서 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, 바람직하게는

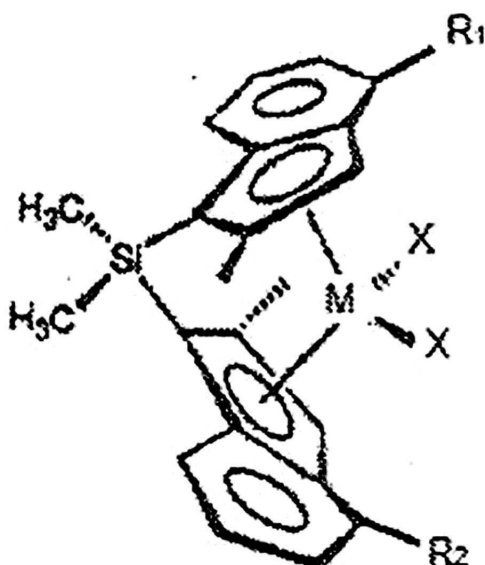
메틸 그룹에 의해 치환되고, 4 위치에서 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>15</sub> 아릴(aryl), C<sub>6</sub> 내지 C<sub>25</sub> 알킬아릴(alkylaryl) 및 Si-, 알킬 또는 아릴을 함유하는 N- 또는 P- 를 포함하는 그룹으로부터 선택된 치환기에 의해 치환된다. 각 이탈 그룹 X는 알킬, 바람직하게는 메틸(methyl), 또는 할라이드 이온(halide ion), 바람직하게는 클로라이드(chloride) 또는 플루오라이드(fluoride)일 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 메탈로센 화합물은 (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-(3, ' 5' -di-tert-butylphenyl)indenyl) zirconium dimethyl, (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-(3, ' 5' -di-tert-butylphenyl)indenyl) hafnium dimethyl, (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-naphthylindenyl) zirconium dimethyl, (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-naphthylindenyl) hafnium dimethyl, (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-(N-carbazyl)indenyl) zirconium dimethyl, and (dimethylsilyl)bis(2-methyl-4-(N-carbazyl)indenyl) hafnium dimethyl을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0080] 선택적으로, 임의의 실시예에서, 메탈로진 화합물은 미국 특허 제7,601,666호에 개시된 하나 이상의 화학식에 상응할 수 있다. 그러한 메탈로진 화합물은 dimethylsilyl bis(2-(r-nethyl)-5,5,8,8-tetramethyl 10 5,6,7,8-tetrahydrobenz(f)indenyl) hafnium dimethyl, diphenylsilyl bis(2-(methyl)-5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz(f)indenyl) hafnium dimethyl, diphenylsilyl bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz(f)indenyl) hafnium dimethyl, diphenylsilyl bis(2-(methyl)-5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz(f) indenyl) zirconium dichloride, and cyclo-propylsilyl bis(2-(methyl)-5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenz(f) indenyl) hafnium dimethyl을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0081] 임의의 실시예에서, 반 결정질 폴리머를 제조하기 위해 사용되는 촉매 시스템의 활성제는 양이온성 성분을 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 양이온성 성분은 화학식 [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>AH]<sup>+</sup>이고, 여기서 A는 질소, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 함께 a-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>- 그룹이며, 여기서 a는 3, 4, 5 또는 6이고, 질소 원자와 함께, 인접한 고리 탄소 원자를 통하여, 4-, 5-, 6- 또는 7- 원자 비방향족 고리를 형성하며, 선택적으로 하나 이상의 방향족 또는 헤테로방향족 (heteroaromatic) 고리가 융합될 수 있고, R<sub>3</sub>은 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, or C<sub>5</sub> alkyl, 또는 N-methylpyrrolidinium or N-rnethylpiperidinium이다. 선택적으로, 임의의 실시예에서, 양이온성 성분은 화학식 [R<sub>n</sub>AH<sub>4-n</sub>]<sup>+</sup>, 여기서, A는 질소이고, n은 2 또는 3이며, 모든 R<sub>s</sub>는 동일하고 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬 그룹이고, 예를 들어 trimethylammonium, trimethylanilinium, triethylamrnonium, dimethylanilinium, or dimethylammonium이다.

[0082] 임의의 실시예에서 사용될 수 있는 특히 유리한 촉매는 화학식 I에 도시되어 있다.

**화학식 1**



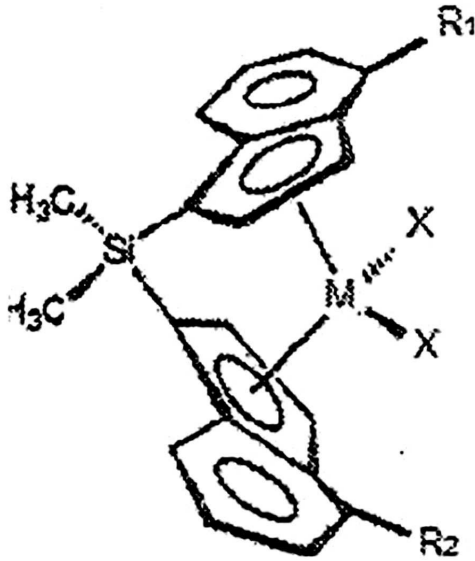
[0083]

[0084] 임의의 실시예에서, M은 IV족 전이 금속 원자, 바람직하게는 IVB족 전이 금속, 보다 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고, X는 각각 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 할로젠 이온, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드

드이다. 메틸 또는 클로라이드 이탈 그룹이 가장 바람직하다. 임의의 실시예에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 수소, 페닐 (phenyl) 및 나프틸(naphthyl)로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.  $R_1$ 은 바람직하게는  $R_2$ 와 동일하다. 화학식 I의 특히 바람직한 종은 dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dichloride, dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) zirconium dimethyl, dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) hafnium dichloride, and dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenylindenyl) hafnium dimethyl이다.

[0085] 임의의 실시예에서 사용될 수 있는 다른 유리한 촉매는 화학식 II에 도시되어 있다.

**화학식 2**

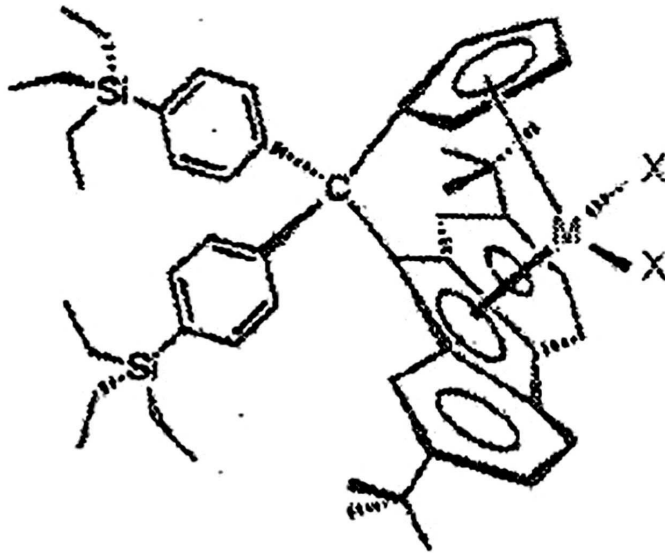


[0086]

[0087] 임의의 실시예에서, M은 IV족 전이 금속 원자, 바람직하게는 IVB족 전이 금속, 보다 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고, X는 각각 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 할로겐 이온, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드이다. 메틸 또는 클로라이드 이탈 그룹이 가장 바람직하다. 임의의 실시예에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 수소, 페닐 (phenyl) 및 나프틸(naphthyl)로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택될 수 있다.  $R_1$ 은 바람직하게는  $R_2$ 와 동일하다. 화학식 I의 특히 바람직한 종은 dimethylsilylbis (indenyl) hafnium dimethyl, dimethylsilylbis (indenyl) hafnium dichloride, dimethylsilylbis (indenyl) zirconium dimethyl, and dimethylsilylbis (indenyl) zirconium dichloride이다.

[0088] 임의의 실시예에서 사용될 수 있는 다른 유리한 촉매는 화학식 III에 도시되어 있다.

화학식 3



[0089]

[0090]

임의의 실시예에서, M은 IV족 전이 금속 원자, 바람직하게는 IVB족 전이 금속, 보다 바람직하게는 하프늄 또는 지르코늄이고, X는 각각 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 할로젠 이온, 바람직하게는 클로라이드 또는 플루오라이드이다. 메틸 또는 클로라이드 이탈 그룹이 가장 바람직하다. 화학식 III의 특히 바람직한 종은 1,1'-bis(4-triethylsilylphenyl)methylene-(cyclopentadienyl)(2,7-di-tertiary-butyl-9-fluorenyl)hafnium dimethyl; 1,1'-bis(4-triethylsilylphenyl)methylene-(cyclopentadienyl)(2,7-di-tertiary-butyl-9-fluorenyl)hafnium dichloride; 1,1'-bis(4-triethylsilylphenyl)methylene (cyclopentadienyl)(2,7-di-tertiary-butyl-9-fluorenyl)zirconium dimethyl; and 1,1'-bis(4-triethylsilylphenyl)methylene-(cyclopentadienyl)(2,7-di-tertiary-butyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride이다.

[0091]

본원에서 언급된 메탈로센 화합물, 양이온성 활성제 성분 및 음이온성 활성제 성분의 임의의 조합으로부터 생성된 임의의 촉매 시스템은 본 명세서에 명시적으로 개시된 것으로 간주되어야 하며, 본 발명에 따라 하나 이상의 올레핀 모노머의 중합에 사용될 수 있다. 또한, 2종의 상이한 활성제의 조합이 동일하거나 상이한 메탈로센(들)과 함께 사용될 수 있다.

[0092]

임의의 실시예에서, 반-결정질 폴리머를 제조하기 위해 사용된 촉매 시스템의 활성제는 음이온성 성분  $[Y]^-$ 를 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 음이온성 성분은 화학식  $[B(R_4)_4]^-$ 를 가지는 비-배위 음이온(non-coordinating anion(NCA))일 수 있으며, 여기서  $R_4$ 는 아릴 그룹 또는 치환된 아릴 그룹이고, 하나 이상의 치환기는 동일하거나 상이하며, 알킬, 아릴, 할로젠 원자, 할로젠화 아릴(halogenated aryl) 및 할로알킬아릴 그룹(haloalkylaryl groups)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 치환기는 과할로젠화 아릴 그룹(perhalogenated aryl groups), 또는 perfluorophenyl, perfluoronaphthyl and perfluorobiphenyl을 포함하는 퍼플루오르화 아릴 그룹(perfluorinated aryl groups)일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0093]

함께, 본원에 기재된 촉매 시스템의 양이온성 및 음이온성 성분은 활성제 화합물을 형성한다. 임의의 실시예에서, 활성제는 N,N dimethylanilinium-tetra(perfluorophenyl)borate, N,N-dimethylanilinium-tetra(perfluoronaphthyl)borate, N,N-dimethylanilinium-tetrakis(perfluorobiphenyl)borate, N,N-dimethylanilinium-tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate, triphenylcarbeniumtetra(perfluorophenyl)borate, triphenylcarbenium-tetra(perfluoronaphthyl)borate, triphenylcarbenium-tetrakis(perfluorobiphenyl)borate, or triphenylcarbenium-tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate일 수 있다.

[0094]

비-배위 음이온 활성제는 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 III의 촉매와 함께 사용될 수 있다. 특히 유리한 활성제는 dimethylaniliniumtetrakis (heptafluoronaphthyl) borate이다.

- [0095] 본 발명의 공정에 적합한 활성제는 또한 알루미늄옥산(또는 알루미늄산)(luminoxanes(or alumoxanes)) 및 알루미늄 알킬(aluminum alkyls)을 포함한다. 이론에 구애됨 없이, 알루미늄산은 일반적으로 환형 화합물인 일반 화학식  $(\text{Rx-Al-O})_n$  또는 선형 화합물인  $\text{Rx}(\text{Rx-Al-O})_n\text{AlRx}_2$ 로 표시되는 올리고메릭 알루미늄(oligomeric aluminum) 화합물로 생각된다. 가장 일반적으로, 알루미늄산은 환형 화합물과 선형 화합물의 혼합물로 생각된다. 일반적인 알루미늄산 화학식에서, Rx는 독립적으로  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{20}$  알킬 라디칼, 예를 들어 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 부틸(butyl), 펜틸(pentyl), 이들의 이성질체(isomers) 등이고, n은 1 내지 50의 정수이다. 임의의 실시예에서, Rx는 메틸일 수 있고, n은 4 이상일 수 있다. 메틸알루미늄옥산(MAO)뿐만 아니라 용해도를 향상시키기 위해 일부 고급 알킬 그룹을 함유하는 개질된 MAO, 에틸 알루미늄옥산(ethyl alumoxane), 이소-부틸 알루미늄옥산(iso-butyl alumoxane) 등이 본원에 개시된 방법에 유용하다.
- [0096] 더하여, 본 발명에서 사용하기에 적합한 촉매 시스템은 전술된 전이 금속 화합물 및 활성제 이외에 추가의 활성제(공-활성제(co-activators)) 및/또는 스캐빈저(scavengers)를 함유할 수 있다. 공-활성제는 활성제와 함께 결합하여 사용되는 경우 활성 촉매가 형성되도록, 전이 금속 콤플렉스(transition metal complex)와 반응할 수 있는 화합물이다. 공-활성제는 알루미늄산 및 알루미늄 알킬을 포함한다.
- [0097] 임의의 실시예에서, 스캐빈저는 임의의 독의 반응을 "세정"하기 위하여 사용될 수 있는데, 그렇게 하지 않으면 촉매와 반응하여 그것을 비활성화시킬 수 있으며, 스캐빈저로서 유용한 전형적인 알루미늄 또는 보론 알킬(boron alkyl) 성분은 화학식  $\text{RxJZ}_2$ , 여기서 J는 알루미늄 또는 보론이고, Rx는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{20}$  알킬 라디칼, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체이고, 각각의 Z는 독립적으로 Rx 또는 상이한 일가 음이온성 리간드, 예컨대 할로젠(Cl, Br, I) 알콕사이드(ORx) 등을 포함한다. 예시적인 알루미늄 알킬은 triethylaluminum, diethylaluminum chloride, ethylaluminium dichloride, tri-iso-butylaluminum, tri-n-octylaluminum, tri-n-hexylaluminum, trimethylaluminum 및 이들의 조합 물을 포함한다. 예시적인 보론 알킬은 triethylboron을 포함한다. 스캐이빙(Scavenging) 화합물은 또한 알루미늄산 및 메틸알루미늄옥산과 변형된 메틸알루미늄옥산을 포함하는 변형된 알루미늄산일 수 있다.
- [0098] C. 용매
- [0099] 본 발명의 반응 시스템에 사용되는 용매는 폴리머의 분해 온도 미만의 온도로 가열하거나/또는 용매/폴리머 혼합물의 압력을 감소시킴으로써 폴리머 조성물로부터 제거될 수 있는 임의의 비 폴리머 종일 수 있다. 임의의 실시예에서, 용매는 지방족 또는 방향족 하이드로카본 유체(aliphatic or aromatic hydrocarbon fluid)일 수 있다.
- [0100] 적합하고, 바람직하게는 불활성인 하이드로카본 유체의 예로는, 예를 들어 1 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 탄소 원자를 함유하는 하이드로카본을 포함하는 즉시 휘발성 액체 하이드로카본(readily volatile liquid hydrocarbons)이 있다. 바람직한 예로는 propane, n-butane, isobutane, mixed butanes, n-pentane, isopentane, neopentane, n-hexane, cyclohexane, isohexane, octane, 다른 포화된  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_8$  hydrocarbons, toluene, benzene, ethylbenzene, chlorobenzene, xylene, desulphurized light virgin naphtha 및 본 발명의 목적에 적합한 것으로 당업자에 의해 인식되는 임의의 다른 하이드로카본 용매를 포함한다. 본 발명에 개시된 공정에서 사용하기에 특히 바람직한 용매는 n-hexane, isohexane, hexane isomers의 혼합물 및 toluene이다.
- [0101] 탈휘발기의 입구에서 폴리머와 결합하여 존재하는 용매의 최적량은 탈휘발기 내의 폴리머 용융물의 요구되는 온도 변화에 일반적으로 의존할 것이며, 이는 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예를 들어, 폴리머 조성물은 탈휘발기의 입구에서 약 1 중량 % 내지 약 50 중량 %의 용매, 또는 약 5 중량 % 내지 약 45 중량 %의 용매, 또는 약 10 중량 % 내지 약 40 중량 %의 용매, 또는 약 10 중량 % 내지 약 35 중량 %의 용매일 수 있다.
- [0102] D. 멀티-모달 블렌드를 제조하기 위하여 사용되는 프로필렌계 폴리머
- [0103] 본원에 개시된 방법으로 제조될 수 있는 폴리머는 일반적으로 본원에 개시된 모노머로 형성된 임의의 폴리머를 포함한다. 바람직한 폴리머는 반-결정질 프로필렌계 폴리머이다. 임의의 실시예에서, 폴리머는 비교적 저 분자량, 바람직하게는 약 150,000 g/mol 이하일 수 있다. 임의의 실시예에서, 폴리머는 에틸렌 및 선형 또는 분지형  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{20}$  올레핀 및 디올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 코모노머를 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, 코모노머는 에틸렌 또는  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{20}$  올레핀일 수 있다.
- [0104] 본원에서 사용되는 용어 "폴리머"는 호모폴리머(homopolymer), 코폴리머(copolymers), 인터폴리머(interpolymers), 터폴리머(terpolymers) 등 및 이들의 합금 및 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는

다. 또한, 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "코폴리머"는 둘 이상의 모노머를 선택적으로 다른 모노머와 함께 가지는 폴리머를 포함하며, 인터폴리머(interpolymers), 터폴리머(terpolymers) 등을 의미할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "폴리머"는 또한 블록(block), 그래프트(graft), 랜덤 및 교차(alternating) 코모폴리머를 포함한다. 용어 "폴리머"는 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 모든 가능한 기하학적 형태를 추가로 포함한다. 이러한 구성은 아이소택틱(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic) 및 랜덤 대칭을 포함할 수 있다.

[0105] 본원에 사용된 "프로필렌계" 또는 "주로 프로필렌계"는 프로필렌 단독 성분 또는 하나 이상의 코모노머와 결합된 프로필렌을 포함하는 임의의 폴리머를 포함하는 것을 의미하며, 여기서 프로필렌은 주성분(즉, 50 mol % 프로필렌 이상)이다. 임의의 실시예에서, 블렌드의 하나 이상의 폴리머는 프로필렌 및 C<sub>2</sub> 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> α-올레핀으로부터 선택된 하나 이상의 코모노머를 포함하는 하나 이상의 프로필렌계 폴리머를 포함할 수 있다. 임의의 실시예에서, α-올레핀 코모노머 유닛은 에틸렌(ethylene), 부텐(butene), 펜텐(pentene), 헥센(hexene), 4-메틸-1-펜텐(4-methyl-1-pentene), 옥텐(octene) 또는 데센(decene)으로부터 유도될 수 있다. 하기 실시예는 α-올레핀 코모노머로서 에틸렌 및 헥센에 관하여 논의되지만, 실시예는 다른 α-올레핀 코모노머를 가지는 다른 코모노머에도 동일하게 적용 가능하다. 이와 관련하여, 코모노머는 α-올레핀으로서 에틸렌 또는 헥센에 관하여 프로필렌계 폴리머로서 간단히 지칭될 수 있다. 임의의 실시예에서, 블렌드의 하나 이상의 폴리머는 에틸렌-유도(ethylene-derived) 또는 헥센-유도(ethylene-derived) 유닛을 적어도 약 4 중량 %, 적어도 약 5 중량 %, 적어도 약 6 중량 % 포함할 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 코모노머는 공중 합체는 에틸렌-유도(ethylene-derived) 또는 헥센-유도(ethylene-derived) 유닛을 약 6 중량 % 이하, 또는 약 7 중량 % 이하, 또는 약 8 중량 % 이하, 또는 약 9 중량 % 이하, 또는 약 10 중량 % 이하까지 포함할 수 있다. 여기서, 중량 %는 프로필렌 유도 및 α-올레핀 유도 유닛의 총 중량을 기준으로 한다.

[0106] 하나 이상의 실시예의 블렌드의 폴리머는 시차 주사 열량측정법(differential scanning calorimetry(DSC))으로 측정될 수 있는 용융점(T<sub>m</sub>)으로 특징지어질 수 있다. 본원의 목적을 위해, 최고 온도 피크의 최대값은 폴리머의 용융점으로 간주된다. 이 맥락에서 "피크"는 DSC 곡선(열 흐름 대 온도)의 일반적인 기울기가 양에서 음으로 변하는 것으로 정의되며, DSC 곡선이 그려지는(plotted) 기준선에서 변화(shift)없이 최대 값을 형성하여 흡열 반응(endothermic reaction)이 양성 피크로 나타난다. 5 내지 10 mg 폴리머 샘플(얇은 시트로서 압축됨)이 테스트 셀에 삽입된다. 온도와 열 흐름 신호가 안정될 때까지 샘플은 170°C로 빠르게 가열되고(10°C/분), 5분간 170°C에서 유지된다. 신호가 안정될 때까지, 온도는 10°C/분(냉각 사이클)로 75°C까지 낮아지고, -50°C에서 5분간 유지된다. 온도는 10°C/분(2차 가열 사이클)에서 150°C까지 높아진다. 결정화 온도(T<sub>c</sub>)는 냉각 사이클 동안 측정된다; 용융 온도와 융합 엔탈피는 2차 가열 사이클 동안 측정된다.

[0107] 임의의 실시예에서, 블렌드의 폴리머는 DSC에 의해 결정된 바와 같이 1 또는 2개의 용융 피크를 나타낼 수 있다. 가장 높은 용융 피크는 약 130°C 미만, 약 125°C 미만, 또는 약 120°C 미만의 T<sub>m</sub>을 가질 수 있다. 제2 용융 피크는 약 70°C 미만 또는 약 65°C 미만의 T<sub>m</sub>을 가질 수 있다.

[0108] 다음의 논의에서, 용어 "폴리머" 및 "반-결정질 폴리머(들)"은 본 발명의 제1, 제2 또는 제3 폴리머 또는 이들 중 둘 또는 모든 것을 지칭한다. 하나 이상의 실시예에서, 폴리머의 결정화 온도(T<sub>c</sub>)는 약 100°C 미만, 또는 약 90°C 미만, 또는 약 80°C 미만, 또는 약 70°C 미만, 또는 약 60°C 미만, 또는 약 50°C 미만, 또는 약 40°C 미만, 또는 약 30°C 미만, 또는 약 20°C 미만, 또는 약 10°C 미만이다. 동일 또는 다른 실시예에서, 폴리머의 T<sub>c</sub>는 약 0°C 초과, 또는 약 5°C 초과, 또는 약 10°C 초과, 또는 약 15°C 초과, 또는 약 20°C 초과이다. 임의의 실시예에서, 폴리머의 T<sub>c</sub> 하한은 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C 및 70°C 일 수 있고, T<sub>c</sub> 상한 온도는 100°C, 90°C, 80°C, 70°C, 60°C, 50°C, 40°C, 30°C, 25°C 및 20°C 하한에서부터 상한까지 고려된다.

[0109] 본원에서 광범위하게 사용되는 "결정질"이란 용어는 분자간 및 분자내 서열의 높은 수준을 진행하는, 바람직하게는 110°C 이상, 보다 바람직하게는 115°C 이상, 가장 바람직하게는 120°C 이상에서 용융되는 폴리머를 특징으로 한다. 본원에 사용하기에 적합한 폴리머는 일반적으로 비교적 낮은 결정도를 가지는 "반-결정질"인 것으로 알려져 있다. 높은 분자간 및 분자내 서열을 처리하는 폴리머는 "높은" 결정도 수준을 가지는 반면, 낮은 분자간 및 분자내 서열을 가지는 폴리머는 "낮은" 결정도 수준을 가지는 것으로 알려져 있다. 폴리머의 결정도는 정량적으로, 예를 들어, 일부 참조 또는 벤치 마크 결정도와 관련하여, 결정도 %의 관점에서 표현될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 결정도는 아이소택틱 폴리프로필렌 호모폴리머(isotactic polypropylene homopolymer)에 관하여 측정된다. 바람직하게는, 용해열(H<sub>f</sub>로도 지칭됨)은 결정도를 결정하는데 사용된다. 따라서, 예를 들어, 고품질 폴리프로필렌 호모폴리머(highly crystalline polypropylene homopolymer)에 대한 용해열이 190 J/g이라고 가정하면, 95 J/g의 용해열을 가지는 반-결정질 프로필렌 코폴리머는 50%의 결정도를 가

질 것이다. 본원에 사용된 용어 "결정화 가능"은 신축(stretching) 또는 어닐링(annealing) 시 결정화될 수 있는 폴리머를 나타낸다. 따라서, 특정 실시예에서, 반-결정질 폴리머는 결정화 가능할 수 있다.

- [0110] 본원의 특정 실시예에서 사용된 반-결정질 폴리머는 바람직하게는 아이소택틱 폴리프로필렌의 결정도의 5% 내지 30%의 결정도를 가진다. 추가의 실시예에서, 반-결정질 폴리머는 아이소택틱 폴리프로필렌의 결정도의 약 5% 내지 약 25%, 또는 약 10% 내지 약 20%, 또는 약 10% 내지 약 15%의 결정도를 가질 수 있다.
- [0111] 반-결정질 폴리머는 <sup>13</sup>C NMR로 측정된 아이소택틱 트라이어드(3개의 연속적인 프로필렌 유닛)의 백분율로서 75 mol % 이상, 80 mol % 이상, 85 mol % 이상, 90 mol % 이상, 92mol % 이상, 95 mol % 이상, 또는 97 mol % 이상이다. 하나 이상의 다른 실시예에서, 3조 입체 규칙성(triad tacticity)은 약 75 mol % 내지 약 99 mol %, 또는 약 80 mol % 내지 약 99 mol %, 또는 약 85 mol % 내지 약 99 mol %, 또는 약 90 mol % 내지 99 mol %, 또는 90 mol % 내지 97 mol %, 또는 80 mol % 내지 97 mol %의 범위일 수 있다. 다른 실시예에서, 3조 입체 규칙성(triad tacticity)은 약 70 mol % 내지 약 99 mol %, 또는 75 mol % 내지 약 99 mol %의 범위일 수 있다. 3조 입체 규칙성(triad tacticity)은 미국 특허 출원 공보 제2004/0236042호에 기재된 방법에 의해 결정된다.
- [0112] 하나 이상의 실시예에서, 반-결정질 폴리머는 ASTM D-792 테스트 방법에 따라 측정된 바와 같이 실온에서 약 0.85 g/cm<sup>3</sup> 내지 약 0.92 g/cm<sup>3</sup>, 또는 약 0.86 g/cm<sup>3</sup> 내지 약 0.90 g/cm<sup>3</sup>, 또는 약 0.86 g/cm<sup>3</sup> 내지 약 0.89 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가질 수 있다.
- [0113] 반-결정질 폴리머는 약 5,000 내지 약 250,000 g/mol, 또는 약 7,500 내지 약 250,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 200,000 g/mol, 또는 약 25,000 내지 약 175,000 g/mol의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다.
- [0114] 중량 평균 분자량, Mw 및 분자량 분포(MWD) 또는 Mw/Mn (여기서, Mn은 수-평균 분자량이고, 분지 지수, g'(vis))은 차동 굴절률 검출기(differential refractive index detector(DRI)), 온라인 광산란 검출기(online light scattering detector(LS)) 및 점도계(viscometer)가 장착 된 고온 크기 배제 크로마토그래프(High Temperature Size Exclusion Chromatograph(SEC))를 사용하여 특성화된다. 검출기가 보정되는 방법을 포함하여, 아래에 제시되지 않은 실험적 세부 사항은 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 및 W. W. Graessley, 5 Macromolecules, Volume 34, Number 19, pp. 6812-6820, 2001에 기재되어 있다.
- [0115] SEC 실험을 위한 용매의 제조는 WO2013/134038에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있으며, 이의 전체 내용은 본원에 참조로 인용된다. 사용된 크로마토그램(chromatogram) 및 광 산란 검출기(light scattering detector), 분자량 평균, 수-평균 분자량, SEC 장비, 분지 지수 g' 및 점도-평균 분자량 Mv의 각 지점에서의 농도 계산에 대한 논의도 WO 2013/134038(이의 전체 내용은 본원에 참고로 인용됨)에서 발견될 수 있다..
- [0116] 하나 이상의 실시예에서, 반-결정질 폴리머는 190℃에서 측정되고 ASTM D-3236에 따라 약 100 cP 내지 약 500,000 cP, 또는 약 100 내지 약 100,000 cP, 또는 약 100 내지 약 50,000 cP, 또는 약 100 내지 약 25,000 cP, 또는 약 100 내지 약 15,000 cP, 또는 약 100 내지 약 10,000 cP, 또는 약 100 내지 약 5,000 cP 또는 약 500 내지 약 15,000 cP, 또는 약 500 내지 약 10,000 cP, 또는 약 500 내지 약 5,000 cP, 또는 약 1,000 내지 약 10,000 cP로 측정된, 점도(또한 브룩필드 점도 또는 용융 점도로 지칭되는)를 가질 수 있다(여기서 1 cP = 1 mPa.sec임).
- [0117] 핫멜트 접착 조성물
- [0118] 본 발명은 추가로 다음에 관련된다.
- [0119] 접착제로서 또한 지칭되는 핫멜트 접착 조성물은 다음을 포함한다.
- [0120] 1) 멀티-모달 폴리머 블렌드 약 40 내지 약 97 중량 %;
- [0121] 2) 적어도 하나의 점착 부여제 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0122] 3) 적어도 하나의 왁스 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0123] 4) 선택적으로 적어도 하나의 핵 형성제 약 0.01 내지 약 0.5 중량 %; 및
- [0124] 5) 선택적으로 적어도 하나의 가소제 약 0.01 중량 % 내지 5 중량 %
- [0125] 상기 중량 %는 핫멜트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

- [0126] 본 발명은 또한 다음의 특정 실시예와 관련하여 이해될 수 있다.
- [0127] 점착 부여제 성분은 일반적으로 점착제의 총 중량을 기준으로 약 1 중량 % 내지 약 30 중량 %, 바람직하게는 약 10 중량 % 내지 약 25 중량 %로 존재할 수 있다.
- [0128] 일반적인 점착 부여제는 ASTM 방법 E28에 의해 측정되는 것에 의하면, 약 70°C 내지 약 150°C, 보다 바람직하게는 약 95°C 내지 약 130 °C의 링 및 불 연화점을 가진다.
- [0129] 유용한 점착 부여제는 예를 들어, 스티렌/테르펜(styrene/terpene) 및 알파 메틸 스티렌/테르펜(alpha methyl styrene/terpene)을 포함하는 천연 테르펜의 코폴리머 및 터폴리머와 같은 임의의 상용성 레진(resin) 또는 이들의 혼합물; ASTM 방법 E28에 의해 측정된, 약 70°C 내지 150°C의 연화점을 가지는 폴리테르펜 레진 (polyterpene resins); 예를 들어, 바이사이클릭 테르펜(bicyclic terpene) 및 페놀(phenol)의 산성 매질에서의 축합으로부터 생성된 수지 생성물을 포함하는 페놀성 개질된 테르펜 레진(phenolic modified terpene resins) 및 이의 수소 첨가 유도체(hydrogenated derivatives)을 포함할 수 있다. 상업적으로 이용 가능한 페놀성 개질된 테르펜 레진의 예는 아리조나 케미칼(Arizona Chemical)에서 시판되는 Sylvares TP 2040 HM 및 Sylvares TP 300이다.
- [0130] 바람직한 점착 부여제는 합성 하이드로카본 레진(synthetic hydrocarbon resins)이다. aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and 이의 hydrogenated derivatives, aromatically modified aliphatic 또는 cycloaliphatic hydrocarbons 및 이들의 혼합물, alicyclic petroleum hydrocarbon resins 및 이들의 hydrogenated derivatives가 포함되고, 모두 약 70°C 내지 135°C의 불 및 링 연화점을 가진다. 특히 적합한 수소 첨가 점착 부여제(hydrogenated tackifiers)의 예는 Exxon Mobil Chemicals의 Escorez 5400, Arakawa의 Arkon P100 및 Eastman Chemical의 Regalite S1100 등을 포함한다. 또한 고리형 또는 비고리형 C5 레진 및 방향족 변형된 비고리형 또는 고리형 레진이 포함된다.
- [0131] 비-한정적인 예는 굿이어(Goodyear)로부터 윙택 엑스트라(Wingtack Extra)라는 상표명으로 구입 가능한 지방족 올레핀 유도 레진(aliphatic olefin derived resins) 및 엑손(Exxon)의 에스코레즈(Escorez) 1300 시리즈를 포함한다. 이 클래스의 일반적인 C5 점착 부여 레진은 약 95°C의 연화점을 가지는 피페릴렌(piperylene)과 2-메틸-2-부텐(2-methyl-2-butene)의 디엔-올레핀 코폴리머(diene-olefin copolymer)이다. 이 레진은 Eastman의 Wingtack 95 Eastotac 시리즈라는 상품명으로 시판 중이며, 또한 본 발명에 유용하다.
- [0132] 또한 C9 방향족/지방족 올레핀-유도(C9 aromatic/aliphatic olefin-derived)이고, Sartomer 및 Cray Valley로부터 그리고 TK 방향족 하이드로카본 레진(TK aromatic hydrocarbon resins)의 상품명 Norsolene 및 Rutgers 시리즈로부터 입수 가능한 방향족 하이드로카본 레진이 유용하다. Norsolene M1090은 링 및 불 연화점이 95 내지 105°C 인 저분자량의 열가소성 하이드로카본 폴리머이며 Cray Valley에서 시판 중이다.
- [0133] Eastman Chemicals의 Kristalex 3085 및 3100, Arizona chemicals의 Sylvares SA 100과 같은 알파 메틸 스티렌(alpha methyl styrene) 또한 본 발명의 점착 부여제로서 유용하다. 이러한 알파 메틸 스티렌으로 제형화된 점착제는 결과적인 점도가 12°C에서 약 1500 mPas 미만이다. 기술된 두 가지 이상의 점착 부여 레진의 혼합물이 일부 제제에 필요할 수 있다.
- [0134] 소량의 알킬 페놀계 점착 부여제가 이들 점착제의 고온 성능을 향상시키기 위해 전술된 부가적인 점착 부여제와 블렌딩될 수 있다. 점착제의 총 중량의 20 중량 % 미만으로 첨가된 알킬 페놀릭(Alkyl phenolics)은 양립 가능하고 적절한 조합으로 고온 점착제 성능을 증가시킨다. 알킬 페놀은 Arakawa Chemical에서 Tamanol 상표명으로 구입할 수 있으며 Schenectady International의 여러 제품 라인에서 구입할 수 있다.
- [0135] 점착제는 왁스 또는 왁스의 혼합물, 전형적으로 비-기능화되는 왁스(non-functionalized)를 추가로 포함한다.
- [0136] 본 발명에서의 사용에 적합한 비-작용성 왁스는 paraffin waxes, microcrystalline waxes, polyethylene waxes, polypropylene waxes, by-product polyethylene waxes 및 Fischer-Tropsch waxes를 포함한다. 고밀도 저분자량 polyethylene waxes, by-product polyethylene waxes 및 Fischer-Tropsch waxes는 당해 기술 분야에서 합성 고 용융점 왁스(synthetic high melting point waxes)로 통상 언급된다. 본 발명의 실시예 사용될 수 있는 Fischer-Tropsch waxes는 Sasol Limited, 1 Sturdee Ave, Rosebank, South Africa로부터 입수 가능한 Sasolwax® C80, Sasolwax®H1 and Sasolwax® H105, Shell MDS, Menara Shell, No. 211 Jalan Tun Sambanthan, 50470 Kuala Lumpur로부터의 Shell GTL Sarawax SX50, Shell GDS Sarawax SX70, Shell GTL Sarawax SX100 및 Shell GTL Sarawax SX105를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 작용화된 왁스는 본 명세서에

실시된 접착제에 필요하지 않다; 그러나 상업적인 이유로 사용될 수 있다. 이러한 작용화된 왁스는 산화된 Fischer-Tropsch waxes 및 hydroxy stearamide waxes 및 fatty amide waxes와 같은 작용화된 왁스를 포함한다.

- [0137] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 파라핀 왁스는 Citgo Petroleum, Co.로부터 입수할 수 있는 Pacemaker® 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45 & 53; Honeywell로부터 입수할 수 있는 Astor Okerin® 236; Moore & Munger로부터 입수할 수 있는 R-7152 파라핀 왁스; Moore and Munger로부터 입수할 수 있는 R-2540; 및 Sasol Wax로부터 Sasolwax 5603, 6203 및 6805라는 제품명으로 입수할 수 있는 다른 파라핀 왁스를 포함한다.
- [0138] 여기서 유용한 미세 결정질 왁스는 30 내지 100 탄소의 길이를 가지는 50 중량 % 이상의 시클로 또는 분지 알칸 (cyclo or branched alkanes)을 가지는 것들이다. 그들은 일반적으로 파라핀 및 폴리에틸렌 왁스보다 결정질 (crystalline)이 떨어지며 용융점이 약 70°C 이상이다. 예로는 Baker Petrolite Corp.으로부터 입수할 수 있는 70°C 용융점 왁스인 Victory® Amber Wax; Bareco에서 입수 가능한 70°C 용융점 왁스인 Bareco® ES-796 Amber Wax; Baker Petrolite Corp.으로부터 입수할 수 있고, 80°C 및 90°C 용융점 미세 결정질 왁스인 Besquare®175 및 195 Amber Waxes; Industrial Raw Materials로부터 입수할 수 있는 90°C 용융점 왁스인 Indramic® 91; 및 Petrowax로부터 입수할 수 있는 90°C 용융점 왁스인 Petrowax® 9508 Light을 포함한다. 미세 결정질 왁스의 다른 예는 Sasol Wax로부터 입수할 수 있는 Sasolwax 3971 및 Alfred Kochem GmbH로부터 입수할 수 있는 Microwax K4001이다.
- [0139] 이 카테고리에 속하는 예시적인 고밀도 저 분자량 폴리에틸렌 왁스는 Backwar Petrolite Corp.으로부터 입수할 수 있는 Polywax™ 500, Polywax™ 1500 및 Polywax™ 2000와 같은 에틸렌 호모폴리머를 포함한다. Polywax™. 2000은 약 2000의 분자량, 약 1.0의 Mw/Mn, 약 0.97 g/cm<sup>3</sup>의 16°C에서의 밀도 및 약 126°C의 용융점을 가진다.
- [0140] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 폴리프로필렌 왁스는 Clariant International Ltd Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz, Switzerland의 Licocene® PP 1302, Licocene® PP 2602 and Licocene® PP 7502 TP, Honeywell international Inc, 101 Columbia Road Morristown NJ, 07962의 A-C® 1754, A-C® 1660 and A-C® 1089 및 Lion Chemtech Co., Ltd. 36, Daedeok-daero 1277beon-gil, Daedeok-gu, Daejeon 306-220 Korea의 L-C 503NC을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0141] 왁스는 접착제의 총 중량을 기준으로 약 1 중량 % 내지 약 30 중량 %, 바람직하게는 약 10 중량 % 내지 약 25 중량 %로 존재할 수 있다.
- [0142] 본 발명의 접착제는 바람직하게는 작용화된 왁스가 본질적으로 없다. 본원에서 사용된 용어 "작용화된 왁스가 본질적으로 없다(essentially free of functionalized waxes)"는 작용화된 왁스의 조성물을 기준으로 하여 0.1 중량 % 이하의 존재를 의미한다. 바람직하게는 작용화된 왁스 조성물을 기준으로 0.05 중량 % 미만, 보다 바람직하게는 0.01 중량 % 미만이 존재한다. 가장 바람직한 실시예에는 작용화된 왁스를 완전히 함유하지 않는다.
- [0143] 적합한 핵 형성제는 예를 들어 aliphatic monocarboxylic 또는 dicarboxylic acids과 같은 유기산 염, 예를 들어 alkali metal, alkaline earth metal or aluminum salts of succinic acid, glutaric acid, caproic acid, montanic acid 또는 상응하는 benzoic, alkylbenzoic, naphthoic, phenylacetic or cinnamic acid와 같은 방향족 그룹은 함유하는 salts of carboxylic acids이다. 또한, phosphoric acid에 기초한 보조제(adjuvants), 예를 들면 alkali metal organophosphates도 적합하다. 또한, 예를 들어 Aclyn® range(Honeywell의 시판 제품) 또는 Surlyn®(Dupont의 시판 제품)의 등급과 같은 상응하는 시판 제품이 ethylene-(meth)acrylic acid ionomers이다. 다중 아마이드 성분 및 그 유도체는 또한 핵 형성체로서 적합하다. 다중 아마이드 성분은 방향족 또는 지방족 코어 그룹 상에 2개 이상의 아마이드 작용기를 가지는 화합물이다. 예로는 방향족 트리스 아마이드 유도체(aromatic tris amide derivatives), 예컨대 1,3,5-benzenetrisamide, N,N,N-tris-tert-butyl-1,3,5-benzenetricarboxamide, N,N,N-tris-cyclohexyl-1,3,5-benzenetricarboxamide, N,N,N-n-butyl-1,3,5-benzenetricarboxamide, N,N,N-tris-isopropyl-1,3,5-benzenetricarboxamide 등이 있으며, 이들은 Frank Abraham et. al., Synthesis and Structure--Efficiency Relations of 1,3,5-Benzenetrisamides as Nucleating Agents and Clarifiers for Isotactic Poly(propylene), Macromol. Chem. Phys. 2010, 211, 171-181 and JINGBO WANG, et. al., Crystal Structure and in Morphologies of Polypropylene Homopolymer and Propylene-Ethylene Random Copolymer: Effect of the Substituted 1,3,5-Benzenetrisamides, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1067-1078 (2008)에 기재되어 있다. 방향족 트리스 아마이드는 또한 Irgaclear XT 386 및 NJSTAR NJSTAR NU-100 (N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenendicarboxamide)로서 상업적으로 입수 가능하다. 다수의 아마이드 성분은 또한 RIKACLEAR PC1로서 입수할 수 있는 N,N',N''-tris(2-methylcyclohexyl)-1,2,3-propanetricarboxamide 등과 같은 지방족 트리스 아마이드 유도체(aliphatic tris amides derivatives)를

포함한다. 마찬가지로, 비 치환된 형태뿐만 아니라, 예를 들어 메틸 치환된 단일 또는 다중 알킬-치환 된 형태의 디벤질리덴솔비톨(dibenzylidenesorbitol) 유형이 적합하다. 핵제의 또 다른 적합한 부류는 allose, altrose, fructose, galactose, glucose, gulose, idose, mannose, sorbose, talose, tagatose, arabinose, ribose, ribulose, xylose, xylulose, lyxose, erythrose, threose sorbitol, and xylitol의 당 또는 당 알콜을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 핵제는 정화제(clarifying agent)이다. 정화제는 전형적으로 폴리머 구형화제의 크기를 감소시킴으로써 폴리머 투명성을 증가시키는 유기 비폴리머성 분자이다. 적합한 정화제는 sorbitol derivatives, 예를 들어 1,3,2,4 dibenzylidene sorbitol, 1,2,3,4-di-para-methylbenzylidene sorbitol, 1,2,3,4-di-meta, para-methylbenzylidene sorbitol, bis(4-propylbenzylidene) propyl sorbitol 및 이들의 혼합물을 포함한다. 전술한 정화제는 Milliken Chemical의 Millad and Hyperform HPN series, 또는 Adeka Corporation의 ADK STAB-NA series로 상업적으로 입수 가능하다.

[0144] 바람직하게는, 핵 형성제 또는 상이한 핵 형성제의 혼합물은 접착제의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량 % 내지 약 0.5 중량 %, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량 % 내지 약 0.25 중량 % 미만으로 존재한다.

[0145] 본 발명의 접착제는 임의로 가소제(plasticizers), 안정화제(stabilizers), 첨가제(additives) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 성분의 상당한 범위가 사용될 수 있지만, 포몰레이터(formulators)는 최종 접착제가 의도된 최종 용도와 관련된 규제 요구 사항을 준수하도록 해야한다.

[0146] 본 발명의 접착제는 바람직하게는 오일을 포함하는 가소제를 함유할 수 있다. 적합한 가소제는 polybutenes, phthalates, benzoates, adipic esters 등을 포함한다.

[0147] 특히 바람직한 가소제는 di-iso-undecyl phthalate(DIUP), di-iso-nonylphthalate(DINP), dioctylphthalates(DOP), mineral oil, aliphatic oils, olefin oligomers 및 low molecular weight polymers, vegetable oil, animal oils and derivatives와 같은 phthalates를 포함한다. 바람직한 가소제는 paraffinic oil, naphthenic oil, aromatic oil, long chain partial ether ester, alkyl monoesters, epoxidized oils, dialkyl diesters, aromatic diesters, alkyl ether monoester 및 그들의 혼합물을 포함한다.

[0148] 일 실시예에서, 오일은 전형적으로 접착제의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량 %,보다 바람직하게는 2 내지 5 중량 %로 존재한다. 그러나, 일부 실시예에서, 오일은 바람직하지 않을 수 있으며, 오일은 접착제의 총 중량을 기준으로 5 중량 % 미만, 바람직하게는 3 중량 % 미만, 보다 바람직하게는 1 중량 % 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 중량 % 미만으로 존재하거나, 또는 존재하지 않는다.

[0149] 본 발명의 접착제는 바람직하게도 적어도 하나의 안정화제 및/또는 적어도 하나의 산화 방지제(antioxidant)를 함유할 수 있다. 이들 화합물은 점착 부여 레진과 같은 물질로부터 열, 빛 또는 잔류 촉매(residual catalyst)와 같은 것들에 의해 유도된 산소와의 반응에 의해 유발된 열화(degradation)로부터 접착제를 보호하기 위해 첨가된다.

[0150] 본원에 포함된 적용 가능한 안정화제 또는 산화 방지제 중에는 고 분자량 힌더드 페놀(high molecular weight hindered phenols) 및 황 및 인 함유 페놀(sulfur and phosphorous-containing phenol)과 같은 다작용성 페놀(multifunctional phenols)이 있다. 힌더드 페놀은 당업자에게 잘 알려져 있으며 페놀성 하이드록실 그룹에 근접하여 입체적으로 부피가 큰 라디칼(sterically bulky radicals)을 또한 함유하는 페놀성 화합물로서 특징지어질 수 있다. 특히, 3차 부틸 그룹(tertiary butyl groups)은 일반적으로 페놀성 하이드록실 그룹(phenolic hydroxyl group)에 대해 오르토 자리(ortho positions) 중 하나 이상에서 벤젠 고리 상에 치환된다. 하이드록실 그룹 부근에서 이러한 입체적으로 부피가 큰 치환된 라디칼의 존재는 그것의 신축 빈도(stretching frequency) 및 그에 대응하는 반응성을 지연시키는 역할을 한다; 이러한 장애는 페놀계 화합물에 안정화 특성을 제공한다. 대표적인 힌더드 페놀은 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzene; pentaerythrityl tetrakis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; n-octadecyl-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; 4,4'-methylenebis(2,6-tert-butyl-phenol); 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-di-tertbutylphenol; 6-(4-hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octyl-thio)-1,3,5 triazine; di-n-octylthioethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoate; 및 sorbitol hexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate]을 포함한다.

[0151] 이러한 산화 방지제는 Ciba Specialty Chemicals로부터 상업적으로 입수 가능하며 힌더드 페놀인 Irganox® 565, 1010, 1076 및 1726을 포함한다. 이들은 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)로 작용하는 주요 산화 방지

제이며, 단독으로 또는 Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 Irgafos®168과 같은 아인산염 산화 방지제(phosphite antioxidants)와 같은 다른 산화 방지제와 함께 사용할 수 있다. 아인산염 촉매는 2차 촉매로 간주되며 일반적으로 단독으로 사용되지 않는다. 이들은 주로 과산화물 분해 장치로 사용된다. 다른 이용 가능한 촉매는 Cytec Industries로부터 입수할 수 있는 Cyanox® LTDP 및 Albemarle Corp.로부터 입수할 수 있는 Ethanox® 330이다. 이러한 산화 방지제는 단독으로 또는 다른 산화 방지제와 함께 사용 가능하다. 이들 화합물은 소량, 전형적으로 약 1 중량 % 미만으로 접착제에 첨가될 수 있고, 다른 물리적 특성에 영향을 미치지 않는다. 추가될 수 있는 다른 화합물은 또한 물리적 특성에 영향을 미치지 않으며 색상을 추가하는 착색제 또는 형광 물질을 말한다. 이와 같은 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다.

[0152] 접착제의 고려된 최종 용도에 따라, 핫멜트 접착제에 통상적으로 첨가되는 착색제, 염료 및 충전제와 같은 다른 첨가제가 본 발명의 접착제에 소량, 즉 약 10 중량 % 이하로 혼합될 수 있다.

[0153] 본 발명의 접착제는 균일한 블렌드를 형성하기 위해 약 180°C 이상의 온도에서 성분을 용융물에 블렌딩하여 제조된다. 다양한 블렌딩 방법이 당업계에 공지되어 있으며, 압출 공정을 포함하여 균일한 블렌드를 제조하는 어떠한 방법도 적절하다. 그 다음 블렌드는 냉각되고 저장 또는 선적을 위해 펠릿 또는 블록으로 형성될 수 있다. 이러한 사전 형성된 접착제는 재가열되어 기관 위에 도포될 수 있다.

[0154] 또한, 본 발명은 다음에 연관된다.

[0155] 본 발명에 따른 물품의 제조 방법은 다음을 포함한다.

[0156] (1) 핫멜트 접착제 조성물이 완전히 용융되는 온도로 가열하는 단계;

[0157] (2) 접착제 층에 의해 부분적으로 또는 완전히 덮히도록 제1 기관의 적어도 하나의 표면 상에 접착층을 형성하기 위하여 제1 기관의 적어도 하나의 표면에 핫멜트 접착제 조성물을 도포하는 단계; 및

[0158] (3) 접착제 층을 능동적으로 냉각시키거나 실온으로 냉각시켜 응고시키는 단계.

[0159] 바람직한 실시예에서, 단계 (2) 이후에 제2 기관이 제1 기관 상의 핫멜트 접착층과 접촉한다.

[0160] 다른 바람직한 실시예에서, 단계 (2) 이후에 접착제의 표면은 재용융("재활성화")되고, 그 다음 제2 기관이 제1 기관 상의 상기 핫멜트 접착제 층에 접촉되어 능동적인 냉각 또는 실온으로 냉각함에 의해 냉각된다.

[0161] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 제1 및 제2 기관은 유사하거나 다른 기관일 수 있다.

[0162] 접착되는 바람직한 기관은 버진 및 재생 크래프트(virgin and recycled kraft), 고밀도 및 저밀도 크래프트, 칩보드(chipboard) 및 다양한 유형으로 처리되고 및 코팅된 크래프트를 포함한다. 복합 재료는 포장 용도로도 사용될 수 있다. 이들 복합 재료는 polyethylene, Mylar, polypropylene, polyvinylidene chloride, ethylene vinyl acetate 및 다양한 다른 유형의 필름과 같은 필름 재료에 추가로 적층되는 알루미늄 호일에 적층된 칩보드를 포함할 수 있다. 또한, 이러한 필름 재료는 칩보드 또는 크래프트에 직접 접착될 수도 있다. 상기 언급된 기관은 대단히 다양한 기관, 특히 복합 재료로서, 총망라한 리스트를 나타내지 않으며; 포장 산업에서 유용성을 찾는다.

[0163] 본 발명의 핫멜트 접착제 조성물은 예를 들어, 패키징, 컨버팅(converting), 스트로 어태치먼트(straw attachment) 및 스푸트 본딩(spout bonding) 응용 분야, 예를 들어 액체 패키징 보드, 히트 실링, 예를 들어 백 클로저(bag closure) 및 사이드 심 본딩(side seam bonding), 코팅, 예를 들어 사전 코팅 및 관련 재활성 단계, 접착제 라인의 조임, 제본 및 필터 조립에 특히 유용하다. 접착제는 예를 들어 시리얼, 크래커 및 맥주 제품 패키징과 같은 히트 실링 응용 분야를 포함하는, 케이스, 통 및 트레이 성형 접착제 및 실링 접착제로서 특히 유용하다. 포장업자에게 선적되기 전에 접착제가 제조자에 의해 도포되는 용기, 예를 들어 통, 케이스, 박스, 접이식 박스, 가방, 트레이, 필터, 제본 등이 개시에 포함된다. 패키징 후, 컨테이너는 가열 밀봉된다.

[0164] 표1에 기재된 접착제를 제조하기 위해 사용된 모든 폴리머는 31 J/g에서 54 J/g의 용해 엔탈피 영역에서 동일한 Mw(~ 30,000 g/mol) 및 결정도를 가진다. 그리고 TREF에 의해 적어도 3개의 분획(fraction)을 표시한다; 3개의 분획의 비율 및 결정질 분획의 용출 온도는 상이하다.

[0165] 본 발명에 따른 폴리머는 빠른 경화 속도에서 달성된 높은 수준의 접착 성능을 제공한다. EVA 및 PP 플러스 작용화된 왁스 기반의 핫멜트 접착제보다 개선된 열 안정성을 나타내므로 기계 가동 중지 시간이 단축된다. 본원에 따른 폴리머는 밀도 차이 및 중요한 원료에 대한 의존성 감소에 기초한 EVA계 제품과 비교하여 낮은 코팅 중량으로 전달되는 높은 수준의 성능을 제공한다.

- [0166] 본 발명에 따른 예시적인 실시예들:
- [0167] 실시예 1.
- [0168] 온도 상승 용출 분획법(Temperature Rising Elution Fractionation)에 의해 결정된 바와 같이 적어도 3개의 분획(fractions)을 갖는 멀티-모달 폴리머 블렌드로서, 상기 블렌드는 다음을 포함함.
- [0169] 프로필렌의 호모폴리머(homopolymer) 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀(alpha-olefin)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머(copolymers)인 제1 프로필렌계 폴리머;
- [0170] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머와 상이한 제2 프로필렌계 폴리머; 및
- [0171] 프로필렌의 호모폴리머 또는 에틸렌 및 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 α-올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 프로필렌의 코폴리머이고, 상기 제1 프로필렌 폴리머 및 상기 제2 프로필렌 폴리머와 상이한 제3 프로필렌계 폴리머
- [0172] 를 포함하고,
- [0173] 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 5000 g/mol 내지 약 250,000 g/mol의 Mw를 가지며,
- [0174] 온도 상승 용출 분획법에 적용될 때, 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는,
- [0175] -15°C에서 자일렌(xylene)에 가용성이고, 약 55 mol % 내지 약 85 mol %의 아이소탁틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제1 분획;
- [0176] -5°C에서 자일렌(xylene) 또는 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 불용성이고, 40°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 가용성인 제2 분획; 및
- [0177] 70°C에서 자일렌 또는 디클로로벤젠에 불용성이고, 약 85 mol % 내지 약 98mol %의 아이소탁틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지는 제3 분획.
- [0178] 실시예 2.
- [0179] 실시예 1에 있어서, -15°C에서 가용성이고, 멀티-모달 폴리머의 적어도 50 중량 %를 차지하는 제1 분획을 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0180] 실시예 3.
- [0181] 실시예 1 또는 2에 있어서, 약 10,000 g/mol 내지 약 150,000 g/mol의 Mw를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0182] 실시예 4.
- [0183] 실시예 1 또는 2에 있어서, 약 20,000g/mol 내지 약 60,000g/mol의 Mw를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0184] 실시예 5.
- [0185] 실시예 1, 2, 3 또는 4에 있어서, 약 1.8 내지 약 3.5의 MWD를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0186] 실시예 6.
- [0187] 실시예 1, 2, 3 또는 4에 있어서, 약 1.9 내지 약 3.2의 MWD를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0188] 실시예 7.
- [0189] 실시예 1, 2, 3 또는 4에 있어서, 약 2.0 내지 약 3.0의 MWD를 가지는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0190] 실시예 8.
- [0191] 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7에 있어서, 3개의 리액터 블렌드인 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0192] 실시예 9.
- [0193] 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8에 있어서, 용액 블렌드인 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0194] 실시예 10.

- [0195] 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 9에 있어서, 폴리머 펠렛의 형태인 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0196] 실시예 11.
- [0197] 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10에 있어서, 상기 제1 프로필렌계 폴리머는 프로필렌과 에틸렌의 코폴리머를 포함하고, 상기 제2 프로필렌계 폴리머는 프로필렌과 에틸렌의 코폴리머를 포함하며, 상기 제3 프로필렌계 폴리머는 프로필렌 및 에틸렌의 코폴리머를 포함하는 멀티-모달 폴리머 블렌드.
- [0198] 실시예 12.
- [0199] 다음을 포함하는 핫멜트 접착제:
- [0200] 1) 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11의 멀티-모달 폴리머 블렌드 약 40 내지 약 97 중량 %;
- [0201] 2) 적어도 하나의 점착 부여제 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0202] 3) 적어도 하나의 왁스 약 1 내지 약 30 중량 %;
- [0203] 4) 선택적으로 적어도 하나의 핵 형성제 약 0.01 내지 약 0.5 중량 %; 및
- [0204] 5) 선택적으로 적어도 하나의 가소제 약 0.01 중량 % 내지 5 중량 %
- [0205] 를 포함하고, 상기 중량 %는 핫멜트 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 함.
- [0206] 실시예 13.
- [0207] 실시예 13에 있어서, 상기 멀티-모달 폴리머 블렌드는 약 1.8 내지 약 3.5의 MWD를 가지는 핫멜트 접착제 조성물.
- [0208] 실시예 14.
- [0209] 실시예 12 또는 13에 있어서, 상기 핫멜트 접착제 조성물의 약 0.01 내지 약 1 중량 %의 양으로 존재하는 산화 방지제를 더 포함하는 핫멜트 접착제 조성물.
- [0210] 실시예 15.
- [0211] 적어도 하나의 기관 및 실시예 12, 13 또는 14 중 어느 하나의 핫멜트 접착제 조성물을 포함하는 물품.
- [0212] 실시예 16.
- [0213] 실시예 15에 있어서, 제1 기관 및 제2 기관을 포함하고, 상기 제1 기관 및 상기 제2 기관은 상기 핫멜트 접착제 조성물에 의해 함께 접착되며, 상기 핫멜트 접착제 조성물은 상기 제1 기관 및 상기 제2 기관 사이에 개재되는 물품.
- [0214] 실시예 17.
- [0215] 실시예 15 또는 16에 있어서, 패키징(packaging), 스트로 어플리케이션(straw applications), 스파우트 본딩(spout bonding), 백 클로징(bag closing), 히트 실링(heat sealing), 코팅, 제본 및 필터 조립 어플리케이션을 위해 사용되는 물품.
- [0216] 실시예 18.
- [0217] 실시예 15, 16 또는 17 중 어느 하나의 물품을 제조하기 위한, 다음을 포함하는 방법.
- [0218] (1) 상기 핫멜트 접착제 조성물이 완전히 용융되는 온도로 가열하는 단계;
- [0219] (2) 접착제층에 의해 부분적으로 또는 완전히 덮히도록, 상기 제1 기관의 적어도 하나의 표면에 접착제 층을 형성하기 위하여 상기 제1 기관의 적어도 하나의 표면에 상기 핫멜트 접착제 조성물을 도포하는 단계; 및
- [0220] (3) 상기 접착제 층을 능동적으로 냉각시키거나 실온으로 냉각시켜 응고시키는 단계.
- [0221] 실시예 19.
- [0222] 실시예 19에 있어서, 단계 (2) 후에, 제2 기관이 상기 제1 기관 상의 핫멜트 접착층과 접촉하는 물품을 제조하기 위한 방법.
- [0223] 실시예 20.

- [0224] 실시예 20에 있어서, 단계 (3) 후에, 접착제의 표면은 재용융("재활성화")되고, 제2 기판이 상기 제1 기판 상의 상기 핫멜트 접착제 층에 접촉되어 능동적인 냉각 또는 실온으로 냉각함에 의해 냉각되는 물품을 제조하기 위한 방법
- [0225] 샘플 준비 및 테스트 방법
- [0226] 샘플준비:
- [0227] 폴리머는 용융될 때까지 약 180℃ 내지 200℃로 가열되었다. 일단 용융되면, 10 내지 20 분 동안, 200 내지 400rpm에서 트라이 블레이드 프로펠러 교반기(tri blade propeller stirrer)를 사용하여 교반되었다. 다른 성분들이 함께 혼합되고 일정 시간 간격으로 용융 폴리머에 삼등분되어 첨가되었다. 핵 형성제를 함유한 샘플의 경우, 먼저 이 성분이 첨가되고, 핵 형성제가 약 15 내지 25분 동안 분산된 후에 다른 성분이 첨가되었다.
- [0228] 연화점:
- [0229] 샘플의 연화점은 Mettler-Toledo 하강점 측정 셀(Mettler-Toledo dropping point measuring cell)을 사용하여 측정되었다. 이 테스트에서, 용융된 접착제 샘플이 금속 링에 부어진다. 실온에서 24시간 이상의 컨디셔닝 후 링이 측정 셀에 넣어지고 60℃에서 최대 온도 160℃까지 2℃/min으로 가열된다. 샘플의 연화점은 재료가 링의 바닥 개구를 통해 흐를만큼 충분히 유동적으로 되고 레이저 빔 검출기를 교차할 때 기록된다. 보고된 값은 두 개의 개별 측정을 기반으로 한 평균값이다.
- [0230] 점도:
- [0231] mPa.s에서의 용융 점도는 100rpm의 속도로 No. 27 스피ndl을 사용하여 주어진 온도에서 Brookfield Thermosel RVT 점도계를 가지고 사용하여 측정되었다.
- [0232] 접착력:
- [0233] 접착력은 180℃에서 2mm 폭의 용융 접착제 비드를 25mm\*40mm 기판 조각에 적용하고, 이를 즉시 기판의 제2 조각과 접촉시킴으로써 측정되었다. 압축을 위하여 3초 동안 100 그램의 무게가 접착 상부에 즉시 배치되었다. 제조된 시험편은 24시간 동안 상이한 온도에서 컨디셔닝되었다. 본드는 손으로 분리되고 섬유 파열 결과가 기록되었다. 보고된 섬유 파열 값은 3개의 시험을 기준으로 한 평균값이다.
- [0234] 내열성:
- [0235] 미국 특허 제2009/0203847호에 기재된 바와 같이, 열 응력은 응력이 있는 접합이 파괴되는 온도로 정의된다. 다음의 실시 예에서, 열 응력, 또는 분열력(본원에서 분열 열 응력이라고도 지칭된) 하에서 상승된 온도를 견딜 수 있는 핫멜트의 능력이 내열성을 측정하기 위하여 사용되었다.
- [0236] 1. 75mm\*25mm 및 75mm\*50mm 보드 4장이 가장 긴 가장자리에 평행 한 홈이 파지도록 골판지에서 절단되었다. 각 보드의 양 측면에도 도 7에 나타난 바와 같이 단부로부터 25mm로 선이 그려졌다.
- [0237] 2. 작은 금속 컨테이너에서 약 100g의 핫멜트가 180-185℃의 적용 온도에서 가열되었다.
- [0238] 3. 균일한 열 분포를 보장하기 위해 접착제가 주격으로 저어졌다. 주격은 접착제로부터 들어 올려져서 컨테이너 내에 접착제의 흐름을 생성한다. 이 과정은 각 샘플에 대해 반복되었다.
- [0239] 4. 도 7에 도시된 바와 같이 25mm 라인을 따라 약 2mm의 비드 폭을 제공하도록(보드가 이동하는 속도는 비드 폭을 결정하고 일반적인 속도는 약 2m/sec임), 50mm 보드가 접착제 흐름 하에 통과되었다.
- [0240] 5. 25mm 와이드 보드가 취해지고 동일한 면이 도 8에 도시된 바와 같이 50mm 보드의 25mm 마크에서 25mm 마크까지 동일한 면에 접착된다. 25mm 보드는 50mm 보드의 중앙에 배치되어 양쪽에 압축되지 않은 핫멜트 접착제가 남는다.
- [0241] 6. 본드는 3초 이내에 형성되었고 균일한 접착 압력을 보장하도록 100g 중량이 접착 영역 상에 배치되었다. 테스트 전에 최소 24시간 동안 본드를 남겨두었다.
- [0242] 7. 접착된 샘플의 25mm 보드 끝은 100g 무게가 걸려 있도록 홀-펀치(hole-punched)되었다. 샘플은 50mm 보드 조각에 의해 오븐에 부착되었는데, 25mm 보드가 아래로 향한 상태로 오븐 선반에 수평이 되도록 4개의 볼록 클립을 사용하여 부착되었고, 도9에 나타난 바와 같이 100g 무게가 부착되었다.
- [0243] 8. 오븐이 켜지고 40℃의 온도로 설정되고 20분 동안 방치되었다. 초기 20분 후의 오븐 온도는 매 15분 마다 3

℃ 상승되었다. 샘플이 실패할 때 기록된 오븐 온도는 샘플의 내열성을 나타낸다. 보고된 내열성 값은 4개의 시험편을 기준으로 한 평균값이다.

[0244] **경화 속도:**

[0245] 경화-시간은 기관이 해제되기 전에 함께 압축되어야하는 시간량으로서 정의된다. 경화 시간보다 짧게 유지된 본드는 열리거나 불충분한 강도를 가질 수 있다. 필요한 경화 시간 동안 또는 그 이상 유지된 본드는 완전한 접착 특성을 제공한다. 경화-시간은 US 5,201,230에 기재된 방법을 사용하여 측정되었다. 경화-시간은 3회의 테스트를 토대로 한 평균값이다.

[0246] 접착제 비드가 30m/s로 이동하는 벨트상에서 이동하는 판지 기관에 도포되었다.

[0247] 접착제의 도포 온도는 180℃ 였다. 1초의 개방 시간 후, 다른 판지 기관이 1kg의 힘으로 제1 기관에 붙여졌다. 두 기관은 "경화-시간(set-time)"으로 알려진 소정의 시간 동안 함께 유지된 다음, 최대힘으로 분리되었다.

[0248] 접착 테스트는 본 발명에 따른 폴리머의 사용이 5℃에서 래커 기관(lacquered substrate) 상에 50 내지 100% 섬유 파열을 초래하고, 바람직한 조성물에 대해 5℃에서 래커 기관 상에 70 내지 100% 섬유 파열을 초래하는 것을 보여준다. 경화 속도 테스트는 본 발명에 따른 폴리머의 사용이 100% 섬유 파열을 발생시키는데 8초 미만을 소요하고, 바람직한 조성물에 대해 100% 섬유 파열을 발생시키는데 4초 미만을 소요하는 것을 보여준다.

[0249] **비교예 1:**

[0250] C3/C6 기반 코폴리머로 개발된 접착제는 빠른 경화 속도를 제공하지만 평균적인 접착력을 제공한다. 예는 Henkel의 상용 접착제 Technomelt Supra 범위에서 찾을 수 있다.

[0251] 도1은 상업적으로 입수할 수 있는 C3/C6 코폴리머인, Linxar 128을 기반으로한 접착제의 성능 수준을 보여준다. 빠른 경화 속도(4초 미만)를 얻을 수 있고, 까다로운 기관에 대한 접착 성능이 불충분하다. APAO(atactic poly-alpha) 폴리머는 우수한 접착력을 제공할 수 있지만 너무 오랫동안 경화해야하기 때문에 이러한 용도에 적합하지 않다. 그러한 APAO의 경화 시간을 낮추려면 값비싼 첨가제가 필요할 것이다.

[0252] **비교예 2:**

[0253] 이 일련의 테스트는 다양한 폴리머 설계의 파라미터의 영향을 보여주기 위해 작성되었다. 이 표의 모든 폴리머는 프로필렌 에틸렌 코모폴리머이며 약 30,000 g/mol의 유사한 MW를 가진다. 표1에, 샘플 1-13의 폴리머 특성과 접착 성능 데이터가 모두 나타나 있다. 각각의 샘플에 대해 동일한 양의 폴리머(표에 나타난 바와 같이 상이한 비율의 3개의 분획을 나타낼 뿐만 아니라 상이한 결정도 및 상이한 분자량 분포를 가짐)가 일관된 접착제 체제에 포함되어, 각각의 경우에 폴리머 특성이 유일한 변수가 된다. 사용된 접착제 체제는 표2의 샘플 21에 나타나 있다. 샘플 5 및 8은 고온에서 용출되는 결정질 분획을 가지고 있으며 더 높은 온도에서 Tan δ=1을 나타내고 (도2), 더 짧은 경화 시간을 가진다.

[0254] 표1의 폴리머 샘플 10 은 77 mol %의 아이소택틱 트라이어드의 백분율을 가진다. 이 폴리머를 TREF로 분획화하였다; -15℃에서 가용성인 제1 분획은 61 mol %의 아이소택틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가지고, 70℃에서 불용성인 제3 분획은 87 mol %의 아이소택틱(isotactic) (mm) 3조 입체 규칙성(triad tacticity)을 가진다.

[0255] 도3은 폴리머의 총 결정도의 함수로서 접착 전위 및 경화 속도에 대한 경향을 보여준다. 일반 추세선과 삼각형은 경화 시간에 해당하고, 점선 추세선과 사각형은 접착에 해당한다.

[0256] 도4는 일부 특정 및 신규한 폴리머 디자인이 균형 잡힌 수준의 접착 및 경화 속도를 달성하기 위해 사용될 수 있음을 보여준다.

표 1

Sample	Ethylene (wt. %)	Hf (J/g)	Mw (kg/mol)	MWD	First Fraction (wt. %)	Second Fraction (wt. %)	Third Fraction (wt. %)	Elution Temperature (°C)	Set Time (sec)	Adhesion Seyfert, 23°C	Adhesion Seyfert, 5°C	Adhesion Frovi, 5°C
1	5.1	47	30	4.2	38	31	27	81	3	>80	50 < <80	10
2	7.5	48	31	3.7	52	7	29	81	4	>80	>80	95
3	5.7	41	30	4.1	45	30	21	81	3.5	>80	50 < <80	50
4	8.8	31	31	3.8	64	4	21	80	6	>80	>80	100
5	6.2	54	32	3.2	37	24	32	86	2.5	>80	<50	10
6	8	47	33	3.3	53	6	33	87	3	>80	>80	90
7	6.5	47	33	3.2	41	28	25	86	4	>80	50 < <80	30
8	8.9	37	33	3	61	3	25	87	4	>80	>80	95
9	6.3	39		2.2					5	>80	<50	5
10	7.4	40	33	2.2	51	12	35	74	4	>80	>80	60
11	7.2	44	31	2	30	42	25	67	3.5	>80	50 < <80	40
12	7.2	51	32	2.2	45	16	33	86	3	>80	<50	10
13	5	43	33	2.1	52	17	25	85	3.5	>80	50 < <80	5

[0257]

표 2

Example	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Polymer from example 10	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Polymer A												
Tackifier A	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Tackifier B												
Tackifier C												
Tackifier D												
Wax A	14.4	14.4	14.4	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	5.7
Wax B												
Wax C		14.4	14.4	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	5.7
Wax D												3
Nucleating agent 1									0.1			
Nucleating agent 2								0.1		0.1		
Stabilizer	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Softening point (°C)	116	118	132	126	127	126	126	160	126	157	126	128
Viscosity @ 180°C	985	1140	1275	1125	1002	1120	1100	1135	1125	890	885	1192
Heat resistance (°C)	60	63	43	62	54	66	54	51	70	75	66	53
Adhesion to cardboard (Room Temperature)	0	70	100	0	0	3	0	93	0	0	0	3
Adhesion to Froti 250 (Room Temperature)	10	97	100	97	37	90	67	100	77	100	7	63
Adhesion to Froti Lacquered (Room Temperature)	10	7	7	10	10	100	97	7	10	7	10	93
Setting speed (Kanebo tester, Time to 90% fibre tear)	8.5	8.5	19	6.5	5.5	4.5	4.5	4.5	5.5	4.5	5	6

[0258]

[0259]

표2의 예는 제제 성분이 성능에 미치는 영향을 보여준다. 예 14, 15, 16 및 25는 왁스 유형의 변화 효과를 나타낸다. 예 17 내지 20은 상이한 유형의 점착 부여제의 효과를 나타낸다. 예 21, 22 및 23은 핵 형성제를 첨가하는 효과를 나타낸다. 예 23 및 24는 C3/C6 코폴리머(Linxar 128)를 사용하는 효과를 나타내는 비교예이다.

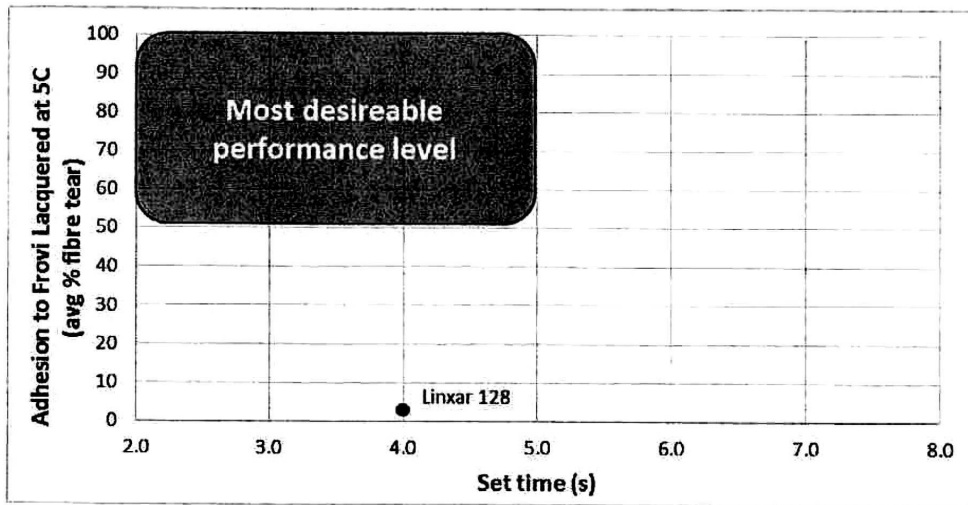
[0260]

폴리머 A(Linxar 128)는 멀티모달 C3/C6 코폴리머(용해 엔탈피: 45 J/g, Mw: 40000 g/mol, MWD: 3.4, 가용성 분획: 24 중량 %, 제2 분획: 54 중량 % 및 제3 분획: 80°C에서 22 % 용출됨)이다. 점착 부여제 A는 탄화수소 점착 부여제(C5계, 연화점: 94°C), 점착 부여제 B는 하이드로카본 점착 부여제(DCPD, dicyclopentadiene계, 연화점: 103°C, 지방족), 점착 부여제 C는 하이드로카본 점착 부여제(DCPD계, 연화점: 103°C, 방향족 변성) 및 점착 부여제 D는 하이드로카본 점착 부여제(C9계, 연화점: 100°C, 부분적으로 수소화 됨)이다. 왁스 A는 Fischer-Tropsch 왁스(Dropping point: 110°C, 140°C에서의 점도 < 100mPas), 왁스 B는 폴리에틸렌 왁스(Dropping

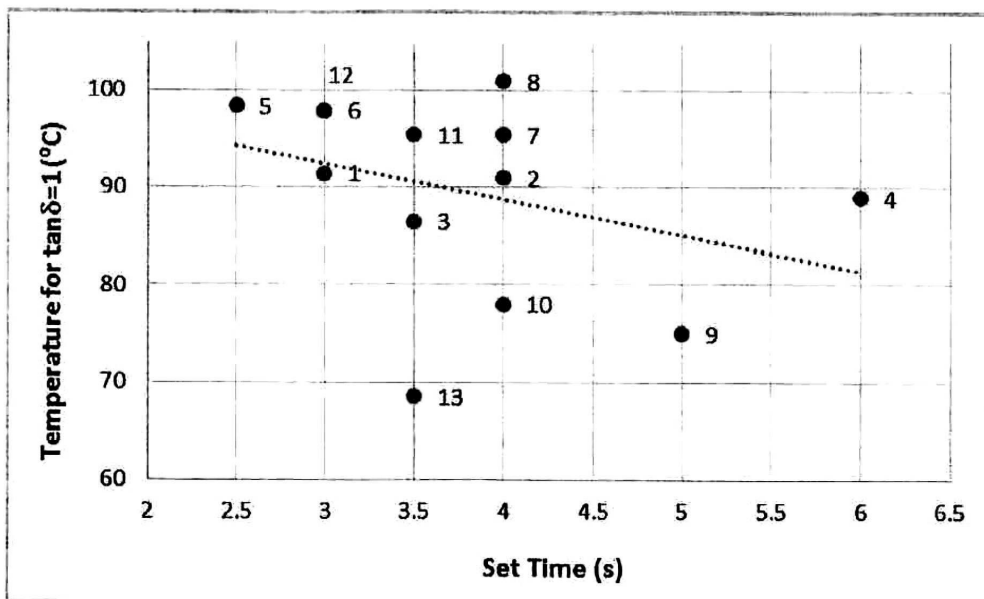


도면

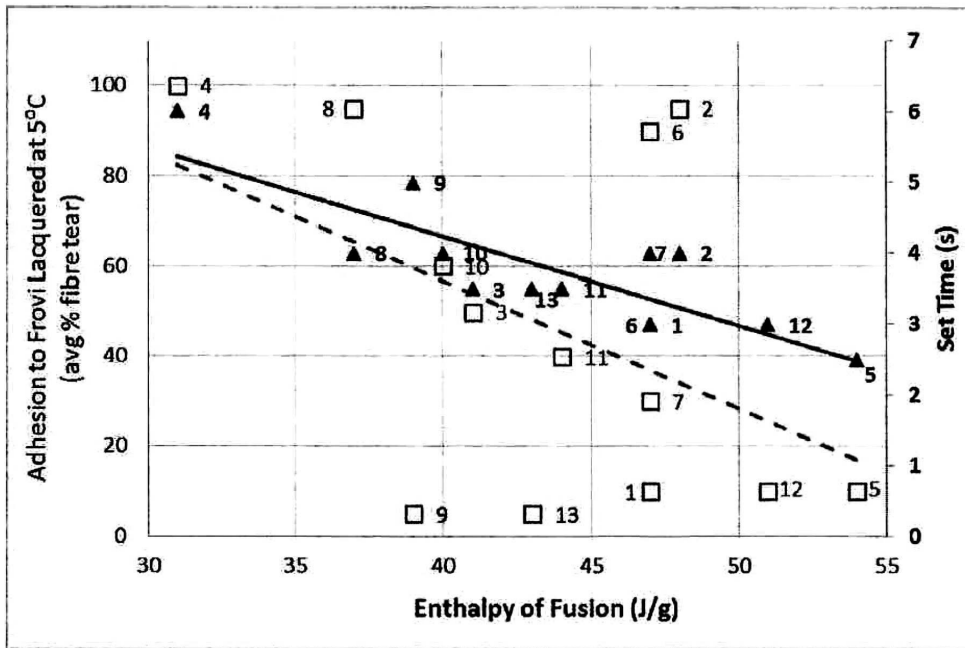
도면1



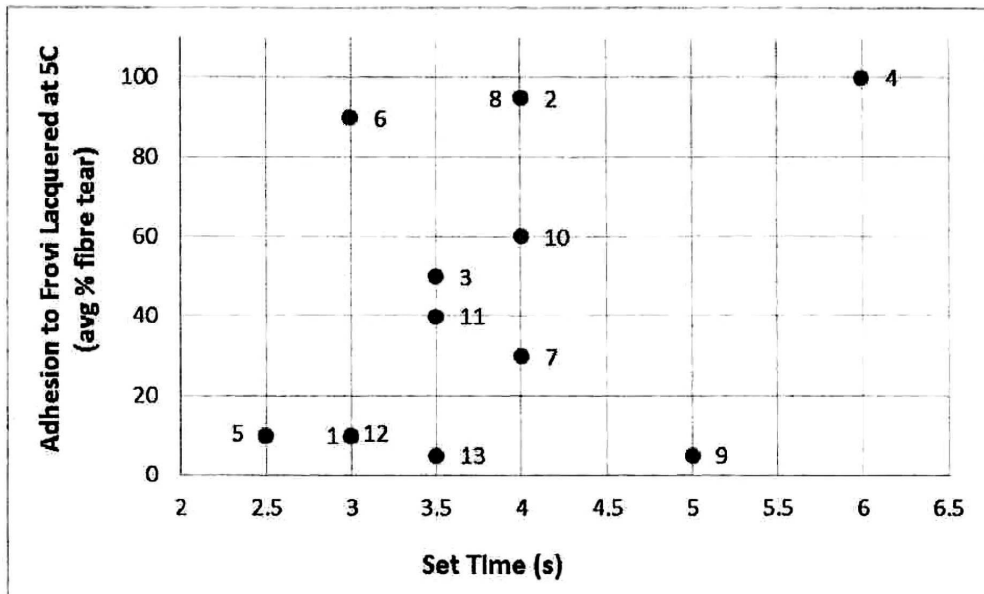
도면2



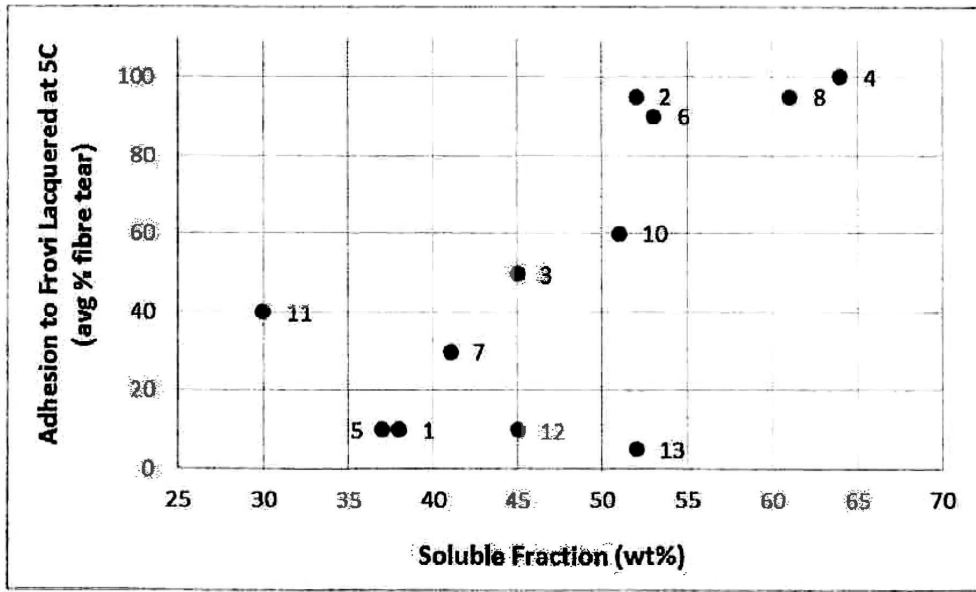
도면3



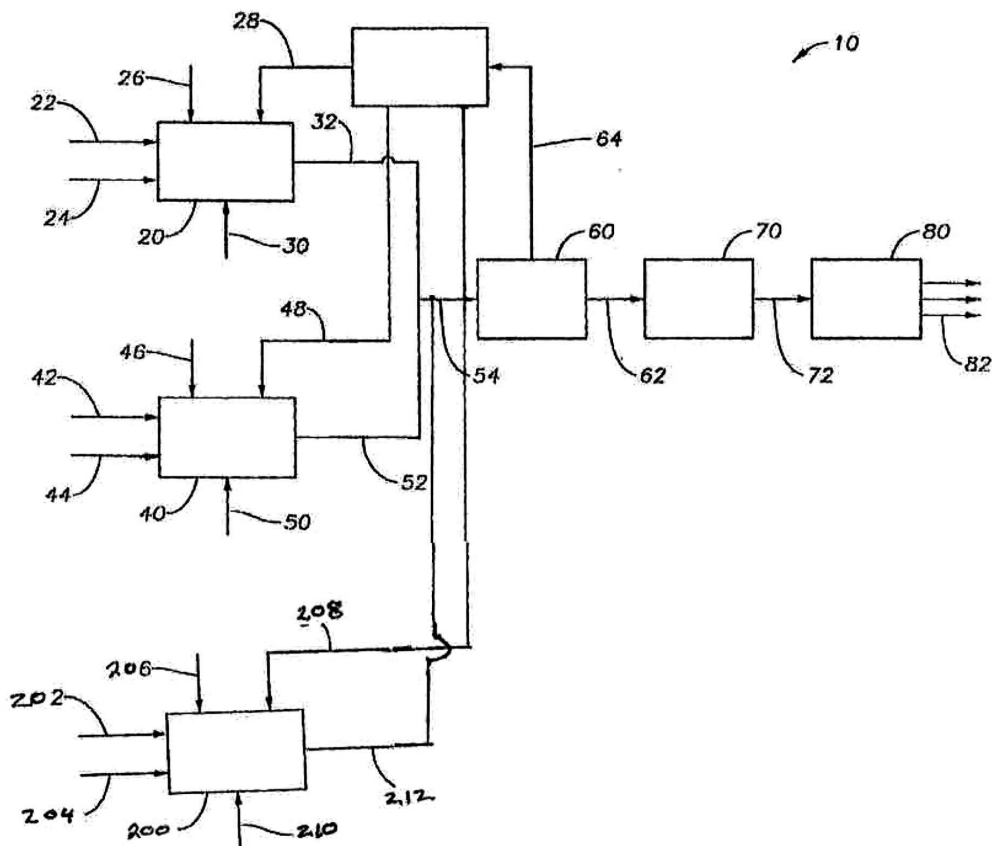
도면4



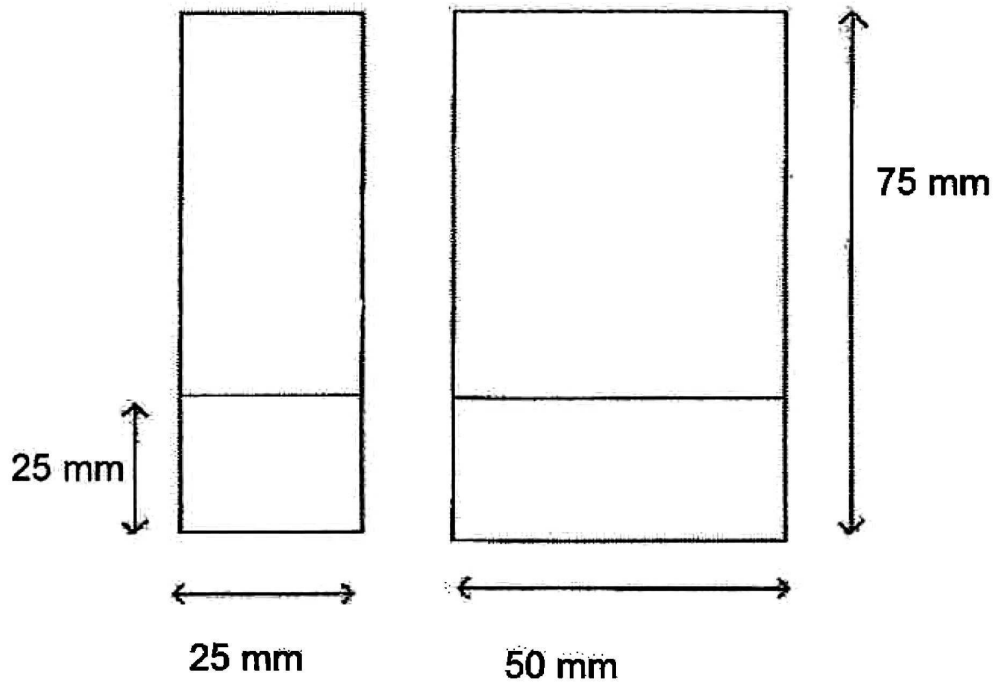
도면5



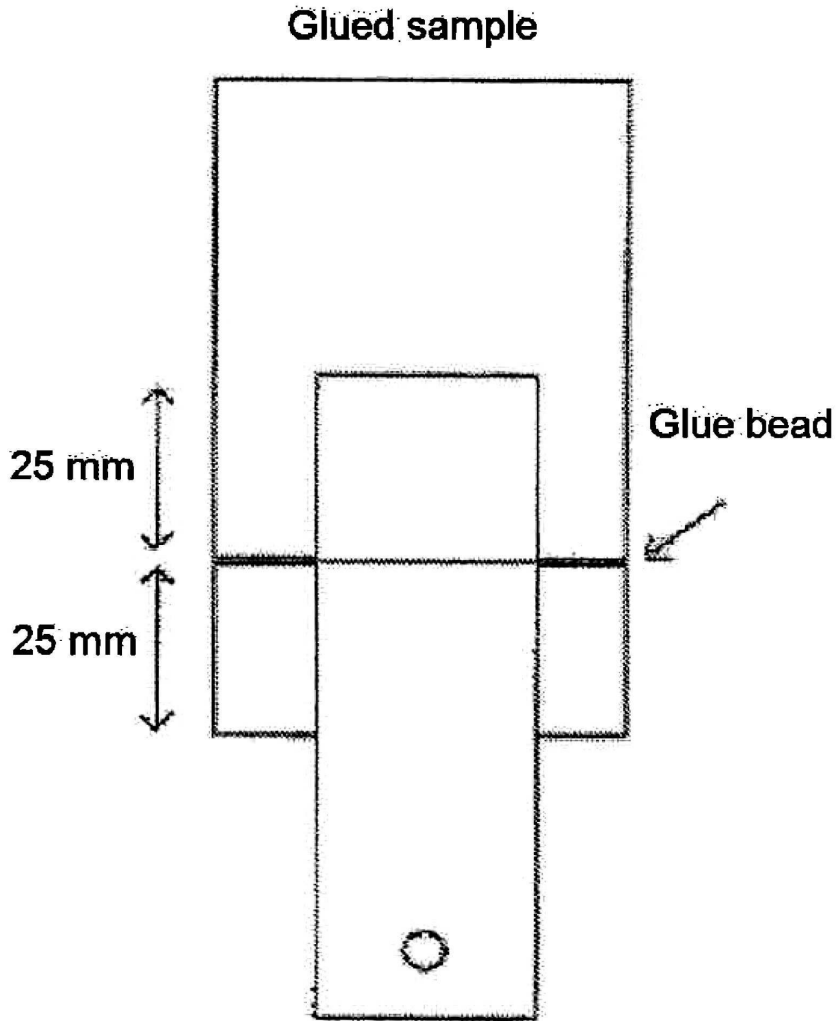
도면6



도면7



도면8



도면9

