



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0141604
 (43) 공개일자 2013년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 11/00 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7015886
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년06월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/061578
 (87) 국제공개번호 WO 2012/068573
 국제공개일자 2012년05월24일
 (30) 우선권주장
 61/415,514 2010년11월19일 미국(US)

(71) 출원인
헨켈 코포레이션
 미국 06067 코네티컷주 록키 힐 원 헨켈 웨이
 (72) 발명자
류 야윤
 미국 08823 뉴저지주 프랭클린 파크 사파이어 레인 181
폴 찰스 더블유
 미국 07940 뉴저지주 매디슨 샤덜론 드라이브 13
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **접착제 조성물 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 주형제, 중합체 및 왁스를 포함하는 핫 멜트 접착제를 제공한다. 유효량의 주형제를 갖는 핫 멜트 접착제는 일반 접착제보다 개선된 내열성을 지닌다는 점이 밝혀진 바 있다. 접착제는 케이스, 팩 및 상자 성형시, 및 예를 들면 곡물, 크래커 및 맥주 제품의 포장에서 열 밀봉 적용을 비롯한 밀봉 접착제로서 특정 용도가 있다.

(72) 발명자

샤오 엘리슨 웨

미국 08502 뉴저지주 벨 메드 메도우 라크 레인 76

이오디스 안드레아 키스

미국 08844 뉴저지주 힐스보로 베이너 드라이브 2

특허청구의 범위

청구항 1

- a. 중합체 성분;
- b. 왁스; 및
- c. 주형제

를 포함하는 핫 멜트 접착제 조성물로서,

이때, 주형제는 주형제가 없는 접착제 조성물보다 5% 이상 접착제의 ΔH 가 증가되게 하는 유효량으로 제공되고;

접착제 조성물 내 평균 결정 크기는 주형제가 없는 접착제 조성물보다 10% 이상 증가되고; 및

접착제의 내열성은 주형제가 없는 접착제 조성물보다 5°F 이상 증가되는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 주형제를 접착제의 총 중량에 대해 약 0.01 wt% 내지 약 0.5 wt% 미만의 양으로 포함하는 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 중합체가 결정질 또는 반결정질 중합체인 접착제.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 중합체가 에틸렌 비닐 아세테이트, 메탈로센 폴리올레핀, 에틸렌 부틸 아크릴레이트 또는 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 중합체가 에틸렌 비닐 아세테이트인 접착제.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 주형제가 당 및 당 알코올 유도체이거나 또는 하기의 구조를 갖는 접착제:

Ar-L1-X-L2-R

[식 중,

X 는 당 또는 당 알코올이고;

Ar 은 치환 또는 비치환된 아릴-포함 작용기이고;

R 은 H, 알킬, 알케닐, 히드록실, 알콕시 및 알킬-할라이드, 또는 치환 또는 비치환된 아릴-포함 작용기이고; 및

L1 및 L2 은 독립적으로 아세탈 또는 에테르 작용기임].

청구항 7

제 6 항에 있어서, 주형제의 X 는 알로오스, 알트로오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 글루코오스, 굴로스, 이도오스, 만노오스, 소르보오스, 탈로오스, 타가토오스, 아라비노오스, 리보오스, 리블로오스, 자일로오스, 자일룰로오스, 릭소오스, 에리트로오스, 트레오스 소르비톨 및 자일리톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 주형제가 1,3: 2, 4 디벤질리텐 소르비톨, 1,3: 2, 4 (4-메틸디벤질리텐) 소르비톨, 비스(3,4 디메틸벤질리텐) 소르비톨 및 비스(4-프로필벤질리텐)프로필 소르비톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 접

착제.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 주형제가 Li-12 OH 스테아레이트, Al 스테아레이트, Mg 스테아레이트, Ca 스테아레이트, 12-히드록시 스테아르산 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 주형제가 페닐 에스테르, 지방족 아민, 퍼플루오로알칸, n-알칸아미드, 아릴아미드, 모노-아미드, 디-아미드, 트리스-아미드, 폴리아미드, 암모늄 및 포스포늄 염, 아미노산, 펩티드, 우레아 및 티오우레아, 우레탄, 우레이도-피리미돈, 아미노피리미돈 및 그의 상응하는 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 접착제.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 왁스가 석유-기재 왁스, 합성 왁스, 천연 발생 왁스 또는 그 혼합물인 접착제.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 왁스가 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 피서-트로프쉬 왁스 또는 그 혼합물인 접착제.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 점착부여제를 추가로 포함하는 접착제.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 안정화제, 가소제, 첨가제 또는 그 혼합물을 임의로 포함하는 조성물.

청구항 15

제 1 항의 접착제를 포함하는 물품.

청구항 16

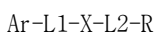
제 15 항에 있어서, 케이스, 상자 또는 락인 물품.

청구항 17

- a) 제 1 성분을 용융될 때까지 가열하고;
 - a) 주형제를 제 1 성분과 균질의 제 1 혼합물이 형성될 때까지 첨가하고;
 - b) 제 2 성분을 제 1 혼합물에 첨가해 제 2 혼합물을 형성하고; 및
 - c) 제 2 혼합물을 실온으로 냉각시키는 것
- 을 포함하는, 접착제 내 왁스 결정의 형성 방법으로서,
- 이때, 제 1 및 제 2 성분은 왁스 또는 중합체 중 어느 하나이고;
- 제 1 성분은 제 2 성분보다 결정화 온도가 더 낮고; 및
- 제 2 성분은 잔여 왁스 또는 중합체인 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 주형제가 지방산 또는 염이거나, 또는 하기의 구조를 갖는 방법:



[식 중,

X 는 당 또는 당 알코올이고;

Ar 은 치환 또는 비치환된 아릴-포함 작용기이고;

R 은 H, 알킬, 알케닐, 히드록실, 알콕시 및 알킬-할라이드 또는 치환 또는 비치환된 아릴-포함 작용기이고; 및

L1 및 L2 은 독립적으로 아세탈 또는 에테르 작용기임].

청구항 19

제 17 항에 있어서, 지방산 또는 염이 Li-12 OH 스테아레이트, Al 스테아레이트, Mg 스테아레이트, Ca 스테아레이트 및 12-히드록시 스테아레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 주형제가 페닐 에스테르, 지방족 아민, 피플루오로알칸, n-알칸아미드, 암모늄 및 포스포늄 염, 아미노산, 펩티드, 우레아 및 티오우레아, 우레탄 및 상응하는 유도체 및 그 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 21

- a) 제 1 성분을 용융될 때까지 가열하고;
 - b) 주형제를 제 1 성분내 균질의 제 1 혼합물이 형성될 때까지 첨가하고;
 - c) 제 2 성분을 제 1 혼합물에 첨가해 제 2 혼합물을 형성하고;
 - d) 제 3 성분을 제 2 혼합물에 첨가해 제 3 혼합물을 형성하고; 및
 - e) 제 3 혼합물을 실온으로 냉각하는 것
- 을 포함하는, 접착제 내 왁스 결정의 형성 방법으로서,
 이때, 제 1, 제 2 및 제 3 성분은 왁스, 점착부여제 또는 중합제 중 어느 하나이고;
 주형제는 제 2 및 제 3 성분보다 제 1 성분에서 용해도가 가장 크고;
 제 2 성분은 제 3 성분보다 결정화 온도가 더 낮고; 및
 제 3 성분은 잔여 왁스, 점착부여제 또는 중합체인 방법.

청구항 22

- a) 제 1 성분을 용융될 때까지 가열하고;
 - b) 주형제를 제 1 성분내 균질의 제 1 혼합물이 형성될 때까지 첨가하고;
 - c) 제 2 성분을 제 1 혼합물에 첨가해 제 2 혼합물을 형성하고; 및
 - d) 제 3 성분을 제 2 혼합물에 첨가해 제 3 혼합물을 형성하고; 및
 - e) 제 3 혼합물을 실온으로 냉각시키는 것
- 을 포함하는, 접착제 내 왁스 결정의 형성 방법으로서,
 이때, 제 1, 제 2 및 제 3 성분은 왁스, 점착부여제 또는 중합제 중 어느 하나이고;
 제 1 성분은 제 2 및 제 3 성분보다 용융 온도가 가장 낮고;
 제 2 성분은 제 3 성분보다 결정화 온도가 더 낮고; 및
 제 3 성분이 잔여 왁스, 점착부여제 또는 중합체인 방법.

명세서

기술분야

관련 출원의 상호 참조

[0001]

- [0002] 본 출원은 2010 년 11 월 19 일에 제출한 미국 가특허 출원 시리즈 제 61/415,514 호의 우선권을 주장한다.
- [0003] 본 발명은 주형제 (templating agent) 를 포함하는 핫 멜트 접착제 (hot melt adhesive) 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 내열성이 증가되어 있어, 조립 (assembly) 및 포장 (packing) 적용에 특히 매우 적합해진 핫 멜트 접착제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 접착제는 기관에 도포되며, 제품 조립 및 포장과 같은 다양한 상업적 및 공업적 적용에 널리 이용되고 있다.
- [0005] 핫 멜트 접착제는 카드보드 케이스 (case), 상자 (tray) 및 껍 (carton) 을 밀봉하는 포장 산업에 널리 이용되고 있다. 일부 적용시에는 밀봉된 용기가 125°F 에서 평하고 열리지 않도록 내열성 (고온에서 섬유 마모를 유지하는 능력) 이 높고 강도가 충분한 핫 멜트 접착제가 요구된다.
- [0006] 조립 및 포장을 위한 핫 멜트 접착제는 전형적으로 중합체, 점착부여제 및 왁스로 이루어진다. 각각의 성분은 특정 기능을 제공한다: 베이스 중합체는 화합 강도 및 탄성을 제공하고; 점착부여제는 습윤, 점착 및 점탄성 특성을 제공하고; 및 왁스는 점성을 조정하고 설정 속도를 조절하고 결합 강도 및 온도 내성을 개선하는데 도움을 준다.
- [0007] 근년에, 핫 멜트 접착제 적용 및 기타 적용 분야에서 왁스에 대한 요구가 증가되어 오고 있다. 미정제 오일 가격의 상승으로, 정유 공장에서는 가솔린과 공급원료가 고 정제 왁스보다 금전적 가치 및 제조 효율이 더 높다는 이유로, 가솔린과 공급원료를 갈수록 더 많이 생산하고 있다. 그 대신에, 정유 공장에서는 고 정제 왁스보다는 오일 함량이 더 많고 오염물 함유율이 더 높은 덜 정제된 왁스를 다량 생산하는 경향이 있다. 핫 멜트 접착제에서의 이들의 덜 정제된 왁스의 사용은 전반적인 접착제의 성능을 저하시킨다.
- [0008] 당업계에서는 덜 정제된 왁스로 제조할 수 있는 고내열성과 같은 양호한 성능을 지닌 핫 멜트 접착제에 대한 요구가 존재한다. 본 발명은 이러한 요구를 충족시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 개요
- [0010] 본 발명은 주형제를 포함하는 핫 멜트 접착제를 제공한다.
- [0011] 과거에는 주형제가 다량의 접착제 적용에 사용된 바 있어, 접착제 내에서 균일하고 소형인 결정을 형성시켰다. 소형의 결정은 접착제의 신장 또는 연성을 개선시켰으나 접착제의 열 스트레스를 개선하는데는 실패했다. 놀랍게도, 약 0.01 내지 약 0.5 wt% 미만 범위의 주형제의 사용으로 접착제 내 왁스 결정의 크기가 개선된다. 결정 크기의 증가는 접착제의 내열성을 개선시키고 효과적으로 5°F 이상 내열성을 증가시켰다.
- [0012] 한 구현예에서, 접착제는 (1) 결정질 또는 반결정질 중합체 성분, (2) 왁스 및 (3) 약 0.01 wt% 내지 0.5 wt% 미만의 주형제 (접착제 총 중량 기준) 를 포함한다. 접착제의 열의 엔탈피 (ΔH) 는 주형제가 없는 접착제 조성물보다 5% 이상 증가되고; 접착제에서의 평균 결정 크기는 주형제가 없는 접착제 조성물보다 10% 이상 증가되며; 및 접착제의 내열성은 주형제가 없는 접착제 조성물보다 5°F 이상 증가된다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면은 하기 구조의 주형제를 갖는 접착제에 관한 것이다:
- [0014] Ar-L1-X-L2-R
- [0015] [식 중, X 는 당 또는 당 알코올이고;
- [0016] Ar 는 치환 또는 비치환된 아릴-함유 작용기이고;
- [0017] R 은 H, 알킬, 알케닐, 히드록실, 알콕시 및 알킬-할라이드이거나 또는 치환 또는 비치환된 아릴-함유 작용기이고; 및
- [0018] L1 및 L2 는 독립적으로 아세탈 또는 에테르 작용기임].
- [0019] 본 발명의 또 다른 측면은 지방산 또는 지방산 염; 페닐 에스테르; 지방족 아민; 퍼플루오로알칸;

n-알칸아미드; 아릴아미드; 모노, 디, 트리스 및 폴리아미드; 암모늄 및 포스포늄 염; 아미노산 유도체; 펩티드; 우레아 및 티오우레아 유도체; 우레탄; 우레이도-피리미돈; 및 아미노피리미돈 및 상응하는 유도체인 주형제를 가진 접착제이다.

[0020] 추가 측면에서, 핫 멜트 접착제는 추가로 접착부여제, 안정화제, 가소제 및/또는 첨가제를 포함한다.

[0021] 또 다른 측면은 ΔH 가 증가되고 평균 결정 크기가 증가된 접착제의 형성 방법으로, 이는 제 1 성분을 용융 상태가 되게 가열하고, 주형제를 용융 중합체에 균질의 제 1 혼합물이 형성될 때까지 첨가하고, 제 2 성분을 제 1 혼합물에 첨가해 제 2 혼합물을 형성하고; 및 제 2 혼합물을 실온으로 냉각시키는 것을 포함한다. 제 1 성분 및 제 2 성분 양자 모두는 왁스 또는 중합체이고, 제 1 성분은 제 2 성분의 것보다 더 낮은 결정화 온도를 갖고, 제 2 성분은 나머지 왁스 또는 중합체 성분이다. 냉각된 접착제는 보관 또는 배송을 위해 블록으로 펠릿화 또는 성형될 수 있다. 접착제는 재가열되어 기관에 적용될 수 있다.

[0022] 추가 측면은 ΔH 가 증가되고 평균 입자 크기가 증가된 접착제의 형성 방법으로, 이는 제 1 성분을 용융 상태로 가열하고, 주형제를 상기 용융 상태 물질에 균질의 제 1 혼합물이 형성될 때까지 첨가하고, 제 2 성분을 제 1 혼합물에 첨가해 제 2 혼합물을 형성하고; 제 3 성분을 첨가해 제 3 혼합물을 형성하고 제 3 혼합물을 실온으로 냉각시키는 것을 포함한다. 냉각된 접착제는 보관 또는 배송을 위해 블록으로 펠릿화 또는 성형될 수 있다. 제 3 성분은 왁스, 중합체 또는 접착부여제이다. 주형제는 제 1 성분 내에서 가장 높은 용해도를 가진다. 잔여 2 가지의 성분들 중에서, 제 2 성분이 제 3 성분 보다 더 낮은 결정화 온도를 가지며, 나머지 성분이 제 3 성분이다.

[0023] 또 다른 측면은 3 가지의 성분들을 선택하는 상이한 방법을 이용한 상기에서 개략 설명된 3 성분 프로세스에 관한 것이다. 제 1 성분은 가장 낮은 용융 온도를 가진다. 잔여 두 가지의 성분들 중에서, 제 2 성분이 제 3 성분 보다 더 낮은 결정 온도를 가진다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면은 본원에 기재된 접착제를 포함하는 제조 물품에 관한 것이다. 본 발명에 포함된 제조 물품에는 케이스, 광 및 상자가 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1-3 은 접착 제형물 내 결정의 20 X 확대 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 중량% 란, 달리 명시되지 않는 한, 접착제의 총 중량을 기준으로 하는 건조 중량 퍼센트를 의미한다.

[0027] 고 내열성을 지닌 핫 멜트 접착제는 하나 이상의 주형제를 이용하여 수득될 수 있다는 점이 발견되었다. 본 발명의 접착제는 주형제가 없는 접착제보다 더 큰 결정 크기 및 증가된 열 스트레스를 가진다.

[0028] 본 발명은 (i) 중합체 성분 및 (ii) 왁스 및 (iii) 유효량의 주형제를 포함하는 핫 멜트 접착제를 제공한다. 핫 멜트 접착제 내 유효량의 주형제는, 주형제가 없는 접착제 조성물 보다 5% 이상 접착제의 ΔH 를 증가시키고; 및 접착제에서의 평균 결정 크기는 주형제가 없는 접착제 조성물 보다 10% 이상 증가시킨다. 주형제의 선택에 따라, 유효량은 접착제의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt% 내지 약 0.5 wt% 미만으로 다양하다.

[0029] 본 발명의 접착제는 바람직하게 하나 이상의 에틸렌 중합체를 포함할 것이고, 2 종 이상의 중합체의 블렌드를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바 용어 에틸렌 공중합체는 에틸렌의 동중중합체, 공중합체, 삼량체를 지칭한다. 에틸렌 중합체는 결정질 또는 반결정질 중합체이다. 용어 반결정질 중합체는 결정질 및 무정형 영역을 모두 포함하는 중합체를 포함하나, 완전히 무정형인 중합체는 아니다.

[0030] 에틸렌 공중합체의 예에는 비닐 아세테이트, 말레산 무수물 또는 모노카르복실산 또는 아크릴 또는 메타크릴산의 기타 비닐 에스테르, 또는 메탄올, 에탄올 또는 기타 알코올과의 이의 에스테르와 같은 에틸렌과 공중합될 수 있는 하나 이상의 극성 단량체와의 공중합체가 포함된다. 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 메틸 아크릴레이트, 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트, 에틸렌 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 메타크릴레이트 및 그 혼합물 및 블렌드가 포함된다. 기타 예에는, 재순환된 폴리에틸렌 터프탈레이트 및 폴리에틸렌, 에틸렌/ α -올레핀 상호중합체, 폴리-(부텐-1-코-에틸렌), 혼성배열 (atactic) 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 균질 선형 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 저 용융 지수 n-부틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 비닐 에스테르 공중합체가 포함되나 이로 제한되는 것은 아니다. 랜덤 및 블록 공중합체뿐 아니라 그 블렌드가

본 발명의 실시에서 사용될 수 있다.

- [0031] 본 발명의 실시에서 사용되기 위한 바람직한 접착제는 또한 MI (용융 지수) 가 약 750 g/10 분 이상, 바람직하게 900 g/10 분이고 비닐 아세테이트 함량이 약 20 내지 약 35 중량% 인 약 5 내지 약 40 wt % 의 하나 이상의 에틸렌 비닐 아세테이트 중합체를 포함할 것이다. 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체는 상표명 Elvax® (예, 용융 지수가 800 이고, 비닐 아세테이트 함량이 공중합체 내 약 28 중량% 인 Elvax®205W, 및 용융 지수가 500 이고, 비닐 아세테이트 함량이 공중합체 내 약 18 중량% 인 Elvax®410) 로 DuPont Chemical Co., Wilmington, DE 에서 입수가 가능하다. 기타 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체는 Exxon Chemical Co. 에서, 상표명 Escorene® (예, UL 7505, 7710, 7740 및 8705) 로 및 나아가 Millennium Petrochemicals, Rolling Meadows, IL 에서, 상표명 Ultrathene® (예, UE 64904) 로, 및 AT 중합체 & Film Co., Charlotte, NC 에서 AT®공중합체 (예, AT®1850M) 로, 및 Atofina Chemicals, Philadelphia, PA 에서 Evatane® 로 시판중이다.
- [0032] 본 발명의 접착제는 MI 가 약 750 g/10 분 이상, 바람직하게는 MI 가 900 g/10 분이고, n-부틸 아크릴레이트의 함량이 약 30 내지 약 40 wt % 인 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 공중합체를 포함할 수도 있다. 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 공중합체는 Atofina Chemical, Philadelphia, PA 에서 Lotryl®BA 로서, Exxon Chemical Co. 에서 Enable® (예, 용융 지수가 약 330 g/10 분이고, n-부틸 아크릴레이트 함량이 공중합체 내 약 33 중량% 인 EN33330 및 용융 지수가 약 900 이고, n-부틸 아크릴레이트 함량이 약 35 중량% 인 EN33900) 로서, Millennium Petrochemicals 에서 Enathene® (예, 용융 지수가 약 400 g/10 분이고, n-부틸 아크릴레이트 함량이 공중합체 내에서 약 35 중량% 인 EA 89822) 로서 입수가 가능하다.
- [0033] 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체가 또한 유용하고, Exxon Chemical Co. 로부터, Optema®(예, 용융 지수가 약 270 g/10 분이고, 메틸 아크릴레이트 함량이 공중합체 내에서 약 20 중량% 인 Optema®XS 93.04) 로서 입수가 가능하다. 기타 유용한 중합체는, Dallas TX 의 Rexene Products Co. 사의 무정형 폴리-a-올레핀 중합체, 상표명 Rextac® 로, Creanova 사의 상표명 Vestoplast®, Exact®5008 로, 에틸렌-부텐 중합체; Exxpol®SLP-0394, 에틸렌-프로필렌 중합체; Exact®3031, 에틸렌-헥센 중합체 (모두 Exxon Chemical Co. 에서 입수가능); 및 Insight®SM-8400, 에틸렌-옥텐 중합체 (Dow Chemical Co. Midland, MI 에서 입수가능) 가 포함된다. 산가가 25 내지 150 인, 약 10 내지 약 28 중량% 메틸 아크릴레이트 및 에틸렌 아크릴산 공중합체를 포함하는 에틸렌 메틸 아크릴레이트가 또한 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다.
- [0034] 또 다른 구현예에서, 중합체는 (i) 엘라스토머 고무 또는 에틸렌-프로필렌 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 삼량체 고무로부터 선택된 엘라스토머 고무 및 (2) 반결정질 올리핀계 중합체 또는 반결정질 올레핀계 중합체의 블렌드 (EP09163374.3 및 EP09163380.0 에 기재) 의 분해성 공중합체의 혼합물을 포함한다. 추가 구현예에서, 중합체는 DE102010038488.7 및 EP10176813.3 에 기재된 바와 같은 분해성 폴리프로필렌 공중합체를 포함한다.
- [0035] 중합체 성분은 약 10wt% 내지 약 50 wt%, 더욱 바람직하게 약 20 wt% 내지 약 45 wt%, 보다 더욱 바람직하게 약 30 wt % 내지 약 42 wt% 의 양으로 통상 존재할 것이다.
- [0036] 바람직한 구현예는 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 n-부틸 아크릴레이트 또는 그 블렌드를 포함할 것이다.
- [0037] 접착제는 또한 왁스 성분을 포함한다.
- [0038] 본 발명에서 사용되기에 적합한 왁스는 석유 기재 왁스, 합성 왁스 및 천연 발생 왁스, 예컨대 동물성 및 식물성 왁스를 포함한다.
- [0039] 석유 기재 왁스의 예에는 파라핀 왁스 및 미정질 왁스가 포함된다. 합성 왁스의 예에는 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리-a-올레핀 왁스, 부산물 폴리에틸렌 왁스, 피셔-트로프쉬 (Fischer-Tropsch) 왁스, 산화 피셔-트로프쉬 왁스 및 작용화 왁스, 예컨대 히드록시 스테아라미드 왁스 및 지방 아미드 왁스가 포함된다. 당업계에서 고밀도 저분자량 폴리에틸렌 왁스, 부산물 폴리에틸렌 왁스 및 피셔-트로프쉬 왁스를 포함하는 "합성 고 용융점 왁스" 용어를 이용하는 것은 통상적이다.
- [0040] 본 발명의 실시에서 사용될 수 있는 파라핀 왁스에는, Astor Wax Corporation, Doraville, GA. 에서 입수가 가능한 Okerin®236 TP; Pennzoil Products Co., Houston, TX. 에서 입수가 가능한 Penreco®4913; Moore & Munger, Shelton, CN. 에서 입수가 가능한 R-7152 파라핀 왁스; 및 International Waxes, Ltd. in Ontario, Canada 에서 입수가 가능한 Paraffin Wax 1297, Exxon Mobil, Fairfax, VA 에서 입수가 가능한 Parvan 1471, 1580, 및 Moore and Munger 에서 입수가 가능한 R-2540; 및 기타 파라핀계 왁스, 예컨대 CP Hall 에서 제품명 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260, & 1262 으로 입수가 가능한 것이 포함된다. CP Hall 1246 파라핀계 왁스는 CP Hall

(Stow, Ohio) 에서 입수가능하다.

- [0041] 본원에서 유용한 미정질 왁스는 30 내지 100 탄소 길이를 가진 50 중량% 이상의 시클로 또는 분지형 알칸을 갖는 것이다. 일반적으로 이는 파라핀 및 폴리에틸렌 왁스보다 덜 결정질이고 약 70 °C 초과 용융점을 가진다. 그 예에는, Tulsa, OK. 에 위치한 Petrolite Corp. 에서 입수가능한 70°C 용융점 왁스인 Victory® Amber Wax; Chicago, IL. 에서의 Bareco 에서 입수가능한 70°C 용융점 왁스인 Bareco®ES-796 Amber Wax; Astor Wax Corp. 에서 입수가능한 80°C 용융점 왁스인 Okerin®177 ; Tulsa, OK. 에서의 Petrolite Corp.에서 입수가능한 80°C 및 90°C 용융점 미정질 왁스인 Besquare®175 및 195 Amber 왁스; Smethport, PA.에 위치한 Industrial Raw Materials 에서 입수가능한 90°C 용융점 왁스인 Indramic®91; 및 New York, N.Y. 에 위치한 Petrowax PA, Inc 에서 입수가능한 90°C 용융점 왁스인 Petrowax®9508 Light 가 포함된다.
- [0042] 상기 카테고리 내에 속하는 고밀도 저분자량 폴리에틸렌 왁스의 예에는 Petrolite, Inc. (Tulsa, Okla.) 에서 입수가능한 에틸렌 동중중합체, 예컨대 Polywax™500, Polywax™1500 및 Polywax™2000 이 포함된다. Polywax™2000 은 분자량이 대략 2000 이고, Mw/Mn 은 대략 1.0 이고, 16°C 에서의 밀도는 약 0.97 g/cm³ 이고, 및 용융점은 대략 126°C 이다. 본 발명의 실시에 사용되기 위한 유용한 폴리에틸렌 왁스는 Marcus IA300; Honeywell AC-8, AC-9 및 AC-1833 및 Innospec Leuna GmbH Viscowax 100 및 111V 이다.
- [0043] 본 발명의 실시에서 사용되기 위한 피셔-트로프쉬 왁스 (예를 들어, 산화 피셔-트로프쉬 왁스, 등 포함) 는 약 60°C 내지 약 80°C 의 용융점을 가질 것이다. 용융점이 약 71°C 인 피셔-트로프쉬 왁스가 특히 바람직하다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 피셔-트로프쉬 왁스는 Equillon 에서, 상표명 Calista SM158 으로, 및 International Groups, Inc. 에서 IGI 1339A 으로 시판중이다. 통상적인 (350°F 이하 적용 온도) 핫 멜트 접착제에 사용되기 위한 피셔-트로프쉬 왁스는 Sasol 의 Paraflint H1 및 Baker Petrolite 의 Bareco PX-105 이 포함된다.
- [0044] 왁스는 전형적으로 본 발명의 제형물에 약 5 내지 약 60 wt %, 더욱 바람직하게 약 10 내지 약 45 wt %, 보다 더욱 바람직하게 약 15 내지 약 35 wt % 의 양으로 존재할 것이다. 바람직한 왁스는 120°F 내지 250°F, 더욱 바람직하게 150°F 내지 230°F, 및 가장 바람직하게 180°F 내지 220°F 의 용융 온도를 가진다.
- [0045] 균일하고 급격한 용융점을 가진 접착제를 형성하기 위해, 고도로 정제된 왁스가 바람직하다. 덜 정제된 왁스는 오일 함량이 크고 오염물질이 더 많다. 따라서, 덜 정제된 왁스로 제조된 핫 멜트 접착제는 더 넓은 범위의 용융점을 갖고 더 낮은 열 스트레스 값을 가진다. 놀랍게도, 유효량의 주형제, 심지어는 덜 정제된 왁스로 제조된 접착제는 개선된 열 스트레스를 가진다. 임의의 특정 이론에 구애받지 않고, 주형제는 탄화수소 또는 유기 용매에서 나노피브릴 네트워크를 형성하고 네트워크 형성을 유도해, 접착제 유동학적 및 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 여겨진다.
- [0046] 하나의 적합한 부류의 주형제에는 하기 구조를 갖는 당 또는 당 알코올이 포함된다:
- [0047] Ar-L1-X-L2-R
- [0048] [식 중, X 는 당 또는 당 알코올이고;
- [0049] Ar 은 치환된 또는 비치환된 아릴-포함 작용기이고;
- [0050] R 은 H, 알킬, 알케닐, 히드록실, 알콕시 및 알킬-할라이드 또는 치환 또는 비치환된 아릴 포함 작용기이고; 및
- [0051] L1 및 L2 은 독립적으로 아세탈 또는 에테르 작용기임].
- [0052] 당 또는 당 알코올은 알로오스, 알트로오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 글루코오스, 굴로스, 이도오스, 만노오스, 소르보오스, 탈로오스, 타가토오스, 아라비노오스, 리보오스, 리블로오스, 자일로오스, 자일룰로오스, 릭소오스, 에리트로오스, 트레오스 소르비톨 또는 자일리톨로부터 선택될 수 있다.
- [0053] 바람직한 당 또는 당 알코올 유도체에는, 1,3: 2,4 디벤질리덴 소르비톨, 1,3: 2,4 (4-메틸디벤질리덴) 소르비톨, 비스 (3,4 디메틸벤질리덴) 소르비톨, 비스(4-프로필벤질리덴)프로필 소르비톨, 등이 포함된다.
- [0054] 또 다른 적합한 부류의 주형제는 지방산 및 지방산 염이다. 바람직한 지방산 및 지방산 염에는, Li-12 OH 스테아레이트, Al 스테아레이트, Mg 스테아레이트, Ca 스테아레이트, 12-히드록시 스테아르산 등이 포함된다.
- [0055] 또한 적합한 주형제에는, 페닐 에스테르, 지방족 아민, 퍼플루오로알칸, 암모늄 및 포스포늄 염, 예컨대 테라-n-옥타데실암모늄 염; 아미노산 유도체; 펩티드, 예컨대 선형 및 시클로펩티드; 우레아 및 티오우레아 유도체,

예컨대 N-페닐-N'-(알콕시카르보닐)페닐 우레아; 우레탄, 예컨대 피렌계 우레탄, L-알라닌 및 L-페닐알라닌의 우레탄 유도체이다.

[0056] 또한 적합한 주형제로서, n-알칸아미드, 아릴아미드; 모노, 디, 트리스 및 폴리아미드 및 그 유도체가 포함된다. 그 예에는 트리아미노 벤젠 유도체, 예컨대 Irgaclear XT 386, N,N',N''-트리스(2-메틸시클로헥실)-1,2,3-프로판트리카르복사미드 (RiKACLEAR PC1 으로서 이용가능), N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드 (NJSTAR NU-100 로서 이용가능), 등이 포함된다.

[0057] 또한 또 다른 적합한 주형제에는, 우레이도-피리미돈 및 아미노피리미돈 및 그 유도체가 있다. 우레이도-피리미돈 및 그 유도체의 예에는 3-[5-(6-에톡시-5-옥소헥실)-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-2-일]-1-{2-[3-(프로프-1-엔-2-일)페닐]프로판-2-일}우레아, 에틸 6-{2-[(2-메틸프로프-2-에노일)옥시]에틸}카르바모일)아미노]-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-5-일}헥사노에이트, 에틸 6-(2-{[(2-에톡시-2-옥소에틸)카르바모일]아미노}-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-5-일)헥사노에이트, {[6-[(5-"R1"-6-"R2"-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-2-일) 카르바모일]아미노}헥실}카르바모일}옥시]Pn}일 N-(6-[(5-"R1"-6-"R2"-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-2-일)카르바모일]아미노}헥실) 카르바메이트, 3-(6-헵틸-5-헥실-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-2-일)-1-{2-[3-(프로프-1-엔-2-일)페닐]프로판-2-일}우레아, 에틸 6-[2-({[20-[(5-(6-에톡시-6-옥소헥실)-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-2-일]카르바모일}아미노)-10,11-디옥틸리코실}카르바모일)아미노)-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-5-일]헥사노에이트, 등이 포함된다. 아미노피리미돈 및 그 유도체의 예에는 에틸 3-(2-아미노-6-메틸-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-5-일)프로파노에이트, 알킬-작용성 2-아미노-6-헵틸-5-헥실-1,4-디히드로피리미딘-4-온, 에스테르-작용성 에틸 6-(2-아미노-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-5-일)헥사노에이트, 에테르-작용성 2-아미노-5-[2-(2-메톡시에톡시)에틸]-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-4-온, 에틸 3-(2-["R"카르보닐]아미노)-6-메틸-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-5-일}프로파노에이트, 3-[(5-(6-에톡시-6-옥소헥실)-4-옥소-6-페닐-1,4-디히드로피리미딘-2-일)카르바모일]-2-메틸프로판산, 에틸 3-[6-메틸-4-옥소-2-(3-옥소부탄아미드)-1,4-디히드로피리미딘-5-일]프로파노에이트, 에틸 3-{2-[(2Z)-부트-2-엔아미도]-6-메틸-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-5-일}프로파노에이트, 에틸 3-[2-(3-히드록시부탄아미드)-6-메틸-4-옥소-1,4-디히드로피리미딘-5-일]프로파노에이트, 등이 포함된다.

[0058] 주형제 및 접착 제형물 (예, 중합체 및 왁스) 에 따라, 유효량은 접착제의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt% 내지 약 0.5 wt% 미만으로 다양하다. 소르비톨 및 그 유도체를 포함하는 제형물에 있어서, 약 0.05 내지 약 0.5 wt% 미만의 범위가 바람직하다. 지방산 및 지방산 염 및 그 해당 유도체를 포함하는 제형물에 있어서, 약 0.05 내지 약 0.35 wt% 의 범위가 바람직하다. 일반적으로, 주형제의 용해도가 접착제 내에서 증가됨에 따라, 접착 제형물 내 고함량의 주형제를 포함하는 것이 바람직하다. 상기에 어긋나지 않고, 접착 제형물 내 주형제의 용해도에 따라 다량의 주형제가 사용될 수 있다.

[0059] 본 발명의 접착제는 또한 접착부여제를 포함할 것이다. 접착부여제 성분은 통상 약 10 wt % 내지 약 60 wt %, 더욱 바람직하게 약 20 wt % 내지 약 50 wt %, 보다 더욱 바람직하게 약 20 wt % 내지 약 40 wt % 의 양으로 존재할 것이다. 접착부여 수지는 전형적으로 약 70°C 내지 150°C, 더욱 바람직하게 약 90°C 내지 135°C, 및 가장 바람직하게 약 95°C 내지 130°C 의, ASTM 방법 E28 로 측정된 환구식 연화점 (Ring and Ball softening point) 을 가질 것이다.

[0060] 유용한 접착부여 수지에는, 임의의 화합성 수지 또는 그 혼합물, 예컨대 천연 및 개질 로진 (rosin), 예를 들어 검 로진, 목재 우진, 톨유 로진, 증류 로진, 수소화 로진, 이량체화 로진, 레지네이트 및 중합화 로진; 천연 및 개질 로진의 글리세롤 및 펜타에리트리톨 에스테르, 예를 들어 담 (pale), 목재 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화 로진의 글리세롤 에스테르, 중합화 로진의 글리세롤 에스테르, 수소화 로진의 펜타에리트리톨 에스테르 및 로진의 페놀계-개질된 펜타에리트리톨 에스테르; 천연 테르펜의 공중합체 및 삼량체, 예를 들어 스티렌/테르펜 및 알파 메틸 스티렌/테르펜; ASTM 방법 E28-58T 에 의해 측정된 연화점이 약 70°C 내지 150°C 인 폴리테르펜 수지; 페놀계 개질된 테르펜 수지 및 이의 수소화 유도체, 예를 들어 산성 매질 중 바이시클릭 테르펜 및 페놀의 축합으로부터 수득된 수지 생성물; 환구식 연화점이 약 70°C 내지 135°C 인 지방족 석유 탄화수소 수지; 방향족 석유 탄화수소 수지 및 그 수소화 유도체; 및 지방족 석유 탄화수소 수지 및 그 수소화 유도체가 포함된다. 또한, 시클릭 비시클릭 (acyclic) C₅ 수지 및 방향족 개질된 비시클릭 또는 시클릭 수지가 포함된다. 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있는 시판중인 로진 및 그 유도체의 예에는 SYLVALITE RE 100L, 110L, SYLVARES RE 115, 및 SYLVARES RE 104 (Arizona Chemical 에서 입수가능); Dertocal 140 (DRT); Limed Rosin No.1,GB-120, 및 Pencil C (Arakawa Chemical) 이 포함된다. 시판 중인 페놀계 개질된 테르펜 수지

의 예에는 Sylvares TP 2040 HM 및 Sylvares TP 300 (모두, Arizona Chemical 에서 입수가능) 이 포함된다.

- [0061] 바람직한 점착부여제는 합성 탄화수소 수지이다. 지방족 또는 지환족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 방향 개질된 지방족 또는 지환족 탄화수소 및 그 혼합물이 포함된다.
- [0062] 비제한적인 예에는, Wingtack[®] Extra 상표명으로 Goodyear 에서 입수가능한 것, 및 Exxon 의 Escorez[®] 1300 시리즈와 같은 지방족 올레핀 유래된 수지가 포함된다. 상기 부류에서 통상의 C₅ 점착부여 수지는 연화점이 약 95°C 인 피페틸렌 및 2-메틸-2-부텐의 디엔 올레핀 공중합체이다. 상기 수지는 Wingtack 95 상표명으로 시판중이다. 또한 Exxon 의 Escorez 2000 시리즈로 입수가능한 C₉ 방향족/지방족 올레핀-유래 수지가 유용하다. 수소화 탄화수소 수지가 특히 유용하다. 이들 수소화 수지에는, Exxon 의 수소화 지환족 수지의 Escorez 5000 시리즈, 수소화 C₉ 및/또는 C₅ 수지, 예컨대 Arkon[®] P70, P90, P115, P125 (Arakawa Chemical 에서 입수가능), 수소화 방향족 탄화수소 수지, 예컨대 Regalrez[®] 1018, 1085 및 수지의 Regalite[®] R 시리즈 (Hercules Specialty Chemicals) 이 포함된다. 기타 유용한 수지에는 수소화 폴리테르펜, 예컨대 Clearon[®] P-105, P-115 및 P-125 (Yasuhara Yushi Kogyo Company of Japan) 이 포함된다. 이러한 점착부여제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0063] Eastman 의 Eastotac 시리즈가 또한 본 발명에서 유용하다. 그 예에는 점착부여제인 Eastotac 100, 115 및 130 시리즈가 포함된다.
- [0064] C₉ 방향족/지방족 올레핀-유래되고, Sartomer 및 Cray Valley 에서 상표명 Norsolene 로 입수가능하고, TK 방향족 탄화수소 수지의 Rutgers 시리즈에서 입수가능한 방향족 탄화수소 수지가 유용하다. Norsolene M1090 은 환구식 연화점이 95-105°C 인 저분자량 열가소성 탄화수소 중합체이고, Cray Valley 에서 시판중이다.
- [0065] 알파 메틸 스티렌, 예컨대 Kristalex 3085 및 3100 (Eastman Chemicals), Sylvares SA 100 (Arizona chemicals) 이 또한 본 발명에서 점착부여제로서 유용하다. 상기 알파 메틸 스티렌으로 제형화한 점착제는 250°F (121°C) 에서 약 1500 cP 미만의 생성 점도를 가진다. 2 종 이상의 기재된 점착부여 수지의 혼합물이 일부 제형물에 요구될 수 있다.
- [0066] 소량의 알킬 페놀계 점착부여제는 상기 자세히 기술된 추가의 점착부여제와 블렌딩되어 이들 점착제의 고온 성능을 개선시킬 수 있다. 점착제의 총 중량의 20 wt% 미만으로 첨가된 알킬 페놀은 혼화성이고 적합한 조합으로 고온 점착 성능을 증가시킨다. 알킬 페놀은 Arakawa Chemical 사에서 Tamanol 상표명으로 시판중이고, Schenectady International 에서 몇 종의 제품 계열로 시판중이다.
- [0067] 본 발명의 점착제는 또한 통상의 안정화제 또는 항산화제를 포함할 수도 있다. 이들 화합물이 첨가되어, 열, 빛 또는 점착부여 수지와 같은 원료로부터 잔류하는 촉매에 의해 유도된 산소와의 반응에 의해 야기되는 분해로부터 점착제를 보호한다. 이들 화합물은 소량으로 고온 용융물에 첨가되고 기타 물리적인 특성에 영향을 미치지 않는다.
- [0068] 항산화제 또는 안정화제가 또한 본원에서 기재된 점착제 조성물 내에 점착제의 총 중량을 기준으로 약 3 중량% 이하의 양으로, 더욱 전형적으로는 약 0.5% 의 양으로 포함된다. 본원에 포함된 적용가능한 안정화제 또는 항산화제 중에 고분자량 장애 (hindered) 페놀 및 다작용성 페놀, 예컨대 황 및 인-함유 페놀이 있다. 장애 페놀은 당업자에게 익히 공지되어 있으며, 그의 페놀계 히드록실기에 근접해 입체적으로 벌크한 라디칼을 포함하는 페놀계 화합물로서 특징지어질 수 있다. 특히, 3 차 부틸기가 일반적으로 페놀계 히드록실기에 대해 오르토 위치 중 하나 이상에서 벤젠 고리 상으로 치환된다. 히드록실기 부근에서 이들 입체적으로 벌크한 치환된 라디칼의 존재는 이의 신축 빈도 및 그에 따라 이의 반응성을 지체하는 역할을 한다; 이러한 장애는 그에 따라 페놀계 화합물에 이의 안정화 특성을 제공한다. 대표적인 장애 페놀에는 하기가 포함된다: 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-벤젠; 펜타에리트리톨 테트라키스-3(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트; n-옥타데실-3(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트; 4,4'-메틸렌비스 (2,6-tert-부틸-페놀); 4,4'-티오비스 (6-tert-부틸-o-크레졸); 2,6-디-tert부틸페놀; 6-(4-히드록시페녹시)-2,4-비스(n-옥틸-티오)-1,3,5 트리아진; 디-n-옥틸티오)에틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-벤조에이트; 및 소르비톨 헥사[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)-프로피오네이트].
- [0069] 상기 항산화제는 Ciba-Geigy, Hawthorne, NY 에서 시판중이고, 여기에는 장애 페놀인 Irganox[®]565, 1010 및

1076 이 포함된다. 이들은 라디칼 스카벤저로서 작용하는 1 차 항산화제이고, Ciba-Geigy 에서 입수가능한 Irgafos®168 와 같은 포스파이트 항산화제 등의 기타 항산화제와 조합되어 또는 단독으로 사용될 수 있다.

기타 항산화제에는 ETHANOX 330, 장애 페놀 (Albermarle); SANTOVAR, 2,5 디tert-아밀 히드로퀴논 (Monsanto); 및 Navagard P 트리스 (p-노닐페닐)포스파이트 (Uniroyal) 가 포함된다.

[0070] 본 발명의 접착제는 또한 오일을 포함한 가소제를 바람직하게 포함할 수도 있다. 적합한 가소제에는, 폴리부텐, 프탈레이트 벤조에이트, 아디프산 에스테르 등이 포함된다. 특히 바람직한 가소제에는 프탈레이트, 예컨대 디-이소-운데실 프탈레이트 (DIUP), 디-이소-노닐프탈레이트 (DINP), 디옥틸프탈레이트 (DOP), 미네랄 오일, 지방족 오일, 올레핀 올리고머 및 저분자량 중합체, 식물성 오일, 동물성 오일 및 유도체가 포함된다. 바람직한 가소제에는 파라핀 오일, 나프텐 오일, 방향족 오일, 장쇄 부분 에테르 에스테르, 알킬 모노에스테르, 에폭시드화 오일, 디알킬 디에스테르, 방향족 디에스테르, 알킬 에테르 모노에스테르 및 그 혼합물이 포함된다.

[0071] 기타 구현예에서, 오일은 접착제의 총 중량을 기준으로 통상적으로 약 1 내지 약 30 wt%, 더욱 바람직하게 접착제의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 wt% 이다. 그러나, 일부 구현예에서 오일은 바람직하지 않을 수 있어 접착제의 총 중량 기준으로 5 wt% 미만, 바람직하게 3 wt% 미만, 더욱 바람직하게 1 wt% 미만, 더욱 바람직하게 0.5 wt% 미만 존재하거나 또는 보다 본질적으로는 오일이 존재하지 않는다.

[0072] 접착제의 고려되는 최종 용도에 따라, 핫 멜트 접착제에 통상 첨가된 기타 첨가제, 예컨대 색소, 염료, 형광 시약 및 충전제가 소량, 즉 약 10 중량% 이하로 본 발명의 제형물에 혼입될 수 있다. 상기와 같은 첨가제는 당업자에게 공지되어 있다.

[0073] 본 발명의 접착제 조성물은 성분들을 용융 상태로 약 250°F 초과, 전형적으로는 약 300°F 에서 균질의 블렌드가 수득될 때까지 블렌딩함으로써 제조된다. 각종 블렌딩 방법은 당업계에 공지되어 있고, 균질의 블렌드를 생산하는 임의의 방법이면 만족된다.

[0074] 접착제는 통상적 및 저온 적용을 위해 바람직하게 제형화될 수 있고, 즉 약 350°F 에서 및 약 200°F 까지의 온도에서 적용될 수 있다. 이는 광범위한 온도 조건에 노출될 때조차도 우수한 접착 결합을 제공한다. 접착제는 우수한 내열성을 가진다.

[0075] 본 발명의 핫 멜트 접착제는 예를 들어 포장, 전환, 제본, 백 마감처리 (bag ending) 및 부직포 물품에서 유용한 것으로 밝혀져 있다. 접착제는 케이스, 괄 및 상자 형성시 및 가열 밀봉 적용을 비롯한, 예를 들어 곡식, 크래커 및 맥주 제품의 포장에서의 밀봉 접착제로서 특정한 용도가 밝혀졌다. 본 발명에 용기, 예컨대 괄, 케이스, 박스, 백, 상자 등이 포함된다.

[0076] 결합될 기판에는 원래 그대로의 및 재활용된 크래프트, 고 및 저 밀도 크래프트, 칩보드 및 각종 유형의 처리 및 코팅된 크래프트 및 칩보드가 포함된다. 복합 물질이 또한 포장 적용에도 사용된다. 이들 복합 물질은 폴리에틸렌, Mylar, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 에틸렌 비닐 아세테이트 및 각종 기타 유형의 필름 등의 필름 물질에 추가 라미네이팅되는 알루미늄 호일에 라미네이팅된 칩보드가 포함될 수 있다. 추가적으로, 이들 필름 물질은 또한 칩보드 또는 크래프트에 직접 결합될 수도 있다. 상술된 기판은 결코 완전한 목록을 나타내는 것은 아니며, 각종 기판으로서 특히 복합 물질이 포장 산업에 유용하다.

[0077] 본 발명의 다수 수정 및 변화는 취지 및 영역에서 벗어나지 않게 행해질 수 있으며, 이는 당업자에게는 자명할 것이다. 본원에 기재된 구체적인 구현예는 단지 예시로서 제공된 것이며, 본 발명은 오로지 첨부된 청구항과 이러한 청구항의 권리가 부여된 전 영역의 등가물에 의해 제한된다.

[0078] 실시예

[0079] 실시예 1. 파라핀 왁스

[0080] 3 가지의 비교 접착제 샘플 (비교예 1, 비교예 1a 및 비교예 2) 및 4 가지의 접착제 샘플 (샘플 A-D) 을 표 1 에 열거한다. 각 샘플을 주형체 퍼센트 (% TA) 와 함께 열거한다. 왁스, 점착부여제 및 항산화제가 균질 혼합물로 용해될 때까지 이들을 250°F 에서 가열하였다. 이어서, 주형체를 400°F 에서 첨가하고 용해될 때까지 혼합했다. 이어서, 중합체를 250°F 에서 첨가하고 용해될 때까지 혼합했다.

[0081] 열 스트레스는 응력 결합이 실패된 온도로서 정의된다. 특정한 차원의 골판지 두 장 사이에 접착제 (2 x ½" 압축) 의 복합 구축물을 성형함으로써 열 스트레스를 측정했다. 테스트를 3벌로 수행했다. 이어서, 상기 복합물을 성형하는 접착 비드 (bead) 를 24 시간 동안 130°F 내지 150°F 에서 약 100 g 의 캔틸레버 스트

레스 하에 배치한다. 테스트 결과를 통과 (양자 결합이 일어남 (P)), 실패 (양자 결합이 실패함 (F)) 로 기록했다.

표 1 - 접착 제형물

(% TA)	비교예 1 (0)	샘플 A (0.25)	샘플 B (0.49)	비교예 1a (0.65)	비교예 2 (0)	샘플 C (0.25)	샘플 D (0.49)
Parvan 1471 ^a	30	30	30	30	--	--	--
Parvan 1580 ^b	--	--	--	--	30	30	30
Sylvalite RE 110L ^c	5	5	5	5	5	5	5
Kristalex 3100 ^d	10	10	10	10	10	10	10
Novares TK110H ^e	10	10	10	10	10	10	10
Norsolene A110 ^f	10	10	10	10	10	10	10
Millithix 925S ^g	0	0.25	0.50	0.65		0.25	0.50
UL 8705 ^h	35	35	35	35	35	35	35
총 중량	100	100.25	100.50	100.65	100	100.25	100.50
130°F에서의 열 스트레스 테스트	2F	2F	3P	2F	2F	2F	3P
135°F에서의 열 스트레스 테스트			3P	2F			

^a Exxon Mobil 의 파라핀 왁스

^b Exxon Mobil 의 파라핀 왁스

^c Arizona Chemical 의 로진 에스테르

^d Eastman Chemical 의 알파 메틸 스티렌 접착부여제

^e Rutgers 의 탄화수소 접착부여제

^f Cray Valley 의 탄화수소 접착부여제

^g Milliken 의 1,3,;2,4 디벤질리덴 소르비톨

^h Exxon Mobil 의 EVA 중합체

[0082]

[0083]

표 1 은 주형제가 유효량으로 사용될 때 접착제의 열 스트레스 성능이 개선될 수 있음을 보여준다. 0.49 wt% 의 주형제 농도에서, 접착제는 130°F 에서의 열 스트레스 테스트를 통과하였다 (샘플 D 에 대한 135°F 에서도 마찬가지임). 그러나, 농도를 0.65 wt% (비교예 1a) 로 증가시켰을 때, 개선된 내열성은 실현되지 않았다.

[0084]

상기 접착제 샘플을 Q100 변조 DSC (TA 장치) 에서 평가했다. 샘플을 우선 10°C/분의 속도로 25°C 에서 250°C 까지 가열하고, 등온선에서 삼 (3) 분 동안 유지한 다음 40° /분의 속도로 -40°C 로 냉각했다. 초기의 용융 피크를 산출하여 ΔH 값을 수득했다. 표 2 에 나타난 바와 같이, 접착제 내 주형제의 양을 늘리면 용융 프로세스에서의 열 엔탈피가 증가되었다. 그러나, 단순히 주형제를 접착제의 총 중량을 기준으로 0.5 wt% 초과로 증가시키면, 용융 엔탈피가 추가로 증가하지 못한다.

표 2 - DSC 평가

	피크 (°C)	개시 (°C)	ΔH (J/g)
비교예 1 (도 1)	68.7	63.4	81.9
샘플 A	68.5	63.9	85.8
샘플 B (도 2)	69.1	67.7	89.2
비교예 1a (도 3)	68.4	64.3	86.2

[0085]

[0086]

도 1, 2 및 3 은 비교예 1, 샘플 B 및 비교예 1a 각각의 20x 배율의 단면도 현미경 사진이다. 주형제를 첨

가하는 경우, 주형제가 없는 것 (도 1) 보다 약 20 마이크론 초과 크기를 갖는 더 큰 결정 집단 (도 2) 이 존재한다. 그러나, 0.5 wt% 초과 주형제를 함유하는 접착 제형물은 더 작은 결정질 도메인을 야기하였다 (도 3).

[0087] 그리하여, DSC 평가 및 현미경 분석 양자 모두에 있어서, 유효량의 주형제로 제조된 접착제가 유효량 범위를 벗어난 주형제로 제조된 접착제보다 고함량의 결정 및 더 큰 결정 크기를 도모한다는 점을 나타냈다.

[0088] 실시예 2. 폴리에틸렌 왁스

[0089] 비교예 샘플 3 (비교예 3) 및 샘플 E 및 F 를 표 1 에서의 접착제와 동일한 방식으로 제조했다. 접착제의 성분을 표 3 에 열거한다.

표 3 - 접착 제형물

(% TA)	비교예 3 (0)	샘플 E (0.15)	샘플 F (0.25)
Marcus IA300 ⁱ	24.0	24.0	24.0
Sylvalite RE100L ^c	57.6	57.6	57.6
Irganox 1010FF ^j	0.3	0.3	0.3
Irgafos 168 ^j	0.3	0.3	0.3
Li-12OH 스테아레이트 ^k	0	0.18	0.3
UL7740 ^l	11.4	11.4	11.4
UL7710 ^l	26.4	26.4	26.4
총 중량	120.00	120.18	120.30
125°F 에서의 열 스트레스 테스트	3P	3P	2P1F
130°F 에서의 열 스트레스 테스트	1P2F	2P1F	1P2F

ⁱ Marcus Oil and Chemical 의 폴리에틸렌 왁스

^c Arizona Chemical 의 로진 에스테르

^j Ciba 의 항-산화제

^k H.L.Blachford LTD 의 주형제

^l ExxonMobil 의 EVA 중합체

[0090] 실시예 2 에서, 0.15% Li-12OH 스테아레이트 (샘플 E) 의 사용으로 어떠한 주형제도 없는 접착제 (비교예 3) 보다 접착제의 열 스트레스 성능이 개선되었다. 더욱이, Li-12OH 스테아레이트 주형제를 0.25wt% 로 갖는 접착제 (샘플 F) 는 감소된 열 스트레스 결과를 보였다. 그리하여, 열 스트레스 개선은 유효량의 주형제가 사용되어 원하는 형태학적 및 물리적 특성 변화를 유도하는 경우에만 수득된다. 유효량의 주형제는 주형제 및 접착 제형물 (예, 중합체 및 왁스) 에 좌우되나, 통상적으로 접착제의 총 중량에 대해 약 0.01 wt% 내지 0.5 wt% 미만의 범위이다.

[0092] 실시예 3. 프로세스 평가

[0093] 주형제를 갖는 접착제를 제조하는 방법을 평가했다:

[0094] 프로세스 A: (1) 점착부여제, 항산화제, 및 왁스 또는 중합체 둘 중 하나 (더 높은 개시 결정화 온도 성분을 갖는 것) 를 350°F 에서 용융하고; (2) 주형제를 400°F 에서 첨가하고; 및 (3) 잔여 중합체 또는 왁스 (균질시까지 더 낮은 개시 결정화 온도를 갖는 것) 를 350°F 에서 첨가한다.

[0095] 프로세스 B: (1) 점착부여제, 항산화제, 및 왁스 또는 중합체 둘 중 하나 (더 낮은 개시 결정화 온도를 갖는 것) 를 350°F 에서 용융하고; (2) 주형제를 400°F 에서 첨가하고; 및 (3) 잔여 중합체 또는 왁스 (균질시까지 더 높은 개시 결정화 온도를 갖는 것) 를 350°F 에서 첨가한다.

[0096] 프로세스 C: 왁스, 점착부여제, 항산화제 및 중합체를 350°F 에서 용융하고; 및 (2) 주형제를 400°F 에서 첨가한다.

[0097] 프로세스 D: 항산화제를 세 성분들 중 하나: 왁스, 중합체 또는 점착부여제 (이때, 주형제는 다른 두 성분보다

상기 한 성분 내에서 가장 큰 용해도를 가짐) 와 함께 300°F 에서 용융하고, (2) 잔여 두 성분들 중 하나 (더 낮은 결정화 온도를 갖는 것) 를 300°F 에서 첨가하고, (3) 마지막의 잔여 성분을 300°F 에서 첨가한다.

[0098] 표 4 는 샘플 제조에 사용된 접착제 성분과 프로세스를 열거한다.

표 4 - 접착제형물 및 프로세스 평가

	비교예 4	샘플 G	샘플 H	샘플 I	샘플 J
프로세스	A	A	B	C	D
Marcus IA300 ¹	24	24	24	24	24
UL7740 ¹	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
UL7710 ¹	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
Sylvalite RE100L ^c	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6
Irganox 1010FF ^j	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Irgafos 168 ^l	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Millithix 925S ^g	0	0.3	0.3	0.3	0.3
총 중량	120	120.30	120.30	120.30	120.30
125°F 에서의 열 스트레스 테스트	2P1F	2P1F	3P	1P2F	3P
130°F 에서의 열 스트레스 테스트	1P2F		2P1F		2P1F

¹Marcus Oil and Chemical 의 폴리에틸렌 왁스

^lExxonMobil 의 EVA 중합체

^cArizona Chemical 의 로진 에스테르

^jCiba 의 항산화제

^gMilliken 의 1,3-,2,4 디벤질리덴 소르비톨

[0099]

[0100] 표 4 의 열 스트레스 테스트 결과는, 프로세스 B 및 D 가 125°F 및 130°F 에서 대조군 제형물보다 열 스트레스를 개선시켰음을 나타냈다.

[0101] 접착제의 열 스트레스 성능과 결정 크기와의 연관성을 보여주기 위해, 표 4 의 샘플을 표 2 의 샘플에서와 동일한 방식으로 ΔH 값에 대해 DSC 에서 테스트하였다.

표 5 - 프로세스 평가에 대한 DSC 평가

	피크 (°C)	개시 (°C)	ΔH (J/g)
비교예 4	111.5	89.9	44.7
프로세스 A (샘플 G)	111.6	91.5	49.3
프로세스 B (샘플 H)	115.8	91.7	54.1
프로세스 C (샘플 I)	111.2	91.0	47.3
프로세스 D (샘플 J)	113.5	91.0	51.1

[0102]

[0103] 프로세스 B 및 D 의 사용으로, 증가된 발열율에 의해 나타내어지는 바와 같이, 더 큰 결정 크기 및 보다 높은 결정질 수준이 야기되었다. 이는 또한 표 4 에 보여진 더 우수한 열 스트레스 성능과 관련 있다.

[0104] 실시예 4 300°F 에서의 접착제 제조

[0105] 샘플 K 는 프로세스 B 에 기술된 바와 유사한 방식으로 그러나 300°F 에서 제조했다.

표 6-300°F 에서 제조된 프로세스 B 를 이용한 접착 제형물

(% TA)	비교예 5 (0)	샘플 K (0.25)
Marcus IA300 ¹	24	24
UL7740 ¹	11.4	11.4
UL7710 ¹	26.4	26.4
Sylvalite RE100L ^c	57.6	57.6
Irganox 1010FF ^j	0.3	0.3
Irgafos 168 ^j	0.3	0.3
Geniset D-LM ^m	0	0.3
총 중량	120.00	120.30
125°F 에서의 열 스트레스 테스트	3P	3P
130°F 에서의 열 스트레스 테스트	1P2F	3P

¹ Marcus Oil and Chemical 의 폴리에틸렌 왁스

¹ ExxonMobil 의 EVA 중합체

^c Arizona Chemical 의 로진 에스테르

^j Ciba 의 항산화제

^m RIKA chemical 의 디벤질리덴 소르비톨

[0106]

[0107] 프로세스 B 에서 주형제로서 디벤질리덴 소르비톨의 첨가는 열 스트레스 성능을 5°F 개선시켰다.

[0108]

실시예 5. Ar-L1-S-L2-R 주형제

[0109] 비교예 샘플 6 (비교예 6) 및 샘플 L-O 을 프로세스 A 에 의해 350°F 에서 제조했다.

표 7-

Ar-L1-S-L2-R 및 폴리에틸렌 왁스를 갖는 폴리올레핀 기재 첨가제

(% TA)	비교예 6 (0)	샘플 L (0.25)	샘플 M (0.5)	샘플 N (0.25)	샘플 O (0.5)
Viscowax III V ⁿ	24	24	24	24	24
AFFINITY GA 1900 ^o	24	24	24	24	24
AFFINITY GA 1950 ^p	24	24	24	24	24
EASTOTAC H-130L ^q	29.04	29.04	29.04	29.04	29.04
EASTOTAC H-100W ^r	18	18	18	18	18
ETHANOX310 ^s	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
Irgafos 168 ^t	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
G2 ^u	0	0.3	0.6		
G3 ^v				0.3	0.6
130°F 에서의 열 스트레스	2P1F	3P	3P	3P	3P
135°F 에서의 열 스트레스	1P2F	3P	3P	3P	3P
140°F 에서의 열 스트레스	-	3F	1P2F	1P2F	3P
145°F 에서의 열 스트레스	-	-	-	-	1P2F

ⁿ Innospec 의 폴리에틸렌 왁스

^o Dow chemical 의 폴리올레핀 중합체

^p Dow chemical 의 폴리올레핀 중합체

^q Eastman chemical company 의 점착부여제

^r Albemarle Company 의 점착부여제

^s Albermarle 의 장애 페놀

^t Ciba-Geigy 의 포스파이트 항산화제

^u Carbosynth Limited 의 메틸-4,6-O-벤질리텐-a-d-갈락토피라노시드

^v Carbosynth Limited 의 메틸-4,6-O-벤질리텐-b-d-갈락토피라노시드

[0110]

[0111] 실시예 6. 아미드 주형제

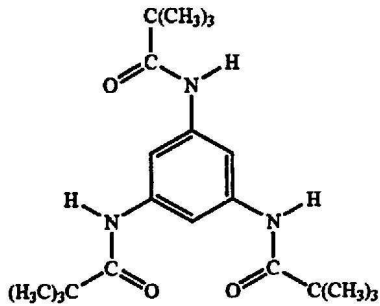
[0112] 샘플 P-T 를 350°F 에서 프로세스 A 에 의해 제조했다.

표 8 - 아미드 및 폴리에틸렌 왁스를 갖는 폴리올레핀 기재 접착제

(% TA)	비교예 6 (0)	샘플 P (0.5)	샘플 Q (0.5)	샘플 R (0.5)	샘플 S (0.25)	샘플 T (0.5)
Viscowax III V	24	24	24	24	24	24
AFFINITY GA 1900	24	24	24	24	24	24
AFFINITY GA 1950	24	24	24	24	24	24
EASTOTAC H-130L	29.04	29.04	29.04	29.04	29.04	29.04
EASTOTAC H-100W	18	18	18	18	18	18
ETHANOX310	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
Irgafos 168	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Irgaclear XT 386 ^w	0	0.6				
G28 ^x			0.6			
G27 ^y				0.6		
G17 ^z					0.3	0.6
NJSTAR NU-100 ^{aa}						
130°F 에서의 열 스트레스	2P1F	3P	3P	3P	3P	3P
135°F 에서의 열 스트레스	1P2F	2P1F	2P1F	2P1F	3P	2P1F
140°F 에서의 열 스트레스	-	3F	3F	3F	1P2F	1P2F

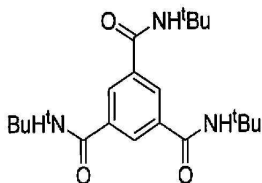
[0113]

[0114] ^w Irgaclear XT-386 는 BASF 의 것이다 (구조는 하기에 나타냄)



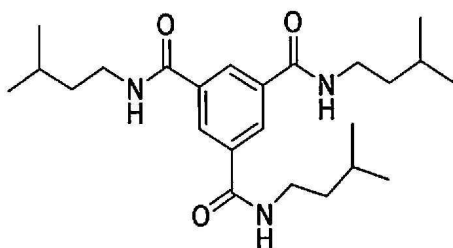
[0115]

[0116] ^x 사내에서 제조된 N, N', N'' 트리터부틸벤젠-1,3,5 트리카르복사미드 (구조는 하기에 나타냄)



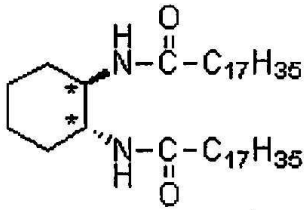
[0117]

[0118] ^y 사내에서 제조된 N, N', N'' 트리(3-메틸-부틸)벤젠-1,3,5 트리카르복사미드 (구조는 하기에 나타냄)



[0119]

[0120] ^z 사내에서 제조된 N-[2-(스테아리오닐아미노)시클로헥실]스테아르성 비스아미드 (구조는 하기에 나타냄)



[0121]

[0122] ^{aa} NJSTART NU-100, Rika International Limited

[0123] 실시예 7. 우레이도-피리미돈 주형제

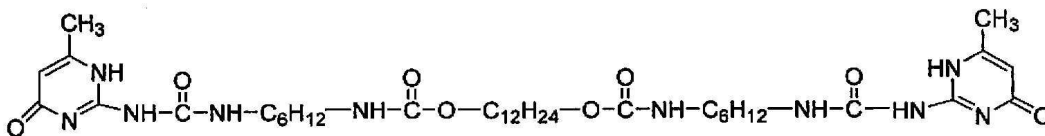
[0124] 샘플 U 를 프로세스 A 에 의해 350°F 에서 제조했다.

표 9 - 우레이도-피리미돈 및 폴리에틸렌 왁스를 갖는 폴리올레핀 기재 접착제

(% TA)	비교예 6 (0)	샘플 U (0.5)
Viscowax III V	24	24
AFFINITY GA 1900	24	24
AFFINITY GA 1950	24	24
EASTOTAC H-130L	29.04	29.04
EASTOTAC H-100W	18	18
ETHANOX310	0.72	0.72
Irgafos 168	0.24	0.24
SPM1A-C12 ^{bb}	0	0.6
열 스트레스 24hr		
130°F	2P1F	3P
135°F	1P2F	3P
140°F	-	1P2F
DSC 평가		
ΔH (J/g)	39.4	44.1
피크(°C)	91.7	91.9

[0125]

[0126] ^{bb} Suprapolix 의 우레이도피리미돈. 폴리올레핀에서의 이의 낮은 용해도로 인해, SPM1A-C12 를 SPM1A의 C₁₂ 유도체로서, 과량의 SPM1A 가 HOC₁₂H₂₄OH 와 반응되는 경우에 사내에서 제조했다.

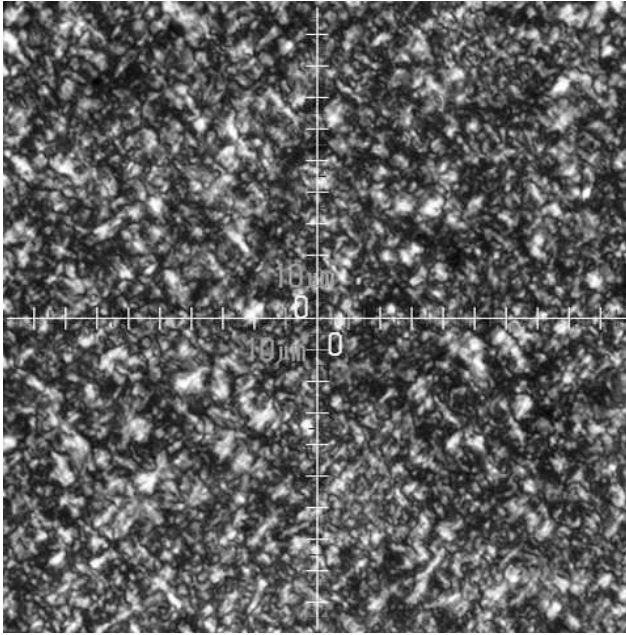


[0127]

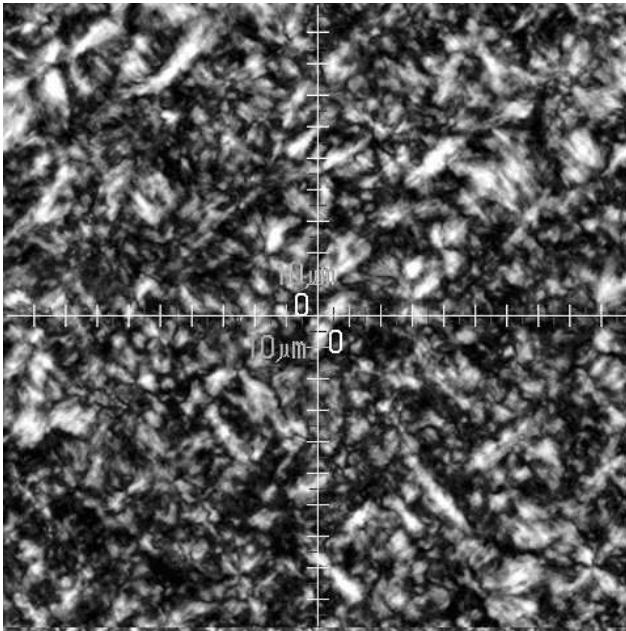
[0128] 폴리에틸렌 왁스 및 폴리올레핀을 포함하는 접착제에서, 주형제로서 Ar-L1-S-L2-R, 아미드 및 우레이도-피리미돈의 첨가는, 어떠한 주형제도 없는 접착제보다 5°F 이상 접착제의 열 스트레스 성능을 개선시켰다. 접착제의 해당 ΔH 값은 또한 비교예 샘플 6 보다 5% 이상 증가되었다. 샘플 L-U 의 평균 결정질 크기는 비교예 샘플 6 보다 10% 이상 증가되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

