



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월07일
(11) 등록번호 10-0774783
(24) 등록일자 2007년11월01일

(51) Int. Cl.

C09J 153/02(2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7017752

(22) 출원일자 2002년12월26일

심사청구일자 2006년06월23일

번역문제출일자 2002년12월26일

(65) 공개번호 10-2004-0030177

공개일자 2004년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/020609

국제출원일자 2001년06월26일

(87) 국제공개번호 WO 2002/00805

국제공개일자 2002년01월03일

(30) 우선권주장

60/214,308 2000년06월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP10152663A1(1998.6.9)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 25 항

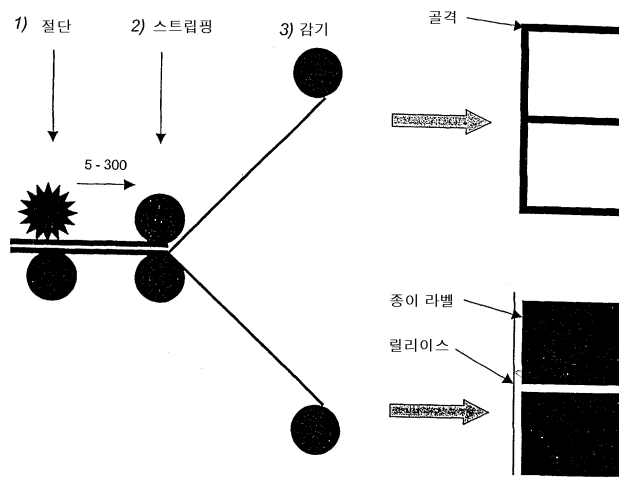
심사관 : 박길채

(54) 다이-절단 성능이 개선된 접착제

(57) 요약

다이 절단 조건하에 감소된 탄성 행태를 나타내는, 스티렌계 이원블록 공중합체와 스티렌계 삼원블록 공중합체의 선택된 혼합물을 사용함으로써, 개선된 라벨 접착제가 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

기베르트 프랑소아-엑스

프랑스 에프-64990 생 피에르 디루브 슈망 하리-슈리 메종이 르키 1292

마랭 제라르

프랑스 에프-64650 아썬 루 드 포 20

미어즈 마이클 올리버

미국 로스앤젤레스주 70808 베이튼 루즈 알버트 하트 드라이 브 634 (81) 지정국

렐메 로저 알

벨기에 베-1674 벨린젠 뉴베 반 7

류타스 케네쓰

벨기에 베-3080 테르부젠 스테레베크란 79

(56) 선행기술조사문헌

US5891957A(1999.4.6)

US5290842A(1994.3.1)

KR155409B1(1998.11.16)

WO9511130A1(1995.4.27)

US6025071A(2000.2.15)

EP0838510A(1998.4.29)

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

접착화된 스티렌계 블록 공중합체를 포함하고 점착제(tackifier), 가소화 오일 또는 이들의 혼합물 50 내지 80 중량%를 함유하는, 단일 유리 전이 온도를 갖는 점착제로서,

상기 스티렌계 블록 공중합체가 11 내지 23중량%의 총 스티렌 함량을 갖는 이원블록 및 삼원블록 스티렌/이소프렌 또는 스티렌/부타디엔 블록 공중합체의 혼합물이고,

이원블록 물질이 스티렌/이소프렌 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체가 60,000g/몰보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 공중합체를 58 내지 77중량% 함유하고,

이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체가 50,000g/몰보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 공중합체를 40 내지 80중량% 함유하는 점착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

점착화된 스티렌계 블록 공중합체를 포함하고 점착제, 가소화 오일 또는 이들의 혼합물 50 내지 80 중량%를 함유하는, 단일 유리 전이 온도를 갖는 접착제로서,

상기 스티렌계 블록 공중합체가 11 내지 23중량%의 총 스티렌 함량을 갖는 이원블록 및 삼원블록 스티렌/이소프렌 및 스티렌/부타디엔 블록 공중합체의 혼합물이고,

이원블록 물질이 스티렌/이소프렌 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체가 60,000g/몰보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 공중합체를 58 내지 77중량% 함유하고,

이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체가 50,000g/몰보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 공중합체를 40 내지 80중량% 함유하는 점착제.

청구항 25

점착화된 스티렌계 블록 공중합체를 포함하고 1종 이상의 점착제 50 내지 80 중량%를 함유하는, 단일 유리 전이 온도를 갖는 접착제로서,

상기 스티렌계 블록 공중합체가 11 내지 23중량%의 총 스티렌 함량을 갖는 이원블록 및 삼원블록 스티렌/부타디엔 블록 공중합체의 혼합물이고,

상기 스티렌계 블록 공중합체가 50,000g/몰보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 공중합체를 40 내지 80중량% 함유하

는 접착제.

청구항 26

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
총 스티렌 함량이 15 내지 20중량%인 접착제.

청구항 27

제 1 항 또는 제 24 항에 있어서,
이원블록 물질이 스티렌/이소프렌 이원블록 공중합체이고 전체 블록 공중합체의 58 내지 77중량%를 구성하는 접착제.

청구항 28

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 이원블록 공중합체이고 전체 블록 공중합체의 40 내지 80중량%를 구성하는 접착제.

청구항 29

제 1 항 또는 제 24 항에 있어서,
삼원블록 물질이 분자량 45,000 내지 300,000의 스티렌/이소프렌 삼원블록 공중합체인 접착제.

청구항 30

제 1 항 또는 제 24 항에 있어서,
이원블록 물질이 분자량 60,000 내지 150,000의 스티렌/이소프렌 이원블록 공중합체인 접착제.

청구항 31

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 이원블록 공중합체이고 전체 블록 공중합체의 40중량% 초과를 구성하는 접착제.

청구항 32

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 이원블록 공중합체이고 50,000 내지 150,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 33

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 탄화수소 수지인 접착제.

청구항 34

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 지방족 C₆ 수지인 접착제.

청구항 35

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 방향족 수지인 접착제.

청구항 36

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 방향족 $G-C_9$ 수지 또는 지방족 $G-C_9$ 수지인 접착제.

청구항 37

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
수지가 수소화된 접착제.

청구항 38

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
20℃에서 측정될 때 낮은 프리퀀시에서 6,000Pa 미만의 저장 모듈러스 정점(G')을 갖는 접착제.

청구항 39

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
 G' 이 20℃에서 측정될 때 0.03rad/s보다 높은 프리퀀시에서 10,000Pa의 값을 가로지르는 접착제.

청구항 40

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
20℃에서 측정될 때 저장 모듈러스가 10,000Pa의 값을 가로지르는 프리퀀시에서 0.4 내지 1의 손실 계수 $\tan \delta$ 를 갖는 접착제.

청구항 41

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
20℃에서 측정될 때 저장 모듈러스 정점이 10 rad/s 미만의 프리퀀시에서 발생하는 접착제.

청구항 42

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 로진 에스테르, 폴리테르펜 또는 이들의 혼합물을 포함하는 접착제.

청구항 43

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,
접착제가 폴리부타디엔 상과 양립가능한 접착제.

청구항 44

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 접착제인 고온 용융 감압성 접착제.

청구항 45

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 접착제를 포함하는, 다이 절단 작업을 포함하는 라벨 제조에 사용하기 위한 접착제.

청구항 46

제 1 항, 제 24 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 접착제를 고온 용융 접착제로서 릴리스 라이너에 도포한 후, 피복된 릴리스 라이너를 표면재에 적층시키고 이 적층체를 라벨 원료(label stock)로 전환시킴을 포함하는 라벨 제조방법.

청구항 47

제 24 항에 있어서,

실온에서 액체 또는 고체인 점착 첨가제를 각각 1종 이상 포함하는 혼합물을 50 내지 80중량% 함유하는 점착제로서,

상기 삼원블록이 100,000 내지 180,000g/몰의 분자량을 갖는 스티렌/이소프렌/스티렌 삼원블록이고,

상기 이원블록이 65,000 내지 110,000g/몰의 분자량을 갖는 스티렌/부타디엔 이원블록인 점착제.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 라벨 및 테이프 제조에 특히 유용한 엘라스토머 또는 고무계 감압성 점착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 라벨 제조시에는, 표면재(face stock), 감압성 점착제 층 및 실리콘-피복된 종이 같은 릴리스 라이너(release liner)의 적층체를, 이를 상업적으로 유용한 라벨 및 라벨 원료(label stock)로 전환시키는 장치에 통과시킨다. 전환 작업 공정은 인쇄, 다이-절단 및 라벨을 릴리스 라이너 위에 얹는 매트릭스 스트립핑, 가장자리 구멍 뚫기, 천공, 팬 접기(fan folding), 재단 등을 포함한다. 절단 작업이 표면재와 점착제 층을 자르지만 릴리스 라이너를 움푹 들어가게 하지 않는 것이 중요하다. 배면 시이트상에 일련의 라벨을 생성시키는 것은, 라벨 둘레를 절단하고 라벨 자체는 배면 시이트에 부착된 채로 두면서 두 라벨 사이의 물질(매트릭스)을 제거함을 포함한다(이는 매트릭스-스트립핑으로 공지되어 있다). 다이-절단기가 작업 속도에서 매끈하게 자르도록 하는 것이 중요하다. 이러한 용도를 위한 점착제는 적합한 점탄성 및 점착성을 가져서 릴리스 라이너 또는 표면재의 배면에 점착될 수 있고 스트립핑 후에 요구되는 점착성으로 라벨상에 유지되도록 배합된다. 그러나, 이러한 특성은 점착제 필름이 절단되거나 잘리기 힘들게 한다. 이로 인해 다이 절단이 어렵게 되고 불균일하게 되며, 점착제가 절단 블레이드상에 줄 모양으로 길게 늘어지거나 절단 블레이드상에 묻게 된다.
- <3> 다이 절단은 릴리스 라이너 표면까지 적층체를 절단함을 포함한다. 다른 절차는 라벨 적층체를 완전히 관통하여 절단함을 포함하고, 특히 편평한 시이트상에서 구멍 뚫기, 천공 및 재단함을 포함한다.
- <4> 적층체를 라벨 같은 완성된 제품으로 전환시키는데 드는 비용은 다양한 가공 작업 속도에 따라 달라진다. 라인 속도는 인쇄 단계가 포함되는지의 여부에 따라 달라진다. 예컨대 컴퓨터 라벨과 같이 인쇄 단계가 없는 경우, 속도는 300m/분에 달할 수 있다. 그렇지 않은 경우, 50 내지 100m/분의 속도가 전형적이다. 모든 적층체 층이 전환 비용에 영향을 주지만, 점착제 층은 전환 용이성을 제한할 수 있다. 점착제 층의 점탄성이 이러한 제한을 야기시킨다. 즉, 점착제 층의 높은 탄성은 다이-절단시 절단선으로부터 점착제가 유출되는 것을 방지하는 동시에 절단시 점착제가 절단 블레이드로 옮겨지는 것을 촉진시킨다. 높은 점착제 탄성은 또한 점착제 점질을 야기시키고, 이는 매트릭스 스트립핑을 방해한다. 높은 탄성은 또한 점착제 층을 자른 다음 이들의 재연결을 촉진시킨다.
- <5> 양호한 전환능을 달성하는 것이 반드시 탁월한 점착제 성능을 획득하는 것과 일치되지는 않는다. 점착제는 요구에 맞도록 배합되어야 한다. 점착제에 대한 중요한 요구조건은 다양한 기재(예: 중합체, 종이, 유리 및 강)상에서 다양한 온도에서의 박리 점착력, 점착성, 전단성 및 점도를 포함한다. 우수한 다목적 점착제는 단순히 깨끗하게 잘리기 힘들기 때문에 불량한 전환능을 나타낼 수 있다. 점착제는 다이 또는 블레이드에 들러붙을 수 있다. 또한, 특정 속도 범위에서는, 특정 점착제를 사용하는 경우 파단 속도 양쪽의 속도에서 매트릭스 스트립핑이 성공적으로 이루어질 수 있다는 사실에도 불구하고 매트릭스가 파단될 수 있다. 한 가지 목적은 점착제가 양호한 다이-절단 성능을 갖고 매트릭스가 전체 작업 속도 범위에 걸쳐 성공적으로 스트립핑될 수 있는 점착제 시스템을 제공하는 것이다.
- <6> 전형적인 라벨 점착제는 탄화수소- 또는 천연-수지 점착제에 의해 점착화될 수 있는 아크릴계 중합체 유화액으로부터 제조된다. 이들은 양호한 다이-절단 성능을 갖지만, 다량의 액체를 취급한 후 액체를 제거해야 한다. 저온에서, 아크릴계 점착제는 고온 용융 시스템보다 불량한 성능을 나타낸다. 따라서, 고온 용융 점착제가 바

람직하다. 뿐만 아니라, 고온 용융 접착제는 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 더 빠른 라인 속도에서 사용될 수 있고, 더욱 강력하게 접착될 수 있으며, 습윤 조건하에 사용될 수 있다.

<7> 고온 용융 감압성 접착제 시스템은 공지되어 있으며, 스티렌계 블록 공중합체 같은 점착화된 열가소성 엘라스토머로 이루어진다. 예를 들어, 폴리스티렌 및 폴리부타디엔 블록 및/또는 폴리이소프렌 블록을 함유하는 스티렌계 블록 공중합체가 공지되어 있다. 이들 물질은 일반적으로 순수한 삼원블록(중중 SIS 및 SBS 공중합체로 칭함) 및 이원블록(중중 SI 및 SB 공중합체로 불림)으로서 이용될 수 있다. 이들 물질은 또한 이원블록 물질과 삼원블록 물질의 혼합물(중중 SIS+SI 및 SIS+SB로 칭함)로서 이용될 수 있다. 이들 물질의 예는 텍스코(Dexco) 및 크레이트 폴리머즈(Kraton Polymers)에서 시판중인 엘라스토머를 포함한다.

<8> 고온 용융 감압성 접착제에 엘라스토머 성분으로서 이원블록/삼원블록 블렌드를 사용함이 공지되어 있다. 또한, 이원블록 대 삼원블록의 비, 스티렌 함량, 중합체 분자량 및 중합체중 블록의 분자량을 변화시킴으로써 접착성 및 점성을 조절할 수 있음도 공지되어 있다. 사용되는 물질의 예는 스티렌 16% 및 이원블록 56%를 함유하는 크레이트(KRATON; 등록상표) D 1113; 이원블록 55% 및 스티렌 17%를 함유하는 니폰 제온(Nippon Zeon)의 퀸택(QUINTAC; 등록상표) 3433; 이원블록 42% 및 스티렌 17%를 함유하는 벡터(VECTOR; 등록상표) 4114; 및 이원블록 20% 및 스티렌 17%를 함유하는 벡터(등록상표) 4113이다. 벡터(등록상표) 4114 및 벡터(등록상표) 4113은 텍스코의 제품이다. 이들 물질은 점착화될 때 양호한 접착성을 갖고 라벨-제조용 고온 용융 접착제에 사용될 수 있지만, 이들은 최적 다이-절단성을 갖고 있지 않다. 또한, 이들의 저온 접착성은 최적이지 않다.

<9> 미국 특허 제 5,663,228 호는 라벨 접착제의 다이-절단성을 개선시키는데 관한 것이다. 그러나, 제공된 해결책은 복잡하고, 특정 유리 전이 온도를 갖는 2가지 특정 블록 공중합체 수지를 필요로 하며, 2가지 블록 공중합체와 혼합될 때 2가지 블록 공중합체의 유리 전이 온도의 차이를 증가시키는 점착 수지를 선택해야 한다. 미국 특허 제 5,663,228 호의 접착제 혼합물에 사용되는 스티렌계 공중합체의 예는 피나(Fina)에서 시판중인 피나프렌(FINAPRENE; 등록상표) 1205 및 크레이트 폴리머즈에서 시판중인 크레이트(등록상표) 1107이다.

<10> 미국 특허 제 5,412,032 호는 라벨 다이-절단능을 개선시킬 수 있는 선형 SIS 삼원블록/이원블록 공중합체에 관한 것이다. 스티렌 함량이 18 내지 24중량%이고 폴리스티렌 블록 분자량이 25,000 내지 35,000이고 전체 분자량이 280,000 내지 520,000이며 커플링 효율이 20% 내지 40%인 블록 공중합체를 사용하여 이를 달성한다. 커플링 효율은 전체 공중합체의 삼원블록 함량중 삼원블록 백분율에 상응한다.

<11> 미국 특허원 제 60/214,308 호는 이원블록/삼원블록 블렌드를 최적화시킴으로써 수득되는 개선된 다이-절단 성능을 갖는 접착제 시스템을 개시하고 있다. 본 발명자는 최근 사원블록 및/또는 오원블록 중합체(따라서, 단일 중합 반응이 가능함)를 사용하여서도 이들 개선된 특성이 얻어질 수 있음을 발견하였다.

<12> 고온 용융 접착제의 다이-절단 성능이 개선되어야 함을 인식하고, 본 발명자는 다이-절단 공정의 기계적 및 물리적 양상을 분석하였다.

<13> 놀랍게도, 다이-절단은 비교적 낮은 변형율을 포함하고, 접착제를 날카롭게 절단하기보다는 절단선 쪽으로 미는 것을 포함한다. 성공적으로 다이 절단함에 있어서는, 나이프 작용을 받을 때 접착제가 절단선 위에서 변형되지 않고 절단선으로부터 멀리 떨어져 변형되어야 한다.

<14> 다이-절단 작업의 전형적인 조건, 즉 100m/분의 기계 라인 속도, 직경 10cm의 회전 실린더 및 각각 80 및 20 μ 의 두께를 갖는 표면 종이 및 접착제 층을 가정함으로써 첫번째 양상을 예시할 수 있다. 회전 실린더의 직경이 움푹 들어갈 때까지의 전체 두께보다 훨씬 더 크므로(100배), 유효 수직 이동은 나이프가 표면 종이를 움푹 들어가게 하도록 출발할 때 10cm/s이고, 접착제 자체가 움푹 들어갈 때 2cm/s이다.

<15> 아바쿠스 소프트웨어(Abaqus Software)로 실행되는 다이 절단 공정의 유한-요소 시뮬레이션에 의해 두번째 양상을 발견하였다. 이들은 절단 나이프가 접착제 층을 움푹 들어가게 하도록 출발하기 전에 훨씬 더 뾰뾰한 표면 종이에 의해 접착제가 멀리 밀쳐짐을 보여주었다. 달리 말해, 접착제 층은 절단 나이프에 의해 표면재에 가해진 압력하에 유출된다. 대부분의 경우, 나이프와 접착제 층은 직접 접촉되지 않는다.

<16> 다이-절단 공정에 내포된 놀라운 정도로 낮은 변형율 및 다이-절단시 필요한 접착제 유출은 둘 다 수성 아크릴계 접착제가 그의 삼원블록(예컨대 SBS 또는 SIS) 접착제보다 더욱 양호하게 작용하는 이유를 설명한다. 이들 두 시스템은 각각 우수한 다이-절단 작용 및 불량한 다이-절단 작용의 좋은 예를 제공한다.

<17> 소정 온도에서의 고온 용융 접착제의 점탄성 행태는 G' 및 G'' 으로 알려진 2가지 동적 모듈러스에 의해 지배된다. 손실 모듈러스 G'' 은 점성 행태를 나타내고, 저장 모듈러스 G' 은 탄성 행태를 나타낸다. G'' 과 G' 의

비는 손실 계수 탄젠트 델타($\tan \delta$)로 알려져 있다.

- <18> 절단 장치가 접착제를 날카롭게 절단하기보다는 접착제를 절단선으로부터 멀리 밀어낸다는 발견은 접착제가 절단선으로부터 영구적으로 유출되도록 보다 덜 탄성인 접착제를 요구한다. 다이 절단시 나이프의 놀라울 정도로 작은 수직 속도로 인한 낮은 프리퀀시(frequency) 행태가 강조되어야 한다.
- <19> 아크릴계 시스템의 동적 기계적 분석은 저장 모듈러스 G' 이 프리퀀시에 따라 연속적으로 감소하여 낮은 프리퀀시에서 일정한 정점이 없음을 보여준다. 동시에, 낮은 프리퀀시에는 비교적 높은 손실 모듈러스 G'' 이 있어 본질적으로 G' 에 중첩된다. 이는 도 3에 도시된 바와 같이 접착제가 응력하에 영구적으로 변형 및 유출되는 경향을 강화시킨다. 반면, 순수한 삼원블록 접착제를 유사하게 분석하면, 낮은 프리퀀시 영역에 일정하고 비교적 높은 정점 모듈러스 $G'(>10000\text{Pa})$ (이는 손실 모듈러스 G'' 보다 훨씬 더 높음)이 있음을 보여준다. 이는, 다이-절단시 접착제가 변형으로부터 회복되는 바람직하지 못한 경향을 반영한다.
- <20> 본 발명자는 특히 프리퀀시 축상의 유리 전이 위치에서의 아크릴계 접착제의 높은 프리퀀시 행태와 본 발명 접착제의 높은 프리퀀시 행태(유리 전이 영역 및 유리 영역)에 근소한 차이가 있음을 발견하였다. 이들 프리퀀시에서의 레올로지 행태는, 다이-절단 행태에 최소한으로 영향을 끼치는 것으로 널리 알려진 접착제 패키지를 변화시킴으로써 변화시킬 수 있다.
- <21> 따라서, 본 발명자는 양호한 다이-절단 성능을 갖는 접착제가 통상적으로 아래의 기준을 충족시킴을 발견하였다:
- <22> 실온에서의 G' 은 유리 전이 영역 미만의 프리퀀시(전형적으로 $< 10\text{rad/s}$)에서 프리퀀시에 따라 최저 프리퀀시에서의 일정한 저장 모듈러스 정점(정점 모듈러스)까지 한결같이 감소되어야 한다. 저장 모듈러스 정점은 바람직하게는 6000Pa 미만, 더욱 바람직하게는 5000Pa 미만, 가장 바람직하게는 4000Pa 미만이다.
- <23> G' 은 0.03rad/s 보다 높은 프리퀀시, 더욱 바람직하게는 0.05rad/s 보다 높은 프리퀀시, 가장 바람직하게는 0.1rad/s 보다 높은 프리퀀시에서 10000Pa 의 값을 가로질러야 한다.
- <24> 20°C 에서 측정할 때 저장 모듈러스가 $10,000\text{Pa}$ 의 값을 가로지르는 프리퀀시에서, G''/G' 으로서 정의된 손실 계수 $\tan \delta$ 는 바람직하게는 0.4 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 1, 가장 바람직하게는 0.8 내지 1이다.
- <25> 수소화된 다양한 블록 공중합체 및 이들의 접착제에서의 용도는 미국 특허 제 5,627,235 호에 기재되어 있다. 그러나, 이들은 수소화를 포함하며, 수소화에 의한 불포화의 제거는 정점 모듈러스를 증가시키고, 이는 다시 다이-절단 조건 하에서 탄성 행태를 불리하게 증가시킨다.

발명의 상세한 설명

- <33> 블록 공중합체는 스티렌(S)과 부타디엔(B) 및/또는 이소프렌(I)의 블록 공중합체이다. 삼원블록 공중합체는 식 SIS 및 SBS를 갖고, 이원블록 공중합체는 식 SI 및 SB를 갖는다. 본 발명자는, 양호한 다이-절단 성능을 달성하기 위하여, 중합체의 비닐 방향족 탄화수소, 통상 스티렌 함량이 11 내지 23중량%, 다르게는 12 내지 20중량% 또는 16 내지 18중량%이어야 함을 발견하였다. 이들 매개변수는 양호한 다이 절단 성능 및 접착 성능을 제공한다.
- <34> 분자량은 수평균분자량이고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(이 시스템은 공지의 분자량을 갖는 유사한 중합체를 표준물로 사용함으로써 적절히 영점 보정됨)에 의해 g/몰 단위로 측정된다.
- <35> 따라서, 본 발명은 접착제가 고온 용융 접착제로서 도포되도록 하고 감압성 접착제 시스템에 사용될 때 양호한 다이-절단능을 제공하는 구조 및 레올로지 조합을 갖는 고무를 선택한다. 고무는 11 내지 23중량%, 다르게는 12 내지 20중량%의 총 스티렌 함량을 갖고, 이원블록 물질이 스티렌/이소프렌(SI) 이원블록 공중합체인 경우, 블록 공중합체 총량을 기준으로 하여 58 내지 77중량%, 다르게는 60 내지 75중량%, 또는 65 내지 75중량%의 이원블록 함량을 가지며, 이원블록 물질이 스티렌/부타디엔(SB) 이원블록 공중합체인 경우, 40 내지 80중량%, 다르게는 50 내지 80중량%, 또는 60 내지 80중량%의 이원블록 함량을 갖는다. 본 이원블록 공중합체는 16 내지 20중량%의 스티렌을 함유할 수 있다.
- <36> 삭제

- <37> 일부 실시태양에서는 45,000 내지 250,000g/몰의 분자량을 갖는 스티렌계 블록 공중합체를 선택한다. 이들 또는 다른 실시태양에서, 스티렌계 블록은 4000 내지 35,000g/몰의 분자량을 갖는다. 4000g/몰 이상의 스티렌계 블록 분자량은 전형적으로 적합한 보유력, 전단 특성 및 점착 강도를 제공한다. 35,000g/몰보다 작은 분자량은 적합한 감압성을 갖는 충분히 유연한 접착제를 제공한다. 불포화 디엔 블록은 20,000 내지 200,000g/몰의 분자량을 가져야 한다. 20,000g/몰 이상의 분자량을 갖는 불포화 디엔 블록은 우수한 전단 특성을 갖는 적절히 강한 중합체를 제공한다. 200,000g/몰 이하의 분자량을 갖는 불포화 디엔 블록은 절절히 가공된다.
- <38> 일부 실시태양에서는 삼원블록 물질, 특히 SIS 삼원블록의 분자량이 45,000 내지 300,000g/몰, 다르게는 100,000 내지 180,000g/몰, 또는 100,000 내지 150,000g/몰인 스티렌/이소프렌 블록 중합체를 선택한다. 이들 또는 다른 실시태양에서는, 60,000 내지 150,000g/몰, 다르게는 70,000 내지 140,000g/몰 또는 80,000 내지 110,000g/몰의 분자량을 갖는 이원블록 물질, 특히 SI 이원블록을 선택한다. 이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 이원블록인 경우, 이는 50,000 내지 150,000g/몰, 다르게는 65,000 내지 110,000g/몰, 또는 70,000 내지 90,000g/몰의 분자량을 갖는다.
- <39> 분자량은 폴리스티렌으로 영점 보정된 겔 투과 크로마토그래피(중중 크기 배제 크로마토그래피로 알려짐)에 의해 측정된 피크 분자량을 의미한다. 시판중인 폴리스티렌 표준물을 영점 보정을 위해 사용하였고, 런언(Runyon) 등의 문헌[J. Applied Polymer Science, Vol. 13, page 359 (1969)] 및 텅(Tung, L. H.)의 문헌[J. Applied Polymer Science, Vol. 24, page 953 (1979)]에 따라 공중합체 분자량을 보정하였다.
- <40> 크로마토그래피에는 1047A 굴절률 검출기 및 5 μ 입자로 팩킹된 300mm \times 7.5mm 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories) SEC 칼럼 4개가 장착된 휴렛-팩커드 모델(Hewlett-Packard Model) 1090 크로마토그래프를 이용하였다. 칼럼 5개 중에서, 2개의 칼럼은 10⁵ Å 공극 크기를 갖고, 하나는 10⁴ Å 공극 크기를 가지며, 하나는 혼합된 공극 크기를 가졌다. 담체 용매는 1ml/분으로 유동하는 HPLC 등급 테트라하이드로푸란(THF)이었다. 칼럼 및 검출기 온도는 40°C였고, 작동 시간은 45분이었다.
- <41> 하기 레올로지 특성도 이들 중합체 시스템에 중요하다. G'은 T_g 영역 미만의 프리퀀스에서 프리퀀스에 따라 최저 프리퀀스에서의 일정한 저장 모듈러스 정점까지, 바람직하게는 6000Pa 미만까지 한결같이 감소되어야 한다. G'은 가능한 높은 프리퀀스에서, 바람직하게는 0.01rad/s보다 높은 프리퀀스에서 10000Pa보다 낮아져야 한다. Tan δ 의 손실 계수는 바람직하게는 이 프리퀀스에서 0.2 내지 1이다.
- <42> 본 발명에 따른 점착제의 점착 첨가제는 사용되는 특정 고무에 기초하여 선택된다. 그러나, 대부분의 점착제를 사용할 수 있다. 바람직한 점착제는 5 또는 6개의 탄소원자를 갖는 디엔 및 모노-올레핀을 함유하는 지방족 석유 유도체 스트림으로부터의 수지이다. 점착제는 실온에서 통상 액체인 물질로부터 실온에서 통상 고체인 물질에까지 이른다. 수지는 전형적으로 40중량% 이상의 중합된 디엔을 함유한다. 디엔은 전형적으로 피페릴렌 및/또는 이소프렌이다. 유용한 점착제는 엑손 모빌 케미칼(Exxon Mobil Chemical)에서 제조한 에스코레즈(ESCOREZ; 등록상표) 1310 LC(연화점: 91°C); 헤르쿨레스(Hercules)에서 제조한 피코탁(PICCOTAC; 등록상표) 95; 및 약 95°C의 연화점을 갖는 고체 수지인 윈탁(WINGTACK; 등록상표) 95 및 약 10°C의 연화점을 갖는 액체 수지인 윈탁 10 같은, 굿이어(Goodyear)에서 제조한 윈탁(등록상표) 수지류(제품명 뒤의 숫자는 연화점임)를 포함한다.
- <43> 다른 적합한 점착제는 수소화되거나 수소화되지 않은 수지, 예컨대 엑손모빌 케미칼에서 제조한 ECR 373 및 에스코레즈(등록상표) 2520 같은 방향족/지방족 수지를 포함한다. 수소화된 다환상 수지, 전형적으로는 엑손모빌 케미칼에서 제조한 에스코레즈(등록상표) 5300, 5320, 5340 및 5380 같은 디사이클로펜타디엔 수지 등을 또한 사용할 수 있다. 엑손모빌 케미칼에서 제조한 에스코레즈(등록상표) 5690, 5600 및 5620 같은 수소화된 다환상 방향족 개질된 수지도 사용될 수 있다. 벤젠 고리의 상당량(전부는 아님)이 사이클로헥산 고리로 전환된 수소화된 방향족 수지(예를 들어, 헤르쿨레스에서 제조한 레갈레즈(REGALREZ; 등록상표) 수지류, 예컨대 레갈레즈(등록상표) 1018, 1033, 1065, 1078 및 1126, 및 레갈라이트(REGALITE; 등록상표) R-100; 및 아라카와 케미칼(Arakawa Chemical)에서 제조한 아르콘(ARKON; 등록상표) 수지류, 예컨대 아르콘(등록상표) P-85, P-100, P-115 및 P-125)도 사용할 수 있다.
- <44> 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 상과 양립가능하고 폴리스티렌 말단 블록과 다소간 양립가능한 로진 에스테르, 폴리테르펜 및 다른 점착제도 첨가할 수 있다. 다른 첨가제는 쉘(Shell)에서 제조한 셸플렉스(SHELLFLEX; 등록상표) 371 및 위트코(Witco)에서 제조한 카이돌(KAYDOL; 등록상표) 광유 등의 가소화제 오일(이는 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 상 둘 다에 가용성임)을 포함한다.

- <45> 점착제는 점착제와 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여 50중량% 이상, 다르게는 60중량% 이상으로 존재할 수 있다. 이는 80중량% 이하, 다르게는 70중량% 이하로 존재할 수 있다. 반대로, 블록 공중합체는 점착제와 공중합체의 총 중량을 기준으로 하여 20중량% 이상, 다르게는 30중량% 이상으로, 또한 50중량% 이하, 다르게는 45중량% 이하로 존재한다. 몇몇 실시태양에서, 수지 첨가제는 바람직하게는 에스코레즈(등록상표) 1310 LC 같은 통상적으로 고체인 점착제와 윙탁(등록상표) 10 같은 통상적으로 액체인 점착제 또는 셸플렉스(등록상표) 371 같은 가소화 오일의 혼합물이다.
- <46> 탄화수소 또는 석유 수지로서도 알려진 점착제는 널리 공지되어 있고, 순수한 단량체 공급물 또는 다양한 불포화 물질의 혼합물을 함유하는 정유 스트림일 수 있는 다양한 공급물의 프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 반응 또는 열중합반응에 의해 통상적으로 제조된다. 일반적으로, 공급물이 순수할수록 중합이 용이해진다. 예를 들어, 순수한 스티렌, 순수한 α -메틸 스티렌 및 이들의 혼합물은 C_8/C_9 정유 스트림보다 중합하기가 더 용이하다. 유사하게, 순수한 피페릴렌 또는 농축 피페릴렌은 C_4 내지 C_6 정유 스트림보다 중합하기가 더 용이하다. 그러나, 이들 순수한 단량체는 정유 스트림(이는 종종 다량의 정유 부생물임)보다 제조하는데 비용이 더 많이 든다.
- <47> 지방족 탄화수소 수지는 C_4 , C_5 및 C_6 파라핀, 올레핀 및 디올레핀을 함유하는 분해된 석유 공급물(" C_6 단량체"로 일컬어지기도 함)의 양이온 중합에 의해 제조될 수 있다. 이들 단량체 스트림은 사이클로펜텐, 펜텐, 2-메틸-2-부텐, 2-메틸-2-펜텐, 이소프렌, 사이클로펜타디엔 및 디사이클로펜타디엔과 함께 부타디엔, 1,3-펜타디엔(피페릴렌) 같은 양이온 중합성 단량체로 이루어진다. 정유 스트림을 통상 분별 및 불순물 제거에 의해 정제하여 이들 공급물을 수득한다.
- <48> 지지되지 않은 루이스산(예: 삼플루오르화붕소(BF_3), 삼플루오르화붕소의 착체, 삼염화알루미늄($AlCl_3$) 또는 알킬-알루미늄 할라이드, 특히 클로라이드) 같은 프리델-크라프트 촉매를 사용하여 중합을 촉진시킨다. 반응성 성분에 덧붙여, 공급물중 비중합성 성분은 펜탄, 사이클로펜탄 또는 2-메틸펜탄 같은, 불포화 성분과 동시 증류될 수 있는 포화 탄화수소를 포함한다. 이 단량체 공급물은 다른 C_4 또는 C_5 올레핀 또는 이량체와 공중합될 수 있다. 공급물을(전형적으로는 분별에 의해) 정제시켜 중합반응에 불리하게 영향을 끼치거나 최종 수지(예컨대 이소프렌)에 바람직하지 못한 색깔을 부여하는 불포화 물질을 제거해야 한다. 일반적으로, 피페릴렌 함량을 증가시키고 중합하기 어려운 올레핀 및 디올레핀 함량을 감소시키기 위하여 분별에 의해 개량된 피페릴렌 농축 스트림을 사용하여 C_6 지방족 탄화수소 수지를 합성한다.
- <49> 전형적으로, 공급 스트림은 20중량% 이상, 다르게는 30중량% 이상, 또는 50중량% 이상의 단량체 및 80중량% 이하, 다르게는 70중량% 이하, 또는 30중량% 이하의 용매를 포함한다. 용매는 방향족 또는 지방족일 수 있다. 방향족 용매와 지방족 용매의 혼합물도 사용할 수 있고, 이를 재순환시킬 수도 있다. 용매는 비중합성 공급 성분일 수 있다.
- <50> 공급 스트림은 적어도 C_4 - C_6 단량체를 포함할 수 있으며, 이를 100℃ 내지 160℃로 가열하고 분별 증류시킴으로써 이로부터 사이클로펜타디엔 및 메틸사이클로펜타디엔 성분을 제거할 수 있다. 단량체는 이소부틸렌, 부타디엔, 2-메틸-2-부텐, 1-펜텐, 2-메틸-1-펜텐, 2-메틸-2-펜텐, 2-펜텐, 사이클로펜텐, 이소프렌, 사이클로헥센, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 이소프렌, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 사이클로펜타디엔 및 디사이클로펜타디엔 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- <51> 다른 양상에 따라, 공급 스트림은 상기 기재된 바와 같은 C_6 단량체를 30중량% 이상, 다르게는 50중량% 이상으로, 또한 순수한 단량체, C_9 단량체 및 테르펜중 하나 이상을 포함하는 보조 공급물을 5중량% 이상, 다르게는 15중량% 이상으로 포함할 수 있다. 마찬가지로, 공급 스트림은 95중량% 이하, 다르게는 85중량% 이하의 상기 기재된 C_6 단량체 및 70중량% 이하, 다르게는 50중량% 이하의, 순수한 단량체, C_9 단량체 및 테르펜중 하나 이상을 포함하는 보조 공급물을 포함할 수 있다.
- <52> 공급물은 또한 스티렌, 인덴, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, 인덴, 메틸인덴 같은 치환된 인덴, 비닐 톨루엔 및 이들의 유도체 등의 방향족 올레핀을 함유할 수 있다. 방향족 올레핀은 전형적으로 1중량% 이상, 50중량% 이하, 다르게는 30중량% 이하, 또는 10중량% 이하의 양으로 존재한다.
- <53> 중합은 연속식 또는 회분식 공정일 수 있다. 회분식 공정의 반응시간은 통상 30분 이상, 다르게는 60분 이상, 8시간 이하, 다르게는 4시간 이하이다. 예컨대 여과에 의해 탄화수소 수지로부터 촉매를 제거함으로써 중합을

중단시킬 수 있다. 촉매를 포함하는 고정상 반응기로부터 탄화수소 수지를 제거할 수 있다. 중합 온도는 -50℃ 내지 150℃, 다르게는 -20℃ 내지 100℃이다. 반응 온도는 수지 특성에 크게 영향을 끼친다. 고분자량 및 고연화점 수지는 보다 낮은 반응온도에서 제조된다. 탄화수소 수지를 스트립핑시켜 미반응 단량체, 용매 및 저분자량 올리고머를 제거할 수 있다. 이들 미반응 단량체, 용매 및 저분자량 올리고머를 재순환시킬 수 있다.

<54> 단량체 공급물을 연쇄전달제로서의 C₄ 또는 C₅ 올레핀 또는 이량체와 공중합시킬 수 있다. 40중량% 이하, 다르게는 20중량% 이하의 연쇄전달제를 첨가하여 단량체를 단독으로 사용하여 제조될 수 있는 것보다 더 낮은 분자량 및 더 좁은 분자량 분포를 갖는 수지를 수득할 수 있다. 연쇄전달제는 중합체 개시 부위가 재생되도록 중합체 쇄 성장을 종결시킨다. 이들 반응에서 연쇄전달제로서 행동하는 성분은 이소부틸렌, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐 또는 이들 단량체의 이량체 또는 올리고머를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 연쇄전달제를 순수한 형태로 또는 용매중에 희석시켜 반응에 첨가할 수 있다.

<55> 전형적으로는, 톨루엔, 크실렌 또는 경질 방향족 석유 용매 같은 방향족 용매를 사용한다. 이들 용매는 새로이 사용할 수 있거나 또는 공정으로부터 재순환시킬 수 있다. 용매는 통상 200ppm 미만, 다르게는 100ppm 미만, 또는 50ppm 미만의 물을 함유한다.

<56> 전형적으로, 생성된 수지는 400 이상의 수평균분자량(Mn), 500 이상의 중량평균분자량(Mw), 700 이상의 Z평균분자량(Mz) 및 Mw/Mn으로 측정되는 1.5 이상의 다분산도(PD)를 가지며, 이 때 Mn, Mw 및 Mz는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다. 유사하게, 수지는 2000 이하의 수평균분자량(Mn), 3500 이하의 중량평균분자량(Mw), 15,000 이하의 Z평균분자량(Mz) 및 Mw/Mn으로 측정되는 4 이하의 다분산도(PD)를 갖는다.

<57> 수소화된 수지가 사용되는 경우, 용융된 수지 또는 수지-용액-기체 공정을 통해 회분식으로 또는 더욱 통상적으로는 연속식 공정으로 수소화를 수행할 수 있다. 6족, 8족, 9족, 10족 또는 11족 원소에 기초한 지지된 단일금속 촉매 또는 2금속 촉매를 탄화수소 수지 수소화에 전형적으로 사용한다. 지지된 니켈(예컨대, 알루미나상의 니켈, 목탄상의 니켈, 실리카상의 니켈, 키텔거상의 니켈 등), 지지된 팔라듐(예를 들어, 실리카상의 팔라듐, 목탄상의 팔라듐, 산화마그네슘상의 팔라듐 등) 및 지지된 구리 및/또는 아연(예컨대, 산화구리 및/또는 산화망간상의 아크롬산구리, 알루미나상의 구리 및 아연 등) 같은 촉매가 우수한 수소화 촉매이다. 지지체 물질은 전형적으로 실리카, 마그네시아, 실리카-마그네시아, 지르코니아, 실리카-지르코니아, 티타니아, 실리카-티타니아, 알루미나, 실리카-알루미나, 알루미나-실리카이트 등과 같은 다공성의 내화성 무기 산화물로 이루어지며, γ-알루미나를 함유하는 지지체가 매우 바람직하다. 바람직하게는, 지지체는 본질적으로 결정질 분자체 물질을 함유하지 않는다. 전술한 산화물의 혼합물, 특히 균질 혼합물도 고려된다. 본 발명에 유용한 지지체 물질은 미국 특허 제 4,686,030 호, 제 4,846,961 호, 제 4,500,424 호 및 제 4,849,093 호에 개시되어 있는 지지체이다. 일부 실시태양은 알루미나, 실리카, 탄소, MgO, TiO₂, ZrO₂, FeO₃ 또는 이들의 혼합물을 지지체로서 선택한다.

<58> 탄화수소 수지를 접촉 수소화시키기 위한 임의의 공지 공정, 특히 미국 특허 제 5,171,793 호, 제 4,629,766 호, 제 5,502,104 호, 제 4,328,090 호 및 WO 95/12623 호의 공정을 이용할 수 있다. 일반적인 수소화 조건은 100℃ 내지 350℃의 반응온도 및 5기압(506kPa) 내지 300기압(30390kPa), 예컨대 10 내지 275기압(1013kPa 내지 27579kPa)의 수소압을 포함한다. 일부 실시태양에서는 180℃ 내지 320℃의 수소화 온도를 선택한다. 이들 실시예 또는 다른 실시예에서는 15195kPa 내지 20260kPa의 수소압을 선택한다. 표준 조건(25℃, 1기압(101kPa))하에서 반응기로 공급되는 수소 대 공급물 부피 비는 20 내지 200일 수 있다. 무색 투명한 수지를 제조하기 위해서는 100 내지 200이 선택된다.

<59> 다른 적합한 수지 수소화 공정은 EP 0082726 호에 기재되어 있다. 상기 특허문헌에는 수소압이 1.47×10^7 내지 1.96×10^7 Pa이고 온도가 250 내지 330℃인, γ-알루미나 지지체상의 니켈-텅스텐 촉매를 사용하여 석유 수지를 접촉 수소화 또는 열 수소화시키는 방법이 기재되어 있다. 열 수소화는 통상 160 내지 320℃ 및 9.8×10^5 내지 11.7×10^5 Pa의 압력에서 전형적으로는 1.5 내지 4시간동안 수행된다. 수소화 후, 반응기 혼합물을 배출시키고 분리시켜 수지를 회수한다. 바람직하게는 325℃를 초과하지 않으면서 수증기 증류를 이용하여 올리고머를 제거할 수 있다.

<60> 일부 실시태양에서는 몰리브덴, 텅스텐, 알루미나 또는 실리카 지지체중 하나 이상에 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 촉매를 선택한다. 이들 또는 다른 실시태양에서는 지지체상의 산화니켈 및/또는 산화코발트 2 내지 10 중량%를 선택한다. 제조 후, 지지체는 산화텅스텐 또는 산화몰리브덴 5 내지 25중량%를 함유한다. 다르게는,

촉매는 산화니켈 4 내지 7중량% 및 산화텅스텐 18 내지 22중량%를 함유한다. 이 공정 및 적합한 촉매는 미국 특허 제 5,820,749 호에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

- <61> 다른 실시태양에서는, 미국 특허 제 4,629,766 호에 기재되어 있는 공정 및 촉매를 사용하여 수소화를 수행할 수 있다. 특히, γ -알루미나상의 니켈-텅스텐 촉매를 사용한다.
- <62> 본 발명의 감압성 접착제 배합물은 탁월한 저온 및 주위온도 성능 및 양호한 다이 절단 성능을 나타내는 한편 승온 성능도 향상될 수 있다. 이는, 예컨대 전자빔(EB) 및 자외선(UV)을 이용한 가교결합 및 화학적 가교결합 기법에 의해 달성될 수 있다. 사용되는 경우, 접착 첨가제는 모든 경화 에너지가 접착제의 엘라스토머 성분의 가교결합에 집중되도록 실질적으로 포화되어야 한다.
- <63> 접착제 배합물은 또한 점착방지제, 대전방지제, 산화방지제, UV 안정화제, 중화제, 윤활제, 계면활성제 및/또는 핵형성제 같은 널리 공지된 첨가제도 함유할 수 있다. 이들은 이산화규소, 이산화티탄, 폴리디메틸실록산, 활석, 염료, 왁스, 스테아르산칼슘, 탄산칼슘, 카본 블랙 및 유리 비드를 포함할 수 있다.
- <64> 본 발명의 접착제는 감압성 접착제, 고온 용융 접착제 또는 점착 접착제로서 사용될 수 있고, 테이프, 라벨, 종이 합침; 목공용, 포장용, 제본용 또는 일회용 고온 용융 접착제; 밀봉제, 고무 화합물, 파이프 포장재, 카펫 배면, 점착 접착제, 도로 표지 또는 타이어 구성 같은 용도에 사용될 수 있다. 이들은 테이프 및 라벨(여기에서 이들은 개선된 다이-절단 성능을 부여함)에 사용되는 고온 용융 감압성 접착제로서 특히 유용하다.
- <65> 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.
- <66> 145°C에서 300ml들이 실험실용 z 블레이드 믹서에서 블록 공중합체를 점착 수지와 혼합함으로써 고온 용융 감압성 접착제를 제조하였다. 블렌딩동안 접착제가 열화되는 것을 방지하기 위하여 소량의 페놀계 산화방지제를 블렌딩하였다. 전체 혼합 시간은 약 70분이었다.
- <67> 엑손모빌 케미칼의 에스코레즈(등록상표) 1310과 ECR 373 및 굿이어의 웅탁(등록상표) 10을 점착제로서 사용하였다.
- <68> ASTM D 3236-88에 기초한 절차에 따라 브룩필드 점도계로 최종 블렌드 점도를 측정하였다.
- <69> 165°C에서 용융된 접착제 배합물용의 슬롯 다이가 장착된 아큐미터(Acumeter) 실험실용 피복기를 이용하여, 감압성 접착제를 실리콘 피복된 종이에 약 20g/m^2 의 피복 중량으로 도포하였다. 피복을 실리콘 피복된 종이 릴리스 기재로부터 80g/m^2 송아지 피지 전면 기재로 옮김으로써 산업상의 관행에 따라 적층시켰다.
- <70> 헤이그 엔엘-2508 피.오.박스 85612 소재의 피넛(FINAT)에 의해 발표된 하기 시험 방법에 따라 접착제 성능을 평가하였다:
- <71> FTM 1: 180° 박리 접착력
- <72> FTM 9: 루프 점착성 측정
- <73> FTM 7: 전단 저항성.
- <74> 60 및 70°C에서 1주 및 2주간 노화시킨 후 종이 전면 기재의 백색도를 비교함으로써 이동을 평가하였다. 백색도는 헌터랩(Hunterlab) 분광분석계로 평가하였다.
- <75> 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific)에서 제조한 RDAII 및 SR-500 장치에서 20°C에서의 동적 레올로지 특성을 결정하였다. RDAII 장치는 보다 높은 프리퀀시에서 취득된 유리 영역에 도달하기 위한, 10^{-2} 내지 100rad.s^{-1} 의 프리퀀시 및 20°C보다 낮은 온도(-70°C까지)에 접근한다. 실온에서 10^{-5} 내지 100rad.s^{-1} 의 프리퀀시를 포괄하는 SR-500 장치는 말단 대역(보다 낮은 프리퀀시)에서 사용하였다. 본 발명자는 모든 실험에 평면-평면 기하학적 구조를 이용하였다. 평면-평면 장착물의 직경(25mm 내지 5mm)은 온도가 감소함에 따라 감소하여, 측정가능한 한계 사이에서 실제 레오미터 토크(torque)를 유지시켰다. 선형 점탄성 영역 내에 있는 변형 수준에서 프리퀀시 일소(sweep)를 수행하였다. 접근가능한 실험용 프리퀀시 범위를 확장하기 위하여, 시간-온도 중첩을 조심스럽게 적용하였다. I.E-4 내지 I.E+02(1×10^{-4} 내지 1×10^2)rad/s의 프리퀀시에서의 측정은 20°C에서 이루어진 반면, 보다 높은 프리퀀시에서는 보다 낮은 온도가 이용되었으며, 20°C까지 측정을 추정하였다. 이는, 상-구조 변화가 고온에서 일어날 수 있기 때문에 이루어진 것이었다.

<76> 기포가 없는 시편에서 실험을 수행하기 위하여, 약 90℃에서 조금 진공하에 하룻밤동안 샘플을 탈기시켰다. 적절한 직경의 디스크를 혼합 온도(145℃)보다 낮은 온도에서 압축 성형하였다.

실시예

<77> 실시예 1(비교예 1)

<78> 순수한 삼원블록 공중합체 31중량%, 워탁(등록상표) 10 27중량% 및 에스코레즈(등록상표) 1310 42중량%로 고온 용융 배합물을 제조하였다.

<79>

브룩필드 점도(175℃-mPa.s)	7500
180. 박리 강도-N/25mm	
실온-유리	35.0cf
3℃-유리	26.5cf
실온-폴리에틸렌	20.5cf
3℃-폴리에틸렌	19.0cf
루프 점착성-N	
실온에서의 유리	25.0cf
3℃에서의 유리	16.5pt
루프 점착성-N	
실온에서의 폴리에틸렌	16.0
3℃에서의 폴리에틸렌	4.2
전단-실온-시간	
강-25×25mm-1kg	>150
이동-%반영	
1주 60℃	87.3
1주 70℃	81.9
pt는 종이가 찢어짐을 의미함. cf는 결합 실패를 의미함. af는 접착 실패를 의미함.	

<80> 동적 레올로지 특성은 도 4에 도시되어 있다. 낮은 프리퀀시에서의 정점 모듈러스가 18000Pa, 즉 10000Pa보다 큼에 주목해야 한다.

<81> 고온 용융 접착제는 불량한 다이-절단 행태를 나타내었다.

<82> 실시예 2(비교예 2)

<83> 176000g/몰의 분자량 및 16중량%의 스티렌 함량을 갖는 SIS 삼원블록 46중량%와 86000g/몰의 분자량 및 16중량%의 스티렌 함량을 갖는 SI 이원블록 54중량%를 혼합하여 SIS/SI 블렌드를 제조하였다. 블렌드의 총 스티렌 함량은 16중량%였다. 이를 사용하여 중합체 블렌드 31%, 워탁(등록상표) 10 27%, 에스코레즈(등록상표) 1310 42% 및 열가속(IRGANOX; 등록상표) 1076 0.3%의 고온 용융 배합물을 제조하였다. 생성된 고온 용융 접착제는 하기 특징을 보였다:

<84>

브룩필드 점도(165℃-mPa.s)	12900
180. 박리 강도-N/25mm	
실온-유리	36.0cf+pt
3℃-유리	24.3pt
실온-PE	24.6af
3℃-PE	23pt

루프 점착성-N	
실온에서의 유리	26.9af
3℃에서의 유리	12pt 7af
루프 점착성-N	
실온에서의 폴리에틸렌	20.7af
전단-실온-시간	
강-25×25mm-1kg	147-157cf
이동-%반영	
1주 60℃	89
2주 60℃	90
1주 70℃	84
2주 70℃	85

<85> 동적 레올로지 특성은 비교예 1의 특성과 함께 도 5에 도시되어 있다. 낮은 프리퀀시에서의 정점 모듈러스가 6000pa임에 주목해야 한다. G'은 0.03rad/s의 프리퀀시(여기에서 Tan δ는 0.4임)에서 10000Pa의 값을 가로지른다.

<86> 실시예 3

<87> 130000g/몰의 분자량 및 17중량%의 스티렌 함량을 갖는 SIS 삼원블록 29중량%와 89000g/몰의 분자량 및 16.1중량%의 스티렌 함량을 갖는 SI 이원블록 71중량%를 혼합하여 SIS/SI 중합체 블렌드를 제조하였다. 이 블렌드 31%, 윈탁(등록상표) 10 27중량%, 에스코레즈(등록상표) 1310 42중량% 및 엘가녹스(등록상표) 1076 0.4%로 고온 용융 배합물을 제조하였다.

<88>

175℃에서의 브룩필드 점도(mPa.s)	4200
유리 상에서의 180. 박리	
300mm/분-실온(N/25mm)	33pt
300mm/분-3℃(N/25mm)	27.5pt
PE 상에서의 180. 박리	
300mm/분-실온(N/25mm)	
300mm/분-3℃(N/25mm)	18.5pt
유리 상에서의 루프 점착성	
300mm/분-실온-N	35af
300mm/분-3℃-N	0.7af
폴리에틸렌 상에서의 루프 점착성(N)	
300mm/분-실온	25af
300mm/분-3℃	18pt
실온에서의 전단	
강-25×25mm-1kg(시간)	10-27cf
이동(%반영)	
1주 60℃	89.0cf
2주 60℃	86.0cf
2주 70℃	79.5cf
pt는 종이가 찢어짐을 의미함. af는 점착 실패를 의미함. cf는 결합 실패를 의미함.	

<89> 접착제의 동적 레올로지 특성은 도 6에 도시되어 있으며, 여기에서 이들은 비교예 1 및 2와 비교된다. 낮은 프리퀀시에서의 정점 모듈러스가 비교예 둘 다의 경우에서보다 낮은 2000Pa임에 주목해야 한다. G' 은 $\tan \delta$ 가 0.8인 0.15rad/s의 프리퀀시에서 10000Pa의 값을 가로지른다.

<90> 이들 값은 중합체 블렌드가 유용하고 다이 절단에 이점을 가짐을 나타낸다.

<91> 실시예 4

<92> 129000g/몰의 분자량 및 16.5중량%의 스티렌 함량을 갖는 SIS 삼원블록 25중량%와 106000g/몰의 중량평균분자량 및 16.6중량%의 스티렌 함량을 갖는 SI 이원블록 75중량%를 혼합하여 SIS/SI 중합체 블렌드를 제조하였다. 이 블렌드 43중량%, 윈탁(등록상표) 10 17중량%, 에스코레즈(등록상표) 1310 40중량% 및 열가눅스(등록상표) 1076 0.4중량%로 고온 용융 배합물을 제조하였다. 이 경우, 덜 액체인 수지(윈탁(등록상표) 10)를 사용하여 표면 중 이를 통한 수지 이동을 감소시킨다. 생성된 고온 용융 접착제는 하기 특징을 나타내었다:

180. 박리 강도-N/25mm	
실온-유리	31.9cf
3℃-유리	24.2pt
실온-폴리에틸렌	27.0cf
3℃-폴리에틸렌	20.7af
루프 점착성	
실온에서의 유리	26.6af
3℃에서의 유리	18.6pt
루프 점착성-N	
실온에서의 폴리에틸렌	14.8af
3℃에서의 폴리에틸렌	6.6 비틀어짐
전단-실온-시간	
강-25×25mm-1kg	
이동-%반영	
1주 60℃	91
2주 60℃	91
1주 70℃	88
2주 70℃	88

<94> 접착제의 동적 레올로지 특성을 도 7에서 비교예 1 및 2의 특성과 비교한다. 낮은 프리퀀시에서의 정점 모듈러스가 비교예 둘 다의 경우보다 낮은 4000Pa임에 주목한다. G' 은 $\tan \delta$ 가 0.8인 0.05rad/s의 프리퀀시에서 10000Pa의 값을 가로지른다.

<95> 이들 값은 이 중합체 블렌드를 갖는 접착제가 다이 절단을 향상시킴을 나타낸다.

<96> 실시예 5

<97> 130000g/몰의 분자량 및 17중량%의 스티렌 함량을 갖는 SIS 삼원블록 35중량%와 70000g/몰의 분자량 및 16.6중량%의 스티렌 함량을 갖는 SB 이원블록 65중량%를 혼합하여 SIS/SB 중합체 블렌드를 제조하였다. 이 블렌드 31중량%, 윈탁(등록상표) 10 27중량%, 에스코레즈(등록상표) 1310 21중량%, ECR(등록상표)-373 21중량% 및 열가눅스(등록상표) 1076 0.3중량%로 고온 용융 배합물을 제조하였다. 생성된 고온 용융 접착제는 하기 특징을 나타내었다:

175℃에서의 브룩필드 점도-mPa.s	7280
실온에서의 전단(시간)	

강-25×25mm-1kg	31-54
유리에서의 180° 박리(N/25mm)	
300mm/분-실온	32.5cf+pt
300mm/분-3℃	19.2pt
폴리에틸렌에서의 180° 박리(N/25mm)	
300mm/분-실온	20.6af/cf
300mm/분-3℃	18.4pt
유리에서의 루프 점착성(N)	
300mm/분-실온	22.9af
300mm/분-3℃	18.8pt
폴리에틸렌에서의 루프 점착성(N)	
300mm/분-실온	16.5af
300mm/분-3℃	7.1j
이동(%반영)	
1주 60℃	86.1
2주 60℃	83.7
1주 70℃	81.0
2주 70℃	72.7
j는 비틀어짐을 의미함.	

<99> 동적 레올로지 특성을 도 8에서 비교예 1 및 2의 특성과 비교한다. 낮은 프리퀀시에서의 정점 모듈러스가 두 비교예보다 낮은 2500Pa임에 주목한다. G' 은 $\tan \delta$ 가 0.9인 0.05rad/s의 프리퀀시에서 10000Pa의 값을 가로지른다.

<100> 이들 값은 이 중합체 블렌드를 갖는 접착제가 다이 절단을 개선시킴을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

<26> 도 1은 전형적인 다이-절단 공정을 예시한다.

<27> 도 2는 다이-절단의 시뮬레이션이며, 이 때 (1)은 종이, (2)는 릴리스 피복, (3)은 접착제 층, (4)는 라벨 원료, (5)는 시계 반대 방향으로 절단하는 다이-절단 블레이드이다. 이 시뮬레이션은 나이프가 종이를 자르고 파단시킴에 따라 절단선 아래의 접착제가 멀리 밀리지만 절단되지는 않는 방식을 보여준다. 따라서, 더욱 용이하게 접착제가 유출되고, 보다 덜 탄성일수록 절단이 더욱 용이하고 깨끗해진다.

<28> 도 3, 도 4, 도 5, 도 6, 도 7 및 도 8은 본원의 실시예 또는 비교예에 대한 G' , G'' 및/또는 $\tan \delta$ 대 프리퀀시의 다양한 플롯을 나타낸다.

<29> 발명의 요약

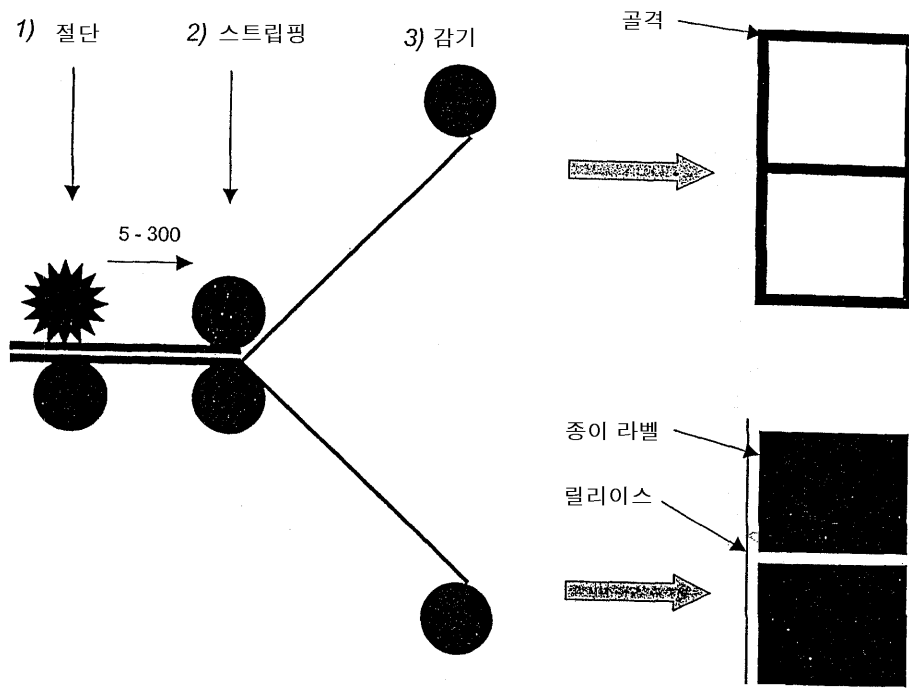
<30> 본 발명은 탁월한 전환능을 나타내는 엘라스토머- 또는 고무계 감압성 접착제 조성물을 제공한다. 본 접착제를 사용하면 표면재가 절단될 때 접착제 층이 깨끗하게 잘라진다. 동시에, 본 접착제는 주위온도 및 저온에서 탁월한 접착성을 제공한다. 이는 라벨에 사용하기 특히 적합하고 고온 용융 접착제로서 도포될 수 있다.

<31> 라벨 접착제 제조에 특정 스티렌계 블록 공중합체 고무를 사용하면, 다이-절단 성능이 개선될 수 있다.

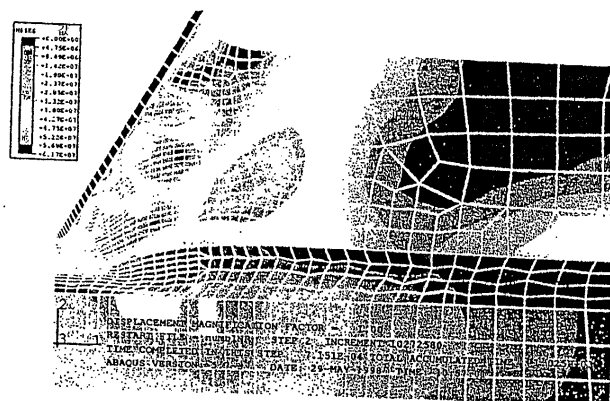
<32> 따라서, 본 발명은 점착화된 스티렌계 블록 공중합체를 포함하는, 단일 유리 전이 온도를 갖는 접착제를 제공하며, 이 때 스티렌계 블록 공중합체는 스티렌 11 내지 23중량%, 바람직하게는 12 내지 20중량%를 함유하는 이원 블록/삼원블록 공중합체 혼합물이고, 이원블록 물질이 스티렌/이소프렌 이원블록 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체는 60,000보다 큰 분자량, 다르게는 70,000보다 큰 분자량을 갖는 이원블록을 58 내지 77중량%로 함유한다. 이원블록 물질이 스티렌/부타디엔 이원블록 공중합체인 경우, 상기 스티렌계 블록 공중합체는 50,000보다 큰 분자량, 다르게는 65,000보다 큰 분자량을 갖는 이원블록 물질을 40 내지 80중량%로 함유한다.

도면

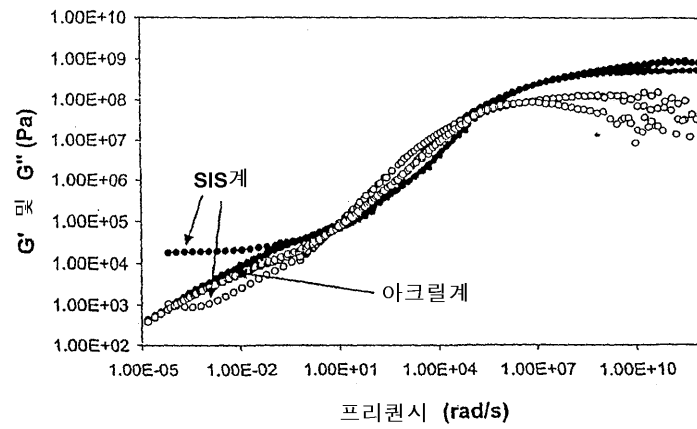
도면1



도면2

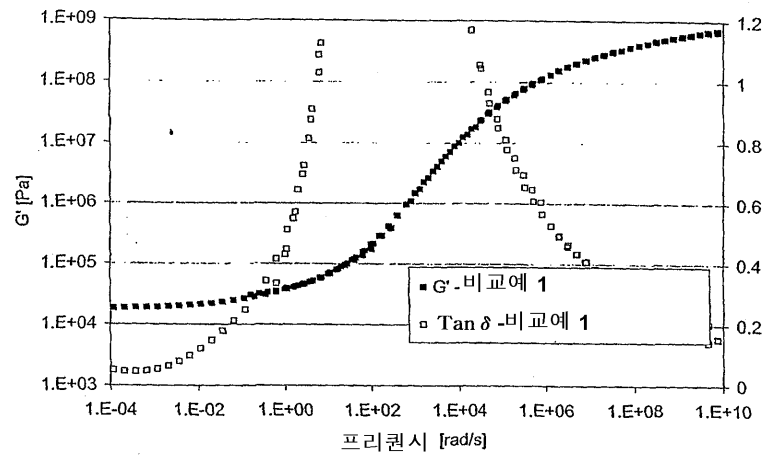


도면3

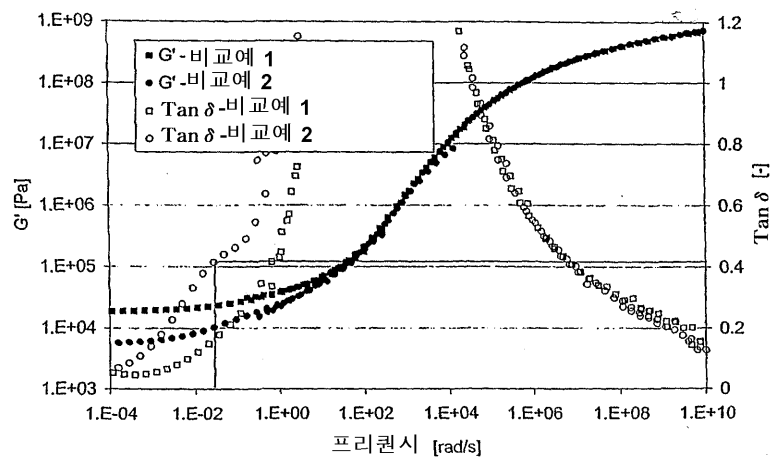


검은 원: G' , 흰 원: G''

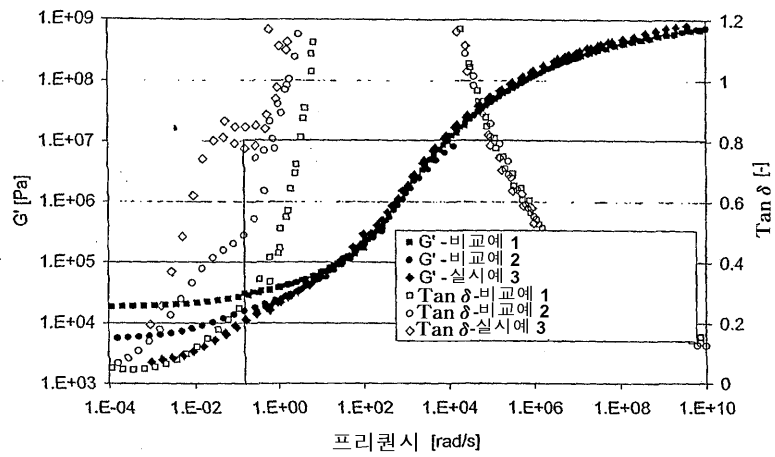
도면4



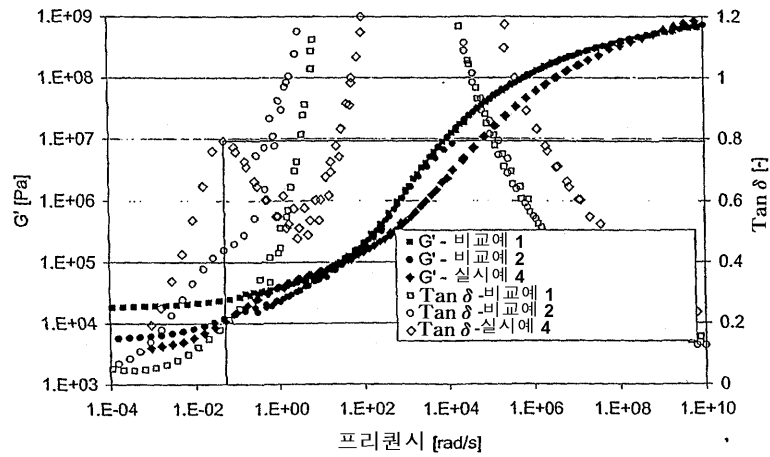
도면5



도면6



도면7



도면8

