

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 A-C-A(1), 또는 (A-C)_n-X(2)로 표현되는 하나 이상의 스티렌 블록 공중합체를 포함하는 인쇄판 조성물로써, 여기서 각 A는 독립적으로 방향족 비닐 화합물의 중합체 블록이고, C는 중량비 B:I가 30:70 내지 70:30 범위인 부타디엔(B) 및 이소프렌(I)이 혼합된 중합체 블록(B/I)으로 최대 -50℃(ASTM E-1356-98에 따라 측정)인 유리전이온도(Tg)를 가지며, n은 2 이상의 정수이며, X는 커플링제의 잔재인 것을 특징으로 하는 인쇄판 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> (i)하나 이상의 스티렌 블록 공중합체, (ii)하나 이상의 접착부여제 수지, 및 (iii)선택적으로 하나 이상의 가소제를 포함하는 접착제 조성물.

배경기술

<2> 열가소성 탄성체 성분으로서의 스티렌 블록 공중합체를 주성분으로 하는 접착제 조성물이 당업계에 잘 공지되어 있다. 이들 조성물은 예를 들면 공업용 테이프용, 포장용 테이프 및 라벨용 PSA(감압성 접착제)로 사용되며, 기저귀, 생리대, 수술용 붕대 등과 같은 부드러운 일회용품 제조 시에 재료를 붙이거나 조립하는 데 사용할 수 있는 다목적 고온 용융 접착제 조성물이다.

<3> 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체('S-I-S') 및 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체('S-B-S')가 이들 접착제 조성물에 널리 사용된다. 두 부류의 블록 공중합체 모두 이들 블록 공중합체 각각의 고유 특징과 관련된 접착제 조성물 특성을 부여한다. 예를 들면, S-I-S의 부드러움은 이 중합체를 테이프 및 라벨에서의 감압성 용도를 위한 재료로 선택되도록 한다. 대안적으로, S-B-S의 높은 응집력은 이 재료를 매력적인 부드러운 일회용품 조립 접착제가 되도록 한다.

<4> S-I-S 중합체는 고온 용융 접착제에 혼합될 때 사슬 분리 메카니즘에 의해 분해되어, 분자량이 감소하고 접착제의 접착강도가 떨어진다. 반대로 S-B-S 중합체는 추가의 화학적 가교결합에 의해 분해되면 접착제의 응집강도가 증가할 뿐 아니라, 탄성계수도 증가하지만, 매우 딱딱하고 끈적이지 않는 접착제를 형성하는 경향이 있다. S-I-S 및 S-B-S가 주성분인 접착제 둘다에게 열분해는 접착 제품으로서의 실용성을 잃게 할 수 있다. 붕괴(분리)나 가교결합 중 어느 하나의 경향성이 덜한 중합체가 개발된다면 고온 용융 접착제 산업에 유리할 것이다. EP-669350 및 US-5583182에 접착제 조성물이 기술되어 있는데, 여기서 스티렌 블록 공중합체는 S-B-I-S형, (S-B-I)_n-X형 또는 (S-I-B)_n-X형의 블록 공중합체로서, S는 폴리스티렌 블록이고, B는 폴리부타디엔 블록이며 I는 이소프렌 블록이다. 블록 공중합체 중간블록 "B-I"가 혼합된 이들 공중합체는 S-I-S 및 S-B-S형 중합체의 일부 특징을 가진다. 그러나, 중간블록 내 폴리디엔의 블록 제조과정은 힘들고, 보다 복잡하며 긴 중합반응 시간을 필요로 한다. 또한 중간블록 내의 블록형 구조 때문에, 그들의 열 안정성 성능은 여전히 적절하지 못하며 배합된 접착제의 고온 용융 점성은 S-I-S 또는 S-B-S가 주성분인 배합물 각각과 비교해서 공업용으로는 지나치게 높다.

<5> WO 00/14170에서는 (I)SIS 블록 공중합체와 (II)SBS 블록 공중합체를 포함하는 탄성중합체 성분, 및 (III)상기 SIS 블록 공중합체와 상용성인 제1 탄화수소 수지와 (IV)상기 SBS 블록 공중합체와 상용성인 제2 탄화수소 수지를 포함하는 접착부여제 성분을 주성분으로 하는 접착제 조성물을 기술하고 있다. 그러나, 두 블록 공중합체(SIS 및 SBS) 뿐만 아니라 두 탄화수소 수지의 사용 필요성은 접착제 제조업자에게 이를 위해 압출기의 값비싼 원료 공급 및 계량 시스템에 대해 상당한 투자를 요구하기 때문에, 접착제 조성물의 제조에 있어서 비용효과적인 접근이 아니다.

<6> DE-2942128에서는 A는 폴리스티렌이고 B는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물로 제조한 블록인 비수소화 블록 공중합체 A-B-A 100부; 접착부여제 수지 25 내지 300부; 가소제 5 내지 200부, 및 일부 추가의 첨가제를 주성분으로 하는 접착제 조성물을 기술하고 있다. 실제로, 접착부여제 수지는 실시예에 설명된 바와 같은 수지의 혼합물(상표명 "FLORAL" 85인 글리세린 수지 에스테르 50부 및 상표명 "WINGTACK" 95인 합성 폴리터핀 수지 50부)이다.

이 혼합물은 기계 접착 중합체와 합리적으로 상용화되는 것이 필요하다.

<7> 당업계에서 제시한 바와 같은 S-B-S와 S-I-S형 공중합체의 혼합물은 둘다 용인될 수 있는 대안을 제공하지 않는다. 그러므로 S-I-S가 주성분인 것과 적어도 동일하고, S-I-S, S-B-S 및/또는 S-I-B-S형 블록 공중합체가 주성분인 것보다 실제로 열 안정성에 있어서 우수하며 접착부여제 수지인 단일 탄화수소 수지가 주성분인 것일 수 있는 감압성 접착제 조성물이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 당업계에서 제시한 바와 같은 S-B-S와 S-I-S형 공중합체의 혼합물은 둘다 용인될 수 있는 대안을 제공하지 않는다. 그러므로 S-I-S가 주성분인 것과 적어도 동일하고, S-I-S, S-B-S 및/또는 S-I-B-S형 블록 공중합체가 주성분인 것보다 실제로 열 안정성에 있어서 우수하며 접착부여제 수지인 단일 탄화수소 수지가 주성분인 것일 수 있는 감압성 접착제 조성물이 여전히 필요하다.

과제 해결수단

<9> 발명의 요약

<10> 본원 발명의 접착제 조성물은 (i)하나 이상의 스티렌 블록 공중합체, (ii)접착부여제 수지, 및 (iii)하나 이상의 가소제를 포함하는 것으로 제공되는데, 여기서 스티렌 블록 공중합체나 그중 하나는 일반구조 A-C-A(1), 또는 (A-C)_n-X(2)로서, 각 A는 방향족 비닐 화합물의 중합체 블록이고, C는 중량비 B:I가 30:70 내지 70:30 범위인 부타디엔(B) 및 이소프렌(I)이 혼합된 중합체 블록(B/I)으로 최대 -50°C(ASTM E-1356-98로 측정)인 유리전이 온도(Tg)를 가지며, n은 2 이상의 정수이며, X는 커플링제의 잔재이고, 여기서 접착부여제 수지는 방향족 탄화수소 수지인 것을 특징으로 하는 접착제 조성물이다.

효 과

<11> 본원 발명은 S-I-S가 주성분인 것과 적어도 동일하고, S-I-S, S-B-S 및/또는 S-I-B-S형 블록 공중합체가 주성분인 것보다 실제로 열 안정성에 있어서 우수하며 접착부여제 수지인 단일 탄화수소 수지가 주성분인 것일 수 있는 감압성 접착제 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> *성분(i)

<13> 본 발명에 제시된 조성물에 사용되는 블록 공중합체는 일반식 A-C-A(1), 또는 (A-C)_n-X(2)로 표현되는 구조를 갖는 블록 공중합체로서, 여기서 각 A는 방향족 비닐 화합물의 중합체 블록이고, C는 중량비 B:I가 30:70 내지 70:30 범위인 부타디엔(B) 및 이소프렌(I)이 혼합된 중합체 블록(B/I)으로 최대 -50°C(ASTM E-1356-98로 측정)인 유리전이온도(Tg)를 가지며, n은 2 이상의 정수이며, X는 커플링제의 잔재이다.

<14> 본 발명의 실제에 유용한 방향족 비닐 화합물의 예로는 스티렌, 알파-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-tert.부틸스티렌, 디메틸스티렌, 및 비닐 나프탈렌을 언급할 수 있다. 이들 중, 스티렌은 쉬운 이용가능성, 반응성, 및 생성된 블록 공중합체의 물리적 성질의 관점에서 특히 바람직하다. A 중합체 블록은 예를 들면, 부타디엔 및/또는 이소프렌과 같은 공중합 가능한 단량체 5 wt%(총 블록의 중량에 기초함)까지와 같이 방향족 비닐 화합물이외에 다른 적은 양의 공단량체를 함유할 수 있다. 이들 중합체 블록 A는 9,500 내지 25,000 범위의 순수 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

<15> 혼합 중합체 중간블록(B)도 또한 예를 들면, 스티렌과 같은 공중합 가능한 단량체 5 wt%(총 블록의 중량에 기초함)까지와 같은 보다 적은 양의 공단량체를 함유할 수 있음에도, 공중합될 단량체로서 부타디엔 및 이소프렌으로 제조된다.

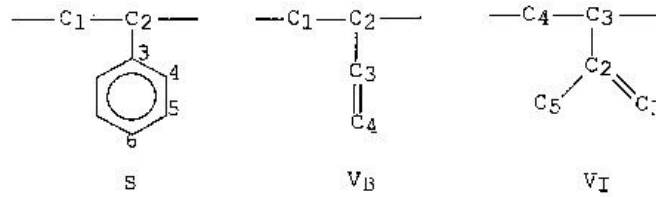
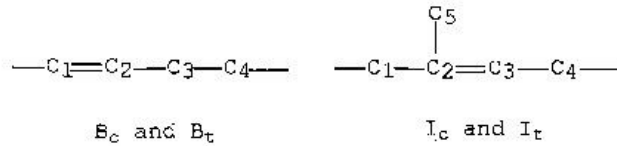
<16> 본 발명에 따른 블록 공중합체에서, 결합된 방향족 비닐 화합물의 비율은 총 블록 공중합체의 10 내지 50 wt%, 바람직하게는 15 내지 45 wt%의 범위이다. 결합된 부타디엔의 비율은 총합이 15 내지 65 wt%, 바람직하게는 20 내지 60 wt% 범위이다. 결합된 이소프렌의 비율은 15 내지 65 wt%, 바람직하게는 20 내지 60 wt%이다. 이들 결합된 단량체의 양(만약 있다면 공중합 가능한 단량체도 포함)을 100 wt%까지 첨가한다. 결합된 방향족 비닐 화

합물의 비율이 10 wt%보다 낮으면, 생성된 블록 공중합체가 예를 들면 감압성 접착제의 기재 중합체로 사용될 때 유지력이 떨어진다. 반면에, 50 wt%를 초과하는 임의의 비율은 일반적으로 끈적임이 떨어지는 감압성 접착제를 초래한다.

- <17> 본 발명에 따른 블록 공중합체는 각각 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 이하 기술된 방법을 사용)로 측정된 100,000 내지 500,000, 바람직하게는 150,000 내지 250,000 범위의 중량 평균 분자량(Mw, 폴리스티렌에 관해 표현)를 갖는 것이 바람직하다.
- <18> 본 발명에 따른 블록 공중합체는 각각 공액 디엔 중량의 최대 15 wt%의 비율로 1,2-비닐 결합 및/또는 3,4-비닐 결합을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 블록 공중합체는 0 내지 50°C의 범위인 온도에서 점탄성 측정 결과 1 내지 300 MPa의 저장계수(G')를 갖고, -50°C 이하의 온도에서 혼합 부타디엔/이소프렌 중합체 블록에 기인하는 오직 하나의 손실 탄젠트(tan δ) 상 피크를 갖는 것이 바람직하다. 1 MPa보다 낮은 저장계수(G')를 갖는 블록 공중합체가 감압성 접착제용 기재 중합체로 사용될 때, PSA의 유지력은 떨어진다. 반면, 300 MPa를 초과하는 임의의 저장계수는 접착력이 떨어지는 감압성 접착제를 초래한다.
- <19> 당업자는 각 단량체의 적어도 95 wt%는 단일중합체 블록의 영역인, 블록형 중간블록 구조를 갖는 중합체와 유의적인 단일 단일중합체 형성이 일어나지 않는 혼합 중간블록 구조를 갖는 중합체 사이의 상이점을 잘 알고있을 것이다. 예를 들면, 혼합 중간블록을 갖는 중합체는 100 단량체 단위 미만, 바람직하게는 50 단량체 단위 미만, 보다 바람직하게는 20 단량체 단위 미만의 평균 단일중합체 블록 길이를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 평균 단일중합체 블록 길이는 다양한 방법으로 측정될 수 있다. 본 출원에 사용된 방법은 탄소-13 NMR(이 방법은 실시예에 자세히 설명되어 있다)에 기초한다.
- <20> 본 발명에 따른 블록 공중합체는 예를 들면 커플링제를 사용하여 음이온 중합반응으로 제조하는 활성 디블록 공중합체의 커플링으로 제조할 수 있다.
- <21> 커플링제의 예로는 주석 디클로라이드, 모노메틸주석 디클로라이드, 디메틸주석 디클로라이드, 모노에틸주석 디클로라이드, 디에틸주석 디클로라이드, 메틸주석 트리클로라이드, 모노부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디브로마이드, 모노헥실주석 디클로라이드 및 주석 테트라클로라이드와 같은 주석 커플링제; 디클로로실란, 모노메틸디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 모노에틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 모노부틸디클로로실란, 디부틸디클로로실란, 모노헥실디클로로실란, 디헥실디클로로실란, 디브로모실란, 모노메틸디브로모실란, 디메틸디브로모실란, 실리콘 테트라클로라이드 및 실리콘 테트라브로마이드와 같은 할로겐화 실리콘 커플링제; 테트라메톡시실란과 같은 알콕시실란; 디비닐벤젠 및 디비닐나프탈렌과 같은 디비닐 방향족 화합물; 디클로로에탄, 디브로모에탄, 메틸렌 클로라이드, 디브로모메탄, 디클로로프로판, 디브로모프로판, 클로로포름, 트리클로로에탄, 트리클로로프로판 및 트리브로모프로판과 같은 할로겐화 알칸; 디브로모벤젠과 같은 할로겐화 방향족 화합물; 비스페놀-A 등의 디글리시딜 에테르와 같은 에폭시 화합물(예를 들면, 상표명 "EPON"으로 시판되는 것) 및 벤조산 에스테르, CO, 2-클로로프로펜 및 1-클로로-1,3-부타디엔과 같은 타 커플링제를 언급할 수 있다. 이들 중, "EPON" 에폭시 화합물(예를 들면, EPON 825), 디브로모벤젠, 테트라메톡시실란 등이 바람직하다.
- <22> 그러므로 성분(i)은 일반식 (1) 또는 (2)에 따른 커플링된 중합체와 중량비 100/0 내지 30/70의 중간생성물 디블록의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <23> *일반식 (1) 및 (2)에 따른 블록 공중합체는 S-B-S형 블록 공중합체 및/또는 S-I-S형 블록 공중합체의 제조에 사용되는 일반적인 과정을, 대신 부타디엔/이소프렌의 혼합물을 사용함으로써 약간 변용하여 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 블록 공중합체의 제조에서 중요한 것은 단일중합체 블록 형성을 피하고, 적절한 B/I 비를 보장하며, 중합체 블록을 생성하되 랜덤 중간블록이 -50°C 미만의 Tg를 갖도록 하는 것이다. 이것은 일반적으로 예를 들면 수소화 스티렌 이소프렌/부타디엔 블록 공중합체의 제조에서 쿠라레이(Kuraray)에 의해 사용되었던 것과 같은(US 5618882 참조), 랜덤화제의 사용을 배제시킨다. 또한 혼합 중간블록의 형성 동안에 한개 또는 둘다의 공단량체를 첨가함으로써 과정을 변용하는 것도 이룰 수 있다.
- <24> 본 발명에 따른 조성물은 블록 공중합체 (1) 및 (2) 중에서 선택된 적어도 하나의 블록 공중합체 100 중량부를 포함하는 것이 바람직하다.
- <25> 성분(ii)
- <26> 접착부여제로 적절한 방향족 탄화수소 수지는 3 내지 18%, 바람직하게는 4 내지 14% 범위인 방향족성(H-NMR에 의해 측정된, 분자 내 총 양자수에 대한 방향족 양자에 기초함)의 상대적 %를 갖는 것이다.

- <27> 적절한 접착부여제 수지는 일반적으로 혼합 지방족/방향족 수지 또는 소위 열 반응성 탄화수소 수지로 언급되는 타입 중에서 선택될 수 있다. 이들 탄화수소 수지는 혼합된 방향족 조성물 및 지방족 조성물을 갖는다. 이들 수지를 제조하는 데 사용되는 스트림은 C-9 성분(인덴 및 스티렌) 및 다양한 타 C-5 단량체 또는 C-5 이량체를 함유한다.
- <28> 적절한 혼합 지방족/방향족 수지 및 열 반응성 탄화수소의 예로는 엑손 케미칼스(Exxon Chemicals)의 "EXCOREZ" 2101; 굿이어 케미칼스(Goodyear Chemicals)의 "Wingtack ET" 및 "Wingtack" 86; 이스트맨(Eastman)의 "Piccotac" MBG 222, 223 및 "HERCOTAC" 205이 있다(EXCOREZ, Wingtack, Piccotac 및 HERCOTAC은 상표명이다).
- <29> 바람직한 접착부여제 수지는 Wingtack ET이고, 구체적으로는 이것의 색이 매우 연한 담색일 때 바람직하다.
- <30> 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 50 내지 400 중량부, 보다 바람직하게는 100 내지 300 중량부의 접착부여제를 포함한다.
- <31> 성분(iii)
- <32> 적절한 가소제는 파라핀성이거나 나프탈렌성(DIN 51378에 따라 측정하여 5% 이하, 바람직하게는 2% 이하, 보다 바람직하게는 0%인 탄소 방향족 화합물 분포)인 방향족 함량이 낮은 탄화수소 오일과 비슷한 가소화 오일을 포함한다. 이들 산물은 로얄 더치/셸 그룹 오브 컴퍼니즈(Royal Dutch/Shell Group of companies)가 SHELLFLEX, CATENEX, 및 ONDINA 오일로서 시판하고 있다. 타 오일로는 윗코(Witco)의 KAYDOL 오일, 또는 아르코(Arco)의 TUFFLO 오일이 있다. 타 가소제로는 REGALREZ R-1018 같은 상용성 액체 접착부여제 수지(SHELLFLEX, CATENEX, ONDINA, KAYDOL, TUFFLO 및 REGALREZ는 상표명이다)가 있다.
- <33> 타 가소제로 또한 올레핀 소중합체와 같은 것; 액체 폴리부텐, 액체 폴리이소프렌 공중합체, 액체 스티렌/이소프렌 공중합체 또는 액체 수소화 스티렌/공액 디엔 공중합체 같은 저분자량 중합체(30,000 g/mol 이하); 식물성 오일 및 그 유도체, 또는 파라핀 및 미세결정 왁스가 첨가될 수 있다.
- <34> 본 발명에 따른 조성물은 필요하지는 않지만 가소제를 함유할 수 있다. 함유한다면, 조성물은 가소제를 200 중량부 이하, 바람직하게는 5 내지 150 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 130 중량부까지 포함할 수 있다. 실제로, 블록 공중합체나 각 블록 공중합체(i)는 상기 공중합체의 제조업자에 의해 적은 양의 가소제와 예비 블렌딩될 수 있다.
- <35> 기타 성분(비제한적)
- <36> 다른 고무 성분도 본 발명에 따른 접착제 조성물에 혼입할 수 있다. 접착제의 점착성, 악취 및 색상을 개선시키기 위하여 각종 기타 성분을 첨가할 수 있음이 또한 당업계에 공지되어 있다. 산화방지제 및 다른 안정화제 성분 또한 열, 빛 및 처리과정에 의하거나 또는 저장기간 동안에 유발되는 기능저하로부터 접착제를 보호하기 위하여 첨가될 수 있다.
- <37> 입체장애 페놀과 같은 주요 산화방지제나 포스파이트 유도체와 같은 부 산화방지제 중 어느 하나 또는 이들의 블렌드인 다양한 유형의 산화방지제가 사용될 수 있다. 시판되는 산화방지제의 예로는 시바-가이거(Ciba-Geigy)의 IRGANOX 565(2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸 아닐리노)-1,3,5-트리아진), 시바-가이거(Ciba-Geigy)의 IRGANOX 1010(테트라키스-에틸렌-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로시나메이트)메탄) 및 유니로얄(Uniroyal)의 POLYGARD HR(트리스-(2,4-디-tert-부틸-페닐)포스파이트)가 있다. 폴리부타디엔 단편의 겔화를 방지하기 위해 개발된 타 산화방지제 또한 사용될 수 있는데, 예컨대 수미토모(Sumitomo)의 SUMILIZER GS(2[1-(2-하이드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트; 수미토모(Sumitomo)의 SUMILIZER T-PD(펜타에리트릴테트라키스(3-도데실티오프로피오네이트)); 또는 이들의 혼합물과 같은 것이다(IGRANOX, POLYGARD 및 SUMILIZER는 상표명이다).
- <38> 조성물의 제조
- <39> 접착제 조성물의 제조 방법에는 특별한 제한이 없다. 따라서, 로울, 밴베리(Banbury) 혼합기 또는 돌턴(Dalton) 반죽기를 사용하는 기계적 혼합법, 가열과 혼합이 고전단 Z-날 혼합기 또는 싱글- 또는 트윈-스크류 압출기와 같은 교반기가 장착된 용융 장치를 사용하여 수행되는 것이 특징인 고온 용융법, 또는 배합 성분을 적당한 용매에 붓고 교반시킴으로써, 감압성 접착제 조성물의 균질 용액을 수득하는 용매법과 같은 임의의 방법이 사용될 수 있다.
- <40> 조성물의 용도

- <41> 본 발명에 따른 PSA 조성물은 임의의 용매(예를 들면, 고온 용융)를 사용하지 않거나, 또는 적당한 코팅기로 종이 또는 플라스틱 필름과 같은 기체 물질에 이들을 용액의 형태로 도포함으로써, 다양한 종류의 감압성 접착제 테이프 또는 시트를 생성할 수 있다. 기체 물질에 도포하지 않고 접착제 또는 봉합제로 사용할 수도 있다.
- <42> 실제로, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 열 안정성이 탁월하여 이를 가열하고 하는 시간에 따른 용융 점도의 변화가 거의 없다. 따라서, 본 접착제 조성물은 승온에서 우수한 유동성을 갖는 고온 용융형 감압성 접착제 조성물로서 특히 유용하다.
- <43> 라벨 제조 시에, 표면 재료, 감압성 접착제 층 및 릴리스 라이너의 라미네이트는 라미네이트를 상업적으로 유용한 라벨 및 라벨 재료로 전환시키는 장치를 통과하게 된다. 특히, 이 과정은 릴리스 라이너 상에 라벨을 붙이기 위한 다이-커팅 및 매트릭스 제거 단계를 포함한다. US 5,663,228에, S-I-S와 S-B의 블렌드나 또는 S-B-S 블록 공중합체를 사용하면 양호한 전환성을 달성할 수 있음이 공지되어 있다. 동일한 전환성이 본 발명의 블록 공중합체를 사용하여 달성될 수 있다.
- <44> 또한, 중간블록이 혼합된 블록 공중합체에서 추가의 용도를 발견할 수 있다. 예를 들면, 이들 혼합 폴리디엔 중간블록 공중합체는 교통 안전을 개선하기 위한 표지를 코팅, 스트립 및 표시하는 것으로써 도로 상에 도포되는 도로 표지 페인트(RMP) 배합물에 사용될 수 있다. RMP는 보통 결합제(탄화수소 수지, 중합체, 가소제) 및 충전제(안료, 무기 충전제 및 반사 유리 비드)로 구성된다. 결합제에서 블록 공중합체의 역할은 강도, 유연성, 크립 내성을 제공하는 것 뿐 아니라 저온 성질을 제공하는 것이다. 본 블록 공중합체는 이러한 RMP의 저온 성질을 유의적으로 개선시킨다.
- <45> 인쇄판 용도에서, S-I-S 블록 공중합체는 필수 유연성 및 견고성을 제공하지만, 자외선에 노출되었을 때 비교적 느린 반응성을 보인다. 반면, S-B-S 블록 공중합체는 보다 견고하지만, 자외선으로 조사되었을 때 보다 빠르고 효과적으로 가교결합된다. 혼합 S-B/I-S 블록 공중합체는 각 개별 등급의 이점을 한 분자에 우수하게 조합해낸다.
- <46> 본 발명은 하기 실시예 및 비교 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 덧붙여 말하면, 하기 실시예에 사용될 "부" 및 "%"라는 모든 명칭은 달리 나타내지 않는 한, 중량부 및 wt%를 의미한다. 물리적 성질을 하기 방법에 따라 측정하였다.
- <47> 도 1 및 2는 중간블록이 혼합된 블록 공중합체의 평균 단일중합체 블록 길이를 ¹³C NMR 분광기로 측정하는 방법을 설명하고자 사용된 NMR 스펙트럼이다.
- <48> 도 3은 선행기술(EP-669350; US-A-5583182)에 따른 중합체와 본 발명의 중합체의 C13 NMR 스펙트럼을 비교한 것이다.
- <49> 도 1a는 전형적인 S-B 블록 공중합체의 지방족 영역을 나타낸 것이다. 45 ppm과 38 ppm 사이의 폴리스티렌 피크는 폴리부타디엔("pB") 스펙트럼을 침범하지 않는다. S-B 중합체는 인접하여 존재하는 2개의 비닐 단위의 증거인 피크를 함유하는 스펙트럼 결과에 나타난 바와 같이, 보다 많은 양의 비닐 단위를 함유한다. 도 1b는 전형적인 S-I-S 블록 공중합체의 지방족 영역을 나타낸 것이다. 여기에서는 폴리이소프렌 블록("pI") 내의 비닐 함량("V_I")이 훨씬 적다. 도 1c는 상기 언급한 2개의 스펙트럼을 전자적으로 합한 결과를 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에는, pB 블록 및 pI 블록의 전형적인 모든 피크가 존재한다.
- <50> 각 스펙트럼에서, 의미있는 피크는 문자와 숫자를 조합하여 표시하였다. 대문자는 피크의 원인이 되는 단량체를 나타낸다: 즉, "B"는 1,4-부타디엔을, "I"는 1,4-이소프렌을, 그리고 "S"는 스티렌을 나타낸다. "V"는 비닐을 나타내는데, 이는 1,2-부타디엔 또는 3,4-이소프렌 중 어느 하나일 수 있다. 문맥에서 분명하지 않을 경우에, "V_B" 및 "V_I"는 각각 1,2-부타디엔 및 3,4-이소프렌을 나타낸다. 1,2-이소프렌은 본원에서 논의한 샘플에는 존재하지 않는다. 특정 단위의 탄소 원자를 나타내는 숫자는 하기와 같은 방식으로 하였다:



<51>

<52> 시스 및 트랜스 배열은 각각 "c" 및 "t"로 기술하였다. 소문자 "b" 및 "i"는 인접 단량체를 나타내는데, 이는 논의되는 단량체의 화학적 쉬프트에 영향을 준다(대문자 옆에 있을 경우).

<53> 이들 규약은 두 가지 가정에 좌우된다: i) 중합체는 '규칙적'인데, 즉, 모든 단량체는 머리 대 꼬리로 연결되어 있고, ii) 특정 탄소 원자의 화학적 쉬프트는 최대 4개 탄소 결합만큼 떨어진 탄소에만 좌우되는데, 즉, 부타디엔 및 이소프렌의 1,4 배열(이는 1,2-단량체와 비교할 때 비교적 긴 것이다) 때문에, 오직 다이애드만이 구별될 수 있다.

<54> 도 2a 및 b는 모델 중합체로 사용되고, 부타디엔/이소프렌 비가 각각 4/1 및 3/1인, 2개의 혼합 부타디엔/이소프렌 공중합체의 지방족 영역을 나타낸 것이다. 여기에서는 1,4-이소프렌 단량체 옆의 1,4-부타디엔 단량체 및 그 역의 존재로 인해 약간의 엑스트라 피크가 뚜렷이 관찰된다. 이들 피크는 혼합 부타디엔/이소프렌 공중합체의 특징으로 도 2a에 표시되어 있다. 이들 특징적인 피크의 화학적 쉬프트는 하기와 같다:

관련한 탄소	화학적 쉬프트(ppm)
bI _{1t}	38.9
iB _{1t}	32.3
bI _{1c}	31.1
B _{4t} i	30.4
I _{4c+t} b	27.3 및 27.2
iB _{1c}	27.0
B _{4c} I	25.1

<56> 도 3a는 선행 기술에 따른, 중간블록 내에 블록을 갖는 블록 공중합체의 스펙트럼이다.

<57> 도 3b는 중간블록이 혼합된 본 발명에 따른 블록 공중합체의 스펙트럼이다. 이 스펙트럼이 합해진 스펙트럼 1c와 매우 닮았지만, 서로의 옆에 위치한 2개의 1,2-부타디엔 단량체의 존재에 기인한 특징적인 피크가 혼합 중합체 블록에 대한 특징적인 피크로 대체되었다는 점에서 상이하다.

<58> 평균 단일중합체 블록 길이의 측정

<59> 이 섹션에서는, 혼합 중합체에 대한 특징적인 NMR 쉬프트에서의 피크의 합이 어떻게 평균 단일중합체 블록 길이를 계산하는데 사용될 수 있는지에 대해 설명한다.

<60> 블록 길이를 계산하는 식은 하기와 같다:

<61>
$$\text{이소프렌블록길이} = \frac{i_c I_{1t} + i_t I_{1t} + i_c I_{1c} + i_t I_{1c} + I_4 i_1}{2 \times \text{서브}} + 1$$

<62>
$$\text{부타디엔블록길이} = \frac{bB_t b + bB_c B}{2 \times \text{서브}} + 1$$

<63> 여기서 "서브"는 하기 식에 해당한다:

$$\frac{i_4 B_t + i_4 B_c + I_4 b + B_t i + B_c i + b I_{1t} + b I_{1c}}{4}$$

<64>

<65> 예를 들면, 도 2 및 3의 스펙트럼에 대해서 상기 식들을 사용하면 하기 평균 블록 길이를 얻게된다.

<66>

중합체 (B:I)	평균 pB 블록 길이	평균 pI 블록 길이
2a (4:1)	8.7	1.5
2b (1:3)	1.9	4.8
3a (1:1)	2.5	2.3

<67> 시험 방법

<68> 감압성 테이프 회의(PSTC)의 감압성 테이프용 시험 방법 편람, 감압성 물질용 표준 FINAT 시험 방법, 감압성 접착제 테이프용 AFERA 시험 방법 및 ASTM 관련 방법에 기술된 바와 같이 이들 제형에 대해, 표준 박리성, 점착성, 응집력 및 점도 시험을 수행하였다. 사용되는 기능에 따라 상이한 시험 표면을 사용하였다: FINAT에 의해 권장되는 크롬처리된 스테인레스 강철판(No. 304)("ss"), 크래프트지 또는 폴리에틸렌 필름("PE").

<69> * 로울링 보울 점착성(RBT)은 센티미터 단위로 표현된 거리이고, 강철 보울은 표준 초기 속도를 갖는 접착제 필름 상에서 회전한다(감압성 테이프 회의 시험 No. 6; ASTM D3121-73). 작은 숫자는 강력한 점착성을 나타낸다.

<70> * 플랩 시험은 판지 상자 위에서 테이프의 점착력을 모의실험하기 위해 개발된 시험이다. 시험 장치는 E.T.S 홀랜드(Holland)가 개발했다. 접착 스트립을 크래프트지에 붙이고 1 kg 짜리 추를 스트립의 한 쪽 끝에 매단다. 플랩 시험은 크래프트지 상의 결합이 떨어지는 데 필요한 시간을 측정한다.

<71> * 유지력(HP)은 2° 에서 전단된 표준 하중(1 kg, 2 또는 5 Kg) 하에서, 표준 시험 표면(강철=ss, 크래프트지, PE 필름)으로부터 테이프의 표준 영역(1.3 x 1.3 cm)를 떼어내는 데 요구되는 시간이다(감압성 테이프 회의 방법 No. 7; ASTM D-3654-82). 시간이 오래걸릴수록, 높은 점착력을 의미한다. 결과는 시간(h) 또는 분(min) 단위로 표시된다. 붕괴 모드의 유형은 점착성 붕괴(AF) 또는 응집력 붕괴(CF)로 표시된다. 이 시험은 실온(약 23°C) 또는 시험에 따라 보다 높여진 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 기저귀용 조합 접착제에서, 유지력은 PE 상에서 40°C로 시험된다.

<72> * 루프 점착성(LT)은 PSTC-5 및 FTM 9 루프 점착성 방법을 사용하여 측정되었다. 높은 수치의 LT는 강력한 점착성을 나타낸다. 결과는 뉴턴/25 mm(N/25 mm)로 표현된다.

<73> * 박리 점착(PA)는 감압성 테이프 회의 방법 No.1 및 ASTM D3330-83에 의해 측정되었다. 높은 수치는 강철 기질로부터 시험 테이프를 박리할 때 높은 강도가 필요함을 나타낸다. 결과는 N/25 mm 단위로 표현된다.

<74> * SAFT(전단 점착 붕괴 온도)를 2.5 x 2.5 cm Mylar 내지 1 kg의 크롬처리된 ss 판으로 측정하였다. 샘플을 오븐에 넣고, 온도를 분당 22°C 증가시켰다. SAFT는 랩 전단 조합이 붕괴되는 온도를 측정한다.

<75> * 고온 용융 점도(HMV)는 ASTM D-3236-78에 따른 회전 점도계로 측정한다. 점도는 침지되어 있는 동안 유체에서 일정한 속도로 축을 회전시키는 데 요구되는 토크(torque)에 의해 측정된다. 샘플을 브룩필드 써모셀(Brookfield Thermocell)이 장착된 RVTDV-II에 넣고, 고온 용융 점도를 120°C 내지 190°C 범위의 온도에서 측정했다. 결과는 파스칼.초(Pa.s) 단위로 표현된다.

<76> * 중합체 및 접착제 배합물의 점탄성을 광범위한 온도에 걸쳐, 평행판 모드(2 mm의 틈이 있는 7.9 mm 직경판)에서 Dynamic Mechanical Analyser(리오메트릭스 인코포레이티드(Rheometrics Inc.)의 RDA-II)로 측정하였다. 각 샘플에 대해, 저장계수 G', 손실계수 G" 및 탄젠트 δ 피크를 10 rad/s의 고정각 주파수에서 측정하였다; 온도차는 분당 5°C였다.

<77> * 유리전이온도 Tg는 분당 40°C의 온도 범위에서 차등 검색 열량측정법으로 측정하였다. Tg는 전이 시작 시에 측정한다.

<78> * 폴리스티렌 함량은 1H NMR로 측정하였다.

<79> * 평균 단일중합체 블록 길이는 전술한 방법을 사용하여 13C NMR로 측정하였다. 중합체 샘플의 13C NMR 스펙트

럼은 125 MHz에서 작동하는 Bruker AMX-500 FT 분광기로 취득했다. 정량적인 양자 디커플링 스펙트럼을 90° 13C 여기 펄스 및 10초의 반복 속도를 사용하여 기록하였다. CDCl3 중의 중합체 10 wt% 용액을 사용하였다. 이완 시간을 개선시키기 위해 l 당 0.1 몰의 크롬 아세틸아세토네이트를 첨가하였다. 적용된 선 확장은 2 Hz였다. 트랜스-폴리부타디엔의 지방족 탄소가 31.9 ppm이 되도록 스펙트럼을 레퍼런싱하였다.

<80> [실시에]

<81> 블록 공중합체 B-F의 합성

<82> 사이클로헥산, 스티렌, 부타디엔 및 이소프렌을 활성화된 알루미늄옥사이드로 정제하고, 질소 대기하의 4℃에서 보관하였다. 알드리치(Aldrich)로부터 입수한 디브로모에탄(EDB)을 커플링제로서 사용하였다. 합성 전에, 부타디엔과 이소프렌의 단량체 혼합물(표 1에 표시된 중량/중량 비)을 제조하여 질소 대기하의 4℃에서 보관하였다. 이 혼합물을 똑같이 사용하였다.

<83> 나선 교반기가 장착된 오토클레이브에 사이클로헥산을 충전하고, 내용물을 50 내지 60℃로 가열하였다. 개시제 sec-BuLi을 즉시 공급한 후, 스티렌 단량체를 넣으면, 중합이 완성된다. 반응 온도를 70℃까지 증가시키고, 이 온도에서 부타디엔/이소프렌 단량체 혼합물(B/I)을 공급한 뒤 반응시켰다. 생성되는 디블록을 과량의 EDB와 커플링시켰다. 이 과량을 임의로는 sec-BuLi으로 제거한 뒤 마감제로서 에탄올을 첨가했다. 반응 혼합물을 40℃까지 냉각시키고, 블렌딩 용기에 옮긴 다음 안정화 패키지를 첨가하고(사이클로헥산 용액으로서 IRGANOX 565 및 트리스(노닐페놀)포스파이트 0.08/0.35 phr을 포함한다) 실온에서 교반한다. 수증기로 응집 마무리 하고, 오븐에서 건조시켜 건조 고무를 취득했다.

<84> 중합체를 J.R. Runyon 등의 J. Polym. Sci., 13, 2359 (1969)에 기술된 방법에 따라 GPC로 분석했다. 표 1은 사용된 성분의 양을 기재한 것이다. GPC 분석의 결과는 표 2에 제시되어있다. 표 2는 또한 비교 중합체 A의 해당 특성을 함유한다: EP-0669350에 기술된 바와 같이 제조된, 50/50의 I/B 중량비를 갖는 I-B 블록 공중합체 중간블록을 함유하는 S-I-B-S 블록 공중합체.

<85> 실시예에 사용된 추가의 성분은 표 3에 기재되어 있다.

<86> 표 1

중합체	A	B	C	D	E	F
사이클로헥산 (l)	14	14.1	6	6	6	6
개시제 (mmol)	14.2	14.3	12.7	15.2	12.9	17.5
스티렌 (gram)	159.6	153.4	135.3	163.9	141.8	256.7
B/I (비) 블록	50/50	50/50	70/30	36/70	1:1	1:1
B/I (g)	430.0 B 433.8 I	848.0	778.6	942.7	664.0	598.1
과량의 EDB (mol)	20	15	20	20	15	21
스캐빈저 (mmol)	2.7	2.1	-	-	-	-
에탄올 (ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.9	1.2

<87>

<88> 표 2

중합체	A	B	C	D	E	F
Mw 폴리스티렌 *10 ³	10.8	10.9	10.7	10.8	11	14.8
총 Mw *10 ³	222	217	259	227	195	154
커플링 효율%	86	83	81	85	87	86
폴리스티렌 함량 wt%	15.5	15.3	14.8	14.8	17.6	30
B/I 비	50/50	50/50	70/30	30/70	50/50	50/50
B 중의 비닐 함량 wt%	8	8	8	8	8	8
I 중의 비닐 함량 wt%	5	5	5	5	5	5

<89>

<90>

표 3

<91>

D-1107	KRATON D-1107은 폴리스티렌 15%를 함유하는 선형 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체로서 총분자량이 225,000, 커플링 효율이 83% 이다.
D-1160 NS	KRATON D-1160 NS는 폴리스티렌 함량이 19%인 선형 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체로서 총분자량이 178,000이고 커플링 효율이 100%이다.
D-1161 NS	KRATON D-1161 NS는 폴리스티렌 함량이 15%인 선형 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체로서 총분자량이 220,000이고, 커플링 효율이 81% 이다.
D-1165 NS	KRATON D-1165 NS는 폴리스티렌 함량이 30%인 선형 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체로서 총분자량이 141,000이고, 커플링 효율이 81% 이다.
D-1122	KRATON D-1122는 폴리스티렌 함량이 37%인 다분지형 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체로서 총분자량이 143,000이고, 커플링 효율이 90% 이다.
R-1090	REGALITE R-1090은 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 제조된 연화점이 88℃이고, 방향족성이 1.8%인 완전 수소첨가된 방향족 수지이다.
S-5100	REGALITE S-5100은 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 제조된 연화점이 100℃이고, 방향족성이 16%인 50% 수소첨가된 방향족 수지이다.
R-7100	REGALITE R-7100은 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 제조된 연화점이 102℃이고 방향족성이 11.2%인 70% 수소첨가된 방향족 수지이다.
MBG 212	MBG 212는 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 개발된 연화점이 95℃이고 방향족성이 0%인 실험용 지방족 탄화수소 수지이다.
MBG 222	MBG 222는 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 개발된 연화점이 85℃이고 방향족성이 3.8%인 실험용 지방족 탄화수소 수지이다.
MBG 223	MBG 223은 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 개발된 연화점이 88℃이고 방향족성이 11.3%인 실험용 지방족 탄화수소 수지이다.
P-95	PICCOTAC 95는 헤르쿨레스 비.브이.에 의해 제조된 연화점이 95℃이고 방향족성이 0%인 C5 지방족 탄화수소 수지이다.
E-2203	ESCOREZ 2203은 엑손 케미칼스에서 제조된 연화점이 93℃이고 방향족성이 2.2%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
E-2101	ESCOREZ 2101은 엑손 케미칼스에서 제조된 연화점이 93℃이고 방향족성이 13.15%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
W Extra	WINGTACK EXTRA는 굿이어 케미칼스에서 제조된 연화점이 97℃이고 방향족성이 2.5%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
W ET	WINGTACK ET는 굿이어 케미칼스에서 제조된 연화점이 94℃이고 방향족성이 4.2%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
W 86	WINGTACK 86은 굿이어 케미칼스에서 제조된 연화점이 86℃이고 방향족성이 9.6%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
H-205	HERCOTAC 205는 헤르쿨레스 비.브이.에서 제조된 연화점이 98℃이고 방향족성이 13.5%인 변형된 지방족 탄화수소 수지이다.
C-925	CATENEX 925는 도이취 쉘 악티엔게젤샤프트의 나프텐 오일이다.
C-956	CATENEX 956은 도이취 쉘 악티엔게젤샤프트의 나프텐 오일이다.
O-N68	ONDINA N68은 도이취 쉘 악티엔게젤샤프트의 의학용 나프텐 백색 오일이다.
I 1010	IRGANOX 1010은 시바 가이기의 산화방지제이다.

<92>

실시예 1

<93>

표 4는 중합체 29%를 함유하는 다양한 접착제 배합물에 대한 결과이다. 비교 배합물 1(CF1)은 중합체 A(EP-

0669350)를 주성분으로 한다. 배합물 2(F2)는 중합체 B를 주성분으로 한다. 비교 배합물 3(CF3)은 D-1161NS를 주성분으로 한다.

<94> 이 결과로부터 F2가 CF1에 비해 크롬처리된 스테인레스 강철 상에서의 유지력(응집력)과 크래프트지 상에서의 플랩(Flap) 시험값이 우수하고, 고온 용융 점도가 낮다는 것을 알 수 있다.

<95> 표 4

배합물	CF1	F2	CF3
중합체 A	100		
중합체 B		100	
D-1161NS			100
R-5100	200	200	200
C-925	40	40	40
I 1010	1	1	
RBT 23 °C (cm)	7	9	>30
크래프트지 상에서의 플랩 시험 (min)	180	205	381
LT (N/25 mm)	14	10	13
PA 100 °C (N/25 mm)	16	14	15
HP ss 2 kg (h)	17	17	104
SAFT (°C)	85	82	81
HMV (Pa.s)	45	34	13

<96>

<97> 실시예 2

<98> 표 5는 포장용 테이프 접착제 용도에 사용되는, 중합체 45%를 함유하는 접착제 배합물에 대한 결과이다. 배합물 CF4 및 F5에 사용된 중합체는 실시예 1에 기술된 배합물 CF1 및 F2에 사용된 중합체와 같은 것이다.

<99> 이 결과로부터 본 발명의 F5가 CF4에 비해 크롬처리된 스테인레스 강철 상에서의 유지력(응집력)과 크래프트지 상에서의 플랩 시험값 및 루프 접착값이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체 B가 중합체 A(EP-0669350) 보다 우수한 접착성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 중합체 B는 회전 보울 접착값이 우수한 D-1107(CF6)과 유사한 접착성을 나타낸다.

<100> 표 5

배합물	CF4	F5	CF6
중합체 A	100		
중합체 B		100	
D-1107			100
MBG 212			
H-205	100	100	100
C-956	45	45	45
I 1010	2	2	2
RBT 23 °C (cm)	1	1.6	11
플랩 시험 (min)	72	215	274
LT (N/25 mm)	5	7	10
PA (N/25 mm)	10	11	12
HP ss 2kg (h)	13 AF	>1000	>1000

<101>

<102> 실시예 3

<103> 실시예 1의 배합물 CF1 및 배합물 F2를 브룩필드 써모셀에 177°C에서 24시간 동안 방치하였다. 그 다음, 접착제를 GPC로 분석하여 중합체 안정성을 평가하였다.

<104> 이 배합물들을 중합체만의 분자량을 측정하기 위하여 GPC 컬럼에 직접 주입하였다. 표 6에 제시된 결과는 본래 중합체 보다 분자량이 큰 물질; 본래 중합체와 분자량이 동일한 물질; 및 본래 중합체 보다 분자량이 작은 물질의 면적비율%를 나타낸다.

<105> 이 GPC 분석에 의한 상기 3개의 각 부분의 면적에 대한 변화는 중합체의 분해율을 나타내는 것으로서, 이 기작에 의해 중합체가 분해한다.

<106> 이 결과로부터 CF1 및 이에 따른 비교용 중합체 A가 본 발명의 중합체 B를 함유하는 F2 보다 열 안정성이 훨씬 떨어진다는 것을 알 수 있다. 사실상, 중합체 A의 고분자량의 증가(부타디엔 사슬의 가교결합) 및 저분자량의 증가(이소프렌 사슬의 분해)가 중합체 B의 각 대응값 보다 훨씬 크게 나타난다.

<107> 표 6

배합물	분자량>MW	면적비율%	
		MW	분자량>MW
CF1 경화전	11.1	70.5	18.4
CF1 177 °C 24 h 경화후	19.8	47.9	32.3
% 증가율	78%		75%
F2 경화전	11.2	68.2	20.6
F2 177 °C 24h 경화후	16.9	49.9	33.2
% 증가율	50%		60%

<108>

<109> 실시예 4

<110> *표 7은 B/I 중량비가 상이한 스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 블록 공중합체를 주성분으로 하는 배합물의 접착성을 나타낸 것이다. 중합체 B, C, D 및 KRATON D-1161NS는 동일한 분자 변수, 즉 폴리스티렌 함량%, 총 분자량 및 커플링 효율을 갖는 것으로, 본 실험에 사용되었다.

<111> 중간블록 내의 부타디엔의 증가는 중합체의 유리전이온도 Tg를 감소시키고, 이것은 접착성에 큰 영향을 미친다. 중간블록내의 부타디엔 수준이 증가하면 회전 모을 점착성이 감소하고(보다 낮은 값으로 인해 향상된다); 크롬 처리된 스테인레스 강철 상에서의 유지력이 감소하며; 고온 용융 점도가 증가하고 배합물 유리전이온도 Tg가 감소한다.

<112> 표 7

배합물	F7	F8	F9	CF10
중합체 C	100			
중합체 B		100		
중합체 D			100	
D-1161 NS				100
S-5100	200			
C-925	40			
I 1010				
Tg (°C)	-24	-21	-18	-13
RBT 23 °C (cm)	13.6	8	>30	>30
LT (N/25 mm)	13	10	13	13
EA (N/25 mm)	15	14	17	15
HP ss 2 kg (h)	12	47	230	104
SAFT ss 0.5 kg (°C)	79	82	77	81
HMV 177 °C (Pa.s)	52.6	34.8	18.9	13

<113>

<114> 실시예 5

<115> 표 8은 포장용 테이프 배합물에서 스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 블록 공중합체를 주성분으로 한 배합물의 접착성을 나타낸 것이다. CF16은 수성계 아크릴 유제를 주성분으로 한 포장용 테이프이다.

<116> 본 발명의 중합체 B와 중합체 C는 다수의 타 성분, 예컨대 1종 또는 2종의 탄화수소 수지, 다른 종류의 탄화수소 수지와 다른 중합체 함량으로 배합될 수 있다. 그 결과 얻어지는 배합물들은 우수한 포장용 테이프 접착제 성질과 함께 다양한 성질을 나타낸다. 이 배합물들은 또한 접착성이 수성계 아크릴 테이프 보다 뛰어나다.

<117> 표 8

<118> 포장용 테이프 배합물

배합물	CF11	F12	F13	F14	F15	CF16
D-1160	100					
중합체 B		100				
중합체 E			100	100	100	
MBG 212	110		60		55	
MBG 223		110				
P-95				55		
H-205			60	55		
MBG 222					55	
C-956	10	10	20	10	10	
I 1010	1	3	3	3	3	
RBT 23 °C (cm)	29	5.5	18	17	>30	5
플랩시험 (min)	3800	610	1000	3000	1700	250
HP 크래프트 40 °C (min)	360	90	45	500	600	100
LT ss (N/25 mm)	10	11.5	10	12	6	
PA 180° ss (N/25 mm)	21	11	16	13	12	
HP ss 2 kg (h)	>1000	200	>150	>150	>150	
SAFT (°C)	-	99	97	102	-	
HMV 190 °C (Pa.s)	56	82	62	90	70	

<119>

<120> 실시예 6

<121> 표 9는 일회용 기저귀, 생리대의 보조 및 탄성 부착물에서의 조합 접착제에 의해 획득되는 접착성을 나타낸 것이다.

<122> 배합물 F18 및 F19(본 발명의 중합체 F를 주성분으로 함)는 PE 상에서의 뛰어난 접착성, 박리성 및 유지력을 나타내었다. 이 배합물 둘다 S-I-S 또는 S-B-S계 배합물(CF17, CF20) 보다 우수하였다. 중합체 F는 최종 용도의 기능에 다양한 범위의 접착제 성질을 제공하기 위하여 S-I-S 상용성 수지나 S-B-S 상용성 수지 중 어느 하나 또는 이 둘 모두와 배합될 수 있다. 중합체 F를 주성분으로 한 배합물은 매우 낮은 배합물 고온 용융 점도를 나타내었는데, 이것은 이 배합물이 다양한 기법, 예컨대 나선식 분무 코팅, 로울 코팅, 다이 코팅 등으로 용이하게 도포될 수 있다는 것을 시사한다.

<123> 표 9

<124> 조합 접착제의 접착성

배합물	CF17	F18	F19	CF20
D-1165	100			
중합체 F		100	100	
D-1122				100
R-1090	250	125		
R-7100			250	220
S-5100		125		
O N68	50	50	50	80
I 1010	3	3	3	3
PE 상에서의 LT (N/25 mm)	0.9	3.5	2	0
PA PE (N/25 mm)	11.5	14.5	15	2.5
HP PE 40 °C (h)	21	14	3	0.3
LT ss (N/25 mm)	15	31	10	4.5
PA ss (N/25 mm)	33	31.5	25	21
HP ss 2 kg (h)	55	62	110	92
SAFT (°C)	91	95	87	84
HMV 177°C Pas	2.2	5.18	3.86	2.58

<125>

<126> 실시예 7

<127> 표 10은 이소프렌 상용성 탄화수소 수지(HCR)가 배합된 본 발명의 중합체와 S-I-S의 접착 성능을 비교한 것이다.

<128> P-95와 MBG 212를 각각 함유한 배합물 CF22 및 CF24에서 관찰되는 낮은 접착값은 중간블록과 함께 사용할 수 없음을 강력하게 시사한다. 이 수지들은 사실상 부타디엔 단편들과 비상용적이다.

<129> 표 10

배합물	CF21	CF22	CF23	CF24
D-1161	100			
D-1160			100	
중합체 B		100		100
P-95	150	150		
MBG 212			110	110
C-925	40	40		
C-956			10	10
I 1010	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	>30	29	>30
플랩 크래프트 (min)	23	2	3800	26
HP 크래프트 40 °C (min)	-	-	360	4
LT ss (N/25 mm)	12	0	10	0
PA ss 180° (N/25 mm)	13	2	21	1
HP ss 2 kg (h)	4	73	>1000	>400
SAFT ss (°C)	106	65	114	-

<130>

<131> 실시예 8

<132> 배합물 25는 WO 00/14170에 제시된 배합물과 유사하게 SIS 및 SBS 블록 공중합체의 블렌드로 제조한 것이다.

<133> 최고의 성능으로 만들기 위해서는 이 배합물에 2가지 HCR, 즉 이소프렌과 상용성인 HCR(MBG 212)과 부타디엔과 상용성인 HCR(MBG 223)이 필요하다.

<134> 이와 마찬가지로 (B/I) 중간블록을 가진 블록 공중합체는 2중 HCR 시스템, 즉 이소프렌 상용성 HCR(P-95 및 P-212)과 부타디엔 상용성 HCR(MBG 223 및 H-205)과 배합될 수 있다.

<135> 표 11

배합물	CF25	CF26	CF27
D-1161	50		
D-1102	50		
중합체 E		100	100
MBG 223	55		60
MBG 212	55	55	110
H-205		55	
E-95			60
C-956	10	10	20
1 10:10	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	25	20
플랩 크래프트	920	2170	1930
HP 크래프트 40 °C (min)	76	200	2880
LT ss (K/25 mm)	11.5	9	7
PA ss 180° (N/25 mm)	12	16	13
HP ss 2 kg (b)	64	230	>500
SAFT ss (°C)	97	103	105
HKV 190°C Pas	48.8	90	48

<136>

<137> 실시예 9

<138> 놀랍게도, (B/I) 중간블록이 혼합된 블록 공중합체가 특정 방향족이 변형된 지방족 HCR과 배합되는 경우 고성능 접착제가 수득될 수 있다는 것이 발견되었다.

<139> 배합물 F28 내지 F31은 방향족 구조가 중간 정도인 MBG 223, E-2101, W ET 및 W 86이 모두 고성능 접착제를 제공한다. 이것을 시사한다.

<140> 방향족 구조가 적은 E-2303 및 W Extra가 배합된 CF32 및 CF33 배합물은 접착성을 나타내지 않는다. 이것은 함께 사용할 수 없음을 시사한다.

<141> 마지막으로, 분자내 방향족 수준이 높은 H-205가 배합된 F34 배합물은 허용되는 수준이지만 성능이 보다 낮은 접착제를 제공한다.

<142> 표 12

배합물	F28	F29	F30	F31	CF32	CF33	F34
중합체 B	100	100	100	100	100	100	100
MBG 223	110						
E-210i		110					
W FT			110				
W 86				110			
W Extra					110		
F-2203						110	
H-205							110
C-956	15	15	15	15	15	15	10
I 1010	3	3	3	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	4	>20	12	5	-	-	7
플랫 크래프트 (min)	1300	1400	5000	1600	-	-	230
HP 크래프트 4C °C (min)	345	180	260	155	-	-	50
LT ss (N/25 mm)	17	12	7	11	0*	0*	14
PA ss 180 ^e (N/25 mm)	16	17	14	13	-	-	16
HP ss 2 kg (h)	>180	450	>450	>450	-	-	57
SAFM ss (°C)	103	100	112	104	-	-	92
HMV 190°C Pas	71	71	74	67	-	-	92

<143>

<144> * LT=0, 이에 따라 추가로 평가하지 않음

<145> 결론

<146> 실시예 8의 결과와 실시예 9의 결과를 비교했을 때, 방향족 H 함량(%)이 3% 보다 낮은 탄화수소 수지는 배합물에 점착성을 제공하지 못하는 것을 알 수 있다.

<147> 이와 마찬가지로, 방향족 H 함량이 최고(13.5%)인 탄화수소 수지 역시 일반적 성능은 그대로 우수하지만 배합물에 낮은 점착력을 제공하였다.

<148> 결론적으로, (B/I) 중간블록이 혼합된 블록 공중합체에 최고의 점착성을 부여하기 위해서는 방향족 H 함량(%)이 3 내지 18% 사이, 바람직하게는 3.5 내지 14% 사이인 방향족 변형 지방족 탄화수소 수지가 필요하다는 것을 알 수 있다.

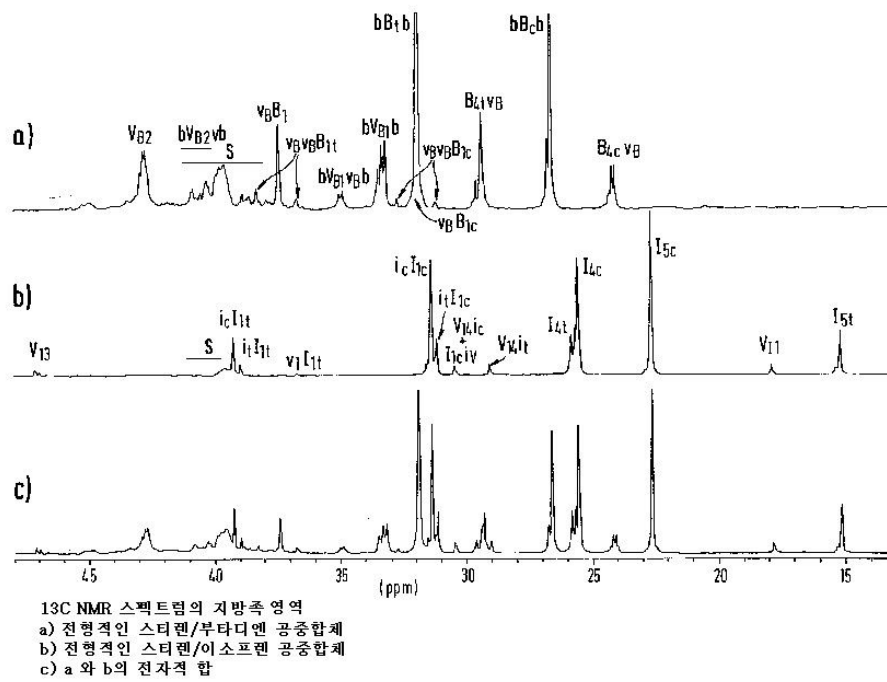
도면의 간단한 설명

<149> 도 1 및 2는 중간블록이 혼합된 블록 공중합체의 평균 단일중합체 블록 길이를 ¹³C NMR 분광기로 측정하는 방법을 설명하고자 사용된 NMR 스펙트럼이다.

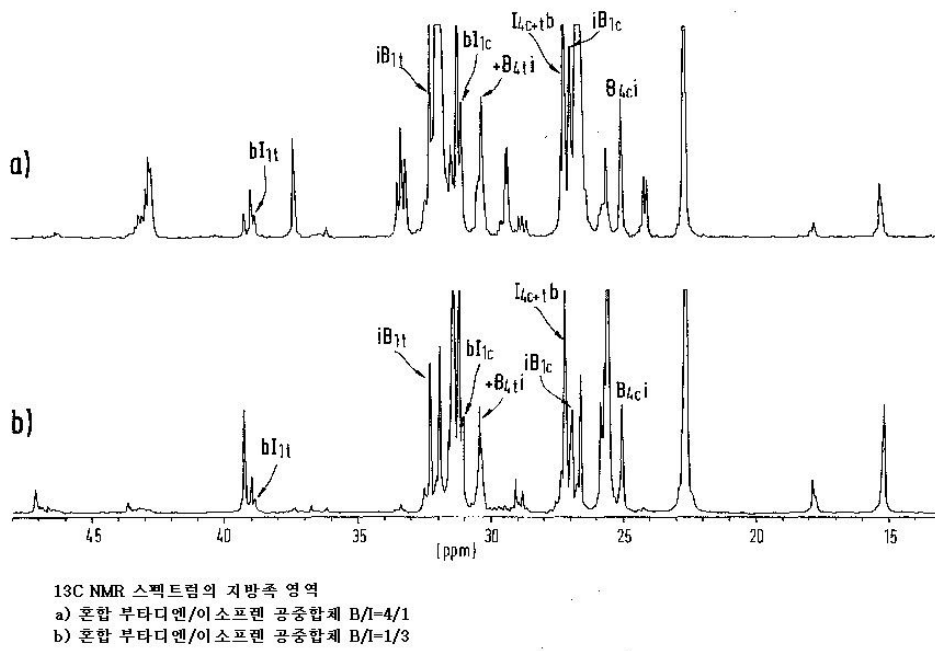
<150> 도 3은 선행기술(EP-669350; US-A-5583182)에 따른 중합체와 본 발명의 중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 비교한 것이다.

도면

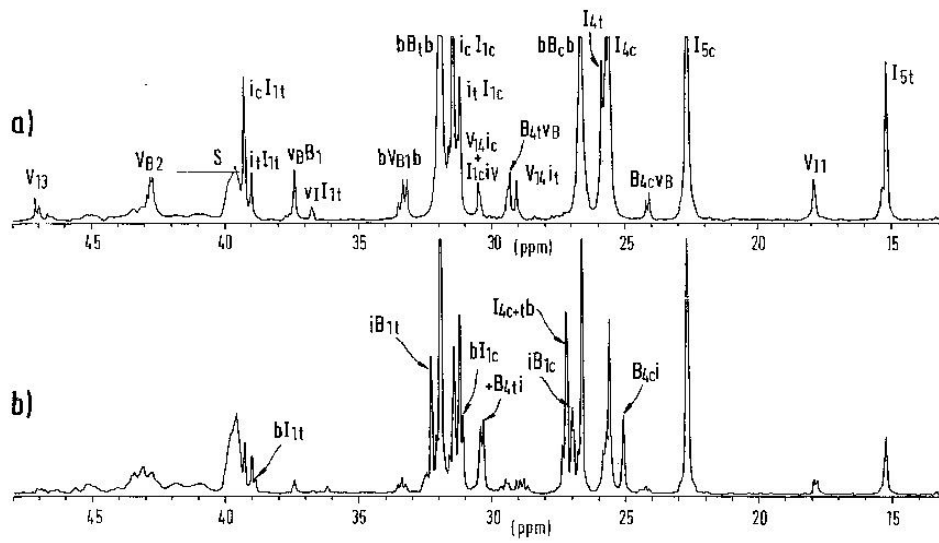
도면1



도면2



도면3



¹³C NMR 스펙트럼의 지방족 영역

a) 블록 스티렌/부타디엔/이소프렌 공중합체 및

b) 혼합 중간블록 부타디엔/이소프렌 스티렌/부타디엔/이소프렌 공중합체