



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월17일
 (11) 등록번호 10-0767275
 (24) 등록일자 2007년10월09일

(51) Int. Cl.

C09J 153/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7017718
 (22) 출원일자 2002년12월26일
 심사청구일자 2006년04월10일
 번역문제출일자 2002년12월26일
 (65) 공개번호 10-2004-0030176
 공개일자 2004년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/020671
 국제출원일자 2001년06월26일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/00806
 국제공개일자 2002년01월03일

(30) 우선권주장
 60/214,765 2000년06월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP 07286021 A
 US 5627235 A

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 송종민

(54) 개선된 다이-절단 성능을 갖는 접착제

(57) 요 약

본 발명에 따라, 라벨 생성에 사용된 다이-절단 조건에서 감소된 탄성 행동을 갖는 스티렌계 테트라블록 또는 펜타블록 공중합체의 사용을 통해 개선된 접착제가 제공된다.

(72) 발명자

길브르프랑소아-엑스프랑스에프-64990 생피에르디루브스멩하리-슈리129
2메종이르키**마렝제라르**

프랑스에프-64510 아싸루드포20

루타스캐네트

벨기에비-3080 터브렌스테레박랜79

엘미로저알

벨기에비-1674 벨링겐니우브밴7

마이어스마이클올리브

미국루이지애나주70808

바톤루지알버트하트드라이브634

(81) 지정국

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, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 남아프리카, 탄자니아, 인도, 인도네시아, 그러나다, 가나, 감비아, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 크로아티아, 짐바브웨

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

스티렌 함량이 10 내지 27중량%인 테트라블록 또는 펜타블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 접착성 스티렌계 블록 공중합체를 포함하되,

20°C에서 측정하였을 때

- (i) 유리 전이 영역 아래의 프리컨시(frequency)에서 10,000Pa 미만의 저장 모듈러스 플래토(plateau);
- (ii) 0.001 rad/s 초과의 프리컨시에서 10,000 Pa의 저장 모듈러스; 및
- (iii) 저장 모듈러스가 10,000Pa인 프리컨시에서 0.2 내지 1의 손실 계수 $\tan \delta$ 의 성질을 나타내는, 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

블록 공중합체의 스티렌 함량이 15 내지 20중량%인 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

스티렌 블록 공중합체가 연속적으로 제조되는 접착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

저장 모듈러스 플래토가 10 rad/s 미만의 프리컨시에서 발생하는 접착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물이 SISI, SISB, SBSB, SBSI, ISISI, ISISB, BSISB, ISBSI, BSBSB 및 BSBSI로부터 선택되는 접착제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체가 45,000 내지 250,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체의 스티렌계 블록이 4,000 내지 35,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체의 스티렌계 블록이 6,000 내지 20,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체의 불포화 디엔 블록이 10,000 내지 200,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

테트라블록 또는 펜타블록 공중합체의 불포화 디엔 블록이 15,000 내지 150,000의 분자량을 갖는 접착제.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

블록 공중합체의 총 중량을 기준으로 40중량% 이상의 테트라블록 또는 펜타블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 접착제.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

블록 공중합체의 총 중량을 기준으로 70중량% 이상의 테트라블록 또는 펜타블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 접착제.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

접착성 스티렌계 블록 공중합체의 엔드 블록이 불포화 디엔으로부터 유도되며, 불포화 디엔으로부터 유도된 중간 블록보다 높은 분자량을 갖는 접착제.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

접착성 스티렌계 블록 공중합체가 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔으로부터 유도된 블록을 함유하는 접착제.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

접착성 스티렌계 블록 공중합체가 접착부여제로서 탄화수소 수지를 포함하는 접착제.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

접착부여제가 지방족 C_6/C_6 수지인 접착제.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

접착부여제가 방향족 수지인 접착제.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

접착부여제가 방향족/지방족 C_6/C_9 수지인 접착제.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

수지가 수소화된 접착제.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

점착성 스티렌계 블록 공중합체가 점착부여제로서 로진 에스테르, 폴리테르펜 또는 이들의 혼합물을 포함하는 점착제.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

점착성 스티렌계 블록 공중합체가 점착성 스티렌계 블록 공중합체의 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 상과 부합성인 점착부여제를 포함하는 점착제.

청구항 22

제 1 항에 따른 고온 용융 감압 점착제.

청구항 23

제 1 항에 따른 라벨 점착제.

청구항 24

10 내지 27중량%의 스티렌 함량을 갖는 테트라블록 또는 펜타블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 점착성 스티렌계 블록 공중합체를 포함하는 고온 용융 점착제를 이형 라이너에 도포시킨 후, 상기 피복된 이형 라이너를 표면 기재(face stock)에 라미네이트시키고, 최종적으로 상기 라미네이트를 라벨 기재로 전환시키는 것을 포함하며, 상기 공중합체가 SISI, SISB, SBSB, SBSI, ISISI, ISISB, BSISB, ISBSI, BSBSB 및 BSBSI 중에서 선택되는, 라벨 제조 공정.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 라벨 및 테이프 제조에 특히 유용한 탄성중합체 또는 고무계 감압 점착제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

라벨 제조동안, 표면 기재(face stock), 감압성 점착제 층 및 이형 라이너(예, 실리콘 피복된 종이)의 라미네이트는 라미네이트를 상업적으로 유용한 라벨 및 라벨 기재로 전환하는 장치를 통과한다. 전환 작동 공정은 프린팅, 다이-절단, 이형 라이너 상에 라벨을 남기는 매트릭스 스트리핑(stripping), 주변 구멍 편침(marginal hole punching), 천공화(perforating), 팬 절침(fan folding), 절삭화(guillotining) 등을 포함한다. 절단 작용은 표면 기재 및 점착제 층을 파쇄하지만, 이형 라이너를 절취시키지 않는 것이 중요하다. 백킹(backing) 시이트에 일련의 라벨을 제조하는 것은, 라벨 주위를 절단하고 두 라벨 사이의 물질(메트릭스)을 제거하면서 백킹 시이트에 부착된 라벨 그 자체를 남기게 하는 것을 포함한다. 다이-절단 기계는 작동 속도에서 깨끗한 파쇄를 만드는 것이 중요하다. 이러한 용도의 점착제는 적합한 점탄성 및 점착성을 갖도록 제제화되어 이형 라이너 또는 표면 기재 바탕면에 도포될 수 있고 스트리핑된 후 필요한 점착성으로 라벨 상에 존재할 것이다. 그러나, 이러한 성능은 점착제 필름을 절단 또는 파쇄하기 어렵게 한다. 이러한 성능은 다이-절단을 일치하지 않게 하여 어렵게 하고, 절단 블래드 상에 점착제 줄 및 부착물을 초래한다.

<3>

다이-절단은 라미네이트를 이형 라이너 표면을 통해 절단하는 것을 포함한다. 다른 과정은 라벨 라미네이트를 통해 완전히 절단하는 것을 포함하고, 특히 편평한 시이트에서의 구멍 편침, 천공화 및 절삭화를 포함한다.

<4>

라미네이트를 완성된 제품(예, 라벨)으로 전환하는 비용은 다양한 처리 작동 비의 함수이다. 라인 속도는 프린팅 단계가 포함되는 지의 여부에 따라 다르다. 예전대, 컴퓨터 라벨과 같이 프린팅 단계가 없는 경우, 속도는 300m/분일 수 있다. 다른 경우, 50 내지 100m/분의 속도가 전형적이다. 모든 라미네이트 층이 전환 비용에 영향을 주는 반면, 점착제 층은 전환 용이성을 제한할 수 있다. 점착제 층의 점탄성이 이러한 한정을 유발한다. 즉, 높은 탄성은 다이-절단동안 점착제 층이 절단 라인으로부터 벗어나는 것을 방지하며, 또한 절단동안 절단 블래드로 이동하는 것을 촉진한다. 또한, 다이-절단 후, 원하지 않는 표면 물질을 제거할 때, 높은 점착제의

탄성은 접착제 줄을 초래하여 매트릭스 스트리핑을 방해한다. 높은 탄성은 또한 접착제 층을 떼어낸 후 접착제 층의 재결합을 촉진한다.

- <5> 우수한 전환성의 달성이, 우수한 접착제 성능의 달성과 꼭 일치하는 것은 아니다. 접착제는 필요에 맞도록 제조되어야 한다. 중요한 접착제 성능은 다양한 온도 및 다양한 기재(예, 중합체, 종이, 유리 및 강철)에서의 박리 접착성, 접착성, 전단 및 접도를 포함한다. 우수한 다목적 접착제는 단지 접착제가 깨끗하게 떼어지기 어렵기 때문에 열등한 전환성을 나타낼 수 있다. 접착제가 다이 또는 블래드에 부착할 수 있다. 더욱이, 파쇄 속도의 각 면 속도에서 성공적인 매트릭스 스트리핑이 일어날 수 있다는 사실에도 불구하고 특수 접착제의 사용으로 어떤 속도 범위에서는 매트릭스의 파쇄가 일어날 수 있다. 하나의 목적은, 접착제가 우수한 다이-절단 성능을 가지며 매트릭스가 전체 작동 속도 범위에서 성공적으로 스트리핑되는 접착제 시스템을 제공하는데 있다.
- <6> 전형적인 라벨 접착제는 탄화수소 또는 천연 수지 접착부여제에 의해 접착될 수 있는 아크릴 중합체 유제로부터 제조된다. 이것들은 우수한 다이-절단 성능을 갖는 반면, 큰 부피의 액체의 취급 및 계속적인 액체 제거를 필요로 한다. 따라서, 고온 용융 접착제가 바람직할 것이다. 낮은 온도에서 아크릴계 접착제는 고온 용융 시스템 보다 열등한 성능을 갖는다. 더욱이, 고온 용융물은 더욱 빠른 라인 사용 속도로 사용될 수 있으며, 더욱 넓은 범위의 온도에서 더욱 큰 접착성을 가지고, 습윤 상태에서도 사용될 수 있다.
- <7> 고온 용융 감압 접착제 시스템은 공지되어 있으며, 스티렌계 블록 공중합체와 같은 점착성 열가소성 탄성중합체로 구성된다. 예를 들면, 폴리스티렌 및 폴리부타디엔 블록 및/또는 폴리이소프렌 블록을 함유하는 스티렌계 블록 공중합체가 공지되어 있다. 이러한 물질들은 일반적으로 순수한 트리블록(때로 SIS 및 SBS 공중합체로 지칭됨) 및 디블록(때로 SI 및 SB 공중합체로 지칭됨)로서 이용할 수 있다. 이러한 물질은 또한 디블록 및 트리블록 물질의 혼합물(때로 SIS + SI 및 SIS + SB로서 지칭됨)로서 이용할 수 있다. 이러한 물질의 보기에는 텍스코(Dexco) 및 크라톤 폴리머(Kraton Polymers)에 의해 시판되는 탄성중합체를 포함한다.
- <8> 고온 용융 감압 접착제에서 탄성중합체 성분으로서 디블록/트리블록 혼합물을 사용하는 것이 공지되어 있다. 또한, 접착제 성능 및 접도는 디블록 대 트리블록의 비, 스티렌 함량, 중합체 분자량 및 중합체 내의 블록 분자량의 변화에 의해 조절될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 사용되는 물질의 보기로서 16%의 스티렌 및 56%의 디블록을 함유한 크라톤(KRATON)TM D 1113; 55%의 디블록 및 17%의 스티렌을 함유한, 니폰 제온(Nippon Zeon)에 의해 시판되는 퀸택크(QUINTAC)TM 3433; 42%의 디블록 및 17%의 스티렌을 함유한 벡터(VECTOR)TM 4114; 및 20%의 디블록 및 17%의 스티렌을 함유한 벡터(VECTOR)TM 4113를 들 수 있다. 벡터(VECTOR)TM 4114 및 벡터(VECTOR)TM 4113은 텍스코 제품이다. 접착시, 이러한 물질은 우수한 접착제 성능을 가지며 라벨 생성 고온 용융물에 사용될 수 있지만, 최적 다이-절단 특성이 부족하다. 더욱이, 낮은 온도에서의 이것의 접착제 성능은 최적이 아니다.
- <9> 미국 특허 제 5,663,228 호는 라벨 접착제 다이-절단성의 개선에 관한 것이다. 그러나, 제공된 해법은 복잡하고, 특정 유리 전이 온도를 갖는 두 개의 특수 블록 공중합체 수지를 필요로 하며, 두 개의 블록 공중합체와 혼합시 두 개의 블록 공중합체의 유리 전이 온도들 사이의 차이를 증가시키는 점착성 수지의 선택을 필요로 한다. 미국 특허 제 5,663,228 호의 접착제 혼합물에 사용된 스티렌계 공중합체의 보기로서 피나(Fina)로부터 입수할 수 있는 피나프렌(FINAPRENE)TM 1205 및 크라톤 폴리머로부터 입수할 수 있는 크라톤TM 1107을 들 수 있다.
- <10> 미국 특허 제 5,412,032 호는 라벨 다이-절단을 향상시킬 수 있는 선형 SIS 트리블록/디블록 공중합체에 관한 것이다. 이것은 18 내지 24 중량%의 스티렌 함량, 25,000 내지 35,000의 폴리스티렌 블록 분자량, 280,000 내지 520,000의 총 분자량 및 20 내지 40%의 커플링 효율을 갖는 블록 공중합체를 사용함으로써 달성된다. 커플링 효율은 전체 공중합체의 트리블록 함량에 대응한다.
- <11> 미국 출원 일련번호 제 60/214,308 호는 디블록/트리블록 혼합물을 최적화함으로써 수득된 개선된 다이-절단 성능을 갖는 접착제 시스템을 기술하고 있다. 본 발명가들은, 이러한 개선된 성능은 테트라블록 및/또는 웬타블록 공중합체로 수득되고 단일 중합 반응이 가능하다는 것을 알게 되었다.
- <12> 고온 용융 다이-절단 성능이 향상되어야 한다는 것을 인식하여, 본 발명가들은 다이-절단 공정의 기계적 및 물리적 면에 대해 분석하였다.
- <13> 놀랍게도, 다이-절단은 예리한 절단 작용을 포함하기보다는 비교적 낮은 변형 비를 갖고 절단 라인의 끝으로 접착제를 미는 것을 포함한다. 성공적인 다이-절단에 있어서, 나이프의 작용시 접착제는 휘고 절단 점으로부터

벗어나고 절단 라인 상에서 다시 형성되지 않아야 한다.

- <14> 상기 관점에서, 본 발명가들은 우수한 다이-절단을 위해, 스티렌계 테트라 또는 펜타블록 공중합체 접착제는 하기 기준을 충족해야 한다는 것을 알게 되었다:
- <15> · 실온에서 G'는 유리 전이 영역 아래의 프리컨시(frequency)(전형적으로 10rad/s 미만)에서 프리컨시에 따라 가장 낮은 프리컨시에서 일정한 저장 모듈러스 플래토(plateau)까지 단순하게 감소해야 한다. 저장 플래토 모듈러스는 바람직하게는 10000Pa 이하, 더욱 바람직하게는 7000Pa 이하, 가장 바람직하게는 4000Pa 이하이다.
- <16> · G'는 바람직하게는 0.001rad/s 이상(더욱 바람직하게는 0.005rad/s 이상, 가장 바람직하게는 0.01rad/s 이상)의 프리컨시에서 10000Pa 값과 교차해야 한다.
- <17> · 20°C에서 측정하였을 때 저장 모듈러스가 10,000Pa 값과 교차하는 프리컨시에서, 손실 계수 Tan δ (G"/G' 비로 정의됨)는 바람직하게는 0.2 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1, 가장 바람직하게는 0.6 내지 1이다.
- <18> 수계 아크릴 접착제가 이것의 트리블록(예, SBS 또는 SIS) 대응물보다 더욱 우수하게 행동하는 이유를, 다이-절단 공정과 관련된 매우 낮은 변형 비 및 다이-절단 동안 필요한 접착제 유동이 설명해 준다. 이러한 두 시스템은 각각 우수 및 열등 다이-절단 행동의 양호한 실례들을 보여 준다.
- <19> 소정의 온도에서 고온 용융 접착제의 점탄성 행동은 G' 및 G"로서 공지된 두개의 동력학적 모듈러스에 의해 편리하게 알 수 있다. 즉, 손실 모듈러스 G"는 점성질 행동을 나타내며, 저장 모듈러스 G'는 탄성 행동을 나타낸다. G"와 G'의 비는 손실 계수 탄젠트 델타(Tan δ)로서 공지된다.
- <20> 절단 메카니즘이 접착제를 예리하게 절단하기보다는 절단 라인으로부터 접착제를 밀어내는 것이라는 발견으로 인해, 접착제가 영구히 절단 라인으로부터 벗어나도록 더욱 적은 탄성 접착제를 필요로 한다. 다이-절단 동안 나이프의 수직 속도가 매우 작기 때문에 낮은 프리컨시 행동이 크게 중시되어야 한다.
- <21> 아크릴 시스템의 동적 기계적 분석으로부터, 저장 모듈러스 G'는 프리컨시에 따라 연속적으로 감소하여 낮은 프리컨시에서 일정한 플래토가 없다는 것을 알 수 있다. 동시에, 낮은 프리컨시에서 비교적 높은 손실 모듈러스 G"가 존재하여, 본질적으로 G'와 겹친다. 이것은, 도 3에 도시된 바와 같이, 응력하에서 영구적으로 변형 및 유동시키는 접착제의 경향을 증대시킨다. 한편, 순수한 트리블록 접착제의 유사한 분석으로부터, 낮은 프리컨시 영역에서 일정하고 비교적 높은 플래토 모듈러스 G'(10000Pa 초과)(손실 모듈러스 G"보다 훨씬 큼)가 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 접착제가 다이-절단동안 변형으로부터 회복되는 바람직하지 않은 경향을 반영한다.
- <22> 발명의 개요
- <23> 한 양태에 있어서, 본 발명은 10 내지 27중량%의 스티렌 함량을 갖는 테트라블록 및/또는 펜타블록 공중합체를 포함하는 점착성 스티렌계 블록 공중합체를 포함하는 접착제에 관한 것이다. 이 접착제는 표면 기재가 라미네이트 이형 라이너로부터 절단될 때 깨끗하게 접착제-충을 과열시킨다. 동시에, 접착제는 주위 온도와 감소된 온도 모두에서 우수한 접착제 성능을 제공한다. 특히, 라벨에 사용하기 적합하며 고온 용융물로서 도포될 수 있다.
- <24> 라벨 접착제에서 스티렌계 테트라블록 및/또는 펜타블록 공중합체 고무의 사용으로 다이-절단 성능을 향상시킬 수 있다. 이로인해, 단일 중합체가 혼합물 대신 치환될 수 있다. 더욱이, 이러한 테트라블록 및/또는 펜타블록 공중합체를 사용함으로써 향상된 낮은 온도 성능을 갖는 접착제가 제공된다. 본 발명가들은 이러한 공중합체 일부가 목적하는 다이-절단 성능과 접착제 성능의 조합을 제공한다는 것을 알게 되었다. 따라서, 테이프 및 라벨 제조에 사용되는 개선된 고온 용융 접착제의 생성이 가능하다.
- 발명의 상세한 설명**
- <33> 본 발명에 사용된 테트라블록 및/또는 펜타블록 공중합체는 스티렌계 블록(S), 폴리이소프렌 블록(I) 및/또는 폴리부타디엔 블록(B)으로 구성되는 것이 바람직하다. 유용한 블록 공중합체의 보기로서 SISI, SISB, SBSB 및 SISB 테트라블록 및 ISISI, ISISB, BSISB, BSBSB 및 BSBSI 웨нт블록을 열거할 수 있다.
- <34> 테트라블록 및/또는 웨нт블록 공중합체는 그 자체로 사용되거나 또는 다른 중합체, 특히 디블록 및 트리블록 공중합체와 같은 다른 스티렌계 블록 공중합체와 혼합된다.
- <35> 블록 공중합체는 스티렌 및 부타디엔 및/또는 이소프렌을 함유한다. 우수한 다이-절단 성능을 얻기 위해, 중합

체의 비닐 방향족 탄화수소 함량(일반적으로 스티렌)은 조절되어야 한다. 유사하게, 임의 양태에서는 10 중량% 이상의 비닐 방향족 함량을 가지며, 다른 양태에서는 15중량% 이상의 비닐 방향족 함량을 갖는다. 비닐 방향족 탄화수소 함량은 27 중량% 이하, 다르게는 20중량% 이하, 또는 18중량% 이하이어야 한다.

<36> 분자량은 수평균 분자량이며, 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 g/몰 단위로 측정되며, GPC 시스템은 예를 들면 공지된 분자량을 갖는 유사한 표준 중합체를 사용하여 적절하게 보정된다.

<37> 임의 블록 공중합체의 양태는 다음 특성을 갖는다:

<38> i) 10중량% 이상, 다르게는 12중량% 이상의 총 최소 스티렌 함량;

<39> ii) 27중량%, 다르게는 20중량%의 총 최대 스티렌 함량; 및

<40> iii) 존재하는 블록 공중합체의 총 함량을 기준으로 40중량% 이상, 다르게는 70중량% 이상의 최소 테트라블록 및/또는 웨타블록 함량.

<41> 본 발명 고무의 임의 양태는 100% 테트라블록 및/또는 웨타블록이다. 임의 양태는 임의 존재하는 디블록 및/또는 트리블록 중합체가 16 내지 20% 스티렌을 함유하도록 하는 조건을 선택한다.

<42> 임의 양태에 사용된 스티렌계 테트라블록 및/또는 웨타블록 공중합체는 45,000 내지 250,000, 다르게는 100,000 내지 170,000의 수평균분자량을 갖는다. 본 발명의 고무의 필요 특성에 따라 공중합체 블록 분자량의 선택이 조절된다. 스티렌계 블록은 4000g/몰 이상(다르게는 6000g/몰 또는 8000g/몰 이상) 내지 35,000g/몰 이하(다르게는 20,000g/몰 이하)의 분자량을 갖는다. 전형적으로, 4000g/몰 이상의 스티렌계 블록 분자량이 적합한 유지력, 전단 특성 및 점착력을 제공한다. 또한, 전형적으로 35,000g/몰 이하의 분자량이 적합한 감압성을 갖는 충분히 유연한 접착제를 제공한다. 임의 양태에 있어서, 부타디엔 및/또는 이소프렌 블록은 10,000g/몰 이상 내지 200,000g/몰 이하, 다르게는 15,000g/몰 이상 내지 150,000g/몰 이하, 또는 20,000g/몰 이상 내지 80,000g/몰 이하의 분자량을 갖는다. 전형적으로, 10,000g/몰 이상의 분자량을 갖는 불포화 디엔 블록이 우수한 전단 특성을 갖는 더욱 강한 중합체를 제공한다. 전형적으로, 200,000g/몰 미만의 분자량을 갖는 불포화 디엔 블록이 더욱 용이하게 가공된다. SISI, SISB, SBSI 또는 SBSB 중합체가 사용되는 경우, 두 불포화 디엔 블록의 분자량은 변할 수 있다. 내부 블록이 엔드 블록보다 작은 M_w를 갖는 중합체가 특히 유용하다. 본 발명의 임의 공중합체는, 20,000 내지 70,000g/몰, 다르게는 25,000 내지 50,000g/몰의 분자량을 지닌 내부 불포화 블록을 가지며, 외부 블록은 40,000g/몰 이상의 분자량, 다르게는 이것이 B 블록인 경우 60,000g/몰 이상의 분자량, 이것이 I 블록인 경우 55,000g/몰 이상, 다르게는 75,000g/몰 이상의 분자량을 갖는다.

<43> 고무가 다른 블록 중합체를 함유하는 경우, SI 블록 중합체가 바람직하다. 트리블록 물질이 존재하는 경우, 임의 양태는 50,000g/몰 이상의 M_w를 선택한다. 다르게는, 트리블록은 100,000g/몰 이상 내지 300,000g/몰 이하(다르게는 180,000 g/몰 이하)의 M_w를 갖는다. 또한, 디블록 물질의 M_w, 특히 SI 디블록 물질의 M_w는 60,000g/몰 이상(다르게는 70,000 또는 80,000g/몰 이상) 내지 150,000g/몰 이하(다르게는 140,000 또는 110,000g/몰 이하)이다. 임의 양태에 있어서, SI 블록 공중합체는 총 공중합체의 60중량% 이상(다르게는 70 또는 75중량% 이상) 내지 총 공중합체의 85중량% 이하(다르게는 80중량% 이하)를 포함하여야 한다. 디블록 물질이 SB 물질인 경우, 임의 양태는 50,000 내지 150,000g/몰, 다르게는 65,000 내지 110,000g/몰 또는 70,000 내지 90,000g/몰의 M_w를 갖는다. 임의 양태는 총 블록 공중합체의 45(또는 60)중량% 이상 내지 총 블록 공중합체의 80(또는 75)중량% 이하를 포함하는 SB 블록 공중합체를 갖는다.

<44> 본 명세서에 있어서, 분자량은 폴리스티렌에서 검정된 젤 투과 크로마토그래피(GPC - 때로 크기 배제 크로마토그래피로서 공지됨)에 의해 측정시 피크 분자량을 의미한다. 상업적으로 입수할 수 있는 폴리스티렌 검정 표준이 사용되며, 공중합체의 분자량은 런온(Runyon) 등의 문헌[J. Applied Polymer Science, Vol. 13 Page 359(1969)] 및 퉁(Tung, L H)의 문헌[J. Applied Polymer Science, Vol. 24 Page 953(1979)]에 따라 보정되었다.

<45> GPC 측정은 1047A 굴절률 지수 검출기와 5마이크론 입자로 충진된 4개의 300mm x 7.5mm 폴리미 래보러토리스(Polymer Laboratories) SEC 칼럼을 구비한 휴렛-팩커드(Hewlett-Packard) 모델 1090 크로마토그래피를 사용하였다. 이것은 10^5 \AA 기공 크기를 갖는 두 개의 칼럼으로 구성되는데, 하나의 칼럼은 10^4 \AA 기공 크기를 가지며 다른 하나의 칼럼은 혼합된 기공 크기를 갖는다. 캐리어 용매는 1ml/분의 유속을 갖는 HPLC-등급 테트라하이드로푸란(THF)이다. 칼럼 및 검출기 온도는 40°C이고, 작동 시간은 45분이다.

<46> 하기 유동 특성이 또한 이러한 중합체 시스템에서 바람직할 수 있다. G'는 T_g 영역 아래의 프리컨시에서 프리

건시에 따라 단일하게 감소해야 한다. Tan δ의 손실 계수는 바람직하게는 0.2 내지 1이며, 저장 모듈러스 플래토는 낮은 프리컨시에서 실질적으로 일정해야 한다. 이러한 특성이 아크릴계 및 트리블록 공중합체를 기준으로 한 접착제 시스템에 대한 G' 및 G''의 log/log 플롯인 도 3에 기술되어 있다. 아크릴계에 대한 G' 및 G''는 실질적으로 겹치는 반면, 낮은 프리컨시에서의 SIS-트리블록계 시스템에 대한 G' 및 G''는 갈라지는 것을 상기 플롯이 보여준다.

<47> 테트라 및/또는 펜타블록 공중합체는 자유 라디칼 중합화 또는 지그러(Zeigler) 유형 촉매와 같은 임의 적합한 중합 기술에 의해 제조된다. 블록이 계속하여 제조되는 중합 시스템이, 두 개 이상의 예비성형된 블록이 서로 커플링하는 중합체 시스템보다 바람직하다. 계속적으로 중합체가 성장함으로써 더 큰 블록 분자량의 변화가 가능하고, 이것은 특히 내부 폴리디엔 블록 분자량이 외부 폴리디엔 블록 분자량보다 상당히 낮은 중합체에 유용하다.

<48> 예를 들면, SIS 트리블록 및 SB 디블록 혼합물과 같은 다른 블록을 함유한 고무 혼합물을 사용하는 종래 제안된 일부 시스템의 특별한 문제는 고무가 넓은 온도 범위에서 혼화성이 부족하다는 것이다. 이것은 특히 낮은 온도에서 접착제 성능에 역효과를 준다. 상이한 블록이 SISB 테트라블록에서와 같이 동일한 문자 내에 있다면 상기 문제는 상당히 감소하고 접착제 성능은 개선된다. 이러한 분자들은 예비 성형된 디블록 물질을 커플링함으로써 보다는 오히려 계속해서 더욱 쉽게 적층된다.

<49> 본 발명 접착제의 접착부여 첨가제는 사용된 특수 고무에 따라 선택된다. 그러나, 대부분의 접착부여제가 사용될 수 있다. 바람직한 접착부여제는 5- 또는 6-탄소 원자의 디엔 및 모노올레핀을 함유한 지방족 석유 유도체 스트림으로부터의 수지이다. 접착부여제는 실온에서 일반적으로 액체인 물질로부터 실온에서 일반적으로 고체인 물질까지이다. 수지는 전형적으로 40중량% 이상의 중합 디엔을 함유한다. 디엔은 전형적으로 피페릴렌 및/또는 이소프렌이다. 유용한 접착부여제는 엑손 모빌 케미칼(Exxon Mobil Chemical)에 의해 제조된 에스코레즈(ESCOREZ)TM 1310 LC(연화점 91°C), 허큘레스(Hercules)에 의해 제조된 피코택(PICCOTAC)TM 95, 및 굿이어(Goodyear)에 의해 제조된 윙텍크(WINGTACK)TM 수지계(예, 약 95°C의 연화점을 갖는 고체 수지인 윙텍크(WINGTACK)TM 95, 및 약 10°C의 연화점을 갖는 액체 수지인 윙텍크(WINGTACK)TM 10; 이때 숫자는 연화점을 의미한다)이다.

<50> 기타 적합한 접착부여제는 방향족/지방족 수지와 같은 수소화 또는 비수소화 수지, 예컨대 엑손 모빌 케미칼에 의해 제조된 ECR373 또는 에스코레즈(ESCOREZ)TM 2520를 포함한다. 수소화 폴리사이클릭 수지(전형적으로, 엑손 모빌 케미칼에 의해 제조된 에스코레즈(ESCOREZ)TM 5300, 5320, 5340 및 5380과 같은 디사이클로펜타디엔 수지) 등이 사용될 수 있다. 엑손 모빌 케미칼에 의해 제조된 에스코레즈(ESCOREZ)TM 5690, 5600 및 5620과 같은 수소화 폴리사이클릭 방향족 개질 수지가 또한 사용될 수 있다. 상당량(전부는 아닐지라도)의 벤젠 고리가 사이클로헥산 고리로 전환된 수소화 방향족 수지(예, 레갈레즈(REGALREZ)TM 1018, 1033, 1065, 1078 및 1126 및 레갈라이트(REGALITE)TM R-100과 같은 허큘레스에 의해 제조된 수지인 레갈레즈(REGALREZ)TM 계, 및 아르콘(ARKON)TM P-85, P-100, P-115 및 P-125와 같은 아라카와 케미칼(Arakawa Chemical)로부터의 수지인 아르콘(ARKON)TM 계)가 또한 사용될 수 있다.

<51> 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 상과 부합성이고 폴리스티렌 엔드 블록과 어느 정도 부합성인 로진 에스테르, 폴리테르펜 및 다른 접착부여제가 또한 첨가될 수 있다. 다른 첨가제는 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 상에 가용성인 위트코(Witco)에 의해 제조된 카이돌(KAYDOL)TM 무기 오일 및 쉘(Shell)에 의해 제조된 쉘플렉스(SHELLFLEX)TM 과 같은 가소제 오일을 포함한다.

<52> 접착부여제는 접착부여제 및 공중합체의 총 중량을 기준으로 50중량%로부터(다르게는 60중량%로부터) 존재할 수 있다. 이것은 80중량% 이하(다르게는 70중량% 이하)로 존재할 수 있다. 반대로, 블록 공중합체는 접착부여제 및 공중합체의 중량을 기준으로 20중량%(다르게는 30중량%) 내지 50중량%(다르게는 45중량%)로 존재할 수 있다. 임의 양태에서, 수지 첨가제는 에스코레즈TM 1310 LC와 같은 일반적 고체 접착부여제와 윙텍크TM 10과 같은 일반적 액체 접착부여제 또는 쉘플렉스TM 371과 같은 가소제 오일의 혼합물인 것이 바람직하다.

<53> 탄화수소 또는 석유 수지로서 또한 공지된 접착부여제는 잘 공지되어 있으며, 순수한 단량체 원료 또는 다양한

불포화 물질의 혼합물을 함유한 정제 스트림일 수 있는 다양한 원료의 프리델-크래프트(Friedel-Crafts) 또는 열 중합에 의해 일반적으로 제조된다. 일반적으로 말하자면, 원료가 순수할수록 중합이 더욱 용이하다. 예를 들면, 순수한 스티렌, 순수한 α -메틸 스티렌 및 이들의 혼합물이 C_8/C_9 정제 스트림 보다 중합하기가 용이하다. 유사하게, 순수한 또는 농축된 피페릴렌이 C_4 내지 C_6 정제 스트림보다 용이하게 중합된다. 그러나, 이러한 순수한 단량체는 종종 다량의 정제 부산물인 정제 스트림 보다 제조비용이 더욱 크게 소요된다.

<54> 지방족 탄화수소 수지는 C_4 , C_5 및 C_6 파라핀, 올레핀 및 디올레핀(또한 " C_5 단량체"로서 지칭됨)을 함유한 분해 석유 원료의 양이온 중합화 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 단량체 스트림은 부타디엔, 1,3-펜타디엔(피페릴렌), 사이클로펜텐, 펜텐, 2-메틸-2-부텐, 2-메틸-2-펜텐, 이소프렌, 사이클로펜타디엔 및 디사이클로펜타디엔과 같은 양이온 중합성 단량체로 구성된다. 정제 스트림은 이러한 원료를 수득하기 위해 분별분류 및 불순물 제거에 의해 통상적으로 제조된다.

<55> 중합은, 지지되지 않은 루이스산(예, 삼불화 붕소(BF_3)), 삼불화 봉소의 착체, 삼염화 알루미늄($AlCl_3$), 또는 알킬-알루미늄 할라이드(특히, 클로라이드))과 같은 프리델-크래프트 촉매의 사용으로 촉매화된다. 반응 성분에 더하여, 원료 중의 비중합성 성분은 펜탄, 사이클로펜탄 또는 2-메틸펜탄과 같은 불포화 성분으로 공-중류될 수 있는 포화 탄화수소를 포함한다. 이러한 단량체 원료는 다른 C_4 , 또는 C_5 올레핀 또는 이량체와 공중합될 수 있다. 이러한 원료는 중합 반응에 역효과를 주거나 또는 최종 수지(예, 이소프렌)에 바람직하지 않은 색상을 부여하는 불포화 물질을 제거하기 위해 정제(전형적으로 분별분류에 의해)되어야 한다. 일반적으로, C_5 지방족 탄화수소 수지는 피페릴렌 함량을 증가시키고 중합하기 어려운 올레핀 및 디올레핀의 함량을 감소시키기 위해 분별분류액이 풍부한 피페릴렌 농축액 스트림을 사용하여 합성된다.

<56> 전형적으로, 원료 스트림은 20중량%(다르게는 30중량% 또는 50중량%) 이상의 단량체 및 80중량%(다르게는 70중량% 또는 30중량%) 이하의 용매를 포함한다. 용매는 방향족 또는 지방족일 수 있다. 방향족 및 지방족 용매의 혼합물을 또한 사용할 수 있으며, 이것은 재순환될 수 있다. 용매는 비중합성 원료 성분일 수 있다.

<57> 원료 스트림은 100 내지 160°C의 가열 및 분별분류 중류에 의해 사이클로펜타디엔 및 메틸사이클로펜타디엔 성분을 제거할 수 있는 적어도 C_4 내지 C_6 단량체를 포함할 수 있다. 단량체는 하나 이상의 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 디사이클로펜타디엔을 포함할 수 있다.

<58> 또 다른 면에 있어서, 원료 스트림은, 상술한 바와 같이 30중량%(다르게는 50중량%) 이상의 C_5 단량체; 및 하나 이상의 순수한 단량체, 즉 C_9 단량체 및 테르펜을 포함하는 5중량%(다르게는 15중량%) 이상의 공-원료를 포함할 수 있다. 마찬가지로, 원료 스트림은, 상술한 바와 같이 95중량%(다르게는 85중량%) 이하의 C_5 단량체; 및 하나 이상의 순수한 단량체, 즉 C_9 단량체 및 테르펜을 포함하는 70중량%(다르게는 50중량%) 이하의 공-원료를 포함할 수 있다.

<59> 원료는 또한 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, 인덴, 치환된 인덴(예, 메틸인덴), 비닐 톨루엔 및 이것의 유도체와 같은 방향족 올레핀을 함유할 수 있다. 방향족 올레핀은 전형적으로 1중량% 이상 내지 50중량%(다르게는 30중량%, 또는 10중량%) 이하까지 존재한다.

<60> 중합은 연속식 또는 배치식 공정일 수 있다. 배치식 공정의 반응 시간은 일반적으로 30분(다르게는 60분) 이상 내지 8시간(다르게는 4시간)이하일 수 있다. 중합 온도는 -50 내지 150°C, 다르게는 -20 내지 100°C이다. 반응 온도는 수지 특성에 크게 영향을 준다. 고분자량 및 고 연화점 수지가 낮은 반응 온도에서 제조된다. 예를 들면, 여과에 의해 탄화수소 수지로부터 촉매를 제거함으로써 중합반응을 중지시킬 수 있다. 탄화수소 수지는 촉매를 포함하는 고정 베드 반응기로부터 제거될 수 있다. 탄화수소 수지는 비반응된 단량체, 용매 및 저 분자량 올리고머를 제거하기 위해 스트리핑될 수 있다. 비반응된 단량체, 용매 및 저분자량 올리고머는 재순환될 수 있다.

<61> 단량체 원료는 사슬 이동제와 같은 C_4 또는 C_5 올레핀 또는 이량체와 공중합될 수 있다. 40중량% 이하(다르게는 20중량% 이하)의 사슬 이동제가 첨가되어 단량체 만을 사용하여 제조될 수 있는 수지 보다 더욱 낮은 분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 수지를 얻을 수 있다. 사슬 이동제는 중합체 개시 자리를 재생하도록 중합체 사슬 성

장을 종결한다. 이러한 반응에서 사슬 이동제로서 작용하는 성분은 이소부틸렌, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐 또는 이러한 종들의 이량체 또는 올리고머를 포함하는데, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 사슬 이동제는 순수한 형태로 반응에 첨가되거나 용매에 희석될 수 있다.

<62> 전형적으로, 톨루엔, 크실렌 또는 방향족 경유 용매와 같은 방향족 용매를 사용한다. 이러한 용매는 새로온 것으로 사용되거나 공정으로부터 재순환될 수 있다. 용매는 일반적으로 200ppm 미만의 물, 다르게는 100ppm 미만 또는 50ppm 미만의 물을 함유한다.

<63> 전형적으로, 생성된 수지는 400 이상의 수평균 분자량(Mn), 500 이상의 중량평균 분자량(Mw), 700 이상의 Z 평균 분자량(Mz) 및 1.5이상의 다분산도(PD; Mw/Mn에 의해 측정됨)을 가지며, 이때 Mn, Mw 및 Mz는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다. 유사하게, 수지는 2000 이하의 수평균 분자량(Mn), 3500 이하의 중량평균 분자량(Mw), 15,000 이하의 Z 평균 분자량(Mz) 및 4 이하의 다분산도(PD; Mw/Mn에 의해 측정됨)을 갖는다.

<64> 수소화 수지가 사용되는 경우, 수소화 반응은 배치식 또는 더욱 통상적으로는 연속식 공정에 의해 용융 수지 또는 수지 용액 기재의 공정을 통해 실시될 수 있다. 제 6, 8, 9, 10 또는 11 족 원소의 지지된 단성분 금속 또는 이중성분 금속 촉매가 탄화수소 수지 수소 반응을 위해 전형적으로 사용된다. 지지된 니켈(예, 알루미나 상의 니켈, 활성탄 상의 니켈, 실리카 상의 니켈, 키셀구르 상의 니켈 등), 지지된 팔라듐(예, 실리카 상의 팔라듐, 활성탄 상의 팔라듐, 산화 마그네슘 상의 팔라듐 등) 및 지지된 구리 및/또는 아연(예, 산화 구리 및/또는 맹간 상의 구리 크로마이트, 알루미나 상의 구리 및 아연 등)과 같은 촉매가 우수한 수소화 반응 촉매이다. 전형적으로, 지지 물질은 실리카, 마그네시아, 실리카-마그네시아, 지르코니아, 실리카-지르코니아, 티타니아, 실리카-티타니아, 알루미나, 실리카-알루미나, 알루미나-실리케이트 등과 같은 다공성의 무기 내화 산화물로 구성되며, γ-알루미나를 함유한 지지체가 매우 바람직하다. 바람직하게는, 지지체는 필수적으로 결정질 분자체 물질을 함유하지 않는다. 또한, 상술된 산화물의 혼합물, 특히 균질 혼합물이 고려된다. 본 발명에 유용한 지지체 물질들은 미국 특허 제 4,686,030 호, 제 4,846,961 호, 제 4,500,424 호 및 제 4,849,093 호에 기술된 지지체이다. 임의 양태는 알루미나, 실리카, 탄소, MgO, TiO₂, ZrO₂, FeO₃ 또는 이들의 혼합물을 지지체로서 선택한다.

<65> 탄화수소 수지를 촉매적으로 수소화하는 임의 공정, 특히 미국 특허 제 5,171,793 호, 미국 특허 제 4,629,766 호, 미국 특허 제 5,502,104 호 및 미국 특허 제 4,328,090 호 및 국제 특허 제 WO 95/12623 호의 공정을 사용할 수 있다. 일반 수소화 반응 조건은 100 내지 350°C의 반응 온도 및 5기압(506 kPa) 내지 300 기압(30390 kPa), 예를 들면 10 내지 275 기압(1013 kPa 내지 27579 kPa)의 수소 압력을 포함한다. 임의 양태는 180 내지 320°C의 수소화 반응 온도를 선택한다. 이들 및 다른 양태는 15195 kPa 내지 20260 kPa 수소 압력을 선택한다. 표준 조건(25°C, 1기압(101 kPa) 압력)의 반응기에서의 수소 대 원료 부피 비는 전형적으로 20 내지 200이다. 물-화이트 수지의 생성에 있어서, 100 내지 200이 선택된다.

<66> 수지 수소화 반응에 적합한 또 다른 공정은 유럽 특허 제 0082726 호에 기술되어 있다. 이러한 문헌은 수소 압력이 1.47×10^7 내지 1.96×10^7 Pa이고 온도가 250 내지 330°C인, γ-알루미나 지지체 상의 니켈-텅스텐 촉매를 사용하는 촉매 또는 열 석유 수지의 수소화 반응을 기술하고 있다. 열 수소화 반응은 일반적으로 160 내지 320°C의 온도, 9.8×10^5 내지 11.7×10^5 Pa의 압력에서 전형적으로 1.5 내지 4시간 동안 실시된다. 수소화 반응 후, 반응기 혼합물은 새로 공급되거나, 추가로 분리되어 수지를 회수한다. 바람직하게는 325°C의 온도를 초과하지 않고 올리고머를 제거하기 위해 스텀 증류가 사용될 수 있다.

<67> 임의 양태에서는 하나 이상의 몰리브덴, 텅스텐, 알루미나 또는 실리카 지지체 상의 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 촉매를 선택한다. 이러한 양태 또는 다른 양태에서는 지지체 상의 2 내지 10중량%의 산화 니켈 및/또는 산화 코발트를 선택한다. 제조 후, 지지체는 5 내지 25중량%의 산화 텅스텐 또는 산화 몰리브덴을 함유한다. 다르게는, 촉매는 4 내지 7중량%의 산화 니켈 및 18 내지 22중량%의 산화 텅스텐을 함유한다. 이 공정 및 적합한 촉매는 미국 특허 제 5,820,749 호에 더욱 상세히 기술되어 있다.

<68> 또 다른 양태에 있어서, 수소화 반응은 미국 특허 제 4,629,766 호에 기술된 공정 및 촉매를 사용하여 실시될 수 있다. 특히, γ-알루미나 상의 니켈-텅스텐 촉매를 사용한다.

<69> 본 발명의 감압 점착제 제제는 우수한 낮은 온도 및 주위 온도 성능 및 양호한 다이-절단 성능을 보여 주며, 또한 승온 성능을 향상시킬 수 있다. 이것은 예를 들면 전자 빔(EB) 및 자외선(UV) 방사선 및 화학 가교결합 기술로 가교 결합함으로써 달성될 수 있다. 점착 첨가제가 사용되는 경우, 점착 첨가제는 모든 경화 에너지가 점

착제의 탄성중합체 성분을 가교시키도록 실질적으로 포화되어야 한다.

- <70> 접착제 제제는 블록 방지제, 정전 방지제, 산화 방지제, UV 안정제, 중성화제, 윤활제, 계면활성제 및/또는 핵생성제와 같은 공지된 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 이러한 것에는 이산화 규소, 이산화 티탄, 폴리디메틸실록산, 활석, 염료, 왁스, 스테아르산 칼슘, 탄산 칼슘, 카본 블랙 및 유리 비이드를 포함한다.
- <71> 본 발명의 접착제는 감압, 고온 용융 또는 접촉 접착제로서 사용될 수 있으며, 목재 공예, 포장, 제본 또는 일회용품, 밀폐제, 고무 화합물, 파이프 래핑, 카페트 백킹, 접촉 접착제, 로드-마킹(road-marking) 또는 타이어 제조를 비롯하여 테이프, 라벨, 종이 함침, 고온 접착제와 같은 용도에 사용될 수 있다. 이것들은 향상된 다이-절단 성능이 부여된, 테이프 및 라벨에 사용되는 고온 용융 감압 접착제로서 특히 유용하다.
- <72> 하기 실시예는 본 발명의 예시하는 것으로, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

실시예

- <73> 145°C 및 300m¹의 실험실 z 블래드 혼합기에서 블록 공중합체와 접착성 수지를 혼합하여 고온 용융 감압 접착제를 제조하였다. 소량의 폐놀성 산화방지제를 혼합하여 혼합동안 접착제가 열화되는 것을 방지하였다. 총 혼합 시간은 약 70분이었다.
- <74> 엑손 모빌 케미칼로부터 에스코레즈™ 1310 및 ECR373, 및 굿이어로부터의 윙텍크™ 10을 접착부여제로서 사용하였다.
- <75> 최종 혼합물의 점도는 ASTM D 3236-88에 기초한 절차에 따라 브룩필드(Brookfield) 점도계로 측정하였다.
- <76> 165°C에서 용융 접착제 제제용 슬롯 다이를 갖는 아큐미터(Acumeter) 실험실 피복기를 사용하여 약 20g/m²의 피복 중량으로 실리콘 피복기 종이에 감압 접착제를 도포하였다. 실리콘 피복기 종이 이형 기재로부터 80g/m² 모조 피지 전면 기재로 피복을 전이시킴으로써 산업적 실시에 따라 라미네이션을 실시하였다.
- <77> 접착제 성능은 피네이트(FINAT; 네덜란드 더 헤이그 NL-2508 CH, P.O. Box 85612)에 의해 출판된 하기 실험 방법에 따라 평가하였다:
- <78> 180°에서의 박리 접착성에 대해서는 FTM 1
- <79> 루프 접착 측정에 대해서는 FTM 9
- <80> 전단 저항성에 대해서는 FTM 7
- <81> 1주 및 2주동안 60 및 70°C에서 노화시킨 후, 종이 전면 기재의 백색도를 비교함으로써 마이그레이션(migration)을 평가하였다. 백색도는 헌터랩(Hunterlab) 분광광도계로 평가하였다.
- <82> 20°C에서의 동력 유동학적 특성은 미국 뉴저지 피스캐타웨이 소재의 레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific)에 의해 제작된 RDAII 및 SR-500 기구에서 측정하였다. 전자의 기구는 높은 프리컨시에서 수득된 유리질 영역에 도달하는 20°C 이하(-70°C까지)의 온도 및 10⁻² 내지 100rad.s⁻¹의 프리컨시에 가깝다. 실온에서 10⁻⁵ 내지 100rad.s⁻¹의 프리컨시 범위를 포함하는 SR-500 기구는 말단 대역(낮은 프리컨시)에서 사용된다. 모든 실험에서 플레이트-플레이트 모양이 사용되었다. 플레이트-플레이트 정착물의 직경(25mm 내지 5mm)은 측정 한계 사이에서 실질적 유동계 토크를 유지하기 위해 온도 감소에 따라 감소한다. 프리컨시 스위프(sweep)는 선형 접탄성 영역에서의 변형 준위 웰에서 실시되었다. 접근 가능한 실험적 프리컨시 범위를 확장시키기 위해, 시간-온도를 주위깊게 중첩시켰다. 1.10⁻⁴ 내지 1.10⁺²의 프리컨시에서의 측정은 20°C에서 실시된 반면, 높은 프리컨시에서는 더욱 낮은 온도가 사용되었으며, 측정치는 20°C로 외삽되었다. 상-구조 변화가 높은 온도에서 일어날 수 있기 때문에 상기와 같이 실시되었다.
- <83> 거품이 없는 표본에서 실험이 실시되는 것을 확인하기 위하여, 샘플을 약 90°C의 기본 진공하에서 하룻밤동안 탈기시켰다. 적절한 직경의 디스크를 혼합 온도(145°C)보다 계획적으로 낮은 온도에서 압축 성형시켰다.
- <84> 비교실시예 1
- <85> 31%의 순수한 트리블록 공중합체, 27%의 윙텍크 10, 및 42%의 에스코레즈 1310으로 고온 용융 제제를 제조하였

다. 결과의 고온 용융률은 하기 특성을 보여준다.

<86>

<u>브룩필드 점도(175°C-mPa.s)</u>	7500
<u>180° 박리강도 - N/25mm</u>	
실온 - 유리	35.0cf
3°C - 유리	26.5cf
실온 - 폴리에틸렌	20.5cf
3°C - 폴리에틸렌	19.0cf
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 유리	25.0cf
-3°C에서의 유리	16.5pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 폴리에틸렌	16.0
-3°C에서의 폴리에틸렌	4.2j
<u>전단 - 실온 - 시간(시)</u>	
강철 - 25*25mm - 1kg	>150
<u>마이그레이션- % 반사</u>	
1주 60°C	90
1주 70°C	85.5
pt는 종이 과열을 의미한다.	
cf는 점착 실패를 의미한다.	
af는 접착 실패를 의미한다.	
j는 저킹(jerking)을 의미한다.	

<87>

동력학적 유동 특성은 도 4에 도시되어 있다. 도면으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 프리컨시에서 플래토 모듈러스는 18 000Pa(즉, 10 000Pa 초과)이다.

<88>

고온 용융 접착제는 불량한 다이-절단 행동을 보여준다.

<89>

실시예 2

<90>

블록이 16중량%의 총 스티렌 함량을 가지며, 12,400; 60,000; 12,400 및 70,000의 분자량을 각각 갖는 SISI 태트라블록 공중합체를, 0.4중량%의 이르가노스(Irganox) 1076이 첨가된, 31중량%의 상기 중합체, 27중량%의 윙텍크 10, 및 42중량%의 에스코레즈 1310을 함유한 고온 용융 제제로 사용하였다. 결과의 고온 용융률은 하기 특성을 보여준다.

<91>

<u>브룩필드 점도(175°C-mPa.s)</u>	9800
<u>180° 박리강도 - N/25mm</u>	
실온 - 유리	33.3pt
3°C - 유리	22.8pt
실온 - 폴리에틸렌	24.8pt
3°C - 폴리에틸렌	19.8pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 유리	29.9cf
-3°C에서의 유리	14.0pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 폴리에틸렌	18.9af
-3°C에서의 폴리에틸렌	12.7pt
<u>전단 - 실온 - 시간(시)</u>	
강철 - 25*25mm - 1kg	42.1

<u>마이그레이션- % 반사</u>	
1주 60°C	87.3
1주 70°C	81.9
pt는 종이 파열을 의미한다.	
cf는 점착 실패를 의미한다.	
af는 접착 실패를 의미한다.	

<92> 동력학적 유동 특성은 도 5에 도시되어 있으며, 이로부터 비교실시예 1의 특성과 비교하였다. 도면으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 프리컨시에서 플래토 모듈러스는 비교실시예 1보다 낮은 8 000Pa이다. G'는 0.006rad/s의 프리컨시에서 10 000Pa의 값과 교차하며, 이때 Tan δ는 0.2이다.

<93> 이러한 감소된 탄성 행동(더욱 낮은 플래토 모듈러스, 더욱 높은 손실 계수 Tan δ)은, 이러한 중합체가 다이-절단 작동에서 이로울 것이라는 것을 나타낸다.

실시예 3

<95> 블록이 14중량%의 총 스티렌 함량을 가지며, 10,330; 30,450; 10,330 및 91,400의 분자량을 각각 갖는 SISI 테트라블록 공중합체를 사용하였다. 0.4%의 이르가녹스(Irganox) 1076이 첨가된, 41%의 상기 중합체, 18%의 윙텍 크 10, 및 41%의 에스코레즈 1310로 고온 용융 제제를 제조하였다. 결과의 고온 용융물은 하기 특성을 보여준다.

<96>

<u>브룩필드 점도(175°C-mPa.s)</u>	26600
<u>180° 박리강도 - N/25mm</u>	
실온 - 유리	27.3cf + pt
3°C - 유리	25.3pt
실온 - 폴리에틸렌	25.0cf + pt
3°C - 폴리에틸렌	22af
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 유리	37.8cf
-3°C에서의 유리	16.6pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 폴리에틸렌	19.1af
-3°C에서의 폴리에틸렌	5.3j
<u>전단 - 실온 - 시간(시)</u>	
강철 - 25*25mm - 1kg	31-84cf
<u>마이그레이션- % 반사</u>	
1주 60°C	90
2주 60°C	89
1주 70°C	81
2주 70°C	78
j는 저킹(jerking)을 의미한다.	

<97> 제제의 동력학적 유동 특성은 도 6에 도시되어 있으며, 이로부터 비교실시예 1의 특성과 비교하였다. 도면으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 프리컨시에서 플래토 모듈러스는 비교실시예 1보다 낮은 8 000Pa이다. G'는 0.003rad/s의 프리컨시에서 10 000Pa의 값과 교차하며, 이때 Tan δ는 0.4이다.

<98> 이러한 데이터는, 상기 테트라블록 중합체의 사용으로 다이-절단 작동에서 잇점이 있다는 것을 보여준다.

실시예 4

<100> 블록이 17중량%의 총 스티렌 함량을 가지며, 11,300; 61,000; 11,300 및 42,500의 분자량을 각각 갖는 SISB 테트라블록 공중합체를 사용하였다. 0.4%의 이르가녹스(Irganox) 1076이 첨가된, 31%의 상기 중합체, 27%의 윙텍

크 10, 및 42%의 ECR 373로 고온 용융 제제를 제조하였다. 결과의 고온 용융물은 하기 특성을 보여준다.

<101>

브룩필드 점도(175°C -mPa.s)	1000
<u>180° 박리강도 - N/25mm</u>	
실온 - 유리	35.5pt
3°C - 유리	24.2pt
실온 - 폴리에틸렌	23.5af
3°C - 폴리에틸렌	21.8pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 유리	26cf
-3°C에서의 유리	20.8pt
<u>루프 점착 - N</u>	
-실온에서 폴리에틸렌	18.1af
-3°C에서의 폴리에틸렌	13.3pt
<u>전단 - 실온 - 시간(시)</u>	
강철 - 25*25mm - 1kg	52.7cf
<u>마이그레이션 - % 반사</u>	
1주 60°C	58.1
2주 60°C	52.2
1주 70°C	47.2
2주 70°C	44.4

<102>

동력학적 유동 특성은 도 7에 도시되어 있으며, 이로부터 비교설시예 1의 특성과 비교하였다. 도면으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 프리컨시에서 플래토 모듈러스는 비교설시예 1보다 낮은 5 000Pa이다. G'는 0.009rad/s의 프리컨시에서 10 000Pa의 값과 교차하며, 이때 Tan δ는 0.35이다.

<103>

이러한 데이터는 상기 테트라블록 중합체의 사용으로 다이-절단 작동에서 잇점을 제공할 것이라는 것을 보여준다.

<104>

설시예 5

<105>

블록이 12중량%의 총 스티렌 함량을 가지며, 9,200; 32,540; 9,200 및 97,600의 분자량을 각각 갖는 SISB 테트라블록 공중합체를 사용하였다. 31%의 상기 중합체, 27%의 윙택크 10, 및 42%의 ECR 373로 고온 용융 제제를 제조하였다. 결과의 고온 용융물은 하기 특성을 보여준다.

<106>

브룩필드 점도(175°C -mPa.s)	12000
<u>실온에서 전단(시)</u>	
강철 - 25*25mm - 1kg	5 내지 12cf
<u>유리에서의 180° 박리(N/25mm)</u>	
300mm/분 - 실온	27.5cf
300mm/분 - 3°C	15.0pt
<u>폴리에틸렌에서의 180° 박리(N/25mm)</u>	
300mm/분 - 실온	25.5cf
300mm/분 - 3°C	22.0pt
<u>유리에서 루프 점착(N)</u>	
300mm/분 - 실온	46.0cf
300mm/분 - 3°C	3.8j 0.6af

<u>폴리에틸렌에서 루프 접착(N)</u>	
300mm/분- 실온	35.0cf
300mm/분 - 3°C	6.0j
<u>마이그레이션(% 반사)</u>	
1주 60°C	56
2주 60°C	52
1주 70°C	47.5
2주 70°C	39.5

<107> 동력학적 유동 특성은 도 8에 도시되어 있으며, 이로부터 비교실시예 1의 특성과 비교하였다. 도면으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 프리컨시에서 플래토 모듈러스는 비교실시예 1보다 낮은 2 000Pa이다. G'는 0.03rad/s의 프리컨시에서 10 000Pa의 값과 교차하며, 이때 Tan δ는 0.65이다.

<108> 이러한 데이터는 상기 테트라블록 중합체의 사용으로 다이-절단 작동에서 잇점을 제공할 것이라는 것을 보여준다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1은 전형적인 다이-절단 공정을 예시한다.

<26> 도 2는 다이-절단을 시뮬레이션한 것으로, 1은 종이이고, 2는 이형 피복이고, 3은 접착제 층이며, 4는 라벨 기재이고, 5는 시계 반대 방향으로 절단하는 다이-절단 블래드이다. 나이프가 종이와 접촉하여 종이를 파쇄할 때, 절단 라인 아래 접착제가 밀쳐지지만 어떻게 절단되지 않는지를 이러한 시뮬레이션으로부터 볼 수 있다. 따라서, 접착제가 용이하게 흐르고 탄성이 적을수록, 더욱 용이하고 깨끗한 절단이 초래될 것이다.

<27> 도 3은 G' 및 G" 대 프리컨시를 플롯한 것이다.

<28> 도 4는 비교실시예 1에 대한 G' 및 Tan δ 대 프리컨시를 플롯한 것이다.

<29> 도 5는 비교실시예 1에 대한 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯이 실시예 2의 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯과 중복되는 것을 보여준다.

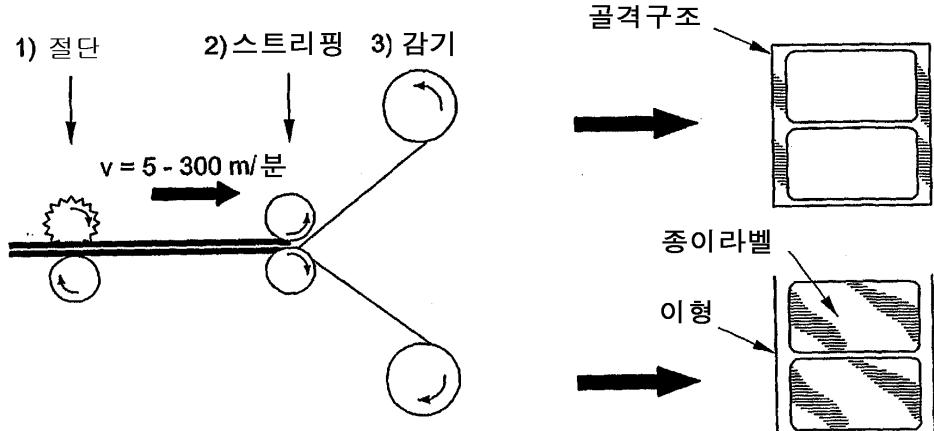
<30> 도 6은 비교실시예 1에 대한 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯이 실시예 3의 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯과 중복되는 것을 보여준다.

<31> 도 7은 비교실시예 1에 대한 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯이 실시예 4의 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯과 중복되는 것을 보여준다.

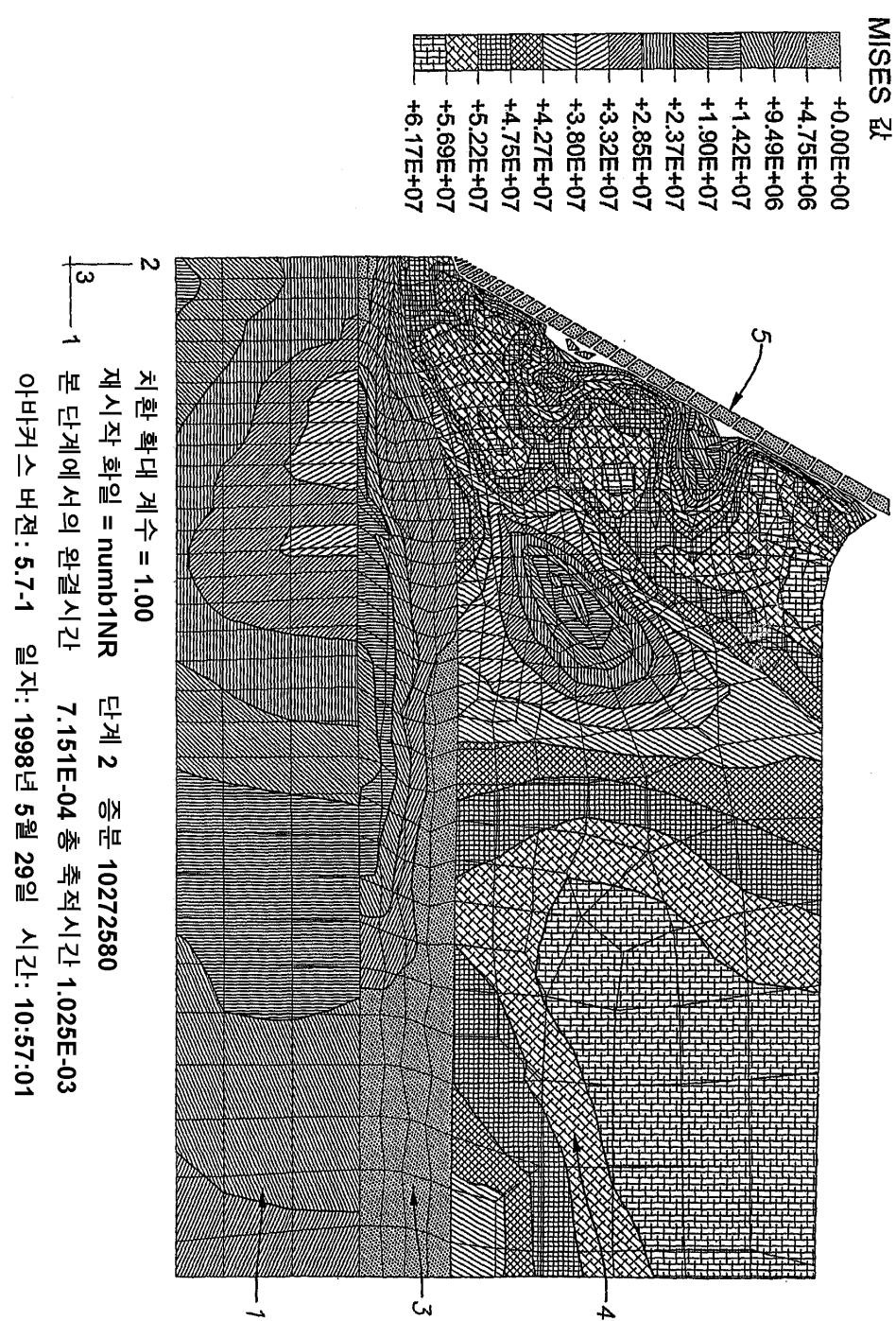
<32> 도 8은 비교실시예 1에 대한 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯이 실시예 5의 G' 및 Tan δ 대 프리컨시의 플롯과 중복되는 것을 보여준다.

도면

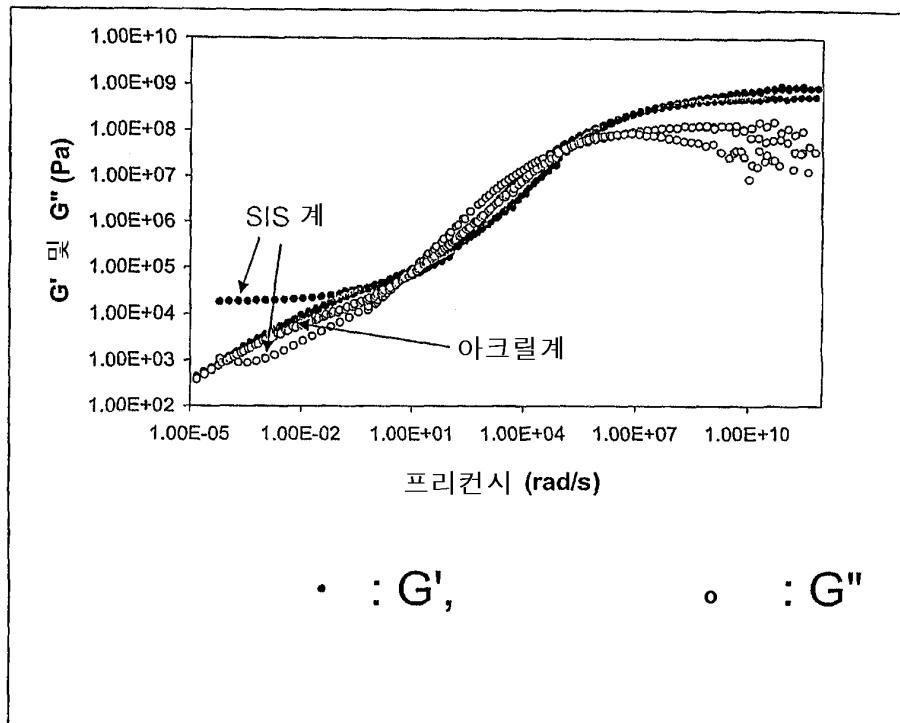
도면1



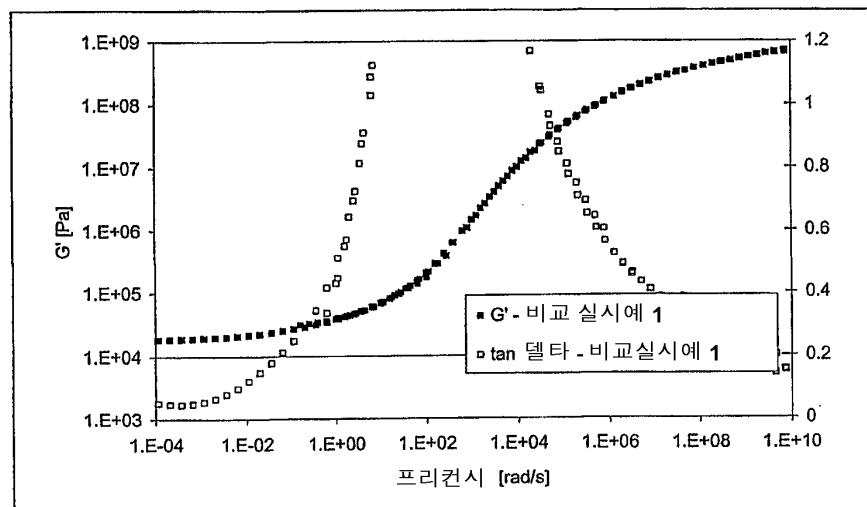
도면2



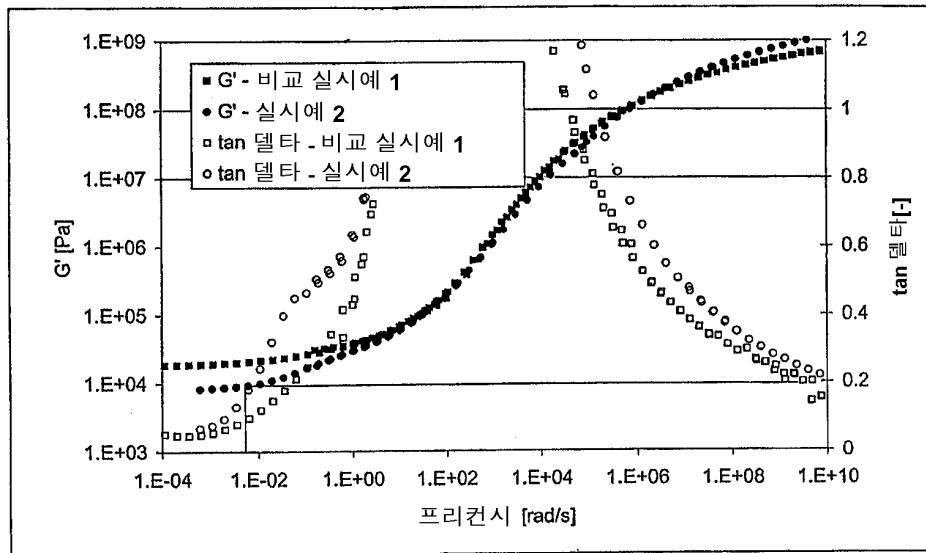
도면3



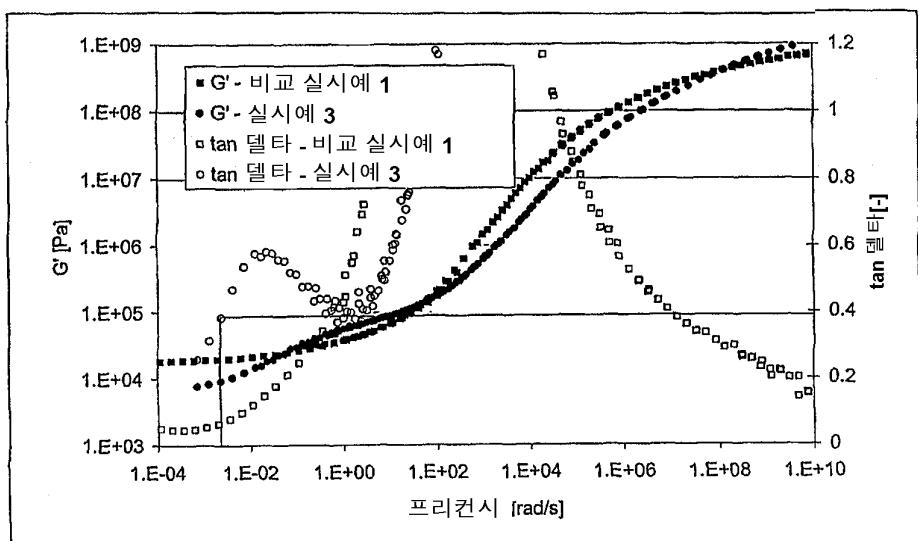
도면4



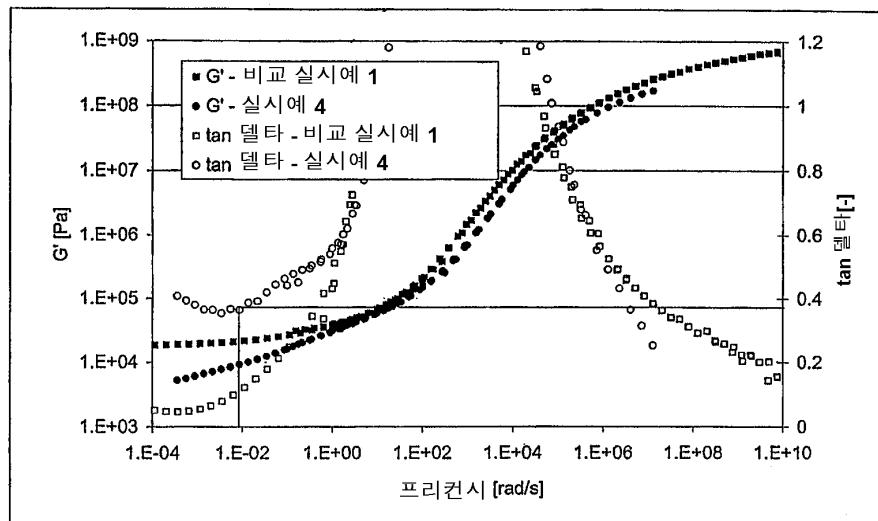
도면5



도면6



도면7



도면8

