

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C09J 7/02	(45) 공고일자 2000년09월 15일	(11) 등록번호 10-0266280	(24) 등록일자 2000년06월 22일
(21) 출원번호 10-1994-0704109	(65) 공개번호 특 1995-0701668	(43) 공개일자 1995년04월 28일	
(22) 출원일자 1994년 11월 17일			
번역문제출일자 1994년 11월 17일			
(86) 국제출원번호 PCT/US 93/03510	(87) 국제공개번호 W0 93/23488		
(86) 국제출원일자 1993년04월 13일	(87) 국제공개일자 1993년 11월 25일		
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나			
(30) 우선권주장 7/885283 1992년05월 18일 미국(US)			
(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캠페니 스프레이그 로버트 윌터			
(72) 발명자 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3영 센터 고브란, 램시스			
(74) 대리인 미합중국 미네소타 55133-3427세인트폴 피.오.박스 33427 김영, 장수길			

심사관 : 주영식

(54) 고온-용융-피복성접착제

요약

본 발명은 낮은 표면 에너지의 필름 및 부직포에 대해 높은 수준의 접착력을 나타내는 고온-용융-피복성 감압성 접착제에 관한 것이다. 접착제의 탄성중합체 상은 다중블록 A-B형 블록 공중합체 2 내지 22중량부와 함께, 1,3-폴리부타디엔의 탄성중합체 블록을 갖는 디블록 A-B형 블록 공중합체 78 내지 98중량부를 포함한다. 점착물질은 고체 점착 수지 140부 이하 및 액체 점착제를 포함하여 복합 중간블록 유리 전이 온도가 -10°C미만인 접착제를 제공한다.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

고온-용융-피복성 접착제

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 낮은 표면 에너지의 기재 및 부직포에 접착시키는데 사용되는 개선된 고온 용융 피복성 감압성 접착제에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 전형적인 기저귀 구조에 사용되는 것과 같은 폴리에틸렌 필름 또는 부직포에 대해 사용될 때 탁월한 접착성을 제공하는 감압성 접착 조성물에 관한 것이다.

[발명의 배경]

미합중국 특허 제3,787,531호(달퀴스트(Dahlquist))는 승온에서 탁월한 전단 강도와 내크립성(creep resistance)을 갖는 것으로 기재된 점착성 감압성 접착제에 관한 것이다. 달퀴스트는 테이퍼진(tapered) 디블록 공중합체인 Solprene™ 1205와 같은 스티렌-부타디엔 공중합체를 특별히 언급하면서, 테이퍼진 디블록 탄성중합체를 사용하면 결합력 면에서 불량해지는 (fail cohesively) 경향으로 인해 상업적인 감압성 접착 테이프로서 쓸모없는 접착제가 생성된다고 교시하였다. 접착 성능을 개선시키는 방법으로서, 달퀴스트는 테이퍼진 블록 공중합체에서와 같이 하나의 블록으로부터의 단량체가 다른 단량체의 블록에 혼합되지 않는 순수한 디블록 공중합체의 사용을 제안하였다. 예시된 접착제는 주로, 폴리이소프렌계 디블

록 점착제에 대해 Piccolyte S-115와 폴리부타디엔계 디블록 점착제에 대해 알파 폴리테르펜 점착부여제와 같은 고체 점착 수지로 점착화된 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 탄성중합체 블록의 A-B 디블록 공중합체로 이루어져 있다. 수득된 중합체는 화학적인 가교결합 없이도 탁월한 점착성, 특히 높은 전단 강도를 갖는 것으로 기재되어 있으나, 이들 특성은 종래의 스테인레스강 기재에 대해 결정된 것이었다.

부타디엔 탄성중합체 블록을 갖는 A-B 디블록 공중합체, 특히 Solprene™ 1205를 사용한 감압성 점착제를 다루는 다른 특허로는 미합중국 특허 제3,519,585호를 포함하며, 여기에서는 50 내지 95부의 고체 목재로진, 상응하게 10 내지 50부의 스티렌-부타디엔 트리블록 공중합체를 갖는 50 내지 95부의 스티렌-부타디엔 디블록 공중합체를 포함하는 점착 조성물을 기재하고 있다. 트리블록을 단독 사용하는 경우, 점착제는 주장된 바와 같이 불량한 점착 강도를 나타내지만 양호한 전단 강도를 가졌다. 미합중국 특허 제 3,592,710호는 Solprene™ 1205, Kraton™ 1101 및 고체수지 Pentalyne™ H의 혼합물로 이루어진 압출가능한 고온 용융 점착 조성물을 기재하고 있다. 예시된 점착제는 Solprene™ 1205 70부, Kraton™ 1101 30부 및 Pentalyne™ H 85부를 포함한다.

점착제는 주장된 바와 같이 양호한 점착성을 가지면서 압출가능하다. 영국 특허 제1,342,528호는 Solprene™ 1205 및 트리블록 공중합체인 Cariflex™ 1101(들은 모두 스티렌-부타디엔 블록 공중합체임)을 기재로 하는 점착 조성물을 기재하고 있다. Solprene™ 1205는 탄성중합체상의 45부 이하의 양으로 사용되는 것으로 주장되며, 이 탄성중합체상은 고체 점착부여제 및 오일 또는 액체 점착부여제로 점착화된 다. 액체 점착부여제는 전단 저항성을 손상시키지 않으면서 점착제의 표면 점착성 또는 습윤-그램(grab) 특성을 놀라울 정도로 개선시키는 것으로 주장되어 있다. 상기 출원에서는 탄성중합체상 100부당 45부 이하의 양으로 Solprene™ 1205 디블록 공중합체를 사용하는 것만을 생각하였으며, 실시예 4에서는 이 수준에서 점착성이 상당히 감소됨을 지적하고 있다.

미합중국 특허 제4,096,203호에는 탄성중합체의 커플링 효율을 변화시킴으로써 결합력 면에서 불량한 고점착성 점착제를 수득하는 방법이 기재되어 있다. 탄성중합체는 80%이하의 A-B 디블록 공중합체를 포함한다. 실시예는 하단에서 C₅ 지방족 탄화수소 수지(단독으로 또는 오일과 함께)로 점착화된 스티렌-이소프렌/스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체 시스템의 0 내지 25% 커플링 효율을 증명한다. 두 시스템은 모두 결합력 면에서 불량하였지만, 0% 커플링된(100% 디블록)시스템은 매우 낮은 박리값과 보유력을 가졌다.

미합중국 특허 제4,104,327호에는 고체 점착 수지 및 바람직하게는 오일로 점착화된 순수한 트리블록 스티렌-부타디엔 공중합체로 제조된 점착제가 기재되어 있다. 사용된 특정 점착 수지는 종래의 테르펜 수지 또는 지방족 탄화수소 수지로 점착화된 조성물(이는 불량한 점착성, 점착강도 및 결합력을 갖는 것으로 언급되어 있음)에 비해 우수한 특성을 갖는 감압성 점착제를 제공하는 것으로 주장되어 있다.

미합중국 특허 제4,944,993호에는 고체 점착 수지 및 임의로 오일을 갖는 라디칼 스티렌-부타디엔 공중합체를 기재로 하는 고온 용융 점착제가 개시되어 있다. 기재된 점착제는 고온 용융 구조 점착제로서 유용한 것으로 주장되었지만, 생리대, 병원 가운, 병원 침대보 등과 같은 일회용 제품에 사용되는 감압성 점착제로서 유용한 것은 아니다. 구체적으로는, 점착제는 이들 일회용 제품의 제작에 사용되는 분무 섬유화 기법에 사용될 수 있는 탁월한 능력을 나타내는 것을 진술되어 있다. 상기 특허들 중 어느 것도 낮은 표면 에너지의 기재 또는 부직포에 점착시키는데 있어서의 어려움을 다루지 않았으며, 이들 문제점은 본 발명의 점착제에 의해 해결된다.

[발명의 간단한 개요]

주로 폴리스티렌 또는 유도체의 A 블록과 폴리-1,3-부타디엔의 B 블록의 탄성중합체 디블로 A-B형 블록 공중합체 78 내지 98부를 갖는 탄성중합체상 100부를 포함하는 감압성 점착제가 제공된다. 탄성중합체상은 고체 점착 수지와 오일 또는 액체 점착부여제의 혼합물로 점착화되어 -10℃미만의 복합재 중간블록 유리 전이 온도 (CMTg)를 갖는 점착제를 제공한다. 생성된 감압성 점착제는 각각 폴리에틸렌 필름 및 부직포와 같은 낮은 표면 에너지의 불연속 표면에 긴밀하게 점착된다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 점착 테이프를 사용한 기저귀이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 점착제는, A 블록이 모노알케닐 방향족 탄화수소 또는 모노알케닐 아렌, 주로 4,000 내지 50,000, 바람직하게는 7,000 내지 30,000의 분자량을 갖는 폴리스티렌 또는 폴리스티렌 유도체이고, B 블록이 주로 1,3-부타디엔으로 이루어진 디블록 A-B형 블록 공중합체로 주로 구성되는 탄성중합체상을 포함한다. A 블록 함량은 블록 공중합체의 약 7 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량%이다. A 블록은 주로 알파메틸스티렌, t-부틸스티렌 및 다른 고리 알킬화된 스티렌으로 형성될 수 있으며, 또한 소량의 다른 단량체(예: 공액 디엔)를 함유할 수 있다. B 그룹은 약 5,000 내지 500,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 300,000의 평균 분자량을 갖는다. 소량의 다른 단량체, 예컨대 잔기 아렌 또는 다른 공액 디엔을 B 블록에 포함시킬 수 있다. B 그룹은 또한 1,3-부타디엔 이외의 다른 공액 디엔을 전체 B 블록의 50중량%이하의 양으로 함유할 수 있다. 다른 A-B형 블록 공중합체 탄성중합체 또는 다른 종래의 탄성중합체, 바람직하게는 디엔 탄성중합체를 점착제 중 탄성 중합체상의 다중블록 부분의 75중량%이하, 바람직하게는 점착제 중 탄성중합체상의 다중블록 부분의 50중량% 미만의 양으로 사용할 수 있다.

탄성중합체상의 나머지 부분은 전술한 A블록과 공액 디엔, 바람직하게는 1,3-부타디엔의 B블록의 다중블록 A-B의 선형(디블록 이외의), 별형, 방사상 또는 다른 방식으로 분지된 유형의 블록 공중합체를 포함한다. 이 다중블록 A-B형 블록 공중합체는 3개 이상의 블록을 가지며, 2개 이상의 측쇄 또는 단부의 말

단부는 바람직하게는 A블록이다. 바람직하게는, 탄성중합체상의 이 부분은 선형 트리블록 A-B형 블록 공중합체를 포함한다.

탄성중합체상의 디블록 부분은 바람직하게는 탄성중합체상의 78 내지 98부, 더욱 바람직하게는 80 내지 95부를 구성한다. 98부보다 많은 디블록의 양에서는 생성된 접착제가 거의 모든 전단 강도를 손실하는 반면, 78부 미만에서는 박리 접착력이 허용되지 않게 된다. 바람직하게는, 디블록 A-B형 블록 공중합체를 탄성중합체상 100부중 95부 미만의 양으로 사용하여 접착제의 높은 결합 강도를 유지시킨다.

디블록 공중합체는 2급부틸 리튬과 같은 유기 알칼리 금속 개시제를 사용하는 것을 포함한 종래의 블록 공중합체 중합법에 의해 형성할 수 있다. 중합반응은 단량체를 단계적으로 첨가함으로써 연속적으로 진행시키거나, 또는 실질적으로 상이한 반응 속도를 갖는 단량체들의 혼합물을 사용하여 동시에 진행시켜, Solprene™ 과 같은 테이퍼진 블록 공중합체를 생산할 수 있다. 반응물을 연속적으로 첨가하는 경우보다 훨씬 짧은 반응 시간에, 분자량을 더욱 넓은 범위로 변화시킬 수 있도록 리빙(living) 중합체 사슬을 연결시키기 위해 사용되는 종래의 커플링제를 사용함으로써 다중블록 공중합체를 또한 제조할 수 있다.

본 발명의 접착 조성물은 고체 점착 수지와 액체 점착 수지의 배합물 또는 고체 점착 수지와 액체 가소화제 및(또는) 액체 점착 수지의 배합물을 포함하는 점착 물질을 추가로 포함한다. 고체 점착 수지 및 액체 점착 수지 또는 가소화 오일은 복합재 중간블록 유리 전이 온도(CMTg)가 -10℃ 미만, 및 바람직하게는 -25℃보다 큰 점착제를 제공하도록 하는 양으로 제공한다. 고체 수지는 대개 5 내지 35부, 더욱 바람직하게는 5 내지 30부의 오일 또는 액체 점착 수지와 함께, 탄성중합체상 100부당 140부 이하, 바람직하게는 80 내지 135부로 사용할 것이다.

고체 또는 액체 점착 수지는 바람직하게는 탄성중합체상의 1,3-부타디엔 블록과 적어도 부분적으로 상용성인 수지 군으로부터 선택한다. 이러한 점착 수지는 탄화수소 수지; 로진 에스테르 및 로진 산; 혼합된 지방족/방향족 점착 수지; 폴리테르펜 점착 수지; 테르펜/방향족 점착 수지; 및 수소화 점착 수지를 포함한다. 수소화 수지는 주로 디시클로펜타디엔으로 이루어진 원료의 중합 및 후속 수소화로부터 제조된 수지; 스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐 톨루엔과 같은 순수방향족 원료의 중합 및 후속의 수소화로부터 제조된 수지; 공급스트림이 주로 7 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 종류를 함유하는 불포화 방향족 공급스트림의 중합 및 후속 수소화로부터 제조된 수지; 수소화 폴리테르펜 수지; 및 수소화 지방족 및 지방족/방향족 수지 및 로진 에스테르를 포함할 수 있다. 바람직한 점착수지는 폴리테르펜 수지, 테르펜/방향족 수지 및 수소화 수지를 포함한다. 폴리알파피넨과 같은 폴리테르펜 수지, 로진 에스테르 또는 수소화 로진 에스테르가 특히 바람직하다.

본 발명의 점착 조성물에 사용하기 적합한 액체 가소화제는 나프텐계 오일 및 라파핀계 오일을 포함한다. 액체 가소화제는 본 발명의 점착제중 액체 점착부여체보다 부직포 및 낮은 표면 에너지의 기재에 대해 더 우수한 박리 접착성을 제공하는 것으로 밝혀졌기 때문에 액체 가소화제가 일반적으로 바람직하다.

바람직하게는, 사용되는 고체 점착 수지는 탄성중합체 공액 디엔 B 블록과 상용성이고, 바람직하게는 약 80℃ 내지 135℃의 연화점을 갖는 점착 수지이다.

탄성중합체 블록 공중합체의 중간블록의 Tg를 측정하고 각각의 점착 수지와 액체 가소화제 오일의 측정된 Tg로부터 폭스(Fox)식을 이용하여 CMTg를 계산할 수 있다. 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer)의 제품인 DSC-7과 같은 시차 주사열량계를 사용하여 각 성분의 Tg를 측정한다. 분당 20℃의 주사속도를 이용하여 2차 가열을 수행할 때 Tg를 측정한다. 시험 재료의 연화점보다 훨씬 높은 온도까지 1차 가열을 수행한다. 이어서, 자료를 재료의 Tg보다 훨씬 낮게 급냉시킨다. 접착제에 첨가된 산화방지제는 CMTg의 계산에 넣지 않는다. 폭스식은 다음과 같다:

$$\frac{\sum_i W_i}{CMTg} = \sum_i \frac{W_i}{Tg_i}$$

상기 식에서, W_i는 성분 i의 중량 분율이고, Tg_i는 성분 i의 유리 전이 온도이다.

블록 공중합체의 중간블록 부분만을 CMTg의 계산에 포함시킨다. 스티렌/부타디엔 블록 공중합체의 경우, 중간블록은 분자의 폴리부타디엔 부분이다.

점착 조성물은 또한 종래의 목적을 위해 안료, 충전제, 안정화제 및 산화 방지제와 같은 종래의 첨가제를 함유할 수 있다.

전술한 감압성 점착제는 낮은 표면 에너지의 중합체 또는 불연속, 예컨대 부직포 재료에 접착하도록 고안된 테이프에 특히 유용하다. 테이프 배면은 폴리올레핀 필름, 칼린더링된 종이 등을 포함한 임의의 종래의 기재일 수 있다.

이 테이프는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 배합물 또는 공중합체와 같은 낮은 표면 에너지의 재료 또는 부직포의 외부 필름 또는 배면시이트; 및 경우에 따라 섬유가 계면활성제로 표면처리된 스펀-본딩된 부직포와 같은 부직 재료의 내부 액체-투과성 페이스(facing) 또는 시이트를 갖는 기저귀 또는 다른 실금 사용 제품에 특히 유용하다. 종래에는, 롤(roll)형태로 제공되는 감압성 점착테이프를 사용하여 특정 성분을 이들 표면에 영구적으로 접착시킨다. 이들 표면에 접착되는 2가지 일반적인 테이프는 기저귀의 내부 페이스 부직 재료에 적용되는 기저귀 패스닝 탭(fastening tab)용 릴리스 테이프, 및 본체의 결합 부에 제공되는 전면 보강 테이프(여기에 패스닝 탭의 자유 말단이 접착된다)를 포함한다.

전면 보강 테이프는 일반적으로 배면시이트 재료의 내면 또는 외면에 접착된다. 본 발명의 점착제는 높은 수준의 박리 및 전단 접착력으로 이들 기저귀 표면에 단단하고 밀접하게 결합하는 테이프를 제공한다. 필수적이지 않는 것으로 밝혀지긴 했지만, 점착제를 전자 비임 처리함으로써 전단 접착력을 증가시킬 수 있다. 패스닝 탭을 제조업자의 결합 말단에서 배면시이트 재료 및(또는) 내주 페이스에 영구적으로 접착시키며, 본 발명의 점착제는 또한 이 테이프에 매우 유용할 수 있다.

제1도에는, 폴리에틸렌과 같은 낮은 표면 에너지의 재료의 얇은 외부 플라스틱 필름(13)으로 된 기저귀

배면시이트를 갖는 전형적인 기저귀 구조(10)가 도시되어 있다. 기저귀의 내부 시이트는 액체-투과성 재료(11), 대개 섬유상 부직 재료로 제조된다. 패스닝 탭(12)은 릴리스 테이프에 제거가능하게 고정되는 자유 말단(14)을 가지며, 릴리스 테이프는 본 발명의 접착제를 사용하여 액체 투과성 부직 재료(11)에 부착시킨다. 이어서, 접착 패스닝 탭(12)의 자유 말단(14)을 패스닝 영역(18)에 접착시켜 기저귀를 착용자에게 착용시킨다. 본 발명의 접착 테이프를 전면 보강 테이프로서 외부 플라스틱 필름(13)의 내면 또는 외면에 고정시킴으로써 패스닝 영역을 형성할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 테이프를 다음과 같이 시험하였다.

[부분적으로 고정된 부직포로부터의 135° 박리 접착력]

시험 패널은 각각의 2인치(5.1cm) 가장자리를 따라 부착된 3/4인치(1.9cm)의 양면 접착제의 스트립을 갖는 2인치×5인치(5.1×12.7cm²)의 청정 강철 패널로 구성되었다. 부직포 시이트를 시험 패널 상에 느슨하게 놓아 주름없이 평평하게 펴지도록 하였다. 부직포의 횡단 방향은 시험패널의 종방향과 평행하였다. 부직포를 3/4인치(1.9cm)의 양면 접착제 상에 단단하게 압착시키고, 시험 패널의 가장자리 밖으로 나온 여분은 잘라버렸다.

테이프의 마지막 1/4인치(0.6cm)에 부착된 1인치×8인치(2.5cm×20.3cm) 크기의 종이 선단부를 갖는 1인치×2.5인치(2.5cm×6.4cm)의 시험 테이프의 스트립을 부직포 위에 놓았다. 테이프의 종방향은 패널의 종방향과 평행하며, 패널의 양쪽 단부로부터 동일한 거리에 있도록 하였다. 테이프를 접착시키는데 추가의 압력을 가하지 않았다.

4.5lb(2000gm)의 고무 로울러로 각 방향으로 1회 통과시켜 테이프를 12인치/분(30.5cm/분)으로 즉시 압착시키고(roll down), 15초내에 시험하였다.

패널을 135° 지그(jig)에 놓았다. 지그를 Instron™ 1122의 하부 집계에 끼워넣고, 종이 선단부를 상부 집계에 끼웠다. 상부 집계를 30.5cm/분의 속도로 이동하도록 설정하고, 박리시키는 동안 박리면을 접착면에 대해 동일한 위치에 유지시키기 위해 강철 패널을 이동시키면서, 테이프가 부직포로부터 완전히 떨어질 때까지 또는 크로스헤드가 2 1/2인치(6.4cm)이동할 때까지 계속 박리시켰다.

평균 박리력은 N/m로 기록하였다.

[전단 접착력]

우레탄-피복된 접착 테이프의 5cm×12.5cm 스트립을 기저귀 폴리에틸렌 필름에 적층시켰다. 시험 테이프의 2.54cm 폭의 스트립의 접착부를 부분적으로 마스킹하여 2.54×2.54cm² 접착제를 제공하고, 이를 이어서 적층된 접착 테이프 스트립의 노출된 우레탄-피복 표면과 접촉시켰다. 1000gm로울러를 사용하여 테이프를 30.5cm/분의 속도로 압착시켰다. 이어서, 적층된 접착 테이프 스트립을 집계에 끼우고, 부분적으로 마스킹된 테이프의 자유 단부에 1000gm 추를 연결시켰다. 부분적으로 마스킹된 테이프가 적층된 테이프 스트립으로부터 완전히 떨어지는데 필요한 시간을 분단위로 측정하였다.

[135° 박리 접착력]

폴리에틸렌 필름 또는 우레탄-피복 테이프를 5cm×12.5cm 강철 패널에 단단하게 접착시켰다. 폴리에틸렌의 경우, 폴리에틸렌을 부착하기 전에 이중-피복된 접착제 테이프를 강철 패널에 놓았다. 2.54cm 폭의 시험 테이프 스트립을 필름 상에 놓고 1000gm 로울러를 사용하여 30.5cm/분의 속도로 각 방향으로 1회 압착시켰다. 패널을 135° 지그에 놓았다. 지그를 Instron™ 1122의 하부 집계에 끼워넣고, 테이프를 상부 집계에 끼웠다. 상부 집계를 30.5cm/분의 속도로 이동시키면서, 테이프를 패널에 대해 135° 각도로 유지시키기 위해 강철 패널을 이동시켰다. 테이프를 제거하는데 필요한 힘(N/M)을 박리 접착력 값으로서 기록하였다.

[90° 박리 접착력]

시험 테이프의 5cm×15cm 스트립을 작업대 위에 접착면이 위로 오도록 위치시켰다. 시험 테이프에 280미크론 두께의 폴리에틸렌의 2.54cm×15cm조각을 올려놓았다. 폴리에틸렌을 실리콘-처리된 종이의 조각으로 덮고 100gm 기계 로울러를 사용하여 30.5cm/분의 속도로 각 방향으로 1회 압착하여 적층판을 만들었다. 적층판을 접착 시험 테이프를 진공 지그에 넣고, 이를 다시 Instron™ 1122의 하부 집계에 위치시켰다. 이어서, 폴리에틸렌을 상부 집계에 위치시켰다. 진공은 활성화될 때 시험 테이프를 제자리에 유지시켰다. 폴리에틸렌을 테이프에 대해 90° 각도로 유지시키면서 30.5cm/분의 속도로 박리시켰다. 박리 접착력 값을 N/M 단위로 기록하였다.

[폴리에틸렌으로부터 180° 박리 접착력]

시험 절차는 강철 패널을 Instron™ 1122 시험 기구의 하부 집계에 직접 배치하는 것을 제외하고는 135° 박리 접착력 시험에 대해 설명한 것과 유사하였다. 테이프를 폴리에틸렌으로부터 박리시킬 때, 테이프를 180° 로 박리시켰다.

[사용되는 재료]

Kraton™ 1101은 약 15% 디블록 중합체를 갖는 주로 트리블록 중합체로 구성되는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체이고, Tg는 -85°C이며 약 31%의 스티렌을 갖는다(셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co.)로부터 구입가능함).

Kraton™ 1118은 약 20% 트리블록과 나머지 양의 디블록으로 구성되는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체이고, Tg는 -85°C이며 약 30%의 스티렌을 갖는다(셸 케미칼 캄파니로부터 구입가능함).

Solprene™ 1205는 Tg가 -77°C이고 약 25% 스티렌을 갖는 스티렌-부타디엔 테이퍼진 디블록

공중합체이다(피나 오일 앤드 케미칼 캄파니(Fina Oil and Chemical Co.)에서 구입가능함).

Shellflex™ 371는 Tg가 -64℃인, 셸 케미칼 캄파니로부터 구입가능한 나프텐계 오일이다.

Piccolyte™ α-135는 헤르쿨레스 케미칼 캄파니(Hercules Chemical Co.)로부터 구입가능한, Tg가 89℃인 α-피넨 수지이다.

Zonatac™ 105는 아리조나 케미칼 캄파니(Arizona Chemical Co.)로부터 구입가능한, Tg가 59℃인 스티렌 화 d-리모넨 수지이다.

Zonarez™ A-100은 아리조나 케미칼 캄파니로부터 구입가능한, Tg가 55℃인 α-피넨 수지이다.

Escorez™ 2520은 엑손 케미칼 캄파니(Exxon Chemical Co.)로부터 구입가능한, Tg가 -20℃인 액체 지방족/방향족 수지이다.

Foral™ 85는 헤르쿨레스 케미칼 캄파니로부터 구입가능한, Tg가 40℃인 수소화 글리세롤 로진 에스테르 수지이다.

[실시예 1 내지 9]

이들 실시예(표 1, 배합물은 중량부 단위로 기재됨)는 약 9.4gm/m²의 피복 중량까지 용액(톨루엔)으로부터 접착제 피복하였다. 이어서, 모든 시료를 폴리에틸렌으로부터 90° 로, 및 우레탄-피복된 테이프로부터 135° 로 박리 시험하였다(표 2 참조). 실시예 C1, C3, C5 및 C7은 특히 49℃에서 15일간 열 노화시킨 후 폴리에틸렌에 대해 비교적 낮은 박리력을 나타내었다. 본 발명의 실시예 2, 4, 6, 8 및 9는 비교적 높은 박리력을 나타내었으며, 이들은 열 노화(H.A.) 후에도 접착력을 상당 부분 유지하였다. 이들 실시예는 CMTg값(표 1에서 Tg로 나타냄)의 효과를 증명한다. -8℃의 CMTg는 일반적으로 폴리에틸렌에 대해 열등한 접착성을 제공하는 반면, 유사한 탄성중합체상을 갖는 접착제는 -19℃ 및 -13℃의 CMTg에서 폴리에틸렌에 대해 탁월한 접착력을 나타낸다. 실시예 8은 고체 접착부여제 및 오일:탄성중합체의 상대적인 양을 1.56:1로 증가시키는 경우, 박리 접착력이 약간 감소됨을 보여준다. 일반적으로, 점착제상:탄성중합체상의 비는 1.7:1 미만인 것이 바람직하다.

[표 1]

실시예	Kraton™ 1118	Solprene™ 1205	다블록 백분율	Piccolyte™ α-135	Shellflex™ 371	Tg (℃)
C1	90	10	82	139.1	30.9	-8
2	90	10	82	98.2	21.8	-19
C3	90	15	83	146.0	32.5	-8
4	75	25	85	118.6	26.4	-13
C5	60	40	88	139.1	30.9	-8
6	90	15	83	103.1	22.9	-19
C7	90	40	87	180.8	40.2	-8
8	90	40	87	127.6	28.4	-19
9	60	40	88	98.2	21.8	-19

[표 2]

실시예	90° 박리력 ¹	HA	135° 박리력 ²	HA	135° 박리력 ³	HA
C1	114	53	57	32	13	9
2	468	385	404	293	47	31
C3	126	58	55	27	12	7
4	489	366	220	113	26	18
C5	206	77	57	39	14	12
6	464	378	414	256	44	27
C7	104	38	44	26	12	9
8	359	282	318	253	198	170
9	445	367	386	282	73	46

1. 평활한(smooth) 폴리에틸렌에 대하여 박리시켰다.
2. 매트한(matte) 우레탄 릴리이스로 피복된 폴리프로필렌 필름에 대하여 박리 시켰다.
3. 평활한 우레탄 릴리이스로 피복된 이축 배향 폴리프로필렌 필름에 대하여 박리시켰다.

[실시예 10 내지 30]

이들 실시예는 실질적으로 실시예 1 내지 9와 같이 제조하였다. 이어서, 모든 테이프를 기저귀 폴리에틸렌으로부터 180° 및 90° 박리에 대해 시험하였다. 테이프를 또한 우레탄-피복된 이축 배향 폴리프로필렌에 대해 전단 시험하였다. 또한, 테이프를 49℃에서 15일간 열 노화(H.A.)시킨 후 시험하였다.

실시에 C11, C16, C24, C29 및 C30은 모두 -10℃보다 높은 CMTg 값(표 3에서 Tg)을 가졌다. 표 1 및 2의 실시예 C1, C3, C5 및 C7과 유사하게, 이들 필름은 일반적으로 표 4에서 보여지는 바와 같이 폴리에틸렌에 대해 낮은 박리력 값과 표 5에서 보여지는 바와 같이 부직포에 대해 낮은 초기 박리력을 나타냈다.

실시에 15 및 C16, 20, C28 및 C29는 모두 95%이상의 디블록 백분율을 가지며, 결합력 면에서 결합을 나타내지만, 실시예 15 및 20은 상당히 더 높은 전단 값을 가졌다. 실시예 15 및 20의 경우, CMTg 값은 -10℃미만이었고, 디블록 백분율은 98%미만 및 95%이상이었다. 덜 바람직한 고체 점착부여제를 사용하는 CMTg값이 -25℃미만인 비교예 C25의 경우에는 전단 값도 상당히 감소하였다. CMTg가 -25℃보다 크고 -10℃미만이며, 탄성중합체상의 디블록 백분율이 95%미만인 경우 전단력 및 결합 성능이 우수하였다.

실시에 18, 19 및 20은 나프티오계 오일을 보다 높은 Tg를 갖는 지방족 방향족 액체 수지로 대체한 것을 제외하고는 (이는 박리 성능에 불리한 영향을 끼친다) 실시예 12, 13 및 15와 조성면에서 동일하였다. 오일은 유사한 CMTg에서도 더욱 양호하게 작용하였다(실시예 14를 실시예 19와 비교). 실시예 17(78.8% 디블록)을 실시예 21, 12, 13 및 15와 비교하면, 다른 모든 것이 실질적으로 동일하여도 디블록 백분율이 각각 80, 85, 90 및 95%인 점착제가 폴리에틸렌에 대해 탁월한 점착력을 가졌음을 알 수 있다(표 4 및 5). 또한, 실시예 14를 실시예 22와 비교하면, 85% 디블록-계 점착제가 80% 디블록의 실질적으로 동일한 점착제보다 더욱 양호한 점착력을 가졌다.

점착제 실시예 12, 14, 18, 21, 22, C23 및 C24를 또한 고온 용융 피복에 의해 동일한 배면 상에 테이프 로 형성하였다. 이어서, 이들 테이프를 박리 시험하였고, 그 결과를 표 4의 박리 점착력 컬럼에서 2번째 로 기재하였다. 일반적으로, 이들 테이프는 용매-피복된 테이프와 유사하게 작용하였다. 편차는 용매-피복된 실시예 중 잔류 용매 또는 압출 변수에 기인할 수 있다.

[표 3]

실시예	Kraton™ 1118	Solprene™ 1205	디블록 백분율	Piccolyte™ α-135	Shellflex™ 371	Tg(°C)
10	50	50	90	120	25	-12
C11	50	50	90	140	30	-7
12	50	50	90	101	20	-17
13	75	25	85	101	20	-17
14	75	25	85	120	25	-12
15	25	75	95	101	20	-17
C16	25	75	95	140	20	-4
17	25 ¹	75	78.8	101	20	-17
18	50	50	90	101	20 ²	-11
19	75	25	85	101	20 ²	-12
20	25	75	95	101	20 ³	-11
21	100	0	80	100	20	-18
22	100	0	80	120	25	-12
23	100	0	80	100	20 ²	-12
C24	100	0	80	120	20 ²	-5
C25	75	25	85	120 ³	20	-26
26	75	25	85	120 ⁴	25	-21
27	75	25	85	120 ⁵	20	-21
C28	0	100	100	120	20	-10
C29	0	100	100	120	20 ²	-5
C30	50	50	90	120	20 ²	-5

1. Kraton™ 1118 대신 Kraton™ 1101을 사용하였다.
2. Shellflex™ 371 대신 Escorez™ 2520을 사용하였다.
3. Piccolyte™ α 135를 Foral™ 85로 대체하였다.
4. Piccolyte™ α 135를 Zonatac™ 105로 대체하였다.
5. Piccolyte™ α 135를 Zonatac™ A-100으로 대체하였다.

[표 4]

실시예	180° 박리력	HA	90° 박리력	HA	전단력	HA
	폴리에틸렌		폴리에틸렌			
10	1100	608	388	192	5600+	8500+
C11	688	309	73	18	5600+	8500+
12	1115/970	647/966	419/586	234/274	5600+	8500+
13	995	763	607	402	5600+	8500+
14	1043/956	797/657	566/452	296/93	5600+	8500+
15	840	850	523	365	1043	855c
C16	429	435	31	48	604	774c
17	643	522	296	206	5600+	8500+
18	672/797	637/797	172/348	200/190	5600+	8500+
19	622	576	122	136	5600+	8500+
20	715	603	124	184	774	1552c
21	838/941	575/753	479/560	251/364	4000+	5700+
22	937/908	314/797	415/317	58/314	4000+	5700+
23	792/807	319/246	222/178	97/127	4000+	5700+
C24	241/422	140/290	33/26	17/17	4000+	5700+
C25	802	541	354	274	183	150
26	792	618	464	355	574	1405
27	995	666	514	350	3434	5700+
C28	894	527	176	144	26	36c
C29	493	391	48	54	31	32c
C30	237	150	21	10	5400+	4000+

[표 5]

실시예	135° 박리력 부직포		180° 박리력
	초기	24시간	폴리에틸렌 (3개월 노화)
10	342	371	700
C11	90	250	333
12	329	313	1033
13	348	359	884
14	348	388	879
15	253	252	971
C16	80	254	338
17	244	358	546
18	228	335	594
19	154	301	604
20	230	302	599

[실시예 31]

접착제를 표준 배면상에 7.1 그레인($\text{gm}/24\text{in}^2$)($29.8\text{gm}/100\text{cm}^2$)로 용매 피복하였다. 조성물은 Kraton™ 1118 75부, Solprene™ 1205 25부 및 Piccolyte™ α -135 145부로 이루어져, CMTg가 5°C이고 디블록이 85 중량부인 접착제를 수득하였고, 이 접착제를 실시예 1내지 9에서와 동일한 기저귀 폴리에틸렌에 대해 135° 박리력에 대해 시험하여 평균 3.4gm/in(1.3N/m)의 평균 박리력을 얻었다. 기저귀 부직포로부터의 평균 135° 박리력은 4.8gm/in(1.8N/m)였다. 이 접착제는 비작용성이었다.

[실시예 32]

접착제를 표준 배면상에 7.25gm/24in²(30.4gm/100cm²)로 용매 피복하였다. 조성물은 Kraton™ 1118 70부, Solprene™ 1205 10부 및 Piccolyte™ α -135 120부로 이루어져, CMTg가 -3°C이고 디블록이 82중량부인 접착제를 수득하였다. 접착제를 전술한 실시예 31에서 설명한 바와 같이 시험하여 폴리에틸렌에 대한 59.6gm/in(23N/m)의 135° 박리력과 부직포에 대한 13.9gm/in(5.4N/m)의 평균 135° 박리력을 얻었다. 이 접착제는 부직포 또는 폴리에틸렌에 대한 영구 접착체로서 적절하게 작용하기에는 불충분한 박리 접착력을 가졌다.

본 발명에 대한 다양한 변형 및 변화는 본 발명의 범위와 취지를 벗어나지 않으면서 당해 분야의 숙련자에게 명백할 것이며, 본 발명은 설명의 목적으로 본원에 기재된 것에 제한되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

외부 배면시이트 층 및 낮은 표면 에너지의 내부 액체 투과성 페이스잉(facing) 또는 시이트, 플라스틱 외

부 박막 및(또는) 부직포를 포함하며, 이때 외부 배면시이트 층 또는 내부 시이트에 배면 필름 및 접착제 층을 포함하는 테이프가 접착되어 있는 기저귀에 있어서, 상기 접착제 층은 탄성중합체상 100부 및 점착상을 포함하고, 상기 점착제는 약 -10°C 미만의 복합재 중간블록 유리 전이 온도(CMTg) 값을 가지며, 상기 탄성중합체상은 디블록 A-B형 블록 공중합체부(여기에서, B블록은 주로 1,3-부타디엔으로 구성되고, A 블록은 주로 모노알케일 아렌으로 구성됨) 약 78 내지 98부 및 3개 이상의 블록으로 구성된 A-B형 블록 공중합체를 포함하는 탄성중합체상의 다중블록 탄성중합체부(여기에서, B 블록은 공액 디엔으로 구성되고, A 블록은 모노알킬 아렌으로 구성됨) 약 2 내지 22부를 포함하고, 상기 점착상은 고체 점착 수지 약 140부 미만 및 액체 점착부여제 5 내지 35부를 포함하는 것을 특징으로 하는 기저귀.

청구항 2

제1항에 있어서, 접착제의 CMTg 값이 -25°C 내지 -10°C 이고, 디블록 공중합체부가 탄성중합체상의 80 내지 95부를 구성하며, 다중블록 A-B형 블록 공중합체부가 탄성중합체상의 5 내지 20부를 구성하며, 고체 점착 수지가 약 80 내지 135부의 탄화수소 수지 또는 지방족/방향족 탄화수소 수지인 기저귀.

청구항 3

제2항에 있어서, 액체 점착부여제가 액체 점착 수지인 기저귀.

청구항 4

제2항에 있어서, 액체 점착부여제가 약 5 내지 30부의 가소화 오일인 기저귀.

청구항 5

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 다중블록 A-B형 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이며, 이때, 탄성중합체 B 블록이 주로 1,3-부타디엔인 기저귀.

청구항 6

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 다중블록 A-B형 블록 공중합체가 선형 트리블록 공중합체이며, 이때, 탄성중합체 B 블록이 주로 1,3-부타디엔이고, 고체 점착 수지가 폴리-알파-피넨, 로진 에스테르 또는 수산화 로진 에스테르를 포함하는 기저귀.

도면

도면1

