



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0087158
 (43) 공개일자 2010년08월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C09J 153/00</i> (2006.01) <i>C08L 53/00</i> (2006.01)
 <i>C09J 153/02</i> (2006.01) <i>C09J 11/08</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7010268</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월08일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년05월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/079225</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/048968
 국제공개일자 2009년04월16일</p> <p>(30) 우선권주장
 60/978,484 2007년10월09일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 크레이튼 폴리머즈 유.에스.엘엘씨
 미국 텍사스 (우편번호 77084-5015) 휴스턴 파크
 로우 16400</p> <p>(72) 발명자
 두보이스, 돈, 엔쏘니
 미국 텍사스 77079 닥터 휴스턴 신디우드 14310
 세인트 클레어, 데이비드, 존
 미국 텍사스 77079 휴스턴 퀸즈버리 13831
 켈레스, 리차드
 미국 텍사스 77079 닥터 휴스턴 메모리얼 14855
 #1002</p> <p>(74) 대리인
 차윤근</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 특정 블록 공중합체로 제조된 최종 용도 제품

(57) 요약

본 발명은 특정 블록 공중합체로부터 제조된 다양한 최종 용도의 사용과 관련된 것이다. 블록 공중합체는 하나 이상의 A 또는 A' 블록 또는 B블록과 더불어 하나 이상의 말단 M블록을 포함한다. 각 A와 A'는 중합된 알켄일 방향족 화합물을 우세하게 포함하는 블록 또는 단편이고, 각 B는 중합된 공액 알카디엔을 우세하게 포함하는 블록 또는 단편이며, 각 M은 6원 고리 무수물 및/또는 산 그룹이다. 무수물 고리는 t-부틸메틸아크릴레이트와 같은 (1-메틸-1-알킬)알킬 아크릴 에스테르의 인접한 단위를 열분해하여 제조된다. 중합체의 큰 다양성은 중합체 골격에 안정한 무수물 고리를 갖는 것으로 공개된다. 본 발명은 특별히 그러한 블록 공중합체의 반응 생성물과 함께 다양한 활성 수지, 활성 단량체 및 금속 유도체로부터 제조된 다양한 최종 용도의 사용에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

혼성 블록 공중합체, 수지 및 용매를 포함하는 접촉형 접착제 조성물로서, 상기 혼성 블록 공중합체는

- (a) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 가지는 기본 블록 공중합체; 및
- (b) 상기 말단 블록의 무수물 및/또는 산 그룹과 반응할 활성 단량체 또는 활성 수지 또는 금속 유도체의 반응 생성물을 포함하는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 전 및 상기 활성 단량체 또는 활성 수지 또는 금속 유도체와의 반응에 전에, 상기 기본 블록 공중합체는,

- (a) 중합된 스티렌 몰을 기준으로 적어도 80%의 블록;
- (b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 가지는 중합된 수소화 부타디엔의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌의 블록 또는 중합된 수소화 이소프렌과 부타디엔의 블록; 및
- (c) 여기의 에틸렌 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록

을 포함하고, 상기 블록 공중합체는 A-M, M-B, B-A-M, A-B-M 또는 A-B-A'-M의 식을 가지며, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이고, B는 중합 수소화 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물의 블록이며, M은 중합된 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이고, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지며, 중합 수소화 디엔은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량을 가지고, 말단 M 블록은 약 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가지는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 활성 단량체는 이소시아네이트 단량체, 히드록시 그룹을 포함하는 단량체, 글리시딜 그룹을 포함하는 단량체, 및 이들의 혼합물로부터 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 활성 수지는 페놀 수지, 아미노 수지, 에폭시 수지, 및 폴리우레탄으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 접촉형 접착제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 활성 단량체 또는 활성 수지 또는 금속 유도체와의 반응 이전의, 상기 혼성 블록 공중합체의 상기 블록 M은, M 블록의 중량을 기준으로, 0 내지 20wt%의 에스테르 그룹, 0 내지 100wt%의 무수물 그룹 및 0 내지 50wt%의 산 그룹을 함유하고, 상기 에스테르 그룹, 무수물 그룹 및 산 그룹의 총합이 M 블록의 100wt%가 되는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기본 블록 공중합체의 100중량부, 열 활성 페놀 수지의 20 내지 500중량부, 금속 옥사이드의 1 내지 10중량부, 및 용매를 포함하는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 6

접촉형 접착제 조성물로서, 적어도 하나의 혼성 블록 공중합체의 100중량부, 적어도 하나의 점착부여 수지의 25 내지 300중량부, 신전유(extender oil)의 0 내지 200중량부를 포함하고, 상기 혼성 블록 공중합체는

- (a) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 기본 블록 공중합체 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록; 및
 - (b) 상기 말단 블록의 무수물 및/또는 산 그룹과 반응할 활성 단량체 또는 활성 수지
- 의 반응 생성물을 포함하는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 전 및 상기 활성 단량체 또는 활성 수지와 반응 전에, 상기 기본 블록 공중합체는,

- (a) 중합된 스티렌 몰을 기준으로 적어도 80%의 블록;
- (b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 가지는 중합된 수소화 부타디엔의 블록 또는 중합된 수소화 이소프렌의 블록 또는 중합된 수소화 이소프렌과 부타디엔의 블록; 및
- (c) 여기의 에틸렌 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록

을 포함하고, 상기 블록 공중합체는 A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 또는 A-B-A'-M의 식을 가지며, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이고, B는 중합 수소화 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물의 블록이며, M은 중합된 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이고, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지며, 중합 수소화 디엔의 블록은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량을 가지고, 말단 M 블록은 약 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가지는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 활성 단량체 또는 활성 수지와 반응 이전의 상기 혼성 블록 공중합체의 상기 블록 M은, M 블록의 중량을 기준으로, 0 내지 20 wt%의 에스테르 그룹, 0 내지 100wt%의 무수물 그룹, 및 0 내지 50wt%의 산 그룹을 포함하고, 상기 에스테르 그룹, 무수물 그룹 및 산 그룹의 총합이 M 블록의 100wt%가 되는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 활성 단량체는 이소시아네이트 단량체, 히드록시 그룹을 포함하는 단량체, 글리시딜 그룹을 포함하는 단량체, 및 이들의 혼합물로부터 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 활성 수지는 페놀 수지, 아미노 수지, 에폭시 수지, 및 폴리우레탄으로 구성된 그룹으로부터 선택되며, 상기 접착부여 수지가 탄화수소 수지, 로진 에스테르, 로진 유도체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 신전유는 파라핀유 및 나프텐계유로 구성된 그룹으로부터 선택되며, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 극성 산화(oxygenated) 용매, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 용매를 포함하는, 접촉형 접착제 조성물.

청구항 10

혼성 블록 공중합체를 포함하는 강화 조성물로서, 상기 혼성 블록 공중합체는

- (a) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 적어도 하나 가지는 기본 블록 공중합체; 및
 - (b) 에폭시 수지, 폴리이소시아네이트, 및 아미노 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된 활성 수지
- 의 반응 생성물을 포함하는, 강화 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 전 및 상기 활성 수지와 반응 전에, 상기 기본 블록 공중합체는,

- (a) 중합된 스티렌 몰을 기준으로 적어도 80%의 블록;
- (b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 가지는 중합된 수소화 부타디엔의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌과 부타디엔의 블록; 및
- (c) 여기의 에틸렌 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록

을 포함하고, 상기 블록 공중합체는 A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 또는 A-B-A'-M의 식을 가지며, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이고, B는 수소화, 중합 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물의 블록이며, M은 중합된 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이고, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지며, 중합 수소화 디엔의 블록은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량

을 가지고, 말단 M 블록은 약 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가지는, 접착형 접착제 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 활성 수지는 에폭시 수지이고, 상기 강화 조성물은

- (a) 상기 활성 에폭시 수지의 약 25 내지 50%w;
 - (b) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 가지는 기본 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체의 약 1 내지 10%w; 및
 - (c) 에폭시 수지를 위한 활성 강화제의 약 40 내지 약 70%w
- 를 포함하는, 강화 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 활성 수지는 방향족 폴리이소시아테이트, 지방족 폴리이소시아테이트, 또는 이들의 혼합물이고, 상기 강화 조성물은

- (a) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 가지는 기본 블록 공중합체를 포함하는 블록 공중합체의 약 50 내지 90%w; 및
 - (b) 상기 활성 수지의 약 10 내지 50%w
- 를 포함하는, 강화 조성물.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 활성 수지는 멜라민-포름알데하이드 수지, 글리콜우릴-포름알데하이드 수지, 및 유레아-포름알데하이드 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된 아미노 수지이고, 상기 강화 조성물은

- (a) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 그룹 및 산 그룹을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 가지는 기본 중합체를 포함하는 블록 공중합체의 약 60 내지 90%w;
 - (b) 아미노 수지의 약 10 내지 40%w; 및
 - (c) 약 0.01 내지 3%w의 산 촉매
- 를 포함하는, 강화 조성물.

청구항 15

아크릴 조성물로서, 블록 공중합체와 반응한 아크릴 공중합체를 포함하고, 상기 아크릴 공중합체는 0°C보다 낮은 유리전이온도를 가지며, 상기 블록 공중합체와 반응할 수 있는 펜던트 활성 그룹(pendant reactive group) 함유하는 적어도 하나의 공단량체 단위를 포함하고, 상기 블록 공중합체는 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는, 아크릴 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 아크릴 조성물은 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 아크릴 단량체와 추가적으로 반응하는, 아크릴 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 아크릴 공중합체는, (메트)아크릴 에스테르/히드록시 (메트)알킬 에스테르 공중합체, (메트)아크릴 에스테르/글리시딜 (메트)알킬 에스테르 공중합체, (메트)아크릴 에스테르/(메트)아크릴 산 공중합체 및 (메트)아크릴 에스테르/아크릴아마이드 공중합체로 구성된 그룹으로부터 선택된, 아크릴 조성물.

청구항 18

제15항에 있어서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 전 및 상기 활성 단량체 또는 활성 수지 또는 금속 유도체와의 반응 전에, 상기 기본 블록 공중합체는,

- (a) 중합된 스티렌 몰을 기준으로 적어도 80%의 블록;
- (b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 갖는 중합된 수소화 부타디엔의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌의 블록 또는 중합된 수소화 이소프렌과 부타디엔의 블록; 및
- (c) 여기의 에틸렌 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록

을 포함하고, 상기 블록 공중합체는 A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 또는 A-B-A'-M의 식을 가지며, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이고, B는 중합 수소화 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물의 블록이며, M은 중합된 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이고, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지며, 중합 수소화 디엔의 블록은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량을 가지고, 말단 M 블록은 약 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가지는, 접촉형 접촉제 조성물.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 아크릴 공중합체는

- (a) 알킬 그룹에 약 4 내지 18개의 탄소원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트 단량체; 및
- (b) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하고, 상기 관능화 블록 공중합체가
- (i) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록의 반응 생성물을 포함하는 블록 공중합체; 및
- (ii) 적어도 하나의 활성 단량체의 반응 생성물을 포함하는, 아크릴 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 활성 단량체가 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된, 아크릴 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 아크릴 단량체가 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 및 히드록시 에틸 아크릴레이트로 구성된 그룹으로부터 선택된, 아크릴 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 아크릴 공중합체가 티타늄 가교제를 사용하여 가교된, 아크릴 조성물.

청구항 23

관능화 블록 공중합체로서,

- (i) 중합된 공액 디엔 또는 중합된 알켄일 방향족화합물의 적어도 하나의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 상기 고리 및 물의 반응으로부터 생성된 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체; 및
 - (ii) 관능기 단량체, 펜던트 활성 그룹을 포함하는 아크릴 공중합체, 및 활성 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 활성 성분
- 의 반응 생성물을 포함하는, 관능화 블록 공중합체.

청구항 24

제23항에 있어서,

(i) 상기 관능기 단량체가 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되고;

(ii) 펜던트 활성 그룹을 포함하는 상기 아크릴 공중합체가 10°C보다 낮은 유리 전이 온도를 가지며;

(iii) 상기 활성 수지가 페놀 수지, 아미노 수지 및 에폭시 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된, 관능화 블록 공중합체.

청구항 25

제23항에 있어서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 이전 및 상기 활성 성분과의 반응 전에, 상기 기본 블록 공중합체가:

(a) 중합된 스티렌 물을 기준으로 적어도 80%의 블록;

(b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 가지는 중합된 수소화 부타디엔의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌의 블록 또는 중합된 수소화 이소프렌과 부타디엔의 블록; 및

(c) 여기의 에틸렌 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록

을 포함하고, 상기 블록 공중합체는 A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 또는 A-B-A'-M의 식을 가지며, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이고, B는 중합 수소화 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합물의 블록이며, M은 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이고, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지며, 중합 수소화 디엔의 블록은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량을 가지고, 말단 M 블록은 약 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가지며, 상기 관능기 단량체 또는 아크릴 공중합체 또는 활성 수지와와의 반응 이전의 상기 블록 공중합체의 M 블록이, M 블록의 중량 대비 0 내지 20%의 에스테르 그룹, 0 내지 100wt%의 무수물 그룹 및 0 내지 50wt%의 산 그룹을 포함하는, 관능화 블록 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 무수물 및/또는 산 그룹을 가지는 특정 블록 공중합체로부터 제조된 다양한 최종 용도의 사용에 관한 것이다. 본 발명은 특히 다양한 활성 수지, 활성 단량체 및 금속 유도체와 그러한 블록 공중합체의 반응 생성물로부터 제조된 다양한 최종 용도로의 사용에 관한 것이다. 부분적으로, 본 발명은 무수물 및/또는 산 그룹을 가지는 특정 블록 공중합체로부터 제조된 특정 관능화 블록 공중합체가 접합된 아크릴 중합체를 포함하는 배합물과 관련된 것이다.

배경기술

[0002] 탄성 중합체(elastomeric polymer), 동중합체(homopolymer) 및 하나 이상의 단량체의 중합체 모두는 당업계에 잘 알려져있다. 특히 유용한 계열의 합성 탄성체(elastomer)는 상온에서 탄성을 나타내지만, 비탄성 열가소성 수지에서 더욱 통상적으로 사용되는 방법에 의해 어느 정도 상승된 온도에서 가공가능한 열가소성 탄성체 계열이다. 그러한 열가소성 탄성체는 다수 타입의 블록 중합체에 의해 설명되는데, 예를 들면 알켄일 방향족 화합물 및 공액 알카디엔의 블록 중합체이다. 스티렌과 부타디엔의 블록 중합체가 실례이다. 블록 중합체의 상기 특정한 종류는 당업계에 잘 알려져 있으며 KRATON® 블록 공중합체를 포함한다.

[0003] 블록 중합체의 특성은, 같거나 비슷한 단량체를 포함하더라도, 블록 고분자 내의 단량체 블록의 배치 및 각 블록의 상대적 분자량에 따라 상당히 다양하다. 또한 본 블록 중합체 계열의 산화에 대한 저항성과 같은 특정 특성이, 분자의 폴리알카디엔 또는 지방족 부분에서 탄소-탄소 불포화의 일부 또는 전체의 선택적 수소화에 의해, 또한 가끔은 폴리(알켄일 방향족 화합물) 또는 분자의 방향족 부분 내의 불포화를 포함하는, 실질적으로 모든 탄소-탄소 불포화의 수소화에 의해 향상되는 것으로 알려져 있다. 많은 수의 선택적 수소화 블록 중합체는

또한 KRATON®G 블록 공중합체와 같이 상업적으로 잘 알려져 있다.

- [0004] 블록 중합체의 선택된 특성을 변형시키는 대체 방안은 분자의 치환기로서 관능기 그룹을 도입하거나 극성 성격인 중합체 구조 내에 하나 이상의 추가적 블록을 부여하는 것에 의해, 블록 중합체 내에서 극성이나 기능성(functionality)을 부여하는 것이다. 그러한 중합체는 KRATON®FG 블록 공중합체와 같은 말레인산염(maleated) 블록 공중합체를 포함한다.
- [0005] 다수 선행 기술의 블록 공중합체의 문제점은 이들이 극성이거나 활성 또는 친수성이지도 않다는 것이다. 미국 특허 No. 5,218,053은 무수물 고리를 포함하는 새로운 중합체를 공개한다. 무수물 고리는 폴리(t-부틸메틸아크릴레이트) 블록에서와 같이 (1-메틸-1-알킬)알킬 에스테르의 인접 단위를 열분해시킴으로써 제조된다. 이 열반응은 일부 카복실산 그룹과 함께 6원 고리 글루타르산 무수물 고리를 우세하게 형성한다. 저조한 반응 전환의 경우, 반응하지 않은 에스테르 그룹 역시 나타날 수 있다. 또한, 무수물 고리는 물과의 접촉 하에 적어도 일부 카복실산 그룹을 형성할 수 있다. 이에 따라, 결과 중합체는 에스테르, 무수물 및 산 그룹을 포함할 수 있다. 다수의 중합체는 중합체 골격에 무수물 고리를 가지는 '053특허 내에 공개되어 있었다.
- [0006] 접착제, 밀폐제(sealant) 및 코팅제
- [0007] 미국 5,403,658 및 SIR H1251에 공개되어 있는 것 같이, 블록 공중합체를 포함하는 그러한 무수물이 다양한 접착제, 밀폐제 및 코팅제를 만들기 위해 사용되어 왔다. 미국 5,403,658은 크라프트지(Kraft paper)에 잘 붙는 공격적 점착성(aggressive tack)을 가진 접착제(감압 접착제(pressure sensitive adhesive))를 공개한다. 미국 SIR H1251은 강철 및 유리를 포함하는 극성 기질에 잘 붙는 고온 용융 접착제(hot melt adhesive)를 공개한다. 양 특허 모두 블록 공중합체를 포함하는 수소화 무수물을 공개한다. 다만, 선행기술은 접촉형 접착제 및 코팅제를 공개하지 않으며, 블록 공중합체와 활성 수지, 활성 단량체 및 활성 금속 유도물의 반응 생성물을 공개하지 않는다.
- [0008] 아크릴 감압 접착제
- [0009] 전형적인 아크릴 감압 접착제 배합물은 아크릴산과 같은 관능기 단량체인 알킬 에스테르 단량체의 공중합체이고, 예를 들어 알루미늄 킬레이트를 사용하여 가교될 수 있다. 이러한 접착제는 일반적으로 낮은 에너지면으로의 점착력이 부족하다. 접착제가 낮은 에너지면 점착력을 향상시키기 위해 로진(rosin) 에스테르로 점착부여될 수 있는 것에 반하여, 점착부여는 내열성 및 불량한 노화 특성(aging property)을 초래한다. 양호한 노화특성이 발휘되지 못하더라도, 점착 부여된 아크릴 분산물은 일부 제품, 예를 들어 대부분의 종이 라벨의 용도로 충분하며, 실제로 우세한 종이 라벨 기술로 사용되었다. 하지만, 이 점착 부여 아크릴 접착제는 아크릴 용액이 통상적으로 사용되는 대부분의 그래픽 및 상업적 테이프 적용을 위해, 분해에 대한 충분한 내성을 가져오지는 않는다.
- [0010] 고무 수지 배합물은 폴리올레핀 및 다른 낮은 에너지 기질을 접착하는데 종종 사용된다. 전형적인 조성물은 로진 에스테르로 점착부여된 자연 고무 또는 스티렌 블록 공중합체이다. 이 배합물은 훌륭한 점착성 및 응집력(cohesive strength)을 부여하지만 산화 및 UV선으로 유도된 분해로 인한 노화시 변색 및 점착성을 잃게 된다. 모두 수소화된 고무 및 수지의 배합물은, 더욱 값비싼 것만 제외하고는, 요구되는 점착 성능을 일반적으로 갖지 않는다.
- [0011] 미국 5,625,005는 비극성 표면으로의 높은 점착력의 양호한 UV 저항성 및 노화 특성을 갖는 것으로 설명된 고무-아크릴 감압 접착제를 공개한다. 미국 6,642,298 및 6,670,417은 수소화 고무 마크로머(macromer)로 접합된 아크릴 중합체를 포함하는 향상된 아크릴 감압 접착제를 공개한다. 본원기술 분야의 이러한 발전에도 불구하고, 공업용 테이프, 전자 필름(transfer film), 및 외장 그래픽 제품과 같은 낮은 에너지에서, 표면에 점착시키기 어려운 제품에 충분한 점착력 및 내화학성을 가지는 감압 접착제를 제조하는데 사용될 수 있는 향상된 중합체 조성물에 대한 필요가 존재한다.
- [0012] 구조 아크릴 접착제
- [0013] 구조용 아크릴 접착제는 매우 다양한 기질을 결합시키는 것으로 잘 알려져있다. 이는 비용, 미적 요소 및 소음 감소를 포함한 수많은 이유로 인해 기계적 접합법(mechanical joining method)의 대안으로 사용된다. 이는 전형적으로 메타크릴레이트 에스테르 단량체, 중합된 효소 및 몇몇 다른 성분의 혼합물을 통해 만들어진다. 구조용 아크릴 접착제는 낮은 유연성 및 무극성 표면으로의 낮은 점착력을 포함한 몇몇의 잠재적 단점을 가진다. 미국 6,989,416은 스티렌 및 이소프렌이나 부타디엔의 블록 공중합체를 포함한 탄성체 물질을 함유하

는 메타크릴레이트 구조용 아크릴 접착제를 공개한다. 탄성체 물질은 충격 강도(impact strength) 및 접착의 유연성을 향상시킨다. 이 블록 공중합체는 균등혼합물을 형성하기 위해 메타크릴레이트 단량체와 혼합될 수 있고 자유 라디칼 그래프팅(grafting)을 통해 아크릴 중합체로 접합할 수 있기 때문에 사용된다. 다만, 이소프렌 및 부타디엔의 블록 공중합체는 아크릴 중합체에 비해 낮은 UV 저항성 및 노화성의 단점을 가진다.

[0014] 아크릴 밀폐제 및 코팅

[0015] 다양한 밀폐제 조성물이 선행기술에 공개되어 왔다. 스티렌 블록 공중합체를 포함하는 밀폐제의 기본적인 특허는, Harlan, 미국 3,269,478인데, 넓은 범위의 밀폐제와 접착제를 생산하기 위한 점착부여 수치 등을 갖는 스티렌-디엔 블록 공중합체의 조합을 보여준다. 미국특허 4,101,482에 공개된 것과 같이 비수소화 스티렌-디엔 블록 공중합체로 만들어진 밀폐제는 필요한 산화 및 UV 안정성이 결핍된다. 미국특허 4,113,914에 공개된 것과 같이, 상업적으로 구입가능한 수소화 스티렌-디엔 블록 공중합체를 기반으로 한 밀폐제도 특정 단점을 가진다. 이러한 밀폐제는 양호한 경도(hardness), 온도 저항성 및 UV 저항성을 가지지만, 파괴 메카니즘(failure mechanism)은 접착과괴(adhesive failure)이고, 상기 파괴 메카니즘은 밀폐제에서 인정될 수 없다. 이와 더불어 많은 상업적 적용에서 용융 점도(melt viscosity)는 너무 높다. 더 나은 점착성 및 낮은 용융 점도를 내는 것 뿐 아니라(특히 편광제를 함유하지 않는 배합물에서) 접착 파괴와 대조적으로 점착력의 결과가 되는 새로운 밀폐제 조성물을 미국 4,296,008에서 공개된다. 다만, 스티렌 블록 공중합체를 포함하는 밀폐제는 종종 낮은 용융 점도를 낮추는 용매를 함유한다. 일반적인 경향은 용매 기반의 밀폐제와는 거리가 먼데, 이는 환경적 문제 때문이다. 아크릴 래티스(lattice)를 기반으로 한 밀폐제가 작업중인 실리콘과 우레탄 밀폐제에 맞지 않기 때문에, 덜 비싸고 일반 판매로 살 수 있으며, 건설 시장에서 자가 사용 가능하다. 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 및 메틸 아크릴레이트와 같이 전형적으로 단단한 아크릴 에스테르는 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하여, 유연성을 부여하는 단량체와 결합하여 사용된다. 일반적으로, 아크릴 접착제, 밀폐제 및 코팅제는 훌륭한 자외선(uv) 안정성 및 열 분해에 대한 저항성을 나타낸다. 하지만, 아크릴 기반의 접착제, 밀폐제 및 코팅제는 일반적으로 낮은 에너지와 낮은 극성 표면에 불량한 점착력을 겪으며, 경상(rigid) 아크릴은 불량한 유연성 및 충격 강도를 겪는다.

[0016] 방사선 경화 접착제, 밀폐제, 코팅제 및 인쇄판(printing plate)

[0017] 모노알켄일 아렌/공액 디엔 블록 공중합체는 감압접착제(PSA: Pressure Sensitive Adhesives)에 널리 사용된다. 상기 중합체를 기반으로 한 PSA는, 상온에서 높은 강도 및 탄성을 가지는데, 이는 많은 일반적인 목적의 적용 및 포장 및 직물 테이프 용도로 사용되는데 적합하게 만든다. 상기 PSA의 높은 강도 및 탄성은 모노알켄일 아렌 말단블록(endblock)인, 잘 알려진 마이크로상(microphase) 분리된 연결구조 때문인데, 도메인이 고무 중간블록(rubbery midblock)의 물리적 가교를 제공하는 도메인(domail)을 형성하기 위해 상분리를 한다. 다만, 말단블록의 유리 전이 온도에 이르는 온도에서나, 적절한 용매의 존재 하에, 도메인은 물리적 가교를 풀면서 연화되고, PSA는 강도 및 탄성을 잃는다. 따라서 블록 공중합체 기반의 PSA는 자동차 마스크 테이프(masking tape)와 같이 고온 또는 용매 저항성 테이프의 사용에 적절하지 않다. 고온 또는 용매의 존재 하에 블록 공중합체 기반의 PSA에서 높은 응집력을 유지하는 유일한 방법은, 중합체가 더이상 강도에 있어 물리적 가교에 의존하지 않기 위해 중합체를 화학적으로 가교시키는 것이다.

[0018] 방사선 경화 접착제, 밀폐제 및 코팅제는 당업계에 잘 알려져 있고 자외선(UV), 가시광선 경화 및 전자 빔 (beam) 경화 배합물로 나누어질 수 있다. 선행기술의 예는 미국특허 5,777,039, 미국특허 4,556,464, 및 미국특허 4,133,731을 포함한다. 일반적으로, 접착제, 밀폐제 및 코팅제는 상승된 온도에서 점착력, 전단 강도 (shear strength) 및 휘어짐 저항성(creep resistance)와 같은, 기계적 특성을 향상시키기 위해 경화(가교)된다. 방사선에 의한 경화는 관능기 그룹을 가지는 단량체 및 중합체를 필요로 한다. 아크릴 기능성의 단량체 및 중합체가 종종 사용된다. 에폭시 기능성의 단량체 및 중합체는 양이온 경화 (cationic curing)에 사용될 수 있고, 싸이올 기능성의 단량체 및 중합체는 방사선 경화에도 사용될 수 있다. 다만, 선행기술의 중합체는 노화 및 UV 선에 대한 만족스러운 저항성의 결핍을 포함하여, 특정 단점을 계속 가진다.

[0019] 최근들어 발견된 것은 본 발명의 새로운 블록 공중합체 조성물이 놀라운 성질의 장점을 가지고, 다양한 최종 용도로의 사용에 있어 기대되는 유용성을 지닌다는 것이다. 본 발명은 선행기술의 몇몇 한계를 극복하는데, 예를 들어, 향상된 응집력을 가지는 접촉형 접착제(contact adhesion), 및 향상된 인성(toughness)또는 유연성을 가지는 코팅제의 제조를 가능하게 한다. 본 발명은 과거의 접착제, 밀폐제, 및 코팅제로부터의 개선이며, 본 청구항의 새로운 배합물은 낮은 에너지 및 낮은 극성 표면에 훌륭한 점착력을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 명세서에서 사용되는 "혼성 블록 공중합체(hybrid block copolymer)"라는 용어는 (1) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔(또는 수소화된 것) 또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물의 반복 단위(또는 상응하는 카복실산을 형성하기 위한 물과 6원 고리 무수물의 반응 생성물)를 적어도 하나 포함하는 말단 블록, 및 (2) 무수물 및/또는 산 그룹과 반응할 활성 단량체 또는 활성 수지 또는 활성 금속 유도체를 포함하는 블록 공중합체 조성물이다. 더욱이, 기본(base) 블록 공중합체는 무수물 또는 열린 고리 카복실산과 더불어 반응하지 않은 알킬 메타크릴레이트도 함유할 수 있다. 바람직한 실시예에서, 혼성 블록 공중합체는
- [0021] (a) 리빙(living) 중합체 분자를 형성하기 위해 공액 알카디엔 또는 알켄일 방향족 화합물을 음이온 중합하는 단계;
- [0022] (b) 리빙 중합체 분자에서 에스테르의 인접 단위를 형성하기 위해 (1-메틸-1-알킬)알킬 에스테르를 포함하는 메타아크릴 또는 아크릴 단량체를 음이온 중합하는 단계;
- [0023] (c) 중합체 분자를 회수시키는 단계;
- [0024] (d) 적어도 일부 인접 에스테르 그룹을 무수물 고리로 전환시키기 위해 중합체 분자를 가열하는 단계((c)단계는 에스테르 그룹을 무수물로 전환하는데 충분한 열을 공급한다); 및
- [0025] (e) 결과 중합체를 활성 단량체 또는 수지 또는 금속 유도체와 반응시키는 단계
- [0026] 를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0027] 본 명세서에서 "감압 접착제(pressure-sensitive adhesive)"는 약간의 압력을 가하면 대부분의 기질에 즉각적으로 접착되고 영구적으로 접착력을 유지하는 점탄성재료(viscoelastic material)를 말한다. 그 자체가 감압 접착제의 특성을 가지거나 점착부여 수지, 편극제 또는 다른 첨가제와 혼합에 의해 감압 접착제로서의 특성을 가진다면, 중합체는 본 명세서에서 사용되는 용어의 의미로서 감압 접착제이다. 본 명세서에서 "구조용 접착제(structural adhesive)"라는 용어는 접착층 사이에 부하(load)를 전이시키는데 사용되는 결합제(bonding agent)를 말한다. 구조용 접착제는 끈거나 유연할 수 있고, 전형적으로 높은 강도, 내구성 및 내열성을 가진다. "밀폐제(sealant)"는 두개의 기질 사이의 간격을 채우고, 물이나 가스, (수증기 같은)증기와 같은 액체의 관(passage)에 대해 단단하고 완벽한 봉합을 가져오는 물질을 말한다. "코팅제(coatings)"는 기질에 널리 퍼지고 접착되며, 기질에 유용한 일부 특성을 부여하는 물질을 말한다.
- [0028] 바람직하게는, 활성 수지는 페놀 수지, 아미노 수지, 에폭시 수지 및 폴리우레탄으로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 활성 단량체는 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는 금속 유도체는 칼슘 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 아연 옥사이드, 칼슘 스테아레이트(stearate), 아연 스테아레이트, 아연 아세테이트, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0029] 본 발명은 무수물 및/또는 산 그룹을 가지는 특정 블록 공중합체로부터 제조된 특정 관능화 블록 공중합체를 갖는, 특정 아크릴 중합체 또는 아크릴 단량체로부터 제조된 접착제, 밀폐제, 및 코팅제 배합물을 제공한다.
- [0030] 상기 다양한 배합물은 새로운 것이며, 예상치 못한 유리한 특성을 가지는 생성물의 결과가 된다. 예를 들어, 결과 접착제 배합물은, 건조 상태로 더 높은 온도에서 성능특성을 유지하는 동안, 낮은 에너지면을 갖는 매우 다양한 기질에 뛰어난 코팅 특성, 접착력을 가진다.
- [0031] 본 발명은 다양한 새로운 조성물에 대한 사항을 청구하는데, 이는:
- [0032] (1) 관능화 블록 공중합체로서, (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 고리와 물의 반응으로부터 생성된 상응하는 카복실산의 적어도 하나를 포함하는 블록 공중합체 및 (ii) 적어도 하나의 활성 단량체의 반응 생성물을 포함하는 관능화 블록 공중합체. 바람직한 실시예에서, 활성 단량체는 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로부터 선택된다;

- [0033] (2) 관능화 블록 공중합체로서, (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 고리와 물의 반응으로부터 생성된 상응하는 카복실산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체 (ii) 적어도 하나의 펜던트(pendant) 활성 그룹을 포함하는 적어도 하나의 아크릴 공중합체;
- [0034] (3) 관능화 블록 공중합체로서, (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 고리와 물의 반응으로부터 생성된 상응하는 카복실산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 (ii) 페놀 수지, 아미노 수지, 폴리우레탄 및 에폭시 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 활성 수지; 및
- [0035] (4) 블록 공중합체와 반응한 아크릴 중합체를 포함하는 아크릴 조성물로서, 상기 아크릴 공중합체는 0°C보다 낮은 유리 전이 온도를 가지고, 상기 블록 공중합체와 반응할 수 있는 펜던트 활성 그룹을 함유하는 적어도 하나의 비닐 공단량체 단위를 포함하며, 상기 블록 공중합체는 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는, 아크릴 조성물
- [0036] 을 포함한다.
- [0037] 추가적인 바람직한 실시예에서, 무수물 고리를 형성하기 위해 가열하기 전 및 관능기 단량체와의 반응 전에, 혼성 블록 공중합체는 (a) 중합된 스티렌의 블록, (b) 적어도 일부 1,2-엔카인먼트(enchainment)를 가지는 중합된, 수소화 부타디엔의 블록 또는 중합된, 수소화 이소프렌의 블록, 또는 중합된 수소화 이소프렌 및 부타디엔의 블록 및 (c) 이들의 에틸렌형 불포화를 통해 중합된 중합 t-부틸 메타크릴레이트의 말단(terminal) 블록을 포함하고, 상기 블록 공중합체는
- [0038] A-M, B-M, B-A-M, A-B-M, 또는 A-B-A'-M
- [0039] 의 식을 가지고, 상기 A 및 A'는 중합된 방향족 스티렌의 블록이며, B는 수소화, 중합 부타디엔, 이소프렌 또는 부타디엔과 이소프렌 혼합물의 블록이고, M은 중합된 t-부틸 메타크릴레이트의 말단 블록이며, 상기 중합된 스티렌의 각 블록은 약 2,000 내지 약 50,000의 수평균 분자량을 가지고, 중합 수소화 디엔의 블록은 약 20,000 내지 약 500,000의 수평균 분자량을 가지며, 말단 M블록은 500 내지 약 100,000의 수평균 분자량을 가진다.
- [0040] 본 발명의 한 측면에서, 우리는 새로운 접촉형 접착제 조성물을 발견했는데, 상기 접촉형 접착제는 적어도 하나의 블록 공중합체, 활성 수지, 및 용매를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 접촉형 접착제는 적어도 하나의 기본 블록 공중합체의 100중량부, 열 활성 페놀 수지의 20 내지 500중량부, 마그네슘 옥사이드와 같은 금속 옥사이드의 1 내지 10중량부, 및 툴루엔이나 툴루엔 혼합물 용매, 헥산 또는 헵탄 및 아세톤과 같은 용매를 포함한다.
- [0041] 본 발명의 다른 측면에서, 우리는 적어도 하나의 혼성 블록 공중합체의 100중량부, 적어도 하나의 접착부여 수지의 25 내지 300중량부, 가소제의 0 내지 200중량부 및 용매나 용매 혼합물을 포함하는 접착제 조성물 기반의 새로운 용매를 발견했다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면에서, 우리는 기본 중합체를 단량체 및 에폭시, 이소시아네이트 및 아민 관능기 그룹을 포함하는 수지와 반응시킴으로써 제조되는 본 발명의 혼성 블록 공중합체를 포함하는 새로운 조성물을 발견했다. 상기 조성물은 새로운 에폭시 조성물, 상온(ambient) 경화 우레탄 조성물 및 베이킹(bake) 경화 조성물을 포함한다.
- [0043] 본 발명의 한 측면은 (a) 펜던트 활성 그룹을 포함하는 아크릴 중합체 및/또는 (b) 펜던트 활성 그룹을 포함하는 아크릴 단량체로, 상기 단량체 또는 중합체는 블록 공중합체와 반응하고, 상기 블록 공중합체는 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 그룹을 포함하는 아크릴 단량체를 포함하는, 아크릴 조성물과 관련된 것이다. 바람직한 아크릴 중합체는, 펜던트 활성 그룹을 함유하는 적어도 하나의 공단량체 단위를 포함하고, 0°C보다 낮은 유리 전이 온도를 가지며, 바람직한 아크릴 단량체는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 측면은 블록 공중합체로 공중합된 아크릴 중합체를 포함하는 감압 접착제에 대한 것으로서, 상기 아크릴 중합체는: (a) 알킬 그룹에 약 4 내지 약 18개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트 단량체, (b) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 메틸

메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체; 및 (c) 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 활성 단량체를 포함하고, 상기 블록 공중합체는 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함한다.

[0045] 본 발명의 또 다른 측면은 관능화 블록 공중합체로 공중합된 아크릴 중합체를 포함하는 감압 접착제에 대한 것으로서, 상기 아크릴 중합체는: (a) 알킬 그룹에 약 4 내지 약 18개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트 단량체 및, (b) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하고, 상기 관능화 블록 공중합체는 (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 (ii) 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 활성 단량체의 반응 생성물을 포함한다.

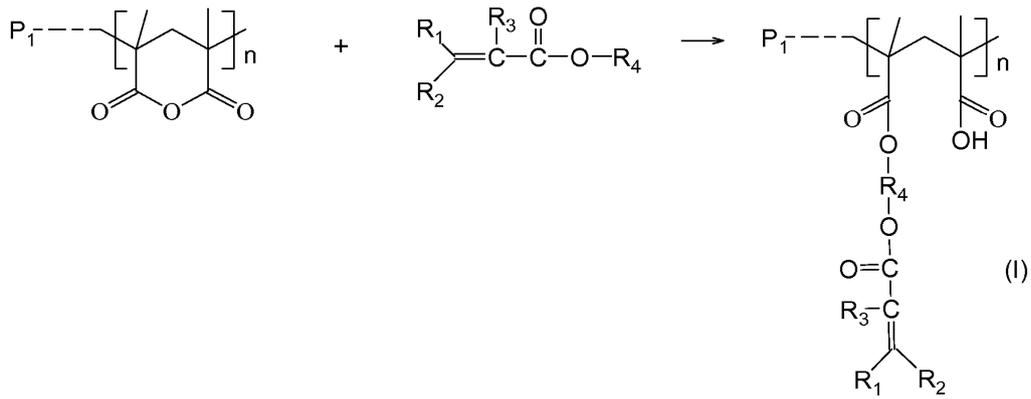
[0046] 본 발명의 또 다른 측면은, (a) 알킬 그룹에 약 4 내지 약 18개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트 단량체와 (b) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체 및, (c) 관능화 블록 공중합체와 반응하는 것을 포함하는 감압 접착제 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 관능화 블록 공중합체는 (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 (ii) 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 활성 단량체의 반응 생성물을 포함한다.

[0047] 본 발명의 또 다른 측면은 예를 들어 공업용 테이프, 전이 필름 등과 감압 접착제 혼성 중합체를 포함하는 접착 제품에 관한 것이다. 바람직한 특정 실시예에서, 혼성 중합체는 관능화 블록 공중합체로 공중합된 아크릴 중합체를 포함하고, 상기 아크릴 중합체는: (a) 알킬 그룹에 약 4 내지 약 18개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬 아크릴레이트 단량체와 (b) 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 포함하며, 상기 관능화 블록 공중합체는 (i) 적어도 하나의 중합된 공액 디엔 및/또는 중합된 알켄일 방향족 화합물의 블록 및 6원 고리 무수물 및/또는 산을 포함하는 적어도 하나의 말단 블록을 포함하는 블록 공중합체 및 (ii) 히드록시 관능기 단량체, 카복시 관능기 단량체, 글리시딜 관능기 단량체, 아크릴아마이드 관능기 단량체, 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 활성 단량체의 반응 생성물을 포함한다.

[0048] 아크릴 접착제 및 밀폐제의 가장 큰 소비는 이멀전 중합에 의해 제조된 아크릴 중합체에 있다. 이멀전 중합된 아크릴은 아크릴 중합체, 접착제, 밀폐제 및 코팅제 제조 공정 및 저가이며 환경 친화적인 최종 용도의 사용 과정을 제공한다. 본 발명은 용액, 단량체 혼합물, 단량체의 이멀전이나 현탁물 또는 용융 상태에서 제조될 수 있는 혼성 고무-아크릴 중합체를 설명한다.

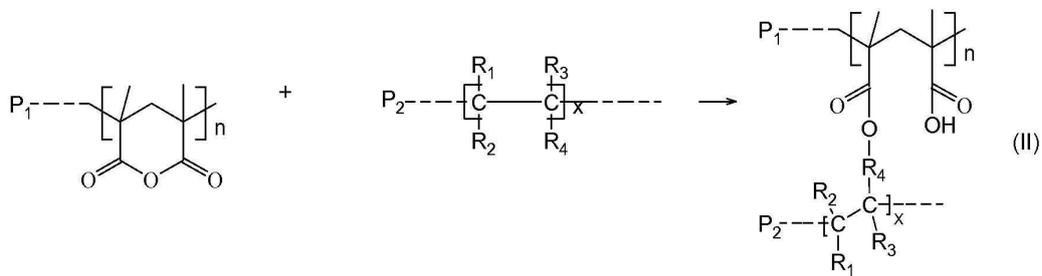
[0049] 블록 공중합체는 공중합("마크로머"공정) 중에 아크릴 단량체와 반응할 수 있거나, 대안적으로 블록 공중합체는 아크릴 중합체 내의 관능기 단량체, 및 고리와 물의 반응으로부터 생성되는(이후 중합된 반응 과정) 6원 고리 무수물 또는 산을 포함하는 말단 블록 사이의 반응에 의해 중합된 아크릴 중합체와 반응할 수 있다. 상기 두 가지 과정이 아래에 도식으로 나타난다:

[0050] "마크로단량체(macromonomer)" 과정



- [0051]
- [0052] P₁= 혼성 블록 공중합체 사슬(i)
- [0053] R₁= H, 알킬
- [0054] R₂=H, 알킬
- [0055] R₃=H, 알킬
- [0056] R₄= 설명된 관능기 활성 그룹
- [0057] P₂= 아크릴 공중합체 사슬

[0058] "아크릴 공중합체 그래프팅 반응" 과정



- [0059]
- [0060] P₁= 혼성 블록 공중합체 사슬(i)
- [0061] R₁= H, 알킬
- [0062] R₂=H, 알킬
- [0063] R₃=H, 알킬
- [0064] R₄= 설명된 관능기 활성 그룹
- [0065] P₂= 아크릴 공중합체 사슬

[0066] 본 발명은 상기 기술된 블록 공중합체로 접합된 아크릴 중합체를 설명한다. 따라서 수소화 블록 공중합체 단편, 특히 고무 상은 선행기술에서와 같이 향상된 접착력을 낮은 에너지면에 제공하지만 감압 접착제에 있어 선행기술과 비교하여 상승된 온도에서 향상된 응집력 및 유동 저항(flow resistance)을 제공하며, 구조용 접착제에 있어 선행기술과 비교하여 향상된 uv 풍화성(weathering) 및 열 노화 안정성을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0067] 본 발명의 주요 성분은 상기 정의된 혼성 블록 공중합체 조성물이다. 초기 기본 블록 공중합체를 만드는 공정은 본 명세서에서 참고문헌으로 차용하고 있는 미국 특허 No. 5,218,053에 설명되고 청구되어있다.

[0068] 무수물 고리 형성에 앞서 본 발명의 기본 중합체는 다음의 구조가 그 예시이다:

A-M	I
B-M	II
B-M-B	III
M-B-M	IV
(B-M) _y -X	V
(M-B) _y -Z	VI
A-B-M	VII
B-A-M	VIII
A-B-A'-M	IX
M-A-B-A'-M	X
(A-B-M) _y -X	X I
(M-A-B) _y -Z	X II
(M-B-A) _y -Z	X III
(A-M) _y -X	X IV
(M-A) _y -Z	X V

[0069]

[0070] 각 A 및 A'은 중합된 알켄일 방향족 화합물을 우선하게 포함하는 블록 또는 단편이고, 각 B는 중합된 공액 알카디엔을 우선하게 포함하는 블록 또는 단편이며, 각 M은 중합된 (1-메틸-1-알킬)알킬 에스테르의 적어도 두개의 인접 단위를 포함하는 단편 또는 블록이고, y는 스타구조(star configuration)의 다중 암(arm)을 표시하는 정수이며, X는 다관능기 커플링제의 잔여물이고, Z는 다관능기 커플링제 또는 다관능기 중합 개시제의 가교된 코어(core)이다.

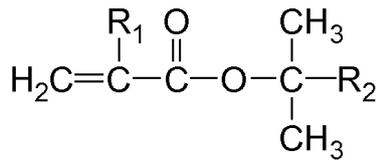
[0071] 상기 구조의 일부에서 각 A 및 A' 블록 또는 단편으로 사용되는 알켄일 방향족 화합물은 2개까지의 방향족 고리의 방향족 고리 시스템의 고리 탄소 원자에 붙어있는, 6개까지의 탄소 원자의 알켄일 그룹을 갖는 18개까지의 탄소 원자의 탄화수소 화합물이다. 그러한 알켄일 방향족 화합물은 스티렌, 2-부텐이나프탈렌, 4-t-부톡시스티렌, 3-이소프로펜일비페닐 및 이소프로펜일나프탈렌에 의해 설명된다. 바람직한 알켄일 방향족 화합물은 스티렌, α-메틸스티렌, ρ-메틸스티렌, 및 α,4-디메틸스티렌과 같은 스티렌과 스티렌 동족체에 의해 예시되는 벤진 고리에 부착된 3개까지의 탄소 원자의 알켄일 그룹을 가진다. 스티렌 및 α-메틸스티렌은 알킬일 방향족 화합물, 특히 스티렌에 특별히 바람직하다.

[0072] 중합체의 각 A 및 A' 블록 또는 단편은 바람직하게는 중합된 알켄일 방향족 화합물 중량의 적어도 80%이고, 가장 바람직하게는 동중중합체이다. 식 II-XIII의 구조에서 각 B 블록 또는 단편은 바람직하게는 중합된 쾨주게이트 알카디엔 무계의 적어도 90%이다. 가장 바람직하게는, B 단편 또는 블록은 동중중합체 또는 하나 이상의 공액 알카디엔의 공중합체이다. 공액 알카디엔은 바람직하게 8개까지의 탄소원자를 가진다. 그러한 공액 알카디엔의 예는, 1,3-부타디엔(부타디엔), 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 1,3-펜타디엔(피페틸렌), 1,3-옥타디엔 및 2-메틸-1,3-펜타디엔이다. 바람직한 공액 알카디엔은 부타디엔 및 이소프렌이고, 특히 부타디엔이다. 식 II-XIII의 중합체의 바람직한 폴리알카디엔 블록 또는 단편에서, 1,4 중합에 의해 생성되는 단위의 백분율은 적어도 약 5%이고, 바람직하게는 적어도 약 20%이다. 또한, 공액 디엔 및 알켄일 방향족 화합물의 공중합체도 포함되는데 상기 구조는 무작위(random) 공중합체, 테이퍼(tapered) 공중합체 또는 제어 분포(controlled distribution) 블록 공중합체일 수 있다. 제어 분포 블록 공중합체는 공개문헌이 본 명세서에서 참고문헌으로 첨부된 미국특허 7,169,848에 공개되어 있다.

[0073] 각 M은 바람직하게는 중합 (1-메틸-1-알킬)알킬 메타크릴레이트의 적어도 두개의 인접 단위를 포함하는 메타크릴레이트 블록 또는 단편이다. (1-메틸-1-알킬)알킬 메타크릴레이트의 단일 중합 M 단편 또는 블록이 가장 바람직하다.

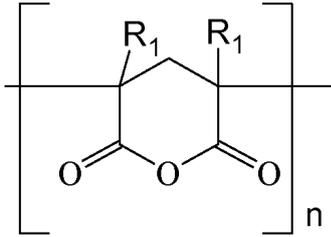
[0074] 알킬 에스테르는 다음의 구조를 가진다:

[0075] 단량체:



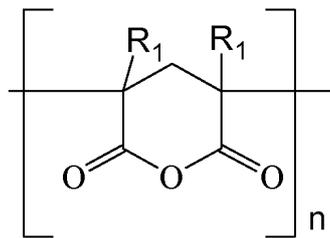
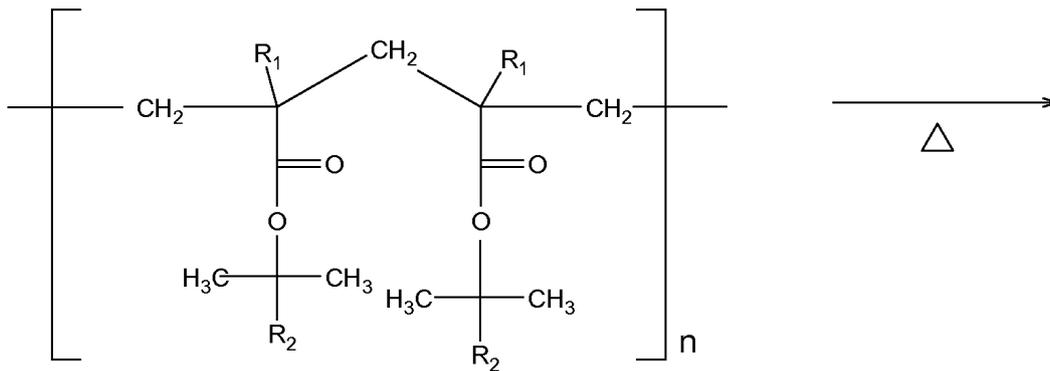
[0076]

[0077] 무수물 고리:



[0078]

[0079] 에스테르의 무수물로의 반응



[0080]

[0081] 상기 R₁은 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 수소 또는 알킬 또는 방향족 그룹이고 R₂는 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 그룹이다.

[0082] 인접한 (1-메틸-1-알킬)알킬 에스테르 그룹은 반응 이후에 안정한 6원 고리 무수물로 열 전환된다.

[0083] (1-메틸-1-알킬)알킬 에스테르의 예는:

[0084] 1,1-디메틸에틸아크릴레이트(t-부틸아크릴레이트),

[0085] 1,1-디메틸프로필아크릴레이트(t-펜틸아크릴레이트),

- [0086] 1,1-디메틸에틸- α -프로필아크릴레이트,
- [0087] 1-메틸-1-에틸프로필- α -부틸아크릴레이트,
- [0088] 1,1-디메틸부틸- α -페닐아크릴레이트,
- [0089] 1,1-디메틸프로필- α -페닐아크릴레이트(t-펜틸아트로페이트),
- [0090] 1,1-디메틸에틸- α -메틸아크릴레이트(t-부틸메틸아크릴레이트, 및
- [0091] 1,1-디메틸프로필- α -메틸아크릴레이트(t-펜틸메타크릴레이트)
- [0092] 를 포함한다.
- [0093] 가장 바람직한 알킬 에스테르는 Mitsubishi-Rayon, 일본으로부터 높은 순도로 상업적 구입가능한 t-부틸메타크릴레이트가다. 높은 순도 단량체의 또 다른 급원은 BASF로부터 얻을 수 있다. 상기 알킬 에스테르와 무수물 그룹으로 열전환 되지 않는 다른 에스테르, 바람직하게는 이소부틸메틸아크릴레이트(3-메틸프로필- α -메틸아크릴레이트)의 혼합물은, 에스테르와 무수물 관능기 그룹을 모두 가진 M블록이 필요하다면 사용될 수 있다. 선택적으로, 무수물 반응 온도 및 체류시간은 반응하지 않은 에스테르 및 6원 고리 무수물의 혼합된 블록을 감당하기 위해 감소될 수 있다.
- [0094] 식 I-XV의 중합체를 생성하는 과정은, 적어도 부분적으로는, 다소 특별한데, 이는 에스테르 그룹이 중합체 리튬류와의 부반응으로 가는 경향 때문이다. 스티렌 및 1,3-부타디엔의 블록 중합체와 같은, 더 많은 통상적인 중합체를 생성하는 과정에서, 다양한 공정 기법이 가능하다. 그러한 절차는 다른 종류 단량체의 중합으로 바뀌기 이전에 어떤 종류 단량체의 리빙 중합체의 음이온 중합에 의한 생성을 포함한다. 분지 또는 방사상 중합체를 얻기 위해 순차적(sequential) 중합이나 커플링제의 사용에 의해 그러한 블록 중합체를 생성하는 것 역시 통상적이다. 본 발명 중합체의 생성에서, 지방족 및 방향족 부분은 순차적 중합에 의해 생성되고, 에스테르 블록은 그 후 종결단계나 커플링제의 첨가에 앞서 마지막 중합 단계로서 생성된다.
- [0095] 식 I-XV의 중합체를 형성하는 각 절차에서, 단량체는 금속 알킬 개시제, 바람직하게는 알칼리 금속 알킬의 존재 하에 음이온 중합된다. 음이온 중합에서 그러한 개시제를 사용하는 것은 잘 알려져 있고 통상적이다. 특히 바람직한 개시제는 2차-부틸리튬이다.
- [0096] 알켄일 방향족 화합물의 중합은 사이클로헥산과 같은 무극성 탄화수소 용매 또는 사이클로헥산과 에테르(테트라히드로퓨란 또는 디에틸 에테르와 같이)의 혼합물과 같은 혼합된 극성/무극성 용매에서 일어난다. 적절한 반응 온도는 약 20°C 내지 약 80°C이고 반응 압력은 혼합물을 액체 상으로 유지하기에 충분한 정도이다. 결과 생성물은 추가적인 중합에 사용되는 말단 유기금속 자리를 가지는 리빙 폴리(알켄일 방향족 화합물) 블록을 포함한다.
- [0097] 공액 알카디엔의 중합은 중합 모드를 제어하기 위해 선택된 용매에서 일어난다. 혼합 용매 내에 극성 물질이 존재하는 경우 1,2 중합이 증가된 비율로 생성되는 반면, 반응 용매가 비극성일때는 원하는 정도의 1,4 중합이 일어난다. 약 6% 내지 95%의 1,2 중합의 결과인 중합체에 특별한 관심이 있다. 1,4 중합의 경우, 중합체 사슬 내 에틸렌 불포화의 존재는 시스 및 트랜스 형태를 초래한다. 시스 형태를 내기 위한 중합이 우세하다.
- [0098] 에스테르의 중합은 중합된 공액 알카디엔을 포함하는 혼합된 용매에서, 약 -80°C 내지 약 100°C의 온도, 바람직하게는 약 10°C 내지 약 50°C의 온도에서 일어난다.
- [0099] 아크릴 블록 또는 단편의 생성 이후에, 중합은 양성자 물질(protic material), 전형적으로 메탄올이나 에탄올과 같은 알칸올과의 반응, 또는 커플링제와의 반응 모두에 의해 종결된다. 다양한 커플링제가 당업계에 알려져 있고 본 발명의 커플 블록 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이는, 예를 들어 디할로알칸, 실리콘 할라이드, 실옥산, 다관능기 에폭사이드, 실리카 화합물, 모노히드릭 알콜과 카복실산(예, 메틸벤조이트 및 디메틸 에디페이트)의 에스테르 및 에폭시화 오일을 포함한다. 성형 구조 중합체는 공개된 폴리알켄일 커플링제에 의해 제조되는데, 그 예로 본 명세서에서 참고문헌으로 첨부되어 있는 캐나다 특허 No. 716,645 뿐만 아니라 미국특허 Nos. 3,985,830; 4,391,949; 및 4,444,953을 들 수 있다. 적절한 폴리알켄일 커플링제는 디비닐벤진, 바람직하게는 m-디비닐벤진을 포함한다. 테트라-메톡시실란(TMOS)과 테트라-에톡시실란(TEOS)과 같은 테트라-알콕시실란, 메틸트리메톡시실란(MTMS)과 같은 트리-알콕시실란, 디메틸 에디페이트와 디에틸 에디페이트와 같은 지방족 디에스테르, 및 비스페놀A와 에피클로로히드린과 결합에 의해 유도된 디글리시딜 에스테르와 같은 디글리시딜 방향족 에폭시 화합물이 바람직하다. 디비닐벤진과 같이 중합가능한 단량체와 커플링하는 것은 중합

반응을 종결시키지 않는다. 원한다면, 종결 이전에 리튬 자리로부터 추가적인 암(arm)이 생성될 수 있지만, 리튬을 제거시키는 종결은 디비닐벤진과의 커플링 이후가 바람직하다. 중합체는 그 후 침전 또는 용매 제거와 같이 잘 알려진 절차에 의해 재생된다.

- [0100] 리빙 중합체 사슬이 1,1-디페닐에틸렌 또는 α -메틸스티렌의 단위로 첫번째 말단-캡(end-capped)되지 않으면, 상기 절차에 의해 생성된 중합체는 종결에 앞서, 리빙 분자에 인접한 에스테르 그룹을 통해 일부 커플링을 거칠 것이다. 에스테르 커플링은 확인되지 않은 상태로 있다면, 중합체 무게의 약 10-50%에서 일어난다. 그러한 커플링은, 특히 원하는 중합체 구조가 에스테르의 중합 이후의 커플링을 필요로 할 때 종종 수용가능하다.
- [0101] 식IV 및 X의 중합체의 생성은 반응 기술은 대체로 오래되었지만 절차적으로 다소 다르다. 상기 변형에서, 공액 알카디엔은 두개의 활성 유기금속 자리와 함께 리빙 폴리알카디엔류를 생성하기 위해, 1,3-비스(1-리티오-1,3-디메틸펜틸)벤진과 같은 이관능기 개시제의 존재 하에 중합된다. 상기 중합체류는 지시된 구조를 생성하기 위해 그 후 남아있는 단량체와 반응한다.
- [0102] 식 VI, X II 및 X III 및 X V의 중합체의 생성도 반응 기술이 역시 대체로 오래되었지만 절차적으로 상이하다. 상기 변형에서 코어Z로 알려진 다기능 개시제는 리빙 폴리스티렌 또는 리빙 공액 알카디엔의 작은 분자를 음이온 중합하고, 추가적 중합을 위한 수많은 유기금속 자리를 생성하기 위해 디비닐벤진을 작은 분자와 커플링시켜 먼저 생성시킨다.
- [0103] 각 B 단편 또는 블록은 어떤 커플링 이전에, 2,000 내지 500,000, 바람직하게는 2,000 내지 200,000의 분자량을 가진다. 각 A 블록은 어떤 커플링 이전에 500 내지 30,000, 바람직하게는 1,000 내지 20,000의 분자량을 가진다. 커플링되지 않은 각 M 단편 또는 블록은 무수물로의 전환 이전에 200 내지 100,000, 바람직하게는 200 내지 30,000의 분자량을 가진다.
- [0104] 본 발명에서 사용된 식 II-XIII의 기본 중합체의 추가적인 변형에서, 중합체의 지방족 부분에서 불포화 정도를 줄이기 위해, 블록 공중합체의 어떤 방향족 부분의 방향족 탄소-탄소 불포화도 실질적으로 환원시키는 것 없이, 기본 중합체는 선택적으로 수소화된다. 하지만, 일부 경우에는, 방향족 고리의 수소화가 필요하다. 따라서 덜 선택적인 촉매를 사용할 것이다.
- [0105] 다수의 촉매, 특히 전이 금속 촉매는 알켄일 방향족 화합물 및 공액 알카디엔의 공중합체의 지방족 불포화를 선택적으로 수소화할 수 있지만, M 단편이나 블록의 존재는 선택적 수소화를 더욱 어렵게 한다. 지방족 불포화를 선택적으로 수소화시키기 위해, 용해가능한 니켈이나 코발트 화합물 및 트리알킬알루미늄으로부터 형성된 "균질(homogeneous)" 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 니켈 나프테네이트 또는 니켈 옥도에이트는 바람직한 니켈 염이다. 이러한 촉매 시스템은 선택적 수소화가 결핍된 알킬 메타크릴레이트 블록에 통상적으로 적용되는 촉매 중의 하나이지만, 다른 "통상적인" 촉매는 에스테르를 포함하는 중합체에서 공액 알카디엔의 선택적 수소화에 적절하지 않다.
- [0106] 선택적인 수소화 과정에서, 기본 중합체는 제자리에서 반응하거나, 분리된 것이 사이클로hex산이나 사이클로hex산-에테르 혼합물과 같은 적절한 용매에서 녹으면, 결과 용액은 균등 니켈이나 코발트 촉매의 존재 하에 수소가스와 접촉된다. 수소화는 약 25°C 내지 약 150°C의 온도에서 일어나고, 약 15psig 내지 약 1000psig의 수소압력에서 일어난다. 수소화는 포화된 기본 중합체의 지방족 부분의 탄소-탄소 불포화의 적어도 약 90%, 바람직하게는 적어도 약 98%에서 완료되는 것으로 여겨지는데, 이는 핵자기공명 분광학에 의해 측정될 수 있다. 선택적 수소화의 조건 하에서는, A 및 A' 블록의 약 5%보다도 적고, 바람직하게는 그 보다 더 적은 단위가 수소와 반응할 것이다. 선택적으로 수소화된 블록 중합체는 촉매 잔류물을 제거하기 위해 산성수로 세척하는 것 및 증발이나 증류를 통해 용매나 다른 휘발물질을 제거하는 것과 같은 통상적 절차에 의해 재생된다.
- [0107] 본 발명의 중합체 내 무수물 그룹은 180°C가 넘는, 바람직하게는 220°C 내지 260°C의 온도까지 기본 중합체를 가열하여 생성시킨다. 하나의 무수물 그룹을 만들기 위한 두개의 인접한 에스테르 그룹의 결합에 의해 생성된 휘발성 부생성물을 제거시키기 위해, 가열은 액화구간을 가지는 압출기에서 바람직하게 수행된다.
- [0108] 중합체는 무수물로 전환된 이후, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 때, 바람직하게는 아래의 수평균분자량을 가진다:

식	바람직한 범위		가장 바람직한 범위	
	최소 MW _n	최대 MW _n	최소 MW _n	최대 MW _n
I	1,000	500,000	1,000	100,000
II	1,000	1,000,000	1,000	500,000
III	1,000	2,000,000	1,000	500,000
IV	1,000	2,000,000	1,000	500,000
V	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
VI	1,000	2,000,000	1,000	500,000
VII	1,000	2,000,000	20,000	1,000,000
VIII	1,000	2,000,000	20,000	2,000,000
IX	1,000	2,000,000	35,000	2,000,000
X	1,000	2,000,000	1,000	650,000
XI	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
XII	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
XIII	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
XIV	1,000	2,000,000	1,000	200,000
XV	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000

[0109]

[0110]

[0111]

절대값과 수평균 분자량 모두 아래 실시예에서 설명된 통상적인 GPC에 의해 결정된다.

무수물 그룹을 우세하게 포함하는 혼성 중합체가 사용될 수 있는 반면에, 무수물 그룹의 일부는 물과의 접촉에 의해 산그룹으로 전환될 수 있을 것이다. 많은 경우 이는 예상된 측면인데, 예를 들어 이멀전에서, 중합체나 배합물 입자표면에서 무수물 그룹은 물과 접촉되며, 산 또는 나트륨 수산화물과 같은 염기를 물에 첨가시킨다면, 산 염을 형성할 것이다. 산 또는 산염 형태에서 혼성 중합체가 계면활성제로서 활성화되기 때문에, 이멀전을 안정시키고 낮은 분자량의 계면활성제의 낮은 수준에서 안정성을 주는데 도움을 줄 것이다. 어떤 경우에도, M 블록의 용량의 범위는 아래 보이는 것과 같이 다양할 것이다. 에스테르, 무수물 및 산 형태의 함은 100wt%일 것이다.

[0112]

[0113]

	Wt.% 에스테르	Wt.% 무수물	Wt.% 산
넓은 범위	0 내지 50%	0 내지 100%	0 내지 100%
바람직한 범위	0 내지 20%	50 내지 100%	0 내지 50%

카복시 관능기 단량체는 카복실산을 포함한다. 그러한 카복시산은 바람직하게는 약 3 내지 약 5개의 탄소 원자를 포함하고 그중에서도, 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닉산 및 그와 같은 것을 포함한다. 아크릴산, 메타아크릴산 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 히드록시 관능기 단량체의 특정 예는 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트를 포함한다. 글리시딜 관능기 단량체의 특정 예는 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트를 포함한다. 아크릴아마이드 관능기 단량체의 특정 예는 t-옥틸 아크릴아마이드, 시아노에틸아크릴레이트 및 디아세톤아크릴아마이드와 같은 N-알킬 (메타)아크릴아마이드를 포함한다. 다른 관능기 단량체는 아민 관능기 단량체, 에폭시 관능기 단량체, 이소시아네이트 관능기 단량체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 관능기 수지의 예는 페놀 수지, 아미노 수지, 폴리우레탄 및 에폭시 수지를 포함한다. 금속 유도체의 특정 예는 칼슘 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 아연 옥사이드, 칼슘 스티아레이트, 아연 스티아레이트, 아연 아세테이트 및 그와 같은 것을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 금속 유도체는 기본 중합체의 무수물이나 산 그룹 또는 수지의 산이나 페놀 그룹과 이온 결합을 형성할 수 있어야 한다.

[0114]

관능기 단량체는, 기본 중합체 분자 당 약 일 관능기 단량체 내지 기본 중합체에서 시작 무수물 및 산 그룹 당 약 일 관능기 단량체의 범위의 양으로 블록 공중합체에 첨가된다. 반응 조건은 상온 내지 350°C, 바람직하게는 상온 내지 260°C로 다양하다. 반응 조건은 특정 관능기 단량체에 의존한다. 예를 들어, 히드록시 그룹을 포함하는 단량체는 상온에서 기본 중합체와 반응할 수 있지만, 반응속도가 느리기 때문에 높은 온도이지만 기본 중합체를 분해시키지는 않는 온도에서 수행하는 것이 유리하다. 선택적으로, 촉매는 상기 반응을 돕는데 사용될 수 있다.

[0115]

결과 중합체의 특성은 기본 중합체와 반응한 특정 관능기 단량체, 활성 수지, 또는 금속 유도체에 의존할 것이다. 일반적으로, 여러가지 분리법과 결합된 IR과 NMR과 같은 방법은 화학 반응이 기본 중합체, 상의 무수물과 산 그룹과 활성 단량체, 수지 및 금속 유도체 사이에서 일어나는 것을 보여주는데 사용될 수 있다. GPC는 반

응 결과로 큰 분자량 변화가 있다면 특성화하는데 사용될 수 있다. 경화 시스템을 부여하는 반응의 경우, 결과 중합체나 배합물은 불용성(겔 수준)에 관하여, 또는 기계적이고 유동적인 특성에 의해 특성화될 수 있다.

[0116] 접촉형 접착제

[0117] "접촉형 접착제(contact adhesive)"라는 용어는, 그 용도로서, 접착될 표면에 사용되고, 표면이 결합을 위해 모아지기 이전에, 건조, 바람직하게는 실질적으로 택-프리(tack-free) 또는 터치-프리(touch-free) 상태가 가능한 접착제 조성물을 뜻한다. 본 발명에 의할때, 두개의 표면을 함께 접촉시키는 방법은, 본 명세서에서 정의된 일-부분 접촉형 접착제 조성물을 접착될 표면에 사용하는 것 및 적어도 일부의 유기 액체가 증류된 이후에 표면을 각각 접촉시키는 것을 포함한다.

[0118] 본 발명의 바람직한 접착제는 휴식 상태에서, 상온일 때 비-유동이거나 겔과 같은 상태이다. 하지만 요변성(thixotropic nature)으로 인해, 예를 들어 교반이나 진동으로써 교반될 때, 유동체가 된다.

[0119] 유기 액체는 혼성 블록 공중합체를 녹이고/ 또는 분산시키는 어느 것이든 될 수 있다. 종종 혼성 블록 공중합체는 유기 액체로 인해 부분적으로 용해되고 부분적으로 분산될 수 있다. 용매는 헥산이나 헵탄 또는 이들의 이성질체와 같은 비싸지 않은 지방족 탄화수소류나 톨루엔과 자일렌과 같은 방향족 탄화수소 용매 및 아세톤과 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤류를 포함하는 산화(oxygenated)된 용매, 이소프로필 알콜과 같은 알콜류, 에틸 아세테이트와 t-부틸 아세테이트와 같은 에스테르류를 포함한다. 용매의 선택은 강도 발현(strength development), 개방 시간(open time), 비용, 점성도 및 스프레이성(sprayability)을 포함하여 접착제의 몇몇 특성에 영향을 준다.

[0120] 다른 성분은 특성을 부여하거나 변형시키기 위해 조성물에 포함될 수 있다. 추가적 성분의 예는, 충전제(filler), 색소, 염소화 자연 고무와 같은 강화 중합체 물질, 히드로카빌-페놀류의 수지, 히드로카빌-페놀 수지-변형제, 마그네슘 옥사이드, 알데하이드와 아미노 화합물의 수지, 폴리스티렌 블록 호환성 수지와 함께 아미노 화합물의 수지, 및 공액 디엔 블록 호환성 수지이다. 폴리스티렌 블록 호환성 수지는 구마론-인덴 수지(coumarone-indene resin), 폴리인덴 수지, 폴리(메틸 인덴)수지, 폴리스티렌 수지, 비닐톨루엔-알파메틸스티렌 수지, 알파메틸스티렌 수지 및 폴리페닐렌 에테르, 특히 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 그러한 수지는, 예를 들어 "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" 및 "PICCOTEX"의 상표로 판매되는 것이다. 수소화(공액 디엔) 블록과 호환 가능한 수지는 호환성 C₅ 탄화수소 수지, 수소화 C₅ 탄화수소 수지, 스티렌화 C₅ 수지, C₅/C₉ 수지, 스티렌화 터르펜 수지, 완전히 수소화 되거나 일부 수소화된 C₉탄화수소 수지, 로진 에스테르, 로진 유도체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 수지는, 예를 들어 "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ", "OPPERA", "WINGTACK" 및 "ARKON"의 상표로 판매되는 것이다.

[0121] 응집력, 접착성 및 사용 온도(상온 이상에서 로드 하에 내유동성)의 향상이 필요하다면, 특히 접착될 표면이 비침투성일 때, 히드로카빌-페놀 및 포름알데하이드 수지와 같은 극성 수지 또는 아미노 화합물과 알데하이드의 생성물인 수지를 조성물에 포함하는 것이 바람직하다. 히드로카빌-페놀류의 예는, 옥틸, 아밀(amy1) 및 3차-부틸 페놀류 및 파라-크리솔류이다. 아미노 화합물의 예는 유레아 및 멜라민이다. 알데하이드의 예는 포름알데하이드이다. 열-활성의 히드로카빌-페놀 수지가 사용될 때, 마그네슘 옥사이드와 같은 변형제를 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 마그네슘 옥사이드의 양은, 예를 들어 조성물 내 혼성 블록 공중합체의 100중량부당 20중량부, 바람직하게는 1 내지 10중량부일 수 있다. 마그네슘 옥사이드:수지의 무게비는 적절하게는 1:100 내지 50:100의 범위, 바람직하게는 5:100 내지 40:100의 범위, 특히 5:100 내지 25:100의 범위일 수 있다. 응집력의 큰 향상은 기본 블록 공중합체 및/또는 수지가 그 자체 또는 각자 반응할 수 있을 때 얻어진다. 혼성 블록 공중합체는 용매 기반 조성물의 호환력 및 저장 안정성을 향상시키기 위한 접착제의 사용에 앞서, 수지와 예비-반응될 수 있다. 반응은 화학 결합이 형성된다는 의미이다. 화학 결합은 공유결합, 이온결합 및 수소결합을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 예를 들어, 접촉형 접착제는 아미노 수지 및 무수물 그룹을 포함하는 기본 중합체를 포함하여 제조되는데, 아마이드나 이미드 공유결합이 수지와 중합체 사이에 형성된다. 예를 들어, 접촉형 접착제는 금속 산화물 또는 산의 금속 염과 같은 금속 유도체, 산 및/또는 무수물 그룹을 포함하는 기본 중합체, 및 산이나 페놀 그룹의 수지를 포함하여 제조된다. 금속 유도체의 예는, 칼슘 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 아연 옥사이드, 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 아연 아세테이트, 리튬 메톡사이드, 나트륨 메톡사이드 및 그와 같은 것을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 금속 유도체는 기본 중

합체에서 무수물이나 산 그룹과 함께, 또는 수지의 산이나 페놀 그룹과 함께 이온 결합을 형성할 수 있어야 한다. 금속 유도체는 원소 주기율표의 IA, IB, IIB, IIIA, IIIB, 및 VIII 군의 양성 원자가 이온을 포함하는 화합물을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 상기 금속 이온은 복잡하거나 복잡하지 않을 수 있지만, 단독으로 또는 이들의 어떤 혼합물로도 사용될 수 있다. 적절한 1가 금속 이온은 특히 Na⁺, K⁺, Li⁺이다. 적절한 2가 금속 이온은 특히 Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺이다. 적절한 3가 금속 이온은 특히 Al⁺⁺⁺, Sc⁺⁺⁺이다. 바람직한 화합물은 상기 언급된 금속 이온의 히드록사이드, 옥사이드, 알콜레이트, 카복실레이트, 포르메이트, 아세테이트, 메톡사이드, 에톡사이드, 니트레이트, 카보네이트, 및 비카보네이트이다. 금속이온의 더욱 완벽한 열거는 일반적으로, 본 명세서에서 참고문헌으로 첨부된 미국 특허 No. 5,516,831, col.6, 8-22줄을 보면 된다.

[0122] 접착형 접착제 조성물은 10 내지 70%의 무게, 바람직하게는 15 내지 55%의 무게, 및 더욱 바람직하게는 20 내지 50%의 무게의 총 고체 용량을 가질 수 있다(블록 공중합체가 클로로프렌보다 낮은 점성도를 가질 것이어서 더 높은 고체에서 사용될 수 있다는 것을 확인하라).

[0123] 용매 기반 접착제, 밀폐제, 코팅제

[0124] 본 발명의 한 측면은, 적어도 하나의 혼성 블록 공중합체의 100중량부, 적어도 하나의 접착 부여 수지의 25 내지 300중량부, 신진유(extender oil)의 0 내지 200중량부 및 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 새로운 접착제 조성물을 발견했다는 것이다.

[0125] 본 발명의 접착제와 밀폐제에서 사용된 성분 중 하나는 접착 부여 수지이다. 접착부여 수지는 폴리스티렌 블록 호환성 수지 및 중간 블록 호환성 수지를 포함한다. 폴리스티렌 블록 호환성 수지는 쿠마론-인덴 수지 (coumarone-indene resin), 폴리인덴 수지, 폴리(메틸 인덴)수지, 폴리스티렌 수지, 비닐톨루엔-알파메틸스티렌 수지, 알파메틸스티렌 수지 및 폴리페닐렌 에테르, 특히 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 그러한 수지는, 예를 들어 "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" 및 "PICCOTEX"의 상표로 판매되는 것이다. 수소화(중간) 블록과 호환 가능한 수지는 호환성 C₅ 탄화수소 수지, 수소화 C₉ 탄화수소 수지, 스티렌화 C₅ 수지, C₅/C₉ 수지, 스티렌화 터르펜 수지, 완전히 수소화 되거나 일부 수소화된 C₉ 탄화수소 수지, 로진 에스테르, 로진 유도체 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 수지는, 예를 들어 "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ", "WINGTACK" 및 "ARKON"의 상표로 판매되는 것이다.

[0126] 본 발명의 접착제 및 밀폐제에서 사용되는 성분 중 또 다른 것은, 오일(oil)이나 가소제를 확장시키는 중합체이다. 특히 바람직한 것은 블록 공중합체의 탄성 단편과 호환 가능한 오일 종류이다. 높은 방향족 화합물 함량의 오일이 충분하면, 낮은 휘발성을 가지고 50% 미만의 방향족 함량을 지니는 페트롤륨 기반의 백유가 바람직하다. 그러한 오일은 파라핀유과 나프텐계유를 모두 포함한다. 오일은 추가적으로 낮은 휘발성, 바람직하게는 약 500°F보다 높은 초기 끓는점을 가져야 한다.

[0127] 본 발명에서 사용될 수 있는 대안적 가소제의 예는, 무작위 또는 순차적 중합된 스티렌 및 공액 디엔, 부타디엔이나 이소프렌과 같은 공액 디엔의 올리고머, 액상 폴리부텐-1, 및 에틸렌-프로필렌-디엔 고무이고, 이 모두는 300 내지 35,000 범위의 평균 분자량, 바람직하게는 약 25,000 미만의 중량을 가진다.

[0128] 접착제는 점착성(tack), 필(peel), 전단(shear), 및 점성의 만족적인 조화를 내도록 배합된다. 다양한 종류의 충전제 및 염료가 접착제 배합물에 포함되어 접착제를 염색하고, 비용을 줄일 수 있다. 적절한 충전제는 칼슘 탄산염, 점토, 탈크(talc), 실리카, 아연 옥사이드, 티타늄 디옥사이드 및 그와 같은 것을 포함한다. 충전제의 양은 보통 배합물의 용매로부터 자유로운 부분을 기반으로 하여 0 내지 30%의 범위에 있고, 이는 사용되는 충전제의 종류 및 접착제가 의도된 사용에 의존한다. 특히 바람직한 충전제는 티타늄 디옥사이드이다.

[0129] 접착제가 용매 용액으로부터 사용되는 것이라면, 배합물의 유기 부분은 용매 또는 용매의 혼합물에 용해될 것이다. 톨루엔, 자일렌 또는 Shell Cyclo Sol 53과 같은 방향족 탄화수소 용매가 적절하다. 헥산, 나프타 또는 광유(mineral spirit)와 같은 지방족 탄화수소 용매 역시 사용될 수 있다. 원한다면, 극성 용매와 탄화수소 용매로 구성된 용매 혼합물이 사용될 수 있다. 적절한 극성 용매는 이소프로필 아세테이트와 같은 에스테르류, 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤류, 및 이소프로필 알콜과 같은 알콜류를 포함한다. 사용된 극성 용매의 양은 선택된 특정 극성 용매 및 배합물에서 사용된 특정 중합체의 구조에 의존한다. 보통, 사용된 극성 용매의 양은 용매 혼합물에서 0 내지 50%wt이다.

[0130] 본 발명의 조성물은 다른 중합체, 오일, 충전제, 강화제, 항산화제, 안정제, 난연체(fire retardent), 안티 블

록킹제(anti blocking agent), 윤활제, 및 본 발명 범위에서 벗어나지 않는 다른 고무와 플라스틱 화합물 성분의 첨가로 추가적으로 변형될 수 있다. 그러한 성분은, 공개문헌이 참고문헌으로 첨부되어 있는 미국 특허 No. 3,239,478, 및 미국 특허 No. 5,777,043을 포함하는 다양한 특허에 공개되어 있다.

[0131] 본 발명의 조성물은 매우 다양한 용도 및 적용을 위해 설계될 수 있다. 이는 종이, 종이 보드, 나무, 금속 호일, 폴리올레핀 필름, 폴리비닐 염화 필름, 셀로판, 펠트, 직물, 부직포, 유리 등 및 두개 이상의 그러한 물질을 결합시키는데 적용될 수 있다. 접착제는 마스킹 테이프, 접착제 시트와 같은 감압 테이프, 다른 접착제의 프라이머, 접착제 테이프, 맨딩(mending) 테이프, 전기적 절연 테이프, 라미네이트, 열용해(hot-melt) 접착제, 매스틱(mastic), 시멘트, 코킹(cauking) 화합물, 바인더, 밀폐제, 딜레이 택(delayed tack) 접착제, 접착제 래티스, 카펫 백킹(carpet backing), 시멘트 등에 유용하다.

[0132] 다양한 성분의 상대적 양을 고려해볼 때, 특정 최종용도 부분 및 특정 최종 용도로 선택된 특정 블록 공중합체에 의존할 것이다. 아래의 표A는 본 발명에 포함된 추상적 조성물을 보여준다.

[0133] 표A: 적용, 조성물, 및 범위

적용	성분	조성물, 중량부
접착제	혼성 중합체	100
	접착 부여 수지	25 내지 300
	신전유(extending oil)	0 내지 200
용매 기반 접착제 (용매 비포함)	혼성 중합체	100
	접착 부여 수지	25 내지 300
	오일	0 내지 100
구조용 접착제 또는 밀폐제	혼성 중합체	100
	접착 부여 수지	0 내지 200
	말단 블록 수지	0 내지 200
	갈습 카보네이트	0 내지 800

[0134] 에폭시, 우레탄, 및 멜라민

[0136] 본 발명의 혼성 블록 공중합체는 기본 중합체를 단량체와 에폭시나 이소시아네이트 관능기 그룹을 포함하는 수지 또는 활성 메틸을 관능기 그룹을 포함하는 아미노 수지와 반응하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 기본 블록 공중합체, 및 에폭시 수지, 이소 시아네이트나 아미노 수지를 포함하는 접착제 또는 코팅제 조성물을 제조할 수 있는데, 상기 수지는 기본 중합체의 무수물 및/또는 산 그룹과 반응한 것이다. 수지와 반응한 본 발명의 혼성 블록 공중합체는 나무, 콘크리트, 금속 및 플라스틱 기질에 접착제나 보호제 및 장식용 코팅제로의 사용이 발견될 것으로 기대된다. 다양한 성분의 상대적 양은 특정 용도에 의존하지만, 일반적으로 블록 공중합체 대 수지나 단량체의 비는 1:20 내지 20:1, 더욱 바람직하게는 1:10 내지 10:1로 다양할 것이다. 또한, 추가적인 성분은 상기 용매 기반 접착제 부분에서 공개된 접착부여 수지, 오일, 가소제, 충전제, 강화제, 항산화제, 안정제, 난연제, 안티 블록킹제, 및 윤활제를 포함하는 배합물이 첨가될 수 있다.

[0137] 아크릴 감압 접착제

[0138] 본 발명의 아크릴 감압 접착제 중합체는 특정 관능화 블록 공중합체로 접합된 아크릴 중합체 골격을 포함하는 고무 아크릴 중합체이다. 감압 아크릴 접착제는 전형적으로 용액 및 이멀전 중합에 의해 만들어진다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 실행에서 사용하기 위해 고려된 아크릴 중합체 골격은 하나 이상의 낮은 Tg 알킬 아크릴레이트의 아크릴레이트 단량체로 형성된다. 낮은 전이 온도의 단량체는 약 0°C 보다 낮은 Tg를 가지는 것이다. 본 발명을 실행하는데 사용될 수 있는 바람직한 알킬 아크릴레이트는 알킬 그룹에 약 18개까지의 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 알킬 그룹에 약 4 내지 10개의 탄소원자를 가진다. 본 발명에 사용되는 알킬 아크릴레이트는 부틸 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 이들의 이성질체 및 이들의 결합을 포함한다. 본 발명을 수행하는데 사용되는 바람직한 알킬 아크릴레이트는 2-에틸 헥실 아크릴레이트이다.

[0139] 아크릴 골격 중합체를 만드는데 사용된 단량체 시스템은 단독으로 낮은 Tg 알킬 아크릴레이트 에스테르 단량체를 기반으로 할 수 있지만, 바람직하게는 높은 Tg 단량체 및/또는 관능기 공단량체, 특히, 카복시를 포함하는 관능기 단량체, 및/또는 더욱 바람직하게는 히드록시를 포함하는 관능기 단량체의 첨가에 의해 변형된다.

[0140] 일부 실시예에서, 나타날 수 있는 높은 Tg 단량체 성분은, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소부틸 메

타크릴레이트, 및/또는 비닐 아세테이트를 포함한다. 높은 Tg 단량체는, 혼성 중합체의 총 무게를 기본으로 하여 약 50%의 무게, 바람직하게는 약 5 내지 50%의 무게, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 40%의 무게의 총 양을 나타낸다.

- [0141] 아크릴 골격 중합체는 하나 이상의 관능기 단량체를 포함한다. 바람직하게는 카복시 및/또는 히드록시 관능기 단량체이다. 이는 관능화 블록 공중합체를 만들기 위해 기본 중합체에 첨가될 수 있거나, 기본 중합체는 분리되어 첨가될 수 있으며, 관능기 단량체는 아크릴 단량체와 첨가될 수 있다.
- [0142] 카복시 관능기 단량체는, 단량체의 총 무게를 기본으로 하여 전형적으로 약 7%까지의 무게, 더욱 전형적으로는 약 1 내지 5%의 무게의 양으로 혼성 중합체에 나타날 수 있다. 유용한 카복실산은 바람직하게는 약 3 내지 약 5개의 탄소 원자를 포함하고, 그 중에서 아크릴산, 메타아크릴산, 이타코닌 산 및 그와 같은 것을 포함한다. 아크릴산, 메타크릴 산 및 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0143] 특히 바람직한 실시예에서, 아크릴 골격은 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 에스테르와 같은 히드록시 관능기 단량체를 포함하고, 본 발명의 골격을 형성하는데 사용되는 아크릴 중합체는 바람직하게 아크릴 에스테르/히드록시(메타)알킬 에스테르 공중합체이다. 히드록시 관능기 단량체의 특정 예는, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트를 포함한다. 히드록시 관능기 단량체는 일반적으로 약 1 내지 약 10%, 바람직하게는 약 3 내지 약 7%의 양으로 사용된다.
- [0144] 다른 공단량체는 아크릴 중합체의 Tg를 변형시키기 위해, 다양한 표면에 접촉을 추가적으로 증가시키기 위해, 및/또는 추가적으로 더 높은 온도의 전단성(shear property)을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 그러한 공단량체는 t-옥틸 아크릴아마이드, 시아노에틸아크릴레이트, 디아세톤아크릴아마이드, N-비닐 아세트아마이드, N-비닐 포름아마이드, 글리시딜 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르와 같은 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, N-알킬 (메타)아크릴아마이드, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 및 스티렌을 포함한다.
- [0145] 아크릴 중합체의 단량체 부분은, 골격 중합체가 약 -10°C보다 낮고, 바람직하게는 약 -20°C 내지 약 -60°C의 유리 전이 온도를 가지는 방법으로 조절될 수 있다.
- [0146] 바람직한 감압 접착제 조성물은, 바람직하게는 화학 가교제를 사용하여 가교되어있다. 알루미늄 및 티타늄 가교제의 사용이 본 발명의 수행에 사용될 수 있기 때문에, 금속 알콕사이드 가교제를 포함하는 티타늄의 사용이 높은 온도 수행시 필요하다는 것과 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 에스테르의 바람직한 가교제라는 것이 밝혀졌다. 티타늄 가교제의 사용은 최종 생성물에 노란빛의 색을 부여하지만, 많은 적용에서, 이는 작은 고려대상이다. 가교제는 전형적으로 혼성 중합체 무게의 약 0.3% 내지 약 2%의 양으로 첨가된다.
- [0147] 본 발명의 감압 접착제 조성물은 바람직하게 점착부여된다. 혼성 중합체의 아크릴과 고무 성분은 고체 상태에서 마이크로 상 분리된 구조를 형성할 수 있는 것으로 알려졌다. 이에 대한 지지는 접착제 조성물의 동적 기계 분석법에 의해 밝혀진 두개의 분명한 유리 전이 온도의 출현으로부터 온다. 본 조성물에서 유용한 점착 부여 수지는 고무 마크로머 상과 호환가능하다. 아크릴상과 호환 가능한 점착 부여제는, 당연히 어느 아크릴 중합체와 사용될 수 있고, 본 발명의 혼성 중합체도 예외가 아니다. 하지만, 그러한 점착부여제는 전형적으로 자연 로진에서 유래되며, 낮은 노화 특성과 연관되어있다. 따라서, 바람직한 점착부여제는 페트롤륨으로부터 유도된 합성 탄화수소 수지이다. 수지와 관련된 고무 상의 비 제한적인 예는, Wingtack[®] 하의 Goodyear 및 Exxon의 Escorex[®] 1300 시리즈로부터 가능한 것과 같은 지방족 올레핀 유도 수지를 포함한다. 이 종류에서 혼한 C5 점착부여 수지는 약 95°C의 연화점을 가지는 피페릴렌 및 2-메틸-2-부텐의 디엔-올레핀 공중합체이다. 이 수지는 Wingtack 95 상표로 상업적으로 구입 가능하다. 이 수지는 ASTM 시험법 E28에 의할 때, 일반적으로 약 20°C 내지 약 150°C의 환구식 연화점(ring and ball softening point)을 가진다. 또한 유용한 것은, Escorex 2000 시리즈에서 Exxond으로부터 구입 가능한 C9 방향족/지방족 올레핀-유도 수지이다. 수소화 탄화수소 수지는, 산화 및 자외선 노출에 대한 장기 저항성이 필요할 때 특히 유용하다. 상기 수소화 수지는 Exxon의 수소화 고리지방족 수지의 Escorex 5000 시리즈와 같은 수지, Arakawa Chemical 수지의 Arkon[®] P 시리즈와 같은 수소화 C9 및/또는 C5 수지, Regalrez[®] 1018, 1085와 같은 수소화 방향족 탄화수소 수지 및 Hercules Specialty Chemicals 수지의 Regalite[®] R 시리즈를 포함한다. 다른 유용한 수지는 일본의 Yasuhara Yushi Kogyo Company의 Clearon[®] P-105, P-115 및 P-125와 같은 수소화 폴리터르펜을 포함한다.
- [0148] 점착 부여 수지는 일반적으로 접착제 조성물 중량을 기준으로 5 내지 50% 수준, 바람직하게는 약 10 내지 40%의

수준으로 존재할 것이다.

- [0149] 배합된 접착제는, 부형제(excipient), 희석액(diluent), 완화제(emollient), 가소제, 항산화제, 안티-자극제(anti-irritant), 유백제(opacifier), 점토 및 실리카와 같은 충전제, 염료 및 이들의 혼합물, 방부제 뿐 아니라 다른 성분이나 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0150] 본 발명의 감압 접착제는, 상업 테이프와 전이 필름을 포함하지만 이에 한정되지는 않는 접착제 제품의 제조에 유리하게 사용될 수 있다. 접착제 제품은 넓은 범위의 온도에서 유용하고, UV 저항성을 향상시키며, 다양한 기질에 접착되는데, 폴리올레핀 예를 들어, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌, 폴리비닐 플루오린, 에틸렌 비닐 아세테이트, 아세탈, 폴리스티렌, 분상 코팅된 페인트 및 그와 같은 낮은 에너지면을 포함한다. 지지 및 미지지 프리 필름(free film) 뿐만 아니라 단면 또는 양면 테이프도 본 발명에 포함된다. 또한, 제한 없이 첨가된 것은 라벨(label), 데칼(decals), 명패(name plate), 장식적이고 반사적인 물질, 재봉합 패스너(reclosable fastener), 도난방지 및 위조지폐 방지 장치이다.
- [0151] 일 실시예에서 접착제 제품은, 첫번째 및 두번째 주 표면을 가지는 배면(backing)의 적어도 하나의 주 표면에 코팅된 접착제를 포함한다. 유용한 배면 기질은 거품, 금속, 직물 및 폴리프로필렌, 폴리아마이드 및 폴리에스테르와 같은 다양한 중합체 필름을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 접착제는 배면의 하나 또는 두 표면에 존재할 수 있다. 접착제가 배면의 두 표면에 코팅될 때, 각 표면의 접착제는 같거나 다를 수 있다.
- [0152] 구조용 아크릴 접착제
- [0153] 구조용 아크릴 접착제는 매우 다양한 기질을 결합시키는 것으로 잘 알려져 있다. 이들은 비용, 외관 및 소음을 줄이는 것을 포함하는 다양한 이유로 기계적 접합법(mechanical joining method)의 대안으로서 사용된다. 공개된 구조용 접착제 조성물은 적어도 두가지 성분을 포함한다. 조성물의 첫번째 또는 단량체 성분은 메타크릴레이트 에스테르 단량체, 추가적인 단량체 및 적어도 하나의 탄성체 물질을 포함하는 몇몇의 부성분(sub-component)을 가질 수 있다. 단량체 성분은 또한 그중에서도 특히, 접착 촉진제, 가교된 고무, 3차 아민 개시제, 저해제, 개방 시간 촉진제(open time promoter), 요변제(thixotropic agent), 항산화제, 가소제, 타르크(talc) 및 접착 고장모드 촉진제(cohesive failure mode promoter)를 포함할 수 있다. 본 조성물의 두번째 또는 촉매 성분은 중합된 촉매를 포함한다.
- [0154] 메타크릴레이트 에스테르 단량체는 에스테르 그룹의 알콜 부분이 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 것을 포함한다. 그러한 에스테르 단량체의 예는, 메틸 메타크릴레이트(MAA), 에틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 사이클로-10헥실 메타크릴레이트, 라우릴(lauryl) 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다. 메타크릴레이트 에스테르 단량체는 또한 테트라히드로푸르푸릴(tetrahydrofurfuryl) 및 피드록시에틸 에스테르와 같은 낮은 휘발성의 일관성기 메타크릴레이트를 포함한다. 바람직한 에스테르 단량체는 MMA, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 라우릴 메타크릴레이트가다.
- [0155] 메타크릴레이트 에스테르 단량체와 결합하여 사용될 수 있는 추가적인 단량체는 아크릴레이트 에스테르이고, 상기 에스테르의 알콜 부분은 1 내지 8개의 탄소를 포함하는데, 그 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 있다. 다른 유용한 단량체는 아크릴로니트릴, 메아크릴로니트릴, 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 그와 같은 것이다.
- [0156] 메타크릴레이트 에스테르 단량체와 결합하여 사용될 수 있는 다른 추가적인 단량체는 중합가능한 에틸렌성 불포화 모노 또는 폴리카복실산이다. 아크릴산, 메타아크릴산(MAA), 이소프탈산(EPA), 크로토닌산(crotonic acid), 말레인산(maleic acid), 및 푸마르산(fumaric acid)는 그러한 산의 예이다. 바람직한 산은 MAA 또는 IPA이다.
- [0157] 본 구조용 접착제 조성물에서 사용되는 탄성 물질은 본 발명의 혼성 블록 공중합체이다. 바람직하게는, 혼성 블록 공중합체는 다관능기 단량체의 무수물 및 산그룹과 기본 블록 공중합체의 반응 생성물이고 상기 다관능기 단량체는 기본 중합체의 무수물 또는 산그룹과 반응하는 관능기 그룹과 자유 라디칼 과정에서 구조용 접착제의 단량체 성분과 반응 할 관능기 그룹을 모두 포함한다. 후자의 관능기 그룹은 바람직하게는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 이중결합이다. 다관능기 단량체의 예는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 히드록시 에틸 아크릴레이트 및 히드록시 에틸 메타크릴레이트를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0158] 3차 아민 개시제는 메타크릴레이트 에스테르 단량체와 중합된 촉매의 반응을 가속시키는 것을 도우며, 이는 N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸톨루이딘(DMT), N,N-디에틸아닐린, N,N-디에틸톨루이딘, N,N-비스[디히드록시에틸]-p-톨루이딘, N,N-비스[디히드록시프로필]-p-톨루이딘 및 그와 같은 것으로부터 선택

된다.

- [0159] 어떤 순서도 단량체 성분의 부성분을 첨가하는데 사용될 수 있는 반면, 바람직한 순서는 다음과 같다. 탄성 용액(류)에, 접착 고장 모드 촉진제 용액이, 존재한다면, 첨가된다. 그 후 남아있는 순(neat) 메타크릴레이트 에스테르 단량체가 첨가되고, 뒤 이어 가소제, 접착 촉진제, 개방 시간 촉진제, 항산화제, 저해제, 추가적 단량체 및 3차 아민 개시제가 첨가된다. 모든 부성분은 각 단량체 성분에 필연적으로 포함되지는 않는다. 첨가된 부성분은 혼합된다. 그 후, 타르크 및 가교 고무가 천천히 혼합 속도를 높이면서 첨가된다. 다음에는, 요변제가 첨가되고 혼합을 지속시킨다. 혼합 기계가 멈추고 혼합물을 가라앉힌다. 요변제가 적절하게 활성화되었는지 확인하고, 가교 고무가 충분히 부풀었는지 확인하기 위해, 혼합물을 반복적으로 혼합하고 가라앉힌다. 가라앉힌 이후에, 혼합물은 균일 지속성을 형성하기 위해 혼합된다. 마지막으로, 혼합물은 갇힌 공기를 제거하기 위해 진공 하에 혼합시킨다. 일반적으로 메타크릴레이트의 양은 진공의 사용으로 인한 손실을 보상하기 위해 증가될 수 있다.
- [0160] 상기 조성물의 촉매 성분은 중합된 촉매이다. 적절한 촉매는 단량체 성분의 중합된을 촉진시키는 자유 라디칼 발생기를 포함한다. 그러한 촉매는, 퍼옥사이드, 히드로퍼옥사이드, 퍼에스테르, 및 퍼에시드(peracid)이다. 상기 촉매의 예는, 벤조일 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, 3차 부틸 히드로퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 3차 부틸 퍼옥사이드 아세테이트, 3차 부틸 퍼벤조에이트, 디-3차 부틸 아조디이소부티로니트릴 및 그와 같은 것이다. 예를 들어 자외선과 열과 같은 복사 에너지 역시 촉매로 사용될 수 있다. 바람직한 촉매는 18wt% 무수(anhydrous) 벤조일 퍼옥사이드의 페이스트이다.
- [0161] 총탄성 함량은, 인성 및 유연성을 확보하기 위해 5-50%가 될 것이다. 혼성 중합체는 총 탄성 함량을 만들기 위해 다른 탄성체와 결합될 수 있다. 바람직하게는, 혼성 중합체는 낮은 점성도를 확보하기 위해 5-20%에서 첨가된다.
- [0162] 아크릴 밀폐제 및 코팅제
- [0163] 아크릴 밀폐제 및 코팅제는 본 발명의 탄성 블록 공중합체, 아크릴 에스테르 및 유연성을 부여하는 단량체를 포함한다. 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 메틸 아크릴레이트와 같이 전형적으로 단단한 아크릴 에스테르는 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는, 유연성을 부여하는 단량체와 결합하여 사용된다.
- [0164] 방사선 경화 접착제, 밀폐제, 코팅제 및 인쇄판
- [0165] 본 발명의 기본 중합체는, 기본 중합체의 무수물 또는 산 그룹과 반응하는 관능기 그룹 및 아크릴, 에폭시 또는 티올 모이어티(moiety)와 같이 방사선 경화된 관능기 그룹 모두를 포함하는 단량체와 단순히 반응하여 방사선 경화 중합체로 전환될 수 있다. 그러한 단량체의 예는, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 히드록시 에틸 아크릴레이트 및 히드록시 에틸 메타크릴레이트를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 상기 반응 생성물은 방사선 경화성인 혼성 블록 중합체이고 용액, 핫멜트(hot-melt)로부터와 물 기반 분산액으로부터, 접착제, 밀폐제, 코팅제 및 인쇄판을 배합하는데 사용될 수 있다. 이는 배합물에서 일차 성분으로 사용될 수 있거나 배합물에서 첨가제로 사용될 수 있다. 배합물은 조사 이후에 반응하는 개시제도 포함하는 것을 제외한 비-방사선 경화 접착제, 밀폐제 및 코팅제와 비슷하고, 다른 단량체, 오일, 수지 및 방사선 개시된 화학으로 반응하는 중합체 역시 포함한다.
- [0166] UV 경화에서, 예를 들어 광개시제가 배합물에 포함된다. 전자빔 경화를 사용하는 것 역시 가능하다. 또한, 디- 및 트리 아크릴레이트와 같은 다관능기 단량체는 경화를 향상시키거나 가속시키기 위해 배합물에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 아크릴 기능성의 혼성 중합체는, 접착제, 밀폐제, 코팅제 또는 인쇄판으로 이동된 아크릴 단량체 및 개시제와 혼합될 수 있고, 그 후 방사선에 의해 경화된다. 혼성 방사선 경화 중합체는 광개시제, 선택적으로 다관능기 아크릴 단량체, 선택적으로 다른 방사선 경화 단량체 및 비수소화 및 선택적 수소화 스티렌 블록 공중합체와 같은 중합체, 선택적으로 액상 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 오일과 같은 다른 방사선 경화 가소제와 수지, 및 선택적으로 상기 용매 기반 접착제 부분에 공개된 접착부여 수지, 오일, 가소제, 촉진제, 항산화제, 난연제, 안티 블록킹제, 및 윤활제와 같은 다른 배합 성분과 결합된다.
- [0167] 용융 과정 및 물 기반 과정
- [0168] 값비싼 용매나 물 제거 과정을 피하기 위해, 용융된 상태로 과정을 진행하는 것이 보통 바람직하다. 본 발명의 혼성 중합체는 용매, 물 기반의 이멀전 및 분산에서, 또한 당업계에 잘 알려진 용융 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 활성 관능기 그룹과 아크릴 공중합체는 접착제, 밀폐제 또는 코팅제의 제조 중이나 그에 앞

서, 배치 믹서(batch mixer)나 압출기에서 산 또는 무수물 그룹의 기본 블록 공중합체와 혼합될 수 있다. 다른 혼합 성분은 혼합 과정 중에 나타나거나 첨가될 수 있다. 예를 들어, 아크릴이나 에폭시 단량체 또는 멜라민 수지 또는 금속 유도체는 배치 믹서나 압출기에서 산 또는 무수물 그룹의 기본 블록 공중합체와 반응될 수 있다. 산 또는 무수물 그룹의 기본 블록 공중합체를 생성시키기 위해 시작 블록 공중합체를 TBMA 말단 블록과 반응하는 것은, 같은 용융 과정 단계에서 수행될 수 있고, 여기서 활성 단량체, 수지 또는 금속 유도체의 반응이 일어난다.

[0169] 물 기반의 공정은 또한 중요한데, 이는 용매 방출물의 환경적 제한 때문이고 물 기반의 이멸진과 분산물이 낮은 점성도를 가지고 있기 때문이다. 산 또는 무수물 그룹의 기본 블록 공중합체는 활성 단량체 또는 수지 또는 금속 유도체 및 물에 분산되거나 이멸진화 된 화합물이 첨가될 수 있기 때문에, 혼성 블록 공중합체가 물 기반 시스템에서, 또는 적용 이후에 형성되고, 물 기반 생성물을 추가적으로 처리한다. 대안으로 혼성 블록 공중합체가 제조된 후 배합될 수 있고, 상기 배합물은 물에서 분산되거나 이멸진화 될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0170] 다음의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공된다. 실시예는 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 의미는 아니며 이를 그렇게 해석하여서도 안된다. 양(amount)은 다른 언급이 없으면 중량부(weight part) 또는 중량%(weight percentage)이다.

[0171] 실시예1

[0172] 블록 공중합체의 제조: Polymer #1, Polymer #2, Polymer #3

[0173] Polymer #1은 90%의 사이클로헥산 및 10%의 디에틸 에테르를 포함하는 용매 혼합물에서 중합되었다. 스티렌은 단계 I 반응기에서 중합되었고 리빙 중합체는 부타디엔의 순차적 중합을 위해 단계II 반응기, 그 후 t-부틸 메타크릴레이트("TBMA")로 이동되었다. 중합은 메탄올로 종결되었다. TBMA의 1.61kg 및 총 단량체의 37.5kg이 4.3%wt의 목표 중합체 TBMA 함량을 위해 충전되었다. 폴리스티렌 등가물의 피크(peak) 분자량은 각 단계에서 UV 검출기로 GPC에 의해 특징되었다: 스티렌 중합된 이후는 7,054, BD 중합된 이후는 122,425, 및 TBMA 중합된 이후는 127,043 분자량의 물질의 67%와 250,264 분자량의 종류의 33%의 혼합물. 반응 혼합물은 TBMA 중합된 이후의 NMR에 의해 분석되었고 검출 한계 내에서는 반응하지 않은 단량체가 포함되지 않는 것으로 나타났다. 중합체는 코발트 촉매로 수소화되었고, 묶은 인산으로 세척되었으며, 암모니아로 중화되고, 0.1%의 Irganox 1010으로 안정화되었다. 중합 수소화체 시멘트는 NMR에 의해 분석되었다. 중합 수소화체는 9.5%의 스티렌, 0.12meq/gm의 잔류 불포화물, 및 39.6%의 1,2 BD 함량을 포함했다. S-EB-TBMA 중합체는 사이클론 마무리(cyclone finishing)에 의해 재생되고 공기 순환 오븐에서 건조되었다.

[0174] Polymer #2는 90%의 사이클로헥산/10%의 디에틸 에테르 용매에서 중합되었다. 스티렌은 단계 I 반응기에서 중합되었고 리빙 중합체는 부타디엔의 순차적 중합을 위해 단계II 반응기, 그 후 TBMA로 이동되었다. 중합은 메탄올로 종결되었다. TBMA의 3.08kg 및 총 단량체의 37.5kg이 8.2%wt의 목표 중합체 TBMA 함량을 위해 충전되었다. 폴리스티렌 등가물의 피크 분자량은 각 단계에서 UV 검출기로 GPC에 의해 특징되었다: 스티렌 중합된 이후는 7,117, BD 중합된 이후는 127,360, 및 TBMA 중합된 이후는 130,562 분자량의 물질의 66%와 256,135 분자량의 종류의 34%의 혼합물. 반응 혼합물은 TBMA 중합된 이후의 NMR에 의해 분석되었고 검출 한계 내에서는 반응하지 않은 단량체가 포함되지 않는 것으로 나타났다. 중합체는 코발트 촉매로 수소화되었고, 묶은 인산으로 세척되었으며, 암모니아로 중화되었고, 0.1%의 Irganox 1010으로 안정화되었다. 중합 수소화체 시멘트는 NMR에 의해 분석되었다. 중합 수소화체는 9.2%의 스티렌, 0.20meq/gm의 잔류 불포화물, 및 39.5%의 1,2 BD 함량을 포함했다. S-EB-TBMA 중합체는 사이클론 마무리에 의해 재생되고 공기 순환 오븐에서 건조되었다.

[0175] Polymer #3는 부타디엔의 30kg의 90% 사이클로헥산/10% 디에틸 에테르, 이후에 TBMA의 7.5kg에서 순차적 중합에 의해 제조되었다. 중합은 메탄올로 종결되었다. 목표 중합체 TBMA 함량은 20%이었다. 폴리스티렌 등가물의 피크 분자량은 각 단계에서 굴절률 검출기(refractive index detector)로 GPC에 의해 특징되었다: BD 중합된 이후는 113,106, 및 TBMA 중합된 이후는 116,479 분자량의 물질의 62%와 226,980 분자량의 종류의 38%의 혼합물. 중합체는 코발트 촉매로 수소화되고, 묶은 인산으로 세척되었으며, 암모니아로 중화되고, 0.1%의 Irganox 1010으로 안정화되었다. EB-TBMA 중합체는 고 온수 응고에 의해 재생된다.

[0176] 블록 공중합체의 무수물 형태로의 전환

[0177] 중합체는 Berstoff 25mm 이중 스크류 상호회전(co-rotating) 압출기로 압출되어 무수물/산 형태로 전환되었다.

두 개의 실시예가 아래 주어졌다:

[0178] 압출기 조건

	Polymer #1A	Polymer #1B
실제 온도 °C		
영역 1	250	220
영역 2	250	220
영역 3	255	225
영역 4	255	225
영역 5	260	230
영역 6	260	230
영역 7	260	230
압출기 속도 rpm	200	198

[0179]

[0180]

IR 분광법은 S-EB-MAAn 중합체가 실질적으로 TBMA 에스테르에서 TBMA 무수물 형태로 전환되었다는 것을 보여준다. Polymer #1은 에스테르 그룹의 특징인 약 1726cm⁻¹에서 흡수 피크를 가진다. 압출 이후에, Polymer #1A 및 Polymer #1B는 사실상 1726cm⁻¹에서 피크가 존재하지 않고 약 1800cm⁻¹ 및 1760cm⁻¹에서 IR 흡수 피크를 나타냈다. 이는 무수물 그룹의 특징 피크이다.

[0181]

실시예 1a

[0182]

중합체 #4는, 6,695의 폴리스티렌 블록 분자량인 S-EB-TBMA 트리블록(triblock) 공중합체이다(분자량은, 실시예 1의 GPC로 특징되는 폴리스티렌 등가물의 피크 분자량 방법으로 측정되었다). 99,184의 S-EB 블록 분자량 및 TBMA로 가득찬 분자의 피크 분자량은 102,800이다. TBMA 함량은 약 13wt%이고, 폴리스티렌 함량은 9wt%이다. GPC 분석은 TBMA 중합 이후에 250,264 분자량인 종류의 31%를 나타냈다.

[0183]

예언적 실시예 2

[0184]

강화 에폭시 조성물

[0185]

방향족 에폭시 수지의 270gram, 190 무게의 에폭사이드 등가물(Hexion의 Epon 828)을 갖는 비스페놀A의 디글리시딜 에테르는 열판에서 400ml 비이커 내에서 130°C까지 가열된다. S-EB-MAAn(압출된 Polymer #2)의 30gram은 Silverson Model L2Air 고전단 믹서(high shear mixer)를 사용하여 혼합된다. 중합체가 수지로 혼합된 후에, 온도는 190°C까지 상승하고 혼합은 30분 동안 지속된다. 상기 고무 변형 에폭시 수지는, 상온에서 흐리고, 두꺼운 액상이다.

[0186]

고무 변형된 에폭시 수지의 90gram은 톨루엔의 10gram과 혼합된다. 이는 200당량의 아민(Hexion의 경화제 C111)을 가지는 지방족 폴리아민 부가물의 130gram과 혼합된다. 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 일주일 동안 상온에서 경화시킨 후에, 조성물은 양호한 충격 저항성을 가지는 코팅제가 된다.

[0187]

예언적 실시예3

[0188]

상온 경화 우레탄 조성물

[0189]

1670당량의 산을 가지는 S-EB-MAA(압출된 Polymer #2 + 대기 수분)의 16.7gram이 톨루엔(10%w 고체)의 150gram에 용해된다. 1/1 NCO/COOH에서 조성물을 만들면서, 405당량의 NCO(Bayer의 Mondur CB-60)를 가지는 방향족 폴리이소시아네이트의 4.05gram이 첨가된다. 교반기(shaker)에서 한 시간 동안 혼합시킨 후에, 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 일주일 동안 상온에서 경화시킨 후에, 조성물은 우레탄 코팅이 된다.

[0190]

1670당량의 산을 가지는 S-EB-MAA(압출된 Polymer #2 + 대기 수분)의 16.7gram이 톨루엔(10%w 고체)의 150gram에 용해된다. 1/1 NCO/COOH에서 조성물을 만들면서, 365당량의 NCO(Degussa의 Vestanat T 1890 L)를 가지는 지방족 폴리이소시아네이트의 3.65gram이 첨가되고, 디부틸 틴 디라우레이트(DBTDL: dibutyl tin dilaurate)의 0.2gram이 첨가된다. 교반기에서 한 시간 동안 혼합시킨 후에, 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 일주일 동안 상온에서 경화시킨 후에, 조성물은 폴리우레탄 코팅이 된다.

[0191]

1670당량의 산을 가지는 S-EB-MAA(압출된 Polymer #2 + 대기 수분)의 16.7gram이 톨루엔(10%w 고체)의 150gram에 용해된다. 3/1 NCO/COOH에서 조성물을 만들면서, 365당량의 NCO(Vestanat T 1890 L)를 가지는 지방족 폴리이소시아네이트의 10.95gram이 첨가되고, 디부틸 틴 디라우레이트(DBTDL: dibutyl tin dilaurate)의 0.6gram

이 첨가된다. 교반기에서 한 시간 동안 혼합시킨 후에, 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 일주일 동안 상온에서 경화시킨 후에, 조성물은 폴리우레탄/폴리우레아 코팅이 된다.

[0192] 예언적 실시예4

[0193] 열(bake) 경화 조성물

[0194] 1670당량의 산을 가지는 S-EB-MAA(압출된 Polymer #2 + 대기 수분)의 16.7gram이 톨루엔(10%w 고체)의 150gram에 용해된다. 1/1 NCO/COOH에서 조성물을 만들면서, 930당량의 NCO(Bayer의 Desmodur BL-1260A)를 가지는 블록 지방족 폴리이소시아네이트의 9.3gram이 첨가되고, 디부틸 틴 디라우레이트(DBTDL)의 0.2gram이 첨가된다. 교반기에서 한 시간 동안 혼합시킨 후에, 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 코팅된 판넬은 폴리우레탄 코팅인 조성물을 내기 위해 160℃에서 20분 동안 가열된다.

[0195] S-EB-TBMA(Polymer #2)의 9.0gram이 톨루엔(10%w 고체)의 90gram에 용해된다. 헥사메톡시 멜라민 수지(Cytec의 Cymel 303)의 1.0gram 및 도데실 벤진 술폰산(Cytec의 Cycat 600)의 0.02gram이 첨가된다. 교반기에서 한 시간 동안 혼합한 후에, 조성물은 강철 판넬에 코팅된다. 코팅된 판넬은 멜라민 경화 코팅인 조성물을 내기 위해 190℃에서 10분 동안 가열된다.

[0196] 예언적 실시예 5

[0197] 접착형 접착제

[0198] S-EB-MAA(압출된 Polymer #1 + 대기 수분)의 100gram이 실험실 롤러 믹서(lab roller mixer)의 병에서 혼합에 의해 다음의 배합물에 첨가된다:

성분	#1	#2	#3	#4	#6
중량부					
압출된 9270	100	100	100	100	100
Schenectady SP-154	40				40
마그네슘 옥사이드(a)	10				
알루미늄 아세틸 아세토네이트(a)					10
Cymel 303		40			
Cycat 600		4			
Piccotac 5140			40		
SA120M 낮은 mwt PPE				40	
펜탈린(lentalyn) HE			10	10	
Irg 1010 페놀릭(phenolic) AO	2	2	2	2	2
용매 혼합물	608	584	608	608	608

[0199]

[0200] (a) 마그네슘 옥사이드 및 AlAcAc는 배합물에 마스터배치(masterbatch)로서, 즉 톨루엔에서 10% 고체의 분산으로서 첨가된다. 최적의 결과는 마그네슘 옥사이드 및 AlAcAc와 같은 무기 고체를 포함하는 추가적인 균질 배합물에 의해 얻어진다. 이는 Silverson Model L2Air high 전단 믹서와 같은 믹서, Jiffy Mixer Co.에 의해 생산되는 수평 및 수직의 블레이드(blade)의 믹서 및 페인트를 균질화 하는데 사용되는 단순 프로펠러 믹서(simple propeller mixer)에 의해 이루어질 수 있다.

[0201] 여기서, Schenectady SP-154는 SI Group에서 공급되는 약 80℃의 녹는점인 혼합된 알킬 페놀 열 활성화 수지이고, Cymel 303은 Cytec에서 공급되는 헥사메톡시멜라민 수지이다. Cycat 600은 Cytec에서 공급하는 도데실벤진 술폰산이다. Picco 5140은 Eastman에서 공급하는 141℃의 연화점을 가지는 방향족 수지이다. Pentalyn HE는 Eastman에서 공급되는 수소화 수지의 에스테르이다. SA120M은 General Electric에서 공급하는 낮은 분자량의 폴리페닐렌 에테르이다.

[0202] 상기 조성물은 약 2.5gm/ft²의 건조 코트 무게에서 입자 보드 및 라미네이트(Formica)의 실험 기질에 코팅된다. 이는 또한 단일 코트가 생성될 수 있도록 두께 코트로 캔버스(canvas)에도 코팅된다. 코팅된 기질 및 캔버스는 두번째 코트가 캔버스에 결합하거나 놓여지기 전에 24시간 동안 건조된다. 코팅된 기질 및 캔버스가 건조된 후에, 180℃의 필(peel) 표본(캔버스에서 입자 보드로) 및 입자 보드에서 라미네이트로의 중첩 전단 강도(lap shear strength) 표본을 형성하기 위해, Carver 압축기로 35psi 및 160℃에서 함께 압축시킨다.

[0203] 예언적 실시예6- 마크로단량체의 제조

- [0204] 본 반응은 모터화 교반기(motorized stirrer), 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행된다. 무수물/산 형태(실시예1)로 정량적으로 먼저 전환된 S-EB-TBMA의 양은 10wt% 용액을 내기 위해 톨루엔에 용해되었다. 이를 위해 중합체 용액은 글리시딜 메타크릴레이트("GMA") 및 트리-이소부틸 아민에 촉매로 첨가되었다. 개시제 표본은 NMR 분석을 위해 제거되었다.
- [0205] 반응 혼합물은, 그 후 환류(거의 100°C)를 위해 가열되었고 한 시간 동안 질소 흐름 하에 교반되었다. 상온으로 냉각시킨 후에, 두번째 표본이 NMR 분석을 위해 제거되었다. 반응하지 않은 에폭시 대 열린 에폭시의 비율은 반응량을 측정하는데 사용되었다. 상기 반응량은 양성자 NMR을 사용하여 측정하였다. 마크로단량체는 어떤 반응하지 않은 GMA로부터도 분리되고 정화될 수 있다. 하지만, 정화되지 않은 마크로단량체는 다른 아크릴 단량체와 혼성 접착제를 형성하기 위해 직접 공중합되는데 사용될 수 있다. 어떤 반응하지 않은 GMA도 실시예 7의 다음 단계에서 요약된 것과 같이 공중합될 것이다.
- [0206] 예언적 실시예7- 마크로 단량체와 아크릴 단량체의 공중합을 통한 혼성 아크릴 감압 접착제의 제조
- [0207] 반응은 상기 실시예6에서 설명된 것과 같은, 마크로단량체를 포함하는 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행되었다. 2-에틸헥실 아크릴레이트, 에틸아세테이트 및 헥산은 먼저 존재하는 마크로단량체/톨루엔 용액에 첨가되었다. 헥산에 용해된 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)이 그 후 첨가되었다. 반응 혼합물은 2시간 동안 환류를 위해 천천히 가열되고 교반되었다. 냉각 후에, 반응 혼합물은 어떤 반응하지 않은 단량체를 제거하는 것을 돕기 위해 메탄올에 침전되었다. 결과 고체 공중합체는 끈적이는 백색의 고체이다.
- [0208] 실시예 6a- 마크로단량체의 제조
- [0209] 본 반응은 모터화 교반기, 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행된다. 1.0gram의 블록 공중합체 중합체 #4(압출기에서 전환된 무수물 형태), 3.0gram의 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 11.0g의 사이클로헥산 및 3.0g의 에틸 아세테이트가 상온에서 블록 공중합체를 용해시키기 위해 결합되고 교반되었다. 온도는 약 80°C(환류 지점)까지 상승했고, 반응 혼합물은 4시간 동안 교반되었다. FT-IR은, 1705cm⁻¹에서의 카복실산 밴드(band)의 성장으로서 일부 2HEA 단량체의 첨가를 확증했다.
- [0210] 실시예 7a- 마크로 단량체와 아크릴 단량체의 공중합을 통한 혼성 아크릴 감압 접착제의 제조
- [0211] 실시예6의 냉각된 반응 혼합물에 17gram의 n-부틸아크릴레이트 및 0.05gram의 AIBN개시제가 첨가되었다. 혼합물은 다시 자유 라디칼 공중합을 위해 2시간 동안 환류했다. 벌크(bulk) 마크로단량체 용액은 상온으로 다시 냉각되었고 1gram의 Regalrez 1018, 2gram의 Regalrez 1085, 0.5gram의 Drakeol 34 및 54gram의 톨루엔이 첨가되었고 균질 용액을 만들기 위해 교반되었다. 상기 혼합물은 180도 필(peel) 실험에서 직접적으로 사용되었다.
- [0212] 접착 데이터
- [0213] 상기 실시예7의 배합된 마크로단량체-기반 접착제는 폴리에틸렌 관넬에 비해 1.1pli 상승된 필 값(peel value)을 냈다;
- [0214] 당업자는 상기 마크로단량체 접근법의 많은 변형이 계획될 수 있다는 것을 알 것이다. 예를 들어, 관능기 아크릴 단량체는, 에폭시(글리시딜 아크릴레이트), 이소시아네이트 및/또는 카복실산(무수물과 수소결합을 형성하는 아크릴 또는 메타아크릴산)과 같이 글루타르 무수물과 반응할 수 있는, 많은 다른 활성 모이어티를 포함할 수 있다.
- [0215] 예언적 실시예8- 비교 컨트롤의 제조
- [0216] 본 실시예에서, 2-에틸헥실 아크릴레이트의 동중중합체가 마크로단량체 없이 제조되었다. 반응은 모터화 교반기, 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행되었다. N-헥실 아크릴레이트, 에틸아세테이트 및 헥산이 플라스크에 첨가되었다. 헥산에 용해된 AIBN이 그 후 첨가되었다. 반응 혼합물은 2시간 동안 환류를 위해 천천히 가열되고 교반되었다. 반응 혼합물의 점성도는 뚜렷하게 증가했다. 냉각 후에, 반응 혼합물은 어떤 반응하지 않은 단량체를 제거하는 것을 돕기 위해 메탄올에 침전되었다.
- [0217] 실시예 8a- 비교 컨트롤의 제조
- [0218] 본 실시예에서, n-부틸 아크릴레이트의 동중중합체가 마크로단량체 없이 제조되었고 실시예7의 180도 필 측정

위한 컨트롤로 사용되었다. 반응은 모터화 교반기, 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행되었다. 30gram의 N-부틸 아크릴레이트, 에틸아세테이트 및 헥산이 플라스크에 첨가되었다. 헥산에 용해된 25mg의 AIBN이 그 후 첨가되었다. 반응 혼합물은 5시간 동안 환류를 위해 천천히 가열되고 교반되었다. 반응 혼합물의 점성도는 뚜렷하게 증가했다. 냉각 이후에, 반응 혼합물은 어떤 반응하지 않은 단량체를 제거하는 것을 돕기 위해 메탄올에 침전되었다. 분리된 중합체는 끈적이는 백색 고체이었다.

- [0219] 접착 데이터
- [0220] 폴리에틸렌으로 변형되지 않은 폴리(n-부틸 아크릴레이트)의 컨트롤 필(control peel)값은 0.46pli인 것으로 측정되었다.
- [0221] 예언적 실시예9- 비교 컨트롤의 제조
- [0222] 본 실시예에서 에틸헥실 아크릴레이트의 동중중합체는, 톨루엔을 용매로 사용하여 중합체 Polymer #1과 물리적으로 혼합되었다. 상기 물리적 혼합물은 혼합물 및 마크로단량체가 혼성 접착제를 형성하기 위해 아크릴 단량체와 공중합하는 경우의 차이점을 설명하기 위해 사용되었다.
- [0223] 예언적 실시예10- 활성 공단량체를 포함하는 관능기 아크릴 공중합체의 제조
- [0224] 본 반응은 모터화 교반기, 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 수행되었다. 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 에틸아세테이트 및 헥산이 플라스크에 첨가되었다. 헥산에 용해된 AIBN이 첨가되었다. 반응 혼합물은 2시간 동안 환류를 위해 천천히 가열되고 교반되었다. 반응 혼합물의 점성도는 뚜렷하게 증가했다. 냉각 후에, 반응 혼합물은 어떤 반응하지 않은 단량체도 제거하는 것을 돕기 위해 메탄올에 침전되었다. 양성자 NMR이 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 포함하는 공중합체를 공중합체로 드러낼 것으로 기대된다.
- [0225] 실시예10a- 활성 공단량체를 포함하는 관능기 아크릴 공중합체의 제조
- [0226] n-부틸 아크릴레이트(NBA) 및 2-히드록시 에틸 아크릴레이트(2HEA)의 공중합체가 에틸아세테이트 용매에서, 20gram의 n-부틸 아크릴레이트 및 5gram의 2-히드록시 에틸 아크릴레이트의 자유 라디칼 중합에 의해 제조되었다. AIBN(25mg)은 반응기에 첨가되었고 온도는 약 66°C에서 용매가 환류할 때까지 상승했다. 반응은 4시간 동안 환류에서 교반되었다. 아크릴 공중합체는 메탄올/물(90/10 v/v)에서 침전에 의해 분리되었다. 침전 용매는 0.1wt% Irganox 1010 안정제를 포함했다. 공중합체는 50°C로 24시간 동안 진공 오븐에서 건조되었다.
- [0227] 양성자 NMR은 공중합체가 21.6wt%의 2HEA 반복 단위를 포함한다는 것을 밝혔다. GPC는 (폴리스티렌 표준에 상대적인)50,300g/mol의 피크 분자량인 매우 넓은 분자량 분포를 보였다. 아크릴 공중합체는 끈적이는 백색 고체였다.
- [0228] 예언적 실시예11- 무수물-관능기 블록 공중합체 및 히드록시-관능기 아크릴 공중합체의 반응에 의한 혼성 아크릴 감압 접착제의 제조
- [0229] 본 실시예는 실시예10의 히드록시 관능기 아크릴 공중합체를 선택하고 상기 히드록시 그룹을 알콜분해 반응을 통해 관능기 블록 공중합체의 무수물 고리와 반응하도록 하는 것에 의해 혼성 PSA를 제조하는 대안적 합성법을 보여준다.
- [0230] 실시예10의 히드록시-관능기 아크릴 공중합체는 톨루엔에 용해된다. 톨루엔 및 무수물/산 관능화 블록 공중합체(S-EB-MAA)의 분리 용액이, 완전히 용해될 때 까지 교반되었다. 두개의 중합체 용액이 함께 혼합되었고 상기 언급된 반응 장치에서 환류를 위해 4시간 동안 가열되었다. NMR은 반응 확장을 보여주는 방법으로서, 히드록시 그룹(2HEA 단위)의 소멸을 측정하는데 사용될 것이다.
- [0231] 실시예11- 무수물-관능기 블록 공중합체 및 히드록시-관능기 아크릴 공중합체의 반응에 의한 혼성 아크릴 감압 접착제의 제조
- [0232] 본 실시예는 실시예10의 히드록시 관능기 아크릴 공중합체를 선택하고 상기 히드록시 그룹을 알콜분해 반응을 통해 관능기 블록 공중합체의 무수물 고리와 반응하도록 하는 것에 의해 혼성 PSA를 제조하는 대안적 합성법을 보여준다.
- [0233] 배합물 A

- [0234] 100phr Polymer #1 (글루타르 무수물 형태)
- [0235] 200phr Regalrez 1085 수지 (Eastman Chemical Co.)
- [0236] 100phr Regalrez 1018 수지 (Eastman Chemical Co.)
- [0237] 50phr Drakeol 34 미네랄 오일 (Penreco)
- [0238] 3phr Irganox 1010 항산화제 (Ciba Chemical Co.)
- [0239] 상기 배합물은 20wt%의 용액을 내기 위해 톨루엔/에틸아세테이트의 80/20 혼합물에 용해되었다.
- [0240] 분리 반응기에서, 아크릴 공중합체의 다음 혼합물이 제조되었다:
- [0241] 아크릴 공중합체 용액 B
- [0242] 20gram n-부틸 아크릴레이트-코-2-히드록시에틸 아크릴레이트 공중합체 (실시에#10)
- [0243] 80gram 톨루엔
- [0244] 20gram 에틸 아세테이트
- [0245] 0.2gram Irganox 1010
- [0246] 두 배합물은 모터화 교반기, 물 응축기 및 질소 유입/배출구 및 첨가 깔때기로 장착된 1리터 유리 3구 환저 플라스크에서 함께 혼합되었다. 혼합물은 1gram의 배합물A가 20gram의 아크릴 공중합체 용액 B와 결합되는 것과 같이 결합되었다. 혼합물은 한시간동안 환류를 위해 가열(약 85°C)되었다. 상기 반응 혼합물은 폴리에틸렌 관널에 대한 직접적인 180° 필 측정용을 위해 사용되었다.
- [0247] 접착 결과
- [0248] 180° 필(pli) 스테인레스 강철: 1.93pli
- [0249] 180° 필(pli) 폴리에틸렌: 1.43pli
- [0250] 향상된 접착력이, 0.70pli의 폴리에틸렌인 평균 180° 필을 갖는 실시에 10a(아크릴 공중합체 단독)로부터의 컨트롤과 대조적으로 관찰되었다.
- [0251] 예언적 실시에12- 혼성 PSA를 생성하기 위한 열용해 제조
- [0252] 본 발명의 블록 공중합체로 새로운 혼성 아크릴 감압 접착제를 제조하는 방법은 용매-기반 화학에 제한되지 않는다. 기본적으로 용매-기반의 실시에와 동등하게 유용한 조성물을 형성하기 위해, 관능기 아크릴 공중합체 및 무수물-함유 블록 공중합체 모두 혼합되고 고체 상태에서 반응될 수 있다. 혼합은 압출기, 개방 믹서 또는 고전단 믹서에서 수행될 수 있다.
- [0253] 본 실시에에서, n-부틸 아크릴레이트(NBA) 및 2-히드록시 에틸 아크릴레이트(2HEA)의 공중합체는, 에틸아세테이트 용매에서 20gram의 n-부틸 아크릴레이트 및 5gram의 2-히드록시 에틸 아크릴레이트를 자유 라디칼 중합하는 것에 의해 제조되었다. AIBN(25mg)은 반응기에 첨가되었고 온도는 약 66°C에서 용매가 환류할 때까지 증가했다. 반응은 4시간동안 환류에서 교반되었다. 아크릴 공중합체는 메탄올/물(90/10 v/v)에서 침전에 의해 분리되었다. 침전 용매는 0.1wt% Irganox 1010 안정제를 포함했다. 공중합체는 진공 오븐에서 약 50°C로 건조되었다.
- [0254] 양성자 NMR는 공중합체가 약 21.6wt%의 2HEA 반복 단위를 포함한다는 것을 밝혔다. GPC는 (폴리스티렌 표준에 상대적인)50,300g/mol의 피크 분자량인 매우 넓은 분자량 분포를 보였다. 아크릴 공중합체는 끈적이는 백색 고체였다.
- [0255] 혼성 블록 공중합체 Polymer #1(1gram) 및 NBA-HEA 아크릴 공중합체(1gram)의 무수물 형태는 톨루엔/에틸아세테이트(90/10 v/v)에 용해되었다. 필름이 이형 코팅(release coating)으로 알루미늄 시트에 재빨리 입혀졌다. 본 중합 혼합물의 건조된 필름은 상이 분리되는 두개의 중합 성분을 보이면서 약간 불투명하다. 상기 필름은 그 후, 아크릴 공중합체의 히드록시 그룹(2HEA 단위) 및 Polymer #1 블록 공중합체의 글루타르 무수물 사이의 알콜분해 반응을 유도하기 위해 Carver Press 장치에서 150°C로 10분 동안 압착되었고 가열되었다. 결과 중합 생성물은 보통의 인장 강도의 끈적이고, 질긴 고체였다. 생성물은 THF에 용해성이었고 캐스트 필름은 투명했는데, 아크릴 공중합체를 블록 공중합체에 결합하기 위해 일어난 반응을 보여준다.

[0256] 혼성이거나 접합 공중합체가 관능화 아크릴 공중합체와 블록 공중합체를 포함하는 무수물 사이에서 제조될 수 있다는 것이 밝혀지면, 더 큰 표본이 상기 열용해법을 사용하여 제조되었다. 더욱이, 수소화 점착 부여 수지가 EB 고무상의 계수를 낮추기 위해 첨가되었다.

[0257] 180도 필은, 잘 알려진 낮은 에너지면 기질인 폴리에틸렌으로 측정되었다. 변형되지 않은 아크릴 공중합체와 비교하여, 혼성 접합 중합체(S-EB-MAA-g-NBA-2HEA)는 LSE 기질로 접촉을 증진시켰다. 상기 실시예에는 또한 혼성 접착제가 용매-기반의 시스템 또는 열용해 시스템으로 제조될 수 있다는 것을 설명한다.

	NBA-2HEA 공중합체	혼성 실시예#
[0258] 180° 필-기질(pli)에서 폴리에틸렌으로		

[0259] 실시예 12a- 무수물-관능기 블록 공중합체 및 히드록시-관능기 아크릴 공중합체의 반응에 의한 혼성 아크릴 감압 접착제의 제조

[0260] 본 실시예에는 또 다른 혼성 블록 공중합체 구조, 디블록 공중합체 Polymer #3이 사용되었다는 점에서 실시예11과는 다르다. 상기 중합체는 약 60,000g/mol의 EB 고무 블록 및 약 15,000g/mol의 TBMA 중합 블록을 갖는다. 상기 디블록 공중합체는 글루타르 무수물 블록을 생성하기 위해 압출기에서 전환된다. 상기 혼성 블록 공중합체는 추가적인 유리같은 폴리스티렌 블록을 포함하지 않는다. 변형된 아크릴접착제가 다음에 의해 제조되었다:

[0261] 배합물 A

[0262] 100phr의 Polymer #3

[0263] 120phr의 Regalrez 1085 수지

[0264] 5phr Drakeol 34

[0265] 1phr Irganox 1010

[0266] 본 배합물은 80/20 톨루엔/에틸 아세테이트에서 20wt% 용액으로서 제조되었다.

[0267] 아크릴 공중합체 용액

[0268] NBA-co-2HEA 공중합체의 20wt% 용액(실시예 #10)가 10gram의 톨루엔 및 2gram의 에틸아세테이트에서 제조되었다.

[0269] 변형된 아크릴 감압 접착제

[0270] 3.0gram의 배합물A가 10gram의 아크릴 공중합체 용액과 혼합되었고 4시간 동안의 환류를 위해 가열되었다. 반응 혼합물은 점성도의 증가가 있는 것으로 관찰되었지만 겔 상태는 아니었다. 결과 접합 생성물은 접착 실험을 위한 기질을 직접적으로 코팅하기 위해 사용되었다.

[0271] 접착 결과:

[0272] 180° 필(pli) 스테인레스 강철: 2.5pli

[0273] 180° 필(pli) 폴리에틸렌: 2.5pli

[0274] 향상된 접착력이, 0.70pli의 폴리에틸렌인 평균 180° 필을 갖는 실시예 10a(변형되지 않은 아크릴 공중합체)로부터의 컨트롤과 대조적으로 관찰되었다.

[0275] 예언적 실시예13- 혼성 감압 접착제의 낮은 에너지면(LSE:Low Surface Energy) 수행

[0276] 본 실시예에서, 폴리에틸렌 필름으로의 180° 필은 표준 ASTM 실험을 사용하여 측정되었다. 혼성 접착제는 혼성 공중합체 및 수소화 점착부여 수지의 10wt% 용액을 만드는 것에 의해 제조되었다. 접착제/수지 용액은 Mylar 테이프에 접착제를 코팅하여 제조되었다. 용매는 실험 이전에 진공 오븐에서 제거되었다.

[0277] 예언적 실시예14- 구조용 아크릴 접착제

[0278] 실시예6의 마크로단량체는 US 6,989,416에 서술된 방법에 의해 구조용 아크릴 접착제를 제조하고 실험하는데 사용되었다. 촉매 성분은 18% 벤조일 퍼옥사이드 페이스트였다. 10:1 비율(단량체 성분:촉매 성분)이 사용되

었다.

- [0279] 구조용 접착제를 사용하기 위해, 단량체 성분이 촉매 성분과 결합하였고 상호 결합된 공작물에 적용되었다. 중첩 전단 강도가 ASTM D1002-94에 따라 측정된 반면, 인장 강도, 신장(elongation) 및 반응 조성물의 계수는 상기 ASTM D638-95에서 밝혀진 절차에 따라 측정되었다. 조성물의 탄성 회복은 조성물의 계수를 기반으로 한 강도 대 스트레스 곡선을 형성하는 것으로서 계산되었다. 곡선의 직선 부분은 조성물의 탄성 회복과 일치한다.
- [0280] 메틸 메타크릴레이트 내의 실시예6로부터의 마크로단량체 35% 용액이 제조되었고, 메틸 메타크릴레이트 내의 나프토크논의 1% 용액이 제조되었다. 추가적으로, 자일렌 내의 IGI 1977(왁스)의 10% 용액이 제조되었다. 마크로 단량체 용액으로 남아있는 메틸 메타크릴레이트가 첨가되었다. 순서대로, 그 다음에는 선택적으로 IGI 1977(왁스) 용액, 나프토크논 용액, 메타아크릴산 및 DMT(3차 아민 가속제)가 첨가되었다. 상기 부성분은 약 800rpm에서 10분 동안 혼합되었다. 그 후, 약 900rpm까지 혼합 속도를 천천히 올리면서 Zealloy 1422(니트릴 고무)가 추가적으로 첨가되었는데, 상기 속도는 약 15분 동안 유지된다. 혼합물을 적어도 3시간 동안 가라앉히고 그 후에 혼합물은 약 120rpm에서 20분 동안 단일성을 유지하기 위해 혼합되었다. 그 후 혼합물은, 혼합물에 붙잡힌 어떤 공기도 제거하기 위해 진공이 공급되는 동안 약 50rpm에서 혼합되었다.
- [0281] 상기 배합물이 시험되었고 강도, 신장, 강성 및 탄성 회복의 훌륭한 조화를 나타낼 것으로 기대된다. 이와 더불어, 배합물은 자동차의 엔진이나 머플러 옆 또는 고온의 기후에서 존재하는 상승된 온도에서 장기간 노화 후에도 훌륭한 특성을 보여줄 것으로 예상된다.
- [0282] 구조용 접착제로 사용되는 조성물은, 혼성 블록 공중합체, 선택적으로 다른 탄성 물질, 또한 메타크릴레이트 에스테르 단량체, 선택적으로 산 단량체, 선택적으로 포스페이트 에스테르, 선택적으로 가교 고무, 3차 아민 개시제, 개시제, 및 요변제; 및 촉매 성분을 포함하는 탄성 성분을 포함한다. 혼성 중합체 성분은 5-50%의 수준에서 사용되고, 가장 바람직하게는 5-20%의 수준이다.
- [0283] 예언적 실시예15- 방사선 경화 접착제
- [0284] 실시예6의 마크로단량체는 제조하고 방사선 경화 접착제를 US4,556,464에 설명된 방법에 의해 실험하는데 사용되었다. 실시예6의 마크로단량체의 10-100부분은, 0-100부분의 스티렌 블록 공중합체, Regalrez 1126과 같은 혼성 블록 공중합체의 수소화 부타디엔 블록과 호환가능한 25-300부분의 점착 부여 수지(Eastman에서 구입가능한 72°C 유리 전이의 수소화 정화 단량체 수지) 및 Drakeol 7(Penreco의 미네랄 오일)과 같은 혼성 블록 공중합체의 수소화 부타디엔 블록과 호환 가능한 가소제의 선택적으로 0-300부분 및 선택적으로 UV 광개시제 Irgacure 651(Ciba Geigy)r와 같은 경화 화학을 개시하기 위한 방사선 반응하는 개시제, 및 선택적으로 핵산 디올 디아크릴레이트와 같은 이관능기 또는 다관능기 아크릴레이트와 같은 자유 라디칼 기반 경화로 반응할 수 있는 가교제와 혼합된다. 접착제는 시그마 블레이드 믹서(sigma blade mixer)에서 혼합하고 실험용 롤러(lab roller)의 톨루엔에서 혼합한 용액에 의해 제조된다. 이는 Mylar에 장착되었고, 용액으로부터 장착되었을때 건조되었으며 UV선으로 경화되고, 접착 특성을 위해 실험되었다. 접착제는 점착성 및 전단 강도와 같은 상승된 온도의 접착력의 양호한 균형을 보여줄 것으로 예상된다.
- [0285] 실시예16- 인쇄판(예언적 실시예)
- [0286] 인쇄판 배합물은 톨루엔에서 총 20%wt 고체에서 제조되었고 롤러 위의 (빛 노출을 막기 위해 호일로 감싼)병에서 혼합되었다. 용액은 Mylar 보트에 부어졌고 25일동안 후드에서 건조되었다. 건조 중에 빛 노출을 막기 위해 필름을 덮었다. 0.08inch 두께의 필름이 건조되고 그 후에 각 면당 20분 동안 UVP CL1000 챔버에서 58awtt 365nm UVA 전구로 조사된다. 인쇄판은 실시예6의 마크로단량체의 89%, 10%의 핵산 디올 디아크릴레이트 및 1%의 Irgacure 651의 배합물인 톨루엔으로부터의 용액을 장착하여 제조된다. 두번째 인쇄판은, 마크로단량체가 실시예8의 마크로단량체 및 Kraton D1161P(스티렌 블록 공중합체와 이소프렌 중간블록)의 1:1 혼합물로 대체되는 것을 제외하고는 첫번째와 같이 만들어진다. 세번째 인쇄판은 마크로단량체가 실시예6의 마크로단량체 및 Kraton D1102K(스티렌 블록 공중합체와 부타디엔 중간블록)의 1:1 혼합물로 대체되는 것을 제외하고는 첫번째와 같이 만들어진다. 혼성 블록 공중합체를 포함하는 인쇄판은 선행기술의 인쇄판에 비해 오존에 대한 향상된 저항성을 나타낼 것으로 기대된다.