

명세서

발명의 명칭: 경화 가능한 석유수지, 이의 제조방법 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 06월 30일자 한국 특허 출원 제10-2017-0083493호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 경화 가능한 석유수지, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.
- [3]

배경기술

- [4] 자동차에 사용하는 재료는 철강을 비롯해 알루미늄과 같은 비철금속, 고무, 플라스틱 등 고분자 재료가 사용되고 있다. 자동차 재료는 경량화를 위해 종래 철강, 비금속 등이 담당하던 부품을 플라스틱, 엔지니어링 플라스틱, 고무, 열가소성 엘라스토머 등으로 대체하고 있으며, 그 중에도 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 범용 플라스틱이 가장 많이 사용되고 있다.
- [5] 폴리올레핀계 범용 플라스틱은 가볍고, 비용이 저렴하며 내약품성 및 성형성이 우수한 이점이 있어, 자동차의 범퍼, 인스트루먼트 패널 등의 대형 부품 또는 도어트림, 대쉬보드 등의 내장재로 사용된다. 폴리올레핀계 수지 중에서도 폴리프로필렌이 자동차 내장재로서 가장 각광받고 있다.
- [6] 한편, 플라스틱 재료의 조립을 위해서 용제형 접착제(solvent based adhesive), 수용성 접착제(water base adhesive), 핫멜트형 접착제(hot-melt adhesive), 반응형 접착제(reactive adhesive), 감압형 접착제(pressure sensitive adhesive) 등 다양한 형태의 접착제가 사용되고 있으며, 그 중에서도 반응형 접착제에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [7] 반응형 접착제는 열, 광 또는 경화제에 의해 경화(硬化)가 일어나며, 경화 반응의 조절이 쉽고 강한 접착력을 갖는다는 이점이 있다.
- [8] 반응형 접착제는 베이스 폴리머의 종류에 따라 여러 가지가 있으며, 그 중 우레탄계 수지를 주성분으로 하는 반응형 폴리우레탄계 접착제(PUR, Polyurethane reactive adhesive)가 널리 사용되고 있다. 상기 반응형 폴리우레탄계 접착제는 기재에 도포 후 공기 중에 포함된 수분과 반응하여 가교 반응(또는 경화 반응)을 통해 접착이 이루어지고, 유연한 접착피막을 형성한다는 이점이 있다. 그러나 주원료로 사용하는 고가의 이소시아네이트계 화합물과 촉매로 사용하는 주석(Tin)과 같은 유해 물질을 포함하고 있어, 이를 대체하기 위한 안전하고 환경 친화적인 접착제에 대한 시장의 요구가 높아지고 있다.
- [9] 이러한 요구에 부합할 수 있도록 반응형 폴리올레핀계 접착제(POR, Polyolefin reactive adhesive)가 제시되었다.
- [10] 반응형 폴리올레핀계 접착제는 저렴한 가격과 우수한 접착력을 가지며, 베이스

폴리머로 저밀도/고밀도 폴리에틸렌 수지, 또는 결정성/비결정성 폴리프로필렌 수지를 주성분으로 사용하고, 경화 반응을 위한 촉매와 접착력을 높이기 위한 석유수지와 혼합하여 사용한다.

- [11] 접착력 향상을 위한 석유수지는 주로 C5계 석유수지 또는 C9계 석유수지가 일반 석유수지 또는 수침 형태의 석유수지로 사용되고 있다. 일례로, 대한민국 등록특허 제10-1174019호에서는 무정형의 폴리올레핀을 포함하는 접착제 조성물에 접착 부여 수지로서 지방족 석유수지를 제시하고 있다.
- [12] 최근에는 경화 속도를 높이고 접착력을 개선하기 위해 실란 커플링제와 같은 실란계 화합물을 사용하는 방법이 제시되었다. 대한민국 등록특허 제10-1305438호에서는 자동차 내장재로 사용하는 폴리우레탄과 알루미늄 소재의 접합을 위해 알콕시 실란 화합물을 포함하는 접착제를 개시하고 있다.
- [13] 이러한 실란계 화합물은 단순 혼합되어 단순히 첨가하거나 베이스 폴리머에 개질된 형태로 사용할 수 있으며, 구체적으로 미국 공개특허 제2005-0043455호, 유럽 특허 EP0 944 670, 국제 공개 WO 제2005/100501호, 미국 등록특허 제5,824,718호에서도 실란계 화합물을 다양하게 도입한 조성물을 개시하고 있다. 그러나 이러한 단순 도입 방식은 실란계 화합물의 그래프팅율이 낮아 원하는 수준의 경화 속도 향상 및 접착력 개선 효과를 확보할 수 없었다.
- [14] 한편, 미국 등록특허 제8,101,697호에서는 접착제로 사용가능한 실란 기능기를 포함하는 알파-올레핀과 디사이클로펜타디엔 또는 노르보넨 디카르복실산 무수물 등의 중합성 올레핀을 포함하는 고분자 조성물을 개시하고 있으나, 해당 특허의 경우 중합성 올레핀이 개환 복분해 중합반응(Ring Opening Metathesis Polymerization)을 통해 치환기 또는 기능기 등으로 도입되어 가지형(branched) 구조를 나타내며 접착 특성 향상 효과가 충분치 않다.
- [15] 또한, 본 출원인은 대한민국 공개특허 제2016-0016677호를 통해 실란계 화합물을 베이스 폴리머가 아닌 석유수지에 도입한 경화 가능 석유수지를 제안한 바 있다. 이때 제시한 석유수지는 분자 구조 내 이중 결합을 가져 경화가 가능하여 반응형 접착제로서 사용 가능하다는 내용과 함께 그 가능성을 평가하였다. 즉, 실란계 화합물이 도입된 석유수지를 폴리올레핀계 기재에 대해 접착제로 적용한 결과 어느 정도 수준의 접착력은 확보할 수 있음을 확인하였다. 그러나 관련업계에서는 이보다 더 높은 수준의 접착력이 요구된다.
- [16] 한편, 자동차 내장재로 사용하는 폴리올레핀계 기재는 접착제 처리 전 접착력을 높이기 위해 코로나 처리, 플라즈마 처리 또는 프라이머 처리 등의 전처리를 수행하는 것이 일반적이다.
- [17] 폴리올레핀계 기재는 대표적인 무극성으로 접착력을 높이기 위해 코로나 등을 전처리하여 일시적으로 극성을 만드는 방식이 일반적이거나, 이러한 전처리 공정은 공정을 복잡하게 하고 전체적인 비용을 상승시키는 등의 문제점이 있다.
- [18] 이러한 전처리로 인해 자동차 제작 공정이 길어지고, 총 제작 비용이 증가한다.
- [19] 또한, 자동차 내장재의 경우 접착 부위 불량 of 가장 흔한 원인은 접착

강도보다는 오히려 적절하지 못한 피착제의 준비와 부적당한 접착제의 선택에 있으므로, 자동차 내장재로 사용하는 폴리올레핀계 재질에 적합한 접착제의 확보가 시급하다.

- [20] 특히, 자동차용 소재로 많이 사용되는 기재 중 하나인 ABS 기재의 경우 방향족성 구조를 갖는 것이어서, 방향족성 구조를 포함하는 기재에 특히 적합한 접착제도 필요한 실정이다.
- [21]
- [22] [선행기술문헌]
- [23] [특허문헌]
- [24] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-1305438호 (2013.09.02), 폴리우레탄과 알루미늄의 접착을 위한 접착제
- [25] (특허문헌 2) 미국 공개특허 제2005-0043455호 (2005.02.24), Modified polyolefin waxes
- [26] (특허문헌 3) 유럽 특허 EP0 944 670 (2000.11.22), ABRASION-RESISTANT, SILANE-CROSSLINKABLE POLYMER AND POLYMER BLEND COMPOSITIONS
- [27] (특허문헌 4) 국제 공개 WO 2005/100501 (2005.10.27), Polyolefin adhesive compositions and articles made therefrom
- [28] (특허문헌 5) 미국 등록특허 제5,824,718호 (1998.10.20), Silane-crosslinkable, substantially linear ethylene polymers and their uses
- [29] (특허문헌 6) 미국 등록특허 제8,101,697호 (2012.01.24), Multi-functionalized high-trans elastomeric polymers
- [30] (특허문헌 7) 대한민국 공개특허 제2016-0016677호 (2016.02.15), 경화 가능한 석유수지 및 이의 제조방법
- [31]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [32] 상기한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 종래와 같이 코로나 처리 등의 전처리 공정 없이도 폴리올레핀계 기재와의 접착력을 높일 수 있는 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물을 제조하고자 하였다. 이에 본 발명자들은 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물에 적용되는 석유수지로서 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위, 실란 단량체로부터 유래된 반복단위 및 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 공중합체를 사용할 경우 경화 공정 이후 폴리올레핀계 기재에 대한 우수한 접착력을 확보할 수 있음을 확인하였다.
- [33] 또한 자동차용 소재로 많이 사용되는 기재 중 하나인 ABS 기재에 방향족성 구조가 있음을 착안하여, 접착제 수지 구조 내에도 방향족성 구조를 도입하여 기재와 접착제간 상호 젖음성을 높이고, 이를 통해 접착력 또한 높일 수 있도록

신규한 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 적용한 경화형 석유수지를 개발하였고, 기존의 접착제와 대비하여 월등히 향상된 접착 물성을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[34] 따라서, 본 발명의 목적은 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 경화형 석유수지를 제공하는 데 있다.

[35] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 경화형 석유수지의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[36] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 경화형 석유수지를 포함하는 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물을 제공하는 데 있다.

[37]

과제 해결 수단

[38] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위, 실란 단량체로부터 유래된 반복단위 및 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 경화형 석유수지를 제공한다.

[39] 이때 상기 스티렌계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 2-메틸-4-클로로스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, *cis*- β -메틸스티렌, *trans*- β -메틸스티렌, 4-메틸- α -메틸스티렌, 4-플루오르- α -메틸스티렌, 4-클로로- α -메틸스티렌, 4-브로모- α -메틸스티렌, 4-*t*-부틸스티렌, 2-플루오로스티렌, 3-플루오로스티렌, 4-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,3,4,5,6-펜타플루오로스티렌, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 옥타클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, α -브로모스티렌, β -브로모스티렌, 2-하이드록시스티렌, 4-하이드록시스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[40] 석유수지 단량체는 나프타 크래킹으로부터 얻어진 혼합 C5 유분, 혼합 C9 유분, 디사이클로펜타디엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[41]

[42] 또한, 공중합되는 실란 단량체는 비닐트리메틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리아세톡시비닐실란, 트리페닐비닐실란, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란, 3-(트리메톡시 실릴)프로필메타크릴레이트, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[43] 또한, 본 발명은 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위, 실란 단량체로부터 유래된 반복단위 및 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 공중합하여 제조하는 경화형 석유수지의 제조방법을 제공한다.

[44] 또한, 본 발명은 상기 제시한 경화형 석유수지의 접착제 조성물로서의 용도를 제공한다.

[45]

발명의 효과

[46] 본 발명에 따른 경화형 석유수지는 분자 구조 내 존재하는 이중 결합에 의해 경화가 가능하여 반응형 접착제, 그 중에서도 반응형 폴리올레핀계 접착제의 조성으로 바람직하게 적용 가능하다.

[47] 이러한 반응형 폴리올레핀계 접착제는 경화형 석유수지 내 존재하는 방향족성 구조로 인해 ABS 등과 같이 기재 내 방향족성 구조를 포함하는 폴리올레핀계 기재에 대한 높은 접착력 및 부착력을 확보할 수 있다.

[48] 특히, 코로나 또는 플라즈마 등의 접착력 향상을 위한 전처리 공정을 수행하지 않은 폴리올레핀 기재에 대해서 우수한 접착력 및 부착력을 확보할 수 있어, 폴리올레핀을 기재로 하는 다양한 제품의 생산 비용을 크게 낮출 수 있고, 공정을 보다 간소화할 수 있다.

[49] 상기 반응형 폴리올레핀계 접착제는 포장, 제본, 종이 가공 분야, 건축 토목 분야, 섬유 피혁 분야, 전기 전자 분야, 자동차 차량 분야 등 다양한 분야에서 응용 가능하다.

[50]

도면의 간단한 설명

[51] 도 1은 실험예 2에서 측정한 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 조성물에 대한 경화 전후 전단접착강도(Lap shear strength) 변화를 보여주는 그래프이다.

[52]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[53] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[54] 폴리올레핀계 기재는 대표적인 무극성으로 접착력을 높이기 위해 코로나 등을 전처리하여 일시적으로 극성을 만드는 방식이 일반적이거나, 본 발명에서는 이러한 고가의 전처리 없이 무극성인 폴리올레핀계 기재에 그대로 적용 가능한 접착제를 제시한다.

[55] 접착은 분자, 원자, 이온의 인력에 의하여 두 표면이 붙여진 상태를 말하며, 접착제는 계면 인력에 의해 두 물질을 붙일 수 있는 물질로서 젖음성(wetting)과 접착 강도가 요구된다. 기재에 대한 젖음성이 유리할수록 상대적으로 넓은 초기 접착면적을 가지며 보다 높은 접착력을 가지므로, 본 발명에서는 폴리올레핀계 기재와 화학 구조가 유사한 폴리올레핀계를 베이스 폴리머로 하는 반응형 접착제 조성물을 사용한다.

[56] 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 폴리올레핀계 베이스 폴리머에 경화 반응을 위한 촉매와 접착력을 높이기 위한 석유수지를 혼합 사용한다. 이때 본 발명에서는 상기 석유수지로 폴리올레핀계 기재와 우수한 접착력을 가짐과

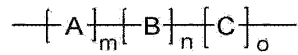
동시에 경화가 가능하도록 새로운 조성을 갖는 석유수지를 제시한다.

[57]

[58] 석유수지

[59] 구체적으로, 본 발명에 따른 석유수지는 하기 화학식 1에 나타낸 바와 같이 3종류의 단량체가 공중합된 공중합체 형태를 갖는다.

[60] [화학식 1]



[61] (상기 화학식 1에서,

[62] A는 석유수지 단량체 유래 반복단위고,

[63] B는 실란 단량체 유래 반복단위고,

[64] C는 스티렌계 단량체 유래 반복단위이고,

[65] m, n 및 o는 1 이상의 정수이다.)

[66] 이때 공중합체의 형태는 편의상 상기와 같이 표현하였으나 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 랜덤 공중합체(random copolymer), 교대 공중합체(alternative copolymer), 블록 공중합체(block copolymer), 그래프트 공중합체(graft copolymer) 및 스타 공중합체(starblock copolymer) 등 다양한 형태가 가능하며, 바람직하기로 랜덤 공중합체일 수 있다.

[67] 이하 각 반복단위를 자세히 설명한다.

[68] 본 발명에 따른 경화형 석유수지를 구성하는 제1반복단위는 나프타 크래킹으로부터 얻어진 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위(A)로서, 분자 구조 내 중합 가능한 관능기인 에틸렌 불포화성 관능기를 하나 이상 포함한다.

[69] 상기 석유수지 단량체는 실용화가 가능한 액상의 혼합 C5 내지 C12 유분, 또는 디올레핀이 가능하며, 바람직하기로 혼합 C5 유분, 혼합 C9 유분, 또는 디올레핀이 가능하다.

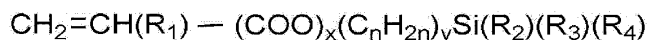
[70] 혼합 C5 유분은 1-펜텐, 2-메틸-2-부텐 n-펜탄, 프로파디엔, 디사이클로펜타디엔, 피페릴렌, 이소프렌, 사이클로펜텐, 1,3-펜타디엔 등을 포함하고, 혼합 C9 유분은 스티렌, 비닐톨루엔, 인덴(Indene), 알파메틸스티렌 및 벤젠/톨루엔/자이렌(BTX) 등을 포함하며, 디올레핀은 프로파디엔, 디사이클로펜타디엔, 피페릴렌, 이소프렌, 사이클로펜텐, 1,3-펜타디엔 등을 포함한다. 바람직하기로, 석유수지 단량체로 디올레핀, 더욱 바람직하기로는 디사이클로펜타디엔을 포함한다.

[71] 상기 반복단위(A)와 함께 본 발명에 따른 경화형 석유수지를 구성하는 제2반복단위는 실란 단량체로부터 유래된 반복단위(B)로서, 가교 및 경화를 위한 반응 사이트를 제공한다. 상기 가교 및 경화를 통해 석유수지의 경화가 가능하여, 반응형 접착제에 첨가하였을 때 단순 점착력 향상이 아닌 경화에 의한 점착력을 더욱 높일 수 있다.

[72] 반복단위(B)는 실란 단량체로부터 유래하며, 이는 하기 화학식 2로 표시되는

분자 구조 내 중합 가능한 관능기인 에틸렌 불포화성 관능기를 포함하는 화합물이 바람직하다:

[73] [화학식2]



[74] (상기 화학식 2에서, R_1 은 수소 또는 메틸기이고, R_2 내지 R_4 는 서로 같거나 다르며 각각 독립적으로, 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C3 내지 C12의 사이클로알킬기, C1 내지 C12의 알콕시기, C2 내지 C12의 아실옥시기, C6 내지 C30의 아릴옥시기, C5 내지 C30의 아랄옥시기, 또는 C1 내지 C20의 아민기이고,

[75] n 는 1 내지 12의 정수이고,

[76] x 및 y 는 0 또는 1이다.)

[77] 바람직하기로, 상기 R_1 은 수소 또는 메틸기이고, R_2 내지 R_4 는 서로 같거나 다르며, C1 내지 C6의 알킬기, 또는 C1 내지 C6의 알콕시기이고, n 은 1 내지 6의 정수이고, x 및 y 는 0 또는 1이다.

[78] 본 명세서에서 언급하는 "알킬"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알킬기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환될 수 있다. 알킬기의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n -부틸, 이소-부틸, $tert$ -부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 등을 포함하고, 추가적으로 할로젠으로 치환될 경우 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[79] 본 명세서에서 언급하는 "사이클로알킬"은 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환될 수 있다.

[80] 예컨대, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 데카히드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐 (즉, 바이사이클로[2,2,1]헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[81] 본 명세서에서 언급하는 "알콕시"는 1 내지 12개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 알콕기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환될 수 있다. 알콕시기의 예로서 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소프로톡시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시, 도덱시 등이 가능하고, 추가적으로 할로젠으로 치환될 경우 플루오로메톡시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 클로로메톡시, 디클로로메톡시, 트리클로로메톡시, 요오도메톡시, 브로모메톡시 등을 들 수 있다.

- [82] 본 명세서에서 언급하는 "아실옥시"는 1 내지 12개, 바람직하기로는 1 내지 10개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 탄화수소로 아세톡시, 옥시에탄올, 옥시프로판올, 옥시부탄올, 옥시펜타놀, 옥시헥사놀, 옥시-2,2-디메틸프로판올, 옥시-3,3-디메틸부탄올 등을 들 수 있다. 이들은 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환될 수 있다.
- [83] 본 명세서에서 언급하는 "아릴옥시"는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기 내에 산소가 포함되는 경우를 포함한다. 이때 아릴기는 방향족 고리를 의미한다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시, p-토릴옥시, m-토릴옥시, 3,5-디메틸-페녹시, 2,4,6-트리메틸페녹시, p-tert-부틸페녹시, 3-비페닐옥시, 4-비페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시, 4-메틸-1-나프틸옥시, 5-메틸-2-나프틸옥시, 1-안트릴옥시, 2-안트릴옥시, 9-안트릴옥시, 1-페난트릴옥시, 3-페난트릴옥시, 9-페난트릴옥시 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [84] 본 명세서에서 언급하는 "아민기"는 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [85] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 치환기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, 치환된이란 수소가 할로젠 원자, 하이드록시기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 싸이오기, 메틸싸이오기, 알콕시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 사이클로알킬기, 헤테로사이클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.
- [86] 구체적으로, 화학식 2의 실란 단량체는 비닐트리메틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리아세톡시비닐실란, 트리페닐비닐실란, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하고, 바람직하기로는 비닐트리메톡시실란을 포함한다.
- [87] 상기 실란 화합물만으로 석유수지 단량체와 공중합할 경우 폴리올레핀계 기재에 대한 부착성이 낮아, 본 발명에서는 상기 폴리올레핀계 기재와의 상용성을 높이기 위해 스티렌계 단량체를 사용하여 공중합한다.
- [88] 따라서, 본 발명에 따른 석유수지를 구성하는 제3반복단위인 반복단위(C)는 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위로서, 폴리올레핀 기재와의 접착력

증가에 기여한다. 본 발명에서 제시하는 스티렌 단량체는 분자 구조 내 중합이 가능한 이중결합과 함께 방향족성 구조가 존재한다. 상기 이중결합은 석유수지 단량체 및 실란 단량체와 공중합에 기여하고, 방향족성 구조는 접착력 향상에 기여한다.

[89] 구체적으로, 스티렌계 분자 구조 내 1개의 이중 결합을 가져 석유수지 단량체와 실란 단량체와 함께 공중합시 상기 이중 결합이 깨지면서 같은 상태의 이웃 분자끼리의 연속적인 결합을 하는 첨가 반응에 의해 중합 반응이 일어난다. 그 결과 석유수지 내 접착력이 우수한 방향족성 구조가 존재하여, 폴리올레핀계 기재에 대한 높은 수준의 접착력을 확보할 수 있다.

[90] 사용 가능한 스티렌계 단량체는 하기 화학식들에 나타낸 바와 같이 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 2-메틸-4-클로로스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, cis- β -메틸스티렌, trans- β -메틸스티렌, 4-메틸- α -메틸스티렌, 4-플루오르- α -메틸스티렌, 4-클로로- α -메틸스티렌, 4-브로모- α -메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2-플루오로스티렌, 3-플루오로스티렌, 4-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,3,4,5,6-펜타플루오로스티렌, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 옥타클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, α -브로모스티렌, β -브로모스티렌, 2-하이드록시스티렌, 4-하이드록시스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 가능하고, 바람직하기로 스티렌을 사용한다.

[91]

[92] 전술한 바의 반복단위를 갖는 본 발명에 따른 경화형 석유수지는 반응형 접착제 조성물에 적절한 점착력을 부여하고, 경화가 가능하며 점착력 향상을 위해 각 반복단위의 함량의 한정이 요구된다. 이러한 함량 범위는 석유수지 자체의 기본 물성을 유지하되, 실란 단량체 및 스티렌계 단량체의 도입을 통해 얻고자 하는 효과, 즉, 경화능 및 점착력 향상을 극대화하기 위한 범위이다. 만약, 실란계 단량체나 스티렌계 단량체의 함량이 많아지면, 석유수지의 연화점 및 중합도가 달라져, 상기 언급한 효과를 충분히 확보할 수 없다.

[93] 구체적으로, 반복단위 전체 100 중량% 내에서, 반복단위(A)는 30 내지 70 중량%, 바람직하기로 40 내지 60 중량%, 반복단위(B)는 10 내지 40 중량%, 바람직하기로 15 내지 35 중량%, 및 반복단위(C)는 10 내지 40 중량%, 바람직하기로 15 내지 35 중량%로 포함된다. 만약, 반복단위(A)의 함량이 상기 범위 미만이면 원하는 수준의 점착력을 얻을 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 상대적으로 다른 반복단위의 함량이 부족하여, 경화능 및 점착력 향상을 기대할 수 없다. 또한, 반복단위(B)의 함량이 상기 범위 미만이면 경화능이 저하되어 경화 시간이 길어지는 등의 문제가 발생하고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 과도한 경화가 일어나거나 경화 시간 제어가 용이하지

않은 문제가 발생한다. 더불어, 반복단위(C)의 함량이 상기 범위 미만이면 폴리올레핀계 기재에 대한 접착력 향상을 기대할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 상대적으로 다른 반복단위의 함량이 부족하여, 경화능 및 접착력 향상을 기대할 수 없다.

- [94] 이렇게 제조된 석유수지는 연화점이 70 내지 150°C이고, 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 5,000 g/mol을 갖는다.
- [95]
- [96] 석유수지 제조방법
- [97] 한편, 본 발명에 따른 경화형 석유수지는 전술한 바의 석유수지 단량체, 실란 단량체 및 스티렌계 단량체의 공중합에 의해 제조된다. 이때 공중합은 각 단량체 내 존재하는 이중 결합 간의 부가 반응으로 진행된다. 특히 본 발명에 따른 석유수지의 경우 공중합에 참여하는 실란이 습윤경화 메커니즘을 일으키는 요인을 제공하고 추가적으로 공중합에 참여하는 스티렌은 아로마틱 성분을 함유하고 있어 아로마틱 성분으로 구성된 기재에 젖음성 및 상용성을 높여주어 반응형 접착제 조성물에 적용시 특정기재에 향상된 접착 특성을 나타낼 수 있다.
- [98] 공중합은 다양한 방법이 사용될 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다. 일례로, 열중합, 광중합, 이온중합, 방사선 중합 방식이 가능하고, 바람직하기로는 열중합 방식을 사용할 수 있다.
- [99] 열중합은 석유수지 단량체, 실란 단량체 및 스티렌계 단량체를 반응기에 투입 후, 150 내지 300°C의 열을 가해 0.5 내지 10시간, 바람직하기로 1 내지 3시간 동안 반응시켜 이루어지며, 필요한 경우 압력을 인가할 수 있다. 압력 인가는 별도의 압력 인가 장치를 장착하거나, 열중합을 오토클레이브 내에서 수행한다. 이때 압력은 20 내지 25bar의 범위 내에서 수행한다.
- [100] 이러한 열중합시 반응 온도, 시간 및 압력의 범위는 상기 제시한 공중합체의 물성(물비, 조성)을 만족시킬 수 있는 석유수지를 얻기 위한 최적의 파라미터이다. 상기 반응 온도, 시간 및 압력의 범위가 상기 범위를 벗어날 경우 최종 생성물 내에 미반응 물질이 존재하거나, 석유수지의 분자량이 낮아지는 등의 문제가 발생한다. 또한, 과도한 조건에서 열중합을 수행할 경우 부반응이 일어나거나 분자량의 과도한 증가 등으로 인해, 접착력이 저하되는 등의 문제가 발생한다.
- [101] 특히, 본 석유수지의 제조는 각 단량체의 반응성이 높아 열중합시 열중합 개시제의 사용을 배제할 수 있으며, 필요한 경우 반응 용매를 사용할 수 있다.
- [102] 사용 가능한 반응 용매로는 비중합성 용매를 사용하며, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 사이클로펜탄, 메틸사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로에탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등이 사용되며, 바람직하기로 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥산 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있다. 이때 반응 용매는 반응물의 최종 농도가 30 내지 70 중량%가 되도록 희석하여 사용할 수 있다.

- [103] 열중합 후 얻어진 석유수지는 통상의 후처리 공정, 일례로 탈기 및 농축 공정을 거쳐 미반응 물질, 부반응 생성물 등을 제거하여 본 발명에서 제조하고자 하는 경화형 석유수지를 얻는다.
- [104] 탈기 공정은 고상의 경화형 석유수지와 미반응 물질과 부반응 생성물(예, 올리고머)을 분리하기 위한 공정으로 고온에서 수행하고, 필요한 경우 고압 하에서 수행한다.
- [105] 상기 탈기 공정은 석유수지의 수율 및 연화점과 직접적인 관련이 있으며, 탈기 온도가 높을수록 수율 및 연화점은 감소하는 경향을 보인다. 그러나 너무 낮을 경우 미반응 물질 및 부반응 생성물의 제거가 어려우므로 경화형 석유수지의 순도가 크게 저하된다. 따라서, 수율 및 연화점이 감소하지 않는 조건에서 탈기 공정을 수행하여야 한다.
- [106] 바람직하기로, 본 발명에서는 200 내지 280°C, 바람직하기로 230 내지 270°C의 온도 범위에서 1분 내지 15분 동안 수행한다. 만약 탈기를 상기 미만의 온도에서 수행하게 되면 상기 언급한 바와 같이 경화형 석유수지의 순도가 낮아지고, 이와 반대로 상기 온도 이상에서 수행하면, 수율 및 연화점이 감소하여 최종 얻어지는 석유수지의 물성(즉, 접착력, 응집력)이 저하되므로, 상기 범위 내에서 적절히 사용한다.
- [107]
- [108] **반응형 접착제 조성물**
- [109] 전술한 바의 경화형 석유수지는 다양한 용도에 적용 가능하며, 분자 구조 내 이중 결합으로 인해 경화가 가능하므로, 바람직하기로 반응형 접착제 조성물에 적용 가능하다.
- [110] 반응형 접착제 조성물은 폴리올레핀계 베이스 폴리머, 석유수지 및 촉매를 포함하고, 특히, 본 발명에서는 상기 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물의 석유수지로서 전술한 바의 경화형 석유수지를 사용함으로써 다양한 기재에 대한 높은 접착력을 확보할 수 있다.
- [111] 특히, 본 발명의 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 높은 접착력으로 인해, 종래 접착력 확보를 위해 수행하던 기재의 전처리 공정(예, 플라즈마 처리, 코로나 처리, 프라이머 처리 등)을 배제할 수 있다. 이때 기재는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 각종 플라스틱, 필름, 종이, 부직포, 유리 또는 금속을 사용할 수 있으며, 상기 플라스틱 중에서도 자동차 내장재 재질로 사용되는 폴리올레핀계 수지일 수 있다.
- [112] 바람직하기로, 본 발명에 따른 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 전체 조성물 100 중량% 내에서, 폴리올레핀계 베이스 폴리머 70 내지 94 중량%, 바람직하기로 75 내지 90 중량%, 경화형 석유수지 5 내지 30 중량%, 바람직하기로 10 내지 25 중량%, 촉매 0.1 내지 10 중량%, 바람직하기로 0.5 내지 5 중량%를 포함한다.
- [113] 만약, 상기 경화형 석유수지의 함량이 상기 범위 미만이면 접착 성능 향상

효과를 기대할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면, 상대적으로 다른 조성의 함량이 줄어들어 반응형 접착제 조성물로서의 기능을 만족스럽게 수행할 수 없다. 이때 다른 폴리올레핀계 베이스 폴리머 및 촉매의 함량은 각 조성의 기능을 충분히 발휘할 수 있도록 한정되었다.

- [114] 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물을 구성하는 폴리올레핀계 베이스 폴리머는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 폴리머가 사용될 수 있다.
- [115] 일례로, 상기 폴리올레핀계 베이스 폴리머는 폴리알파올레핀, 폴리올레핀 단독, 이들의 공중합체, 또는 이들을 블렌드하여 사용이 가능하다. 상기 폴리알파올레핀은 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-아이토센 등의 선형 알파-올레핀이 공중합된 것이고, 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 단독 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 필요한 경우, 상기 폴리알파올레핀 및 폴리올레핀은 그대로 사용하거나 실란 개질된 것을 사용할 수 있다.
- [116] 상기, 폴리올레핀계 베이스 폴리머는 직접 제조하거나, 시판되는 것을 구입하여 사용이 가능하며, 일례로 실란 개질된 폴리알파올레핀으로 Evonik Degussa GmbH사 제품인 VESTOPLAST(예, VESTOPLAST 206V, VESTOPLAST 2412) 등이 가능하며, 실란 개질 폴리올레핀으로 Clariant AG 사 제품인 LICOCENE PE SI 3361 TP and LICOCENE PP 등이 사용 가능하고, 에틸렌 알파올레핀으로는 ExxonMobil Chemical Co. 제품인 VISTAMAXX 6102(propylene-based elastomers), EXACT 5008(ethylene-butene copolymer), EXACT 3031(ethylene-hexene copolymer) 등이 가능하고, Dow Chemical Co.사 제품인 ENGAGE(예, ENGAGE 8200) 등이 가능하다.
- [117] 경화촉매는 경화 속도를 조절하기 위해 첨가될 수 있다. 구체예에서는 포스핀계, 보론계, 이미다졸계 또는 이들의 혼합촉매를 사용할 수 있다.
- [118] 상기 포스핀계 경화촉매는 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine), 트리-*o*-톨일포스핀(Tri-*o*-tolylphosphine), 트리-*m*-톨일포스핀(Tri-*m*-tolylphosphine), 트리-*p*-톨일포스핀(Tri-*p*-tolylphosphine), 트리-2,4-자일일포스핀(Tri-2,4-xylylphosphine), 트리-2, 5-자일일포스핀(Tri-2, 5-xylylphosphine), 트리-3, 5-자일일포스핀(Tri-3, 5-xylylphosphine), 트리벤질포스핀(Tribenzylphosphine), 트리스(*p*-메톡시페닐)포스핀(Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphine), 트리스(*p*-tert-부톡시페닐)포스핀(Tris(*p*-tert-butoxyphenyl)phosphine), 디페닐사이클로헥실포스핀(Diphenylcyclohexylphosphine), 트리사이클로포스핀(Tricyclohexylphosphine), 트리부틸포스핀(Tributylphosphine), 트리-tert-부틸포스핀(Tri-tert-butylphosphine), 트리-*n*-옥틸포스핀(Tri-*n*-octylphosphine),

디페닐포스피노스타이렌(Diphenylphosphinostyrene),
 디페닐포스피노어스클로라이드(Diphenylphosphinouschloride),
 트리-n-옥틸포스핀옥사이드(Tri-n-octylphosphine oxide),
 디페닐포스피닐히드로퀴논(Diphenylphosphinyl hydroquinone),
 테트라부틸포스포늄히드록시드(Tetrabutylphosphonium hydroxide),
 테트라부틸포스피니움아세테이트(Tetrabutylphosphonium acetate),
 벤질트리페닐포스피늄헥사플루오로안티모네이트(Benzyltriphenylphosphonium hexafluoroantimonate), 테트라페닐포스피늄
 테트라페닐보레이트(Tetraphenylphosphonium tetraphenylborate),
 테트라페닐포스포늄 테트라-p-톨릴보레이트(Tetraphenylphosphonium tetra-p-tolylborate), 벤질트리페닐포스포늄
 테트라페닐보레이트(Benzyltriphenylphosphonium tetraphenylborate),
 테트라페닐포스포늄 테트라플루오로보레이트(Tetraphenylphosphonium tetrafluoroborate), p-톨릴트리페닐포스포늄
 테트라-p-톨릴보레이트(p-Tolyltriphenylphosphonium tetra-p-tolylborate),
 트리페닐포스핀 트리페닐보레인(Triphenylphosphine triphenylborane),
 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄(1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane),
 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판(1,3-Bis(diphenylphosphino)propane),
 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄(1,4-Bis(diphenylphosphino)butane),
 1,5-비스(디페닐포스피노)펜탄(1,5-Bis(diphenylphosphino)pentane)등이 사용될 수
 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여
 사용될 수 있다.

- [119] 상기 보론계 경화촉매로는 페닐보로닉산(Phenyl boronic acid),
 4-메틸페닐보로닉산(4-Methylphenyl boronic acid),
 4-메톡시페닐보로닉산(4-Methoxyphenyl boronic acid),
 4-트리플루오로메톡시페닐보로닉산(4-Trifluoromethoxyphenyl boronic acid),
 4-tert-부톡시페닐보로닉산(4-tert-Butoxyphenyl boronic acid),
 3-플루오로-4-메톡시페닐보로닉산(3-Fluoro-4-methoxyphenyl boronic acid),
 피리딘-트리페닐보렌(Pyridine-triphenylborane),
 2-에틸-4-메틸이미다졸륨테트라페닐보레이트(2-Ethyl-4-methyl imidazolium tetraphenylborate),
 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]언데센-7-테트라페닐보레이트(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecene-7-tetraphenylborate) 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 제한되는
 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [120] 추가로, 본 발명에 따른 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 실란 커플링제,
 충전제, 난연제, 안료, 산화 방지제, 자외선 안정제, 분산제, 소포제, 증점제,
 가소제, 점착성 부여 수지, 실란 커플링제 및 이들의 조합으로 이루어진
 균으로부터 선택된 적어도 하나의 첨가제를 적절히 포함할 수 있다.

- [121] 일례로, 실란 커플링제로는 에폭시 함유 실란 또는 머캅토 함유 실란인 것을 사용할 수 있다. 상기 에폭시가 함유된 실란 커플링제로 2-(3,4-에폭시 사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란이 있고, 아민기가 함유된 것으로 N-2(아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실리-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등이 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [122] 상기 머캅토가 함유된 것으로 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트가 함유된 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등을 예시할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [123] 상기 충전제는 필요에 따라 무기 또는 유기 충전제를 사용할 수 있다.
- [124] 상기 무기 충전제로는 금속성분인 금가루, 은가루, 동분, 니켈을 사용할 수 있고, 비금속성분인 알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 규산칼슘, 규산마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 실리카, 질화붕소, 이산화티타늄, 유리, 산화철, 세라믹 등을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [125] 상기 유기 충전제로는 카본, 고무계 필러, 폴리머계 등을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [126] 상기 충전제의 입자크기는 약 10nm 내지 약 10 μ m, 바람직하게는 약 100nm 내지 약 7 μ m이다.
- [127] 전술한 바의 조성을 포함하는 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은, 상기의 각 성분을, 예를 들면 플라스토밀(plastomill), 뱅버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 이용하여 혼련함으로써 조제할 수 있다.
- [128] 본 발명에서 제시하는 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 열경화에 의해 경화가 가능하다. 상온 또는 열경화를 진행할 경우 약 20 내지 약 100°C에서 수행하고, 그 조건에 따라 30초 내지 72시간 동안 수행한다.
- [129] 특히, 상기 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 재질 및 그 형태를 한정하지 않고 접착능이 요구되는 분야면 어느 곳이든 사용 가능하다. 일례로, 비철금속, 고무, 플라스틱, 섬유, 목재, 피혁, 세라믹, 종이, 유리 등 다양한 재질에 적용될 수 있으며, 특히, 재질이 플라스틱, 그중에서도 폴리올레핀계, 바람직하기로

- [130] 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 재질일 경우 바람직하게 적용 가능하다.
 보다 바람직하기로, 본 발명의 반응형 폴리올레핀계 접착제 조성물은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등 폴리올레핀계 재질을 사용하는 자동차 내장재, 그 중에서도 ABS와 같은 방향족성 구조를 포함하는 자동차 내장재에 적용한다.

[131]

발명의 실시를 위한 형태

- [132] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[133]

- [134] 제조예 1: 석유수지A의 제조

- [135] 디사이클로펜타디엔(DCPD, 코오롱인더스트리(주), 순도 76.10%) 567.70g, 비닐트리메톡시실란(TMVS, 알드리치 제품, 순도 99.99%) 144.00g, 및 스티렌(SM, 알드리치 제품, 순도 99.99%) 144.00g에 용매로 Hysol(코오롱인더스트리(주) 비중합성의 나프텐계 물질을 주성분으로 하는 공정 발생물로 용매로 사용됨) 344.30g을 상기 세 성분의 총량이 반응기인 1L 오토클레이브 용량 대비 60%가 되는 양만큼으로 계량하여 오토클레이브로 투입하였다. 원료 투입 후 반응기를 체결하고 고온에서의 산소와의 반응 등 불필요한 반응을 제거하기 위해 질소로 치환 및 약간의 가압상태를 만들어 주었다.

- [136] 반응기 온도를 278°C까지 승온시키고 반응온도에 다다르면 반응시간을 측정하기 시작하여 3시간 동안 반응시켰다. 이때 반응기 내부는 질소 퍼징하면서 1.5bar로 압력을 조절하였고, 교반은 300rpm으로 수행하였다. 반응이 완료되면, 상온으로 셋팅하여 냉각시켰다. 30°C 이하로 냉각이 완료되면 내부 압력을 해압시킨 후, 반응기를 열어 중합물을 얻었다.

- [137] 중합물 내에는 중합이 이루어진 물질 이외에 반응하지 않은 물질 및 용매가 포함되어 있으므로 이를 제거하였다. 구체적으로 1L 유리 4구 케틀에 중합물 전량을 투입하여, 상온에서 진공을 잡았다. 진공도는 1bar 이하로 유지하며, 진공이 잡히면 교반과 함께 245°C까지 승온시켰다. 245°C에 다다르면 농축 시간을 제기 시작하여 10분 동안 유지시켰다. 농축이 완료되면 그 상태에서 진공을 풀고 내부의 용융된 수지분을 회수하였다.

[138]

- [139] 제조예 2: 석유수지B의 제조

- [140] 단량체의 함량을 하기 표 1과 같이 수행한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 석유수지B를 제조하였다.

[141]

[142] 제조예 3: 석유수지C의 제조

[143] 단량체의 함량을 하기 표 1과 같이 수행한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 석유수지C를 제조하였다.

[144]

[145] 제조예 4: 석유수지D의 제조

[146] 석유수지 단량체인 DCPD를 단독으로 사용한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 석유수지D를 제조하였다.

[147]

[148] [표1]

			제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4
단 량 체	투 입 량 (g)	C5- DCPD	567.70	473.20	378.50	789.03
		TMVS	144.00	144.00	144.00	0
		SM	144.00	216.00	288.00	0
		용제	344.30	366.80	389.50	410.86
	모노머 농도(중량%)		60.00%	60.00%	60.00%	60.00%
	투 입 비(중 량 %)	C5- DCPD	60.00%	50.00%	40.00%	100.00%
		TMVS	20.00%	20.00%	20.00%	0%
		SM	20.00%	30.00%	40.00%	0%
	공중합체		[DCPD]-[TMVS]- [SM]	[DCPD]-[TMVS]- [SM]	[DCPD]-[TMVS]- [SM]	[DCPD]

[149]

[150] 실험예 1: 경화형 석유수지 물성 분석

[151]

[152] 상기 제조예 1 내지 4에서 제조한 석유수지의 물성을 측정함. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 물성 평가방법은 다음과 같다.

[153]

[154] (1) 수율(%): 중합에서 얻은 중합 후 무게에 대한, 농축 단계 후 남은 수지량을 백분율로 표시.

[155]

[156] (2) 연화점(°C): ASTM E 28의 표준대로 측정함. 동그란 환에 시료를 녹여서 부은 다음 수지가 굳으면, 연화점 측정기기에 이를 장착하고 굳은 수지 위에 쇠공을 올려놓은 다음 그 후 온도를 0.5°C/min으로 승온시키면서 수지가 녹으면서 쇠공이 떨어지는 시점의 온도를 측정함.

[157]

[158] (3) 분자량(g/mol): 겔 투과 크로마토그래피(휴렛팩커드사 제품, 모델명 HP-1100)에 의해 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 Z-평균분자량(Mz)을 구하였다. 측정 중합체는 4000ppm의 농도가 되도록

테트라히드로퓨란에 용해시켜 GPC에 100 μ l를 주입하였다. GPC의 이동상은 테트라히드로퓨란을 사용하고 1.0mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 30°C에서 수행하였다. 컬럼은 에이질런트사 PIgel(1,000+500+100Å) 3개를 직렬로 연결하였다. 검출기로는 RI 검출기(휴렛팩커드사 제품, HP-1047A)를 이용하여 30°C에서 측정하였다. 이때, PDI(다분산지수)는 측정된 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나누어 산출하였다.

[159] [표2]

	수율(%)	연화점(°C)	NMR(%)		분자량(g/mol)			
			Aromatic	Silane	Mn	Mw	Mz	MWD
제조예 1	72	110.0	10	10.9	750	1590	3820	2.13
제조예 2	65	100.0	15	9.7	680	1320	3660	1.95
제조예 3	66	90.0	20	8.7	700	1670	6920	2.40
제조예 4	40	90	0	0	368	570	832	1.55

[160]

[161] 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2: 반응형 접착제 조성물의 제조

[162]

[163] 상기 제조예 1 내지 4에서 제조한 석유수지를 이용하여 반응형 접착제 조성물을 제조하였다.

[164] 혼합기에 베이스 폴리머로, 제조예 1 내지 4의 석유수지 및 촉매를 첨가한 후, 교반하여 반응형 접착제 조성물을 제조하였다. 이때 베이스 폴리머로는 Si-APAO(Vestoplast 206, Evonik), Si-PP(Licocene PP SI 1362, Clariant)를 사용하였고, 촉매로는 인계 촉매인 Hordaphos (Clariant)를 사용하였다.

[165] [표3]

	베이스 폴리머		석유수지				촉매
	Si-APAO	Si-PP	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	
실시예 1	50g	30g	20g	-	-	-	0.5g
실시예 2	50g	30g	-	20g	-	-	0.5g
실시예 3	50g	30g	-	-	20g	-	0.5g
비교예 1	50g	30g	-	-	-	-	0.5g
비교예 2	50g	30g	-	-	-	20g	0.5g

[166]

[167] 실험예 2: 반응형 접착제 조성물의 물성 평가

[168]

[169] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 반응형 접착제 조성물을 방향족성 구조를 포함하는 기재(ABS)에 도포 후 하기 제시한 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[170] [전단 접착 강도 (LSS), kgf]

- [171] 전단 접착 강도 (Single-lap shear adhesion strength)를 평가하기 위하여 재단된 2개의 ABS 시편 (1인치 x 6인치) 사이에 정량된 상기 반응형 접착제 조성물을 도포(도포면적 : 1인치 x 1인치)한 후 경화를 수행하였다.
- [172] 경화는 상온(25°C), 습도(60~70%)에서 2주 동안 수행한 후, 인스트론 시험기를 이용하여 최대 응력(강도)을 측정하였고, 총 5회 실시하여 평균값을 취하였다.

[173]

[174] [표4]

	전단접착강도 (%, 상대수치)	
	경화 전	경화 후
실시예 1	196	245
실시예 2	245	270
실시예 3	240	273
비교예 1	100	127
비교예 2	82	102

[175]

- [176] 상기 표 4를 참조하면, 본 발명에 따라 스티렌계 공단량체로 사용할 경우 도 1에 나타난 바와 같이 경화 전 LSS(전단접착강도) 증가율이 비교예 1 및 비교예 2과 비교하여 최대 약 2.45배, 약 2.98배 정도의 높은 향상을 보였다.

- [177] 한편, 실시예 1, 2 및 3과 같이 석유수지를 사용하되 스티렌계 공단량체의 조성을 달리한 경우, 스티렌계 공단량체 함유량이 증가할 수록 LSS가 대체적으로 증가하는 결과를 나타내었다. 그러나 스티렌계 공단량체의 함량이 어느 정도 이상일 경우 접착력이 포화되는 결과를 나타내었다. 이에 따라 스티렌계 단량체의 농도가 너무 높을 경우 제조 원가가 많이 요구되고, 경화 전 LSS 증가가 크지 않아 바람직하지 않음을 알 수 있다.

- [178] 또한, 스티렌계 공단량체의 함유량이 너무 적은 경우 수지 조성 내에 방향족성 구조가 ABS 기재와의 충분한 접착력을 형성할 만큼 포함되지 않게 되므로, 스티렌계 공단량체를 적절하게 함유하는 것이 가장 효과적인 물성을 나타냄을 알 수 있었다.

- [179] 한편 스티렌계 단량체가 함유될 경우 기재와의 젖음성을 높여주고 이는 초기 접착력(Green strength)를 높여주는 역할을 하게 되며, 경화후 최종 강도는 습윤경화 메커니즘에 따라 실란 함량이 주된 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

- [180] 초기 접착력은 산업현장에서 매우 중요한 물성중의 하나이며, 초기접착력이 발현되지 않을 경우 접착제를 도포하고 난 후의 공정에서 접착박리현상이 발생하여 작업성 및 생산성을 저하시키고 품질문제를 야기할 수 있기 때문이다.

[181]

산업상 이용가능성

- [182] 본 발명에 따른 경화형 식유수지는 반응형 접착제 조성물의 첨가 조성으로 바람직하게 적용 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위(A), 실란 단량체로부터 유래된 반복단위(B) 및 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 스티렌계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌, 2-메틸-4-클로로스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, cis- β -메틸스티렌, trans- β -메틸스티렌, 4-메틸- α -메틸스티렌, 4-플루오르- α -메틸스티렌, 4-클로로- α -메틸스티렌, 4-브로모- α -메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2-플루오로스티렌, 3-플루오로스티렌, 4-플루오로스티렌, 2,4-디플루오로스티렌, 2,3,4,5,6-펜타플루오로스티렌, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 옥타클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, 2,4-디브로모스티렌, α -브로모스티렌, β -브로모스티렌, 2-하이드록시스티렌, 4-하이드록시스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 석유수지 단량체는 나프타 크래킹으로부터 얻어진 혼합 C5 유분, 혼합 C9 유분 및 디사이클로펜타디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 실란 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지:
 [화학식 2]

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1) - (\text{COO})_x(\text{C}_n\text{H}_{2n})_y\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$$
 (상기 화학식 2에서, R_1 은 수소 또는 메틸기이고, R_2 내지 R_4 는 서로 같거나 다르며, 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C3 내지 C12의 사이클로알킬기, C1 내지 C12의 알콕시기, C2 내지 C12의 아실옥시기, C6 내지 C30의 아릴옥시기, C5 내지 C30의 아랄옥시기, 또는 C1 내지 C20의 아민기이고,
 n 는 1 내지 12의 정수이고,
 x 및 y 는 0 또는 1이다.)
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 R_1 은 수소 또는 메틸기이고, R_2 내지 R_4 는 서로 같거나 다르며, C1

- 내지 C6의 알킬기이고 또는 C1 내지 C6의 알콕시기이고, n는 1 내지 6의 정수이고, x 및 y는 0 또는 1인 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
 상기 실란 단량체는 비닐트리메틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리아세톡시비닐실란, 트리페닐비닐실란, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 경화형 석유수지는 반복단위 전체 100 중량% 내에서 석유수지 단량체로부터 유래된 반복단위(A) 30 내지 70 중량%, 실란 단량체로부터 유래된 반복단위(B) 10 내지 40 중량% 및 스티렌계 단량체로부터 유래된 반복단위(C) 10 내지 40 중량%를 포함하는 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 경화형 석유수지는 연화점이 70 내지 150°C이고, 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 5000 g/mol인 것을 특징으로 하는 경화형 석유수지.
- [청구항 9] 폴리올레핀계 베이스 폴리머, 석유수지, 및 촉매를 포함하는 반응형 접착제 조성물에 있어서,
 상기 석유수지는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 경화형 석유수지인 것을 특징으로 하는 반응형 접착제 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 반응형 접착제 조성물은 전체 조성물 100 중량% 내에서 폴리올레핀계 베이스 폴리머 70 내지 94 중량%, 석유수지 5 내지 30 중량%, 및 촉매 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응형 접착제 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
 상기 폴리올레핀계 베이스 폴리머는 폴리알파올레핀, 폴리올레핀 단독, 이들의 공중합체, 또는 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반응형 접착제 조성물.