



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0102464
(43) 공개일자 2013년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C09J 123/16 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7031932
(22) 출원일자(국제) 2011년04월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/034049
(87) 국제공개번호 WO 2011/142964
국제공개일자 2011년11월17일
(30) 우선권주장
61/333,560 2010년05월11일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
첸 중
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
마 정정
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 양영준

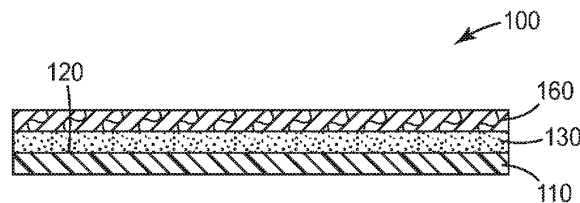
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 경화성 조성물, 감압 접착제, 그의 제조 방법, 및 접착 용품

(57) 요약

경화성 조성물은 하기 성분들: a) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-(비공액 다이엔) 삼원공중합체; b) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 공중합체; c) 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합체; 및 d) 적어도 하나의 점착부여제를 포함한다. 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 85:15의 범위이다. 감압 접착제는 경화성 조성물의 적어도 부분적으로 가교결합된 반응 생성물을 포함한다. 감압 접착제를 포함하는 접착 용품이 개시된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기의 성분들:

- a) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-(비공액(nonconjugated) 다이엔) 삼원공중합체;
 - b) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 공중합체;
 - c) 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제; 및
 - d) 적어도 하나의 점착부여제를 포함하며,
- 여기서 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 85:15의 범위인 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분들은

- e) 적어도 하나의 I형 광개시제; 및
- f) 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 고온 용융 압출가능한 경화성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함하는 감압 접착제의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 적어도 부분적으로 경화시키는 단계는 경화성 조성물을 화학 방사선에 노출시키는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 6

하기를 포함하는 성분들:

- a) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-비공액 다이엔 삼원공중합체;
 - b) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 공중합체;
 - c) 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제; 및
 - d) 적어도 하나의 점착부여제의 적어도 부분적으로 가교결합된 반응 생성물을 포함하며,
- 여기서 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 85:15의 범위인 감압 접착제.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분들은

- e) 적어도 하나의 I형 광개시제; 및
- f) 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는 감압 접착제.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 35:65의 범위인 감압 접착제.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 35:65 내지 65:35의 범위인 감압 접착제.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 d)는 성분 a)와 성분 b)의 합계 100 중량부당 50 내지 150 중량부의 양으로 존재하는 감압 접착제.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 점착부여제는 수소화 점착부여제를 포함하는 감압 접착제.

청구항 12

제6항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 조성물은 고온 용융 압출가능한 감압 접착제.

청구항 13

기재의 제1 주표면에 접착된 제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제1 감압 접착제를 포함하는 접착 용품.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 감압 접착제는 기재에 이형가능하게 접착되는 접착 용품.

청구항 15

제13항에 있어서, 제1 주표면의 반대쪽인 기재의 제2 주표면에 접착된 제6항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 제2 감압 접착제를 추가로 포함하는 접착 용품.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 기재는 중합체 필름과 금속 포일 중 적어도 하나를 포함하는 접착 용품.

청구항 17

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 기재는 폼(foam)을 포함하는 접착 용품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 대체로 접착제 조성물 및 접착 용품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자동차, 전기기구(appliance), 및 전자기기(electronics) 응용에서의 열가소성 탄성중합체(TPE) 및 열가소성 폴리올레핀의 사용의 증가는 세계 시장에서 최근 생겨난 경향이다. 그러나, TPE 표면에 신뢰성 있게 접합될 수 있는 접착제의 제조는 그들의 낮은 표면 에너지 및 탄성 성질로 인해 난제이다. 더욱이, TPE는 다량의 오일 및 다른 첨가제들을 흔히 함유하는데, 이들은 접착제 내로 이동되고 시간이 경과됨에 따라 접착 특성을 감소시킬 수 있다. 이들 표면에 대한 접합은 프라이머를 보통 필요로 하는데, 이는 추가 비용 및 환경적 문제로 이어진다.

발명의 내용

[0003] 일 태양에서, 본 발명은 경화성 조성물을 제공하는데, 상기 경화성 조성물은 하기의 성분들:

[0004] a) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-(비공액(nonconjugated) 다이엔) 삼원공중합체;

[0005] b) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 공중합체;

- [0006] c) 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제; 및
- [0007] d) 적어도 하나의 점착부여제를 포함하며,
- [0008] 여기서 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 85:15의 범위이다.
- [0009] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 하기 성분들:
- [0010] e) 적어도 하나의 I형 광개시제; 및
- [0011] f) 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함한다.
- [0012] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 고온 용융 압출가능하다.
- [0013] 다른 태양에서, 본 발명은 감압 점착제의 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은 본 발명에 따른 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 적어도 부분적으로 경화시키는 단계는 경화성 조성물을 화학 방사선에 노출시키는 것을 포함한다.
- [0014] 다른 태양에서, 본 발명은 감압 점착제를 제공하는데, 상기 감압 점착제는 하기를 포함하는 성분들:
- [0015] a) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-비공액 다이엔 삼원공중합체;
- [0016] b) 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 공중합체;
- [0017] c) 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제; 및
- [0018] d) 적어도 하나의 점착부여제의 적어도 부분적으로 가교결합된 반응 생성물을 포함하며,
- [0019] 여기서 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 85:15의 범위이다.
- [0020] 일부 실시 형태에서, 성분들은 e) 적어도 하나의 I형 광개시제; 및 f) 적어도 하나의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서,
- [0021] 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 15:85 내지 35:65의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 35:65 내지 65:35의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 성분 d)는 성분 a)와 성분 b)의 합계 100 중량부당 50 내지 150 중량부의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 점착부여제는 수소화 점착부여제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 감압 점착제는 고온 용융 압출가능하다.
- [0022] 다른 태양에서, 본 발명은 기재의 제1 주표면에 점착된 본 발명에 따른 제1 감압 점착제를 포함하는 점착 용품을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 제1 감압 점착제는 기재에 이형가능하게 점착된다. 일부 실시 형태에서, 점착 용품은 제1 주표면의 반대쪽인 기재의 제2 주표면에 점착된 본 발명에 따른 제2 감압 점착제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 중합체 필름과 금속 포일 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 기재는 폼(foam)을 포함한다.
- [0023] 유리하게는, 본 발명에 따른 감압 점착제는 전형적으로 제조가 용이하며, 박리/전단 성능의 균형을 제공하며, 우수한 "신속 부착성"(quick-grab) 및 표면 점착성(surface tack)을 가지며, 탁월한 자외광(UV) 저항성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 감압 점착제는 전형적으로 프라이머 층에 대한 필요 없이 열 노화(heat aging) 동안 EPDM, 열가소성 탄성중합체 기재 및 열가소성 폴리올레핀에 대해 오래가는 점착성(durable adhesion)을 나타내며, 요구가 많은 다양한 산업적 및 자동차 용도에서 영구 접합 해결책으로서 사용하기에 적합하다.
- [0024] 또한, 방사선(예를 들어, 자외광 및/또는 가시광, 또는 전자 빔)이 제조 동안 점착제를 경화시키기 위해 사용될 수 있는데, 이는 종래의 열 공정보다 상대적으로 더 높은 생산율(productivity rate)을 가질 수 있다.
- [0025] 전술한 실시 형태들은 이들의 임의의 조합이 본 발명의 교시 내용의 관점에서 보아 명백히 잘못되지 않는 한 그러한 조합으로 구현될 수 있다. 본 발명의 특징 및 이점은 발명의 상세한 설명뿐만 아니라 첨부된 특허청구범위의 고려시에 추가로 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] <도 1>

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 점착 용품의 측면도.

<도 2>

도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 다른 예시적인 접착 용품의 측면도.

상기 도면은 본 발명의 일부 실시 형태들을 기술하지만, 논의에서 알 수 있는 바와 같이 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에서, 본 개시 내용은 예시적이고 비제한적으로 본 발명을 나타낸다. 본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태들이 당업자에 의해 창안될 수 있음을 이해하여야 한다. 도면은 일정한 비율로 그려지지 않을 수 있다. 도면 전체에 걸쳐, 유사한 부분을 나타내기 위해 유사한 도면부호가 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 당업계에서 EPDM으로 일반적으로 알려진 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌-(비공액 다이엔) 삼원공중합체를 포함한다. EPDM은 에틸렌, 프로필렌 및 비공액 다이엔의 삼원공중합체이다. 2개의 가장 널리 사용되는 비공액 다이엔은 에틸리텐 노르보르넨 (ENB) 및 다이사이클로펜타다이엔 (DCPD)이지만, 다른 비공액 다이엔이 또한 사용될 수 있다. EPDM 중합체의 골격에는 일반적으로 탄소-탄소 이중 결합이 없으며, 탄소-탄소 이중 결합은 중합체 골격으로부터 펜던트인 기 내에 존재한다.

[0028] 전형적으로, 에틸렌 잔기 함량은 EPDM의 총 중량을 기준으로 약 45 내지 약 90 중량%이지만, 다른 양이 또한 사용될 수 있다. 일반적으로, 상대적으로 높은 에틸렌 잔기 함량은 EPDM의 로딩 능력(loading capacity) 및 그의 혼합 및 압출 특성을 증가시킨다.

[0029] EPDM 삼원공중합체에 사용될 수 있는 비공액 다이엔의 예에는 다이사이클로펜타다이엔, 알킬다이사이클로펜타다이엔, 1,4-펜타다이엔, 1,4-헥사다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,4-헵타다이엔, 2-메틸-1,5-헥사다이엔, 1,5-사이클로옥타다이엔, 1,4-옥타다이엔, 1,7-옥타다이엔, 5-에틸리텐-2-노르보르넨 (ENB), 5-n-프로필리텐-2-노르보르넨, 5-(2-메틸-2-부테닐)-2-노르보르넨 등이 포함된다. 비공액 다이엔은 전형적으로 EPDM의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 12 중량%를 구성하지만, 다른 양이 또한 사용될 수 있다.

[0030] EPDM 삼원공중합체는 당업계에 잘 알려진 다수의 방법에 의해 제조될 수 있다. EPDM 삼원공중합체를 제조하기 위한 예시적인 방법은, 예를 들어 미국 특허 제3,280,082호(나타(Natta) 등)에서 찾아질 수 있다. 대안적으로, EPDM 삼원공중합체는 상업적 공급처로부터 용이하게 얻어질 수 있다. 구매가능한 EPDM 삼원공중합체에는 미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 디에스엠 엘라스토머즈 아메리카스(DSM Elastomers Americas)로부터 상표명 켈탄(KELTAN) (예를 들어, 켈탄 1446A, 켈탄 2340A 및 켈탄 378Z)으로, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손모빌 케미칼 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Co.)로부터 상표명 비스탈론(VISTALON) (예를 들어, 비스탈론 2504, 비스탈론 6505 및 비스탈론 7001)으로, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 노르델(NORDEL) IP (예를 들어, 노르델 IP 4520, 노르델 IP 4640 및 노르델 IP 4725P)로, 그리고 미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 라이온 코폴리머 엘엘씨(Lion Copolymer LLC.)로부터 상표명 로알렌(ROYALENE) (예를 들어, 로알렌 301T, 로알렌 511 및 로알렌 535)으로 입수가능한 것들이 포함된다.

[0031] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 또한 적어도 하나의 에틸렌-프로필렌 (EPM) 공중합체를 포함한다. 일반적으로, EPM 공중합체는 에틸렌 및 프로필렌 단량체 잔기로 본질적으로 이루어지지만, 소량(예를 들어, EPM 공중합체의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 미만)의 다른 단량체 잔기가 또한 포함될 수 있다.

[0032] 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EPM)는 전형적으로 약 95 내지 10의 에틸렌 대 약 5 내지 90의 프로필렌, 그리고 더 전형적으로 약 70 내지 30의 에틸렌 대 약 55 내지 45의 프로필렌으로 변하는 에틸렌 대 프로필렌의 물비를 포함한다. 공중합은 용매 매질 중에서 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 중합 용매는 반응 조건 하에서 액체인 임의의 적합한 불활성 유기 용매일 수 있으며, 이는 지글러 타입 촉매(Ziegler type catalyst)의 존재 하에서의 모노올레핀의 용액 중합을 위해 알려진 용매일 수 있다. 만족스러운 용매의 예에는 탄화수소 용매, 예를 들어 5 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 파라핀 (예를 들어, 헥산); 방향족 탄화수소 (예를 들어, 벤젠 또는 톨루엔); 및 상기 기재된 직쇄 파라핀 탄화수소 및 방향족 탄화수소와 근사하는 비점 범위를 갖는 지환족 탄화수소, 및 전형적으로 고리 핵(ring nucleus) 내에 5 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 포화 환형 탄화수소가 포함된다. 선택된 용매는 전술한 탄화수소들 중 하나 이상의 혼합물, 전형적으로는 노르말 헥산과 대략 동일한 비점 범위를 갖는 지방족 및 나프텐계 탄화수소의 혼합물일 수 있다. 용매는 건조하며 용매에는 공중합 반응에 사용될 수 있는 지글러 타입 촉매를 방해하게 될 물질이 없을 것이 요망된다.

[0033] 지글러 촉매가 사용될 수 있다. 그러한 지글러 타입 촉매는 미국 특허 제2,933,480호(그레삼(Gresham)); 제

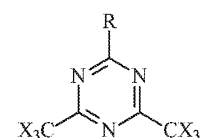
3,093,620호(글래딩(Gladding) 등); 제3,093,621호(글래딩); 제3,211,709호(아다멕(Adamek) 등); 및 제 3,113,115호(지글러 등)와 같은 다수의 특허에 개시되어 있다. 지글러 촉매의 예에는 멘텔레프 원소 주기율표의 IV-a족, V-a족, VI-a족 및 VII-a족의 중금속의 화합물, 예를 들어 티타늄, 바나듐 및 크롬 할로겐화물을, 적어도 하나의 탄소-금속 결합을 함유하는 멘텔레프 주기율표의 I족, II족 또는 III족의 금속의 유기금속 화합물, 예를 들어 트라이알킬알루미늄 및 알릴알루미늄 할라이드(여기서, 알킬 기는 1 내지 20개, 그리고 더 전형적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함)와 접촉시킴으로써 제조된 금속 유기 배위 촉매가 포함된다.

[0034] 대안적으로, EPM 공중합체는 상업적 공급처로부터 용이하게 얻어질 수 있다. 구매가능한 EPM 삼원공중합체에는 미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 디에스엠 엘라스토머즈 아메리카스로부터 상표명 켈탄 (예를 들어, 켈탄 1200A) 및 PA 1305, 및 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 상표명 이스토플렉스(EASTOFLEX) (예를 들어, 이스토플렉스 1003, 이스토플렉스 1005, 이스토플렉스 1016, 이스토플렉스 1030, 이스토플렉스 1045, 이스토플렉스 1060, 이스토플렉스 1080, 및 이스토플렉스 1200); 및 미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 라이온 코폴리머 엘엘씨.로부터 상표명 트라일렌(TRILENE) (예를 들어, 트라일렌 CP-80, 트라일렌 CP1100, 및 트라일렌 CP5000)으로 입수가 가능한 것들이 포함된다.

[0035] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 선택적으로 적어도 하나의 I형 광개시제를 포함할 수 있다. I형 광개시제(즉, 노리시(Norrish) I형 광개시제)는 조사시 여기된 카르보닐 화합물의 α-절단을 거쳐서 1차 광생성물로서 (예를 들어, 비환형 카르보닐 화합물로부터의) 아실-알킬 라디칼 쌍 또는 (예를 들어, 환형 카르보닐 화합물로부터의) 아실-알킬 다이라디칼과 같은 자유 라디칼을 생성하는 카르보닐 기 함유 분자이다. 예에는 벤조인 유도체; 벤질 케탈, 예를 들어 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 및 다이메톡시아세토페논; α-하이드록시아실페논, 예를 들어 1-하이드록시아실페논 케톤 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온; α-아미노알킬페논, 예를 들어 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-2-온, 및 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온; 인 함유 화합물, 예를 들어 모노아실포스핀 옥사이드(예컨대, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드) 및 다이아실포스핀 옥사이드(예컨대, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드 및 비스(2,6-다이메톡시 벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸포스핀 옥사이드)가 포함된다. 예시적인 구매가능한 I형 광개시제에는 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터 상표명 이르가큐어(IRGACURE) (예를 들어, 이르가큐어 651, 이르가큐어 184, 이르가큐어 500, 및 이르가큐어 907) 및 다로큐르(DAROCUR) (예를 들어, 다로큐르 1173, 다로큐르 4265, 및 다로큐르 TPO)로 입수가 가능한 것들이 포함된다.

[0036] 선택적으로, 증감제(sensitizer)가 본 발명의 경화성 조성물 및/또는 감압 접착제 내에 포함될 수 있다. 증감제는 광개시제보다 더 짧은 파장에서 광(즉, 에너지)을 흡수하고 흡수된 에너지를 광개시제에 전달할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 이어서, 광개시제 그 자체에 의해 경화가 개시된다. 적합한 증감제에는, 예를 들어 잔톤, 티오잔톤, 벤조페논, 및 그 유도체가 포함된다.

[0037] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 또한 적어도 하나의 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제를 포함한다. 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제는 전형적으로 하기 일반 화학식으로 기재된다:



[0038] 여기서, R은 트라이아진 고리에 전자적으로 커플링된 공액 발색단을 나타내고, X는 Cl 또는 Br을 나타낸다. 다른 할로겐이 일부 경우에 사용될 수 있지만, 브롬 및 특히 염소가 가장 전형적으로 사용된다. 방사선(예를 들어, 가시 방사선 또는 자외 전자기 방사선)에 의해 여기된다면, 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제의 탄소-할로겐 결합이 절단되어 할로겐 라디칼 및 트라이아진 함유 라디칼 부분이 생성된다. 이 과정은 광개시제의 추가의 할로겐 원자에 대해 반복될 수 있으며, 이는 경화성 조성물 및/또는 감압 접착제 내의 가교결합의 형성에 이여진다.

[0040] 예시적인 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제에는 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-1,3,5-트라이아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(p-메톡시)스티릴-s-트라이아진; 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시)스티릴-s-트라이아진; 및 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시)스티릴-s-트라이아진이 포함되는데; 이들은 중국 후난 창사 소재의 시노 그레이트 엔터프라이즈 리미티드(Sino Great Enterprise Ltd.)로부터 각각 광개시제-6104, 광개시제 6110, 광개시제 6113, 및 광개시제 6114로서 구매가능하다.

- [0041] 경화성 조성물 내에 포함되는 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제의 양은 전형적으로 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 더 전형적으로 0.2 내지 5 중량%의 양이지만, 다른 양이 또한 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 또한 적어도 하나의 점착부여제를 포함한다. 유용한 점착부여제는 전형적으로 EPDM 삼원공중합체 및 EPM 공중합체에 비해 상대적으로 낮은 분자량을 가지며, EPDM 삼원공중합체 또는 EPM 공중합체보다 더 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 예시적인 점착부여제에는 로진 및 로진 유도체, 방향족 탄화수소 수지, 지방족 탄화수소 수지, 지환족 탄화수소 수지, 및 테르펜 수지가 포함된다. 적합한 방향족 탄화수소 점착부여제는 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 레진즈, 인크.(Eastman Chemical Resins, Inc.)로부터 상표명 레갈레즈(REGALREZ) 1094로 그리고 미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 (유에스에이) 인크.(Arakawa Chemical (USA) Inc.)로부터 아르콘(ARKON) P-90, P-100, P-115, P-125, 및 P-140으로 구매가능하다. 적합한 지환족 탄화수소 점착부여제는 미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 엑손모빌 코포레이션(ExxonMobil Corp.)으로부터 상표명 에스코레즈(ESCOREZ) 5400 및 에스코레즈 5415로 구매가능하다. 수소화 점착부여제가 일반적으로 바람직한데, 그 이유는 이들이 전형적으로 UV 경화 과정을 방해하지 않기 때문이다. 전형적으로, 점착부여제는 성분 a)와 성분 b)의 합계 100 중량부당 10 내지 200 중량부; 더 전형적으로, 성분 a)와 성분 b)의 합계 100 중량부당 50 내지 100 중량부를 구성하지만, 다른 양이 또한 사용될 수 있다.
- [0043] 선택적으로, 경화성 조성물의 성분들은 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트" 둘 모두를 포함하며, 용어 "다작용성 (메트)아크릴레이트"는 적어도 2개의 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 화합물을 말한다. 다작용성 (메트)아크릴레이트는 상업적 공급처로부터 널리 입수가 가능하다. 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트가 포함된다. 예에는 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라 (메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타다이엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 전형적으로, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 15 중량% 미만의 양으로 존재하지만, 더 높거나 더 낮은 양이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 경화성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 범위, 또는 심지어 2 내지 10 중량%의 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0044] 선택적으로, 충전제, 안료, 염료, 가소제, 섬유질 보강제, 기포제, 블로잉제, 세라믹 미소구체, 유리 미소구체, 중합체 미소구체, 산화방지제, 안정제, 가공 오일, 난연제, 점도 조절제, 및 이들의 조합과 같은 첨가제가 경화성 조성물 및/또는 감압 접착제 내에 포함될 수 있다. 이들 첨가제는 최종 용도에 대해 요구되는 특성을 달성하기에 적합한 양으로 첨가된다.
- [0045] 일부 실시 형태에서, 경화성 조성물은 경화성 조성물이 고온 용융 압출가능하도록; 즉, 경화성 조성물이, 예를 들어 단축 또는 이축 압출기와 같은 중합체 압출 장비를 사용하여 용이하게 압출될 수 있도록 제형화된다.
- [0046] 본 발명에 따른 감압 접착제 조성물은 무용매 또는 용매-기반 공정을 통해 제조될 수 있다. 전형적으로, 조성물은 본질적 무용매 공정, 가장 전형적으로는 무용매 공정을 통해 제조된다. 본 발명에 따른 경화성 조성물 및 감압 접착제는, 예를 들어, 왕복동식 단축 압출기, 이축 압출기 및 혼련기(kneader)와 같은 표준 용융-혼합 장비를 사용하여 제조될 수 있다. 일부 경우에, 조성물의 충분한 용융 혼합을 제공하기 위하여 일직선상에서 둘 이상의 장비를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0047] 일 방법에서, 적어도 성분 a) 및 성분 b)가 고온 용융 혼합기 또는 단축 압출기 내에서 용융되고, 이어서 하나 이상의 공급 포트를 갖는 이축 압출기로 공급되며, 이어서 이들 공급 포트를 통해 점착부여제, I형 광개시제, 비스(할로메틸)트라이아진 가교결합제, 선택적 다작용성 (메트)아크릴레이트, 및 임의의 다른 선택적 첨가제가 압출기에 공급될 수 있다. 선택적 첨가제는 공급 포트를 통해 단독으로 도입될 수 있거나, 아니면 다른 첨가제들과 사전-블렌딩되고 이어서 공급 포트를 통해 공급될 수 있다. 첨가될 성분이 다작용성 (메트)아크릴레이트 중 일부와 같이 액체일 경우, 그이는 포트로 펌핑되고 연동 펌프(peristaltic pump)를 사용하여 제어된 속도로 적하될 수 있다. 압출기에 대한 스크류 속도 및 온도는 성분 a) 및 성분 b)를 하류의 성분들과 혼합하기에 충분한 양의 시간 동안 충분히 높은 온도에서 충분한 전단 및 신장 혼합(extensional mixing)을 생성하도록 설정된다. 비혼화성 물질들은 균일한 분산을 형성하기 위하여 분산 및 분배 혼합 작용을 이용하여 전형적으로 함께 배합된다.

- [0048] 압출기 배럴 온도는 증가하는 온도 프로파일을 갖고서 전형적으로 약 100℃ 내지 약 180℃로 설정된다. 온도는 특정 조성 및 원하는 혼합량에 따라 변할 수 있다. 조성물은 전형적으로 압출기 배럴을 빠져나가고, 가요성 호스 내로 펌핑되고 그리고 원하는 접착제 두께를 제공하도록 설정된 개구를 갖는 다이를 통해 펌핑된다.
- [0049] 전형적으로, 본 발명에 따른 조성물은 압출 필름 다이를 사용하여; 예를 들어, 접촉 코팅 다이 또는 드롭 코팅 다이를 사용하여 적합한 기재 상에 코팅된다. 이어서, 코팅된 경화성 조성물은 선택적으로 즉시 경화될 수 있거나, 아니면 이는 선택적으로 나중에 경화될 수 있다. 예를 들어, 코팅된 조성물은 냉각되고 나중의 경화를 위하여 롤로 감길 수 있다. 대안적으로, 배합된 압출물은 나중의 재용융, 재혼합 및 기재 상에의 코팅 및 경화를 위하여 로프(rope) 또는 스틱(stick)과 같은 형태로 펌핑될 수 있다.
- [0050] 코팅된 경화성 조성물은 전자 빔, 감마 또는 화학 방사선(즉, 자외광 및/또는 가시광)과 같은 방사선에 대한 노출에 의해 경화될 수 있다. 예를 들어, 미국 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 에너지 사이언시스 인코포레이티드(Energy Sciences Incorporated)로부터 입수가 가능한 것들과 같은 구매가능한 전자 빔 경화 장치가 경화 단계를 수행하기에 적합하다. 감압 접착제를 형성하기 위해 경화성 조성물을 경화시키는 데 필요한 전형적인 전자 빔 선량(dosage)은 약 1 내지 약 20 메가라드(Mrad), 더 전형적으로 약 2 내지 약 15 Mrad의 범위이다.
- [0051] 본 발명에 따른 경화성 조성물은 화학 방사선의 공급원을 사용하여 경화될 수 있다. 화학 방사선의 유용한 과정은 전형적으로 적어도 비스(할로메틸)트리아진 가교결합제 및 I형 광개시제의 흡광도 프로파일에 따라 좌우될 것이다. 화학 방사선에 대한 과정 범위는 전형적으로 약 250 내지 약 400 나노미터이지만, 이러한 범위 밖의 과정이 어찌면 사용될 수 있다. 에너지 선량은 전형적으로 약 100 내지 약 5000 mJ/cm², 더 전형적으로 약 500 내지 약 3000 mJ/cm²이지만, 다른 양이 또한 사용될 수 있다. 화학 방사선의 유용한 공급원에는, 예를 들어 플래시 램프, 저압 수은 램프, 중간압 수은 램프, 레이저, 발광 다이오드, 및 마이크로파 구동 램프가 포함된다. 그러한 시스템들은 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈, 인크.(Fusion UV Systems, Inc.)로부터 입수가 가능하며, 이들은 H형 또는 D형 별브를 가질 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 방법의 실시에서, 본 조성물은 전형적으로 기재 상에 코팅된다. 기재는, 예를 들어 필름, 폼, 직조 웹, 또는 부직 웹일 수 있다. 적합한 기재에는, 예를 들어 중합체, 유리, 세라믹, 금속 및 이들의 조합인 재료가 포함된다. 기재는 시트, 웹, 또는 3차원 물체와 같은 임의의 적합한 형태일 수 있다. 기재는 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키기 전에 불활성 분위기 또는 진공 중에 위치될 수 있다. 기재의 선택은 경화성 조성물 및/또는 감압 접착제의 제형에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 기재가 포일, 부직포 천, 또는 중합체 필름일 때에는 전형적으로 15:85 내지 35:65의 범위이지만, 성분 a) 대 성분 b)의 중량비는 기재가 중합체 폼일 때에는 전형적으로 35:65 내지 65:35의 범위이다.
- [0053] 특히 유용한 기재는 테이프 배킹이다. 적합한 테이프 배킹에는 연신 및 비연신 중합체 필름, 직포 천 및 부직포 천, 금속 포일, 및 중합체 폼이 포함된다.
- [0054] 테이프 배킹은 다양한 재료로부터 제조될 수 있는데, 이러한 재료에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 폴리아크릴 및 폴리이미드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0055] 도 1에 도시된 본 발명에 따른 접착 용품의 일 실시 형태에서, 접착 용품(100)은 본 발명에 따른 제1 감압 접착제(130)가 접착된 제1 주표면(120)을 갖는 기재(110)를 포함한다. 일부 실시 형태에서 제1 감압 접착제(130)는 기재(100)에 이형가능하게 접착되지만 (즉, 기재(100)은 이형 라이너이지만), 다른 실시 형태에서 제1 감압 접착제(130)는 기재(100)에 영구적으로 접착된다.
- [0056] 감압 접착제 조성물은 또한 감압 접착제 조성물의 층이 1개 또는 2개의 이형 라이너 상에 코팅된 접착제 전사 테이프(adhesive transfer tape)로 제조될 수 있다. 적합한 이형 라이너에는, 예를 들어 실리콘과 같은 이형제로 처리된 중합체 필름 및 종이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 따라서, 제1 감압 접착제(130)는 이형 라이너(160)에 이형가능하게 접착될 수 있다.
- [0057] 도 2에 도시된 다른 실시 형태에서, 접착 용품(200)은 본 발명에 따른 제1 감압 접착제(130)가 접착된 제1 주표면(120)을 갖는 기재(110)를 포함한다. 제2 감압 접착제(135)가 기재(110)의 제1 주표면(120)의 반대쪽인 제2 주표면(125)에 접착된다. 제1 감압 접착제 및 제2 감압 접착제(130, 135)는 각각의 이형 라이너(160, 165)에 이형가능하게 접착된다.
- [0058] 이어서, 이형 라이너 상의 코팅된 경화성 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있으며, 코팅된 라이너는 롤로 감길 수 있다. 이후, 롤을 풀고, 조성물을 표면에 적용하고, 이형 라이너를 제거하여 조성물의 추가 표면에 대

한 접착을 가능하게 한다. 대안적으로, 라이너 상의 코팅된 경화성 조성물은 원하는 표면에 적용되고, 이어서 라이너의 유형 및 경화 방법에 따라 라이너와 함께 또는 라이너 없이 그 표면 상에서 경화될 수 있다. 또한, 라이너 상의 경화성 조성물은, 이 조성물을 하나의 기재에 적용하고, 라이너를 제거하고, 제2 기재를 이 조성물에 접착시키고, 제공된 기재들 - 이들 기재 중 적어도 하나는 경화에 사용되는 방사선 유형에 대해 투과성임 - 사이의 조성물을 적어도 부분적으로 경화시킴으로써 2개의 기재를 부착시키는 데 사용될 수 있다.

[0059] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0060] 실시예

[0061] 달리 나타내지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.

[0062] 본 실시예에 사용된 재료가 (하기) 표 1에 기재되어 있다.

[0063] [표 1]

약어	설명	상표명	공급업체
1446A	무니(Mooney) 점도가 10 (ML 1+4 (125°C))이고 중량 평균 분자량(Mw)이 약 105,000 g/mol인, 60%의 에틸렌 및 6.6%의 에틸리덴 노르보르넨을 함유하는 EPDM 중합체.	켄탄 1446A	미국 루이지애나주 배턴 루지 소재의 니에스켈 엘라스토퍼즈
V2504	무니 점도가 25 (ML 1+4 (125°C))이고 Mw가 약 174,000 g/mol인, 58%의 에틸렌 및 4.7%의 에틸리덴 노르보르넨을 함유하는 EPDM 중합체.	비스탈론 2504	미국 텍사스주 휴스턴 소재의 엑손 모빌 코포레이션
V6505	무니 점도가 53 (ML 1+4 (125°C))인, 57%의 에틸렌 및 9.2%의 에틸리덴 노르보르넨을 함유하는 EPDM 중합체.	비스탈론 6505	엑손 모빌 코포레이션
V7001	무니 점도가 60 (ML 1+4 (125°C))인, 73%의 에틸렌 및 5.0%의 에틸리덴 노르보르넨을 함유하는 EPDM 중합체.	비스탈론 7001	엑손 모빌 코포레이션
K1200A	무니 점도가 2.5 (ML 1+4 (125°C))이고 Mw가 약 84,000 g/mol인, 49%의 에틸렌을 함유하는 EPM 중합체.	켄탄 1200A	디에스켈 엘라스토퍼즈
PA1305	49%의 에틸렌 함기를 함유하는 EPM 중합체	PA 1305	디에스켈 엘라스토퍼즈
ES5400	중량 평균 분자량(Mw)이 약 400 g/mol이고 연화점이 103°C 이고 유리 전이 온도가 약 50°C 인 탄화수소 첨착부여제 수지.	엑스코레즈 5400	엑손 모빌 코포레이션
R1094	Mw가 약 850 g/mol이고 연화점이 95°C 이고 유리 전이 온도가 약 40°C 인 탄화수소 첨착부여제 수지.	레갈레즈 1094	미국 테네시주 킹스포드 소재의 이스트만 케미칼
222B	가공 요일; 가소제로 사용됨.	니플렉스(NYFLEX) 222B	스웨덴 스톡홀름 소재의 니나스 에이비(Nynas AB)

[0064]

약어	설명	상표명	공급업체
SR454	에톡실화 (3) 트라이메틸프로판 트라이아크릴레이트; 분자량이 428 인 저점도의 3 작용성 아크릴레이트 단량체.	SR 454	미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)
TRIAZ1	2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트라이아진, 가공결합체		미국 특허 제 4,330,590 호(베슬레이(Vesley))에 따라 제조가능함
TRIAZ2	2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(3,4-다이메톡시페닐)-1,3,5-트라이아진, 가공결합체		미국 특허 제 4,330,590 호(베슬레이(Vesley))에 따라 제조가능함
PI1	2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온, 광개시제	이르가큐어 651	미국 뉴욕주 테리타운 소재의 시바스베실티 케미칼스
EPDM	에틸렌 프로필렌 다이엔 클래스 M 고무; 듀로미터 경도가 60 이고, 5 cm x 13 cm x 0.15 cm(2 인치 x 5 인치 x 0.059 인치) 크기임	카탈로그 번호 RZW07-015	미국 미시간주 워렌 소재의 자트코프 실즈 앤드 패키징(Zatkoff Seals & Packings)
EPDM/PP	산토프렌(SANTOPRENE) 201-55 (에틸렌 프로필렌 다이엔 클래스 M 고무(EPDM) 및 폴리프로필렌의 열가소성 합합물) 캐빌로, 5 cm x 13 cm x 0.21 cm(2 인치 x 5 인치 x 0.084 인치) 크기임	카탈로그 번호 RZW07-016	미국 미시간주 워렌 소재의 자트코프 실즈 앤드 패키징
SS	18 게이지 스테인리스 강, 광학 이완된 마감(bright annealed finish).	스테인리스 강 304	미국 오하이오주 레이필드 소재의 켈인스트루먼츠, 인크.(ChemInstruments, Inc.)

[0065]

약어	설명	상표명	공급업체
PP	폴리프로필렌 패넬, 5 cm x 13 cm x 0.21 cm(2 인치 x 5 인치 x 0.084 인치) 크기임	프로테우스 호모폴리머 폴리프로필렌(PROTEUS HOMOPOLYMER POLYPROPYLENE)	미국 퀘드라엔지니어링 소재의 퀘드라엔지니어링 플라스틱 프로덕츠 유에스에이, 인크.(QUADRANT Engineering Plastics Products USA, Inc.)
TPO	열가소성 폴리올레핀 패넬; 10 cm x 15 cm x 0.3 cm(4 인치 x 6 인치 x 0.125 인치) 크기임	하이팩스(HIFAX) ETA-3131 세모플라스틱 올레핀 레진(THERMOPLASTIC OLEFIN RESIN)	네덜란드 사우스-홀랜드 프테르단 소재의 라이온델바셀 인더스트리즈(LyondellBasell Industries)
PE	두께가 50 마이크로미터 (0.002 인치)인 화학적으로 처리된 투명 폴리에스테르 필름	호스타판(HOSTAPHAN) 3SAB 접착된 어드하이어블 필름(SILICONE ADHIERABLE FILM)	미국 사우스캐롤라이나주 그리어 소재의 미츠비시 폴리에스테르 필름, 인코포레이티드(Mitsubishi Polyester Film, Incorporated)
9775	폴리코팅된 크래프트 라이너의 한쪽 면에 아크릴 감압 접착제를 갖는 접착제 전사 테이프, 접착제 두께가 0.13 mm (0.005 인치)이고 라이너 두께가 0.11 mm (0.0042 인치)임	쓰리엠 어드히시브 트랜스퍼 테이프(3M Adhesive Transfer Tape) 9775	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)
9816DC	34 kg (74 lb) 크래프트 라이너 상에 고무 접착제를 갖는 89 마이크로미터 (3.5 밀(mil)) 두께의 양면 코팅 백색 폴리에스테르 필름 캐리어	쓰리엠 어드히시브 트랜스퍼 테이프 9816DC	쓰리엠 컴퍼니
에드캠(ADCHEM) 5000M	고무계 접착제 및 0.013 mm (0.0005 인치) 두께의 폴리에스테르 캐리어를 갖는, 양면 코팅 백색 테이프 제품	에드캠 5000M 양면 코팅 테이프	미국 뉴욕주 리버데드 소재의 에드캠 코포레이션(Adchem Corporation)

[0066]

[0067] 시험 방법

[0068] 90° 각도 박리 접착력 시험

[0069] 305 mm/min (12 인치/분)의 박리 속도로 아이매스(IMASS) SP-2000 슬립/박리 시험기(미국 매사추세츠주 어코드 소재의 아이매스 인크.(IMASS, Inc.)로부터 입수가가능함)를 사용하여, 1.3 cm × 20 cm(0.5 인치 × 8 인치) 시험 샘플에 대해 ASTM 국제 표준 D3330, 방법 F에 기재된 바와 같이 90° 각도에서의 박리 접착 강도의 평가를 수행하였다. 2.0 kg (4.5 lb.) 고무 롤러의 4회 통과(pass)를 이용하여 테이프를 눌러서 샘플을 시험 패넬에 접착시켰다. 시험 패넬은 EPDM, EPDM/PP, PP, SS 및 TPO를 포함하였다. 제어된 환경의 공간에서 소정의 체류 시간 후에 시험 패넬에 대해 박리 시험을 수행하였다. 3개의 복제물(replicate)에 기초하여, 패넬로부터 테이프를 제거하는 데 필요한 평균 박리 접착력을 온스 단위로 기록하고 이를 뉴턴/데시미터(N/dm)로 표현하였다.

[0070] 70℃ 정적 전단 시험

[0071] 70℃로 설정된 오븐 내에서 1.3 cm × 2.5 cm(1/2 인치 × 1 인치) 시험 샘플 및 500 g 하중을 사용하여 ASTM 국제 표준 D3654, 절차 A에 기재된 바와 같이 정적 전단 강도의 평가를 수행하였다. 시험 패넬은 스테인리스강("SS")이었다. 파괴까지의 시간을 분 단위로 기록하였다. 10,000분 후 파괴가 관찰되지 않았다면, 시험을 멈추고 10,000+분의 값을 기록하였다.

[0072] 실시예 1 내지 실시예 8과 비교예 A 및 비교예 B

[0073] EPDM 탄성중합체를 저분자량 EPM 중합체(K1200A)와 블렌딩함으로써 접착제 샘플을 제조하였다. 접착제 샘플은 또한 수소화 탄화수소 점착부여제(ES5400) 및 가소제(222B)를 포함하였다. TRIAZ1, SR454 및 IRG651을 경화제로서 포함하였다. 접착제 샘플의 조성이 (하기) 표 2에 보고되어 있다.

[0074] [표 2]

접착제 샘플	EPDM 중합체	EPDM, 부	K-1200A, 부	ES5400, 부	222B, 부	PH, 부	TRIAZ1, 부	SR454, 부
A	K1446A	100	0	100	10	0.48	0.3	0.0
1	K1446A	85	15	100	10	0.48	0.3	2.5
2	K1446A	70	30	100	10	0.48	0.3	2.5
3	K1446A	55	45	100	10	0.48	0.3	2.5
4	K1446A	40	60	100	10	0.48	0.3	2.5
5	K1446A	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
B	K1446A	0	100	100	10	0.48	0.3	2.5
6	V2504	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
7	V6505	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
8	V7001	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5

[0075]

[0076] 각각의 접착제 샘플에 대하여, 모든 성분들을 유리병(glass jar) 내에 넣고, 톨루엔을 첨가하여 중량 기준으로 25% 내지 35% 고형물의 용액을 생성하였다. 병을 캡으로 막고, 혼합하기 위하여 48시간(hr) 동안 롤러 상에 놓았다. 이어서, 생성된 접착제 용액을 15 cm(6 인치) 폭의 나이프 코팅기를 사용하여 PE 필름 배킹의 처리된 면상에 코팅하였다. 71℃ (160°F)의 공기-순환식 오븐 내에서 10 내지 15분 동안 건조시킨 후에 두께가 0.051 mm (0.002 인치)인 접착제를 제공하도록 코팅 갭을 설정하였다. 이어서, 건조된 접착 필름을, 3 m/min의 컨베이어 벨트 속도로 공기 중에서 157 W/cm(400 W/in) 퓨전 유브이 시스템즈 D 벌브(미국 메릴랜드주 게이더스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템즈, 인크.의 모델 DRS-120 UV 프로세서(PROCESSOR))를 구비한 수은 램프 아래로 2회 통과 시킴으로써 경화시켰다. 이러한 조건 하에서, 미국 버지니아주 스티어링 소재의 이아이티, 인크.(EIT, Inc.)의 이아이티 파워 펙(EIT POWER PUCK)을 사용하여 3000 mJ/cm²의 총 UVA 에너지를 측정하였다. 생성된 접착 테이프의 접착제 면을 이형 라이너로 덮고, 시험할 때까지 제어된 환경 공간(23℃ 및 50% 상대 습도)에 보관하였다.

[0077] 기재로서 EPDM을 사용하여 90° 각도 박리 접착력 시험에 따라 각각의 접착 테이프를 시험하였다. 또한, 기재로서 스테인리스 강을 사용하여 70℃ 정적 전단 시험에 따라 각각의 접착 테이프를 시험하였다. 결과가 (하기) 표 3에 요약되어 있다.

[표 3]

	접착제 샘플	EPDM 상에서의 90° 박리 접착력 (N/dm)			70℃ 정적 전단 강도, 분
		30 분 체류	24 시간 체류	72 시간 체류	
비교예 A	A	14	34	49	10,000+
실시예 1	1	28	56	57	10,000+
실시예 2	2	25	55	59	10,000+
실시예 3	3	27	63	62	10,000+
실시예 4	4	33	87	114	10,000+
실시예 5	5	35	110	89	10,000+
비교예 B	B	39	44	30	23
실시예 6	6	48	137	114	10,000+
실시예 7	7	40	82	116	10,000+
실시예 8	8	37	91	87	1481

[0079]

[0080] 실시예 9 내지 실시예 15와 비교예 C 및 비교예 D

[0081] (하기) 표 4에 보고된 조성 변화를 갖고서 접착제 샘플 1의 절차에 따라 접착제 샘플 9 내지 샘플 15와 샘플 C 및 샘플 D를 제조하였다.

[0082] [표 4]

접착제 샘플	V2504, 부	K-1200A, 부	R1094, 부	PI1, 부	TRIAZ1, 부	SR454, 부
C	100	0	100	0.48	0.3	5.0
9	75	25	100	0.48	0.3	5.0
10	50	50	100	0.48	0.3	5.0
11	35	65	100	0.48	0.3	5.0
12	25	75	100	0.48	0.3	5.0
13	15	85	100	0.48	0.3	5.0
14	10	90	100	0.48	0.3	5.0
15	25	75	100	0.00	0.6	0.0
D	25	75	100	0.48	0.0	5.0

[0083]

[0084] 접착제 샘플을 PE 필름 배킹 상에 코팅하고, 이어서 실시예 1에서와 같이 코팅, 경화 및 건조시켰다. 이어서, 생성된 접착 테이프를, EPDM 기재를 사용하여 90° 각도 박리 접착력 시험에 따라 시험하고, 500 g 추와 함께 스테인리스 강 기재를 사용하여 70℃ 정적 전단 시험에 따라 시험하였다. 시험 결과가 (하기) 표 5에 보고되어 있다.

[0085] [표 5]

	접착제 샘플	EPDM 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm			70℃ 정적 전단 강도, 분
		30 분 채류	24 시간 채류	72 시간 채류	
비교예 C	C		27	46	10,000+
실시예 9	9		39	45	10,000+
실시예 10	10		33	54	10,000+
실시예 11	11		88	83	10,000+
실시예 12	12	35	100	104	10,000+
실시예 13	13		84	94	2,406
실시예 14	14		60	83	213
실시예 15	15	35	77	76	10,000+
비교예 D	D				8

[0086]

[0087] 실시예 16 내지 실시예 20

[0088] 사용된 경화제의 양 및 경화 조건을 달리 한 것을 제외하고는, 실시예 12에서 사용한 절차에 따라 실시예 16 내지 실시예 20을 제조하였다. 이들 실시예에 있어서는, TRIAZ1, PI1 및 SR454의 양을 EPDM 중합체 및 EPM 중합체 100부를 기준으로 각각 0.6부, 0.96부 및 10부로 증가시켰다.

[0089] 실시예 16 내지 실시예 19는 UV 조사에 의해 경화시켰으며, 퓨전 UV 프로세서 상에서의 컨베이어 벨트 속도를 변화시킴으로써 UV 에너지를 달리 하였다.

[0090] 실시예 20은, 샘플의 접착제 측을 실리콘 이형 라이너로 덮은 후에, 코팅된 필름 PE 배킹을, 질소 분위기 하에

서 PE 필름 측이 조사 공급원에 가깝게 하여, 미국 매사추세츠주 윌밍턴 소재의 에너지 사이언시스, 인크.(Energy Sciences, Inc.)의 일렉토커튼(ELECTOCURTAIN) CB-300 전자 빔 시스템으로 통과시킴으로써 전자 빔(EB) 조사를 사용하여 경화시켰다. EB 기계를 230 keV에서 작동시켰으며, 12 Mrad의 선량을 사용하였다.

기재로서 EPDM을 사용하여 90° 각도 박리 접착력 시험에 따라 각각의 접착 테이프를 시험하였다. 또한, 기재로서 스테인리스 강을 사용하여 70℃ 정적 전단 시험에 따라 각각의 접착 테이프를 시험하였다. 시험 결과 및 경화 조건이 (하기) 표 6에 보고되어 있다.

[표 6]

	UVA 에너지 또는 EB 선량	EPDM 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm			70℃ 정적 전단 강도, 분
		30 분 채류	24 시간 채류	72 시간 채류	
실시예 16	600 mJ/cm ²	47	154	74	745
실시예 17	1000 mJ/cm ²	40	120	96	10,000+
실시예 18	1500 mJ/cm ²	40	128	96	10,000+
실시예 19	3000 mJ/cm ²	39	71	73	10,000+
실시예 20	12 Mrad	66	97	102	10,000+

실시예 21 내지 실시예 24

또한, 접착제 샘플 9 내지 샘플 12를 다층 폼 테이프 구조물에서 평가하였다. 폼 테이프 내의 코어 층은 국제 특허 공개 WO 2007/149851 A1호(다니엘즈(Daniels) 등), 28 내지 30면에 기재된 바와 같이 제조된 914 마이크로미터 (36 밀) 두께의 폼 시트였다. 접착제 샘플 9 내지 샘플 12의 접착 필름을 이형 라이너들 사이에 50 마이크로미터 (2 밀) 두께로 코팅하고, 실시예 1에서와 같이 경화시켰다. 이어서, 접착제를 폼 코어의 양쪽 면에 라미네이팅하고, 생성된 폼 테이프의 한쪽 면을 두께가 0.08 mm (0.003 인치)인 알루미늄 포일 배킹에 접착시켰다. 생성된 접착 테이프를 1시간 동안 70℃ 오븐에 넣어서 층들 사이의 우수한 접착력을 보장하였다. 냉각시킨 후에, 폼 테이프의 다른 한쪽 면을 PP 및 TPO 패널에 라미네이팅하고 90° 박리 접착력 시험을 행하였다. 사용된 접착제와, PP 및 TPO 기재에 라미네이팅된 접착제 함유 폼 테이프 실시예 (실시예 21 내지 실시예 24)의 박리 성능이 표 7에 보고되어 있다. 표 7에서, "af"는 접착 파괴(adhesive failure)를 말하며, "fs"는 폼 파열(foam split)을 말하며, "fs/af"는 접착 파괴 및 폼 파열의 조합을 말한다.

[표 7]

	접착제 샘플	PP 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm			TPO 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm		
		20 분 채류	1 시간 채류	24 시간 채류	20 분 채류	1 시간 채류	24 시간 채류
실시예 21	9	453 (fs/af)	228 (af)	552 (fs)	581 (fs)		
실시예 22	10	523 (fs/af)	565 (fs)		539 (fs)		
실시예 23	11	378 (af)	525 (fs)		544 (fs)		
실시예 24	12	397 (af)	338 (af)	527 (fs)	493 (fs/af)	541 (fs)	

비교예 E 내지 비교예 G와 실시예 25 내지 실시예 27

표 8에 보고된 바와 같이 접착제 샘플 25 내지 샘플 27을 배합하고, 이축 동방향 회전 압출기 ZSK-30(미국 뉴저지주 램세이 소재의 베르너 앤드 플라이더러 코포레이션(Werner & Pfleiderer Corp.))을 사용하여 압출하였다. 압출기 배럴 온도를 135℃ (275°F)로 설정하였다. 이들 조성물의 모든 성분들을 개방 포트를 통해 수동으로 압출기 내로 공급하였다. 이어서, 이들을, 압출기 출구를 폐쇄한 상태로 300 rpm의 스크류 속도로 4분 동안 압출기 내에서 혼합되게 하였다. 이어서, 스크류 속도를 100 rpm으로 감소시키고, 압출기 출구를 개방하여 접착제가 드롭 코팅 다이를 통해 PE 필름의 프라이밍된 면 상에 코팅되게 하였다. 코팅된 접착 필름의 두께를 127 마이크로미터 (5 밀)로 제어하였다.

[0100] [표 8]

접착제 샘플	EPDM 중합제	EPM 중합제	접착부여제	EPDM, 부	EPM, 부	접착부여제, 부	222B, 부	PII, 부	TRIAZ2, 부	SR454, 부
25	V2504	K1200A	ES5400	25	75	100	10	0.48	0.3	7.0
26	V2504	K1200A	R1094	25	75	100	0	0.48	0.3	7.0
27	V2504	PA1305	R1094	25	75	100	0	0.48	0.3	7.0

[0101]

[0102] 냉각시킨 후, 실시예 1에 대해 기술한 바와 동일한 경화 절차에 따라 3000 mJ/cm²의 총 UVA 에너지를 사용하여 UV 조사에 의해 접착제 샘플을 경화시켰다.

[0103] 3개의 구매가능한 테이프(비교예 E 내지 비교예 G)를 90° 각도 박리 접착력 시험에 따라 박리 접착 강도에 대해 평가하였다. 비교예 E (9775), 비교예 E (9816DC), 및 비교예 F (애드캠 5000M)에서, 표시된 접착 필름을, 2.0 kg (4.5 lb.) 고무 롤러의 4회 통과를 이용하여 전사 테이프의 접착제 면을 포일에 대고 눌러서 알루미늄 패널(0.08 mm 두께)에 먼저 라미네이팅한 후에, 라이너를 제거하고 생성된 접착제/포일 용품을 평가하였다.

[0104] 실시예 25 내지 실시예 27과 비교예 E 내지 비교예 G를 EPDM, EPDM/PP 및 SS 기재를 사용하여 90° 박리 접착력 시험에 의해 그리고 70℃ 정적 전단 시험에 의해 시험하였다. 일 세트의 샘플을 23℃에서 24시간 후에 시험하였으며, 제2 세트를 70℃에서 7일 후에 시험하였다. 결과가 (하기) 표 9에 보고되어 있다.

[0105] [표 9]

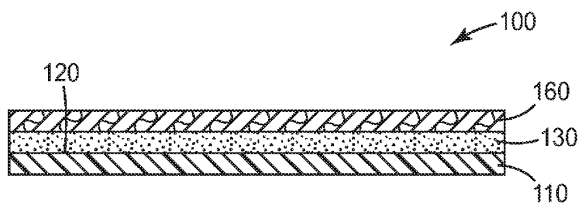
	접착제 샘플	EPDM 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm		EPDM/PP 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm		SS 상에서의 90° 박리 접착력, N/dm		70℃ 정적 전단, 분
		24 시간 채유	70℃에서 7일 채유	24 시간 채유	70℃에서 7일 채유	24 시간 채유	70℃에서 7일 채유	
실시예 25	25	111	123	56	73	178	260	693
실시예 26	26	88	139	65	110	67	322	7,982
실시예 27	27	68	150	59	93	84	400	10,000+
비교예 E	9775	37	35	72	63	182		3,054
비교예 F	9816DC	50	57	26	39	171		1
비교예 G	애드캠 5000M	11	20	2	20			2

[0106]

[0107] 본 명세서에서 언급된 모든 특허 및 간행물은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 본 명세서에서 주어진 모든 실시예는 달리 표시되지 않는다면 비제한적인 것으로 간주되어야 한다. 본 발명의 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 발명이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

도면1



도면2

