



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0115320
 (43) 공개일자 2012년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) *C09J 9/00* (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7018501
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년07월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/060405
 (87) 국제공개번호 WO 2011/075501
 국제공개일자 2011년06월23일
 (30) 우선권주장
 61/287,729 2009년12월18일 미국(US)

(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
 트라세르 스테펜
 독일 데-41453 노이스 칼-슐츠-스트라세 1
 데해세 프란코이스 씨
 벨기에 베-1831 디햄 헤르메슬란 7
 (74) 대리인
 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 저 표면 에너지 기재를 위한 감압 접착제

(57) 요 약

(a) 65 내지 94.5 중량%의 C₈ 아크릴레이트 에스테르, 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 중량평균 분자량이 400,000 내지 2,200,000 그램/몰이고, 반응이 용매의 존재 하에 수행되는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및 (c) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 포함하며, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm 초과이고, 추가로, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000분 초과인 경화된 접착제 조성물. 본 발명의 경화된 접착제는 저 표면 에너지 표면에 대해 탁월한 접착성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a)

iv) 65 내지 94.5 중량%의 C₈ 아크릴레이트 에스테르,

v) 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및

vi) 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체의 반응 생성물을 포함하고,

중량평균 분자량이 400,000 내지 2,200,000 그램/몰이고, 반응이 용매의 존재 하에 수행되는 공중합체;

(b) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제(tackifier); 및

(c) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 포함하며;

경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm 초과이고; 추가로, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000분 초과인 경화된 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 분자량 분산도가 4 내지 8인 경화된 접착제.

청구항 3

제1항에 있어서, 공중합체는 고유 점도가 0.4 내지 2인 경화된 접착제.

청구항 4

제1항에 있어서, C₈ 아크릴레이트 에스테르는 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.

청구항 5

제1항에 있어서, C₈ 아크릴레이트 에스테르는 80 내지 90 중량%인 경화된 접착제.

청구항 6

제1항에 있어서, 가교결합성 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체인 경화된 접착제.

청구항 7

제6항에 있어서, 극성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시-2-페녹시프로필 아크릴레이트, 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.

청구항 8

제6항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 극성 에틸렌계 불포화 단량체는 1 내지 2 중량%인 경화된 접착제.

청구항 9

제1항에 있어서, 공중합체는 적어도 2개의 비극성 단량체를 포함하는 경화된 접착제.

청구항 10

제1항에 있어서, 비극성 단량체는 아이소보르닐 아크릴레이트, 베르사트산 글리시딜 에스테르 아크릴산 부가생성물, 아이소포릴 아크릴레이트, t-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, N-옥틸아크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 경화된

접착제.

청구항 11

제1항에 있어서, 비극성 단량체는 10 내지 20 중량%인 경화된 접착제.

청구항 12

제1항에 있어서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 C₉인 경화된 접착제.

청구항 13

제1항에 있어서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 공중합체 100부당 40 내지 60부인 경화된 접착제.

청구항 14

제1항에 있어서, 가교결합제는 다작용성 알킬이민 유도체, 다작용성 금속킬레이트, (폴리)아이소시아네이트, 말단캡핑된 (폴리)아이소시아네이트, 아민, 아지리딘, 벨라민 수지, 다이-탄산/탄산 무수물(di-carbonic acids/carbonic acid anhydride), 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.

청구항 15

제1항에 있어서, 가교결합제는 공중합체 100부당 0.05 내지 0.15부(고형물/고형물)인 경화된 접착제.

청구항 16

제1항에 있어서, 표면 첨가제(유동 첨가제), 리올로지 첨가제, 광보호 첨가제(light protection additive), 나노입자, 탈기 첨가제(degassing additive), 산화방지제, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 경화된 접착제.

청구항 17

제1항의 경화된 접착제, 및 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재를 포함하는 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 페인트, 클리어코트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 물품.

청구항 19

제17항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 캐리어 필름을 추가로 포함하는 물품.

청구항 20

- (a) (i) 65 내지 94.5 중량%의 C₈ 아크릴레이트 에스테르; (ii) 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 (iii) 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체를 용매 중에서 중합하여 공중합체를 형성하는 단계;
- (b) 공중합체에, (i) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및 (ii) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 첨가하여 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계;
- (c) 경화성 접착제 조성물을 경화하는 단계; 및
- (d) 경화된 접착제 조성물을 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어 필름 사이에 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아크릴레이트계 감압 접착제 및 저 표면 에너지를 갖는 기재에 대한 그의 적용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴레이트 감압 접착제는 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 울리히(Urich)(미국 특허 제RE 24,906호)는 아크릴산 단량체의 C4 내지 C14 알킬 에스테르 다량과 아크릴산과 같은 공중합성 극성 단량체 소량을 포함하는 알킬 아크릴레이트 공중합체를 개시한다. 그러한 접착제는 그의 입수 가능성, 낮은 가격, 및 효과적인 감압 접착제에 필요한 것으로 알려진 접착성, 응집성, 신장성, 및 탄성의 필수적인 4중 밸런스를 제공하는 능력으로 인해 널리 인기가 있다.

[0003] 일부 산업 분야에서, 제조사들은 저 표면 에너지 재료를 사용하기 시작하였다. 예를 들어, 전통적으로 교통 표지판은 고 표면 에너지를 갖는 기재인 알루미늄으로 제조되어 왔다. 최근에는, 분말 코팅되거나 폐인팅된 표면, 또는 폴리에틸렌과 같은 저 에너지 기재가 교통 표지판을 제조하는 데 사용되고 있다. 알루미늄 기재 상에 사용하기 위해 고안된 아크릴레이트계 접착제는 저 표면 에너지 기재 상에서는 적절한 성능을 나타내지 않으며, 예를 들어, 접착제가 제거되기 쉽다. 고무계 접착제가 저 표면 에너지 기재 상에서 양호한 성능을 나타내었지만, 불량한 노화 및 냉온 성능을 갖는다.

발명의 내용

[0004] 일부 실시 형태에서, 안정성, 양호한 노화 특성, 양호한 저온 및 고온 전단 성능, 내열 및 내습성, 및/또는 양호한 내화학성(예를 들어, 내유성)을 제공하면서 저 표면 에너지 기재에 접착할 수 있는 아크릴레이트계 접착제를 갖는 것이 바람직하다.

[0005] 일 태양에서, 본 발명은 (a) 65 내지 94.5 중량%의 C_8 아크릴레이트 에스테르, 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 중량평균 분자량이 400,000 내지 2,200,000 그램/몰이고, 반응이 용매의 존재 하에 수행되는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제(tackifier); 및 (c) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합체를 포함하는 경화된 접착제 조성물을 제공하며, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm 초파이고; 추가로, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000분 초파이다.

[0006] 다른 태양에서, 본 발명은 (a) (i) 65 내지 94.5 중량%의 C_8 아크릴레이트 에스테르, 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체의 반응 생성물을 포함하고, 중량평균 분자량이 400,000 내지 2,200,000 그램/몰인 공중합체; (ii) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및 (iii) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합체를 포함하는 경화된 접착제 조성물 - 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm 초파이고; 추가로, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No.8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000분 초파임 -; 및 (b) 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재를 포함하는 물품을 제공한다.

[0007] 다른 실시 형태에서, (a) (i) 65 내지 94.5 중량%의 C_8 아크릴레이트 에스테르; (ii) 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 (iii) 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체를 용매 중에서 중합하여 공중합체를 형성하는 단계; (b) 공중합체에, (i) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및 (ii) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합체를 첨가하여 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계; (c) 경화성 접착제 조성물을 경화하는 단계; 및 (d) 경화된 접착제 조성물을 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어 필름 사이에 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법이 제공된다.

[0008] 상기 개요는 각각의 실시 형태를 설명하고 하고자 하는 것이 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 하기 상세한 설명에서 또한 설명된다. 다른 특징, 목적, 및 이점이 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 저 표면 에너지 기재에 대한 접착을 위한 접착제를 제공한다.

[0010] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 상호교환가능하게 사용되며 하나 이상을 의미하고;

[0011] "및/또는"은 하나 또는 둘 모두의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는데 사용되며, 예를 들어, A 및/또는

B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함하고;

[0012] "가교결합"은 재료의 모듈러스(modulus)를 증가시키기 위해서 화학 결합 또는 화학 기를 사용하여 2개의 예비-형성된 중합체 사슬을 연결하는 것을 지칭하고;

[0013] "상호중합된"(interpolymerized)은 함께 중합되어 중합체 골격을 형성한 단량체를 지칭하고;

[0014] "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) 또는 메타크릴레이트($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOR}$) 구조 중 어느 하나 또는 그의 조합을 포함하는 화합물을 지칭한다.

[0015] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).

[0016] 또한 본 명세서에서, "적어도 2"의 언급은 2 이상의 모든 수(예를 들어, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등)를 포함한다.

[0017] 또한 본 명세서에서, "적어도 하나"의 언급은 하나 이상의 모든 수(예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등)를 포함한다.

[0018] 감압 접착제의 특징은 계면 특성 및 리올로지 특성에 의해 결정된다. 감압 접착제의 리올로지는 유리 전이 온도(T_g)를 변경함으로써 달라질 수 있는 것으로 알려져 있다. 폴리아크릴레이트 감압 접착제는 일반적으로 저 유리 전이 온도 공단량체(역사적으로: 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 또는 부틸아크릴레이트)와 고 유리 전이 온도 공단량체(역사적으로: 아크릴산)의 공중합체이다. T_g 는 저 및 고 T_g 공단량체의 비율을 조정함으로써 달라질 수 있다. 이러한 감압 접착제(아크릴산의 양이 5 내지 15 %의 범위임)는 스테인리스 강과 같은 고 에너지 표면 상에서 탁월한 박리 및 전단 특성을 야기할 것이다. 그러나, 저 표면 에너지 표면 상에서는, 이러한 감압 접착제가 부적당하게 작용한다.

[0019] 저 표면 에너지 표면을 위한 감압 접착제의 선택에 있어서, (박리 시험에 의해 측정 시) 저 표면 에너지 표면에 달라붙기에 충분한 접착성을 갖지만, (전단 시험에 의해 측정 시) 충분한 응집 강도(즉, 접착제의 내부 강도)를 갖는 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 감압 접착제의 접착 특성 및 응집 특성이 균형을 이루어야만 한다. 본 발명의 감압 접착제는 단량체들, 접착부여제, 및 가교결합제의 특정 조합을 선택함으로써 저 표면 에너지 접합의 더 엄격한 요건을 충족시킨다. 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 아크릴레이트계이다.

[0020] 저 표면 에너지 표면 상에서 충분한 접착성(즉, 고도의 박리 성능)을 달성하기 위하여, T_g 가 낮은 단량체가 필요하다. 본 발명에서, 저 T_g 단량체는 아크릴산 에스테르이다.

[0021] 유용한 아크릴산 에스테르는 선형 또는 분지형 비-3차 알킬 알코올 - 알킬 기는 8개의 탄소 원자를 포함함 -의 제1 1작용성 아크릴레이트 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체를 포함한다.

[0022] 예시적인 C_8 아크릴레이트 에스테르 단량체에는, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n -옥틸 아크릴레이트, 아이소옥틸 아크릴레이트, 및 그의 조합이 포함된다.

[0023] 저 표면 에너지 표면에 대한 접착성을 추가로 증대시키기 위하여, 접착부여제가 사용된다. 본 발명에서 적합한 접착부여제에는 수소화된 탄화수소 접착부여제가 포함된다. 부분적으로 수소화된 탄화수소 접착부여제가 특히 주목된다. 수소화된 탄화수소 접착부여제는 전통적으로 아크릴계 감압 접착제에서보다는 고무계 접착제에서 더 많이 사용된다. 수소화된 탄화수소 접착부여제가 본 명세서에 개시된 저 표면 에너지 기재를 위한 아크릴레이트계 감압 접착제에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 예시적인 수소화된 탄화수소 접착부여제에는 C_9 및 C_5 수소화된 탄화수소 접착부여제가 포함된다. C_9 수소화된 탄화수소 접착부여제의 예에는 하기 상표명으로 판매되는 것들이 포함된다: 네덜란드 미넬버그 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)에 의해 판매되는, "리갈라이트(REGALITE) S-5100", "리갈라이트 R-7100", "리갈라이트 R-9100", "리갈라이트 R-1125", "리갈라이트 S-7125", "리갈라이트 S-1100", "리갈라이트 R-1090", "리갈레즈(REGALREZ) 6108", "리갈레즈 1085", "리갈레즈 1094", "리갈레즈 1126", "리갈레즈 1139", 및 "리갈레즈 3103"; 이스트맨 케미칼 컴퍼니에 의해 판매되는 "피코타크(PICCOTAC)" 및 "이스토타크(EASTOTAC)"; 미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 인크.(Arakawa Chemical Inc.)에 의해 판매되는 "아르콘(ARKON) P-140", "아르콘 P-125", "아르콘 P-115", "아르콘 P-100", "아르콘 P-90", "아르콘 M-135", "아르콘 M-115", "아르콘 M-100", 및 "아르콘 M-90"; 및 미국 텍사스주 어빙 소재의 엑손 모빌 코포레이션(Exxon Mobil Corp.)에 의해 판매되는 "에스코레즈(ESCOREZ) 500".

"리갈라이트 S-5100", "리갈라이트 R-7100" 및 "리갈라이트 R-9100"을 포함하는, 부분적으로 수소화된 C₉ 수소화된 접착부여제가 특히 주목된다.

- [0024] C₅ 수소화된 탄화수소 접착부여제의 예에는 하기 상표명으로 판매되는 것들이 포함된다: 네덜란드 미델버그 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니로부터의 "이스토타크 C100" 시리즈, "이스토타크 C115" 시리즈, "이스토타크 130" 시리즈, 및 "이스토타크 142" 시리즈.
- [0025] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 오직 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함한다.
- [0026] 접착부여제는 박리 접착성을 증가시킬 것이다, 응집성을 또한 감소시킬 것이다(즉, 전단 성능을 감소시킬 것이다). 그러므로, 응집성을 증가시키기 위해 극성 가교결합성 단량체가 첨가될 수 있다. 그러나, 전형적으로 극성 가교결합성 단량체는 또한 저 표면 에너지 기재 상에서의 박리 강도를 감소시킨다. 추가로, 구매 가능한 수소화된 탄화수소 접착부여제는 전형적으로 고농도의 극성 가교결합성 단량체와 상용성이 없으며 상 분리를 나타낸다. 그러므로, 낮은 수준, 전형적으로 약 5% 미만의 극성 가교결합성 단량체가 사용된다.
- [0027] 전단 특성을 개선하기 위해 비극성 단량체가 감압 접착제에 첨가된다. 이러한 비극성 단량체는 또한 수소화된 탄화수소 접착부여제를 용매화하고 접착부여제의 상 분리를 최소화하는 데 도움을 준다. 일 실시 형태에서, 비극성 단량체는 고 Tg 단량체이며, 즉, 단량체는 Tg가 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 또는 심지어 70 °C 이상이고; 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 또는 심지어 80°C 이하이다. 고 Tg 비극성 단량체는 저 표면 에너지 표면 상에서의 감압 접착제의 높은 박리 강도 및 높은 전단 강도에 도움을 줄 수 있다.
- [0028] 감압 접착제 매트릭스 내에서의 수소화된 탄화수소 접착부여제의 최상의 용해도를 달성하도록 중합체를 맞춤 제조하기 위하여, 제2 비극성 단량체가 첨가될 수 있다.
- [0029] 적어도 하나의 비극성 단량체의 첨가 및/또는 극성 가교결합성 단량체 함량의 감소는 감압 접착제와 수소화된 탄화수소 접착부여제의 혼화성을 증가시킬 것이다.
- [0030] 저 표면 에너지 표면 상에서 적합한 접착성을 달성하기 위해서는 가교결합체 농도가 낮을 필요가 있으나, 낮은 수준의 가교결합체를 갖는 조성물은 전단 문제를 겪는다. 단량체들과 수소화된 탄화수소 접착부여제의 조합을 사용함으로써, 가교결합체 농도에 비해 안정한 시스템이 달성된다.
- [0031] 단량체들, 접착부여제 및 가교결합제의 특정 조합의 선택 외에, 중합체 조성물의 문자량이 또한 저 표면 에너지 표면에 대한 접합에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 낮은 문자량은 양호한 박리 값을 제공하나, 불량한 응집성을 제공하는 반면, 높은 문자량은 불량한 박리 값을 제공하나 양호한 응집성을 제공한다. 따라서, 높은 전단(고분자량 부분)을 갖는 접착성 시스템(저분자량 부분)을 달성하기 위해 넓은 문자량 분포가 사용될 수 있다.
- [0032] 용매에서의 단량체들의 중합은 또한 저 표면 에너지 기재에 대한 접착제의 접합에 영향을 주는 것으로 여겨진다. 용매 중합은 (무용매 중합, 예를 들어 UV와 비교하여) 더 광범위한 단량체들이 사용될 수 있도록 하며, 상이한 문자량 및 상이한 중합체 구조(예를 들어, 선형 또는 분지형 중합체)를 이루도록 중합체를 맞춤 제조할 수 있도록 한다.
- [0033] 본 발명에 따른 감압 접착제의 제조에 대한 추가의 상세 사항이 하기에 기재된다.
- [0034] C₈ 아크릴산 에스테르, 극성 가교결합성 단량체, 및 적어도 하나의 비극성 단량체를 중합하여 공중합체를 형성한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 공중합체는 적어도 2개의 상이한 상호중합된 단량체(즉, 동일한 화학적 구조를 갖지 않는 단량체)를 포함하는 중합체이며, 삼중합체(3개의 상이한 단량체를 포함함), 사중합체(4개의 상이한 단량체를 포함함) 등을 포함한다.
- [0035] 본 발명의 공중합체는 공중합체 중의 다른 단량체들에 비해 65, 70, 75, 80, 83.5, 84, 85, 또는 심지어 90 중량% 이상; 80, 83.5, 85, 90, 92, 94, 또는 심지어 94.5 중량% 이하의 C₈ 아크릴산 에스테르를 포함한다. 다른 공단량체들에 비해 더 많은 양의 아크릴산 에스테르 단량체가 저온에서 더 높은 접착성을 감압 접착제에 제공한다.
- [0036] 낮은 수준의 극성 가교결합성 단량체를 사용하여 감압 접착제의 응집 강도를 증가시킬 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 단량체"는, 문헌[Fedors in Polym. Eng. and Sci., v. 14, p. 147 (1974)]에 기재된 바와 같이, 폐도르스(Fedors) 기술에 따라 측정 시, 그의 단일중합체의 용해도가 11.0 초파인 단량체이

다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "가교결합성 단량체"는 전자 빔, 열 처리, 자외선(UV) 조사, 및 그의 조합을 통해 가교결합될 수 있는 기를 갖는 단량체를 말한다.

[0037] 일 실시 형태에서, 극성 가교결합성 단량체는 가교결합성 기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "에틸렌계 불포화 단량체"는 열 및/또는 방사선 하에서 적합한 개시제의 분해에 의해 생성된 라디칼에 노출될 때 자유 라디칼 반응을 진행할 수 있는 단량체를 말한다.

[0038] 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 작용기를 갖는 단량체를 포함한다: 하이드록실, 카르복실, 에폭시, 산 아미드, 아이소시아네이트 또는 아미노 기. 예시적인 에틸렌계 불포화 단량체에는: 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-2-페녹시프로필 아크릴레이트, 아크릴산(AA), 및 그의 조합이 포함된다. 추가적인 예에는 시아노에틸아크릴레이트, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 및 말레산, β -카르복시에틸아크릴레이트, 아크릴아미드, N,N-다이알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트, 및 그의 조합이 포함된다.

[0039] 양호한 저온 이용가능성 및 성능이 본 발명에 유용한 감압 접착제를 위해 바람직하다. 더 높은 수준의 극성 가교결합성 단량체는 전형적으로 저온 성능(예를 들어, 충격성 및 접착성) 및 접착부여제 혼화성에 악영향을 주며, 저 표면 에너지 기재에 대한 접착성을 떨어뜨린다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 접착제는 적어도 약 -10°C(14°F)에 이르는, 더욱 바람직하게는 적어도 약 -17°C(0°F)에 이르는 양호한 냉온 충격성(cold impact)을 갖는다. 냉온 충격성 성능은 바람직하게는 ASTM D4272 또는 유사한 시험을 사용하여 0°C(32°F) 이하의 온도에서 평가된다.

[0040] 본 발명에서, 극성 가교결합성 단량체는 공중합체 중의 다른 단량체들에 비해 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 또는 심지어 3.8 중량% 이상; 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 3.8, 4, 4.5, 또는 심지어 5 중량% 이하로 포함된다.

[0041] 비극성 단량체는 폐도르스 기술에 의해 측정 시 그의 단일중합체의 용해도 파라미터가 11.0 이하이고 C8 아크릴산 에스테르가 아닌 단량체들로부터 선택되는 비극성 에틸렌계 불포화 단량체일 수 있다. 예시적인 비극성 단량체에는 아이소포릴 아크릴레이트, N-알킬(메트)아크릴아미드(예를 들어, N-옥틸 메타크릴아미드), 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트라이메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐(메트)아크릴레이트, 베르사트산(versatic acid) 글리시딜 에스테르 아크릴산 부가생성물, t-부틸사이클로헥실아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 및 그의 조합이 포함된다.

[0042] 일 실시 형태에서, 경화된 접착제 조성물(즉, 감압 접착제)은 적어도 2개의 비극성 단량체를 포함한다.

[0043] 본 발명에서, 공중합체 중의 비극성 단량체는 공중합체 중의 다른 단량체들에 비해 5, 10, 15, 20, 25, 30, 또는 심지어 35 중량% 이상; 10, 15, 20, 25, 또는 심지어 30 중량% 이하로 포함된다.

[0044] 공중합체는 부가적인 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 예에는 2-에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 아이소옥틸 메타크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 아이소부틸(메트)아크릴레이트, n-펜틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, n-노닐(메트)아크릴레이트, 공중합성 방향족 케톤 단량체, 예를 들어, 아크릴로일 벤조페논, 페녹시에틸 아크릴레이트, 모노에틸렌계 불포화 모노-, 다이- 및 트라이알콕시 실란 화합물, 예를 들어, 메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 비닐다이메틸에톡시실란, 비닐메틸다이에톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이메톡시실란, 및 비닐트라이페녹시실란, 기타 비닐 함유 화합물, 예를 들어, N-비닐 락탐(예를 들어, N-비닐 피롤리돈, 및 N-비닐 카프로락탐), 비닐 4-비닐피리딘, N-비닐프탈이미드, 2,3-다이메톡시스터렌, 비닐아세테이트, 비닐포름아미드, 및 에틸비닐에테르, 및 그의 조합이 포함된다.

[0045] 감압 접착제에 사용되는 공중합체의 분자량 및 분자량 분포가 본 명세서에 개시된 바와 같이 저 표면 에너지 표면 상에서 높은 접착성 값을 달성하는 데 중요한 파라미터일 수 있다.

[0046] 본 발명의 공중합체는 중량평균 분자량이 300,000; 400,000; 500,000, 또는 심지어 600,000 그램/몰 이상; 1,000,000; 1,250,000; 1,500,000; 1,750,000; 2,000,000; 2,200,000 또는 심지어 2,250,000 그램/몰 이하이다. 공중합체의 분자량은 본 기술 분야에 공지된 바와 같이 젤 투과 크로마토그래피에 의해 결정할 수 있다. 전형적으로 본 발명의 공중합체는 공중합체의 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량으로서 계산할 수 있는 분자량 분산도를 갖는다. 분산도는 4, 4.5, 5, 5.5, 또는 심지어 6 이상; 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 또는 심

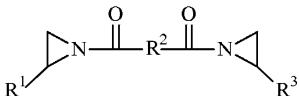
지어 8 이하일 수 있다.

- [0047] 고유 점도는 공중합체의 분자량과 관련되나, 다른 인자, 예를 들어, 종합체의 농도를 또한 포함한다. 본 발명에서, 공중합체의 고유 점도는, 에틸 아세테이트 중에서 0.15 그램/데시리터(g/dL)의 농도에서 측정 시, 0.4, 0.45, 0.5, 0.6, 0.7, 또는 심지어 0.8 이상; 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 또는 심지어 2.5 이하일 수 있다.
- [0048] 공중합체의 분자량은 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 제어할 수 있다. 예를 들어, 종합 중에, 사슬 전달제를 단량체들에 첨가하여 분자량을 제어할 수 있다.
- [0049] 유용한 사슬 전달제에는, 예를 들어, 사브롬화탄소, 알코올, 메르캅탄, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함된다. 예시적인 사슬 전달제는 아이소옥틸티오글리콜레이트 및 사브롬화탄소이다. 총 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 또는 심지어 0.4 중량부 이상의 사슬 전달제가 사용될 수 있으며; 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 또는 심지어 0.6 중량부 이하의 사슬 전달제가 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 감압 접착제에 사용되는 공중합체는, 예를 들어, 용매 중합, 및 유화 또는 분산 중합의 통상적인 기술을 포함하는, 본 기술 분야에 공지된 기술에 의해 중합될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 공중합체는 용매 중에서 중합된다. 중합 반응은 유기 자유 라디칼 반응을 위해 적합한 임의의 용매 중에서 수행될 수 있다. 반응물은 용매 중에 임의의 적합한 농도로 존재할 수 있다. 적합한 용매의 예에는 지방족 및 지환족 탄화수소(예를 들어, 헥산, 햅탄, 옥탄, 노난, 사이클로헥산), 방향족(예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트), 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸 아이소부틸 케톤), 설폭사이드(예를 들어, 다이메틸 설폭사이드), 아미드(예를 들어, N,N-다이메틸 포름아이드, N,N-다이메틸아세트아미드)가 포함된다. 용매는 단독으로 또는 혼합물(예를 들어, 햅탄과 에틸 아세테이트의 혼합물)로서 또는 다른 에테르(예를 들어, 다이에틸에테르, 글리임, 다이글라임, 다이아이소프로필에테르), 또는 알코올(예를 들어, 에탄올, 아이소프로필 알코올)과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0052] 중합은 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제의 존재 하에 수행될 수 있다. 유용한 자유 라디칼 열개시제에는, 예를 들어, 아조, 퍼옥사이드, 퍼설페이트, 및 레독스 개시제, 및 그의 조합이 포함된다.
- [0053] 중합 반응은 유기 자유 라디칼 반응을 수행하기 위해 적합한 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 사용하기 위한 특정 온도 및 용매는 시약의 용해도, 특정 개시제를 사용하는 데 필요한 온도, 및 원하는 분자량과 같은 고려사항에 기초하여 당업자에 의해서 용이하게 선택될 수 있다. 모든 개시제 및 모든 용매에 적합한 특정 온도를 열거하는 것이 실용적이지는 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 약 30°C 내지 약 200°C이다.
- [0054] 본 발명의 일 실시 형태에서, 경화성 조성물은 공중합체, 접착부여제, 및 가교결합제를 포함한다.
- [0055] 접착부여제는 공중합체와 혼화가능하여 거시적인 상 분리가 일어나지 않아야만 한다. 탄화수소계 접착부여제는 극성이 낮으며 통상적인 극성 단량체 함유 접착제와는 보통 혼화가능하지 않다. 그러나, 비극성 단량체가 접착제에 포함되어 접착부여제를 용매화할 수 있다. 접착부여제의 특정 양은 아크릴레이트-함유 중합체의 조성에 따라 좌우되며 일반적으로 전단 강도를 떨어뜨리지 않으면서 박리 강도를 최대화하도록 선택된다.
- [0056] 수소화된 탄화수소 접착부여제는 공중합체 100부당 30, 40, 50, 55, 또는 심지어 60부 이상; 40, 50, 55, 60, 65, 또는 심지어 70부 이하의 수준으로 첨가될 수 있다.
- [0057] 선택적으로, 추가의 접착부여제가 수소화된 탄화수소 접착부여제와 조합하여 사용될 수 있다. 예시적인 부가적인 접착부여제에는 테르펜 폐놀 수지, (폴리)테르펜, 및 로진 에스테르 및 비-수소화된 탄화수소 수지가 포함된다. 사용되는 경우, 부가적인 접착부여제는 접착부여제 총량의 50 중량%를 초과하지 않는 양으로 첨가될 것이다.
- [0058] 추가의 첨가제가 조성물에 첨가될 수 있다. 유용한 첨가제에는 가소제가 포함된다. 예시적인 가소제에는 탄화수소유(예를 들어, 방향족, 파라핀계, 또는 나프탈렌계인 것) 프탈레이트(예를 들어, 테레프탈레이트), 포스페이트 에스테르, 이염기산 에스테르, 지방산 에스테르, 폴리에테르(예를 들어, 알킬 폐닐 에테르), 에폭시 수지, 세바케이트, 아디페이트, 시트레이트, 트라이멜리레이트, 다이벤조에이트, 및 그의 조합이 포함된다. 선택적인 가소제는 전형적으로 10 중량부 미만의 양으로 첨가될 것이다.
- [0059] 가교결합제가 경화성 조성물을 경화하는 데 사용된다. 유용한 가교결합제에는 열 가교결합제가 포함된다. 예

시적인 열 가교결합제에는 멜라민, 다이-탄산/탄산 무수물(di-carbonic acids/carbonic acid anhydride), 다작용성 아지리딘, 다작용성 아이소시아네이트, 옥사졸, 금속 칼레이트, 아민, 카르보다이이미드, 옥사졸리딘, 및 에폭시 화합물이 포함된다. 일 실시 형태에서, 가교결합제는 중합 후에 용매계 감압 접착제에 첨가될 수 있으며 코팅된 감압 접착제의 오븐 건조 중에 열에 의해 활성화될 수 있다.

[0060] 예시적인 아지리딘에는 본 명세서에서 "비스아미드"라고도 지칭되는 1,1'-(1,3-페닐렌 디카르보닐)-비스-(2-메틸아지리딘)(CAS No. 7652-64-4) 이 포함된다.

[0061] 비스아미드 가교결합제는 하기 화학식의 것일 수 있다:



[0062]

여기서,

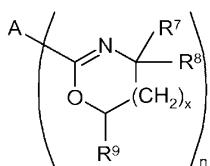
[0064] R¹ 및 R³은 독립적으로 H 및 C_nH_{2n+1}(여기서,

[0065] n은 1 내지 5 범위의 정수임)로 이루어진 군으로부터 선택되고, R²는 페닐, 치환된 페닐, 트라이아진, 및 -C_nH_{2m}-(여기서, m은 1 내지 10 범위의 정수임)과, 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이다.

[0066] 유용한 폴리아이소시아네이트는 지방족, 지환족, 및 방향족 다이아이소시아네이트, 및 그 혼합물을 포함한다. 다수의 그러한 다이아이소시아네이트가 구매 가능하다. 적합한 다이아이소시아네이트의 대표적인 예에는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI), 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(TMHDI), m- 및 p-테트라메틸자일렌 다이아이소시아네이트(TMADI), 다이페닐메탄 다이아이소시아네이트(MDI), 나프탈렌 다이아이소시아네이트(NDI), 페닐렌 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트(IPDI), 틀루엔 다이아이소시아네이트(TDI), 비스(4-아이소시아네이토사이클로헥실) 메탄(H12MDI) 등, 및 그 혼합물이 포함된다. 유용한 폴리아이소시아네이트에는 상기에 열거된 단량체성 폴리아이소시아네이트의 유도체가 또한 포함된다. 이러한 유도체에는 바이우레트 기를 포함하는 폴리아이소시아네이트, 예를 들어, 미국 웬실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션(Bayer Corp.)으로부터 상표명 "데스모두르(DESMODUR) N-100"으로 입수 가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI)의 바이우레트 부가 생성물, 아이소시아누레이트 기를 포함하는 폴리아이소시아네이트, 예를 들어, 미국 웬실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 "데스모두르 N-3400" 및 "데스모두르 L-75"로 입수 가능한 것들, 뿐만 아니라 우레탄 기, 카르보다이이미드 기, 알로파네이트 기 등을 포함하는 폴리아이소시아네이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 원한다면, 3개 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 하나 이상의 폴리아이소시아네이트를 소량으로 첨가하여 가교결합의 정도에 영향을 줄 수 있다.

[0067] 본 발명에 유용한 다작용성 옥사졸린 가교결합제는 2-옥사졸린, 2-옥사진 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기를 문자당 2개 이상 포함하는 것이다. 예에는 1,3-옥사질 헤테로사이클릭 화합물, 예를 들어, 1,3-옥사졸린 및 2-페닐-2-옥사졸린이 포함된다. 비스옥사졸린은 전형적으로 폴리카르복실산으로부터 유도되며, 그러한 폴리카르복실산에는 방향족 산; 예를 들어, 아이소프탈산, 테레프탈산, 5-t-부틸아이소프탈산, 트라이메스산, 1,2,4,5-벤젠태트라카르복실산 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산이 포함되나 이로 한정되지 않는다. 바람직한 폴리카르복실산에는 아이소프탈산, 테레프탈산 및 트라이메스산이 포함된다.

[0068] 본 발명에 유용한 다작용성 1,3-옥사질 헤�테로사이클릭 화합물은 통상적으로 알칸올아민과 폴리카르복실산의 상응하는 에스테르의 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리(1,3-옥사질 헤�테로사이클릭) 화합물의 비제한적인 예에는 하기 화학식으로 나타내어지는 핵을 갖는 비스옥사졸린이 포함된다:



[0069]

- [0070] 여기서, A는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 환형 또는 비환형 지방족 또는 치환된 환형 또는 비환형 지방족 부분 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 (아릴)단핵 또는 다핵 또는 지방족 치환된 아릴 잔기 및 약 2 내지 200,000개의 반복 단위를 포함하는 중합체성 또는 올리고머성 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0071] R⁷은 독립적으로 H, CH₃, CH₂CH₃, 또는 C₆H₅를 나타내고;
- [0072] R⁸ 및 R⁹는 독립적으로 H 또는 CH₃을 나타내며, 바람직하게는 R⁷과 R⁹ 둘 모두가 CH₃인 것은 아니고;
- [0073] x는 0 또는 1의 정수를 나타내며;
- [0074] n은 2 이상의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이다.
- [0075] 예시적인 다작용성 옥사졸린 가교결합제에는 4,4'-5,5'-테트라하이드로-2,2'-비스옥사졸; 2,2'-(알칸다이일)비스[4,5-다이하이드로옥사졸], 예를 들어, 2,2'-(1,4-부탄다이일)비스[4,5-다이하이드로옥사졸] 및 2,2'-(1,2-에탄다이일)비스[4,5-다이하이드로옥사졸]; 2,2'-(아릴렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸], 예를 들어, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸]; 2,2'-(1,5-나프탈레닐)비스[4,5-다이하이드로옥사졸] 및 2,2'-(1,8-안트라세닐)비스[4,5-다이하이드로옥사졸]; 설포닐, 옥시, 티오 또는 알킬렌 비스 2-(아릴렌)[4,5-다이하이드로옥사졸], 예를 들어, 설포닐 비스 2-(1,4-페닐렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸], 옥시비스 2-(1,4-페닐렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸], 티오비스 2-(1,4-페닐렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸] 및 메틸렌 비스 2-(1,4-페닐렌)비스[4,5-다이하이드로옥사졸]; 2,2',2"--(아릴렌 트리스[4,5-다이하이드로옥사졸], 예를 들어, 2,2',2"--(1,3,5-페닐렌 트리스[4,5-다이하이드로옥사졸]; 2,2',2",2'-(아릴렌 테트라[4,5-다이하이드로옥사졸], 예를 들어, 2,2',2",2'-(1,2,4,5-페닐렌 테트라[4,5-다이하이드로옥사졸] 및 말단 옥사졸린 기를 갖는 올리고머성 및 중합체성 재료가 포함된다.
- [0076] 다른 실시 형태에서, 자유 라디칼에 의존하여 가교결합 반응을 수행하는 열 가교결합제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 퍼옥사이드와 같은 시약이 자유 라디칼의 공급원으로서 역할을 할 수 있다. 충분히 가열될 때, 이러한 전구체는 자유 라디칼을 발생시킬 것이며, 이는 중합체의 가교결합 반응을 일으킨다. 일반적인 자유 라디칼 발생 시약은 벤조일 퍼옥사이드이다. 자유 라디칼 발생제는 단지 소량으로만 필요하나, 일반적으로 가교결합 반응을 완료하기 위해서 비스아미드 및 아이소시아네이트 시약의 경우에 필요한 것보다 더 높은 온도가 필요하다.
- [0077] 추가로 유용한 가교결합제에는, 자외(UV) 광에 의해 활성화되는 감광성 가교결합제가 포함된다. 용액 중합체에 사후-첨가되고 UV 광에 의해 활성화될 수 있는 다른 감광성 가교결합제는 트라이아진, 예를 들어, 2,4-비스(트라이클로로메틸)-6-(4-메톡시-페닐)-s-트라이아진이다. 이러한 가교결합제는 중압 수은등 또는 UV 블랙라이트와 같은 공급원으로부터 발생되는 UV 광에 의해 활성화된다.
- [0078] 열, 수분, 또는 감광성 가교결합제 이외에, 가교결합은 또한 고에너지 전자기 방사선, 예를 들어, 감마 또는 e-빔 방사선을 사용하여 활성화될 수 있다.
- [0079] 예시적인 가교결합제에는 다작용성 알킬이민 유도체, 다작용성 금속킬레이트, (폴리)아이소시아네이트, 말단캡핑된 (폴리)아이소시아네이트, 아민, 아지리딘, 멜라민 수지, 다이-탄산/탄산 무수물, 및 그의 조합이 포함된다.
- [0080] 가교결합제는 공중합체 100부(고형물) 당 0.01, 0.08, 0.10, 0.11, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 또는 심지어 2.5부(고형물) 이상; 0.15, 0.2, 0.3 0.5, 1, 1.5, 2, 2.3, 또는 심지어 3.0부(고형물) 이하의 수준으로 첨가될 수 있다.
- [0081] 감압 접착제의 특성을 변화시키기 위해 다른 첨가제가 중합성 혼합물 중에 포함되거나 또는 배합 또는 코팅 시점에 첨가될 수 있다. 그러한 첨가제에는 표면 첨가제(유동 첨가제), 리울로지 첨가제, 광보호 첨가제(light protection additive), 나노입자, 탈기 첨가제(degassing additive), 산화방지제, 안료, 충전제, 예를 들어, 유리 또는 중합체 버블 또는 비드(팽창되거나 팽창되지 않을 수 있음), 소수성 또는 친수성 실리카, 탄산칼슘, 유리 또는 합성 섬유, 강인화제(toughening agent), 보강제, 난연제, 산화방지제, 및 안정제가 포함된다. 첨가제는 원하는 최종 특성을 얻기에 충분한 양으로 첨가된다.
- [0082] 다른 첨가제가 사용되는 경우, 총 첨가제의 건조 중량을 기준으로 2, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 또는 심지어 40 중량% 미만이 적합할 것이다.

- [0083] 전형적으로 경화성 조성물은 통상적인 처리 장비에서 공중합체(들), 가교결합제, 접착부여제, 및 선택적으로 부가적인 접착부여제/가소제 및/또는 기타 첨가제(원한다면)를 혼합하여 제조할 수 있다. 원하는 양의 배합 성분 및 기타 통상적인 보조제 또는 성분을 경화성 조성물에 첨가하고, 임의의 통상적인 혼합 장치, 예를 들어, 압출기, 정적 혼합기, 내부 혼합기(예를 들어, 벤버리(Banbury) 혼합기), 2롤 밀, 또는 임의의 다른 간편한 혼합 장치를 사용하여 즉시 혼합 또는 배합할 수 있다. 혼합 중 혼합물의 온도는 전형적으로 조성물의 가교결합 온도 미만으로 안전하게 유지된다. 따라서, 온도는 전형적으로 대략, 예를 들어, 실온, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 80°C, 또는 심지어 100°C를 초과하여 증가하지 않아야 한다. 혼합 중에, 일반적으로 구성성분과 보조제를 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.
- [0084] 배합된 조성물 중 용매의 양은 응용에 따라 요구되는 점도의 조성물을 얻도록 조절될 수 있다. 예를 들어, 감압 접착제 응용에서는, 추가의 처리를 위해 요구되는 유량을 얻도록 점도가 조절될 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따라 제조된 경화성 조성물은 통상적인 코팅 기술에 의해 캐리어 필름 상에 용이하게 코팅되어 본 발명에 따른 접착제 코팅된 시트 재료를 생성한다. 코팅 두께는, 예를 들어, 특정 응용, 코팅 제형, 및 캐리어 필름의 속성(예를 들어, 그의 흡수성, 다공성, 표면 거칠기, 크레이프(crepe), 화학적 조성 등)과 같은 다양한 인자에 따라 달라질 것이다. 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125 g/m², 또는 심지어 150 g/m²의 코팅 두께가 고려된다. 경화성 접착제 조성물은 후속하는 코팅을 위한 임의의 바람직한 농도일 수 있으나, 전형적으로 30%, 40%, 45%, 50% 55% 또는 심지어 60% 이상의 고형물; 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 또는 심지어 80% 이하의 고형물을 포함하며 나머지는 용매이다. 원하는 농도는 접착제 조성물의 추가의 희석에 의해서, 또는 부분적인 건조에 의해서 달성될 수 있다.
- [0086] 일반적으로, 경화성 접착제 조성물은, 본 명세서에서 캐리어 필름으로 지칭되는, 재료(예를 들어, 캐리어 필름, 라이너, 또는 웨브) 상에 코팅되며, 열 활성화를 통해 가교결합된다. 가교결합을 위한 온도는 60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 120°C, 140°C, 또는 심지어 150°C 이상의 온도를 포함한다.
- [0087] 캐리어 필름은 가요성 또는 비가요성 배킹 재료일 수 있다. 가요성 배킹 재료는 테이프 배킹 또는 임의의 다른 가요성 재료로서 통상적으로 사용되는 임의의 재료일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 접착제 물품을 위한 캐리어 필름으로서 유용한 적합한 재료에는, 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(아이소택틱 폴리프로필렌 및 고충격성 폴리프로필렌 포함), 폴리스티렌, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(카프로락탐), 폴리비닐 알코올, 폴리우레탄, 폴리(비닐리텐 플루오라이드), 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체, 예를 들어, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀로판, 및 직물 또는 부직물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 구매가능한 캐리어 필름에는 크래프트지(모나드노크 페이퍼, 인크.(Monadnock Paper, Inc.)로부터 입수 가능); 스펜-본드 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌), 예를 들어, 상표명 "타이벡(TYVEK)" 및 "타이파르(TYPAR)"(듀폰 인크.(DuPont, Inc.)로부터 입수 가능)로 입수 가능한 것; 및 폴리(에틸렌) 및 폴리(프로필렌)으로부터 얻어지는 다공성 필름, 예를 들어, 상표명 "테슬린(TESLIN)"(피파지 인더스트리즈, 인크.(PPG Industries, Inc.)로부터 입수 가능), 및 "셀가드(CELLGUARD)"(훼히스트-셀라니즈(Hoechst-Celanese)로부터 입수 가능)로 입수 가능한 것, 프리즘성 필름, 예를 들어, 상표명 "쓰리엠 다이아몬드 등급 DG3 반사 시팅(3M DIAMOND GRADE DG3 REFLECTIVE SHEETING)"(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)로부터 입수 가능)으로 입수 가능한 것; 및 WAFT 비드형 필름, 예를 들어, 상표명 "쓰리엠 스카치라이트 가요성 반사 시팅(3M SCHOTCHLITE FLEXIBLE REFLECTIVE SHEETING)"(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)으로 입수 가능한 것이 포함된다.
- [0089] 캐리어 필름은 본 발명의 감압 접착제를 원하는 기재로 전달한다. 캐리어 필름은 블랭크일 수 있거나 또는 감압 접착제 반대쪽 표면 상에 안료, 표시(indicia), 텍스트, 디자인 등을 포함할 수 있으며, 이는 이어서 기재의 표면에 단단하게 부착된다. 다시 말해, 감압 접착제 조성물은 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재의 적어도 일부분과 캐리어 필름의 적어도 일부분 사이에, 그리고 그들과 밀접하게 접촉하여 위치된다.
- [0090] 본 발명의 기재는 저 표면 에너지 표면을 가지며, 따라서 감압 접착제에 의한 기재의 양호한 습윤화가 바람직하다. 저 표면 에너지 표면은 낮은 극성 및 약 50, 45, 43, 40, 또는 심지어 30 mN/m 미만의 임계 표면 장력을 나타내는 표면으로서 본 명세서에서 정의된다. 표면 장력은 문헌[Owens et al. in the Journal of Applied Polymer Science, v. 13 p. 1741-1747 (1969)]에 기재된 바와 같이 측정될 수 있다. 예시적인 기재에는 저밀도 폴리에틸렌(31 mN/m), 폴리프로필렌(28 mN/m), 폴리스티렌(43 mN/m), 폴리비닐 클로라이드(39 mN/m), 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트(39 mN/m), 및 그의 조합이 포함된다. 값은 상기 문헌[Owens et al.] 및 문헌[Houwinck et al., in Adhesion and Adhesives,

Elsevier Science, Amsterdam (1965)]으로부터 취하였다. 다른 예시적인 기재에는 페인트 및 클리어 코트(예를 들어, 자동차용 클리어 코트)가 포함된다. 구매 가능한 클리어 코트의 예에는 독일 소재의 바스프(BASF)로부터 상표명 "우레글로스(UREGLOSS)"로, 그리고 미국 웜실베이니아주 피츠버그 소재의 피피지 인더스트리즈로부터 상표명 "세라믹클리어(CERAMICLEAR)5"로 입수가능한 것들이 포함된다. 이러한 페인트 및 클리어 코트는 단독으로 사용되거나 하이드록시- 또는 글리시딜- 작용기 또는 카르bam산 잔기(기)를 포함하는 공중합체들, 또는 하이드록실 기, 유리산 기 및 추가의 공단량체(예를 들어, 스티렌)를 갖는 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르의 공중합체들의 혼합물과 함께 사용되는 아크릴 수지 및 폴리에스테르를 포함한다.

- [0091] 본 발명에 따른 감압 접착제는 저 표면 에너지를 갖는 기재에 대해 특히 양호한 접착성을 갖는다.
- [0092] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm, 6.5 N/cm, 7 N/cm, 또는 심지어 7.5 N/cm 초과이다.
- [0093] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000, 2500, 3000, 3500, 또는 심지어 4000분 초과이다.
- [0094] 본 발명은 저 표면 에너지 표면 상에서 우수한 성능을 달성하는, 단량체들, 접착부여제, 및 가교결합제의 특정 조합을 선택한다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 다양한 저 표면 에너지 기재 상에서 충분한 성능을 제공한다. 예를 들어, 감압 접착제는 폴리에틸렌 표면 및 페인팅된 표면에 적용될 수 있으며 두 표면 모두에 대해 충분한 접착성을 나타낸다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 각각 표면 장력이 50 mN/m 미만인 다수의 유형의 기재에 적용했을 때 박리 강도가 6, 6.5, 7, 7.5, 또는 심지어 8 N/cm 이상이다.
- [0095] 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 극한의 조건 하에서 다양한 표면에 접착하는 능력을 갖는다. 본 발명의 물품은 거친 기후 조건, 예를 들어, 온도 극한, 습기, 대기 오염, 노변 염분(road salt), 및 적외광, 가시광, 및 자외광에 노출될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 감압 접착제는 양호한 고온 및 저온 전단, 양호한 저온 유동 및/또는 양호한 노화를 나타낼 수 있다.
- [0096] 게다가, 감압 접착제는 접합을 훨씬 더 복잡하게 만드는 다양한 토포그래피(topography)를 갖는 표면, 예를 들어, 매끈한 표면 및/또는 거친 표면에 적용될 수 있다.
- [0097] 일부 응용에서, 유기 유체, 예를 들어, 오일 또는 연료가 기재 및/또는 감압 접착제와 접촉하여 감압 접착제의 성능을 감소시킬 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명의 감압 접착제는 용제, 오일, 및 벤젠/디젤에 대한 저항성을 제공한다.
- [0098] 본 발명의 가교결합된 접착부여된 아크릴 접착제는 놀랍게도 다양한 저 표면 에너지 기재에 대해 그리고 다양한 복합 접합 상황 하에서 양호한 접착성을 나타낸다.
- [0099] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 80 내지 86.5 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) Tg가 60 초과인 5 내지 15 중량%의 환형 지방족 아크릴레이트와 Tg가 5 미만인 베르사트산 유도체인 2 내지 8 중량%의 제2 단량체를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 70 내지 80% 수소화됨 - ; 및 (c) 0.01 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 비스아미드 가교결합제를 포함한다.
- [0100] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 80 내지 85 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 1 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) Tg가 60 초과인 10 내지 20 중량%의 환형 지방족 아크릴레이트와 Tg가 5 미만인 베르사트산 유도체인 2 내지 8 중량%의 제2 단량체를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 25 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 70 내지 80% 수소화됨 - ; 및 (c) 0.01 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 비스아미드 가교결합제를 포함한다.
- [0101] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 80 내지 85 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 3 중량%의 아크릴산, 및 (iii) Tg가 60 초과인 5 내지 15 중량%의 환형 지방족 아크릴레이트와 Tg가 5 내지 30인 환형 지방족 아크릴레이트인 2 내지 15 중량%의 제2 단량체를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 50% 이상 수소화됨 - ; 및 (c) 0.01 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 비스아미드 가교결합제를 포함한다.
- [0102] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 80 내지 85 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 4 중량%의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 및 (iii) 10 내지 20 중량%의 아이소보르닐 아크릴레이트를 갖는

공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 75부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 50% 이상 수소화됨 - 를 포함하며; (c) 폴리아이소시아네이트 가교결합제가 고분자량 가교결합제이기 때문에, 0.1 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 이러한 가교결합제가 사용된다.

[0103] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 80 내지 85 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 2 중량%의 아크릴산과 0.5 내지 2 중량%의 하이드록시부틸 아크릴레이트, 및 (iii) 10 내지 20 중량%의 아이소보르닐 아크릴레이트를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 50% 이상 수소화됨 - 를 포함하며; (c) 비스아미드 가교결합제가 사용되는 경우에는, 중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)가 사용되며, 대안적으로, 폴리아이소시아네이트 가교결합제가 사용되는 경우에는 0.1 내지 3부(고형물/고형물)가 사용된다.

[0104] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 77 내지 89.5 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 3 중량%의 아크릴산 및 (iii) Tg가 60 초파인 10 내지 20 중량%의 환형 지방족 아크릴레이트를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 50% 이상 수소화됨 - ; 및 (c) 0.01 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 비스아미드 가교결합제를 포함한다.

[0105] 일 실시 형태에서, 감압 접착제는 (a) (i) 77 내지 89 (또는 89.5) 중량%의 아이소옥틸 아크릴레이트, (ii) 0.5 내지 3 중량%의 아크릴산 및 (iii) Tg가 5 내지 30인 10 내지 20 중량%의 환형 지방족 아크릴레이트를 갖는 공중합체; (b) 공중합체 100부당 35 내지 65부의 C₉ 수소화된 탄화수소 수지 - 50% 이상 수소화됨 - ; 및 (c) 0.01 내지 3부(고형물/고형물)(공중합체 100부당)의 비스아미드 가교결합제를 포함한다.

[0106] 본 발명의 다양한 실시 형태가 하기에 기재된다:

[0107] 항목 1.

[0108] (a)

[0109] i) 65 내지 94.5 중량%의 C₈ 아크릴레이트 에스테르,

[0110] ii) 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및

[0111] iii) 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체의 반응 생성물을 포함하고,

[0112] 중량평균 분자량이 400,000 내지 2,200,000 그램/몰이고, 반응이 용매의 존재 하에 수행되는 공중합체;

[0113] (b) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및

[0114] (c) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 포함하며;

[0115] 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 2에 따라 시험했을 때 박리 값이 6 N/cm 초파이고; 추가로, 경화된 접착제는 저밀도 폴리에틸렌 상에서 FINAT 시험 방법 No. 8에 따라 시험했을 때 전단 값이 2000분 초파인 경화된 접착제 조성물.

[0116] 항목 2. 항목 1에 있어서, 분자량 분산도가 4 내지 8인 경화된 접착제.

[0117] 항목 3. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 공중합체는 고유 접도가 0.4 내지 2인 경화된 접착제.

[0118] 항목 4. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, C₈ 아크릴레이트 에스테르는 아이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.

[0119] 항목 5. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, C₈ 아크릴레이트 에스테르는 80 내지 90 중량%인 경화된 접착제.

[0120] 항목 6. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 가교결합성 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체인 경화된 접착제.

[0121] 항목 7. 항목 6에 있어서, 극성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시-2-페녹시프로필 아크릴레이트, 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.

[0122] 항목 8. 항목 6 및 항목 7 중 어느 한 항목에 있어서, 극성 에틸렌계 불포화 단량체는 1 내지 2 중량%인 경화된

접착제.

- [0123] 항목 9. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 공중합체는 적어도 2개의 비극성 단량체를 포함하는 경화된 접착제.
- [0124] 항목 10. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 비극성 단량체는 아이소보르닐 아크릴레이트, 베르사트산 글리시딜 에스테르 아크릴산 부가생성물, 아이소포릴 아크릴레이트, t-부틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, N-옥틸아크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.
- [0125] 항목 11. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 비극성 단량체는 10 내지 20 중량%인 경화된 접착제.
- [0126] 항목 12. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 C₉인 경화된 접착제.
- [0127] 항목 13. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 공중합체 100부당 40 내지 60부인 경화된 접착제.
- [0128] 항목 14. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 가교결합제는 다작용성 알킬이민 유도체, 다작용성 금속킬레이트, (폴리)아이소시아네이트, 말단캡핑된 (폴리)아이소시아네이트, 아민, 아지리딘, 멜라민 수지, 다이-탄산/탄산 무수물, 및 그의 조합으로부터 선택되는 경화된 접착제.
- [0129] 항목 15. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 가교결합제는 공중합체 100부당 0.05 내지 0.15부(고형물/고형물)인 경화된 접착제.
- [0130] 항목 16. 전술한 항목들 중 어느 한 항목에 있어서, 표면 첨가제(유동 첨가제), 리올로지 첨가제, 광보호 첨가제, 나노입자, 탈기 첨가제, 산화방지제, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하는 경화된 접착제.
- [0131] 항목 17. 전술한 항목들 중 어느 한 항목의 경화된 접착제, 및 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재를 포함하는 물품.
- [0132] 항목 18. 항목 17에 있어서, 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 페인트, 클리어코트, 또는 그의 조합으로부터 선택되는 물품.
- [0133] 항목 19. 항목 17 내지 항목 18 중 어느 한 항목에 있어서, 캐리어 필름을 추가로 포함하는 물품.
- [0134] 항목 20.
- [0135] (a) (i) 65 내지 94.5 중량%의 C₈ 아크릴레이트 에스테르; (ii) 0.5 내지 5 중량%의 극성 가교결합성 단량체, 및 (iii) 5 내지 30 중량%의 비극성 단량체를 용매 중에서 중합하여 공중합체를 형성하는 단계;
- [0136] (b) 공중합체에, (i) 공중합체 100부당 30 내지 70부의 수소화된 탄화수소 접착부여제; 및 (ii) 공중합체 100부당 0.01 내지 3부(고형물/고형물)의 가교결합제를 첨가하여 경화성 접착제 조성물을 형성하는 단계;
- [0137] (c) 경화성 접착제 조성물을 경화하는 단계; 및
- [0138] (d) 경화된 접착제 조성물을 표면 장력이 50 mN/m 미만인 기재와 캐리어 필름 사이에 접촉시키는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법.
- [0139] 실시예
- [0140] 본 발명의 이점 및 실시 형태를 하기 실시예에 의해 추가로 예시하나, 이를 실시예에 인용된 특정 재료 및 그의 양, 뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이를 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 표시되지 않는다면 중량 기준이다.
- [0141] 모든 재료가, 예를 들어, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corporation)으로부터 구매가능하거나, 또는 달리 언급되거나 명백하지 않다면 당업자에게 공지된 것이다.

사용한 재료:

약어	명칭	입수처
IOA	아이소옥틸아크릴레이트	아이소옥틸알코올과 아크릴산으로부터 합성
IBOA	상표명 "SR 506D"로 판매되는 아이소보르닐아크릴레이트	사토머 컴퍼니(Sartomer Co.; 프랑스 크레이 벨리 소재)
AA	아크릴산	독일 소재의 바스포
약어	명칭	입수처
ACE	아크릴산과 카르두라(CARDURA) E10P(베르사트산의 글리시딜 에스테르)의 반응 생성물에 기초한 모노아크릴레이트인, ACE™ 하이드록실아크릴레이트 단량체	벨기에 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)
IPHA	상표명 "CD 420"으로 판매되는 아이소포릴아크릴레이트	사토머 컴퍼니(프랑스 크레이 벨리 소재)
MA	메틸 아크릴레이트	프랑스 콜롱브 소재의 아르케마(Archemax)
4-HBA	4-하이드록시부틸 아크릴레이트	독일 소재의 바스포
BA	부틸 아크릴레이트	독일 소재의 바스포
TACK1	접착부여제 1: 상표명 "리갈라이트 R- 7100"으로 판매되는 탄화수소 수지를 n- 헵탄에 용해시켜 60 중량%로 만든 것	네덜란드 미델버그 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-2	접착부여제 2: 상표명 "리갈라이트 S- 5100"으로 판매되는 탄화수소 수지를 n- 헵탄에 용해시켜 60 중량%로 만든 것	네덜란드 미델버그 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-3	접착부여제 3: 상표명 "리갈라이트 R- 9100"으로 판매되는 탄화수소 수지를 n- 헵탄에 용해시켜 60 중량%로 만든 것	네덜란드 미델버그 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
TACK-4	접착부여제 3: 상표명 "피코타크 1020E"로 판매되는 액체 지방족 탄화수소 수지 (100%)	미국 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
C-TACK-1	비교 접착부여제-1: 상표명 "FORAL 85E" 로 판매되는 고도로 수소화된 정제 목재 로진의 합성 글리세롤 에스테르를 n-헵탄에 용해시켜 60 중량%로 만든 것	미국 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니
C-TACK-2	비교 접착부여제-2: 상표명 "SP-553"으로 판매되는 태르페 페놀 수지를 n-헵탄에 용해시켜 60 중량%로 만든 것	프랑스 베린 소재의 에스아이-그룹(SI-Group)
XL-1	톨루엔/아이소프로필 알코올의 용매 혼합물 중 아이소프로필로일-비스- (프로필렌이민)의 5% 용액	미국 특허 제 5,861,211 호
XL-2	가교결합제 2: 상표명 "테스모두르 N 3400"으로 판매되는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트에 기초한 무용매 지점도 지방족 폴리아이소시아네이트 수지	미국 페실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 머티어리얼사이언스(Bayer MaterialScience)
V 601	다이메틸 2,2'-아조비스(2- 메틸프로피오네이트)	독일 노이스 소재의 와코 컴퍼니(Wako Co.)

[0142]

공중합체의 합성: 일반 절차

[0143] 공중합체(ACRYL) 및 비교 공중합체(C-ACRYL)를 표 1에 주어진 양(중량%)의 단량체들로부터 제조하였다.

[0144] 일반 절차: 유리병을 단량체들로 충전하였다. 에틸아세테이트 및 헵탄을 첨가하여 45% 고형물의 반응 혼합물을 얻었다. 에틸아세테이트/헵탄의 비는 원하는 분자량의 함수로 선택하였다. (단량체들의 중량에 대해) 0.2%의 열개시제(V 601, 에틸아세테이트 중 1% 용액으로서 사용함)를 첨가하였다. 병을 3분 동안 1.0 리터/분(L/min)으로 질소를 사용하여 탈기시키고 밀봉하였다. 론더오미터(launder-o-meter) 내에서 55°C에서 반응을 20시간 동안 진행시켰다. 약 98 내지 99%의 전환율을 얻었다.

[0145] 반응을 완료한 후에, 분자량의 척도로서의 고유 점도(IV)를 에틸 아세테이트 중 0.15 그램/데시리터의 농도에서 25°C에서 캐논-펜스케(Canon-Fenske) 점도계를 사용하여 측정하였다.

[0147]

[표 1]

아크릴 공중합체의 조성

	IOA	AA	4-HBA	IPHA	IBOA	ACE	MA	BA	IV
ACRYL-1	83.5	1.5	/	/	10	5	/	/	0.78
ACRYL-2	85.5	1.5	/	/	13	/	/	/	0.78
ACRYL-3	85	2	/	/	13	/	/	/	0.75
ACRYL-4	83.5	1.5	/	15	/	/	/	/	0.82
ACRYL-5	83.5	1.5	/	5	10	/	/	/	0.82
ACRYL-6	83.5	1.5	/	/	13	/	2	/	0.82
ACRYL-7	80.5	1.5	/	/	13	/	5	/	0.89
ACRYL-8	85	/	2	/	13	/	/	/	0.76
ACRYL-9	84	1	2	/	13	/	/	/	0.82
ACRYL-10	83.5	1.5	/	/	10	5	/	/	1.44
C-ACRYL-1	98.5	1.5	/	/	/	/	/	/	0.76
C-ACRYL-2	85	/	/	/	10	5	/	/	0.73
C-ACRYL-3	/	1.5	/	/	10	5	/	83.5	0.84
ACRYL-11	85.5	1.5	/	/	13	/	/	/	2.05
C-ACRYL-4	86.8	0.2	/	/	13	/	/	/	0.75
C-ACRYL-5	77	10	/	/	13	/	/	/	0.75
C-ACRYL-6	94.5	1.5	/	/	4	/	/	/	0.81
C-ACRYL-7	58.5	1.5	/	/	40	/	/	/	0.64
C-ACRYL-8	97	1.5	/	/	1.5	/	/	/	0.83
C-ACRYL-9	60	5	/	/	35	/	/	/	0.77
C-ACRYL-10	58.5	1.5	/	/	40	/	/	/	0.72
C-ACRYL-11	83.5	1.5	/	/	10	5	/	/	0.57
C-ACRYL-12	83.5	1.5	/	/	10	5	/	/	0.48

/: 첨가하지 않음

[0148]

감압 접착제 테이프의 제조

[0150]

상기에 기재된 바와 같이 얻은 공중합체 용액을 각각의 실시예에 표시된 바와 같이 접착부여제 용액 및 가교결합제 용액과 혼합하였다.

[0151]

1시간 동안 롤러 밑에서 균질화한 후에, 접착부여제 용액을 첨가하고 이어서 혼합물을 24시간 동안 균질화하였다. 이어서, 가교결합제를 첨가하고 생성된 혼합물을 1시간 동안 균질화하였다. 첨가제 용액을 실리콘 코팅된 폴리에스테르 라이너 상에 코팅하고 실온에서 10분 동안 및 100°C에서 3분 동안 경화하였다. 코팅 중량은 50 g/m² (그램/미터²)였다. 이어서, 구조물을 폴리에스테르 캐리어 필름 상에 라미네이팅하였다.

[0152]

기재:

[0153]

첨가제를 하기 기재 상에서의 그의 접착 특성에 대해 시험하였다:

[0154]

Sub 1: 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴파니로부터 상표명 "보리디안(VORIDIAN) 폴리에틸렌 1550P"로 입수 가능한 폴리에틸렌 펠렛으로부터 인-하우스(in-house) 제조된 330 마이크로미터(13 mil) 두께의 폴리에틸렌 필름을 알루미늄 플레이트(150 cm × 50 × 2 mm) 상에 고정시켰고, 시험은 거친 면 상에서 수행하였다(Rz -값: 13 μm; DIN Norm에 의해 시험함, $t_t = 5,6 \text{ mm}$, $t_c = 0,8 \text{ mm}$).

[0155]

Sub 2: 독일 소재의 몬타플라스트(Montaplast)로부터 상표명 "PPTV20"으로 입수 가능한 폴리프로필렌 플레이트를 사용하였으며, 이는 (Rz -값: 21 μm; DIN Norm에 의해 시험함, $t_t = 5,6 \text{ mm}$, $t_c = 0,8 \text{ mm}$)의 거칠기를 갖는다.

[0156]

Sub 3: 피피지 인더스트리즈로부터의 세라미클리어(CeramiClear) 5 클리어코트 - 저 표면 에너지를 갖는 아크릴계 클리어 코트.

[0157]

접착제를 적용하기 전에, 시험 패널(Sub 1 제외)을 아이소프로필알코올:증류수(1:1)의 혼합물을 사용하여 세정하였다. 세정된 패널을 티슈를 사용하여 건조하였다.

[0158]

시험 방법:

[0159] 폭이 25 mm이고 길이가 175 mm 초파인 스트립을 코팅된 감압 접착제 샘플로부터 기계 방향으로 절단하였다. 스트립으로부터 배킹을 제거하고, 약한 손가락 압력을 사용하여, 스트립을, 접착제 면을 아래로 하여, 깨끗한 시험 플레이트 상에 위치시켰다. 표준 FINAT 시험 롤러(2 kg)를 대략 10 mm/초의 속도로 각각의 방향으로 2회 롤링하여 접착제 덩어리와 기재 표면 사이의 밀접한 접촉을 얻었다. 스트립을 시험 플레이트에 적용한 후에, 시험 플레이트를 시험 전에 24시간 동안 실온에 두었다. 시험 플레이트 및 스트립을, 인장 시험기의 하부 조(bottom jaw) 내에 고정되어 있는 수평 지지대 내로 고정하였다. 시험 기기(즈비크/로엘(Zwick/Roell) Z2020, 독일 울름 소재)를 300 mm(밀리미터)/분의 조 분리 속도(jaw separation rate)로 설정하였다. 시험 결과는 뉴턴/cm(센티미터)로 표시한다. 인용된 박리 값은 3회 90°-박리 측정의 평균이다.

[0160] 1 kg을 사용한 실온에서의 정적 전단 시험(FINAT 시험 방법 No.8)

[0161] 접착제 샘플로부터 폭이 25 mm이고 길이가 175 mm 초파인 스트립을 기계 방향으로 절단하였다. 명시된 추를 결기 위하여 스트립의 일 단부에 루프를 만들었다. 루프 반대쪽 단부를 사용하여 스트립을 패널의 가장자리에 부착하였다. 25 × 25 mm의 접합 면적을 얻도록 스트립을 정확하게 기포 없이 부착하였다. 표준 FINAT 시험 롤러(2 kg)를 대략 10 mm/초의 속도로 각각의 방향으로 2회 롤링하여 접착제 덩어리와 기재 표면 사이의 밀접한 접촉을 얻었다. 5 내지 10분의 체류 시간(dwelling time) 후에, 시험 패널을 시험 기구의 전단 스탠드 내에 위치시키고 (시험 플레이트를 2°로 유지함) 1 kg의 명시된 하중을 샘플의 루프에 위치시켰다. 타이머를 시작하였다. 파단 시에 시험을 중단하였고 시험 결과를 분 단위로 표시하였다. 파단 방식은 [CF](응집 파단) 또는 [CP](깨끗한 패널)로 표시한다. 인용된 정적 전단 값은 3회 전단 측정의 평균이다. 10000분 후에 시험을 중단하였다. 파단하지 않은 샘플은 10000+로 기록한다.

[0162] 실시예 1 내지 실시예 10 및 실시예 39와 비교예 C-1 내지 비교예 C-6 및 비교예 C-12 내지 비교예 C-20

[0163] 실시예 1 내지 실시예 10에서는, 100부의 공중합체 ACRYL-1과 표 2에 표시된 양의 가교결합제 XL-1 및 점착부여제 TACK-1로부터 접착제 제형을 제조하였다. 비교예 C-1 내지 비교예 C-6 및 비교예 C-12 내지 비교예 C-20 및 실시예 39로부터의 접착제 제형은 표 2에 표시된 바와 같은 100부의 공중합체, 표 2에 주어진 양의 가교결합제 XL-1 및 점착부여제 TACK-1을 사용하여 제조하였다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였다. 90° 박리 FINAT No 2 및 정적 전단 FINAT No 8 시험에 따라 접착제를 시험하였다. 결과가 표 2에 주어져 있다.

[0164]

[표 2]

예	공·중 합체	TACK-1 (부)	XL-1 (부)	FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)			FINAT No 8 전단 (min) [파단]
				Sub 1	Sub 2	Sub 3	
1	ACRYL-1	35	0.12	6.78	6.11	6.54	3893 [CP]
2	ACRYL-1	40	0.08	9.80	7.40	3.70*	5670 [CP]
3	ACRYL-1	40	0.09	8.93	7.17	4.94*	5084 [CP]
4	ACRYL-1	40	0.12	8.21	6.46	5.45*	4891 [CP]
5	ACRYL-1	40	0.15	7.17	5.83	5.43*	4643 [CP]
6	ACRYL-1	40	0.18	7.58	6.48	3.88*	7197 [CP]
7	ACRYL-1	45	0.12	9.19	6.59	4.95*	7028 [CP]
8	ACRYL-1	50	0.12	10.70	7.90	3.46*	10000+
9	ACRYL-1	50	0.15	8.90	6.87	3.64*	10000+
10	ACRYL-1	60	0.12	10.90	7.72	2.84*	10000+
C-1	C-ACRYL-1	40	0.08	7.11	6.27	9.51	9 [CF]
C-2	C-ACRYL-1	40	0.10	6.65	4.97	7.64	13 [CF]
C-3	C-ACRYL-2	40	0.12	6.15	6.79	8.73	13 [CF]
C-4	C-ACRYL-2	50	0.12	6.89	7.41	9.5	24 [CF]
C-5	C-ACRYL-3	50	0.12	4.70	3.16	3.12	262 [CF]
C-6	ACRYL-1	40	0.06	7.51	6.80	5.89*	130 [CF]
39	ACRYL-11	40	0.09	5.94	5.45	9.01	6799 [CP]
C-12	C-ACRYL-4	40	0.09	6.75	7.66	12.51	15 [CF]
C-13	C-ACRYL-5	40	0.09	1.22	0.77	1.39	10000+
C-14	C-ACRYL-6	40	0.09	7.75	6.49	10.45	30 [CF]
C-15	C-ACRYL-7	40	0.09	0.39	0.72	0.35	3946 [CP]
C-16	C-ACRYL-8	40	0.09	0.33	0.37	0.29	10000+
C-17	C-ACRYL-9	40	0.09	0.16	0.39	0.66	56 [CP]
C-18	C-ACRYL-10	40	0.09	0.27	0.69	0.57	4731 [CP]
C-19	C-ACRYL-11	40	0.09	10.71	7.83	12.73	107 [CF]
C-20	C-ACRYL-12	40	0.09	13.76	8.43	9.06	21 [CF]

*: 갑작스런 박리(shocky peel)

[0165]

실시예 11 내지 실시예 18 및 비교예 C-7

[0166]

실시예 11 내지 실시예 18 및 비교예 C-7에서는, 100부의 공중합체 ACRYL-2와 표 3에 표시된 양의 가교결합제 XL-1 및 접착부여제 TACK-1로부터 접착제 제형을 제조하였다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였다. 90° 박리 FINAT No 2 및 정적 전단 FINAT No 8 시험에 따라 접착제를 시험하였다. 결과가 표 3에 주어져 있다.

[0168]

[표 3]

예	TACK-1 (부)	XL-1 (부)	FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)			FINAT No 8 전단 (min) [파단]
			Sub 1	Sub 2	Sub 3	
11	35	0.12	6.61	5.49	5.11*	4028 [CP]
12	40	0.08	9.20	6.5	3.52*	6420 [CP]
13	40	0.12	7.41	6.25	4.42*	6482 [CP]
14	40	0.15	7.01	5.81	3.02*	3070 [CP]
15	40	0.18	7.20	4.89	4.55*	4153 [CP]
16	45	0.12	7.91	6.41	2.92*	10000+
17	50	0.12	10.08	7.45	2.49*	10000+
18	60	0.12	9.64	6.44	1.47*	10000+
C-7	40	0.06	7.55	6.98	4.07*	61 [CF]

*: 갑작스런 박리

[0169]

실시예 19 내지 실시예 30 및 비교예 C-8 및 비교예 C-9

[0170]

[0171] 실시예 19 내지 실시예 30 및 비교예 C-8 및 비교예 C-9에서는, 표 4에 주어진 바와 같은 100부의 공중합체, 표 4에 표시된 양의 가교결합제 XL-1 및 접착부여제 TACK-1로부터 접착제 제형을 제조하였다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였다. 90° 박리 FINAT No 2 및 정적 전단 FINAT No 8 시험에 따라 접착제를 시험하였다. 결과가 표 4에 주어져 있다.

[0172]

[표 4]

예	공중합체	TACK-1 (부)	XL-1 (부)	FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)			FINAT No 8 전단 (min) [파단]
				Sub 1	Sub 2	Sub 3	
19	ACRYL-3	40	0.09	7.59	6.67	4.84*	2103 [CF]
20	ACRYL-3	40	0.12	6.95	7.15	4.57*	4007 [CP]
21	ACRYL-3	50	0.12	8.47	6.7	3.95*	10000+
22	ACRYL-4	40	0.09	7.32	6.52	4.9*	4804 [CP]
23	ACRYL-4	40	0.12	7.34	6.19	7.0*	2100 [CP]
24	ACRYL-4	50	0.12	8.26	5.85	3.68*	10000+
25	ACRYL-5	40	0.12	7.41	6.24	4.2*	4272 [CP]
26	ACRYL-6	40	0.09	7.11	6.03	5.09*	6806 [CP]
27	ACRYL-6	50	0.12	8.55	6.88	2.68*	10000+
28	ACRYL-7	40	0.10	7.50	5.53	2.72*	10000+
29	ACRYL-10	40	0.18	6.74	5.84	6.46	3288 [CP]
30	ACRYL-10	50	0.18	7.76	6.61	4.60*	4763 [CP]
C-8	ACRYL-10	40	0.25	6.22	5.50	6.14	1867 [CP]
C-9	ACRYL-10	35	0.25	5.73	4.91	5.91	733 [CP]

* : 갑작스런 박리.

[0173]

실시예 31 내지 실시예 33 및 비교예 C-10 및 비교예 C-11

[0175]

실시예 31 내지 실시예 33 및 비교예 C-10 및 비교예 C-11에서는, 100부의 공중합체 ACRYL-2와 0.12부의 가교결합제 XL-1 및 표 5에 명시된, 그에 표시된 바와 같은 양의 접착부여제 또는 비교 접착부여제로부터 접착제 제형을 제조하였다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였다. 90° 박리 FINAT No 2 및 정적 전단 FINAT No 8 시험에 따라 접착제를 시험하였다. 결과가 표 6에 주어져 있다.

[0176]

[표 5]

접착부여된 접착제 조성물

접착부여제	실시예 31	실시예 32	실시예 33	C-10	C-11
TACK-1	/	50	/	/	/
TACK-2	50	/	/	/	/
TACK-3	/	/	50	/	/
TACK-4	/	5	/	/	/
C-TACK-1	/	/	/	/	50
C-TACK-2	/	/	/	50	/

/ : 첨가하지 않음

[0177]

[표 6]

접착부여된 접착제의 특성

예	FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)			FINAT No 8 전단 (min) [파단 방식]
	Sub 1	Sub 2	Sub 3	
31	7.26	7.06	5.76*	10000+
32	10.44	8.3	8.57*	3587 [CP] & [CF]
33	9.58	7.81	7.16*	10000+
C-10	3.3	7.6	1.49*	546 [CF]
C-11	5.78	5.87	8.2	25 [CF]

[0179]

실시예 34 내지 실시예 36

[0181] 실시예 34 내지 실시예 36에서는, 각각 100부의 공중합체 ACRYL-8 또는 ACRYL-9와, 50부의 접착부여제 TACK-1로부터 접착제 제형을 제조하였다. 실시예 32 및 실시예 33은 0.19부의 가교결합제 XL-2를 추가로 포함하는 반면에, 실시예 34는 0.12부의 가교결합제 XL-1을 포함한다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였다. 90° 박리 FINAT No 2 및 정적 전단 FINAT No 8 시험에 따라 접착제를 시험하였다. 결과가 표 7에 주어져 있다.

[0182] [표 7]

예	ACRYL	XL	FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)			FINAT No 8 전단 (min) [파단 방식]
			Sub 1	Sub 2	Sub 3	
34	ACRYL-8	0.19 부 XL-2	8.52	7.64	11.82	2342 [CP]
35	ACRYL-9	0.19 부 XL-2	8.48	6.58	4.95*	10000+
36	ACRYL-9	0.12 부 XL-1	8.73	8.03	3.46*	10000+

[0183]

[0184] 실시예 37 및 실시예 38

[0185] 실시예 37은 100부의 공중합체 ACRYL-2, 40부의 접착부여제 TACK-1 및 0.1부의 제제 XL-1로부터 제조하였다. 실시예 38은 100부의 공중합체 ACRYL-1, 40부의 접착부여제 TACK-1 및 0.08부의 제제 XL-1로부터 제조하였다. 일반 절차에 따라 접착제 조성물을 코팅하고 경화하였으나, 코팅 중량이 약 60 g/m²였다. 경화 후에, 접착제를, 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "3M 7870E 고내구성 열 전사(HIGH DURABILITY THERMAL TRANSFER)"로 판매되는 폴리에스테르 필름으로 보강된 폴리우레탄에 대고 라미네이팅하였다. 접착제를 90° 박리 FINAT No 2 시험 방법에 따라 적용한 후에, 샘플을 24시간 동안 체류시키고 시험하였다. 이어서, 샘플을 70°C에서 24시간 동안 모터 오일에, 또는 실온에서 24시간 동안 디젤에 침지하였다. 90° 박리 접착성을 측정하기 전에 샘플을 실온에서 1시간 동안 놓아두었다. 결과가 표 8에 주어져 있다.

[0186] [표 8]

FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm) 시험

FINAT No 2. 90° 박리 (N/cm)	실시예 37	실시예 38
Sub 2	7.1	7.8
모터 오일 후 Sub 2	5.9	NA
디젤 후 Sub 2	5.7	6.2
Sub 3	7.1	7.7
모터 오일 후 Sub 3	6.2	NA
디젤 후 Sub 3	5.7	6.4

NA: 이 용 불가

[0187]

[0188] 본 발명의 예상되는 수정 및 변경이 본 발명의 범주 및 사상을 벗어남이 없이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시를 목적으로 본 명세서에서 설명된 실시 형태에 제한되어서는 안된다.